

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE LIGAS
DESORDENADAS $Fe_{1-x}Mn_x$ NA FASE HCP E DO
COMPOSTO PSEUDOBINÁRIO INTERMETÁLICO
FASE DE LAVES $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$.


João Alberto Valcanover

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

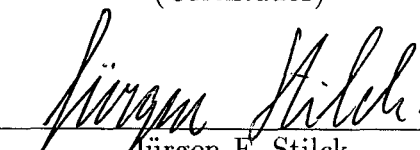
MESTRE EM FÍSICA

especialidade Física da Matéria Condensada e aprovada em sua forma final pelo Curso de

Pós-Graduação.

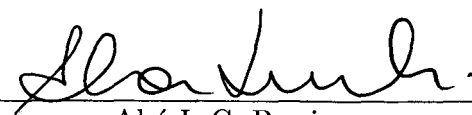


Clederson Paduani
(Orientador)



Jürgen F. Stilck
(Coordenador)

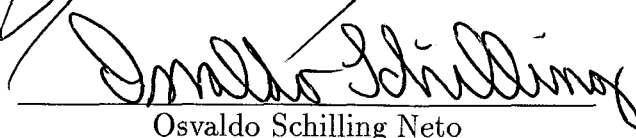
Banca examinadora



Abá I. C. Persiano



João Cardoso de Lima



Osvaldo Schilling Neto

para Roselei, Vanessa e aos meus pais Romualdo e Olga

ÍNDICE

Agradecimentos	vii
Resumo	viii
Abstract	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	6
2.1 A TEORIA DA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	6
2.1.1 Absorção Ressonante	7
2.1.2 O Fator “ f ”	10
2.1.3 O efeito Mössbauer	13
2.1.4 Interações Hiperfinas	15
2.1.5 Relaxação e Dinâmica	31
2.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	32
2.2.1 Funcionamento dos Calorímetros Diferenciais de Varredura Con- cionais	33
2.2.2 Princípio de Medição	33

2.3	SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA	35
2.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	46
3	AS LIGAS DESORDENADAS ϵ-Fe_{1-x}Mn_x E O COMPOSTO INTER-	
	METÁLICO Fe₂Nb	49
3.1	O SISTEMA DE LIGAS Fe _{1-x} Mn _x	49
3.1.1	As Ligas Fe _{1-x} Mn _x na Fase Hexagonal de Agrupamento Compacto (hcp)	53
3.1.2	As Ligas Fe _{1-x} Mn _x na Fase Cúbica de Fase Centrada (fcc)	54
3.2	O COMPOSTO INTERMETÁLICO Fe ₂ Nb	55
3.2.1	Fases de Laves	56
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA AS LIGAS Fe_{1-x}Mn_x NA FASE	
	ϵ (hcp)	63
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	64
4.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	67
4.3	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	74
5	RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA PSEUDOBINÁ	
	RIO Fe₂(Nb_{1-x}Mn_x)	82
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	83
5.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	88
5.3	MAGNETIZAÇÃO	96
5.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	100
6	Conclusão	111
	Referências Bibliográficas	117

Agradecimentos

Ao professor Clederson Paduani, pela sua excelente orientação, com muita paciência e dedicação.

Ao professor Ireneo Denicoló, da UFPR, pela difração de raios-X.

Ao professor João B. M. da Costa, da UFRGS, pelo auxílio na preparação das amostras, e pelas medidas com o efeito Mössbauer.

Ao professor Jacob Schaf, da UFRGS, pelas medidas de suscetibilidade magnética.

Ao professor Moacir I. da Costa, da UFRGS, pelas medidas com o efeito Mössbauer.

Ao professor João Cardoso de Lima, da UFSC, pelo auxílio na análise dos difratogramas.

Aos professores e funcionários do curso de pós-graduação em Física da UFSC.

Aos professores da UFSM, em especial ao professor Ronaldo Mota.

Ao CNPQ, pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo das propriedades magnéticas das ligas desordenadas $Fe_{1-x}Mn_x$ na fase hexagonal de agrupamento compacto (hcp), e do sistema pseudobinário $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$. Foram utilizadas as técnicas experimentais de difração de raios-X (DRX), espectroscopia Mössbauer (EM), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e magnetização. As amostras das ligas foram preparadas por fusão num forno a arco voltaico, sob atmosfera inerte de argônio, a partir dos componentes de pureza eletrolítica (99,9 %).

No estudo das ligas desordenadas $Fe_{1-x}Mn_x$, foram utilizadas as técnicas experimentais de DRX, DSC e EM. Quatro amostras foram analisadas, com $x=0,17, 0,21, 0,23$ e $0,26$. Para a amostra com $x = 0,17$ foi verificada a presença de três fases: uma com estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), outra com estrutura cúbica de face centrada (fcc), e uma outra com estrutura hcp. Nas ligas com $x > 0,2$ foram encontradas apenas duas fases, com estruturas fcc (fase γ) e hcp (fase ϵ), respectivamente. Os resultados da pesquisa com DRX mostram que os parâmetros de rede de ambas as fases γ e ϵ são independentes da composição, neste intervalo de concentração. A razão c/a para a fase ϵ é cerca de 1,67. As temperaturas de transição de fase estrutural e magnética estão de acordo com os dados conhecidos na literatura. O estudo com EM na temperatura ambiente, para a fase hcp,

mostra que o desdobramento quadrupolar médio (\overline{QS}) é próximo de 0,3 mm/s, para todas as ligas analisadas. Assim, a introdução de átomos de Mn na matriz das ligas $Fe_{1-x}Mn_x$, na fase hcp, afeta muito pouco a simetria local da distribuição de carga em torno dos sítios do Fe.

Para o sistema $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$ os resultados indicam que a adição de manganês na matriz do Fe_2Nb mantém uma fase única (hcp) até cerca de $x = 0,3$. À partir daí surgem duas novas fases, coexistindo com a fase hcp primária; uma delas foi identificada como uma estrutura cúbica de fase centrada (fcc), e a outra, como uma estrutura hcp, conhecidas como fases γ e ϵ , respectivamente. Os resultados das medidas de DSC confirmam que estas fases correspondem às ligas binárias desordenadas $Fe_{1-x}Mn_x$, com $0,25 \leq x \leq 0,30$. Para $x = 1,0$, é obtida a fase γ (fcc) do $Fe_{1-x}Mn_x$, com $x = 0,33$, que é antiferromagnética à temperatura ambiente, com um campo magnético hiperfino de cerca de 32 kOe. Segundo os resultados da DRX, os parâmetros de rede a e c para a fase hcp são constantes, para $x \leq 0,3$. Os resultados das medidas de magnetização, em baixas temperaturas, indicam que a temperatura de ordenamento magnético aumenta com a adição de manganês. A análise com o efeito Mössbauer, na temperatura ambiente, mostra que \overline{QS} , para a fase hcp (que é paramagnética na temperatura ambiente), é praticamente independente da concentração de manganês, até $x = 0,3$.

Abstract

In this work is presented a study of the magnetic properties of the disordered alloys $Fe_{1-x}Mn_x$ in the hexagonal compact packing (hcp) phase, and of the pseudobinary system $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$. The experimental techniques of X-ray diffraction (DRX), Mössbauer spectroscopy (EM), differential scanning calorimetry (DSC) and magnetization were used for this task. The samples were melted in an arc furnace under pure argon gas atmosphere, from the components of eletrolytic purity (99.9 %).

In the study of the disordered $Fe_{1-x}Mn_x$ alloys, the experimental techniques of DRX, DSC and EM were used. Four samples were studied, with $x=0.17, 0.21, 0.23$ e 0.26 . For the sample with $x = 0.17$, three phases were identified : one with body centred cubic structure (bcc), another with face centred cubic structure (fcc), and one else with hcp structure. For the alloys with $x > 0.2$ only two phases were found, with structures fcc (γ phase) and hcp (ϵ phase), respectively. The results of the DRX measurements show that the lattice parameters of both γ and ϵ phases are composition independent, in this range of concentration. The ratio c/a for the ϵ phase is about 1.67. The structural and magnetic transitions temperatures are in good agreement with the results in the literature. The study with EM at room temperature for the hcp phase, shows that the average quadrupole splitting (\overline{QS}) is nearly (0.3), in all these alloys. Thus, the introduction of Mn atoms in the host of

$Fe_{1-x}Mn_x$, in hcp phase, has a tiny effect on the local symmetry of the charge distribution, around the iron nuclei.

For the $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$ system, the results indicate that the addition of manganese in the Fe_2Nb matrix keeps a unique phase (hcp) up to about $x = 0.3$. Thereafter, two new phases appear, coexisting with the primary hcp phase. One of them was identified as a face centred cubic (fcc) structure, and the other as a hcp structure, which are known as γ and ϵ phases, respectively. The results of the DSC measurements confirm that these phases indeed correspond to the binary $Fe_{1-x}Mn_x$ disordered alloys, with $0.25 \leq x \leq 0.30$. For $x = 1.0$ is obtained the γ phase (fcc) of $Fe_{1-x}Mn_x$, with $x = 0.33$, which is antiferromagnetic at room temperature, with a hyperfine magnetic field of about 32 kOe. According to the DRX results, the lattice parameters a and c for the hcp phase are constant, for $x \leq 0.3$. The results of the magnetization studies at low temperature, indicate that the transition temperature increases with the addition of manganese. The analysis with the Mössbauer effect, at room temperature, shows that \overline{QS} , for the hcp phase (which is paramagnetic at room temperature), is practically independent of the manganese concentration, up to $x = 0.3$.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Neste trabalho é desenvolvido um estudo sobre ligas metálicas com o metal ferro. Este tem larga aplicação industrial, e há um grande interesse estratégico na produção e caracterização de novos materiais constituídos de suas ligas com outros elementos. Particularmente, as ligas Fe-Mn têm despertado interesse entre os pesquisadores desde há muito tempo.

Sob pressão atmosférica e na temperatura ambiente, o ferro tem a estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), sendo ferromagnético até a temperatura de Curie de 1043,15 K [1]. Em 1183,15 K ele muda para uma estrutura fcc, onde é antiferromagnético abaixo de cerca de 67 K [2]. Em 1663,15 K ele sofre uma outra mudança de fase para uma estrutura bcc, onde permanece até o ponto de fusão, em 1812,15 K. Contudo, sob altas pressões (95 kbar), foi observada uma transição de fase bcc \rightarrow hcp, em cerca de 773,15 K [3], e outra em 130 kbar, a 298,15 K [4]. De fato, foi demonstrado por alguns pesquisadores, que a estrutura hcp pode ser derivada da estrutura bcc através de uma distorção da rede [3]. Desde então, foi despertado um grande interesse no estudo das propriedades desta nova fase

do ferro. Tais estudos geralmente eram feitos sob condições especiais nas quais esta fase era estável [5], ou então, em ligas substitucionais ou intersticiais com a mesma estrutura [6].

Dentre as ligas substitucionais de Fe com a estrutura hcp, o sistema de ligas Fe-Mn na fase ϵ é um candidato promissor para o estudo do Fe hcp. Estas ligas tem parâmetros de rede quase os mesmos do Fe hcp, e os dois elementos constituintes são adjacentes na tabela periódica. Assim, espera-se que suas propriedades magnéticas reflitam as do ferro hcp. As ligas Fe-Mn, na fase ϵ , foram investigadas por meio do efeito Mössbauer e difração de nêutrons por Ohno e Mekata [6] (estas são antiferromagnéticas abaixo de 230 K). A extrapolação da temperatura de Néel (T_N), do momento magnético, do campo magnético interno e do desvio isomérico para o Fe hcp puro, são respectivamente, 230 K, $0,25 \mu_B$, 16 kG e $-0,20 \text{ mm/s}$, à 0 K.

Na primeira parte desta pesquisa o interesse está voltado para a investigação do comportamento magnético das ligas $Fe_{1-x}Mn_x$, na fase hexagonal de agrupamento compacto (hcp), conhecida como fase ϵ . Acontece que, em aços com baixo teor de carbono, a fase austenítica das ligas Fe-Mn é responsável pelo endurecimento do material. Esta fase tem estrutura cúbica de face centrada (fcc), e é conhecida como fase γ , sendo a fase de equilíbrio em altas temperaturas. Porém, no resfriamento à partir da fase γ , em ligas com mais de 20 % at. Mn, ocorre uma transformação martensítica, independente da taxa de resfriamento, que resulta na formação da fase ϵ com a mesma composição da fase γ original, coexistindo com esta na temperatura ambiente [1]. A transformação tipo martensítica é dita sem difusão, por que não envolve movimento dos átomos sobre distâncias maiores que as dimensões da rede. Não obstante, através de laminação à frio, é possível eliminar a fase γ , enquanto a dopagem com impurezas de carbono permite retê-la nessas ligas.

Outro tema abordado nesta pesquisa, é um estudo do comportamento magnético de um sistema pseudobinário, formado à partir de um composto intermetálico. Os compostos intermetálicos são materiais que apresentam estruturas cristalinas ordenadas, com ligações fortes entre átomos diferentes, e conseqüentemente, elevado ponto de fusão. Suas propriedades nobres em altas temperaturas, tais como, elevada resistência mecânica, capacidade de reter esta resistência dentro de uma ampla faixa de temperaturas e alto módulo de elasticidade, tem despertado interesse associado a aplicações estruturais em altas temperaturas. Várias centenas de ligas binárias e pseudobinárias pertencem a este grupo. A fase de Laves $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$ tem estrutura hcp construída por planos de Kagomé de átomos de ferro, separados por sítios de ocupação mista de ambos os átomos Fe e Nb.

O composto intermetálico fase de Laves Fe_2Nb é um antiferromagneto fraco com uma temperatura de Néel de cerca de 10 K [7]. Esta temperatura diminui rapidamente, ao se afastar da composição estequiométrica em direção ao lado rico em Nb. Foi observado que, fora da estequiometria, em ambas as direções, este torna-se ferromagnético, resultando da ocupação de sítios Nb por átomos Fe [8]. Este comportamento magnético ainda não é bem compreendido, e resta portanto, uma análise mais cuidadosa das suas propriedades.

Um outro aspecto importante a ser verificado, é se os fatores dominantes que afetam a polarização magnética do ferro se originam no arranjo dos átomos vizinhos, e/ou da polarização magnética dos átomos de Fe vizinhos. A substituição de Nb por Zr resulta em ferromagnetismo, abaixo de 40 % at. Nb, em antiferromagnetismo entre 40 e 50 % at. Nb, e em paramagnetismo (Pauli) acima de 50 % at. Nb.

Portanto, na segunda parte deste trabalho é feito um estudo do comportamento magnético de ligas $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$, onde verificamos o efeito da adição de manganês nas propriedades deste sistema. O interesse no metal Mn se deve ao fato deste apresentar o maior momento magnético dentre os elementos de transição, como impureza na matriz de nióbio [9], tornando-o assim, um bom candidato para incrementar as interações magnéticas nessas ligas. Isto representa a produção e caracterização de um novo material. Para isto, foram utilizadas as técnicas experimentais de difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura, magnetização e espectroscopia Mössbauer.

No capítulo 2 é feito um resumo sobre a teoria das técnicas experimentais utilizadas.

No capítulo 3 é feita uma revisão do conhecimento atual sobre os sistemas de ligas em estudo.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e a discussão, para as ligas binárias desordenadas $Fe_{1-x}Mn_x$.

No capítulo 5 estão os resultados das medições e a sua discussão, para as ligas do sistema pseudobinário $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$.

Finalmente, no capítulo 6, estão resumidas as conclusões desta pesquisa.

Deste trabalho resultaram duas apresentações em congresso :

1) "Estudo por Efeito Mössbauer das Propriedades Magnéticas das Ligas Desordenadas $Fe_{1-x}Mn_x$ na Fase hcp", J. A. Valcanover, C. Paduani e J. C. de Lima, resumos do XVIII ENFMC, Caxambu, 6-10/06/95, pag. 195.

2) "Estudo por Efeito Mössbauer e Susceptibilidade dc do Composto Intermetálico Fase de Laves $(Mn_xNb_{1-x})Fe_2$ ", J. A. Valcanover, C. Paduani, J. C. de Lima,

I. Denicoló, J. B. M. da Costa, E. C. T. Tapia, P. Pureur, J. Schaf, resumos do XVIII ENFMC, Caxambu, 6-10/06/95, pag. 230.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 A TEORIA DA ESPECTROSCOPIA

MÖSSBAUER

O texto a seguir, descrevendo a espectroscopia Mössbauer, foi elaborado baseado nas referências [10], [11], [12], [13].

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica que pode dar informações específicas das ligações e estruturas, propriedades elétricas e magnéticas, dependência temporal e dinâmica de vários sistemas, e por isso, é aplicada em muitas áreas da ciência. O efeito Mössbauer também é importante para obtermos informações sobre as fracas interações entre o núcleo e sua vizinhança. Este efeito, observado em sólidos, é usado principalmente nas áreas de física e química.

2.1.1 Absorção Ressonante

A absorção de um fóton pelo núcleo é dita ressonante, quando a energia necessária para excitar um estado nuclear no sistema absorvedor é igual a energia fornecida pelo sistema emissor. A absorção ressonante de fótons, emitidos em transições nucleares, somente será observada sob certas condições, porque existem alguns fatores importantes que devem ser considerados, como largura natural da linha e a energia de recuo do núcleo.

Largura Natural da Linha

Um estado excitado nuclear, de tempo de vida médio τ , é um nível de energia de largura Γ , dada pelo princípio de incerteza de Heisenberg. Para o estado fundamental, por exemplo onde $\tau \rightarrow \infty$, $\Gamma \rightarrow 0$, isto é, temos a energia bem definida. Wigner e Weisskopf mostraram que, em geral, $\Gamma\tau = \hbar$. A transição de um estado fundamental para um estado excitado envolve um conjunto de energias ΔE . Como consequência disso, a probabilidade de transição (ou intensidade) como função da energia será uma função centrada na energia de ressonância E_0 , descrita como uma Lorentziana dada por

$$I(E) \sim \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (2.1)$$

onde $\Gamma = \hbar/\tau$.

Na absorção ressonante nuclear, um núcleo no estado excitado sofre transição para o estado fundamental, emitindo um raio γ cuja energia é dada pela diferença entre as energias do estado excitado e fundamental, ou seja, $E_0 = E_e - E_f$. Esta energia poderá ser absorvida por outro núcleo de mesma espécie no estado fundamental, e este então

sofrerá uma transição para o estado excitado. A seção reta de absorção também é uma Lorentziana dada por

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_o \Gamma^2}{[\Gamma^2 + 4(E - E_o)^2]}, \quad (2.2)$$

onde

$$\sigma_o = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{2I_e + 1}{2I_f + 1} \frac{1}{\alpha + 1} \quad (2.3)$$

é a seção de absorção máxima. I_e e I_f são os spins nucleares nos estados excitado e fundamental, respectivamente; λ é o comprimento de onda do raio γ , e α é o coeficiente de conversão interna.

Em um núcleo livre, a grande perda de energia da transição (E_o) é devido aos efeitos de recuo, os quais impedem a absorção ressonante nuclear. A absorção de um raio- γ pode ocorrer sem recuo quando os núcleos pertencem a uma rede, e a energia da radiação for menor que a energia vibracional. O efeito Mössbauer fica assim restrito a alguns isótopos com pequena energia do primeiro estado excitado, em núcleos fortemente ligados ao cristal e em baixas temperaturas. Devido a estes fatores, a absorção ressonante nuclear de raios- γ não ocorre em átomos ou moléculas livres, como em gases e líquidos.

Energia de Recuo (E_r)

Pelas leis de conservação da energia e momento, quando um núcleo livre de massa M emite um fóton, ele recua com energia

$$E_r = \frac{P_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma}{2Mc^2}, \quad (2.4)$$

$$\text{ou } E_r = \frac{E_0^2}{2Mc^2}, \text{ se } E_r \ll E_0. \quad (2.5)$$

Para o caso do ^{57}Fe ($E_0 = 14,4 \text{ keV}$), temos que $E_r \simeq 2 \times 10^{-2} \text{ eV}$. Aqui o tempo de vida do estado excitado é da ordem de $9 \times 10^{-8} \text{ s}$ e $\Gamma = 5 \times 10^{-9} \text{ eV}$. Assim E_r é bem maior que Γ . Este deslocamento da linha de emissão causado pela energia de recuo impede sua superposição com a linha de emissão que também recua. A energia do raio- γ emitido é então $E_\gamma = E_0 - E_r$.

Para que outro núcleo de um átomo livre possa absorver um raio- γ emitido, é necessário que a energia seja $E_\gamma = E_0 - E_r$. Então, como mostra a fig.2.1, as linhas de emissão e absorção estão separadas de $2E_r$. Para haver ressonância, as linhas de emissão e absorção devem superpor-se, isto é, a condição $2E_r \leq \Gamma$ deve ser satisfeita.

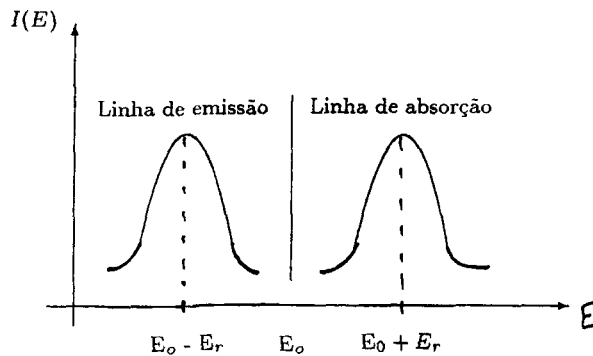


Fig.2.1 Efeitos da energia de recuo E_r , que causa um deslocamento nas linhas de emissão e absorção.

Para que ocorra ressonância, a perda de energia por recuo pode ser compensada através de efeito Doppler linear de primeira ordem : um raio- γ emitido por uma fonte, que se move com velocidade v na direção do raio- γ , tem sua energia variada por

$$\Delta E_{\gamma} = \frac{v}{c} E_{\gamma}. \quad (2.6)$$

Então , a energia de raio- γ emitido pode ser aumentada ou diminuída, até satisfazer a condição de ressonância.

2.1.2 O Fator “ f ”

A energia de recuo que vimos anteriormente, pode ser dividida em duas partes, energia translacional e vibracional. A energia translacional é transferida através do movimento linear para o cristal como um todo ($E_r = E_{\gamma}^2/2Mc$), e sendo M grande, esta pode ser negligenciada. A outra parte da energia de recuo é transferida para a energia vibracional da rede.

Comparando a energia de recuo E_r , a energia de ligação E_{lig} e a energia vibracional E_{vib} de um átomo, podemos ter algum efeito como :

- o átomo será deslocado de seu sítio de rede ao emitir ou absorver um raio- γ quando E_r é maior que E_{lig} . A energia da rede e ligação química são da ordem de 1 a 10 eV, e E_r do átomo livre é da ordem de 10^{-4} a 10^{-1} eV;
- o átomo permanece em seu sítio, mas dissipa a energia de recuo se ela for menor que E_{lig} e se esta coincide com a E_{vib} ;
- o sólido recua como um todo, quando E_r é menor que E_{lig} , e esta não coincide com a E_{vib} da rede.

Sabe-se que um sólido não absorve qualquer quantidade de energia. O modelo de Einstein, por exemplo, descreve esta quantização como se os átomos num sólido vibssem como um oscilador harmônico simples em torno de sua posição de equilíbrio. Então, quando E_r for menor que E_{vib} , ($\sim 10^{-2}$ eV), a E_r causa mudança na E_{vib} do oscilador por múltiplos inteiros $\hbar\omega_E$ (onde ω_E é a frequência de Einstein).

Para $E_r \ll \hbar\omega_E$ então $E_r = (1-f) \hbar\omega_E$, onde f é a fração de absorção sem recuo, ou fator de Debye-Waller.

A taxa de emissão sem perda de energia por recuo é dada por

$$f = 1 - \frac{E_r}{\hbar\omega_E} = 1 - k^2 \langle x^2 \rangle, \quad (2.7)$$

onde $\langle x^2 \rangle$ é a amplitude de vibração média quadrática na direção do raio- γ .

Observa-se que o fator f será tanto maior quanto menor for $\langle x^2 \rangle$; isto significa que, se os átomos estão rigidamente ligados na rede, os núcleos emitem um grande número desses raios- γ sem recuo.

O modelo de Debye para sólidos leva à seguinte expressão para o fator f

$$f = \exp\left[\frac{-6E_r}{k_B\Theta_D} \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} d(x)\right] \quad (2.8)$$

onde, k_B é a constante de Boltzman; T é a temperatura absoluta e Θ_D é a temperatura de Debye, dada por

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}. \quad (2.9)$$

Esta temperatura pode ser considerada como sendo a medida para a intensidade da ligação entre os átomos Mössbauer e a rede;

T é a temperatura absoluta.

Fazendo algumas aproximações na equação acima, temos que

para $T \ll \Theta_D$

$$f = \exp\left[\frac{-E_r}{k_B \Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2}\right)\right], \quad (2.10)$$

e para $T \gg \Theta_D$

$$f = \frac{-6E_r T}{K_B \Theta_D^2}. \quad (2.11)$$

Podemos tirar algumas conclusões das expressões acima, como :

- o aumento nas transições nucleares, com a excitação de fônons (pequeno f), diminui a ocorrência de absorção ressonante pelo núcleo Mössbauer. Isto faz com que decresça a área dos picos dos espectros observados;
- f aumenta com o decréscimo de E_r , decrescendo a energia de transição (E_γ). Vemos que o efeito Mössbauer está limitado a baixas energias de emissão dos raios- γ (menor que 100 KeV), porque o fator f decresce rapidamente com o aumento da energia do raio- γ ;
- f aumenta quando a temperatura diminui;
- quanto mais alta a temperatura de Debye maior será f .

Com medidas do fator f , por espectroscopia Mössbauer, podemos obter informações das propriedades dos fonons, sua distribuição de frequências, densidade de estados e dinâmica do átomo.

2.1.3 O efeito Mössbauer

Vimos que a energia de recuo causa deslocamento na linha de transição γ , e o movimento térmico, um alargamento. Para que a absorção ressonante tenha sucesso, as linhas de emissão e absorção devem superpor-se, pelo menos parcialmente. Então uma velocidade Doppler pode ser aplicada para modular a energia do fóton- γ .

O efeito Mössbauer é uma técnica que tem uma alta resolução em energia, a qual pode comparar as energias dos raios- γ absorvidos. É claro que existem algumas condições como, o átomo deve pertencer a uma rede cristalina, para evitar E_r , a E_r deve ser baixa (10 a 100 keV), para que o número de raios- γ sem recuo seja grande, e o tempo de vida médio τ do estado excitado deve ficar entre 10^{-6} a 10^{-11} s, para que a largura de linha Γ seja satisfatória e possa ocorrer a superposição, entre outras.

Como o ^{57}Fe apresenta a maioria das propriedades requeridas para a espectroscopia Mössbauer, esta técnica é largamente usada para o estudo de compostos envolvendo ferro. A fig. 2.2 mostra o decaimento do ^{57}Co para o ^{57}Fe , por captura de elétrons, o qual decai novamente produzindo um raio- γ Mössbauer, que vai excitar outros núcleos de ^{57}Fe que estão no estado fundamental.

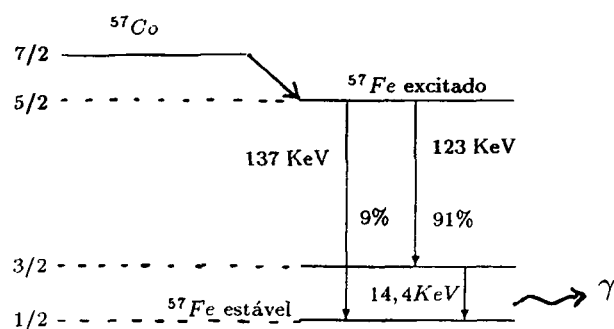


Fig.2.2 Decaimento do ^{57}Co para ^{57}Fe por captura de elétron. A transição usada no efeito Mössbauer do ^{57}Fe é de energia igual a $14,4\text{ keV}$.

Em espectroscopia Mössbauer podemos usar a geometria de transmissão ou espalhamento, dependendo do tipo de amostra que será analisada. Para amostras em forma de pó ou lâmina muito fina, usa-se a geometria de transmissão, e enquanto que para amostras mais espessas ou blocos, usa-se a geometria de espalhamento (CEMS).

Em um experimento Mössbauer, usando geometria de transmissão, onde o absorvedor é colocado entre a fonte e o detector, são coletados detectados os raio- γ que atravessam o absorvedor. Considerando o caso ideal, onde uma fonte é puntiforme e o absorvedor tem espessura nula, todos os raios- γ gerados com perda de energia por recuo irão atravessar o absorvedor e chegar ao detector, enquanto aqueles gerados sem perda de energia por recuo, poderão ser absorvidos por ressonância, dependendo da velocidade Doppler da fonte, ou seja da superposição das linhas de emissão e absorção. Além da energia dos raios- γ , a absorção ressonante depende também do número de raios- γ emitidos sem recuo, e do número de núcleos ressonantes na fonte e no absorvedor.

A energia dos raios- γ emitidos pela fonte é variada através do efeito Doppler, movimentando-se a fonte até obter a superposição entre as energias de emissão e absorção. Quando as velocidades que correspondem as energias do emissor forem muito diferentes das energias da linha de absorção, a probabilidade de absorção é pequena (quando $v \ll 0$ ou $v \gg 0$). Por outro lado, se as velocidades forem tais que as linhas de emissão e absorção se superpõe completamente, temos máxima absorção e transmissão mínima, (quando $v=0$). Como as linhas de emissão e absorção são Lorentzianas de largura Γ , o espectro de transmissão será uma Lorentziana de largura 2Γ .

Os níveis de energia nucleares são modificados pela vizinhança eletrônica do núcleo, que depende das propriedades físicas e químicas. A espectroscopia Mössbauer nos permite estudar os níveis de energia nucleares, pela dependência da energia com a absorção ressonante do raio- γ pelo núcleo. Mudanças muito pequenas na energia nuclear resultam da interação do núcleo com os elétrons vizinhos (interações hiperfinas), que podem ser investigadas com esta técnica experimental.

2.1.4 Interações Hiperfinas

O que caracteriza um espectro Mössbauer são as formas, intensidade, posição e número das várias linhas de absorção que constituem o espectro. Estes fatores dependem do tipo de interação hiperfina que está ocorrendo. A intensidade, por exemplo, depende da concentração dos núcleos Mössbauer do absorvedor. Interações hiperfinas nucleares são as perturbações causadas nos níveis de energia nucleares devido a interações entre momentos nucleares e campos elétricos e magnéticos, criados por cargas próximas do núcleo. Uma interação hiperfina pode causar um deslocamento do nível de energia nuclear, ou um desdobramento dos níveis

- i) Interação de monopolo elétrico, que desloca o nível de energia nuclear e dá origem ao desvio isomérico (IS);
- ii) Interação de quadrupolo elétrico, que desdobra os níveis de energia nucleares com estado nuclear $I > 1/2$ em subestados duplamente degenerados, e dá surgimento ao desdobramento quadrupolar elétrico (QS);
- iii) Interação de dipolo magnético, que desdobra os níveis de energia nucleares que tem estado nuclear $I > 0$ em subníveis, com a degenerescência totalmente levantada. Esta interação dá surgimento ao desdobramento magnético (DM).

Desvio Isomérico

O deslocamento isomérico é resultado de uma interação de monopolo elétrico entre a distribuição de carga nuclear e a densidade de carga eletrônica no núcleo. Os elétrons s tem a habilidade de penetrar no núcleo (têm momento angular zero), e interagir eletrostaticamente com a carga nuclear. Esta interação causa um deslocamento do nível de energia nuclear δE , tanto em seu estado fundamental como no estado excitado, como mostra a fig.2.3.

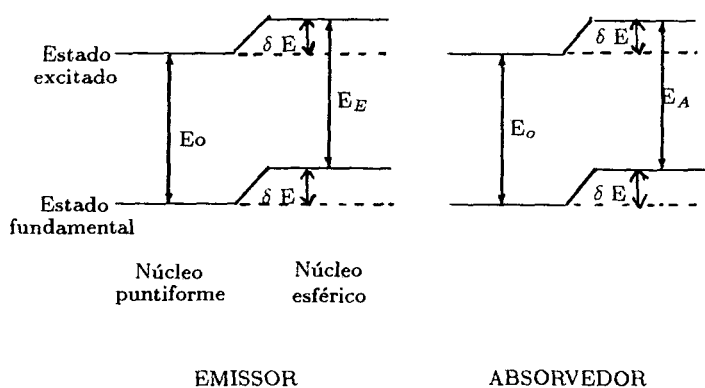


Fig.2.3 Origem do deslocamento isomérico. A interação de monopolo elétrico entre a carga nuclear e os elétrons no núcleo causa uma mudança nos níveis de energia em seus estados fundamental e excitado.

Esta diferença na energia δE , em geral é diferente, para o estado fundamental e para o estado excitado, porque o volume nuclear é diferente; isto é, a distribuição de carga é diferente nos dois casos. Em um experimento Mössbauer, nós temos, geralmente, o núcleo emissor e o absorvedor embebidos em uma vizinhança diferente, e portanto, com uma estrutura eletrônica diferente. A diferença de energia $\delta = \Delta E_A - \Delta E_E$ é chamada de desvio isomérico (IS) ou químico.

No espectro Mössbauer, o deslocamento isomérico pode ser observado como um deslocamento do pico de absorção em relação à velocidade zero.

Considerando o núcleo como uma esfera de raio R , carregada uniformemente com uma densidade de elétrons na região nuclear $|\psi(0)|^2$ constante, a energia de interação pela qual o nível de energia do estado nuclear é deslocado, devido a interação colombiana é

$$EI = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \equiv \delta E \quad (2.12)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é o raio médio nuclear esperado e Z é a carga nuclear.

O volume nuclear é diferente para o estado fundamental e excitado, e então, δE também será diferente

$$\Delta E = (\delta E)_e - (\delta E)_f = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\psi(0)|^2 [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f]. \quad (2.13)$$

As quantidades ΔE fonte e ΔE absorvedor não são observadas separadamente, mas sim a diferença, que é o IS entre fonte e absorvedor, isto é

$$\delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_E = \frac{2}{3}\pi Ze^2 [|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_E^2] [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f]. \quad (2.14)$$

Se o núcleo tem simetria esférica de raio R

$$\rho_n = \frac{3Ze^2}{4\pi R^3}, \quad (2.15)$$

onde

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int \rho_n(\vec{r}) r^2 d\tau = \frac{3}{4\pi R^3} \int R^2 d\tau. \quad (2.16)$$

Em coordenadas esféricas

$$\delta = \frac{4}{5}\pi Ze^2 |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_E^2 \frac{\delta R}{R} R^2 \quad (2.17)$$

onde δR é a diferença entre o raio nuclear no estado excitado e fundamental. A velocidade Doppler necessária para obtermos a ressonância deverá ser

$$V_d = \frac{c}{E\Gamma} \delta = \frac{4\pi c}{5E\Gamma} Ze^2 R^2 \frac{\delta R}{R} [|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_E^2]. \quad (2.18)$$

Se considerarmos a densidade eletrônica da fonte constante, o deslocamento isomérico será uma função linear da densidade de carga no núcleo Mössbauer

$$\delta = \frac{\delta R}{R} |\psi(0)|_A^2 - C \quad (2.19)$$

onde $\delta R/R$ pode ser positivo ou negativo, dependendo do isótopo usado. Para $\delta R/R > 0$, um aumento no $\delta(IS)$ indica aumento na densidade de carga no núcleo $|\psi(0)|^2_A$. E para $\delta R/R < 0$, um aumento no δ indica decréscimo no $|\psi(0)|^2_A$.

Diferenças na configuração eletrônica, estrutura, temperatura, pressão etc..., entre fonte e absorvedor, influenciam na densidade eletrônica no núcleo.

A contribuição na densidade de elétrons s no núcleo do composto pode ser da camada dos orbitais s , da camada eletrônica interna, dos elétrons de valência ou elétrons ligantes.

Desdobramento Quadrupolar

Em muitos núcleos em certos estados, a distribuição de carga se desvia da distribuição simetricamente esférica. A medida do desvio da distribuição de carga é caracterizada pelo momento de quadrupolo elétrico Q , que é um tensor de segunda ordem com elementos

$$Q_{ij} = \int \rho_n(\vec{r}) x_i x_j d\tau \quad (2.20)$$

onde $\rho_n(\vec{r})$ é a densidade de carga nuclear e $d\tau$ é um elemento de volume.

Q é positivo para distribuição alongada de carga nuclear, negativo para distribuição achatada, e zero, para distribuição de carga esférica.

Estados nucleares com $I \leq 1/2$ são esféricos; logo $Q=0$ e aqueles com $I > 1/2$ têm momento de quadrupolo nuclear $Q \neq 0$, e podem interagir com gradientes de campo elétrico (GCE), presentes na região nuclear. Para um certo núcleo Mössbauer, $Q = \text{cte}$, e então, mudanças na interação quadrupolar se devem a mudanças no GCE no núcleo.

Uma carga pontual q , a uma distância $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ do núcleo, dá origem a um potencial $V(r)=q/r$ no núcleo. O campo elétrico é o negativo do gradiente

do potencial , $-\nabla V$, e daí

$$\nabla E = -\nabla^2 V \quad (2.21)$$

ou em componentes

$$V_{ij} = \frac{d^2 V}{d_i d_j}. \quad (2.22)$$

Este é um tensor de segunda ordem, simétrico ($V_{ij} = V_{ji}$) e com um dos elementos da diagonal principal dependente devido a equação de Laplace o (GCE tem traço nulo)

$$\sum V_{ii} = 0. \quad (2.23)$$

Podemos escolher um sistema de eixos onde os elementos não diagonais se anulam, e os elementos na diagonal principal estejam ordenados da forma

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|. \quad (2.24)$$

Desta maneira, podemos descrever o GCE por dois parâmetros independentes V_{zz} (componente principal do GCE) e η (parâmetro de assimetria), onde

$$V_{zz} = eq \quad (2.25)$$

e

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (2.26)$$

Pelas condições acima, temos que, η fica restrito a $0 \leq \eta \leq 1$.

Temos duas fontes principais que contribuem para o GCE :

— contribuições da rede, quando temos cargas ou íons formando um arranjo com simetria não cúbica próximo do átomo Mössbauer.

— contribuições dos elétrons de valência - quando temos distribuição eletrônica não cúbica nos orbitais de valência do átomo Mössbauer. Também os orbitais moleculares podem contribuir para o GCE.

Se conhecemos as posições dos íons em torno do átomo Mössbauer, o potencial devido a todos os n íons na origem é dado pela equação

$$V = \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{r_i} \quad (2.27)$$

então, a contribuição da rede será

$$(V_{zz})_{rede} = \sum_{i=1}^n q_i r_i^{-3} (3 \cos^2 \theta_i - 1), \quad (2.28)$$

e a contribuição dos elétrons de valência é encontrada calculando o valor esperado de

$$-e(3 \cos^2 \theta_i - 1)r^{-3}$$

para cada elétron no orbital de valência $|\psi(i)\rangle$, e somando sobre todos os elétrons de valência

$$(V_{zz})_{val} = -e \sum_{i=1}^n \langle \psi(i) | 3 \cos^2 \theta - 1 | \psi(i) \rangle \langle r^{-3} \rangle. \quad (2.29)$$

Então, a componente z do GCE total no núcleo pode ser escrita pela expressão

$$V_{zz} = (1 - \gamma_\infty)V_{zz_{rede}} + (1 - R)V_{zz_{val}}, \quad (2.30)$$

onde γ_∞ e R são os fatores de antiblindagem e blindagem de Sternheimer, respectivamente.

O fator de antiblindagem γ_∞ trata do aumento da interação de quadrupolo causada pela distorção das camadas eletrônicas do átomo Mössbauer, provocada pela distribuição de carga não cúbica próxima da rede cristalina. E o fator de blindagem R , faz com que diminua a interação quadrupolar, que ocorre devido a blindagem dos elétrons de valência das camadas mais internas.

adru

A interação entre Q e GCE, descritos por V_{zz} e η pode ser expressa pelo Hamiltoniano

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_+^2 + I_-^2)/2], \quad (2.31)$$

onde

I é o spin nuclear;

I é o operador de spin nuclear;

I_+ e I_- são os operadores criação e aniquilação, respectivamente.

O autovalor para o operador perturbação H é

$$E = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3mI^2 - I(I+1)](1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (2.32)$$

onde $mI = I, I-1, \dots, -I$ é o spin magnético nuclear.

Uma interação de quadrupolo elétrico causa um desdobramento de $(2I+1)$ nos níveis de energia degenerados do estado nuclear com spin $I > 1/2$ em subestados $|I, \mp mI\rangle$, como mostra a fig.2.4.

No caso do ^{57}Fe que tem o estado fundamental com $I=1/2$ e $I=3/2$ em 14,4 keV, o estado com spin $I=3/2$ desdobra-se em 2 subestados duplamente degenerados $|3/2, \mp 3/2\rangle$ e $|3/2, \mp 1/2\rangle$.

Os autovalores são :

$$E(\mp 3/2) = \frac{eQV_{zz}}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (2.33)$$

para $I=3/2$ e $mI=\mp 3/2$, e

$$E(\mp 1/2) = \frac{-eQV_{zz}}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (2.34)$$

para $I= 1/2$ e $mI=\mp 1/2$.

A diferença entre os níveis é

$$\Delta E = E(\pm 3/2) - E(\pm 1/2) = \frac{eQV_{zz}}{2}(1 + \eta^{2/3})^{1/2}. \quad (2.35)$$

Nestas condições, o estado fundamental ($I=1/2$) não é afetado, mas o primeiro estado excitado ($I=3/2$) é desdobrado em dois subníveis ($m_I = \pm 1/2$ e $m_I = \pm 3/2$) com separação ΔE , que pode ser determinada pela espectroscopia Mössbauer e é chamada de desdobramento quadrupolar (QS).

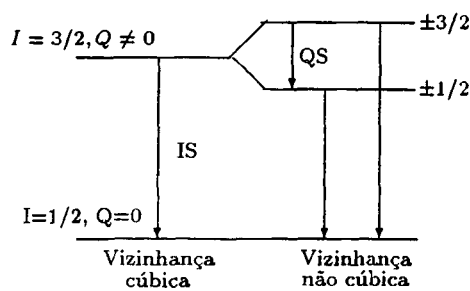


Fig.2.4 Desdobramento quadrupolar dos níveis de energia e as transições possíveis quando temos simetria cúbica e não cúbica.

As linhas têm a mesma intensidade, exceto quando ocorre uma anisotropia no fator f de uma substância policristalina, chamado de efeito Goldanskii - Karyagin, ou então por "efeito textura". O efeito Goldanskii ocorre quando o núcleo Mössbauer está num sítio não cúbico dentro do cristal, a amplitude vibracional média é anisotrópica, e logo, f é

anisotrópico, fazendo com que as linhas de absorção sejam assimétricas. Já o efeito textura ocorre, quando na preparação da amostra (absorvedor Mössbauer) a compressão provoca uma redução unidimensional no tamanho do absorvedor, ficando este com uma orientação preferida. Logo, as intensidades das linhas serão diferentes. Este efeito pode ser mais intenso que o efeito Goldanskii.

O desdobramento quadrupolar pode dar informações sobre a população eletrônica dos orbitais, fenômenos de isomerização, estrutura do ligante, reação de curta vida, propriedades semi-condutoras e defeitos na estrutura do sólido.

Desdobramento Zeeman

Os níveis de energia são caracterizados pelos números quânticos de spin nuclear I . Um núcleo atômico com spin $I > 0$ tem momento magnético $\vec{\mu} \neq 0$, o qual pode interagir com um campo magnético \vec{H} no núcleo. A interação é chamada de interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear. Esta interação é descrita pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H}, \quad (2.36)$$

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

Usando a teoria de perturbação de primeira ordem, e considerando o campo magnético constante, encontramos os autovalores E_m para o Hamiltoniano \mathcal{H}

$$E_m = -g_N \beta_N H m I \quad (2.37)$$

onde mI é o número quântico magnético e seus valores são

$$mI = I, I - 1, \dots, -I.$$

Então, uma interação de dipolo magnético desdobra um estado nuclear $| I \rangle$ em $2I + 1$ subestados, que correspondem as diferentes orientações do spin nuclear em relação ao campo magnético \vec{H} , isto é, aos diferentes valores de mI . Portanto, quando um isótopo Mössbauer se acha em um composto magneticamente ordenado, seus níveis de energia tem a degenerescência totalmente levantada (fig.2.5).

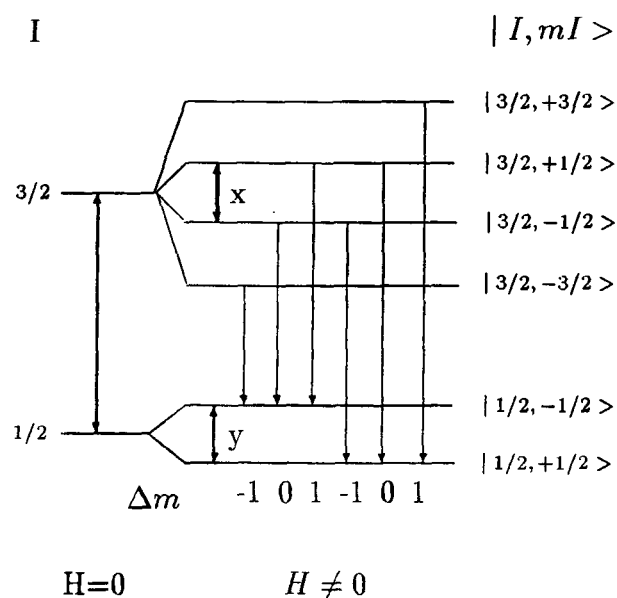


Fig.2.5 Níveis de energia do desdobramento magnético. Estão marcadas somente as transições permitidas.

No caso do ^{57}Fe o estado fundamental tem $I_f = 1/2$, e o estado excitado $I_e = 3/2$. Logo, o estado fundamental desdobra-se em dois subestados ($+1/2$ e $-1/2$), e o estado excitado em quatro subestados ($+3/2, -3/2, +1/2, -1/2$).

As transições entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado são regidas pela regra de seleção quântica $\Delta m = 0, \pm 1$, e portanto, temos somente seis transições

permitidas, como mostra a fig. 2.5.

As intensidades relativas entre as linhas de absorção dependem de vários fatores, mas se o absorvente é *Fe* metálico, sem direção preferencial, a relação das intensidades entre as linhas de absorção é 3:2:1:1:2:3.

Interações magnéticas são observadas em compostos ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos e em sistemas paramagnéticos, quando o tempo de relaxação do spin (mudança na vizinhança nuclear com o tempo ou mudança na direção do spin) do elétron é longo. Entre as três interações esta é a única que pode ser modificada por uma variável externa.

Um espectro Mössbauer desdobrado magneticamente permite investigar a ordem magnética, a estrutura de sistemas ordenados magneticamente, a natureza das interações magnéticas, o tamanho do momento magnético e detalhes da estrutura eletrônica dos átomos.

Hamiltoniano de Spin

Vários tipos de interações afetam os níveis de energia nucleares, umas diretamente e outras indiretamente. Diretamente, através das interações núcleo-átomo, núcleo-sólido e núcleo-campo magnético externo. Indiretamente, o núcleo sente sua vizinhança através das interações átomo-sólido e átomo-campo externo. A maioria das interações depende do tempo, como relaxação spin-rede e spin-spin que podem causar flutuações em S . Os núcleos "percebem" os átomos dos sólidos diretamente através da interação do momento de quadrupolo com GCE, produzido pela distribuição de carga destes átomos na interação núcleo-sólido. Um trabalho que trata da vizinhança nuclear quantitativamente foi desenvolvido por Abragam e Pryce

(1951). O método chamado Hamiltoniano de spin utiliza o fato de que interação spin-órbita e o campo cristalino produzem multipletos nos estados fundamentais de níveis atômicos, cujo desdobramento interno é muito menor que a separação entre esses grupos de níveis e todos os níveis mais altos. Em baixas temperaturas, somente os níveis mais baixos estão populados e contém informações sobre o átomo.

O método de Hamiltoniano de spin define um número quântico de spin efetivo S dentro deste conjunto de níveis, tal que, o número de níveis no multiplete é $2S+1$. As propriedades atômicas são descritas em termos deste spin efetivo S .

Os níveis de energia para os estados são obtidos pelo Hamiltoniano de spin

$$H = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E[S_x^2 - S_y^2] + \beta\vec{B}\cdot\vec{g}\cdot\vec{S} + \vec{I}\cdot\vec{A}\cdot\vec{S} + \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)}[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1) + \frac{\eta}{3}(I_x^2 - I_y^2)] - g_N\beta_N\vec{B}\cdot\vec{I}, \quad (2.38)$$

onde D e E são os parâmetros que descrevem os níveis de energia atômicos desdobrados de interações axiais e não-axiais. S_x , S_y e S_z são os componentes do spin atômico, e I_x , I_y e I_z são componentes do spin nuclear. β e β_N são os magnetons de Bohr e nuclear, respectivamente. \vec{B} é o campo magnético, \vec{g} e \vec{g}_N são os fatores g eletrônico e nuclear, \vec{A} é o tensor acoplamento hiperfino, e é a carga elementar, V_{zz} é a componente principal do GCE e η é o parâmetro de assimetria. Os três primeiros termos da equação descrevem o desdobramento múltiplo iônico em termos do Hamiltoniano de spin S , onde os dois primeiros descrevem a interação núcleo-átomo, e o terceiro a interação íon-campo magnético. Os últimos três descrevem a interação do spin nuclear I com sua vizinhança, onde o quarto termo representa uma interação núcleo-átomo; o quinto representa uma interação quadrupolar entre

núcleo-átomo e núcleo-sólido (já que o GCE no núcleo tem componentes dos átomos e da rede) (sólido), e o sexto termo representa uma interação núcleo-campo externo. Para Fe^{2+} (baixo spin), não temos interação hiperfina magnética ($I \cdot \vec{A} \cdot S$), já que $S = 0$.

O Mecanismo da Interação Hiperfina Magnética

A interação magnética hiperfina usada no Hamiltoniano de spin ($\vec{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{S}$) conecta o spin nuclear e atômico por um tensor chamado tensor acoplamento hiperfino, os quais têm elementos que dão desdobramentos magnéticos quando combinados com o Hamiltoniano de spin. Qualquer imprecisão introduzida pela representação do estado atômico pelo conjunto reduzido de níveis do Hamiltoniano de spin pode ser compensada pelos elementos do tensor \mathbf{A} .

Através do desdobramento magnético hiperfino podemos descrever os componentes do tensor \mathbf{A} . É conveniente tratar as interações magnéticas do núcleo com \vec{B} (campo externo) e o átomo de maneira similar, e então, expressar a interação magnética núcleo-átomo em termos do campo magnético interno, chamado campo hiperfino \vec{B}_{hf} . Para tempos de relaxação pequenos, comparados com a percepção nuclear (que é \hbar/A), para o spin atômico S , podemos atribuir um valor médio $\langle S \rangle$. O \vec{B}_{hf} é definido pela relação $g_N \beta_N B_{hf} = -\vec{A} \cdot \langle S \rangle$. Para íons paramagnéticos num campo externo \vec{B} , o campo efetivo total $\vec{B}_{ef} = \vec{B} + \vec{B}_{hf} = \vec{B} - \frac{\mathbf{A} \cdot \langle S \rangle}{g_N \beta_N} = \vec{B} + \frac{\langle S \rangle}{S} \vec{B}_{hf}^o$ onde o campo hiperfino saturado $\vec{B}_{hf}^o r = \vec{A} S / g_N \beta_N$ e A é o módulo da componente principal do tensor acoplamento hiperfino \mathbf{A} .

Marshall e Johnson, em 1962 e Johnson, em 1971, discutiram com detalhes os mecanismos de interação contidos no tensor acoplamento hiperfino, onde os três principais são :

i) A interação de contato onde um spin diferente de zero na camada atômica semi- preenchida ($3d$ para os metais de transição e $4f$ para os terras raras) polarizam os elétrons que tem densidade finita no núcleo, e produzem uma densidade de spin no sítio nuclear. A interação de contato pode ser escrita como

$$\vec{B}_c = \frac{-2\mu_0}{4\pi} \beta \langle r^{-3} \rangle k \langle \vec{S} \rangle \quad (2.39)$$

onde $\langle \vec{S} \rangle$ é o valor efetivo do spin eletrônico, k é o parâmetro que descreve a polarização dos elétrons s e $\langle r^{-3} \rangle$ é o valor médio do r^{-3} nas camadas $3d$ ou $4f$. Este componente é isotrópico e geralmente o principal nos metais de transição;

ii) Campo magnético produzido no núcleo pelo movimento orbital dos elétrons das camadas semi-preenchidas que pode ser escrito como

$$\vec{B}_{orb} = 2 \frac{\mu_0}{4\pi} \beta \langle r^{-3} \rangle \langle \vec{L} \rangle \quad (2.40)$$

onde \vec{L} é o momento angular orbital, que pode ser grande nos terras raras mas nos metais de transição geralmente é inibido pela interação com o campo cristalino. A interação spin-órbita produz uma quantidade pequena de momento angular orbital, $\langle L \rangle = (g - 2) \langle \vec{S} \rangle$ e no caso de íons $3d$ \vec{B}_{orb} pode ser escrito como

$$\vec{B}_{orb} = 2 \frac{\mu}{4\pi i} \beta \langle r^{-3} \rangle (g - 2) \langle \vec{S} \rangle; \quad (2.41)$$

iii) A interação magnética hiperfina produzida pelo campo dipolar dos spins dos elétrons $3d$ ou $4f$, que pode ser escrita como

$$\vec{B}_{dip} = 2\frac{\mu_0}{4\pi}\beta \langle r^{-3} \rangle \left[\frac{3\vec{r}\vec{S}\cdot\vec{r}}{r^2} - \vec{S} \right] = 2\frac{\mu_0}{4\pi}\beta \langle r^{-3} \rangle \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \langle \vec{S} \rangle \quad (2.42)$$

onde

$$V_{zz} = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \langle 3\cos^2\theta_i - 1 \rangle \langle r_i^{-3} \rangle \quad (2.43)$$

logo

$$\vec{B}_{dip} = \frac{2}{ec^2}\beta \langle \vec{S} \rangle V_{zz}. \quad (2.44)$$

Uma distribuição de cargas esférica nos orbitais $3d$ ou $4f$ simultaneamente não produz interações de quadrupolo e componente dipolar do campo hiperfino. A segunda consequência que segue da lei de Laplace, $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, é que : $(\vec{B}_{dip})_x + (\vec{B}_{dip})_y + (\vec{B}_{dip})_z = 0$. O campo hiperfino é então a soma dos componentes contato, orbital e dipolar, ou seja, $\vec{B}_{hf} = \vec{B}_c + \vec{B}_{orb} + \vec{B}_{dip}$.

Para os metais de transição, podemos escrever

$$\vec{B}_{hf} = 2\frac{\mu_0}{4\pi}\beta \langle r^{-3} \rangle -k \langle \vec{S} \rangle + \langle \vec{L} \rangle + [3\vec{r}\frac{(\vec{S}\cdot\vec{r})}{r^2} - \vec{S}] \quad (2.45)$$

$$\vec{B}_{hf} = 2\frac{\mu_0}{4\pi}\beta \langle r^{-3} \rangle [-k + (g-2) + \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle] \langle \vec{S} \rangle. \quad (2.46)$$

2.1.5 Relaxação e Dinâmica

As interações magnéticas hiperfinas tem um tempo característico, e o espectro observado depende da vizinhança nuclear ou da posição do núcleo na variação temporal. Esta dependência com o tempo influencia as linhas do espectro, e os valores dos parâmetros hiperfinos Mössbauer.

Mudanças temporais nas vizinhanças nucleares, consideradas como processo de relaxação, podem se relacionar a mudanças estruturais em sistemas como função do tempo, bem como mudanças envolvendo a configuração eletrônica. Tais processos podem afetar as interações hiperfinas.

Quando a dependência temporal envolve a orientação do spin eletrônico e por isso afeta a interação magnética hiperfina, o processo é conhecido como relaxação magnética, e pode ser considerado em termos da dependência temporal da magnitude e direção do campo magnético hiperfino experimentado pelo núcleo.

O efeito Mössbauer está relacionado a qualquer movimento do núcleo absorvedor ou emissor, em escala macro ou microscópica. Por isso, a espectroscopia Mössbauer fornece um meio para obter informações da dinâmica nuclear e daí a dinâmica do sistema. Qualquer movimento do núcleo Mössbauer pode influenciar o espectro, porque este movimento está relacionado as propriedades vibracionais do sistema, e pode influenciar a fração sem recuo (f), e então, a intensidade de absorção do espectro.

2.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Análise térmica é um termo geral que inclui um grupo de técnicas inter-relacionadas pelas quais se mede a dependência com a temperatura de diversos parâmetros, que definem determinadas propriedades físicas. Embora as técnicas calorimétricas estejam no limite que se define como análise térmica, a Calorimetria Diferencial de Varredura está intimamente ligada a Análise Térmica Diferencial, e portanto merece sua inclusão nesse grupo de técnicas [14].

DSC designa a técnica de registrar o valor da energia necessária para estabelecer uma diferença de temperatura igual a zero entre a substância analisada e um material de referência, em função do tempo (ou da temperatura) com ambos, amostra e referência, sujeitos a idêntico regime de temperatura numa vizinhança aquecida ou resfriada de maneira controlada.

O princípio da DSC é baseado na medida da diferença entre o calor que flui para a amostra e o calor que flui para a referência (vizinhanças). Muitas transições físicas e químicas estão associadas a um efeito térmico, como fusão, cristalização, oxidação ou decomposição de um material, e podem ser determinadas pela técnica DSC, considerando a temperatura na qual elas ocorrem e a quantidade de calor trocado. Com isso, propriedades físicas tais como pureza, estabilidade de oxidação, intervalo de fusão e outros, podem ser estudadas. O calor específico c_p e suas variações podem ser medidos rápida e facilmente com esta técnica.

2.2.1 Funcionamento dos Calorímetros Diferenciais de Varredura Convencionais

Nos sistemas DSC convencionais, a amostra e a referência são providas de elementos de aquecimento individuais. Seu funcionamento pode ser facilmente entendido se dividirmos o mesmo em dois circuitos de controle separados, um para controle da temperatura média das vizinhanças da amostra e da referência, e o outro, para modificar a potência de entrada, a fim de anular a diferença de temperatura entre a amostra e a referência quando houver uma transição endotérmica ou exotérmica, entre amostra e referência.

No circuito controlador da temperatura média, um programa de temperatura fornece um sinal elétrico que é proporcional a temperatura desejada (T_D).

A informação do programa de temperatura também é transmitida em cadeia a um sistema registrador, aparecendo como variável independente dos dados.

Os valores da temperatura média das vizinhanças da amostra e da referência alimentam um amplificador diferencial de temperatura. Neste, um circuito comparador determina qual dos sinais é maior, e produz um sinal de saída que ajusta a potência da amostra e da referência na magnitude, de modo que seja corrigida qualquer diferença existente entre elas. O módulo do sinal, que é proporcional a diferença na potência, é armazenado para análise futura.

2.2.2 Princípio de Medição

A unidade de medida do DSC pode ser vista na fig. 2.6. A temperatura dos aquecedores pode ser aumentada ou diminuída. Um fluxo de calor por unidade de tempo \dot{Q}_s e \dot{Q}_r fluirá para a seção da amostra e do material de referência, respectivamente, quando a temperatura

dos aquecedores está aumentando, ou no sentido contrário, quando está diminuindo.

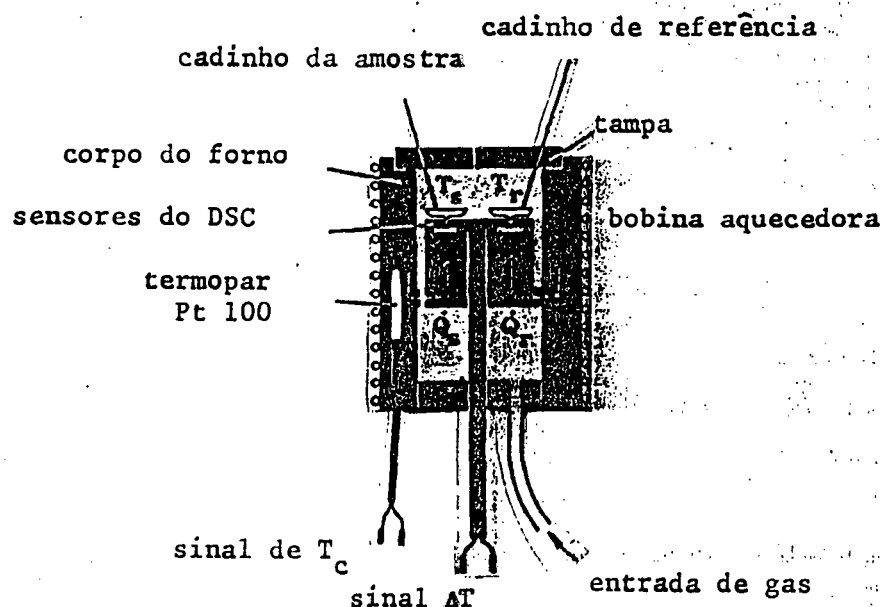


Fig.2.6 Vista seccional da unidade de medida DSC.

Uma substância selecionada como material de referência deve ser inerte no intervalo de temperatura em estudo. Geralmente, é escolhido como material de referência um cadinho vazio idêntico aquele que contém a amostra. Quando a amostra também é térmicamente inerte, sua temperatura é estabilizada num valor igual ao do material de referência, e se mantém iguais mediante um ajuste automático e contínuo da potência calefatora.

Quando a temperatura está sendo aumentada, um fluxo de calor uniforme flui para a amostra e para a referência, de maneira que as duas mantenham suas temperaturas iguais. Quando a amostra está sofrendo uma transição endotérmica (com absorção de calor), uma quantidade de calor dH/dT deve fluir para a amostra, para que ocorra a transição, e a temperatura da amostra e referência se mantenham iguais. Quando a transição se completa,

o fluxo de calor dH/dT deve ser reduzido. Isto resulta num pico no gráfico dH/dT por T (ou tempo t no mesmo eixo das abcissas). Já numa transição exotérmica (com liberação de calor), o fluxo de calor deve ser reduzido durante a reação, e então o termograma dH/dT por T apresenta um vale.

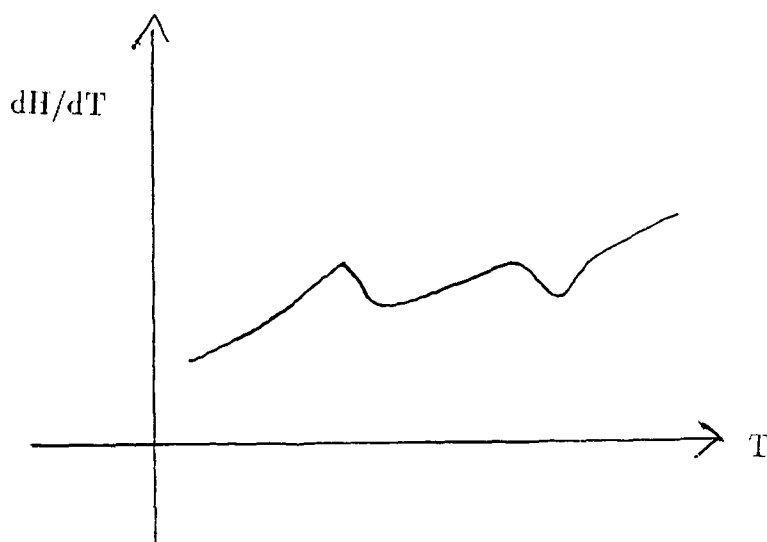


Fig.2.7 Diagrama da temperatura na unidade de medida do DSC em função do tempo.

2.3 SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA

Materiais permanentemente magnetizados, ou magnetizados pela aplicação de um campo magnético H , apresentam momento magnético μ . Quando comparamos amostras de diferentes materiais e diferentes tamanhos, o parâmetro real de interesse é definido por [15] $M = \mu/V$, onde V é o volume da amostra. A suscetibilidade magnética relaciona a magnetização ao campo aplicado $\chi = M/H$. Quando uma substância é colocada em um campo magnético H , a densidade de linhas de força magnética dentro da substância ou sua indução magnética

pode ser expressa como $B=H+4\pi M$. Se é usado um campo magnético oscilante, a variação na densidade do fluxo magnético induz uma diferença de potencial que pode ser monitorada. A presença da amostra altera o fluxo magnético, modificando a diferença de potencial induzida.

Numa medida ac, utilizamos uma bobina de detecção (secundário) com duas componentes idênticas em geometria, mas em sentidos opostos. A amostra é inserida em uma componente do secundário. Já que as componentes do secundário estão em regiões homogêneas do primário, ligado a uma fonte ac, qualquer voltagem induzida nas duas componentes do secundário por este campo oscilante se cancela. O sinal resultante é medido pelo amplificador ("lock-in") que produz uma voltagem de saída proporcional à suscetibilidade da amostra. Conforme a temperatura é variada, podemos verificar a mudança na suscetibilidade.

O sinal da suscetibilidade magnética depende se os elétrons no estado fundamental de uma determinada molécula estão emparelhados ou não. Um átomo tem um momento magnético permanente, se há um excesso de spins em uma dada direção [13]. Materiais diamagnéticos não tem momento magnético permanente, mas na presença de um campo magnético, são induzidos momentos com direção oposta ao campo aplicado. Portanto, a suscetibilidade magnética é negativa e muito pequena, e independe da temperatura e do campo magnético aplicado. Isto ocorre em todos os materiais, mas sendo um efeito fraco, em geral é encoberto por outros efeitos.

Materiais paramagnéticos apresentam um momento magnético permanente, que se orienta na direção do campo magnético aplicado, e a suscetibilidade é positiva. A suscetibilidade paramagnética varia com o inverso da temperatura, segundo a lei de Curie-Weiss [15], $\chi = C/(T + \theta)$, onde C é a constante de Curie e θ a contante de Weiss.

Materiais ferromagnéticos tem seus momentos magnéticos orientados, mesmo com campo aplicado nulo. A ordem dos momentos é destruída com o aumento da temperatura; a temperatura crítica, onde ocorre a transição de fase, é chamada de temperatura de Curie. A partir daí o material se torna paramagnético.

Materiais antiferromagnéticos possuem os momentos magnéticos dos átomos vizinhos orientados em direção antiparalela, de modo que o momento total é nulo, em temperaturas abaixo da temperatura de ordenamento, chamada de temperatura de Néel. Acima desta, o material é paramagnético. A suscetibilidade magnética dos materiais antiferromagnéticos possui um ponto de inflexão na temperatura de Néel, num gráfico de χ versus T.

Então, ao contrário do paramagnetismo, onde a suscetibilidade aumenta com o decréscimo da temperatura, as substâncias antiferromagnéticas mostram decréscimo da suscetibilidade magnética com um decréscimo da temperatura, abaixo da temperatura de transição de fase. Esta situação está mostrada na fig. 2.8 por $\chi_{//}$. Aqui o campo magnético aplicado é paralelo aos eixos dos spins. Quando o campo aplicado é perpendicular ao eixo dos spins, a magnetização toma posição pela rotação de cada spin na direção do eixo de spin. Então a suscetibilidade torna-se independente da temperatura, como mostra a fig. 2.8(a). Num policristal, a suscetibilidade é a média entre os dois casos, como mostra a fig. 2.8(b) (χ_{pol}). Em torno da temperatura de transição, a suscetibilidade sempre decresce com o aumento da temperatura, independente da direção do campo magnético aplicado. Então, em um gráfico suscetibilidade versus temperatura, temos um pico na temperatura de transição (temperatura de Néel).

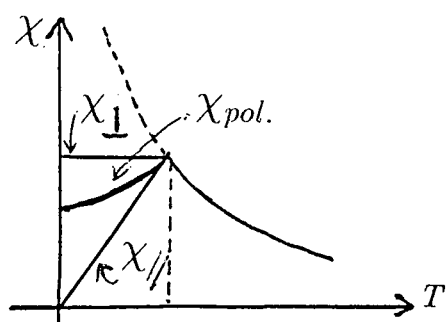


Fig.2.8-a Dependência com a temperatura da suscetibilidade de uma substância antiferromagnética.

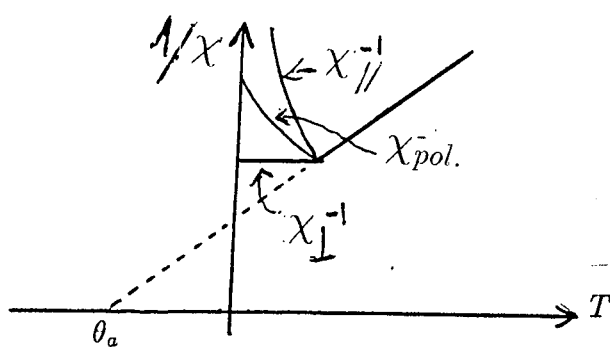


Fig.2.8-b Dependência com a temperatura de $1/\chi$ de uma substância antiferromagnética.

O tratamento teórico do antiferromagnetismo foi feito primeiramente por Van Vleck [16] e depois por Néel [17] e Anderson [18]. À seguir faremos um breve resumo.

Vamos denotar por A, os sítios ocupados por spin up, e por B, os sítios ocupados por spins down. Conforme a teoria de Weiss do ferromagnetismo, o efeito de troca pode ser expresso pelo campo molecular. O campo molecular que atua no sítio A é dado por

$$H_{mA} = W_{AA}M_A + W_{AB}M_B \quad (2.47)$$

onde M_A e M_B são as intensidades da magnetização dos sítios A e B. W_{AB} é sempre negativo. O campo que atua em no sítio B é

$$H_{mB} = W_{BA}M_A + W_{BB}M_B \quad (2.48)$$

já que os sítios A e B são simétricos. No caso do antiferromagnetismo podemos escrever que a interação entre sítios de spins paralelos é

$$W_{AA} = W_{BB} = W_1 \quad (2.49)$$

enquanto aquela entre sítios de spins opostos é

$$W_{AB} = W_{BA} = W_2. \quad (2.50)$$

Na ausência de campo magnético externo, os módulos de M_A e M_B devem ser iguais

$$M_A = -M_B. \quad (2.51)$$

Usando as expressões acima podemos simplificá-las

$$H_{mA} = (W_1 - W_2)M_A \quad (2.52)$$

$$H_{mB} = (W_1 - W_2)M_B. \quad (2.53)$$

Os valores de M_A e M_B no equilíbrio térmico são dados por

$$M_A = \frac{N\mu}{2} L\left(\mu \frac{(W_1 - W_2)}{KT} M_A\right) \quad (2.54)$$

e

$$M_B = \frac{N\mu}{2} L\left(\mu \frac{(W_1 - W_2)}{KT} M_B\right) \quad (2.55)$$

onde N é o número de átomos por unidade de volume, L é a função de Langevin e μ é o momento magnético nuclear. Resolvendo estas equações temos M_A e M_B em função da temperatura, na mesma forma daquela da magnetização intrínseca do ferromagnetismo. M_A e M_B decrescem com o aumento da temperatura e desaparecem na temperatura de Néel, dada por

$$T_N = \frac{N\mu^2(W_1 - W_2)}{6K}. \quad (2.56)$$

Quando a substância está num campo magnético externo M_A e M_B não permanecem simétricos e não podemos usar $M_A = -M_B$. Vamos supor que o campo H é aplicado na direção positiva. Então no equilíbrio térmico M_A e M_B são dados por

$$M_A = \frac{N\mu}{2} L\left(\mu \frac{(H + W_1 M_A + W_2 M_B)}{KT}\right) \quad (2.57)$$

$$M_B = \frac{N\mu}{2} L\left(\mu \frac{(H + W_2 M_A + W_1 M_B)}{KT}\right). \quad (2.58)$$

Derivando temos

$$\frac{\partial M_A}{\partial H} = \frac{N\mu^2}{2KT} L'(\alpha) \left(1 + W_1 \frac{\partial M_A}{\partial H} + W_2 \frac{\partial M_B}{\partial H}\right), \quad (2.59)$$

$$\frac{\partial M_B}{\partial H} = \frac{N\mu^2}{2KT} L'(\alpha) \left(1 + W_2 \frac{\partial M_A}{\partial H} + W_1 \frac{\partial M_B}{\partial H}\right). \quad (2.60)$$

Adicionando estas equações e resolvendo-as temos:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M_A}{\partial H} + \frac{\partial M_B}{\partial H} = \frac{(N\mu^2/KT)L'(\alpha)}{1 - (N\mu^2/2KT)L'(\alpha)(W_1 + W_2)}. \quad (2.61)$$

De M_A e M_B acima para $H=0$ podemos colocar

$$\theta_a = \frac{N\mu^2(W_1 + W_2)}{6K}, \quad (2.62)$$

$$C = \frac{N\mu^2}{3K}, \quad (2.63)$$

e podemos escrever

$$\chi = \frac{3CL'(\alpha)}{T - 3L'(\alpha)\theta_a}. \quad (2.64)$$

Quando a temperatura está em torno de T_N , tal que o arranjo dos spins é aleatório, $L'(\alpha) = 1/3$. Então

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_a} \quad (2.65)$$

similar à lei de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{I}{H} = \frac{N\mu^2}{3K(T - \theta)}. \quad (2.66)$$

Se plotarmos $1/\chi$ em função da temperatura, temos a linha que intercepta a abcissa em $T = \theta_a$. Para o ferromagnetismo a temperatura de Curie assintótica θ_a coincide em primeira aproximação com a temperatura de Curie ferromagnética θ_f . Por outro lado, no antiferromagnetismo, a temperatura de Curie assintótica é muito menor que a temperatura de Néel (T_N ou θ_N). Deve ser lembrado que $W_2 < 0$. Já que a intensidade da interação W_2 é geralmente maior que a interação W_1 , a temperatura de Curie assintótica deve ser negativa para a maioria das substâncias antiferromagnéticas. Na temperatura de Néel χ torna-se

$$\chi_{max} = \frac{C}{T_N - \theta_a} = -\frac{1}{W_2}. \quad (2.67)$$

$$(H_{mA})_y = (W_1 + W_2)M_{Ay}. \quad (2.72)$$

Quando um campo externo H é aplicado paralelo ao eixo x , os spins apontam paralelamente para o campo resultante, o qual é composto do campo externo e do campo molecular; então

$$\frac{M_{Ax}}{M - Ay} = \frac{H_x}{H_y} = \frac{H + (H_{mA})_x}{(H_{mA})_y} = \frac{H + (W_1 + W_2)M_{Ax}}{(W_1 - W_2)M_{Ay}}. \quad (2.73)$$

Eliminando M_{Ay} temos que

$$M_{Ax} = -\frac{H}{2W_2}, \quad (2.74)$$

tal que a suscetibilidade à 0 K torna-se

$$\chi = \frac{M_x}{H} = \frac{M_{Ax} + M_{Bx}}{H} = -\frac{1}{W_2}. \quad (2.75)$$

Este valor coincide com o valor de χ na temperatura de Néel, indicando que a suscetibilidade χ_{\perp} é independente da temperatura de $T=0$ K a $T=T_N$. Nas substâncias policristalinas, as quais contém cristalitos orientados aleatoriamente, χ é dado pela média entre χ_{\parallel} e χ_{\perp} . Abaixo de T_N , χ_{\parallel} é sempre menor que χ_{\perp} , já que a energia de magnetização é dada por

$$E = \frac{-\chi H^2}{2} \quad (2.76)$$

e esta energia é sempre menor para campos perpendiculares do que para campos paralelos. Todo o arranjo dos spins tende a girar como faz seu eixo de spin perpendicular ao campo externo. Néel previu que um salto do eixo de spin ocorrerá quando obtém algum valor crítico o qual é determinado pela magnitude da anisotropia relativa magnetocristalina a propriedades antiferromagnéticas da substância.

2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para estudar estruturas cristalinas usa-se geralmente difração de fótons, nêutrons, e elétrons. A difração depende da estrutura cristalina e do comprimento de onda da radiação utilizada. A DRX é uma técnica que pode identificar se um sólido está no estado cristalino, e ainda, que tipo de estrutura cristalina tem determinado composto (ou liga).

Os raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor que aproximadamente $1,0 \text{ \AA}$. Eles apresentam propriedades típicas de ondas como polarização, interferência e difração, da mesma forma que a luz e todas as outras radiações eletromagnéticas. Os raios-x são produzidos quando um feixe de elétrons de alta energia, acelerados por uma diferença de potencial de milhares de volts, são desacelerados ao atingir um alvo. Esta desaceleração causa emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética. As características do raio-X produzido dependem do tipo de alvo utilizado. No nosso caso foi utilizado raio-X produzido num alvo de cobre, que tem um comprimento de onda (K_α) $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Quando estes raios-X incidem sobre um cristal, podem ser difratados pelo mesmo. Vamos supor que as ondas incidentes sejam refletidas especularmente por planos de átomos paralelos no interior do cristal, onde cada plano reflete somente 10^{-3} a 10^{-5} da radiação incidente; caso contrário, o primeiro somente refletiria. Os feixes difratados formam-se quando as reflexões provenientes de planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva [15]. Consideramos aqui somente espalhamento elástico, onde a energia dos raios-X incidente não varia na reflexão. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro n de comprimentos de onda λ , de modo que, $2d \sin \theta = n\lambda$, onde d é a distância entre os

planos e θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos. Esta é a lei de Bragg. As reflexões provenientes de todos os planos paralelos serão somados, somente para certos valores de θ por estarem em fase. A lei de Bragg só pode ocorrer para comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$. Ela é consequência da periodicidade da rede.

O DRX tem o objetivo de determinar o sistema cristalino e os parâmetros de rede. Numa medida de DRX temos um diagrama que mostra a intensidade dos picos refletidos (na ordenada), e suas posições ou ângulo de Bragg (abscissa).

Em um cristal com N células, onde a condição de difração é satisfeita, a amplitude de espalhamento é

$$a_G = NS(HKL) \quad (2.77)$$

onde $S(HKL)$ é a expressão geral para o fator de estrutura da rede, que pode ser escrito como

$$S(HKL) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j H + y_j K + z_j L)], \quad (2.78)$$

onde x_j, y_j, z_j são as coordenadas do j-ésimo átomo no interior da célula, HKL são os índices de Müller, e f_j é o fator de forma do átomo j. Quando S é nulo, não existe intensidade para a reflexão permitida pela rede espacial. O fator de estrutura pode cancelar algumas das reflexões permitidas pela rede espacial, e isto ajuda a determinar a estrutura do cristal [15]. Por exemplo : para a rede fcc, a base da estrutura da célula cúbica possui átomos idênticos nas posições $000, 0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$. Neste caso, a equação do fator de estrutura torna-se

$$S(HKL) = f[1 + \exp[-i\pi(k+l)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(h+k)]]. \quad (2.79)$$

Então para que haja reflexão todos os índices, hkl , devem ser inteiros pares ou todos inteiros ímpares (neste caso $S=4f$), caso contrário $S=0$.

CAPÍTULO 3

AS LIGAS DESORDENADAS

ϵ -Fe_{1-x}Mn_x E O COMPOSTO

INTERMETÁLICO Fe₂Nb

3.1 O SISTEMA DE LIGAS Fe_{1-x}Mn_x.

Na temperatura ambiente, o Fe encontra-se na fase alfa (α) com estrutura bcc. A 910°C muda para a fase gama (γ) com estrutura fcc, e em 1390°C muda para a fase delta (δ), com estrutura bcc, e passando para a fase líquida em 1539°C [1].

O Fe na temperatura ambiente se encontra na fase α , é ferromagnético com campo hiperfino de 330 kOe e temperatura de Curie de 1046 K; o parâmetro de rede é 2,866Å, e o momento magnético é 2,217 μ_B . Já o Fe- γ é antiferromagnético abaixo de 67 K, com $\mu = 0,7$ [2].

O Mn existe em quatro formas alotrópicas [1] :

- fase bcc ($\delta - Mn$) logo abaixo do ponto de fusão ($1244^{\circ}C$);

-fase fcc ($\gamma - Mn$) entre $1095^{\circ}C$ e $1134^{\circ}C$ com estrutura estável, que resfriando-se rapidamente torna-se fct (tetragonal de fase centrada). É antiferromagnético com temperatura de Neél de 540 K, com momentos magnéticos de $2,3 \mu_B$ paralelos ao eixo fcc (001) apontados para cima e para baixo alternadamente; os parâmetros de rede são $a = 3,796 \text{ \AA}$ e $c = 3,3592 \text{ \AA}$;

-fase cúbica ($\beta - Mn$) entre $752^{\circ}C$ e $1095^{\circ}C$ com 20 átomos na célula unitária. Não há indicação de ordenamento magnético nesta fase;

-fase cúbica ($\alpha - Mn$) abaixo de $752^{\circ}C$, com 58 átomos por célula unitária.

Aquí o Mn tem grande susceptibilidade paramagnética, que varia lentamente acima da temperatura ambiente, mas cresce abruptamente abaixo de 50 K. A estrutura é antiferromagnética, abaixo de 100 K.

Nas ligas ricas em Fe, a transformação da fase γ no resfriamento acima de 3,2 % at. de Mn resulta na formação de dois produtos martensíticos : uma solução bcc α' -supersaturada e uma solução hcp ϵ -supersaturada, ambas com a mesma composição da solução sólida γ [1]. A temperatura onde estas estruturas começam a se formar independe da taxa de resfriamento. Para temperaturas acima desta, no aquecimento, a transformação é reversível.

Na temperatura ambiente, ligas entre 7,5 e 13 % at. Mn podem ter ($\alpha' + \epsilon$) no resfriamento, sendo que a fase ϵ foi observada até 32 % at. Mn e traços da fase γ podem existir nas ligas acima de 10% at. de Mn. A fase α foi detectada até 20 % at. de Mn [1]. A laminação aumenta a formação da fase ϵ e o tratamento térmico a destrói rapidamente. O diagrama de fases é mostrado a seguir.

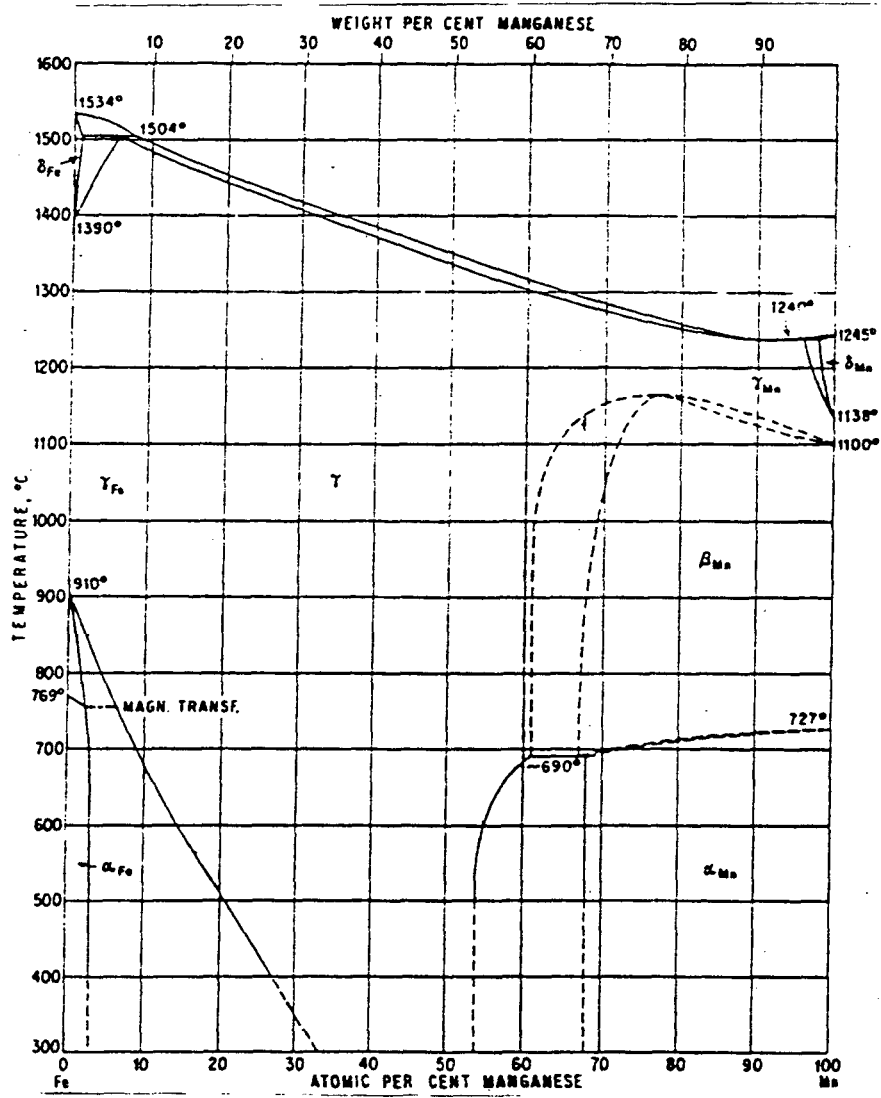


Fig.3.1 (a) Diagrama de fases para o Fe-Mn.

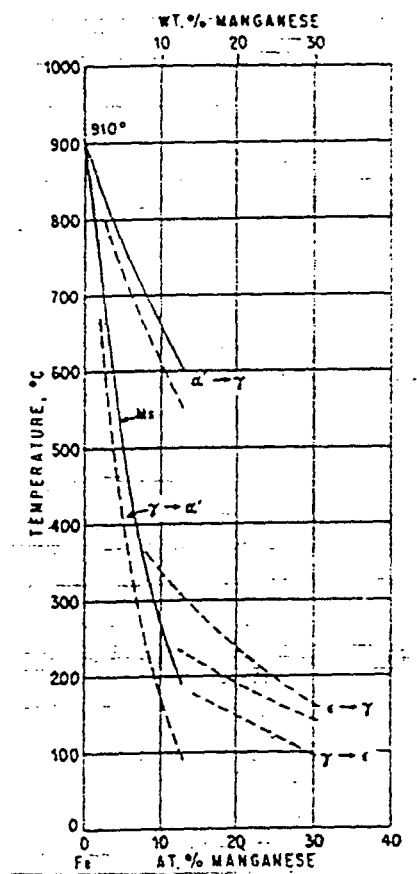


Fig. 3.1 (b) Detalhe do diagrama de fases de (a); as linhas tracejadas indicam resultados menos precisos.

3.1.1 As Ligas $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ na Fase Hexagonal de Agrupamento Compacto (hcp)

As ligas Fe-Mn hcp são boas candidatas para o estudo do Fe-hcp. Estas tem parâmetros de rede próximos do Fe-hcp, e os dois elementos são vizinhos na tabela periódica. Medidas de efeito Mössbauer mostram a ausência de campo magnético interno na temperatura ambiente para o Fe-hcp em altas pressões, com desvio isomérico de $-0,0017$ cm/s relativo ao α -Fe [5]. Observou-se também, que a dependência com o volume (ou equivalentemente, com a pressão) do desvio isomérico, é muito pequena [19].

As ligas com $0,2 < x < 0,3$ podem ser obtidas em ambas as fases fcc e hcp. Na fase fcc, elas tem suscetibilidade magnética independente da temperatura; o campo magnético interno independe da composição ; a T_N varia de 500 K para 100 K com o decréscimo da concentração de Mn de 50 para 5 % at [24].

A suscetibilidade magnética da liga Fe-Mn hcp não obedece a lei de Curie-Weiss, e aumenta com o decréscimo da concentração de Mn [6]. Um comportamento similar foi obtido para a liga Fe-Mn fcc [20], onde um aumento no calor específico eletrônico, com decréscimo da concentração de Mn, foi observado [21]. Isto significa que no metal Fe a densidade de estados na energia de Fermi é muito alta. Os valores extrapolados para 0 K, da temperatura de Néel, do momento magnético externo, campo magnético interno e do desvio isomérico do Fe-hcp são 230K, $0,25 \mu_B$, 16kG e $-0,20$ mm/s, respectivamente [6]. Então, a densidade de elétrons no núcleo é maior no Fe hcp do que no Fe bcc, um resultado verificado também em cálculos de primeiros princípios [19]. O Fe hcp também tem comportamento antiferromagnético, como o Fe fcc [22].

3.1.2 As Ligas $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ na Fase Cúbica de Fase Centrada (fcc)

As ligas $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ têm sido investigadas para se melhor compreender o magnetismo o antiferromagnetismo do $\gamma\text{-Fe}$ [23]. Devido ao fato de que esta estrutura cristalina fcc é estável em baixas temperaturas numa classe limitada de concentração, entre 20 e 60 % at. de Mn [1] todos os estudos têm sido feitos em sistemas ternários adicionando 5 % de at. Cu ou 4 % at. C. Abaixo de 20% at. Mn e acima de 70% at. Mn a liga tem estrutura de spin colinear. Ishikawa e Endoh [24], com medidas de magnetização e efeito Mössbauer, mostraram que o momento magnético médio por átomo em 0 K decresce de $2 \mu_B$ (em 31 % at. Mn) para $1 \mu_B$ (em 53 % at. Mn).

A forma do espectro Mössbauer independe da concentração de Mn para amostras abaixo de 20 % at. Mn, na temperatura ambiente. A distribuição de probabilidade do desdobramento quadrupolar (QS) apresenta cinco picos bem definidos na amostra com 10 % at. Mn, os quais indicam cinco diferentes configurações atômicas mais prováveis [25]. O valor médio do QS mostrou pequeno decréscimo com a concentração de Mn. As concentrações acima de 20 % at. de Mn foram ajustadas com distribuição de campo (HF) e mostraram espectros semelhantes, exceto para a amostra com 23 % at. Mn, que tem uma transição de fase magnética. A distribuição de probabilidade do campo magnético hiperfino (HF) apresenta quatro picos (quatro configurações atômicas distintas). A posição dos picos permanece a mesma, mas suas intensidades mudam. O HF médio independe da concentração de Mn e é quase constante, ficando em torno de 28 a 33 kOe.

À 80 K, espera-se em todas as amostras com concentração acima de 10 % at. de Mn um ordenamento magnético. Até 27 % at. Mn, o HF médio aumenta com o aumento da concentração de Mn. Para concentrações acima de 30 % at. Mn, o espectro

Mössbauer mostra um desdobramento magnético. O ajuste com distribuição de HF mostra cinco picos mais prováveis. O pico menos provável parece deslocar-se para maiores HF com o aumento da concentração de Mn [22].

O campo HF aumenta de 25 kOe em 12 % at. Mn para 38 kOe em 30 % at. Mn. À 80 K o campo magnético interno atinge o ponto de saturação em torno de 38 kOe [24].

Medidas de calor específico mostram que, abaixo de 20 % at. Mn, não existe anomalia associada com uma transição de fase magnética, acima de 200 K. Acima desta concentração (20 % at. Mn) o pico da transição desloca-se para maiores temperaturas e torna-se mais estreito com o aumento da concentração de Mn. A temperatura de Néel aumenta com o aumento da concentração de Mn. O parâmetro de rede é constante para concentrações abaixo de 27 % at. Mn e aumenta linearmente para concentrações mais altas [25].

3.2 O COMPOSTO INTERMETÁLICO Fe_2Nb

Uma solução sólida é obtida quando misturamos átomos de diferentes elementos em proporções diferentes, os quais ocupam aleatoriamente os sítios de uma rede cristalina. A quantidade de elementos em uma solução pode ser ilimitada.

Se a diferença no volume entre os átomos de uma solução sólida é grande, os átomos menores podem ocupar os interstícios da rede formada pelos átomos maiores e temos então uma solução sólida intersticial. Isto pode causar um aumento no volume da célula unitária. Numa liga binária por exemplo, onde temos dois elementos diferentes A (o majoritário) e B, a adição do elemento B em A é sempre acompanhada por um aumento no

volume da célula unitária. Se a rede formada pelo elementos A é cúbica, a introdução de B via interstícios causa um aumento no parâmetro de rede. Se a rede formada pelos átomos A não é cúbica, um parâmetro pode aumentar e outro decrescer, mas as mudanças causam sempre um aumento no volume da célula unitária.

Quando substituímos os átomos de uma rede cristalina de um elemento puro por átomos de outro elemento temos uma solução sólida substitucional. Diz-se que uma solução sólida é contínua quando podemos substituir dois elementos em todas as proporções. Quando a solubilidade é limitada à porções no diagrama de fases, próximo aos elementos puros temos fases resultantes chamadas soluções sólidas primárias (estas soluções têm a mesma estrutura dos elementos base), e as outras fases sólidas são conhecidas como fases intermediárias. Um composto é dito intermetálico quando existe numa fase intermediária num pequeno intervalo de composição com estequiometria bem definida.

As soluções sólidas substitucional e intersticial podem ser ordenadas ou desordenadas. Os átomos de um mesmo elemento podem formar aglomerados, que podem estar dispersos ou ordenados de várias maneiras, produzindo subestruturas dentro da solução

3.2.1 Fases de Laves

Fases de Laves denominam um grupo de compostos intermetálicos que têm a fórmula unitária AB_2 , e que apresentam estruturas isomorfas aos compostos $MgCu_2$, $MgZn_2$ e $MgNi_2$. Nestes compostos os átomos acomodam-se de forma extremamente compacta. O tamanho relativo dos átomos que constituem a fase de Laves é importante para que possa ser preenchido os espaços na rede convenientemente. Considerando um modelo de acomodação de esferas

rígidas, a razão ideal dos raios atômicos para a sua formação é $\frac{r_A}{r_B} = 1,225$. Podem ser encontrados compostos de a razão dos raios atômicos fica no intervalo de 1,1 a 1,6. Os três tipos de compostos típicos da fase de Laves tem propriedades comuns na vizinhança dos átomos A e dos átomos B. Cada átomo A têm 4 vizinhos A e 12 vizinhos B e os átomos B tem 6 vizinhos A e 6 B.

A estrutura do $MgZn_2$ é uma estrutura hexagonal e possui quatro fórmulas unitárias como mostra a fig.3.2. A célula unitária contém 12 átomos, 4 do tipo A e 8 do tipo B.

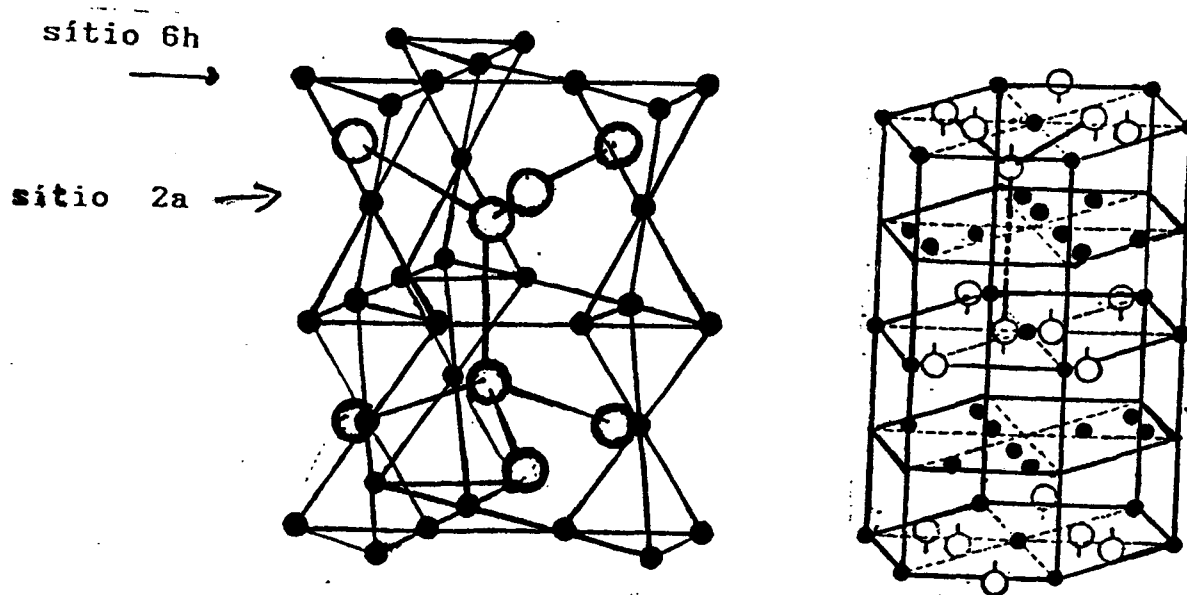


Fig.3.2 Estrutura do $MgZn_2$

Na notação de Strukturbericht, esta fase pertence ao grupo espacial C14. Chamaremos de x e y cada camada dupla formada pelos átomos A, como mostra a fig.3.3(a). Pela fig. vemos que a primeira camada dupla, x, tem 8 átomos e a segunda tem 2 átomos na posição y. Aqui as camadas duplas tipo hexagonal dos átomos A se arranjam na sequência xyxy... . Podemos considerar esta estrutura como sendo formada por duas redes interpenetrantes, uma formada pelos átomos A e outra formada pelos átomos B. Os átomos B, que são os menores (Zn, neste caso) ocupam os vértices de um tetraedro, que estão ligados entre si vértice a vértice e base a base como mostra a fig.3.3(b). Os átomos A, Mg (os maiores) vão ocupar os espaços encerrados pelos tetraedros, isto é, os buracos entre os tetraedros formados pelos átomos B, formando um arranjo cúbico.

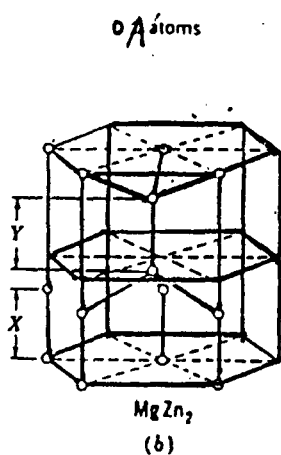


Fig.3.3 (a) Distribuição dos átomos A e empilhamento das camadas duplas nas fases

de Laves.

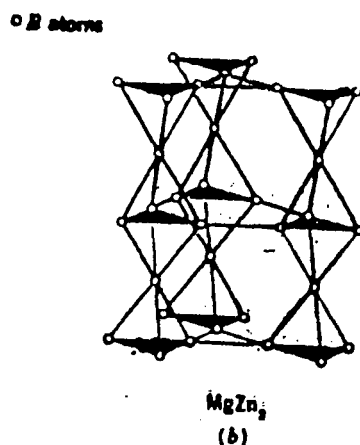


Fig. 3.3 (b) Distribuição dos átomos B e empilhamento dos tetraedros.

O sistema NbFe₂ possui estrutura hexagonal formada por planos de Kagomé de átomos de Fe inter espaçados por sítios de ocupação mixta de átomos de Fe e Nb. Esta estrutura é isomorfa a do MgZn₂, com parâmetros de rede $a = 4,830\text{Å}$, $c = 7,882\text{Å}$ e $c/a = 1,632$ [1]. Para a liga MgZn₂, os parâmetros de rede são $a = 4,834\text{Å}$, $c = 7,880\text{Å}$, e $c/a = 1,630$ [1]. Os átomos de Fe ficam num tetraedro em dois sítios 2a e 6h. No sítio 6h, eles formam a camada atômica primária do tipo 3-6-3-6 (planos de Kagomé), e o sítio 2a fica entre estes planos. A razão do número de átomos nos sítios 2a e 6h é 1:3. Os átomos de Nb ocupam os buracos na subrede do Fe, e são conectados tetraedricamente de forma idêntica a da estrutura da Wurtzita. O NbFe₂ possui larga classe de homogeneidade. Na

temperatura de 1000 °C a homogeneidade foi registrada entre 63 e 69 % at. de Fe [26], entre 58 a 78 % at. de Fe [1] e entre 64 e 72 % at. de Fe [27]. Era esperado que no lado rico em Fe da estequiometria, os átomos de Fe em excesso ocupassem os sítios da subrede do Nb, enquanto no lado rico em Nb, vacâncias seriam formadas na subrede do Fe. Um estudo sobre parâmetros de rede indicou que os átomos substitucionais são os principais defeitos em ambas as estequiometrias [26]. O espectro Mössbauer do ^{57}Fe no NbFe_2 foi investigado como função da composição e temperatura (80 a 300K) [28]. O dubleto obtido no espectro na temperatura ambiente é devido aos 2 sítios, 2a e 6h dos átomos de Fe com simetria não cúbica. Em temperaturas mais baixas, o dubleto das ligas ricas em Fe são alargados indicando transformação magnética. O campo magnético efetivo é estimado entre 30 e 40 kOe. Um fraco singlete, associado com os átomos de Fe na subrede do Nb ocorre entre 65,7 e 69 % at. de Fe. Isto confirma a presença de átomos de Fe substitucionais nas ligas ricas em Fe, e também que defeitos na estrutura de estequiometria no lado do Nb é complexa, com átomos de Fe e Nb substitucionais. Ligas contendo menos que 63 % at. de Fe em equilíbrio, são provavelmente da fase μ .

Abaixo de 77 K não foi detectado campo magnético hiperfino, e estudos por NMR mostram um rápido aumento do Knight shift abaixo de 100 K, indicando um aumento da suscetibilidade magnética em baixas temperaturas. Um desvio da estequiometria pode dar surgimento a uma mudança nas propriedades magnéticas. Medidas feitas de magnetização e NMR [7] do $\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_{2+y}$ com $y = -0,008$ a $0,0024$ (considerados paramagnéticos) mostraram que estes na verdade são antiferromagnéticos, com temperatura de Néel em torno de 10 K. O antiferromagnetismo é inibido por campos magnéticos maiores que 6 kOe. A T_N decresce rapidamente com um desvio da composição da estequiometria para excesso de Nb,

e em torno de $y = -0,006$ o composto torna-se paramagnético [7].

O sistema pseudobinário $(Zr_{1-x} Nb_x) Fe_2$ tem a estrutura do $MgCu_2$, para $x \leq 0,3$ e $MgZn_2$ para $x > 0,5$. O composto mostra paramagnetismo (Pauli) para $x > 0,5$ [29]. Todos os resultados mostram que as propriedades magnéticas do $NbFe_2$ são muito sensíveis a razão de concentração do Fe-Nb. Ainda, o composto $NbFe_2$ dissolve Fe em quantidade limitada.

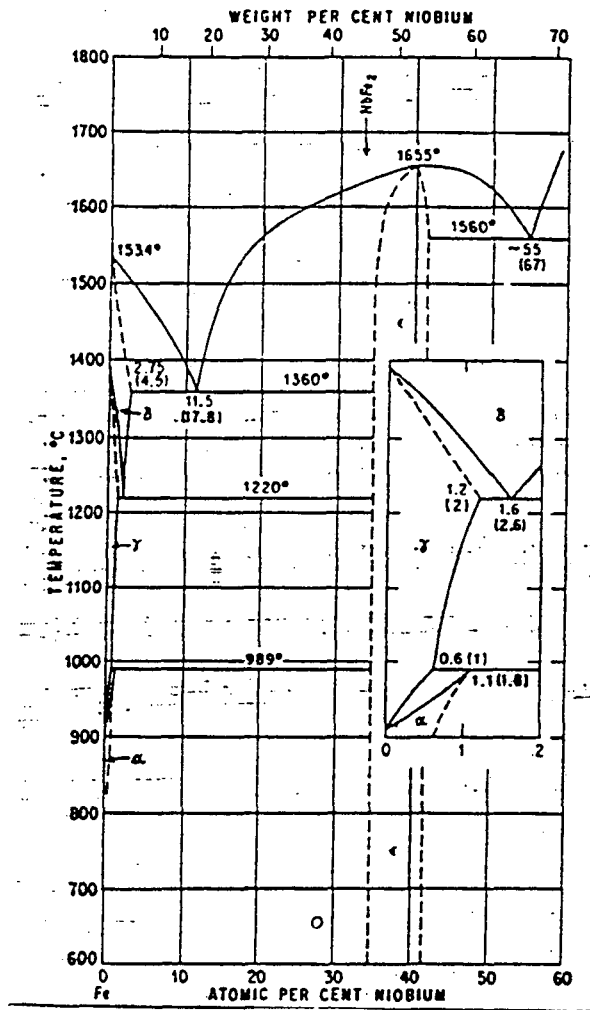


Fig.3.4 Diagrama de fases do Fe-Nb

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

PARA AS LIGAS $Fe_{1-x}Mn_x$ NA

FASE ϵ (hcp)

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos das medições sobre as ligas binárias $Fe_{1-x}Mn_x$ e sua discussão. Foram utilizados as técnicas experimentais de difração de raios-X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), e espectroscopia Mössbauer (EM), para a identificação das fases presentes em cada amostra, na determinação das temperaturas de transição de fase, e na caracterização das suas propriedades magnéticas, respectivamente.

Todas as amostras foram preparadas por fusão à arco voltaico, sob atmosfera de argônio puro ($\approx 0,5$ atm), à partir da mistura dos elementos de pureza eletrolítica (99,9 %). Cada amostra foi fundida duas vezes de cada lado. Em seguida, estas foram encapsuladas em ampolas de quartzo com atmosfera de argônio, e tratadas termicamente à

1100 °C durante três dias. Logo após, foi feito têmpera em água gelada. Após serradas as amostras ao meio, de cada amostra foi retirado pó para realizar as análises com as técnicas DRX e EM. Parte do restante foi utilizado para as medidas com DSC.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na figura 4.1 estão os difratogramas obtidos para cada amostra, tendo sido utilizada a radiação $K\alpha$ de um tubo de Cu, que fornece raios-X com um comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

A identificação das estruturas cristalinas presentes em cada amostra foi feita utilizando-se um procedimento de mínimos quadrados. Para a amostra com $x = 0.17$, foi verificada a presença de três fases diferentes : uma com estrutura hexagonal de agrupamento compacto (hcp), outra com estrutura cúbica de face centrada (fcc), e uma outra com estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), conhecidas como fase ϵ , fase γ , e fase α , respectivamente. O parâmetro de rede da fase α foi obtido como $a = 2.883 \text{ \AA}$, em boa concordância com os resultados conhecidos na literatura [30]. Nas amostras com $x > 0.2$, foram identificadas duas fases, com estruturas hcp e fcc, isto é, as fases ϵ e γ . Na figura 4.1, pode ser visto que a proporção entre estas duas fases varia de uma amostra para outra. Além disso, pode-se observar ainda, que todas elas estão bem cristalizadas.

Na figura 4.2 são mostrados os resultados obtidos para os parâmetros de rede destas duas fases. Observe como estes são independentes da concentração de manganês, para ambas as fases. Estes resultados estão em boa concordância com os valores conhecidos na literatura para a fase γ . Contudo, não foram encontrados resultados publicados para os parâmetros da fase ϵ das ligas Fe-Mn. A razão c/a para as amostras desta fase está em

torno de 1,67. Assim, a adição de átomos de manganês nesta matriz praticamente não causa nenhuma dilatação na rede, e os átomos de Mn entram substitucionalmente nos sítios de Fe.

Extrapolando os resultados para $x = 0$, obtém-se $a = 2.5 \text{ \AA}$ e $c = 1.13 \text{ \AA}$ para o ferro hcp puro, o que está em boa concordância com os resultados experimentais, 2,45 \AA , e 3,93 \AA , para a e c , respectivamente [4].

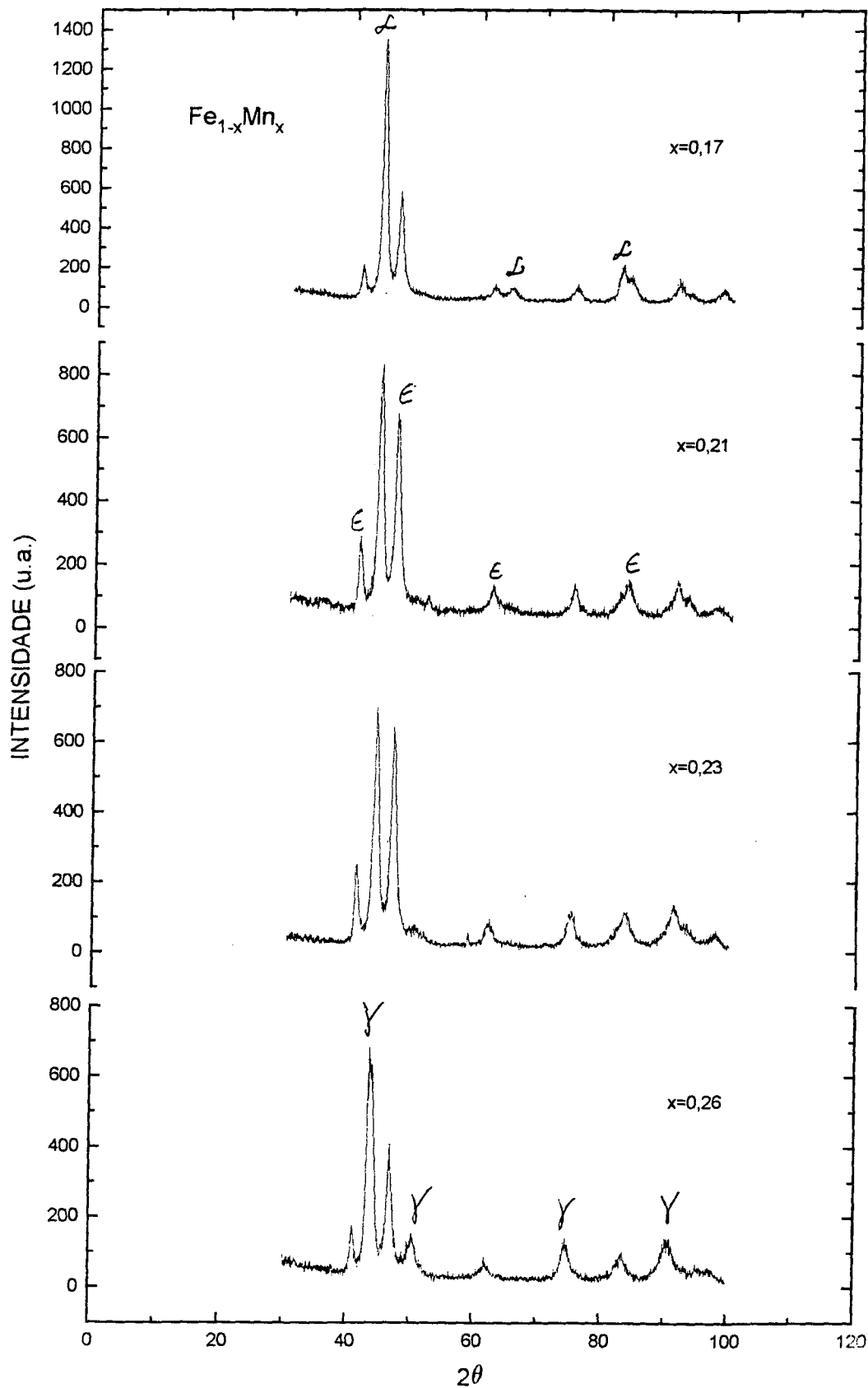


Fig.4.1 Difratomogramas de raios-X das ligas binárias $Fe_{1-x}Mn_x$. A porcentagem atômica de manganês está indicada em cada um.

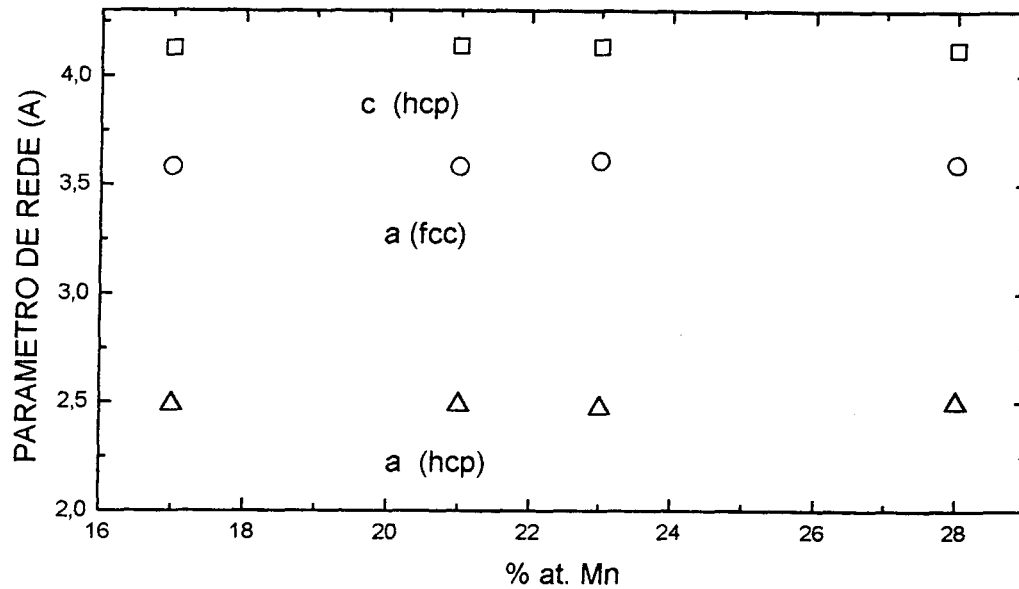


Fig. 4.2 Parâmetros de rede em função da concentração de Mn, para ambas as fases ϵ (triângulos e quadrados) e γ (círculos).

4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Os resultados das medidas com DSC, que foram realizadas num equipamento Shimatzu, estão mostrados nas figuras 4.3-4.6. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durante as varreduras, em atmosfera inerte de nitrogênio, fluindo numa taxa de $25\text{ ml}/\text{min}$.

A massa das amostras era cerca de 5 mg, colocadas num cadinho de alumínio.

Para a amostra com $x = 0,17$, na figura 4.3 podemos identificar um pequeno pico exotérmico em cerca de 233 K (-40°C), associado com a temperatura de transição de fase magnética (temperatura de Néel T_N) para a fase ϵ . A fase γ é minoritária nesta amostra, como pode ser verificado na figura 4.1, e é paramagnética neste intervalo de temperaturas para esta composição, sendo a fase de equilíbrio em altas temperaturas. Como foi mencionado anteriormente, no resfriamento, em ligas $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ com $x < 0,2$, surgem as fases ϵ e α' , coexistindo com a fase γ , oriundas de uma transformação martensítica, com a mesma composição da fase γ primária [1], e independente da taxa de resfriamento. Pode-se notar na figura 4.3, um pico endotérmico intenso em cerca de 483 K (210°C), correspondendo à temperatura de transição de fase cristalográfica $\epsilon \rightarrow \gamma$, de acordo com os resultados da literatura (veja o diagrama de fases na figura 3.1, Cap. 3). A fase α' não tem nenhuma transição neste intervalo de temperaturas, nesta composição.

Na figura 4.4, para a amostra com $x = 0,21$, observamos agora dois picos exotérmicos em cerca de 219 K e 300 K. O primeiro representa T_N para a fase ϵ , e o segundo é a T_N para a fase γ . Novamente, um pico endotérmico intenso é observado em cerca de 478 K, que corresponde à transição de fase $\epsilon \rightarrow \gamma$. Também nesta amostra a fase γ é minoritária.

Na figura 4.5, para a amostra com $x = 0,23$, observamos agora um pequeno pico exotérmico em cerca de 238 K, associado com a T_N para a fase ϵ , e outro em cerca de 310 K, correspondente à T_N para a fase γ . Igualmente, o pico endotérmico em 470 K representa a transição $\epsilon \rightarrow \gamma$.

Finalmente, para a amostra com $x = 0,26$, podemos verificar na figura

4.6 os três picos citados acima, correspondendo as transições de fase ocorrendo em 250 K (T_N para a fase ϵ), 340 K (T_N para a fase γ) e em 450 K (transição $\epsilon \rightarrow \gamma$).

Na figura 4.7 são mostrados num gráfico os resultados obtidos para as transições de fase, de acordo com as medidas de DSC em nossas amostras. Note como T_N praticamente independe da composição neste intervalo de concentração. Daí pode-se ter uma estimativa de T_N para o ferro hcp puro, o que dá cerca de 230 K. O valor conhecido na literatura é o mesmo encontrado aqui [5], [6]. De acordo com estes, a temperatura de transição de fase cristalográfica $\epsilon \rightarrow \gamma$ diminui com o aumento da concentração de manganês. Os resultados obtidos neste estudo também indicam este comportamento para esta temperatura de transição .

À seguir, serão apresentados os resultados do estudo com a espectroscopia Mössbauer nestas ligas, para a caracterização do seu comportamento magnético na temperatura ambiente.

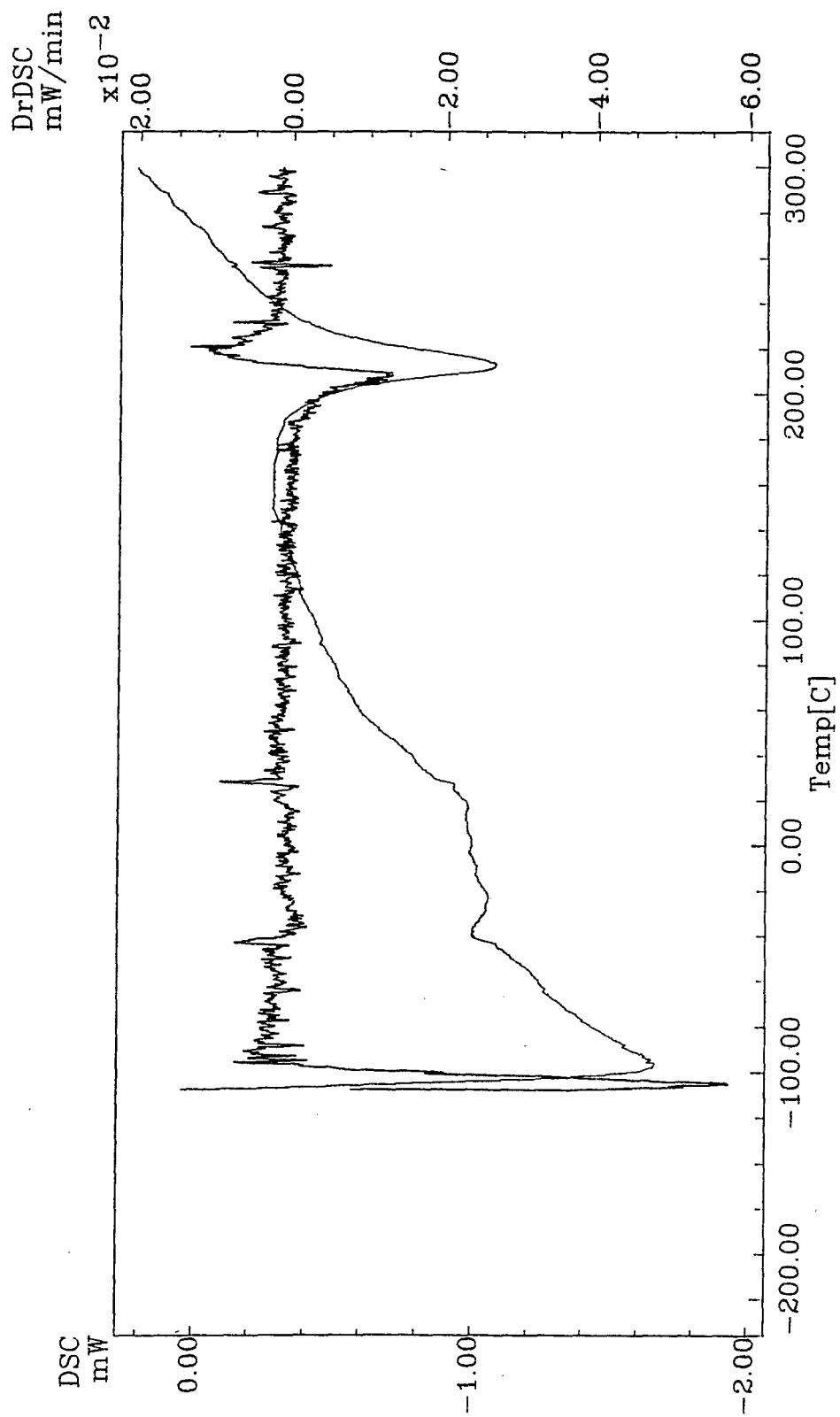


Fig.4.3 Curva de DSC e sua derivada para a amostra com $x = 0,17$.

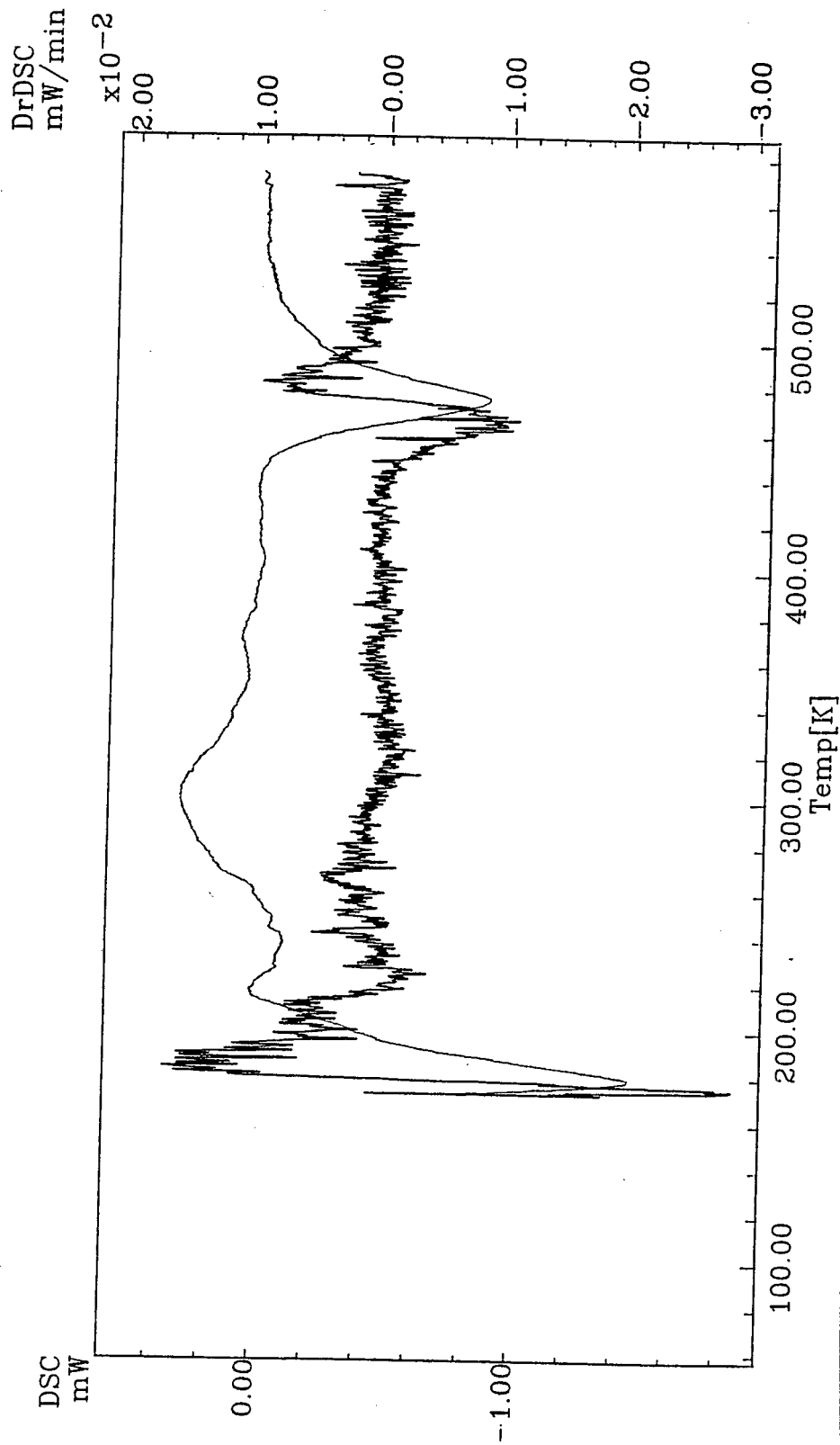


Fig.4.4 Curva de DSC e sua derivada para a amostra com $x = 0,21$.

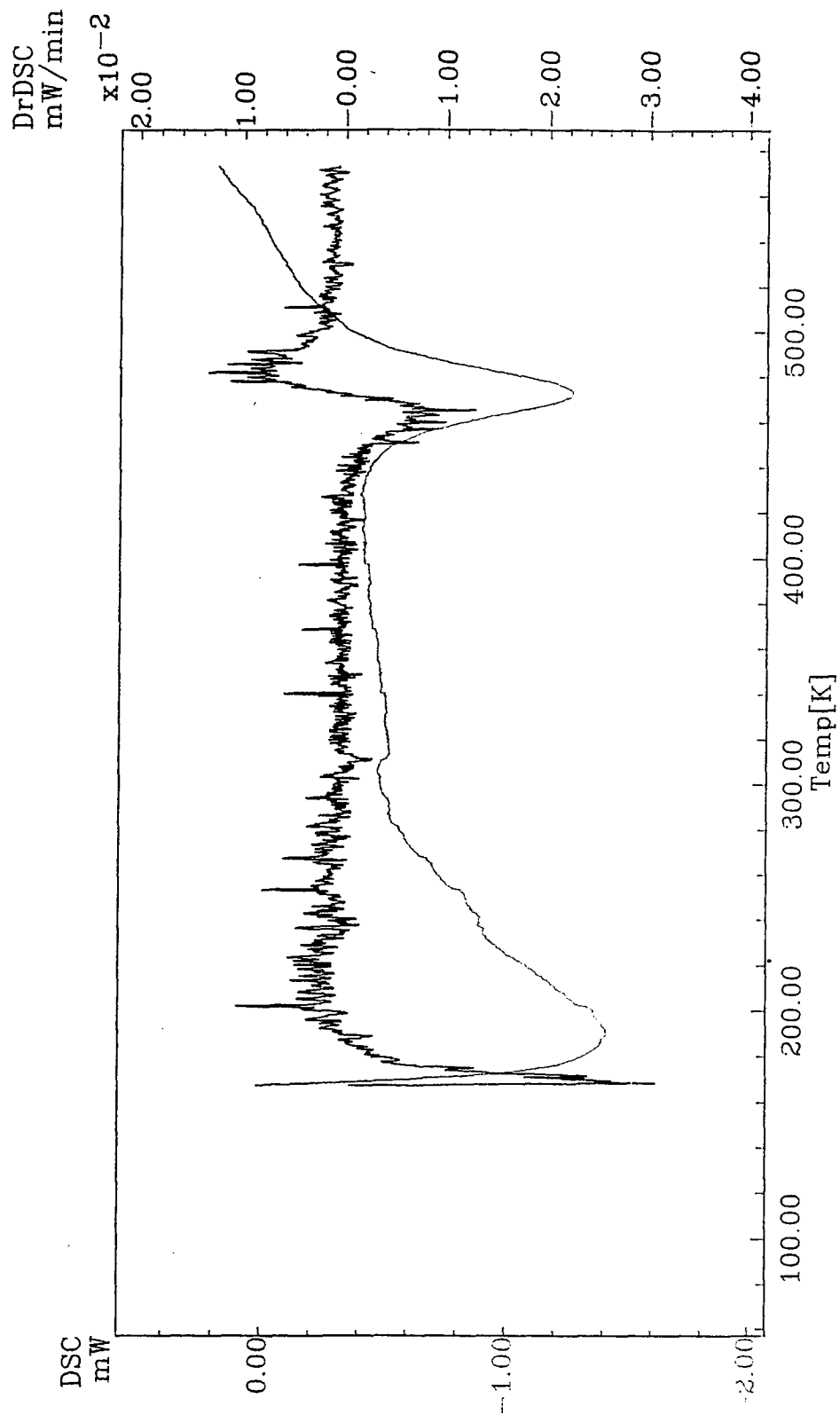


Fig.4.5 Curva de DSC e sua derivada para a amostra com $x = 0,23$.

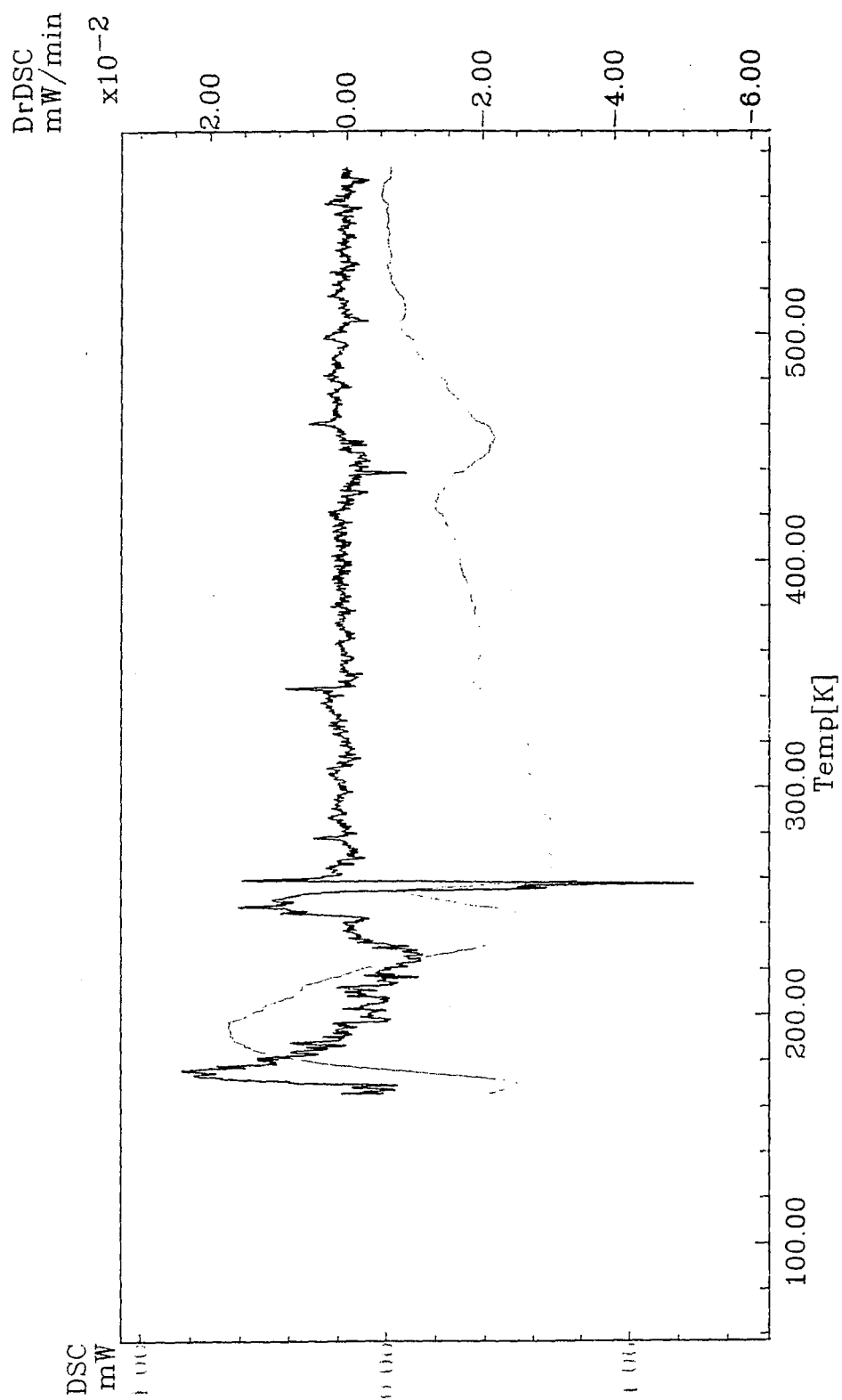


Fig.4.6 Curva de DSC e sua derivada para a amostra com $x = 0,26$.

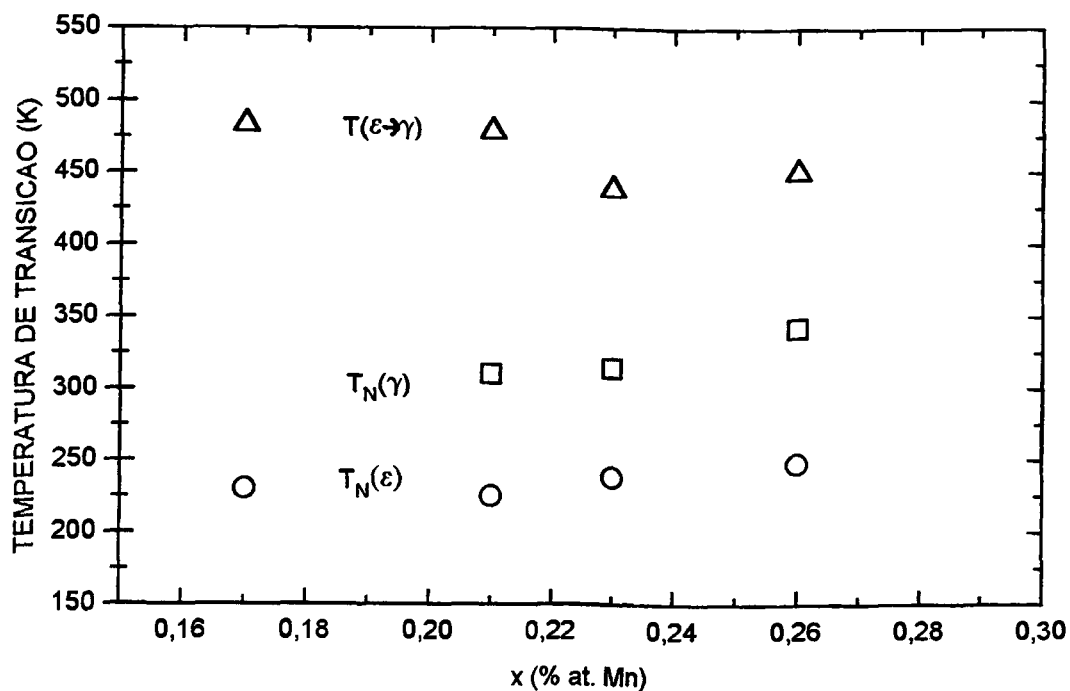


Fig.4.7 Temperaturas de transições de fase, obtidas com as medidas de DSC nas ligas

$Fe_{1-x}Mn_x$, com $x = 0,17, 0,21, 0,23$ e $0,26$.

4.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros foram obtidos na temperatura ambiente, onde o espectrômetro foi operado na geometria de transmissão e no modo de aceleração constante. Foi utilizada uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de ródio. A calibração foi feita usando uma folha de ferro

enriquecido com ^{57}Fe , de espessura $50\ \mu\text{m}$.

A fase γ está bem caracterizada na literatura neste intervalo de composição. Seus parâmetros Mössbauer não diferem praticamente em nada, para $0.2 \leq x \leq 0.25$. Como estava disponível um espectro Mössbauer da fase γ , para $x = 0,24$, este foi utilizado na tentativa de separar as contribuições individuais das duas fases presentes em nossas amostras.

Foi adotado então o seguinte procedimento: inicialmente foi ajustado o espectro da amostra que contém exclusivamente fase γ , com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (HF), utilizando 75 sextetos. O resultado do ajuste pode ser visto na figura 4.8(a). No gráfico da distribuição mostrado ali, podemos identificar três valores mais prováveis de HF. Assim, tomando as posições destes valores de campo (dadas pelos valores de desvio isomérico IS), e mantendo as intensidades relativas destes, foi novamente ajustado o espectro desta amostra, agora com três sextetos apenas. O resultado está mostrado na figura 4.8(b), e os parâmetros adotados estão na tabela 4.1. O único parâmetro de ajuste utilizado foi a intensidade do pico mais intenso, com um vínculo para as intensidades dos demais, que foram fixadas utilizando as razões das probabilidades de cada um obtidas anteriormente no ajuste com distribuição. Estes três sextetos foram posteriormente utilizados para ajustar os espectros das amostras com duas fases, para $x = 0,21$, $x = 0,23$ e $x = 0,26$, respectivamente. Como a fase γ tem estes parâmetros constantes neste intervalo de composição, estes valores foram fixados no ajuste. Assim, a contribuição da fase ϵ (hcp) nos espectros Mössbauer foi determinada utilizando uma distribuição quadrupolar (um conjunto de 75 dubletos), haja visto a natureza desordenada destas ligas. Os resultados são mostrados na figura 4.9.

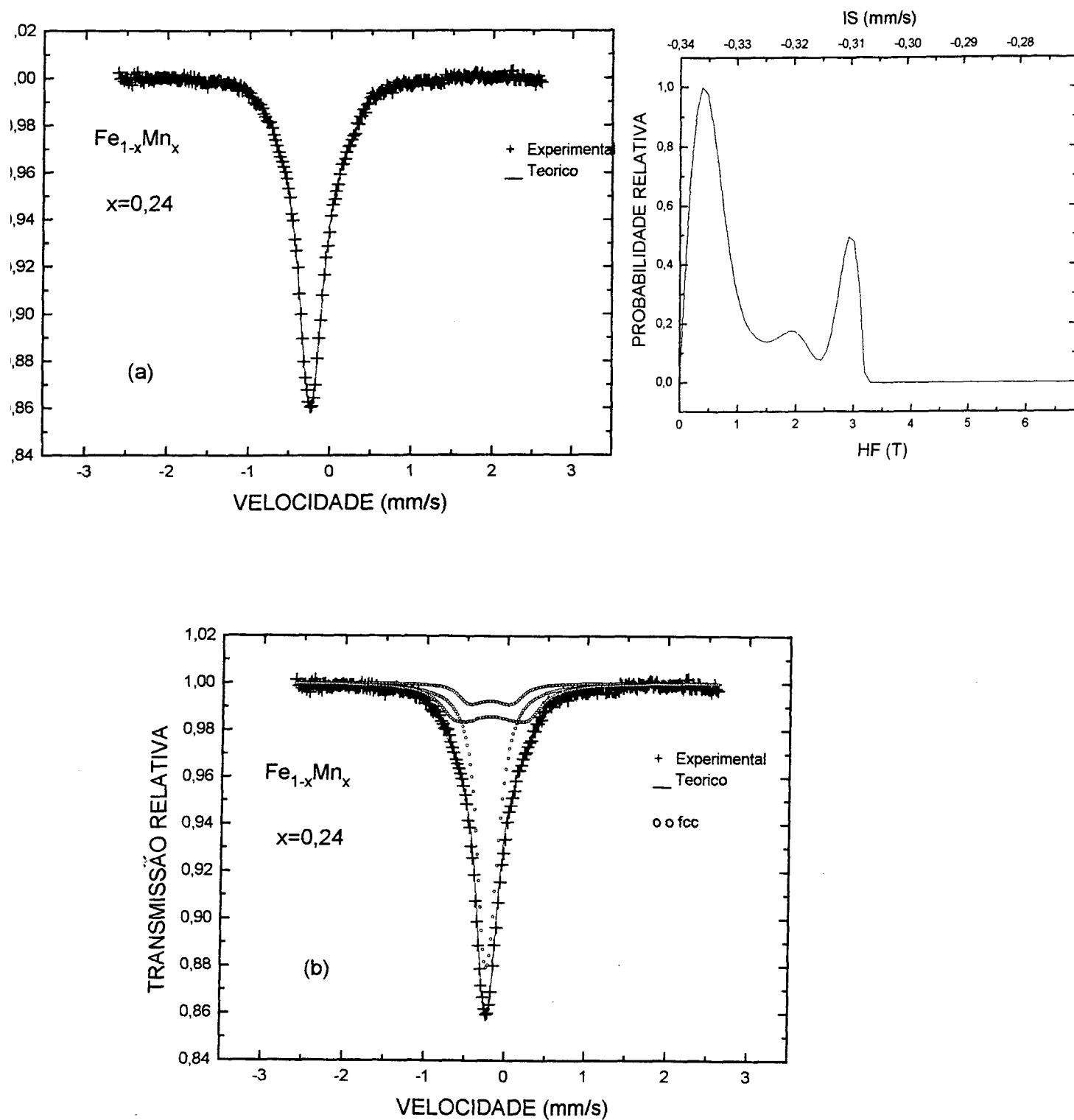


Fig. 4.8 (a) Espectro Mössbauer ajustado com distribuição de campo magnético hiperfino, da amostra com $x = 0,24$, que tem fase γ única. (b) Espectro Mössbauer da amostra com $x = 0,24$, ajustado com três sítios.

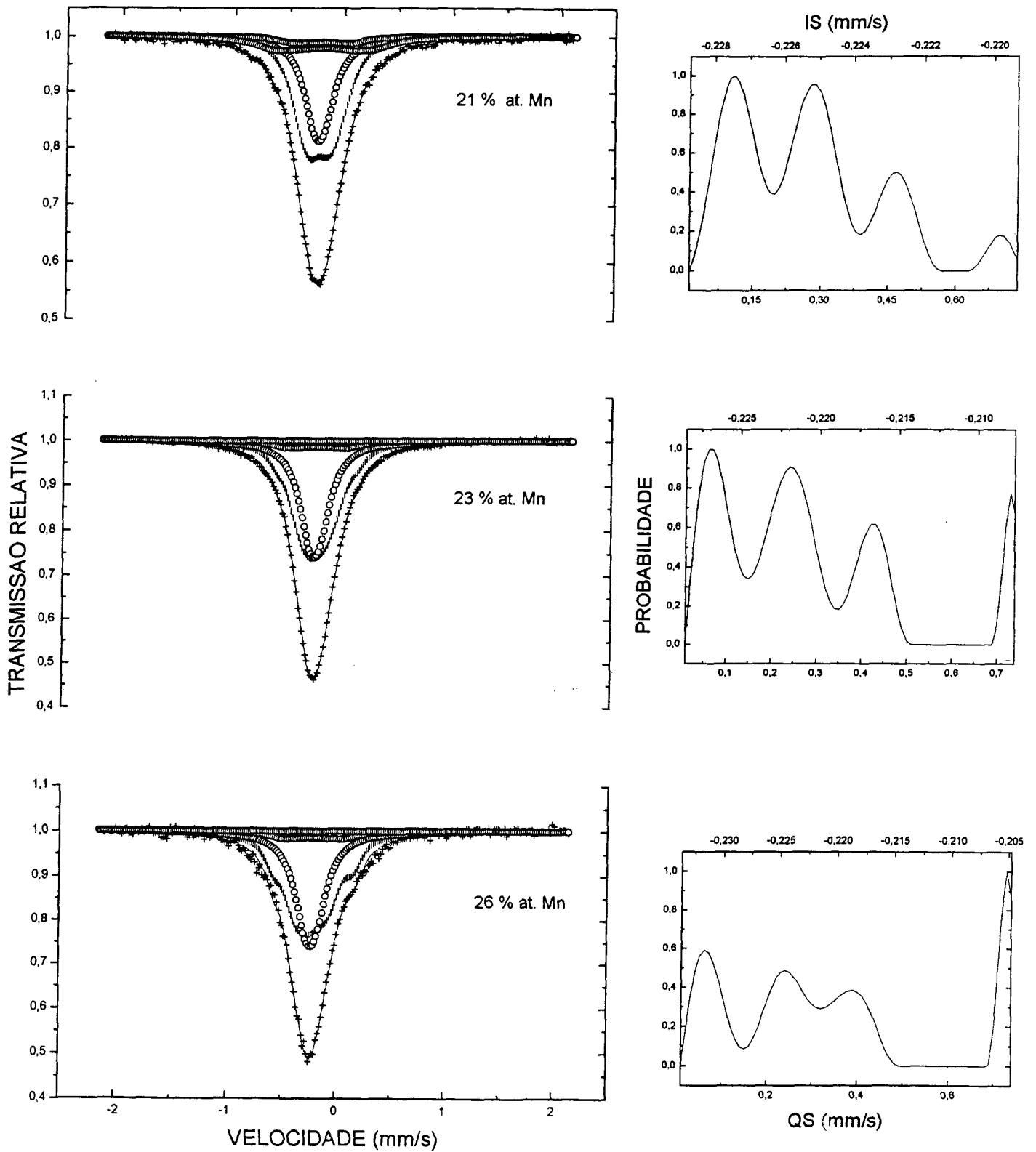


Fig. 4.9 Espectros Mössbauer ajustados com distribuição de quadrupolo, das amostras

$x = 0,21$, $0,23$ e $0,26$, respectivamente.

Para a amostra com $x = 0,21$, no gráfico da distribuição quadrupolar (QS) da fig. 4.9 pode-se observar que há quatro valores mais prováveis de QS. Isto indica o número de configurações mais prováveis em torno dos sítios de ferro nessas ligas. Os parâmetros do ajuste estão mostrados na tabela 4.2. Para $x=0,23$, também pode-se notar na fig. 4.9 a presença de quatro valores mais prováveis de QS. Finalmente, para a amostra com $x=0,26$, também pode ser vistos quatro picos na distribuição de QS. Pode-se notar ainda ali, como o pico correspondendo ao valor mais alto de QS tende a ficar intenso. Isto se deve à quebra de simetria local do gradiente de campo elétrico sobre os núcleos de Fe.

x	HF(T)	IS(mm/s)	A(%)
0,24	0,38	-0,23	70
	1,88	-0,21	11
	2,92	-0,20	34

Tabela 4-1. Parâmetros obtidos do ajuste com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos para as amostras com $x = 0,24$. x é a % at. de Mn. HF é o campo médio hiperfino dos três sítios; IS é o deslocamento isomérico, A é o percentual de área de cada sítio.

x	\overline{QS} (mm/s)	A (%)	Fases
0,21	0.27	51	ϵ, γ
0,23	0.27	47	ϵ, γ
0,26	0.33	51	ϵ, γ

Tabela 4-2. Parâmetros Mössbauer obtidos do ajuste com distribuição de quadrupolo, das amostras com $x=0,21, 0,23$ e $0,26$.

Verifica-se assim que, embora não exista nenhum tipo de ordenamento para a distribuição dos átomos de Fe e Mn, na matriz desta estrutura hcp, o número de configurações mais prováveis em torno dos sítios de ferro é pequeno. No intervalo de composição estudado, ou seja, para $0.2 \leq x \leq 0.3$, já existe uma interação quadrupolar elétrica,

levantando a degenerescência dos estados nucleares excitados, em alguns sítios de Fe com simetria mais baixa na distribuição de carga.

Um estudo mais completo destas ligas poderia ser feito, realizando medidas com o efeito Mössbauer em baixas temperaturas, complementando por exemplo, com medidas de magnetização, em um número maior de amostras. Contudo, como uma etapa preliminar, estes resultados apresentados aqui já dão uma boa descrição do comportamento magnético destas ligas.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

PARA O SISTEMA PSEUDOBINÁRIO

RIO $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais e a discussão, do estudo do sistema pseudobinário $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$, onde foram utilizadas as técnicas de DRX, DSC, magnetização e EM na temperatura ambiente. É investigado o efeito da adição de manganês nas propriedades magnéticas destas ligas. Sendo estas um antiferromagneto fraco, com uma temperatura de Néel (T_N) de cerca de 10 K [7], esperamos que a introdução do manganês aumente T_N . É oportuno mencionar que o átomo Mn exibe o maior momento magnético na matriz do Fe hcp e do Nb hcp, na série dos elementos de transição desde o Sc até o Zn [19], [9] respectivamente.

As amostras analisadas foram produzidas pela fusão dos elementos de pureza eletrolítica, num forno à arco voltaico sob atmosfera inerte de argônio. Cada amostra

foi fundida duas vezes de cada lado. Em seguida, parte das amostras foi moída num graal de ágata, para preparar os absorvedores na forma de pó, a serem utilizados nas medidas com as técnicas de DRX, magnetização e EM. Pequenos pedaços foram utilizados nas medições com DSC.

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas obtidos na análise com DRX estão na figura 5.1(a) e (b). Foi utilizada a radiação $K\alpha$ do tubo de Cu, que fornece um raio-X com $\lambda = 1,5418$. Foi possível identificar uma fase única, com estrutura hcp (conhecida como fase ϵ'), nas amostras com $x \leq 0,3$. Daí em diante, como pode ser visto nos difratogramas da fig. 5.1a., surgem outras fases. Observe alí, como as amostras com $0,4 \leq x \leq 0,7$ não estão bem cristalizadas. Contudo, para o sistema pseudobinário de fase única, com ($x \leq 0,3$), as amostras obtidas estão bem cristalizadas.

Considerando-se que a concentração de $x = 0.3$ representa o limite de saturação para o manganês nesta matriz, todo o nióbio presente nas amostras seria utilizado na formação da liga $Fe_2(Nb_{0.7}Mn_{0.3})$. Assim, todo o excedente de ferro e manganês, que não participa desta liga, pode formar uma liga binária $Fe_{1-x}Mn_x$. À partir das massas pesadas de cada componente, e subtraindo-se a porção correspondente a formação da liga pseudo-binária, (e levando-se em conta as perdas na fusão) pode-se determinar facilmente a composição das ligas binárias : $x \approx 0.25$. Observando-se o diagrama de fases do Fe-Mn (veja a figura 3.1), pode-se verificar que nesta composição ocorre uma transformação martensítica, no resfriamento da fase γ (que é a fase de equilíbrio em alta temperatura) que resulta na formação de uma nova fase de estrutura hcp, conhecida como fase ϵ e com a mesma

composição da fase γ original, coexistindo com esta em temperaturas mais baixas. Portanto, espera-se que nas amostras com $x \geq 0.3$ estejam coexistindo três fases, uma binária com estrutura fcc (a fase γ), e duas com estrutura hcp (fases ϵ' e ϵ).

Partindo dos valores conhecidos dos parâmetros de rede da fase ϵ , determinados no capítulo anterior, pode-se determinar a posição angular de todos os picos desta fase. Contudo, não é possível separar as contribuições de cada uma das fases com estrutura hcp, haja visto que vários dos seus picos são coincidentes ou estão muito próximos, naqueles difratogramas. Assim, somente é possível obter com precisão os parâmetros de rede da fase hcp com $x \leq 0.3$.

Acima de $x = 0,7$ a fase γ já é majoritária, e ambas as fases ϵ' das ligas pseudobinárias e ϵ das ligas desordenadas binárias são difíceis de observar. Em $x = 0,9$ estas quase desaparecem, até que em $x = 1,0$ temos uma fase única com estrutura fcc, que é a fase γ do Fe-Mn.

Utilizando um procedimento de mínimos quadrados, obtivemos os parâmetros de rede das fases ϵ' e γ , que são mostrados na figura 5.2. Veja alí como o parâmetro a da fase ϵ' primária é constante, enquanto parece haver uma pequena contração do parâmetro c . Isto pode ser uma indicação de que os átomos Mn estejam entrando nos sítios de Nb. A fase γ tem um espaçamento de rede constante nas ligas em que aparece, enquanto para a fase ϵ das ligas binárias Fe-Mn não foi possível determinar estes parâmetros com precisão. Assim, estes resultados sugerem que a adição de manganês causa uma pequena contração na direção c nesta rede, para $x \leq 0.3$, o que pode ser um indício de uma interação mais forte nesta direção.

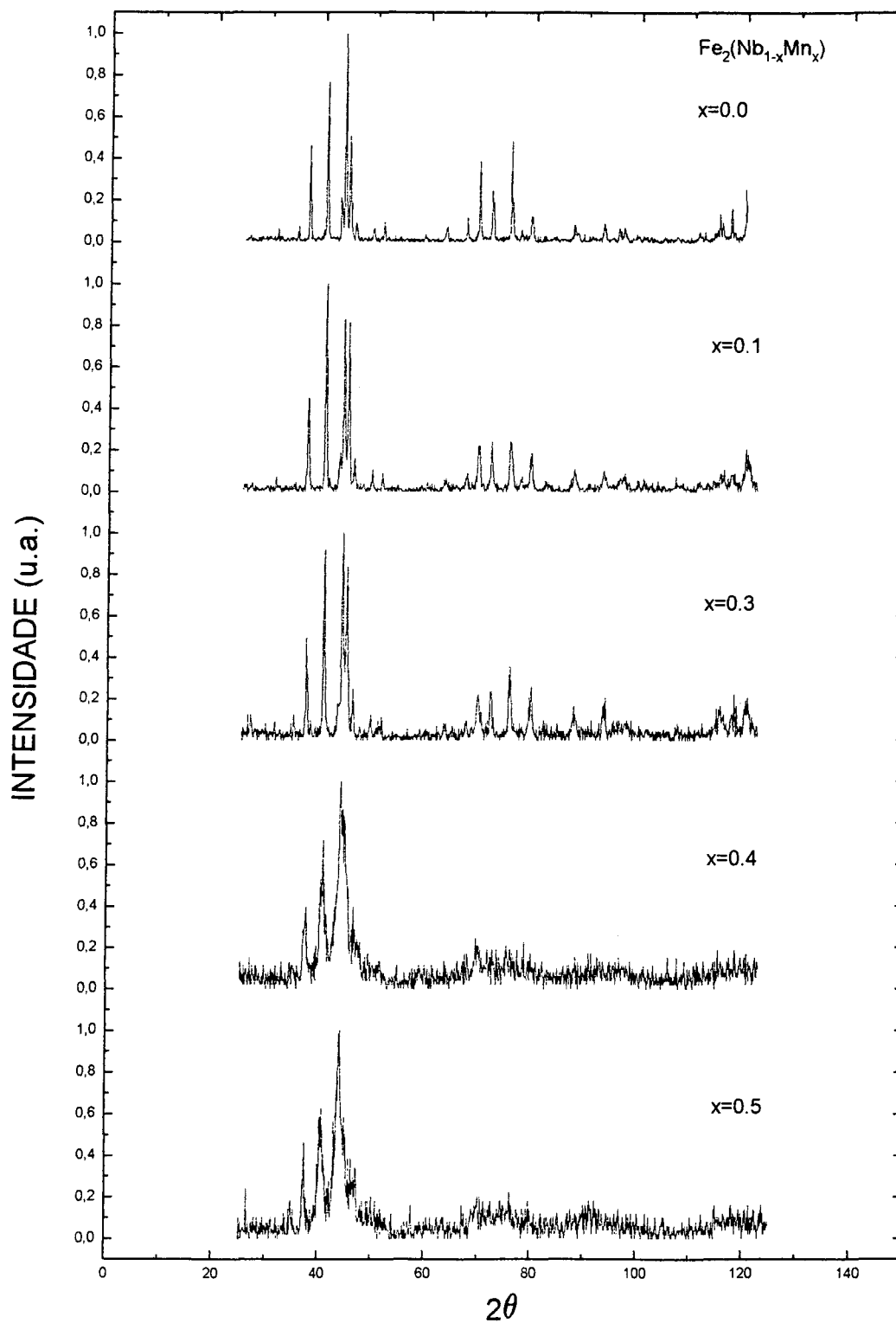


Fig. 5.1(a)- Difratomogramas de raios-X do sistema pseudobinário $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$

para $x = 0,0$ até $x = 0,5$, onde x é a % at. de Mn.

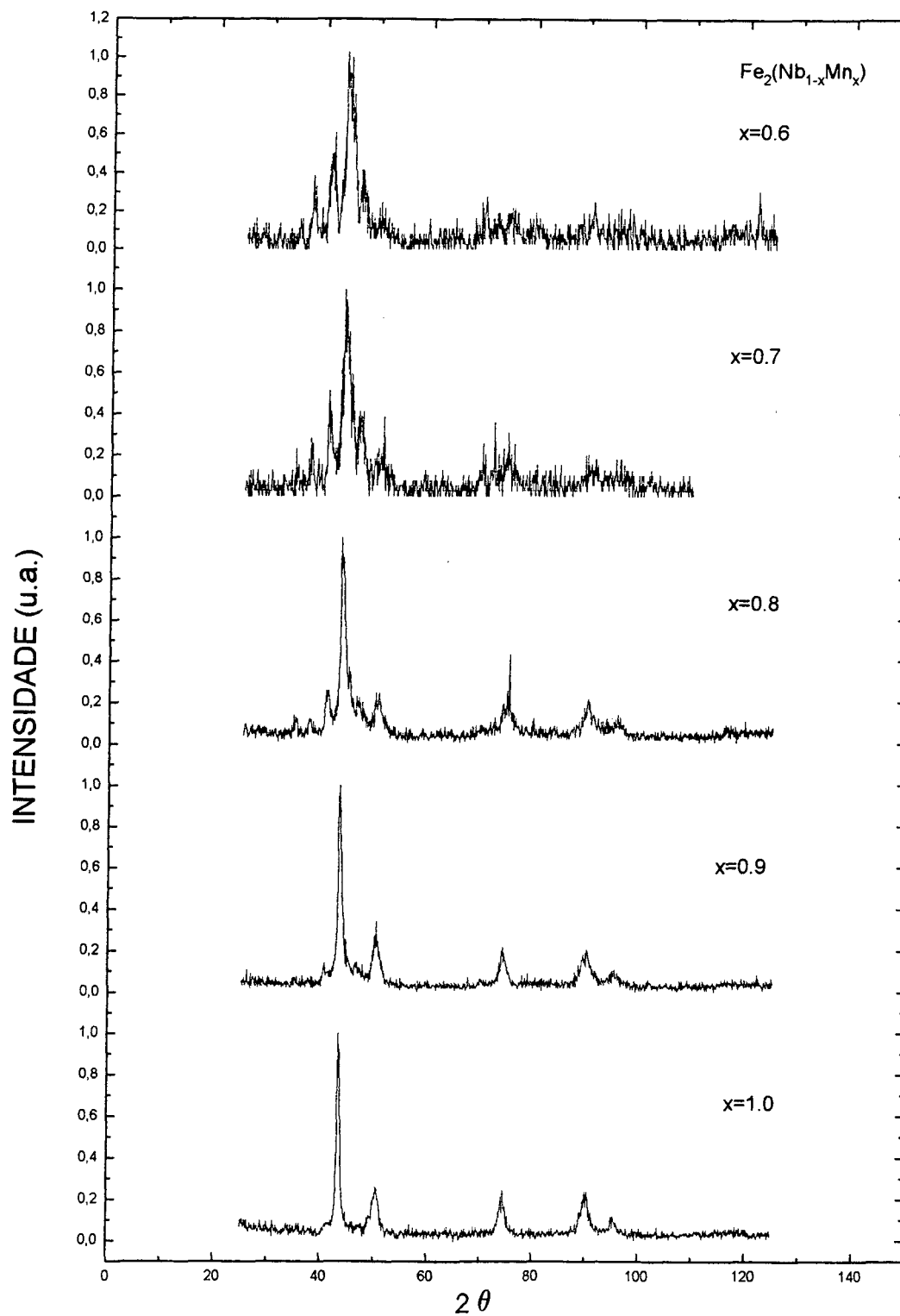


Fig.5.1(b)- Difratomogramas de raios-X do sistema pseudobinário $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$

para $x = 0,6$ até $x = 1,0$, onde x é a % at. de Mn.

Uma análise térmica das temperaturas de transição de fase nestas amostras pode auxiliar na identificação das fases presentes nas amostras com $x > 0.3$. É o que será apresentado à seguir.

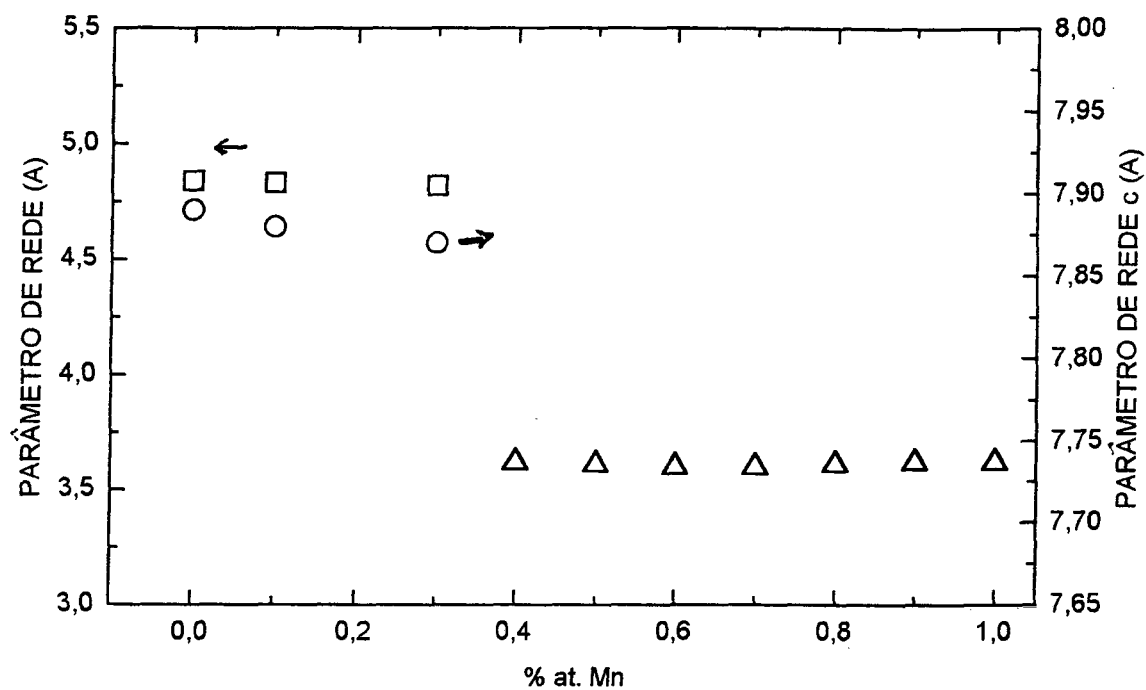


Fig.5.2- Parâmetros de rede do sistema pseudobinário $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$ (quadrados e círculos, para a e c), e da fase fcc das ligas $Fe_{1-x}Mn_x$ (triângulos).

5.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Na tentativa de confirmar as fases presentes nas amostras com $x > 0,3$, e detectar outras possíveis mudanças estruturais, realizamos medidas com a técnica DSC nas amostras com $x = 0,4, 0,6$ e $0,8$. Os resultados são mostrados na figura 5.3-8. A taxa de aquecimento utilizada é de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Observe que na amostra com $x = 0,4$, um pequeno pico exotérmico aparece em $-14,35^\circ\text{C}$ (229 K). Isto corresponde à T_N da fase ϵ das ligas binárias $Fe_{1-x}Mn_x$, com $x \cong 0,23$. Nesta composição, esta fase muda no aquecimento para a fase γ , em cerca de 170°C [1]. Observe na figura um pequeno pico endotérmico alargado, em cerca de 168°C , representando uma relaxação estrutural. Na fig. 5.4 é mostrada uma ampliação de parte da figura anterior. O maior valor de T_N registrado para a fase ϵ está em cerca de 250 K, para $x = 0,28$. Assim, os pequenos picos exotérmicos observados em $-2,48^\circ\text{C}$, e em torno de 18°C (veja a figura com $x = 0,4$) devem estar associados à aglomerados da fase γ , com $0,2 < x < 0,3$. De fato, em $x = 0,2$, $T_N = 225\text{ K}$ e em $x = 0,3$, $T_N = 340\text{ K}$ [23]. Conforme verificado antes nos resultados de DRX, esta liga não está bem cristalizada e homogeneizada. Os resultados do DSC também confirmam isto.

Para a amostra com $x = 0,6$, o diagrama de DSC na fig. 5.5 mostra em $-32\text{ }^\circ\text{C}$ (241 K) um pequeno pico exotérmico, que deve corresponder à T_N da fase ϵ , com $x > 0,21$. Daí espera-se uma transição endotérmica $\epsilon \rightarrow \gamma$ entre 100 e $300\text{ }^\circ\text{C}$. De fato, pode-se observar na figura 5.6, que mostra uma ampliação de parte da figura anterior, um pequeno pico endotérmico, indicador de uma relaxação estrutural em cerca de 270°C , que deve representar a transição estrutural $\epsilon \rightarrow \gamma$. Como antes, os picos em torno de -8°C e $+20\text{ }^\circ\text{C}$ devem estar associados à T_N de aglomerados da fase γ . Um tratamento térmico posterior

poderia eliminar isto.

Além disso, pode-se observar na figura 5.6 um outro pico endotérmico em cerca de 520 °C (793 K), e um outro pico exotérmico em 620°C. Como não há nenhuma transição esperada para as fases γ e ϵ das ligas binárias $Fe_{1-x}Mn_x$ nestas temperaturas, estas devem à transições do sistema pseudobinário $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$.

Para a amostra com $x = 0,8$, a figura 5.7 mostra a presença de apenas um pico endotérmico em cerca de 15 °C, que deve representar T_N para a fase γ , com $x > 0,25$. Na fig. 5.8 está uma ampliação de parte da fig. anterior. Para uma investigação detalhada destas transições, seria necessário reter as estruturas logo após as transições, com um resfriamento rápido, e analisar os difratogramas de raios-X.

Abaixo de 20 % at. de Mn, não há uma T_N bem definida para a fase γ , e a despolarização magnética ocorre num amplo intervalo de temperaturas abaixo de 200 K. Assim, a estrutura de picos, observada nestas figuras, pode ser devido a uma relaxação estrutural dessas ligas que ocorre no aquecimento, como remoção de defeitos, crescimento dos grãos, etc.... Em 30 % at. Mn, $T_N \cong 430$ K, e aumenta com o aumento da concentração de Mn [25] [31] [24].

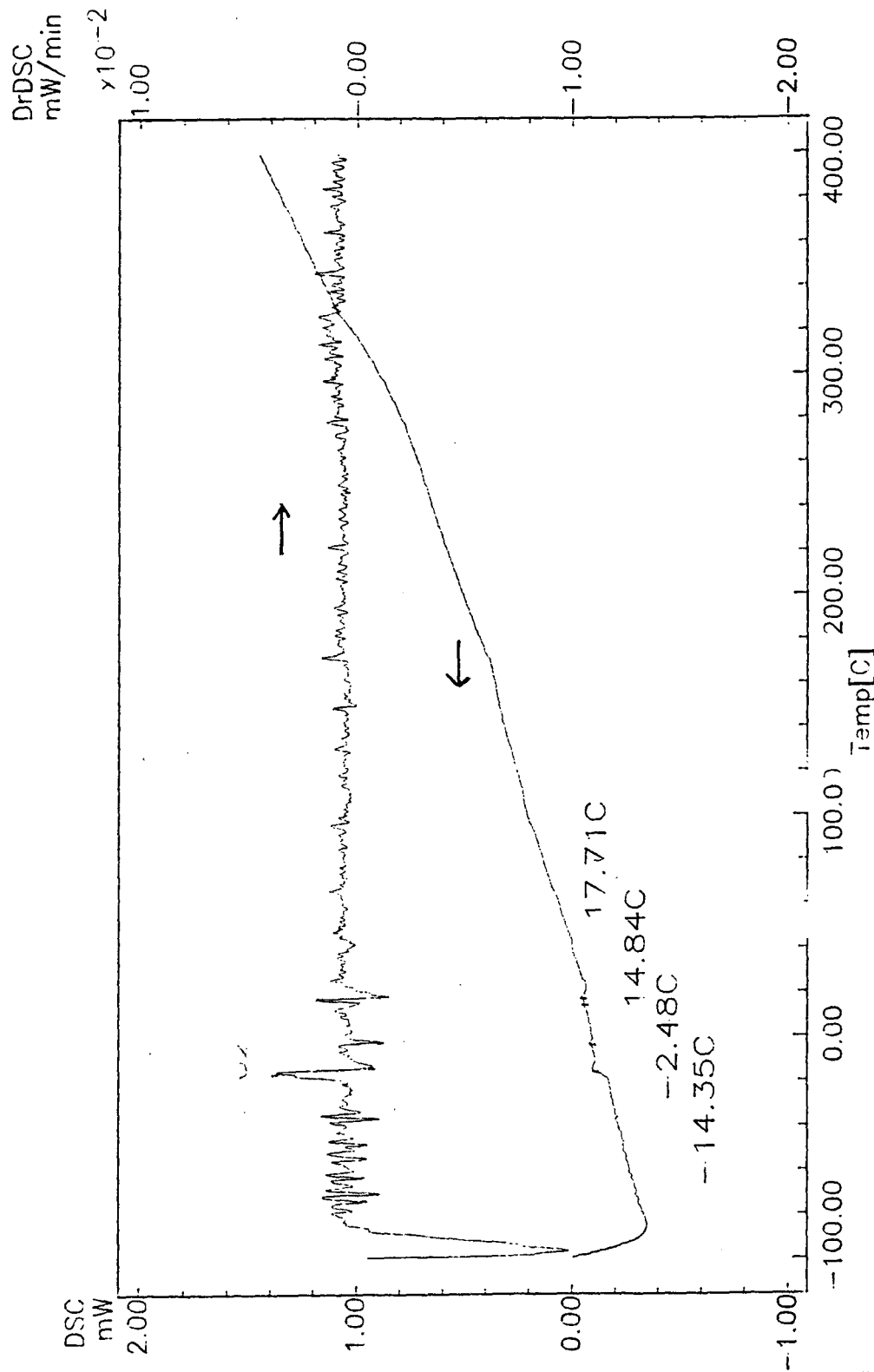


Fig.5.3 Curva de DSC e derivada versus temperatura, para a amostra com $x = 0,4$.

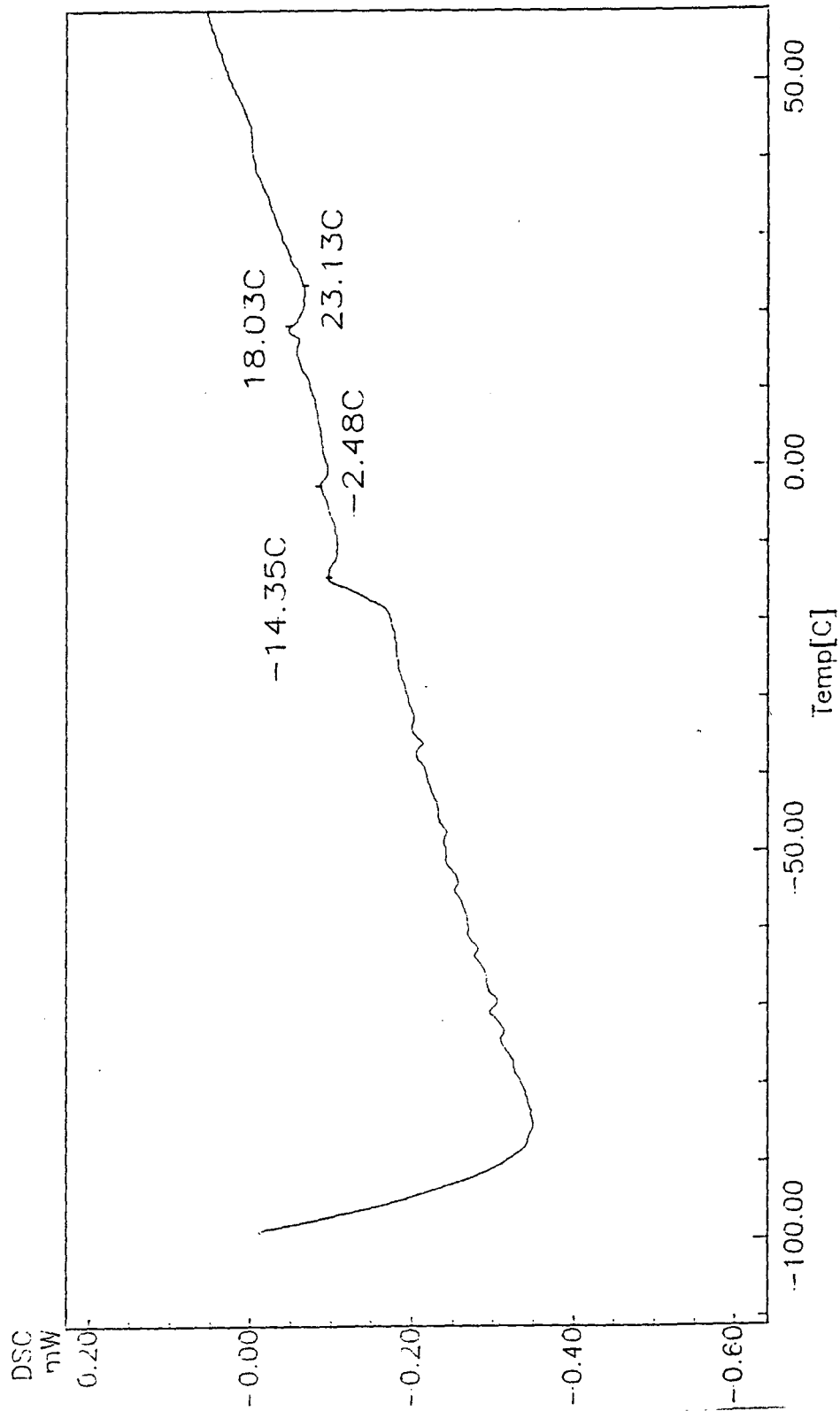


Fig.5.4 Detalhe da curva de DSC versus temperatura, para a amostra com $\phi = 0,4$.

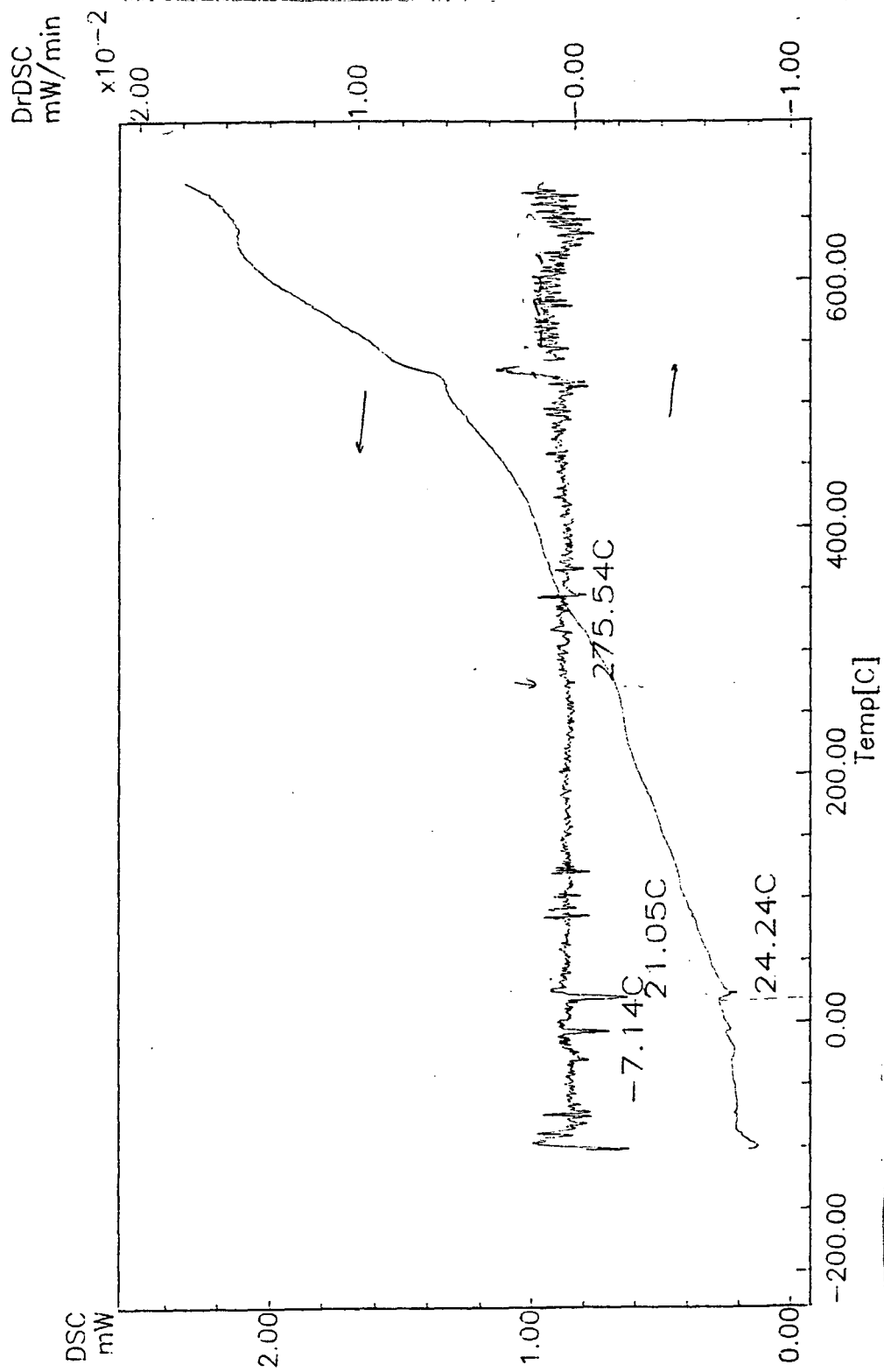


Fig.5.5 Curva de DSC e derivada versus temperatura, para a amostra com $x = 0,6$.

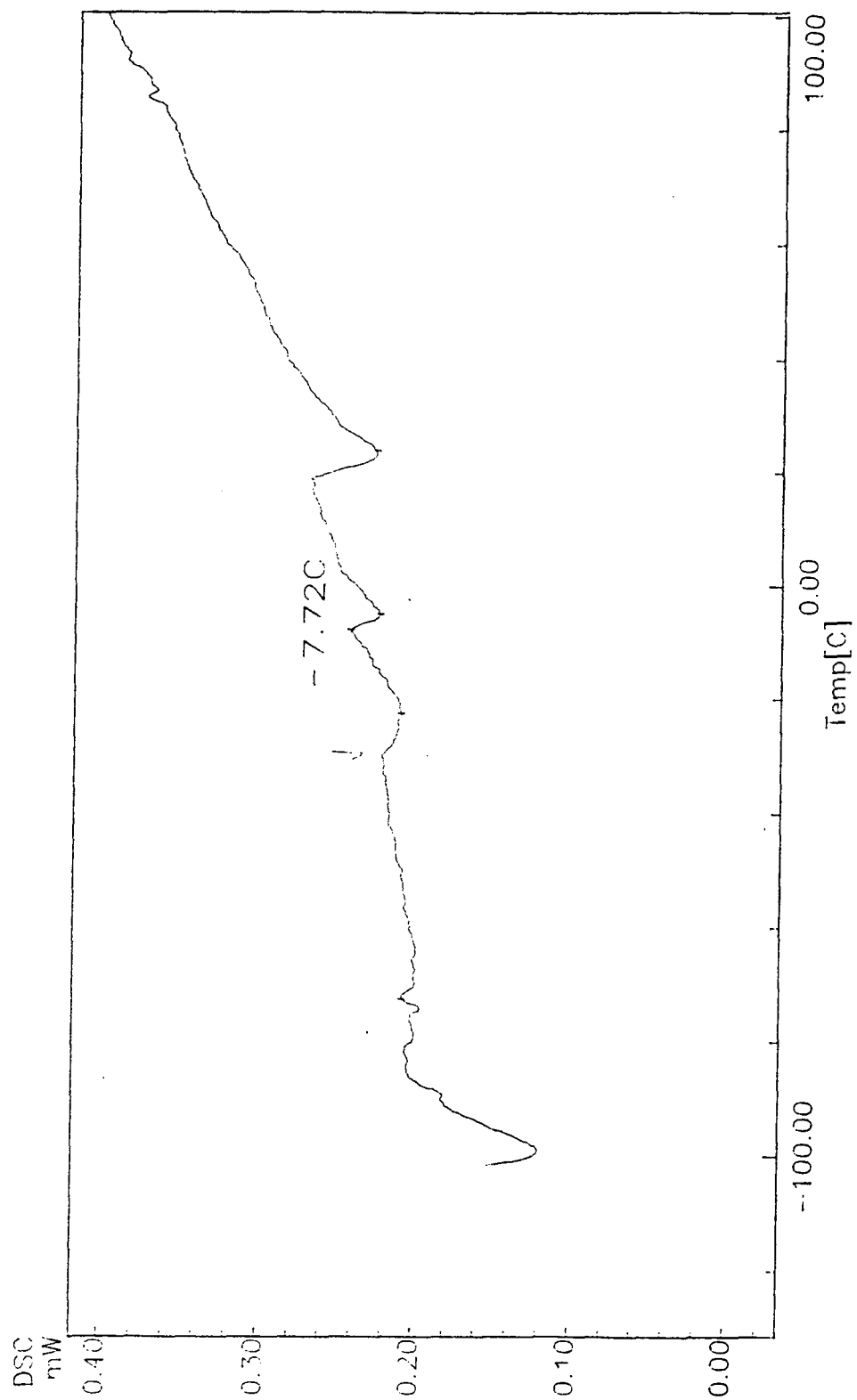


Fig.5.6 Detalhe da curva de DSC versus temperatura, para a amostra com $x = 0,6$.

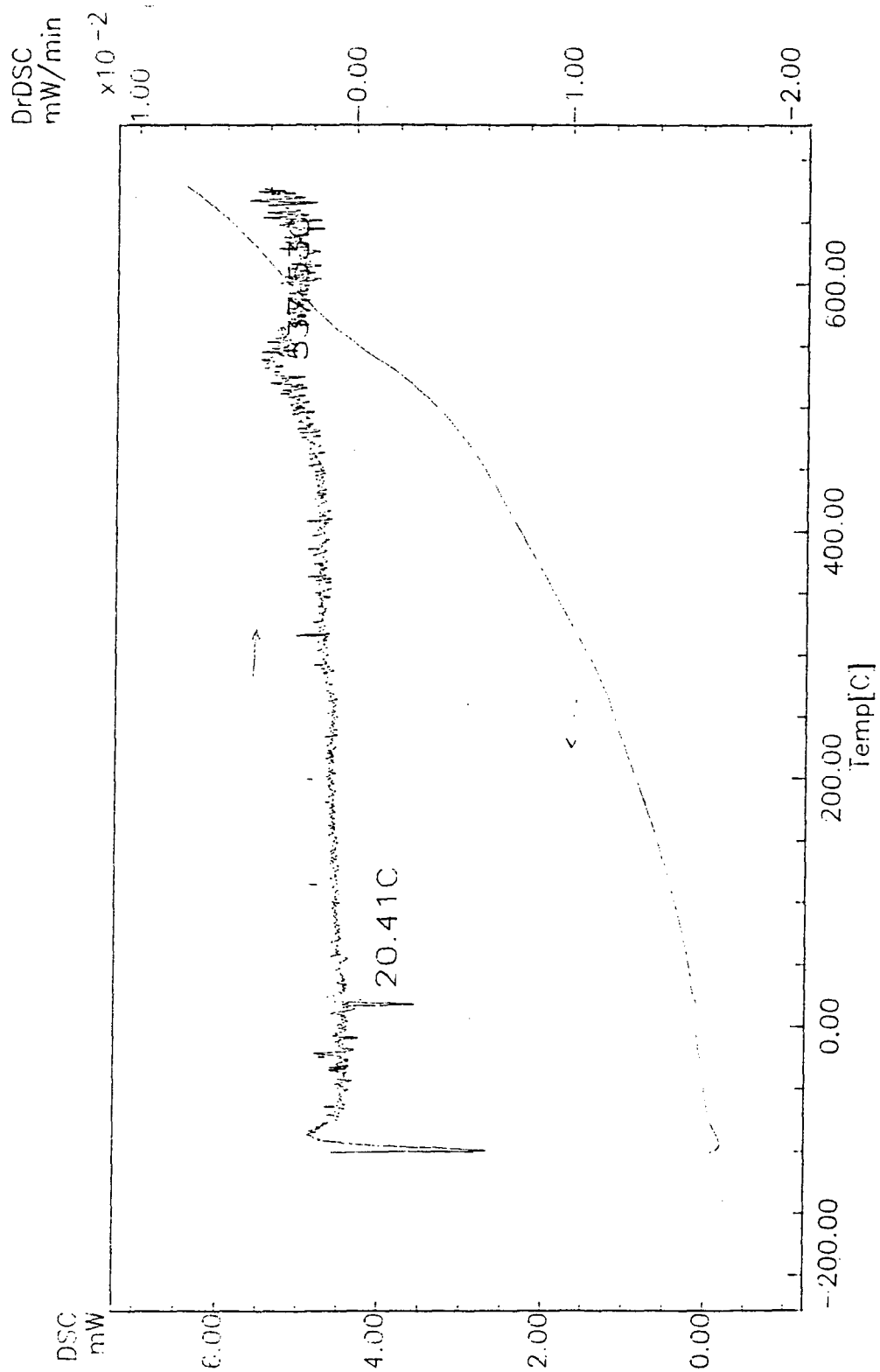


Fig.5.7 Curva de DSC e derivada versus temperatura, para a amostra com $x = 0,8$.

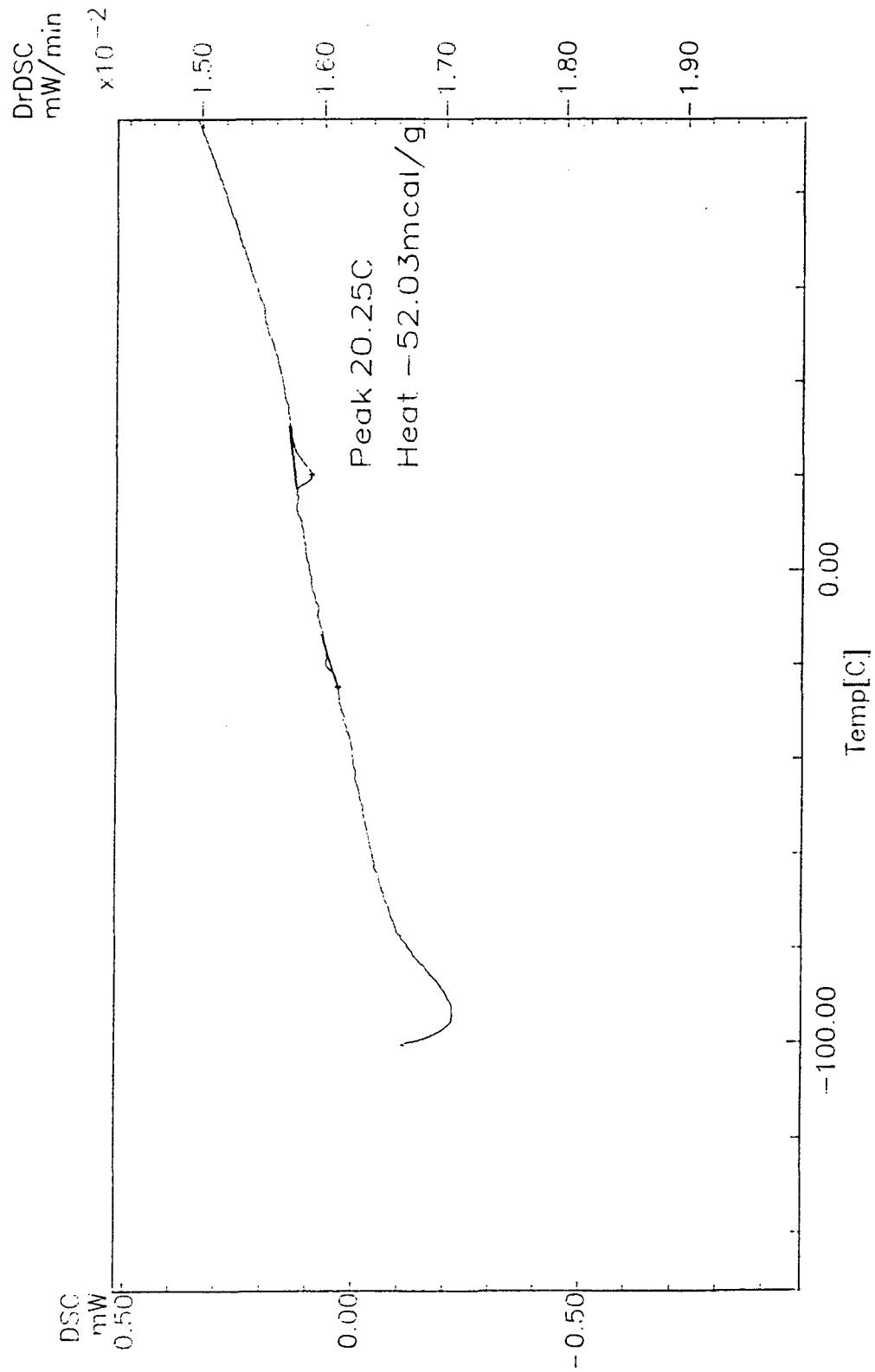


Fig.5.8 Detalhe da curva de DSC versus temperatura, para a amostra com $r = 0,8$.

5.3 MAGNETIZAÇÃO

A fim de determinar qual o comportamento magnético da fase ϵ (hcp) do sistema pseudobinário $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$, realizamos medidas de magnetização em baixa temperatura. Os resultados são mostrados na figura 5.9.

Estudos de suscetibilidade magnética em baixas temperaturas indicaram que não há nenhuma transição para a fase γ em qualquer composição, abaixo de 100 K [24]. Portanto, as transições observadas neste intervalo de temperaturas devem ser todas associadas com a fase ϵ' . Observe na figura, que as curvas de magnetização para as amostras com $x = 0,5$ e $x = 0,6$ são semelhantes, o que pode ser também um indício de que tenham a mesma composição para a fase ϵ pseudobinária. Uma análise melhor das transições pode ser feita, observando os gráficos de $1/\chi$ versus T , mostrados na figura 5.10.

Numa substância antiferromagnética temos um alinhamento antiparalelo de spins. O primeiro tratamento teórico do antiferromagnetismo foi feito por Van Vleck [16], e mais tarde por Néel [17] e Anderson [18]. A suscetibilidade magnética de uma substância é descrita pela lei de Curie-Weiss que pode ser escrita como

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (5.1)$$

onde a constante de Curie $C = N_0 g^2 \mu^2 J(J+1)/3k_B$, e θ é a temperatura de Curie paramagnética. N_0 é o número de átomos magnéticos por unidade de volume, J é o momento angular, μ_B o magneton de Bohr, g o fator de Landé, e k_B a constante de Boltzmann. No gráfico $1/\chi$ versus T , a temperatura $T = \theta$ é obtida pela interseção (extrapolada)

do gráfico com o eixo T. Valores de θ positivos indicam comportamento ferromagnético, enquanto valores negativos significam comportamento antiferromagnético. Isto vale enquanto as chamadas interações "intersites" W_2 (entre sítios de spin oposto) é maior do que as interações "intrasites" W_1 (entre sítios de spins paralelos). Na temperatura de Néel

$$\chi_{max.} = \frac{C}{T_N - \theta} = -\frac{1}{W_2}. \quad (5.2)$$

Daí, em $T = T_N$, $1/\chi_{max.}$ tem o valor mínimo no gráfico de $1/\chi$ versus temperatura. Assim, podemos determinar T_N observando os pontos de mínimo neste gráfico. Abaixo da temperatura de Néel T_N , a magnetização em cada sítio cresce gradualmente com a diminuição da temperatura. Portanto, obtivemos T_N para a amostra com $x = 0,1$ como sendo 58 K, em $x = 0,5$ $T_N = 59$ K e para $x = 0,6$ $T_N = 51$ K. Veja na figura 5.10, que a temperatura de Curie paramagnética (ou assintótica) θ é negativa em $x = 0,1$, indicando um comportamento antiferromagnético. Em ligas Fe_2Nb sabe-se que os átomos Fe ocupam ambos os sítios 2a e 6h [veja figura 3.2], enquanto os átomos Nb ocupam apenas os sítios 2a. Assim, devemos ter átomos de Fe com spins up e down, enquanto átomos de Nb têm apenas com spin-down. Os átomos Fe ($Z = 26$) devem ter momentos magnéticos maiores do que os átomos de Nb ($Z = 41$). A separação entre átomos Fe nos os sítios 6h é menor do que nos sítios 2a, e também entre estes sítios. Assim, espera-se que $W_1 > W_2$, e conseqüentemente, θ negativo, indicando então um alinhamento antiparalelo de spins (antiferromagnético).

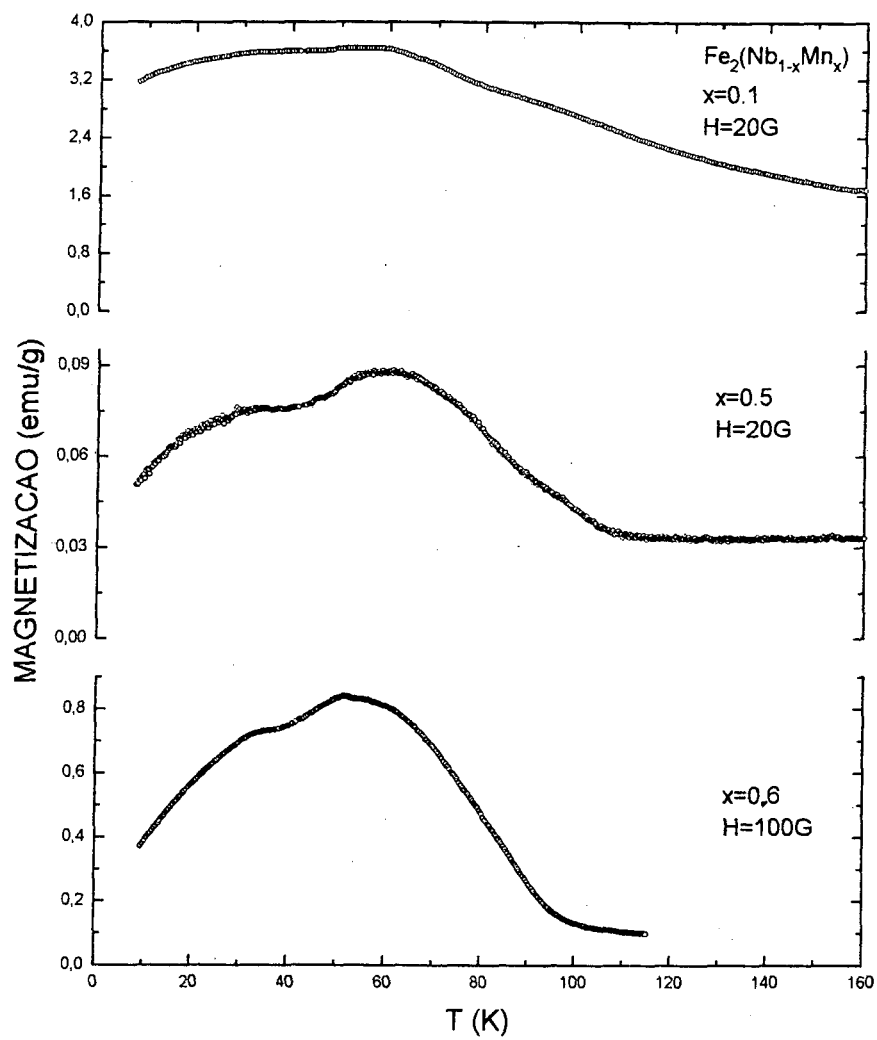


Fig.5.9 Curva de magnetização versus temperatura, para o sistema $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$.

As percentagens de Mn estão indicadas na figura.

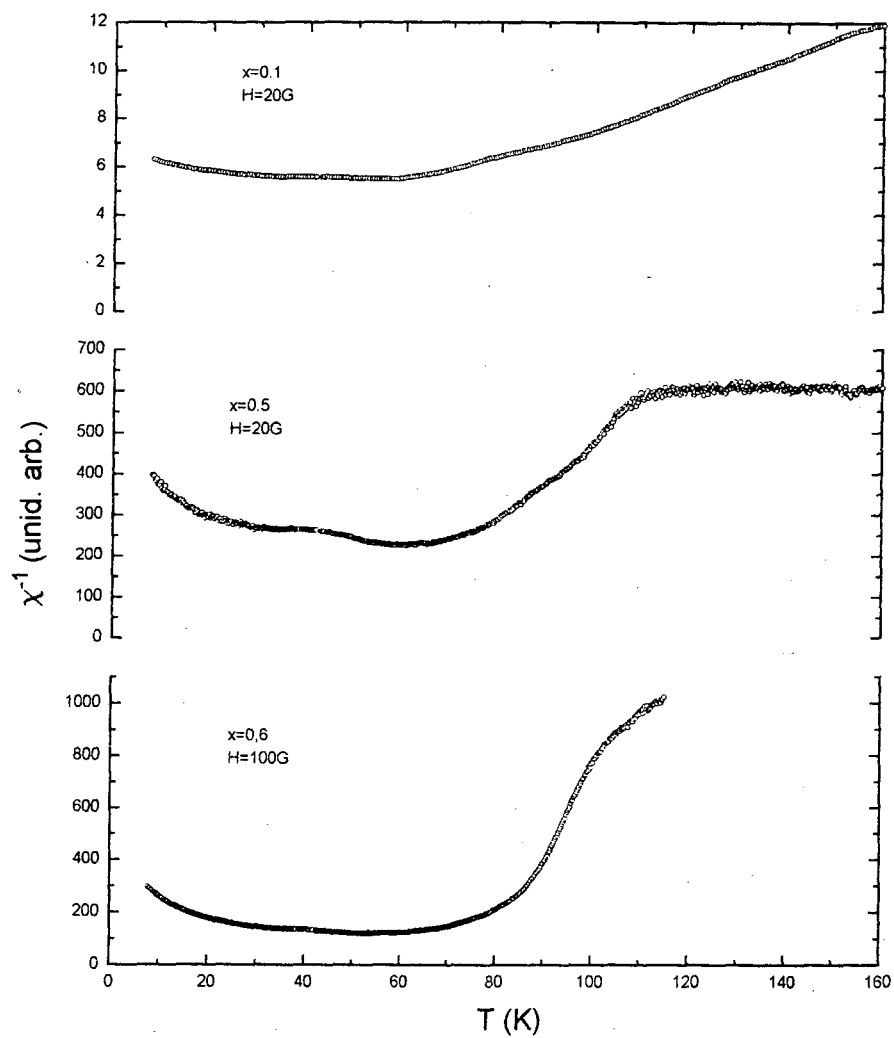


Fig.5.10 Curva de χ^{-1} versus temperatura, para o sistema $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$. As percentagens de Mn estão indicadas na figura.

Observando a figura 5.10, vemos que para $x = 0,5$ e $0,6$ θ parece ser positivo, e torna-se mais evidente a presença de duas depressões (mais claramente em $x = 0,5$). Como não esperamos ordenamento ferromagnético nestas ligas, (a liga Fe_2Nb também é antiferromagnética), o que parece estar ocorrendo é uma variação na intensidade das interações W_2 e W_1 , e mesmo θ positivo ainda indica um comportamento antiferromagnético, mas agora com $W_2 < W_1$. A presença de "dois mínimos", aparente na figura 5.10, pode ser oriunda da diferença na temperatura de ordenamento (ou desordem) dos dois sítios 2a e 6h, agora mais distintos ainda com a introdução dos átomos Mn. Vemos assim, que a adição de manganês nesta matriz causa um aumento significativo da temperatura de Néel.

O aspecto da curva de magnetização, que no início cresce com o aumento da temperatura, pode ser entendido considerando as interações intrasítio e entresítio, W_1 e W_2 , respectivamente (veja o cap. 2). Acontece que a introdução dos átomos Mn na rede altera estas interações, e assim, naquela relação para a variação da suscetibilidade (cap. 2) aparece a diferença entre estas interações, o que pode resultar no comportamento observado nas curvas experimentais.

5.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros Mössbauer foram obtidos na temperatura ambiente, para as amostras com $x = 0,0, 0,1, 0,3, 0,4, 0,6$ e $0,8$. Foi utilizada a geometria de transmissão, sendo o espectrômetro operado no modo de aceleração constante, gerando um sinal triangular para a onda de velocidade. A fonte utilizada é de ^{57}Co em matriz de ródio.

Considerando que a fase ϵ' é paramagnética na temperatura ambiente, os espectros das amostras para $x \leq 0,3$, que apresentam fase única, foram ajustadas com

onde foram utilizados 75 dubletos. Os resultados estão mostrados na figura 5.11. Observe nas distribuições de QS, para $x \leq 0,3$, que o número de picos aumenta com o aumento da concentração de manganês nas amostras, resultante do aumento do número de configurações mais prováveis em torno dos sítios de Fe. O valor médio do desdobramento quadrupolar (\overline{QS}) é mostrado no gráfico da figura 5.12.

Note que \overline{QS} aumenta desde 0,34 para $x = 0,0$ até 0,38 para $x = 0,1$, e permanece constante à partir daí até $x = 0,3$. Vemos assim, que a adição de manganês reduz a simetria local de distribuição de cargas, causando um aumento da interação quadrupolar elétrica, que por sua vez, aumenta o desdobramento do primeiro nível nuclear excitado ($I = 1/2$).

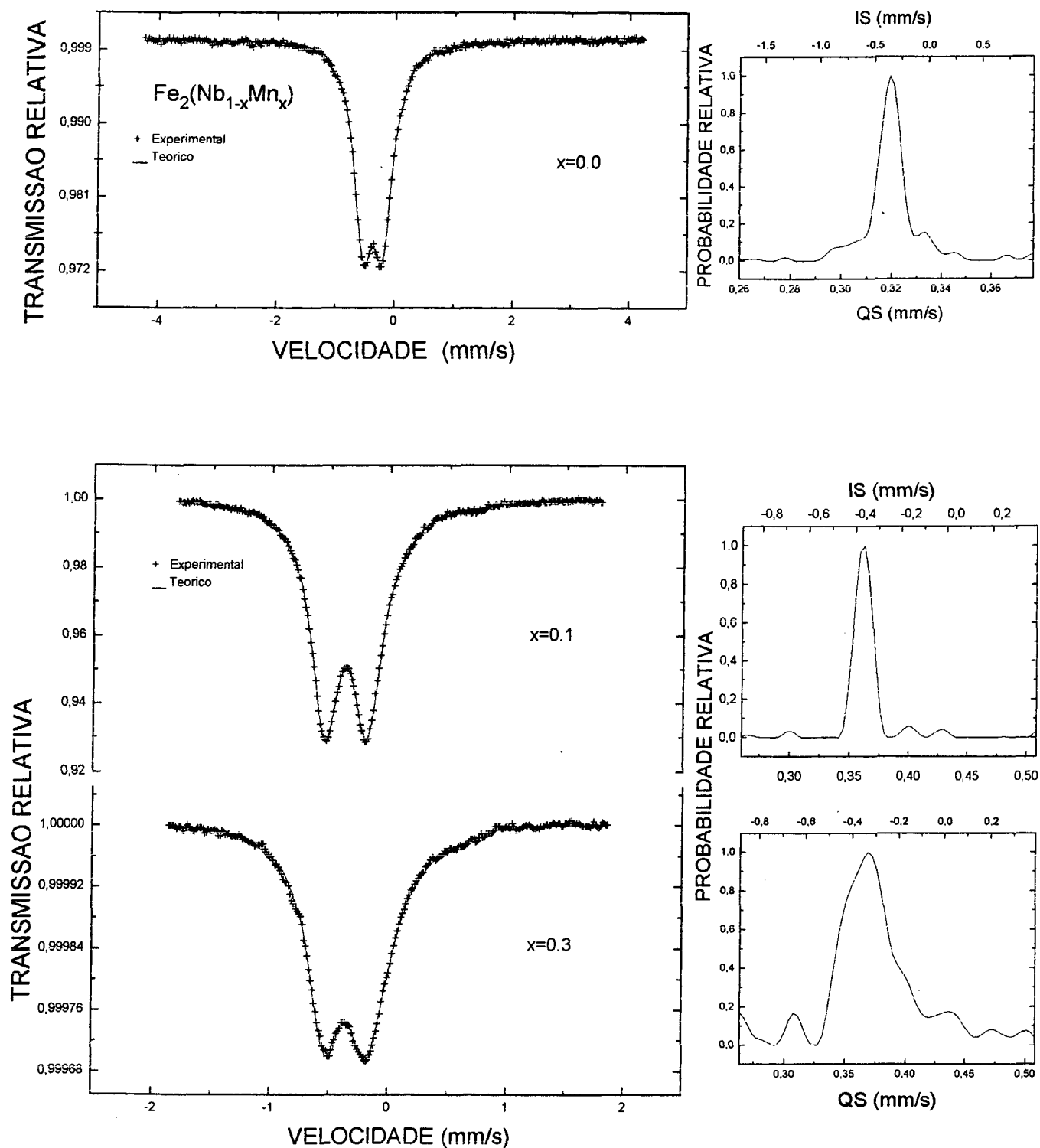


Fig.5.11 Espectros Mössbauer ajustados com distribuição quadrupolar das ligas pseu-

dobinárias $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$, para $x = 0,0, 0,1, 0,3$, onde x é a % at. de Mn.

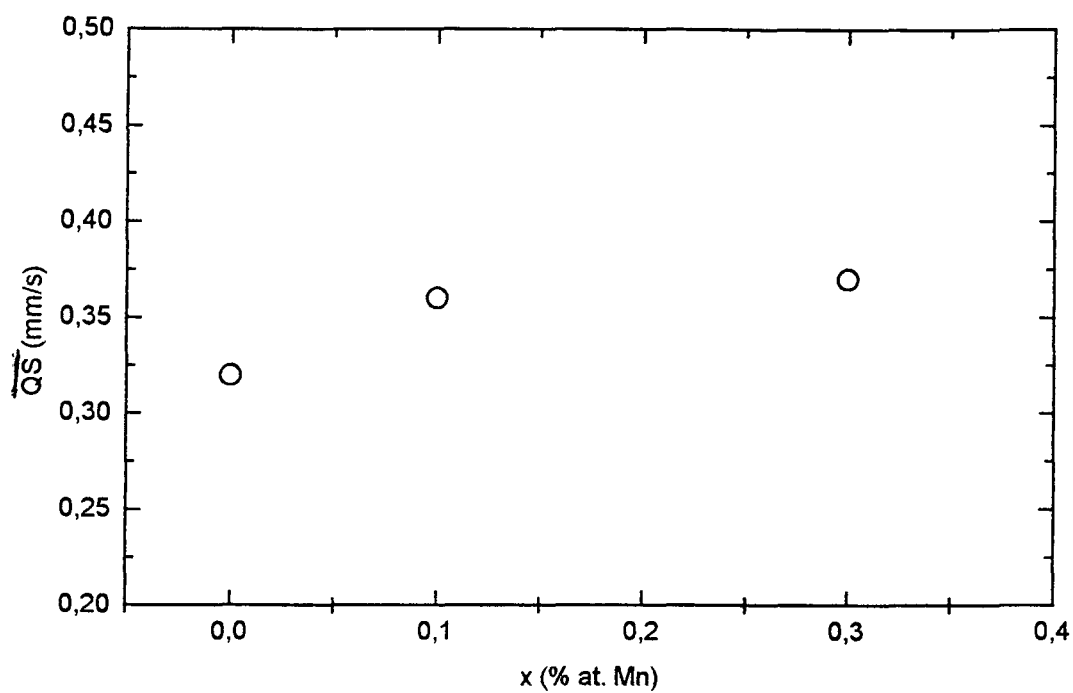


Fig.5.12 Gráfico do desdobramento quadrupolar médio versus concentração de Mn.

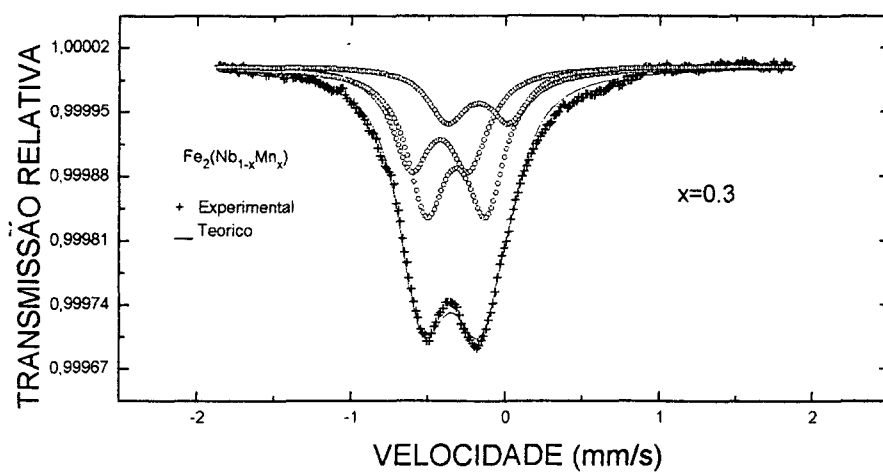


Fig.5.13 Espectro Mössbauer da liga $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$ para $x = 0,3$, ajustada com

três sítios.

Sítios	IS(mm/s)	QS(mm/s)	Γ (mm/s)	Area(%)
1	-0.42	0.37	0,30	35
2	-0.32	0.38	0.30	50
3	-0.17	0.40	0.30	20

Tabela 5-1. Parâmetros Mössbauer dos dubletos usados no ajuste do espectro da amostra com $x = 0,3$. 1, 2 e 3 são os três sítios(dubletos) mais prováveis que aparecem na distribuição de campo da amostra com $x=0,3$. IS é o deslocamento isimérico, QS é o desdobramento quadrupolar, Γ é a largura de linha e A é a percentual de área.

x	\overline{QS} (mm/s)	A(%)	Fases
0.0	0.34	100	ϵ
0.1	0.36	100	ϵ
0.3	0.38	100	ϵ

Tabela 5-2. Resultados do ajuste dos espectros de EM. x é a % at. de Mn, \overline{QS} é o desdobramento quadrupolar médio, e A é a percentual de área .

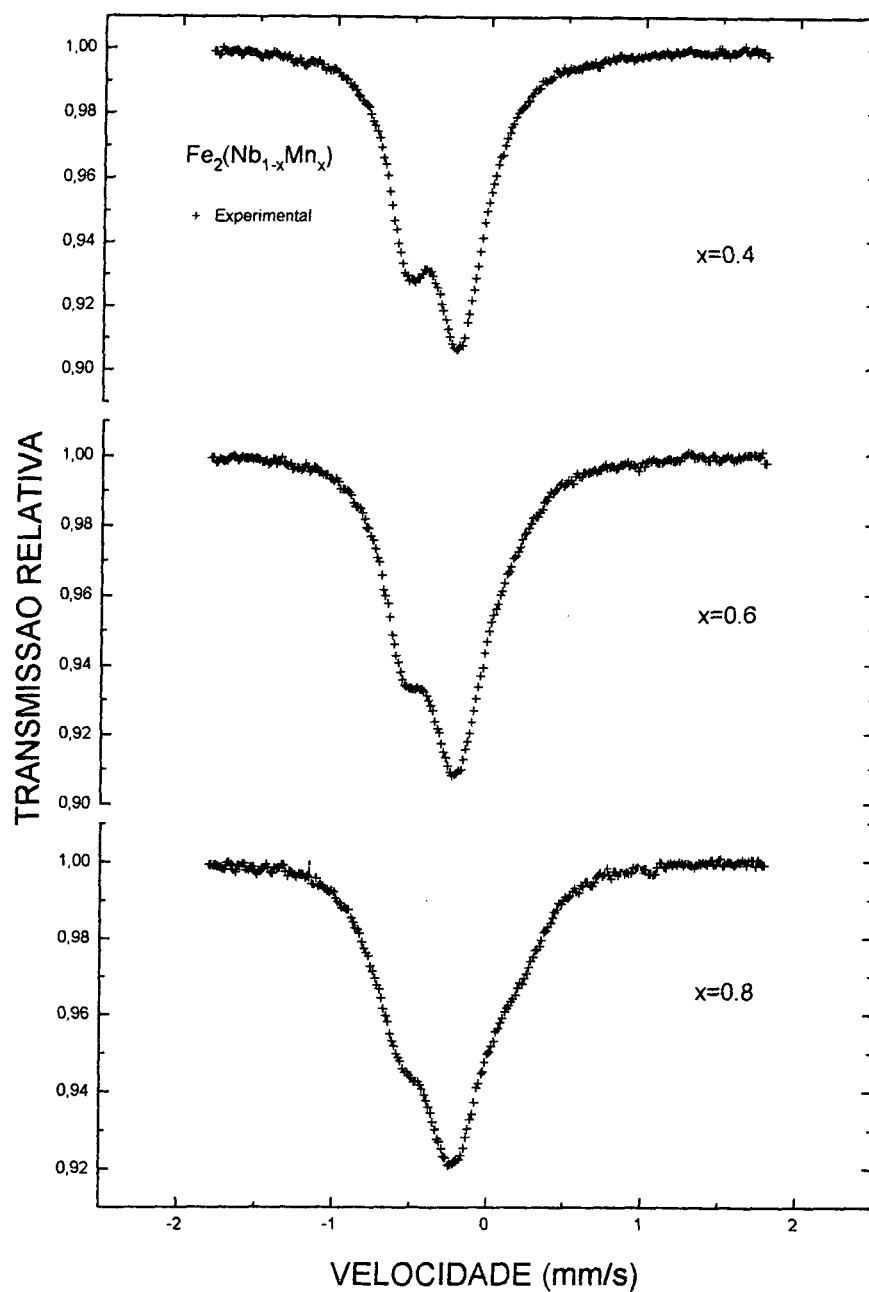


Fig.5.14 Espectros Mössbauer das amostras com $x = 0,4, 0,6$ e $0,8$.

x	HF(T)	Γ (mm/s)	Area(%)	Fases
0.4	0.91	0.20	27	ϵ, γ
0.6	1.53	0.20	52	ϵ, γ
0.8	1.85	0.20	72	ϵ, γ

Tabela 5-1. Parâmetros Mössbauer e fases presentes, em função da concentração de Mn. x é a % at. de Mn. HF é o campo hiperfino médio. Γ é a largura de linha. A é o percentual de área que aparece na distribuição.

Considerando a presença das duas fases ϵ e γ , coexistindo nas amostras com $x > 0,3$, não foram ajustados os espectros destas amostras, haja visto que isto resultaria num artefato, e seria difícil separar as contribuições individuais de cada fase. A fim de verificar a validade desses resultados, foi feita uma simulação de espectros Mössbauer, utilizando os parâmetros das duas fases hcp, binária e pseudo-binária (para $x > 0.3$), respectivamente. Variando a proporção entre as duas fases, foram criados 6 espectros, variando a razão entre as áreas. O resultado pode ser visto na fig. 5.15.

Conforme pode ser visto na figura, nenhum destes espectros tem qualquer semelhança com aqueles obtidos em nossos experimentos, o que corrobora nossa hipótese

inicial da existência de apenas uma fase nas amostras com $x < 0.3$. A espectroscopia Mössbauer confirma isto.

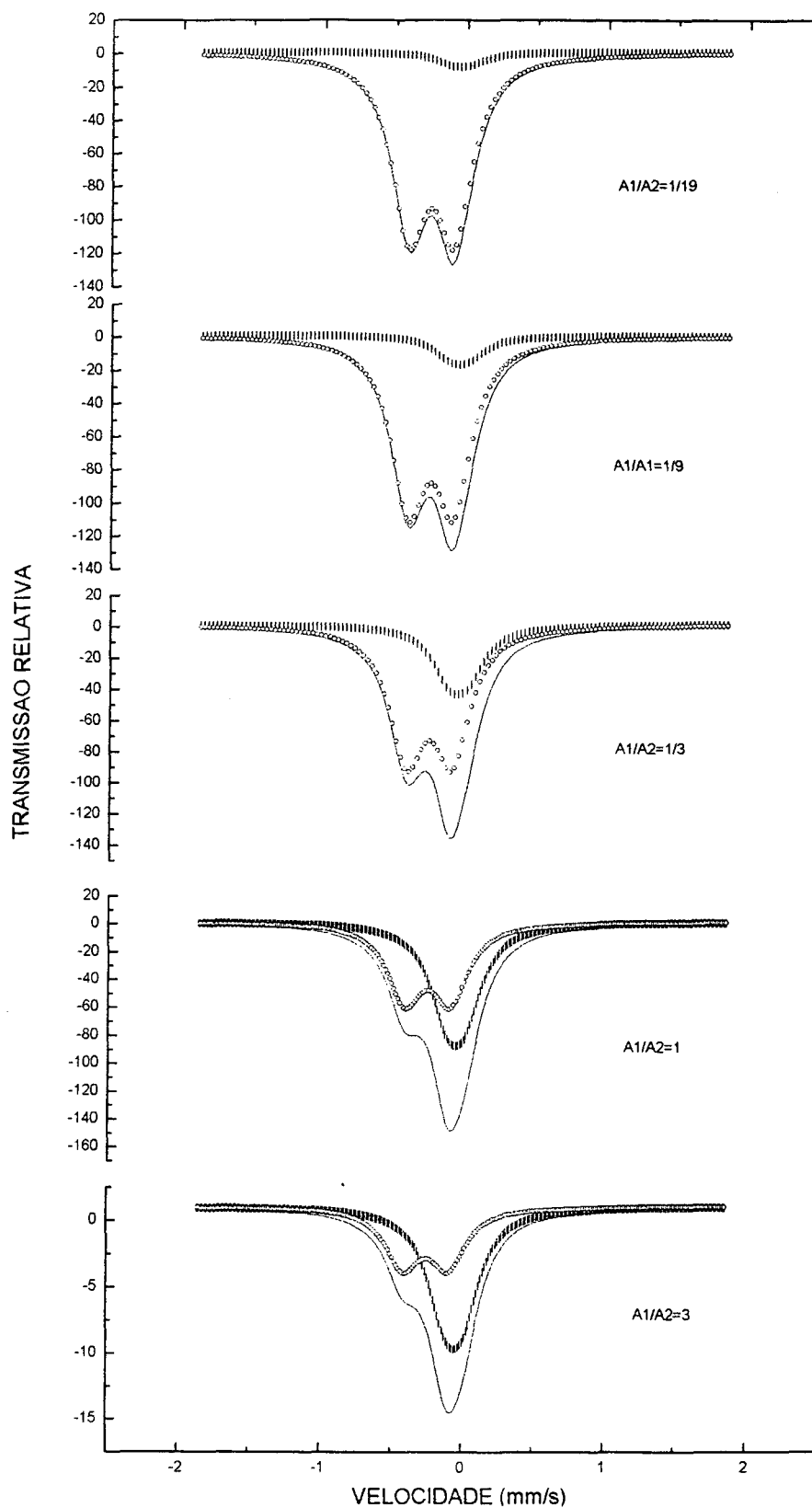


Fig.5.14 Simulação dos espectros Mössbauer onde A1 é a fase ϵ e A2 é a fase ϵ' .

Assim, consideramos que $x = 0,3$ representa o limite de solubilidade do manganês nestas ligas. Verificamos que há três picos mais intensos na distribuição de QS,

para a amostra com $x = 0,3$, e daí, extraímos três valores mais prováveis de QS e IS, correspondendo as três configurações mais prováveis, usando como intensidade relativa a razão das probabilidades de cada um. Daí, ajustamos novamente o espectro da amostra com $x = 0,3$ com três dubletos. Os parâmetros do ajuste estão na tabela 5.1. Verificamos o desdobramento quadrupolar médio varia desde zero para $x = 0$ até cerca de 0.38 para $x = 0.3$, onde os átomos de Mn parecem estar ocupando ambos os sítios 2a e 6h, haja visto que há um número de configurações crescente com o aumento da concentração de manganês nestas ligas. O limite de solubilidade do manganês no sistema $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$ é estimado como sendo cerca de $x < 0,4$.

É oportuno acrescentar que seria interessante realizar medidas com a espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas, numa descrição mais minuciosa do comportamento magnético dessas ligas. E ainda, uma análise importante poderia ser feita à partir dos diagramas de Arrot, fazendo um gráfico da magnetização versus campo aplicado, fixando várias temperaturas. Isto seria adequado para determinar o momento magnético médio das ligas em estudo, assim como para obter com precisão as temperaturas críticas em cada composição. Outro ponto que merece ser investigado, é o efeito de um tratamento térmico nessas ligas. Embora a análise com a DRX tenha indicado que as ligas estão bem cristalizadas, não deve ser descartada a utilidade de um tratamento térmico ulterior nas amostras pulverizadas. Entretanto, isto fica indicado como uma etapa posterior da pesquisa.

CAPÍTULO 6

Conclusão

Neste capítulo apresentamos um resumo de todas as conclusões oriundas desta pesquisa, para os dois sistemas de ligas investigados.

Resultados experimentais para as ligas binárias desordenadas

$Fe_{1-x}Mn_x$

Foram estudadas amostras destas ligas no intervalo $0.15 < x < 0.30$. Para $x = 0.17$ foram identificadas três fases, com estruturas bcc, fcc e hcp. Nas amostras com $x > 0.2$ foram identificadas apenas duas fases, uma com estrutura hcp e outra com estrutura fcc, conhecidas como fase ϵ e fase γ , respectivamente.

Os parâmetros de rede destas duas fases são independentes da concentração de manganês.

Extrapolando os resultados para $x = 0$, obtemos $a = 2.5 \text{ \AA}$ e $c = 4.13 \text{ \AA}$ para o ferro hcp puro, o que está em boa concordância com os resultados experimentais

conhecidos na literatura.

Os resultados da análise térmica DSC nestas ligas mostram que a temperatura de Néel é praticamente constante nesta fase, nesta região de composição, o que concorda com a literatura.

A estimativa de T_N para o ferro hcp puro é cerca de 230 K, o mesmo valor encontrado na literatura.

A temperatura de transição de fase cristalográfica $\epsilon \rightarrow \gamma$ diminui com o aumento da concentração de manganês.

No intervalo de composição estudado com efeito Mössbauer, ou seja, para $0.2 \leq x \leq 0.3$, o desdobramento quadrupolar é praticamente constante, em cerca de 0,26 mm/s.

Resultados experimentais para o sistema pseudobinário $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$

É possível produzir uma solução sólida com o sistema pseudobinário $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$, com $x < 0.3$. Este é um novo material, ainda não conhecido na literatura.

Identificamos uma fase única, com estrutura hcp (fase ϵ') nas amostras com $0 \leq x \leq 0,3$.

As ligas mais ricas em manganês apresentam maior resistência mecânica.

O parâmetro a da fase ϵ' é constante, com uma pequena contração do parâmetro c , para $x \leq 0.3$.

A temperatura de transição de fase muda de cerca de 10 K, para o composto $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)(x = 0)$, para cerca de 58 K, em $x = 0.1$.

Segundo os estudos com o efeito Mössbauer, as distribuições de QS para $x \leq 0,3$, mostram que, o número de configurações de sítios de ferro aumenta, com o aumento da concentração de manganês.

O valor médio do desdobramento quadrupolar (\overline{QS}) aumenta desde 0,34 para $x = 0,0$ até 0,38 para $x = 0,3$.

A adição de manganês na matriz do $Fe_2(Nb_{1-x}Mn_x)$, reduz a simetria local de distribuição de cargas, causando um aumento da interação quadrupolar elétrica, que por sua vez, aumenta o desdobramento do primeiro nível nuclear excitado de spin $I = 3/2$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Max Hansen and Kurt Andenko. *Constitution of Binary Alloys*, volume 1. McGraw-Hill, second edition, January 1985.
- [2] U. Gonser e H. G. Wagner. *Hyp. Int.*, 769:24–26, 1985.
- [3] S. Minshall D. Bancroft, E. L. Peterson. *J. Phys. Appl.*, 27(291), mar 1956.
- [4] W. A. Basset and E. Huang. *Science*, 238(291), 1987.
- [5] D. N. Pipkorn, C. K. Edge, P. Debrunner, G. de Pasquari, H. G. Drickermer, and H. Frauenfelder. *Phys. Rev.*, 135, 1964.
- [6] Hideo Ohno and Mamoru Mekata. *J. Phys. Soc. Japan*, 31(1), 1971.
- [7] Yoshihiro Yamada and Akihiko Sakata. *J. Phys. Soc. Japan*, 57(1), jan 1988.
- [8] M. Shiga and Y. Nakamura. *J. Phys. Soc. Japan*, 56(11):4040, 1987.
- [9] R. Zeller e P. H. Dederichs S. Ellialtioglu. *J. Phys. F.*, 17(409), 1987.
- [10] Philipp Gütlich, Rainer Link, and Alfred Traütwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer - Verlag , Berlin Heidelberg New York, second edition, 1978.

- [11] Dominic P. E. Dickson. *Mössbauer Spectroscopy*. Cambridge University Press, first edition, 1986.
- [12] Terence Charles Gibb. *Principles of Mössbauer Spectroscopy*. London, New York, Chapman and Hall, second edition, 1976.
- [13] S. Lippard and John Willey e Sons. *Prog. in Inorg. Chem.*, volume 29. a, 1982.
- [14] R.C. Mackenzie. *Diferencial Thermal Analisis*. Academic Press, second edition, 1970.
- [15] C. Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido*, volume 1. Guanabara dois S. A., R. J., 1978.
- [16] J. H. Van Vleck. *J. Chem. and Phys.*, 85(9), 1941.
- [17] L. Néel. *Ann. Physique*, 137(3), jan 1948.
- [18] P. W. Anderson. *Physical Review*, 79(705), 1950.
- [19] C. Paduani and F. França. Electronic Structure of hcp iron. *J. Mag. Mag. Mat.*, 145(1456):147–151, 1995.
- [20] Y. Ishikawa and Y. Endoh. *J. Phys. Soc. Japan*, 23, 1967.
- [21] H. Umebayashi and Y. Ishikawa. *J. Phys. Soc. Japan*, 39(21):1281, 1966.
- [22] K. P. Gupta, C. H. Cheug, and P. A. Beck. *J. Phys. Chem. Solids*, 25(25):173, 1964.
- [23] C. Paduani, E. Galv ao da Silva, and G. A. Perez-Alcazar. *Hyp. Int.*, 73:233–245, 1992.
- [24] Y. Endoh and Y. Ishikawa. *J. Phys. Soc. Japan*, 23, 1971.

- [25] C. Paduani and E. G. da Silva. *J. Mag. Mag. Mat.*, 134:161–166, 1994.
- [26] A. W. Smith, J. A. Rogers, and R. D. Rawlings. *Phys. Stat. Solid*, 36, 1973.
- [27] A. Raman. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 31, 1967.
- [28] A. W. Smith and R. D. Rawlings. *Phys. Stat. Solid*, 31(22), 1974.
- [29] Kazuo Kanematsu. *J. Phys. Soc. Japan*, 27(14), 1969.
- [30] H. Yamamoto S. G. Kang, H. Onodera and H. Watanabe. *J. Phys. Soc. Japan*, 36(971), 1974.
- [31] Takasu Hashimoto and Yoshikazu Ishikawa. *J. Phys. Soc. Japan*, 8(8), 1967.