

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-FUSP



305M810T1637



ANÁLISE DAS POPULAÇÕES DOS SÍTIOS DAS LIGAS DE  $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$   
POR ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

LUIZ CARLOS CAMARGO MIRANDA NAGAMINE

Dissertação de Mestrado  
apresentada ao Instituto  
de Física da Universidade  
de São Paulo.

1990

Defesa: 16/03/90

537.5352

N 47a.

M  
L+S

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Nagamine, Luiz Carlos Camargo Miranda  
Análise de populações dos sítios em ligas  
 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_1$ , por espectroscopia Mössbauer.  
São Paulo, 1990.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de  
São Paulo. Instituto de Física. Depto. de  
Física dos Materiais e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado  
Sólido.

Orientador: Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg

Unitermos: 1. Espectroscopia Mössbauer;  
2. Imãs permanentes; 3. Ligas magnéticas de  
 $\text{Sm}_2\text{Co}_1$ ,

USP/IF/SBI - 01/90

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que colaboraram na realização deste trabalho e em especial:

Ao Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg pela sua orientação dedicada e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Alden E. Ray pelas amostras fornecidas e discussões dos resultados.

A Prof. Dr. Carmen C. M. Partiti pela ajuda inicial e discussões.

Ao Prof. Dr. Frank P. Missel pela bibliografia cedida.

Ao Prof. Dr. Ney F. Oliveira Jr. pela permissão do uso da impressora e do ploter.

A Valquíria Villas-Boas pelas discussões na parte de raio X.

Ao Eronides Almeida pelo apoio técnico no laboratório.

Ao Douglas A. P. Bulla pelas medidas de raio X.

Ao pessoal da sala 109 pela amizade e companheirismo.

Ao pessoal da oficina mecânica.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Aos meus pais pelo apoio e incentivo.

## ÍNDICE

RESUMO . . . . .	i
ABSTRACT . . . . .	ii
I. INTRODUÇÃO	
I.1 - Estrutura cristalina dos compostos $R_2T_{17}$ (R= terra rara) T= metal de transição) . . . . .	1
I.2 - Magnetismo nas Ligas R-T . . . . .	5
I.3 - Parâmetros para imãs permanentes . . . . .	6
I.4 - Imãs baseados em $Sm_2Co_{17}$ . . . . .	8
I.5 - Ligas de $Sm(Fe,Co,Gu,Zr)_z$ . . . . .	8
II. EFEITO MOSSBAUER	
II.1 - Deslocamento Isomérico . . . . .	12
II.2 - Intereração Quadrupolar Elétrica . . . . .	14
II.3 - Intereração Dipolar Magnética . . . . .	16
II.4 - Intereração de dipolo Magnético e quadrupolo elétrico . . . . .	19
II.5 - Espectros Mössbauer dos compostos $R_2T_{17}$ . . . . .	20
II.6 - Objetivos . . . . .	23
III. MATERIAIS E MÉTODOS	
III.1 - Análise das Amostras . . . . .	24
III.2 - Espectroscopia Mössbauer . . . . .	32
III.3 - Tratamento dos dados . . . . .	34

#### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - Espectros Mössbauer da série de amostras $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$	36
IV.2 - Espectros Mössbauer da série de Amostras $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9-v}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$	46
IV.3 - Variação do campo hiperfino com a concentração	52
IV.4 - Análise da população dos sítios em função da concentração de Fe	54
IV.5 - Conclusão	62

## RESUMO

Realizamos medidas Mössbauer à temperatura ambiente das ligações de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ , com  $x = 0.1$  a  $0.6$ , e das ligações  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.90-v}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$ , com  $v$  variando de  $0.23$  a  $0.27$ .

Estas amostras foram caracterizadas por difração de raio X. Elas apresentaram a estrutura romboédrica do tipo  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  ( $\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$ ) com os átomos de Fe ocupando quatro sitios cristalográficos distintos.

Todos os espectros obtidos apresentaram desdobramento magnético e um nível de complexidade alto, resultado da sobreposição de quatro sitios distintos de átomos de Fe.

Os espectros foram ajustados e através desse ajuste determinamos os parâmetros hiperfinos associados a cada sitio e suas respectivas populações.

Os resultados obtidos das populações dos sitios nas séries de compostos  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  revelaram a forte preferência dos átomos de Fe de ocupar os sitios "halteres" (2c).

No modelo proposto por Ray, a função do Zr é o de deslocar pares de Fe dos sitios "halteres", substituindo-os por pares Zr-vacância.

Através dos resultados obtidos pudemos também comprovar esta hipótese através da análise das populações dos sitios das duas séries de amostras.

## ABSTRACT

Mössbauer measurements were carried out at room temperature for  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  alloys with  $x=0.1$  to 0.6 and  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.9-v}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{17.35}$ , with  $v=0.23$  to 0.27.

All samples were characterized by X-Ray diffraction. They showed rhombohedral structure of  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  type ( $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ), where Fe atoms occupy four crystallographic sites.

All spectra showed magnetic splitting and a high complexity resulting from the superposition of four Fe sites. Hyperfine parameters and site populations were obtained by least-squares fitting of the spectra.

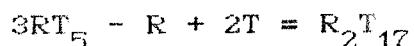
For  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  alloys, Fe atoms show a strong preference for 2c ("dumbbell") sites. In the Zr-containing alloys, on the other hand, this tendency is significantly reduced, confirming A. E. Ray's hypothesis on the role of Zr in the improvement of the magnetic properties of these alloys through metallurgical treatments.

## -CAPÍTULO I-

### INTRODUÇÃO

I.1 - ESTRUTURA CRYSTALINA DOS COMPOSTOS  $R_2T_{17}$  (R=TERRA RARA, T=Fe,Co,Ni)

A estrutura cristalina dos compostos  $R_2T_{17}$  (R=Terra rara, T=Fe,Co,Ni) pode ser derivada da estrutura  $\text{CaCu}_5$  pela substituição ordenada de um terço de átomos R por pares de átomos T formando "halteres", de acordo com a equação:



A célula unitária do tipo  $\text{CaCu}_5$  é mostrada na fig. I.1

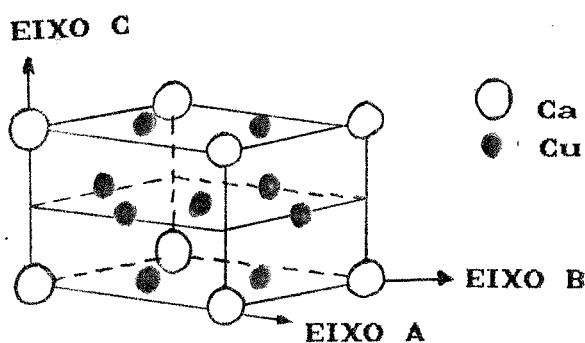
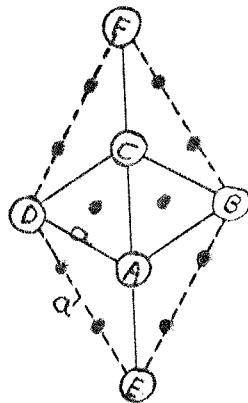


Fig I.1 - Célula unitária da estrutura  $\text{CaCu}_5$

Podemos observar alternância de camadas, sendo que na inferior aparecem átomos R e T e na camada seguinte somente átomos T.

Uma visão mais ampla da distribuição dos átomos, no plano ABCD, é dada pelo esquema abaixo:



**Fig. I.2 -** Posições dos átomos no plano perpendicular ao eixo c contendo átomos R e T; a é a constante da rede da estrutura  $RT_5$  e  $a'$  é a constante da rede da estrutura  $R_2T_{17}$ .

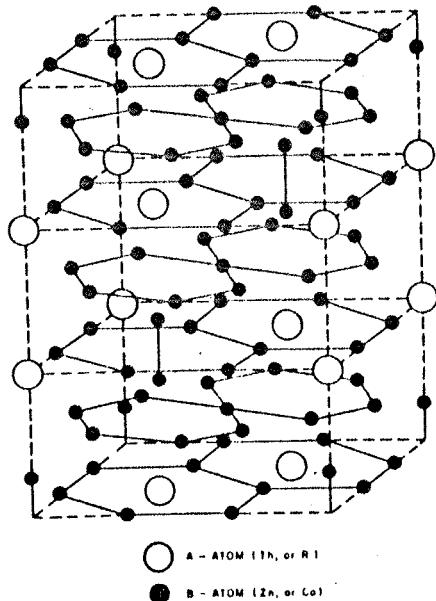
As arestas formadas por R e por T são tais que  $a' = \sqrt{3}a$ .

Se nesse plano a substituição mencionada ocorre no sítio A ocorrerá na próxima camada no sítio C (contendo átomos R). Em seguida, na próxima camada que contém átomos R, ela pode ocorrer no sítio A produzindo uma estrutura hexagonal, ou no sítio F, produzindo uma estrutura romboédrica. Estes dois tipos de estruturas contêm quatro sitios cristalográficos distintos para os átomos T e são mostrados nas figuras I.3 e I.4 e o esquema na fig. I.5.

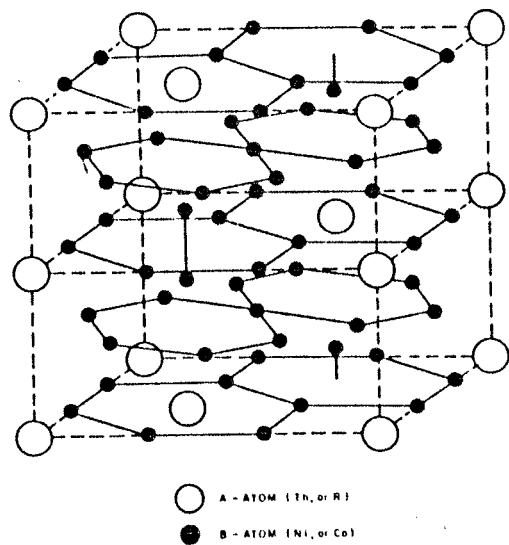
De acordo com a notação de Wyckoff, estes sitios são indicados por f,g,j,k (estrutura hexagonal) e c,d,f,h (estrutura romboédrica).

A razão de ocupação dos diferentes sitios é dada por:

$$f(c):g(d):j(f),k(h)=2:3:6:6$$



**Fig I.3** - Estrutura Romboédrica do tipo  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . Pares de átomos T alinhham-se paralelos ao eixo c, ocupando 1/3 das posições R e o arranjo se repete a cada três camadas.



**Fig I.4** - Estrutura hexagonal do tipo  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ . Pares de átomos T alinhham-se paralelos ao eixo c, ocupando 1/3 das posições R e o arranjo se repete a cada duas camadas.

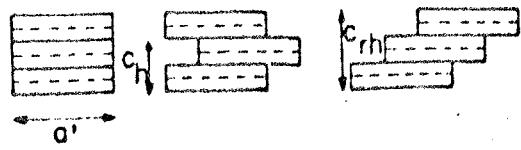
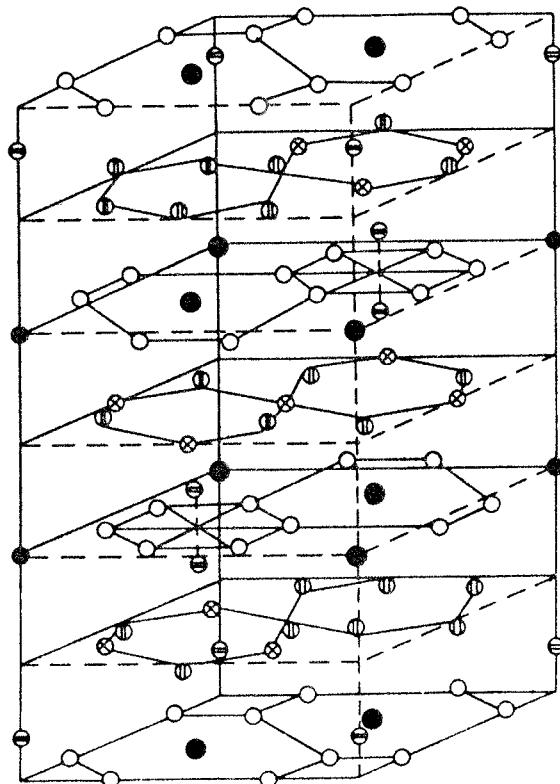


Fig I.5 - Esquema dos arranjos das estruturas  $R_2T_{17}$ , romboédrica e hexagonal.

Os sítios para a estrutura romboédrica são mostrados na fig. I.6.



● TERRA RARA      ○ TM (f)    ◉ TM (d)    ♦ TM (h)    ● TM (c)

Fig I.6 - Célula romboédrica da estrutura  $Th_2Zn_{17}(R\bar{3}m)$

## 1.2 - MAGNETISMO NAS LIGAS R-T (T=METAL DE TRANSIÇÃO R=TERRA RARA)

Os elétrons desemparelhados nas camadas 4f e 3d são os responsáveis pelo magnetismo observado nas ligas R-T.

Para os elétrons 4f nos átomos R, o momento magnético é composto da parte orbital e de spin. Nos metais de transição, a contribuição do momento angular orbital é pequena e portanto a contribuição do momento magnético é essencialmente do spin dos elétrons desemparelhados 3d.

As interações de troca responsáveis pelo ordenamento magnético são:  $J_{3d-3d}$ ,  $J_{3d-4f}$ ,  $J_{4f-4f}$ , onde:

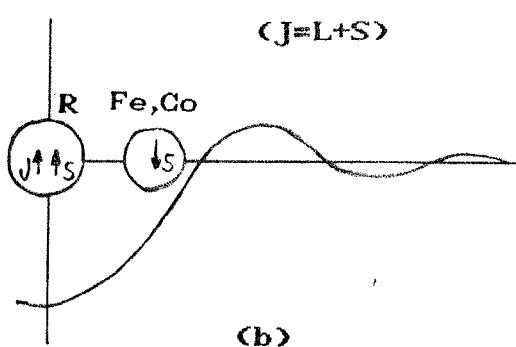
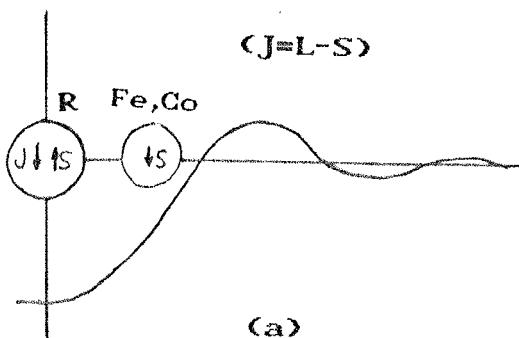
- a)  $J_{3d-3d} > 0$
- b)  $J_{3d-4f}$  é mais fraco e geralmente negativo
- c)  $J_{4f-4f}$  pode ser desprezado.

Portanto, os spins T se alinham ferromagneticamente e os spins R se alinham antiparalelamente aos spins T.

Para os momentos magnéticos temos que:

- a) R leves ( $J=|L-S|$ )  $\langle \vec{J} \rangle$  antiparalelo a  $\langle \vec{S} \rangle$ , portanto  $\vec{M}(R)$  paralelo a  $\vec{M}(T)$ .
- b) R pesadas ( $J=L+S$ ),  $\langle \vec{J} \rangle$  paralelo a  $\langle \vec{S} \rangle$ , portanto  $\vec{M}(R)$  antiparalelo a  $\vec{M}(T)$

Para haver magnetização elevada é conveniente usar terras raras leves (até Gd). Isto pode ser visualizado na figura 1.7.



**Fig 1.7** - Momento de spin versus distância interatômica entre o terra rara e o metal de transição para (a) elementos de terra rara leves e (b) elementos de terra rara pesados.

### I.3 - PARÂMETROS PARA IMÃS PERMANENTES

Os principais parâmetros para caracterizar imãs permanentes são mostrados na fig I.8.

O campo interno da amostra é a soma vetorial do campo externo e o campo de desmagnetização, ou seja:

$$H = H_{ap} - 4\pi MN$$

onde  $4\pi MN$  é o campo de desmagnetização, N é o fator de desmagnetização (função da geometria do imã)

Quando uma amostra é magnetizada por um campo magnético, a magnetização cresce até o seu valor de saturação. Para imãs em que seus cristais são alinhados ao longo de uma direção preferencial,

a magnetização ainda ocorre quando o campo é reduzido para zero. Este valor da magnetização para campo (interno) zero é a remanéncia  $B_r (=4\pi M_r)$

O segundo quadrante da curva de histerese é usado para caracterizar os imãs permanentes. A coercividade intrínseca  $H_{ci}$  corresponde ao valor do campo reverso necessário para reduzir o valor da magnetização a zero. A força indutiva  $H_c$  corresponde ao valor do campo em que  $B=0$  e este valor é sempre menor ou igual a  $H_{ci}$ .

O produto energético máximo de um imã,  $(B \cdot H)_{max}$  em MGoe é o valor máximo de  $B \cdot H$  no segundo quadrante da curva de indução. Para o caso em que a indução é caracterizada por uma inclinação de -1 no segundo quadrante, este valor é igual a  $B_r^2/4$ . Neste caso, o valor teórico máximo do produto energético é  $4\pi M_s^2$ .

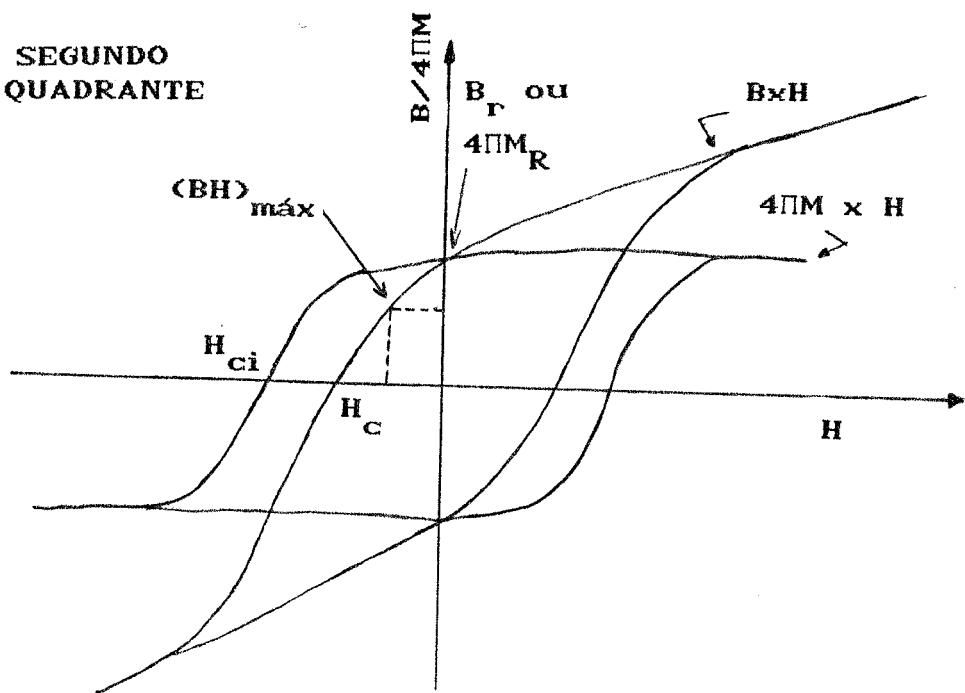


Fig 1.8 - Curva de histerese para imãs permanentes.

#### 1.4. IMÃS BASEADOS EM $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

Ligas baseadas na composição  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  com  $x=0.1$  a  $0.5$ , apresentam uma combinação favorável de anisotropia axial, magnetização e temperatura de Curie elevados para utilização como imãs permanentes. Todavia o desenvolvimento de coercividade alta e uniforme tem-se revelado uma tarefa complexa.

As fases  $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$  apresentam magnetizações mais elevadas do que as ligas  $\text{SmCo}_5$  e maiores temperatura de Curie do que  $\text{NdFe}_{14}\text{B}$ . Além disso, apresentam produto energético  $(\text{B}*\text{H})_{\text{max}}$  elevado.

Esforços para aumentar  $B_r$  (campo remanente) aumentando o conteúdo de ferro resultaram na precipitação de Co-Fe durante tratamento térmico e consequente perda da coercividade. Esta instabilidade é devida a ocupação preferencial de átomos de ferro nos sitios "halteres" (2c) na estrutura 2:17R (romboédrica) para altas temperaturas. Se o resfriamento for rápido, a estrutura é mantida mas se o resfriamento for lento ou com tratamento térmico ela se decompõe em  $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{Fe})_7$  e Co-Fe.

#### 1.5 - LIGAS DE $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu},\text{Zr})_z$

A melhoria das propriedades magnéticas das ligas  $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$  tem sido feita com o acréscimo de outros elementos, como por exemplo, Cu e Zr. Nos últimos anos, estudos têm-se concentrado no aumento da coercividade quando da adição de 2%-3% de Zr nas ligas do tipo  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  que contém Fe e Cu.

Essas ligas  $\text{Sm}(\text{Co},\text{Fe},\text{Cu},\text{Zr})_z$  formam um sistema metalúrgico

complexo com 4 variáveis compostionais independentes, interativas entre si e dependentes do tratamento térmico para o desenvolvimento de alta coercividade.

Ray et al<sup>[3],[4],[5]</sup> desenvolveram um modelo para o comportamento metalúrgico das ligas  $\text{Sm}(\text{Co},\text{Fe},\text{Cu},\text{Zr})_z$ , com z entre 6.8 e 8.5.

Segundo este modelo, a função do Zr é deslocar pares de Fe dos sítios "halteres" (2c) em  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_7$ , substituindo-os por pares Zr-vacância. De acordo com Ray, os sítios 2c são as únicas posições que os átomos de Zr podem ocupar, já que seus átomos são muito grandes para ocupar os outros sítios dos metais de transição e muito pequenos para ocupar os sítios de Sm. Também por questões de tamanho de átomos, ele concluiu que a substituição de cada par Fe-Fe se dá por um átomo de Zr associado a uma vacância. Os átomos de Fe deslocados dos sítios "halteres" precisam ocupar os outros sítios (3d,6f,6h). Com esta substituição, evita-se a precipitação da fase Co-Fe e a consequente perda da coercividade.

A alta coercividade nessas ligas é dependente do desenvolvimento de uma microestrutura que consiste de células 2:17R (romboédrica) separadas entre si por uma fase 1:5 que forma o contorno de grãos. Uma fase em plaquetas, que recentemente mostrou-se que tem a estrutura 2:17H (hexagonal), atravessa as fases 2:17R e 1:5. Alguns autores acreditam que a estrutura da fase em plaquetas é 2:7 do tipo " $\text{TbCu}_7$ " em vez de 2:17H. Estas microestruturas se desenvolvem sob tratamentos térmicos entre 750 e 900° C.

As células 2:17R são ricas em Fe, as fases 1:5 ricas em Cu e a fase em plaquetas 2:17 H rica em Zr.

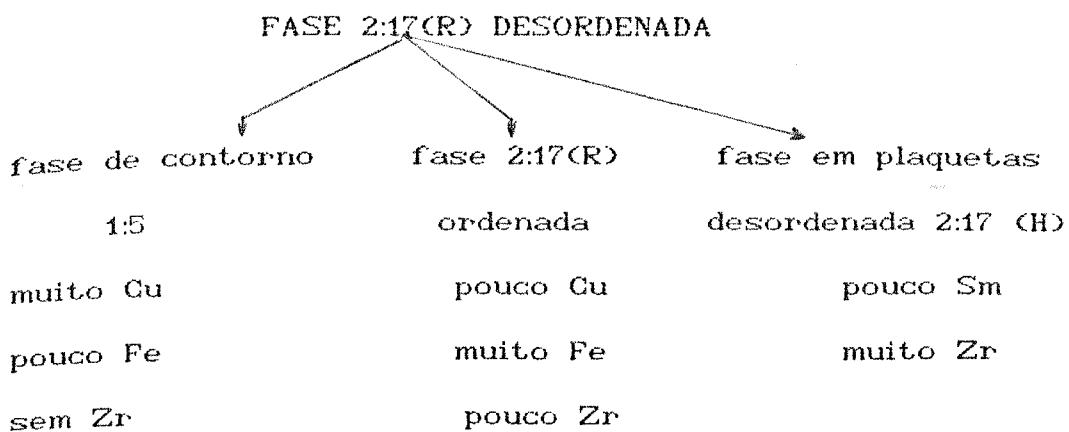
O modelo proposto pode explicar este comportamento. Cu estabiliza a fase 1:5. Pares Zr-vacância estabilizam a fase 2:17R em altas concentrações de Fe, deslocando pares Fe-Fe dos sítios "halteres". A presença de Cu e Fe estende a estabilidade da fase 2:17R para  $6.8 < z < 8.5$  na temperatura de tratamento térmico. Nesta temperatura, para manter a estrutura romboédrica, os sítios halteres na estrutura 2:17R são ocupados aleatoriamente por Sm, pares Zr-vacância e pares de metal de transição (Co-Co,Fe-Fe,Co-Fe). Esta estrutura pode ser mantida a temperatura ambiente por resfriamento rápido.

No entanto, esta estrutura é supersaturada com respeito a Cu, Zr e Sm e ela apresenta uma forte tendência de ser completamente ordenada. Os esquemas com tratamento térmico ou com resfriamento lento são dados na fig 1.9.

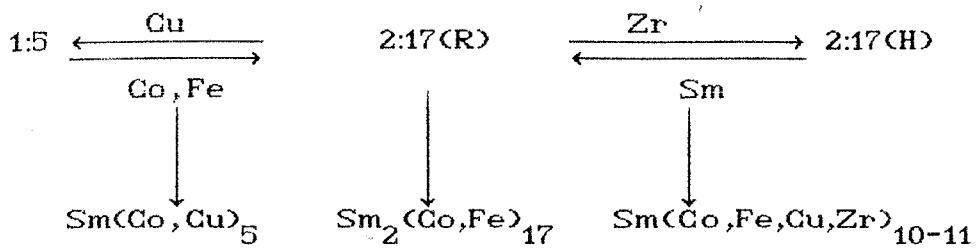
De acordo com Ray, há duas possibilidades para a formação das fases. Ou a fase em plaquetas 2:17H ocorre antes da formação da microestrutura ou as fases aparecem simultaneamente.

A forte tendência da estrutura 2:17R de ser ordenada a baixa temperatura é o principal fator para a formação da estrutura 2:17H e a baixa solubilidade do Cu na fase 2:17R é o principal fator para a formação da fase de contorno 1:5.

## TRATAMENTO TÉRMICO



### refriamento lento



**Fig I.9 - Esquemas para a formação das fases**

## - CAPÍTULO II -

### EFEITO MOSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica ressonante que se baseia na possibilidade de ocorrerem emissões (ou absorções) de fôtons gama sem alterações das vibrações da rede (sem recuo). O fôton gama carrega toda energia  $E_0$  da transição e seu momento de recuo é absolvido pelo cristal como um todo.

Se a energia de excitação não for exatamente igual na fonte e no absorvedor, a ressonância deixa de ser possível. Para compensar a diferença na energia, podemos fazer uso do efeito Doppler e imprimir à fonte uma velocidade. O espectro Mössbauer é o número de fôtons gama transmitidos em função da velocidade.

Do espectro Mössbauer podemos obter os seguintes parâmetros: deslocamento isomérico, que é determinado pela valéncia ou pelo estado de oxidação da amostra, o deslocamento quadrupolar que está relacionado com a simetria do potencial eletrostático local, o fator  $f$  e o deslocamento Doppler que são grandezas relacionadas com a dinâmica de vibrações da rede, e o campo hiperfino relacionado com o momento magnético do átomo de ferro no material estudado.

#### II.1 - DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

É causado pela interação coulombiana do núcleo e os elétrons s ( $l=0$ ) que penetram no núcleo.

A diferença de energia entre um núcleo de raio  $R$  e um núcleo puntiforme é:

$$dE = \frac{2\pi Z e^2}{5} |\psi(0)|^2 R^2 \quad (2.1)$$

onde:

$Ze$  é a carga nuclear

$R$  é o raio do núcleo

$|\psi(0)|^2$  é a densidade eletrônica no núcleo

Esta correção afeta os níveis nucleares de maneira diferente porque  $\langle R^2 \rangle$  é diferente para cada nível. O que pode ser observado é a diferença entre dois níveis (fig II.1).

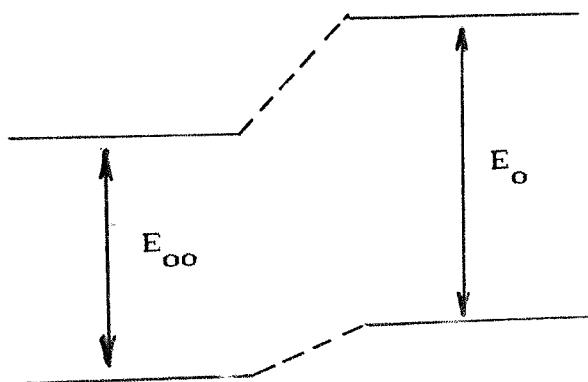


Fig II.1 - níveis de energia

$$E_o - E_{oo} = \frac{2\pi Z e^2}{5} |\psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad (2.2)$$

onde  $R_e$  é o raio do núcleo excitado e  $R_g$  o raio do núcleo no estado fundamental.

Se tivermos uma fonte e um absorvedor Mössbauer feitos de materiais diferentes,  $|\psi(0)|_S^2 \neq |\psi(0)|_A^2$ . Neste caso  $E_{os} \neq E_{oa}$  e para haver ressonância é preciso compensar a diferença por uma velocidade Doppler.

$$dv = \frac{c(E_{0\alpha} - E_{0s})}{E_0} \quad (2.3)$$

$$dE = E_{0\alpha} - E_{0s} = \frac{2\pi}{5} \frac{Ze^2(R_e^2 - R_s^2)}{S} (|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2) \quad (2.4)$$

## II.2. INTERAÇÃO QUADRUPOLAR ELÉTRICA

Cada nível nuclear é caracterizado por um spin I, com estados  $2I+1$  degenerados. Esta degenerescência pode ser quebrada por interações com os elétrons atômicos ou com os campos externos.

Vamos considerar primeiramente as interações eletrostáticas.

O desdobramento quadrupolar resulta da interação do momento de quadrupolo nuclear "eQ" com o gradiente de campo elétrico. Este gradiente de campo é devido às cargas eletrônicas do próprio átomo e às cargas dos íons da rede.

O gradiente de campo elétrico é representado por um tensor 3x3 que pode ser reduzido a forma diagonal e especificado por três componentes:

$$V_{xx} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_o \quad V_{yy} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_o \quad V_{zz} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_o \quad (2.5)$$

onde  $(\cdot)_o$  significa que a grandeza é calculada na origem, isto é, na posição do núcleo

Os orbitais eletrônicos s, que têm densidade diferente de zero na origem, criam um potencial com simetria esférica ( $V_{xx}=V_{yy}=V_{zz}=0$ ). Os demais orbitais possuem densidade nula na origem e portanto devem obedecer a equação de Laplace:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2.6)$$

Como resultado aparecem apenas duas componentes independen-

tes. Costuma-se escolher os eixos de tal maneira que  $|V_{zz}| > |V_{yy}|$   
 $> |V_{xx}|$  e definir os parâmetros:

$$V_{zz} = \text{eq} \quad (2.7)$$

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad (2.8)$$

onde  $\eta$  é o parâmetro de assimetria

A hamiltoniana é:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4(2I-1)} \left\{ 3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (2.9)$$

Os autovalores da equação acima para  $I=3/2$  (caso do nível excitado do  $^{57}\text{Fe}$ ) são:

$$E = \pm \frac{e^2 q Q}{4} \left[ 1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

Então o desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) pode ser escrito como:

$$\Delta = \frac{e^2 q Q}{2} \left[ 1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

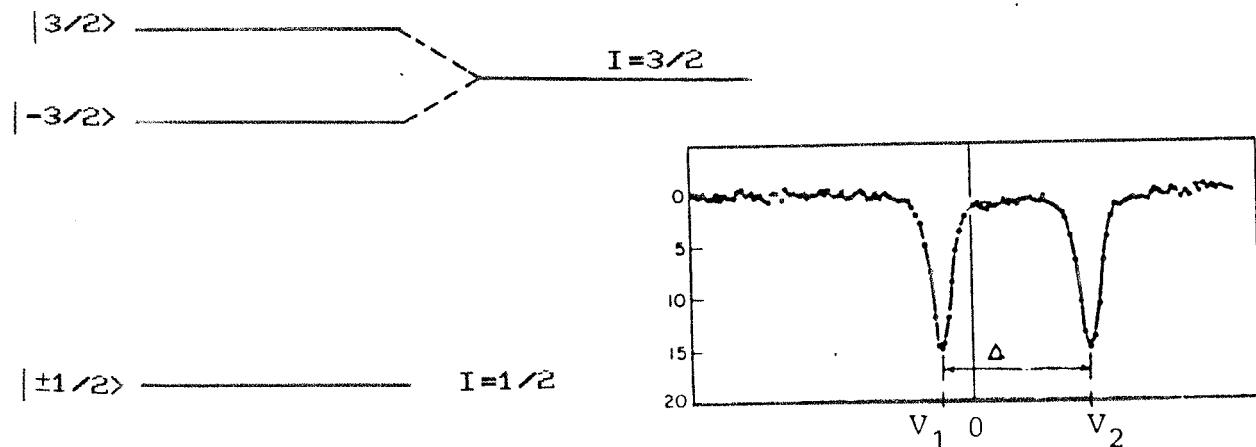


Fig II.2 - Esquema de níveis de energia e transições para  $3/2 \rightarrow 1/2$  com interação quadrupolar

Através do espectro da figura acima podemos obter o desdobra-

mento quadrupolar e o deslocamento isomérico através de:

$$\Delta = (V_2 - V_1) \text{ mm/s} \quad (2.12)$$

$$\delta = \frac{(V_1 + V_2)}{2} \text{ mm/s} \quad (2.13)$$

### II.3. INTERAÇÃO DIPOLAR MAGNÉTICA

A interação entre um campo magnético efetivo  $H_{\text{ef}}$  no núcleo e o momento magnético nuclear  $\mu$  é descrita por:

$$H_m = -\mu H_{\text{ef}} = g \mu_n I \vec{H}_{\text{ef}} \quad (2.14)$$

onde  $\mu_n$  é o magneton nuclear,  $I$  o spin nuclear e  $g$  o fator giro-magnético nuclear.

O campo magnético causa uma quebra da degenerescência dos estados nucleares em  $(2I+1)$  estados equidistantes de energia.

$$E_{m_I} = -\mu H_{\text{ef}} m_I = -g \mu_n H_{\text{ef}} m_I \quad (2.15)$$

Somente transições com  $m_{I_1} - m_{I_2} = 0, 1, -1$  são permitidas. Portanto, no esquema de níveis abaixo, somente 6 transições entre estado fundamental e estado excitado são possíveis.

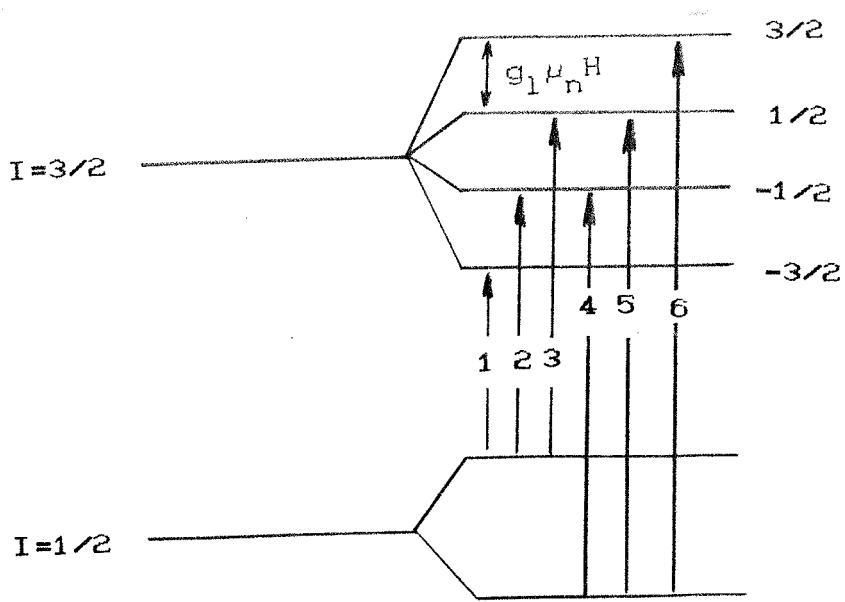


Fig II.3 - Representação da transição do  $^{57}\text{Fe}$  com interação dipolar magnética.

A intensidade relativa das linhas de absorção depende do ângulo  $\theta$  entre o eixo de quantização e a direção de propagação dos raios gama. As intensidades teóricas das seis linhas de ressonância são dadas pela tabela abaixo:

$m_1$	$m_2$	Intensidade	Intensidade (pó)
-3/2	-1/2	$3(1+\cos^2\theta)$	3
-1/2	-1/2	$4\sin^2\theta$	2
1/2	-1/2	$1+\cos^2\theta$	1
-1/2	1/2	$1+\cos^2\theta$	1
1/2	1/2	$4\sin^2\theta$	2
3/2	1/2	$3(1+\cos^2\theta)$	3

Para uma amostra em pó o ângulo  $\theta$  é distribuído aleatoriamente,  $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ ,  $\langle \sin^2\theta \rangle = 2/3$ , e é obtido a seguinte razão de intensidades:

$$3:2:1:1:2:3$$

Da separação entre as linhas Mössbauer e conhecidos os valores de  $g$ , o valor de  $H_{ef}$  pode ser determinado experimentalmente. Sendo  $V_6$  e  $V_1$  a velocidade das linhas 1 e 6, a expressão para  $H_{ef}$  é dada por:

$$V_6 - V_1 = \frac{C}{E_0} \langle 3 |g_L| + |g_0| \rangle \mu_N H_{ef} \quad (2.16)$$

onde C = constante

O campo hiperfino  $H_{ef}$  no núcleo de ferro tem várias contribuições e pode ser descrito por:

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_d + \vec{H}_c + \vec{H}_l \quad (2.17)$$

$$\vec{H}_d = -2\mu_B \left\langle 3 \frac{\vec{r} (\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{s}}{r^3} \right\rangle \quad (2.18)$$

É devido ao momento magnético dos spins eletrônicos. A sua contribuição será zero para camadas fechadas ou semi-fechadas, com simetria esférica.

$$\vec{H}_C = -\frac{16\pi}{3} \mu_B \langle \vec{s} \rangle \left[ \rho_+(0) - \rho_-(0) \right] \quad (2.19)$$

$\rho_+(0)$  é a densidade de elétrons no núcleo com spin para cima e  $\rho_-(0)$  com spin para baixo.

É chamado termo de contato de Fermi. Nos elementos de transição, o momento magnético eletrônico reside na camada 3d incompleta e interage com os orbitais s fazendo com que  $\rho_+(0) \neq \rho_-(0)$ .

$$\vec{H}_L = -2\mu_B \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle \vec{L} \rangle \quad (2.20)$$

É devido a contribuição orbital dos elétrons. É nulo para camadas fechadas ou semi-fechadas com simetria esférica.

#### II.4. INTERAÇÃO DE DIPOLO MAGNÉTICO E QUADRUPOLO ELÉTRICO

Quando a interação magnética e de quadrupolo elétrico estão presentes pode não haver um único eixo de quantização e o problema geral não apresenta solução simples. Como os subníveis não são autoestados puros de  $L_z$ , espectro pode apresentar oito linhas.

No caso em que  $H_m \gg H_a$ ,  $H_a$  pode ser considerado como uma perturbação em  $H_m$ .

Quando se escolhe um sistema de eixos (X,Y,Z), tal que Z é paralelo  $H_m$ , este não coincidirá em geral com a coordenada  $(x,y,z)$  usada na expressão (2.9).

Da teoria de perturbação de primeira ordem, o deslocamento de energia produzida pela interação de quadrupolo é dada por:

$$\varepsilon' = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left| 3I_z^2 - I(I+1) \right| \left\{ \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} + \eta\sin^2\theta \cos 2\varphi \right\}$$
(2.21)

onde  $\theta$  e  $\varphi$  são os ângulos polares da direção de Hef com relação ao sistema de coordenadas  $(x,y,z)$  em que o tensor gradiente de campo elétrico é diagonal.

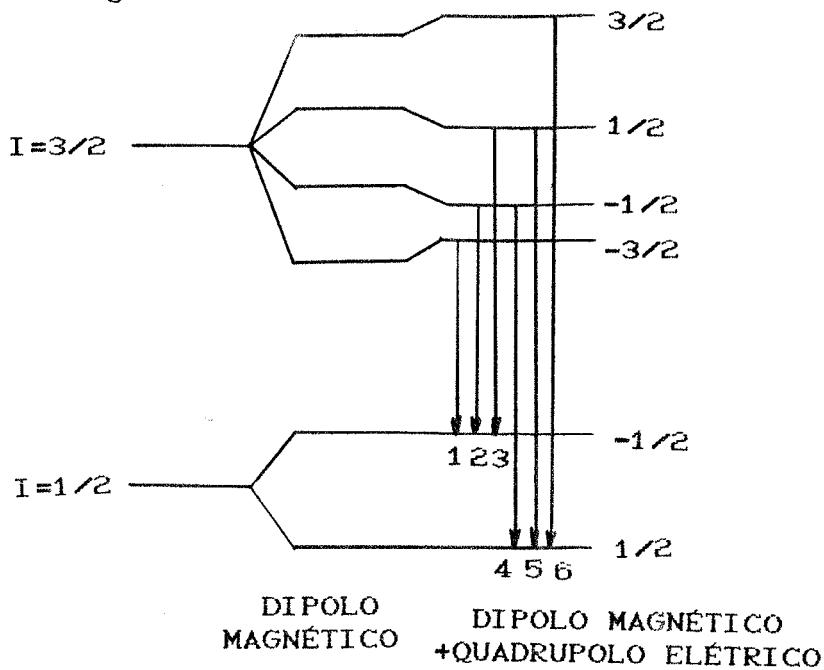


Fig II.4 - Representação da transição do  $^{57}\text{Fe}$  com interação dipolar magnética e quadrupolo elétrico

## II.5 - ESPECTROS MOSSBAUER DOS COMPOSTOS $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ (R=TERRA RARA)

Na análise do espectro Mössbauer em que os átomos de Fe ocupam diferentes sitios cristalográficos, nós podemos distinguir entre três casos para cada sitio de Fe.

1. O gradiente de campo elétrico é paralelo ao eixo c cristal-

lográfico e o eixo de fácil magnetização tem qualquer direção no cristal. Neste caso temos um único espectro de 6 linhas.

2. O gradiente de campo elétrico não é paralelo ao eixo c e o eixo de fácil magnetização é paralelo ao eixo c. Neste caso, também temos somente um espectro de 6 linhas.

3. O gradiente de campo elétrico e o eixo de fácil magnetização não são paralelos ao eixo c. Se o gradiente de campo elétrico está no plano a-c ou b-c e o eixo de fácil magnetização é paralelo ao eixo a ou eixo b então temos dois espectros de 6 linhas com intensidades 4:2. Todavia, para algum outro eixo de fácil magnetização com o plano basal temos 3 espectros com razão de intensidade de 2:2:2.

Um resumo do que foi dito acima pode ser visto na tabela abaixo:

GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO DE FÁCIL MAGNETIZAÇÃO	EIXO AO EIXO C	NÃO PARALELO AO EIXO C MAS NO NO PLANO A-C OU B-C
eixo c	1	1
eixo a (plano a-c)	1	2 (4:2)
eixo b (plano b-c)	1	2 (4:2)
outras direções	1	3 (2:2:2)

Este desdobramento de um sítio cristalográfico em dois ou três espectros deve-se a eixos de simetria distintos, formando ângulos θ diferentes entre o gradiente de campo elétrico e o eixo

fácil de magnetização. Um campo magnético (no caso o campo hiperfino) destrói a equivalência entre sitios cristalográficamente equivalentes.

Gubbens<sup>[16]</sup> ajustou os espectros de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  e  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ . Ambos foram ajustados com 6 subespectros revelando que os sitios 6f e 6h se desdobraram em dois na razão 4:2.

Estes espectros foram analisados assumindo que o eixo de fácil magnetização é paralelo ao eixo a. Os sitios "halteres" (2c) e os sitios 3d apresentam o gradiente de campo elétrico paralelo ao eixo c e os sitios 6f e 6h têm seus gradientes de campo em direções que provoquem o desdobramento na razão 4:2. Os espectros ajustados encontram-se na figura abaixo.

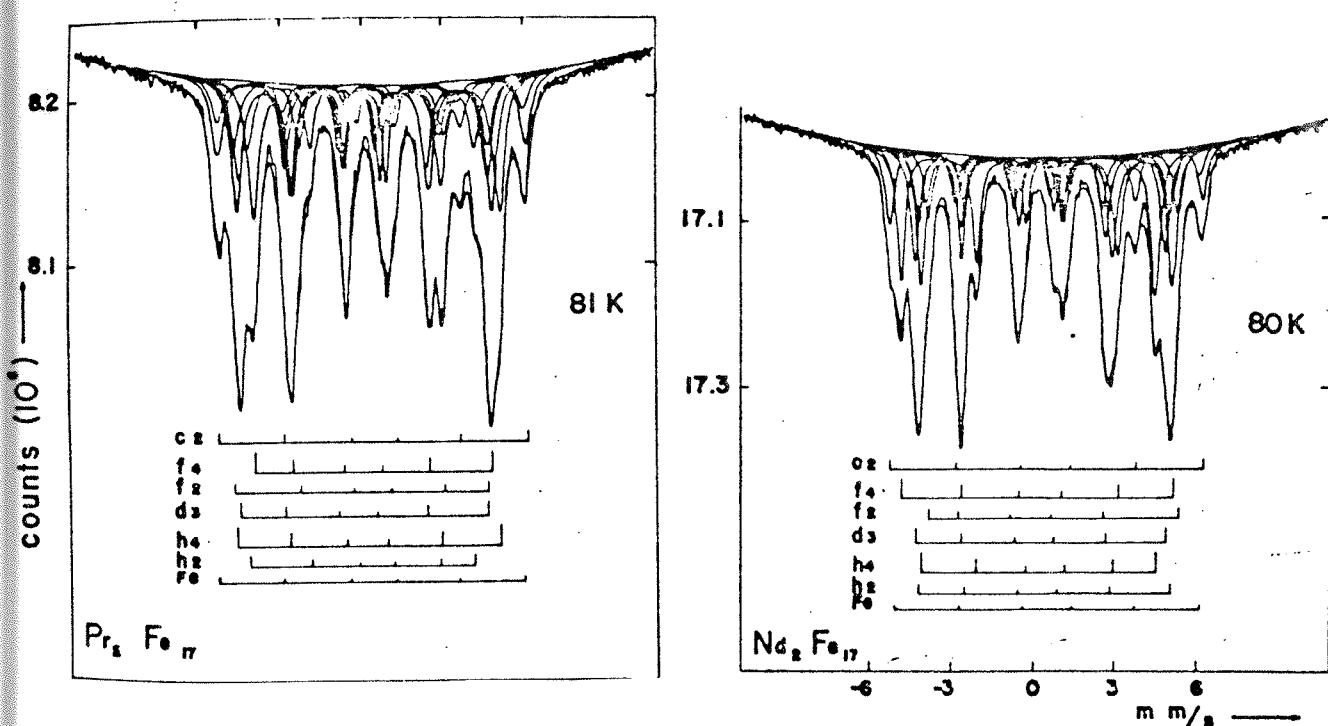


Fig II.5 - Espectros ajustados de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  e  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$

Os dois espectros ajustados acima são compostos de sete sub-

espectros magnéticos. Cada subespectro é composto de 6 lorentzianas cuja área é proporcional a população de átomos de ferro no sítio considerado. Portanto, a área relativa, ou seja, a área do subespectro dividido pela área total, é igual a população de Fe em porcentagem do sítio considerado.

A área de uma lorentziana (fig II.6) pode ser calculada da seguinte forma:

$$A = \frac{\pi}{2} \text{ Larg Abs}$$

onde:

A é área da lorentziana

Larg é a largura

abs é a absorção

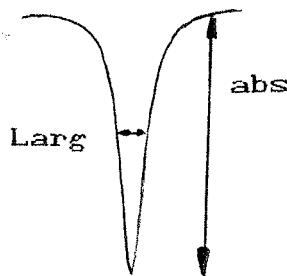


Fig II.6 - Representação de uma lorentziana

## II.6 - OBJETIVOS

Através da determinação da população dos sítios da série de amostras  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  e  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.90-v}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$  por espectroscopia Mössbauer, comprovar a hipótese da ocupação preferencial do sítio "halteres" (2c) na série  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  e verificar a hipótese do Ray de que o papel do Zr é o de deslocar pares Fe-Fe desses sítios em  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ , substituindo-os por um átomo de Zr associado a uma vacância.

- CAPÍTULO III -

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS

III.1.1 - LIGAS DE  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$

As ligas do tipo  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ , com  $x = 0, 0.1, 0.2, \dots, 0.6$  foram preparadas por Ray, através da fusão dos elementos componentes em atmosfera de Argônio e Hélio. Em seguida estas ligas foram caracterizadas por difração de raio X e exames metalográfico óticos. Estes estudos<sup>[25]</sup> revelaram que as ligas eram de fase única. Eles determinaram também os parâmetros da rede<sup>[18]</sup> dessas amostras, cujos resultados encontram-se na tabela abaixo:

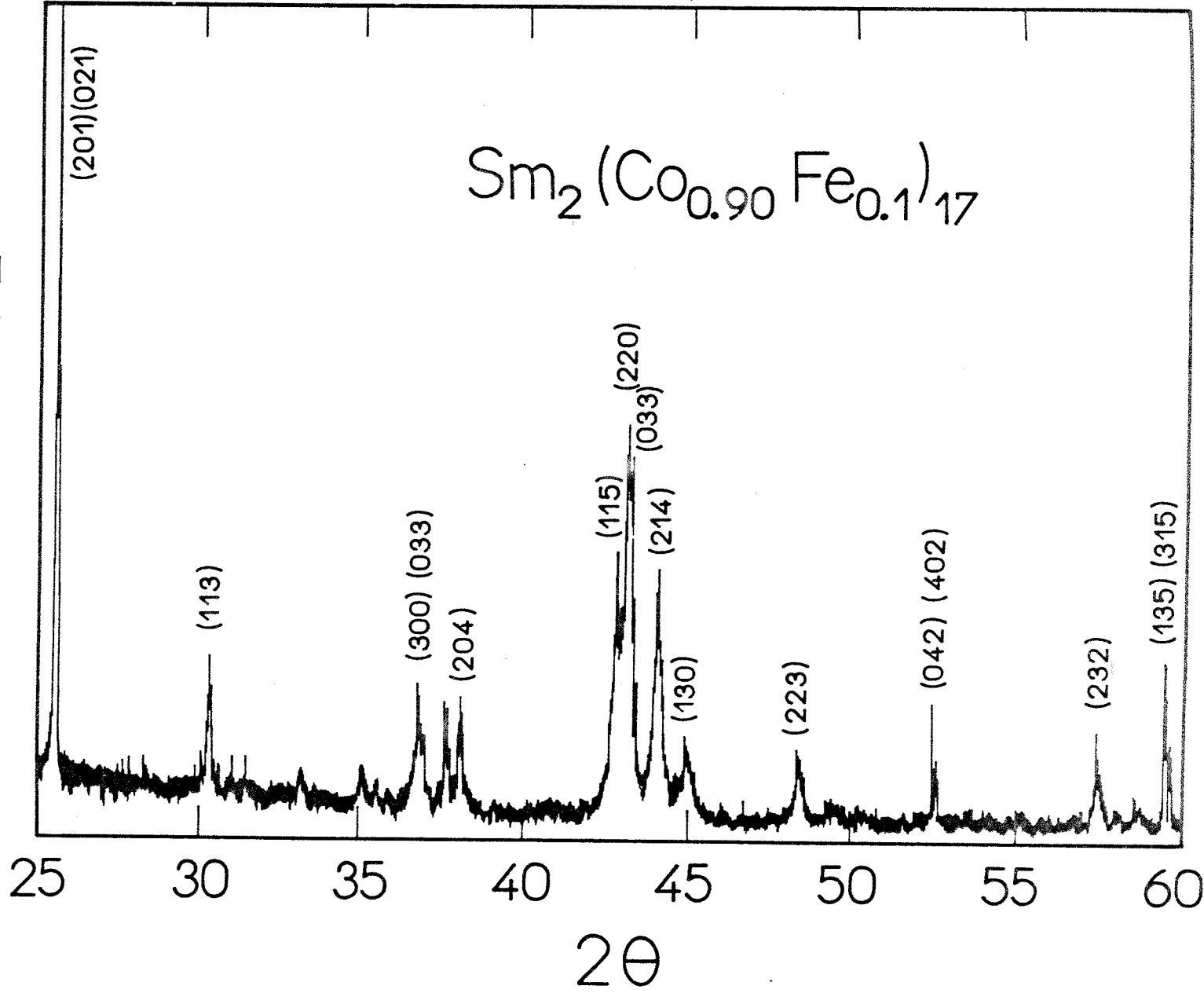
$x$	$a_0, \text{\AA}$	$c_0, \text{\AA}$
0.0	$8.405 \pm .003$	$12.226 \pm .007$
0.1	$8.414 \pm .001$	$12.256 \pm .002$
0.2	$8.4298 \pm .0009$	$12.297 \pm .001$
0.3	$8.452 \pm .002$	$12.361 \pm .006$
0.4	$8.4667 \pm .0009$	$12.408 \pm .009$
0.5	$8.471 \pm .001$	$12.387 \pm .001$
0.6	$8.501 \pm .002$	$12.432 \pm .004$

Tabela III.1 - Valores dos parâmetros da rede das amostras de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ , com  $x=0.10$  a  $0.60$ .

Como estas amostras já foram preparadas há 19 anos atrás, fizemos raio X dessas amostras para nos certificarmos que realmente eram monofásicas e que não sofreram oxidação. (Fig. III.1 a III.6)

FIG III.1 - Diagrama de raios X da liga de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.90}\text{Fe}_{0.1})_{17}$

INTENSIDADE



## INTENSIDADE

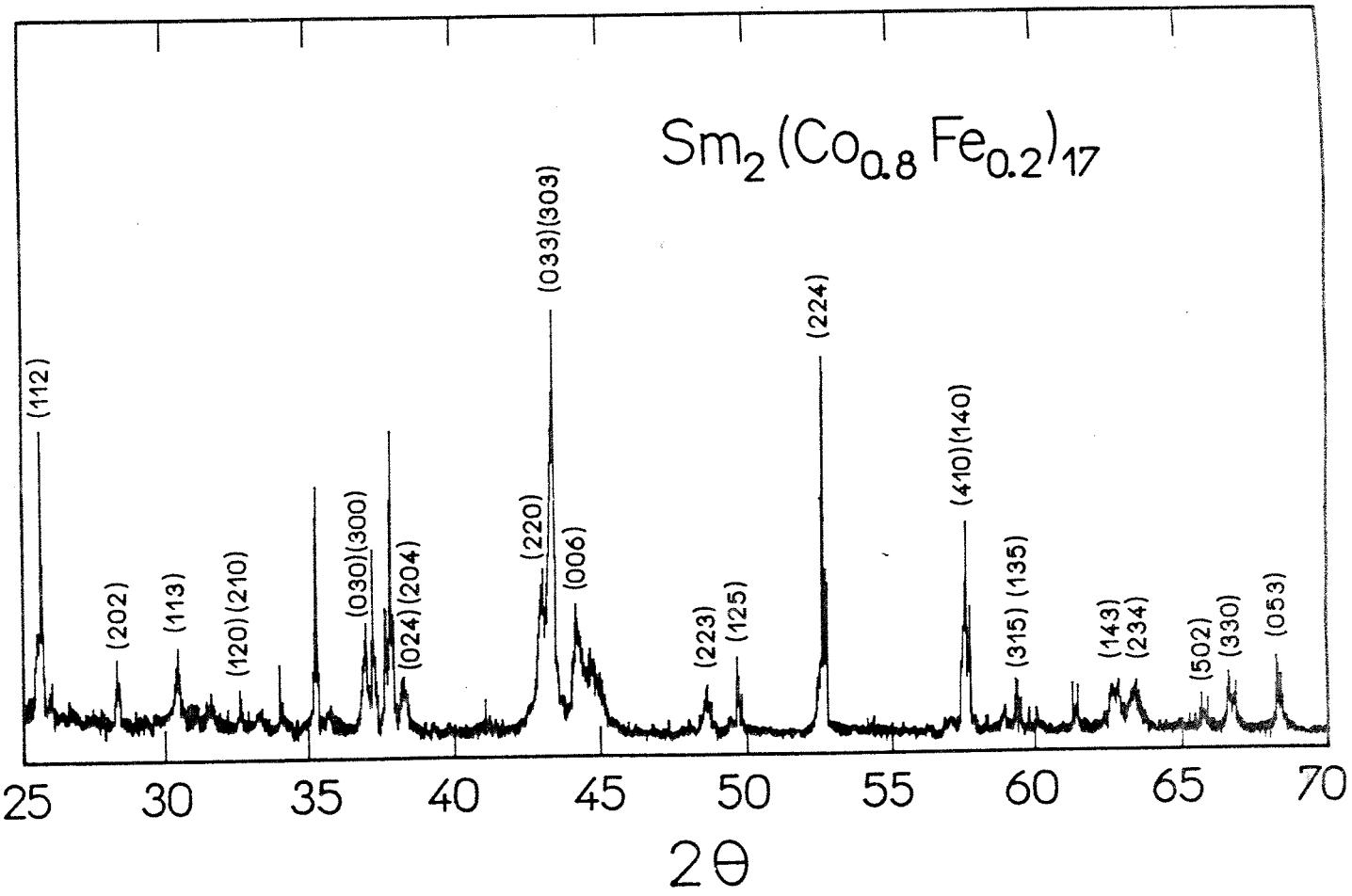


FIG III.2 - Diagrama de raio x da liga de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_{17}$

## INTENSIDADE

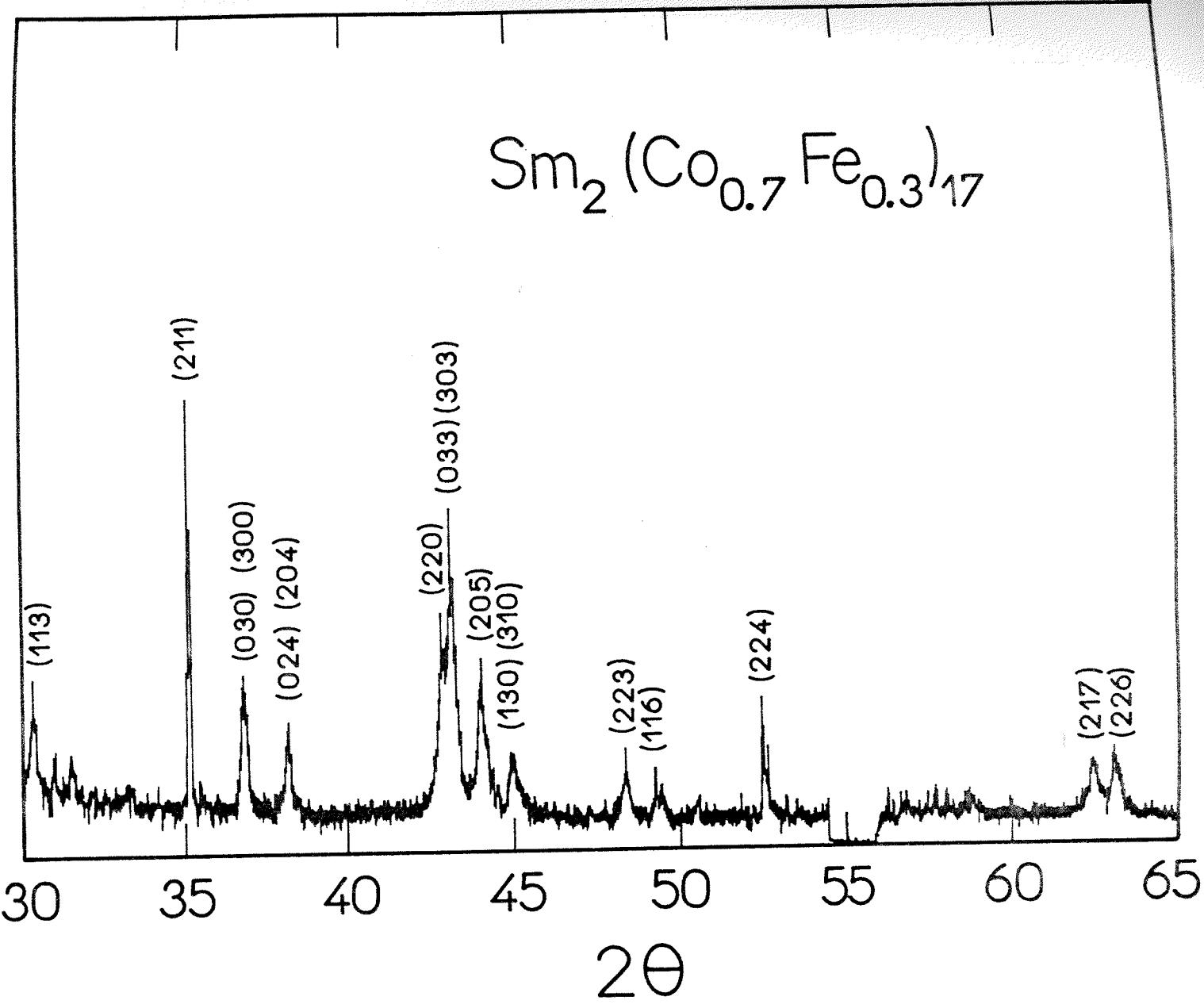


FIG III.3 - Diagrama de raio x da liga de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{17}$

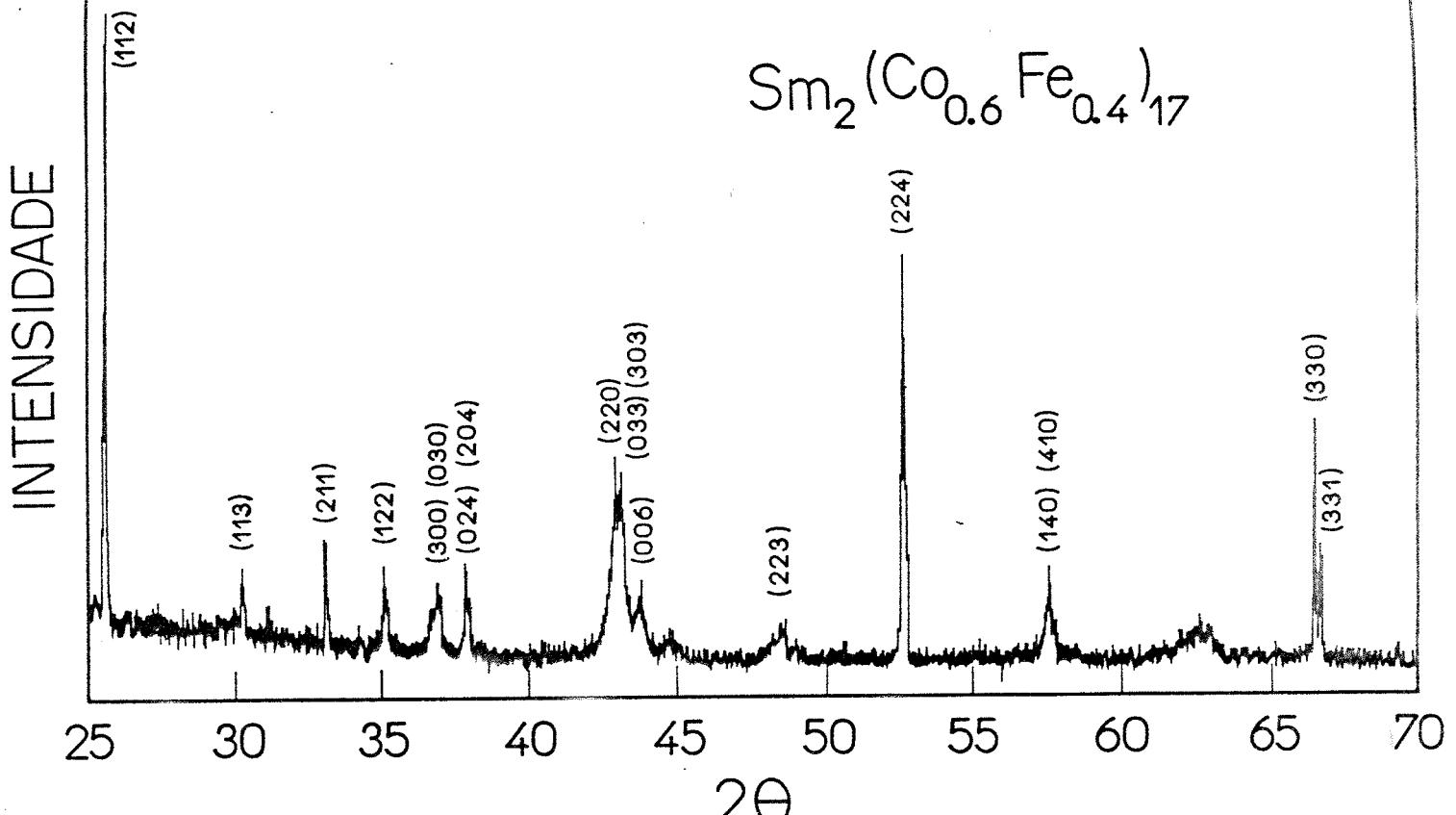


FIG III.4 - Diagrama de raio x da liga de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_{17}$

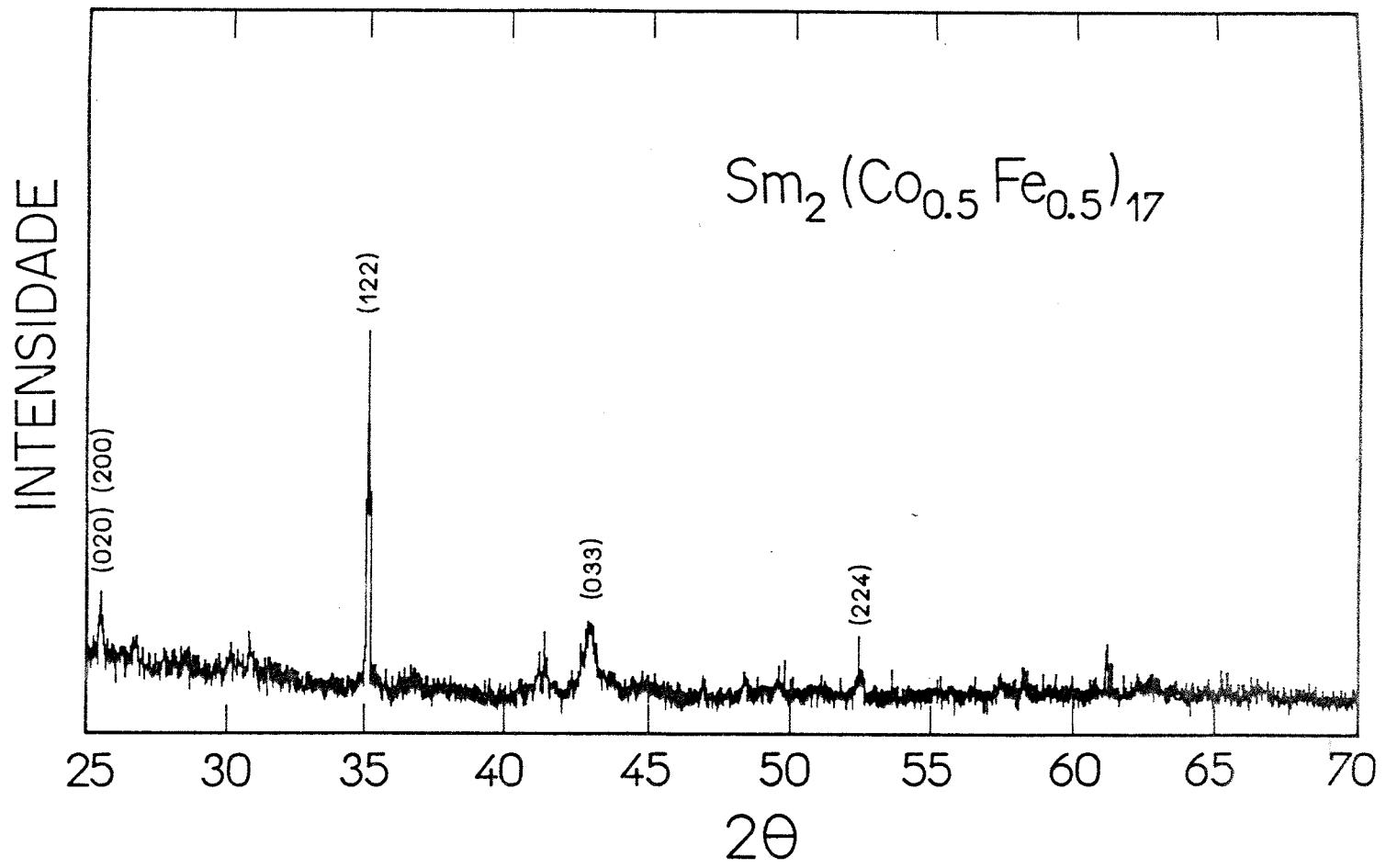


FIG III.5 - Diagrama de raio x da liga de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{17}$

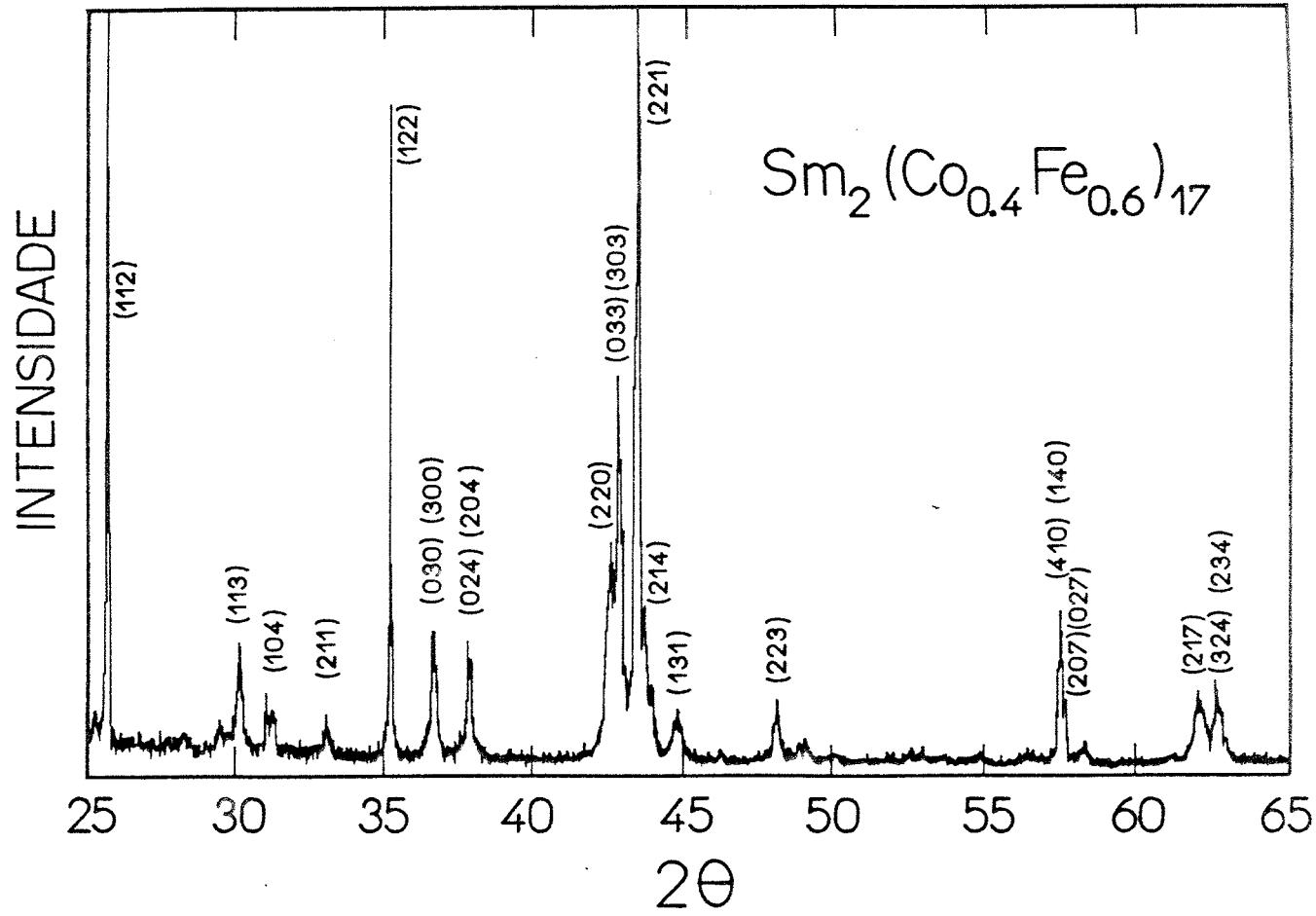


FIG III.6 - Diagrama de raio x da liga de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_{17}$

Com os valores dos parâmetros da rede da estrutura das amostras de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  (tabela III.1), determinamos os ângulos  $2\theta$  de reflexão permitidos. Em seguida, identificamos as linhas dos diagramas de raio x que realmente eram das nossas amostras.

Com os resultados obtidos (fig. III.1 a III.6) constatamos que não houve oxidação e não constatamos impurezas de outras fases em nossas amostras.

### III.1.2 - LIGAS DE $\text{Sm}(\text{Co}_{0.90-v}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$

As amostras do tipo  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.90-v}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$  foram preparadas e fornecidas por Ray<sup>[5]</sup>. Elas foram preparadas através da fusão por indução dos elementos componentes em argônio e em seguida foram submetidas a SSHT (tratamento térmico da solução sólida) por 24 horas de acordo com o esquema abaixo:

v	0.23	0.24	0.25	0.27	0.30
mais alto SSHT, °C	1170(A)	1170(C)	1160(E)	1160(G)	1130(I)
mais baixo SSHT, °C	1160(B)	1160(D)	1150(F)	1150(H)	1120(J)

As letras de A a J servem apenas como identificação das amostras.

Estas ligas foram caracterizadas por metalografia ótica, difração de raio x, microssonda eletrônica e microscopia eletrônica de transmissão, apresentando os seguintes resultados:

As ligas resfriadas rapidamente da temperatura de SSHT apresentaram uma única fase, caracterizada como sendo  $\text{R}_2\text{T}_{17}(R)$ . As ligas com  $v=0.30$  apresentaram uma segunda fase (10-20%) em sua

microestrutura que não pôde ser identificada usando difração de raio x ou análise termo-magnética. Os resultados obtidos de microsonda eletrônica revelaram que esta fase é mais rica em Zr e mais pobre em Cu do que a fase matriz.

### III.2 - ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

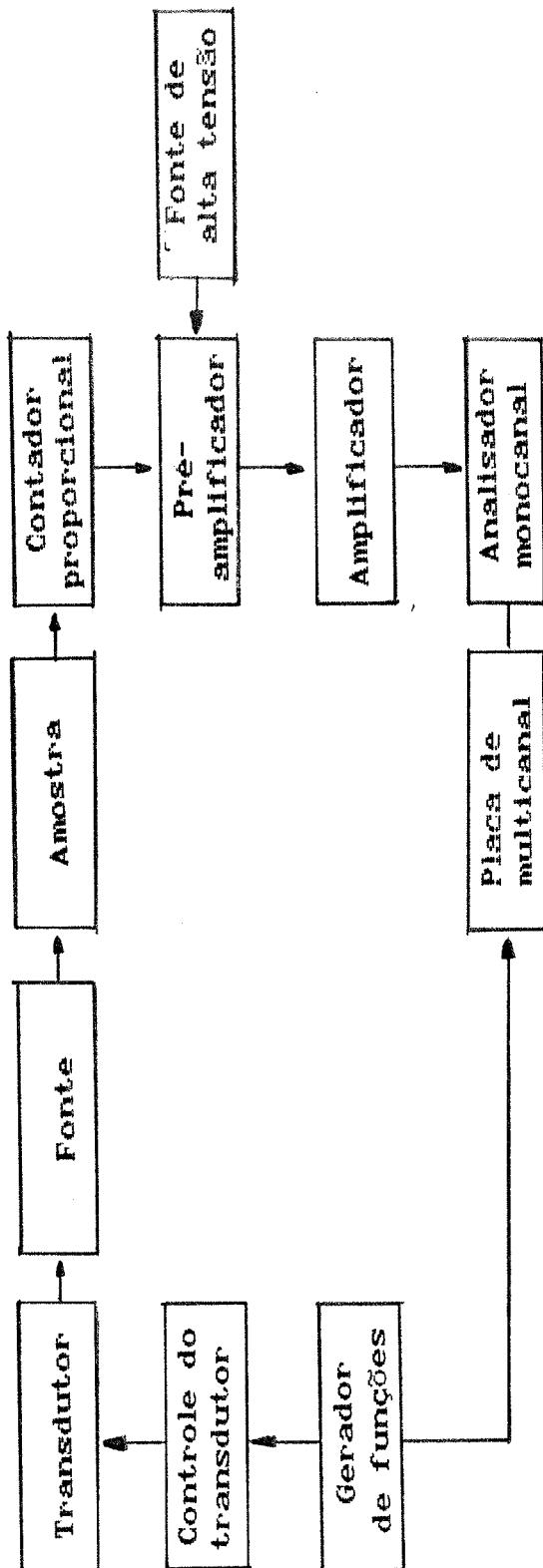
As amostras foram trituradas até ficarem na forma de pó. Em seguida foram colocadas quantidades suficientes do material em porta-amostras de lucite.

O espectrômetro Mössbauer de transmissão utilizado é um equipamento comercial que consta da fonte de  $^{57}\text{Co}$  que é movimentada por um transdutor (WISSEL, MA-260) que faz a varredura em velocidades e é controlado pelo controle do transdutor (WISSEL, MR-360) que por sua vez é conectado a um gerador de funções (WISSEL, DFG-1200). A radiação gama que passa pela amostra é detectada pelo contador proporcional que é pré-amplificado (pré-amplificador CANBERRA-806), amplificado (amplificador CANBERRA-816) e em sequida passa pelo analisador monocanal (HAMNER-816), que seleciona as energias próximas a 14kev. O registro das contagens é feito por uma placa de multicanal (ACE-MCS, Ortec) conectado ao microcomputador (PC-SID) que por sua vez é sincronizado com o gerador de funções. (Esquema na fig III.7).

As amostras escolhidas para medir Mössbauer foram as amostras com temperaturas de SSHT mais altas, segundo a tabela abaixo:

v	0.23	0.24	0.25	0.27
amostra	B	C	E	G





**Fig III.7 - Esquema dos equipamentos para espectroscopia Mössbauer**

### III.3 - TRATAMENTO DOS DADOS

#### III.3.1 - PROGRAMA DE AJUSTE

O programa utilizado para a análise dos espectros foi o MOSSFIT, um pouco modificado para levar em conta as particularidades do problema.

Em resumo trata-se de um programa que dobra o espectro e em seguida ajusta os espectros por sítios, com todos os parâmetros dos sítios independentes entre si. Este ajuste é feito pelo método dos Mínimos Quadrados, onde deve-se entrar com os parâmetros iniciais e a partir desses parâmetros iniciais o programa vai variando-os iterativamente e tentando ajustá-los.

A dobragem faz-se necessária pois o gerador de ondas gera ondas triangulares que são sincronizados com a abertura de canais segundo o esquema abaixo:

VELOCIDADE APLICADA À FONTE

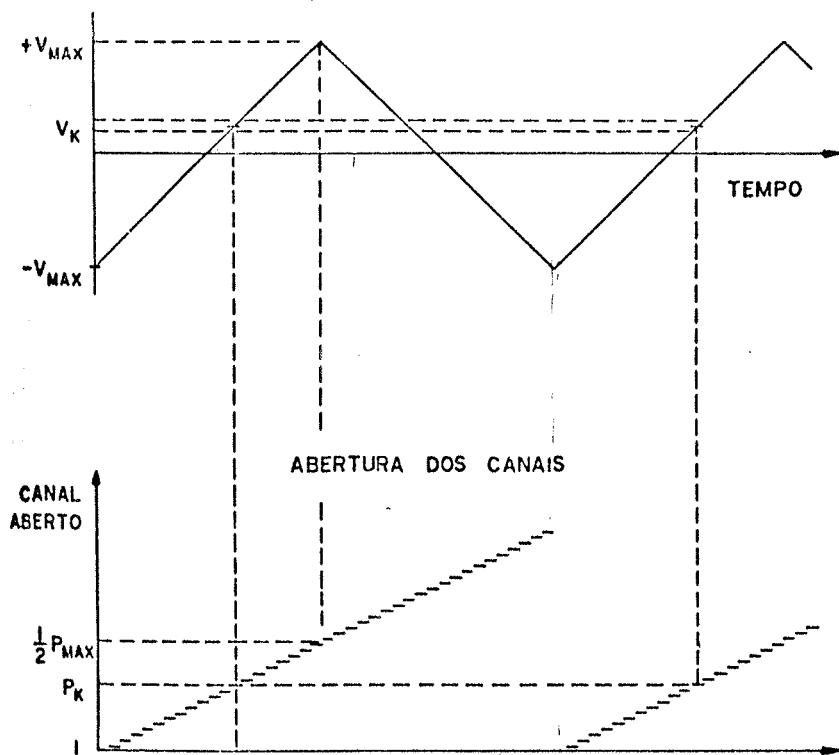


Fig III.8 - Esquema da abertura de canais

Portanto, o espectro gerado pelo multicanal é duplo. Após a dobragem teremos um único espectro com a metade do número de canais e praticamente o dobro de contagens por canal em relação ao espectro inicial.

### III.3.2 - ESPECTROS DE CALIBRAÇÃO

Para o programa converter os dados de canais em unidades de velocidade é necessário antes a calibração com uma substância com parâmetros conhecidos. O Ferro metálico tem parâmetros bem definidos ,de tal forma que:

$$H_{ef} = 330 \text{ kG}$$

corresponde a:

$$V_6 - V_1 = 10,657 \text{ mm/s}$$

Através desse espectro de calibração podemos obter a conversão de canais em velocidade e o canal que corresponde a velocidade nula.

- CAPÍTULO IV -

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 ESPECTROS MOSSBAUER DA SÉRIE DE AMOSTRAS  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_{17}$

As figuras que serão mostradas a seguir são os ajustes obtidos dessas amostras.

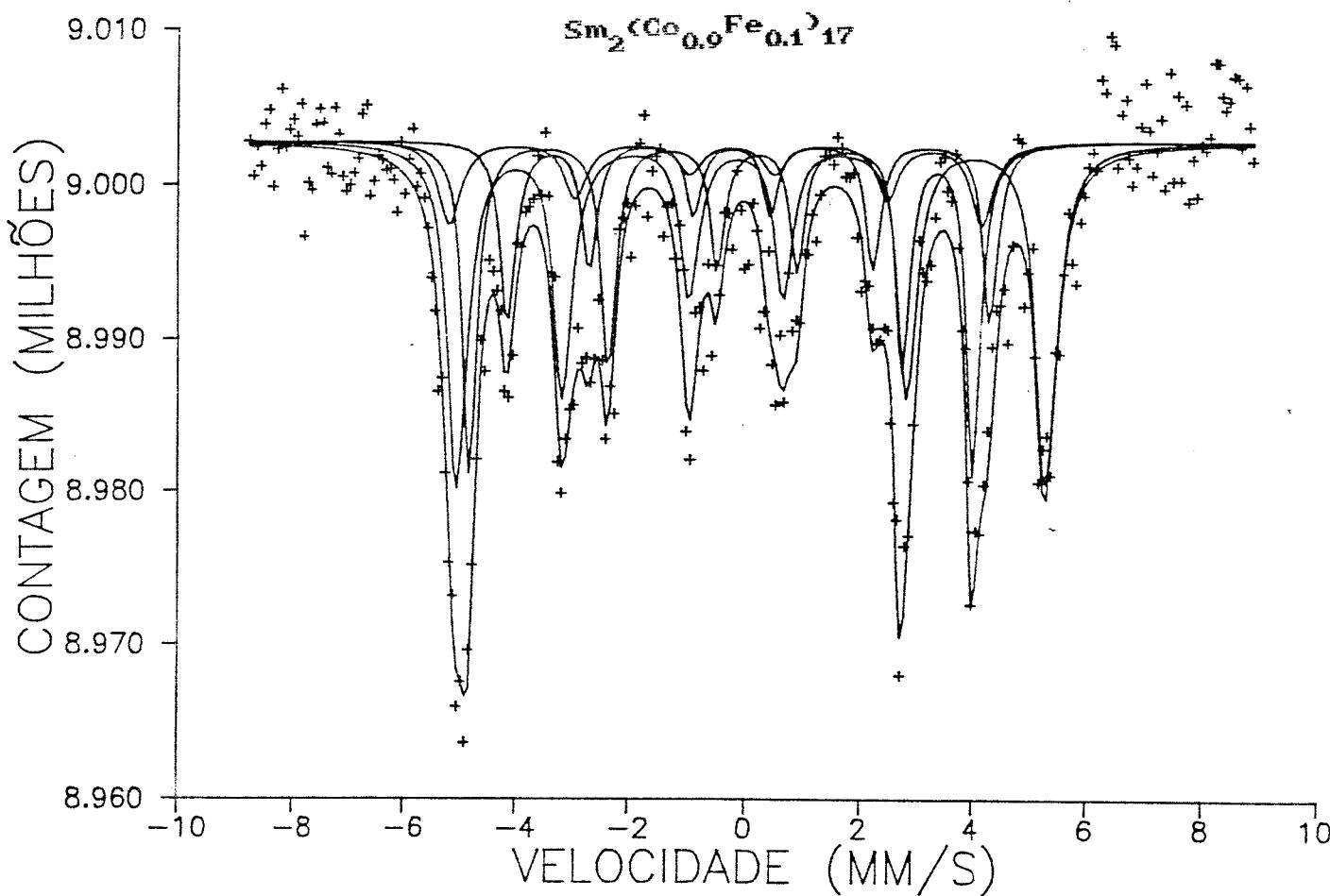


Fig IV.1 - Espectro ajustado da liga  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_{17}$

Fig IV.2 - Espectro ajustado da liga  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{17}$

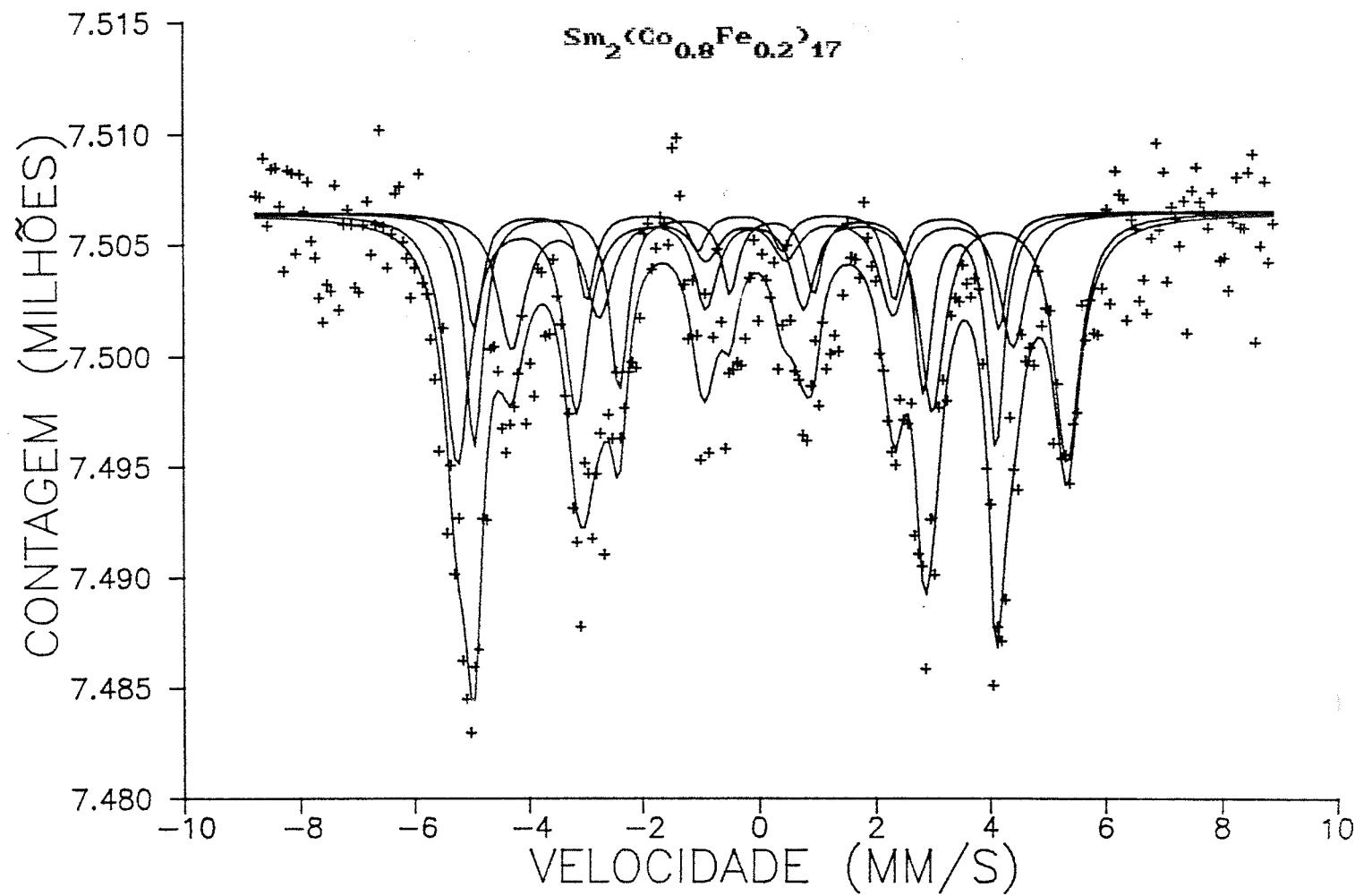


Fig IV.3 - Espectro ajustado da liga  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{17}$

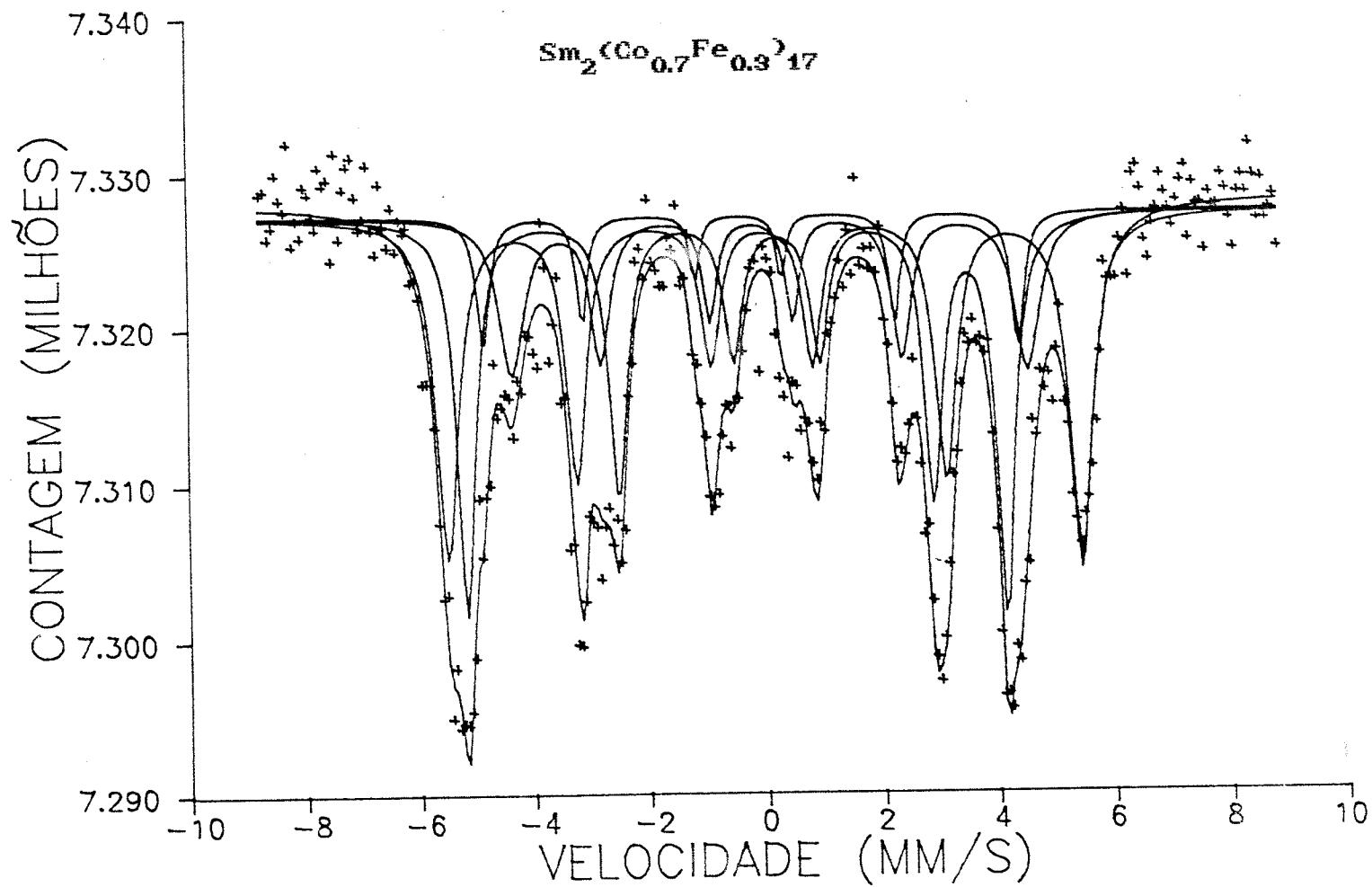


Fig IV.4 - Espectro ajustado da liga  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_{17}$

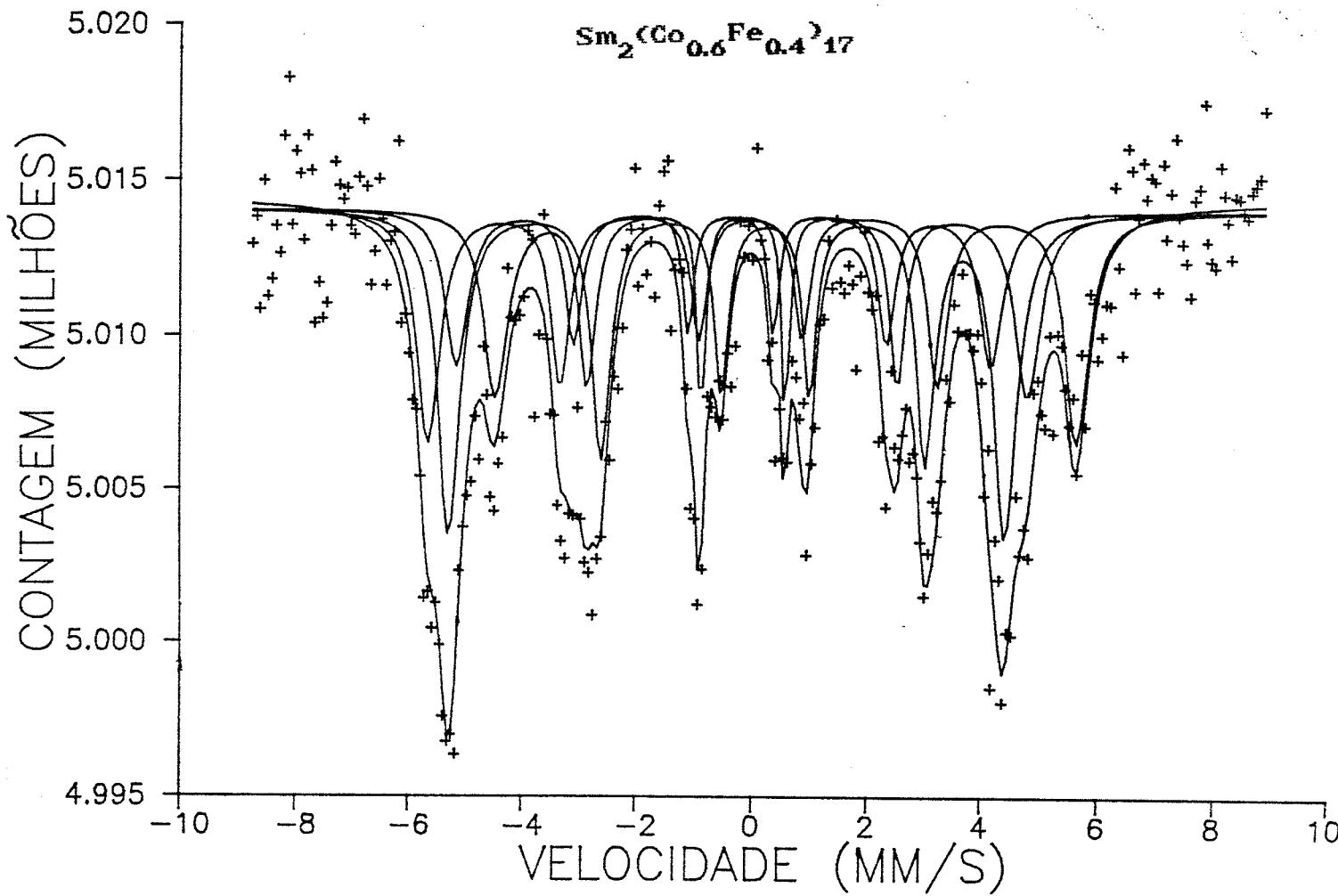


Fig IV.5 - Espectro ajustado da liga  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{17}$

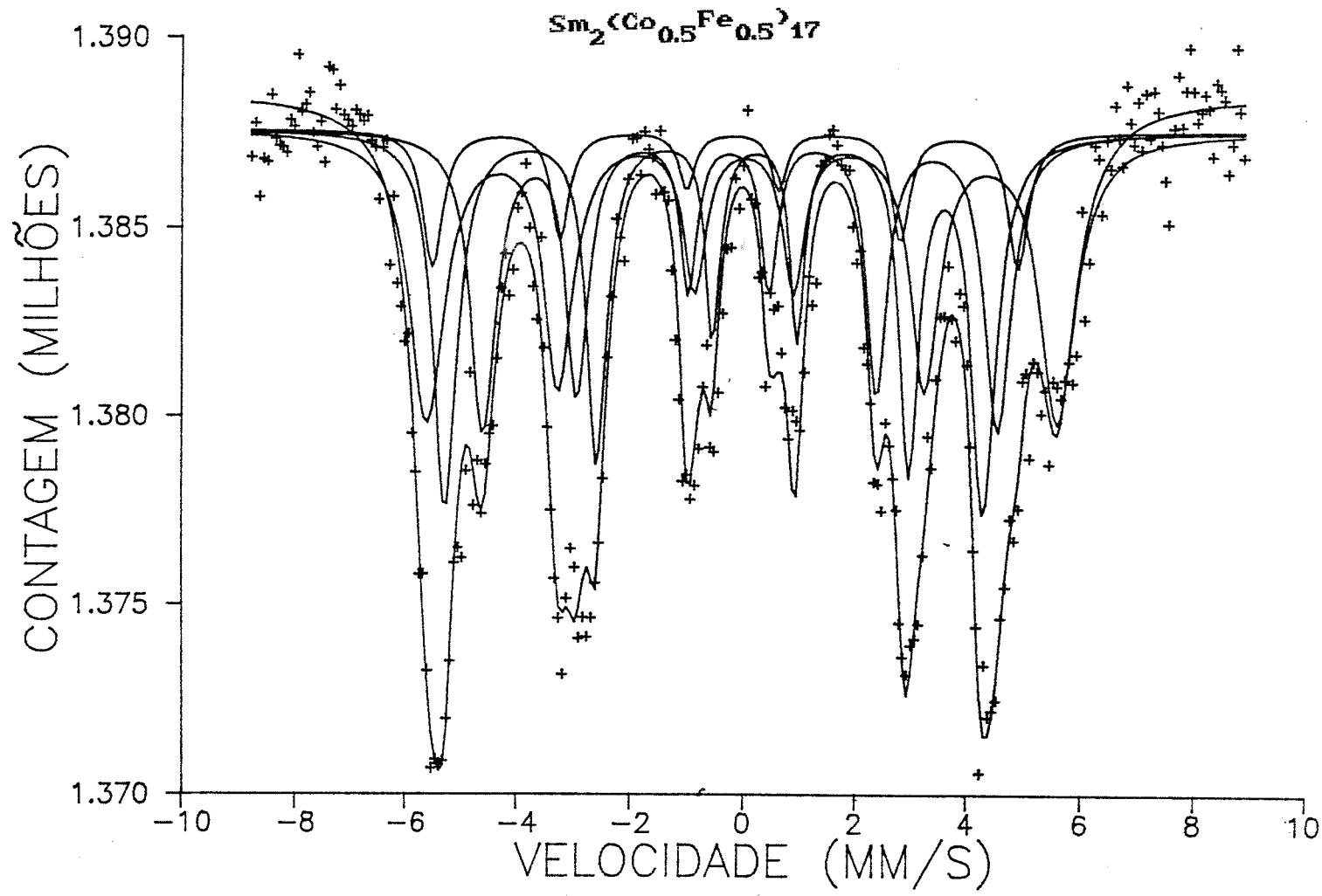
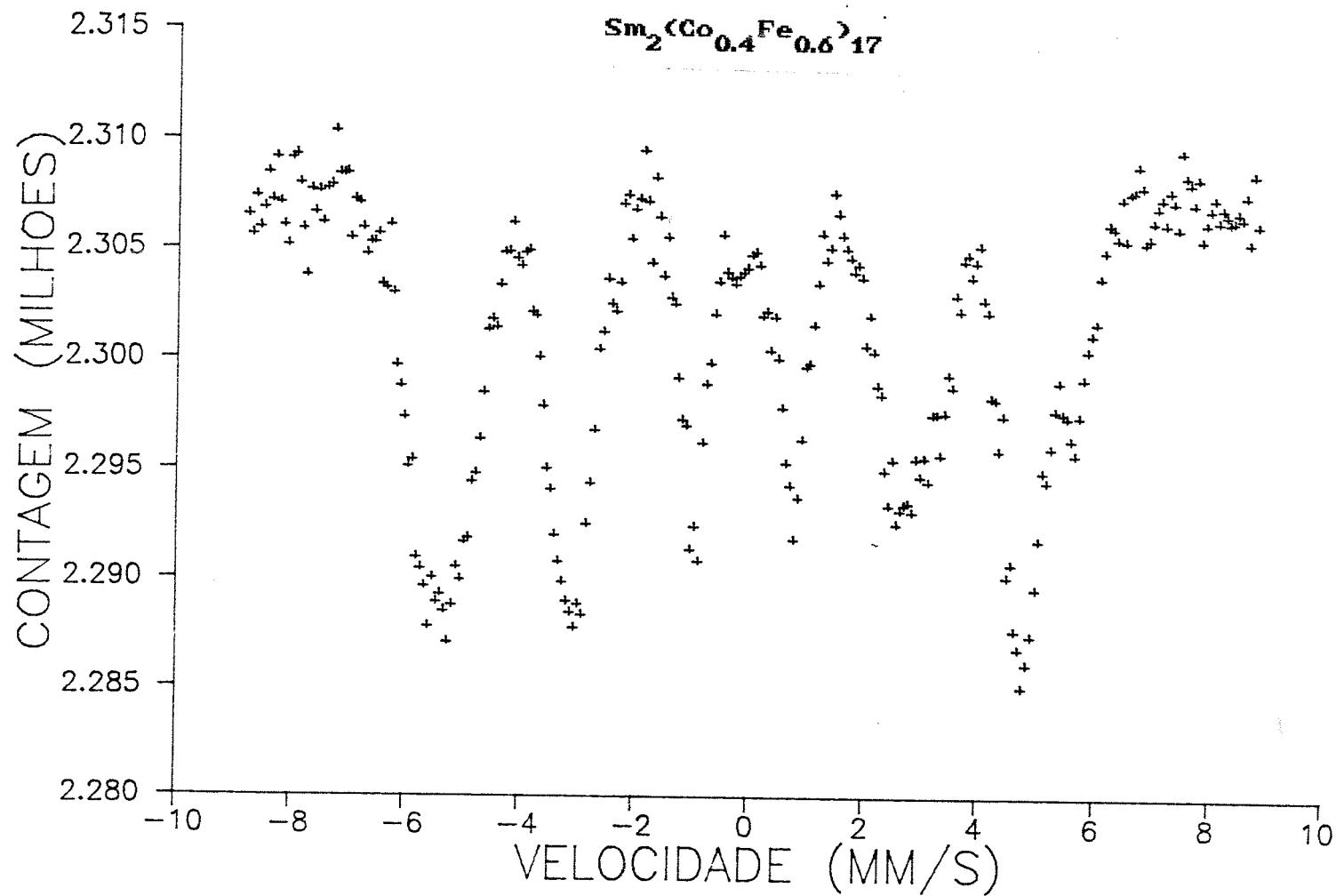


Fig IV.6 - Espectro da liga  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_{17}$



Os espectros das ligas de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ , com  $x=0.1$  a 0.5 foram ajustados com quatro sítios já que o eixo de fácil magnetização é paralelo ao eixo c. O espectro da liga de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_{17}$  não pode ser ajustado pois o eixo de fácil magnetização está no plano a-b e não conhecemos a direção do gradiente de campo elétrico. Isto causa uma indeterminação do número de subespectros.

As tabelas a seguir apresentam os valores dos parâmetros ajustados, onde:

$A_1$  é a razão entre as absorções das linhas 2 e 1 de um espectro Mössbauer com desdobramento magnético (sexteto). (Valor ideal = $2/3$ ).

$A_2$  é a razão entre as absorções das linhas 3 e 1. (Valor ideal = $1/3$ ).

$H$  é o campo hiperfino.

$DQ$  é o desdobramento quadrupolar.

$\delta$  é o deslocamento isomérico.

$\Gamma + \Delta\Gamma$  é a largura das linhas 5 e 6,  $\Gamma + 0.5\Delta\Gamma$  é a largura das linhas 2 e 5,  $\Gamma$  é largura das linhas 3 e 4.

Este tipo de ajuste com as larguras das linhas dadas pela relações acima, pode ser justificado da seguinte forma:

As posições das linhas de um sexteto magnético são proporcionais ao campo, com os seguintes coeficientes de proporcionalidade:

$$V_1 = V_6 = \alpha_1 H$$

$$V_2 = V_5 = \alpha_2 H$$

$$V_3 = V_4 = \alpha_3 H$$

onde:

$$\alpha_1 = -0.01615 \quad \alpha_2 = -0.009344 \quad \alpha_3 = -0.002526 \quad \text{mm/s kgauss}$$

$V_n$  é a posição da enésima linha.

Portanto, para uma estrutura cristalina onde um determinado sítio de Fe possa apresentar uma pequena distribuição de campo, as larguras também deverão ser proporcionais aos  $\alpha$ s, de tal forma que:

$$L_1 = L_6 = \Gamma' + \alpha_1 \Gamma'_0 = \Gamma + (\alpha_1 - \alpha_3) \Gamma'_0$$

$$L_2 = L_5 = \Gamma' + \alpha_2 \Gamma'_0 = \Gamma + (\alpha_2 - \alpha_3) \Gamma'_0$$

$$L_3 = L_4 = \Gamma' + \alpha_3 \Gamma'_0 = \Gamma$$

onde  $L_n$  é a largura da enésima linha.

Fazendo:

$$(\alpha_1 - \alpha_3) \Gamma'_0 = \Gamma_0, \text{ temos que:}$$

$$(\alpha_2 - \alpha_3) \Gamma'_0 = 0.5 \Gamma_0$$

Portanto:

$$L_1 = L_6 = \Gamma + \Gamma_0$$

$$L_2 = L_5 = \Gamma + 0.5 \Gamma_0$$

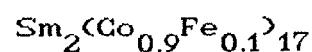
$$L_3 = L_4 = \Gamma$$

$$A1 = 0.68 \pm 0.02$$

$$A2 = 0.38 \pm 0.01$$

	sítio 2c	sítio 3d	sítio 6f	sítio 6h
H (KGauss)	319 $\pm 1$	288 $\pm 1$	272 $\pm 1$	260 $\pm 1$
DQ (mm/s)	0.29 $\pm 0.01$	-0.3 $\pm 0.1$	-0.60 $\pm 0.01$	0.32 $\pm 0.01$
$\delta$ (mm/s)	-0.04 $\pm 0.01$	-0.42 $\pm 0.01$	-0.13 $\pm 0.01$	-0.12 $\pm 0.01$
AB	.0025 $\pm .0001$	.0006 $\pm .0001$	.0024 $\pm .0001$	.0013 $\pm .0001$
$\Gamma$ (mm/s)	0.37 $\pm 0.01$	0.5 $\pm 0.1$	0.31 $\pm 0.02$	0.31 $\pm 0.01$
$\Gamma_0$ (mm/s)	0.06 $\pm 0.01$	0.01 $\pm 0.01$	0.01 $\pm 0.01$	0.02 $\pm 0.03$

Tabela IV.1 - Valores dos parâmetros ajustados da liga

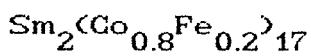


A1=0.74 ±0.01

A2=0.32 ±0.01

	sítio 2c	sítio 3d	sítio 6f	sítio 6h
H (KGauss)	327 ±1	281 ±1	279 ±1	269 ±1
DQ (mm/s)	0.13 ±0.1	-0.07 ±0.02	-0.64 ±0.01	0.28 ±0.01
δ (mm/s)	-0.05 ±0.01	-0.39 ±0.01	-0.14 ±0.01	-0.12 ±0.01
AB	.0015±0.001	.0007 ±0.001	.0014 ±0.001	.0008 ±0.001
Γ (mm/s)	0.48 ±0.02	0.36 ±0.01	0.36 ±0.02	0.57 ±0.01
Γ <sub>o</sub> (mm/s)	0.06 ±0.01	0.01 ±0.01	0.01 ±0.01	0.01 ±0.01

Tabela IV.2 - Valores dos parâmetros ajustados da liga

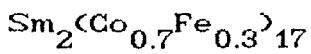


A1=0.71

A2=0.36

	sítio 2c	sítio 3d	sítio 6f	sítio 6h
H (KGauss)	338 ±1	285 ±1	288 ±1	275 ±1
DQ (mm/s)	338 ±1	285±1	288 ±1	275 ±1
δ (mm/s)	-0.06 ±0.01	-0.36 ±0.01	-0.17 ±0.01	-0.08 ±0.01
AB	.0030±0.001	.0012 ±0.001	.0035 ±0.001	.0014 ±0.00
Γ (mm/s)	0.40 ±0.02	0.20 ±0.01	0.40 ±0.02	0.29 ±0.01
Γ <sub>o</sub> (mm/s)	0.09 ±0.01	0.08 ±0.01	0.005±0.005	0.25 ±0.03

Tabela IV.3 - Valores dos parâmetros ajustados da liga

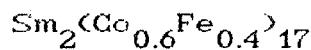


A1=0.70±0.01

A2=0.37±0.01

	sitio 2c	sitio 3d	sitio 6f	sitio 6h
H (KGauss)	349 ±1	300 ±1	302±1	294±1
DQ (mm/s)	-0.01 ±0.01	-0.06 ±0.03	-0.60 ±0.01	0.39 ±0.01
δ (mm/s)	-0.03 ±0.01	-0.35 ±0.02	-0.16±0.01	-0.08 ±0.01
AB	.0032±0.0001	.0018±0.0005	.0044±.0004	.0028±.0001
Γ (mm/s)	0.44 ±0.01	0.76±0.02	0.55±0.08	0.43±0.02
Γ <sub>o</sub> (mm/s)	0.17±0.02	0.01±0.01	0.01 ±0.01	0.13±0.01

Tabela IV.4 - Valores dos parâmetros ajustados da liga

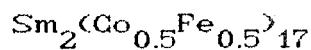


A1=0.71

A2=0.33

	sitio 2c	sitio 3d	sitio 6f	sitio 6h
H (KGauss)	346 ±1	321 ±1	295 ±1	282 ±1
DQ (mm/s)	0.01 ±0.01	-0.09 ±0.01	-0.67 ±0.01	0.25 ±0.01
δ (mm/s)	-0.03 ±0.01	-0.29 ±0.01	-0.17 ±0.01	-0.17 ±0.01
AB	.0055±.0001	.0072±.0004	.0026±.0001	.0057±.0001
Γ (mm/s)	0.48 ±0.01	0.33 ±0.03	0.32 ±0.02	0.35 ±0.01
Γ <sub>o</sub> (mm/s)	0.28 ±0.03	0.10 ±0.04	0.19 ±0.04	0.20 ±0.01

Tabela IV.5 - Valores dos parâmetros ajustados da liga



IV.2 - ESPECTROS MOSSBAUER DA SÉRIE DE AMOSTRAS

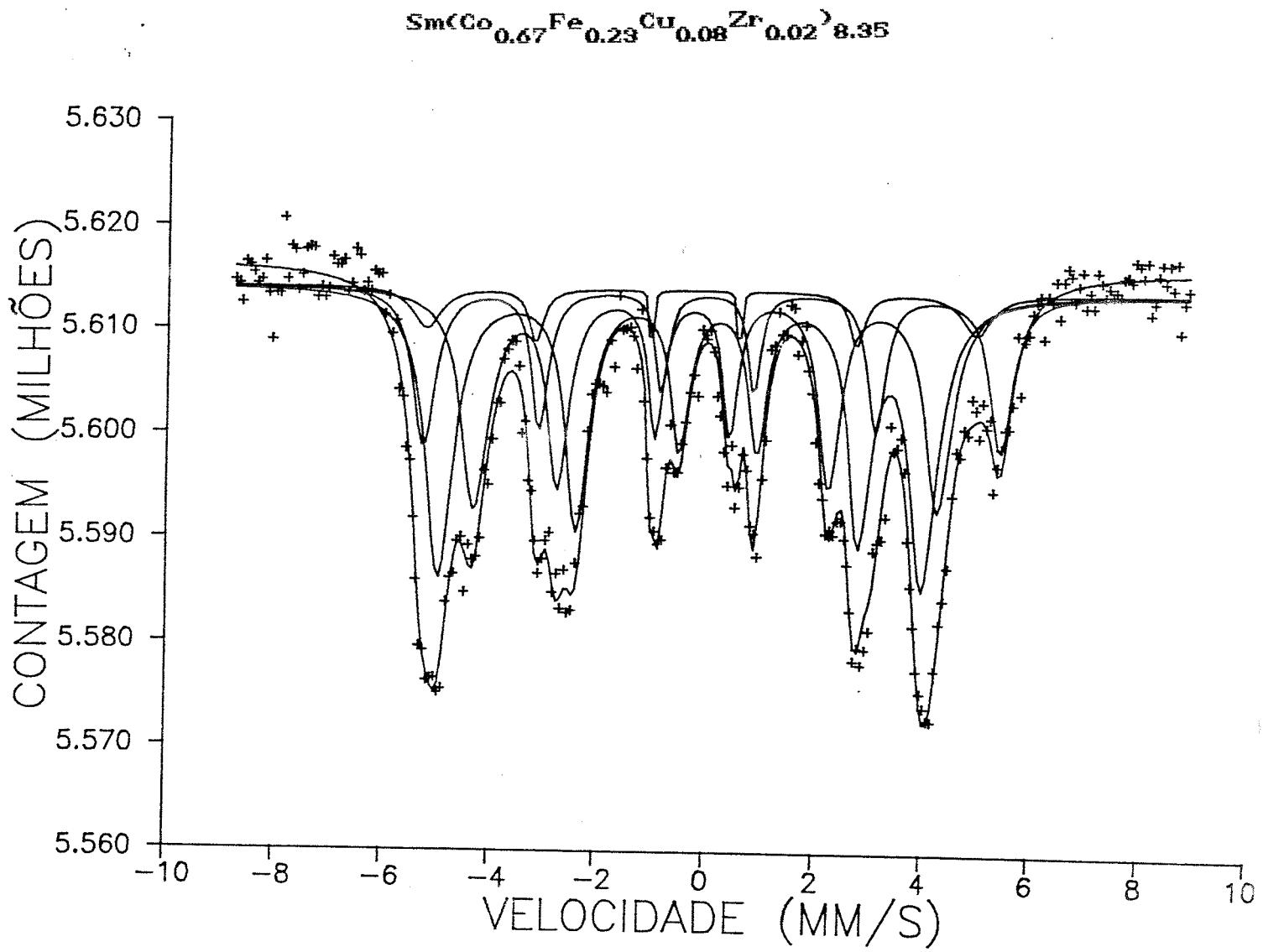


Fig IV.7- Espectro ajustado da liga  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$

Fig IV.8 - Espectro ajustado da liga  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.66}\text{Fe}_{0.24}\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$

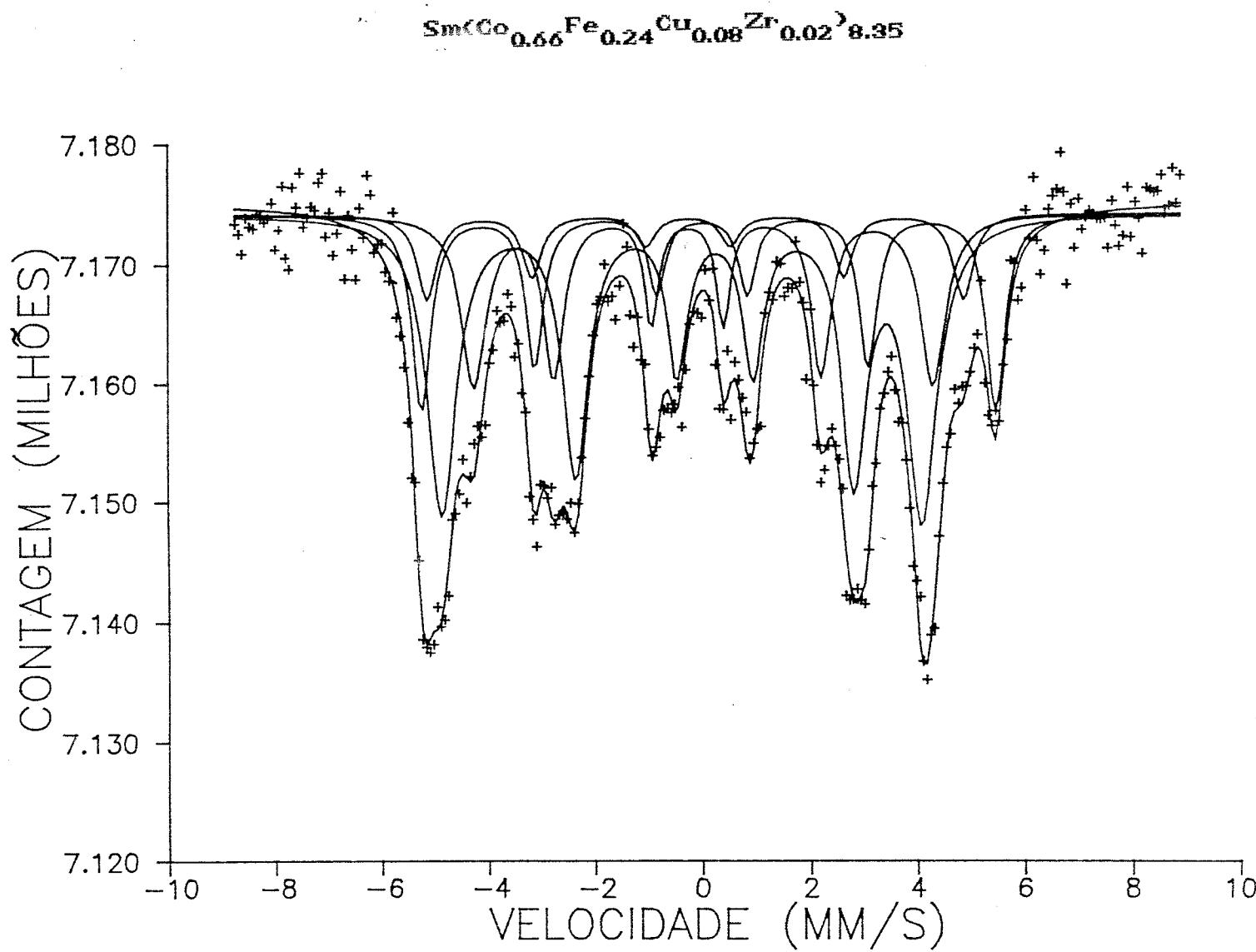


Fig IV.9- Espectro ajustado da liga  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.65}\text{Fe}_{0.25}\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$

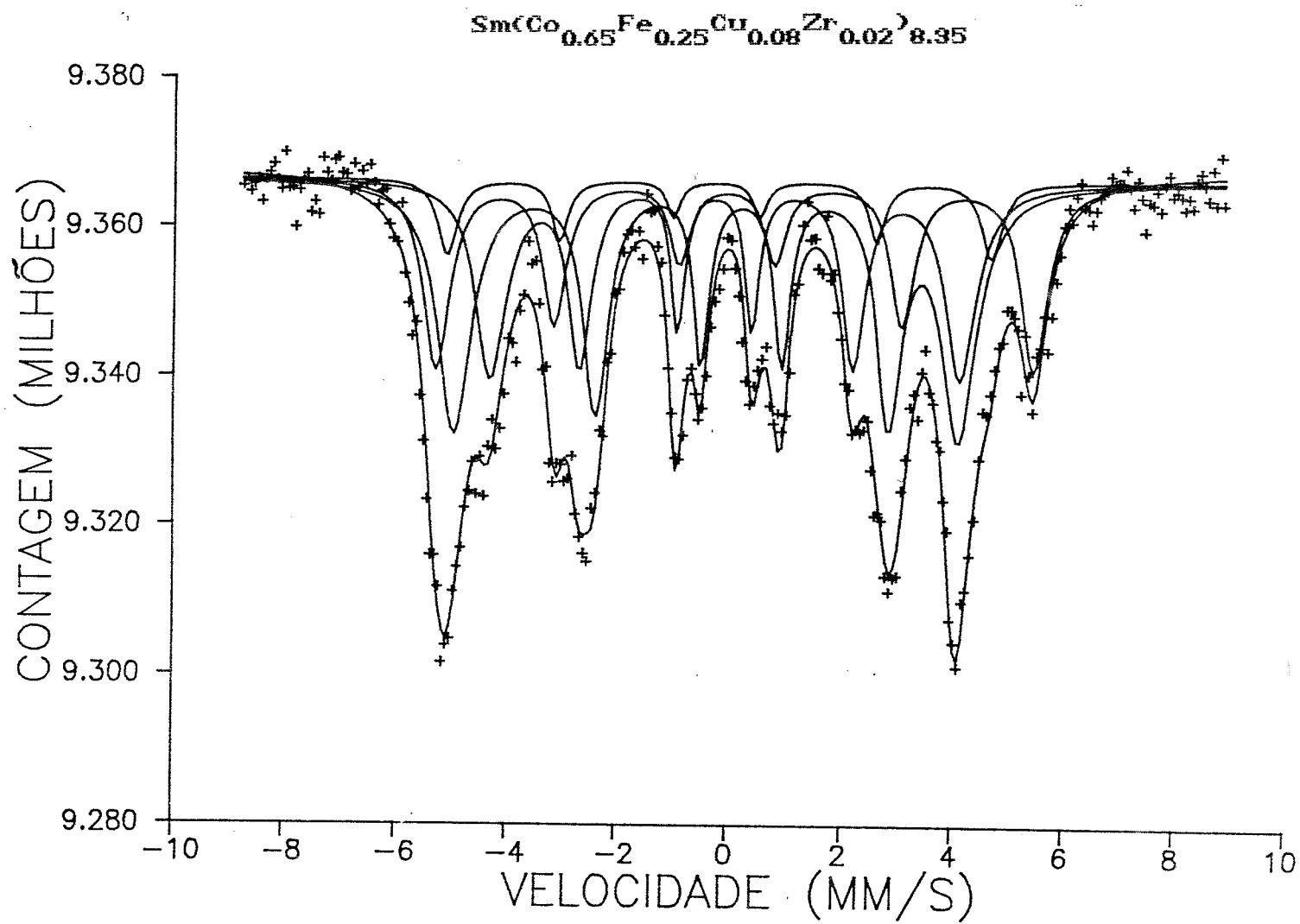
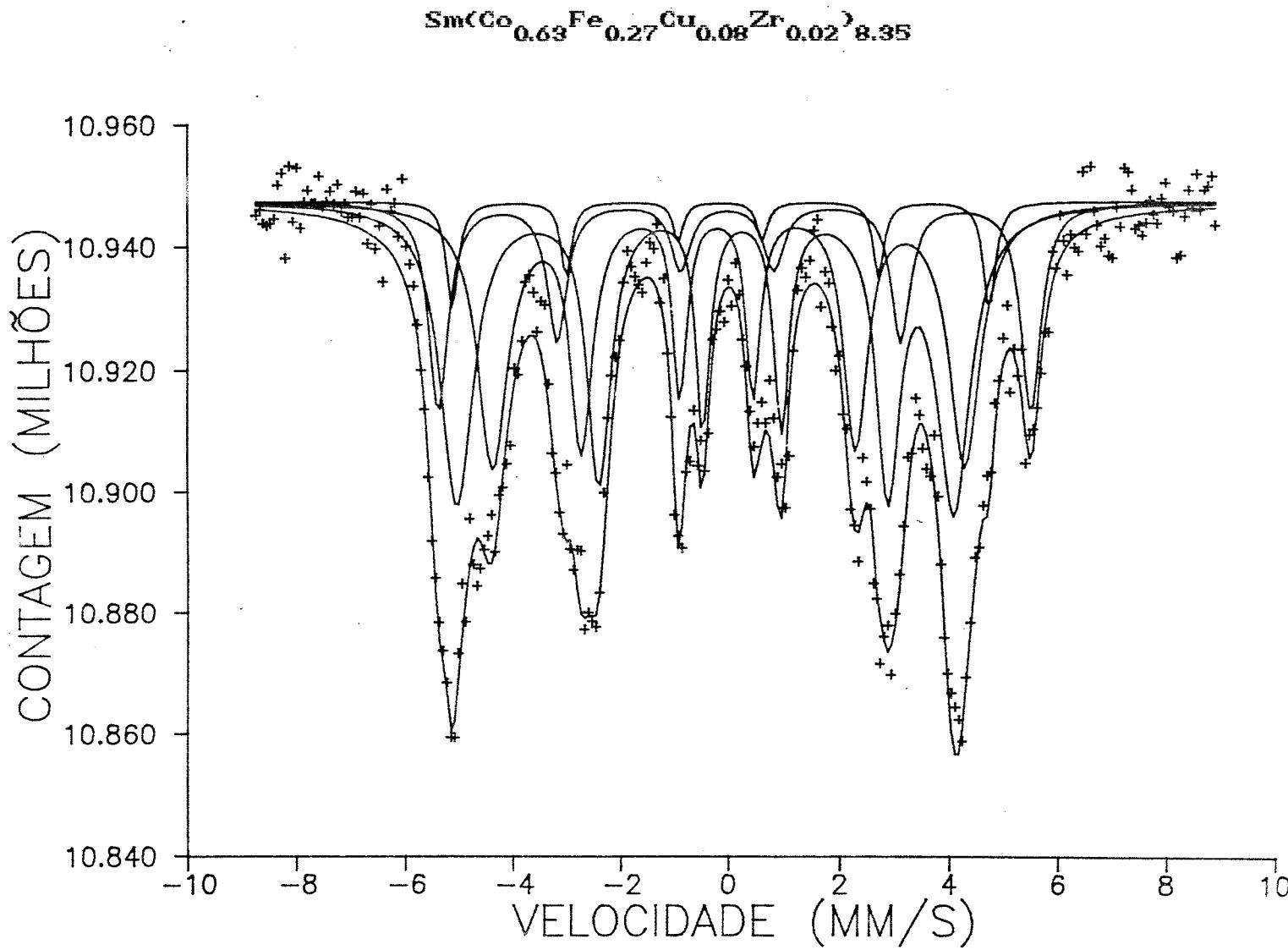


Fig IV.10 Espectro ajustado da liga  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Fe}_{0.27}\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$

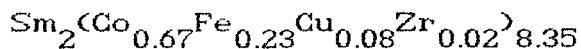


A1=0.68 ±0.01

A2=0.35 ±0.01

	sítio 2c	sítio 3d	sítio 6f	sítio 6h
H (KGauss)	330 ±1	314 ±1	277 ±1	265 ±1
DQ (mm/s)	0.08 ±0.01	0.09 ±0.02	-0.70 ±0.01	0.24 ±0.01
δ (mm/s)	.01 ±0.01	-0.21 ±0.01	-0.16 ±0.01	-0.16 ±0.01
AB	.0027±.0001	.0007±.0001	.0049±.0001	.0037±.0001
Γ (mm/s)	0.28 ±0.01	0.03 ±0.01	0.42 ±0.01	0.33 ±0.01
Γ <sub>o</sub> (mm/s)	0.23 ±0.01	0.63 ±0.03	0.21 ±0.01	0.28 ±0.01

Tabela IV.6 - Valores dos parâmetros ajustados da liga

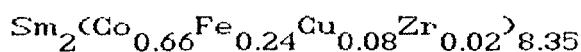


A1=0.73 ±0.01

A2=0.36 ±0.01

	sítio 2c	sítio 3d	sítio 6f	sítio 6h
H (KGauss)	330 ±1	308 ±1	277 ±1	264 ±1
DQ (mm/s)	0.12 ±0.01	0.13 ±0.01	-0.62 ±0.01	0.30 ±0.01
δ (mm/s)	0.01 ±0.01	-0.24 ±0.01	-0.11 ±0.01	-0.16 ±0.01
AB	.0023 ±.0001	.0010 ±.0001	.0035 ±.0001	.0020 ±.0001
Γ (mm/s)	0.38 ±0.01	0.43 ±0.01	0.47 ±0.01	0.31 ±0.01
Γ <sub>o</sub> (mm/s)	0.05 ±0.01	0.01 ±0.01	0.20 ±0.01	0.25 ±0.01

Tabela IV.7 - Valores dos parâmetros ajustados da liga

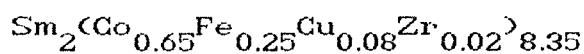


A1=0.67 ±0.01

A2=0.33 ±0.01

	sítio 2c	sítio 3d	sítio 6f	sítio 6h
H (KGauss)	332 ±1	302±1	280 ±1	260 ±1
DQ (mm/s)	0.13 ±0.01	0.01 ±0.01	-0.65 ±0.01	0.16 ±0.01
δ (mm/s)	-0.01 ±0.01	-0.26 ±0.01	-0.13 ±0.01	-0.19 ±0.01
AB	.0027 ±.0001	.0011 ±.0001	.0036 ±.0001	.0028 ±.0001
Γ (mm/s)	0.45 ±0.01	0.29 ±0.01	0.35 ±0.01	0.30 ±0.01
Γ <sub>o</sub> (mm/s)	0.13 ±0.01	0.14 ±0.01	0.40 ±0.01	0.38 ±0.01

Tabela IV.8 - Valores dos parâmetros ajustados da liga

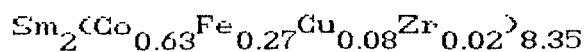


A1=0.67 ±0.01

A2=0.32 ±0.01

	sítio 2c	sítio 3d	sítio 6f	sítio 6h
H (KGauss)	336 ±1	304 ±1	282 ±1	267 ±1
DQ (mm/s)	0.10 ±0.01	- .03 ±0.01	-0.72 ±0.01	0.18 ±0.01
δ (mm/s)	-0.03 ±0.01	-0.22 ±0.01	-0.15 ±0.01	-0.17 ±0.01
AB	.0031 ±.0001	.0016 ±.0001	.0045 ±.0001	.0039 ±.0001
Γ (mm/s)	0.43 ±0.01	0.23 ±0.01	0.33 ±0.01	0.31 ±0.01
Γ <sub>o</sub> (mm/s)	0.005±0.005	0.03 ±0.01	0.40 ±0.01	0.38 ±0.01

Tabela IV.9 - Valores dos parâmetros ajustados da liga



### IV.3 - VARIACÃO DO CAMPO HIPERFINO COM A CONCENTRAÇÃO

A seguir mostraremos os resultados da variação do campo hiperfino com a concentração de Ferro nas amostras de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ ,  $x=0.1$  a  $0.5$  e  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.90-v}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$ ,  $v=0.23$  a  $0.27$

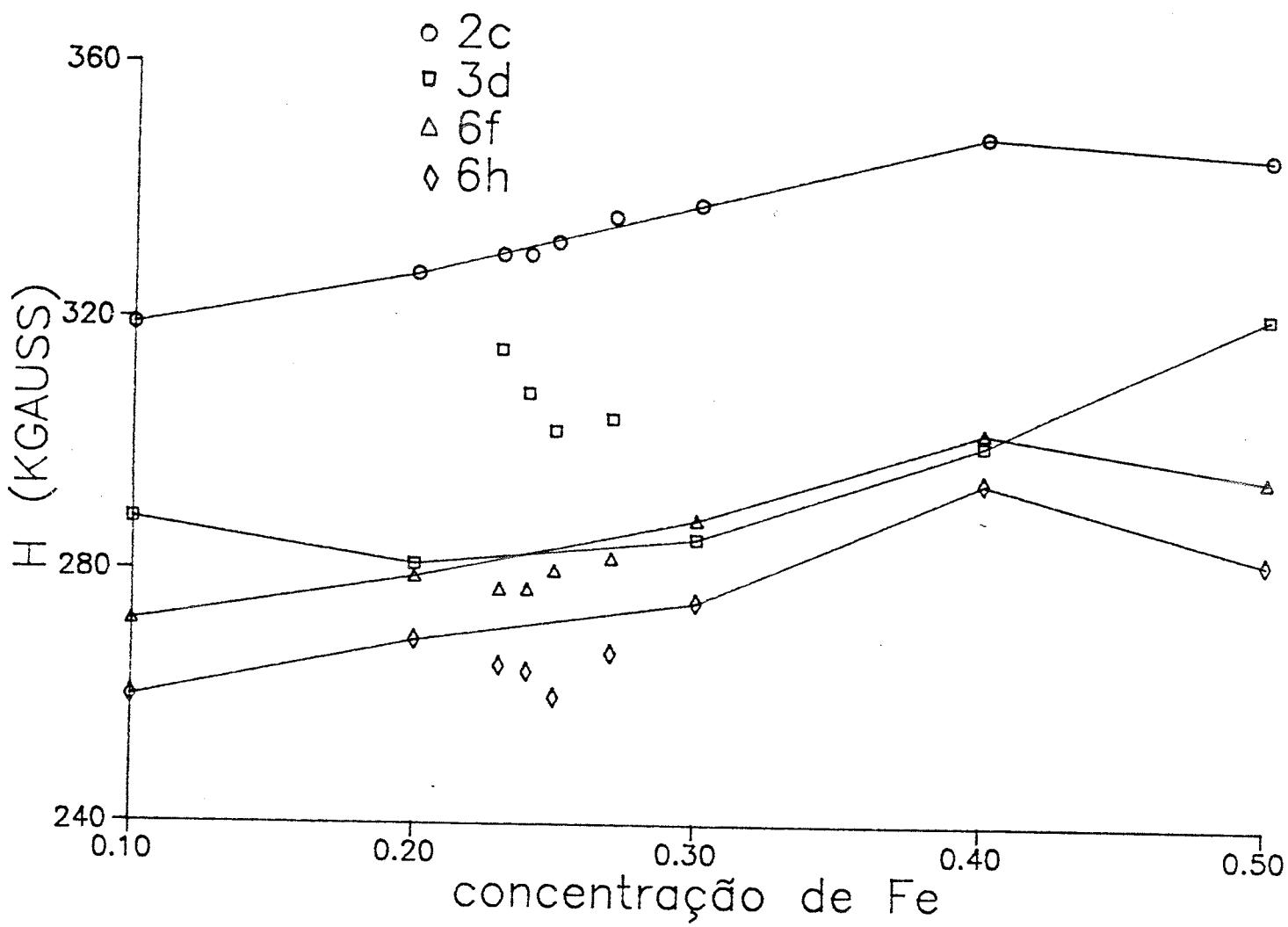
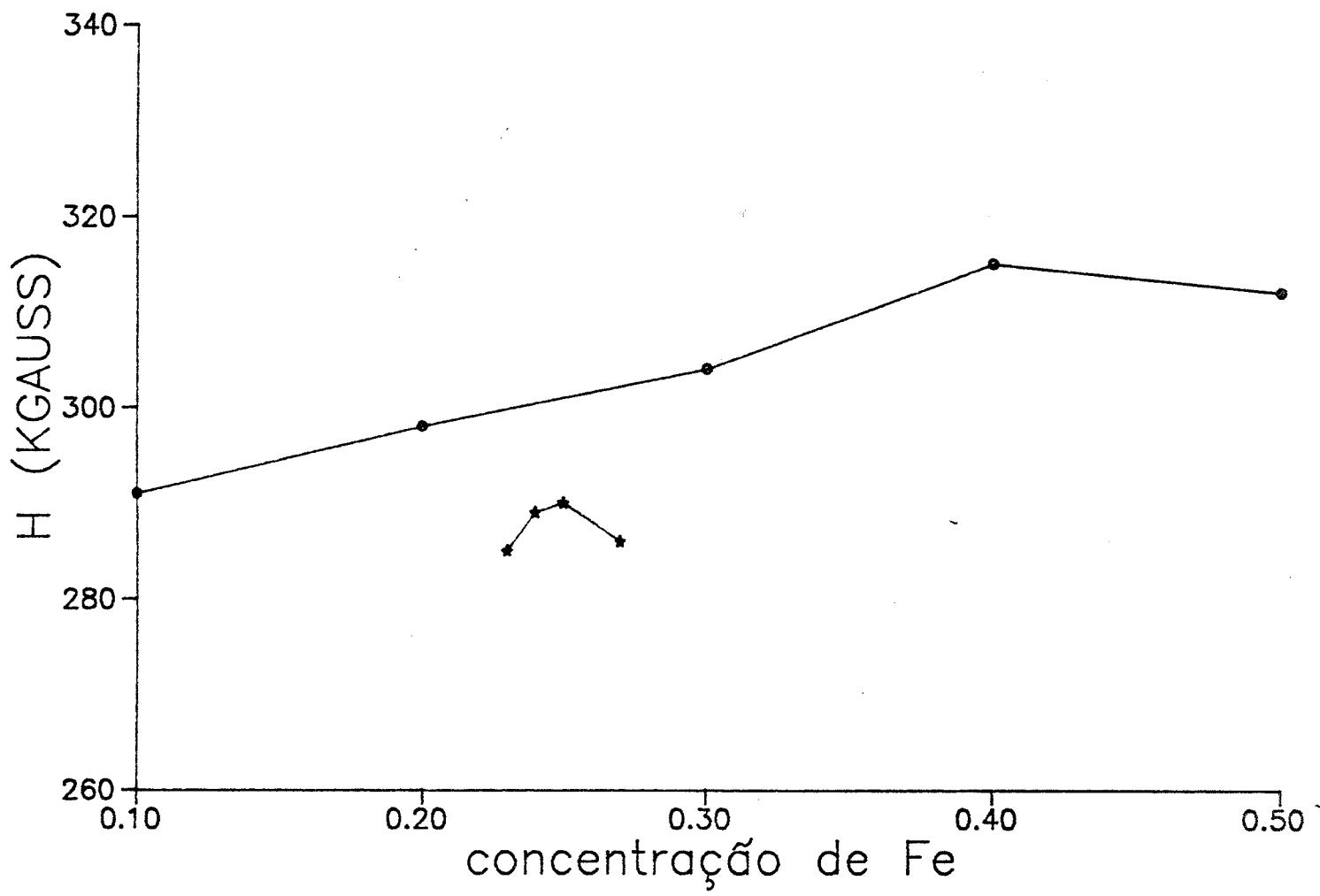


Fig IV.11 - Campo hiperfino em função da concentração de Fe

Fig IV.12 - Campo hiperfino médio em função da concentração de Fe



**IV.4 -ANÁLISE DA POPULAÇÃO DOS SÍTIOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe**

x	sítio 2c	sítio 3d	sítio 6f	sítio 6h
0.1	0.41 ±0.02	0.12 ±0.02	0.30 ±0.02	0.17 ±0.02
0.2	0.39 ±0.02	0.13 ±0.01	0.25 ±0.02	0.23 ±0.02
0.3	0.37 ±0.02	0.08 ±0.01	0.38 ±0.02	0.17 ±0.01
0.4	0.25 ±0.02	0.20 ±0.04	0.35 ±0.04	0.21 ±0.01
0.5	0.34 ±0.01	0.10 ±0.01	0.30 ±0.02	0.26 ±0.01

**Tabela IV.10 - População dos sítios em função da concentração de Fe nas ligas  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$**

x	sítio 2c	sítio 3d	sítio 6f	sítio 6h
0.1	0.35 ±0.02	0.07 ±0.01	0.09 ±0.01	0.05 ±0.01
0.2	0.66 ±0.01	0.15 ±0.01	0.14 ±0.01	0.13 ±0.01
0.3	0.94 ±0.05	0.14 ±0.02	0.32 ±0.02	0.14 ±0.01
0.4	0.85 ±0.07	0.45 ±0.07	0.40 ±0.04	0.24 ±0.01
0.5	1.44 ±0.04	0.28 ±0.03	0.43 ±0.03	0.37 ±0.01

**Tabela IV.11 - Fração dos sítios ocupados por Fe em função da concentração de Fe nas ligas  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$**

As tabelas IV.10 e IV.12 fornecem as populações de átomos de ferro dos sítios, calculada a partir das áreas dos subespectros ajustados.

Em uma célula unitária do composto  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ , temos dois átomos de Sm e 17 átomos de Fe e Co. Destes 17 átomos temos duas posições para os sítios 2c, três posições para os sítios 3d e seis posições para cada um dos sítios 6f e 6h. Portanto, para uma amostra de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  temos  $17x$  átomos de Fe em uma célula

unitária. Através das populações dos sítios da tabela IV.10 podemos calcular quantos átomos de Fe ocupam determinado sítio e assim determinar a fração dos sítios ocupados (tabela IV.11) por átomos de Fe, ou melhor, a probabilidade de cada sítio seja ocupado por um Fe ao invés de um Co. Se a distribuição fosse totalmente aleatória, essa fração seria igual a x.

A fração de 1.44 obtida para  $x=0.5$  (tabela IV.11) não é um resultado coerente visto que fisicamente o valor máximo é 1, isto é, com todos os sítios 2c sendo ocupados por átomos de Fe. Analisando os dados da tabela IV.4 vemos que o valor de  $\Gamma_0$  (0.17 mm/s) é bem superior ao das outras amostras o que pode explicar o valor obtido da fração de ocupação do sítio 2c superior ao valor permitido.

v	sítio 2c	sítio 3d	sítio 6f	sítio 6h
0.23	$0.19 \pm 0.01$	$0.05 \pm 0.01$	$0.45 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.01$
0.24	$0.21 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.01$	$0.48 \pm 0.01$	$0.21 \pm 0.01$
0.25	$0.26 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.01$	$0.39 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.01$
0.27	$0.20 \pm 0.01$	$0.06 \pm 0.01$	$0.40 \pm 0.01$	$0.33 \pm 0.01$

**Tabela IV.12** - População dos sítios em função da concentração de Fe nas ligas  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.90-v}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$

v	sítio 2c	sítio 3d	sítio 6f	sítio 6h
0.23	$0.37 \pm 0.02$	$0.07 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.01$	$0.20 \pm 0.01$
0.24	$0.43 \pm 0.02$	$0.14 \pm 0.01$	$0.33 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$
0.25	$0.55 \pm 0.02$	$0.11 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	$0.19 \pm 0.01$
0.27	$0.46 \pm 0.02$	$0.09 \pm 0.02$	$0.31 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$

**Tabela IV.13** - Fração dos sítios ocupados por Fe em função da concentração de Fe nas ligas  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.90-v}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$

Em estudos de difração de neutrons nas ligas de  $\text{Nd}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ , Herbst et al.<sup>(19)</sup> determinaram a fração de ocupação dos sítios para os átomos de Co, cujos resultados encontram-se na fig IV.13.

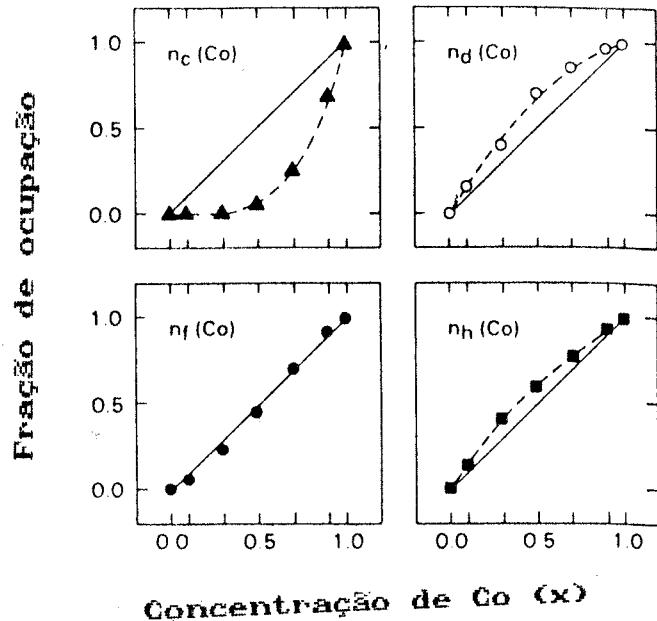


Fig IV.13 - Fração de ocupação dos sítios em função da concentração em  $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}$

Nas figuras a seguir, mostraremos os resultados obtidos da fração de ocupação dos sítios das nossas amostras. A linha cheia se refere a uma distribuição aleatória dos átomos de Fe nos diversos sítios. Mostraremos também os resultados obtidos por Herbst et al nas ligas de  $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}$  (linhas tracejadas nas figuras).

Fig IV.14 - Fração de ocupação em função da concentração de Fe no sítio 2c.

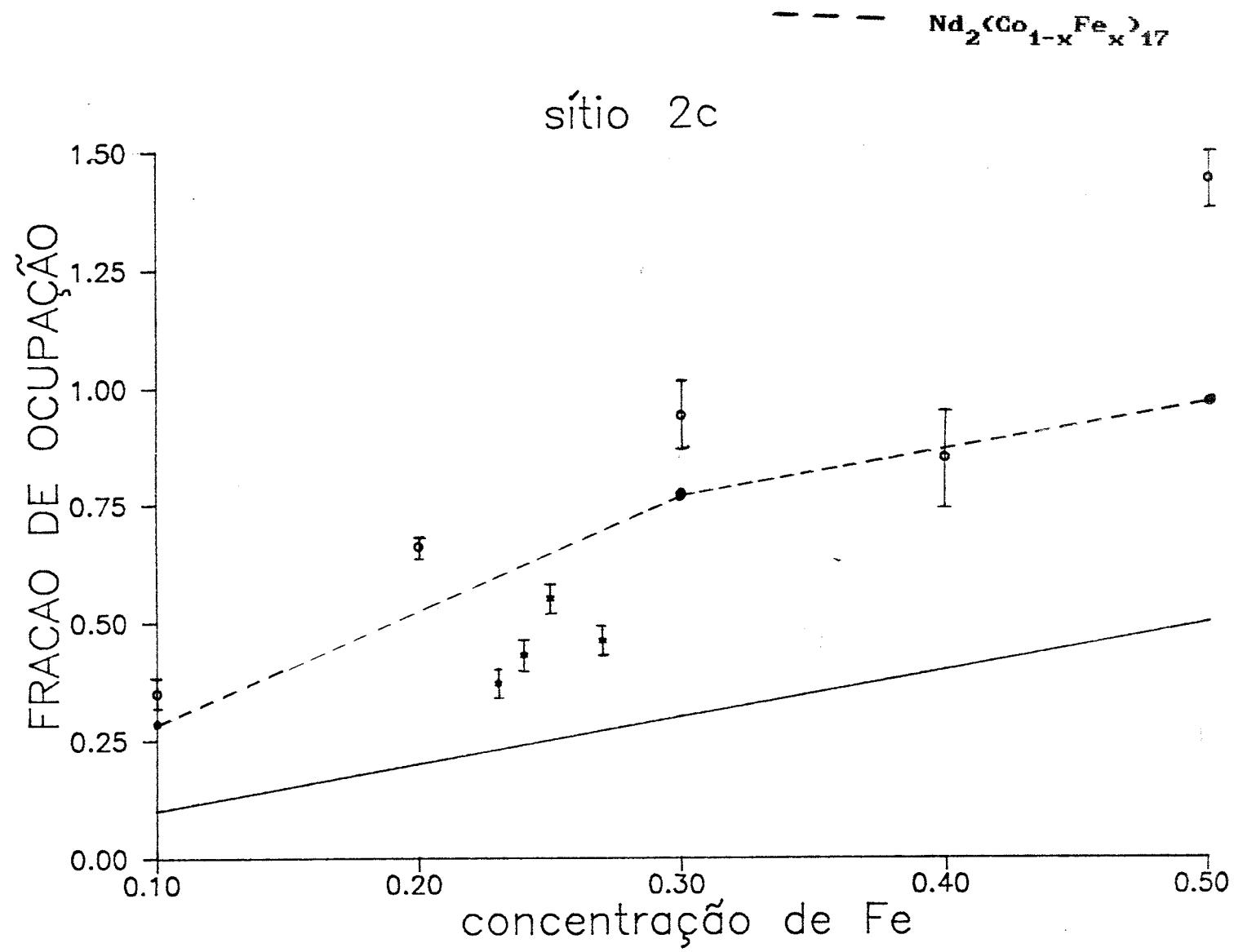


Fig IV.15 – Fração de ocupação em função da concentração de Fe no sítio 3d.

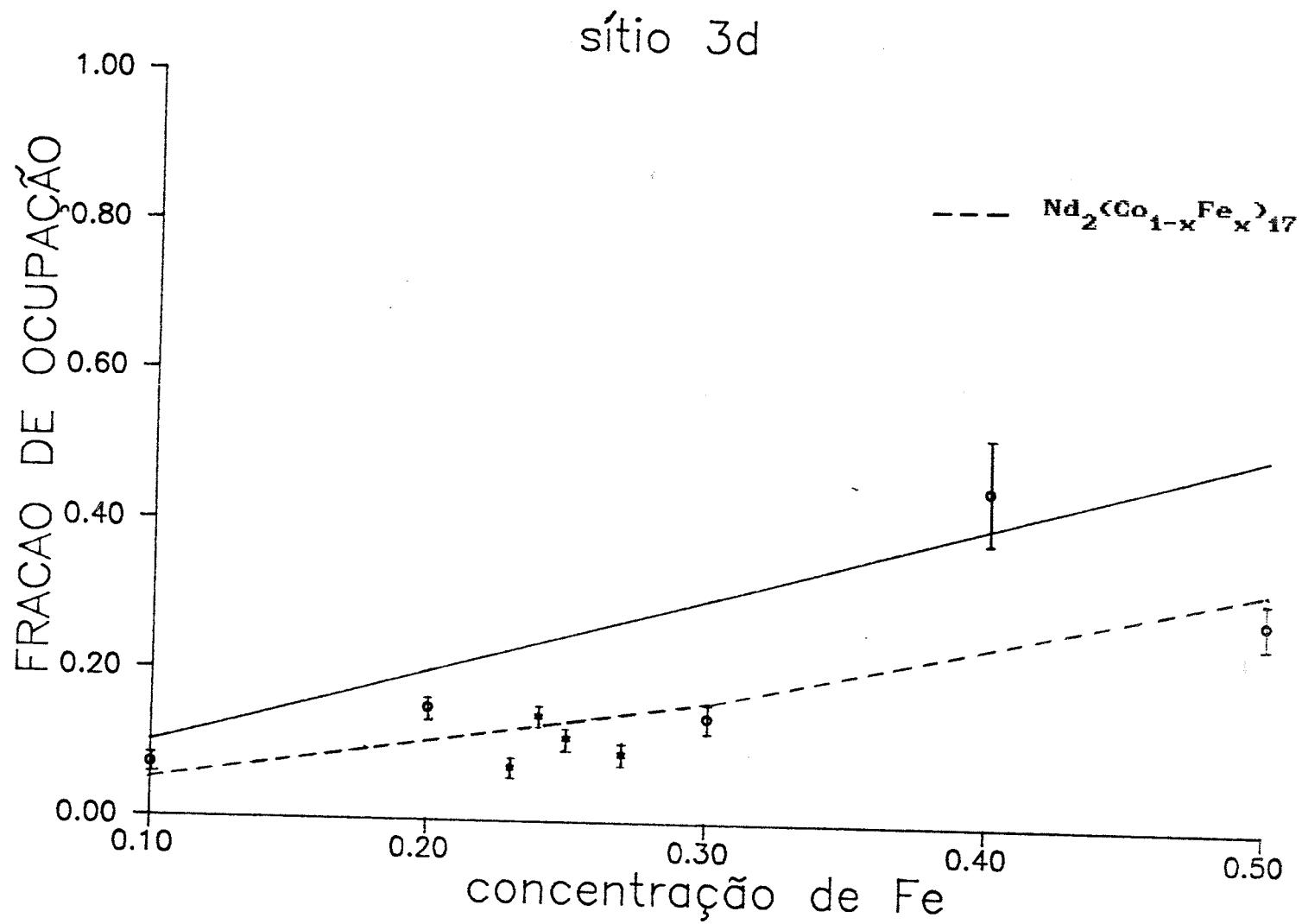


FIG IV.16 - Fração de ocupação em função da concentração de Fe no sítio 6f.

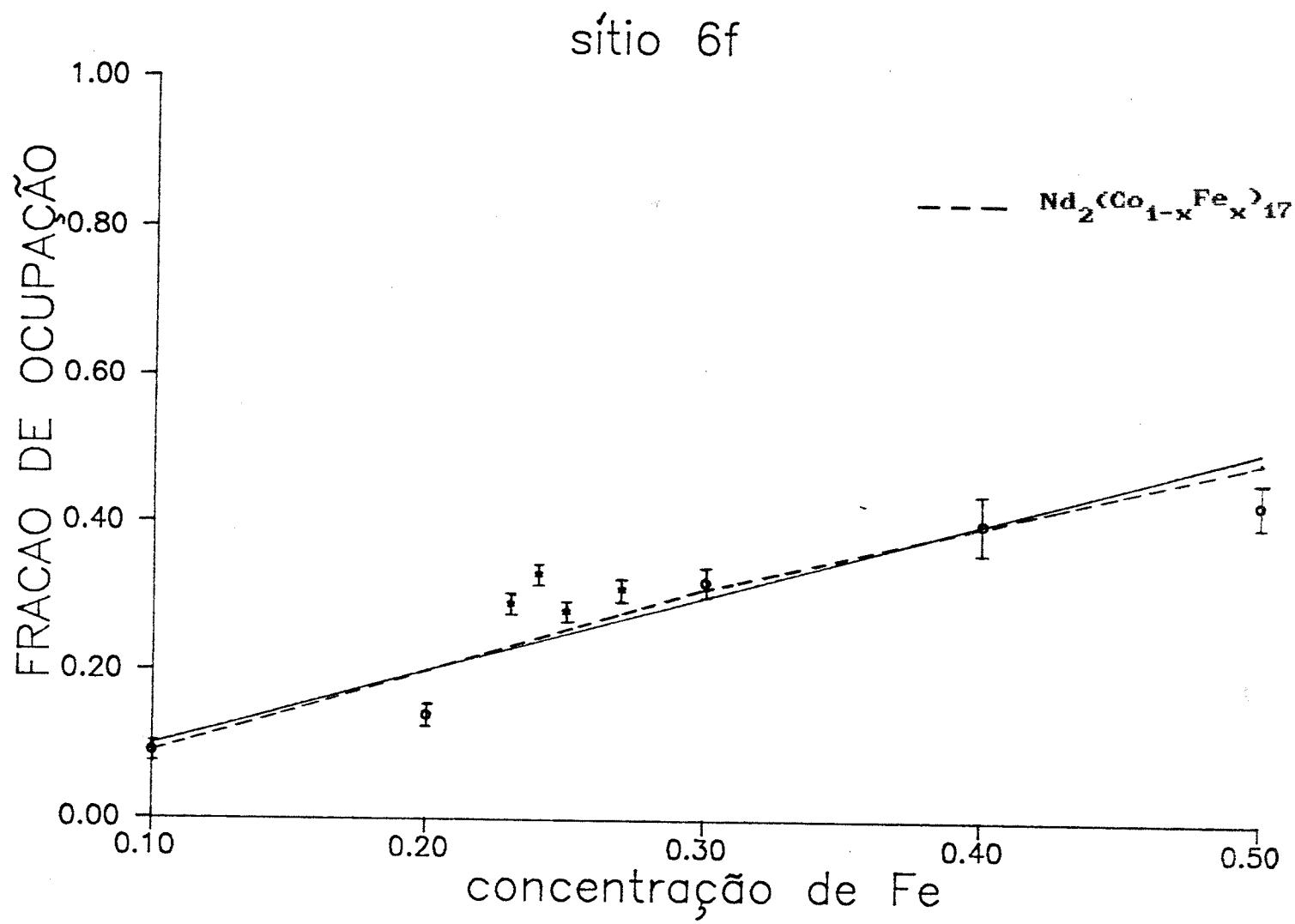
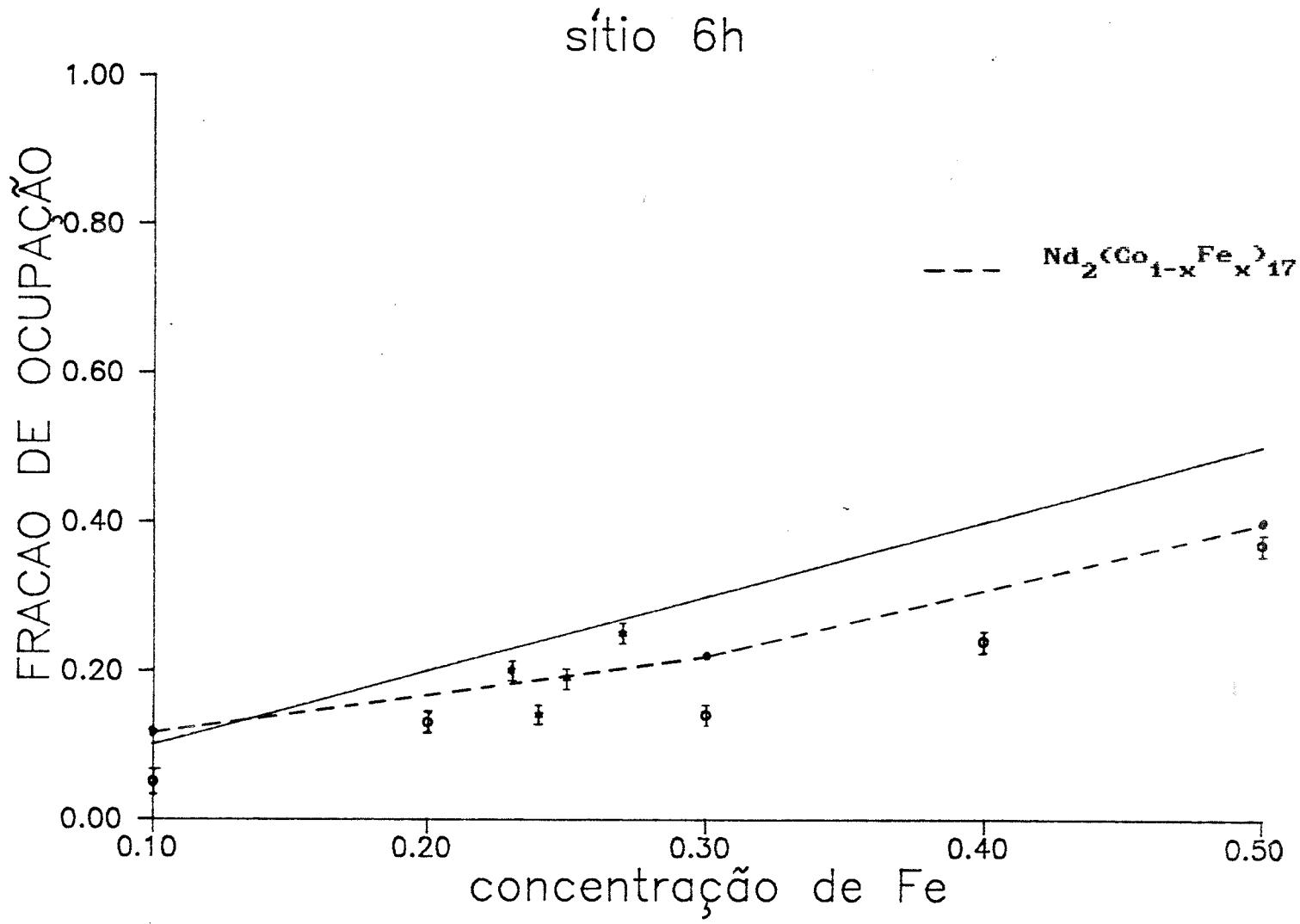


Fig IV.17 - Fração de ocupação em função da concentração de Fe no sítio 6h.



Os resultados obtidos na série  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  (fig. IV.14) revelaram forte preferência dos átomos de Fe de ocupar os sítios "halteres" (2c), já que a fração de ocupação obtida é nitidamente superior à de uma ocupação aleatória entre os diversos sítios (linha cheia). Esta ocupação preferencial do sítio 2c é compensada por uma menor ocupação dos sítios 6h e 3d.

Com a introdução do Zr nas amostras de  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9-v}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})$ , podemos ver que diminuiu a tendência de ocupação preferencial dos sítios 2c e podemos testar a hipótese da substituição de pares de Fe dos sítios 2c por um átomo de Fe associado a uma vacância.

Ajustando uma reta para os três primeiros valores da série  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ , com  $x=0.1, 0.2$  e  $0.3$ , que mostram comportamento linear, obtemos a reta  $y=ax+b$ , com  $a=2.95$  e  $b=0.06$ , onde  $x$  é a concentração de Fe e  $y$  é a fração de ocupação dos átomos de Fe no sítio 2c. Através dessa equação obtenho os seguintes resultados:

x	y
0.23	0.74
0.24	0.77
0.25	0.80
0.27	0.86

**Tabela IV.14** - Resultados da fração de ocupação de Fe nos sítios 2c obtidos por interpolação linear nas ligas de  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ .

Para as amostras  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9-v}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$  as frações de ocupação de Fe nos sítios são dados pela tabela IV.13. Se supusermos que, com a introdução do Zr, todos os Zr deslocaram pa-

res de Fe-Fe dos sítios 2c, substituindo-os por pares de Zr associados a uma vacância, obteremos os resultados abaixo, onde x é a concentração de Fe e y é a fração de ocupação dos sítios por átomos de Fe mais a fração de ocupação de um átomo de Zr associado a uma vacância.

x	y
0.23	0.71
0.24	0.77
0.25	0.89
0.27	0.80

**Tabela IV.15** - Resultados calculados da fração de ocupação de Fe e Zr-Vacância nas ligas de  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9-v}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$ , supondo todos os átomos de Zr deslocando pares Fe-Fe.

#### IV.5 - CONCLUSÃO

Comparando as tabelas IV.14 e IV.15, podemos concluir que nossos resultados concordam bastante bem com a hipótese sugerida, ou seja, o papel do Zr é o de deslocar pares Fe-Fe dos sítios "halteres", substituindo-os por Zr associado a uma vacância.

Os resultados obtidos por Herbst et al.<sup>[19]</sup> através da difração de nêutrons nas ligas de  $\text{Nd}_2(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_{17}$  são mostrados nas figuras IV.14 a IV.17 (linhas tracejadas). Nossos resultados mostram que a fração de ocupação dessas ligas e das ligas de Sm apresentam comportamento bastante semelhantes. Este resultado era esperado visto que Sm e Nd são duas terras raras com raios iônicos bastante parecidos.

## REFERÉNCIAS

- (1) A. E. Ray, IEEE Trans Magn, MAG-20, 1614 (1984)
- (2) A. E. Ray, Paper No. V-4 at Seventh International Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and their Application; China (1983).
- (3) A. E. Ray , Symposium held in conjunction with ASM's Materials Week' 86, Flórida (1986).
- (4) A. E. Ray, J. Appl. Phys. 55 , 2094 (1984).
- (5) A. E. Ray, H. F. Mildrum, J. B. Krupar, IEEE Trans. Magn., MAG-19, 2044 (1983).
- (6) K. H. J. Buschow, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 80, 1 (1989).
- (7) K. H. Buschow , Rep. Prog. Phys. 40, 1179 (1977).
- (8) E. Conforto. "Estudo de (hidr)óxidos de ferro III por Espectroscopia Mössbauer e Microscopia Eletrônica" - Dissertação de Mestrado - IFUSP (1987).
- (9) B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison Werley Publishing Company Inc., 1977.
- (10) F. Delannay, S. Derkaoui and G.H. Allibert , Journal of the Less-Common Metals, 134, 249 (1987).
- (11) S. Derkaoui and G. H. Allibert, J. Less-Common Metals, 136, 75 (1987).
- (12) J. Deportes, D. Givord, J. Less-Common Metals, 44, 273 (1976).
- (13) Dwayne E. Tharp, Ying-Chang Yang, O. A. Pringle, Gary J. Long, W. J. James, J. Appl. Phys., 61, 4334 (1987).

- (14) L. G. Ferreira, "A short course on hyperfine Interation" ,  
Fifth Latin American Symposium of Solid State Physics, Lima,  
Peru (1977).
- (15) H. Frauenfelder, "The Mössbauer Effect", W. A. Benjamin,  
Inc (1962).
- (16) P. C. M. Gubbens , "Magnetic properties of rare earth iron  
compounds" - Tese de doutoramento - Holanda (1977)
- (17) Gunther K. Wertheim , "Mössbauer Effect: Principles and  
Application" (Academic Press, New York, 1964)
- (18) R. S. Harmer, J. Geis, C. Shanley and A. E. Ray, Research  
and Development of Rare Earth-transition Metal Alloy as  
Permanent Magnet Materials.
- (19) J. F. Herbst, J. J. Croat, R. W. Lee, J. Appl. Phys. 53 (1),  
250 (1982).
- (20) Kaplesh Kumar, J. Appl. Phys., 63, (1988).
- (21) C. Kittel,"Introdução a Física do Estado Sólido", Rio de Ja-  
neiro, Editora Guanabara Dois S.A., 1978.
- (22) H. F. Mildrum, J. B. Krupar and A. E. Ray, J. Less-Common  
Metals, 93, 261 (1983).
- (23) Y. Morita, T. Umeda and Y. Kimura, IEE Trans. on Magn., MAG-  
23, (1987).
- (24) C. S. M. Partiti, "Estudo dos sais  $A_2FeCl_5H_2O$  (A = Rb, K,  
 $NH_4$ ) por Espectroscopia Mössbauer e Ressonância  
Paramagnética Eletrônica", Tese de doutoramento -IFUSP (1987).
- (25) Ying-Chang Yang, Dwayne E. Tharp, Gary J. Long, O. A.  
Pringle, W. J. James , J. Appl. Phys., 61 , 4343 (1987).