



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**INVESTIGAÇÃO DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO NAS
LIGAS Nb_3M ($M = Al, In, Si, Ge, Sn$) e T_3Al ($T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$)
PELA TÉCNICA DE CORRELAÇÃO ANGULAR
 γ - γ PERTURBADA**

ASTROGILDO DE CARVALHO JUNQUEIRA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientador:
Dr. Artur Wilson Carbonari

**São Paulo
1999**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INVESTIGAÇÃO DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO NAS LIGAS Nb_3M ($M = Al, In, Si, Ge, Sn$) e T_3Al ($T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$) PELA TÉCNICA DE CORRELAÇÃO ANGULAR γ - γ PERTURBADA.

Astrogildo de Carvalho Junqueira



Dissertação Apresentada como Parte dos Requisitos para Obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientador: Dr. Artur Wilson Carbonari

São Paulo
1999

A minha mãe

Agradecimentos

Seria difícil agradecer nominalmente a todas as pessoas que me ajudaram na elaboração deste trabalho que, como qualquer outro trabalho científico, não é possível a uma pessoa sozinha. A todas elas sou muito grato. Em particular, agradeço a:

Dr. Artur Wilson Carbonari, quer pela paciente e atenciosa orientação, quer pelo inestimável apoio e incentivo dados à minha formação;

Dr. José Mestnik Filho, pela valiosa e dedicada ajuda com as muitas dúvidas que me acometeram durante este trabalho;

Prof. Dr. Rajendra Naraian Saxena, pelas aulas e conhecimentos compartilhados ao longo deste período;

Dr. Willi Pendl Jr. e Dra. Roberta N. Attili pela colaboração e incentivo que me ajudaram muito neste trabalho;

IPEN, pelo apoio material e técnico para a realização deste trabalho;

CAPES, pelo suporte financeiro;

Os amigos do TFF do IPEN, pela amizade e apoio neste tempo todo;

A minha mãe e meus irmãos, pelo apoio dado para que eu pudesse atingir meus objetivos e a Sandra, pelo carinho e amizade tão importantes.

Obrigado,

Gildo

INVESTIGAÇÃO DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO NAS LIGAS Nb_3M ($M = Al, In, Si, Ge, Sn$) e T_3Al ($T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$) PELA TÉCNICA DE CORRELAÇÃO ANGULAR γ - γ PERTURBADA.

Astrogildo de Carvalho Junqueira

RESUMO

O Gradiente de Campo Elétrico (GCE) nos sítios do Nb nos compostos Nb_3M ($M = Al, In, Si, Ge, Sn$) e nos do T nos compostos T_3Al ($T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$) foi medido pela primeira vez pela Técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP), usando-se a bem conhecida cascata gama-gama 133-482 Kev do ^{181}Ta , que é obtido do decaimento β^- do ^{181}Hf . Os compostos foram preparados por fusão a arco dos elementos constituintes em atmosfera de argônio, com o ^{181}Hf radioativo substituindo cerca de 0,1% dos átomos de Nb nas primeiras ligas ou dos elementos T nas segundas ligas.

As medidas de CAP foram realizadas a 295 K para todas as ligas acima, obtendo-se os valores de GCE para cada uma delas. Os resultados destas medidas mostraram uma correlação muito forte do GCE nas ligas T_3Al com a concentração de elétrons de condução no material, enquanto nas ligas Nb_3M a influência das camadas p dos elementos M mostrou-se decisiva para o comportamento deste Gradiente. Além disso, a hipótese levantada em literatura, conhecida como correlação universal para metais, não se verificou para estes compostos. Uma investigação do GCE com a temperatura na liga Nb_3Al , na faixa de valores de 100 K a 1210 K, revelou um comportamento linear em T, em conformidade com outros compostos estudados. Propriedades supercondutoras desta liga podem estar relacionadas com este comportamento observado.

Estas medidas são comparadas aos resultados do GCE obtidos para ligas binárias em trabalhos anteriores, juntamente com a discussão teórica existente até o momento nesta área de estudo.

ELECTRIC FIELD GRADIENT AT THE Nb₃M (M = Al, In, Si, Ge, Sn) AND T₃Al (T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) ALLOYS BY PERTURBED ANGULAR CORRELATION METHOD

Astrogildo de Carvalho Junqueira

ABSTRACT

The electric field gradient (efg) at the Nb site in the intermetallic compounds Nb₃M (M = Al, Si, Ge, Sn) and at the T site in the intermetallic compounds T₃Al (T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) was measured by Perturbed Angular Correlation (PAC) method using the well-known gamma-gamma cascade of 133-482 Kev in ¹⁸¹Ta from the β⁻ decay of ¹⁸¹Hf. The compounds were prepared by arc melting the constituent elements under argon atmosphere along with radioactive ¹⁸¹Hf substituting approximately 0.1 atomic percent of Nb and T elements.

The PAC measurements were carried out at 295 K for all compounds and the efg was obtained for each alloy. The results for the efg in the T₃Al compounds showed a strong correlation with the number of conduction electrons, while for the Nb₃M compounds the efg behavior is influenced mainly by the p electrons of the M elements. The so-called universal correlation between the electronic and lattice contribution for the efg in metals was not verified in this work for all studied compounds. Measurements of the quadrupole frequency in the range of 100 to 1210 K for the Nb₃Al compound showed a linear behaviour with the temperature. Superconducting properties of this alloys may probably be related with this observed behaviour.

The efg results are compared to those reported for other binary alloys and discussed with the help of ab-initio methods.

ÍNDICE

Introdução.....	1
1 - Gradiente de Campo Elétrico e os Compostos Metálicos.....	2
1.1 - Gradiente de Campo Elétrico (GCE).....	2
1.2 - O GCE em Materiais Metálicos.....	4
1.2.1 - Correlação Universal nos Metais.....	5
1.2.2 - Influência das Impurezas.....	6
1.2.3 - Dependência da Temperatura.....	8
1.3 - O GCE nos Compostos Intermetálicos.....	10
1.4 - As Ligas Estudadas e suas Propriedades.....	11
2 - Correlação Angular γ-γ Perturbada e Métodos de Computação do GCE.....	15
2.1 - Correlação Angular γ - γ não Perturbada.....	15
2.2 - Correlação Angular γ - γ Perturbada.....	18
2.3 - Interação de Quadrupolo Elétrico.....	18
2.3.1 - Material Policristalino e $\eta = 0$	20
2.3.2 - Material Policristalino e $\eta > 0$	22
2.3.3 - Material Monocristalino e $\eta = 0$	23
2.4 - Métodos de Computação do GCE.....	23
3 - Arranjo e Procedimento Experimentais.....	26
3.1 - Preparação das Amostras.....	27
3.1.1 - Aparato Experimental para a Confecção das Amostras.....	27
3.1.2 - Aparato Experimental Auxiliar.....	28
3.1.3 - Procedimentos para a Confecção das Ligas.....	29
3.2 - Caracterização das Estruturas de Rede das Ligas por Difração de Raios-X.....	31
3.3 - Núcleos Radioativos de Prova.....	35
3.4 - Espectrômetro de Correlação Angular e as Medidas das Amostras por CAP.....	37
3.4.1 - Dispositivos Experimentais de Auxílio.....	37
3.4.2 - Espectrômetro de Correlação Angular.....	37
3.5 - Tratamento de Dados das Medidas CAP.....	40

4 - Resultados Experimentais	41
4.1 - Calibração do Espectrômetro Gama.....	41
4.2 - Resultados Experimentais das Medidas CAP.....	44
4.2.1 - Medidas CAP para as Ligas Nb ₃ M (M = Al, In, Ge, Si, Sn) a Temperatura Ambiente.....	44
4.2.2 - Medidas CAP para as Ligas T ₃ Al (T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) a Temperatura Ambiente.....	53
4.2.3 - Medidas CAP a Temperatura Ambiente para a Liga Hf ₃ Al em Função do Tempo de Tratamento Térmico.....	60
5 - Discussão e Análise dos Resultados	63
5.1 - Comportamento do V _{ZZ} nas Ligas T ₃ Al (T = Ti, Zr, Hf, V).....	63
5.2 - Comportamento do V _{ZZ} nas Ligas Nb ₃ M para os Elementos M dos Grupos IV-A e V-A.	65
5.3 - Dependência do GCE da Temperatura na Liga Nb ₃ Al.....	68
6 - Conclusões	71
Referência Bibliográfica	73

INTRODUÇÃO

Nestas últimas décadas, diversas pesquisas foram realizadas em metais não-cúbicos para o estudo da Interação Quadrupolar. Muitas destas pesquisas usaram a técnica conhecida por Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP), que mede o Gradiente de Campo Elétrico (GCE), resultante da interação entre o Momento de Quadrupolo de um núcleo de prova radioativo inserido no material e os campos elétricos dos núcleos e elétrons da rede cristalina. Estas pesquisas resultaram na descoberta de comportamentos sistemáticos do GCE tais como dependência com a temperatura, impurezas no material e também numa possível correlação entre os componentes iônicos e eletrônicos para o GCE.

No entanto, relativamente pouco foi realizado até agora para a coleta de informações do GCE em compostos metálicos, que oferecem, devido à sua maior complexidade cristalográfica, número maior de características como variedade da vizinhança do núcleo de prova, sem mencionar as múltiplas aplicações tecnológicas destes materiais, muitos deles materiais supercondutores. Esta complexidade também oferece dificuldades às investigações teóricas nestas ligas, feitas através de métodos computacionais baseados em modelos teóricos simples como o Modelo de Cargas Pontuais (MCP) ou *ab initio*, mais elaborados, como LMTO, LAPW, etc., tornando os dados teóricos muito pouco precisos e confiáveis, apesar do rápido desenvolvimento de novos métodos nestes últimos anos, acompanhando os avanços tecnológicos na área computacional. Valores experimentais tornam-se, então, importantes para uma comparação com os valores teóricos e para o desenvolvimento destes modelos a fim de obter-se uma melhor compreensão da natureza destes materiais intermetálicos.

Neste sentido, este trabalho visa a obtenção de valores do GCE em materiais ainda não investigados como forma de aumentar o conjunto de informações experimentais sobre compostos metálicos, além de expandir o número de compostos estudados. Neste trabalho, as ligas Nb_3M ($M = Al, In, Si, Ge, Sn$) e T_3Al ($T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$) foram estudadas através da técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada, usando-se o núcleo de prova ^{181}Hf , que decai para o ^{181}Ta por emissão β^- . As medidas foram realizadas nos sítios do Nb, nas primeiras ligas, e T, nas segundas ligas, locais em que o núcleo de prova é inserido por afinidade química com os elementos destes sítios.

A maioria destes compostos possui propriedades utilizadas em muitas aplicações tecnológicas, principalmente como materiais supercondutores, mas que ainda não tinham sido estudados por técnicas que têm uma visão local de um determinado sítio da rede cristalina, como é o caso da técnica CAP. Os dados resultantes deste trabalho são os primeiros feitos para estes materiais e trazem uma ampliação no conjuntos de dados nesta área de estudo.

CAPÍTULO 1

GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO E OS COMPOSTOS METÁLICOS

1.1 - GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO (GCE)

Num sólido, o conhecimento da distribuição espacial de cargas é de vital importância para a compreensão detalhada das suas propriedades, como os tipos de ligações químicas, o grau de hibridização, propriedades de transporte, defeitos de rede, etc. Especialmente em sólidos de estrutura não-cúbica, esta distribuição de cargas dá origem, em um determinado sítio da rede, devido à assimetria, a um Gradiente de Campo Elétrico (GCE) diferente de zero.

Na prática, a medida do GCE pode ser efetuada usando-se diversas técnicas, tais como Ressonância Nuclear Quadrupolar; Efeito Mössbauer e Correlação Angular Perturbada. Nesta última, uma sonda radioativa inserida no material deve "sentir" a presença daquele Gradiente. Esta sonda é constituída de um núcleo atômico, conhecido como ponta de prova, instalada num sítio ou interstício da rede cristalina. É este núcleo de prova que "sente" a presença do GCE através da Interação Hiperfina existente entre o GCE e o momento de Quadrupolo Elétrico nuclear.

Para uma melhor compreensão do significado do GCE, pode-se usar o exemplo de uma distribuição de cargas nuclear $\rho(r)$ num potencial externo $\phi(r)$. A energia de interação desta distribuição de cargas neste potencial será dada, classicamente, por [1]

$$E_{elet} = \int \rho(\vec{r}) \cdot \phi(\vec{r}) d^3 r \quad (1.1)$$

com

$$\int \rho(\vec{r}) d^3 r = Ze \quad (1.2)$$

a carga nuclear.

Expandindo-se o potencial elétrico em série de Taylor ao redor de $r = 0$, encontra-se

$$E_{\text{elét}} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (1.3)$$

O termo $E^{(0)}$, dado por $E^{(0)} = \varphi_0 \int \rho(\vec{r}) \cdot d^3 r$, pode ser entendido, com a ajuda da equação 1.2, como a energia de Coulomb de uma distribuição de cargas pontuais num campo potencial e tem sempre o mesmo valor para qualquer isótopo.

O segundo termo, $E^{(1)} = \sum_{n=1}^3 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_n} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) \cdot x_n d^3 r$, representa a interação dipolar elétrica entre um campo elétrico $\vec{E} = -\nabla \varphi$ em $r = 0$ e o momento de dipolo elétrico da distribuição de cargas. O valor quadrático médio do momento de dipolo elétrico nuclear é zero, pois os estados nucleares tem paridade definida, implicando, então, $E^{(1)} = 0$.

Finalmente, o terceiro termo da eq. 1.3, $E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_n \partial x_m} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_n x_m d^3 r$, é dado em função da matriz simétrica 3x3

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_n \partial x_m} \right) = \varphi_{nm} \quad (1.4)$$

que pode ser diagonalizada por uma rotação do sistema de coordenadas, resultando na expressão

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_n \varphi_{nn} \int \rho(\vec{r}) x_n^2 d^3 r + \frac{1}{6} \sum_n \varphi_{nn} \int \rho(\vec{r}) \left(x_n^2 - \frac{r^2}{3} \right) d^3 r \quad (1.5)$$

em que foi usada a relação $r^2 = \sum_i x_i^2$

O primeiro termo nesta equação é chamado Termo de Monopolo, que depende apenas do raio nuclear quadrático médio. Este termo dá origem apenas a um deslocamento, mas não a um desdobramento (*splitting*) dos níveis de energia. É responsável, na física atômica, pelo efeito de deslocamento isotópico, que dá origem às linhas espectrais diferentes para isótopos de raios nucleares distintos e na espectroscopia Mössbauer pelo deslocamento isomérico.

O segundo termo da equação 1.5 é o chamado Termo de Interação Quadrupolar Elétrica e pode ser reescrita como

$$E_Q = \frac{e}{6} \sum_n \varphi_{nn} Q_{nn} \quad (1.6)$$

com

$$Q_{nn} = \frac{1}{e} \int \rho(\vec{r})(3x_n^2 - r^2) d^3r \quad (1.7)$$

o momento de Quadrupolo Elétrico.

Definindo o termo φ_{nn} como

$$\varphi_{nn} = V_{nn} + \frac{1}{3}(\Delta\varphi) \quad (1.8)$$

- em que V_{nn} é uma matriz de traço nulo - e substituindo-a na equação 1.6, o termo $1/3.(\Delta\varphi)$ não contribui para E_Q , porque $\sum Q_{nn} = 0$. Então, a equação 1.6 torna-se

$$E_Q = \frac{e}{6} \sum V_{nn} Q_{nn}$$

V_{nn} é justamente o Gradiente de Campo Elétrico (GCE) como discutido no início. Apenas as cargas fora do sítio nuclear contribuem para V_{nn} . Para uma distribuição esférica e simétrica de cargas tem-se que $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ e como há a condição $\sum V_{nn} = 0$, resulta que $V_{nn} = 0$, ou seja, não contribui para a energia E_Q .

O GCE pode ser totalmente descrito por dois parâmetros: pela componente V_{zz} ($\varphi_{nn} = V_{nn}$, na eq. 1.4) na direção principal escolhida e pelo parâmetro de assimetria η dado por

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (1.9)$$

o qual, em sistemas axialmente simétricos ($V_{xx} = V_{yy}$), anula-se. Este parâmetro está relacionado com a simetria da distribuição de cargas ao redor do núcleo de prova.

1.2 - O GCE EM MATERIAIS METÁLICOS

Com o intuito de se obter informações sobre as características químicas locais e do comportamento do GCE em materiais metálicos usando-se técnicas que tem uma visão local no sítio do átomo de prova, como a técnica CAP, foram realizadas nestas últimas décadas muitos experimentos com metais [2,3]. Ao mesmo tempo, pesquisas teóricas que usam cálculos computacionais mais simples e levam em consideração apenas as cargas positivas dos ions situados nos sítios da rede, como o de Cargas Pontuais (MCP) e métodos de primeiros princípios, mais sofisticados, como LMTO [4,5] e LAPW [6,7] (sobre estes modelos, ver item 2.4) foram usados, aumentando o número de informações nesta área de estudo. A determinação do comportamento do GCE permite compreender melhor as

características das ligações químicas e as propriedades estruturais dos materiais estudados, pois o GCE tem uma relação direta com a distribuição espacial da densidade eletrônica da vizinhança do átomo de prova.

O GCE em metais, através do valor do V_{ZZ} , pode ser dado normalmente pelas componentes: i) Iônica (V_{ZZ}^{rede}): relacionada com a distribuição de cargas externas ao núcleo, consideradas como cargas pontuais nos sítios da rede, além da contribuição devida à distorção dos orbitais das camadas cheias do átomo sob influência das cargas externas e ii) Eletrônica (V_{ZZ}^{elet}): dada pela contribuição dos elétrons de condução dos átomos da rede. Este procedimento adotado, de dividir o GCE em diferentes componentes, é feito para se fazer o cálculo do GCE, que se torna um problema difícil quando se tenta o cálculo diretamente através da distribuição total das cargas no material em estudo.

Diversas sistemáticas foram observadas ao longo destes trabalhos, sendo divididas basicamente em três categorias: Correlação entre os termos iônico e eletrônico do GCE; Correlação das Interações Quadrupolares com impurezas no material e dependência do GCE com a temperatura. A seguir, é feito um pequeno resumo destas três categorias de sistemáticas obtidas em metais nos trabalhos realizados até agora.

1.2.1 - Correlação Universal nos Metais Não-Cúbicos

A hipótese desta sistemática surgiu pela primeira vez através de Raghavan et al. [8], num trabalho em que foram reunidos os dados experimentais de GCE obtidos por diversas técnicas (ressonâncias nuclear e magnética, CAP, Mössbauer, etc.) disponíveis até aquela data, construindo com eles um gráfico relacionando a contribuição iônica da rede, V_{ZZ}^{rede} , contra a contribuição eletrônica, $V_{ZZ}^{elet} = V_{ZZ}^{rede} - V_{ZZ}^{exp}$. A figura 1.1 mostra o resultado encontrado pelos autores, no qual, segundo eles, surge uma indicação, para alguns sistemas metálicos, de uma tendência muito grande de proporcionalidade entre os dois componentes do GCE, de tal forma que o termo eletrônico seja proporcional ao termo iônico total $(1 - \gamma_{\infty})V_{ZZ}^{rede}$.

Este resultado, se válido para os sistemas metálicos, implicaria que a parametrização tradicional feita no modelo teórico para metais, a partir da equação

$$V_{ZZ} = (1 - \gamma_{\infty}) \cdot V_{ZZ}^{rede} + (1 - R) \cdot V_{ZZ}^{elet} \quad (1.10)$$

poderia não estar correta, pois esta não prevê que a contribuição eletrônica, representada pelo segundo termo desta equação, seja proporcional ao Fator de Sternheimer $(1 - \gamma_{\infty})$ do íon do núcleo em questão [8], .

Na equação 1.10, o primeiro termo refere-se à contribuição ao GCE dos íons de uma rede não-cúbica, com $(1 - \gamma_{\infty})$ o fator de Sternheimer, relacionado com o efeito "antiblindagem" dos elétrons do átomo de prova, cujo efeito na maioria dos casos é aumentar a interação quadrupolar [9]; o segundo termo é a contribuição dos elétrons de condução do

metal, com $(1 - R)$ um fator de correção da interação destes elétrons com o caroço dos íons distorcido [8]. A esta suposta correlação foi fornecida pelos autores a expressão empírica

$$V_{ZZ} \cong -K \cdot (1 - \gamma_{\infty}) \cdot V_{ZZ}^{rede} \quad (1.11)$$

como uma descrição aproximada do comportamento observado, sendo $K \approx +2$ e γ_{∞} o fator de Sternheimer.

Alguns dados no gráfico estão visivelmente afastados da curva de correlação estabelecida pelos autores, o que indica que em alguns casos este comportamento não seria seguido. Algumas hipóteses foram levantadas para explicar estes casos, entre elas o efeito das camadas eletrônicas, como a camada extra $4f$ das Terras Raras, que pode dar uma contribuição iônica extra às interações quadrupolares [10]. Outro fator considerado são as impurezas nos metais, cujas localizações na rede podem ser pouco conhecidas. De qualquer forma, esta correlação de valores deve ser considerada como uma indicação de um comportamento limitado a alguns sistemas metálicos, pois investigações realizadas posteriormente ao trabalho de Raghavan mostraram que esta correlação não é seguida para diversos outros materiais.

1.2.2 - Influência de Impurezas

Além das próprias impurezas que eventualmente o composto metálico possa conter, os átomos de prova introduzidos no material podem ser vistos eles mesmos como impurezas acrescentadas, o que levaria a uma contribuição eletrônica adicional à distribuição eletrônica. Tal influência pode explicar o desvio crescente da correlação universal para alguns casos, devido ao aumento do número de elétrons da camada p das impurezas/pontas de prova como Cd ($5s^2$), In ($5s^2 5p^1$) e Sn ($5s^2 5p^2$), que dariam uma contribuição eletrônica extra ao GCE devido à distribuição dos elétrons de valência não-esférica.

Mas encontrou-se, também, uma correlação entre o valor experimental do GCE e o fator que se denomina Carga de Impureza, δZ , a diferença entre as valências do átomo de prova (impureza) e do átomo do metal (hospedeiro): $\delta Z = Z_{imp} - Z_{hosp}$.

Isto é feito levando-se em consideração a possibilidade de haver perda ou ganho de elétrons da impureza para a distribuição de elétrons de condução das ligas ao redor do sítio da ponta de prova, conforme discutido por Leitz et al. [11]. A figura 1.2 mostra o resultado obtido, indicando uma tendência de correlação entre a razão dos fatores $V_{ZZ}(P,H)$ [o GCE nos metais com o átomo de prova de elementos diferentes] e $V_{ZZ}(H,H)$ [o GCE nos metais com átomos de prova dos mesmos elementos] e o δZ .

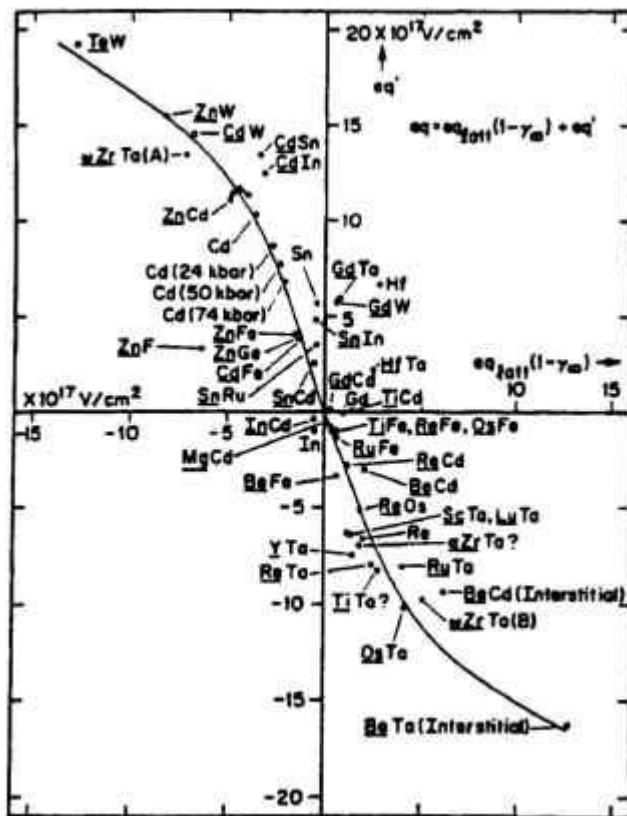


Figura 1.1: Correlação entre os V_{zz} iônico e eletrônico em alguns metais. Símbolos sublinhados referem-se aos metais hospedeiros. [Ref. 8]

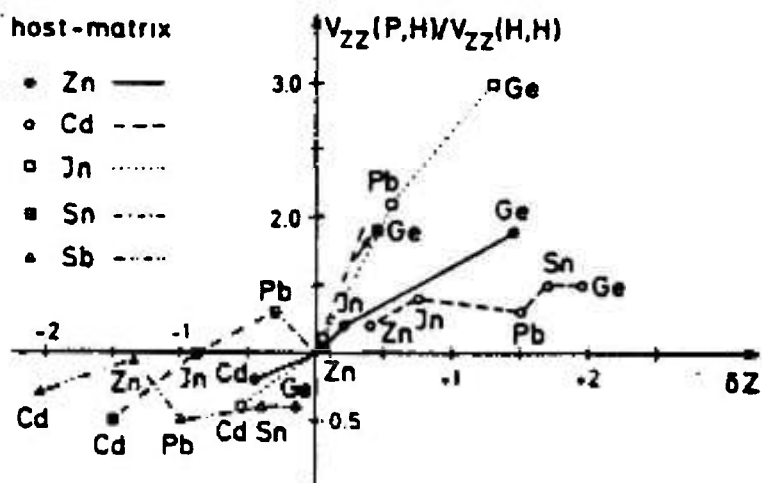


Figura 1.2: GCE dos átomos de prova $[V_{zz}(P,H)]$ em diferentes materiais pelo GCE para o material puro $[V_{zz}(H,H)]$ em função de δZ . [ref. 11]

1.2.3 - Dependência com a Temperatura

Outra sistemática observada em metais refere-se ao comportamento do GCE com a variação da temperatura. Apesar de se esperar uma variação destes valores com o aumento da temperatura devido à expansão térmica da rede, a variação observada é muito maior do que a esperada. A maior parte dos trabalhos mostra uma dependência com $T^{3/2}$, para a qual uma possível explicação pode estar na contribuição dos elétrons de condução, através da repopulação por indução térmica dos estados de simetria espacialmente diferentes destes elétrons na superfície de Fermi [12]. Conjectura-se, também, que as vibrações térmicas podem explicar a dependência com a temperatura em sólidos iônicos [13,14].

Uma das primeiras descobertas desta dependência foi dada por Heubes et al. [15], que encontraram para o comportamento dos dados de Interação Quadrupolar existentes uma descrição dada pela relação empírica

$$V_{ZZ}(T) = V_{ZZ}(0)(1 - BT^{3/2}). \quad (1.12)$$

Nesta equação relativamente simples, além do fator de normalização $V_{ZZ}(0)$, apenas o fator B é introduzido, sendo válida tanto para sistemas puros como para sistemas com impurezas. Percebeu-se também que o valor do parâmetro B para impurezas de Cd em muitos metais era maior quando a Interação Quadrupolar era menor e vice-versa.

Posteriormente, J. Christiansen et al. [16] faziam uma descrição completa das observações realizadas. Na figura 1.3(a), são mostrados alguns resultados encontrados pelos autores.

No entanto, alguns trabalhos mostram sistemas em que há uma dependência linear com a temperatura para o chamado Fator de Ampliação Eletrônico (*Electronic Enhancement Factor*) α [17], que é dado pela relação

$$\alpha = \left| \frac{V_{ZZ}}{V_{ZZ}^{rede}} \right| \quad (1.13)$$

o que acaba trazendo um complicador a mais para a compreensão da natureza do GCE nas ligas metálicas, sendo que ainda não há uma explicação específica para este fato. Na figura 1.3(b), mostram-se os resultados obtidos para alguns materiais.

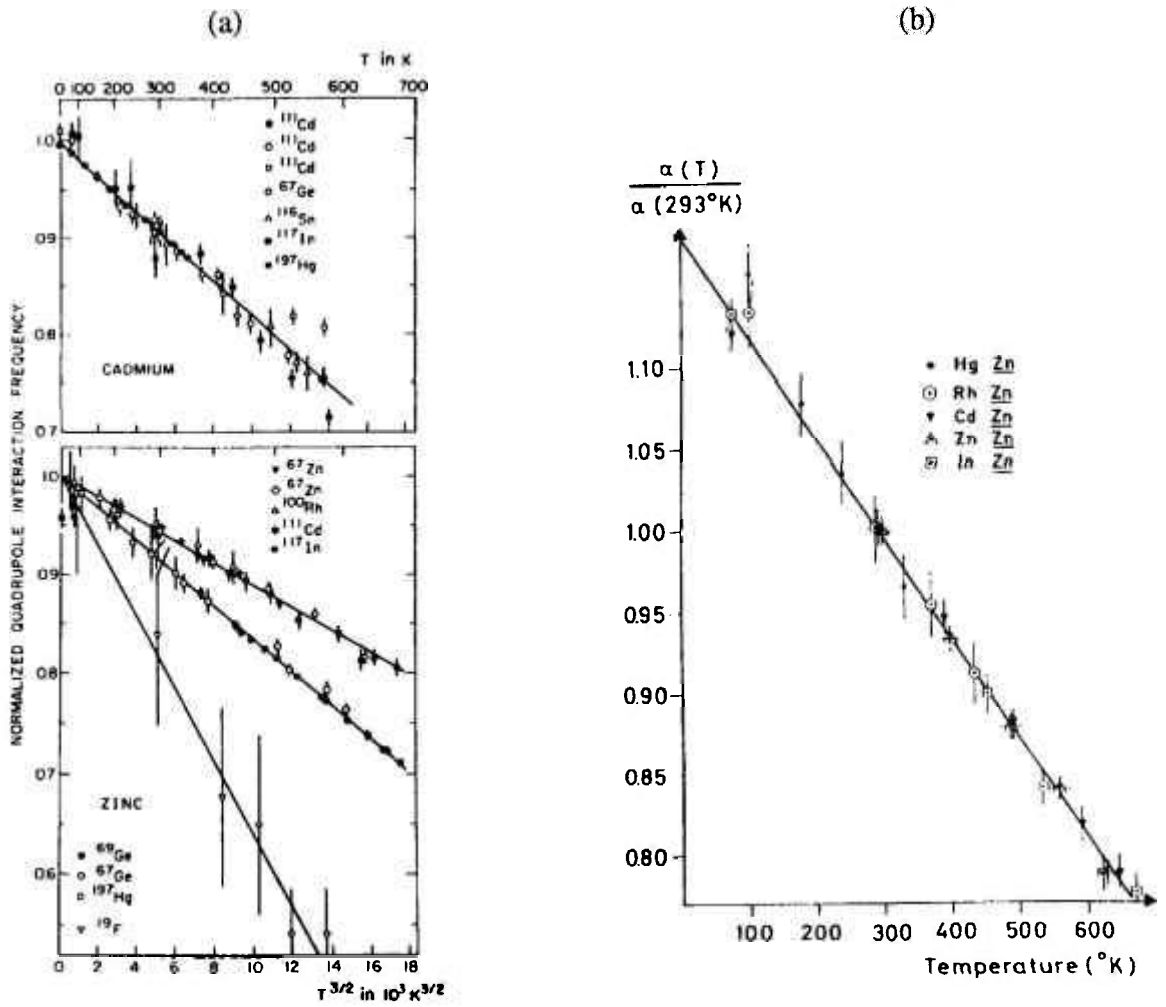


Figura 1.3: (a) Frequência de interação Quadrupolar com $T^{3/2}$ nos metais Zinco e Cádmio [ref. 16]. (b) Dependência linear do Fator Eletrônico Ampliado, α , com a temperatura [ref. 17].

1.3 – O GCE NOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

A pesquisa do GCE nos compostos intermetálicos ainda se encontra numa fase inicial, necessitando de um maior conjunto de dados experimentais para um estudo mais amplo do GCE nestes materiais. Algumas pesquisas ao longo destas últimas décadas já detectaram sistematicamente nestes materiais semelhantes às que ocorrem nos metais, como é o caso da proporcionalidade com a temperatura. Porém, nestes compostos intermetálicos, a correlação com a temperatura mostrou ser principalmente linear. Entre os resultados obtidos, que mostram este comportamento, estão aqueles como para os compostos PdPb₂ [18]; AgIn₂ [19]; Zr₂X (X = Fe, Co, Ni) [20,21] entre outros.

Nestas ligas foi encontrada uma correlação linear com a temperatura, como é mostrado no exemplo da figura 1.4. Estes dados também puderam ser ajustados à fórmula empírica relativamente simples $v_Q(T) = v_Q(0)(1 - BT)$. Na liga AgIn₂, o valor encontrado para o parâmetro B foi de $2,7(2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e para as ligas Zr₂X (X = Fe, Co, Ni) os valores foram $2,6(1) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $2,2(1) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $2,04(11) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, respectivamente.

Jena [22], levando em conta a variação do potencial da rede com a temperatura causada pela vibração dos íons, conseguiu expressar a dependência do GCE como

$$e q_{\text{elct}} = e q_{\text{elct}}(0) \left[1 - \beta \cdot \varphi \left(\frac{T}{\theta_D} \right) \right] \quad (1.14)$$

para $e q_{\text{elct}}(0)$ o valor do GCE a 0K; β uma constante independente da temperatura e relacionada com os detalhes do potencial, estrutura de rede, etc.; e $\varphi(T/\theta_D)$ uma integral de Debye. Na equação 1.14, Jena encontrou para esta integral uma dependência com $T^{3/2}$ para um grande intervalo de temperatura, o que explicaria os resultados experimentais da dependência do GCE nos metais.

Posteriormente, no entanto, Torgeson e Borsa [23], usando as hipóteses teóricas de Jena, tentaram obter uma explicação para a dependência linear encontrada nas muitas ligas estudadas. O resultado é que pode-se esperar, em compostos de camadas, um comportamento linear na mesma região de temperatura em que se espera um comportamento com $T^{3/2}$. Mas ainda não há uma explicação definitiva para este comportamento linear do GCE em compostos metálicos de maneira geral, necessitando-se de um maior número de dados para que se possa entender melhor este fenômeno.

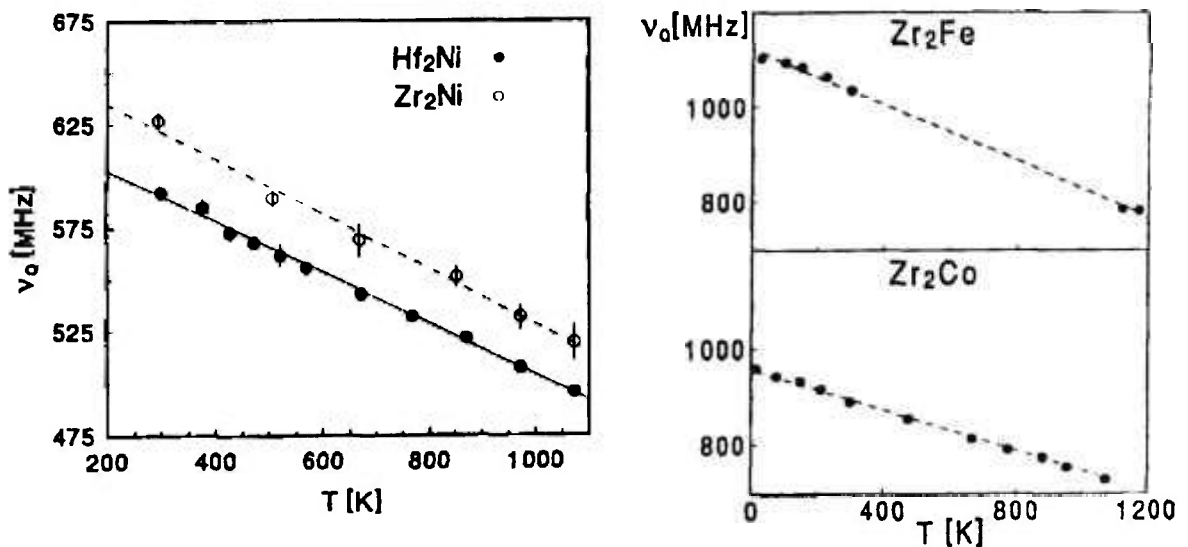


Figura 1.4: Correlação encontrada entre o ν_Q e a temperatura nas ligas M_2Ni ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}$) [Ref. 21] e Zr_2X ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$) [Ref. 20].

1.4 - AS LIGAS ESTUDADAS E SUAS PROPRIEDADES

As ligas Nb_3M ($\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) possuem estruturas cristalográficas cúbicas de face centrada A15 (cP8) do tipo Cr_3Si , pertencentes ao grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}n$. Cada célula unitária contém duas moléculas de Nb_3M com um elemento M em cada vértice e um no centro da célula e um par de átomos de Nb no centro de cada face (figura 1.5). Este arranjo de pares de átomos resulta em cadeias ortogonais de átomos de Nb regularmente espaçados através de toda estrutura cristalina.

A liga Zr_3Al possui estrutura cristalográfica cúbica L1_2 (cP4) do tipo Cu_3Au e grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}m$. Na célula unitária é encontrada uma molécula de Zr_3Al , com um átomo de Zr por face e um átomo de Al em cada vértice, conforme figura 1.6. O composto V_3Al também tem estrutura cúbica, mas de corpo centrado A2 (cI2) do tipo W e pertence ao grupo espacial $\text{Im}\bar{3}m$. Na célula unitária encontram-se distribuídos átomos de V e Al na proporção de 1 para 4 (figura 1.7).

Diferentemente das outras ligas, o composto Ti_3Al tem estrutura cristalográfica hexagonal DO_{19} (hP8) do tipo Ni_3Sn e grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Há no interior da célula unitária duas moléculas de Ti_3Al (seis átomos de Ti e dois de Al). A figura 1.8 ilustra a estrutura desta liga.

Várias destas ligas são atualmente muito usadas em diversas aplicações. Nas ligas cujas estruturas são do tipo A_3B - B um metal de transição ou de não-transição e A um metal necessariamente de transição - resulta em cadeias ortogonais de átomos A regularmente espaçados por toda a estrutura cristalina do composto. Acredita-se que a existência destas cadeias podem provocar propriedades de supercondução nestes materiais. São conhecidos

muitos componentes metálicos deste tipo que apresentam propriedades supercondutoras, entre elas as ligas Nb_3M . Antes do surgimento dos supercondutores óxidos em 1986 [24], o composto de Nb_3Ge era o que apresentava a maior temperatura crítica, com $T_c = 23$ K [25]. A liga de Nb_3Al possui uma temperatura crítica de $T_c = 19.1$ K. Estas ligas são amplamente utilizadas em aplicações tecnológicas, como magnetos de campos de alto valor em pesquisas de supercondução ou experimentos de estado sólido [26]; pesquisas em fusão magnética [27]; linhas de transmissão [28]; entre outras aplicações.

A liga Zr_3Al é usada como material estrutural de reatores nucleares, especialmente para encamisamento de elementos combustíveis e confecção de tubos de pressão para reatores, pois possui diversas propriedades como: baixa seção de choque para nêutrons térmicos, ponto de fusão relativamente alto, estrutura muito simples, entre outras propriedades [29]; a liga Ti_3Al é usada para estocagem de hidrogênio [30] e também como material de alta resistência a rupturas [31].

Outra aplicação para algumas destas ligas metálicas, especialmente a Zr_3Al , é seu uso no estado amorfo. Ligas metálicas amorfas possuem propriedades únicas quando comparadas à fase cristalina da mesma liga, como, por exemplo, grande resistência à corrosão e à fadiga; baixa perda magnética; aperfeiçoamento das propriedades catalíticas, entre outras. Usualmente, as ligas amorfas são obtidas a partir do estado gasoso ou líquido por técnicas de resfriamento rápido (*quenching*) [32]. Mais recentemente, outros métodos envolvendo reações de estado sólido têm sido usados para sintetizar fases amorfas a partir de materiais inicialmente na fase cristalina. Entre eles, a reação de ligas metálicas cristalinas com hidrogênio [33], interdifusão de elementos no estado sólido [34], confecção mecânica de ligas [35] e a irradiação com partículas energéticas [36].

Como é bem conhecido que a hidrogenação causa uma expansão da rede cristalina [37], tal processo foi utilizado como uma alternativa para desestabilizar o Zr_3Al [38,39] cristalino e provocar dilatação de rede e desordem e conseqüente amorfização. Embora a absorção de hidrogênio cause uma grande expansão na rede do Zr_3Al , não há uma perda apreciável na sua ordem de longo alcance. Uma comparação dos resultados de hidrogenação do Zr_3Al com aqueles obtidos para a irradiação com íons [40] sugere que a expansão da rede, mais do que o desordenamento químico, é a contribuição dominante para a desestabilização do Zr_3Al cristalino.

Ainda permanecem algumas dúvidas acerca do mecanismo de amorfização induzida por hidrogênio, especificamente no que concerne ao modo de nucleação da fase amorfa e a natureza da ocupação do sítio intersticial do hidrogênio no composto cristalino. Os estudos da amorfização induzida por hidrogênio nos compostos T_3Al e Nb_3M foram feitos até agora por técnicas de difração e microscopia eletrônica que não conseguem uma visão local de um determinado sítio da rede cristalina durante o processo de amorfização. Portanto, seria altamente desejável estudar o processo de amorfização induzida por hidrogênio nestas ligas por meio de uma técnica que apresente um caráter local de investigação, como as técnicas de interações hiperfinas. A técnica PAC se apresenta particularmente adequada neste estudo pelo fato de ser altamente sensível a qualquer mudança do arranjo dos íons ao redor do núcleo de prova. Utiliza-se a ponta de prova $^{181}Hf \rightarrow ^{181}Ta$ por esta possuir afinidade química com os elementos dos sítios T das ligas T_3Al e com o Nb nas ligas Nb_3M .

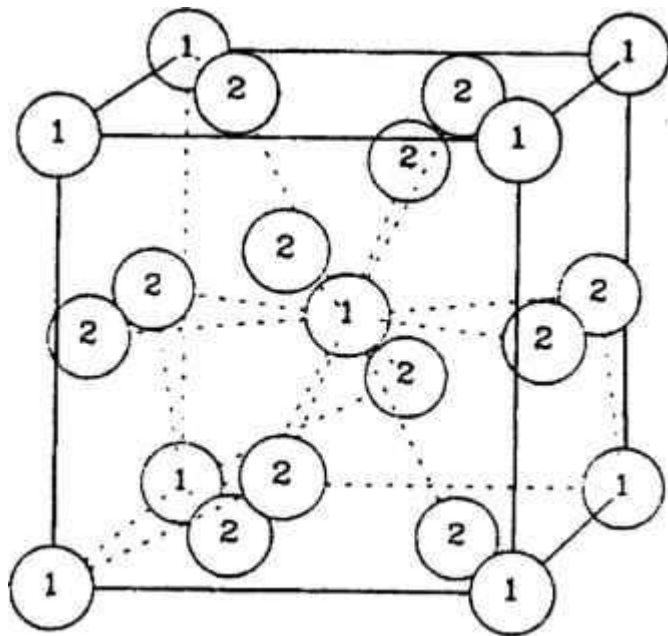


Figura 1.5: Estrutura bcc A15 dos compostos Nb_3M ($M = Al, In, Si, Ge, Sn$), com: 1- Elemento do sítio M; 2- Nb. [Ref. 41]

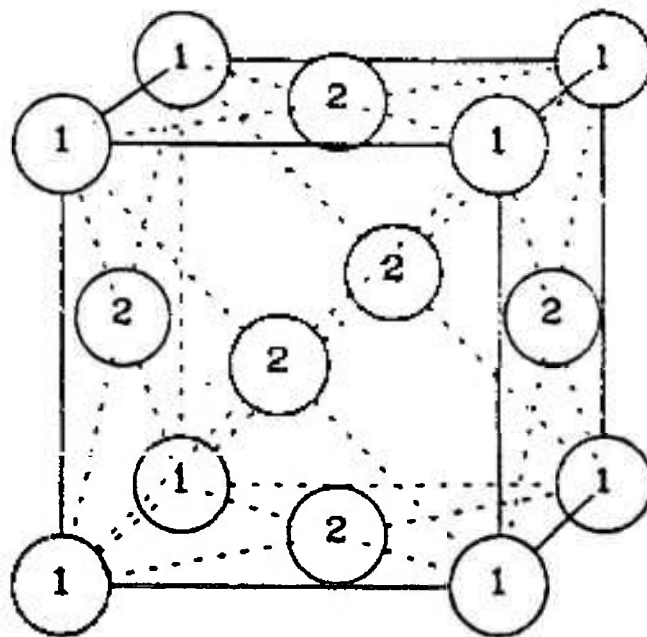


Figura 1.6: Estrutura cúbica $L1_2$ do composto Zr_3Al , com: 1- Al; 2- Zr. [Ref. 41]

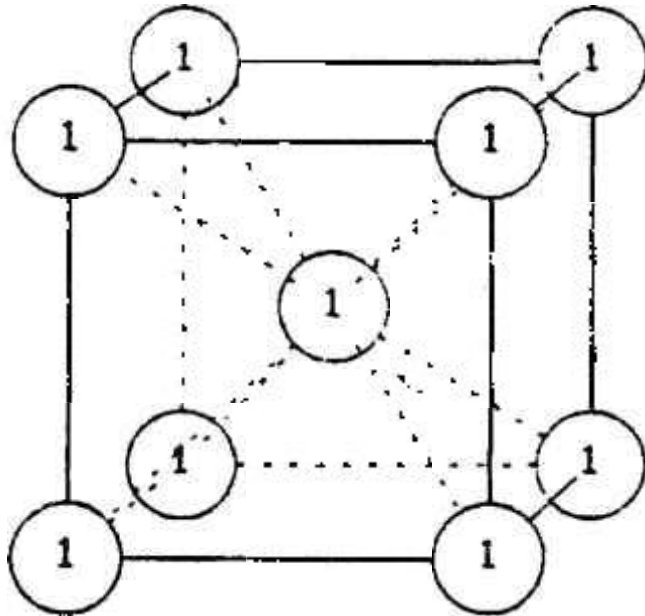


Figura 1.7: Estrutura cúbica A2 do composto V_3Al , com distribuição de 25% de átomos de Al e 75% de átomos de V. [Ref. 41].

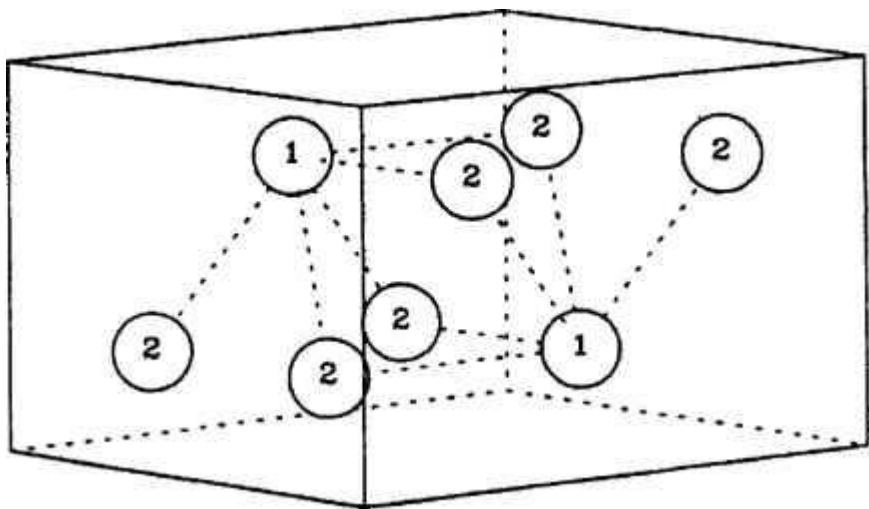


Figura 1.8: Estrutura hexagonal DO_{19} do composto Ti_3Al , com: 1- Al; 2- Ti. [Ref. 41].

CAPÍTULO 2

CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA E MÉTODOS DE COMPUTAÇÃO DO GCE

A Correlação Angular existente entre radiações nucleares (α, β, γ) emitidas por núcleos radioativos já é um fato bem estabelecido em Espectroscopia Nuclear. Esta Correlação surge como consequência das conservações do momento angular e da paridade do núcleo. A sua aplicação em outras áreas que não a de Física Nuclear é feita aproveitando-se as perturbações ocorridas nesta Correlação por interações eletromagnéticas externas ao núcleo radioativo, que podem dar informações das propriedades do núcleo e da distribuição eletrônica da vizinhança. É o caso particular de um núcleo radioativo que decai em cascata gama-gama $I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$ inserido num sítio de uma rede cristalina, cujo momento nuclear intermediário I interage com os campos elétrico e magnético externos. Este é o princípio utilizado pela técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP).

A primeira experiência CAP foi realizada em 1951 por Frauenfelder et al. [42,43]. Desde então, esta técnica vem sendo largamente empregada em vários campos de estudo como, por exemplo, na química e na física de estado sólido. A primeira discussão teórica sobre CAP ocorreu em 1940 por Hamilton [44]. Posteriormente, a teoria, tratada inicialmente por Goertzel em 1946 [45], foi desenvolvida por muitos autores, entre eles Alder et al. [46,47], Abragam and Pound [48] e Frauenfelder and Steffen [49]. Atualmente, a teoria de CAP já é bem dominada, sendo também a instrumentação usada nos experimentos bem desenvolvida. Por isto, talvez a principal tarefa na realização dos experimentos seja a de inserção das pontas de prova radioativas no material a ser investigado.

Neste capítulo, a teoria será tratada de uma maneira resumida, abordando os aspectos mais importantes para sua compreensão. Uma exposição mais aprofundada do tema pode ser encontrada em várias referências [50,51,52].

2.1 - CORRELAÇÃO ANGULAR γ - γ NÃO PERTURBADA

O princípio básico da Correlação Angular é que, para fótons oriundos de um mesmo núcleo radioativo, existe uma dependência do ângulo θ entre o eixo de *spin* nuclear e a direção de emissão da radiação, expressa através da função de probabilidade de emissão $W(\theta)$. Para um conjunto de núcleos radioativos dispostos aleatoriamente no espaço, o padrão de radiação (isto é, a distribuição espacial das intensidades de radiação) que surge é, nesta

situação, isotrópico. No entanto, a observação de um padrão de radiação anisotrópico de um tal conjunto só será possível se todos os núcleos tiverem seus eixos alinhados na mesma direção, como ocorre numa situação de baixas temperaturas com a aplicação de campos magnéticos intensos, provocando o alinhamento dos núcleos.

Para a realização das medidas de CAP, no entanto, a observação deste padrão anisotrópico de radiação ocorrerá pela seleção de um conjunto de núcleos alinhados numa direção de observação escolhida. Efetivamente, isto pode ser feito em um decaimento em cascata $\gamma_1\text{-}\gamma_2$, no qual o primeiro fóton γ_1 registrado determina uma direção preferencial k_1 , selecionando assim um conjunto de núcleos de eixos alinhados àquela direção, de tal forma que a detecção dos segundos fótons γ_2 (num ângulo θ em relação à direção do primeiro fóton) das cascatas apresentará um padrão de radiação anisotrópico.

Na fig. 2.1 é mostrado um esquema simplificado de decaimento em cascata $\gamma_1\text{-}\gamma_2$. O estado inicial $|I_i, M_i\rangle$ decai, por emissão de um fóton γ_1 , para um estado intermediário de vida curta $|I, M\rangle$ e em seguida para o estado final $|I_f, M_f\rangle$ por emissão de γ_2 . O primeiro fóton é emitido numa direção k_1 e o segundo na direção k_2 .

Um esquema simplificado de um experimento de CAP para detecção destes fótons é mostrado na fig. 2.2. O primeiro fóton é registrado pelo detector 1 e o segundo pelo detector 2 (que é construído para mudar livremente de posição), separados pelo ângulo θ . Após a detecção, é feita uma contagem por coincidência através de eletrônica apropriada. Com a mudança de posição do detector 2 é possível fazer uma varredura das contagens em função de θ para se obter a função Correlação Angular, como mostra a figura 2.2.

Para cada par de fótons $\gamma_1\text{-}\gamma_2$ de uma mesma cascata, a correlação entre eles fornece uma função probabilidade $W(k_1, k_2) = W(\theta)$ para o ângulo entre as direções k_1 e k_2 dos fótons emitidos, num dado elemento de ângulo sólido $d\Omega$, que será dada pela teoria de Correlação Angular como

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (2.1)$$

com $P_k(\cos\theta)$ o k -ésimo polinômio de Legendre; $0 < k < \min(2I, 2L_1, 2L_2)$ e A_{kk} os coeficientes de correlação angular $\gamma\text{-}\gamma$. Estes coeficientes são escritos da seguinte maneira

$$A_{kk} = A_k(\gamma_1) \cdot A_k(\gamma_2) \quad (2.2)$$

Os termos $A_k(\gamma_1)$ e $A_k(\gamma_2)$ dependem somente dos momentos angulares envolvidos na primeira e segunda transições, respectivamente.

Mas, na maioria dos casos, a expressão para a probabilidade pode ser simplificada usando-se somente os primeiros parâmetros A_{22} e A_{44} (normalizados em relação a A_{00}), tal que

$$W(\theta) = 1 + A_{22} P_2(\cos \theta) + A_{44} P_4(\cos \theta) \quad (2.3)$$

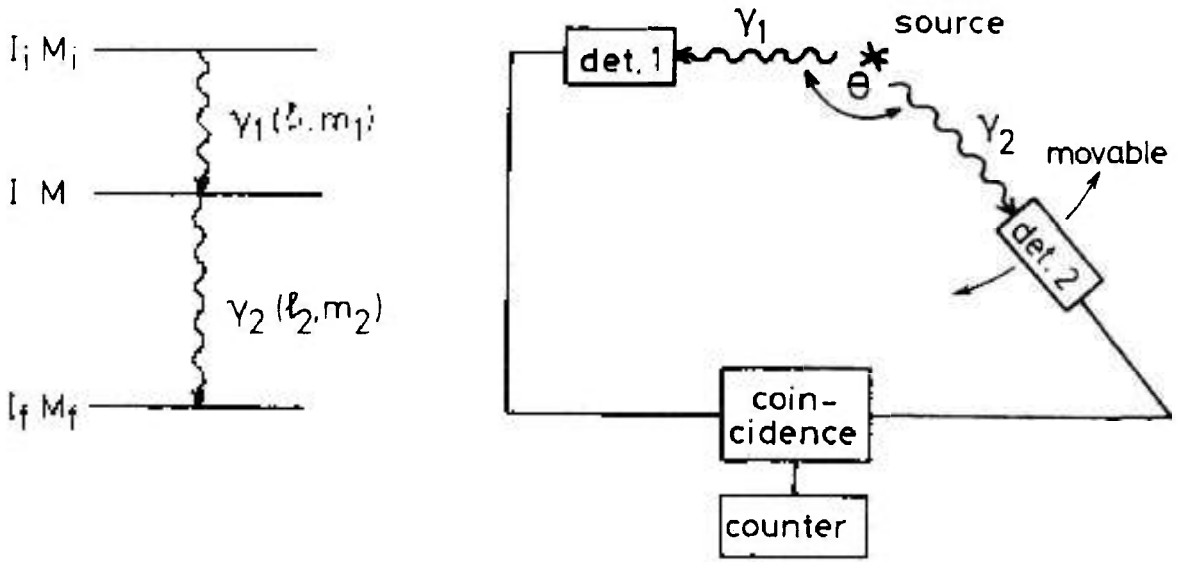


Figura 2.1. (a) Esquema simplificado de decaimento em cascata gama-gama. I - momento angular; M - Projção do spin; E - energia; l - multipolaridade; m - projeção (b) Esquema simplificado de experimento CAP.

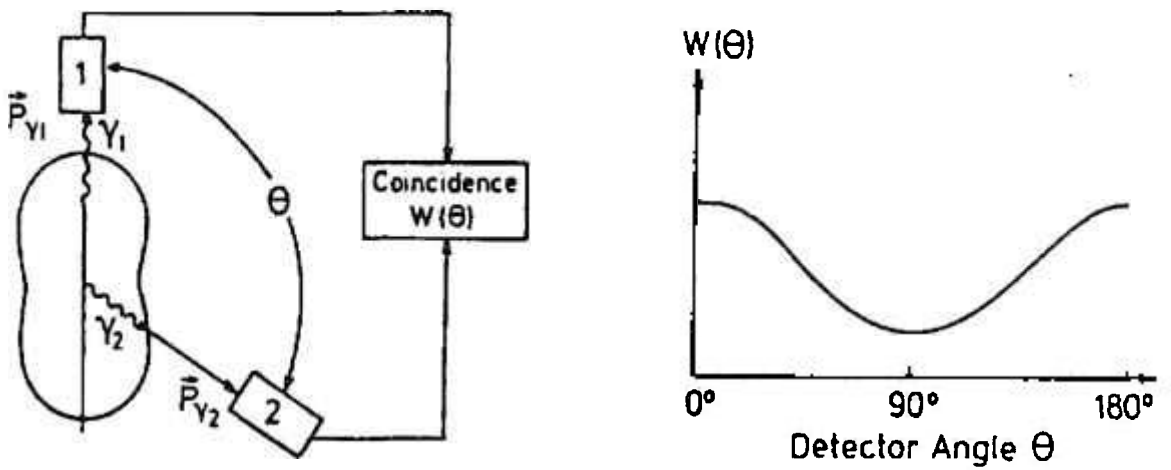


Figura 2.2: Esquema de medida da correlação angular e a forma de $W(\theta)$.

2.2 - CORRELAÇÃO ANGULAR γ - γ PERTURBADA

Até aqui, o decaimento do núcleo em cascata foi discutido numa região sem perturbações de campos eletromagnéticos externos. Estes, quando existem, provocam uma precessão do núcleo no estado intermediário em torno do eixo de simetria, devido às interações dos momentos nucleares do estado intermediário com o Campo Magnético \mathbf{B} ou com o Momento de Quadrupolo Elétrico \mathbf{Q} . Esta rotação provoca, por conseguinte, uma precessão no padrão de radiação anisotrópica, como pode ser visto na figura 2.3.

Como resultado destas interações, ocorre uma modificação na função correlação angular, que passa a ser perturbada, sendo dada por

$$W(\theta, t) = \sum_k G_{kk}(t) A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (2.4)$$

O termo $G_{kk}(t)$ é a função perturbação que depende da interação ser elétrica ou magnética. Neste trabalho foram feitas medidas apenas com amostras não-magnéticas, e desta forma somente será apresentada uma descrição teórica dos efeitos oriundos da interação entre GCE e o Momento de Quadrupolo Elétrico.

Para este tipo de interação, a perturbação é diretamente influenciada pela forma da amostra (poli ou monocristalina), trazendo informações a respeito do sítio da ponta de prova. Elas também podem ser do tipo dinâmica (dependente do tempo) ou estática, que são os casos vistos neste trabalho. Para uma descrição da interação magnética, podem ser consultadas as referências de bibliografia indicadas no início deste capítulo.

2.3 - INTERAÇÃO DE QUADRUPOLO ELÉTRICO

A interação entre o Gradiente de Campo Elétrico (CGE) e o Momento de Quadrupolo Elétrico \mathbf{Q} , ambos de natureza tensorial, provoca uma precessão deste último, como foi exposto no capítulo anterior, o que permite obter informações sobre a distribuição de cargas elétricas ao redor do sítio da ponta de prova. O tensor GCE é definido como a segunda derivada do potencial eletrostático $V_{x_i x_j} = \partial^2 \phi / \partial x_i \partial x_j$ $\{x_i = x, y, z\}$, sendo descrito por um tensor com nove componentes que podem ser reduzidos aos três elementos da diagonal V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} , com a convenção $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$. Conforme capítulo anterior (item 1.1), o GCE pode ser descrito por dois parâmetros apenas, normalmente a maior componente V_{zz} e pelo parâmetro de assimetria η , definido pela equação 1.9

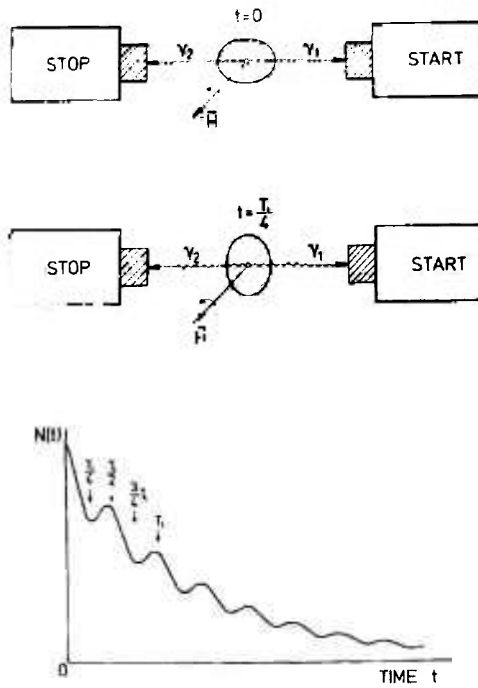


Figura 2.3: Precessão do padrão de radiação anisotrópica para um núcleo interagindo com campos externos eletromagnéticos.

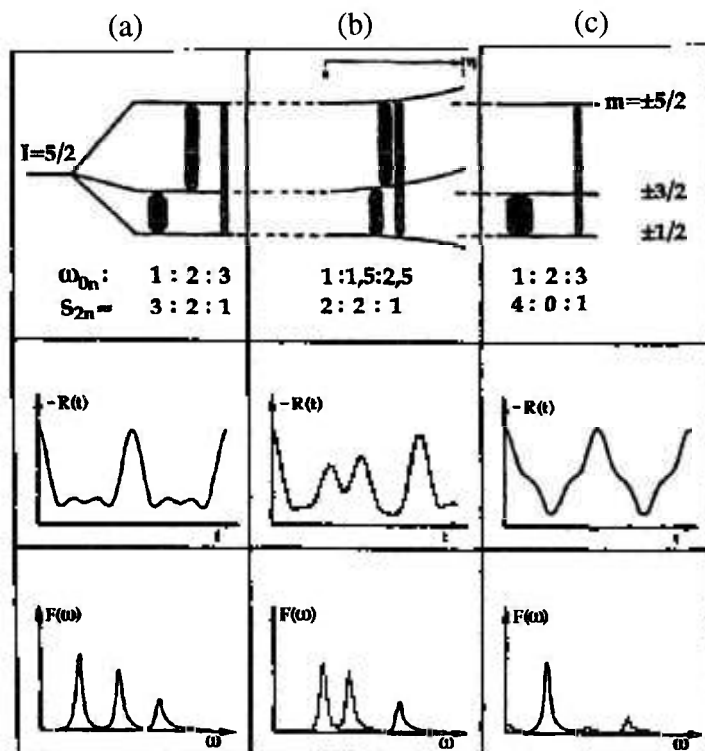


Figura 2.4: Comportamento dos parâmetros hiperfínos do GCE em função do parâmetro de assimetria η para um núcleo com spin $I=5/2$ no estado intermediário para amostras com rede: (a) policristalina e $\eta=0$, (b) policristalina assimétrica e $\eta = 0,5$ e (c) monocristalina e $\eta = 0$.

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.5)$$

Com a desigualdade das componentes de V_{nn} acima, mais a equação de Laplace $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, os valores de η restringem-se ao intervalo $0 < \eta < 1$. Em amostras com simetrias axiais, a direção da componente principal V_{zz} coincide com o eixo de simetria, tornando o tensor GCE diagonal com $V_{xx} = V_{yy}$ e, portanto, $\eta = 0$.

A Hamiltoniana da interação quadrupolar, dada pelo produto dos tensores GCE e Momento de Quadrupolo elétrico, é

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.6)$$

com e a carga elementar e I_z , I_+ e I_- os operadores de momento angular.

Será feita, a partir deste ponto, uma distinção entre amostras policristalinas (orientação de campo aleatório) e monocristais (que possuem uma orientação particular de campo), pois a forma do fator de perturbação $G_{kk}(t)$ é influenciada pela orientação do campo e pela simetria das redes cristalinas. Além do mais, como a equação acima torna-se mais simples para Gradientes de Campo axialmente simétricos ($\eta = 0$), casos com $\eta = 0$ e $\eta > 0$ serão tratados separadamente. A figura 2.4 ilustra as separações de níveis resultantes destas condições para o caso particular $I = 5/2$.

2.3.1 - Material Policristalino e $\eta=0$

Para este caso, um Gradiente de Campo Elétrico axialmente simétrico, a hamiltoniana da equação 2.6 contém somente elementos diagonais, resultando nas energias

$$E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz}$$

E as diferenças de energias entre os níveis será

$$\Delta E = E_i - E_j = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (i^2 - j^2)$$

A partir desta expressão obtêm-se, então, os valores mínimos da frequência de precessão

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad \text{para I inteiro} \quad (2.7)$$

e

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad \text{para I semi-inteiro} \quad (2.8)$$

com as outras frequências observáveis sendo múltiplos inteiros destes valores. A chamada frequência quadrupolar ω_Q se relaciona com ω_0 como

$$\omega_0 = 6\omega_Q \quad \text{para I semi-inteiro}$$

e

$$\omega_0 = 3\omega_Q \quad \text{para I inteiro}$$

Por definição, a constante de acoplamento quadrupolar é dada por

$$V_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (2.9)$$

e é usada normalmente como medida da interação de quadrupolo elétrico, sendo utilizada neste trabalho como medida do valor do GCE.

E o fator de perturbação na equação 2.4 é encontrado como sendo

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} S_{kn} \cos \omega_{0n} t \quad (2.10)$$

com S_{kn} as amplitudes das frequências de transição, que dependem diretamente do *spin* I do estado intermediário.

A figura 2.4a mostra a separação de níveis, o espectro $R(t)$ obtido do fator de perturbação e a transformada de Fourier para $I = 5/2$ e $k_{\max} = 2$. Ocorrem nesta situação três frequências: $\omega_{01} = \omega_0$; $\omega_{02} = 2\omega_0$ e $\omega_{03} = 3\omega_0$, com $\omega_{03} = \omega_{01} + \omega_{02}$, de tal forma que o fator de perturbação torna-se

$$G_{22}(t) = S_{20} + S_{21} \cos \omega_0 t + S_{22} \cos 2\omega_0 t + S_{23} \cos 3\omega_0 t \quad (2.11)$$

2.3.2 - Material Policristalino e $\eta > 0$

O valor $\eta > 0$ significa um GCE sem simetria axial, tornando mais complexos os cálculos, porque neste caso a hamiltoniana (equação 2.6) precisa ser diagonalizada para cada η , devido aos operadores de momento angular $I_+ = I_x + iI_y$ e $I_- = I_x - iI_y$ serem mediadores de transições entre diferentes estados m , modificando desta forma as frequências de transição ω_{0n} e suas amplitudes s_{kn} em função de η como mostrado na figura 2.4b. A amplitude mostra ter uma dependência menos intensa em relação a η , enquanto o valor absoluto para cada ω_{0n} e seus raios variam acentuadamente. A modulação no espectro $R(t)$ é neste caso, $\eta = 0.5$, aperiódico, pois as razões das frequências não são múltiplos inteiros, como pode ser facilmente visto no espectro de Fourier $F(\omega)$ da figura 2.4b. Assim, pode-se determinar η através da razão entre ω_{01} e ω_{02} obtidos do espectro de correlação angular e também a frequência quadrupolar (equação 2.9) da igualdade $\omega_{01} = \omega_0$ usando a equação 2.8.

O Fator de Perturbação para um tal sistema com $I = 5/2$ conduz à expressão

$$G_{22} = s_{20} + \sum_{i=1}^3 s_{2i} \cos \omega_i t \quad (2.12)$$

Com o coeficiente s_{20} dado por $s_{20} = \frac{1}{2} \sum_{n=1/2}^{5/2} s(n, n)$.

Como resultado, os valores de energia são expressos como

$$\begin{aligned} E_{\pm 5/2} &= 2\alpha \hbar \omega_Q \cos \frac{1}{3} \arccos \beta \\ E_{\pm 3/2} &= -2\alpha \hbar \omega_Q \cos \frac{1}{3} (\pi + \arccos \beta) \\ E_{\pm 1/2} &= -2\alpha \hbar \omega_Q \cos \frac{1}{3} (\pi - \arccos \beta) \end{aligned} \quad (2.13)$$

em que $\alpha = \sqrt{\frac{28}{3}(3+\eta^2)}$ e $\beta = \frac{80(1-\eta^2)}{\alpha^2}$.

Desta forma resulta, para a menor das frequências de transição, a expressão

$$\omega_1 = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \sqrt{7(3+\eta^2)} \sin \left(\frac{1}{3} \arccos \beta \right) \quad (2.14)$$

2.3.3 - Material monocristalino e $\eta=0$

O efeito de um material monocristalino ocorrerá sobre as amplitudes S_{kn} , na eq. 2.10, mantendo as frequências constantes. A figura 2.4c mostra o comportamento da energia em função do parâmetro η nestes materiais. As mudanças das amplitudes podem ser muito grandes, a tal ponto que uma das frequências não seja visível, dependendo da orientação do GCE em relação à rede cristalina. Isto permite relacionar a amplitude medida S_{kn} nos espectros $R(t)$ ou nas transformadas de Fourier e a orientação da rede. Assim, por exemplo, para uma rede fcc, como a do cobre, com impurezas Rh (átomo de prova ^{111}Cd), o GCE não é zero devido às impurezas de Rh, que desfazem a simetria da distribuição eletrônica original, fazendo surgir este GCE. À medida que os detectores são colocados paralelos às direções diferentes da rede ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, etc.), observam-se modulações dos espectros, isto é, mudanças das amplitudes S_{kn} , mas com a manutenção dos valores das frequências anteriores.

2.4 – MÉTODOS DE COMPUTAÇÃO DO GCE

Para se obter efetivamente o GCE em um cristal, usam-se diversos modelos computacionais para se avaliar a Função de Onda Eletrônica que melhor se ajusta ao cristal real. Os cálculos *ab initio* ou de primeiros princípios [53], estão entre os mais sofisticados em uso, valendo-se como informações apenas os números atômicos dos elementos constituintes e suas posições dentro da célula unitária da estrutura cristalina. Estes cálculos são efetuados por aproximações de problemas de muitos-elétrons para a resolução de equações de auto-estados mecânico-quânticos.

Vários métodos foram desenvolvidos nos quais o espaço da rede cristalina é dividido em duas semi-regiões: uma esfera atômica que circunda o núcleo iônico e tem um potencial razoavelmente bem esférico; e uma região intersticial, distante do núcleo e com variações do potencial muito pequenas. Desta forma, pode-se escrever funções de onda como combinações lineares de um conjunto de base finita e obter-se uma matriz Hamiltoniana, tal que a solução de Schrödinger para um sistema de um elétron tenha diferentes formas para cada região acima. Podemos citar alguns destes métodos de cálculo, como o LMTO (*Linear muffin-tin orbital*) e LAPW (*Linear augmented plane wave*) [54] e o LASTO (*Linear augmented Slater-Type orbital*) [55]. A velocidade computacional destes modelos varia muito, sendo que todas elas requerem um certo esforço de computação para se chegar aos valores desejados.

Um método mais simples para se calcular o GCE em um cristal, que não *ab initio*, é conhecido como Modelo de Cargas Pontuais (MCP). Neste modelo, o material a ser estudado é idealizado como uma rede de cargas iônicas pontuais Ze nos sítios da rede cristalina. Normalmente, o valor de Z é o valor, nos metais, da valência eletrônica do átomo e a carga eletrônica está, por hipótese, distribuída homogeneamente, de tal forma a manter a neutralidade do metal. Devido a esta distribuição homogênea, não existe contribuição dos elétrons para o GCE, necessitando-se apenas calcular a influência das contribuições individuais dos íons da rede.

Tradicionalmente, duas fontes são fundamentais na investigação da origem do GCE: as cargas dos íons distantes e os elétrons nas camadas incompletas do próprio átomo. Os íons distantes contribuem somente com simetria menor que a cúbica. Quando a estrutura cristalina

é bem conhecida e as cargas iônicas estão associadas aos sítios da rede, o valor do GCE num sítio atômico pode ser calculado. Entretanto, o GCE num sítio nuclear não é o mesmo do sítio atômico, conforme já discutido, ele é modificado pelos elétrons do próprio átomo sendo geralmente amplificado e determinado pelo fator de antiblindagem de Sternheimer. Desta forma temos

$$V_{zz} = V_{zz}' (1 - \gamma_{\infty})$$

em que V_{zz}' é o GCE gerado pelas cargas externas distantes e $(1 - \gamma_{\infty})$ o fator de Sternheimer variando entre 10 a 100, em geral.

O GCE devido às cargas distantes é dado como

$$V_{zz} = \sum_i e_i \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \quad (2.15)$$

e o parâmetro de assimetria por

$$\eta = \frac{1}{V_{zz}} \sum_i e_i \frac{3 \sin^2 \theta_i \cos^2 2\phi_i}{r_i^3} \quad (2.16)$$

em que r_i , θ_i e ϕ_i são as coordenadas esféricas da carga iônica com um átomo de prova no centro do sistema de coordenada.

Desta forma, a medida de correlação angular perturbada fornece parâmetros tais como V_{zz} e η , intimamente relacionados com a estrutura cristalina e eletrônica do sistema em questão. O GCE é definido como a derivada segunda do potencial eletrostático ϕ (item 1.1)

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \quad (2.17)$$

sendo, portanto, um tensor simétrico de ordem 2 com traço nulo, isto é,

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2.18)$$

Como já foi discutido, a interação do GCE com o núcleo de prova provoca um desdobramento nos subníveis de energia do estado nuclear. A superposição das cargas externas com a distribuição de cargas ρ do núcleo de prova não causa nenhuma mudança nas distâncias relativas dos subníveis m.

O tensor GCE, que pode ser sempre diagonalizado, é definido, a partir da equação 2.18, por duas quantidades apenas: a constante de acoplamento definida como a frequência quadrupolar v_Q e o parâmetro de assimetria η . No MCP, o potencial elétrico φ é calculado assumindo que as cargas iônicas dos cátions e ânions dos sítios da rede são cargas pontuais q_n . Portanto, para um núcleo de prova localizado na origem, o GCE é calculado, a partir da equação 2.15, como

$$V_{i,j}^{MCP} = \sum_n q_n \frac{3x_n^i x_n^j - \delta_{ij} |x_n|^2}{|x_n|^5} \quad (2.19)$$

sendo que n percorre todos os íons do cristal e q_n é a carga formal do íon. Uma rede regular é descrita por 3 vetores da rede a , b , c e os ângulos α , β , γ entre estes 3 vetores e os vetores da base $(r_k)_{k=1}^n$. Três parâmetros (x, y, z) descrevem a posição exata na célula unitária de um átomo com a carga forma q_k . Para esta rede regular, a equação 2.19 pode ser reescrita como

$$V_{i,j}^{MCP} = \sum_{l_1 l_2 l_3} \sum_{k=1}^n q_k \frac{3r_{l,k}^i r_{l,k}^j - \delta_{ij} r_{l,k}^2}{r_{l,k}^5} \quad (2.20)$$

para $r_{l,k}$ dado por $r_{l,k} = (l_1 + r_k^1)a + (l_2 + r_k^2)b + (l_3 + r_k^3)c$ e l_m ($m = 1,2,3$) inteiros que levam em conta a invariância translacional da rede.

O cálculo da soma na equação 2.20 é feito pelo método da soma do poliedro no qual todos os íons situados dentro da maior esfera contida num poliedro dado por $(l_1 a + l_2 b + l_3 c)_{li} \leq \pm M$ são considerados. A convergência ocorre quando a soma para $(M-1)$ e M não difere por mais de uma quantidade dada por um número muito pequeno.

CAPÍTULO 3

ARRANJO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS

Para a realização da parte experimental deste trabalho, seguiu-se basicamente as seguintes etapas: 1) Confeção das ligas a partir de quantidades estequiométricas dos metais constituintes; 2) Análise por raios-X das estruturas cristalinas dos compostos fabricados; 3) Confeção das amostras radioativas com o acréscimo do $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ radioativo para as medidas CAP no espectrômetro de correlação angular e 4) Tratamento matemático para análise dos dados.

Na confeção das ligas, com a fusão dos materiais em forno de arco voltaico, preocupou-se muito com a maximização da fase desejada, pois possíveis erros neste procedimento poderiam levar à formação de outras fases secundárias, apesar destas já existirem normalmente nestes materiais. Tentou-se, também, obter um procedimento padrão para esta etapa. Com as amostras prontas, era feita uma análise por Raios-x para identificação das estruturas cristalinas obtidas para cada composto.

Posteriormente, novas ligas eram feitas, agora com a incorporação dos núcleos de prova radioativos $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ para a realização das medidas de CAP. O passo seguinte foi medi-las no espectrômetro de correlação angular, com quatro detectores BaF_2 associados a uma eletrônica tipo *slow-fast*, em temperatura ambiente ou em uma faixa de temperaturas com o uso de aparato experimental auxiliar.

Finalmente, com os dados em mãos, estes eram tratados em programas específicos para a análise de dados, obtendo-se, assim, informações como a frequência quadrupolar ou a componente Z do GCE.

O aparato experimental usado na terceira etapa e para as medidas CAP pertence ao Laboratório de Correlação Angular do IPEN, que vem desenvolvendo seus trabalhos desde o início da década de 70 com a pesquisa de parâmetros nucleares através da Correlação Angular Direcional. Posteriormente, com modificações e ampliação do equipamento existente, o campo de investigação foi ampliado com medidas de Correlação Angular Perturbada para Interações Hiperfinas em sólidos, que é justamente a área deste trabalho. Para as medidas de raios-X, foram utilizados os Laboratórios de Difração do IPEN e o de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP.

3.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a preparação das ligas a serem analisadas foi feita a pesagem dos metais constituintes em balança analítica em quantidades estequiométricas para a formação da fase desejada. Após a pesagem de cada constituinte metálico da liga, com pureza da ordem de 99% ou mais, estes eram prensados uniformemente em forma de pastilha e colocados no forno de arco voltaico para serem fundidos em atmosfera de argônio, nas condições descritas no item 3.1.1. As ligas obtidas tinham em média massa variando entre 300 mg a 1 g.

Notou-se alguma dificuldade na obtenção de materiais que apresentassem unicamente a fase desejada, percebendo-se a presença de fases secundárias juntamente com a principal. Numa certa medida, isto mostrou-se comum no momento da fusão para alguns materiais, conforme alguns outros trabalhos mostraram [56]. No início, sem o uso dos núcleos de prova radioativos, buscou-se um procedimento mais adequado para a preparação de cada amostra, realizando-se diversas tentativas, com a análise de raios-X de cada resultado, para certificar-se das estruturas de rede obtidas. Preferiu-se aquele em que a fase desejada foi atingida com minimização das fases secundárias.

Com as ligas escolhidas, realizaram-se também tratamentos térmicos em vácuo ou atmosfera de argônio - em temperaturas variando de 900°C a 1000°C - para homogeneização, visando ao reagrupamento da estrutura cristalina e para "annealing", para eliminação das tensões na rede cristalina que eventualmente surgem no processo de trituração da amostra para raios-X. Os períodos de tratamento térmicos variavam de acordo com a liga, indo até 20 dias para as ligas Hf₃Al e V₃Al e de 2 a 5 dias para as outras ligas.

3.1.1 – Aparato Experimental para a confecção das amostras

O aparato experimental utilizado, do Laboratório do IPEN, é descrito abaixo.

a) Forno de arco voltaico

Este forno, utilizado para a fusão das ligas, é constituído de uma câmara circular de vidro pirex, com a tampa superior (onde se encontra o eletrodo móvel de ponta de tungstênio) e a base constituídas de cobre. O eletrodo está conectado a uma tubulação de água, com a qual é possível fazer o resfriamento do sistema no momento da fusão. A tampa e a base inferior estão presas a parafusos conectados a roscas de PVC, permitindo o isolamento elétrico e a resistência às pressões de argônio utilizadas. Uma tensão é aplicada à base e ao eletrodo, criando correntes de até 150 A. Na base inferior encontra-se um cadinho, em que é feita a fusão de amostras com massa até 3 g.

O aparato também está conectado a uma bomba de vácuo e a tanques de gás argônio e hidrogênio, que através de válvulas podem ser introduzidos no forno para a fusão da liga. A pressão comumente usada é ligeiramente superior à da atmosfera, entre 1,1 a 1,5 atm, o que impossibilitava a entrada de ar para o interior do forno. Antes de cada fusão, era feito vácuo durante cerca de uma hora, com a introdução e retirada de argônio de duas a três vezes neste meio tempo para se efetuar "limpeza". A fusão então era realizada após a introdução definitiva do gás argônio. Uma peça de titânio metálico no interior do forno era fundida simultaneamente à amostra com a finalidade de absorver possíveis impurezas residuais de

oxigênio. Após a primeira fusão, a liga era virada e novamente fundida com o objetivo de se obter uma maior homogeneidade, sendo em seguida resfriada durante cerca de meia hora dentro do forno para não haver oxidação da superfície ativa em contato com a atmosfera.

b) Fornos de resistência

No laboratório há dois fornos de resistência que permitem aquecimentos de até 1100°C. Um deles, de aquisição comercial, possui abertura de cerca de cinco centímetros com controlador automático de temperatura. O outro, desenvolvido pelo próprio laboratório, tem uma abertura um pouco menor, de cerca de dois centímetros, mas permitindo uma região de maior comprimento, na qual a temperatura é praticamente constante. Neste, o controle da temperatura é feito com o uso de termopar e a fonte de corrente é bem estabilizada.

c) Sistemas de Alto Vácuo

Também neste laboratório existem dois sistemas de alto vácuo que são constituídos por um conjunto de bomba rotativa mais bomba difusora, que permitem uma evacuação dos tubos de sílica, nos quais são introduzidas as ligas para o tratamento térmico. Através de válvulas adaptadas, é possível também introduzir nos tubos de sílica gás inerte após a evacuação.

3.1.2 – Aparato Experimental Auxiliar

a) Dispositivo de Hidrogenação

Foi realizada a hidrogenação de algumas amostras basicamente por dois métodos diferentes. O primeiro consistia na introdução da liga fundida num dispositivo de hidrogenação tipo *Sievert* do Laboratório de Hidrogenação do IPEN, que consistia num sistema acoplado a tanques de hidrogênio e bombas de vácuo e a um forno de resistência para controle de temperatura até 1000°C através de um termopar. Com a amostra no interior de um tubo de sílica, era feito vácuo durante uma hora e logo em seguida introduzido gás hidrogênio e a temperatura da amostra elevada na temperatura desejada, usando-se o forno acoplado ao sistema. Com isto, esperava-se o carregamento da amostra com o hidrogênio. A variação do gás hidrogênio absorvido era controlada por dispositivos de pressão, juntamente com o conhecimento do volume utilizado, usando-se a lei dos gases.

O segundo método, obtido em literatura [56], consistia em hidrogenar a amostra ainda no próprio forno de arco voltaico, durante a fusão da amostra. Após ser fundida uma primeira vez em argônio puro, a liga era refundida em atmosfera de argônio com 10% de H₂. Em seguida, era feito vácuo dentro da câmara do forno e introduzida uma atmosfera exclusiva de hidrogênio, que agia sobre a amostra por cerca de meia hora. Esta maneira de hidrogenar evita a oxidação da superfície ativa da liga a partir do contato com a atmosfera, o que poderia dificultar a hidrogenação. O resultado em algumas ligas era, após alguns minutos, a pulverização progressiva da amostra, que se tornava hidreto em forma de pó.

3.1.3 – Procedimentos para a confecção das ligas

Dentre os diversos procedimentos de confecção para cada liga, descreve-se abaixo as etapas daqueles que mostraram melhor resultado para cada liga.

a) Ligas Zr_3Al

- Pesagem dos componentes (metálicos) constituintes na proporção estequiométrica.
- Prensagem em formato de pastilha de cerca de 0,8 g.
- Fusão da pastilha no forno de arco voltaico, com perda de material de cerca de 0,08%.
- Tratamento térmico do material, em forno de resistência em atmosfera de argônio, durante três dias em 905°C, após homogeneização de uma hora a 1100°C.

b) Ligas Hf_3Al

- Pesagem dos componentes (metálicos) na proporção estequiométrica.
- Prensagem destes elementos em forma de pastilha de cerca de 1,9 g.
- Fusão da pastilha no forno de arco voltaico, com perda de massa de cerca de 0,03%.
- Tratamento térmico da liga fundida, em forno de resistência em atmosfera de argônio, durante 20 dias a 900°C.

c) Ligas Ti_3Al

- Pesagem dos componentes da liga (metálicos) na proporção estequiométrica.
- Prensagem destes metais numa pastilha de cerca de 0,5 g.
- Fusão da pastilha no forno de arco voltaico, com perda de material de cerca de 1%.
- Tratamento Térmico do material fundido, em forno de resistência em vácuo, durante 2 dias a 900°C.

d) Ligas V_3Al

- Pesagem dos componentes constituintes (metálicos) na proporção estequiométrica.
- Prensagem destes materiais em forma de pastilha de cerca de 1,6 g.
- Fusão da pastilha no forno de arco voltaico, com perda de massa de cerca de 0,3%.
- Tratamento Térmico da liga, em forno de resistência em argônio, por cerca de 4 dias a 900°C.

e) Ligas Ta₃Al

- Pesagem dos componentes em pó na proporção estequiométrica.
- Prensagem dos constituintes (após mistura dos pós) em formato de pastilha de cerca de 0,8 g.
- Fusão da pastilha por cerca de 5 vezes seguidas, com acréscimo de Tântalo em cada fusão, devido às perdas do material. Massa final maior em cerca de 3%.
- Tratamento Térmico, em forno de resistência em vácuo, por 2 dias a 900°C.

f) Ligas Nb₃Al

- Pesagem dos materiais em pó na proporção estequiométrica.
- Prensagem destes materiais em pastilha (após mistura dos pós) em forma de pastilha de cerca de 1,8 g.
- Fusão da pastilha no forno de arco voltaico, com perda de massa de cerca de 0,8%.
- Tratamento Térmico da liga, em forno de resistência em argônio, por cerca de 2 dias a 900°C.

g) Ligas Nb₃In

- Pesagem dos componentes da liga (Nióbio em pó e Índio metálico) na proporção estequiométrica.
- Prensagem dos componentes em pastilha de cerca de 0,5 g.
- Fusão desta pastilha, em forno de arco voltaico, com perda de massa de cerca de 3%.
- Tratamento Térmico do composto, em forno de resistência em vácuo, por cerca de 12 horas a 1200°C.

h) Ligas Nb₃Si

- Pesagem dos componentes constituintes (Nióbio em pó e Silício metálico) na proporção estequiométrica.
- Prensagem deste material em formato de pastilha de cerca de 0,9 g.
- Fusão da pastilha, em forno de arco voltaico, com perda de massa de 0,6%.
- Tratamento Térmico do material, em forno de resistência em argônio, por 4 dias a 900°C.

i) Ligas Nb₃Ge

- Pesagem dos componentes da liga (Nióbio em pó e Germânio metálico) na proporção estequiométrica.
- Prensagem dos componentes numa pastilha de cerca de 1,1 g.
- Fusão da pastilha, em forno de arco voltaico, com perda de massa de 0,5%.

- Tratamento térmico do composto, em forno de resistência em argônio, por 5 dias a 900°C.

j) Ligas Nb₃Sn

- Pesagem dos materiais (Nióbio em pó e Estanho metálico) na proporção estequiométrica.
- Prensagem destes materiais em forma de pastilha de cerca de 1,2 g.
- Fusão da pastilha, no forno de arco voltaico, com perda de material de cerca de 0,2%.
- Tratamento térmico da liga, em forno de resistência em vácuo, por cerca de 2 dias a 850°C.

3.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE REDE DOS COMPOSTOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A maioria dos compostos utilizados neste trabalho foi analisada por difração de raios-X para identificação das fases cristalinas formadas no material. Estas análises foram feitas pelos Laboratórios de Difração do IPEN e pelo de Caracterização da Escola Politécnica da USP, que utilizam tubos de raios-X de cobre com radiação de comprimento $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$. Antes de serem enviadas a estes laboratórios, as amostras sofriam tratamento térmico adequado, conforme item anterior, e depois eram trituradas em pó fino com matriz de ágata ou cortadas ao meio com serra de diamante. Os dados obtidos eram posteriormente analisados pelo programa DBWS9411, que utiliza o método *Rietveld* para análise de difractogramas de Raios-X ou de nêutrons.

O programa DBWS9411, para ajuste das estruturas, vem sendo desenvolvido desde a década de 70, com versões periodicamente melhoradas, e a versão utilizada neste trabalho é do ano de 1994. Ele utiliza o método conhecido como *Rietveld*, que faz uma análise dos dados obtidos de Raios-X a partir das informações cristalográficas da estrutura a ser ajustada, como grupo espacial, parâmetros de rede e características dos elementos do composto. Os resultados revelaram, basicamente, dois grupos de compostos: os que possuíam fases secundárias, além da principal, em proporções menores e os que eram constituídos basicamente por uma fase única.

Do primeiro grupo, faziam parte os compostos Nb₃Al, Nb₃Ge, Nb₃Si, Nb₃Sn, Zr₃Al, que eram formadas por fases secundárias na proporção de no máximo 35% (caso extremo do composto Zr₃Al). As figuras 3.1, 3.2 e 3.3 mostram os difractogramas do Nb₃Ge, Zr₃Al e Nb₃Al, respectivamente, como exemplos deste grupo, com a identificação dos picos com suas respectivas fases.

No composto Nb₃Al, identificou-se uma fase secundária mínima, na ordem de 10%, de Nb₂Al. Para o Nb₃Ge e o Nb₃Si identificaram-se fases secundárias de Nb₅Ge₃ e Nb₅Si₃, respectivamente, com estruturas hexagonal ($P6_3/mcm$) e tetragonal ($I4/mcm$) para cada uma destas fases. O composto Zr₃Al tem como fases secundárias Zr₂Al e Zr. A proporção neste composto é cerca de 65% da fase principal, sendo os outros 35% formados pelas fases

secundárias. No outro grupo, os compostos V_3Al e Ti_3Al apresentaram um espectro com indicação de fases secundárias em proporções mínimas, sendo constituídas basicamente pela fase principal, o que pode ser visto pelos espectros nas figura 3.4 e 3.5.

Os resultados experimentais e os valores de literatura das estruturas cristalinas das fases principais são mostrados para comparação na tabela 3.1. Os valores obtidos a partir do programa DBWS9411 diferem em no máximo 1,5% dos valores de literatura, como pode ser visto na tabela abaixo.

Não se conseguiu obter análises de raios-X para os compostos Nb_3In e Nb_3Sn devido às dificuldades no momento da fusão, em que ocorre evaporação dos elementos In e Sn. Estas amostras necessitaram de várias fusões para se chegar à estequiometria necessária a cada composto. No entanto, devido à proporção estequiométrica dos constituintes, possivelmente o material formou-se nas fases principais com as mesmas estruturas dos outros compostos Nb_3M .

Para os compostos Hf_3Al e Ta_3Al não foram encontrados dados cristalográficos em literatura. Suas estruturas são supostamente pertencentes às estruturas de Zr_3Al e Nb_3Al , respectivamente, visto que os elementos Hf e Zr pertencem ao grupo IV-B e Nb e Ta ao grupo V-B, possuindo assim similaridades químicas muito fortes.

Tabela 3.1: Parâmetros de rede encontrados em literatura e valores experimentais obtidos para as ligas deste trabalho através da análise por Raios-X.
(b) [Ref. 57]

Compostos Metálicos	Parâm. Rede (Å) (literatura) ^(b)	Parâm. Rede (Å) (experimental)	Grupo Espacial	Símbolo Pearson
Nb_3Al	5,190	5,192	$Pm\bar{3}n$	cP8
Nb_3In	5,277	-	$Pm\bar{3}n$	cP8
Nb_3Si	5,155	5,150	$Pm\bar{3}n$	cP8
Nb_3Ge	5,144	5,170	$Pm\bar{3}n$	cP8
Nb_3Sn	5,289	-	$Pm\bar{3}n$	cP8
Ti_3Al	5,780 / 4,647	5,863 / 4,672	$P6_3 / mmc$	hP8
Zr_3Al	4,373	4,388	$Pm\bar{3}n$	cP4
Hf_3Al	-	-	-	-
V_3Al	3,058	3,064	$Im\bar{3}m$	cI2
Ta_3Al	-	-	-	-

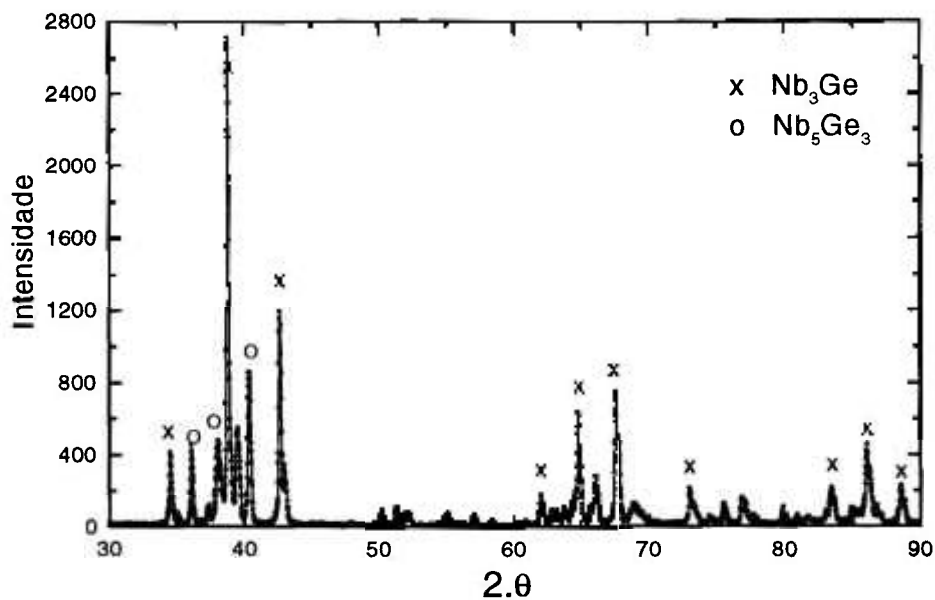


Figura 3.1: Espectro de Raios-X do composto Nb₃Ge, após período de tratamento térmico adequado, com a indicação das fases secundárias surgidas.

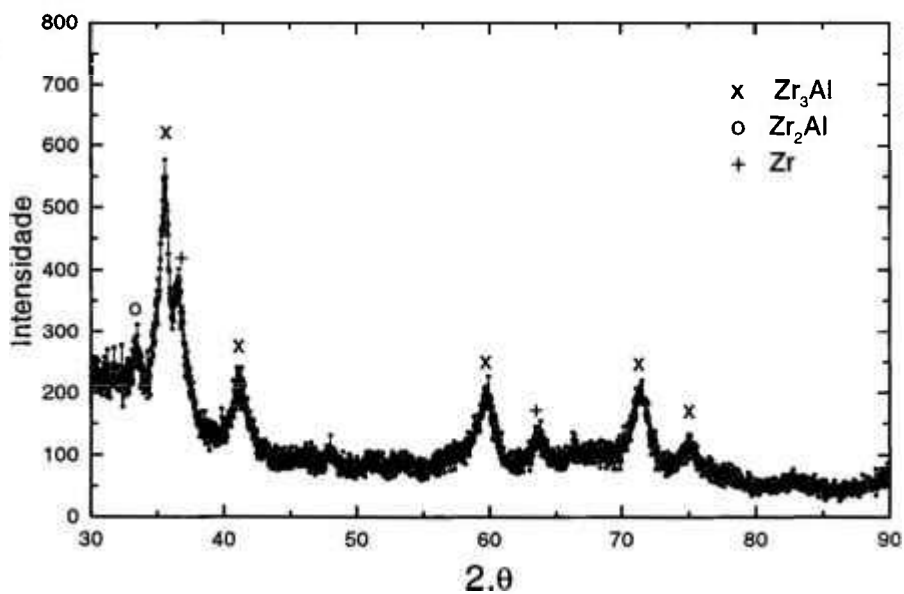


Figura 3.2: Espectro de Raios-X do composto Zr₃Al, após período de tratamento térmico, com a presença de fases secundárias.

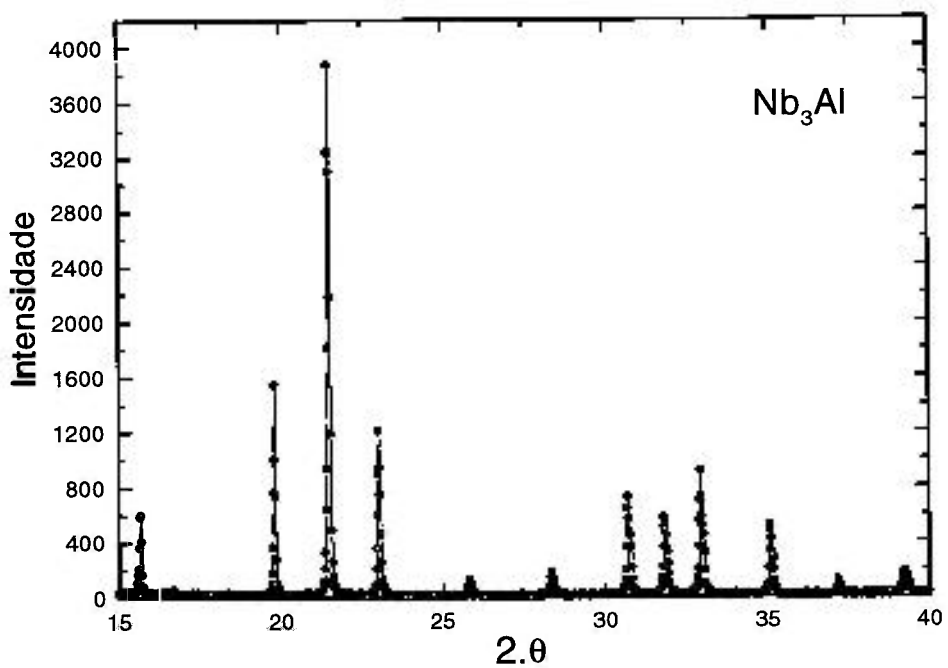


Figura 3.3: Espectro de Raios-X do composto Nb_3Al , após período de tratamento térmico.

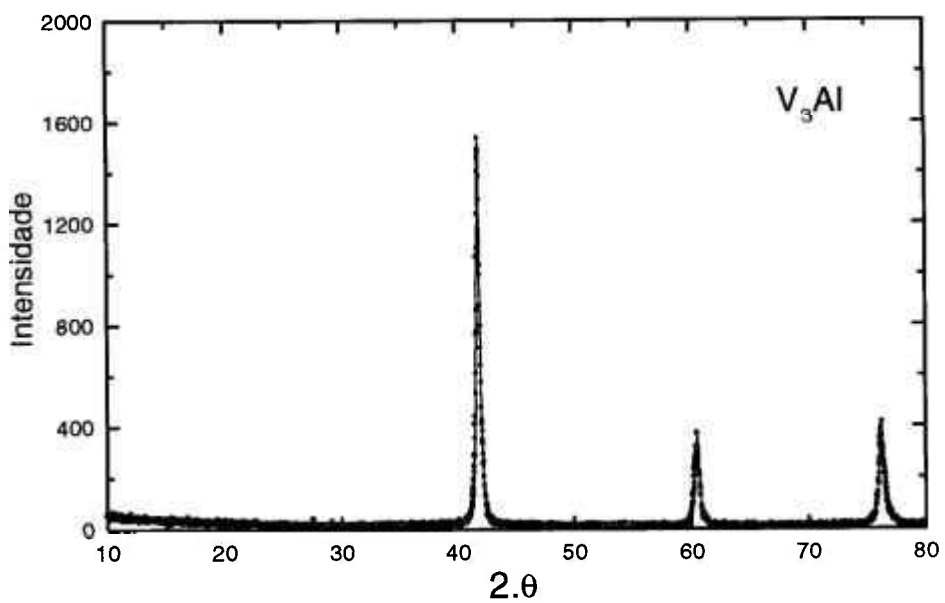


Figura 3.4: Espectro de Raios-X do composto V_3Al após período de tratamento térmico.

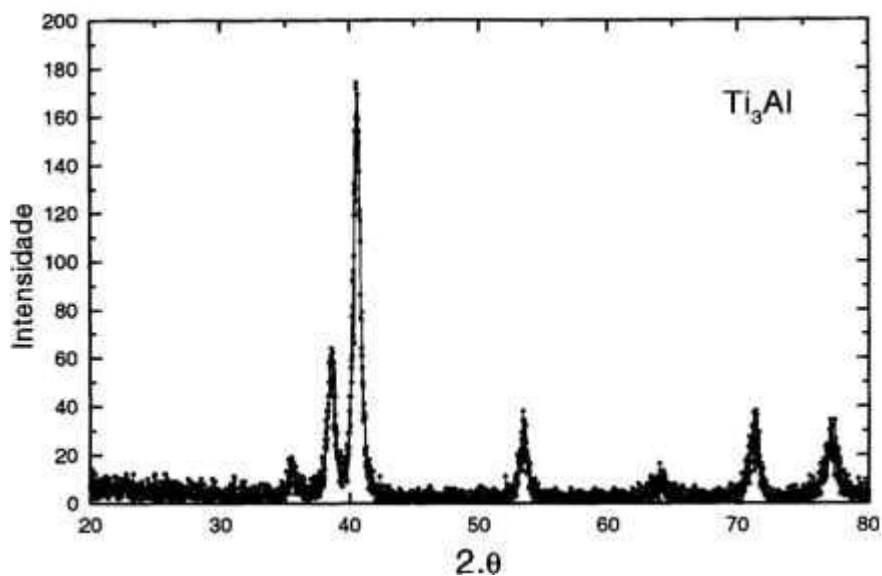


Figura 3.5: Espectro de Raios-X do composto Ti_3Al após período de tratamento térmico.

3.3 – NÚCLEOS RADIOATIVOS DE PROVA

Para a realização das medidas de CAP, novas amostras eram preparadas, agora acrescentado-se os núcleos de prova radioativos aos metais da liga, que substituíam cerca de 0,1% dos átomos dos sítios T (nas ligas Ti_3Al) e Nb (nas ligas Nb_3M) devido à similaridade química entre estes núcleos e os átomos nos sítios T e Nb. Esta porcentagem permite uma atividade radioativa suficiente para viabilizar as medidas de correlação angular e ao mesmo tempo não causar um desarranjo excessivo da rede cristalina dos compostos.

O Núcleo de Prova Radioativo utilizado deve responder às exigências da técnica CAP e, além disso, ter afinidade química com o átomo que ocupa o sítio da rede em que se mede o campo hiperfino. Como neste trabalho os elementos que ocupam estes sítios pertencem aos grupos IV-B e V-B da tabela periódica, o núcleo de prova mais adequado entre os disponíveis é o ^{181}Ta .

Este núcleo provém do decaimento $^{181}Hf \rightarrow ^{181}Ta$, em que o núcleo ^{181}Hf é obtido da irradiação com nêutrons térmicos do Hf natural no reator IEA-R1 do IPEN. O decaimento acima ocorre por decaimento β^- e tem meia vida de 42,5 dias. O tempo de meia-vida do estado intermediário da cascata gama é de 10,8 ns. O esquema de decaimento deste núcleo é mostrado na figura 3.6.

Outro núcleo de prova adequado é o ^{111}In . Este núcleo decai através de captura de elétrons (CE), com meia-vida de 2,81 dias, para o estado excitado do ^{111}Cd . A meia-vida do

estado intermediário da cascata gama é de 85 ns. Este núcleo foi difundido em amostras de Nb₃Al através de difusão por aquecimento de cloreto de índio radioativo, colocado sobre superfície da amostra. Na figura 3.7 é mostrado um esquema deste decaimento.

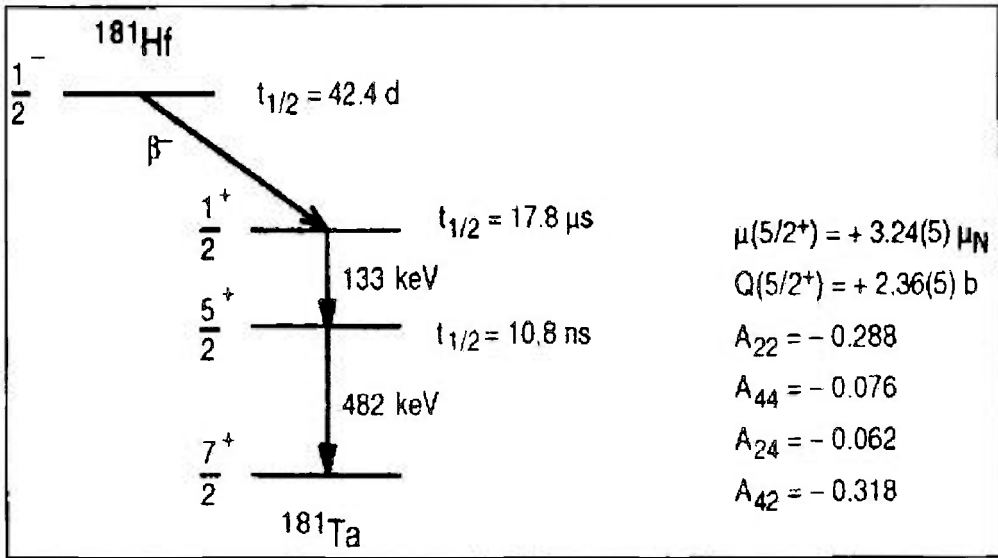


Figura 3.6: Esquema simplificado do decaimento do ¹⁸¹Hf.

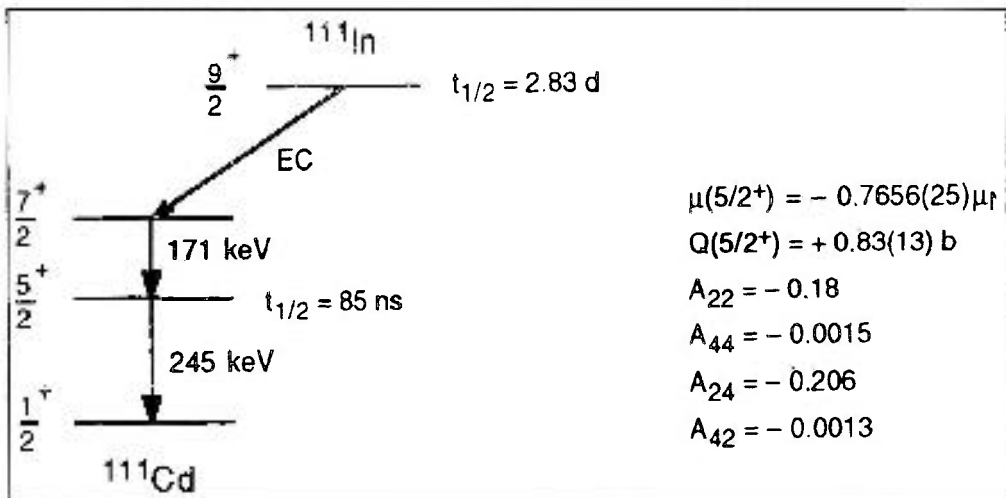


Figura 3.7: Esquema simplificado do decaimento do ¹¹¹In.

3.4 – ESPECTRÔMETRO DE CORRELAÇÃO ANGULAR E AS MEDIDAS DAS AMOSTRAS POR CAP

As medidas CAP das amostras foram feitas no espectrômetro automático de correlação angular desenvolvido no próprio Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN. As medidas foram feitas, a princípio, a temperatura ambiente. Quando era necessário, media-se a baixas temperaturas com o auxílio do sistema de refrigeração e a altas temperaturas com forno de resistência acoplado.

3.4.1 – Dispositivos Experimentais de Auxílio

Para a realização de medidas de correlação em temperaturas diferentes da ambiente, o laboratório do IPEN dispõe de dois dispositivos auxiliares:

a) Sistema de refrigeração

Para as medidas CAP a baixas temperaturas, o laboratório possui um dispositivo para refrigeração de circuito fechado a gás de hélio, de marca Janis, adquirido comercialmente, que permite atingir temperaturas da ordem de 6 K. Este dispositivo consiste num conjunto formado por um "dedo frio" ligado a um sistema de vácuo e a um compressor de hélio, fazendo este gás operar em ciclos.

b) Forno de resistência

É possível acoplar ao espectrômetro de correlação um forno convencional de resistência, que é constituído de tubo com uma resistência enrolada a sua volta. Dentro do forno é inserido um tubo de sílica com a amostra em seu interior. A variação da temperatura é feita por uma fonte de corrente e o controle da temperatura por um fio de termopar. O tubo de sílica com a amostra era selado em atmosfera de argônio, e depois inserido no forno, que era colocado verticalmente na posição central entre os detetores, sendo então realizadas as medidas.

3.4.2 – Espectrômetro de Correlação Angular

As medidas CAP deste trabalho foram feitas no espectrômetro do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN, que utiliza quatro detetores de BaF₂ acoplados a tubos de fotomultiplicadores XP2020Q. Os detetores estão localizados sobre suportes numa mesa circular de aço inox, formando ângulos de 90° entre si, dispostos simetricamente em relação ao suporte da amostra e possuindo cada um deles um mecanismo de ajustê fino da distância à fonte. A este sistema estão acoplados, como foi mencionado anteriormente, mecanismos auxiliares como, por exemplo, o sistema de refrigeração e um forno de resistência para medidas a baixa e alta temperaturas, respectivamente. Todos os componentes mecânicos utilizados foram projetados e construídos no Departamento de Oficina Mecânica do IPEN. Na figura 3.8 é mostrado um esquema deste espectrômetro juntamente com sua eletrônica associada.

Os detetores estão ligados a uma eletrônica do tipo *slow-fast* associada, que realiza a contagem em coincidência. Cada um dos quatro detetores produz um par de sinais simultâneos para cada radiação *start* γ_1 (que corresponde ao primeiro raio gama da cascata da ponta de prova utilizada) ou *stop* γ_2 (que corresponde ao segundo raio gama da cascata). O primeiro sinal é dividido em dois ramos, um para análise do tempo de chegada (*fast*) e outro para análise da energia do fóton (*slow*). Este último sinal entra num amplificador, no qual é dividido em dois, sendo posteriormente armazenados em dois monocanais, que discriminam os pulsos de *start* e de *stop*. O sinal relativo ao tempo é enviado para um discriminador *Constant Fraction* (CFD). Os pulsos de saída do CFD são independentes das amplitudes dos pulsos de entrada no mesmo, sofrendo um atraso da ordem de 1 μ s, que é o tempo necessário para os monocanais analisarem o sinal relativo à energia do raio gama.

Logo em seguida, os sinais de saída dos monocanais e do CFD são enviados a uma unidade de coincidência. Os sinais de *start* e *stop* dos detetores são enviados simultaneamente a um *routing* (responsável pelas combinações dos pares de detetores que receberam os fótons γ_1 e γ_2 provenientes de uma mesma cascata) e a um *Mixer*, que envia por conseguinte a um *Time to Pulse Height Converter* (TPHC) um sinal relativo aos pulsos de *start* e outro relativo aos pulsos de *stop*.

O TPHC emite um pulso cuja altura é proporcional à diferença em tempo das emissões entre o primeiro e o segundo fótons gama de uma mesma cascata, que é enviado a um ADC. Ao mesmo tempo, os sinais de *start* e *stop* de uma coincidência verdadeira são enviadas a um *routing*, que endereça a combinação dos detetores responsáveis pela coincidência. Os sinais vindos do *routing* e do ADC são enviados para uma interface que acumula os espectros de coincidência simultaneamente no analisador multicanal (ORTEC 920-8) acoplado a um microcomputador IBM PC. Como cada detetor coleta simultaneamente os sinais de *start* e *stop*, é possível obter-se até 12 espectros de coincidência com esta disposição dos detetores. O tempo de resolução do sistema é menor que 1 ns.

Como foi mencionado, é possível obter com os quatro detetores na disposição de 90° um em relação ao vizinho, até doze espectros de coincidência: oito espectros para 90° e quatro para 180°. No entanto, para este trabalho, devido a limitações da eletrônica utilizada, o sistema atual obtém somente oito espectros: quatro de 90° e quatro de 180°.

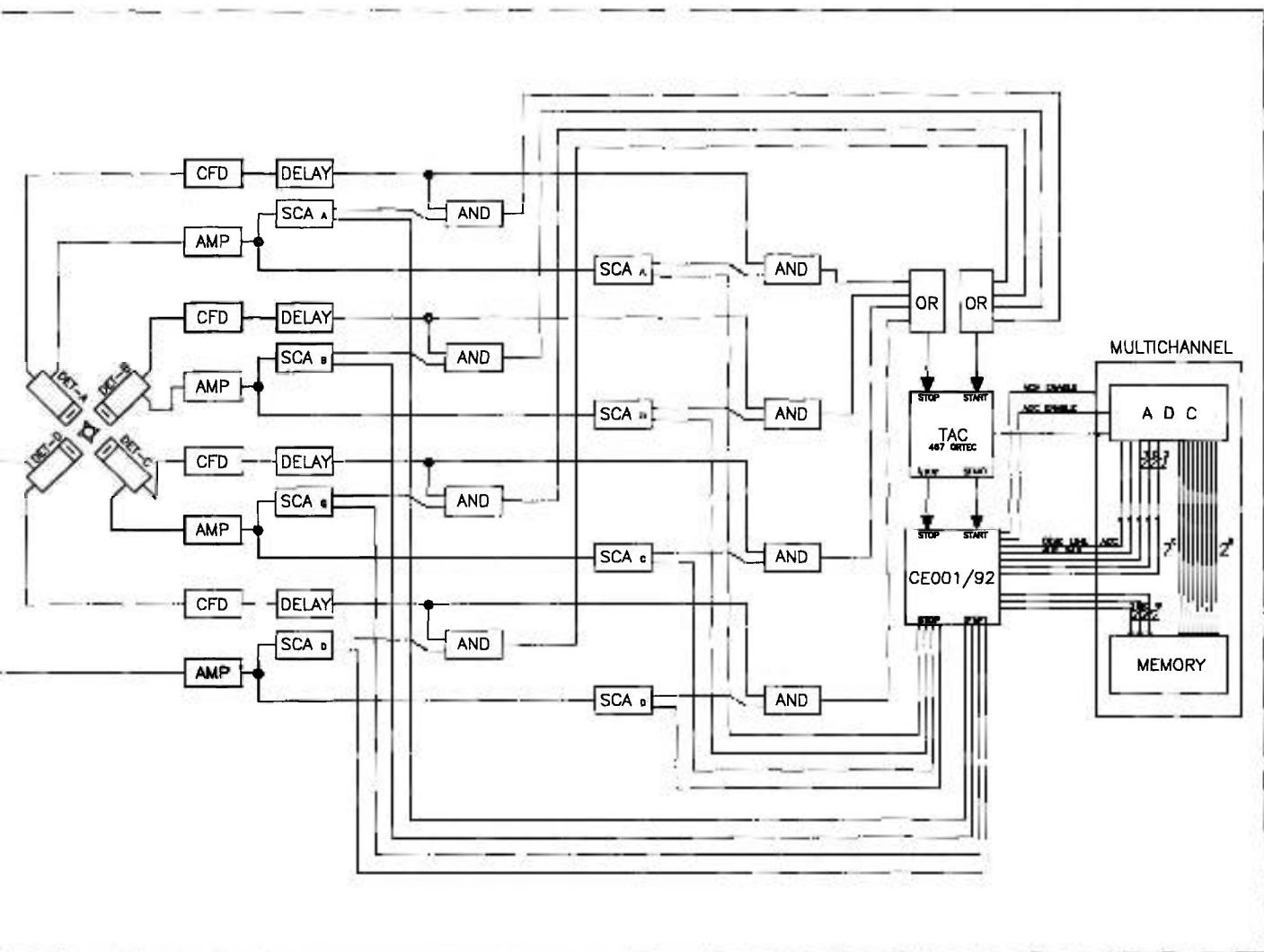


Figura 3.8: Esquema simplificado dos detetores BaF₂ usados para as medidas CAP e o diagrama de blocos do sistema eletrônico usado para análise dos dados do espectrômetro.

3.5 – TRATAMENTO DE DADOS DAS MEDIDAS CAP

Para cada amostra, eram obtidos oito espectros de medidas de contagens, relacionados às oito combinações possíveis dos detetores para a eletrônica disponível. São quatro espectros formados das medidas com os detetores posicionados em 90° entre si e outros quatro espectros com os detetores dispostos a 180°. Estes espectros são constituídos pelo número de pares de raios gama oriundos da cascata de um mesmo núcleo que entram nos detetores, no intervalo de tempo entre as emissões dos fótons (δt), definido a partir da calibração em tempo de dois canais vizinhos no multicanal.

Normalmente surgem entre as contagens referentes às coincidências reais, contagens acidentais referentes a pares de fótons que atingem os detetores dentro do intervalo de resolução, mas que não se originam do mesmo núcleo.

Para se subtrair estas contagens acidentais dos espectros experimentais, é obtida uma média aritmética das contagens armazenadas nos canais de uma região anterior ao tempo zero (canal de “prompt”) e de regiões posteriores ao canal $t \approx 100$ ns, tempo correspondente a cerca de dez meia-vidas do estado intermediário da cascata gama utilizada.

Após este primeiro passo, que é a obtenção dos espectros subtraídos das contagens acidentais, é calculada, então, a Função de Perturbação Experimental, a partir das contagens, pela expressão

$$R(t) = A_{22} \sum_i f_i G_{22}^i(t) = 2 \cdot \left[\frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t)}{W(180^\circ, t) + 2 \cdot W(90^\circ, t)} \right] \quad (3.1)$$

em que $W(180^\circ, t)$ e $W(90^\circ, t)$ são os valores acumulados das contagens no canal calibrado no tempo t para os pares de detetores em ângulos de 180° e 90°, respectivamente.

O passo seguinte é a soma dos espectros obtidos para a mesma medida, com o cuidado de se encontrar variações do canal zero para cada um. E a partir da equação 3.1 é feito o cálculo do coeficiente $A_{22}(t) = A_{22} G_{22}(t)$.

Como $A_{44}(t) \ll A_{22}(t)$ e a função está normalizada para A_{00} , o ajuste de $A_{22}(t)$ é feito a partir da expressão

$$A_{22}(t) = \frac{A_{22}}{5} \left\{ 1 + \frac{13}{7} \cos(\omega_0 t) + \frac{10}{7} \cos(2\omega_0 t) + \frac{5}{7} \cos 3\omega_0 t \right\} \quad (3.2)$$

Os dados obtidos para $A_{22} G_{22}(t)$ nas medidas de CAP correspondentes à Interação Quadrupolar Elétrica são ajustados pelos programas AMINQ e DEPACK por

$$G_{22}^i(t) = s_{20} + \sum_{n=1}^5 s_{2n} \cos(\omega_n t) \exp\left(\frac{-\omega_n^2 \tau^2}{2}\right) \exp\left(\frac{\omega_n^2 \delta^2 t}{2}\right) \quad (3.3)$$

com τ a resolução em tempo do espectrômetro e δ a medida da distribuição de frequência.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

São apresentados os resultados da calibração do espectrômetro gama e das medidas de CAP de todos os compostos investigados neste trabalho, com as frequências de quadrupolo e as componentes V_{ZZ} obtidas dos ajustes dos espectros. As medidas foram feitas no espectrômetro gama após o tratamento térmico para cada amostra. Para a liga Hf_3Al , foram feitas medidas em função do período de tratamento térmico, que variara de 2 a 20 dias para se verificar a acuidade da técnica de CAP para pequenas variações da ordenação da rede. E com a liga Nb_3Al , as medidas foram realizadas para uma faixa de valores de temperatura de 77 K a 1210 K usando-se sistema de refrigeração a hélio para baixas temperaturas e forno de resistência para temperaturas elevadas.

4.1 - CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO GAMA

Para se fazer o teste do espectrômetro utilizado, foram seguidas as seguintes etapas: calibração em tempo do multicanal; determinação da resolução em energia com a utilização de um núcleo de ^{22}Na e obtenção de parâmetros do ^{181}Hf para comparação com a literatura.

Na primeira etapa, para a calibração do multicanal, usou-se um calibrador de tempo, de marca ORTEC, que emite pulsos em períodos regulares e bem definidos, ao multicanal. Neste, os pulsos formam linhas bem estreitas igualmente espaçadas no espectro de tempo. Como o intervalo de tempo entre os pulsos é conhecido, determina-se a calibração do sistema. Os resultados encontrados foram de 0,514 ns/canal para um intervalo de 400 ns no TPHC para as medidas com o ^{181}Hf e 0,987 ns/canal para um intervalo de 1000 ns com o uso do ^{111}In .

Na segunda etapa, são efetuadas medidas da radiação gama do ^{22}Na para a determinação da resolução em tempo do espectrômetro. Este núcleo emite um par de fótons de energia de 511 Kev em direções opostas. Um dos fótons é usado como *start* e o outro como *stop*. Como não há diferença em tempo entre as emissões destes fótons, espera-se um pico bem estreito no espectro de coincidência. No entanto, devido às imprecisões do aparato eletrônico associado aos detetores, ocorrerá uma distribuição gaussiana dos sinais *start-stop*, permitindo, através da largura a meia-altura do pico (FWHM), a determinação do valor da resolução. Determinou-se este valor para diferentes valores de energia, usando-se um TPHC, de marca CAMBERRA, para estabelecer "janelas", isto é, intervalos de energia de diferentes

valores a partir das fontes de ^{22}Na , ^{111}In e ^{181}Hf nas medidas da radiação do ^{22}Na . Para cada caso, encontrou-se os seguintes valores:

- 1) Energia de 511 Kev do ^{22}Na : resolução de 0,59 ns.
- 2) Energias de 277-245 Kev da cascata ^{111}In : resolução de 0,88 ns.
- 3) Energias de 133-482 Kev da cascata ^{181}Hf : resolução de 0,80 ns.

Finalmente, como última etapa, foi feita uma medida do ^{181}Hf numa amostra de háfnio metálico a temperatura ambiente para comparação com a literatura [58]. Após as medidas de CAP, conforme espectro e Transformada de Fourier mostrados na figura 4.1, fez-se um ajuste, através dos programas AMINQ e DEPACK, encontrando-se os valores

$$\eta = 0,210(2) \quad \text{e} \quad \nu_Q = 292(2) \text{ MHz}$$

Na referência utilizada da literatura [58], para comparação dos valores, foram feitas medidas do ^{181}Hf em função da concentração de impurezas de Zr. Os resultados deste trabalho foram $\eta = 0,26(1)$ e $\nu_Q = 311,5(5)$ MHz para uma concentração de 1,5% de impureza de Zr. A diferença encontrada entre as medidas neste trabalho e na referência pode ser atribuída à incerteza na concentração de impureza contida no material utilizado, que pode variar em até 5% de impureza de Zr. Sendo assim, os valores obtidos aqui reproduzem muito bem os resultados da referência, dentro da margem de erro da concentração de impureza do material, indicando o adequado funcionamento do espectrômetro gama.

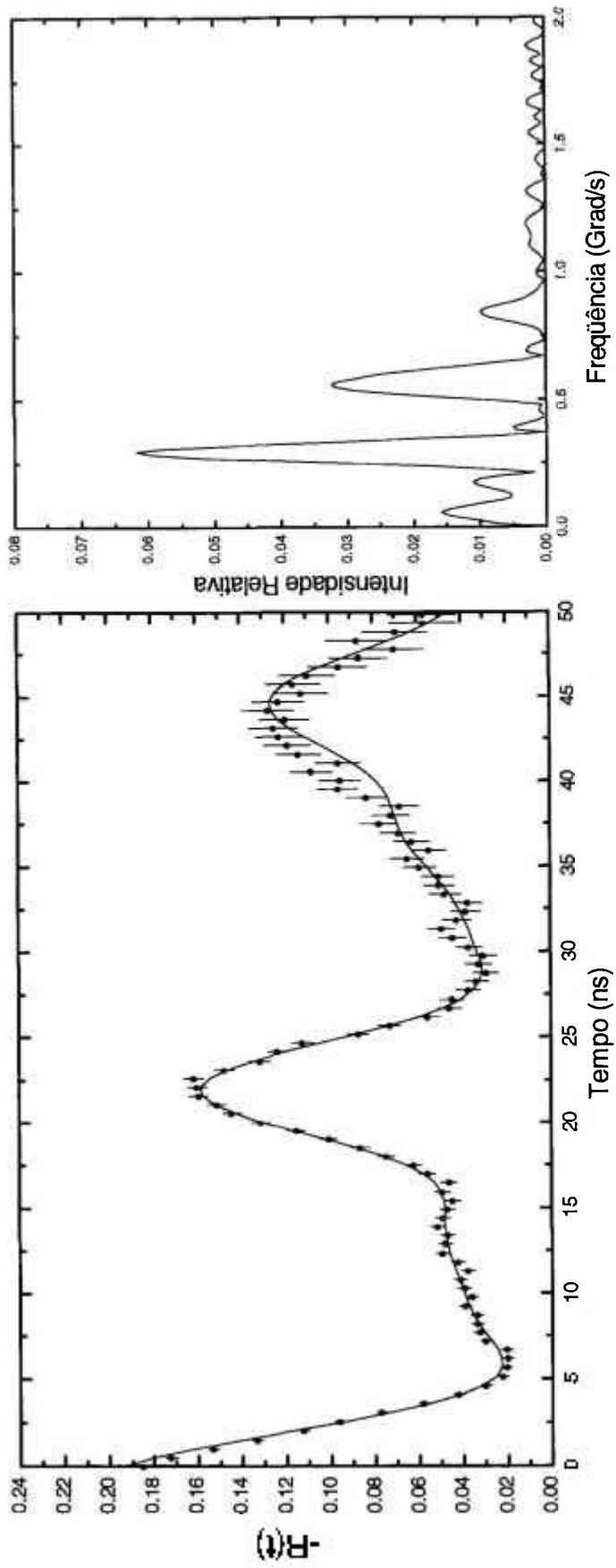


Figura 4.1: Espectro de CAP com o ^{181}Ta no ^{181}Hf metálico e sua respectiva Transformada de Fourier obtidos para a calibração do espectrômetro.

4.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS MEDIDAS CAP

4.2.1 - Medidas CAP para as ligas do tipo Nb_3M ($M = Al, In, Ge, Si, Sn$) a temperatura ambiente.

Foram realizadas medidas CAP com a ponta de prova ^{181}Ta no sítio do Nb para as ligas Nb_3M a temperatura ambiente (295K), após o período de tratamento térmico adequado a cada uma delas (item 3.1). O tempo de aquisição dos dados teve duração variando entre 1 a 3 dias, dependendo da atividade da amostra. Foi encontrada para todas as ligas a presença de GCE nos sítios das pontas de prova localizadas no sítio do Nb. O surgimento deste GCE se deve ao fato do sítio do Nb estar posicionado num ponto da rede em que não há simetria cúbica. Tal fato não ocorre, no entanto, para os sítios dos elementos M, que possuem simetria cúbica, em que deveriam ocorrer GCE nulos, conforme mostra o resultado das medidas com ^{111}In para a liga Nb_3Al apresentado no sub-item a-a).

Para as ligas que apresentaram a presença de mais de uma frequência são mostrados os valores percentuais f das contribuições de cada ponta de prova. As figuras mostram os espectros CAP obtidos nas medidas (pontos), o ajuste através dos programas usados (linha cheia) e a Transformada de Fourier obtida a partir dos dados experimentais. Os resultados encontrados são descritos a seguir para cada composto.

a) Liga Nb_3Al

Os resultados encontrados para esta liga mostraram a presença de interação quadrupolar, com o surgimento de duas frequências principais. Este fato se deve, como foi dito, a uma não simetria total para o sítio do Nb, apesar da estrutura cúbica do material. Tal análise deve ser idêntica para as outras ligas. Os valores encontrados após os ajustes dos dados foram:

$$1) \nu_Q = 1357(7) \text{ MHz}, \eta = 0 \text{ e } f_1 = 46,1\%$$

$$2) \nu_Q = 1079(5) \text{ MHz}, \eta = 0,21(1) \text{ e } f_2 = 45,6\%$$

Possivelmente, a primeira frequência está relacionada com a formação da fase secundária Nb_2Al , conforme mostrou o resultado de Raios-X, pois o η obtido foge à sistemática das outras ligas. A segunda frequência acima surge constantemente nos outros espectros para esta liga em temperaturas diferentes, como mostra os resultados nos itens adiantes, e deve se relacionar à fase principal Nb_3Al , com distribuição de frequência de $\delta \approx 5\%$. Na figura 4.1a é mostrado o espectro CAP, com sua respectiva transformada de fourier.

a-a) Medidas com o ^{111}In na liga Nb_3Al

Para as medidas com o ^{111}In nesta liga, foi feita a introdução da ponta de prova usando-se a técnica de difusão, através do aquecimento de uma solução contendo o átomo radioativo. Os núcleos então tendem a ocupar, na sua maioria, devido à similaridade química, os sítios do Al. Como esta técnica não é totalmente eficiente, outra parte dos núcleos de In localizam-se em posições intersticiais ou na superfície.

Os resultados encontrados mostraram a presença de uma frequência principal de valor muito baixo e η nulo, possivelmente relacionada ao sítio do Al, pois como foi dito, esperava-se um GCE nulo ou mesmo muito baixo, e outra secundária, com $\delta = 0,96(8)$ muito grande, indicação de que esta frequência tem um amortecimento muito grande, tratando-se de um sítio intersticial ou mesmo da superfície. Os valores encontrados para a frequência principal foram

$$1) \nu_Q = 9,3(1) \text{ MHz} \quad e \quad \eta = 0$$

Na figura 4.1b são mostrados os espectros CAP e a transformada de Fourier das medidas com o In.

b) Liga Nb₃In

Para esta liga, foram encontradas as presenças de duas frequências principais. Foram encontrados os seguintes valores:

$$1) \nu_Q = 637(4) \text{ MHz}, \eta = 0,41(2) \text{ e } f_1 = 50\%$$

$$2) \nu_Q = 1006(2) \text{ MHz}, \eta = 0,29(2) \text{ e } f_2 = 45\%$$

A figura 4.2 mostra o espectro e a transformada de Fourier obtidos. A primeira frequência acima deve estar relacionada com algum desordenamento dos sítios do Nb, ocupados pela ponta de prova, na estrutura da liga, visto que sua intensidade decai rapidamente, o que é típico para estas situações. O valor da segunda frequência e o valor de η correspondem melhor à sistemática obtida para as outras ligas, estando possivelmente relacionada à fase Nb₃In. A distribuição de frequência deste valor é da ordem de $\delta \approx 2\%$.

c) Liga Nb₃Si

Os resultados encontrados nesta liga mostraram o surgimento de três frequências. Os valores encontrados no ajuste são:

$$1) \nu_Q = 986(2) \text{ MHz}, \eta = 0,39(1) \text{ e } f_2 = 40\%$$

$$2) \nu_Q = 800(5) \text{ MHz}, \eta = 0,090(1) \text{ e } f_1 = 38\%$$

$$3) \nu_Q = 151(2) \text{ MHz}, \eta = 0 \text{ e } f_3 = 20\%$$

A frequência principal acima foi associada com a fase Nb₃Si também devido a similaridade com o valor de η encontrado para a liga Nb₃Ge. As outras frequências devem se associar possivelmente às estruturas hexagonal e tetragonal da fase Nb₅Si₃, que possuem η próximos a zero. A primeira frequência acima foi atribuída à fase principal Nb₃Si devido à similaridade com a estrutura do Nb₃Ge, que apresentou, conforme a seguir, uma frequência de valor similar a este. O espectro CAP e a Transformada de Fourier são mostrados na figura 4.3.

d) Liga Nb₃Ge

O ajuste dos dados desta liga forneceu basicamente uma frequência principal de valores:

$$1) \nu_Q = 773(2) \text{ MHz}, \eta = 0,34(1) \text{ e } f = 76\%$$

As outras frequências não ultrapassaram a contribuição de 10%, referindo-se possivelmente a outras fases secundárias. O espectro CAP e sua respectiva Transformada de Fourier podem ser vistos na figura 4.4.

e) Liga Nb₃Sn

A última liga desta série também possui uma frequência principal, com a outra frequência com contribuição da ordem de 18%. O valor da frequência principal é:

$$1) \nu_Q = 767(3) \text{ MHz}, \eta = 0,36(1) \text{ e } f = 66\%$$

A distribuição de frequência obtida é de $\delta \approx 5\%$. O espectro CAP e a transformada de Fourier podem ser observados na figura 4.5.

As medidas CAP aqui apresentadas mostram, na maioria dos compostos, a presença de mais de uma frequência, que seria uma indicação de diferentes sítios ocupados pela ponta de prova ¹⁸¹Hf. Isto pode ser compreendido lembrando-se que os resultados de Raios-X revelaram a presença de outras fases secundárias no material ou até mesmo a presença de defeitos de rede ou estrutura de rede não homogênea, resultado de tensões provocadas no momento da fusão, conforme foi discutido para cada composto. Além disso, nota-se que nos espectros de CAP surgem atenuações, conseqüência da distribuição de frequências.

Com relação aos valores de η , teoricamente as redes destas ligas apresentam estruturas axialmente simétricas, o que deveria resultar em valores nulos para η . Possivelmente, o fato de não se encontrar estes valores nulos pode ser compreendido devido à influência da ponta de prova inserida no material ou a algum defeito de rede na vizinhança da ponta de prova. No primeiro caso, a presença do Hf pode servir de impureza no material, o que alteraria a vizinhança da ponta de prova. No segundo caso, durante a fabricação da liga, podem surgir defeitos de rede que alteram a simetria de um sítio de Nb em particular.

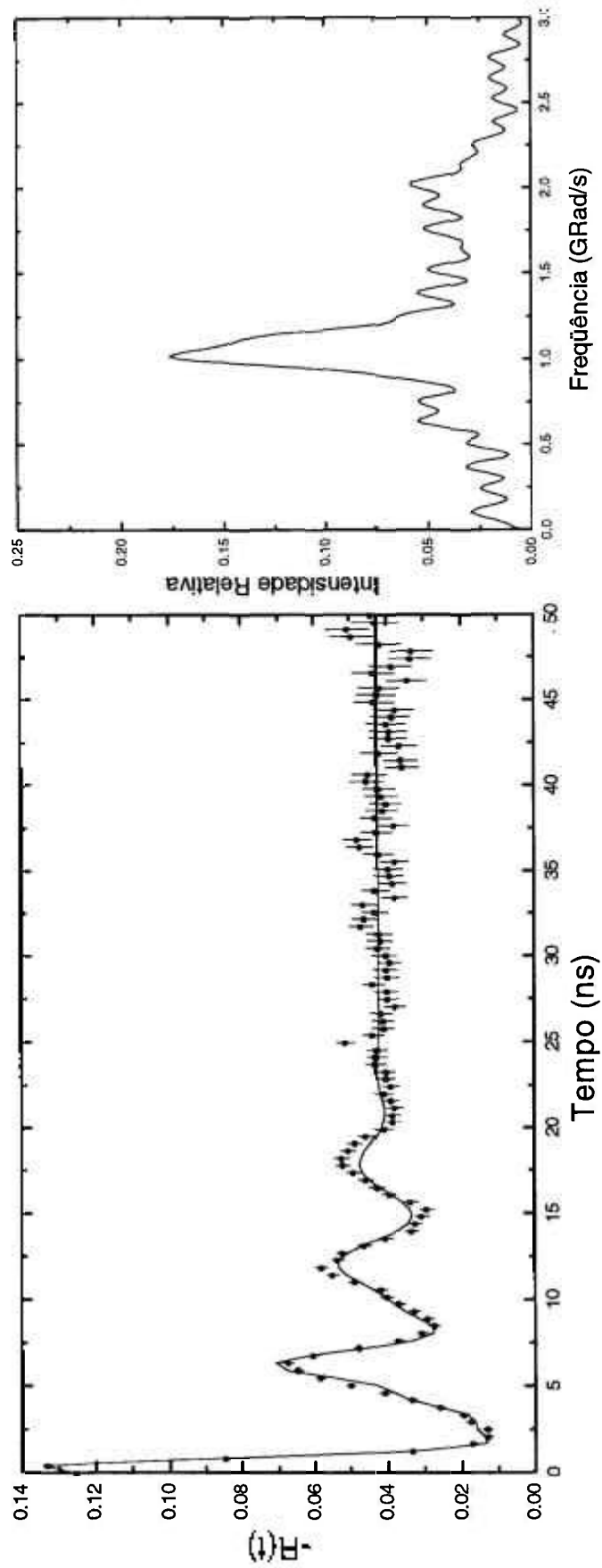


Figura 4.1a: Medidas de CAP com a ponta de prova ^{181}Ta e Transformada de Fourier, feitas a 295 K, no sítio do Nb na liga Nb_3Al .

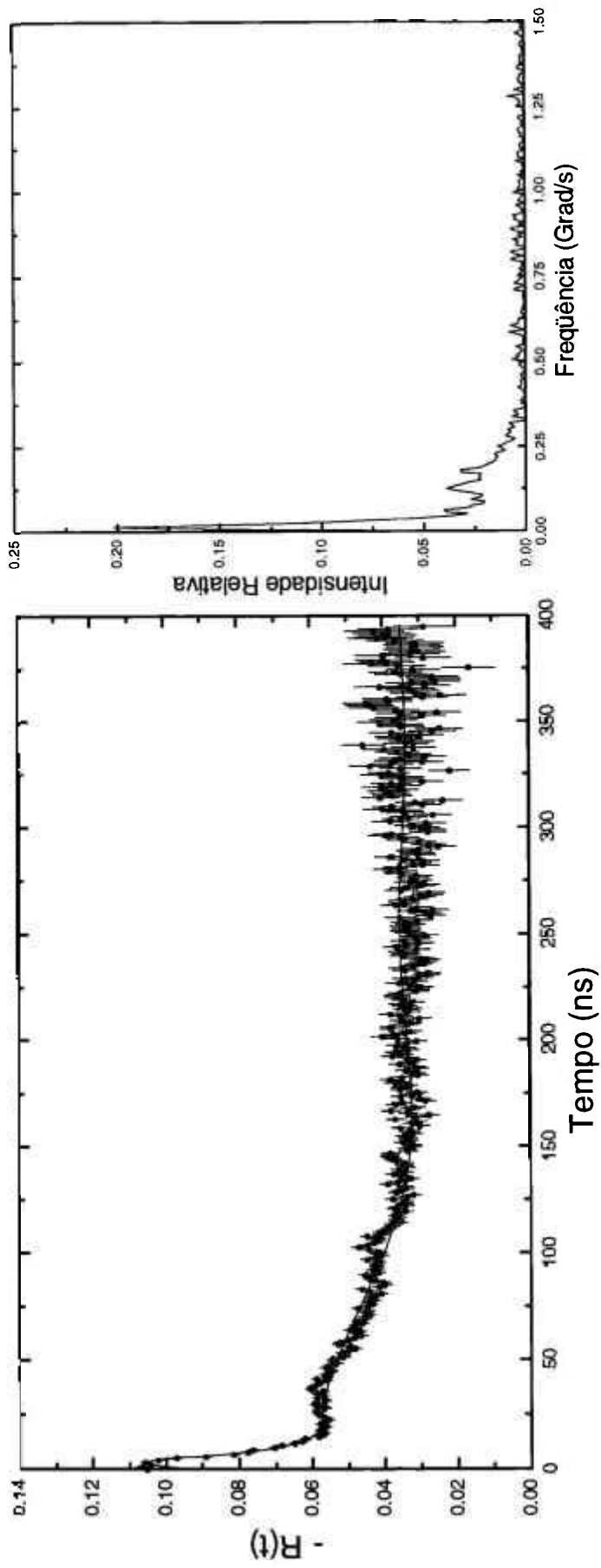


Figura 4.1b: Medidas de CAP com a ponta de prova ^{111}In e a Transformada de Fourier feitas a 295K no sítio do Al na liga Nb_3Al .

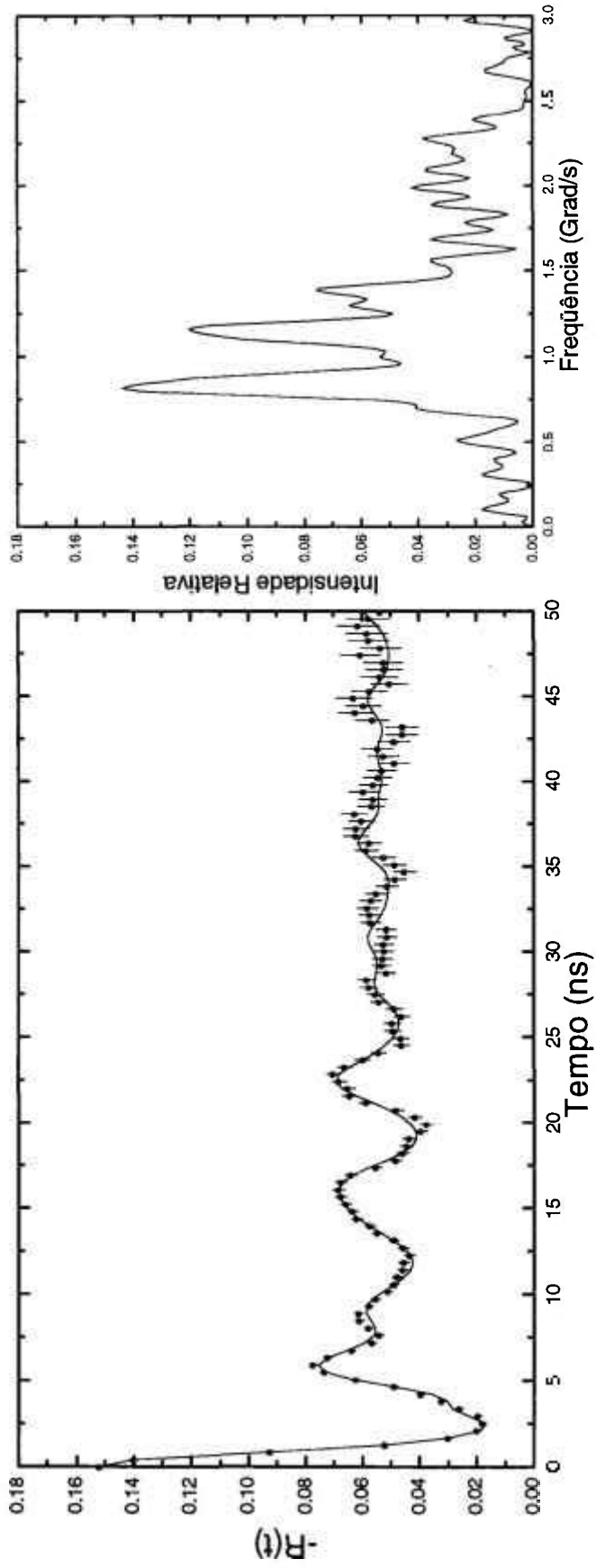


Figura 4.2: Medidas de CAP com o ^{181}Ta e Transformada de Fourier, feitas a 295 K, no sítio do Nb na liga Nb_3In .

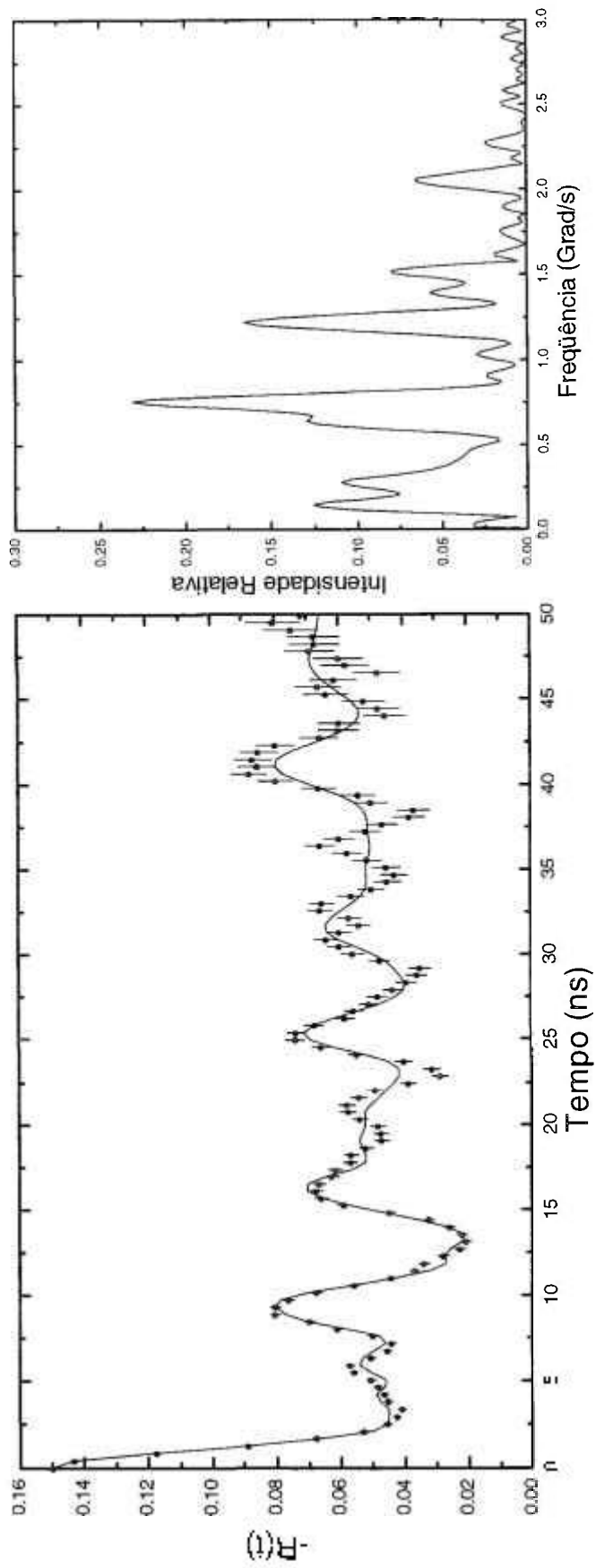


Figura 4.3: Medidas de CAP com o ^{181}Ta e Transformada de Fourier, a 295 K, no sítio do Nb na liga Nb_3Si .

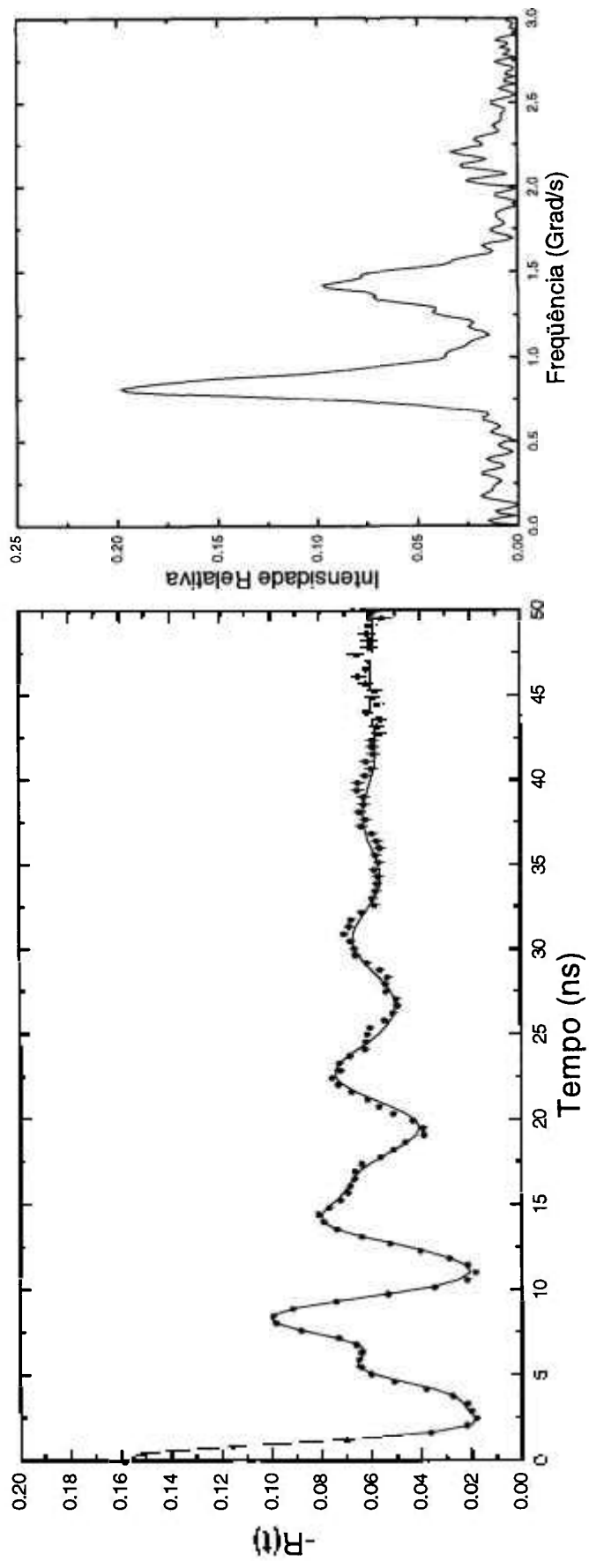


Figura 4.4: Medidas de CAP com o ^{181}Ta e a Transformada de Fourier, a 295 K, no sítio do Nb na liga Nb_3Ge .

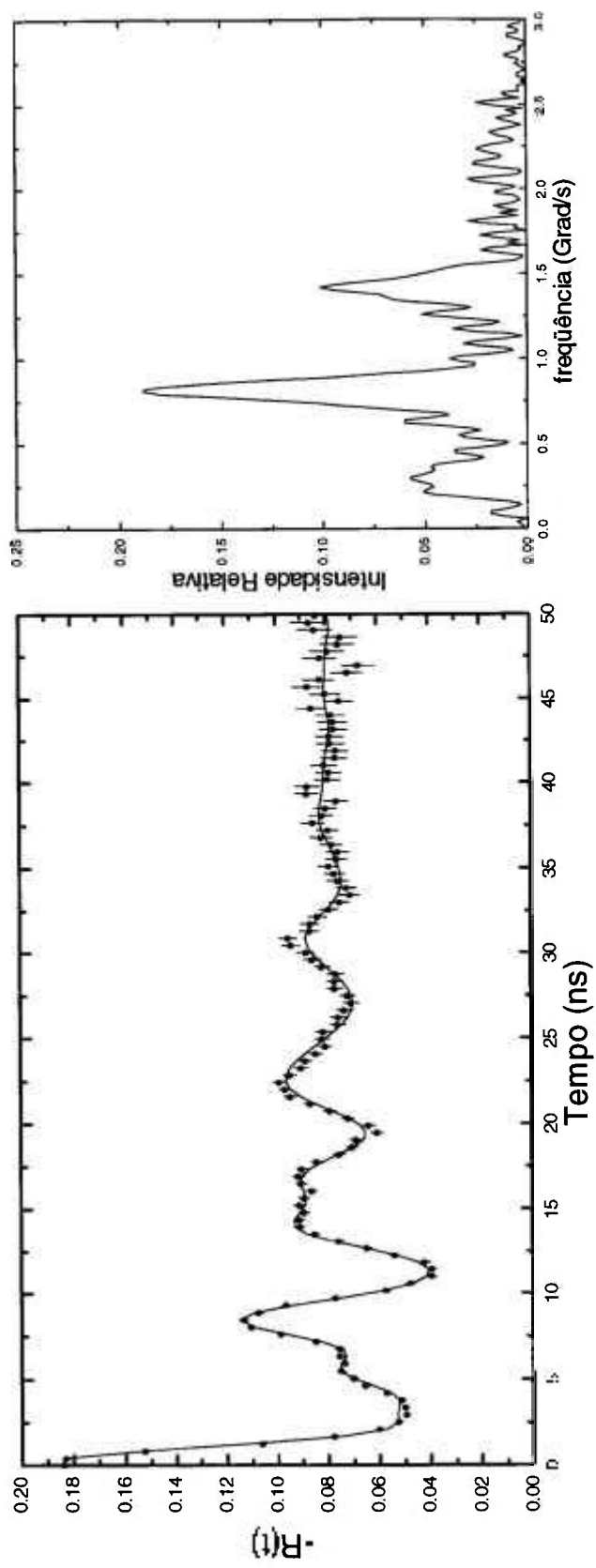


Figura 4.5: Medidas de CAP com a ponta de prova ^{181}Ta e Transformada de Fourier, a 295 K, no sítio do Nb na liga Nb_3Sn .

4.2.2 - Medidas CAP para as ligas do tipo T_3Al ($T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$) a temperatura ambiente.

Da mesma maneira, as medidas para estas ligas foram realizadas a temperatura ambiente (295K), após tratamento térmico adequado a cada uma das ligas, conforme determinado anteriormente (item 3.1). Abaixo são descritos os resultados obtidos.

a) Liga Ti_3Al

Para esta liga, foi encontrada uma frequência principal dominante, com os seguintes valores:

$$1) \nu_Q = 465(4) \text{ MHz}, \eta = 0,17(1) \text{ e } f = 84\%$$

A figura 4.6 mostra o espectro CAP com o ajuste teórico e a Transformada de Fourier.

b) Liga Zr_3Al

Devido às fases secundárias no material, encontraram-se três frequências para esta liga, cujos valores são:

$$1) \nu_Q = 455(6) \text{ MHz}, \eta = 0,72(2) \text{ e } f_1 = 42\%$$

$$2) \nu_Q = 648(5) \text{ MHz}, \eta = 0 \text{ e } f_2 = 36\%$$

$$3) \nu_Q = 342(4) \text{ MHz}, \eta = 0 \text{ e } f_3 = 23\%$$

O primeiro valor acima deve relaciona-se à fase principal Zr_3Al , pois as outras frequências possuem um η muito baixo, estando fora da sistemática das outras ligas. As duas frequências principais se relacionam possivelmente às fases secundárias Zr_2Al e Zr , respectivamente. O espectro desta liga é mostrado na figura 4.7.

c) Liga Hf_3Al

Foi encontrada uma frequência principal para esta liga, com diversas frequências de contribuições inferiores a 10% cada. Encontrou-se grande dificuldade nesta liga devido aos erros grandes nos parâmetros ajustados. Os valores da frequência principal são:

$$1) \nu_Q = 810(27) \text{ MHz}, \eta = 0,39(1) \text{ e } f = 60\%$$

Na figura 4.8 pode ser visto o espectro CAP e a Transformada de Fourier encontrados.

d) Liga V_3Al

Duas frequências foram encontradas no ajuste do espectro desta liga, sendo os valores encontrados:

$$1) \nu_Q = 694(2) \text{ MHz}, \eta = 0,50(1) \text{ e } f_1 = 56\%$$

$$2) \nu_Q = 714(4) \text{ MHz}, \eta = 0,37(1) \text{ e } f_2 = 35\%$$

A primeira frequência acima, de maior fração, foi associada à fase V_3Al , sendo a segunda resultado de desordem da estrutura da liga. O espectro CAP e a sua respectiva Transformada de Fourier podem ser observados na figura 4.9.

e) Liga Nb_3Al

Veja a) do item 4.2.1

f) Liga Ta_3Al

Nesta última liga desta série, foi encontrada uma frequência principal, cujos valores são:

$$1) \nu_Q = 924(12) \text{ MHz}, \eta = 0 \text{ e } f = 85\%$$

Na figura 4.10, encontra-se o espectro CAP e a Transformada de Fourier desta liga.

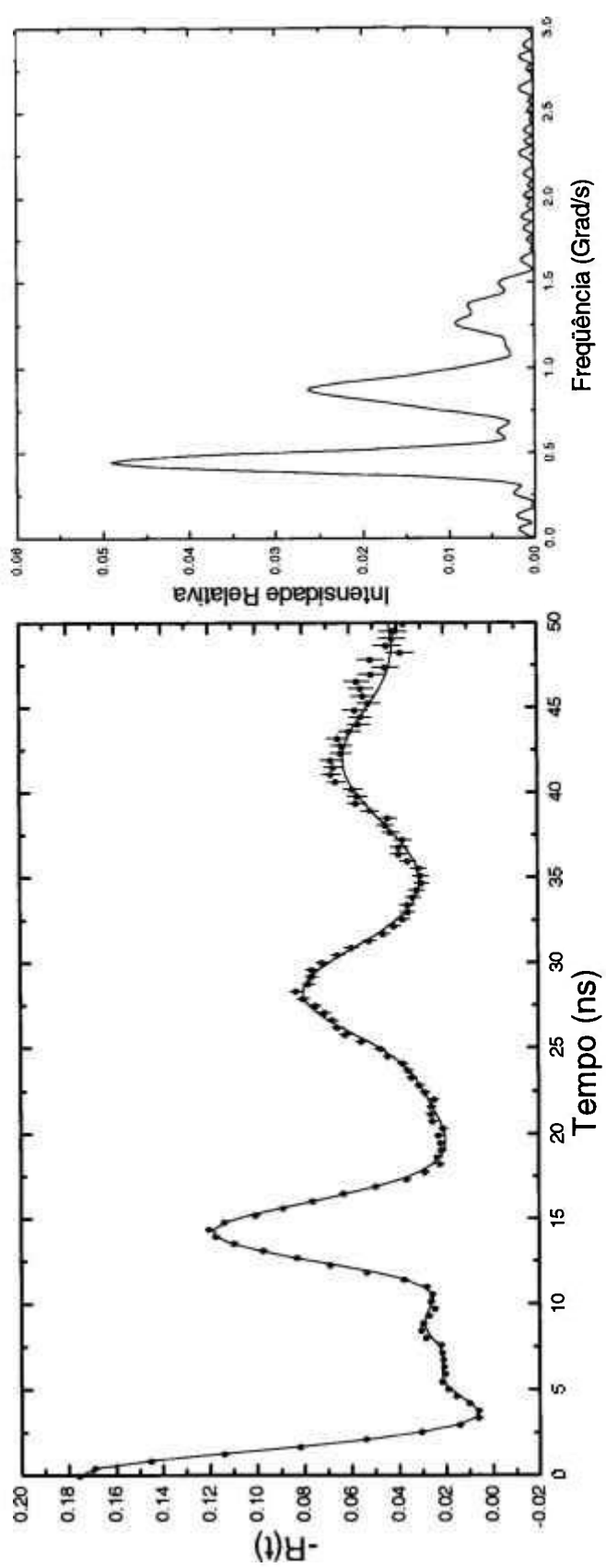


Figura 4.6: Medidas de CAP com o ^{181}Ta e a Transformada de Fourier, a 295 K, no sítio do Ti na liga Ti_3Al .

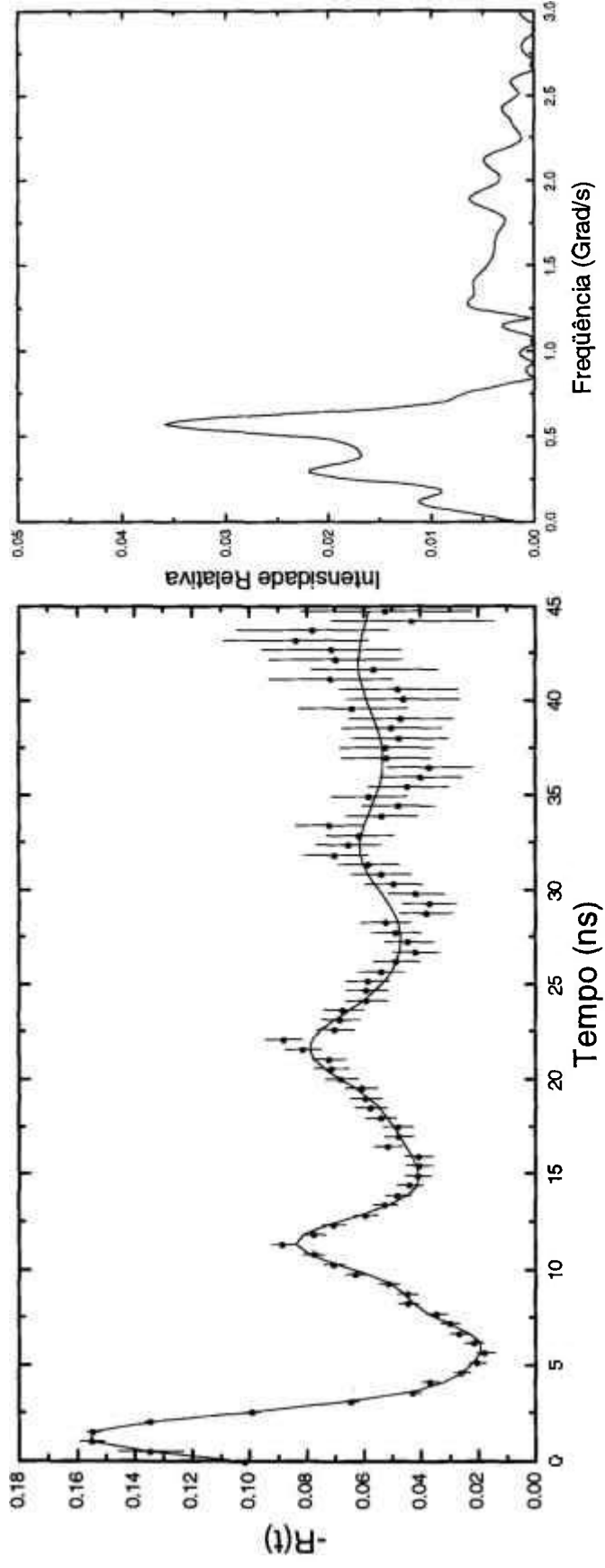


Figura 4.7: Medidas de CAP com o ^{181}Ta e a Transformada de Fourier, a 295 K, no sítio do Zr na liga Zr_3Al .

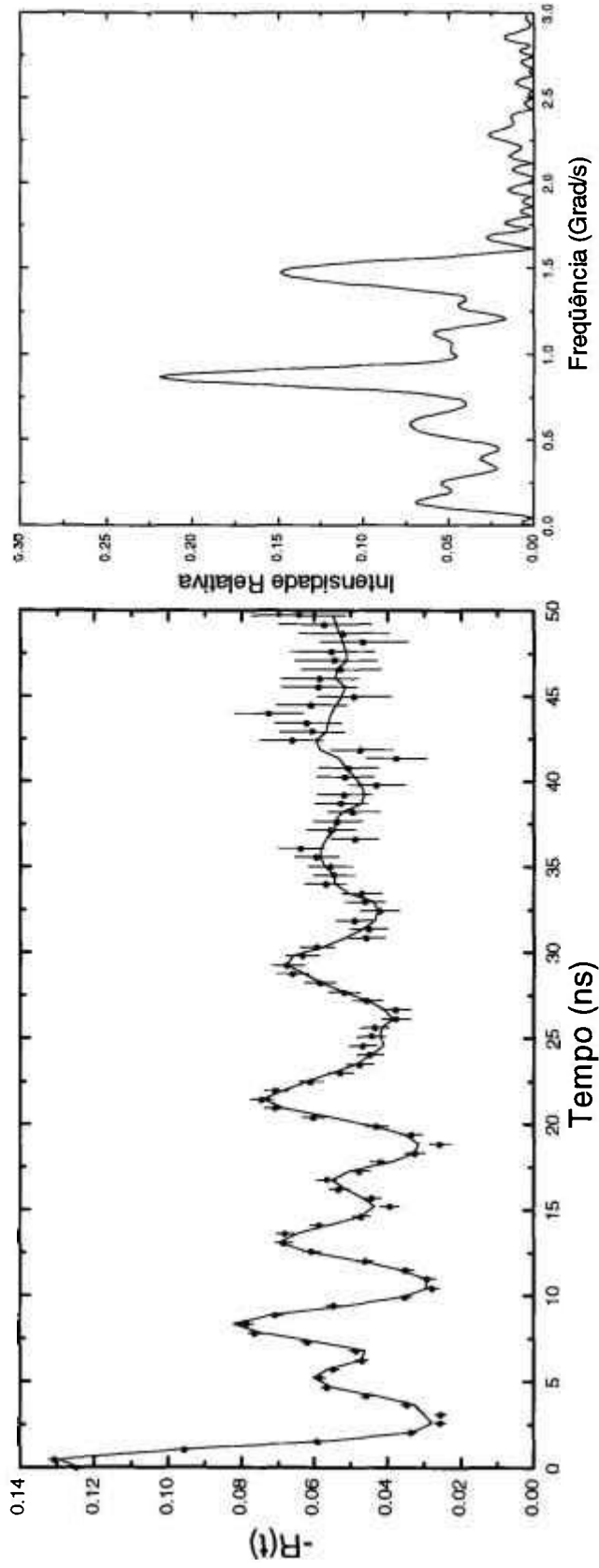


Figura 4.8: Medidas de CAP com o ^{181}Ta e a Transformada de fourier, a 295 K, no sítio do Hf na liga Hf_3Al .

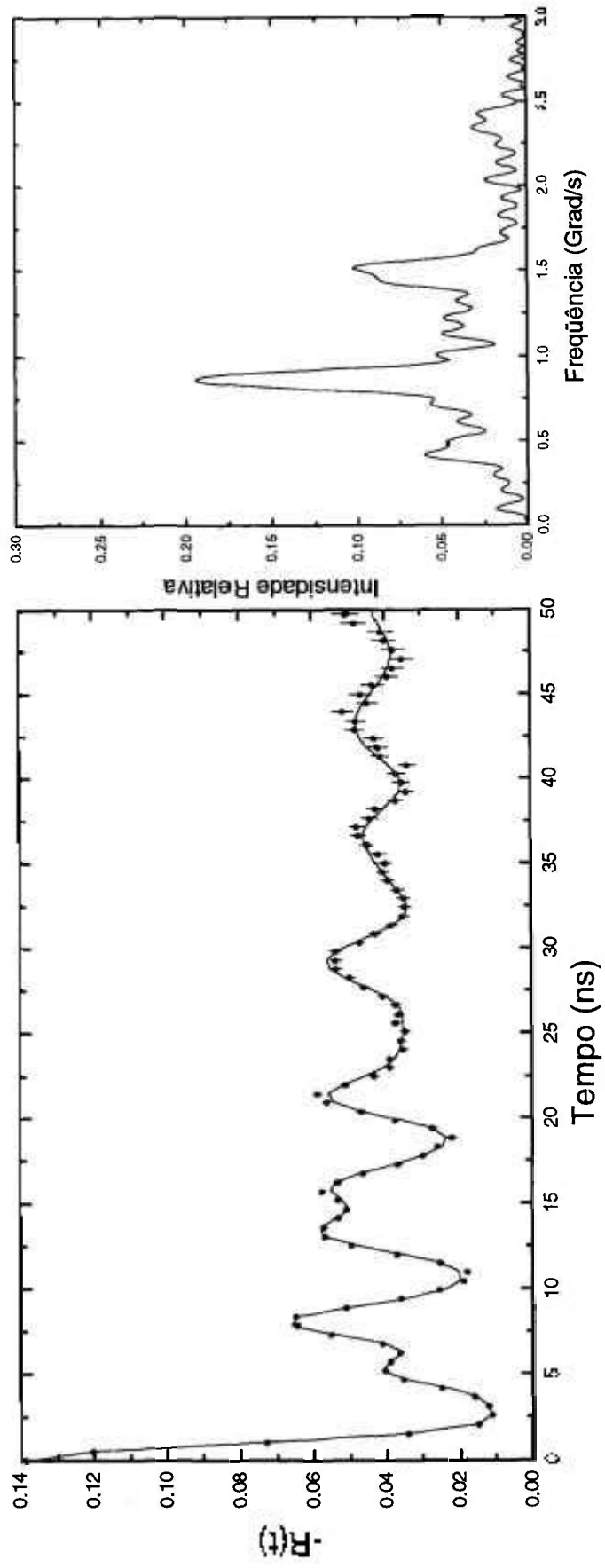


Figura 4.9: Medidas de CAP com o ^{181}Ta e a Transformada de Fourier, a 295 K, no sítio do V na liga V_3Al .

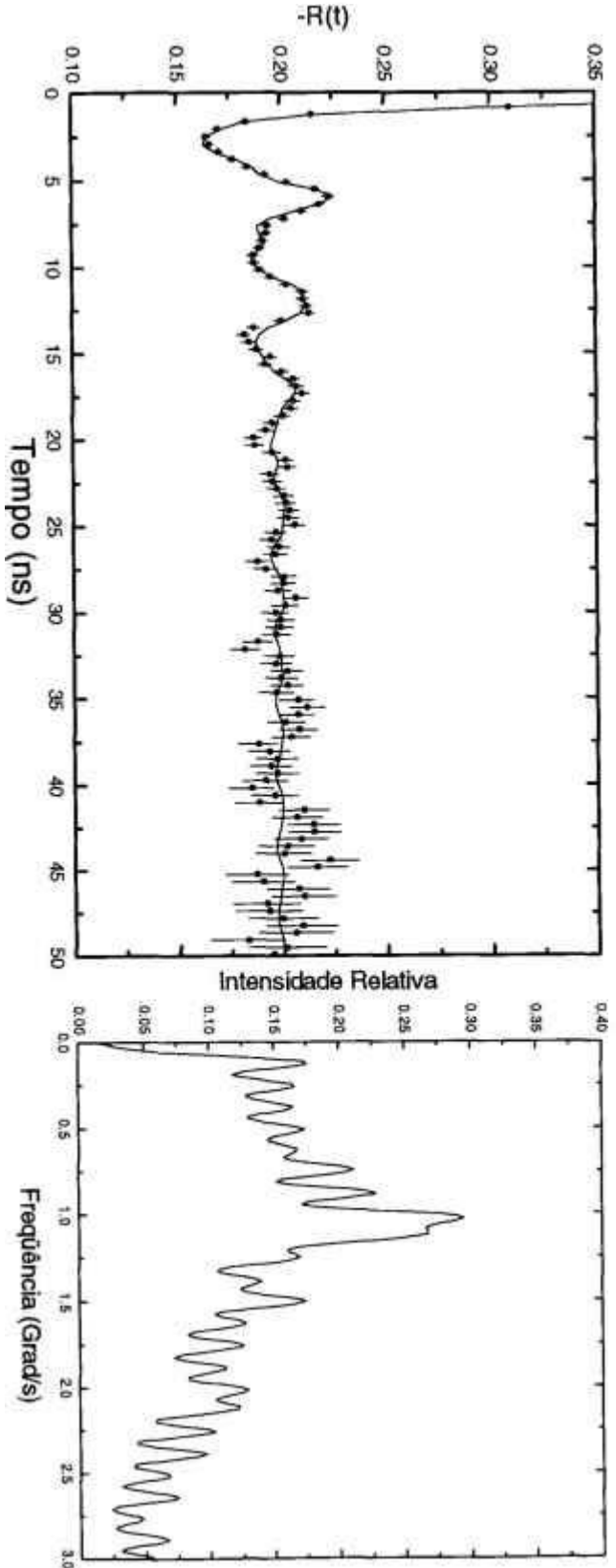


Figura 4.10: Medidas de CAP com n° Ta e a Transiluminada de Frontier, a 295 K, no sítio do Ta na liga Ta₉₀Al₁₀.

4.2.3 - Medidas CAP a temperatura ambiente para a liga Hf_3Al em função do tempo de tratamento térmico

Um dos primeiros experimentos realizado neste trabalho foi o de verificar a sensibilidade da técnica CAP no estudo nos materiais estudados. Para isto foram feitas medidas CAP com a liga Hf_3Al , que mostrou a necessidade de períodos mais longos para tratamento térmico. À medida que ia sendo tratada termicamente no forno, a peça era retirada desta e colocada no espectrômetro por um dia, para as medidas CAP, sendo posteriormente recolocada no forno à mesma temperatura, para a continuação do tratamento térmico, e assim sucessivamente.

A figura 4.11 mostra os espectros obtidos, mostrando sensível variação da forma dos espectros em função do tempo.

4.2.4 - Medidas do GCE pela Temperatura na liga Nb_3Al

Medidas desta liga para uma faixa de valores de temperatura indo de 77 K a 1210 K foram obtidas com a ajuda do sistema de refrigeração a hélio, para obtenção de baixas temperaturas, e de forno de resistência convencional, para altas temperaturas. Com estas medidas seria possível acompanhar o comportamento do GCE em função da temperatura, tentando-se obter alguma sistemática para estes valores, conforme descrito no item 1.1.3 para os compostos.

Existem poucos estudos deste gênero em compostos metálicos, que indicam, em geral, uma dependência linear com a temperatura para o comportamento do GCE. Usou-se, para estas medidas, a liga Nb_3Al para este estudo, pois era uma das ligas mais fáceis de se preparar, além de apresentar fase bem definida e de ser uma das ligas com propriedades supercondutoras.

Na figura 4.12 são mostrados os espectros obtidos para várias temperaturas no intervalo entre 77 K a 1210 K.

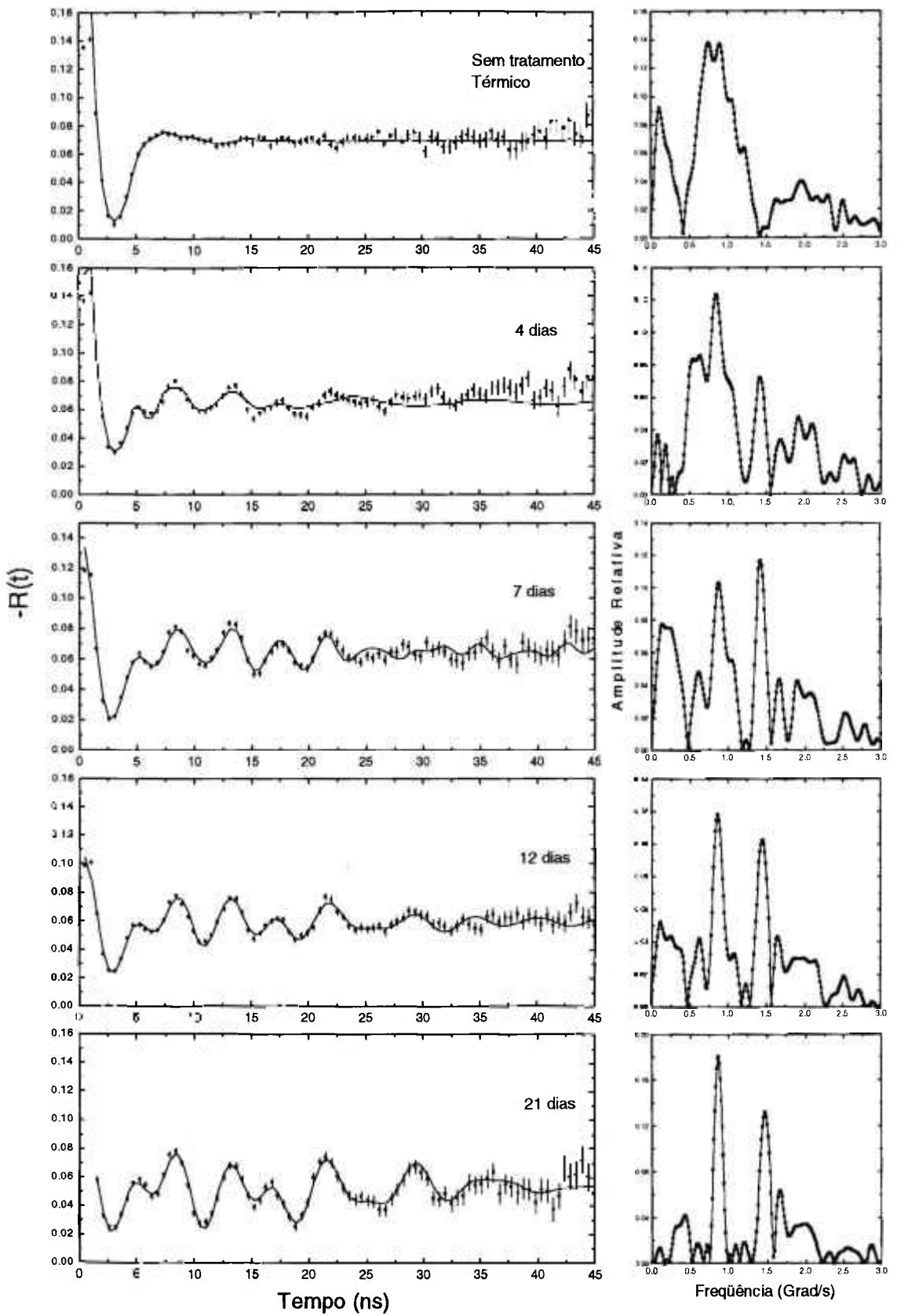


Figura 4.11: Medidas de CAP com o ^{181}Ta , a temperatura ambiente, no sítio do Hf na liga Hf_3Al , para diferentes períodos de tratamento térmico a temperatura de 1000°C .

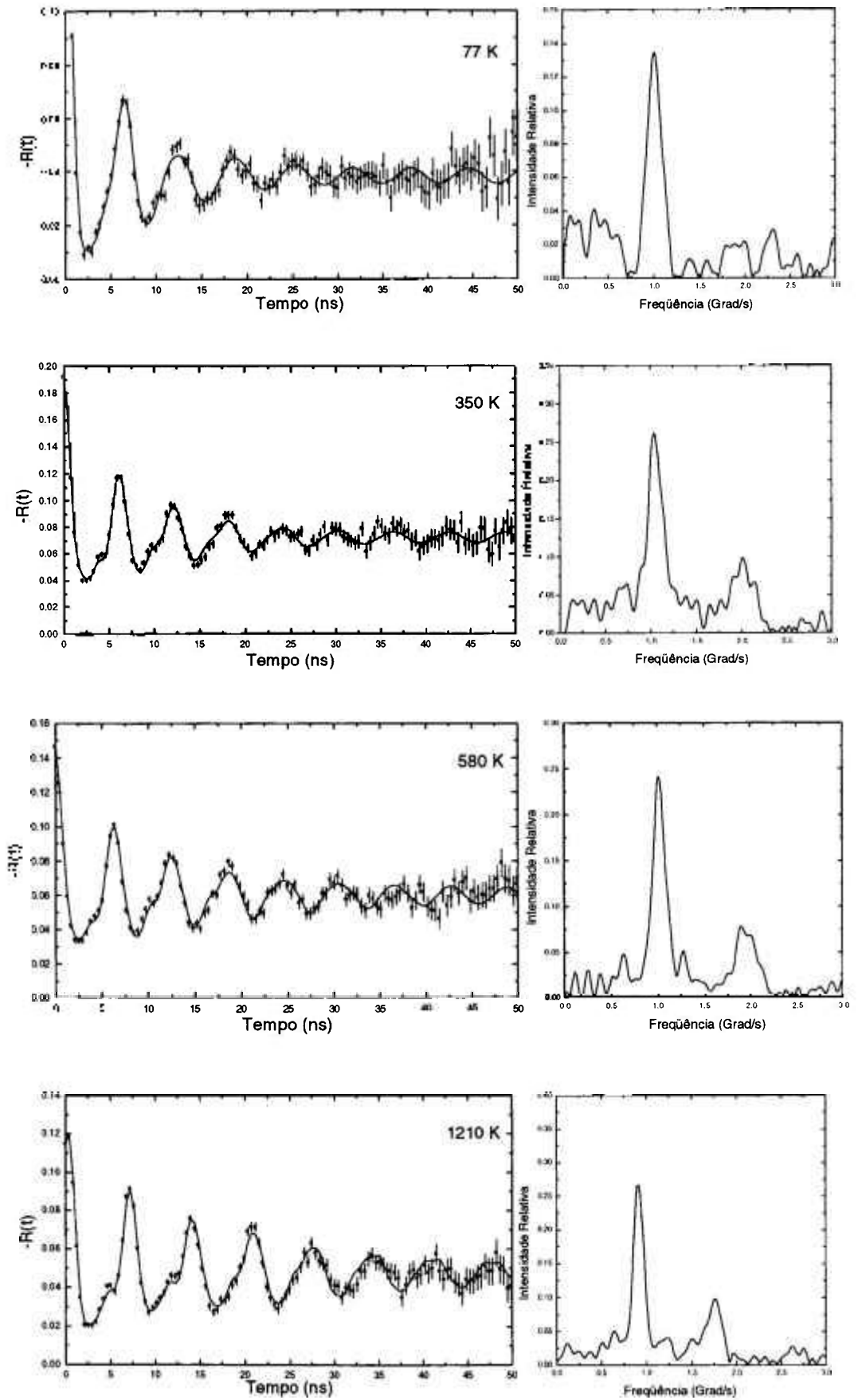


Figura 4.12: Medidas de CAP com o ^{181}Ta no sítio do Nb e as Transformadas de Fourier a diferentes temperaturas para a liga Nb_3Al .

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são discutidos os resultados expostos no capítulo anterior. São analisados os comportamentos do GCE nas ligas T_3Al para os diferentes elementos do sítio T e nas ligas Nb_3M para os diferentes elementos do sítio M, sendo realizado para estas ligas cálculos pelo Modelo de Cargas Pontuais para a obtenção dos componentes iônico e eletrônico do GCE. Finalmente, é discutido o comportamento do GCE na liga Nb_3Al em função da temperatura no intervalo de 100 K a 1210 K.

5.1 - Comportamento do V_{ZZ} nas ligas T_3Al (T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta)

A análise dos resultados destas ligas se torna complicada devido às diferentes estruturas cristalinas de cada material. No entanto, pode-se estudar a influência da quantidade de elétrons de condução no material estudado verificando-se a vizinhança do sítio do elemento T (onde se situa a ponta de prova ^{181}Ta) numa região entre 2,6 a 3,2 Å de raio. Percebe-se aproximadamente uma quantidade semelhante de átomos nessa região nas ligas Ti_3Al , Zr_3Al , V_3Al e Nb_3Al , cujas estruturas cristalinas foram estudadas por Raios-X neste trabalho.

Nessa região da vizinhança, tem-se 4 átomos de Al (valência 3) e 8 elementos T nas ligas Ti_3Al , Zr_3Al e V_3Al , e 4 átomos de Al e 10 de Nb na liga Nb_3Al . Como os elementos Ti ($4s^23d^2$) e Zr ($5s^24d^2$) são do grupo IV-B, usa-se o número de valência médio 4. Para V ($4s^23d^3$) e Nb ($5s^14d^4$), pertencentes ao grupo V-B, usa-se o número de valência médio 5. Assim, há um aumento dos números de valência nesta ordem de elementos, contribuindo para o aumento, de um composto para outro, da concentração eletrônica média (CEM), que pode ser calculada pela razão entre o número total de elétrons de valência de todos os vizinhos mencionados acima pelo número de elementos dessa vizinhança. Isto poderia naturalmente influenciar o GCE que é também, de maneira geral, influenciado pela CEM do material. Na tabela 5.1 são mostrados os valores encontrados e a figura 5.1 explicita a dependência do valor do GCE pela CEM da vizinhança.

Observa-se pelo gráfico 5.2 um aumento do GCE à medida que se passa das ligas Ti_3Al e Zr_3Al para a liga V_3Al , com um aumento de cerca de 50%, e depois para a liga Nb_3Al , com novo aumento de cerca de 50%. Tal fato pode ser entendido se se considerar que nas

duas primeiras ligas os elementos T possuem número de valência menor que a do V na liga V_3Al e o Nb possui o mesmo número de valência que o V, mas havendo maior número de átomos de Nb na vizinhança do átomo de prova.

Tabela 5.1: Valores do V_{ZZ} e do η para as ligas T_3Al obtidos das medidas CAP e características da configuração eletrônica e Concentração eletrônica média (CEM).

Sítio T	Tabela Periódica	Config. Eletrônica	CEM (elet/átom)	ν_Q (MHz)	η	$V_{ZZ}^{exp.}$ (10^{18} V/cm ²)
Ti	IV B	$3d^2 4s^2$	3,67	465(4)	0,17(1)	0,815(7)
Zr	IV B	$4d^2 5s^2$	3,67	455(6)	0,72(2)	0,798(11)
Hf	IV B	$5d^2 6s^2$	-	810(27)	0,39(1)	1,42(30)
V	V B	$3d^3 4s^2$	4,33	694(2)	0,50(1)	1,216(1)
Nb	V B	$4d^4 5s^1$	4,43	1079(5)	0,21(2)	1,890(9)
Ta	V B	$5d^3 6s^2$	-	924(12)	0	1,619(20)

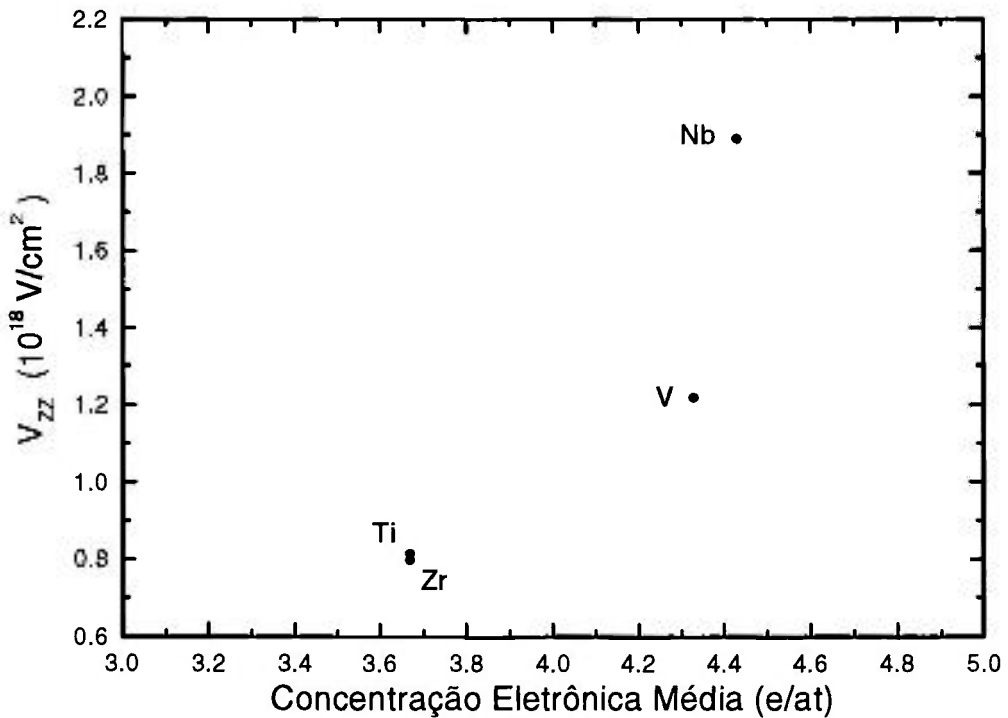


Figura 5.1: Valores do GCE pela concentração eletrônica média, em elétrons por átomos, da vizinhança da ponta de prova no sítio do T nas ligas T_3Al .

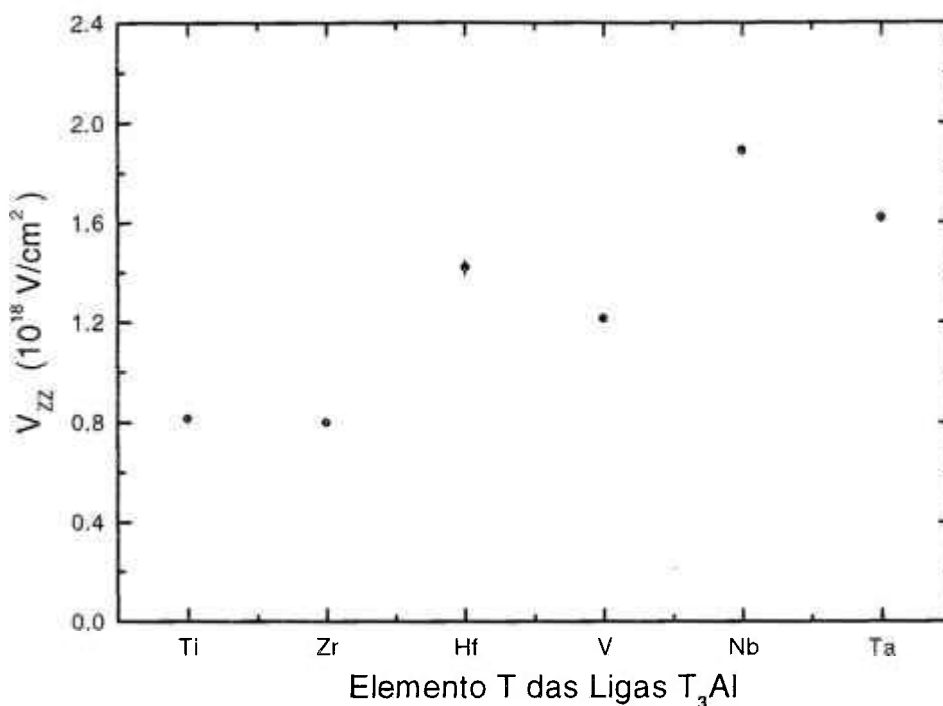


Figura 5.2: Valores do V_{ZZ} das ligas T_3Al em função dos elementos do sítio T. Ti, Zr e Hf pertencem ao grupo IV-B; V, Nb e Ta ao grupo V-B.

5.2 - Comportamento do V_{ZZ} nas ligas Nb_3M para os elementos M dos grupos III-A e IV-A

Aproveitando-se do fato das ligas Nb_3M possuírem a mesma estrutura cristalina (conforme tabela 3.1), o que permite a investigação dos efeitos eletrônicos sobre o sítio do átomo de prova, foi realizado um estudo das medidas CAP descritas no capítulo anterior, visando a obtenção de uma sistemática dos valores do GCE em função dos elementos do Grupo III-A e IV-A da tabela periódica que ocupavam o sítio M. Conforme foi explicado, estas medidas foram feitas em temperatura ambiente, 295 K, após um período de tratamento térmico adequado para cada amostra.

Obteve-se para cada composto, em geral, além de uma frequência principal, valores secundários, cujas presenças podem ser atribuídas às fases surgidas junto à principal, ou mesmo a desordenações dos sítios do Nb - ocupados pela ponta de prova ^{181}Hf - na estrutura dos materiais, conforme foi exposto no capítulo anterior. Os valores principais de v_Q e do V_{ZZ} encontrados são resumidos na tabela 5.2.

Além das medidas experimentais, foram feitos cálculos com o Modelo de Cargas Pontuais (veja item 2.4) para os valores do componente iônico do GCE, $V_{ZZ}^{ion} = (1 - \gamma_{\infty})V_{ZZ}^{rede}$, aplicado à estrutura cristalográfica de cada material. Conforme discutido, neste modelo os

ions positivos, situados nos sítios da rede cristalina, são a principal causa do GCE no sítio substitucional da ponta de prova, local em que são feitas as medidas. Os efeitos dos elétrons de condução não são levados em consideração, o que torna os valores obtidos maiores que os experimentais, pois os elétrons acabam agindo como uma blindagem contra o efeito do V_{ZZ} .

Em relação aos valores experimentais das ligas, observa-se (figura 5.3) que o valor do V_{ZZ} diminui aproximadamente 40% quando, no sítio M destes compostos, o elemento Al ($3s^23p^1$), do grupo III-A, é substituído pelo elemento In ($5s^25p^1$), também deste grupo. Para as demais ligas o comportamento é similar, ocorrendo também uma diminuição de cerca de 25% quando o elemento Si ($3s^23p^2$), do grupo IV-A, é substituído pelos elementos Ge ($4s^24p^2$) e Sn ($5s^25p^2$).

Este comportamento do Gradiente de Campo Elétrico pode, em parte, ser explicado pelas diferenças dos parâmetros de rede, cujos valores aumentam quando se passa da estrutura do Al para a do In e também do Si para a do Ge e finalmente para a do Sn (tabela 5.2). O valor do V_{ZZ} depende fortemente das posições dos ions na rede ao redor do sítio da ponta de prova, sendo proporcional ao inverso do cubo da distância das cargas (como mostra a equação 2.15). Desta forma, o valor do GCE acaba sendo bem sensível às mudanças de valor do parâmetro da estrutura cristalina. Entretanto, somente a pequena diferença no parâmetro de rede não é suficiente para explicar este comportamento do GCE nestes materiais. Pode-se supor que a principal causa desses efeitos deve estar mais provavelmente nas mudanças do grau de hibridização s-p e da densidade eletrônica destes materiais. Além disso, estas análises são similares às que estão no trabalho de cálculo de V_{ZZ} para ligas V_3X usando-se um Método de Estrutura de Bandas *ab-initio* [59].

Investigações realizadas em alguns metais e compostos metálicos resultaram, conforme discutido no capítulo 1, na descoberta de uma suposta correlação universal entre os componentes eletrônico e iônico do GCE nestes materiais, conforme as análises de Raghavan et al. [8], que determinaram que para valores intermediários da componente iônica, esta e a componente extra-iônica são proporcionais e têm sinais opostos, de tal forma que pode-se escrever, conforme equação 1.11, $V_{ZZ} \cong -K \cdot (1 - \gamma_\infty) \cdot V_{ZZ}^{Re\ de}$. Este comportamento está diretamente relacionado com um fator estudado neste trabalho, chamado Fator de Ampliação Eletrônico α (como definido pela equação 1.13). Os valores encontrados estão listados na tabela 5.2.

Os valores do Fator de ampliação eletrônica α dos materiais que seguem a correlação universal permanecem na faixa entre 1 a 4, o que seria típico dos materiais que mostram este comportamento. No entanto, no presente trabalho, assim como em outro [21], encontraram-se valores abaixo desta faixa, entre 0,3 e 0,5. Assim, os compostos Nb_3M aqui estudados também não seguem a correlação universal, ou seja, não há uma proporcionalidade entre os componentes do GCE nos moldes encontrados para alguns metais. A falha do Modelo de Cargas Pontuais na reprodução dos valores experimentais e a não observação da correlação universal nestes compostos sugerem que mecanismos mais complexos são responsáveis pelo GCE em compostos intermetálicos.

Cálculos *ab-initio*, conforme discutido no item 2.4, fornecem valores mais precisos para o GCE em metais. Sendo assim, foram realizados alguns cálculos de primeiros princípios nos compostos Nb_3Al , Nb_3Si e Nb_3Ge no sítio do Nb [60]. Estes cálculos foram feitos usando-se o método de cálculo LAPW, através do código WIEN97.7, com o uso da aproximação GGA para o potencial de *exchange*. Os resultados estão na tabela 5.2 e são

comparados com os dados experimentais na figura 5.4. Pode-se notar uma diferença de cerca de 30% em relação aos valores experimentais, que pode ser atribuída ao fato de que os cálculos realizados não levam em consideração a presença da impureza de ^{181}Ta (ponta de prova). Entretanto, como pode ser visto na figura, o comportamento do GCE é similar àquele obtido para os valores experimentais. Isto indica a influência das camadas p dos elementos M nestas ligas, que influenciam mais fortemente o GCE.

Até aqui, utilizou-se apenas o argumento da afinidade química entre o Nb e o ^{181}Hf → ^{181}Ta para se justificar a localização da ponta de prova, nestas ligas, no sítio do Nb. Além disso, as medidas com o ^{111}In no sítio do Al, na liga Nb_3Al , indicaram um sítio de simetria muito grande, confirmando a hipótese deste sítio ter simetria cúbica, ao contrário dos sítios medidos com o ^{181}Ta , na posição do Nb, que mostraram não haver simetria local, eliminando a possibilidade da ponta de prova estar localizada no sítio do Al. No entanto, a concordância entre as sistemáticas teórica e experimental do GCE fornece, também, uma evidência adicional da posição do ^{181}Ta no sítio do Nb nestas ligas. Os cálculos são feitos para o sítio do Nb nas ligas consideradas e a concordância entre os dados vem afirmar com maior certeza a localidade da ponta de prova.

Tabela 5.2: Valores dos parâmetros de rede; das medidas de CAP e os valores calculados do GCE pelo MCP e cálculo *ab-initio* para as ligas Nb_3M . Também é mostrado o valor do Fator Eletrônico Ampliado α .
(b) Ref. [60]

Sítio M	Parâm. Rede (Å)	ν_Q (MHz)	η	$V_{ZZ}^{\text{Exp.}}$ (10^{18} V/cm ²)	V_{ZZ}^{Rede} (10^{18} V/cm ²)	$\alpha =$ $ V_{ZZ}^{\text{Exp}} / V_{ZZ}^{\text{rede}} $	$V_{ZZ}^{\text{Ab-init. (b)}}$ (10^{18} V/cm ²)
Al	5.186	1079(5)	0,21(1)	1,890(9)	3,793	0.50	1,373
In	5.293	637(4)	0,41(2)	1,116(7)	3,550	0.31	-
Si	5.155	986(2)	0,39(1)	1,728(4)	3,448	0.41	1,105
Ge	5.169	772(1)	0.34(1)	1,353(2)	3,408	0.40	0,835
Sn	5.289	767(3)	0,36(1)	1,347(5)	3,193	0.42	-

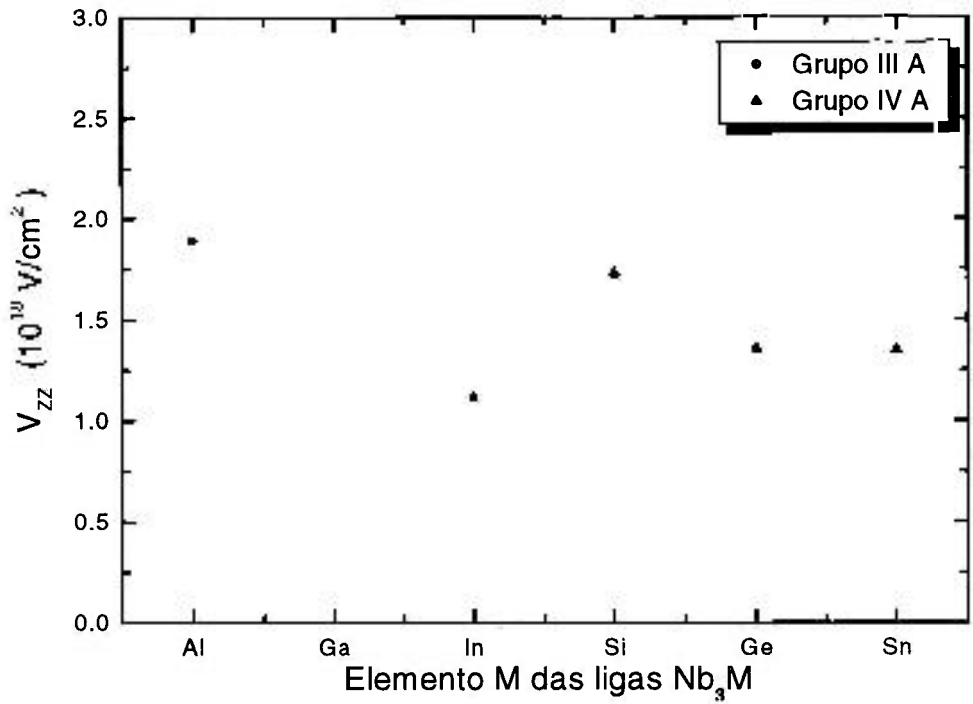


Figura 5.3: Valores do V_{ZZ} encontrados nas ligas Nb_3M , a temperatura ambiente.

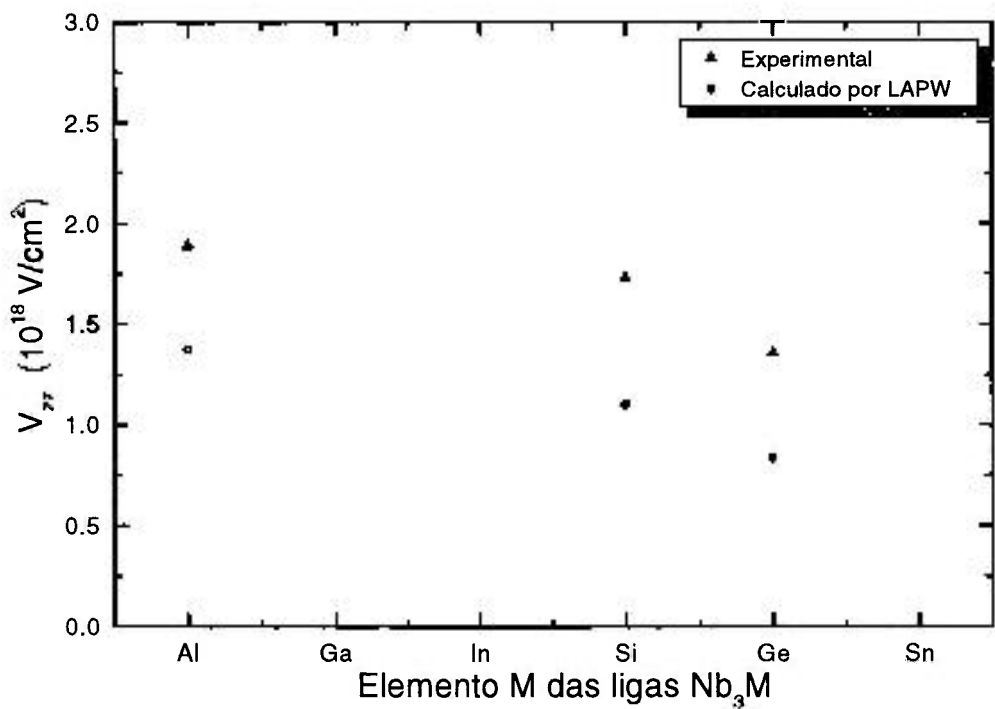


Figura 5.4: Comparação entre os valores teórico (calculado por método LAPW) e experimental do V_{ZZ} nas ligas Nb_3Al , Nb_3Si e Nb_3Ge .

5.3 - Comportamento do GCE nas ligas Nb₃M em função da Temperatura

Os dados obtidos do GCE em função da temperatura foram ajustados, pelo método dos mínimos quadrados, à expressão empírica genérica

$$v_Q(T) = v_Q(0) \cdot (1 - BT^\gamma)$$

para se ter uma certeza de que valor melhor se ajusta ao do expoente γ .

Para um primeiro teste, este parâmetro foi deixado variar livremente, juntamente com $v_Q(0)$ e B , e o ajuste forneceu o valor $\gamma = 1,01(6)$, o que nos levou ao uso de um valor unitário do expoente, refletindo um comportamento linear nos ajustes finais dos dados. Desta forma, feitos os ajustes, os resultados encontrados foram:

$$v_Q(0) = 1118(2) \text{ MHz} \quad \text{e} \quad B = 1,17(2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

Na figura 5.5 são apresentados os dados experimentais e o ajuste (linha cheia) dos dados à função acima. Percebe-se facilmente que a liga estudada apresenta um comportamento linear para o GCE com a variação da temperatura.

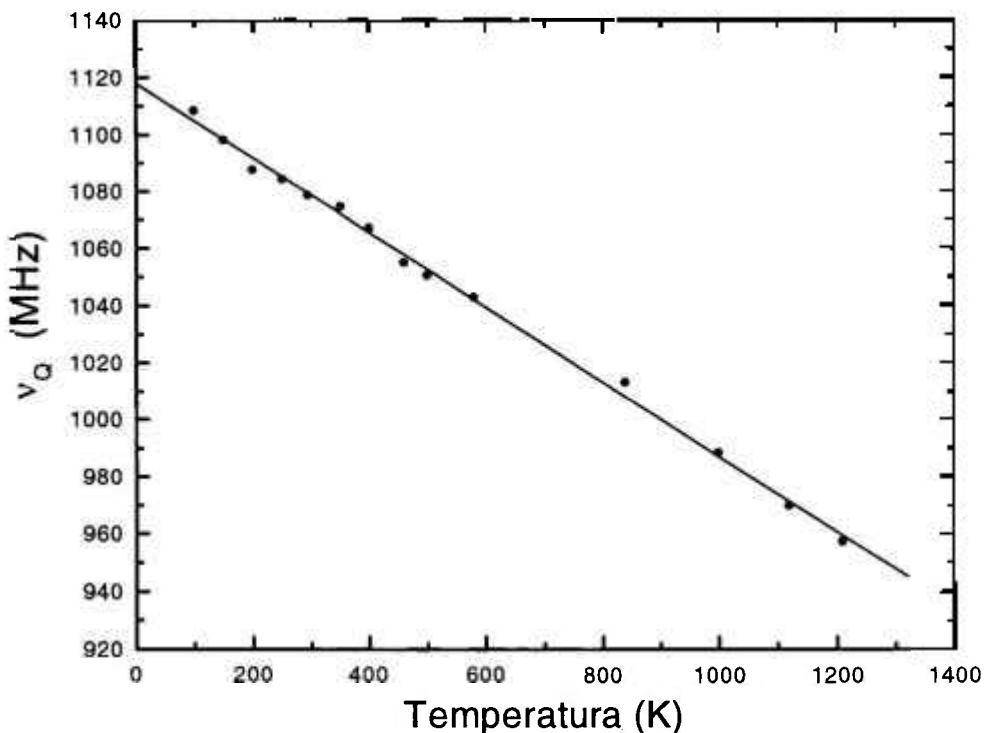


Figura 5.5: Dependência linear de v_Q com a temperatura para a liga Nb₃Al. A linha cheia é o resultado do ajuste dos dados a $v_Q(T) = v_Q(0) \cdot (1 - B \cdot T)$. O intervalo de temperatura medido variava de 100 K a 1210 K.

Este comportamento linear do GCE foi verificado, conforme já mencionado no item 1.3, também em outros materiais, como nas ligas In_2Ag [19] e Zr_2X ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) [20,21]. O valor obtido aqui para o parâmetro B tem a mesma ordem de grandeza dos valores encontrados naquelas ligas. Para In_2Ag , o valor obtido foi $2,7(2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e para as ligas Zr_2X ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) os valores deste parâmetro foram $2,6(1) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $2,2(1) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $2,04(11) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, respectivamente.

Como a variação do GCE com a temperatura devido a mudanças nos parâmetros de rede não justifica totalmente o comportamento de $V_Q(T)$ observado, tentou-se associar esta dependência linear com a temperatura a um *phonon mode softening* das vibrações da rede [20]. Os materiais supercondutores exibem este tipo de vibração, resultante do acoplamento das ondas de densidade de carga à rede. Como os compostos de Nb_3M , e especificamente Nb_3Al , são supercondutores, pode-se supor que este mecanismo também esteja presente e seja responsável pelo comportamento linear em T do GCE nestes compostos.

Parece claro pelos dados expostos que o GCE nestes compostos segue um comportamento encontrado para outros materiais já estudados, acrescentando ao conjunto de dados disponíveis nesta área novas informações sobre o comportamento do Gradiente com a temperatura. A área de estudo de GCE em compostos intermetálicos ainda necessita de um maior número de ligas a serem investigadas, para que se possa desenvolver modelos para uma melhor compreensão deste comportamento observado. As poucas hipóteses existentes (item 1.3) conseguem dar uma compreensão qualitativa apenas de alguns materiais com estruturas específicas, como aquelas de camadas - ou quase bi-dimensionais - em que os elementos da rede formam planos especiais nestas estruturas. Para os materiais aqui estudados, com estruturas diferentes, ainda não existem hipóteses que consigam dar uma melhor compreensão do comportamento do GCE. Percebe-se pelas estruturas destes materiais (figura 1.3) que os átomos de Nb formam cadeias ortogonais ao longo da estrutura cristalina, o que talvez possa ser uma possibilidade de relacionar os dados aqui obtidos com aqueles materiais já estudados, em que há formação de camadas de átomos.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

O comportamento do Gradiente de Campo Elétrico em compostos metálicos ainda não está totalmente entendido e a investigação realizada neste trabalho amplia a quantidade de dados experimentais em ligas metálicas binárias, disponibilizando novas informações para um estudo sistemático que tenha por objetivo compreender os mecanismos que dão origem ao GCE nestes materiais. Os compostos deste trabalho foram estudados pela primeira vez pela técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada, que fornece com precisão o valor do GCE localmente num determinado sítio do material.

Neste trabalho, pode-se citar como resultados e conclusões:

- 1) Os valores do GCE nas ligas T_3Al ($T = Zr, Hf, Ti, V, Ta, Nb$) revelaram uma dependência direta com a concentração eletrônica na vizinhança do sítio da ponta de prova localizada no sítio T.
- 2) As medidas do GCE nos compostos Nb_3M ($M = Al, In, Si, Ge, Sn$), no sítio do Nb, mostraram-se sensíveis à mudança dos elementos dos grupos da tabela periódica, de III-A para IV-A, revelando uma influência muito grande das camadas p destes elementos. Além disso, mostrou-se que estes materiais não seguem a hipotética correlação universal encontrada em alguns materiais.
- 3) No estudo do GCE em função da temperatura na liga Nb_3Al , determinou-se um comportamento linear com T, ao contrário de muitos materiais metálicos, e em concordância com outros compostos metálicos estudados e que mostraram um comportamento semelhante a este material. Tal comportamento pode estar relacionado com as propriedades supercondutoras do composto Nb_3Al .

Ainda se faz necessário novas investigações nestes materiais para que possa ampliar as conclusões obtidas. Para isto pretende-se continuar as investigações do GCE em função da temperatura nas outras Nb_3M , para que se possa comparar os resultados com os obtidos aqui. Pretende-se, também, realizar medidas nos compostos V_3Al e Ta_3Al , pois V e Ta pertencem igualmente ao grupo V-B, do qual faz parte também o Nb, possibilitando maiores comparações entre os materiais neste grupo.

Também terão prosseguimento os cálculos pelo método LAPW para as ligas Nb_3In e Nb_3Sn para um estudo mais detalhado desta família de compostos, permitindo uma compreensão melhor da influência das camadas $s-p$ no comportamento do GCE. Tentar-se-á, além disso, cálculos com a presença da ponta de prova para obtenção de valores mais realistas do GCE.

Finalmente, pretende-se investigar a influência do hidrogênio em alguns dos compostos, como Zr_3Al , que possuem a propriedade de serem amorfizados por hidrogenação. Este estudo não foi possível neste trabalho, pois encontraram-se muitas dificuldades para a hidrogenação das amostras. Acredita-se que o fato das ligas não possuírem fases únicas possa dificultar este processo. Sendo assim, é necessário a obtenção de materiais com fases secundárias mínimas, o que, como mostrou este trabalho, traz diversas dificuldades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCHATZ, G.; WEIDINGER, A. **Nuclear condensed matter physics**. J. Wiley, England, cap. 3, 1996.
- [2] KAUFMANN, E.N. The electric field gradient in metals. **Hyp. Int.**, v. 9, p. 219-234, 1981.
- [3] BODENSTEDT, E. Semi-empirical models for the electric field gradient in metals. **Hyp. Int.**, v. 24-26, p. 521-537, 1985.
- [4] MELLO, L.A.; PETRILLI, H.M.; PESSOA, S.F. The electric field gradient at the nucleus in HCP Zr and Hf. **J. Phys.: Cond. Matter**, v. 5, p. 8935-8942, 1993.
- [5] GUO, Y.G.; EBERT, H. First-principles studies of the magnetic hyperfine field in Fe multilayers. **Hyp. Int.**, v. 97/98, p. 11-18, 1996.
- [6] BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; DEDERICHS, P.H. First-principles calculation of the electric-field gradient in hcp metals. **Phys. Rev. B**, v. 37, n. 6, p. 2792-2796, 1988.
- [7] BLAHA, P., DUFEK, P.; SCHWARTZ, K.; HAAS, H. Calculation of electric hyperfine interaction parameters in solids. **Hyp. Int.**, v. 97/98, p. 3-10, 1996.
- [8] RAGHAVAN, R.S.; KAUFMANN, E.N.; RAGHAVAN, P. Universal correlation of electronic and ionic gradients in noncubic metals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 34, n.20, p. 1280-1283, 1975.
- [9] STERNHEIMER, R.M. Effect of the atomic core on the nuclear quadrupole coupling. **Phys. Rev.**, v. 95, p. 736-750, 1954.
- [10] PELZL, J. The electric field gradient in heavy rare earth metals. **Z. Phys.**, v. 251, p. 13-29, 1972
- [11] LEITZ, W.; SEMMLER, W.; SIELEMANN, R.; WICHERT T. Influence of impurities on the solute electric field gradient in non-cubic s-p metals. **Phys. Rev. B**, v. 14, n. 12, p. 5228-5230, 1976.
- [12] WATSON, R.E.; GOSSARD, A. C.; YAFET, Y. Role of conduction electrons in electric field gradients of ordered metals. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A375-A388, 1965.
- [13] BAYER, H. Zur theorie der spin-gitterrelaxation in molekülkristallen. **Z. Phys.**, v. 130, p. 227-238, 1951.
- [14] KUSHIDA, T; BENEDEK, G.B.; BLOEMBERGEN, N. Dependence of the pure quadrupole resonance frequency on pressure and temperature. **Phys.Rev.**, v. 104, p.1364-1377, 1956.

- [15] HEUBES, P.; HEMPEL, G.; INGWERSEN, H.; KEITEL, R.; KLINGER, W.; LOEFFLER, W.; WITTHUHN, W. In: KARLSSON, E. (Ed.), **International conference on hyperfine interactions studied in nuclear reactions and decay**. Sweden, p. 208, 1974.
- [16] CHRISTIANSEN, J; HEUBES, P.; KEITEL, R; KLINGER, W.; LOEFFLER, W.; SANDNER, W.; WITTHUHN, W. Temperature-dependence of electric field gradient in noncubic metals. **Z. Phys. B**, v. 24, p. 177-187, 1976.
- [17] KRIEN, K.; SOARES, J.C.; FREITAG, K.; VIANDEN, R.; BIBILONI, A.G. The electric quadrupole interaction of the 134 Kev State of ^{197}Hg in the metal hosts Cd, Zn, Sn and Ti studied by $e^- \gamma$ TDPAC measurements. **Hyp. Int.**, v. 1, p. 217-225, 1975.
- [18] VIANDEN, R.; KAUFMANN, E.N.; NAUMANN, R.A.; SCHMIDT, G. The quadrupole interaction of ^{100}Rh in various intermetallic compounds of palladium⁺. **Hyp. Int.**, v. 7, p. 247-252, 1979.
- [19] BEHAR, M.; BRUNET, L.G.; da JORNADA, J.A.; LIVI, R.P.; ZAWISLAK, F.C. Temperature dependence of the electric field gradient in the AgIn_2 intermetallic compound. **Hyp. Inter.**, v. 15/16, p. 261-264, 1983.
- [20] MARSZALEK, M.; SAITOVITCH, H.; da SILVA, P.R.J.; HRYNKIEWICS, A.Z. Electric field gradient and its temperature variation at a ^{181}Ta probe in Zr_2Fe and Zr_2Co intermetallic compounds. **J. Alloys Comp.**, v. 219, p. 124-127, 1995.
- [21] WODNIECKA, B.; MARSZALEK, M.; WODNIECKI, P.; HRYNKIEWICZ, A.Z. Electric quadrupole interaction at ^{181}Ta in tetragonal C16 intermetallic compounds. **Hyp. Int.**, v. 80, p. 1039-1042, 1993.
- [22] JENA, P. Temperature dependence of electric field gradient in noncubic metals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 36, n.8, p. 418-421, 1976.
- [23] TORGESON, D.R.; BORSA, F. Temperature dependence of the electric field gradient in a quasi-two-dimensional metal: NbSe_2 . **Phys. Rev. Letters**, v. 37, n.14, p. 956-959, 1976.
- [24] BEDNORZ, J.G.; MÜLLER, K.A. Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. **Z. Phys. B: Cond. Matter**, v. 64, p. 189-193, 1986.
- [25] GAVALER, J.R. Superconductivity in Nb-Ge films above 22K. **Appl. Phys. Lett.**, v. 23, p. 480-482, 1973.
- [26] MARKIEWICZ, W.D.; MAINS, E.; VAN KEUREN, R.; WILCOX, R.E.; ROSNER, C.; INOUE, H.; HAJASHI, C.; TACHIKAWA, K. A 17.5 tesla superconducting concentric Nb_3Sn and V_3Ga magnetic system. **IEEE Trans. Magn.**, v. 13, p. 35-37, 1977.
- [27] SINGH, S.K.; HAMPTON, T.E.; HORDUBAY, T.D.; GABERSON, P.C.; KIBBE, R.K.; SHIPLEY, W.D.; YONG, J.C. Manufacture of the Westinghouse forced flow

Nb₃Sn test coil for the large coil program. **IEEE Trans. Magn.**, v. 23, n. 2, p. 1509-1512, 1987.

- [28] FORSYTH, E.B. Energy loss mechanisms of superconductors used in alternating-current power transmission systems. **Science**, v. 242, p. 391-399, 1988.
- [29] HOWE, L.M.; RAINVILLE, M.; SCHULSON, E.M. Transmission electron microscopy investigations of ordered Zr₃Al. **J. Nucl. Mat.**, v. 50, p. 139-154, 1974.
- [30] NAITO, S.; YAMAMOTO, M.; DOI, M.; KIMURA, M. High-temperature diffusion of hydrogen and deuterium in titanium and Ti₃Al. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, n.7, p. 2471-2475, 1998.
- [31] TAKASAKI, A; FURUYA, Y.; TANEDA, Y. Hydrogen uptake in titanium aluminides in high pressure hydrogen. **Mater. Sci. Eng.** v. A239/240, p. 265-270, 1997.
- [32] ZALLEN, R. **The Physics of amorphous solids**. J. Wiley, New York, 1983.
- [33] YEH, X.L.; SAMWER, K.; JOHNSON, W.L. Formation of na amorphous metallic hydride by reaction of hydrogen with crystalline intermetallic compounds - A new method of synthesizing metallic glasses. **Appl. Phys. Lett.**, v. 42, p. 242-244, 1983.
- [34] SCHWARTZ, R.B.; JOHNSON, W.L. Formation of na amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 51, n. 5, p. 415-417, 1983.
- [35] KOCH, C.C.; CAVIN, O.B.; McKAMEY, C.G.; SCARBROUGH, J.O. Preparation of "amorphous" Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. **Appl. Phys.Lett.**, v. 43, p. 1017-1019, 1983.
- [36] CHENG, J.; YUAN, M.; WAGNER, C.N.; ARDELL, A.J. Fractographic fingerprinting of proton-irradiation-induced disordering and amorphization of intermetallic compounds. **J. Mat. Res.**, v. 4, n.3, p. 565-578, 1989.
- [37] PEISL, H. In: ALENFELD, G.; VOLKL J. (Eds.). **Hydrogen in Metal I**, Springer-Verlag, Berlin, cap. 3, 1978.
- [38] REHN, L.E.; OKAMOTO, P.R.; PEARSON, J.; BHADRA, R.; GRIMSDITCH, M. Solid-state amorphization of Zr₃Al: evidence of an elastic instability and first-order phase transformation. **Phys. Rev. Lett.**, v. 59, n.26, p. 2987-2989, 1987.
- [39] MENG, W.J.; OKAMOTO, P.R.; THOMPSON, L.J.; KESTEL, B.J.; REHN, L.E. Hydrogen-induced crystal to glass transformation in Zr₃Al. **Appl. Phys. Lett.**, v. 53, n.19, p. 1820-1822, 1988.
- [40] MENG, W.J.; FABER, J.; OKAMOTO, P.R.; REHN, L.E.; KESTEL, B.J.; HITTERMANN, R.L. Neutron-diffraction and transmission electron-microscopy study of hydrogen-induced phase-transformation in Zr₃Al. **J. Appl. Phys.**, v. 67, p. 1312-1319, 1990.

- [41] DAAMS, J.L.C.; VILLARS, P.; van VUCHT, J.H.N. (Eds.). **Atlas of crystal structure types for intermetallic phases**. The materials information society, EUA, 1991.
- [42] FRAUENFELDER, H. Influence of the atomic shell on nuclear correlation. **Phys. Rev.**, v. 82, p. 549-550, 1951.
- [43] AEPPLI, H.; BISHOP, A.; FRAUENFELDER, H; WALTER, M.; ZÜNT, W. Influence of the atomic shell on nuclear angular correlation in ^{111}Cd . **Phys. Rev.**, v. 82, p. 550-551, 1951.
- [44] HAMILTON, D.R. On directional correlation of successive quanta. **Phys. Rev.**, v. 58, p. 122-131, 1940.
- [45] GOERTZEL, G. Angular correlation of gamma-rays. **Phys. Rev.**, v. 70, p.897-909, 1946.
- [46] ALDER, K. Beiträge zur theorie der richtungskorrelation. **Helv. Phys. Acta**, v. 25, p. 235-258, 1952.
- [47] ALDER, K.; SCHÖNBERG, H.A; HEER, E.; NOVEY, T.B. The measurements of nuclear moments of excited states by angular correlation methods. **Helv. Phys. Acta**, v. 26, p. 761-784, 1953.
- [48] ABRAGAM, A.; POUND, R.V. Influence of electric and magnetic fields on angular correlations. **Phys. Rev.**, v. 92, p. 943-962, 1953.
- [49] FRAUENFELDER, H.; STEFFEN, M.; de GROOT, S.R; TOLHOEK, H.A.; HUISKAMP, W.J. Angular distribution of nuclear radiation. In: SIEGBAHN, K. (Ed.). **Alpha,Beta-Gamma Ray Spectroscopy**. North-Holland, Amsterdam, p. 997, 1965.
- [50] RINNEBERG, H.H. Application of perturbed angular correlations to chemistry and related areas of solid state physics. **Atomic Energy Review**, v. 17, n. 2, p. 477-595, 1979.
- [51] KARLSSON, E.; MATTHIAS, E.; SIEGBAHN, S. (Eds.). **Perturbed angular correlations**. North-Holland, Amsterdam, 1964.
- [52] KOPP, M.; BREWER, W.D. Nuclear-resonance studies of Nb_{95}Fe . **Hyp. Int.**, v. 3, p. 321-338, 1977.
- [53] CARLSSON, A.E.; MESCHTER, P.J., *Ab Initio* Calculations. In: WESTBROOK, J.H.; FLEISCHER, R.L. (Eds.). **Intermetallic Compounds**. J. Wiley, England, v. 1, p. 55, 1995.
- [54] ANDERSEN, O.K. Linear methods in band theory. **Phys. Rev. B**, v. 12, p. 3060-3083, 1975.
- [55] DAVENPORT, J.W. Linear augmented-slater-type-orbital method for electronic-structure calculations. **Phys. Rev. B**, v. 29, p. 2896-2904, 1984.

- [56] LI, X.; CHIBA, A.; TAKAHASHI, S.; OHSAKI, K. Disintegration and powder formation of $Nb_{75}M_{25}$ ($M = Al, Si, Ga, Ge$ and Sn) due to hydrogenation in an arc-melting chamber. **J. Mater. Res.**, v. 13, n.9, p. 2526-2532, 1998.
- [57] VILLARS, P.; CALVERT, L.D. (Eds.) **Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases**, The materials Information Soc., EUA, 1991.
- [58] RASERA, R.L.; BUTZ, T.; VASQUEZ, A.; ERNST, H.; SHENOY, G.; DUNLAP, B.; RENO, R.C.; SCHIMIDT, G. Strength, symmetry and distribution of electric quadrupole interactions at ^{181}Ta impurities in hafnium-zirconium alloys. **J. Phys. F: Metal Phys.**, v. 8, n.7, p. 1579-1589, 1978.
- [59] HAAS, H. Electric field gradients at V, Nb and Ta in A15 alloys. In: **Book of Abstracts of 11th International Conference on Hyperfine Interactions**. Durban, South-Africa, p. Mo05, 1998.
- [60] JUNQUEIRA, A.C.; CARBONARI, A.W.; MESTNIK FILHO, J.; SAXENA, R.N. Electric field gradient at Nb site in the intermetallic compounds Nb_3X ($X = Al, In, Si, Ge, Sn$) measured by PAC. Aceito para publicação no **Z. Naturforschung** (1999).