19/8/94

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T2198

ESTUDO DA REORIENTAÇAO DE SPINS EM $(R,R')Fe_{11}Ti$ (R=Dy, Tb, R'=Gd,Er) E $DyFe_{10}Si_2$

LUIZ CARLOS CAMARGO MIRANDA NAGAMINE

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2198
ex. 1
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de Doutoramento apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Comissão Examinadora:
Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg (IFUSP) (orientador)
Profa. Dra. Sônia Franco da Cunha (CBPF)
Prof. Dr. Adalberto Vazquez (IF-UFRGS)
Prof. Dr. Múcio A. Continentino (IF-UFF)
Prof. Dr. Armando Paduan Filho (IFUSP)

Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Trabalho financiado por
CNPq, CAPES e FAPESP

São Paulo
Agosto, 1994

587.5352
N 147e
D
e. 1

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

Nagamine, Luiz Carlos Camargo Miranda
Estudo da reorientação de spins em (R, R') $Fe_{11}Ti$ (R= Dy, Tb, R'= Gd, Er) e Dy $Fe_{10}Si_2$. São Paulo, 1994.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg

Unitermos: 1. Reorientação de spins; 2. Espectroscopia Mössbauer; 3. Ímãs permanentes; 4. Campo cristalino.

USP/IF/SBI - 27/94

à Carla

AGRADECIMENTOS

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

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

Aos Profs. Manuel Ricardo Ibarra e Pedro A. Algarabel pela orientação nos estudos realizados em Zaragoza.

Ao Prof. Dr. Frank P. Missell pela facilidade do uso dos equipamentos do Laboratório de Materiais Magnéticos.

Ao Eronides A. de Almeida pelo apoio técnico no laboratório.

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

Ao Renato Cohen pelo desenhos e auxílios na área de informática.

Ao Sérgio Romero pela ajuda no tratamento térmico das amostras.

Ao Marcos e Paulo pelos trabalhos realizados na oficina mecânica.

À todos os companheiros de sala e colegas que me acompanharam ao longo destes anos.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

Aos meus pais pelo apoio e incentivo.

À minha esposa, Carla Civile, pelo auxílio na arte final, pelo apoio e incentivo.

RESUMO

Investigamos os fenômenos de reorientação de spins em diversos compostos intermetálicos com a estrutura tipo $ThMn_{12}$. Foram estudadas as ligas pseudoternárias $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$ e $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$ e o composto ternário $DyFe_{10}Si_2$. As técnicas utilizadas neste trabalho foram: suscetibilidade AC em campos baixos, dependência angular da magnetização em amostras orientadas, e espectroscopia Mössbauer. Todas as ligas sofrem uma reorientação de spins do tipo axial-cônico ao abaixar-se a temperatura. Além disto, $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$ e $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$ exibem uma reorientação cônico-planar a baixas temperaturas, mas somente para um intervalo limitado de concentrações de Gd ou Er. $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, por outro lado, sofre uma transição axial-planar para $x > 0,6$, e nenhuma transição para $x < 0,6$. A partir de um modelo a um íon para as interações de troca e de campo cristalino, calculamos diagramas de fase magnéticos, que apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Finalmente, estudamos a reorientação de spins em $DyFe_{10}Si_2$ por meio de uma análise detalhada da variação dos parâmetros hiperfinos do ^{57}Fe com a temperatura. Dessa forma, determinamos com precisão o intervalo de temperaturas da transição axial-cônica e confirmamos a ausência de uma transição cônica-planar neste composto.

ABSTRACT

We have investigated spin reorientation phenomena in various rare earth-iron intermetallic compounds with the $ThMn_{12}$ structure. Pseudoternary $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$ and $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$ alloys and the ternary compound $DyFe_{10}Si_2$ were studied. The experimental techniques used in this work were: low-field AC susceptibility, oriented-powder magnetization angular dependence, and Mössbauer spectroscopy. All alloys studied undergo an axial-conical spin reorientation on cooling. In addition, $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$ and $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$ exhibit a conical-planar reorientation at lower temperatures, but only for a small Gd or Er concentration range. $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$ alloys, on the other hand, undergo a single axial-planar transition for $x > 0.6$, and no reorientation at all for $x < 0.6$. Theoretical magnetic phase diagrams were calculated with a single-ion model for exchange and crystal-field interactions, showing good agreement with the experimental data. Finally, the $DyFe_{10}Si_2$ reorientation was studied by means of a detailed analysis of the ^{57}Fe hyperfine parameters temperature dependence; in this way, the axial-conical transition temperature interval was accurately determined, and the absence of a further conical-planar transition for this compound was confirmed.

ÍNDICE

Capítulo 1 - Introdução

1.1 - Ímãs permanentes a base de intermetálicos terra rara-metal de transição (R-M) 1

1.2 - O sistema $RFe_{12-x}M'_x$ 4

1.3 - Compostos $RFe_{11}Ti$ (R=terra rara) 8

1.3.1 - $DyFe_{11}Ti$ 8

1.3.2 - $ErFe_{11}Ti$ 9

1.3.3 - $TbFe_{11}Ti$ 9

1.3.4 - Outros compostos $RFe_{11}Ti$ 10

1.4 - Compostos $RFe_{10}Si_2$ 11

1.5 - Principais interações nos intermetálicos R-M 11

1.5.1 - Interações de troca 12

1.5.2 - Interação de campo cristalino 16

1.6 - Anisotropia magnética nos intermetálicos R-M 17

1.7 - Reorientação de spin 19

1.8 - Modelo a um íon 20

1.9 - Parâmetros necessários no modelo 23

1.10 - Objetivos deste trabalho 25

Capítulo 2 - Técnicas experimentais

2.1 - Magnetômetro de extração: medidas de magnetização angular ("polar plot") 27

2.2 - Magnetômetro de amostra vibrante 32

2.3 - Suscetibilidade AC 35

2.4 - Espectroscopia Mössbauer 39

2.5 - Construção de um forno para o tratamento térmico das amostras 42

Capítulo 3 - Preparação e caracterização das amostras

3.1 - Preparação das amostras 44

3.2 - Caracterização das amostras 45

3.2.1 - Amostras de $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$ 45

3.2.2 - Amostras de $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$ 5

3.2.3 - Amostras de $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$ 5

3.2.4 - $DyFe_{10}Si_2$ 54

3.3 - Preparação de amostras orientadas para medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer 56

Capítulo 4 - Resultados e Discussão I: $(Dy,R')Fe_{11}Ti$ (R'=Gd e Er) e $DyFe_{10}Si_2$.

4.1 - $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$ 58

4.1.1 - $DyFe_{11}Ti$ 58

4.1.2 Outros compostos da série $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$ 67

4.2 - $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$ 80

4.3 - $DyFe_{10}Si_2$ 87

Capítulo 5 - Resultados e Discussão 2: $(Tb,Gd)Fe_{11}Ti$

5.1 - $TbFe_{11}Ti$ 92

5.2 - $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$ 97

Conclusões 106

Referências bibliográficas 108

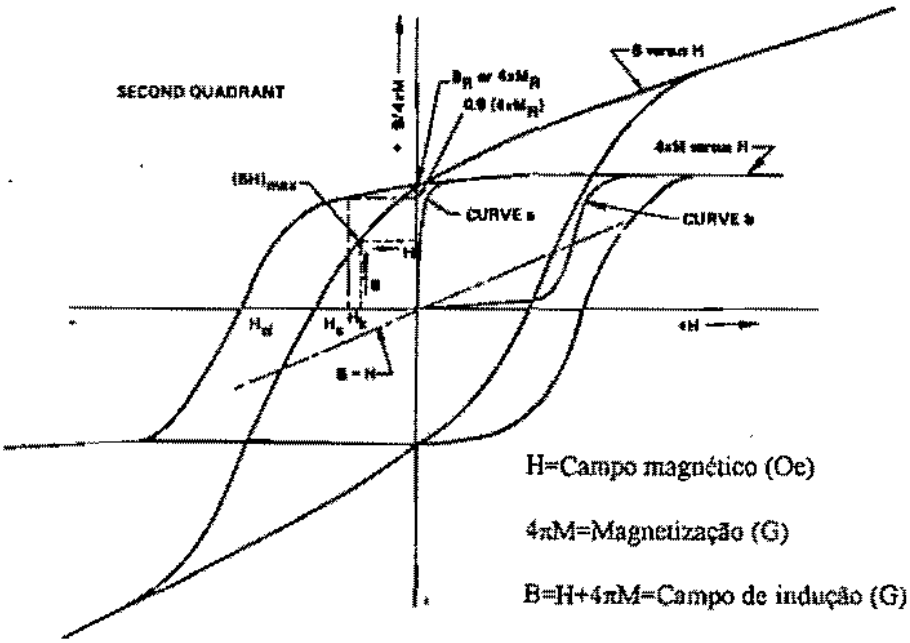
Publicações oriundas deste trabalho 112

Capítulo 1 - Introdução

1.1 - Ímãs permanentes à base de intermetálicos terra rara-metal de transição (R-M).

A necessidade de novos materiais para a confecção de imãs permanentes, em grande parte gerada pela miniaturização de dispositivos, tem estimulado uma intensa atividade de pesquisa.

Os principais parâmetros para caracterizar imãs permanentes são mostrados na figura 1.1 *(Kumar 1988)*, que representa uma curva de histerese.



H=Campo magnético (Oe)

4πM=Magnetização (G)

B=H+4πM=Campo de indução (G)

H_c=Coercividade (Oe)

H_{ci}=Coercividade intrínseca (Oe)

$(BH)_{max}$=Produto energético máximo (mGOe)

B_R=Indução remanente (G)

$4\pi M_R$=Magnetização remanente (G)

Figura 1.1 - *Principais parâmetros para caracterizar ímãs permanentes*

Para ímãs em que os cristalitos individuais são alinhados ao longo de uma direção preferencial, a amostra permanece magnetizada mesmo quando o campo externo é reduzido a zero. O valor da magnetização para campo nulo é a remanência $4\pi M_R$ ($=B_R$). A coercividade intrínseca (H_{ci}) é o valor do campo reverso necessário para reduzir a magnetização a zero.

O produto energético máximo de um imã, $(BH)_{max}$, é usado como indicador da qualidade de um ímã. É dado pelo valor máximo de B*H, no segundo quadrante da curva de histerese. O valor teórico do produto energético máximo é $\frac{(4\pi M_s)^2}{4}$ *(Kumar 1988).*

As propriedades magnéticas intrínsecas necessárias para um material ser candidato a imã permanente são :

- Alta magnetização de saturação (M_s).
- Alta temperatura de Curie. A magnetização deve manter valores apreciáveis a temperaturas razoavelmente altas (300^0C ou mais).
- Alta anisotropia uniaxial. É condição necessária, embora não suficiente, para a formação de estruturas com coercividade elevada.

Devido à forte anisotropia magnetocristalina associada à terra rara R e a alta temperatura de ordenamento magnético, associada com o metal de transição M, compostos intermetálicos R-M são potencialmente candidatos a ímãs permanentes.

Vários tipos de ímãs permanentes de terra rara-metal de transição têm sido desenvolvidos nos últimos vinte e cinco anos. Os mais importantes são os de $SmCo_5$, Sm_2Co_{17}, $Nd_2Fe_{14}B$ e seus principais parâmetros são apresentados na tabela 1.1. *(Grössinger et al. 1992).*

O primeiro imã comercial de terra rara desenvolvido foi o de $SmCo_5$ (primeira geração). Podemos também ter ímãs 1:5 à base de outras terras raras Ce, Pr, Nd, ou uma combinação de duas delas. Posteriormente, foi descoberto que uma substituição parcial de Co por Cu permite o aumento da coercividade. Nos ímãs

contendo Cu, é possível trocar alguns Co por Fe e aumentar a quantidade de metais de transição da fase 1:5 para $R(M)_{5+x}$, onde x<1.

Tabela 1.1 - *Parâmetros de ímãs permanentes*

Ímãs	$4\pi M_s$(kG)	T_c(K)	H_A(kOe)	H_c(kOe)
$SmCo_5$	11.2	1020	300	20
Sm_2Co_{17}	12.8	1195	65	12
$Nd_2Fe_{14}B$	16	580	75	12

onde H_A é o campo de anisotropia e H_c é o campo coercivo

Posteriormente ocorreu o desenvolvimento de ímãs da fase 2:17. *(Strnat et al. 1988)*. As ligas baseadas em $R_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$, com R leves, mostraram-se promissoras, com produtos energéticos teóricos de 60 MGOe. No entanto, revelaram-se com coercividade baixa (1-3 kOe). Um importante passo foi a descoberta de que adicionando Zr e Cu em $Sm(Co,Fe,Cu,Zr)_{8.5}$, junto com tratamentos térmicos, era possível a obtenção de campos coercivos mais elevados (13 kOe). Estes ímãs ficaram conhecidos como de segunda geração e, por apresentarem maiores T_c, tornaram-se importantes para aplicações em condições de altas temperaturas.

A descoberta dos ímãs $Nd_2Fe_{14}B$ *(Croat et al. 1984, Sagawa et al. 1984)* contribuiu para baratear o preço dos ímãs de alta qualidade. A razão é que Nd é mais abundante na natureza que Sm e Fe é mais barato que Co. Como podemos ver pela tabela 1.1, as propriedades magnéticas associadas são excelentes, com exceção de T_c que é muito baixa, degradando as propriedades magnéticas em temperaturas superiores a 100^0C.

Para encontrar outras alternativas, estão sendo desenvolvidas pesquisas em novos materiais para ímãs permanentes e um desses novos candidatos são as ligas baseadas na fase 1:12.

1.2 - O sistema $RFe_{12-x}M'_x$

Compostos de Fe com estequiometria 1:12, tipo $ThMn_{12}$, só existem na presença de um outro elemento M' na forma de $RFe_{12-x}M'_x$ com M'= Ti, V, Cr, Mn, Mo, W, Al e Si e $1 \leq x \leq 4$. A estrutura, ilustrada na figura 1.2, é tetragonal com grupo espacial I4/mmm e Z=2, isto é, duas fórmulas unitárias por cela. Os átomos da terra rara ocupam os sítios 2a do tório, que tem uma simetria pontual 4/mmm enquanto que os elementos M e M' são distribuidos sobre os três sítios 8f, 8i e 8j. A ocupação dos sítios não é aleatória e obedece ao seguinte esquema : Os átomos de Fe ocupam os sítios 8f e 8j enquanto que o sítio 8i é ocupado por uma mistura de átomos de Fe e M'. A única exceção é quando M'=Si. Os átomos de Si dividem as posições 8f e 8j com os átomos de Fe em $RFe_{10}Si_2$ *(Buschow 1988)*.

O número de primeiros vizinhos de cada tipo é: (0,2,4,8) para o sítio 2a, (2,2,4,4) para o sítio 8f e (2,4,4,2) para o sítio 8j, onde o número entre parênteses refere-se aos sítios 2a, 8f, 8i, e 8j.

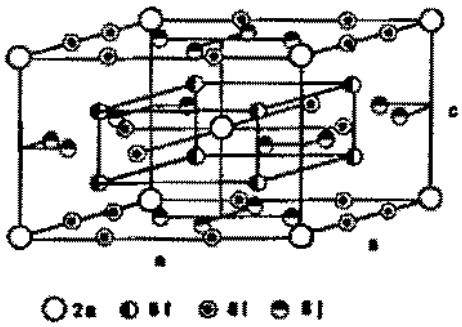


Figura 1.2 - *Célula unitária da estrutura cristalina tipo $ThMn_{12}$ (Li et al. 1991).*

A ocupação preferencial observada pode ser compreendida em termos dos raios atômicos dos elementos e efeitos de entalpia.

As distâncias em ordem crescente entre R e M' são: $d_{R-8i} < d_{R-8f} < d_{R-8j}$. Desde que os raios metálicos dos elementos M', exceto para o Si, são maiores do que o Fe, esperaríamos uma ocupação preferencial dos elementos M'

no sítio 8i *(Buschow 1988)*. Todavia, com base na distância média M'-M' envolvida, temos : $d_{M'-8i} > d_{M'-8f} > d_{M'-8j}$.

Portanto, a ocupação dos átomos M' maiores do que Fe é preferencial no sítio 8i, o que está de acordo com a ocupação observada. Podemos concluir que as distâncias entre os metais de transição desempenham papel importante neste sistema.

Outro parâmetro que pode explicar a ocupação observada é a entalpia. O calor de mistura entre R e M' é negativo quando M'=Si e positivo quando M'=Ti, V ou Mo *(Niessen et al. 1983)*. Como vimos, o sítio 2a da terra rara, tem somente quatro sítios 8i de primeiro vizinho enquanto que tem oito sítios 8j e oito sítios 8f. Portanto, o sítio 8i tem menor área de contato com os sítios R. Desde que a contribuição para a entalpia é positiva nos compostos para os quais M'=Ti, V ou Mo, devemos esperar ocupação preferencial desses átomos no sítio 8i. Devido a contribuição negativa do calor de mistura entre R e Si, esperamos que Si ocupe posições onde as áreas de contato sejam as maiores possíveis, ou seja, os sítios 8f e 8j.

Estes compostos têm sido propostos como alternativas mais baratas para ímãs permanentes. As temperaturas de Curie e a remanência tem valores suficientemente altos para aplicações técnicas. No entanto, somente os compostos com Sm apresentam anisotropia axial suficientemente alta.

O termo de campo cristalino A_2^0, como veremos na seção 1.5.2, é negativo na estrutura 1:12 . Isto significa que a subrede da terra rara contribui para anisotropia uniaxial somente naqueles compostos $RFe_{12-x}M'_x$ em que o coeficiente de Stevens $\theta_2 = \alpha_J$ é positivo (Sm, Er, Tm). Todavia, o Er e o Tm são terras raras pesadas e seus momentos acoplam-se antiparalelamente aos momentos do Fe, resultando em baixa magnetização total (ver seção 1.6.1(c)). Portanto, só o Sm resta como candidato a ímã permanente.

A figura 1.3 mostra a dependência com a temperatura das estruturas magnéticas para $RFe_{11}Ti$. *(Hu et al. 1989a)*.

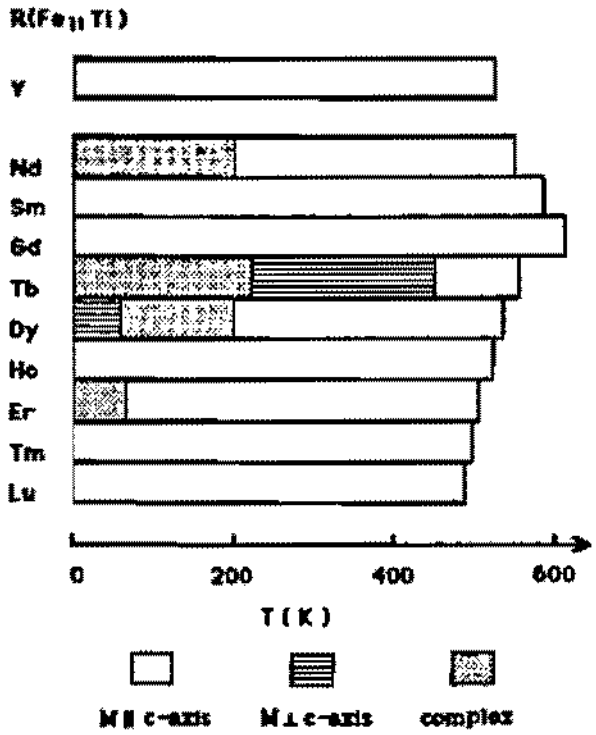


Figura 1.3 - *Dependência com a temperatura das fases magnéticas para $RFe_{11}Ti$*

A estrutura magnética é axial quando a magnetização é paralela ao eixo c cristalino (θ=0°) e é planar quando está no plano basal (θ=90°). A estrutura magnética complexa ocorre quando a magnetização se desloca do eixo $\bar{c}$ cristalino, mantendo-se em ângulos intermediários (0°<θ<90°), formando um cone. A passagem espontânea de uma estrutura magnética para outra, quando se varia a temperatura, é chamada reorientação de spin (e a temperatura onde ocorre esta transição é definida por T_{RS}).

Recentemente, estudos têm sido feitos com a modificação das propriedades magnéticas pela absorção de nitrogênio. Em $RFe_{11}TiN$, o nitrogênio ocupa posições intersticiais e altera o sinal e o valor de A_2^0, fazendo com que, teoricamente, outras terras raras possam ser interessantes do ponto de vista tecnológico.

A coercividade de um ímã depende muito da microestrutura, inclusive da presença de outras fases. Resultados das fases no sistema ternário a 1000°C *(Neiva et al. 1991)*, reproduzida na figura 1.4, mostraram que não é possível obter ligas em que $SmFe_{11}Ti$ não esteja em equilíbrio com uma fase que não é magnética à temperatura

ambiente. Vemos que as regiões de duas ou três fases envolvem pelo menos uma das fases: αFe, $Sm_2(Fe,Ti)_{17}$, $Sm(Fe,Ti)_9$ ou $TiFe_2$. Todas estas fases podem ser caracterizadas como sendo magneticamente moles e sua presença, mesmo em pequenas quantidades, pode deteriorar a coercividade nestes materiais. Resultados iniciais de coercividade revelaram-se baixos. Estudos posteriores mostraram que se pode obter valores mais altos de coercividade usando a técnica de melt-spinning *(Pinkerton et al. 1989)*.

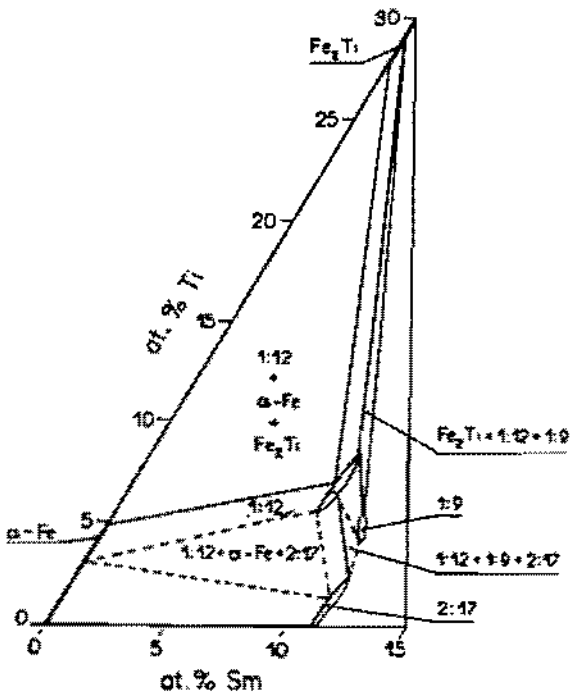


Figura 1.4 - *Parte do diagrama de fase do sistema Sm-Fe-Ti a 1000°C (Neiva et al. 1991).*

Apesar dos resultados mostrarem que as propriedades desses materiais, até agora, são inferiores às de $Nd_2Fe_{14}B$, as ligas 1:12 oferecem interesse para a compreensão das interações magnéticas de troca e de campo cristalino em sistemas intermetálicos. Em primeiro lugar porque a anisotropia da subrede de Fe é comparável à anisotropia da terra rara, gerando grande variedade de estruturas magnéticas em função das diferentes dependências desses termos com a temperatura. Isto pode ser usado para testar modelos teóricos.

Outra vantagem é que o íon de terra rara ocupa somente um sítio cristalográfico de alta simetria (I4/mmm) e, por isso, são necessários apenas cinco parâmetros de campo cristalino (CEF), comparado com os dezoito dos compostos $R_2Fe_{14}B$.

Faremos agora, uma revisão dos resultados experimentais para a série $RFe_{11}Ti$, dividindo esta revisão para cada composto separadamente e dando ênfase especial aos compostos $DyFe_{11}Ti$, $ErFe_{11}Ti$ e $TbFe_{11}Ti$, que serão estudados nesta tese.

1.3 - Compostos $RFe_{11}Ti$ (R= terra rara)

1.3.1 - $DyFe_{11}Ti$

Resultados em monocristal de $DyFe_{11}Ti$ *(Hu et al. 1990a)*, revelaram a existência de duas reorientações de spin: uma axial-cônica a 200 K e outra cônica-planar a 58 K, quando se abaixa a temperatura.

Estudos posteriores *(Garcia et al. 1993)*, utilizando o mesmo monocristal e fazendo uso de medidas de suscetibilidade AC, confirmaram estas transições em 187 K e 69 K, respectivamente. Fazendo medidas simultâneas de $M_{//}$ e $M_{\perp}$ ao campo magnético e girando a amostra ao redor do eixo [110] eles concluíram que o caráter da transição em 69 K é contínua (segunda ordem) para $H_{apl.} < 2$ kOe e de primeira ordem para $H_{apl.} >$ 2 kOe. Eles concluíram, também, que a 4.2 K o eixo de fácil magnetização é o [110], em contradição com *Hu et al.*, que afirma que é o [100].

Os resultados de magnetização em monocristais de *Andreev et al. (1990)*, diferem bastante dos dois trabalhos citados anteriormente, principalmente na transição cônica-planar. As transições ocorrem em temperaturas mais altas, 220 e 120 K, respectivamente. O eixo de fácil magnetização é o [110], em concordância com os resultados de *Garcia et al.*, porém com um desvio de cerca de 10° em relação ao plano basal.

Em policristais, os resultados de outros autores aproximam-se mais daqueles obtidos por *Andreev et al. (1990)*. Estudos iniciais *(Li et al. 1988)*, usando

Em policristais, os resultados de outros autores aproximam-se mais daqueles obtidos por *Andreev et al. (1990)*. Estudos iniciais *(Li et al. 1988)*, usando medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer, permitiram a determinação das duas transições mencionadas a 210 e 98 K; resultados mais recentes *(Kou et al. 1993)*, usando medidas de suscetibilidade AC em pó orientado, fixado com resina epoxy, permitiram a determinação a 200 e 100 K, respectivamente. Por outro lado, *Boltich et al. (1989)* encontraram transições a 235 e 115 K. Excluindo este último trabalho, os resultados em policristais são bastante convergentes, com as reorientações ocorrendo por volta de 200 K (axial-cônica) e 100 K (cônica-planar).

1.3.2- $ErFe_{11}Ti$

Medidas de magnetização em monocristais de $ErFe_{11}Ti$ permitiram a determinação de reorientação de spin em 65 K *(Andreev et al. 1988)*. A transição é axial-cônica e a 4.2 K a magnetização alcança um ângulo de $\theta = 16 \pm 2°$.

Medidas de magnetização em função da temperatura em policristais de pó orientado magneticamente *(Hu et al. 1989a)*, permitiram a determinação da transição em 50 K. *Kou et al. (1993)*, através de medidas de suscetibilidade, determinaram esta transição em 48 K.

1.3.3 - $TbFe_{11}Ti$

Hu et al. propuseram duas reorientações de spin ocorrendo em $TbFe_{11}Ti$ *(Hu et al. 1990a)*: uma estrutura magnética complexa abaixo de 230 K, anisotropia planar entre 230 e 450 K e anisotropia axial acima de 450 K. As medidas utilizadas para estas conclusões foram obtidas através de espectroscopia Mössbauer de pó orientado entre 4.2 a 450 K. Estes resultados não concordam com cálculos teóricos efetuados utilizando-se coeficientes de campo cristalino obtidos apartir de estudos em monocristais de $DyFe_{11}Ti$. A previsão teórica é de uma reorientação de spin a 130 K, ocorrendo do eixo tetragonal para o plano basal quando se abaixa a temperatura.

Outras temperaturas de reorientação foram mencionadas: 325 K *(Boltich et al. 1989)* e 285 K *(Zhang et al. 1991)*.

Kou et al. (1993), mostraram a dependência da T_{RS} com a aplicação de um campo magnético. Para isso, fizeram medidas da magnetização em função da temperatura para vários campos aplicados. Essas medidas foram realizadas com pó orientado, com o campo paralelo à direção de alinhamento. De acordo com esses resultados, a T_{RS} é fortemente dependente do campo aplicado, variando de 339 K em 0.1 kOe para 270 K em 23 kOe.

Estudos em monocristais de $TbFe_{11}Ti$ foram realizados por *Andreev et al. (1993a)*. Os resultados mostram a dependência das T_{RS} com a direção e magnitude do campo aplicado, mostrando a impossibilidade de identificar uma T_{RS} a partir de medidas de magnetização em função da temperatura. O comportamento da magnetização com os campos aplicados na direção paralela ao eixo c foi similar ao obtido por *Kou et al.*, com a presença de largos picos se deslocando para temperaturas mais baixas quando se aumenta o campo aplicado. Já quando o campo é aplicado na direção do plano basal, o comportamento é inverso. Nos dois casos os picos são tão largos e assimétricos que torna-se impossível definir uma T_{RS}.

Uma técnica que mostrou-se útil foram medidas de variação angular, ou seja, girou-se a amostra no plano (101) e mediu-se a magnetização paralela ao campo. Os autores *(Andreev et al. 1990)*, determinaram o eixo de magnetização espontânea para várias temperaturas e concluiram que a transição ocorre a 320 K para um campo aplicado de 4 kOe e 270 K para um campo de 0.2 kOe. Medidas de suscetibilidade AC, com uma amplitude de campo de 3 Oe comprovaram a reorientação de spin entre 250 a 260 K. Nestas medidas, ao contrário do que propuseram *Kou et al.*, o campo externo parece aumentar as T_{RS}.

1.3.4 - Outros compostos de $RFe_{11}Ti$

Segundo os resultados experimentais *(Hu et al. 1989a)*, os compostos $RFe_{11}Ti$, com R= Y, Sm, Gd, Ho, Tm e Lu são axiais, não apresentando reorientação de

spin (ver figura 1.3). *Boltich et al. (1988)* propõem que haja uma transição axial-cônica em $HoFe_{11}Ti$ a 52 K. Este resultado é contestado por *Hu et al.*, que concluem que não há reorientação de spin em $HoFe_{11}Ti$, com a suscetibilidade AC medida não apresentando nenhuma anomalia.

1.4 - Compostos $RFe_{10}Si_2$

Ao contrário dos compostos $RFe_{11}Ti$ e $RFe_{10}V_2$, cujos átomos de Ti e V ocupam o sítio 8i, na série $RFe_{10}Si_2$ os átomos de Si ocupam preferencialmente os sítios 8j e 8f. Por este motivo e também pelo caráter metalóide do Si, espera-se alterações significativas dos coeficientes de campo cristalino em relação àqueles obtidos para $RFe_{11}Ti$.

Estudos de espectroscopia Mössbauer nos compostos de $DyFe_{12-x}M_x$ *(Gubbens et al. 1992)*, M=Si, Ti e Cr revelaram espectros Mössbauer mais bem resolvidos nos compostos com Si o que torna os compostos $RFe_{10}Si_2$ interessantes para estudos detalhados usando esta técnica. Estes resultados em $DyFe_{10}Si_2$ revelaram uma reorientação de spin ocorrendo em 228 K. Valores diferentes foram deduzidos através de medidas de suscetibilidade AC *(Stefanski et al. 1989)* em 271 K e, medidas de magnetização *(Christides et al. 1991)* em 265 K. A transição é axial-cônica quando se abaixa a temperatura e não há a transição cone-plano. Já para *Qingan et al. (1991)*, ocorrem as duas transicões em: 177 K (axial-cônica) e 127 K (cônica-planar).

1.5 -Principais interações nos intermetálicos R-M

Nesta seção apresentaremos uma revisão das interações básicas que governam o magnetismo de materiais ferromagnéticos. São elas: as interações de troca, as interações eletrostáticas de campo cristalino e o acoplamento spin-órbita.

Os elétrons que contribuem para o magnetismo são aqueles oriundos de camadas eletrônicas parcialmente cheias (no caso de elétrons localizados) ou bandas

parcialmente cheias (elétrons itinerantes). Na terra rara R, os elétrons desemparelhados são os 4f, 5d e 6s e no metal de transição M são os 3d e 4s.

Os elétrons 4f são fortemente localizados e o elemento R comporta-se, mesmo em sólidos, como um íon isolado, com momento iônico $\vec{\mu} = g_J \mu_B \vec{J}$, determinado pelas regras de Hund. As interações de campo cristalino sobre estes momentos produzem uma anisotropia magnetocristalina apreciável, que em compostos uniaxiais pode chegar a centenas de kOe. Por outro lado, as interações de troca interatômicas entre estes momentos são fracas para induzir ordenamento magnético a temperatura significativas. Em metais R puros, por exemplo, a temperatura de ordenamento mais alta é a do Gd, que alcança somente 294 K.

Os elétrons 5d, 6s e 3d, 4s, por outro lado, estão espacialmente distribuídos numa região maior e tornam-se itinerantes nos compostos R-M. Quando o composto R-M se forma, ocorre uma forte hibridização 3d-5d como consequência da diferença de eletronegatividade entre os metais puros R e M. Isto provoca uma transferência dos elétrons 5d em direção aos estados eletrônicos 3d que são de mais baixa energia. As interações de troca intra-atômicas dos elétrons itinerantes 3d favorecem a formação de momentos, principalmente nos compostos R-M ricos em M, com M=Mn, Fe, Co , Ni. O acoplamento magnético entre estes momentos é a interação de troca direta, associada com o caráter itinerante destes elétrons. Graças a este acoplamento, podemos ter ordem magnética em temperaturas da ordem de 1000 K.

1.5.1- Interações de troca

(a) Interações de troca R-R

Quando os elétrons itinerantes associados com os elementos M não são magnéticos, as propriedades magnéticas dos intermetálicos R-M são determinadas somente pelas interações envolvendo os momentos 4f dos ions R. Como os elétrons 4f são fortemente localizados, não ocorre a sobreposição das suas funções de onda. No entanto, pode haver interação de troca indireta mediada pelos elétrons itinerantes 5d, 6s

que têm uma determinada probabilidade de se sobrepor às funções de onda dos elétrons localizados 4f (interações de contato). Os elétrons itinerantes são espalhados pelos elétrons 4f com probabilidade dependente da orientação relativa dos spins dos dois tipos de elétrons. Isto produz uma polarização dos elétrons itinerantes ao redor de cada centro espalhador, que se estende sobre centros espalhadores vizinhos. Como resultado dessas interações, há a formação de uma configuração de orientação dos spins dos elétrons 4f localizados. Um acoplamento efetivo $-2\sum_{ij<i}\frac{\Lambda_{ij}\vec{\mu}_i.\vec{\mu}_j}{(g_j\mu_B)^2}$ define a interação de contato indireta entre os momentos R ($\vec{\mu}_i = g_j\mu_B\vec{J}_i$) (conhecida como interação RKKY), onde $\Lambda_{ij} = \frac{9n^2\pi}{2E_F}\Gamma^2(g_J-1)^2F(2K_F|\vec{R}_i-\vec{R}_j|)$, n é a densidade de elétrons itinerantes, E_F é a energia de Fermi e $F(x) = \frac{(x\cos x - \sin x)}{x^4}$ é uma função oscilatória, dependente do vetor de Fermi K_F *(Herpin 1968)*.

Resulta que as interações R-R são de longo alcance, envolvendo interações entre primeiro vizinhos e vizinhos próximos. É uma interação de intensidade mais fraca, já que é de caráter indireto.

(b) Interações M-M

Quando o elemento R não é magnético, como Y, Lu, ou La, as propriedades dos compostos R-M são determinados pelas interações envolvendo os elétrons itinerantes 3d do elemento M. São interações mais intensas, resultantes da sobreposição das autofunções dos elétrons d entre átomos vizinhos. São estudadas através da teoria dos elétrons itinerantes, similares ao magnetismo dos metais 3d. Um modelo simples que fornece uma visão simplificada é o modelo de Stoner. É um modelo de bandas rígidas que explica a separação das sub-bandas devido a presença de um campo molecular originado pela interação de troca, principalmente dos elétrons 3d. Isto provoca uma das três configurações mostradas na figura 1.5 *(Buschow 1977)*.

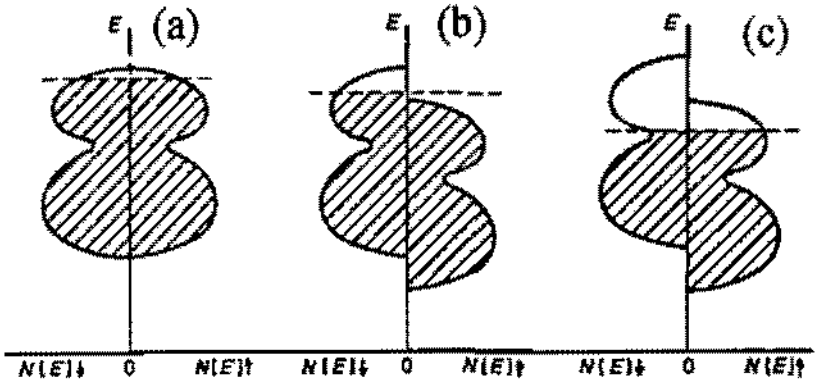


Figura 1.5 - *Representação esquemática da dependência com a energia da densidade de estados dos elétrons 3d com spin para cima (N(E)↑) e spin para baixo (N(E)↓). A energia de Fermi é representada por linhas tracejadas.*

Se a energia de troca não for suficiente para produzir deslocamento relativo das sub-bandas temos o caso (a) onde não há momento resultante. Quando ocorrer o deslocamento das bandas, é possível a formação de um momento magnético $\mu_B \sum_E \left(N(E)\uparrow - N(E)\downarrow\right)$, com uma das bandas saturada (b) ou com ambas as bandas não saturadas (c). A diferença é que, quando o composto R-M se forma, podemos ter um aumento do número de elétrons 3d devido a hibridização e no caso da figura 1.5 (b) isto implicará diminuição do momento e no caso da figura 1c um aumento inicial. Os compostos R-Co recaem no caso (b) e existem evidências experimentais de que os compostos R-Fe recaem no caso (c).

Pelo modelo de Stoner, existe um valor mínimo da interação de troca para que os momentos se acoplem ferromagneticamente, ou seja :

$$\frac{k\theta'}{N} D(E_F) > 1 \qquad (1.1)$$

onde $k\theta' = \lambda N \mu_B^2$, e λ é o coeficiente do campo molecular $H_m = \lambda M$, N é o número total de elétrons e M é a magnetização.

Nos compostos R-M, o ferromagnetismo pode existir somente para M=Fe, Co, Ni.

(c) Interação de troca R-M

Quando R e M são magnéticos, uma interação de troca indireta existe entre os momentos 4f e 3d responsável por compostos com alta temperatura de Curie associada com os elétrons 3d e grande anisotropia magnetocristalina associada com os elétrons 4f. O mecanismo desta interação é complexo, combinando as interações de banda 3d-5d com as interações de contato 5d-4f *(Campbell 1972)*. O momento $\vec{S}_M$ associado ao spin do elétron 3d induz uma polarização oposta dos elétrons 5d. Estes, por sua vez, induzem um alinhamento dos spins $\vec{S}_R$ dos íons vizinhos R através da interação de contato. Portanto, há um acoplamento antiferromagnético entre os momentos de spin 3d e 4f.

O momento total de M será dado somente pela contribuição de spin enquanto que o momento do multipleto do estado fundamental da terra rara R será dado pela regra de Hund $\vec{\mu} = g_J \mu_B \vec{J}$, com $J = |L - S|$, para camadas menos do que semi-cheias (R leves) e J=L+S para camadas mais que semi-cheias (R pesadas). Isto implicará um acoplamento ferromagnético entre o momento da terra rara e do metal de transição para terras raras leves e antiferromagnético para terra rara pesadas, de acordo com o esquema da figura 1.6 *(Ballou 1991)*.

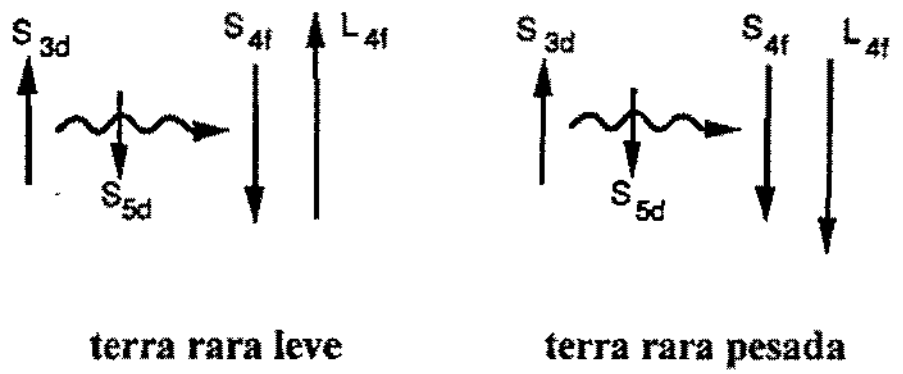


Figura 1.6 - *Ilustração do acoplamento entre os momentos de R (terra rara) e M (metal de transição)*

1.5.2 - Interação de campo cristalino

Esta interação é muito mais fraca que a interação spin-órbita. Supondo válido o acoplamento de Russel-Saunders, os estados dos íons de terra rara terão a forma $|LSJM\rangle$ e a interação de campo cristalino será uma perturbação sobre estes estados, quebrando a degenerescência 2J+1de cada nível, total ou parcialmente, dependendo da simetria pontual do sítio cristalográfico do íon de terra rara. No caso mais comum em que o desdobramento entre multipletos seja muito menor que k_BT (k_B é a constante de Boltzmann), basta considerar o multipleto fundamental. Neste caso, podemos desenvolver o formalismo da forma descrita a seguir. O hamiltoniano de interação é:

$$\mathcal{H}_C = -|e|\sum_i V(x_i, y_i, z_i) \tag{1.2}$$

onde a somatória é sobre todos os elétrons do átomo R.

O potencial pode ser expandido como uma série de harmônicos tesserais.

$$V(x,y,z) = \sum_{nm} r^n \gamma_{nm} Z_{nm}(x,y,z) \tag{1.3}$$

Os harmônicos tesserais são tabelados e podem ser descritos por:

$$Z_{nm} = \frac{c f_{nm}}{r^n} \tag{1.4}$$

onde c é constante.

As funções f_{nm} podem ser transformadas, usando o método dos operadores equivalentes de Stevens, através da seguinte relação :

$$\sum_i f^c_{nm}(x_i, y_i, z_i) = \theta_n \langle r^n \rangle O^m_n \tag{1.5}$$

onde θ_n é um fator multiplicativo *(Hutchings, 1964)*. O_n^m são os operadores de Stevens, descritos em termos de J_x, J_y, J_z (uso do teorema de Wigner Eckart). $\langle r^n \rangle$ é a integral radial sobre as autofunções 4f.

A expressão (1.2) toma a seguinte forma :

$$\mathcal{H}_c = \sum_i \sum A_n^m f_{nm}^c(x_i, y_i, z_i) = \sum_{nm} \left[A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n \right] O_n^m \tag{1.6}$$

onde $A_n^m = \gamma_{nm}^c(-|e|) \cdot$ (um fator numérico ocorrendo em Z_{nm}^c)

Fazendo $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$ temos que :

$$\mathcal{H}_c = \sum_{nm} B_n^m O_n^m \tag{1.7}$$

onde B_n^m são os parâmetros de campo cristalino.

Os operadores de Stevens (O_n^m) foram tabelados por *Hutchings (1964)*, $\langle r^n \rangle$ são encontrados na literatura *(Freeman 1979)* e θ_n são constantes conhecidas (também se usa a notação $\theta_2 = \alpha_J$, $\theta_4 = \beta_J$, $\theta_6 = \gamma_J$).

1.6 - Anisotropia magnética nos intermetálicos R-M.

A anisotropia pode ser produzida por interações dipolares, anisotropia de troca e efeitos de campo cristalino.

Nos compostos intermetálicos R-M, a anisotropia surge principalmente da contribuição dos elétrons 4f associada aos íons R e da contribuição dos elétrons itinerantes d. Em geral, o primeiro termo é o dominante mas o segundo pode tornar-se importante, como no caso do YCo_5 , onde a anisotropia do metal de transição produz um campo de anisotropia de 180 kOe. *(Alameda et al. 1981)*.

As interações de troca 3d-4f podem ser descritas na aproximação de campo molecular *(Belorizky 1987)* de forma que a temperatura de ordenamento magnético é dada por :

$$T_c = \frac{1}{2}\left[T_{Fe} + \left(T_{Fe}^2 + 4T_{R-Fe}^2\right)^{1/2}\right] \tag{1.8}$$

onde $T_{Fe} = n_{Fe-Fe} N_{Fe}\left[4S^*(S^*+1)\frac{\mu_B^2}{3k_B}\right]$

$$T_{R-Fe} = n_{R-Fe}|\gamma|(N_{Fe}N_R)^{1/2}\left[2\sqrt{S^*(S^*+1)}\frac{g_J\sqrt{J_R(J_R+1)}\mu_B^2}{3k_B}\right] \tag{1.9}$$

$\gamma = \frac{2(g_J-1)}{g_J}$, $2\sqrt{S^*(S^*+1)}$ é o momento efetivo do Fe no estado paramagnético, N_{Fe} e N_R são os números de Fe e R por unidade de volume, e n_{Fe-Fe}, n_{R-Fe} são os coeficientes de campo molecular correspondentes aos dois tipos de interação de troca.

Para compostos com simetria axial, a anisotropia da subrede da terra rara pode ser descrita fenomenologicamente pela expressão clássica *(Cullity 1972)* :

$$E_{an}^R = K_1 \sin^2\theta + (K_2 + K_2' \cos 4\phi)\sin^4\theta + (K_3 + K_3' \cos 4\phi)\sin^6\theta \tag{1.10}$$

onde θ e ϕ são os ângulos polares da magnetização da subrede R relativamente aos eixos cristalográficos.

As relações entre os K_j e os B_n^m podem ser deduzidas das propriedades de transformação dos operadores equivalentes de Stevens. Como exemplo, para a estrutura tetragonal da fase 1:12, estes coeficientes foram deduzidos por Hu et al. *(Rudowicz 1985)* e são mostrados abaixo :

$$K_1 = -\frac{3}{2}B_2^0\langle O_2^0\rangle - 5B_4^0\langle O_4^0\rangle - \frac{21}{2}B_6^0\langle O_6^0\rangle \tag{1.11}$$

$$K_2 = \frac{7}{8}\left[5B_4^0\langle O_4^0\rangle + 27B_6^0\langle O_6^0\rangle\right] \tag{1.12}$$

$$K_2' = \frac{1}{8}\left[B_4^4\langle O_6^4\rangle + 5B_6^4\langle O_6^0\rangle\right] \tag{1.13}$$

$$K_3 = -\frac{231}{16}B_6^0\langle O_6^0\rangle \tag{1.14}$$

$$K_3' = -\frac{11}{16}B_6^4\langle O_6^4\rangle \tag{1.15}$$

onde $\langle O_n^m\rangle$ são as médias térmicas dos operadores de Stevens.

1.7 - Reorientação de spin

A energia de anisotropia é função da temperatura. Nos sistemas R-M por nós estudados, a constante de anisotropia da subrede M (K_1^M) é positiva e portanto a anisotropia de M é axial.

Como vimos nas equações 1.11 a 1.15, os coeficientes de anisotropia da terra rara dependem da média térmica dos operadores de Stevens $\langle O_n^m(T)\rangle$ e, segundo *Callen (1965,1966)*, no modelo de íon único estes coeficientes são funções da temperatura da seguinte forma :

$$\langle O_n^m(T)\rangle = \left(\frac{M(T)}{M(0)}\right)^{n(n+1)} \tag{1.16}$$

onde $\frac{M(T)}{M(0)}$ é a magnetização reduzida da subrede de R.

Portanto, para temperaturas altas, a contribuição dos termos de ordens superiores é pequena, já que $\frac{M(T)}{M(0)} < 1$. Para temperaturas baixas $\frac{M(T)}{M(0)} \cong 1$ e os termos de maior ordem tornam-se importantes.

Quando as anisotropias da terra rara e do metal de transição são competitivas e da mesma ordem de grandeza, pode ocorrer mudança da direção da magnetização espontânea quando se varia a temperatura. Este fenômeno é conhecido como reorientação de spin, já mencionado na seção 1.2. Nos compostos $RFe_{11}Ti$ os termos de campo cristalino de maior ordem (quarta e sexta ordem) são importantes e podem predominar sobre os de segunda ordem a baixas temperaturas.

1.8 - Modelo a um íon

O modelo para explicar o comportamento da anisotropia dos compostos R-M foi inicialmente desenvolvido e usado com sucesso nos intermetálicos $Nd_2Fe_{14}B$ *(Cadogan et al 1988, Coey et al 1989)*. É um modelo de íon único, com a hamiltoniana da terra rara envolvendo a interação de gradiente de campo cristalino (CEF), interação de troca e um termo Zeeman gerado por um possível campo externo aplicado ($\bar{B}_{ext}$).

$$\mathcal{H}_R = \mathcal{H}_{troca} + \mathcal{H}_{CEF} + \mathcal{H}_z \tag{1.17}$$

As interações de troca são consideradas através de um modelo de campo médio, podendo ser descritas por:

$$\mathcal{H}^R_{troca} = g_J \mu_B \bar{H}_{mol} . \bar{J}_R \tag{1.18}$$

onde H_{mol} é o campo molecular que tem a direção da subrede M e esta relacionado com o campo de troca através de :

$$H_{mol} = \frac{2(g_J - 1)}{g_J} B_{troca} \tag{1.19}$$

O campo de troca pode ser descrito por:

$$B_{troca} = n_{R-M}N\langle m\rangle \tag{1.20}$$

onde n_{R-M} é a constante de troca, N é o número de átomos M por unidade de volume e $\langle m\rangle$ é o momento médio da subrede M.

A dependência do campo molecular com a temperatura pode ser obtida através da magnetização reduzida da subrede M, ou seja :

$$H_{mol}(T) = H_{mol}(0)\frac{M(T)}{M(0)} \tag{1.21}$$

onde M(T) pode ser obtida através de medidas em compostos isoestruturais R-M onde R não é magnético.

A interação de troca R-R é muito mais fraca e pode ser desprezada.

A expressão (1.17) se transforma em :

$$\mathcal{H}_R = g_J\mu_B\vec{J}.(\vec{H}_{mol} + \vec{H}_{ext}) + \sum B_n^m O_n^m \tag{1.22}$$

O hamiltoniano pode ser diagonalizado no subespaço $|JM\rangle$ e os autovalores E_n podem ser obtidos.

A energia livre por ion de terra rara pode ser calculada de acordo com :

$$F_R = -kT\ln Z \tag{1.23}$$

onde Z é a função de partição $\left(Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_BT}}\right)$

A direção da magnetização espontânea da subrede M pode ser determinada minimizando a energia total.

$$E_T = E_M + F_R(\theta,\varphi) \tag{1.24}$$

onde $E_M = K_1^M \sin^2\theta$ é a energia de anisotropia da subrede M e θ e φ são os ângulos em coordenadas esféricas da magnetização desta subrede. A coordenada z corresponde ao eixo $\vec{c}$ do cristal. O comportamento de $K_1^M(T)$ pode ser obtido experimentalmente em intermetálicos isoestruturais R-M, com R não magnético (por exemplo, Y, La ou Lu).

Obtido θ_M, podemos obter o valor da magnetização da subrede da terra rara através de :

$$\langle \mu_R \rangle = -g_J \mu_B \langle \vec{J} \rangle \tag{1.25}$$

Nos sistemas mistos com duas terras raras $(R_x R_{1-x})M$, temos a seguinte expressão da energia livre para estas ligas :

$$F_{RR'} = xF_R + (1-x)F_{R'} \tag{1.26}$$

onde $F_R = -k_B T \ln Z$ e $F_{R'} = -k_B T \ln Z'$

A energia total será :

$$E_T(\theta,\varphi) = F_{RR'}(\theta,\varphi) + K_1^M(T)\sin^2\theta \tag{1.27}$$

Para cada temperatura, procura-se o mínimo de E_T em função da direção da magnetização (definidos por θ e φ). A temperatura teórica da transição é aquela em que este mínimo começa a se afastar do eixo $\vec{c}$. A determinação das estruturas magnéticas em função da temperatura e da concentração x permite a construção do diagrama de fase magnético.

O interesse do estudo destes sistemas mistos está no aumento dos resultados experimentais (temperatura de reorientação em função da concentração x), sem a introdução de nenhum parâmetro novo.

1.9 - Parâmetros necessários no modelo

Os parâmetros experimentais necessários para a aplicação do modelo teórico para a série isoestrutural $RFe_{11}Ti$, foram determinados por *Hu et al.* (1989a), através de estudos em policristais. Os coeficientes de troca $n_{R\text{-}Fe}$, por exemplo, foram obtidos através das relações 1.8 e 1.9, onde T_c foi medida, e $2\sqrt{S^*(S^*+1)} \approx 3.7$, a partir de comparações da suscetibilidade paramagnética de compostos relacionados (RFe_2, RFe_3, R_2Fe_{17}, $R_2Fe_{14}B$).

O comportamento da magnetização de saturação da subrede de Fe, com a temperatura, foi obtido através de medidas com ítrio (não magnético), em $YFe_{11}Ti$, para várias temperaturas. $K_1^{Fe}(T)$ foi deduzido como $\frac{1}{2}B_a^{Fe}M_{Fe}$, onde B_a^{Fe}, campo de anisotropia, foi determinado do gráfico de B/M contra M^2.

Fizemos um ajuste por polinômios de terceiro grau desses resultados e, assim, o comportamento de $M_{Fe}(T)$ e $K_1^{Fe}(T)$ foi determinado. Estes polinômios são:

$$\frac{M_{Fe}(T)}{M_{Fe}(0)} = 1 - (2.27\times10^{-4})T - (4.20\times10^{-7})T^2 - (3.09\times10^{-9})T^3 \qquad (1.28)$$

$$\frac{K_1^{Fe}(T)}{K_1^{Fe}(0)} = 1 - (6.77\times10^{-5})T - (1.10\times10^{-5})T^2 + (1.59\times10^{-8})T^3 \qquad (1.29)$$

Através de medidas de magnetização em monocristais de $DyFe_{11}Ti$ *(Hu et al 1990a)*, os autores determinaram um conjunto de coeficientes de campo cristalino (A_{20}= -32.3 Ka_0^{-2}, A_{40}= -12.4 Ka_0^{-4}, A_{44}= 118 Ka_0^{-4}, A_{60}= 2.56 Ka_0^{-6}, A_{64}= 0.64 Ka_0^{-6}), que davam conta do comportamento das curvas de magnetização experimentais. Estas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram realizadas com a direção do campo nas direções cristalográficas [100], [001], [110], para 17 temperaturas entre 4.2 e 300 K.

Das componentes da magnetização nas direções [001] e [100], o ângulo θ(T) entre a magnetização total e o eixo c cristalográfico foi obtido e encontra-se reproduzido na figura 1.7.

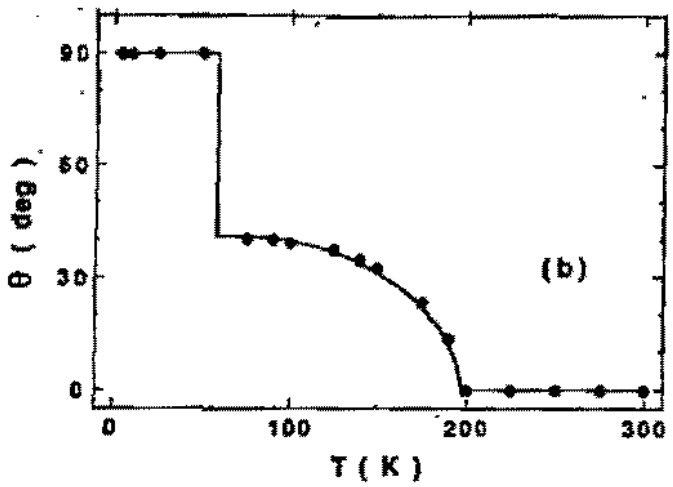


Figura 1.7 - *Variação com a temperatura do ângulo θ entre a magnetização e o eixo c cristalográfico (círculos negros são os pontos experimentais e a linha cheia é o resultado de cálculos teóricos)*

Calculando os parâmetros de campo cristalino a partir dos A_{nm} para as outras terras raras e fazendo as mudanças necessárias do campo molecular, *Hu et al. (1990)* construiram o diagrama teórico das estruturas magnéticas, em função da temperatura, para toda a série $RFe_{11}Ti$, que se encontra reproduzida na figura 1.8.

Comparando os resultados dos diagramas teórico e experimental (figura 1.3), vemos que o modelo, usando os coeficientes de campo cristalino de *Hu et al.* é correto em linhas gerais, falhando apenas na previsão do comportamento de$TbFe_{11}Ti$.

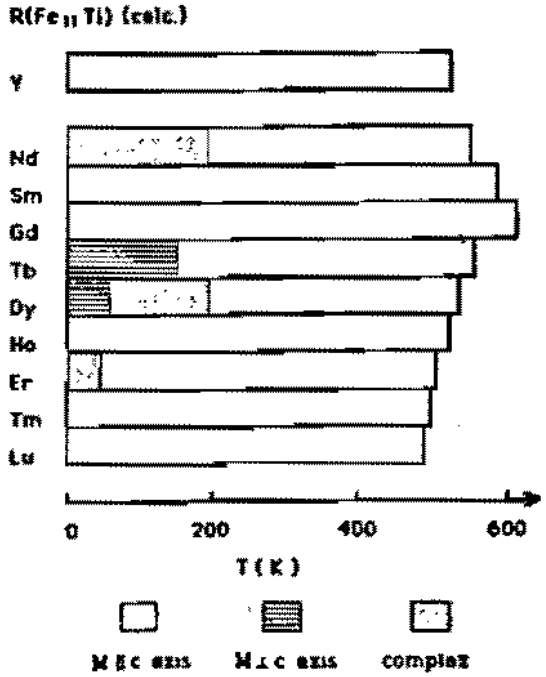


Figura 1.8 - *Variação com a temperatura das estruturas magnéticas da série $RFe_{11}Ti$ (cálculos teóricos).*

1.10 - Objetivos deste trabalho

Os objetivos deste trabalho podem ser esquematizados como segue:

- Determinar os diagramas de fase magnéticos em $(R_xR'_{1-x})Fe_{11}Ti$, R= (Dy, Tb), R'=(Gd, Er) para várias concentrações x e usando diferentes técnicas: magnetização angular, suscetibilidade AC e espectroscopia Mössbauer.
- No caso das estruturas cônicas, determinar o ângulo da magnetização espontânea em relação ao eixo c cristalográfico, usando medidas de magnetização angular e espectroscopia Mössbauer.
- Testar se os coeficientes de campo cristalino determinados por *Hu et al (1990)*, em estudos no monocristal de $DyFe_{11}Ti$, reproduzem os diagramas magnéticos obtidos e o comportamento de $\theta(T)$ para estes compostos.
- Tentar esclarecer as discrepâncias existentes na literatura em relação ao $TbFe_{11}Ti$.

- Estudo da reorientação de spin em $DyFe_{10}Si_2$, usando suscetibilidade AC e espectroscopia Mössbauer.

Capítulo 2 - Técnicas experimentais

Alguns dos equipamentos que serão especificados abaixo pertencem ao Instituto de Ciências de Materiais de Aragon (ICMA), da Universidade de Zaragoza e outros ao Laboratório de Materiais magnéticos (LMM), do Instituto de Fisica da Universidade de São Paulo.

2.1 - Magnetômetro de extração: medidas de magnetização angular ("polar plot")(ICMA).

Esta técnica de medida está baseada no método de indução. Para isso, mede-se a voltagem induzida em uma bobina produzida pela variação do fluxo magnético quando se extrai uma amostra magnética do centro da bobina. A variação do fluxo magnético, quando se extrai a amostra, é dada por :

$$\phi(t) - \phi(0) = -k(t)m \qquad (2.1)$$

onde k é uma função da geometria do sistema e do tempo e m é o momento magnético da amostra. Esta variação de fluxo induz uma fem. dada por :

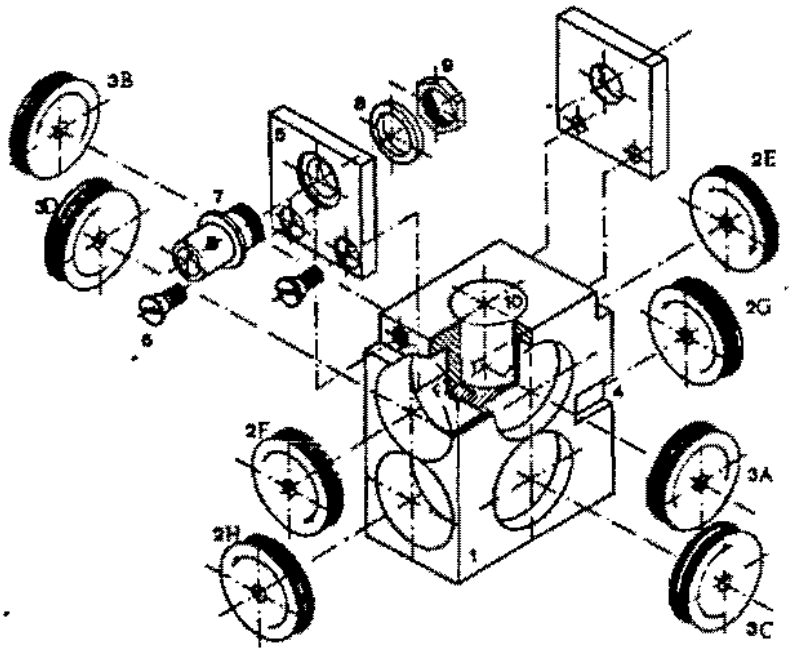
$$V(t) = -\frac{d\phi}{dt} \qquad (2.2)$$

Este sinal é integrado, resultando:

$$\int V(t)dt = -\frac{A}{RC_0}\, m \int_0^T k\ :)dt = K'm \qquad (2.3)$$

onde A é uma constante de amplificação, T é o intervalo de tempo da extração, RC_0 é a constante de tempo do integrador e K' é uma constante. Portanto, a voltagem integrada é proporcional à magnetização da amostra. A constante de proporcionalidade K', pode ser determinada com uma amostra padrão de momento conhecido.

A principal característica deste magnetômetro de extração, que o diferencia dos demais, é a distribuição geométrica das bobinas sonda. (figura 2.1). Trata-se de dois conjuntos de quatro bobinas, colocadas segundo direções ortogonais, entre as peças polares do eletroímã. As bobinas encontram-se dispostas em série-oposição, pois, desta forma, a força eletromotriz induzida por um conjunto de quatro bobinas é a soma das fem. induzida em cada uma individualmente.



1- Peça de suporte

2- Bobinas canal perpendicular (F-E,H-G)

3- Bobinas canal paralelo (A-B,C-D)

4- Fixação da sonda Hall

5- Suporte para as conexões

6- Parafuso de latão

7- Conexões BNC

8- Arruelas

9- Porcas

10- Cavidade para a passagem do criostato

Figura 2.1 - *Esquema da montagem e disposição das bobinas sonda (Joven 1991).*

Assim, pode-se efetuar a medida da componente paralela ($M_{//}$) e perpendicular ($M_{\perp}$) da magnetização da amostra ($\vec{M}$), em relação ao campo magnético aplicado ($\vec{H}$). $M_{\perp}$ é uma medida indireta do torque produzido pelo campo magnético (L_H), já que são proporcionais :

$$\left|\vec{L}_H\right| = \left|\vec{M}_s \times \vec{B}\right| = \left|\mu_0 M_s H \ \sin\alpha\right| = \left|\mu_0 M_{\perp} H\right| \qquad (2.4)$$

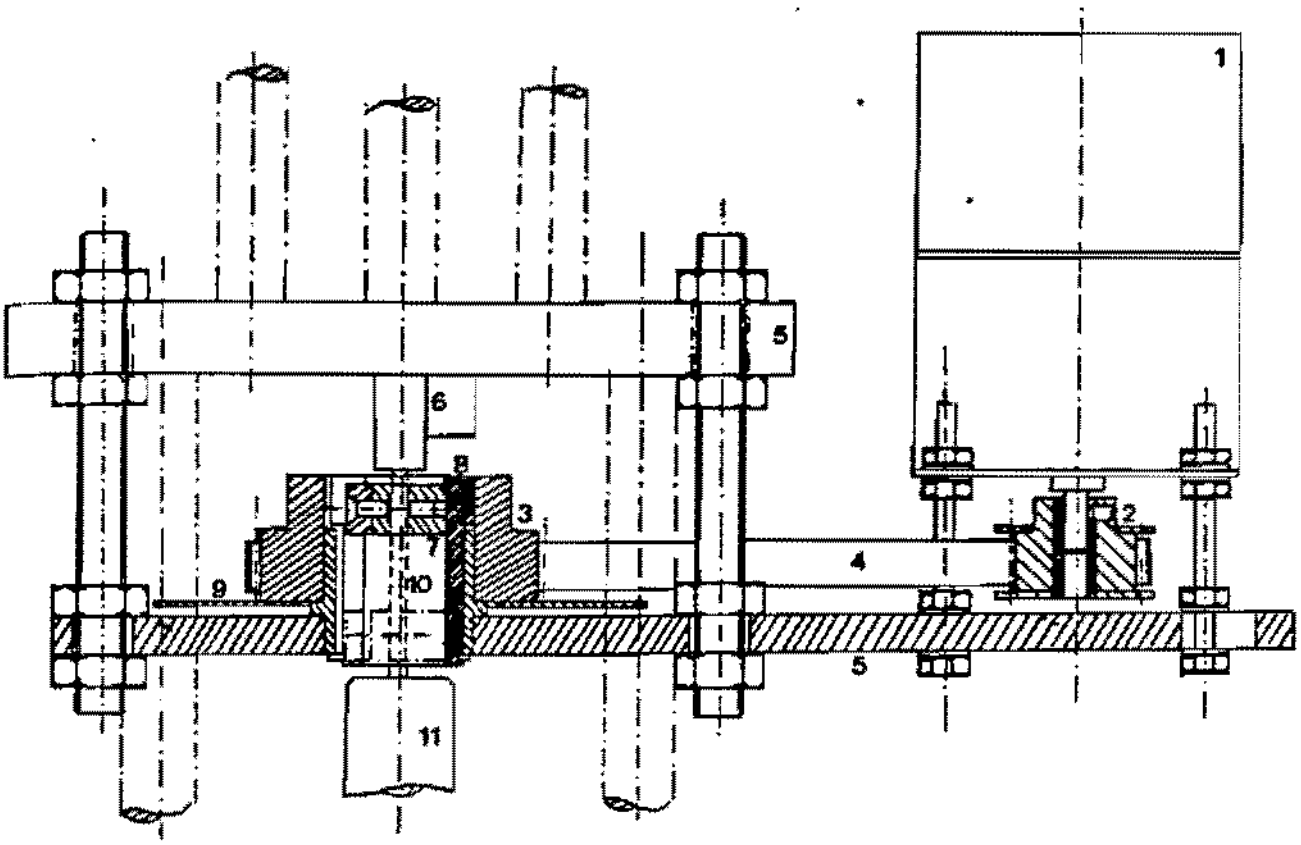
Se variarmos a direção do campo magnético aplicado, podemos obter completamente as curvas de torque do material magnético em estudo, semelhantes as curvas de torque obtidas em um magnetômetro de torção.

O magnetômetro compõe-se de um sistema mecânico, composto pelos dispositivos de giro e extração, um sistema captador eletrônico, formada pelas bobinas sonda, um amplificador (analógico-digital) de sinal, um eletroímã e o equipamento criogênico.

O dispositivo de rotação da amostra é esquematizado na figura 2.2. Seu elemento principal é um motor de passo, que está conectado a uma placa de controle, ligada por sua vez a um microcomputador. O ângulo de passo é de 11.25°. A redução do ângulo de giro do motor é obtida através de um sistema de transmissão por correia dentada, podendo reduzi-lo para 5° ou 2.5°.

O sinal captado pelas bobinas é amplificado e filtrado, levado a um conversor analógico-digital, sendo os dados lidos pelo microcomputador a uma velocidade de 500 Hz e integrados numericamente por um programa em Basic. Com esta frequência é possível a obtenção de 500 leituras de V_i em um segundo, tempo adequado para o movimento do pistão.

No microcomputador está instalado um sistema de aquisição de dados , com 8 entradas A/D (12 bits e velocidade de 13.7 kHz) e duas saídas D/A (12 bits e velocidade de 14.8 kHz) e 16 funções digitais I/O. Uma das entradas A/D é conectada ao amplificador de sinal e a outra no gaussímetro.



1- Motor de passo

2 e 3- Roldanas de transmissão de giro

4- Correia de transmissão

5- Suporte de alumínio

6- Régua para centragem da amostra

7- Mordaça de giro

8- Suporte de bronze

9- Disco graduado

10- Haste do porta amostra

11- Parte superior do criostato

Figura 2.2 - *Esquema do dispositivo de rotação (Joven 1991).*

A saída D/A é ligada na fonte de alimentação do eletroímã. O eletroímã (Newport Instruments), de campo máximo de 20.4 kOe, é alimentado por uma fonte, que dispõe de um controle externo mediante um sinal analógico de tensão de 0 a 5 V.

As funções de I/O controlam o acionamento da eletroválvula do pistão, o motor a passos e a chave de comutação dos canais de medida paralelo e perpendicular. Fazem também a leitura da temperatura, através da interface RS232.

O sistema de extração é do tipo pneumático, por ar comprimido. Sua função é o de deslocar a amostra na direção vertical, entre o centro dos quatro pares de bobinas. Um pistão, que se desloca 25 mm, é movido pelo acionamento de uma

eletroválvula. O extremo inferior do pistão é conectado à haste da amostra e, ademais, dispõe de um dispositivo de centragem, para garantir um sinal induzido máximo.

O dispositivo está dotado de um criostato de fluxo contínuo (CF-200, da Oxford Instruments). Através de uma bomba de diafragma, faz-se circular o gás frio que provém do dewar de hélio liquido. O hélio liquido circula através de uma serpentina que envolve a câmara da amostra e para que se estabeleça o contato térmico é necessário a introdução de hélio gás no interior da câmara da amostra.

O controle da temperatura realiza-se através de um controlador de temperatura (ITC-4, da Oxford Ins.), que pode fornecer potência a uma resistência aquecedora que se encontra na base do tubo da amostra. O sensor de temperatura é um termopar de 0.03 % Fe em Au/Cromel, mantendo-se a junção de referência na temperatura do nitrogênio liquido (77.7 K). A temperatura é comparada com a temperatura desejada. O sinal de erro gerado é tratado por um sistema de realimentação, gerando uma saída de voltagem, que atua sobre a resistência aquecedora. A temperatura se estabiliza com uma precisão de ±0.1 K

Portanto, com este dispositivo que está totalmente automatizado, podemos medir as componentes da magnetização, em função da seguintes variáveis físicas :

- Magnetização em função da orientação da amostra ("polar plot").
- Magnetização em função da temperatura (campo constante).
- Magnetização em função do campo magnético aplicado (isotermas).

Este magnetômetro tem uma sensibilidade de aproximadamente 10^{-3} emu.

Vamos agora fazer algumas considerações a respeito da determinação da reorientação de spin usando medidas de magnetização em função da temperatura e "polar plot".

Diferentes técnicas são usadas na determinação das T_{RS} em medidas de magnetização em policristais. *Boltich et al. (1989)*, por exemplo, usa pedaços de amostra que são pré-magnetizados em campo de 18 kOe e, em seguida, realiza-se medidas de magnetização em função da temperatura em campo de 1 kOe. Segundo um modelo

teórico desenvolvido pelos autores *(Boltich et al. 1987)*, utilizando um modelo simples bidimensional de um grão policristalino e postulando dependência com a temperatura das constantes de anisotropia K_1 e K_2, eles concluíram que as T_{RS} coincidem em geral com os pontos de inflexão da curva M vs. T. Nos casos onde, em vez de ponto de inflexão, as curvas apresentarem joelhos ou forma de cúspide, então estes pontos são as T_{RS}. Segundo este modelo, estas formas caracterizam as transições axial-planar.

Outros autores, tais como *Kou et al. (1993)*, *Hu et al. (1989a)*, preferem orientar magneticamente a amostra pulverizada e fixá-las em resina epoxy. Como as amostras, em geral, têm anisotropia baixa, o alinhamento obtido é bastante deficiente e torna-se difícil a interpretação das curvas experimentais. Nos dois casos, policristais em pedaço e pó orientado, as transições podem apresentar picos tão largos que torna-se impossível a definição de uma T_{RS}.

Uma outra técnica, menos usada na literatura mas que fornece informações mais ricas sobre a transição é medida de "polar plot", descrita acima. Realiza-se medidas simultâneas das componentes da magnetização paralela e perpendicular ao campo magnético aplicado em função do ângulo entre o campo e o eixo de alinhamento magnético da amostra. Fazendo estas medidas para várias temperaturas, pode-se determinar a variação com a temperatura do ângulo θ entre a direção dos spins e o eixo c, e a partir daí a temperatura de reorientação de spin T_{RS}.

2.2 - Magnetômetro de amostra vibrante (LMM)

Este equipamento foi utilizado em nosso trabalho sobretudo para a determinação da temperatura de Curie das amostras, utilizando a técnica do "kink-point".

A base desta técnica está na medição da força eletromotriz induzida em um conjunto de bobinas, provocada por um movimento oscilatório da amostra magnética. A amostra é presa no porta amostra e parafusada na extremidade de uma haste, que fica situada entre as peças polares de um eletroímã. A outra extremidade da haste, está presa na cabeça do magnetômetro, que gera uma vibração de 83 Hz, na

direção longitudinal da haste. O campo máximo gerado pelo etetroimã é de 18 kOe. O esquema da montagem é mostrado na figura 2.3.

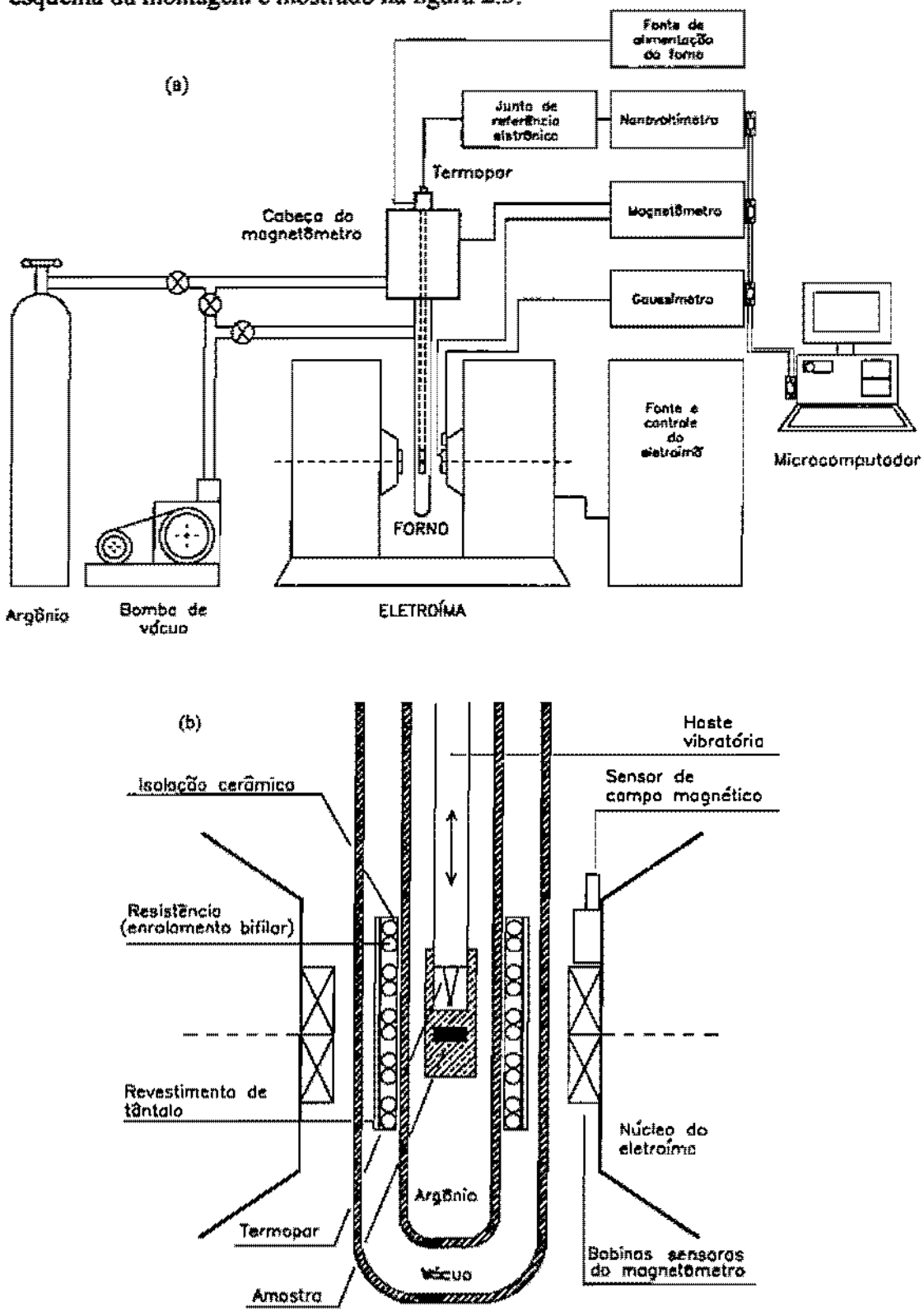


Figura 2.3 - *Esquema do magnetômetro de amostra vibrante (a) e detalhes do sistema para a variação da temperatura (b) (Neto 1993).*

O sinal induzido será dado por :

$$\varepsilon(H,T) = -K\omega d \ \sin\omega t \ m(H,T) \qquad (2.5)$$

onde K é constante, ω é a frequência e d a amplitude da vibração.

Integrando em um período de vibração, a frequência induzida é proporcional ao momento da amostra. A calibração pode ser feita com uma amostra de níquel, de momento conhecido. O sinal captado pelas bobinas é levado até o magnetômetro (PAR-EGG 4500), onde é filtrado e amplificada somente a componente de mesma frequência do sinal de vibração, desprezando as demais contribuições. A escala mais sensível é de 10^{-3} emu. A haste é colocada dentro de um forno que possui umas resistências aquecedoras, alimentadas por uma fonte de tensão variável. É feito vácuo na câmara externa e na câmara da amostra, com uma bomba mecânica. Na câmara da amostra injeta-se argônio. As medidas de magnetização contra temperatura são feitas na descida, desligando-se a fonte e deixando o sistema resfriar suavemente, isolado por vácuo na câmara externa.

A temperatura pode ser medida através de um termopar de Cromel-Alumel, conectado a um multímetro digital. Um gaussímetro com sonda Hall faz a medição do campo magnético. Um esquema deste sistema de medida pode ser visto na figura 2.3 (a) e o esquema do forno na figura 2.3 (b).

O magnetômetro, o gaussímetro e o multímetro possuem uma saída no padrão IEE-488, permitindo o interfaceamento com o microcomputador, via cabos GPIB. Um programa de aquisição de dados, feito na macrolinguagem do Symphony, permite o armazenamento dos dados de M contra T ou M contra H. A temperatura de Curie corresponde a um ponto de inflexão de M(T) medida num campo H fixo. Para maior precisão, calcula-se numericamente a derivada $\frac{dM}{dT}$, obtendo um mínimo agudo a $T=T_c$.

2.3 - Suscetibilidade AC

2.3.1 - Suscetômetro I (ICMA).

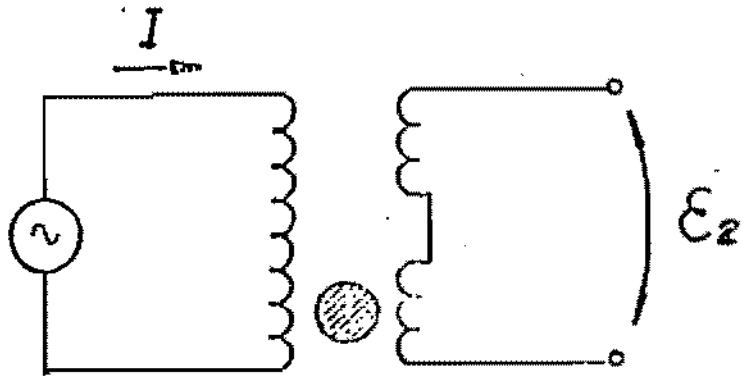


Figura 2.4 - *Esquema para medida de suscetibilidade magnética.*

A figura 2.4 mostra um par de solenóides contendo uma amostra magnética em seu interior. A força eletromotriz gerada no secundário pode ser descrita por:

$$\varepsilon_2(t) = M_0 \frac{dI}{dt} + K \frac{dm}{dt} \qquad (2.6)$$

Onde M_0 é a indutância mútua, que é pequena na ausência da amostra, devido ao secundário possuir duas metades em oposição, K é uma constante que depende da geometria do sistema e m é o momento magnético da amostra. I_0 é uma corrente de forma senoidal , $I(t) = I_0 e^{i\omega t}$, que cria no primário um campo de excitação da forma $h(t) = h_0 e^{i\omega t}$ e o momento magnético pode sofrer uma defasagem $m(t) = m_0 e^{i(\omega t + \phi)}$.

A suscetibilidade AC resultante é:

$$\chi_{AC} = \frac{m}{h} = \frac{m_0}{h_0} e^{i\phi} = \chi' - i\chi'' \qquad (2.7)$$

A relação acima define as componentes real e imaginária da suscetibilidade. A parte imaginária está relacionada com a dissipação de energia na amostra.

Substituindo I(t) e m(t) em (2.6).

$$\varepsilon_2(t) = i\omega I_0 e^{i\omega t}(M_0 + \frac{Kh_0}{I_0}\chi_{AC}) = i\omega I_0 e^{i\omega t}(M_0 + K'\chi_{AC}) \qquad (2.8)$$

Portanto, para medirmos χ_{AC} é necessário fazermos uma medida da indutância mútua do conjunto de bobinas , com amostra (M_0+K'χ_{AC}) e sem amostra (M_0).

A medida da indutância mútua realiza-se pelo método da ponte de Hartshorn. Um gerador de baixa frequência (15 Hz) faz circular pelo primário, uma corrente alternada constante. A diferença entre esta voltagem e aquela induzida no secundário, que se quer medir, é levada a um detetor síncrono que faz o papel de detetor de zero (técnica lock-in). Ajustando as componentes em fase e em quadratura da voltagem de oposição, pode-se anular a voltagem diferença, conseguindo o equilíbrio da ponte. Para isto, o gerador da voltagem de oposição deve ser capaz de gerar um sinal puramente indutivo e outro puramente resistivo.

Este conjunto pode ser visto esquematicamente na figura 2.5. Foi construido pela firma Barras Provence (França).

O sistema criogênico é parecido com o do magnetômetro angular, só que, neste sistema, o hélio gasoso frio circula diretamente pela câmara da amostra, resfriando-a diretamente.

O controle de temperatura realiza-se através de um controlador de temperatura (ITC-4 da Oxford Ins.) que pode fornecer potência a uma resistência aquecedora que se encontra na base do tubo da amostra.

A aparelhagem não está automatizada e as medidas são feitas ponto a ponto. Ajusta-se a temperatura desejada no controlador e espera-se o equilíbrio térmico. Para cada temperatura ajusta-se a ponte obtendo χ' e χ'' e assim sucessivamente.

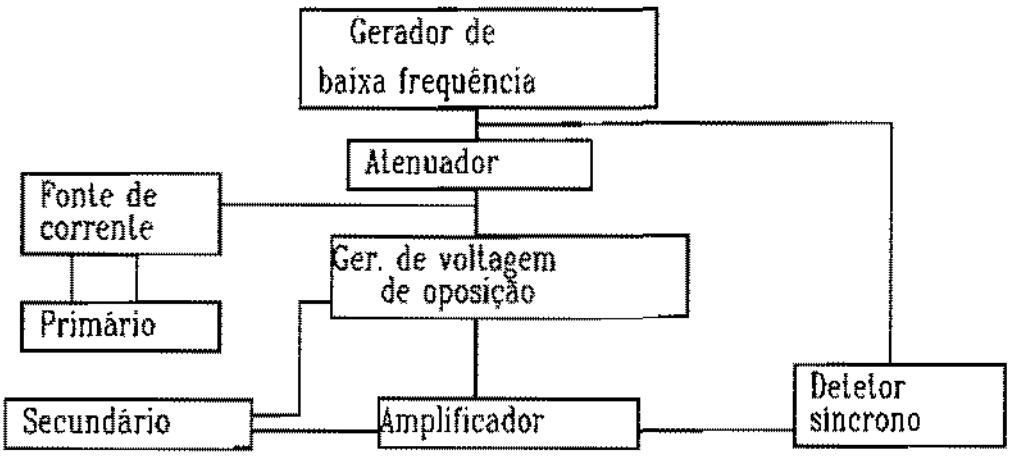


Figura 2.5 - *Diagrama de blocos da ponte de mútua indutância.*

2.3.2 - Suscetômetro 2.

Um outro suscetômetro foi construido no nosso laboratório para operar desde a temperatura do nitrogênio líquido até a temperatura ambiente. Um esquema do suscetômetro pode ser visto na figura 2.6.

A variação da temperatura é feita fazendo passar nitrogênio gás pelo interior de uma serpentina de cobre, imersa em um recipiente de nitrogênio líquido. Em seguida, o fluxo atravessa o tubo interno, resfriando a amostra. Este tubo é isolado através de uma câmara externa, que é evacuada por uma bomba de vácuo. O fluxo é desligado e o sistema aquece até a temperatura ambiente.

O sistema é formado por uma bobina primária envolta por uma bobina secundária. A bobina secundária é enrolada com duas metades em oposição, de modo a zerar o efeito de mútua indutância (M_0 pequeno). O lock-in (SR530) gera um sinal de referência da forma senoidal de frequência ω, que pode variar desde 1 Hz a 5 kHz. A saída $V_A - V_B$ será um sinal da forma $V = V_A - V_B = V_0 \cos(\omega t + \phi)$. Neste caso, não

dispomos de uma ponte de mútua indutância que pode separar a componente em fase e em quadratura da suscetibilidade. No nosso caso, o que podemos fazer é nos fixarmos em um dos canais do lock-in e maximizar este sinal ajustando a sua fase. É claro que este sinal não representa nem a parte real nem a parte imaginária da suscetibilidade. No entanto, tem componentes destas duas quantidades e, portanto, deve apresentar picos na temperatura de reorientação de spin.

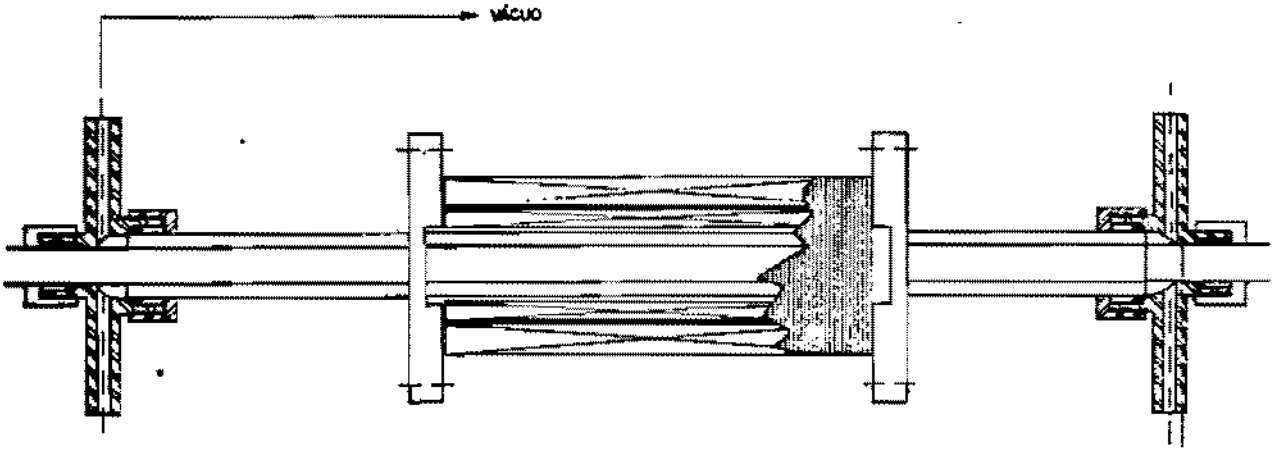


Figura 2.6 - *Esquema da montagem do suscetômetro 2.*

Para a medição da temperatura utilizamos um termopar de cromel-alumel que é conectado a um multímetro (Fluke 8242a), cuja junção de referência é mantida a 77 K. O lock-in e o multímetro possuem uma saída no padrão IEEE-488, permitindo que os dados sejam lidos pelo computador. Um programa de aquisição de dados desenvolvido na macro linguagem do Symphony, permite que os dados sejam armazenados e graficados na tela do computador.

A suscetibilidade AC permite a determinação da reorientação de spin, no entanto, a grande dispersão dos resultados experimentais publicados por diferentes autores revela, não só as dificuldades experimentais, como também diferentes interpretações desses resultados. Em particular, há controvérsias sobre a verdadeira

localização de T_{RS} a partir de um pico de suscetibilidade: o máximo da curva ou o ponto de inflexão (mínimo de $\frac{d\chi}{dT}$) ?

Num estudo em monocristais de $Ho_2Fe_{14}B$ *(Rillo et al. 1988)*, os autores usaram um modelo teórico para explicar as curvas experimentais da suscetibilidade AC e concluem que a T_{RS} é aquela do ponto de máximo da parte real da suscetibilidade, obtida experimentalmente através da intersecção das tangentes de ambos os lados do máximo. Por este modelo explicar bastante bem os resultados teóricos, concluímos que a melhor identificação do ponto onde ocorre a reorientação de spin é a do máximo e não do ponto de inflexão.

2.4 - Espectroscopia Mössbauer (LMM).

O espectrômetro Mössbauer de transmissão utilizado é um equipamento comercial que consta da fonte de ^{57}Co que é movimentada por um transdutor (WISSEL, MA260), que faz a varredura em velocidades. Este, por sua vez, é controlado pelo controle do transdutor (WISSEL, MR360) que é conectado a um gerador de funções (WISSEL, DFG-1200). A radiação gama que passa pela amostra é detectada pelo contador proporcional que é pré-amplificado (pré- amplificador Canberra 806), amplificado (amplificador Camberra 816) e em seguida passa pelo analisador monocanal (Hamner), que seleciona as energias próximas a 14 kev. Uma placa de multicanal (ACE-MCS, Ortec) é conectada ao microcomputador (PCXT-SID), sincronizada com o gerador de funções e recebe os dados do monocanal, podendo fazer os registros das contagens por canal.

Para auxiliar no ajuste da janela de energia do monocanal, dispomos de uma placa (ACE-MCA, Ortec), que fornece o espectro de energia da radiação gama do pré amplificador e também do selecionador de energia (analisador monocanal).

Para converter os dados de canais em unidades de velocidade, é necessário a calibração com uma substância de parâmetros conhecidos (Fe metálico).

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

O sistema criogênico compõe-se de um criostato de nitrogênio líquido, podendo operar entre a temperatura do nitrogênio líquido e a temperatura ambiente (figura 2.7). Uma resistência aquecedora de manganina está instalada sobre uma peça de cobre, abaixo do qual é fixada a amostra. Dentro desta peça é instalado um diodo, que funciona como um sensor de temperatura do controlador.

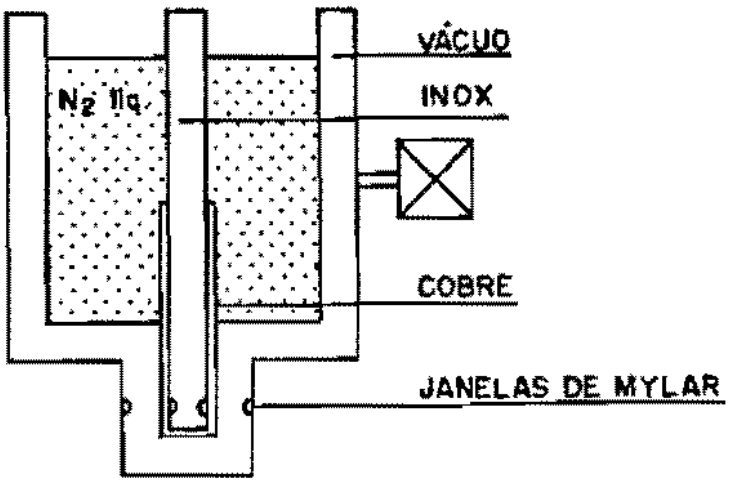


Figura 2.7 - *Esquema do criostato (Partiti 1987).*

No estudo de reorientações de spin, é conveniente utilizar amostra em pó orientada magneticamente e fixada com resina epoxy. A disposição geométrica para medidas com a amostra orientada é com a direção de alinhamento dos grãos dispostos paralelos à direção do feixe de raio gama incidente. As intensidades das linhas de absorção de um espectro de ^{57}Fe magnético apresentam-se na razão 1: A_2 : 1/3 : 1/3 : A_2: 1, onde:

$$A2 = \left\langle \frac{I_2}{I_1} \right\rangle = \frac{4\left(1-\left\langle \cos^2\theta \right\rangle\right)}{3\left(1+\left\langle \cos^2\theta \right\rangle\right)} \qquad (2.9)$$

e θ é o ângulo entre o campo hiperfino e a direção de propagação do raio gama.

Para um pó perfeitamente orientado (caso ideal), a medida experimental de A_2 dá diretamente o ângulo da magnetização com o eixo de orientação. Quando a

orientação dos grãos não é perfeita temos que introduzir um parâmetro que reflete o grau de alinhamento. A função de distribuição dos grãos em relação ao eixo c pode ser considerada como:

$$P(\alpha)=(n+1)\cos^n\alpha \qquad (2.10)$$

onde n é o grau de alinhamento e α é o ângulo entre o eixo $\vec{c}$ do grão considerado e a direção de propagação do raio gama.

Após a integração desta função de distribuição para obtermos a média $\left(\cos^2\theta\right)$ a expressão (2.9) se transforma em :

$$A_2=\frac{2\left(2n\sin^2\theta+4\right)}{3\left[n(1+\cos^2\theta)+4\right]} \qquad (2.11)$$

No caso axial em que $\theta=0$

$$A_2=\frac{4}{3n+6} \qquad (2.12)$$

Para orientação perfeita dos cristalitos do pó, temos $n\rightarrow\infty$, $\langle I_2\rangle\rightarrow 0$

Para uma amostra totalmente desorientada, temos $n\rightarrow 0$, $A_2\rightarrow 2/3$

No caso planar, em que $\theta=90^o$

$$A_2=\frac{4(n+2)}{3(n+4)} \qquad (2.13)$$

Para orientação perfeita temos $A_2\rightarrow 4/3$, e para orientação aleatória $A_2\rightarrow$ 2/3.

Portanto, para esta geometria, esperamos que a intensidade da linha I_2 (Δ m=0) apareça fraca (totalmente ausente para um perfeito alinhamento dos grãos). Ajustando os espectros Mössbauer para as diferentes temperaturas e obtendo o parâmetro de ajuste A_2, podemos tentar determinar o comportamento de $\theta(T)$.

Mesmo para as amostras não orientadas, pode-se obter informações sobre a reorientação de spins por espectroscopia Mössbauer, através das interações hiperfinas. Na temperatura de reorientação de spin pode ocorrer descontinuidade do campo hiperfino ou do desdobramento quadrupolar, em função da mudança na direção da magnetização com a temperatura. Uma análise deste tipo será feita para $DyFe_{10}Si_2$ (Capitulo 4).

2.5 - Construção de um forno para tratamento de amostras.

Um forno foi construído no nosso laboratório, para que pudéssemos fazer tratamento térmico de nossas amostras.

O esquema do forno é mostrado na figura 2.8. O sistema de isolamento térmico compreende uma caixa de formato hexagonal, feito com material isolante térmico (placa durabord), fixada com presilhas, com orifícios para a passagem de seis elementos resistivos e do tubo de alumina (figura 2.8). Esta parte envolve apenas a zona quente das resistências, no centro do forno. A parte externa do forno é feita de latão (lata de óleo de 25 litros), que foi desencapada e pintada com uma tinta protetora. Na tampa, foi fixado uma peça de amianto, para a sustentação das resistências e do tubo de alumina. O interior da lata é preenchido com material isolante de lã de vidro e que envolve a caixa. As resistências são de material cerâmico (carborundum) de diâmetros menores na zona quente, de 3 Ohm, conectadas em série, resultando 18 Ohm. A unidade controladora é do tipo proporcional (Pyrotec, Indic-50) e regula a unidade de potência, que é tiristorizada e foi construída no laboratório.

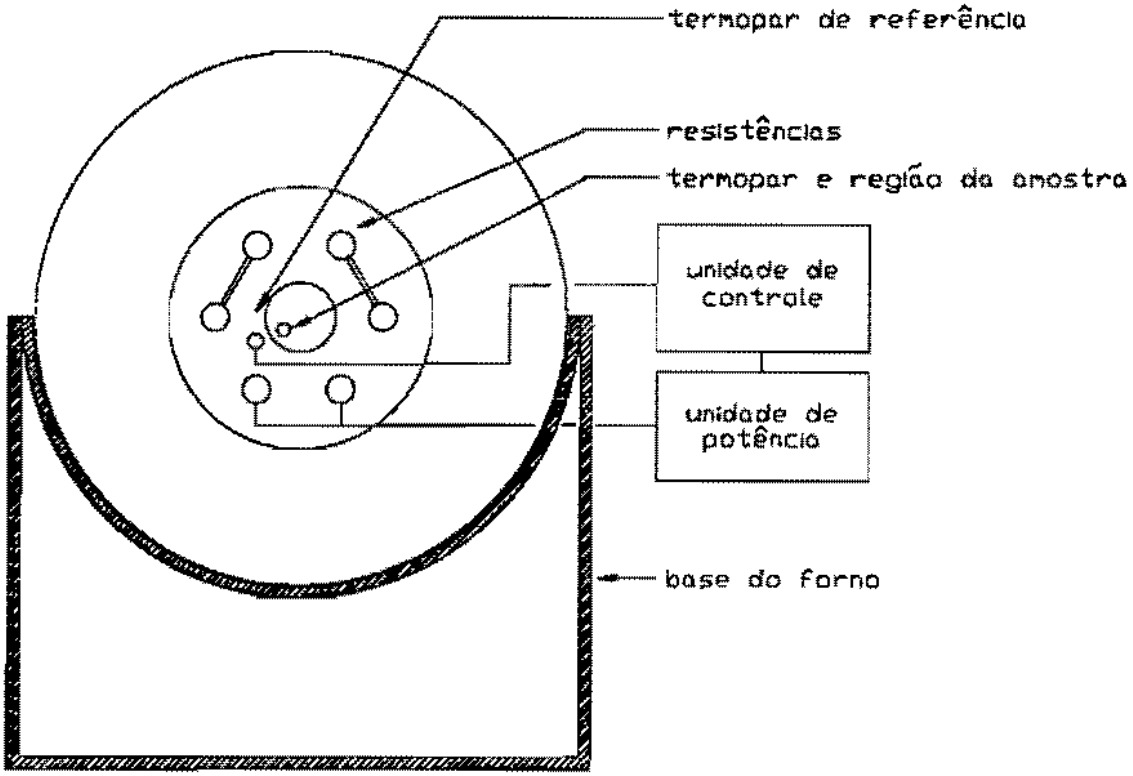


Figura 2.8 - *Esquema da montagem do forno.*

O forno foi testado, chegando a temperaturas máximas de cerca de 1100°C e apresentando boa estabilidade na temperatura.

Capítulo 3 - Preparação e caracterização das amostras.

3.1 - Preparação das amostras.

As amostras da série $(R_x\ R'_{1-x})Fe_{11}Ti$ foram preparadas fundindo os elementos constituintes em quantidade quase estequiométrica, usando um forno a arco voltaico, em atmosfera inerte (argônio). Foi usado a seguinte relação em porcentagem de átomos: R (8.5%), Ti (7.7%), e Fe (83.8%). Isto representa a fórmula nominal $(R)_{1.105}Fe_{10.894}\ Ti_{1.001}$. Esta relação foi usada por sugestão do Dr. A.C. Neiva, tendo em vista seus estudos sobre o sistema Sm-Fe-Ti, que permitiu a construção da secção do diagrama de fase Sm-Fe-Ti a 1000°C e que foi reproduzido na figura 1.4.

As amostras preparadas foram:

a) $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2

b) $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=1, 0.85, 0.70, 0.55, 0.40, 0.25, 0.

c) $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=1, 0.8, 0.7, 0.6, 0.4.

d) $DyFe_{10}Si_2$

A amostra de $DyFe_{10}Si_2$ foi preparada em quantidade estequiométrica, com excesso de 5% em massa de Dy para compensar a evaporação, já que a pressão de vapor do Dy é maior do que do Ti e Fe.

As massas dos botões resultantes da fusão foram medidas e comparadas com a massa total dos elementos antes da fusão. Todos os botões apresentaram diferenças relativas menores que 1.5 % em massa. Em seguida, foram enrolados em tântalo e encapsulados em tubos de quartzo, com o interior sendo preenchido com argônio.

As amostras foram submetidas a tratamento térmico durante duas semanas a 850°C. Isto foi feito para eliminar a possibilidade de possíveis fases secundárias presentes na amostra e também para a homogeneização da fase 1:12

desejada. Após o tratamento, para evitar possíveis modificações durante o resfriamento, os tubos de quartzo foram retirados do forno e resfriados rapidamente dentro de um balde com água.

3.2 - Caracterização das amostras

3.2.1 - Amostras de $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2.

Foi utilizada a técnica padrão de difração de raio x , usando o método do pó (Debye-Scherrer), para toda a série.

Como podemos ver do difratograma de raio x da amostra $DyFe_{11}Ti$ (figura 3.1), foi indexada somente a fase 1:12. O silicio foi introduzido propositadamente como amostra padrão. Resultados semelhantes foram obtidos dos difratogramas para as outras amostras desta série, com exceção da amostra de $(Dy_{0.6}Gd_{0.4})Fe_{11}Ti$, onde foi identificado o composto $TiFe_2$ (figura 3.2). Isto também pode ser visível por espectroscopia Mössbauer, cujos resultados serão apresentados adiante.

Os parâmetros de rede a e c foram determinados através das linhas principais da fase 1:12 : [3 0 1], [0 0 2], [2 2 2], [3 1 2], [5 1 0], [4 2 2]. O programa utilizado foi o LCLSQ (versão 8.4), que utiliza o método proposto por *Cohen (1935)* e descrito por *Burnham (1962)*. O refinamento dos parâmetros de rede é feito por ajuste de mínimos quadrados. Estes resultados são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - *Parâmetros de rede de $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$.*

Amostra	c (Å)	a (Å)	c/a
$DyFe_{11}Ti$	4.783 ± 0.005	8.489 ± 0.007	0.5634± 0.0007
$(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$	4.787 ± 0.005	8.501 ± 0.007	0.5631 ± 0.0007
$(Dy_{0.6}Gd_{0.4})Fe_{11}Ti$	4.782 ± 0.005	8.504 ± 0.007	0.5623 ± 0.0007
$(Dy_{0.4}Gd_{0.6})Fe_{11}Ti$	4.782 ± 0.005	8.505 ± 0.007	0.5622 ± 0.0007
$(Dy_{0.2}Gd_{0.8})Fe_{11}Ti$	4.775 ± 0.005	8.500 ± 0.007	0.5617 ± 0.0007

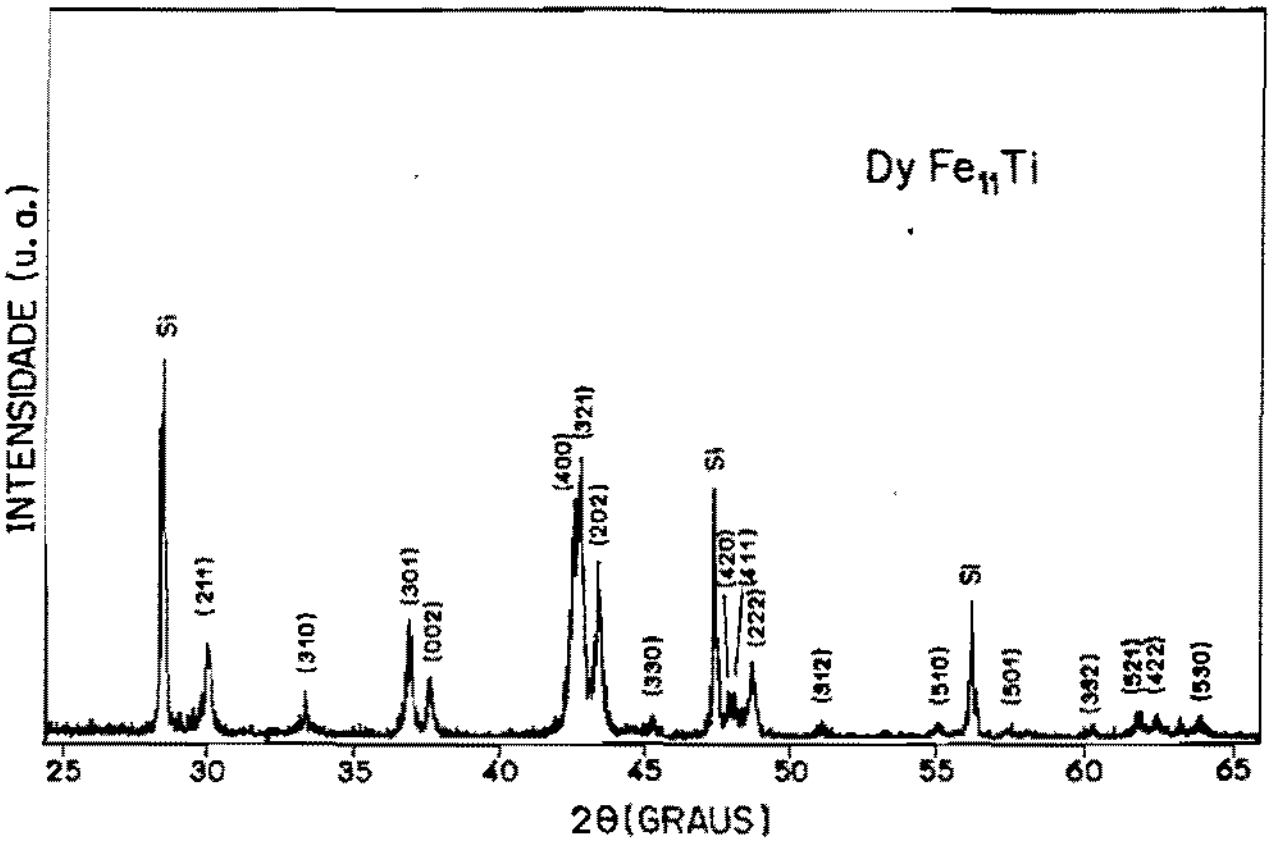


Figura 3.1 - *Difratograma de raio x de $DyFe_{11}Ti$.*

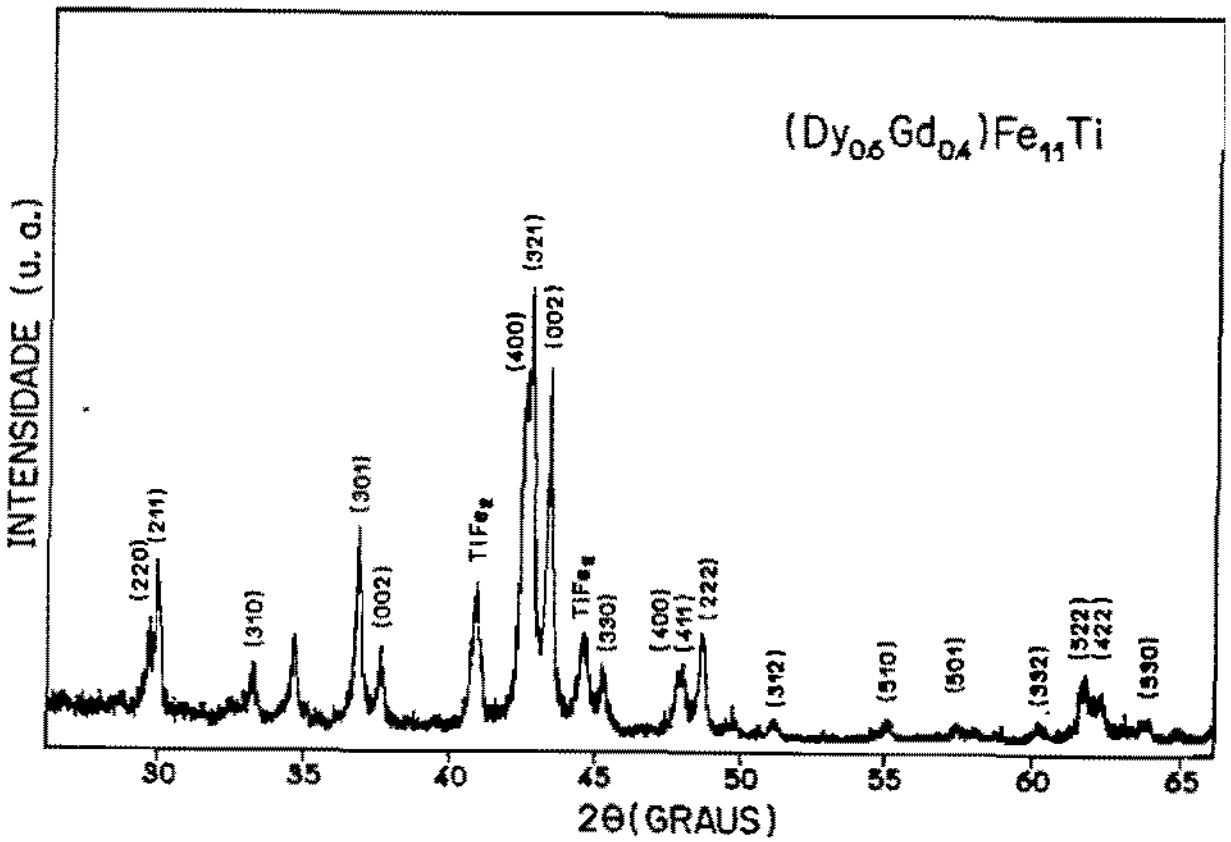


Figura 3.2 - *Difratograma de raio x de $(Dy_{0.6}Gd_{0.4})Fe_{11}Ti$.*

O parâmetro de rede obtido de $DyFe_{11}Ti$ concorda com o da literatura *(Hu et al. 1989)*, com a=8.48±0.02 Å e c=4.77±0.03 Å. A figura 3.3 mostra o comportamento da razão c/a em função da concentração x, onde a reta é o resultado do ajuste e os círculos são os resultados experimentais. O comportamento linear indica que o desvio da razão nominal R:R'é bastante pequeno.

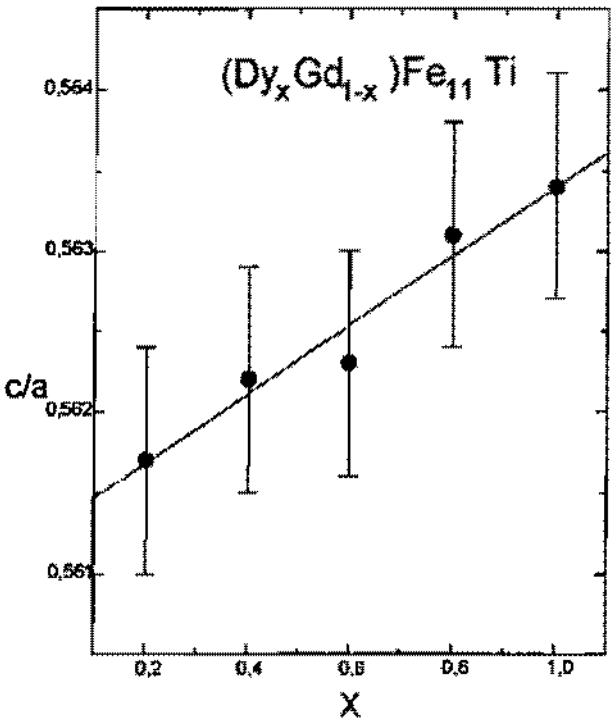


Figura 3.3 - *Razão entre os parâmetros de rede c/a em função da concentração x, nas amostras de $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$.*

Uma outra técnica empregada para detectar a presença de impurezas nas amostras foi a espectroscopia Mössbauer. Como já foi mencionado no capítulo 1.7, a fase 1:12 contém três sítios cristalográficos distintos de Fe (8f, 8i e 8j). Fizemos espectroscopia Mössbauer da série $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=1 a 0.2. Só foi possível o ajuste considerando a presença de mais um sítio, com campo hiperfino bastante baixo (≅40 kG) e que foi interpretado como sendo da impureza de $TiFe_2$.

Os parâmetros hiperfinos para $DyFe_{11}Ti$ são apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - *Parâmetros de ajuste dos espectros Mössbauer de $DyFe_{11}Ti$*

	Fase 1:12			Fe_2Ti
Sítio	**8i**	**8j**	**8f**	
H (kG)	222	277	251	41
S (mm/s)	0.07	0.05	0.06	0.07
DQ (mm/s)	-0.29	-0.16	-0.29	-0.26
LARG (mm/s)	0.52	0.57	0.51	0.11

onde H é o campo hiperfino, DQ é o desdobramento quadrupolar, S é o deslocamento isomérico e Larg é a largura.

Como podemos ver pela figura 3.4, o ajuste obtido é bastante razoável, revelando a presença da impureza $TiFe_2$ (espectro destacado). Através das áreas dos subespectros, podemos avaliar a porcentagem em Fe de cada fase e estes resultados são apresentados na tabela 3.4. Segundo *Brückner et al. (1968)*, $TiFe_2$ é paramagnético a temperatura ambiente e antiferromagnético a temperatura do nitrogênio líquido. Para composições mais ricas em Fe, o composto $Ti_{1-x}Fe_{2+x}$ torna-se ferromagnético, com a temperatura de ordenamento magnético dependente desta concentração, variando entre 50 e 150°C.

De acordo com estes resultados, não foi possivel preparar amostras monofásicas da série $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$. Em todas as amostras foi identificada a presença da fase 1:12 e $TiFe_2$ por espectroscopia Mössbauer. De acordo com a tabela 3.4, a amostra que apresenta maiores quantidades da impureza $TiFe_2$ é a $(Dy_{0.6}Gd_{0.4})Fe_{11}Ti$, cujas linhas de difração também aparecem no difratograma de raio x . Portanto, parece que há $TiFe_2$ em todas as amostras, mas em pequenas quantidades (<5% em massa) e por isso não puderam ser detectadas através de raio x.

Tabela 3.4 - *Porcentagem em Fe presentes em cada fase .*

Amostra	Fase 1:12 (% de Fe)	Fe_2Ti (% de Fe)
$DyFe_{11}Ti$	96%	4%
$(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$	92%	8%
$(Dy_{0.6}Gd_{0.4})Fe_{11}Ti$	90%	10%
$(Dy_{0.4}Gd_{0.6})Fe_{11}Ti$	97%	3%
$(Dy_{0.2}Gd_{0.8})Fe_{11}Ti$	97%	3%

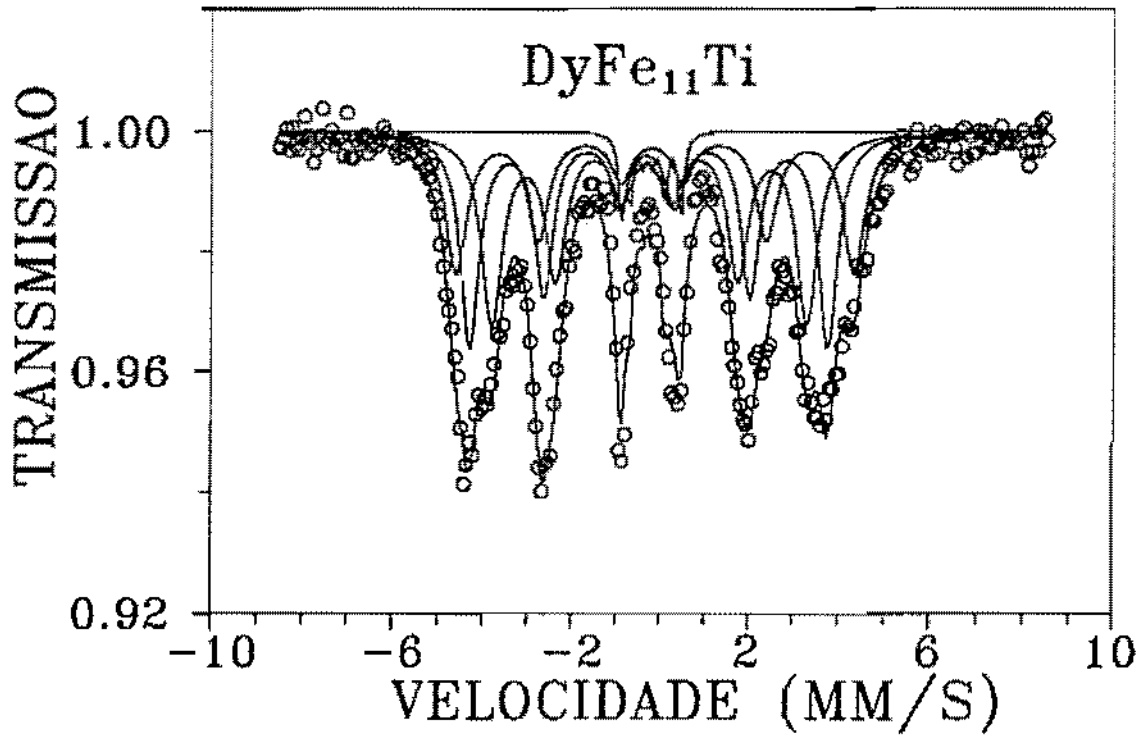


Figura 3.4 - *Espectro Mössbauer da amostra de $DyFe_{11}Ti$. (o espectro destacado é o da impureza de Fe_2Ti).*

Foi feita também análise termomagnética desta série de amostras, com o uso de um magnetômetro de amostra vibrante, cujo sistema foi visto em detalhes na

secção 2.5. Para isso, as amostras foram cortadas em paralelepípedos de 5:2:2 mm. Uma destas medidas é mostrada na figura 3.5 (a) e apresentamos na figura 3.5 (b) sua derivada. A temperatura onde a derivada é mínima indica a temperatura de Curie da fase 1:12.

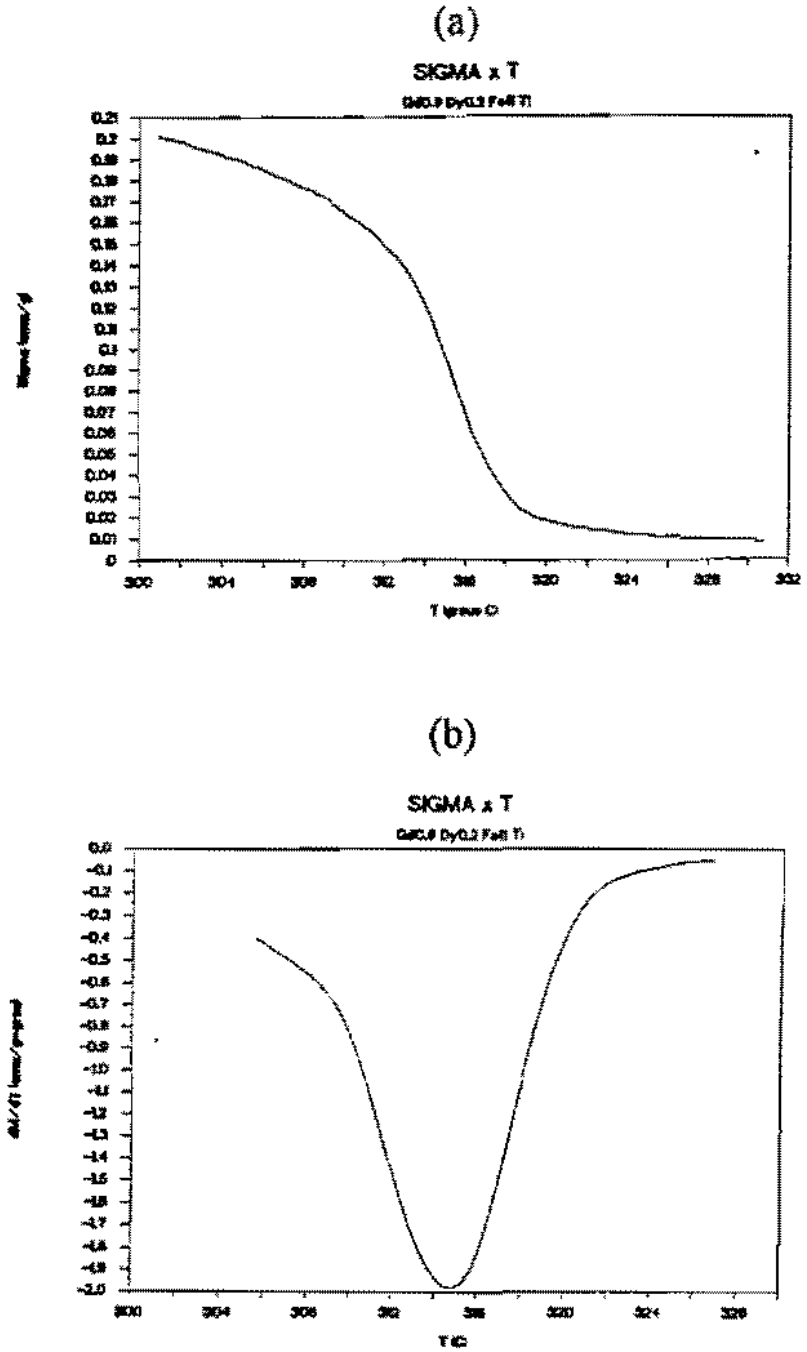


Figura 3.5 - *Magnetização contra temperatura e sua derivada da amostra de $(Dy_{0.2}Gd_{0.8})Fe_{11}Ti$, mostrando a determinação da temperatura de Curie.*

Na figura 3.6 podemos ver que o comportamento da temperatura de Curie em função da concentração de Dy é linear, comprovando que o desvio da razão nominal R:R' é pequeno nestas amostras. Nesta figura, os círculos são os resultados experimentais e a reta é o resultado do ajuste.

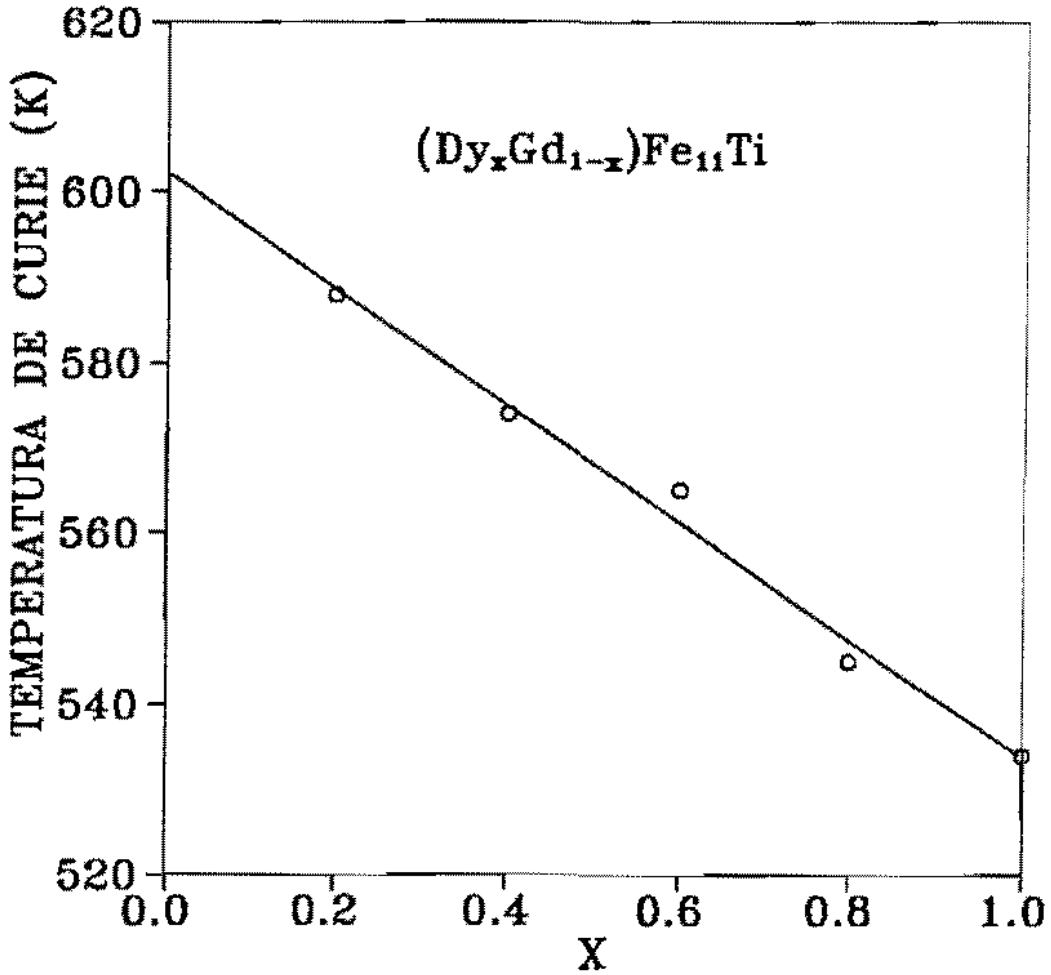


Figura 3.6 - *Temperatura de Curie em função da concentração de Dy nos compostos de* $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$

3.2.2 - Amostras de $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=1, 0.85, 0.70, 0.55, 0.40, 0.25, 0.

Medimos difração de raio x dessas amostras e, assim como na série anterior, pudemos indexar somente a fase 1:12, com exceção da amostra de $(Dy_{0.7}Er_{0.3})Fe_{11}Ti$, onde foram identificadas linhas de $TiFe_2$.

Calculamos parâmetros de rede para algumas dessas amostras e estes resultados encontram-se na tabela 3.5.

Tabela 3.5 - *Parâmetros de rede da série $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$*

x	a (Å)	c (Å)	c/a
0.85	8.506±0.005	4.797±0.003	0.564±0.001
0.70	8.505±0.003	4.783±0.003	0.562±0.001
0.55	8.510±0.005	4.789±0.003	0.563±0.001
0.40	8.497±0.004	4.790±0.003	0.564±0.001

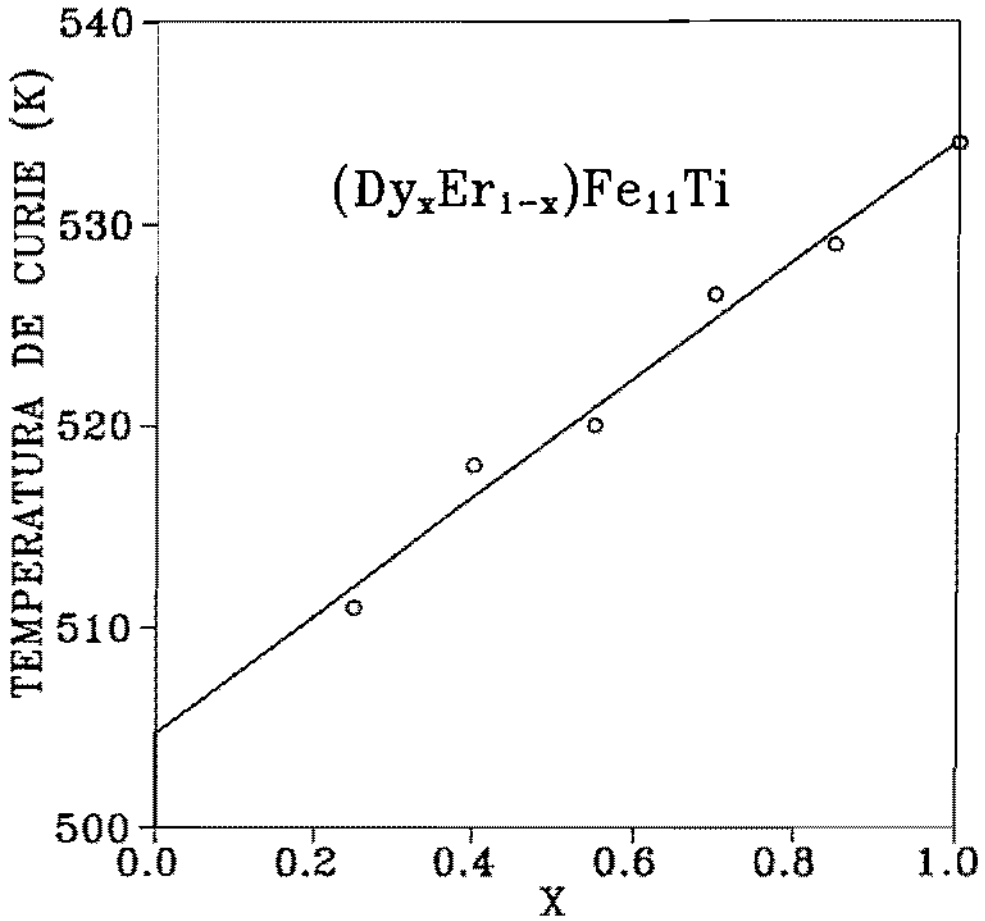


Figura 3.7 - *Temperatura de Curie contra concentração de Dy em $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$.*

Através da análise termomagnética, determinamos T_C de quase todas as amostras. A figura 3.7 mostra o comportamento da temperatura de Curie em função da concentração de Dy. Novamente, o comportamento linear indica a qualidade na composição dessas amostras.

3.2.3- Amostras de $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=1, 0.8, 0.7, 0.6, 0.4

Difratograma de raio x de $TbFe_{11}Ti$ pode ser visto na figura 3.8. Foi indexada a fase 1:12 e não apareceu nenhuma outra impureza. Os parâmetros de rede de $TbFe_{11}Ti$ encontra-se na tabela 3.6.

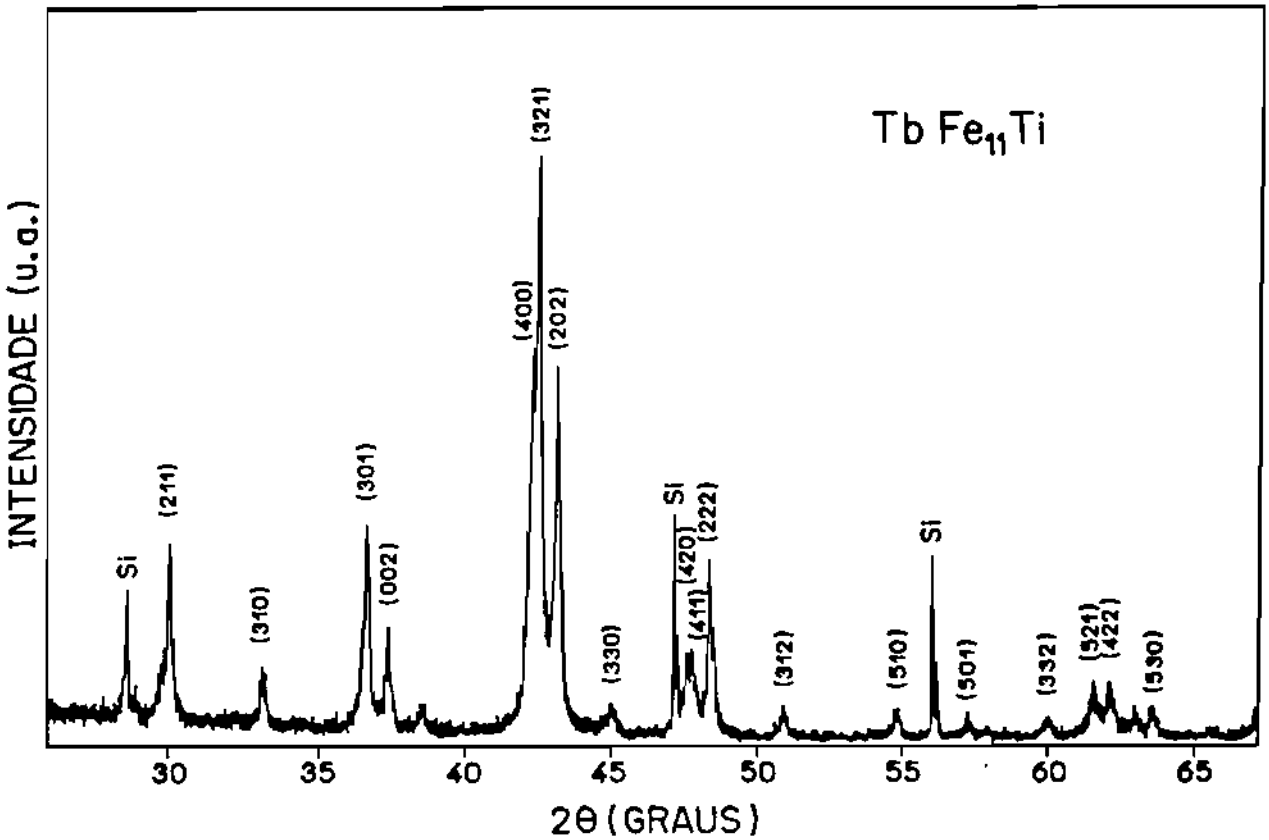


Figura 3.8 - *Difratograma de raio x de $TbFe_{11}Ti$.*

Tabela 3.6 - *Parâmetros de rede da série $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$.*

X	a (Å)	c (Å)	c/a
1	8.54±0.01	4.802±0.005	0.562±0.001
0.8	8.55±0.01	4.810±0.007	0.563±0.001
0.7	8.56±0.01	4.808±0.005	0.562±0.001
0.6	8.544±0.008	4.805±0.005	0.562±0.001

Fizemos análise termomagnética somente da amostra $TbFe_{11}Ti$. Através da medida da magnetização em função da temperatura, determinamos a temperatura de Curie deste composto como sendo 551 K, que concorda bem com os 554 K encontrado na literatura *(Yang et al. 1989)*.

3.2.4 - $DyFe_{10}Si_2$

O difratograma de raio x (figura 3.9) permitiu a indexação da fase 1:12 e aparece uma linha do Fe α.

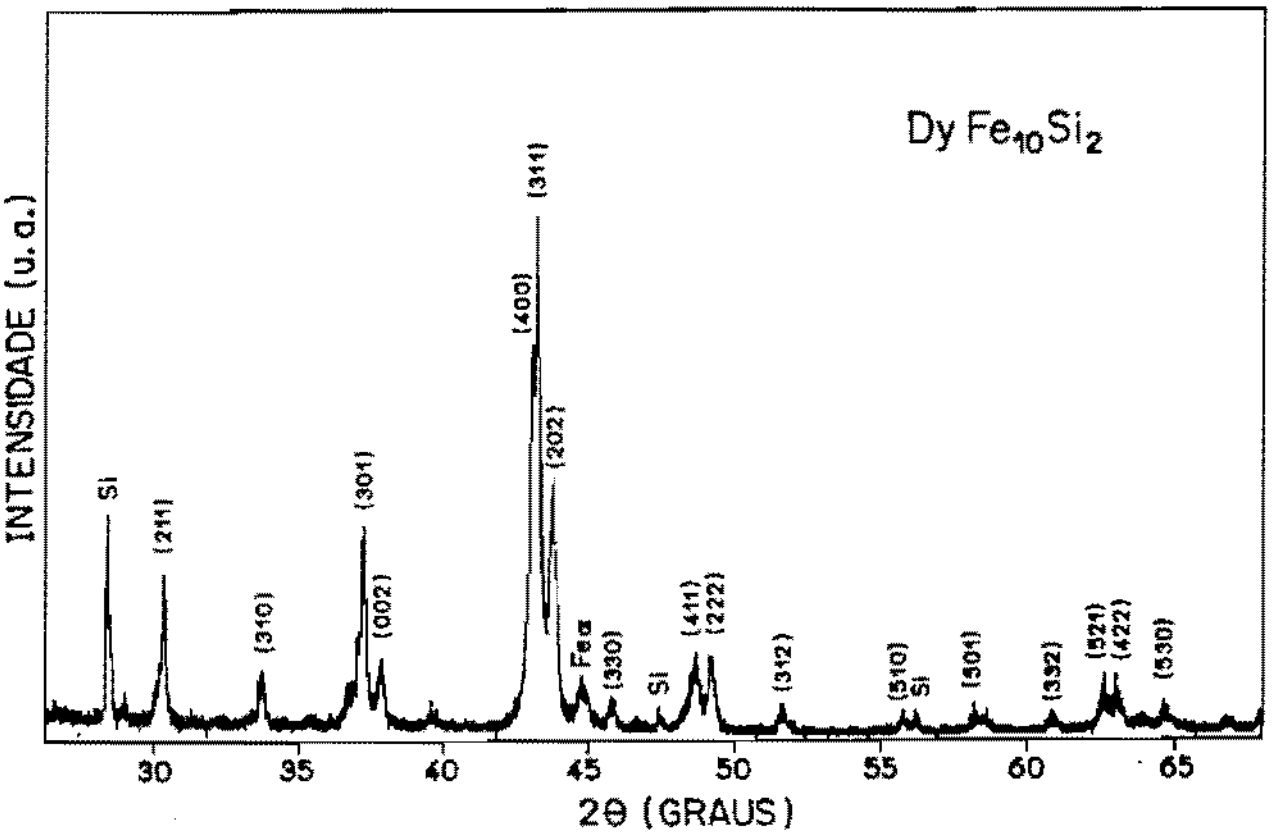


Figura 3.9 - *Difratograma de raio x de $DyFe_{10}Si_2$.*

A análise termomagnética (figura 3.10) permitiu a identificação de duas fases magnéticas com T_C=513 e 566 K. A segunda transição corresponde à fase 1:12, que coincide com a literatura *(Buschow 1992)* e a outra deve ser a fase 2:17, que não aparece no raio x provavelmente por aparecer em pequena quantidade (<5 % em massa). Estudos nos compostos $Y_2Fe_{17-x}Si_x$ mostraram que a temperatura de Curie é fortemente

dependente da solubilidade do Si nestes compostos, variando de 335 K (x=0) para valores acima de 500 K (x>3). Os resultados de espectroscopia Mösbauer, que serão apresentados no capítulo 4, confirmaram que a presença desta fase magnética é pequena já que o espectro foi ajustado com somente três sítios magnéticos de Fe. Através das linhas indexadas obtivemos os seguintes parâmetros de rede: a=8.400±0.002 Å, c=4.748 ±0.002 Å. Estes resultados concordam com *Buschow et al. (1992)*, com a=8.404±0.002 Å, c=4.748±0.002 Å.

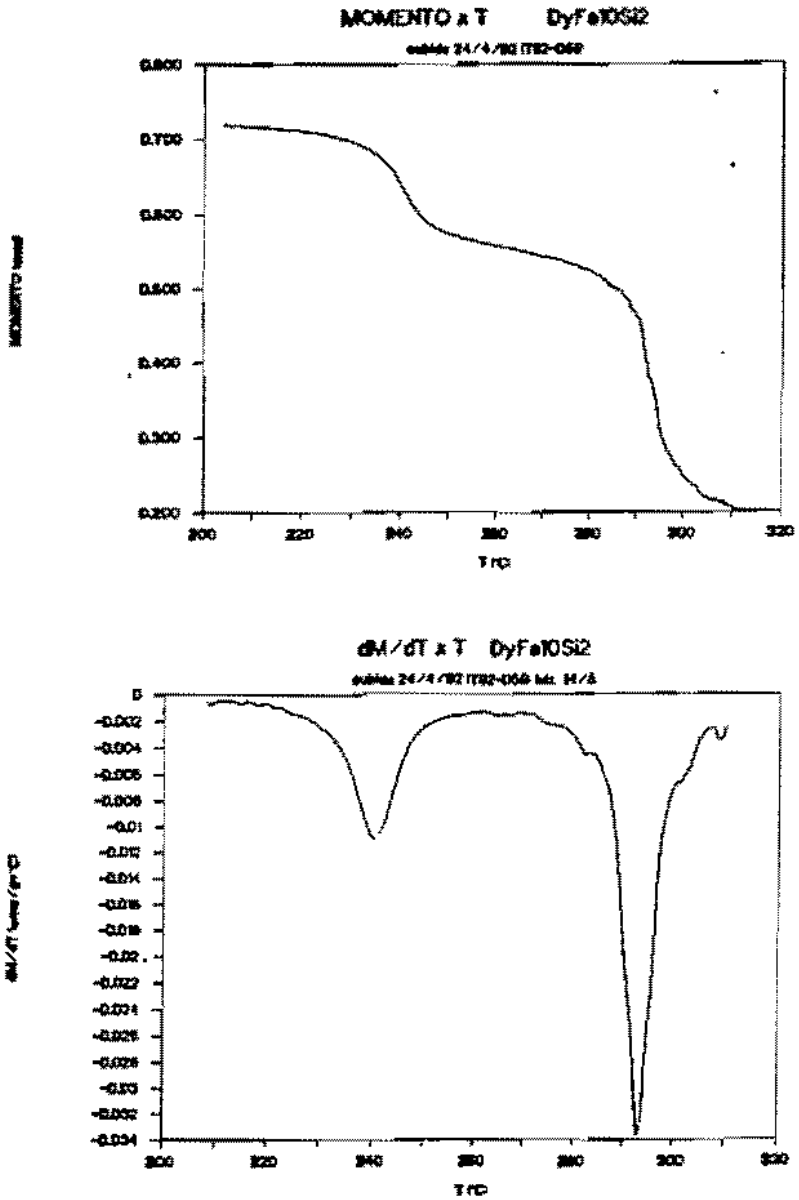
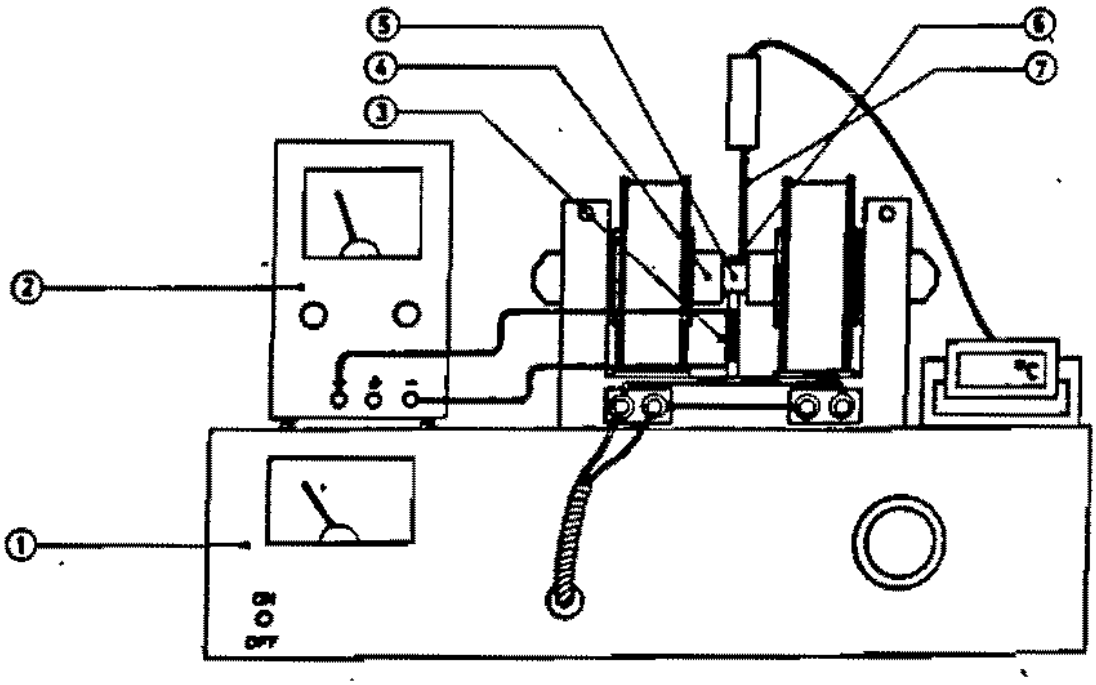


Figura 3.1• - *Magnetização em função da temperatura de $DyFe_{10}S_{i2}$ e sua derivada.*

3.3 - Preparação de amostras orientadas para medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer.

Para a orientação magnética das amostras, utilizamos a montagem esquematizada na figura 3.11. A amostra inicialmente foi pulverizada em grãos menores do que 53 μm e colocados em uma moldura de teflon, misturados em resina epoxy, fluida o suficiente para permitir a movimentação dos grãos. O endurecimento da resina se processa à temperatura de 70°C. Para isso, o sistema é dotado de resistência aquecedora sobre a base de cobre que sustenta a moldura de teflon. Quando o campo magnético é ligado, a amostra se orienta em uma direção preferencial (no nosso caso, o eixo c da estrutura tetragonal). O campo usado foi de 4.5 kOe.



1- Fonte de alimentação do eletroimã

2- Fonte de alimentação do fio aquecedor

3- Fio aquecedor

4- Peça polar

5- Bloco de latão

6- Molde cilíndrico de Teflon

7-Termômetro

Figura 3.11 - *Esquema da montagem para preparação de pó orientado (Morellón 1992).*

Para que haja orientação dos grãos é necessário materiais com anisotropia magnética elevada à temperatura de endurecimento da resina (≈70°C). Assim, os grãos tendem a se alinhar com o eixo c cristalino paralelo ao campo magnético e, com o endurecimento da resina, temos a fixação dos grãos nesta direção. No entanto, os eixos cristalográficos a e b do plano basal encontram-se em direções aleatórias, como nos mostra a figura 3.12.

Orientamos as seguintes amostras:

a) $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2

b) $(Dy_{0.85}Er_{0.15})Fe_{11}Ti$

c) $DyFe_{10}Si_2$

d) $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=1, 0.8, 0.7.

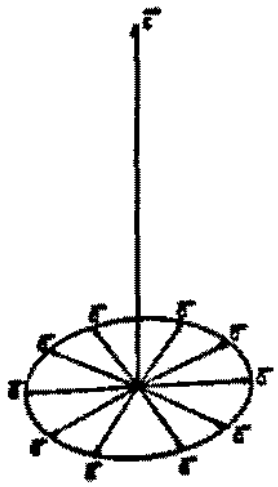


Figura 3.12 - *Distribuição dos eixos cristalográficos na amostra de pó orientado.*

Após a secagem, a amostra orientada em forma de cilindro foi cortada em discos de 1 mm de espessura para ser colada no porta amostra do magnetômetro de extração.

Para as medidas de Mossbauer, foram feitos cortes longitudinais no cilindro restante, em fatias finas, com o corte feito perpendicularmente à orientação dos grãos. Estas placas foram colocadas em um porta amostra de lucite e dispostas de modo que, durante a medida, a radiação gama incidente fosse paralela à orientação dos grãos.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão I: $(Dy,R')Fe_{11}Ti$ (R'=Gd e Er) e $DyFe_{10}Si_2$

4.1 - $(Dy_x Gd_{1-x})Fe_{11}Ti$

4.1.1 - $DyFe_{11}Ti$

Fizemos medidas de suscetibilidade AC da amostra de $DyFe_{11}Ti$, cujo resultado encontra-se na figura 4.1. Como foi mencionado na seção 1.3.1, há divergência de interpretação da curva de suscetibilidade, com alguns autores considerando a temperatura do máximo da suscetibilidade e outros considerando a do ponto de inflexão da parte direita do pico como sendo T_{RS}.

Se considerarmos o pico, a transição axial-cônica ocorre em 198 K, que concorda com *Hu et al, 1990* (200 K) e razoavelmente com *Garcia et al, 1993* (187 K). Para a inflexão da curva, foi obtido 210 K, que se aproxima mais do resultado de 220 K *(Andreev et al 1990)*, 210 K (*Li et al 1988)*, 235 K (*Boltich et al 1989)*, 218 K *(Kou et al 1993)*.

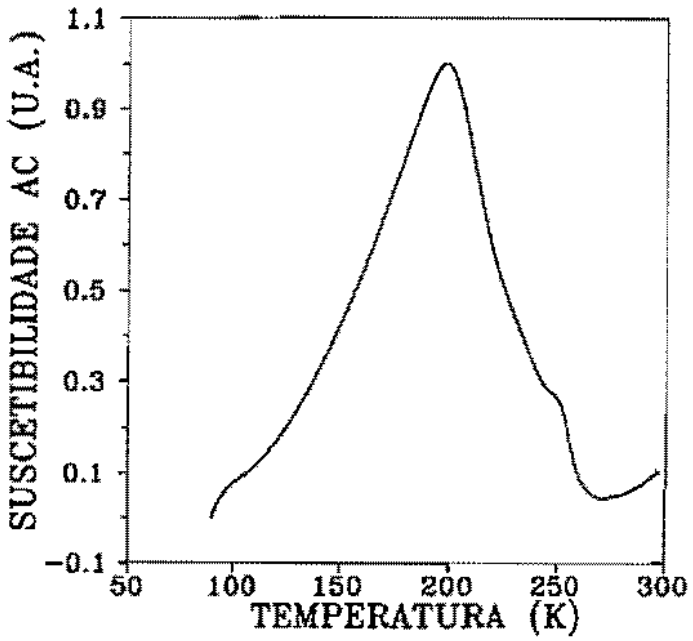


Figura 4.1 - *Suscetibilidade AC em função da temperatura no composto de $DyFe_{11}Ti$.*

Tentamos usar espectroscopia Mössbauer para elucidar esta questão. Para isso, preparamos absorvedores de $DyFe_{11}Ti$ em pó na concentração de 15 mg/cm^2. Medimos espectros Mössbauer para várias temperaturas em torno da provável temperatura de reorientação de spin. Ajustamos os espectros a princípio com três sítios de Fe, fixando as intensidades das linhas e também a população dos sítios na proporção 4:3:4 (8f, 8i, 8j), uma vez que 1/4 dos sítios 8i estão ocupados por Ti (ver seção 1.2). Para melhorarmos o ajuste, desdobramos cada subespectro em dois, aumentando para seis subespectros. Isto pode ser entendido como efeito da ocupação preferencial dos átomos de Ti, quebrando a equivalência dos sítios cristalográficos de Fe. Um ajuste para T=220 K pode ser visto na figura 4.2. Na prática, o campo hiperfino de um sítio pode ser calculado como a média aritmética dos dois subespectros correspondentes que o constituem.

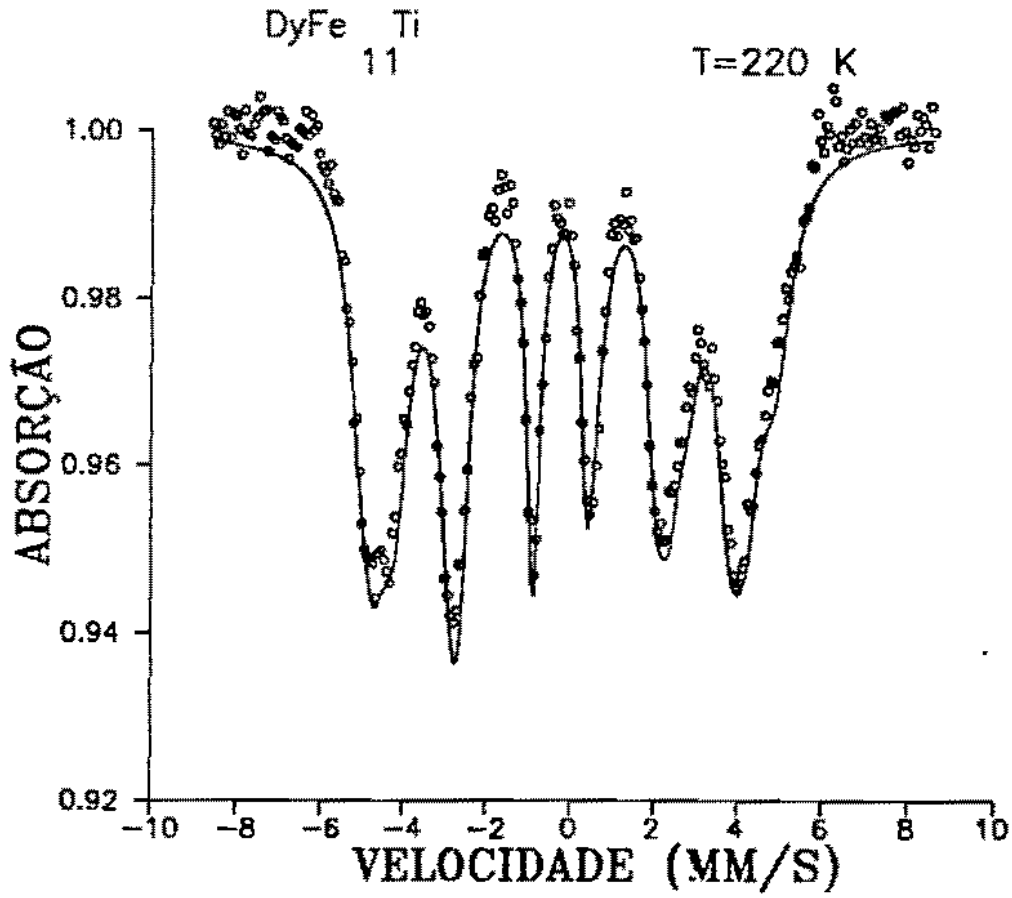


Figura 4.2 - *Espectro Mössbauer (círculos) e ajuste (linha cheia) para $DyFe_{11}Ti$.*

Pela figura 4.3, que mostra os campos hiperfinos em função da temperatura, podemos concluir que não houve uma mudança nítida do campo hiperfino no intervalo de temperatura entre 180 e 240 K que poderia caracterizar uma reorientação de spin. Nos pareceu que os ajustes não resultaram suficientemente bons para obtermos parâmetros com uma boa precisão para detectarmos a reorientação de spin. Finalmente, para tentar desvendar esta controvérsia, resolvemos fazer uma análise completa no composto isoestrutural de $DyFe_{10}Si_2$, que apresenta espectros Mössbauer mais bem resolvidos. Este estudo será apresentado na seção 4.3.

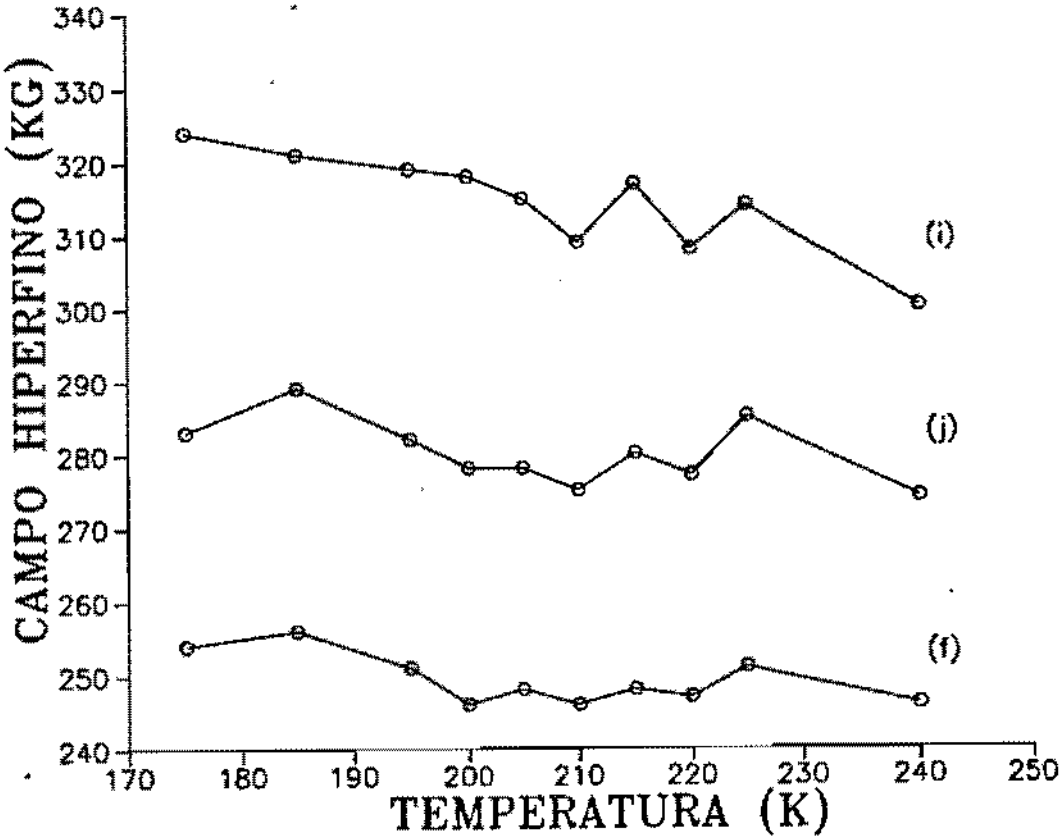


Figura 4.3- *Campo hiperfino em função da temperatura no composto de $DyFe_{11}Ti$.*

Uma outra técnica, que até então não foi utilizada em policristais de $DyFe_{11}Ti$, é a magnetização em função do ângulo de rotação de amostras magneticamente orientadas.

Infelizmente, não sobrou amostra suficiente para medidas de magnetização angular. Foi necessário preparar uma segunda amostra de $DyFe_{11}Ti$.

Orientamos magneticamente esta amostra conforme o procedimento descrito na seção 3.3. Medidas de magnetização com a amostra fixa perpendicular e paralelo ao campo revelaram anisotropia razoável, mostrando que o alinhamento foi satisfatório (figura 4.4). Como podemos notar, a anisotropia é maior para um campo aplicado entre 4 e 5 kOe.

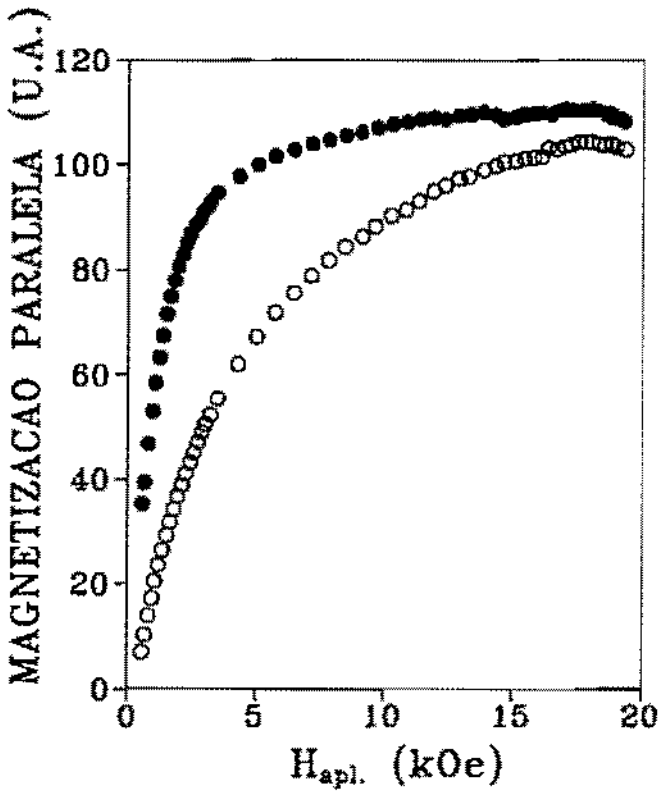


Figura 4.4 - *Magnetização em função do campo aplicado com a amostra disposta com o eixo de orientação paralelo (círculos cheios) e perpendicular (círculos brancos) ao campo magnético aplicado.*

Fizemos medidas das componentes da magnetização paralela ($M_{//}$) e perpendicular ($M_{\perp}$) ao campo magnético de 5 kOe, em função do ângulo de rotação. Este campo foi escolhido pois é a região onde a amostra apresenta a maior anisotropia. Estas medidas foram feitas para várias temperaturas entre 4.2 a 300 K. Esta técnica nos permite determinar a T_{RS} e o ângulo $\theta(T)$ da magnetização em relação ao eixo c cristalográfico. O sistema de medida foi descrito na seção 2.1.

Medidas de $M_{||}$ para algumas temperaturas selecionadas podem ser vistas na figura 4.5.

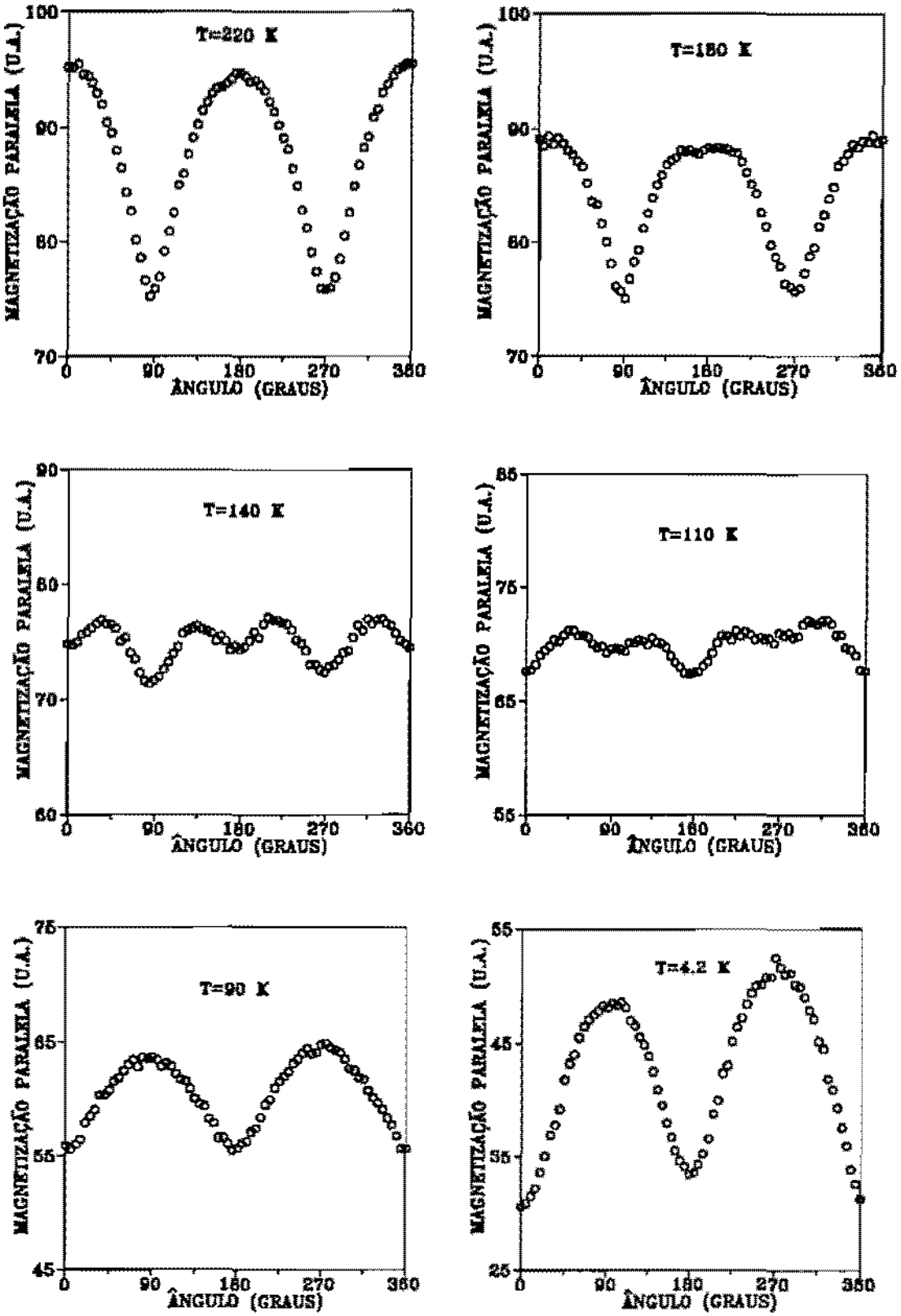


Figura 4.5 - *Curvas de magnetização paralela em função do ângulo de rotação no composto de $DyFe_{11}Ti$.*

A T=220 K, a magnetização paralela é máxima em θ=0, mostrando que o eixo de fácil magnetização é o c. A T=180 K, 140 K, 110 K, vemos o aparecimento de novos máximos na curva $M_{//}$. Isto é uma indicação de que a magnetização não está em uma direção de alta simetria. A distância entre os máximos corresponde a duas vezes o ângulo do cone. A T=90 K e 4.2 K, vemos que reaparece a forma anterior, só que os máximos de $M_{//}$ aparecem em θ=90°, mostrando que a magnetização está no plano basal. Até mesmo quando os máximos são mal resolvidos, devido ao pequeno valor de θ ou ao alinhamento imperfeito do pó, θ pode ser visualmente avaliado com precisão de ± 10°.

A determinação completa de θ(T) é mostrada na figura 4.6. A linha cheia representa a previsão teórica de *Hu et al (1990)*. Notamos discordância bastante grande entre as T_{RS} teórica e experimental. Através destes resultados foram determinadas as reorientações de spin experimentais em 95±10 K (cônica-basal) e 220±10 K (axial-cônica).

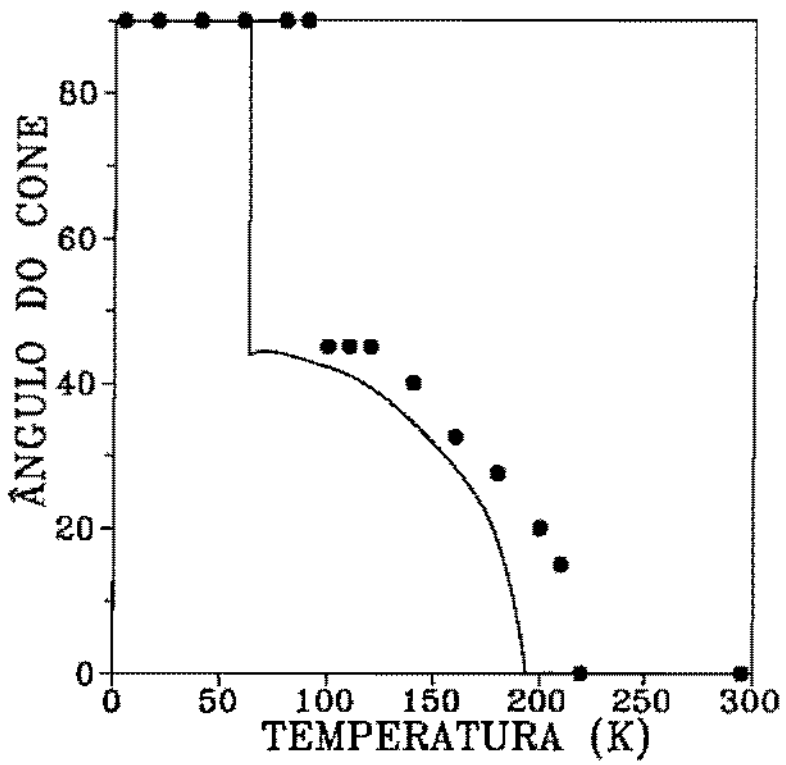


Figura 4.6 - *Ângulo cônico em função da temperatura para o composto de $DyFe_{11}Ti$.*

Fizemos também, medidas de suscetibilidade AC da amostra 2 usando o suscetômetro 1, que mede desde 4.2 a 300 K (figura 4.7). A temperatura do pico da suscetibilidade ocorre em ≈220 K, dando-nos uma primeira indicação de que é a temperatura do pico que ocorre a transição de reorientação de spin. Podemos ver que T_{RS1}= 220 K para esta amostra é superior àquela de 198 K, medida na amostra 1 e que concordava com medidas de monocristal. O joelho na curva de suscetibilidade em T_{RS2}≈ 135 K deve ser a transição cone-plano. A maior temperatura desta transição, determinada pela suscetibilidade, pode ser explicada pelo seu comportamento, sendo de primeira ordem para H_{apl}>2 kOe e de segunda ordem para H_{apl}≤2 kOe, como nos mostrou *Garcia et al. (1993)*, através de estudos em monocristal. A figura 4.8 é a reprodução destes resultados.

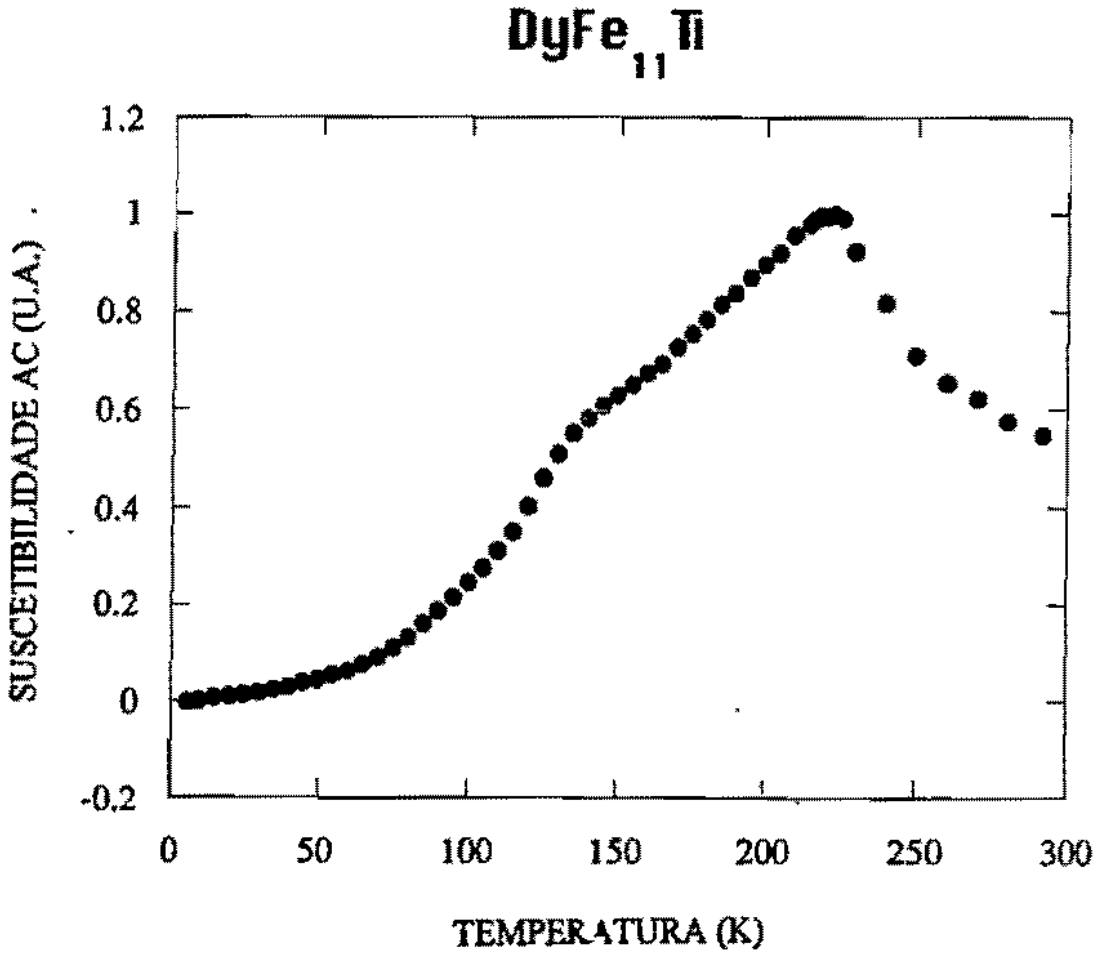


Figura 4.7 - *Suscetibilidade AC em função da temperatura do composto de $DyFe_{11}Ti$, de 4.2 a 300 K.*

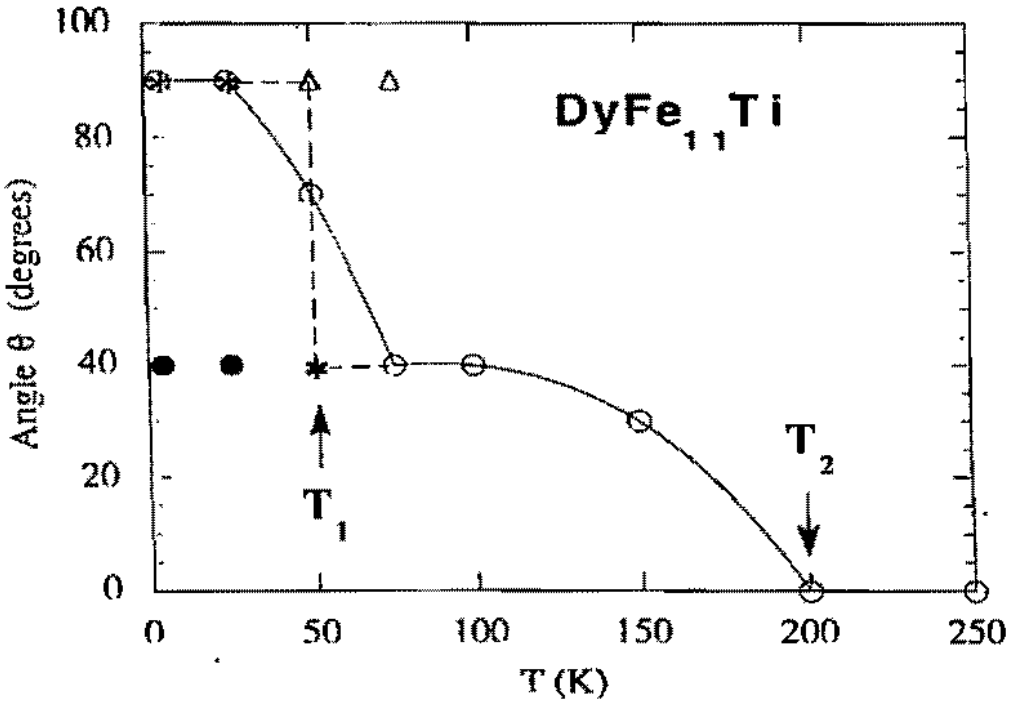


Figura 4.8 - *Dependência com o campo do eixo de fácil magnetização (EMD) do monocristal de $DyFe_{11}Ti$, obtido de medidas de magnetização em função da temperatura: (círculos vazios) ângulo EMD para $H_{apl.} \leq 2$ kOe, em todo intervalo de temperatura; (asteriscos) ângulo EMD para $H_{apl.} > 2$ kOe e $T < T_1$; (triângulo vazios) segundo eixo de fácil magnetização (SEMD) para $H_{apl.} > 2$ kOe; (círculos cheios) ângulo EMD para $H_{apl.} > 10$ kOe e SEMD para 2 kOe$<H<$10 kOe, para $T<50$ K (Garcia et al. 1993).*

Foram feitas medidas da componente da magnetização com o eixo $\vec{c}$ da amostra paralelo ao campo, mantido fixo em 1 kOe (figura 4.9).

A curva apresenta uma variação suave acima de 220 K, onde a magnetização é axial. A partir daí ocorre uma queda acentuada, um joelho perto de 120 K e um patamar a partir dos 100 K. O joelho pode ser a transição cônico planar, mas é uma transição de segunda ordem, com um aumento acentuado do ângulo cônico, até chegar em 90°, que deve ocorrer por volta de 100 K quando a magnetização alcança um outro patamar.

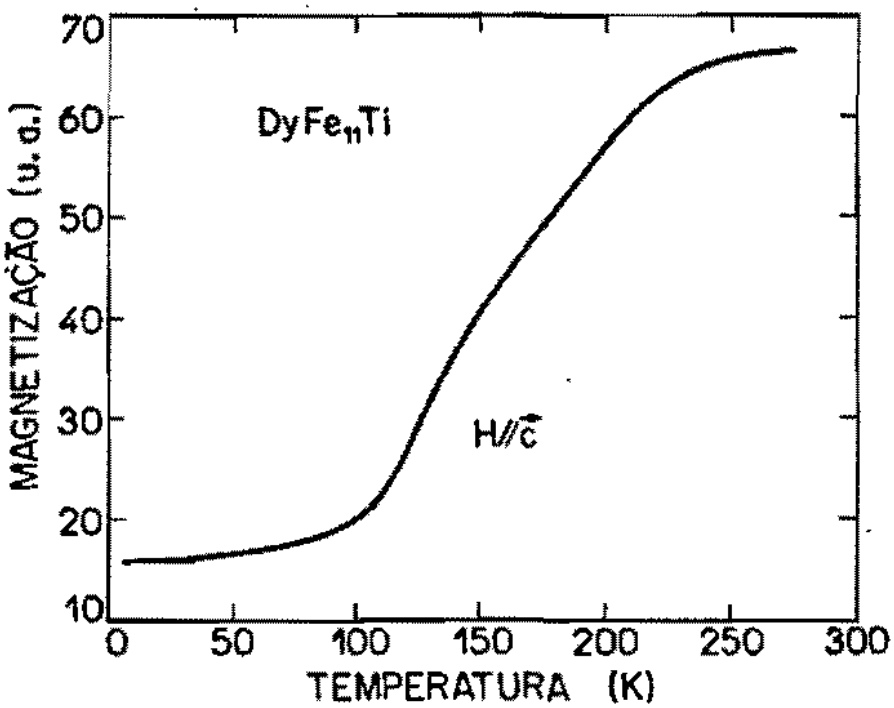


Figura 4.9 - *Magnetização em função da temperatura do composto $DyFe_{11}Ti$, com o eixo c da amostra mantido paralelo ao campo aplicado de 1 kOe.*

A tabela 4.1 mostra os resultados das T_{RS} determinadas através de magnetização angular, suscetibilidade, previsões teóricas e os dados de monocristal *(Garcia et al. 1993)*.

Tabela 4.1 -*Temperaturas de reorientação de spin*

	T_{RS} (K)(axial-cone)	T_{RS} (K)(cone-plano)
suscetibilidade	220±5	135±5
Magnetização Angular	220 ± 10	95 ± 5
Monocristal (Garcia et al. 1993)	187	69
Previsão teórica (Hu et al. 1990)	194	62

Os valores obtidos da amostra 2 concordam com os de *Andreev et al. (1990)*, *Li et al. (1988)* e *Kou et al. (1993)* . No entanto, não se pode negar que os resultados obtidos em monocristais, com o mesmo sistema de medida, são mais precisos e confiáveis e, por isso, resolvemos fazer uso do resultado do monocristal, da transição cone-plano para a confecção do diagrama de fase magnético.

A princípio, as T_{RS} obtidas em policristais não deveriam diferir das medidas em monocristal. Todavia, até em distintos monocristais ocorreram diferenças consideráveis entre as T_{RS} ,o que nos leva a suspeitar que diferenças estequiométricas podem ser as causas para tais diferenças. Estudos nos compostos isoestruturais de $RFe_{10}V_2$ revelaram que pequenas diferenças na concentração de V alteram a anisotropia da liga *(Pareti et al. 1991)*. Por isso, achamos que o Ti também pode ter papel fundamental na anisotropia da liga e qualquer diferença estequiométrica pode alterar as T_{RS}.

É difícil controlar pequenas diferenças na concentração de Ti, já que na fusão a arco, fundimos Ti ao lado das matérias primas a serem fundidas (em cadinhos distintos), para que este reaja primeiro com o oxigênio remanescente na campânula do forno. Desta forma, é possível que pequenas quantidades de Ti evaporado se depositem na liga fundida, afetando levemente a concentração de Ti na liga. Outro fato que vem reforçar esta idéia foram os distintos valores obtidos das T_{RS} da amostra 1 e 2. Na amostra 1 usamos a relação sugerida por Neiva, que contém um pouco mais de Dy (+10% em massa) e Ti (+0.1%) do que a composição estequiométrica. Já a amostra 2 foi preparada com a composição estequiométrica, com um pequeno excesso de Dy (+5%). Esta pequena diferença pode ter provocado uma diferença na composição final, explicando a diferença de 20 K na transição axial-cônico.

4.1.2 - Outros compostos da série $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$.

Fizemos medidas de suscetibilidade das ligas de $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, com x=1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 (figura 4.10). As primeiras quatro amostras no suscetômetro 2 por nós construído e a de x=0.2, no suscetômetro 1, que mede desde 4.2 a 300 K.

A T_{RS} pode ser identificada como sendo o pico da curva de suscetibilidade. Conforme podemos observar, o acréscimo de Gd faz decrescer a T_{RS}. Este efeito já era esperado já que o Gd é isotrópico $\left(B_n^m = 0\right)$ e portanto a adição de Gd apenas dilui a anisotropia planar do Dy.

Orientamos magneticamente as amostras de $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=0.8, 0.6, 0.4, 0.2 conforme o procedimento descrito na seção 3.3.

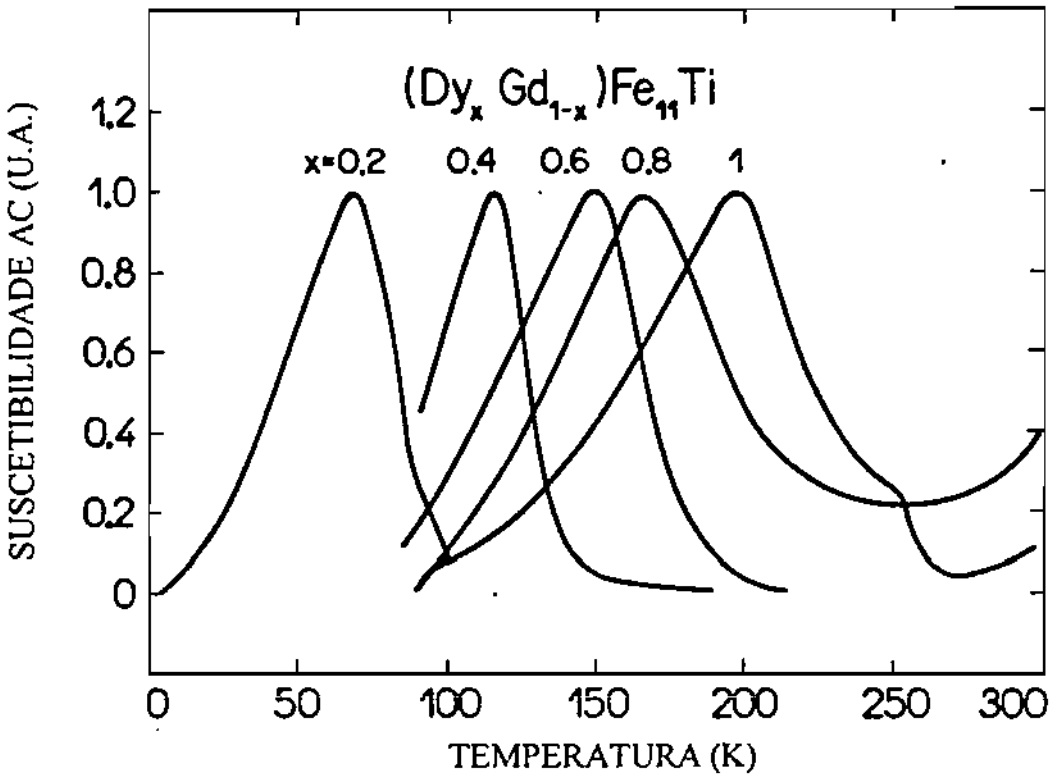


Figura 10- *Suscetibilidade AC nos compostos de $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$.*

Para verificarmos a qualidade da orientação, medimos a magnetização com o campo magnético aplicado paralelo e perpendicular a direção de orientação das amostras. O campo máximo fornecido pelo eletroímã foi de 20 kOe. Os resultados são apresentados na figura 4.11, mostrada abaixo.

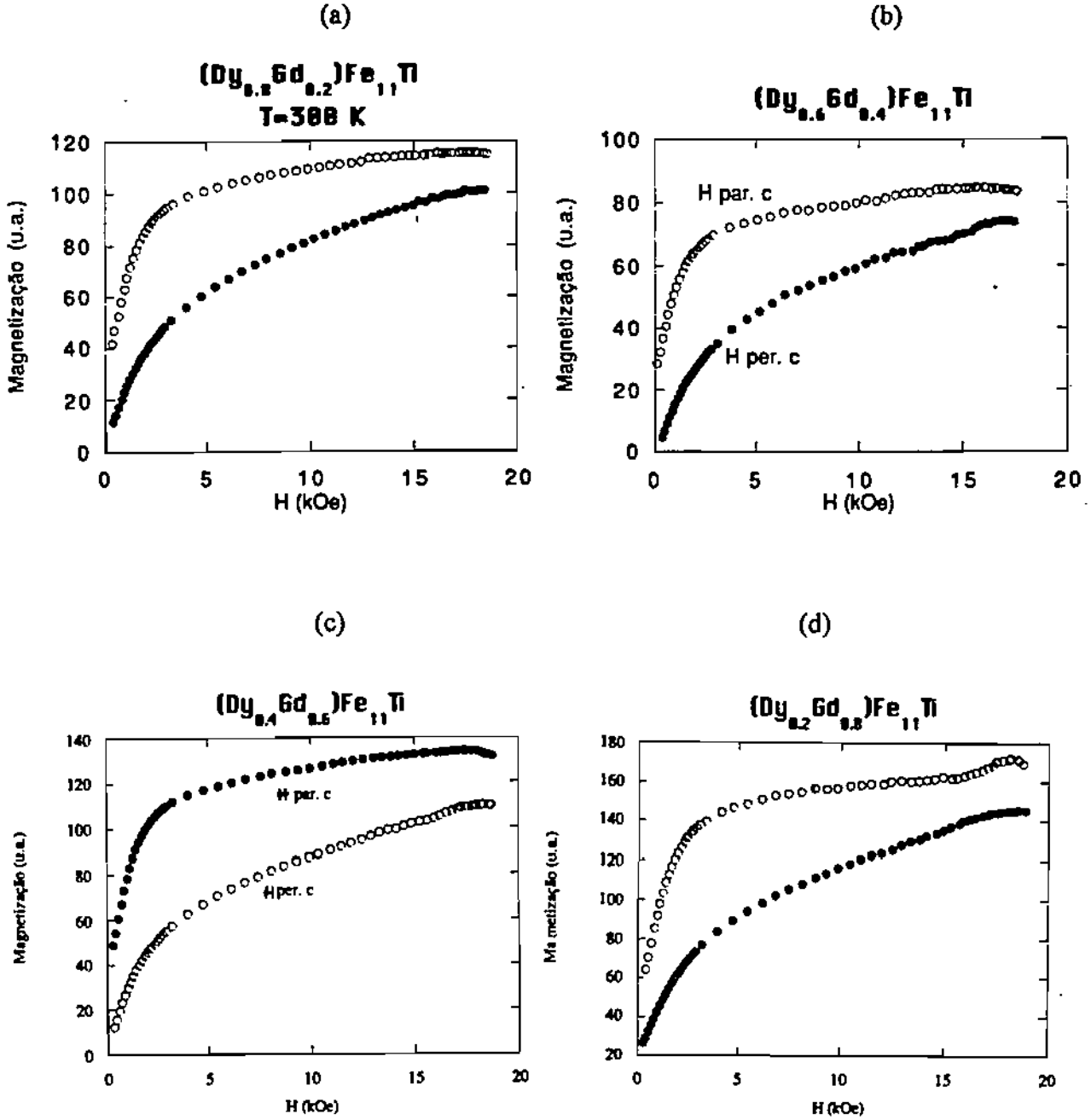


Figura 4.11 - *Magnetização em função do campo, com o eixo c da amostra mantido paralelo e perpendicular ao campo aplicado em $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=0.8 (a), 0.6 (b), 0.4 (c) e 0.2 (d).*

Utilizamos a técnica de magnetização angular em toda a série para temperaturas entre 4.2 a 300 K. Vamos inicialmente apresentar os resultados de $(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$. As figura 4.12 e 4.13 mostram $M_{//}$ em função do ângulo , para várias temperaturas.

Como podemos ver, a magnetização é axial entre 170 e 200 K. Em 130 K é cônica, com o ângulo aumentando para temperaturas mais baixas. A T=4.2 K percebe-se que houve uma perda acentuada da anisotropia, com os dois máximos tornando-se quase indistinguíveis. No entanto, podemos estimar θ≈60°. Uma reorientação com θ=90° parece ser inconsistente com estes dados.

Para nos certificarmos de que a magnetização não se tornou planar mesmo a 4.2 K, fizemos medidas da magnetização em função de H, com o campo disposto paralelo ao eixo c da amostra (círculos) e perpendicular (quadrados), à temperatura de 4.2 K (figura 4.14).

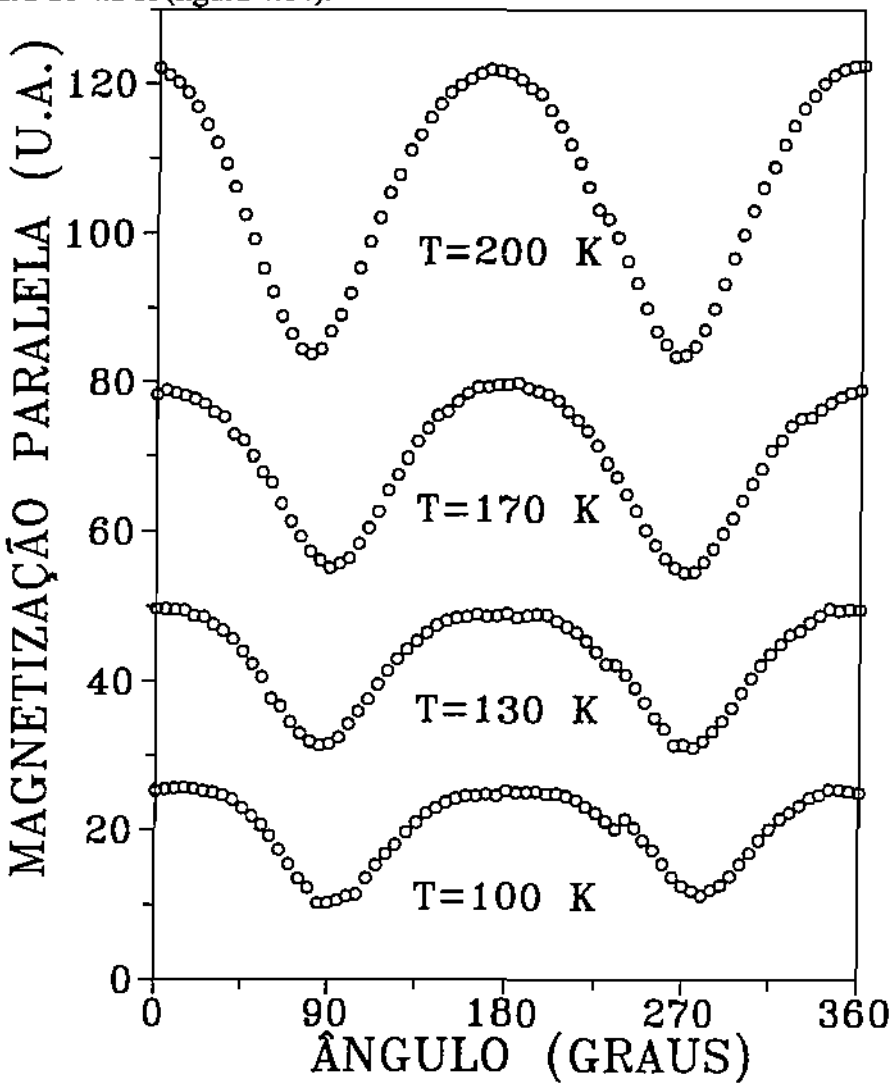


Figura 4.12 - *Magnetização em função do ângulo de rotação em $(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$ entre 100 e 200 K.*

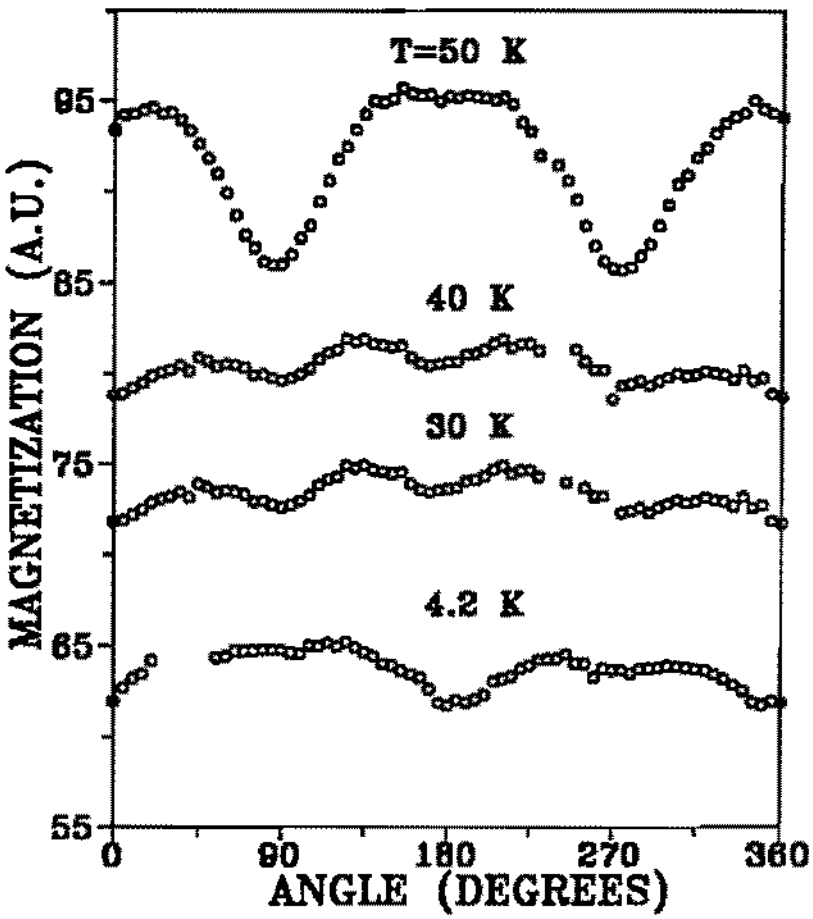


Figura 13- - *Magnetização em função do ângulo de rotação em $(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$ entre 4.2 e 50 K.*

Como podemos ver pela figura abaixo, a T=4.2 K praticamente desaparece a anisotropia, explicando a perda da sensibilidade das medidas. Mesmo com o campo aplicado de 5 kOe usado nas medidas de polar plot, a medida da magnetização com o campo perpendicular a c revelou-se maior do que alinhado com o eixo c. A estrutura de spin a baixas temperaturas, nesta liga, parece não ser homogênea, em virtude da proximidade da concentração crítica, para a estabilidade de um estado planar (ver resultados teóricos mais adiante).

Fizemos também medidas de suscetibilidade AC no suscetômetro 1, de $(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$, de 4.2 a 300 K (figura 4.15).O pico da suscetibilidade ocorre em 162 K, concordando razoavelmente com os 167 K obtidos no suscetômetro 2. Para temperaturas mais baixas, a curva apresenta-se lisa, não ocorrendo nenhuma anomalia

que pudesse indicar uma outra reorientação de spin. Estes resultados estão de acordo com as medidas de magnetização angular.

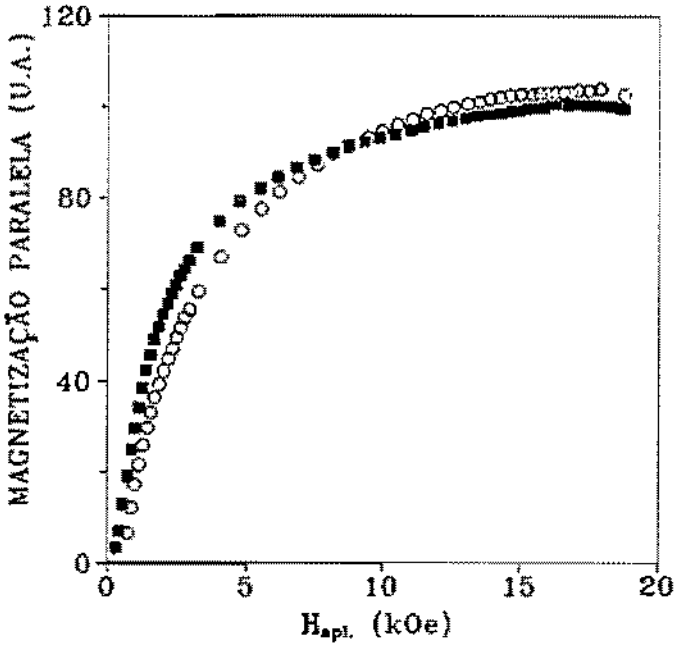


Figura 4.14 - *Magnetização em função do campo aplicado a T=4.2 K, com a amostra de $(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$ mantida com o eixo c paralelo (circulo) e perpendicular (quadrado) ao campo aplicado de 1 kOe.*

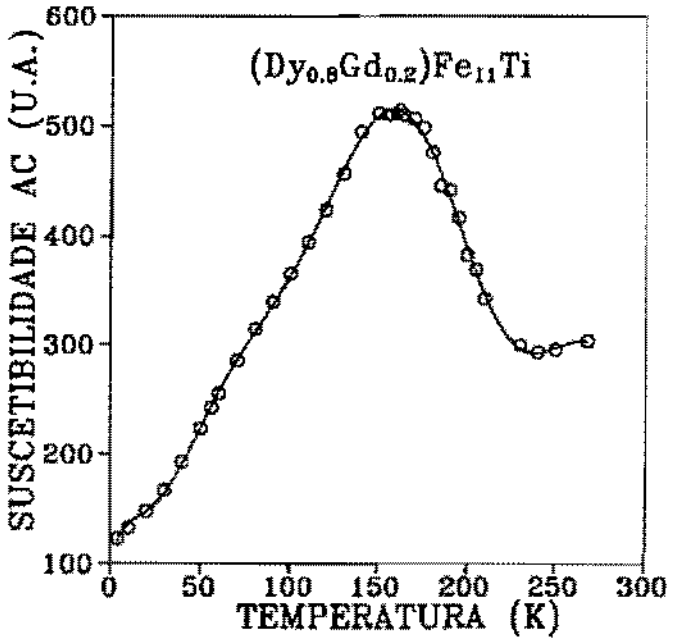


Figura 4.15 - *Suscetibilidade AC de $(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$, de 4.2 a 300 K . A linha cheia é apenas um guia visual.*

O resultado da magnetização em função da temperatura, com o eixo c mantido alinhado com o campo aplicado de 1 kOe é mostrado na figura 4.16. Na parte direita da curva, notamos um patamar quase contante que começa em ≈160 K. A partir dai, a magnetização cai continuamente quando se abaixa a temperatura, já que ocorre a transição axial-cônica.

Na figura 4.17, mostramos alguns resultados de $M_{//}$ em função do ângulo θ para algumas temperaturas selecionadas em $(Dy_{0.6}Gd_{0.4})Fe_{11}Ti$. Como podemos ver, neste caso o ângulo cônico permanece praticamente constante no intervalo entre 4.2 e 100 K.

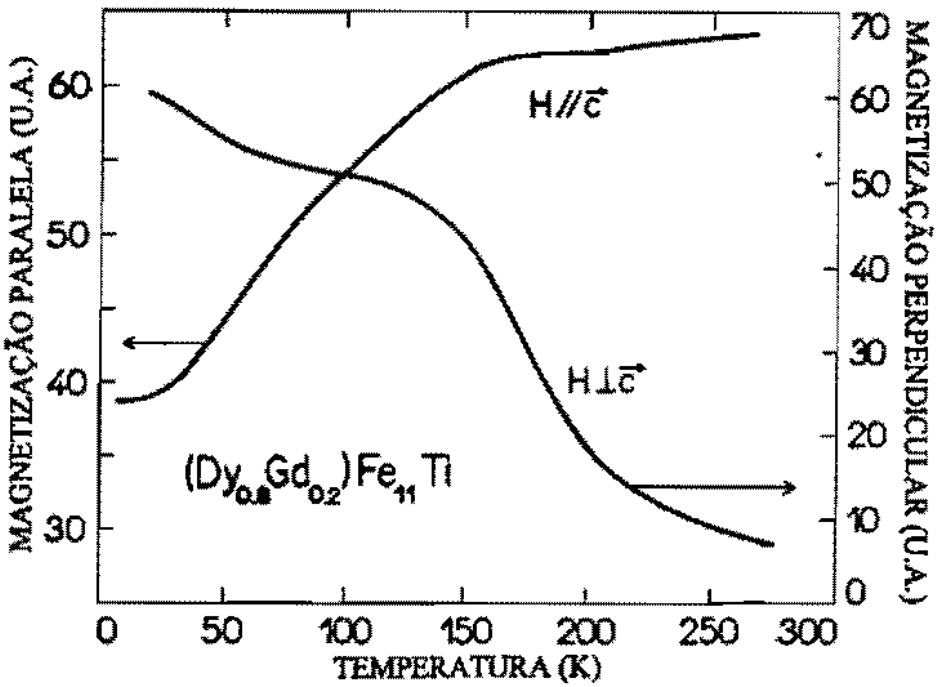


Figura 4.16 - *Magnetização em função da temperatura de $(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$, com a amostra disposta com o eixo c paralelo e perpendicular ao campo aplicado de 1 kOe.*

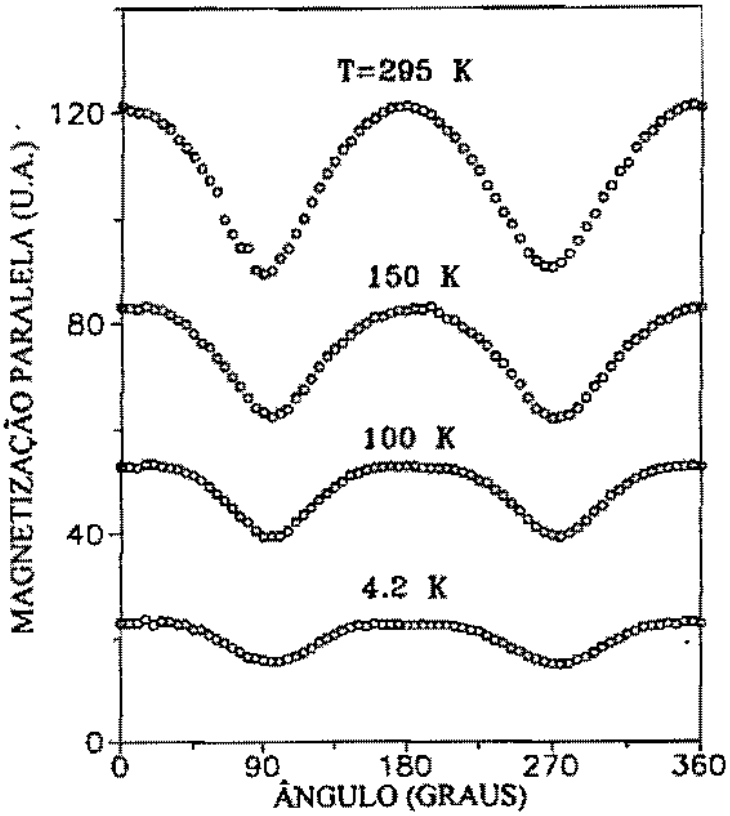


Figura 4.17 - *Magnetização em função do ângulo de rotação em $(Dy_{0.6}Gd_{0.4})Fe_{11}Ti$, para algumas temperaturas selecionadas.*

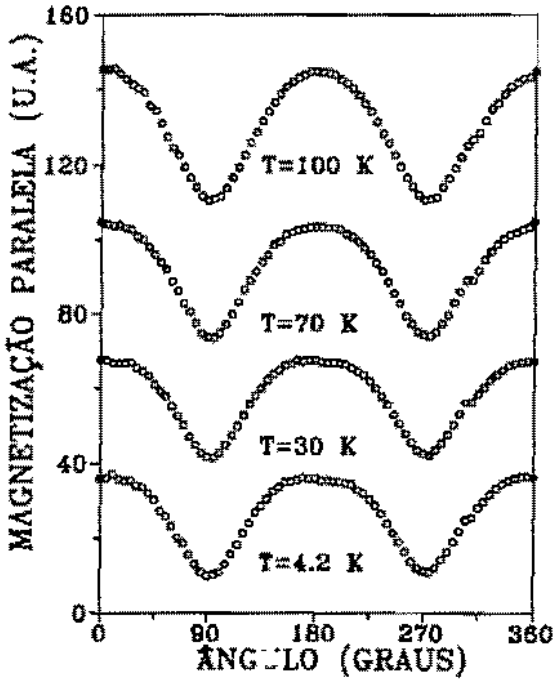


Figura 4.18 -*Magnetização em função do ângulo de rotação em $(Dy_{0.4}Gd_{0.6})Fe_{11}Ti$, para algumas temperaturas selecionadas.*

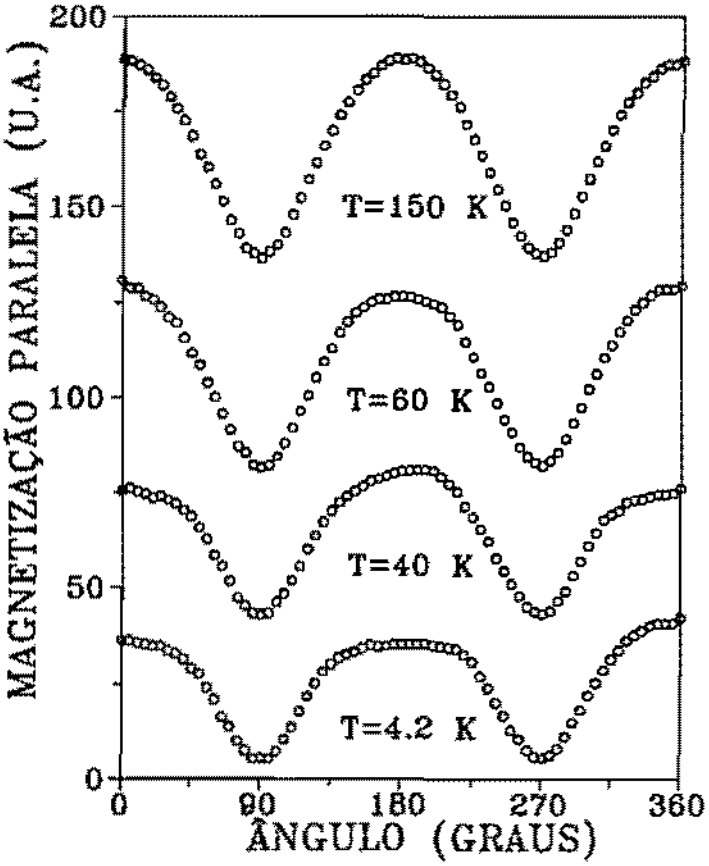


Figura 4.19 - *Magnetização em função do ângulo de rotação em $(Dy_{0.2}Gd_{0.8})Fe_{11}Ti$, para algumas temperaturas selecionadas.*

Nas figuras 4.18 e 4.19 vemos as curvas de "polar plot" de $(Dy_{0.4}Gd_{0.6})Fe_{11}Ti$ e $(Dy_{0.2}Gd_{0.8})Fe_{11}Ti$, para algumas temperaturas.

Medindo o ângulo cônico das curvas de "polar plot", podemos construir as curvas θ(T) para toda a série (figura 4.20). Os círculos negros são os resultados experimentais e as linhas cheias são os resultados teóricos, usando os coeficientes de campo cristalino de *Hu et al (1990)*.

Na amostra de $(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$, a previsão teórica indica que a magnetização permanece cônica a 1 K. Fizemos cálculos teóricos para sabermos o limite de concentração de Dy para o qual ocorre a transição cônico-planar. Descobrímos que essa transição só ocorre para concentrações de Dy a partir de $(Dy_{0.86}Gd_{0.14})Fe_{11}Ti$ (linha tracejada). Este resultado confirma que esta amostra está numa região de concentração crítica para a presença da transição cone-plano.

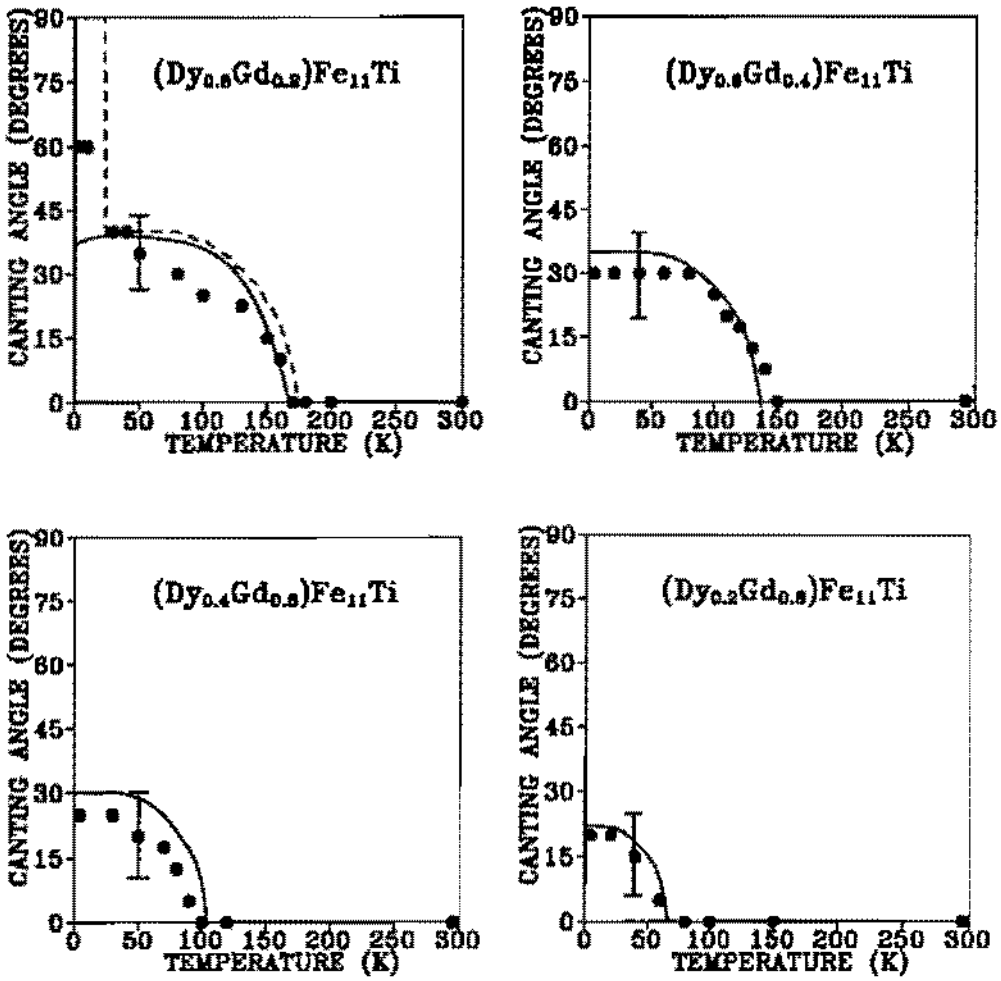


Figura 4.20 - *Ângulos cônicos experimentais (círculos cheios) e cálculos teóricos (linhas cheias) em função da temperatura nos compostos de $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8.*

Os resultados experimentais em $(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$ concordam com a previsão teórica da magnetização permanecer cônica em 4.2 K. Todavia o ângulo estimado para as temperaturas de 10 K e 4.2 K (60°) é muito superior ao 38° teórico e até mesmo dos 44° de $DyFe_{11}Ti$. Podemos argumentar que a anisotropia tornou-se tão baixa que a incerteza experimental aumentou consideravelmente, tornando-se maior do que os ±10° dos outros ângulos, mostrados na figura 4.20. Por outro lado, é razoável supor que, em virtude das flutuações locais de concentração, haja regiões da amostra com magnetização planar e outras com magnetização cônica.

Para as outras concentrações, obtivemos uma concordância bastante boa com a previsão teórica. Outro fato importante a salientar é que as T_{RS} determinadas por magnetização angular estão de acordo com as medidas de suscetibilidade (ver tabela 4.2).

Tabela 4.2 - *Resultado das T_{RS} da transição cone-plano determinadas por suscetibilidade AC e magnetização angular em $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$.*

x	T_{RS} (K) suscetibilidade	T_{RS} (K) mag. angular
1	198 ± 5*	**
0.8	166 ± 5	170 ± 10
0.6	146 ± 5	150 ± 10
0.4	115 ± 5	100 ± 10
0.2	69 ± 5	80 ± 10

*da amostra 1

** não foi determinada para amostra 1

Alguns comentários são pertinentes sobre os possíveis efeitos do campo magnético aplicado durante os experimentos de magnetização angular. Intuitivamente, um campo aplicado paralelo ao eixo c aumenta a estabilidade da magnetização axial, reduzindo a T_{RS}. Cálculos teóricos para $DyFe_{11}Ti$ mostram que um campo longitudinal de 0.3 T decresce as transições axial-cone e cone-plano em 16 K e 37 K, respectivamente *(Kou et al. 1993)*. Nas experiências de magnetização angular, a direção de aplicação de campo vai variando a cada passo de giro da amostra orientada. Quandoeste giro for de 90°, a direção de aplicação do campo passa a ser no plano basal. Como vimos, no plano basal os eixos a e b dos cristalitos orientados estão aleatoriamente distribuídos . Por isso, não conhecemos a direção de aplicação do campo no plano basal.. Todavia, no caso desta série, a concordância observada usando suscetibilidade AC (campo pequeno) e magnetização angular indicam que este efeito é pequeno.

Como pudemos notar, com pequenas concentrações de Gd, já não ocorre a transição cone-plano. Para que este efeito apareça um pouco mais claro e transparente, fizemos cálculos teóricos da energia livre de $DyFe_{11}Ti$ e $(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$ para algumas temperaturas selecionadas.

No caso do $DyFe_{11}Ti$, percebemos que em 5 K, a energia livre apresenta um mínimo em 90° e outro mínimo relativo em ângulo intermediário (figura 4.21). Em T=100 K, vemos que este mínimo relativo tornou-se mínimo absoluto com a consequente mudança para cone. Em T=300 K, finalmente temos a passagem para axial.

O efeito da introdução do Gd é ilustrado na figura 4.22, onde percebemos que a T=5 K, o mínimo não chega a dar-se em 90°, com o mínimo permanecendo em ângulos intermediários.

Com todos estes resultados, foi possível a costrução do diagrama de fase magnético da série $(Dy_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$ (figura 4.23). As linhas cheias são os resultados teóricos usando os coeficientes de campo cristalino de *Hu et al (1990a)*. Os círculos são os resultados determinados pelo pico da suscetibilidade e o quadrado é o resultado obtido em monocristal *(Garcia et al 1993)*. Como podemos ver, a concordância é bastante boa.

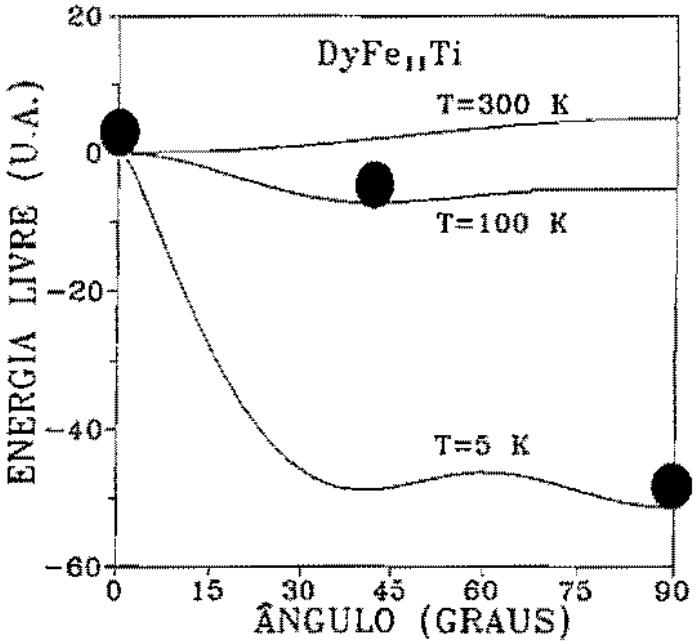


Figura 4.21 - *Energia livre em função do angulo θ, no plano (0 1 0), ou seja φ=0, para $DyFe_{11}Ti$.*

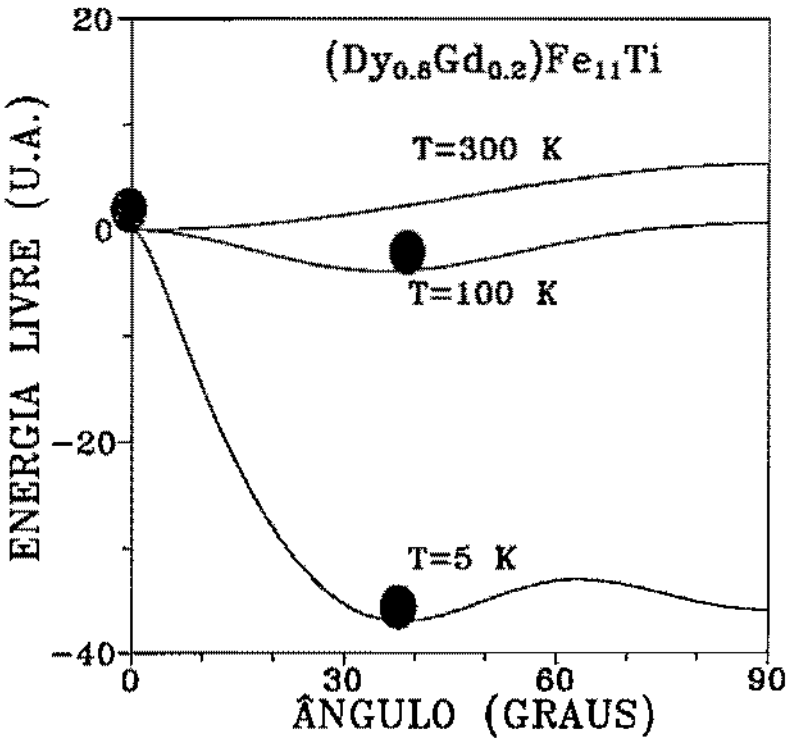


Figura 4.22 - *Energia livre em função do ângulo θ, no plano (0 1 0), para $(Dy_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$..*

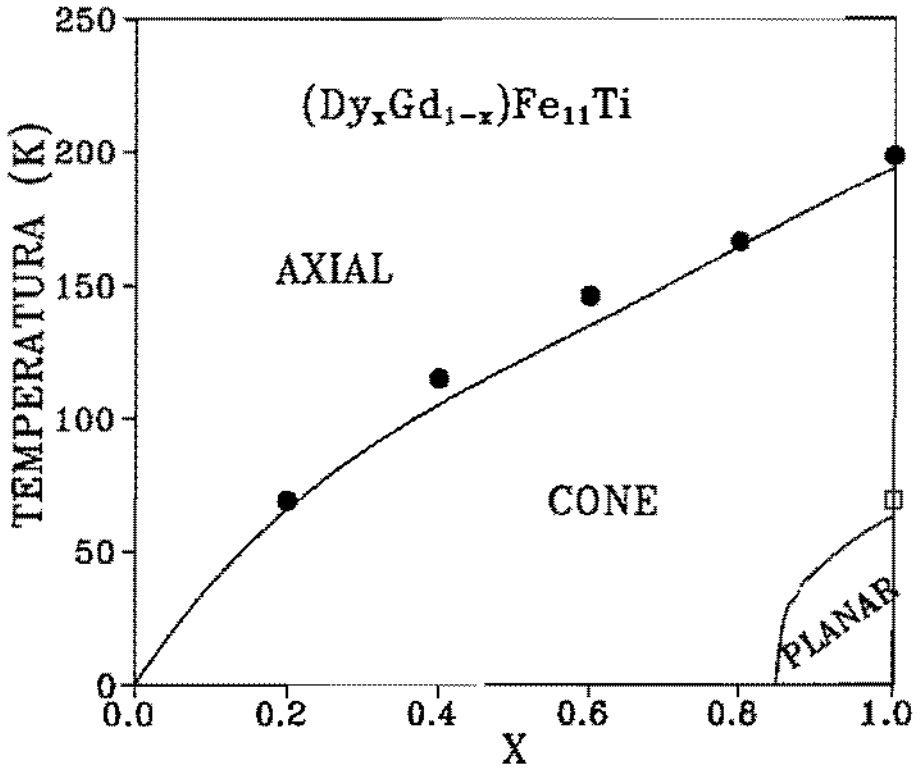


Figura 4.23 - *Diagrama de fase teórico (linhas cheias) e experimental (símbolos) de $(Dy,Gd)Fe_{11}Ti$.*

4.2 - $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$

A idéia, ao estudarmos este sistema, foi a de introduzir uma outra terra rara, com coeficientes de campo cristalino diferentes de zero. Assim podemos testar se A_n^m podem realmente ser considerados independente da terra rara, pelo menos no caso do Er.

Tabela 4.3 - *Parâmetros de campo cristalino, obtidos a partir de $DyFe_{11}Ti$ (Hu et al 1990).*

	B_{20} (K/íon)	B_{40} (K/íon)	B_{44} (K/íon)	B_{60} (K/íon)	B_{64} (K/íon)
Dy^{3+}	1.60×10^{-1}	1.10×10^{-5}	-1.05×10^{-6}	1.60×10^{-7}	4.00×10^{-6}
Er^{3+}	-5.82×10^{-2}	-6.96×10^{-4}	6.64×10^{-5}	2.56×10^{-5}	6.40×10^{-6}

A tabela 4.3 mostra os coeficientes de campo cristalino de Dy e Er, onde os do Dy foram usados os de *Hu et al (1990)* e os do Er, obtidos através da relação $B_n^m = \alpha_n(R)\ \langle r^n \rangle(R)\ A_n^m$. Como podemos verificar, o sinal de B_2^0 é contrário ao do Dy. Se a anisotropia dependesse apenas do termo dominante B_2^0, esperariamos que a estrutura magnética do $ErFe_{11}Ti$ fosse axial para todo intervalo de temperatura. Como veremos, a influência dos termos superiores, faz com que apareça uma reorientação de spin. Outro ponto interessante a ser notado é a diferença de sinal dos B_4^4, mostrando que deve aparecer uma competição de anisotropia no plano basal, entre os eixos [1 1 0] (no caso do Er) e [1 0 0] (no caso do Dy).

Fizemos medidas de suscetibilidade AC desta série de amostras, cujos resultados podem ser vistos na figura 4.24. Como podemos notar, os picos da suscetibilidade, que correspondem às reorientações axial-cone, vão se deslocando para temperaturas mais baixas, com o acréscimo de Er. Isto está de acordo com a observação acima, considerando os termos de segunda ordem. As T_{RS} determinadas pelo pico da suscetibilidade, são apresentadas na tabela 4.4. Vemos também que para $ErFe_{11}Ti$ ocorre

a transição axial-cone em 42 K, ao contrário da previsão teórica considerando somente o termo dominante B_2^0, mostrando que os termos de campo cristalino de quarta e sexta ordem são importantes neste sistema. Além disso, este valor concorda razoavelmente com os 50 K obtidos de *Hu et al. (1989)*.

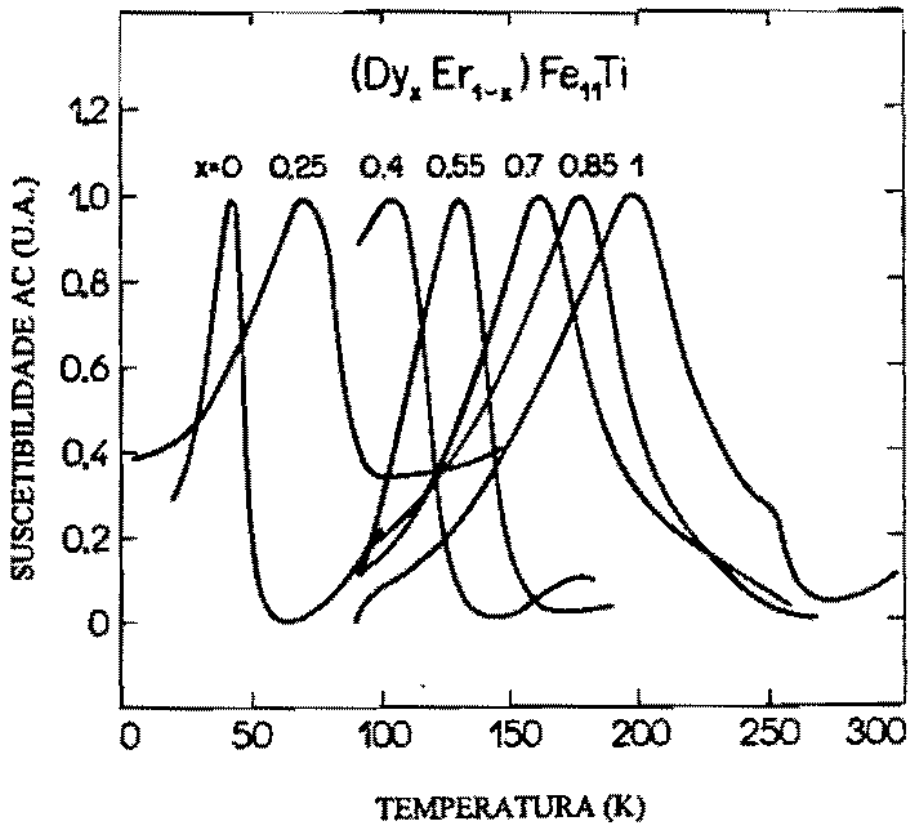


Figura 4.24- *Suscetibilidade AC em função da temperatura em $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$.*

Usando os coeficientes da tabela 4.3, foram calculados teoricamente os ângulos que a magnetização faz com o eixo c, em função da temperatura, para as diversas concentrações de Dy (figura 4.25). Estes resultados mostram também as temperaturas de reorientação de spin teóricas e de acordo com estes resultados, somente as amostras com x≥0.91 deveriam apresentar esta transição.

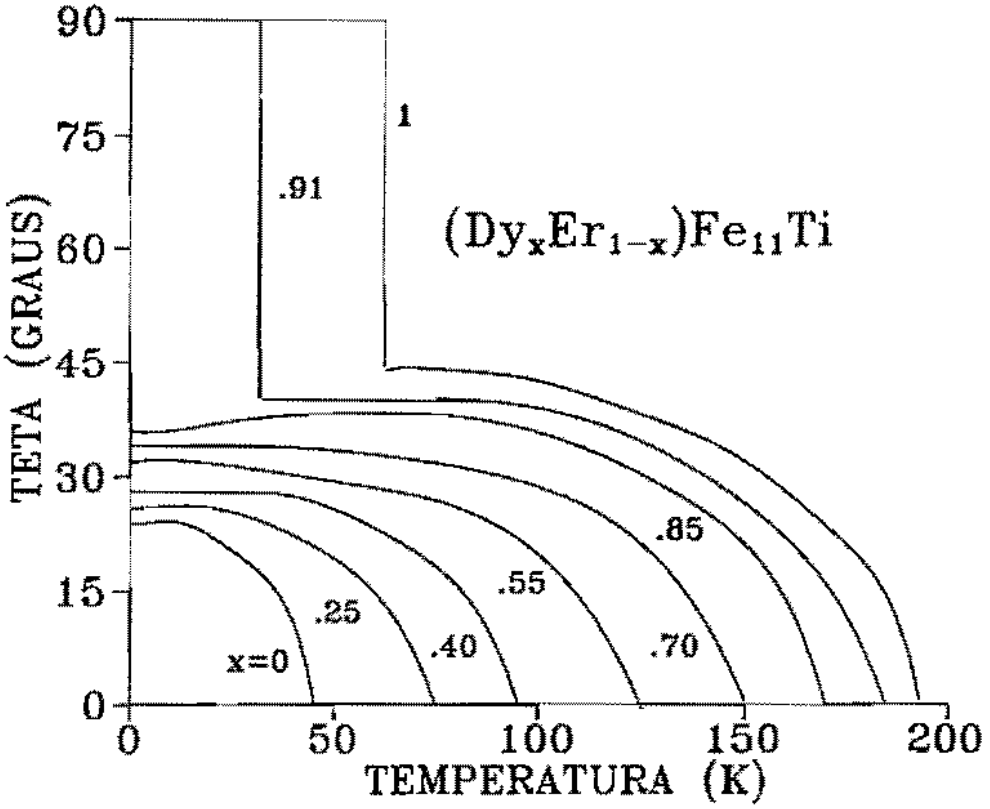


Figura 4.25 - *Cálculos teóricos dos ângulos da magnetização em relação ao eixo c (θ) em função da temperatura em $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$.*

Tabela 4.4 - *T_{RS} experimentais da série $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$.*

x	T_{RS1} (K) (axial-cônico)	T_{RS2} (K) (cônico-planar)
1	198	69 *
0.85	177	40**
0.70	163	-
0.55	131	-
0.40	105	-
0.25	70	-
0	42	-

* obtido de Garcia et al. (1993)

** obtido através de medidas de magnetização angular

Para verificarmos se a amostra $(Dy_{0.85}Er_{0.15})Fe_{11}Ti$ apresenta ou não a transição cone-plano, orientamos magneticamente o pó desta amostra e fizemos medidas de magnetização angular. Este resultado mostrou que a orientação magnética foi bem sucedida, com a amostra orientada revelando uma razoável anisotropia entre 4 e 5 kOe.

Fizemos alguns "polar plots" para algumas temperaturas (figura 4.26). A T=295 K a anisotropia é axial, já que o máximo da curva de $M_{||}$ contra θ ocorre em 0, 180°, -180°. Em 180 K, a anisotropia começa a ficar cônica e em 100 K, percebe-se com clareza dois máximos ocorrendo em ângulos intermediários, com θ=30°. Em 6 K nota-se que a magnetização tornou-se planar, com o máximo ocorrendo em -90° e 90°.

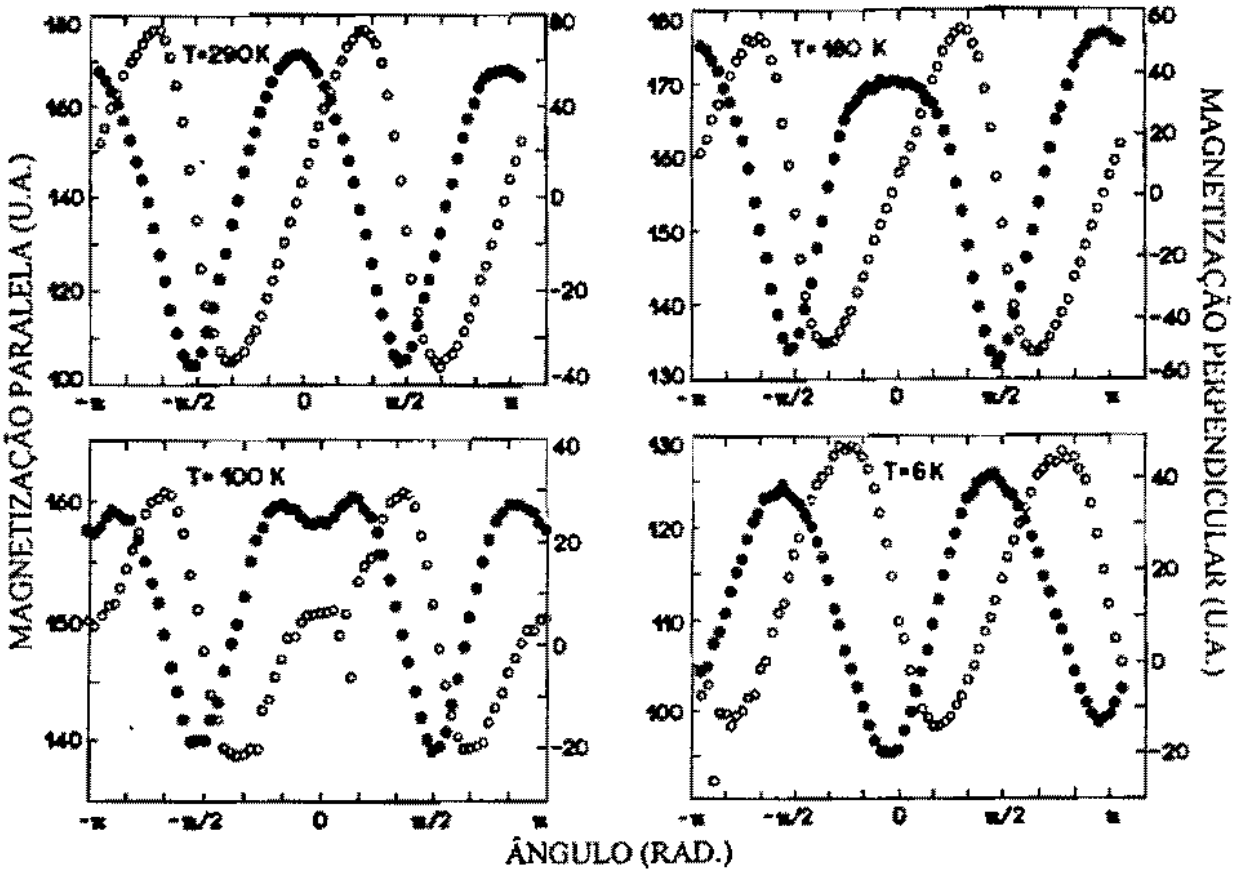


Figura 4.26 - *Magnetização em função do ângulo de rotação em $(Dy_{0.85}Er_{0.15})Fe_{11}Ti$ para algumas temperaturas selecionadas. Os círculos cheios são $M_{||}$ e os círculos vazios $M_{\perp}$.*

Fixando a amostra com o eixo c paralelo ao campo magnético de 1 kOe medimos a magnetização paralela em função da temperatura (figura 4.27). As flecha

indicam a reorientação de spin da transição cone-plano e cone-axial. Estas temperaturas foram determinadas em ≈40 K (cone-plano) e ≈185 K (axial-cone).

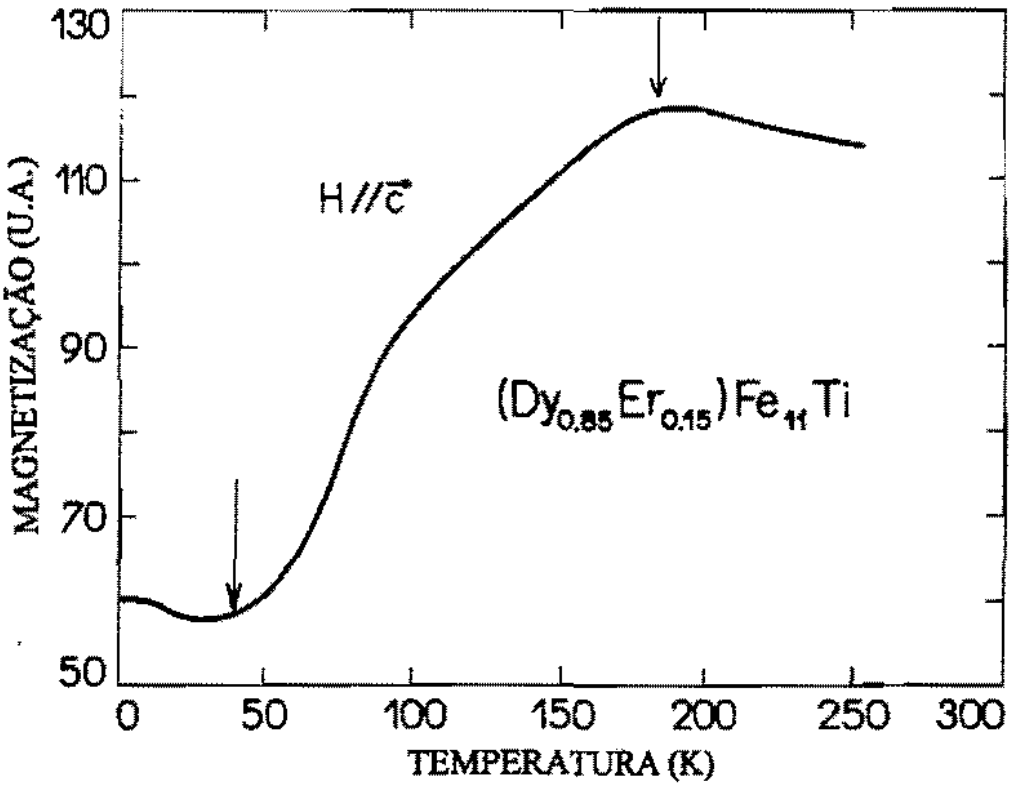


Figura 4.27 - *Magnetização em função da temperatura em $(Dy_{0.85}Er_{0.15})Fe_{11}Ti$, com campo aplicado de 1 kOe paralelo ao eixo c da amostra.*

Com estes resultados, podemos construir o diagrama de fase magnético desta série de amostras (figura 4.28). Novamente para a transição cone-plano de $DyFe_{11}Ti$ foram considerados os resultados do monocristal *(Garcia et al. 1993)*.

Como podemos verificar, o diagrama de fase é bem mais complexo do que para a série $(Dy,Gd)Fe_{11}Ti$. Como já mencionamos, esta complexidade advem do fato de existir não só a competição axial-planar, como também a competição no plano, entre os eixos [1 0 0] (Dy) e [1 1 0] (Er). Devido a esta competição, há regiões em que a transição axial-cone ou cone-planar ocorre com $\varphi=0$ ou $\varphi=45°$. Em condições especiais de concentração (parte hachuriada da figura), a teoria prevê transições cone1 ($\varphi=0$) - cone2 ($0<\varphi<45°$) ou cone2-cone3 ($\varphi=45°$). Infelizmente esta região ocorre em intervalos de concentração muito específicos. Os resultados de suscetibilidade AC de

$(Dy_{0.25}Gd_{0.75})Fe_{11}Ti$, cuja concentração encontra-se mais próximo deste intervalo, não revelaram nenhuma outra transição a não ser a axial-cone. Todavia, trabalhos realizados em ligas de fase 2:14:1 *(del Moral et al. 1989)* mostraram a possibilidade dessas transições com a presença de um pico na suscetibilidade.

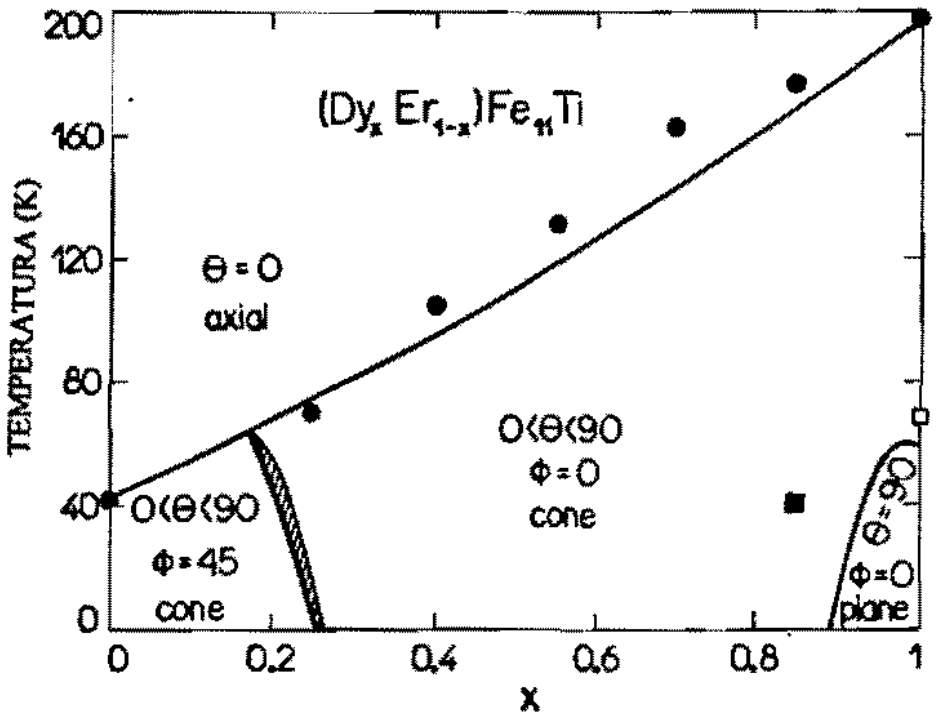


Figura 4.28 - Diagrama de fase teórico (linhas cheias) e experimental (símbolos) de $(Dy_xEr_{1-x})Fe_{11}Ti$. Quadrado vazio foi obtido do monocristal de $DyFe_{11}Ti$ da literatura.

Infelizmente, através de estudos em policristais de pó orientado torna-se impossível conhecer o ângulo φ, já que, como já dissemos, os cristalitos são orientados somente na direção do eixo c e, no plano, estão aleatoriamente distribuidos (ver seção 3.3).

Para ilustrar estes resultados teóricos, na figura 4.29 podem ser vistos alguns cálculos de energias livre para φ=0° e na figura 4.30 para φ=45°, para algumas temperaturas selecionadas. Como podemos notar, o mínimo na direção φ=45° é menor do que para φ=0° e portanto o eixo de fácil magnetização teórico é o [1 1 0].

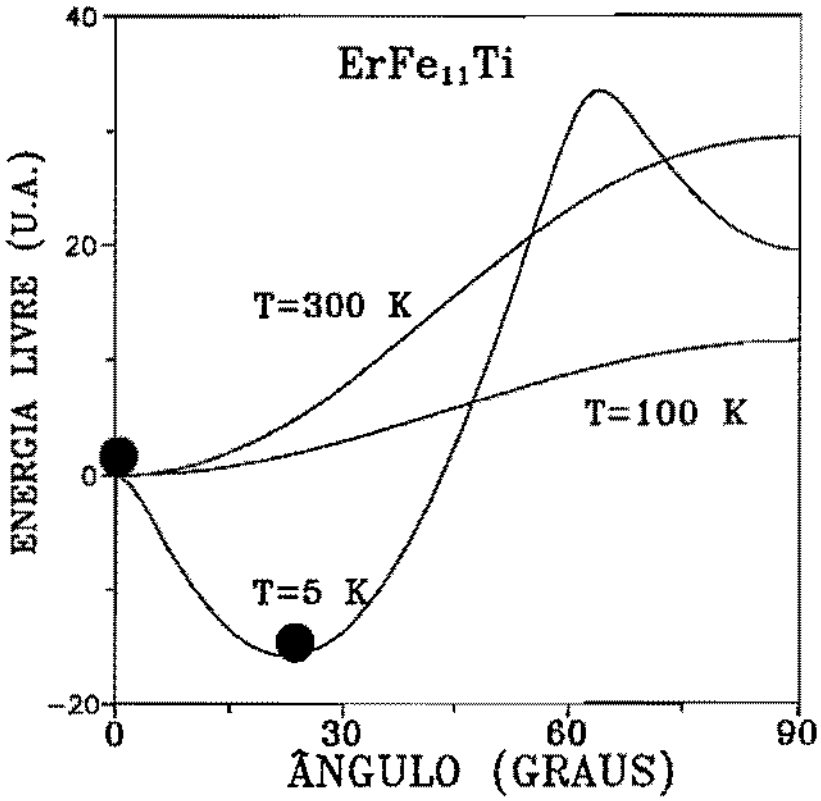


Figura 4.29 - *Cálculos de energia livre em função do ângulo de rotação para o composto $ErFe_{11}Ti$, com $\varphi=0°$.*

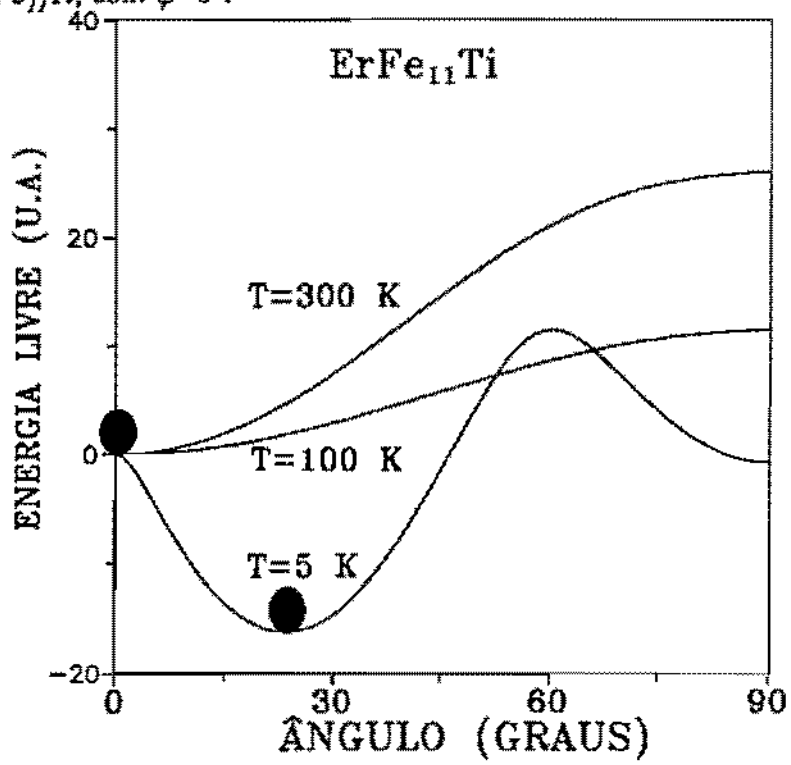


Figura 4.30 - *Cálculos de energia livre em função do ângulo de rotação para o composto $ErFe_{11}Ti$, com $\varphi=45°$.*

Nossas medidas experimentais resultaram muito próximas das previsões teóricas, confirmando que os coeficientes de campo cristalino determinados por *Hu et al (1990)*, explicam perfeitamente os diagramas de fases magnéticas para $(Dy,Gd)Fe_{11}Ti$ e $(Dy,Er)Fe_{11}Ti$.

4.3 - $DyFe_{10}Si_2$

Fizemos medida de suscetibilidade AC, desde 4.2 K até a temperatura ambiente (figura 4.31) A curva apresenta um pico em T≈230 K, que podemos associar como sendo a da reorientação de spin axial-cone e, a partir deste pico, um decréscimo suave até 4.2 K, indicando que não há outra reorientação. Portanto, através deste resultado podemos afirmar que, ao contrário do composto isoestrutural $DyFe_{11}Ti$, neste caso não há a transição de reorientação de spin cônico-planar. Este resultado está de acordo com *Gubbens et al. (1992)*, que observam uma reorientação de spin ocorrendo em 228 K.

Como já dissemos anteriormente, os espectros Mössbauer desta liga revelaram-se com boa definição, o que os torna promissores para estudos de reorientação de spin usando a espectroscopia Mössbauer. Para este estudo, fizemos medidas de espectros Mössbauer entre 80 e 300 K desta amostra em pó. Os espectros foram ajustados com 3 sítios de Fe (8i, 8j, 8f) e mais um sítio de impureza com Bhf≈40 kG. Foram mantidas as populações dos sítios na razão 3.72 : 2.87 : 3.41, determinadas previamente para os três espectros com as melhores estatísticas. Um exemplo de ajuste para T=230 K pode ser visto na figura 4.32. Como se pode notar, os ajustes foram razoáveis.

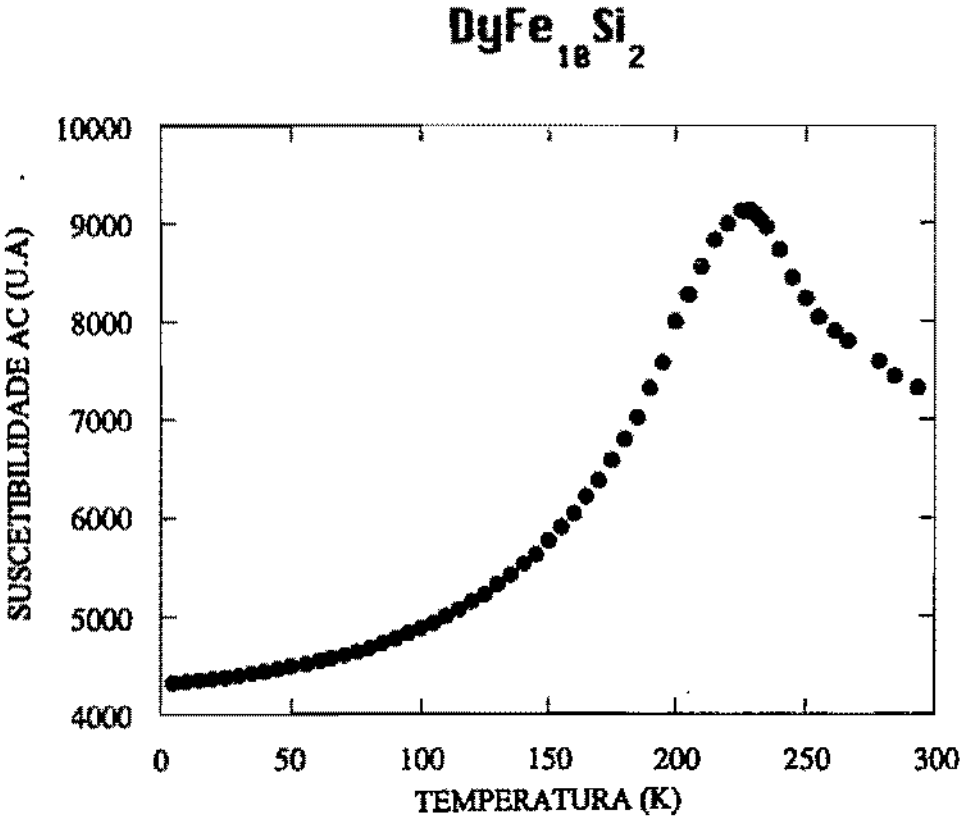


Figura 4.31 - *Suscetibilidade AC do composto $DyFe_{10}Si_2$.*

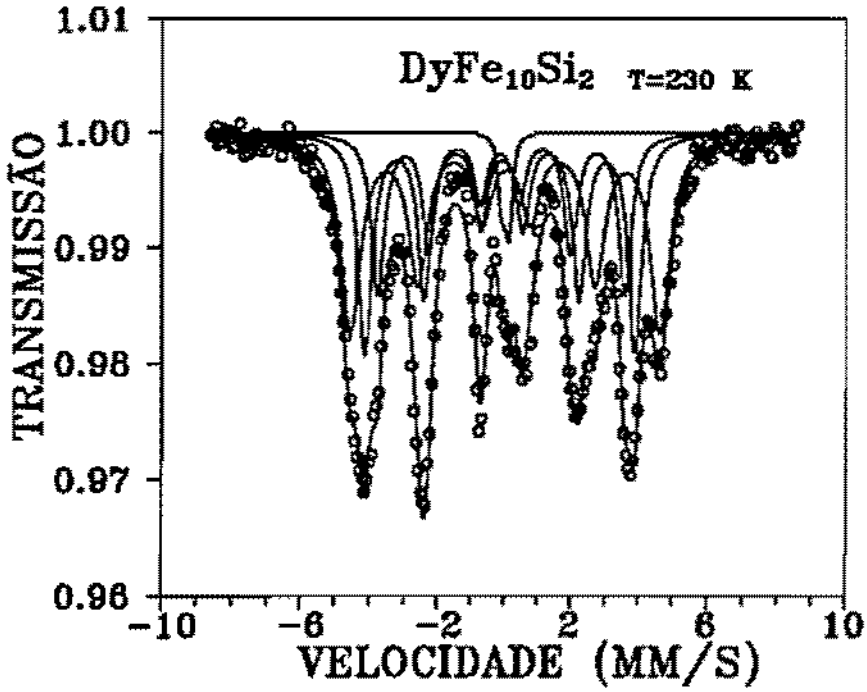


Figura 4.32 - *Espectro Mössbauer experimental (círculos) e ajustes (linhas ...neias), com três sítios magnéticos de Fe e um sítio de impureza.*

Os campos hiperfinos para cada sítio em função da temperatura podem ser vistos na figura 4.33. Nos sítios 8i e 8j, eles não apresentaram mudanças significativas que pudessem sugerir uma reorientação de spin. Somente o sítio 8i apresenta uma descontinuidade entre 200-240 K. Já o desdobramento quadrupolar apresentou grande variação no intervalo 200-240 K, com trocas até do sinal nos sítios 8i e 8f (figura 4.34). A temperatura onde ocorre a reorientação de spin pode ser melhor avaliada através dos estudos que serão feitos a seguir, analisando o campo hiperfino médio. É aceitável considerar o campo hiperfino proporcional ao momento do Fe do sítio considerado. Portanto, considerando o campo hiperfino médio proporcional a magnetização reduzida da subrede de Fe, podemos ajustar duas curvas, uma abaixo (entre 80 e 190 K) e outra acima (entre 240 e 295 K), com uma constante de proporcionalidade 4% menor para a segunda curva (figura 4.35). A magnetização reduzida da subrede de Fe $\left(\frac{M_{Fe}(T)}{M_{Fe}(0)}\right)$ foi considerada igual à determinada por *Hu et al. (1989a)*, em estudos no composto de $YFe_{11}Ti$, com ítrio não magnético. Infelizmente, não havia dados suficientes na literatura em $YFe_{10}Si_2$ que nos forneceriam este comportamento de uma forma mais correta. Apesar disso, os ajustes foram razoáveis. Estes dados sugerem uma reorientação de spin que se inicia em ≈240 K, com o ângulo cônico aumentando até que se estabiliza em cerca de 190 K. Pelos resultados de suscetibilidade, mesmo a 4.2 K a magnetização continua cônica, já que não há nenhuma outra anomalia que poderia sugerir a existência da transição cone-plano, ao contrário do que afirma *Qingan et al. (1991)*.

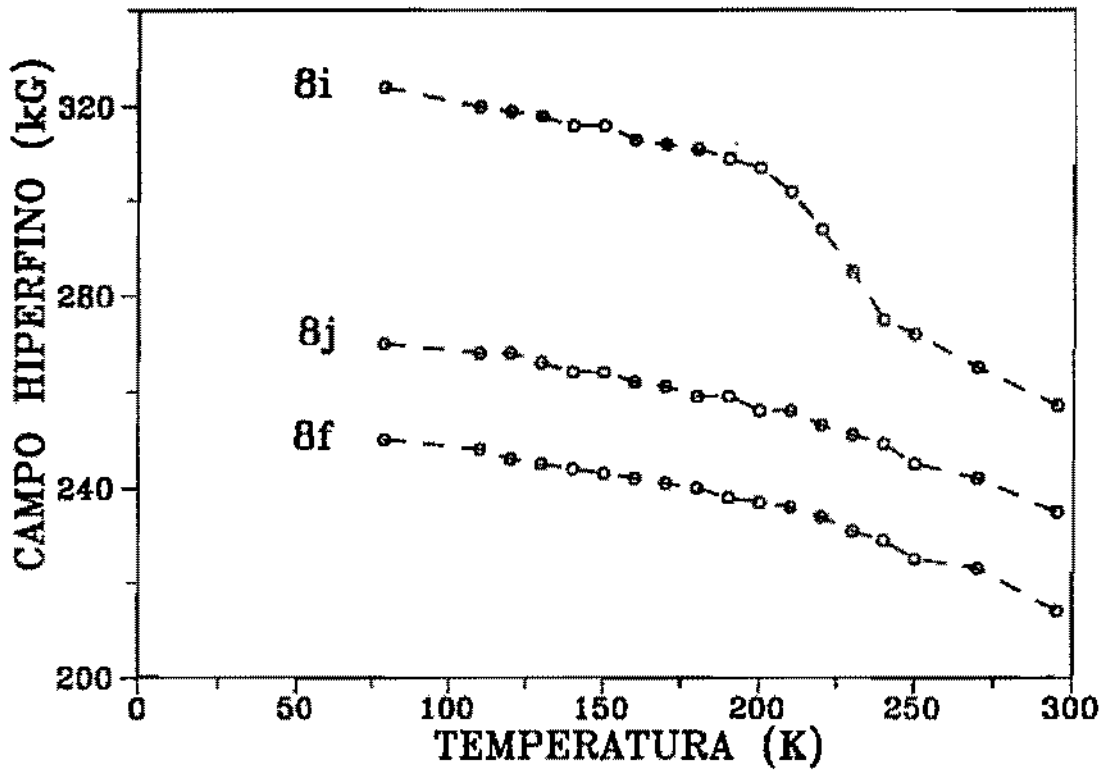


Figura 4.33 - *Campo hiperfino em função da temperatura para os sítios 8i, 8j e 8f.*

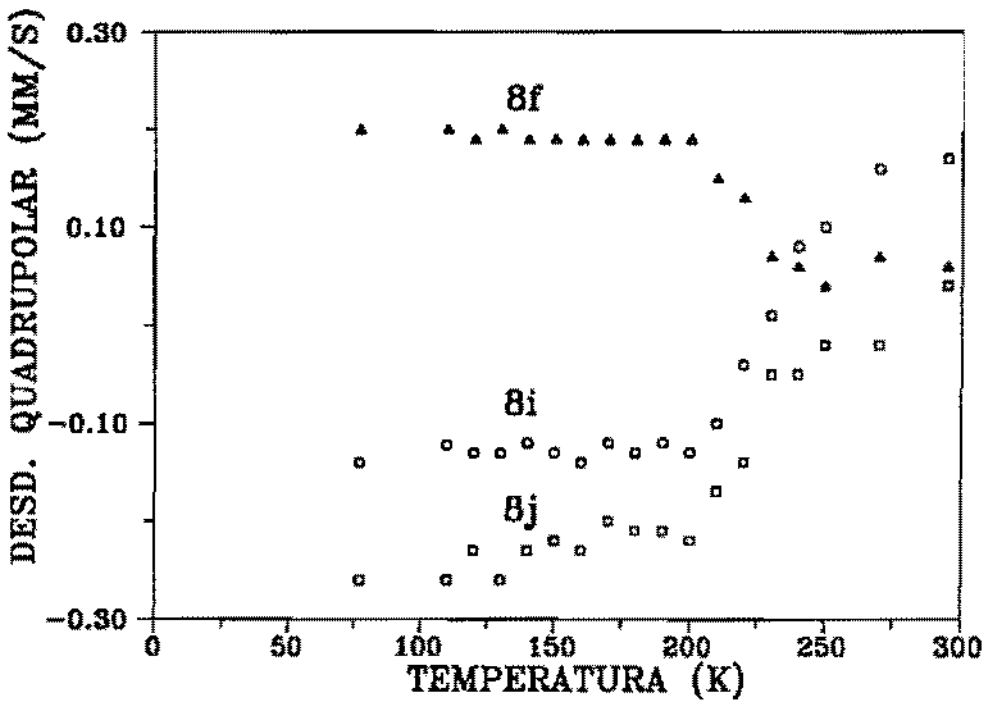


Figura 4.34 - *Desdobramento quadrupolar em função da temperatura para os sítios 8i, 8j e 8f.*

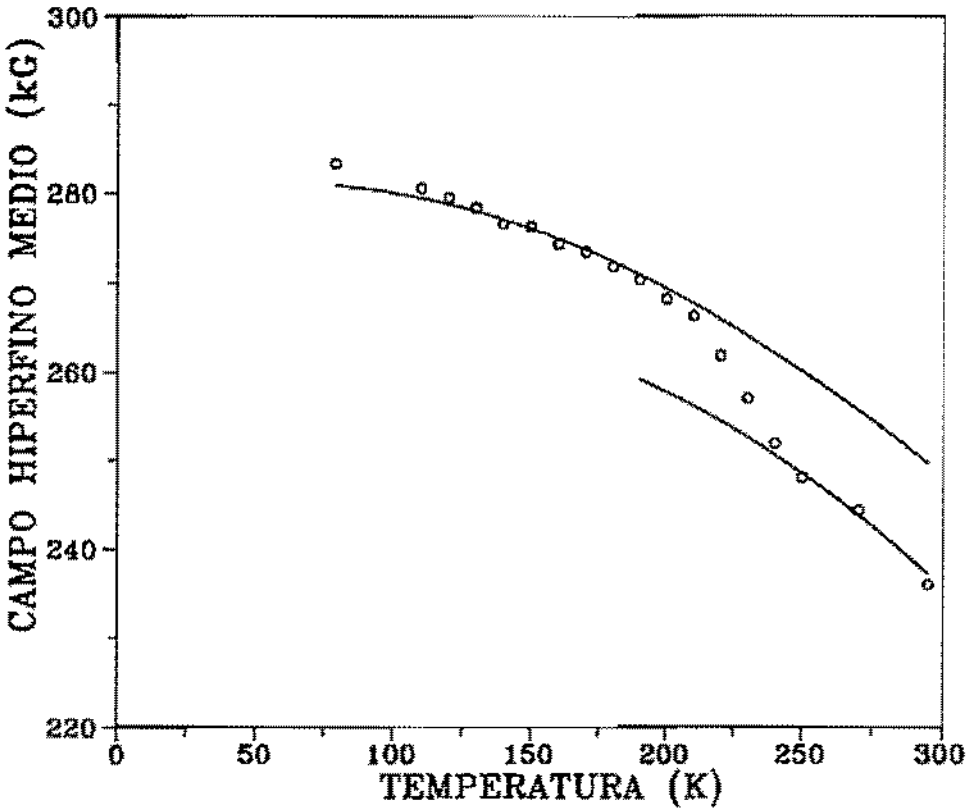


Figura 4.35 - *Campo hiperfino médio em função da temperatura (círculos) e ajustes (linhas cheias) em $DyFe_{10}Si_2$.*

Portanto, no composto $DyFe_{10}Si_2$, há uma reorientação de spin em 235±5 K, do tipo axial-cônico, com o eixo cônico se estabilizando por volta de 190 K. Este resultado está de acordo com os resultados de *Christides et al. (1991)*, obtidos também por espectroscopia Mössbauer, porém, baseados unicamente na análise das intensidades relativas das linhas espectrais em amostras orientadas.

Capítulo 5 - Resultados e Discussão II: $(Tb,Gd)Fe_{11}Ti$

5.1 $TbFe_{11}Ti$

Como vimos no capítulo 1, a primeira questão é se $TbFe_{11}Ti$ é axial ou planar à temperatura ambiente. Para o estudo desta liga usaremos três técnicas experimentais: suscetibilidade AC, polar plot e espectroscopia Mösbauer.

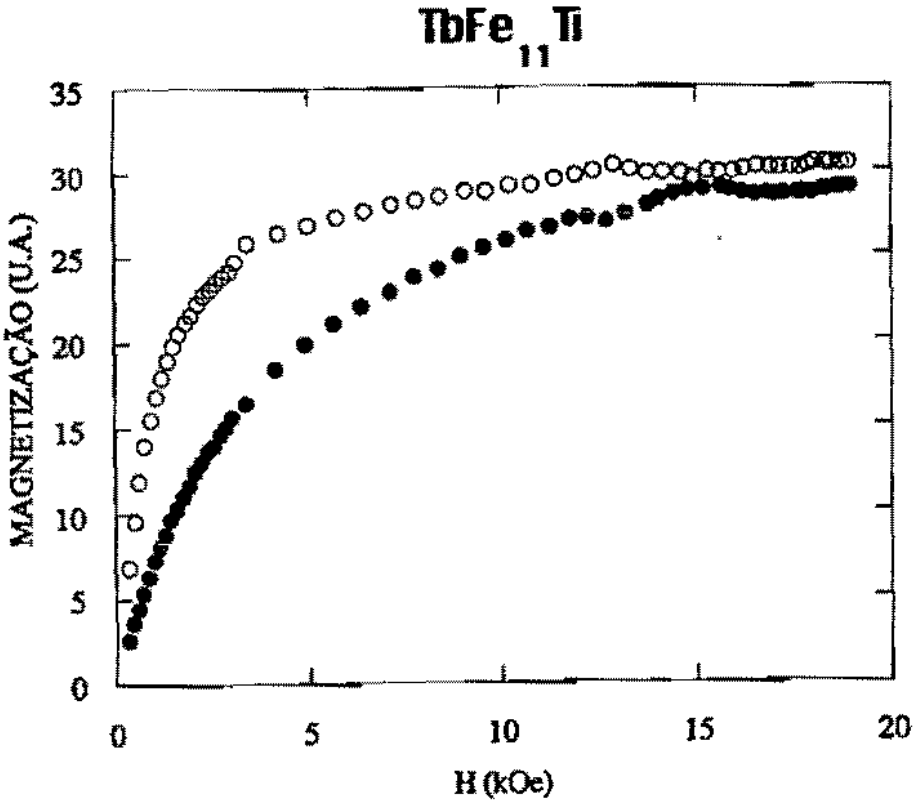


Figura 5.1 - *Magnetização em função do campo, com a amostra disposta com o eixo c paralelo (circulos vazios) e perpendicular (circulos cheios) ao campo aplicado (T=295 K).*

Para isso, orientamos magneticamente a amostra de $TbFe_{11}Ti$, de acordo com o procedimento indicado na seção 3.3. Vale lembrar que a orientação magnética foi realizada à temperatura de 345 K. As curvas da magnetização à temperatura ambiente, com o campo externo perpendicular e paralelo à direção de alinhamento revelaram uma

razoável anisotropia, dando-nos uma primeira evidência de que a magnetização permaneceu axial a 295 K (figura 5.1).

Outra técnica utilizada foi a espectroscopia Mösbauer de amostra orientada. Para isso, fizemos cortes perpendiculares à direção de orientação de modo a termos discos finos com os grãos orientados perpendicularmente ao plano do disco. Colocamos estes discos finos em um porta amostra de lucite e os arranjamos de modo que a direção do feixe do raio gama incidisse paralelamente à orientação dos grãos.

Medimos inicialmente os espectros Mösbauer de $TbFe_{11}Ti$ para duas temperaturas: temperatura ambiente e temperatura do nitrogênio líquido (79 K). Os espectros ajustados são mostrados na figura 5.2 (linhas cheias). Pode-se notar um decréscimo da linha I_2 com o aumento da temperatura.

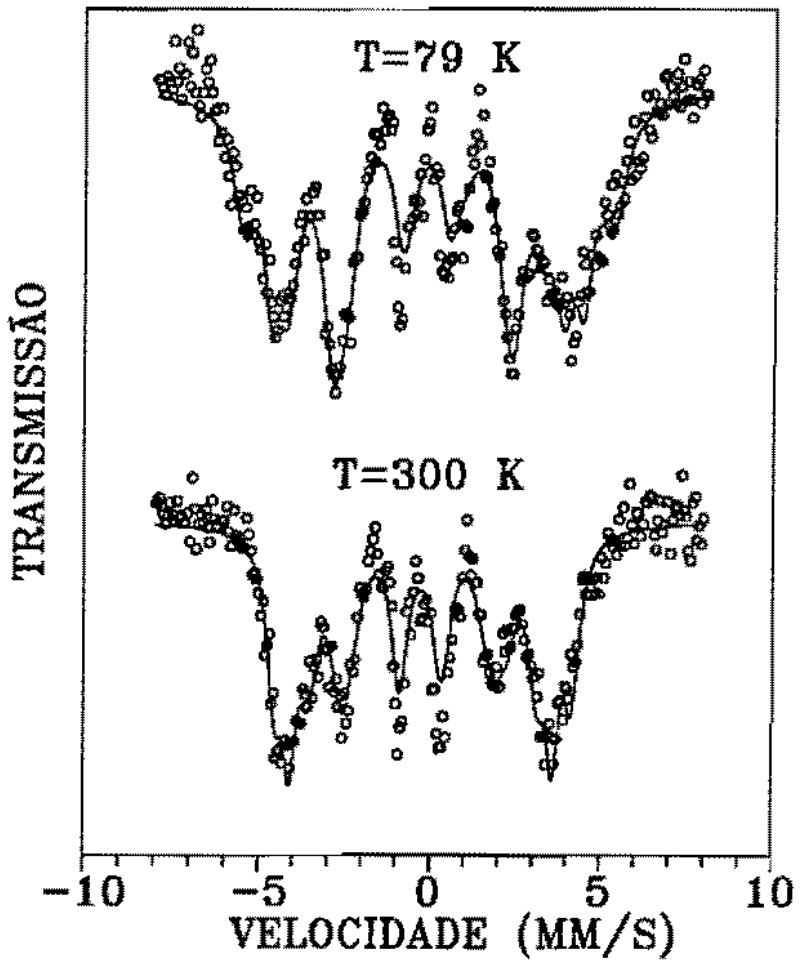


Figura 5.2 - *Espectro Mössbauer experimental (círculos) e ajuste (linha cheia) por o composto de $TbFe_{11}Ti$.*

Devido ao pouco material disponível, não foi possível a obtenção dos espectros com uma boa estatística. No entanto, os ajustes foram feitos com três sítios de Fe, com A_3 fixo (=0.33) e com as populações dos sítios inicialmente fixas na razão 4:3:4 e depois consideradas como parâmetros livres.

A T=78 K foram obtidos A_2=0.84±0.04 e a T=300 K, A_2=0.48±0.04.

Usando a expressão 2.11 , podemos determinar graficamente o ângulo θ da magnetização à temperatura ambiente (figura 5.3). A hipótese assumida é que a 78 K a magnetização já é planar. Usando a expressão 2.13, determina-se n , que reflete o grau de alinhamento (n=1.4±0.4). Com o valor de n e de A_2 à temperatura ambiente, foi obtido que a 300 K o ângulo é 20°±10°. Portanto, diante das incertezas experimentais, a anisotropia à temperatura ambiente pode ser axial, mas certamente não é planar.

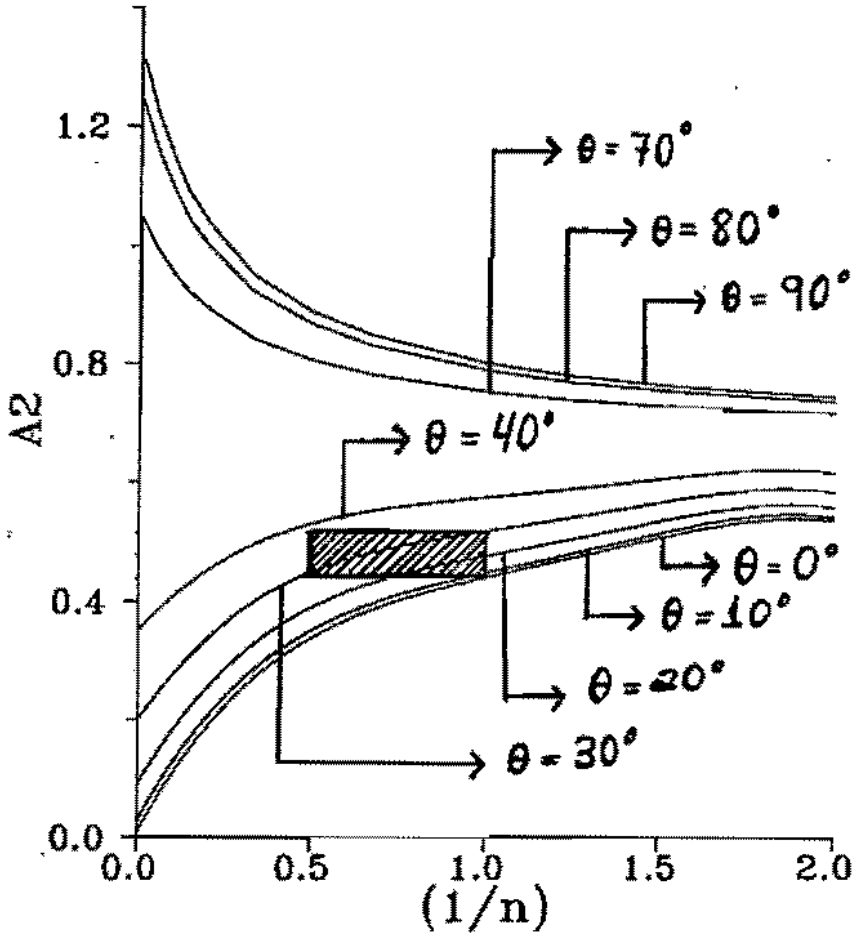


Figura 5.3 - *Solução gráfica do ângulo θ da magnetização a temperatura ambiente, através do gráfico de A_2 em função de 1/n.*

A dependência angular da magnetização em amostras orientadas nos fornece informações sobre o ângulo de reorientação de spin de maneira muito mais precisa e direta.

Foram feitas medidas de "polar plot" para várias temperaturas em $TbFe_{11}Ti$. Algumas curvas de $M_{||}$ contra θ são mostrados na figura 5.4. As posições dos máximos não mudam no intervalo 296>T>200 K, enquanto que são deslocados de 90° abaixo deste intervalo. A T=200 K, a curva $M_{||}$ contra θ é quase uma reta horizontal indicando que a energia de anisotropia vai para zero perto desta temperatura, o que caracteriza a reorientação de spin.

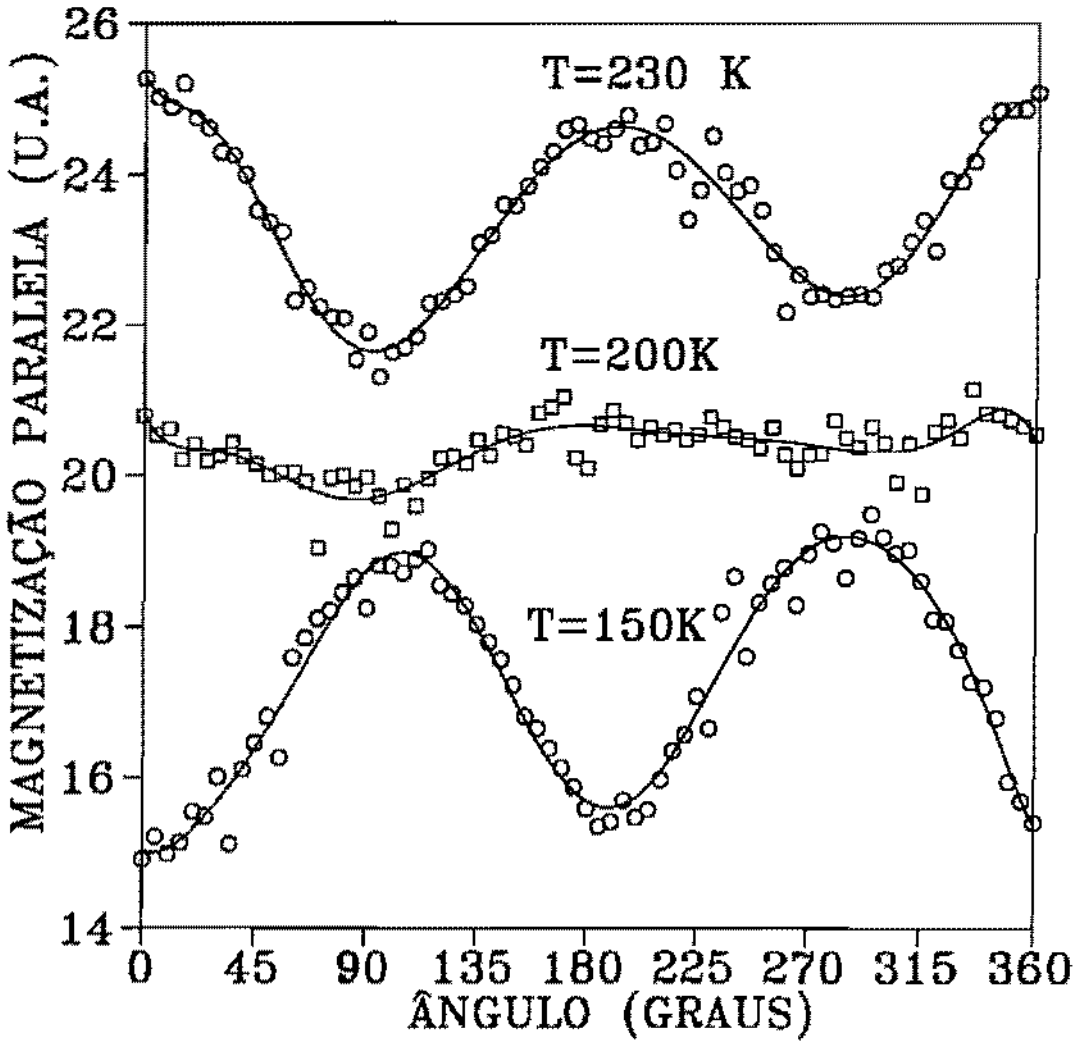


Figura 5.4 - *Magnetização em função do ângulo de rotação no composto de $DyFe_{11}Ti$. As linhas contínuas são guia visuais.*

A curva de suscetibilidade AC em função da temperatura exibe um pico largo em T=260 K (figura 5.5). A linha cheia é apenas um guia visual auxiliar. É razoável assumir esta anomalia com a reorientação de spin. Este resultado concorda bastante bem com aqueles obtidos por *Andreev et al. (1993a)*, para um monocristal de $TbFe_{11}Ti$, através de suscetibilidade AC e medidas de magnetização angular em campo baixo (200 Oe). Todavia a curva χ contra T não apresenta nenhuma anomalia no intervalo de temperatura (T≈200 K) onde a reorientação de spin foi determinada através de "polar plot".

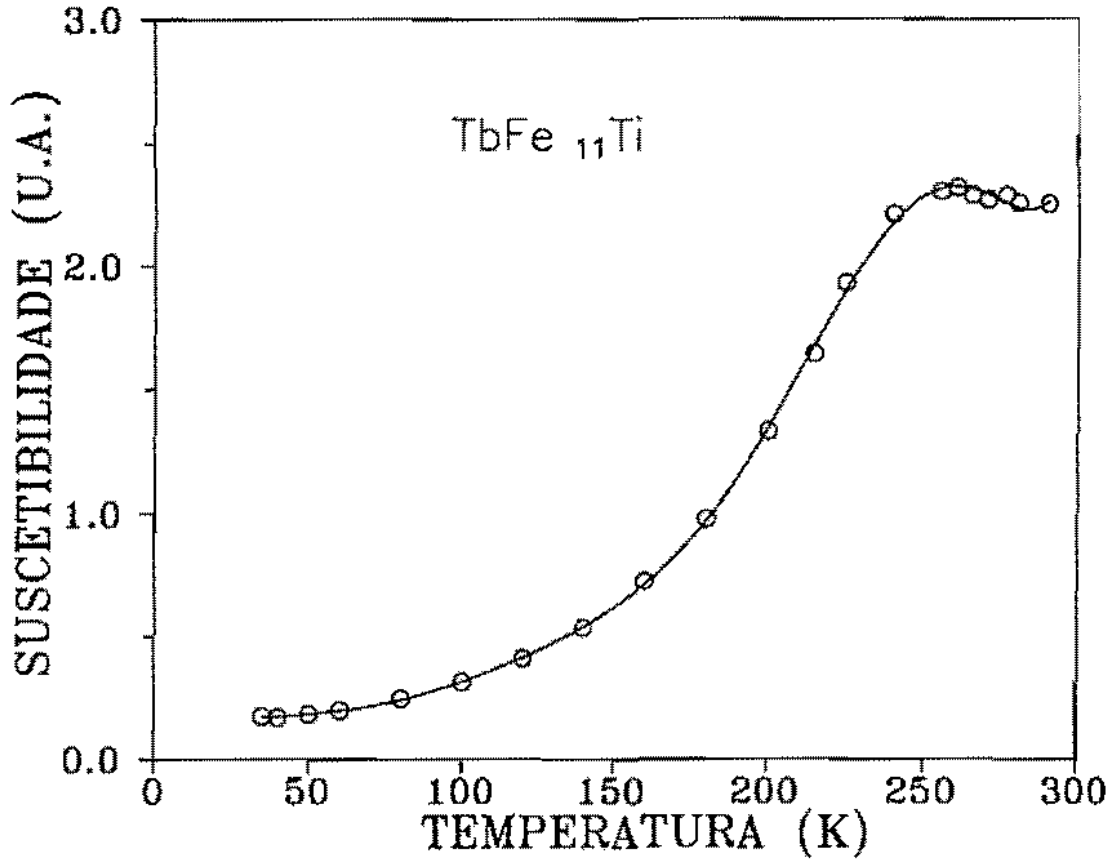


Figura 5.5 - *Suscetibilidade AC em função da temperatura no composto de $TbFe_{11}Ti$.*

A diferença entre as T_{RS} determinada pelos dois métodos pode resultar do campo magnético estático aplicado durante as medidas. A dependência das T_{RS} em relação ao campo externo aplicado foi inicialmente verificado para este material por *Kou et al. (1993)* e interpretado com base na pequena anisotropia perto da temperatura de

transição. Com isso a orientação axial adquire estabilidade adicional sob a ação de um campo externo, decrescendo a T_{RS}.

5.2 - $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$

Foram feitas medidas de suscetibilidade AC com x=1, 0.8, 0.7, 0.6 e 0.4 (figura 5.6). Novamente, a introdução do Gd dilui a anisotropia planar do Tb, diminuindo as T_{RS}. Para x≤ 0.6 desaparece o pico da suscetibilidade, o que indica que não há mais transição.

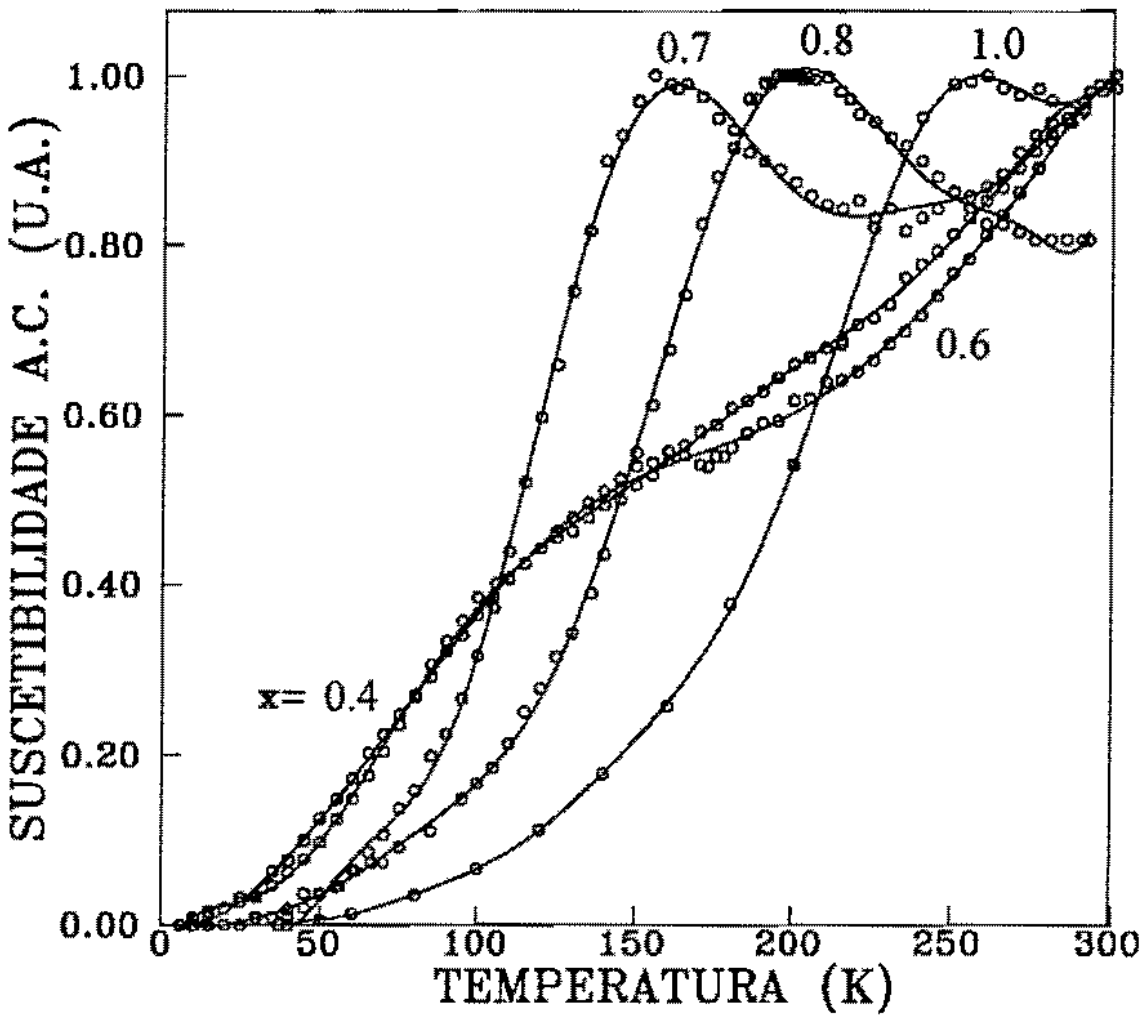


Figura 5.6 - *Suscetibilidade AC em função da temperatura em $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$, x=1, 0.8, 0.7, 0.6 e 0.4. As linhas cheias são guias visuais.*

As amostras de $(Tb_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$ e $(Tb_{0.7}Gd_{0.3})Fe_{11}Ti$ foram orientadas magneticamente segundo o procedimento descrito na seção 3.3. As curvas de magnetização paralela em função do campo aplicado, com a amostra fixa paralela e perpendicular ao campo revelaram que a orientação foi razoável.

Fizemos medidas de "polar plot" para várias temperaturas de $(Tb_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$ (figura 5.7) e $(Tb_{0.7}Gd_{0.3})Fe_{11}Ti$ (figura 5.8). Do mesmo modo que para $TbFe_{11}Ti$, a transição é de 1° ordem com a anisotropia passando de axial para planar. A T=170 K, a curva de M contra θ mostra-se quase uma linha reta horizontal, caracterizando a temperatura de reorientação de spin. O mesmo ocorre em T=120 K em $(Tb_{0.7}Gd_{0.3})Fe_{11}Ti$. Para temperaturas inferiores, a curva apresenta-se deslocada de 90°, caracterizando a magnetização no plano.

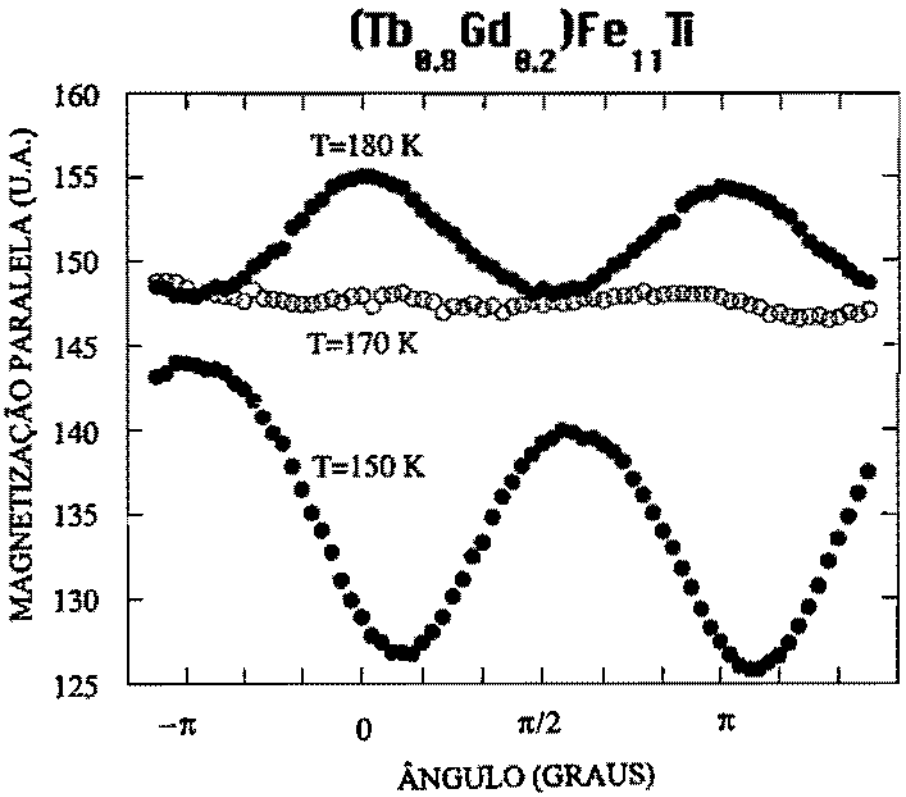


Figura 5.7 - Magnetização em função do ângulo de rotação em $(Tb_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$.

A tabela 5.1 mostra as temperaturas de reorientação de spin determinadas por suscetibilidade AC e "polar plot". Como no caso do $TbFe_{11}Ti$, a influência do campo

magnético faz com que as amostras adquiram uma anisotropia axial suplementar, diminuindo a T_{RS}. Desta forma, pode-se entender a diferença dos valores das T_{RS} determinadas pelas duas técnicas

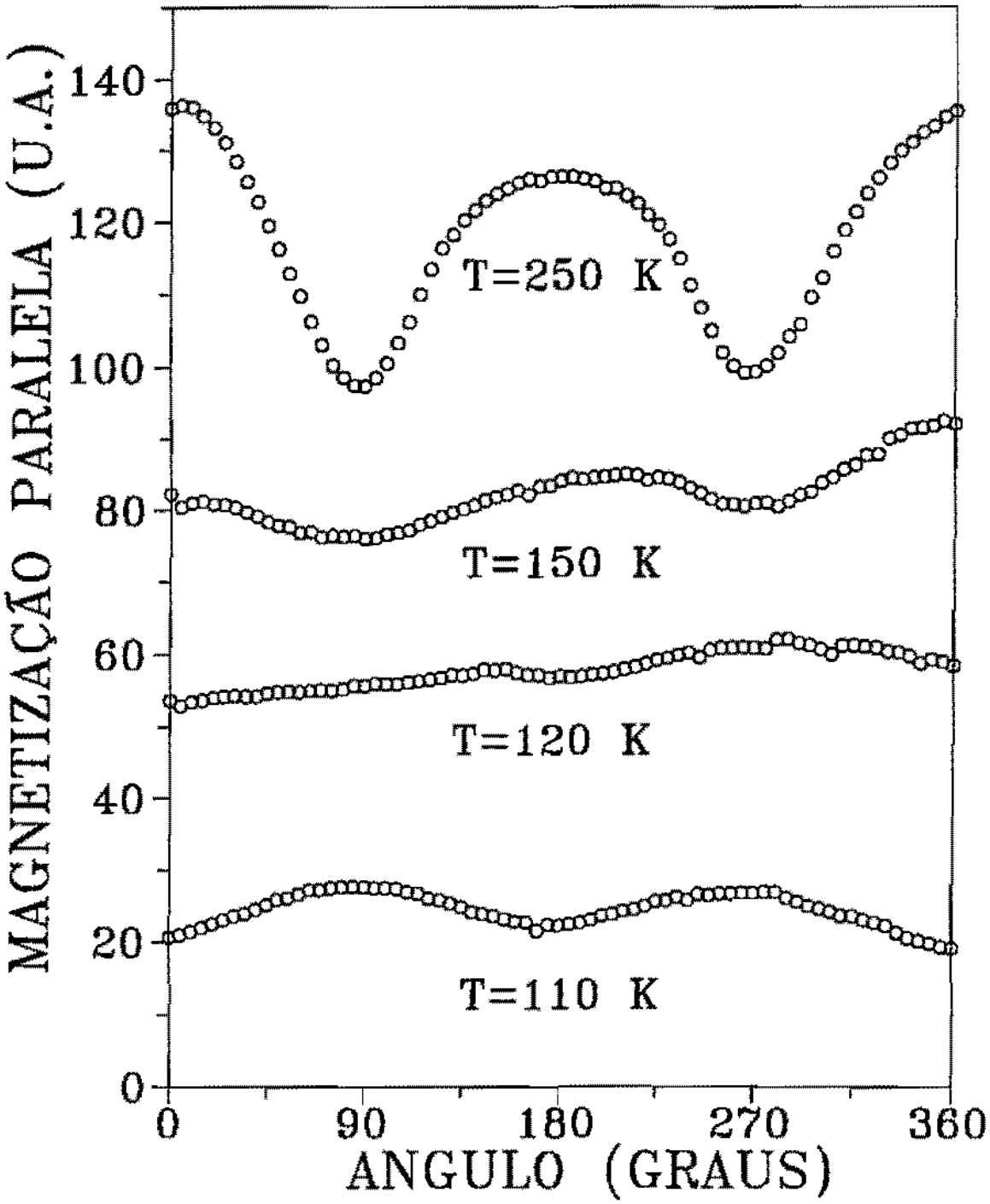
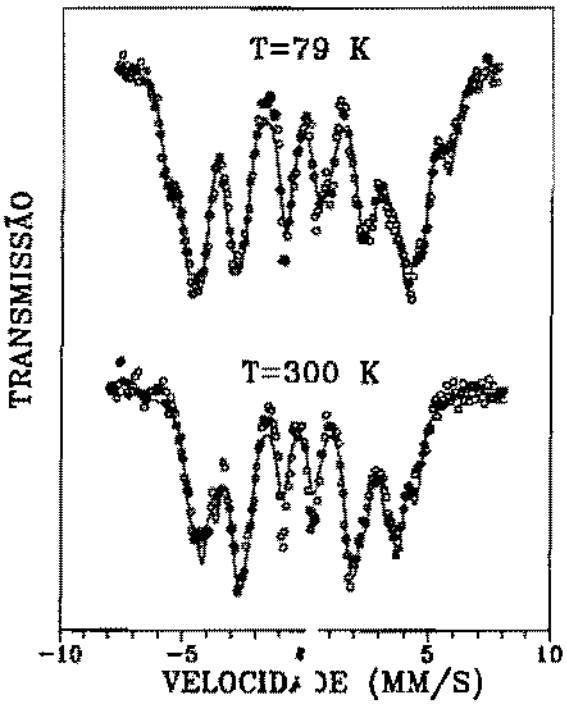


Figura 5.8 - *Magnetização em função do ângulo de rotação em $(Tb_{0.7}Gd\ \ )Fe_{11}Ti$.*

Tabela 5.1 - *Resultados das T_{RS} em $(Tb_xGd_{1-x})Fe_{11}Ti$*

	T_{RS} (K) (axial - planar)	
	Suscetibilidade AC	Magnetização Angular
$TbFe_{11}Ti$	260	200
$(Tb_{0.8}Gd_{0.2})Fe_{11}Ti$	194	170
$(Tb_{0.7}Gd_{0.3})Fe_{11}Ti$	155	120
$(Tb_{0.6}Gd_{0.4})Fe_{11}Ti$	-	-
$(Tb_{0.4}Gd_{0.6})Fe_{11}Ti$	-	-

Também fizemos espectroscopia Mösbauer de amostra orientada em $(Tb_{0.7}Gd_{0.3})Fe_{11}Ti$ para várias temperaturas entre 80 K e a temperatura ambiente. Ajustamos os espectros Mössbauer considerando constante a população dos sítios 8i 8j e 8f na proporção 4:3:4 e A_3=0.33. Os ajustes para T=79 K e 300 K podem ser vistos na figura 5.9.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2198
INSTITUTO DE FÍSICA

Figura 5.9- *Espectro Mössbauer experimental (círculos) e ajustes de $(Tb_{0.7}Gd_{0.3})Fe_{11}Ti$ para T=79 K e T=300 K.*

Neste caso, deixamos os grãos orientados perpendiculares à direção de incidência do raio gama. Nesta nova disposição geométrica, temos um decréscimo de A_2 quando se abaixa a temperatura (figura 5.10). Através deste gráfico de A_2, podemos obter a T_{rs} em ≅ 145±10 K, que coincide com os dados de suscetibilidade (148 K). A partir desta temperatura temos uma variação significativa de A_2, que indica a reorientação de spin.

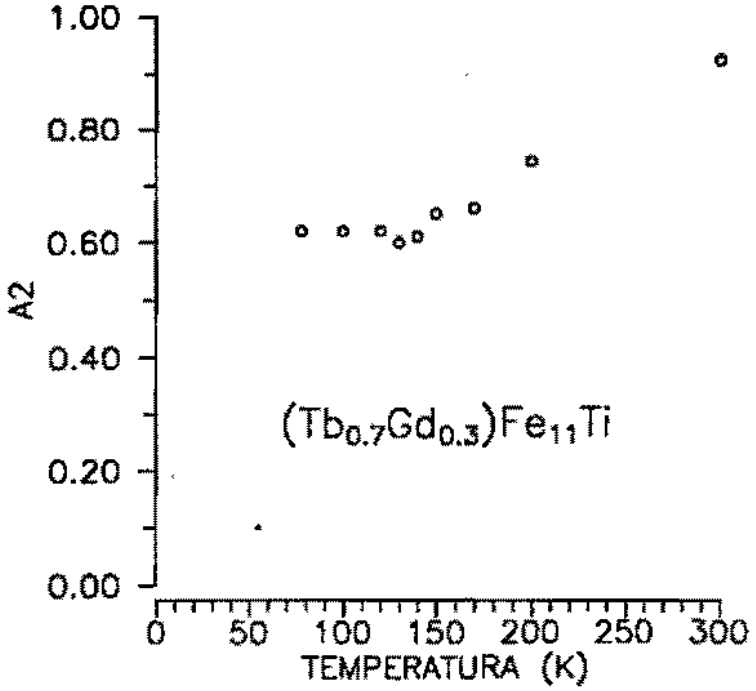


Figura 5.10 - *A2 em função da temperatura em $(Tb_{0.7}Gd_{0.3})Fe_{11}Ti$.*

Com isso, podemos construir o diagrama de fase magnético desta série de amostras (figura 5.11). A linha tracejada é resultado de cálculos teóricos usando os coeficientes obtidos a partir de Dy^{3+} *(Hu et al. 1990)*, os quadrados são resultados de "polar plot" e os círculos são obtidos dos picos da suscetibilidade.

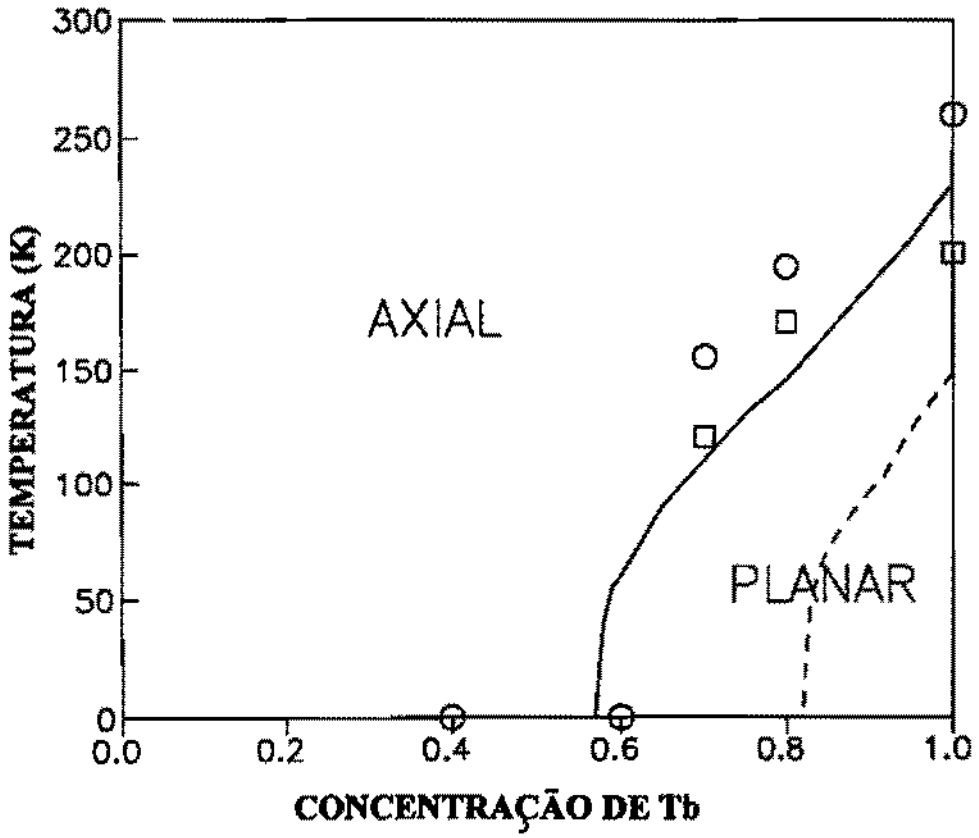


Figura 5.11 - *Diagrama de fase experimental (simbolos) e teórico (linhas). Os circulos foram determinados por medidas de suscetibilidade e os quadrados por medidas de magnetização angular. As linhas tracejadas são os resultados usando os coeficientes determinados por Hu et al. (1990) e a linha cheia, os nossos coeficientes.*

Como os resultados usando estes coeficientes de campo cristalino não estão de acordo com os resultados experimentais, tentamos melhorá-los fazendo pequenas modificações nestes coeficientes. A curva teórica com estes novos coeficientes é representada como linha cheia e os novos valores dos coeficientes B_{nm} são apresentados na tabela 5.2. Cálculos teóricos mostraram pouca sensibilidade para os coeficientes de sexta ordem, o que permitiu que fossem mantidos inalterados. Os coeficientes que mais sofreram alterações foram os B_4^0 e B_4^4. Este fato confirma a importância dos coeficientes de campo cristalino de quarta ordem para o comportamento

magnético dos compostos 1:12. Outro fato que deve ser enfatizado é que, como os coeficientes B_4^4 são positivos, a transição axial-planar ocorre teoricamente com φ=45°.

Ao contrário das ligas de $(Dy,Gd)Fe_{11}Ti$, cujas transições revelaram pouca influência do campo externo, as ligas de $(Tb,Gd)Fe_{11}Ti$ mostraram transições bastante sensíveis a ação de um campo magnético. A figura 5.12 mostra que um campo externo de 0.3 kOe pode alterar a anisotropia, diminuindo a T_{RS}. Este é um cálculo teórico usando os novos coeficientes para a temperatura de 220 K em $TbFe_{11}Ti$. O balanço energético das transições axial-plano parece ser mais sensível do que no caso das transições axial-cone.

Tabela 5.2 - *Coeficientes de campo cristalino de Tb^{3+}.*

Coeficientes de campo cristalino	Obtidas a partir de Dy^{3+}(Hu et al 1990)	Neste trabalho
B_2^0	2.67×10^{-1}	2.85×10^{-1}
B_4^0	-2.49×10^{-3}	-1.10×10^{-3}
B_4^4	2.37×10^{-2}	3.17×10^{-2}
B_6^0	-1.97×10^{-5}	-1.97×10^{-5}
B_6^4	-4.93×10^{-6}	-4.93×10^{-6}

As figuras 5.13 e 5.14 ilustram que a reorientação teórica se processa no plano (1 1 0), com φ=45°. No plano (0 1 0) não haveria reorientação.

A respeito da dispersão dos dados das T_{RS} da literatura, podemos usar o mesmo argumento que foi usado para $DyFe_{11}Ti$. Pequenas variações de concentrações de Ti não podem ser controladas, o que pode ser responsável pela aparente irreprodutibilidade das propriedades de $TbFe_{11}Ti$. Tem sido demonstrad que nos compostos isoestruturais de $(R)Fe_{12-x}V_x$, que apresentam um intervalo $1<x<4$, a concentração de V tem forte influência sobre as propriedades magnéticas *(I -reti et al.*

1991). Esse efeito é particularmente crítico para $TbFe_{12-x}V_x$, onde a anisotropia da subrede de Tb troca até mesmo de sinal com a variação da concentração x.

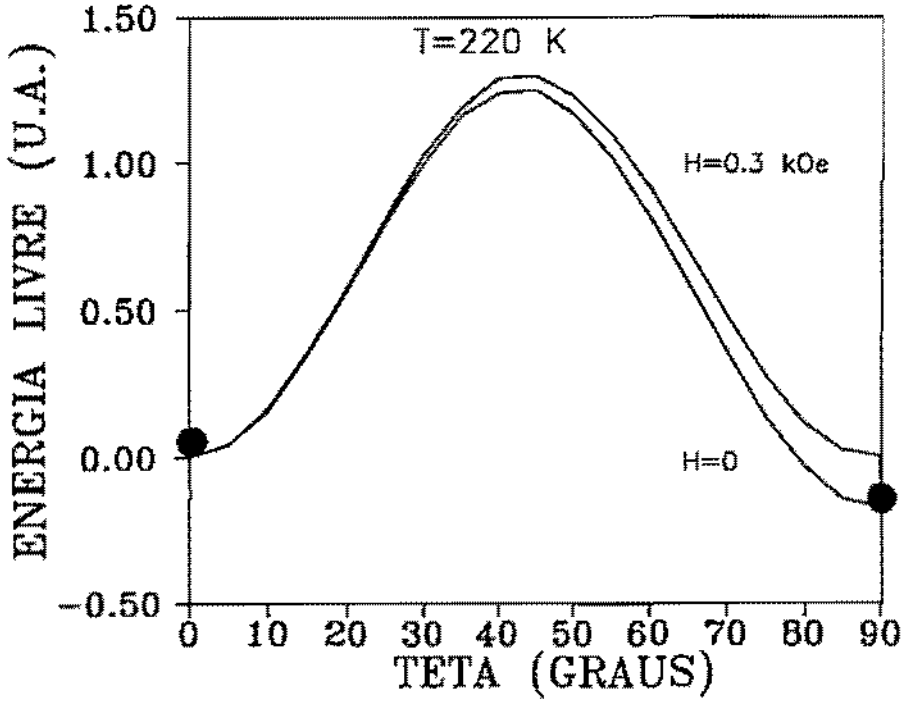


Figura 5.12 - *Cálculos teóricos das energia livre com aplicação de campo magnético em $TbFe_{11}Ti$, para T=220 K.*

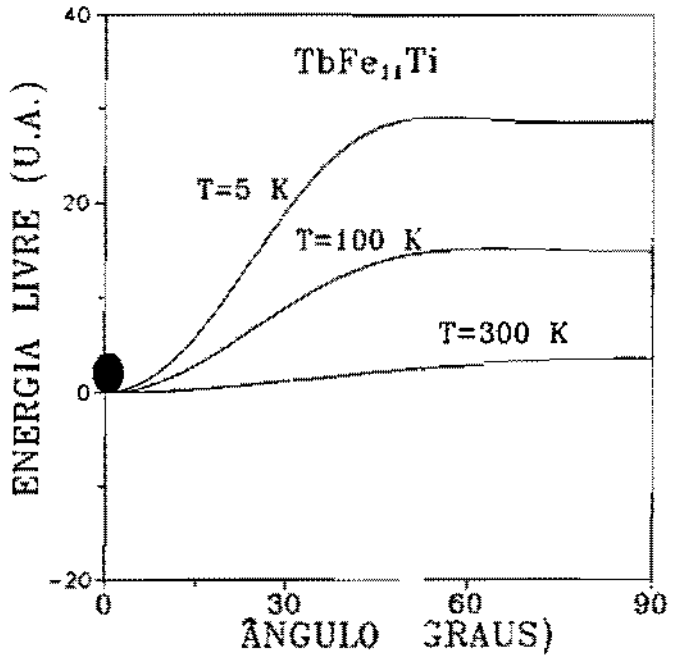


Figura 5-13 - *Cálculos teóricos de energia livre em função do ângulo θ da magnetização em relação ao eixo c, no plano (0 ,)), ou seja, φ=0°.*

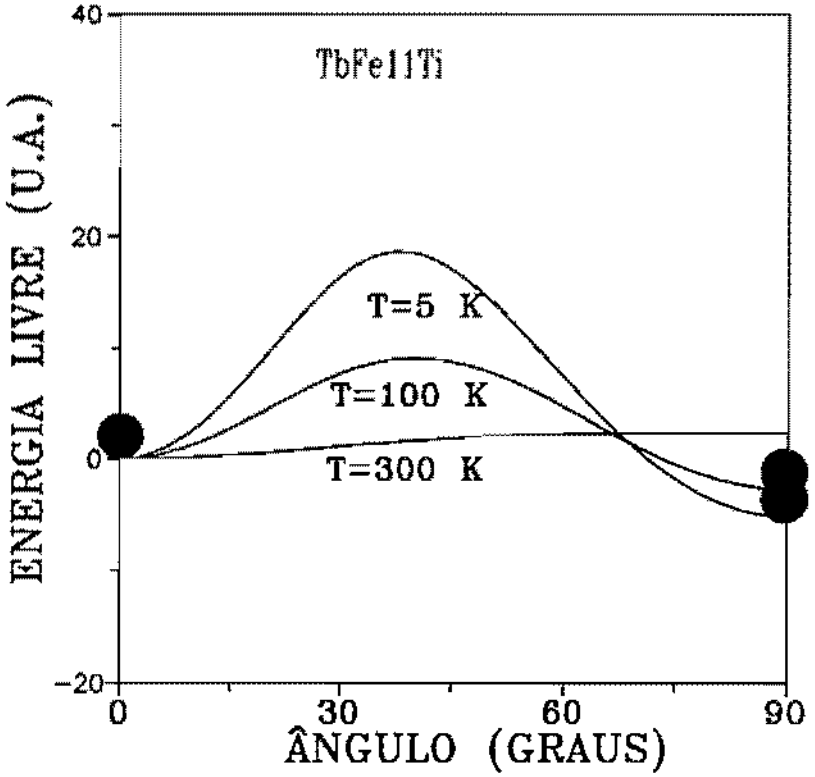


Figura 5-14 - *Cálculos teóricos de energia livre em função do ângulo θ da magnetização em relação ao eixo c, no plano (1 1 0), ou seja, φ=45°.*

Conclusões

Neste trabalho, fizemos estudos de reorientação de spins em diversos compostos intermetálicos com a estrutura tipo $ThMn_{12}$, usando suscetibilidade AC, dependência angular da magnetização e espectroscopia Mössbauer. Para isso os compostos $(Dy,R')Fe_{11}Ti$ (R'=Gd e Er), $(Tb,Gd)Fe_{11}Ti$ e $DyFe_{10}Si_2$ foram preparados através da fusão de seus elementos constituintes em um forno a arco voltaico.

O diagrama de fase magnético experimental para $(Dy,Gd)Fe_{11}Ti$ concorda bastante bem com o teórico, calculado usando o modelo de íon único, com os coeficientes de campo cristalino determinados por *Hu et al. (1990b)*. O comportamento de $\theta(T)$ também está de acordo com os resultados teóricos. A exceção foi para $DyFe_{11}Ti$, que apresentou diferenças consideráveis entre as T_{RS}. Estas diferenças podem estar associadas ao papel crítico da concentração de Ti nestas ligas, afetando o comportamento magnético das mesmas. Isto explicaria também as diferenças das T_{RS} da literatura, determinada em distintos monocristais. Uma outra coisa a ser salientada é que não ocorreram diferenças significativas entre as T_{RS} determinadas por suscetibilidade AC e magnetização angular, o que indica que a aplicação de um campo magnético de 5 kOe nas medidas de magnetização angular parece influir pouco na determinação das transições de reorientação de spins nestes compostos.

Nosso diagrama de fase magnético experimental da série $(Dy,Er)Fe_{11}Ti$ também concorda bastante bem com o teórico.

Estudos em $DyFe_{10}Si_2$ revelaram uma reorientação de spin da transição axial-cônica se inicia em 235±5 K, com o ângulo cônico aumentando até que se estabiliza em valores intermediários a partir dos 190 K. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por *Christides et al. (1991)*, apesar da T_{RS} ser maior para estes autores (265 K). Concluímos que, ao contrário das ligas de $DyFe_{11}Ti$ que apresenta a transição cônica-planar, nesta liga a estrutura de spin permanece cônica mesmo a 4.2 K. Apesar de

$DyFe_{11}Ti$ e $DyFe_{10}Si_2$ serem isoestruturais, a influência do Si modifica bastante o comportamento magnético, fazendo com que a anisotropia não se torne planar a baixas temperaturas.

Os estudos de espectroscopia Mössbauer de amostra orientada no composto de $TbFe_{11}Ti$ sugeriram que, a temperatura ambiente, a anisotropia deve ser axial e ocorre uma reorientação de spin entre esta temperatura e a temperatura do nitrogênio líquido, já que há um visível aumento da intensidade da segunda linha dos sextetos magnéticos quando se abaixa a temperatura. A curva de suscetibilidade AC neste mesmo composto permitiu a determinação da temperatura de reorientação de spin em 260 K. Através de medidas de magnetização angular, determinamos T_{RS}=200 K. Concluimos que a transição é axial-planar e definitivamente a anisotropia é axial a temperatura ambiente. A diferença entre as T_{RS} pode estar associada a aplicação do campo magnético (5 kOe) nas medidas de magnetização angular. Esta transição revelou-se sensível a aplicação de um campo externo, ao contrário das transições cônico-axial dos compostos $(Dy,Gd)Fe_{11}Ti$. O balanço energético das transições axial-planar parece ser mais sensível do que as transições cônico-planar e a aplicação de um campo magnético externo diminui as T_{RS}.

O diagrama de fase magnético experimental para a série $(Tb,Gd)Fe_{11}Ti$, difere bastante do teórico. Isto nos levou a determinação de outros coeficientes de campo cristalino que se aproximassem mais destes resultados. Um aumento em módulo de 7% no coeficiente B_2^0, diminuição de 56% no coeficiente B_4^0 e aumento de 34% no B_4^4 permitiu uma melhora significativa na previsão teórica.

Referências Bibliográficas

Alameda J., Givord D., Lemaiser and Lu A., J. Apply. Phys. **52**, 2079 (1981).

Algarabel P.A., Ibarra M.R., Solid State Commun., **74**, 231 (1990).

Andreev A.V., Sechovsky V., Kudrevatykh N.V., Sigaev S.S., Tarasov E.N., J. Less-Common. Met **144**, L21 (1988).

Andreev A.V., Bartashevich M.I., Kudrevatykh N.V., Razgonyaev S.M., Sigaev S.S., Tarasov E.N., Physica B **167**, 139 (1990).

Andreev A.V., Kudrevatykh N.V., Razgonyaev S.M., Tarasov E.N., Phys. B **183**, 379 (1993a).

Andreev A.V., Suski W., Goto T., Oguro I., Phys. B **183**, 385 (1993b).

Ballou R. ; *Magnetism Magnetic Materials and their Applications*, Proceedings of the International Workshop, Havana, Cuba.(1991).

Belorizky E., Fremy M.A., Gavigan J.P., Givord D., Li H.S., J. Appl. Phys. **61**, 3971 (1987).

Boltich E.B., Pedziwiatr A.T., Wallace W.E., J. Magn. Magn. Mater **66**, 317 (1987).

Boltich E.B., Ma B.M., Zhang L.Y., Pourarian F., Malik S.K., Sankar S.G., Wallace W.E., J. Magn. Magn. Mater. **78**, 364 (1989).

Bozorth, R.M., *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand Company, Inc.(1951).

Brückner W., Perthel R., Kleinstück K., Schulze G.E.R., Phys. Stat. Sol. **29**, 211 (1968).

Buschow K.H.J., Rep Prog. Phys. **40**, 1179 (1977).

Buschow K.H.J., J. Appl. Phys. **63**, 3130 (1988).

Buschow K.H.J., J. Magn. Magn. Mater. **80**, 1 (1989).

Buschow K.H.J., J. Magn. Magn. Mater. **100**, 79 (1991).

Cadogan J.M., Gavigan J.P., Givord D., Li H.S. J. Phys **18** (1979).

Cadogan J.M., Gavigan J.P., Givord D., Li H.-S., J. Phys. F **18**, 779 (1988).

Callen E., Callen H.B , Phys Rev. A **139**, 455 (1965).

Callen E., Callen H.B., J.Phys. Chem. Sollids **27**, 1271 (1966).

Campbell I.A. , J. Phys. F: Metal Physics **2**, L 47.(1972).

Cheng S.F., Sinha V.K., Ma B.M. Sankar S.G., Wallace W.E., J. Appl. Phys. **69**, 5605 (1991)

Chin T.S., Chang W.C., Ku H.C., Weng C.C., Lee H.T., Hung M.P., IEE Trans. Magn. 25, 3300 (1989).

Christides C., Anagnostou M., Li H.-S., Kostikas A., Niarchos D., Phys. Rev. B **44**, 2182 (1991)

Coehoorn R., Phys. Rev. B, **41**, 11790 (1990).

Coey J.M.D., J. Less-Comon. Met. **80**, 9. (1989)

Croat J.J., Herbst J.F., Lee R.W., Pinkerton F.E., Appl. Phys. Lett. **44**, 144 (1984).

Cullity B.D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison Wesley Publishing Company, USA, (1967)

Cullity B.D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison Wesley Publishing Company, Massachusetts, USA, (1972).

Freeman A.J., Desclaux J.P., J. Magn. Magn. Mater. **12**, 11 (1979).

Garcia L.M., Bartolomé J., Algarabel P.A., Ibarra M.R., J. Appl. Phys. **73**, 5908 (1993).

Ge S., Yang G., Zhang J., Yang Y. Tao W., Yang Y., Kong L., Sol. Stat. Commun. **83**, 487 (1992).

Grössinger R., Kou X.C. , Magnetism Magnetic Material and their Application, Proceedings of the International Workshop, Havana; Cuba (1992).

Gubbens P.C.M., Kraan A. M. V.D., Buschow K.H.J., Hyp. Inter. **53**, 37 (1990).

Gubbens P.C.M., Boender G.J., Kraan A. M. van der, Buschow K.H.J., Hyp. Inter. **68**, 332 (1992).

Haije W.G., Spijkerman, Boer F.R., Bakker K., Buschow K.H.J., J Less-Common. Met. **102**, 285(1990).

Herpin A., Theory du Magnetism (P.U.F., Paris), 1968.

Hu B.-P., Li H.-S., Gavigan J.P., Coey J.M.D., J. Phys.: Co ens. Matter **1**, 755 (1989a).

Hu B.-P., Li H.-S., Coey J.M.D., Hyp. Inter. **45**, 233 (1989b)

Hu B.-P., Li H.-S, Gavigan J.P. Coey J.M.D., Phys. Rev. B **41**, 2221(1990a).

Hu B.-P., Li H.-S., Coey J.M.D., J. Appl. Phys. **67**, 4838 (1990b).

Hutchings M.T., Solid State Phys. **16**, 227.

Joven E.A., *Tese de Doutorado*, Universidad de Zaragoza (1991).

Kaneko T., Yamada M., Ohashi K., Tawara Y., Osugi R., Yoshida H., Kido G., Nakagawa Y. , Proc. Inter. Workshop on Rare earth Magnets, Kyoto,191 (1989).

Kumar K., J. Appl. Phys. **63**, R 13 (1988).

Kou X.C., Christides C., Grössinger R., Kirchmayr H.R., Kostikas A., J. Magn. Magn. Mater. **104**, 1341 (1992).

Kou X.C., Zhao T.S., Grössinger R., Kirchmayr H.R., Li X., Boer F.R., Phys. Rev. B **47**, 3231 (1993).

Li H.-S., Hu B.-P., Coey J.M.D., Solid State Commun. **66**, 133 (1988).

Li H.-S., Coey J.M.D., *Handbook of Magnetic Material*,.vol. 6.(1991)

Li H.-S., Cadogan J.M., J. Magn. Magn. Mater. **109**, L153 (1992).

Li Y.P. Coey J.M.D., Sol. Stat. Commun. **81**, 447 (1992).

Lin C., Sun Y.-X, Liu Z.-X., Jiang H.-W, Jiang G., Sol. Stat. Commun. **4**, 299 (1992)

Liu N.C., Kamprath N., Wickramasekara L., Cadieu F.J., Stadelmaier H.H., J. Appl. Phys. **63**, 3589 (1988)

Luong N.H, Thuy N.P., Tai L.T., Hoang N.V., Phys. Stat. Sol. (A) **121**, 607 (1990).

Luong N.H., Thuy N.P., Franse J.J.M., J. Magn. Magn. Mater. **104**, 1301 (1992).

Mooij D.B., Buschow K.H.J., J. Less-Common Met. **136**, 207 (1988).

del Moral A. , Ibarra M.R., Marquina C , Arnaudas J.I., Algarabel P.A., Phys. Rev. B **40**, 7192 (1989).

Morellón, L.A. , *Memória de Licenciatura*, Universidad de Zaragoza (1992).

Neiva A.C., Missel F.P., Grieb B., Herrge E Th., Petzow G. 1991 J. Less-Common. Met. **170**, 293.

Neiva A.C., *Tese de Doutorado*, EPUSP (1993).

Niessen A.K., Boer F.R., Boon P.F.C., Mattens W.C.M., Miedema, Calphad **7**, 51 (1983).

Ohada M., Yamagishi K., Homma M. 1989, Mater. Trans. JIM **30**, 374 (1989).

Pareti L., Solzi M., Marusi G., Ibarra M.R., Algarabel P.A., J. Appl. Phys. **70**, 3753 (1991).

Partiti C.S.M., *Tese de Dourorado*, IFUSP (1987).

Pinkerton F.G. and Wingerden D.J.V. , IEEE Trans. Magn. **MAG-25**, 3306 (1989)

Qingan L., Lu Y., Zhao R., Tegus O. Yang F., J. Apply. Phys. **70**, 6116 (1991).

Rechenberg, H.R., Sanchez J.P., L'Héritier, Fruchart R., Phys. Rev. B **36**, 1865 (1987).

Rillo C., Chaboy J., Navarro R., Bartolomé J., Fruchart D., Chenevier B., Yaounanc A., Sagawa M., Hirosawa S., J. Appl. Phys. **64** , 5534 (1988).

Sagawa M., Fujimura S., Togawa N., Yamamoto H., Matsuura Y., J. Appl. Phys. **55**, 2083 (1984).

Sinha, V.K., Cheng S.F., Wallace W.E., Sankar S.G., J. Magn. Magn. Mater. **81**, 227 (1989).

Sinneman T., Wisniewski M.-U., Rosenberg M., Buschow K.H.J., J. Magn. Magn. Mater. **83**, 259 (1990).

Solzi M., Xue R.H., Pareti L., J. Magn. Magn. Mater. **88**, 44 (1990).

Stefanski P., Wrzeciono A., J. Magn. Magn. Mater. **82**, 125 (1989).

Stefanski P., Kowalczk A., Wrzeciono, J. Magn. Magn. Mater. **83**, 145 (1990).

Stefanski P., Kowalczk A., Solid Stat. Commun. **77**, 397 (1991).

Stefanski P., Kowalczk A., Smardz L., J. Magn. Magn. Mater. **104**, 1227 (1992).

Strnat K.J., Strnat. R. M. W., J. Magn. Magn. Mater. **100**, 38 (1991)

Verhoef R Boer F.R. , Zhang Z.D., Buschow K.H.J., J. Magn. Magn. Mater. **75**, 319 (1988).

Yang Y.-[illegible] , Kong L.-S., Sun S.-H., Gu D.-M, Cheng B.-P., J. Appl. Phys. **63**, 3702 (1988).

Yang Y.-[illegible] , Cheng B. P., J.. Less-Common. Met. **153**, 9 (1989).

Yang Y.-C., Zhzng X.-D., Pan Q., Kong L.-S., J. Magn. Magn. Mater. **104**, 1353 (1992).

Wang Y.Z., Hadjipanayis G.C., Tang Z.X., Yelon W.B., Papaefthymiou P., Moukarika A. Sellmyer D.J., J. Magn. Magn Mater. **119**, 41 (1993).

Zhang L.Y., Ma B.M., Zheng Y., Wallace W.E., J. Appl. Phys. **70**, 6119 (1991).

Zhang L.Y., Boltich E.B. Sinha V.K., Wallace W.E., IEE Trans. Magn. **25**, 3303 (1989).