



Universidade de São Paulo  
Instituto de Física

Estudo das Transições Metamagnéticas em  
Compostos Intermetálicos  
 $R_6Fe_{14-x}Al_x$  (R = Nd, La)

Shintaro Jonen

SBI-IFUSP



305M810T3652

Tese apresentada ao  
Instituto de Física para  
obtenção do título de  
Doutor em Ciência.

Orientador: Hercílio Rodolfo Rechenberg

Comissão Examinadora:	Carlos Castilla Becerra (IFUSP) Paulo Henrique Porcheto Domingues (UFRJ) Alberto Passos Guimarães Filho (CBPF) João Edgar Schmidt (UFRGS)
-----------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Trabalho Financiado pela FAPESP

São Paulo  
2002

Prof. Armando Corbani Ferraz  
residente da Comissão de Pós Graduação

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3652

ex. 1

20.14/362

538  
J762  
D  
ex.1

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

Jonen, Shintaro

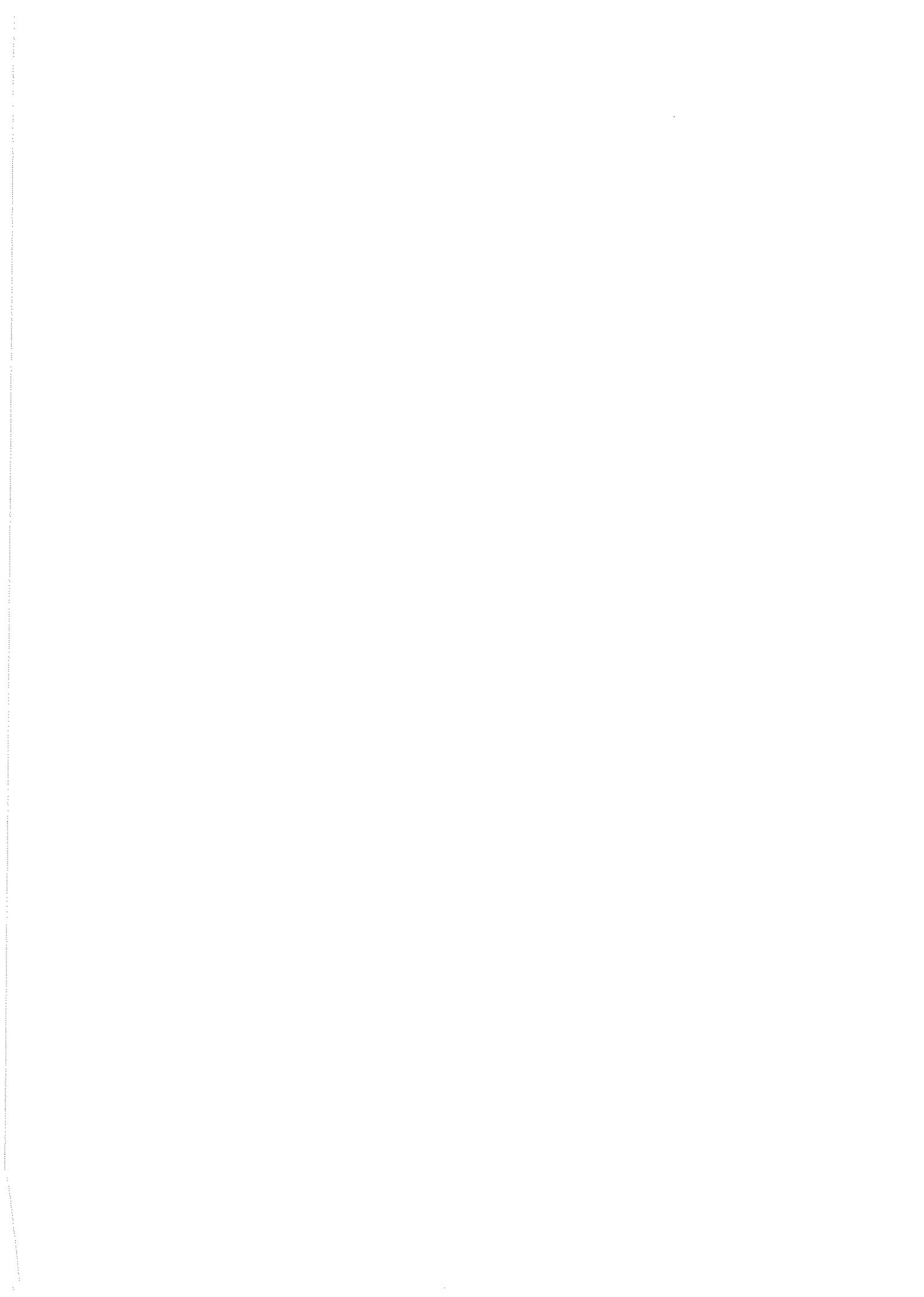
Estudo das Transições Metamagnéticas em Compostos Intermetálicos  
 $R_6Fe_{14-x}Al_x$  (R=Nd,La).  
São Paulo 2002.

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

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

Unitermos: 1. Magnetismo; 2. Metamagnetismo;  
3. Compostos Intermetálicos;  
4. Antiferromagnetismo; 5. Terras Raras.

USP/IF/SBI-017/2002



## Resumo

Os compostos intermetálicos do tipo  $R_6Fe_{14-x}Al_x$  ( $R = Nd, La$ ) são antiferromagnéticos e apresentam uma transição do tipo metamagnética em campos da ordem de 2-3 Tesla. Com objetivo de caracterizar suas propriedades magnéticas, amostras policristalinas foram investigadas via medidas de magnetização, magneto-resistência, magnetostricção e difração de nêutrons. As amostras foram preparadas por meio de forno a arco e submetidas a tratamentos térmicos de 750 °C por 4 semanas. A estrutura cristalina foi identificada como sendo tetragonal do tipo  $La_6Co_{11}Ga_3$  (grupo espacial  $I4/mcm$ ). Em contraste com os compostos baseados em La, as amostras de Nd apresentaram uma grande histerese magnética e um efeito dependente da história magnética na região de  $T < 30$  K, e um ordenamento dos momentos magnéticos do Nd a 70 K. As  $T_N$  foram determinadas por meio de medidas de suscetibilidade magnética e se encontram na região de 150-310 K e 100-230 K para os compostos de Nd e La, respectivamente. A transição metamagnética foi observada em todas as amostras analisadas, e foi observada uma variação de 3-5% da resistência elétrica no momento da transição, sugerindo uma estrutura magnética em forma de camadas magnéticas. Infelizmente através das medidas de difração de nêutrons, não foi possível determinar a estrutura magnética das amostras. Entretanto, no composto  $Nd_6Fe_{10}Al_4$ , essas medidas nos indicaram uma mudança da estrutura espacial por meio da alteração do grupo espacial do  $I4/mcm$  para  $P42/mcm$  na região de temperatura de 70 K, onde foi observado um pico bastante saliente em nossas medidas de suscetibilidade. Por meio de medidas de espectroscopia Mössbauer não foi observado nenhum comportamento anômalo nos parâmetros hiperfinos do Fe, indicando ser esta um fenômeno isolado dos momentos do Nd. Um outro resultado obtido por difração de nêutrons foi a presença de uma reflexão magnética (001) que cresce na região abaixo de 30 K, indicando a existência de uma componente dos spins paralela ao plano basal. Nenhuma anomalia magnética foi observada nas amostras de La. Esse crescimento do pico (001) sugere uma tendência dos momentos do Nd a se alinharem na direção do plano basal, podendo ser esta a explicação para o efeito de irreversibilidade observado nesta região de temperatura.

## Abstract

Rare earth-based intermetallic compounds  $R_6Fe_{14-x}Al_x$  with  $R=(Nd,La)$  are antiferromagnetic and undergo a metamagnetic transition at 2~3 T applied field. In order to further characterize their magnetic behavior, polycrystalline samples were investigated with magnetometry, magnetoresistance, magnetostriction and neutron diffraction. Samples have been prepared by arc melting under argon and annealed at 750 °C for four weeks. The crystal structure is tetragonal of  $La_6Co_{11}Ga_3$ -type (space group  $I4/mcm$ ). In contrast to La-based compounds,  $Nd_6Fe_{14-x}Al_x$  exhibits a large transition hysteresis and magnetic history effects at  $T < 30$  K, and antiferromagnetic ordering of Nd moments at 70 K. The  $T_N$  was determined by magnetic susceptibility measurements in the 150-310 K and 100-230 K range for the Nd and La compounds, respectively. The metamagnetic transition was observed for all samples and a ~3-5% resistivity drop was found to occur concomitantly, suggesting a magnetic multilayer-like structure. Unfortunately the magnetic structure of this compound could not be determined in this work by neutron diffraction. However, neutron diffraction measurements in the  $Nd_6Fe_{10}Al_4$  compound revealed a change of space group from  $I4/mcm$  to  $P4_2/mcm$  at 70 K, where the magnetic susceptibility exhibits a sharp peak. Mössbauer spectroscopy measured in the 4.2-100 K range has shown no evidence of Fe spin rotation, suggesting an isolated Nd phenomenon. Another result from neutron diffraction measurements was the presence of a magnetic (001) reflection that grows below 30 K, indicating the development of a spin component parallel to the basal plane. No such effect was observed with La-based samples. This increase is likely to be due to a canting of Nd moments toward the basal plane. The coincidence of this effect with the onset temperature for irreversible behavior in magnetic measurements is consistent with this interpretation.

# Agradecimentos

Antes de mais nada gostaria de deixar registrado neste trabalho que essa tese de doutorado é o resultado final da colaboração de muitas pessoas com que tive o prazer de entrar em contato nesse meu longo período de estadia no Instituto de Física da USP. Desde aos meus colaboradores diretos com que tive longas conversas a respeito do trabalho em si até o simples porteiro que me acompanhou madrugada a dentro durante minhas visitas noturnas ao laboratório. Quebrando o protocolo de uma boa tese esse trabalho terá duas dedicações: A primeira a todo universo de pessoas que movimenta esse IFUSP. Não só aos professores e aos alunos, mas aos funcionários e até mesmo aos visitantes esporádicos da USP. A segunda dedicatória é para o *prof. Hercílio*, meu orientador. Este me acolheu desde à época da Iniciação Científica e literalmente me educou no laboratório. Tive a oportunidade de crescer juntamente com esse laboratório de *Espectroscopia Mössbauer* quando ocupava apenas uma pequena sala e funcionava apenas com um espectrômetro. Neste momento que estou terminando de escrever essa tese, esse pequeno laboratório e seu grupo de pesquisadores cresceu e muito... Muitas das experiências que tive vendo esse laboratório crescer esta registrado neste manuscrito. Ao meu orientador que fez crescer esse laboratório, e para os futuros usuários dela, eu dedico esse trabalho.

Agradeço em especial ao *prof. Hercílio* pela minha longa estadia neste Instituto e pela enorme paciência de me educar neste universo de pesquisa científica.

Não posso deixar de agradecer também aos demais personagens que compõe o grupo do LMM (Laboratório de Materiais Magnéticos): Aos professores *Carmem*, *Goya & família* (professora *Paula* que me ensinou o Espanhol), *Frank*, *Valquíria*, *Toninho* e *Ivette*; aos funcionários *Renato* (o faz tudo do lab), *Sérgio* (o segundo faz tudo do lab), *Marcelo* (o conserta tudo do lab), *Paulo* (Magoo - o aprendiz de faz tudo), *Marco* (o usina tudo do lab), ao *Iran* (o resolve tudo do lab) e ao pessoal da *Oficina Mecânica* e da *Criogenia*; Aos colegas de discussão: *Dr. José*, *Dr. Daniel* (O

Cordobês), *Dra. Eneida* e finalmente à todos os companheiros de trabalho que durante a minha estadia, muitos saíram e muitos vieram.

Agradecimento aos meus colaboradores estrangeiros:

Professores *Dr. Ricardo Ibarra, Dr. Pedro Algarabel, Dr. Luiz Mórellon, Michel & Berta* e a todos que me acolheram na minha curta estadia na bela Espanha.

*Dr. Javier Campo* do *ILL*, pela tão desejada difração de nêutrons.

Agradeço também aos companheiros do IFUSP e a todos que um dia pisaram nesse solo.

Ao meus pais, *Shingyo Jonen* e *Mariko Jonen*, e toda a minha família.

Muito Obrigado. Por estar comigo para a conclusão deste trabalho.

Agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro que tornou esse trabalho possível.

## Prefácio

O objetivo deste prefácio é fazer uma pré-introdução deste trabalho. Uma oportunidade deste aluno de justificar o motivo pelo qual esta tese de doutorado está sendo apresentado desta forma e inserir alguns comentários pessoais a respeito deste trabalho de doutoramento.

Em primeiro lugar a justificativa do tema. O estudo deste composto foi tema da dissertação de mestrado e muitos pontos não puderam ser discutidos e analisados de forma mais profunda no curto período de duração de um trabalho de mestrado. Havia muitas questões em aberto sobre o tema e buscamos, como essa tese de doutorado, resolvê-las diversificando o enfoque de nosso estudo por meio de outras técnicas. A cada nova medida muitas surpresas desconcertantes foram surgindo sobre as propriedades deste material que não foram registradas por outros autores da literatura. Procuramos resolvê-las por meio de novas técnicas como magneto-resistência, implantado no laboratório, na minha visita ao grupo de magnetismo, em *Zaragoza* (Espanha) para realização de medidas de magnetostricção e magnetização em campos pulsados, e finalmente nas medidas de difração de nêutrons por meio de colaboração do *Dr. J. Campo* do *ILL* (França); e muita, mas muita discussão com diversos autores por meio de congressos internacionais. O resultado disso tudo é esse manuscrito. Nela procuramos dar luz com o máximo de nosso esforço para entender as propriedades magnéticas desses compostos especiais. A apresentação das curvas de magnetização, magneto-resistência e magnetostricção nos apêndices tem como objetivo ajudar aos que forem estudar esse trabalho de visualizar o comportamento desse material com maior detalhe possível, algo que senti muita falta ao questionar os meus resultados por meio da literatura. Ao ler o meu trabalho, o leitor perceberá que existem muitas questões que foram abertas, muitas características peculiares do material estudado que, no atual estágio de trabalho, não puderam ser respondidas. Acredito que o leitor, ao analisar os resultados de meu esforço, tenderá a levantar questões e discussões que poderão, naturalmente, a indicar novas análises para estudar esse composto. É por isso que essa tese foi escrita desta forma. Ela é um trabalho para trabalhos futuros.

Ela é dedicada ao alunos ou pesquisadores que tiverem interesse em se aventurar nos estudos desse material. Essa é uma tese não para responder a tudo, mas sim para fazer novas perguntas a respeito das propriedades magnéticas desse intermetálico.

# Índice

Resumo	
Agradecimentos	
Prefácio	
Capítulo 1. Introdução	1
1.1. Magnetismo em Compostos Intermetálicos	2
1.2. A origem do material	4
1.3. Revisão Bibliográfica	6
1.4. Objetivo do trabalho	14
Capítulo 2. Materiais e Métodos	15
2.1. Produção de amostras	16
2.2. Determinação de estrutura: Difração de raios-X e Nêutrons	19
2.3. Magnetometria	20
2.3.1. Magnetômetro de Amostra Vibrante	20
2.3.2. Suscetibilidade Magnética (SQUID)	22
2.3.3. Campo pulsado de 30 Tesla	23
2.4. Medidas de Transporte: Magneto-Resistência	24
2.5. Medidas de magnetostricção: Técnica de Strain-Gauge	25
2.6. Espectroscopia Mössbauer	27
2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura	28
Capítulo 3. Caracterização de Amostras: Difração de raios-X e de Nêutrons	29

Capítulo 4. Magnetometria e Mössbauer .....	38
4.1. Magnetização em função do campo .....	39
4.1.1. Campos críticos da transição metamagnética .....	47
4.1.2. Medidas em baixa temperaturas .....	52
4.1.3. Medidas em campos pulsados .....	56
4.1.4. Efeito dependente da historia magnética .....	59
4.1.5. Medidas complementares .....	62
4.2. Suscetibilidade magnética .....	65
4.3. Espectroscopia Mössbauer .....	70
Capítulo 5. Outras propriedades .....	75
5.1. Medidas de magneto-resistência .....	76
5.1.1. Caracterização das medidas .....	76
5.1.2. Resultados das medidas de magneto-resistência .....	80
5.2. Medidas de magnetostricção .....	90
Capítulo 6. Difração de Nêutrons: Determinação da estrutura magnética .....	108
Conclusões e Propostas para trabalhos futuros .....	121
Bibliografia .....	126
Apêndice 1. Grupo de simetria espacial: $I4/mcm$ e $P4_2/mcm$ .....	137
Apêndice 2. Metamagnetismo: Modelamento para duas sub-redes. ....	140
Apêndice 3. Propriedades supercondutoras .....	147
Apêndice 4. Propriedades dos compostos do tipo $R_6Fe_{14-x}M_x$ .....	156
Apêndice 5. Perfil magnético .....	160
Apêndice 6. Magneto-resistência .....	170
Apêndice 7. Magnetostricção .....	178



# Capítulo 1

## Introdução

Neste últimos anos, os compostos intermetálicos  $R_6Fe_{14-x}M_x$  ( $1 < x < 5$ ), onde R representa um elemento de terra rara leve e M um metal ou metalóide não-magnético, têm despertado um grande interesse na comunidade científica devido a suas propriedades magnéticas bastante peculiares, com especial ênfase às *transições metamagnéticas*. Entende-se como *transição metamagnética* o efeito observado em certos materiais antiferromagnéticos ou ferrimagnéticos, cuja estrutura de spins antiparalelos tendem a se alinhar paralelamente, apresentando características ferromagnéticas via aplicação de um campo magnético externo. Nos compostos  $R_6Fe_{14-x}M_x$ , esse efeito está fortemente relacionado à estrutura magnética que ainda não foi inteiramente elucidada. Por esse motivo, bem como por certas complexidades induzidas pela terra rara, esses materiais têm sido foco de vários estudos com o objetivo de compreender os efeitos da transição em diferentes composições de R e M.

## 1.1. Magnetismo em Compostos Intermetálicos

A descoberta de novos compostos intermetálicos formados a partir de elementos de terra rara (R) e metal de transição (MT) tem sido responsável pelo grande avanço observado nas pesquisas sobre as propriedades magnéticas fundamentais dos materiais. Grande parte desse interesse se deve ao grande potencial econômico representado principalmente pelos materiais magneticamente duros, ou popularmente, pelos super-ímãs. Sob o aspecto acadêmico, esse tipo de material tem atraído a atenção de muitos pesquisadores por apresentar fenômenos bastante intrigantes com relação às propriedades fundamentais do magnetismo, nos quais podemos citar algumas que considero as mais importantes:

1. Estudo do magnetismo 3d: Os sistemas R-M nos possibilitam estudar de forma detalhada o comportamento do magnetismo de banda 3d dos metais de transição, em particular sua interação, instabilidades e sua anisotropia. Um dos focos desse estudo tem sido a produção de uma série de compostos com um dado elemento MT e diferentes elementos de terra rara que se cristalizam numa mesma estrutura cristalina, possibilitando estudar o magnetismo de banda 3d sob diversas condições, dependendo do tipo de terra rara (magnética ou não-magnética, isotrópica ou não, etc...).
2. Estruturas magnéticas: Nos compostos intermetálicos baseados em terras raras, a estrutura magnética é resultado de um compromisso entre diversas interações e de seus efeitos térmicos. As principais interações são basicamente de dois tipos: O primeiro, interação bilinear de troca (*exchange*) do tipo RKKY, de longo alcance e oscilatória em função da distância. A RKKY descreve a interação de troca indireta entre dois momentos eletrônicos através dos elétrons de condução. A segunda interação, responsável por muitos efeitos de anisotropia, é entre o campo elétrico cristalino (CEC) e os elétrons 4f da terra rara. O grande avanço observado nestas últimas décadas na parte técnica das medidas de difração de nêutrons (tanto no difratômetro quanto nas técnicas de análise) e na produção de monocristais permitiram caracterizar de forma detalhada as complexas estruturas magnéticas nos compostos intermetálicos R-M, permitindo compreender melhor as suas propriedades magnéticas.

3. Metamagnetismo e as transições de fase: Muitos dos compostos intermetálicos apresentam estruturas magnéticas bastante complexas e são suscetíveis às transições de fases induzidas por um campo magnético. Esse tipo de transição é caracterizada como uma anomalia observada durante o processo de magnetização, quando a amostra é sujeita a um campo externo. A partir desses termos, o conceito de metamagnetismo pode ser generalizado como uma ruptura de uma estrutura de spins antiparalelos ou não colinear, e é resultado de um processo de competições entre as interações de troca entre as subredes magnéticas antiparalelas e a energia magnetocristalina.

Grande parte das propriedades magnéticas encontradas nos compostos intermetálicos são associadas às interações entre os íons de terra rara (4f) e metal de transição (3d). Nesses compostos, as interações 3d-3d são as mais intensas, sendo as principais responsáveis pela temperatura de ordenamento do material. As interações 4f-4f são muito fracas e são frequentemente desprezadas. Entretanto, as interações 4f-3d, apesar de serem muito mais fracas que as interações 3d-3d, possuem uma importância especial, pois essas interações são resultantes de uma sub-rede magnética altamente anisotrópica da terra rara com a sub-rede com pouca anisotropia do metal de transição. A interação de troca entre os momentos da terra rara e do metal de transição é indireta: ela consiste numa interação ferromagnética intra-atômica entre os spins 4f e 5d e interatômica entre os spins 5d e 3d. Essa última interação é invariavelmente antiferromagnética, considerando-se o acoplamento entre as zonas. O resultado de tudo isso é que esse tipo de interação é responsável pelo comportamento magnético nas estruturas complexas encontrado nas ligas intermetálicas terra rara e metal de transição.

## 1.2. A origem do material

Um grande salto nas pesquisas em compostos intermetálicos ocorreu a partir de 1984, com a descoberta da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  por *Sagawa et al.* [Saga84] que revolucionou as pesquisas sobre materiais magneticamente duros, criando o conceito de "super-ímãs". Antes desse período, os pesquisadores buscavam desenvolver compostos intermetálicos com base em elementos de terra rara e metal de transição, devido às suas propriedades magnéticas favoráveis à sua utilização como ímãs permanentes. O composto  $\text{SmCo}_5$  era o material que apresentava as melhores características magnéticas até então. Porém, o alto custo da matéria-prima para a produção desse material restringia o seu uso comercial. Isto fez com que os pesquisadores buscassem utilizar elementos de outras terra raras leves, como o Nd e o Pr muito mais abundantes do que o Sm, juntamente com o Fe (mais barato que o Co), como base para produção de novos compostos binários R-Fe. Esse tipo de material apresentava alta magnetização de saturação resultante desse acoplamento ferromagnético do momento do Fe com o R, e grande anisotropia magnetocristalina. Entretanto, os compostos binários R-Fe apresentavam três problemas básicos:

1. Temperatura de Curie muito baixa;
2. Formavam poucas fases intermetálicas estáveis;
3. Não apresentavam anisotropia magnética uniaxial.

Para resolver esses problemas, as pesquisas do setor buscavam dois tipos de soluções: (i) Procuraram identificar fases metaestáveis em ligas R-Fe, como foi o caso de alguns pesquisadores como *J.J. Croat* e *N.C. Koon* citados no trabalho de *Sagawa*, que obtiveram materiais com alta coercividade através do processo de *melt spinning*; (ii) Uma outra alternativa foi desenvolver sistemas ternários e quaternários, acrescentando elementos não-magnéticos na liga. Essa mistura entre íons magnéticos e não-magnéticos constitui atualmente a principal característica dos materiais magnéticos modernos.

As boas qualidades magnéticas obtidas nas ligas Nd-Fe-B devem-se ao grande momento magnético e à anisotropia uniaxial da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , bem como às características microestruturais formadas durante o processo de tratamento térmico das ligas Nd-Fe-B.

Na busca do aperfeiçoamento das propriedades magnéticas do material, muitos pesquisadores passaram a estudar o efeito do acréscimo de algum tipo de impureza. Nesse estudo, *Abache e Oesterreicher* [Aba85] foram os primeiros a apresentar trabalhos a respeito das alterações das propriedades magnéticas devido à adição de alumínio nas ligas Nd-Fe-B. De maneira geral, eles observaram que o material apresentava um aumento no campo coercivo com o aumento do teor de Al. *Knoch et al.* [Knoch90] argumentaram que isto se devia, em parte, à alteração de sua microestrutura, principalmente na região intergranular rica em Nd, onde o acréscimo de Al aumentaria a molhabilidade dessa região durante o processo de sinterização, ajudando a preencher a região entre os grãos e levando a fase magnética  $\phi$  ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) a um maior desacoplamento magnético, dificultando, assim, a nucleação de domínios de magnetização invertida.

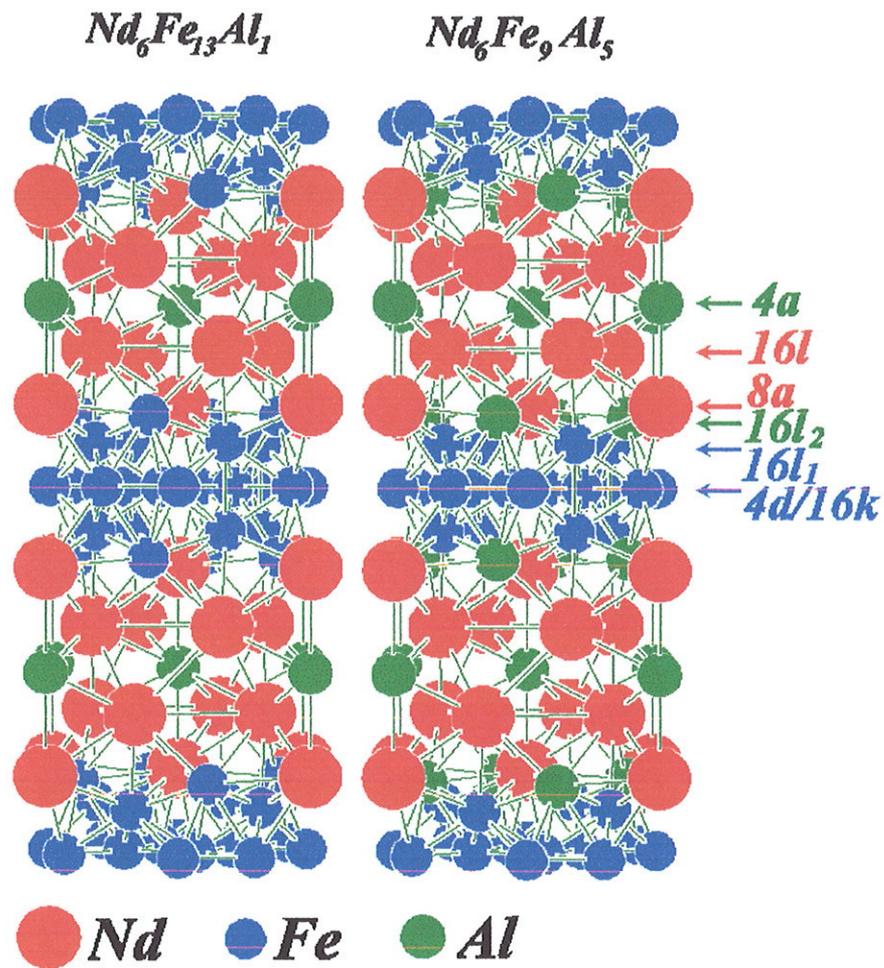
Porém foram detectadas por *Grieb et al.* [Grieb89, Grieb90 e Grieb91] novas fases estabilizadas por Al no contorno de grãos da fase magnética  $\phi$ . Esse resultado motivou Grieb a realizar um estudo a respeito do sistema ternário Nd-Fe-Al na região de baixas concentrações de Al (menos que 30%). Tal trabalho demonstrou que nas fases ricas em Fe, este é substituído por Al, formando duas novas fases chamadas de  $\delta$  e  $\mu$ , ambas observadas em ligas Nd-Fe-B-Al, e formadas periteticamente a 750°C e 900°C, respectivamente. A fase  $\delta$ , inicialmente caracterizada como não-magnética à temperatura ambiente e portanto de pouco interesse, foi identificada posteriormente como um novo composto intermetálico:  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ .

Paralelamente a esses estudos, vários outros pesquisadores descobriram novos compostos ternários de propriedades semelhantes às da fase  $\delta$ , representados no apêndice 4 na forma de tabela. Todos eles apresentam estrutura cristalina do tipo tetragonal (grupo espacial  $I4/mcm$ ) conhecido como do tipo  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Si}$ . Excluindo os compostos com inserção de hidrogênio, todos eles apresentam comportamento magnético do tipo antiferromagnético ou ferrimagnético.

### 1.3. Revisão Bibliográfica

Nestas últimas décadas muitos trabalhos foram publicados relatando as propriedades magnéticas dos compostos  $R_6Fe_{14-x}M_x$ , onde R representa as terras raras leves e M um metal ou metalóide não magnético. O interesse principal em se estudar esse tipo de composto deve-se à presença das transições de fase magnética de primeira ordem conhecidas como transições metamagnéticas. A possibilidade de se produzir compostos isoestruturais, mas com diferente elemento R na sua composição, tornou esse material ideal para se estudar o comportamento da transição metamagnética em função das características de cada elemento R e M utilizado.

Um dos primeiros a estudar esses compostos foram *Sichevich et al.* [Siche85] nas suas pesquisas sobre sistemas ternários formados por elementos de terra rara (La, Pr, Nd e Sm), metal de transição e gálio. Num minucioso trabalho cristalográfico, eles observaram que os compostos  $La_6Ga_3Co_{11}$ ,  $Pr_6Ga_3Co_{11}$ ,  $Nd_6Ga_3Fe_{11}$  e  $Sm_6Ga_3Fe_{11}$ , todos apresentaram a mesma estrutura cristalina tetragonal ( $I\bar{4}2m$ ). Por um certo tempo, não houve interesse no estudo desses compostos, até o surgimento de trabalhos sobre as novas fases descobertas a partir das ligas Nd-Fe-B-M, onde M representa um metal ou metalóide não magnético. *Allemand et al.* [Alle90] procuraram inicialmente caracterizar ligas Nd93-Fe7 (% massa atômica) com impurezas como silício, cálcio e magnésio. Eles observaram que a liga em questão não era homogênea e apresentava regiões cristalizadas por uma fase desconhecida. Através de medidas de raios-X e EDS (*Energy-Dispersive Spectroscopy*) em monocristais, estudaram a composição e a estrutura cristalina dessa nova fase. Esse novo composto foi identificado, e posteriormente conhecido, como sendo do tipo  $Nd_6Fe_{13}Si$ , com estrutura tetragonal e grupo espacial  $I4/mcm$ , com dois sítios de terra rara não equivalentes ( $8f$  e  $16l$ ), quatro sítios para o Fe ( $4d$ ,  $16l_1$ ,  $16l_2$  e  $16k$ ) e um sítio para o Si ( $4a$ ). Nesse mesmo trabalho, comentam que a estrutura  $Nd_6Fe_{13}Si$  representa uma versão ordenada das estruturas  $La_6Ga_3Co_{11}$  e  $R_6Ga_3Fe_{11}$  encontradas por *Sichevich*. Eles argumentam que apesar de *Sichevich* ter determinado o grupo espacial como sendo  $I\bar{4}2m$ , a estrutura poderia ser descrita usando o grupo espacial  $I4/mcm$  com sítios cristalográficos ( $16l$ ), igualmente ocupado por átomos de Co e Ga. Esse modelo de compartilhamento de átomos de Fe e Ga num mesmo sítio foi utilizado também nos caso das séries com Al ( $R_6Fe_{14-x}Al_x$ ) e obteve grande sucesso quando aplicado nas análises de espectroscopia Mössbauer e no refinamento de difratogramas de raios-X e de nêutrons pelo método de Rietveld.



**Figura 1.1:** Representação da estrutura cristalina tetragonal ( $I4/mcm$ ) dos compostos  $Nd_6Fe_{14-x}Al_x$  nos limites de solubilidade de  $x = 1$  e  $x = 5$ . O excesso de Al para  $x > 1$  substitui preferencialmente os átomos de Fe no sítio  $16l_2$ .

Os estudos das propriedades magnéticas dos compostos  $R_6Fe_{14-x}M_x$  tiveram início nas pesquisas nos sistemas Nd-Fe-B-M, nas quais procurou-se caracterizar esses novos compostos para melhor compreender os seus efeitos nas ligas Nd-Fe-B com relação à impureza M. Estudos preliminares de *Allemand* [Alle90] nos compostos  $Nd_6Fe_{13}Si$  e *Grieb* [Grieb91] com o sistema Nd-Fe-Al sugerem uma estrutura magnética de spins opostos do tipo antiferromagnético ou ferrimagnético. Entretanto, efetuando um estudo mais objetivo das propriedades magnéticas, vários pesquisadores encontraram características magnéticas bastante peculiares nesse material. Essa peculiaridade é representada por um aumento brusco nas curvas de magnetização, indicando uma transição do tipo metamagnético. Os detalhes dessa transição parecem estar fortemente relacionados

ao tipo de terra rara utilizado e com relação à concentração  $M$ , alterando sensivelmente a estrutura magnética do material, apesar de manter a mesma estrutura cristalina.

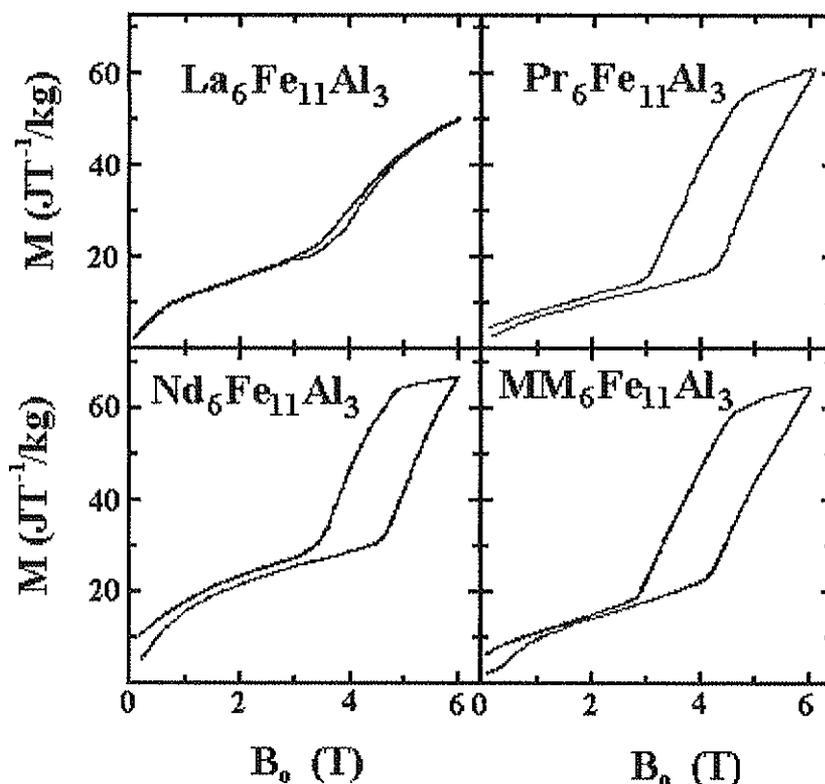
Numa das primeiras caracterizações sobre esse composto, *Li et al.* [Li90] apresentaram resultados obtidos com compostos  $R_6Fe_{11}Ga_3$ , com  $R = Pr, Nd$  e  $Sm$ , através de medidas de magnetização em campos da ordem de 7 Tesla. Eles observaram que as curvas de magnetização apresentaram uma variação brusca da inclinação, indicando uma descontinuidade em  $dM/dH$ , em medidas em baixas temperaturas. Essa descontinuidade sugere um processo de transição de fase magnética de primeira ordem. Esse fenômeno foi observado em todos os compostos, independentemente do tipo de terra rara utilizado. Entretanto, a configuração de spins opostos é mais sensível a concentração do metalóide  $M$  como foi observado por *Nagata et al.* [Naga00] no qual o composto  $Nd_6Fe_{9,5}Al_{4,5}$  apresenta características ferromagnéticas. O efeito da distância interatômica nos sítios de Fe foi demonstrado nas amostras hidrogenadas com variação volumétrica de 10 - 15% (*Coey* [Coey94], *Leithe-Jasper* [Lei96] e *Groot* [Groot98]).

Em 1992, *Hu et al.* [Hu92] apresentaram resultados bastante ilustrativos a respeito das características magnéticas desse tipo de composto. Trabalhando com vários compostos do tipo  $R_6Fe_{11}Al_3$  ( $R = La, Nd, Pr, Ce, Sm$  e  $MM^1$ ), e  $R_6Fe_{13}Ge$  ( $R = Nd$  e  $Pr$ ), eles observaram que todos apresentam um salto brusco na curva de magnetização quando aplicado um campo magnético externo de 2 - 4 Tesla, caracterizando uma transição de fase do tipo metamagnético (Figura 1.2). Eles observaram ainda que essa transição é mais acentuada em compostos com Al do que com Ge. Um fato importante levantado pelas curvas de magnetização de *Hu* é que a transição de fase ocorre também em compostos com  $La^2$ . Esse resultado nos sugere que o processo de reorientação de spins deva ocorrer principalmente nas sub-redes de Fe. Uma outra observação importante é que a magnetização medida em baixos campos apresentou valores baixos ( $2-13 JT^{-1}kg^{-1}$ ) indicando uma estrutura magnética em que as sub-redes mais próximas uma das outras se compensam.

---

<sup>1</sup> "Mischmetal": Mistura de terras raras com composição indefinida.

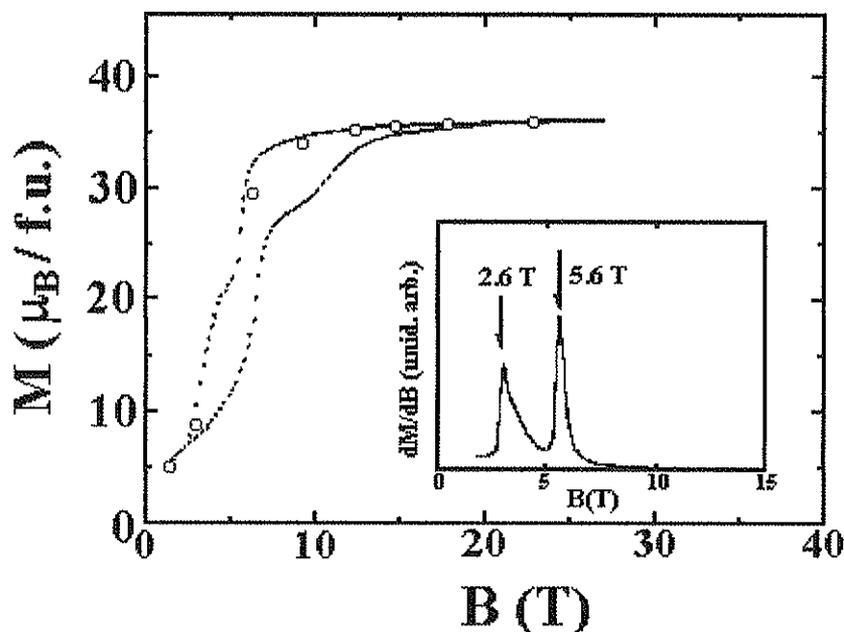
<sup>2</sup> O La com configuração eletrônica [Xe]  $4f^0 5d^1 6s^2$ , com  $J = 0$ , não possui momento magnético e é insensível ao campo cristalino, não contribuindo para a anisotropia do material.



**Figura 1.2:** Reprodução das curvas de magnetização do trabalho de *Hu et al.* [Hu92] medidas na temperatura de 6 K.

A presença de histerese em compostos  $R_6Fe_{11}Al_3$ , com íons de terra rara magnética Nd, Pr e MM, pode ser devida à anisotropia induzida pela terra rara magnética em baixas temperaturas, que provocaria o ancoramento ("pinning") de paredes de domínio.

Com as novas facilidades técnicas em se obter campos magnéticos intensos, via bobina supercondutora e campos pulsados, alguns compostos como  $R_6Fe_{11}Al_3$  e  $R_6Fe_{12}Al_2$  estudados por *Zhao et al.* [Zhao94a] com  $R = Nd$  e  $Pr$  em campos de até 35 T (figura 1.3), apresentaram não apenas uma, mas pelo menos duas transições via campo magnético. O fato de haver mais de uma transição nos compostos que apresentam terra rara magnética é um forte indicativo da presença de pelo menos mais de duas sub-redes magnéticas, colineares ou não. Uma outra constatação é a existência de um vínculo entre os campos críticos da transição e o momento magnético médio das sub-redes de Fe, que se enfraquece com a adição de alumínio, implicando num enfraquecimento da energia de acoplamento entre as sub-redes e conseqüentemente na diminuição do campo crítico com um aumento de teor de Al na liga.



**Figura 1.3:** Curva de magnetização em função do campo medida à 4,2 K por intermédio de um campo pulsado de 35 T medida por *Zhao et al.* [Zhao94a]. A figura menor corresponde à curva  $dM/dB$  obtida nas medidas de descida do campo.

Uma outra contribuição bastante importante dada por *Hu* foi por meio da espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . Através dessa técnica foi possível a confirmação de que o excesso de alumínio na liga substituíva preferencialmente o átomo de ferro no sítio  $16l$ , em concordância com a análise feita por *Allemand*. Para isso ele se utilizou das informações obtida por *Sichevich et al.* Em estruturas do tipo  $\text{La}_6\text{Ga}_3\text{Co}_{11}$ , as terras raras ocupam os sítios  $8b$  (diferentemente de *Allemand et al.* que identificaram como  $8f$ ) e  $16l$ , e os demais elementos ocupam juntos 5 sítios:  $4a$ ,  $4d$ ,  $16l_1$ ,  $16l_2$  e  $16k$ . Assim, decompondo o espectro em cada composto com 4 sub-espectros de Fe (o sítio  $4a$  é ocupado somente por átomos de Al), ele estimou a população relativa do Fe por meio do cálculo de suas áreas relativas<sup>3</sup>. No caso do composto  $\text{R}_6\text{Fe}_{13}\text{Ge}$  ( $\text{R} = \text{Nd}$  e  $\text{Pr}$ ), os átomos de Ge ocupam apenas o sítio  $4a$ , enquanto o ferro ocupa os demais sítios. Nesse caso o espectro pode ser decomposto em 4 sextetos magnéticos independentes, com relação de intensidade 1:4:4:4 para os subespectros  $4d$ ,  $16k$ ,  $16l_1$  e  $16l_2$ . No caso dos compostos  $\text{R}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ , o excesso de Al tende a ocupar preferencialmente o sítio  $16l_2$  de forma aleatória, induzindo uma distribuição de campo hiperfino em todos os demais sítios. A relação de intensidade relativa neste composto seria de 1:4:4:2, onde o

<sup>3</sup> Num espectro Mössbauer, a área relativa de cada sub-espectro é proporcional à população relativa dos átomos de Fe em cada sítio considerado.

último número representa a ocupação do sítio  $16l_2$  por 50% de átomos de Fe e 50% por átomos de Al. Para identificação de cada sub-espectro de Fe foi utilizado o seguinte raciocínio: quando se tem uma terra rara como vizinho, esse tende a diminuir o momento do Fe, reduzindo o campo hiperfino, sendo que o Fe como vizinho tem efeito oposto. Com base nesse argumento, o sítio  $4d$  deve possuir o maior campo hiperfino, pois possui o maior número de átomos de Fe como vizinhos mais próximos e nenhum átomo de terra rara. Assim, chegamos à seguinte relação de campo hiperfino:

$$B_{\text{HF}}(4d) > B_{\text{HF}}(16k) > B_{\text{HF}}(16l_1) > B_{\text{HF}}(16l_2)$$

Para estimar os momentos magnéticos atômicos do Fe ( $\mu_{\text{Fe}}$ ) em cada sítio, *Hu* utilizou-se da conhecida fórmula empírica, pelo qual  $\mu_{\text{Fe}}$  é proporcional ao campo hiperfino com uma constante de proporcionalidade dada por  $15 \text{ T}/\mu_{\text{B}}$ . Através dessa estimativa, ele obteve momentos magnéticos médios com valores em torno de  $1,5\text{-}1,6 \mu_{\text{B}}$  para o composto  $\text{R}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  e  $2,0 \mu_{\text{B}}$  para o  $\text{R}_6\text{Fe}_{13}\text{Ge}$ .

De fato, a espectroscopia Mössbauer tornou-se uma ferramenta bastante poderosa para explorar as propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos devido a possibilidade de caracterizar isoladamente o comportamento dos momentos magnéticos do Fe com relação ao tipo de terra rara e do metalóide M. Autores como *Weitzer et al.* [Weit93], *Coey et al.* [Coey94], *Wiesinger et al.* [Wie94], *Leithe-Jasper et al.* [Lei97] e *Hautot et al.* [Hau98] exploraram esse tema e iniciaram as suas pesquisas buscando compreender a relação entre a estrutura de spins antiparalelos, mais especificamente ao magnetismo 3d dos sítios do Fe, que dão origem a transição metamagnética e a composição química do composto (diferentes R e M, mantendo a mesma composição estequiométrica).

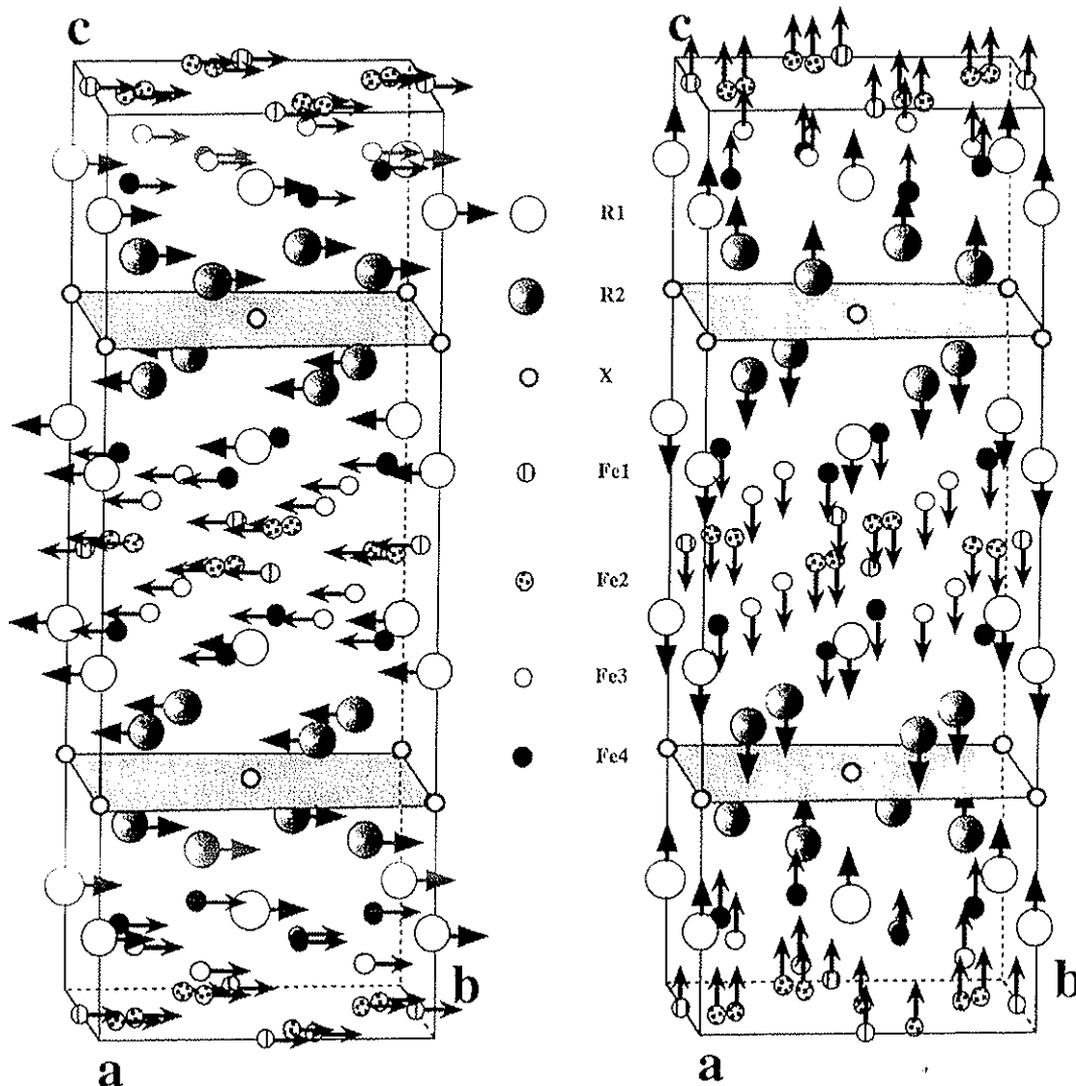
Com base nas informações obtidas basicamente por espectroscopia Mössbauer, pelas curvas de magnetização e finalmente pelas medidas de difração de nêutrons, muitos modelos para descrever a estrutura magnética desses compostos foram desenvolvidos. Como um dos primeiros modelos, *Hu* e seus colaboradores propuseram uma estrutura colinear ferrimagnética para as sub-redes de Fe, sugerindo duas configurações de spins possíveis:

$$4d \uparrow (\text{ou } \downarrow), 16k \uparrow, 16l_1 \downarrow \text{ e } 16l_2 \uparrow (\text{ou } \downarrow)$$

Essa configuração foi sugerida após analisar o momento magnético dos 4 sítios de Fe obtida por espectroscopia Mössbauer do composto  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ , em que o momento magnético da terra rara é nulo. Esse modelo obteve relativo sucesso e alguns autores como *Yan et al.* [Yan94] se basearam



$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Au}$  e obtiveram, por meio de refinamento pelo método de Rietveld, resultados bastante definidos. O primeiro resultado é que o modelo se ajusta muito bem à estrutura magnética observada nos difratogramas de nêutrons. O segundo resultado é que a terra rara influencia fortemente na direção de fácil magnetização do material. Esse resultado foi obtido comparando com a estrutura magnética obtida no composto  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  que apresenta como eixo de fácil magnetização a direção axial, enquanto no caso do Pr apresenta-se no plano basal.



**Figura 1.5:** Reprodução da estrutura magnética dos compostos  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  e  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  obtidas por meio de difração de nêutrons por *Schobinger-Papamantellos et al.* [Scho00].

Apesar de inúmeras contribuições encontradas na literatura nos compostos do tipo  $R_6Fe_{14-x}M_x$ , suas propriedades magnéticas ainda não são totalmente conhecidas. É sabido que o momento magnéticos dos sítios de Fe ou Co (magnetismo 3d) é bastante sensível à composição da liga com respeito ao tipo de terra rara R e metalóide M utilizado, mas se tem pouca informação a respeito dos efeitos térmicos. Deixando de lado os compostos com La que apresentam características puramente antiferromagnéticas, a suscetibilidade magnética tem apresentado transições bastante complexas em função da temperatura atestando o papel fundamental da terra rara nestes compostos. Um outro ponto a ser destacado é que a literatura dispõe de poucas informações a respeito da influência do teor do metalóide M na liga sobre as propriedades magnéticas. Os únicos compostos que apresentam essas características são o  $R_6Co_{11}Ga_3$ ,  $R_6Fe_{11}Ga_3$  e o  $R_6Fe_{14-x}Al_x$ , sendo o Al o único conhecido atualmente que apresenta um intervalo de solubilidade de  $1 < x < 5$ . Esse tem sido nosso foco principal no estudo das propriedades magnéticas desse material.

#### 1.4. Objetivo do trabalho

O objetivo de nosso trabalho apresentado como tese de doutoramento é a caracterização das propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos  $R_6Fe_{14-x}Al_x$  com relação a concentração de Al ( $3 < x < 5$ ) e com o tipo de terra rara utilizado (Nd como terra rara magnética e La como terra rara não magnética). No caso da variação da concentração de Al na liga, buscamos enfraquecer as interações antiferromagnéticas, principalmente devido à substituição de átomos de Fe por Al e observar os seus efeitos no comportamento da transição metamagnética. Com relação à terra rara utilizada procuramos destacar os efeitos induzidos por uma terra rara magnética (Nd) nas propriedades magnéticas, e conseqüentemente nas transições metamagnéticas, comparando-os com os resultados obtidos por uma amostra contendo apenas La, que é não magnética.

## **Capítulo 2**

# **Materiais e Métodos**

## 2.1. Produção de Amostras

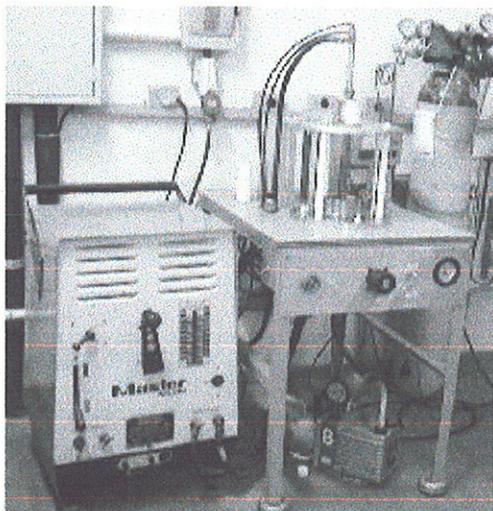
Para os nossos estudos foram preparadas duas séries de amostras: uma com terra rara magnética (Nd) e outra não magnética (La). Elas foram produzidas no laboratório por fusão a arco e submetidas a tratamentos térmicos longos (tipicamente 4 semanas) para a estabilização de fase desejada. Apesar de parecer simples, a produção de amostras de qualidade para qualquer tipo de trabalho científico nem sempre é uma tarefa trivial. Normalmente são necessárias várias tentativas e testes de procedimento até a obtenção do material desejado. No nosso caso, muitas das dificuldades enfrentadas nesse processo foram sanadas durante o trabalho de mestrado sob o mesmo tema, o que nos permitiu desenvolver um procedimento de produção de amostras com boa reprodutibilidade de resultados.

**Tabela 2.1:** Composição das amostras produzidas no laboratório. Foi acrescido na composição inicial em torno de 2% atômico da terra rara para cobrir eventual perda do material durante o processo de fusão e tratamento térmico das amostras.

<i>Amostra</i>	<i>Composição</i>	<i>% atômica</i>	<i>% Massa</i>
Nd <sub>6</sub> Fe <sub>11</sub> Al <sub>3</sub>	Nd <sub>6,588</sub> Fe <sub>11</sub> Al <sub>3</sub>	Nd <sub>32</sub> Fe <sub>53,4</sub> Al <sub>14,6</sub>	57,75%Nd-37,32%Fe-4,93%Al
Nd <sub>6</sub> Fe <sub>10,5</sub> Al <sub>3,5</sub>	Nd <sub>6,588</sub> Fe <sub>10,5</sub> Al <sub>3,5</sub>	Nd <sub>32</sub> Fe <sub>51,0</sub> Al <sub>17,0</sub>	58,25%Nd-35,96%Fe-5,79%Al
Nd <sub>6</sub> Fe <sub>10</sub> Al <sub>4</sub>	Nd <sub>6,588</sub> Fe <sub>10</sub> Al <sub>4</sub>	Nd <sub>32</sub> Fe <sub>48,6</sub> Al <sub>19,4</sub>	58,77%Nd-34,57%Fe-6,66%Al
Nd <sub>6</sub> Fe <sub>9</sub> Al <sub>5</sub>	Nd <sub>6,588</sub> Fe <sub>9</sub> Al <sub>5</sub>	Nd <sub>32</sub> Fe <sub>43,7</sub> Al <sub>24,3</sub>	59,84%Nd-31,65%Fe-8,51%Al
La <sub>6</sub> Fe <sub>11</sub> Al <sub>3</sub>	La <sub>6,588</sub> Fe <sub>11</sub> Al <sub>3</sub>	La <sub>32</sub> Fe <sub>53,4</sub> Al <sub>14,6</sub>	56,80%La-38,10%Fe-5,10%Al
La <sub>6</sub> Fe <sub>10</sub> Al <sub>4</sub>	La <sub>6,588</sub> Fe <sub>10</sub> Al <sub>4</sub>	La <sub>32</sub> Fe <sub>48,6</sub> Al <sub>19,4</sub>	57,90%La-35,30%Fe-6,80%Al
La <sub>6</sub> Fe <sub>9</sub> Al <sub>5</sub>	La <sub>6,588</sub> Fe <sub>9</sub> Al <sub>5</sub>	La <sub>32</sub> Fe <sub>43,7</sub> Al <sub>24,3</sub>	58,94%La-32,36%Fe-8,70%Al

A composição de nossas amostras, bem como sua proporção estequiométrica em % de massa e atômica, são apresentadas na tabela 2.1. Por meio dela foram produzidas as amostras a partir de lingotes puros (no mínimo 99,9% de pureza) de cada elemento que compõe o material. Nesta mesma tabela pode-se observar um excesso de 2% atômico do elemento de terra rara na composição para a produção das amostras. Isso se deve ao fato de que as terras raras evaporam-se com muita facilidade em altas temperaturas e sob pressão sub-atmosférica. Para cobrir uma eventual perda durante o processo de fundição e tratamento térmico, esse excesso foi acrescentado na composição.

A fusão das ligas foi feita em um forno de arco voltaico de escala laboratorial construído no LMM-IFUSP. Os lingotes previamente cortados, pesados e limpos, foram colocados no interior do forno, sobre um cadinho de cobre, refrigerado constantemente com água corrente. Após colocar os metais, o forno é selado e, por meio de uma bomba de vácuo mecânica, é feito um procedimento de



**Figura 2.1:** Forno de arco voltaico do LMM-IFUSP.

purga com gás de argônio puro para purificação da atmosfera no interior do forno, evitando a contaminação da amostra por alguma impureza presente. Para minimizar o efeito de vaporização da terra rara o interior do forno foi mantido sob pressão de 1,1 atm. de argônio. O plasma do arco é gerado por uma corrente em torno de 100 Amperes, chegando a atingir 2700 °C. Cada amostra foi refundida em média 5 vezes para garantir a sua homogeneidade. O controle da composição foi feito analisando-se a diferença entre a massa da carga e a massa resultante da fusão. A amostra foi aceita nos casos em que a diferença entre as massas não ultrapassou 0,2%.

Uma observação importante no processo de fundição é a disposição dos lingotes colocados no interior do cadinho. No nosso caso o alumínio possui uma resistividade próxima do cobre e um ponto de fusão baixo em comparação com outros elementos. Se durante a fundição esse material estiver em contato com o cadinho diretamente, ele pode se fundir com a parede do cadinho, comprometendo o equipamento. Uma outra preocupação é de que se o Al estiver diretamente exposto ao arco, este pode ser vaporizado rapidamente e pode implodir dentro da amostra, comprometendo a composição final da mesma. Para tanto a disposição do material puro a ser fundido possui uma importância fundamental para o processo: primeiro o Nd, acima dele o Al e por cima, cobrindo tudo, o Fe.

<i>Elemento puro</i>	<i>Ponto de fusão (°C)</i>
Nd	1021
La	918
Fe	1538
Al	660

Com base no diagrama de fase ternário Nd-Fe-Al de *Grieb et al.* [Grieb91], as ligas produzidas no forno a arco foram submetidas a tratamentos térmicos de 750 °C durante 4 semanas em um forno resistivo montado no laboratório. Como se trata de um tratamento térmico longo, as amostras foram seladas no interior de uma cápsula de quartzo, embrulhadas em uma folha de tântalo, numa atmosfera protegida de argônio puro. O tântalo evita que a amostra, em contato direto com as paredes do tubo, sofra contaminação por silício, durante o tratamento térmico.

Nesse ponto vale ressaltar alguns detalhes sobre o procedimento de produção utilizado que nos permitiu obter uma boa reprodutibilidade em nossas amostras: um primeiro ponto se relaciona a quantidade de amostras produzidas em cada fusão da liga. O forno a arco utilizado nos permite, a princípio, a produção de no máximo 5 g de amostra em cada fundição. Entretanto, enfrentamos muita dificuldade em encapsular uma amostra nessa quantidade devido ao tamanho da amostra resultante dessa fusão. O encapsulamento é feito selando um tubo de quartzo por meio de um maçarico de propano. Uma amostra maior demanda um tubo de maior diâmetro para ser encapsulado, o que muitas vezes apresenta problemas na hora de selar o tubo, nos obrigando a dividir a amostra para que possa ser encapsulada em um tubo menor. Um outro fator é que uma amostra nessa quantidade demanda uma maior atenção na hora da fundição, pois devido à sua massa, muitas vezes a fundição acaba não sendo perfeita, tendo regiões no interior da amostra com grandes grãos de um material puro. Após várias tentativas foi determinado como massa de 3 g a quantidade ideal de cada amostra produzida, pois nos permite ter maior segurança na homogeneidade da liga na fundição e uma maior facilidade na hora de encapsulamento da mesma (foi utilizado um tubo de quartzo com  $\phi = 14$  mm). Esses são detalhes bastante particulares do equipamento do laboratório que foi utilizado para a produção de nossas amostras, mas são esses detalhes que nos garantiram a boa qualidade de nossas amostras para o nosso estudo.

Uma outra observação a respeito desse tema está relacionado à temperatura de tratamento térmico. Como trabalho original, baseamos os procedimentos de produção de nossas amostras nos estudos do *Dr. Rodolfo Politano*, apresentados como dissertação de mestrado [Poli92t]. Este por sua vez se baseia nos diagramas ternários de Grieb para a produção de amostras do tipo Nd-Fe-Al. Com base no diagrama de fase de 750 °C foram produzidas amostras da fase  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x$  no intervalo de solubilidade  $x = 3-5$ . Entretanto, na literatura a temperatura de tratamento térmico utilizada por muitos autores é de 600 °C. Ao analisar o diagrama de fase nesta temperatura, a faixa de solubilidade da fase desejada me parece ser mais bem definida do que 750 °C, principalmente nas regiões limites de solubilidade. O fato de utilizarmos a temperatura de 750 °C se deve à nossa experiência passada em se produzir nesta temperatura. Esses resultados condizem apenas nos compostos da série Nd-Fe-Al. No caso dos compostos com La, a literatura tem pouco a nos oferecer, principalmente com relação às fases La-Fe-Al. A produção dessas amostras foi feita com base na experiência que temos das fases Nd-Fe-Al e com relação a alguns trabalhos sobre esse tipo de composto.

## 2.2. Determinação de Estrutura: Difração de raios-X e Nêutrons

### Difração de raios-X

Para as caracterizações de nossas amostras policristalinas por difração de raios-X foi utilizada a técnica de medidas em pó em difratômetro com o sistema step-scanning, que permite um controle automático de aquisição de dados e movimentação do feixe. Nessa técnica, as amostras, em forma de pó, são depositadas em uma lâmina de vidro por meio de uma resina. O equipamento utilizado é um difratômetro PHILIPS (modelo PW1710) do *Laboratório de caracterização de Materiais da Escola Politécnica da USP*, departamento de *Engenharia de Minas*. Como parâmetros experimentais foram utilizados a radiação do  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1541 \text{ nm}$ ) para gerar o difratograma e passos típicos de  $0,05^\circ$  num intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $90^\circ$ , com tempo de exposição de 5 seg.

### Difração de Nêutrons

As facilidades técnicas oferecidas no *Institut Laue-Langevin (ILL)* em *Grenoble, França*, com o seu reator de alto fluxo, nos permitiram a realização de medidas de difração de nêutrons com o objetivo de determinação da estrutura magnética dos compostos  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  e  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ . Para tanto foram utilizadas duas estações de trabalho que nos permitiram a realização de dois tipos de experiências: Na estação conhecida como Linha D1B foram extraídos diversos difratogramas por meio de um multidetetor  $^3\text{He}$  de 400 células numa varredura de  $80^\circ$  na temperatura entre 1,5 a 300 K. O objetivo desta experiência é a realização de medidas rápidas de pouca resolução do difratogramas em numerosas temperaturas para identificação das possíveis transições de fases magnéticas em função da temperatura. Uma vez identificadas as temperaturas de interesse, é utilizada a segunda estação, a Linha D2B para a obtenção de um difratograma de alta resolução para análise cristalográfica e determinação refinada da estrutura magnética numa varredura de 0 a  $180^\circ$ . Para a determinação da estrutura magnética se extrai o difratograma na temperatura acima da temperatura de ordenamento magnético para determinação da estrutura cristalina e identificação das possíveis impurezas presentes na amostra. Uma vez obtida a informação da estrutura cristalina extrai-se os difratogramas na temperatura onde se buscam informações da estrutura cristalina. Todo o trabalho de análise do difratograma é realizado por meio de um programa que se utiliza da técnica

de Rietveld para refinamento de difratogramas. As medidas de difração de nêutrons, bem como a sua análise foram realizadas pelo *Dr. Javier Campo* do *ILL*.

## 2.3. Magnetometria

### 2.3.1. Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

O magnetômetro de amostra vibrante, ou VSM (Vibrating Sample Magnetometer) como é conhecido, é a técnica mais utilizada para determinação da magnetização. O equipamento VSM à disposição no laboratório (*EG&G PRINCETON APLIED RESEARCH*), é um instrumento que mede um sinal elétrico gerado por duas ou mais bobinas sensoras (*pick-up's*) colocadas próximo a uma amostra magnética que executa um movimento oscilatório. A amostra, sob forma de uma agulha (1 x 1 x 5 mm)<sup>1</sup>, é fixada a uma haste que é presa a um transdutor controlado pelo VSM, que fornece um movimento oscilatório tipicamente de 83 Hz, com amplitude em torno de 1 mm. A variação do fluxo magnético gerado pelo movimento da amostra imersa num campo magnético uniforme, induz uma tensão nos *pick-up's*, cuja amplitude é proporcional ao momento magnético da amostra. Nesse aparelho, os valores dos momentos são dados na unidade *emu* (1 *emu* = 1 Gauss cm<sup>3</sup>) e a calibração do equipamento para as medidas de magnetização é feita utilizando-se uma amostra padrão de Ni. O VSM possui ainda uma porta de saída que permite conectá-lo a um microcomputador por meio de uma placa IEEE-488 (GPIB), permitindo controlar e coletar dados através de um programa desenvolvido no laboratório pelo físico *Renato Cohen*.

---

<sup>1</sup> A forma de agulha da amostra para medidas de magnetização é recomendável para minimizar o efeito desmagnetizante na amostra.

## Bobina supercondutora de 9 Tesla

Para a aplicação de um campo magnético externo foi utilizada um criostato de hélio líquido com uma bobina supercondutora de Nb-Ti comercializado pela empresa *Janis Research Company*. A bobina é capaz de gerar campos magnéticos na faixa de 0 a 9 Tesla, sendo que a leitura do campo magnético é feita através de uma leitura linear entre a corrente aplicada à bobina com campo<sup>2</sup>. O controle da bobina e a aquisição de dados é feito utilizando-se um controlador eletrônico da empresa *CDS* (Colorado Data System), modelo 53BIAC, interfaciado num microcomputador por meio de uma placa GPIB. O criostato da bobina permite efetuar medidas na faixa de 4,2 K (temperatura do hélio líquido) a 300 K através de uma controladora de temperatura da Lake Shore Cryotronics, modelo DRC 91C.

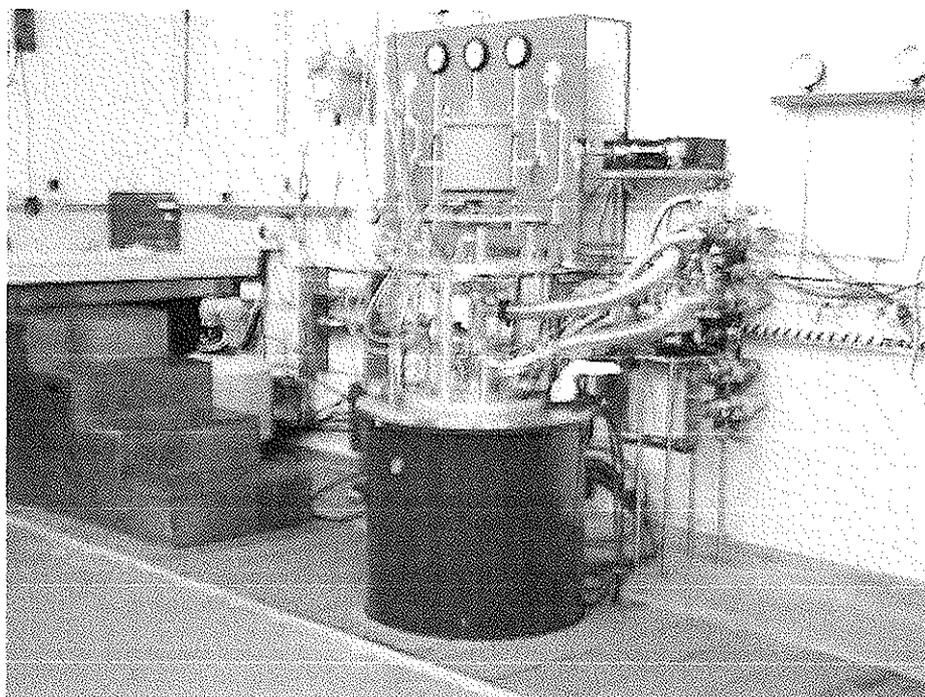


**Figura 2.2:** Sistema VSM e Bobina supercondutora de 9 Tesla da *JANIS RESEARCH CO.*

## Medidas de Baixa Temperatura

Com a colaboração do grupo do Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas (LESBT) do IFUSP tivemos a oportunidade de realizar medidas de magnetização em condições especiais de temperatura. Sob a orientação do *Prof. Dr. Nei Fernandes de Oliveira Junior*, foram extraídas curvas isotérmicas da magnetização em função do campo nas temperaturas de 0,6 e 1,2 K. Para tanto foi utilizado um sistema criogênico da empresa *Cryogenic Inc.* montado sob medida para o grupo, que consiste em uma bobina supercondutora de até 20 T (uso normal até 17 T) e um criostato com um compartimento isolado (trocador de calor) que utiliza <sup>3</sup>He líquido. Através desse sistema a câmara trocadora de calor é bombeado por meio de uma bomba de vácuo de alta vazão, refrigerando a câmara da amostra até atingir a temperatura mínima de 600 mK. As medidas de magnetização foram realizados por meio de um VSM controlado por um microcomputador.

<sup>2</sup> A relação linear entre a corrente e o campo magnético gerado é dado por:  $B(\text{Tesla}) = 0.15 I (\text{Amperes})$ .



**Figura 2.3:** VMS acoplado a uma Bobina supercondutora de 20 tesla com um criostato para medidas até 600 mK utilizando-se para isso o  $^3\text{He}$  líquido.

### 2.3.2. Suscetibilidade Magnética (SQUID)

As medidas de suscetibilidade magnética em função da temperatura em nossas amostras foram realizadas por meio de um magnetômetro SQUID (Superconductor QUantum Interference Device). Esse magnetômetro, acoplado ao sistema de aquisição e controle automatizado via computador, criostato de hélio líquido e uma bobina supercondutora, corresponde ao “sistema de medidas de propriedades magnéticas” da *QUANTUM DESIGN*, modelo MPMS – XL. Esse equipamento nos permite efetuar medidas magnéticas em AC e DC, na faixa de temperatura de 1,9 a 400 K, num campo magnético estático de  $-7$  a 7 Tesla.

As medidas magnéticas AC se caracterizam em medir os momentos magnéticos

da amostra por meio de uma corrente induzida por dois pick-ups coaxiais, conectados em série



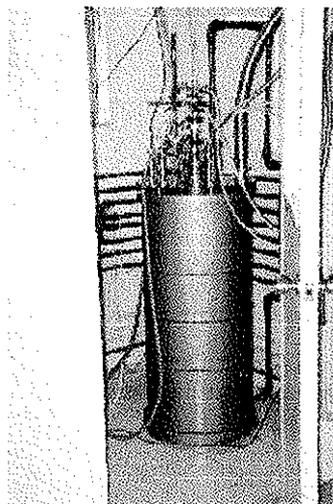
**Figura 2.4:** Sistema de medidas magnéticas com magnetômetro SQUID da *QUANTUM DESIGN*.

opostas e ligado ao sistema de detecção *SQUID* [Clar94]. O campo de excitação é gerado por uma bobina primária disposta de tal forma que a amostra se encontre no centro da bobina. O campo gerado por essa bobina é induzido por uma corrente alternada cuja frequência e a intensidade podem ser controlados pelo equipamento (nas análises de nossas amostras foi utilizado um campo de excitação de 3 Oersted, em uma frequência de 100 Hz). Os sinais medidos por esse método são de características complexas e podem ser decompostos em duas partes: uma chamada de *quadratura* (parte imaginária) que é relacionado com a dissipação de energia (Perdas) e o sinal em *fase* (parte real), proporcional à suscetibilidade magnética efetiva da amostra.

As medidas DC são realizados pelo método de extração, onde o sistema de detecção *SQUID* mede a variação do fluxo magnético gerado pelo deslocamento de um material magnético em um campo magnético estático.

### 2.3.3. Campo Pulsado de 30 Tesla

Na minha visita ao laboratório do *Instituto de Ciencia de Materiales de Aragon, Universidad de Zaragoza*, Espanha, tive a oportunidade de realizar medidas de magnetização em altos campos pulsados de até 30 T na faixa de temperatura entre 4,2 a 100 K. O objetivo em se



**Figura 2.5:** Visão externa da bobina de 30 Tesla.

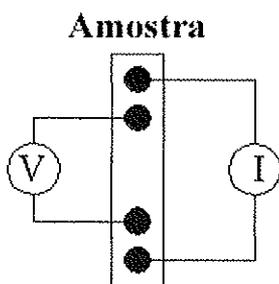
utilizar altos campos para medidas de magnetização é a possibilidade de se obter um valor próximo da magnetização de saturação de nossas amostras. O sistema de campos pulsados utilizado funciona descarregando um banco de capacitores (carregado a cerca de 1,2 MJ), numa bobina que gera um pulso magnético com tempo de duração menor que 200 ms. Por meio de 2 pick-ups conectados coaxialmente, mede-se a variação do fluxo magnético gerado neste intervalo de tempo e se obtém a magnetização. Isso é feito por meio de um conversor analógico digital de alta velocidade que converte os sinais elétricos gerados pelos pick-ups indutivos. As medidas foram feitas apenas na subida do campo, utilizando-se os sinais de descida do campo (sem a amostra) para calibragem do sistema.

Como curiosidade sobre o equipamento utilizado, o sistema da bobina é refrigerado em um banho de nitrogênio líquido que, após a "detonação" (a geração do campo), é literalmente vaporizado devido à tamanha descarga de energia liberada. Um outro fato é que apesar das medidas

serem efetuados em intervalos bastante curtos (200 ms), após cada nova medida deve-se manter um intervalo de tempo de aproximadamente 2 horas para que a bobina descanse e seja capaz de efetuar uma nova medida. Isso é feito como procedimento de segurança, pois a cada geração de pulso, o sistema é submetido a tamanha força magnética, sendo necessário um certo intervalo de tempo para que a bobina relaxe e volte à condição inicial de operação. A operação do equipamento foi realizado pelo engenheiro técnico do laboratório *Michiel Hilbers*.

## 2.4. Medidas de Transporte: Magneto-Resistência

As medidas de magneto-resistência foram feitas utilizando-se o campo magnético gerado por uma bobina supercondutora de Nb-Ti de 9 Tesla, a mesma utilizada nas nossas medidas de magnetização, permitindo obter curvas de resistência elétrica em função de um campo magnético



externo, na faixa de temperatura de 4,2 a 300 K. Para isso foi montada uma nova haste a fim de se fixar a amostra conectada aos fios de cobre para se medir a resistência pelo método conhecido como *método dos quatro fios* [Pauw58]. Neste método, a amostra é conectada a quatro fios de cobre através de um contato feito com tinta de prata. Em dois dos quatro fios, passa-se uma corrente conhecida ( $I$ ), enquanto nos dois

outros mede-se a tensão ( $V$ ). A resistência  $R$  da amostra é calculada a partir da lei de Ohm:  $R=V/I$ . Para isso a amostra foi preparada em forma de agulha (  $2 \times 1 \times 6$  mm ) para evitar os problemas de efeito Hall. Os resultados obtidos foram apresentados sob a forma da variação relativa  $\Delta R/R_0$ , onde  $R_0 = R(0)$  (resistência elétrica em campo nulo) e  $\Delta R = R(H) - R_0$ .

Tanto a geração da corrente de excitação quanto a medida da tensão de saída foram feitas utilizando-se uma ponte de resistência AC, apropriada para esse tipo de medidas. O equipamento consiste numa ponte de resistência AC ( modelo LR-400 da empresa *Linear Research Inc.* ). Ele possui uma fonte de corrente AC que trabalha numa frequência fixa de 15,9 Hz e permite efetuar medidas diretas da resistência elétrica com resolução de até 0,02 m $\Omega$ .

## 2.5. Medidas de Magnetostricção: Técnica de Strain-Gauge

Como técnica suplementar para caracterizar a transição metamagnética, efetuamos um estágio de um mês no ano de 1999 financiado pela reserva técnica da FAPESP no grupo de magnetismo do *Instituto de Ciencia de Materiales de Aragon da Universidad de Zaragoza, Espanha*. O grupo é bastante experiente no uso da técnica de *Strain-Gauge* para medidas de magnetostricção [Alga86t e Ibarra83t]. Durante o estágio foram efetuadas medidas de dilatação térmica e de magnetostricção nas amostras  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ ,  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ ,  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  e  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  em várias temperaturas.

A técnica utilizada para as medidas de deformações mediante o uso de resistência elétrica é conhecida como técnica de *Strain Gauge* ou banda resistiva. Ela é baseada na conhecida dependência da resistência elétrica de um material condutor com relação as suas dimensões. Sendo assim, um fio condutor de comprimento  $l$  e seção  $A$  apresentará uma resistência elétrica dada por:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

onde  $\rho$  é a resistividade do material.

Quando o fio sofre um alongamento de  $\Delta l$ , sua seção  $A$  variará e a variação  $\Delta R$  será:

$$\frac{\Delta R}{R} = [2 + (C - 1)(1 - 2\sigma)] \frac{\Delta l}{l}$$

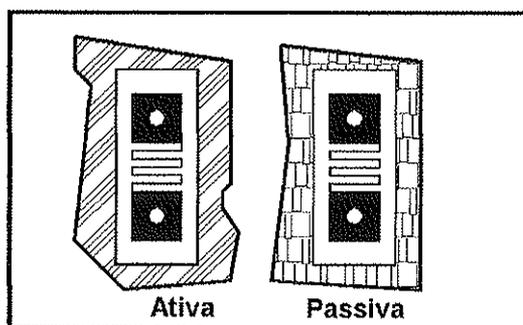
onde  $\frac{\Delta \rho}{\rho} = C \frac{\Delta V}{V}$ ,  $C$  uma constante e  $\sigma$  é o módulo de Poisson.

Assim, podemos obter a relação entre a resistência elétrica e a deformação:

$$\frac{\Delta R}{R} = g \frac{\Delta l}{l}$$

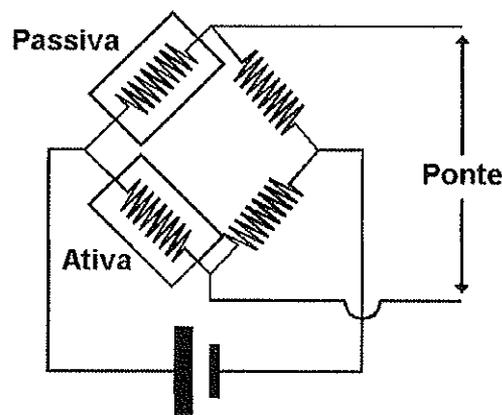
onde  $g$  é conhecido como fator de gauge que se obtém experimentalmente mediante a calibração ou especificação do fabricante da fita (*Strain-Gauge*).

A técnica de medida *Strain-Gauge* ou banda resistiva consiste em medidas de variações da resistência que se produzem mediante a deformação sobre a superfície em que é colada a fita mediante um



adesivo adequado. A banda atua dessa forma como um dispositivo eletro-mecânico. A variação da resistência elétrica, muito pequena em geral, é medida com precisão utilizando-se para isso uma ponte (no caso uma ponte de Wheastone).

Para eliminar as possíveis variações espúrias, tais como a dilatação térmica da própria Banda Resistiva e efeitos magneto-resistivos da mesma, utiliza-se uma outra Banda Resistiva, conhecida como Banda Resistiva Passiva, fixada sobre a superfície de sílica, cuja variação do fator de Gauge  $g$  em função da temperatura é conhecida. Ambas são conectadas em série e submetidas às mesmas condições de temperatura e de campo durante as medidas. As medidas foram feitas utilizando um criostato de fluxo da Oxford que nos permite efetuar medidas na faixa de temperatura de 5 a 300 K. Uma bobina supercondutora acoplada a esse criostato nos permite aplicar campos magnéticos estático de até 12 Tesla.



**Figura 2.6:** Esquema elétrico para medidas de deformações por meio da técnica de Strain-Gauge. A Banda Ativa corresponde a Banda Resistiva colada na amostra a ser analisada e a Banda Passiva a que é colada em um pedaço de sílica para eliminação de sinais espúrios.

## 2.6. Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica ressonante que estuda as propriedades intrínsecas dos materiais, através da emissão e absorção de fótons  $\gamma$ . Esse processo nuclear, conhecido como *efeito Mössbauer*, consiste na emissão de radiação  $\gamma$  (14,4 keV no caso do  $^{57}\text{Fe}$ ) por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico, sem perda de energia pelo recuo dos núcleos, se o emissor e o absorvedor estiverem incorporados a uma matriz sólida. Para compensar eventuais diferenças de energias ou desdobramento das linhas devido às interações quadrupolares ou magnéticas dos núcleos no absorvedor, o emissor é colocado em movimento oscilatório longitudinal para que a radiação  $\gamma$  seja emitida com um intervalo de energia modulada através do *efeito Doppler*.

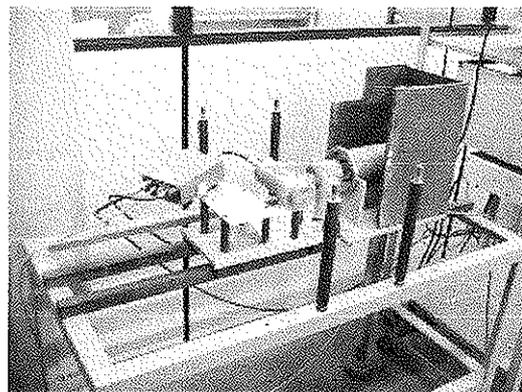


Figura 2.7: Espectrômetro Mössbauer de transmissão do IFUSP

Um espectrômetro Mössbauer funciona da seguinte forma: A fonte radioativa utilizada é fixada na ponta do eixo ligado ao *transdutor eletromagnético* na qual executa movimentos oscilatórios na direção longitudinal. Esse transdutor é controlado por um dispositivo, conhecido como *drive Mössbauer*, que controla a velocidade percorrida pela fonte, sincronizado por meio de

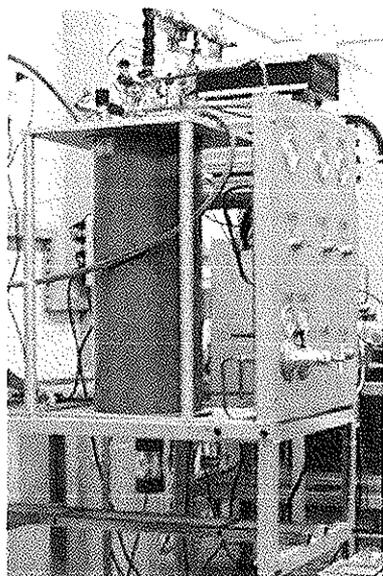


Figura 2.8: Criostato de Hélio líquido Oxford para espectroscopia Mössbauer.

um sinal oscilante triangular fornecido por um *gerador de função* digital. O sistema transdutor-drive Mössbauer modelo 360 foi montado pela *Wissenschaftliche Elektronik GmbH*, assim como o gerador de função digital DFG1200. Quanto à detecção da radiação  $\gamma$  não absorvida pela amostra, ela é feita por meio de um contador proporcional (tensão típica de 1,8 kV). O sinal proveniente do detetor é amplificado em dois estágios por meio de um pré-amplificador (modelo 142PC *EG&G Ortec*) e um amplificador linear (modelo 816 *Canberra*). O componente de interesse desse sinal resultante, aquela que corresponde à energia de 14,4 keV, é discriminado por meio de um analisador monocanal (modelo NC-11 da *Hamner*). Após a separação, o sinal é armazenado em 512 canais através de uma placa analisador multi-canal ACE-MCS *EG&G Ortec*, acoplada a um microcomputador. Um sinal de

referência fornecido pelo gerador de função fornece a sincronização para a placa MCS a fim de que ela relacione cada canal medido com o movimento da fonte radioativa [Gan94]. Para medidas em baixas temperaturas é utilizado um crisotato de hélio líquido da empresa *Oxford*, que permite estabilizar a temperatura da amostra na região de 4,2 a 300 K. A análise dos espectros obtidos foi realizada por meio de um programa de ajuste de espectro Mössbauer utilizado no laboratório, conhecido como FESITIOS.

## 2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a identificação mais refinada de possíveis fases espúrias em nossas amostras, foi realizada uma análise quantitativa das fases presentes por meio da análise dispersiva de raios-X (EDS), em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo PHILIPS XL30. O equipamento, baseado num canhão de Schottky, permite resolução máxima de 2,0 nm a 30 kV permitindo a obtenção e armazenamento das imagens digitalizadas da superfície da amostra por meio de um microcomputador. A análise de microsonda por EDS é feita focando o feixe de elétrons na região de interesse e extraindo o espectro que, ao ser analisado por um software, nos permite obter quantitativamente a composição local. As amostras para esse tipo de análise foram embutidas em baquelite, lixadas em papeis abrasivos (até grana 600) e polidas em pasta de diamante (até 1  $\mu\text{m}$ ). Essa análise foi realizado no Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN) com a colaboração da *Dra. Eneida da Graça Guilherme*.

## **Capítulo 3**

# **Caracterização das Amostras: Difração de raios-X e de nêutrons**

O nosso objetivo neste trabalho é o estudo das propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos  $R_6\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x$  e, para isso, foi necessário produzir amostras com presença majoritária da fase desejada para que possíveis fases espúrias não interferissem nos resultados das medidas. As primeiras análises da qualidade das amostras produzidas no laboratório foram realizadas pelo método tradicional de difração de raios-X. As amostras em forma de pó foram irradiadas pela radiação  $\text{CuK}_\alpha$  e os difratogramas resultantes foram analisados pelo método de refinamento *Rietveld* [Wiles81].

Por meio das informações cristalográficas obtidas na literatura (grupo espacial, posição atômica e parâmetros de rede) o método de *Rietveld* se mostrou bastante eficiente para refinamento dos parâmetros de rede, entretanto se mostrou limitado na resolução da estrutura cristalográfica e na identificação de possíveis fases espúrias. Isso se deve principalmente à baixa resolução dos difratogramas, definida como relação sinal-ruído (diferentes tempo de exposição da radiação: 5, 10 e 15 seg. foram utilizados para tentar minimizar esse problema, mas não se observou nenhuma melhora significativa). Um das possíveis causas desse efeito pode ser atribuída ao fenômeno de fluorescência da radiação do Cu sobre os átomos de Fe. Para contornar esse problema, seria necessário o uso de outros tipos de tubo de raios-X, tais como Co ou Mo. Porém não nos foi possível obter os difratogramas utilizando radiações diferente do  $\text{CuK}_\alpha$  devido ao constante uso do equipamento por diferentes usuários.

Uma informação relevante utilizada para a análise dos difratogramas foi de que os átomos de Al substituem preferencialmente os átomos de Fe no sítio  $16l_2$  na proporção de ocupação do Al em 50% no caso  $x = 3$ , 75% para  $x = 4$  e 100% para  $x = 5$ ; modelo discutido por *Hu et al.* [Hu92] para resolução dos espectros Mössbauer. Esse modelo se mostrou adequado para o refinamento dos parâmetros cristalográficos pelo método de *Rietveld* e foi utilizado para as análises dos difratogramas de raios-X e de nêutrons.

**Tabela 3.1:** Parâmetros da rede cristalina  $a$  e  $c$  (tetragonal), obtidos a partir da difração de raios-X com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  na temperatura ambiente.

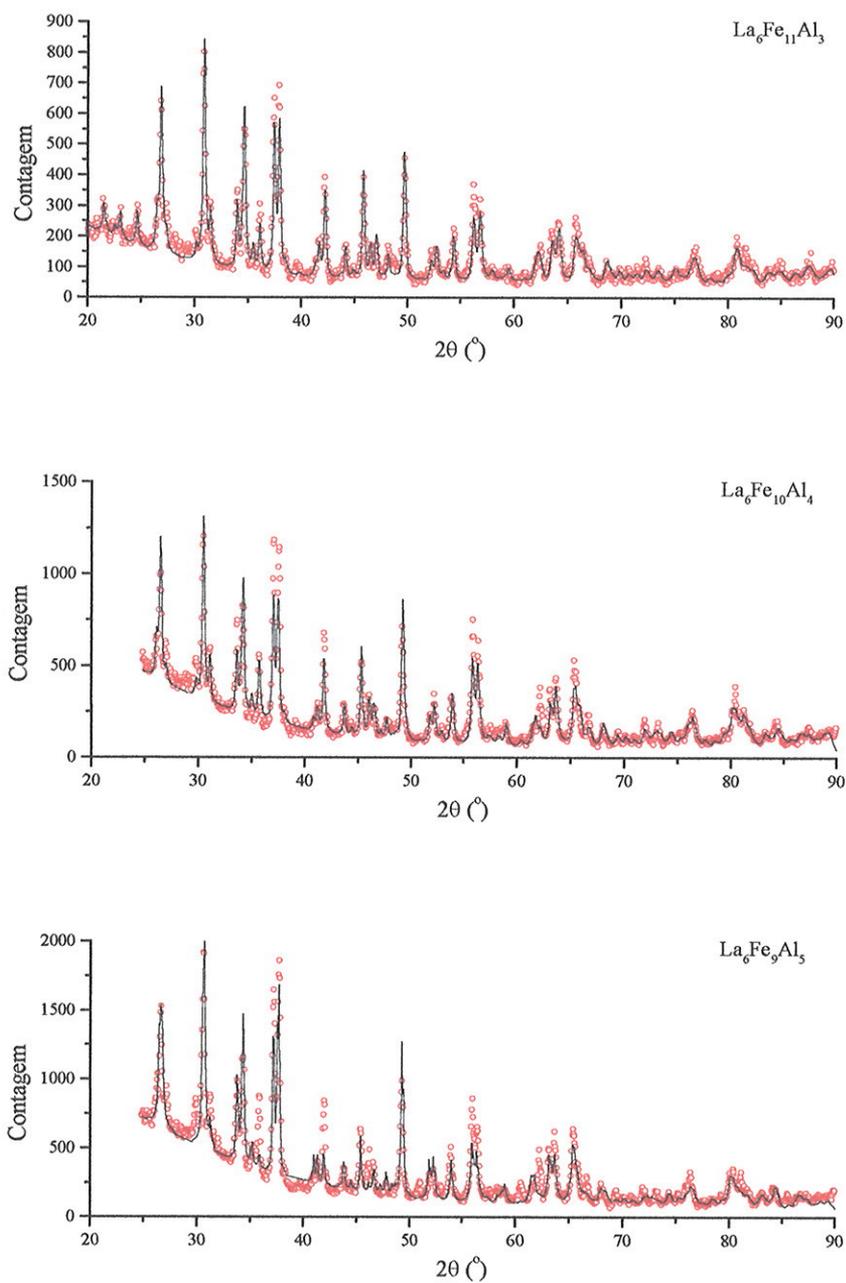
<i>Amostra</i>	<i>Parâmetro de rede</i>	
	<i>a (nm)</i>	<i>c (nm)</i>
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$	0,81342(5)	2,30920(50)
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{10,5}\text{Al}_{3,5}$	0,81506(10)	2,30769(37)
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$	0,81657(13)	2,30615(34)
$\text{Nd}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$	0,81993(14)	2,31142(47)
$\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$	0,82160(2)	2,38083(6)
$\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$	0,82412(6)	2,38520(15)
$\text{La}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$	0,82748(15)	2,38804(54)

Apesar da baixa resolução, conseguimos identificar a fase principal das amostras como sendo do tipo tetragonal e obtivemos os respectivos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , apresentados na tabela 3.1. Como foi comentado anteriormente, utilizamos para análise dos difratogramas o método de *Rietveld*, mais especificadamente o programa *DBWS* [*DBWS*] que se utiliza desse método para refinamento de parâmetros cristalográficos.

Neste capítulo apresentamos os difratogramas característicos de cada amostra, bem como gráficos comparativos dos parâmetros de rede entre os resultados obtidos neste trabalho com relação ao que foi encontrado na literatura (Apêndice 4).

No caso das amostras de La, os difratogramas (figura 3.1) apresentaram uma relação sinal - ruído bastante ruim dificultando a sua análise. Apesar disso, os resultados comparativos dos parâmetros de rede (figura 3.2 e 3.3), são bastante bons apresentando diferença máxima de 0,1%. A diferença entre os resultados obtidos nas medidas de raios-X e de nêutrons, caracterizados neste trabalho pode ser creditado a uma melhor resolução dos difratogramas de nêutrons que nos permitiu a resolução da estrutura cristalográfica do material, permitindo um refinamento mais apurado dos parâmetros cristalinos.

Com relação às amostras de Nd, os resultados obtidos são bastante bons, devido a uma melhor resolução dos difratogramas (figura 3.3), bem como comparados com a literatura (figura 3.4 e 3.5). Nos dois sistemas os parâmetros cristalinos apresentam uma tendência do aumento da rede cristalina com o aumento do teor de Al na liga, o que é razoável devido à diferença de tamanho entre os átomos de Al e de Fe.



**Figura 3.1:** Medidas de difração de raios-X das amostras  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ ,  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  e  $\text{La}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$  obtidas com radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

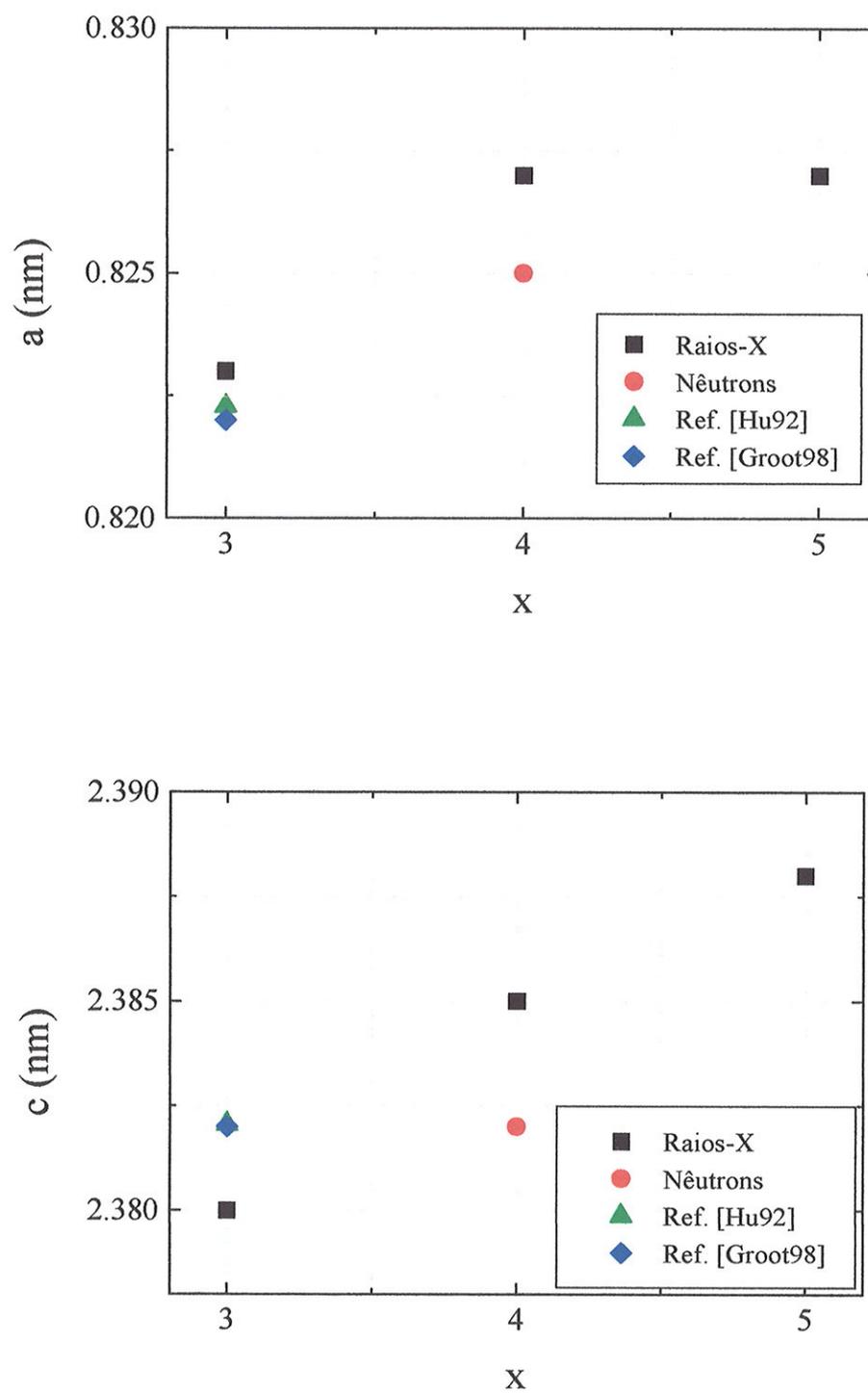
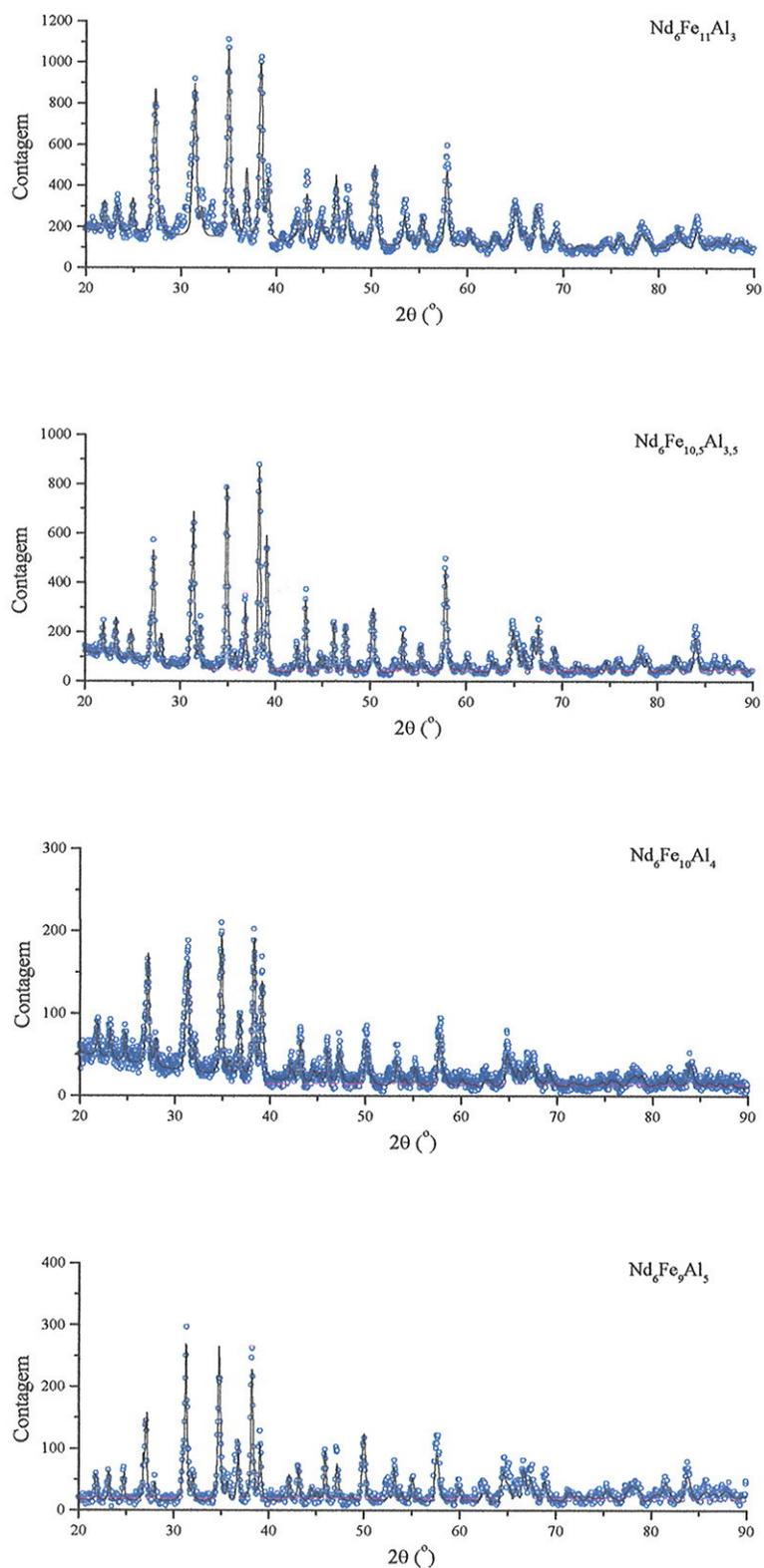
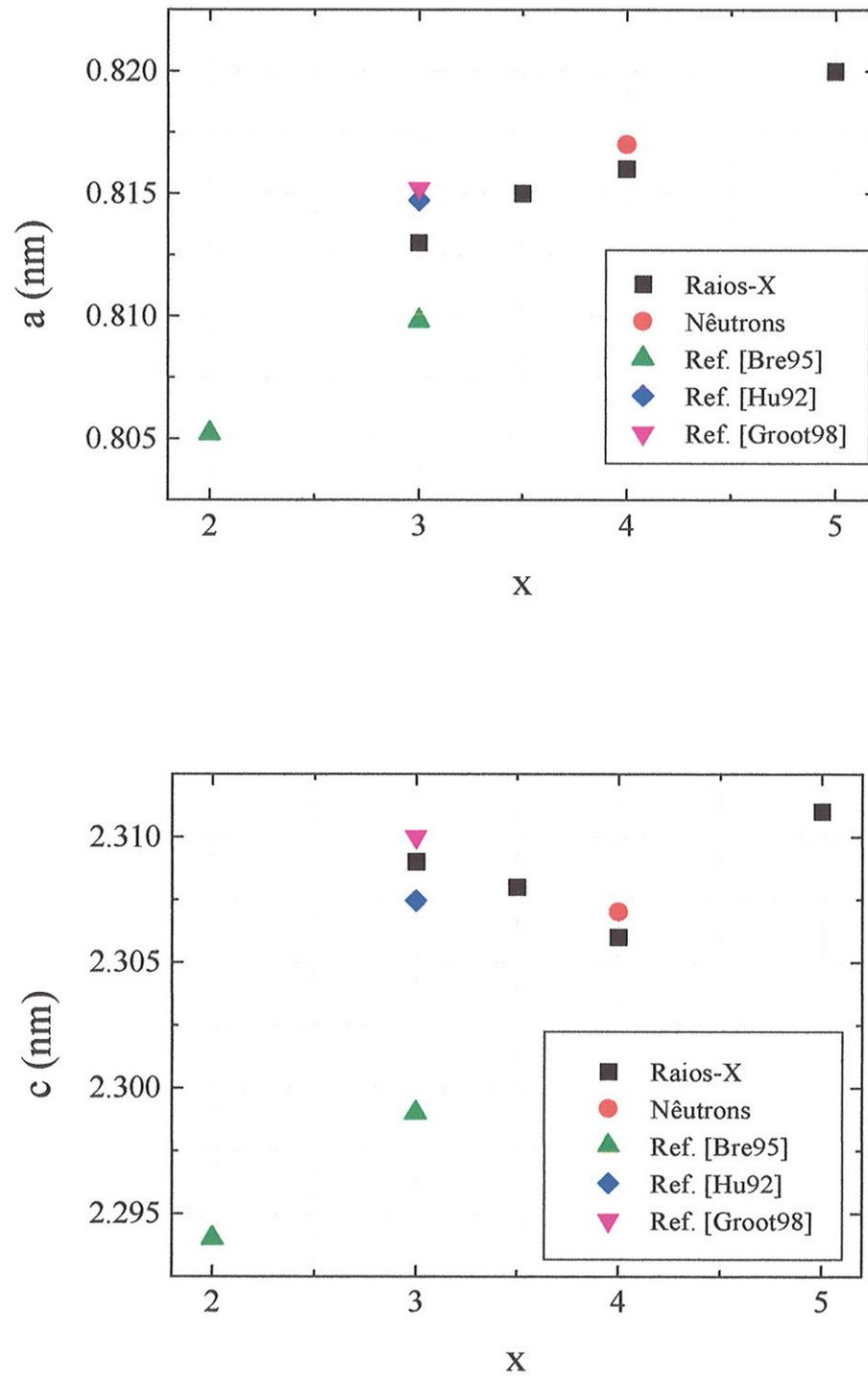


Figura 3.2: Parâmetros de rede de  $\text{La}_6\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x$ . Comparação com os resultados encontrados na literatura.



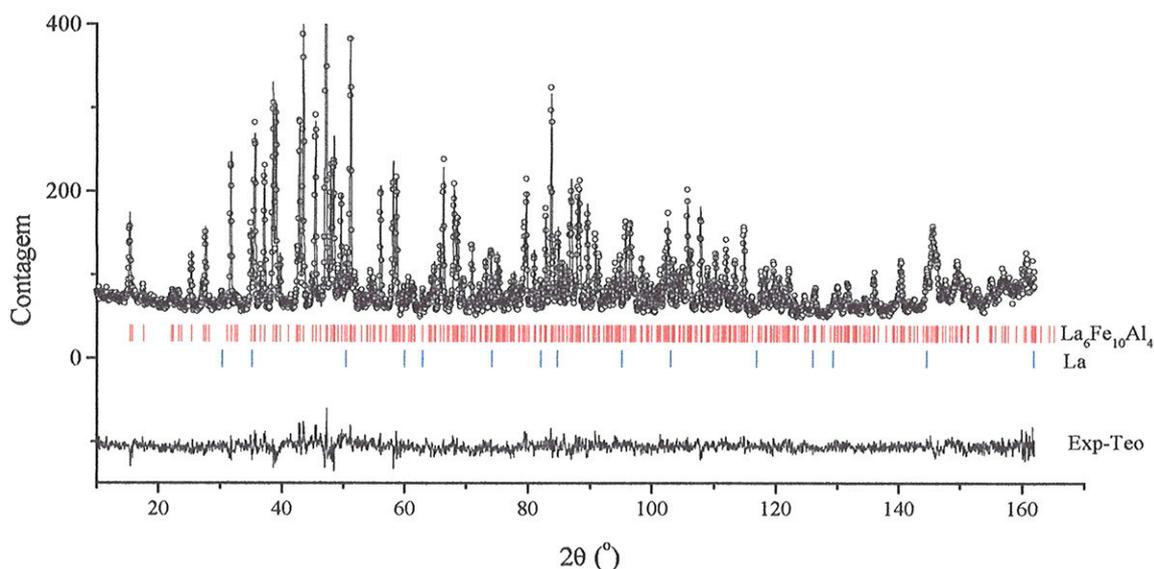
**Figura 3.3:** Medidas de difração de raios-X das amostras  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ ,  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10.5}\text{Al}_{3.5}$ ,  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  e  $\text{Nd}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$  obtidas com radiação  $\text{CuK}\alpha$ .



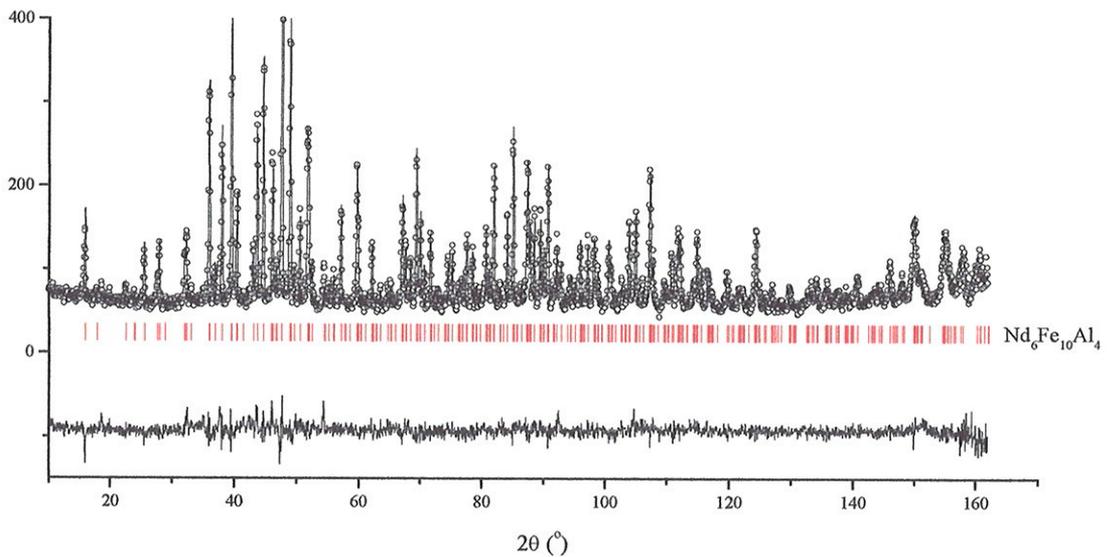
**Figura 3.4:** Parâmetros de rede das amostras  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x$ . Comparação com os resultados encontrados na literatura.

Como foi dito anteriormente, devido à baixa resolução dos difratogramas medidos pelo método de raios-X, não nos foi possível identificar fases espúrias que poderiam interferir nos resultados sobre as propriedades magnéticas em nossos compostos. Entretanto, uma grande oportunidade para se resolver esse problema foi a realização de medidas de difração de nêutrons no *ILL, França*, nas amostras  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  e  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ . Por limitação de tempo de máquina só pudemos fazer medidas nessas duas amostras cujo objetivo principal foi a determinação da estrutura magnética. Entretanto, para se determinar a estrutura magnética, deve-se discriminar nos difratogramas a contribuição cristalográfica com a magnética para a formação dos picos.

No caso da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , foi encontrado 5% de La puro como mostra a figura 3.5. Nela podemos constatar a boa qualidade do difratograma obtido a partir do difratômetro da linha experimental D2B do *ILL* utilizado para medidas de alta resolução. Graças a esse equipamento o refinamento da estrutura cristalográfica pelo método de *Rietveld* utilizando o programa *Fullprof* [*Fullprof*] foi realizado de maneira satisfatória como mostra a diferença entre os pontos experimentais e teóricos na figura 3.6.



**Figura 3.5:** Digratograma de nêutrons na temperatura de 300 K obtida na Linha D2B do amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  ( $a=0,825$  nm e  $c = 2,382$  nm) que apresenta impureza de 5% de La puro ( $a = 0,529$  nm).



**Figura 3.6** Difratograma de nêutrons na temperatura de 300 K obtida na Linha D2B do amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  ( $a = 0,817$  nm e  $c = 2,307$  nm).

No caso da amostra de Nd, apesar da boa resolução obtida no difratograma, não nos foi possível a identificação das possíveis fases espúrias. Fases como  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ , comuns nas ligas Nd-Fe-Al, ou compostos do tipo Fe-Al não se ajustaram de maneira satisfatória em nossas análises. De qualquer modo, o refinamento da estrutura cristalográfica atesta a presença majoritária da fase  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  na amostra, e resultados das caracterizações magnéticas não apresentaram fases magnéticas que pudessem interferir em nossos resultados.

**Tabela 3.2:** Parâmetros da rede cristalina, obtidos a partir das medidas de difração de nêutrons na temperatura de 300 K (refinamento pelo programa *Fullprof*).

Amostra	Parâmetro de rede	
	$a$ (nm)	$c$ (nm)
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$	0,81718(1)	2,30740(6)
$\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$	0,82473(1)	2,38197(5)

## **Capítulo 4**

# **Magnetometria e Mössbauer**

## 4.1. Magnetização em função do campo

As propriedades magnéticas dos compostos  $R_6Fe_{14-x}Al_x$ , investigadas via medidas de magnetização em função de um campo magnético externo e da temperatura, nos revelaram resultados surpreendentes. A característica mais marcante desses compostos é a presença de uma

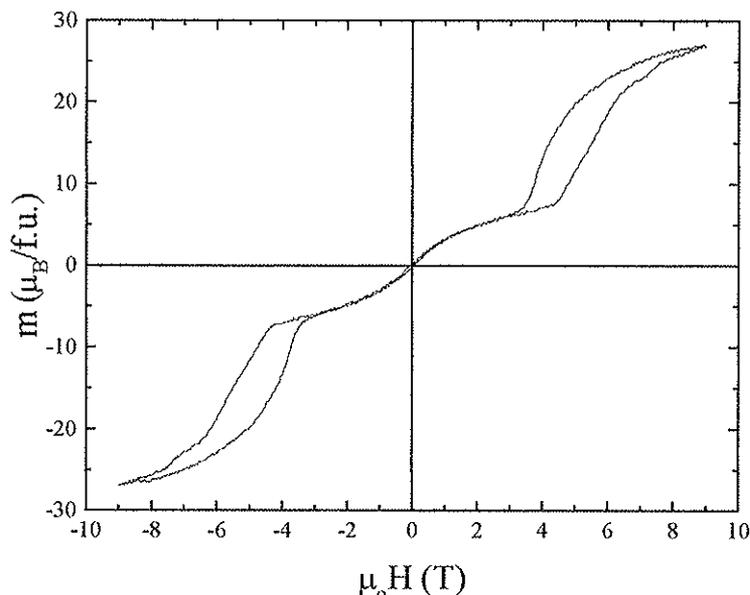


Figura 4.1: Ciclo completo da magnetização da amostra  $Nd_6Fe_{11}Al_3$  na temperatura de 4,2 K.

transição de primeira ordem chamada de transição metamagnética. Essa transição representa uma mudança da estrutura antiferromagnética para ferromagnética por meio de aplicação de um campo magnético externo. Esse resultado é exemplificado na curva da figura 4.1 onde observamos dois comportamentos distintos no seu perfil: na região de baixo campo, a curva apresenta baixos valores de magnetização, evidenciando uma estrutura de spins antiparalelos, típico de um material antiferromagnético ou ferrimagnético; acima de um determinado campo crítico observa-se um aumento repentino na magnetização caracterizando a transição metamagnética, passando de um estado antiferromagnético para o estado ferromagnético. Essa por sua vez retorna ao estado original (antiferromagnético) ao ser retirado do sistema o campo magnético, após apresentar uma histerese magnética. Esse perfil magnético é reproduzido para campos negativos, com as devidas mudanças na direção dos momentos na direção do campo, sendo que, em um ciclo completo, a curva de magnetização se faz presente apenas no primeiro e no terceiro quadrante.

Uma outra característica a ser destacada nos sistemas analisados está relacionada com as diferenças de comportamento induzidas pela terra rara. Em nosso estudo foram analisados dois tipos de compostos: Um com a terra rara magnética, no caso Nd, e outra com La, uma terra rara não magnética. Ambos apresentam comportamentos antiferromagnéticos em baixo campo e observa-se claramente a presença da transição metamagnética representada como um salto brusco na curva de magnetização. A ocorrência da transição nos compostos com La evidencia que o fenômeno básico depende apenas das interações ferro-ferro, que portanto são dominadas pelo antiferromagnetismo. A diferença na magnitude da transição entre os dois sistemas, o modo como a transição ocorre de maneira brusca nos compostos com Nd diferentemente dos compostos com La, e a presença mais marcante da histerese magnética nos compostos com Nd, são efeitos secundários que podem ser creditados à anisotropia magnetocristalina induzida pela terra rara magnética.

Em nosso trabalho, investigamos compostos com diferentes concentrações de alumínio. Numa observação preliminar, cabe notar que a temperatura de ordem magnética (temperatura de Néel,  $T_N$ ) é função decrescente da concentração de Al. os valores de  $T_N$  foram determinadas a partir de curvas de suscetibilidade que serão apresentadas no final deste capítulo. A dependência de  $T_N$  com  $x$  pode ser vista na figura 4.2.

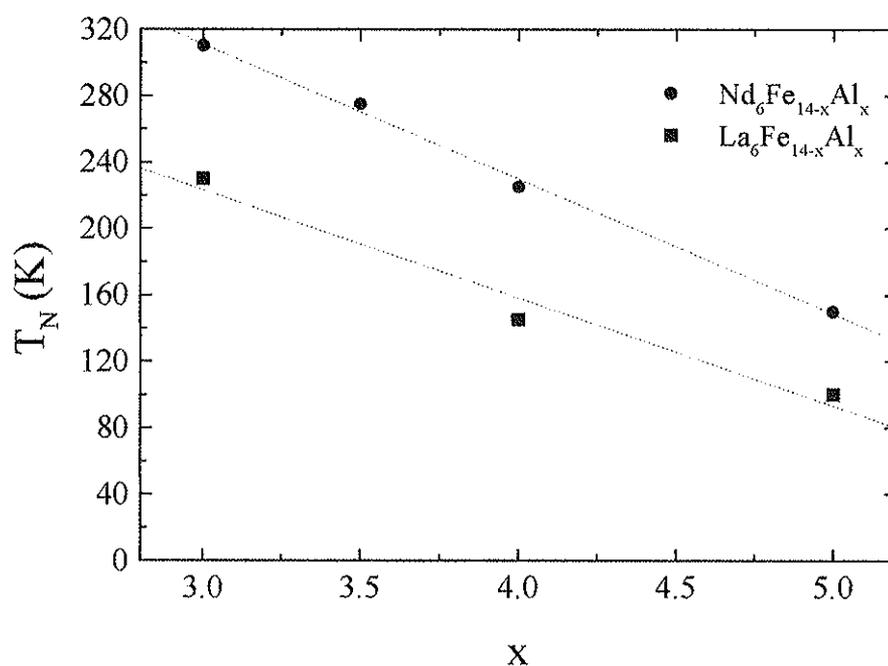


Figura 4.2: Temperatura de Néel em função da concentração  $x$  de Al na liga  $R_6Fe_{14-x}Al_x$ .

Como outro efeito da concentração de Al nos compostos, observa-se uma diminuição sensível do campo crítico da transição para  $x$  crescente (figura 4.3 e 4.4). Esse resultado é bastante razoável se levarmos em conta que o excesso de Al tende a substituir os átomos de Fe preferencialmente no sítio  $16l_2$ , sem alterar a sua estrutura cristalina. Com isso o aumento do teor de Al na liga enfraquece a interação de troca antiferromagnética entre as sub-redes magnéticas, fazendo com que os campos críticos da transição metamagnética diminuam com o aumento da concentração  $x$ .

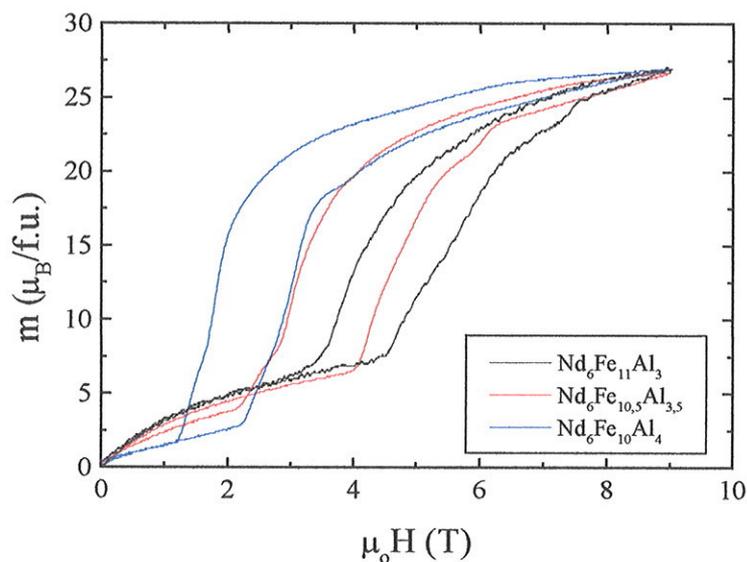


Figura 4.3: Curvas de magnetização na temperatura de 4,2 K das amostras de Nd.

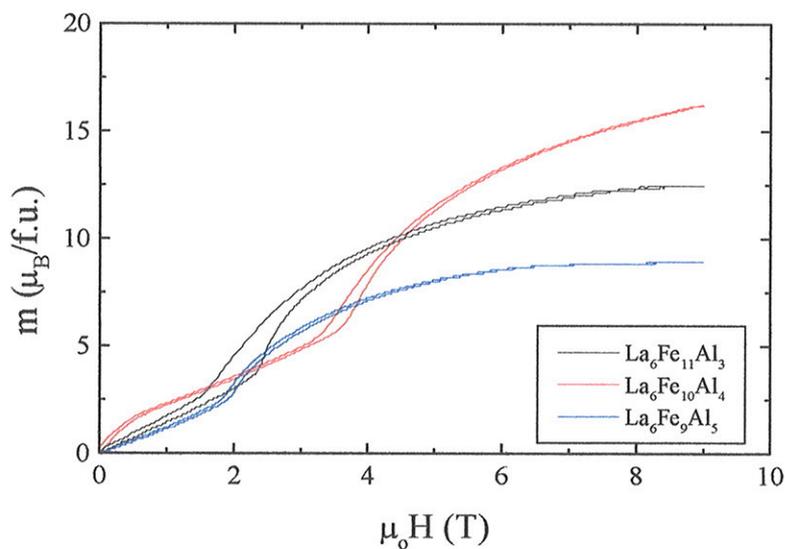
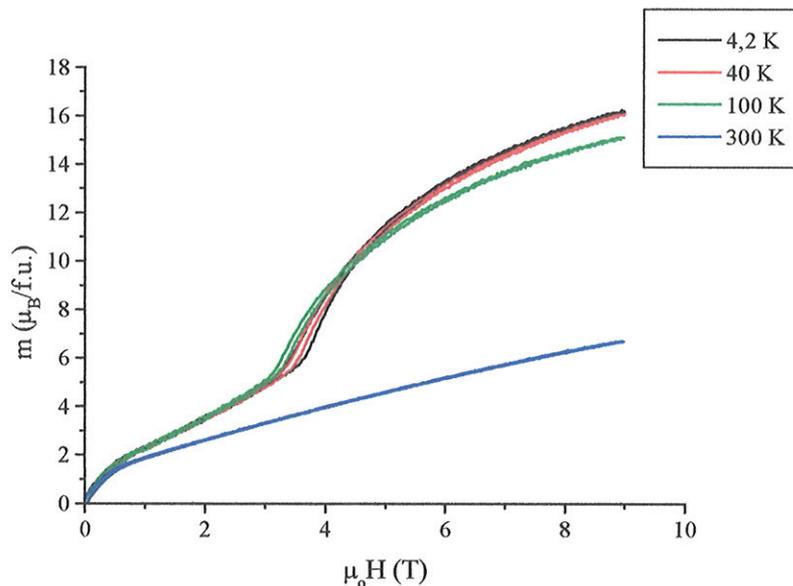
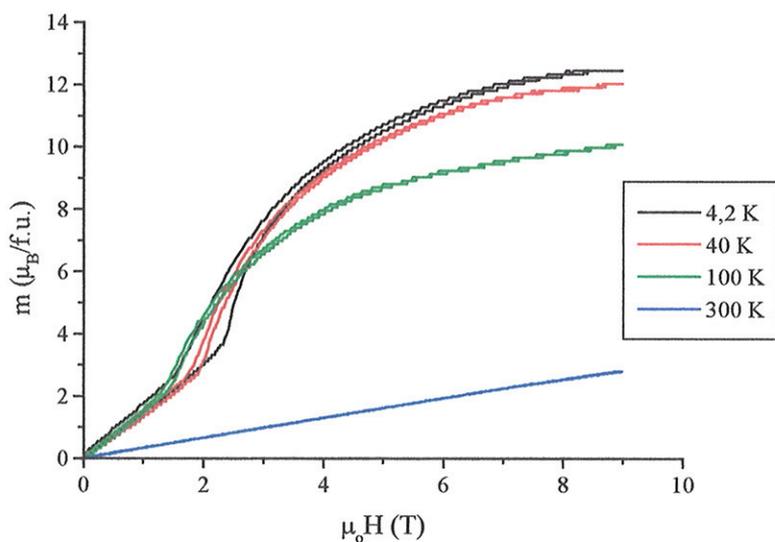


Figura 4.4: Curva de magnetização na temperatura de 4,2 K das amostras de La.

Sobre o comportamento do perfil magnético do material em função da temperatura, as amostras contendo La têm um comportamento relativamente simples (figuras 4.5, 4.6 e 4.7). Em temperaturas abaixo de  $T_N$ , as curvas  $M$  vs.  $H$  apresentaram comportamento linear em campos baixos, típico da ordem antiferromagnética. Para campos maiores, a transição metamagnética tende a se suavizar até desaparecer completamente próxima à temperatura de Néel, dando lugar a uma fase paramagnética.



**Figura 4.5:** Medida de magnetização da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  ( $T_N = 230$  K). A curvatura inicial pode ser devida a uma impureza ferromagnética.



**Figura 4.6:** Medida de magnetização da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  ( $T_N = 145$  K)

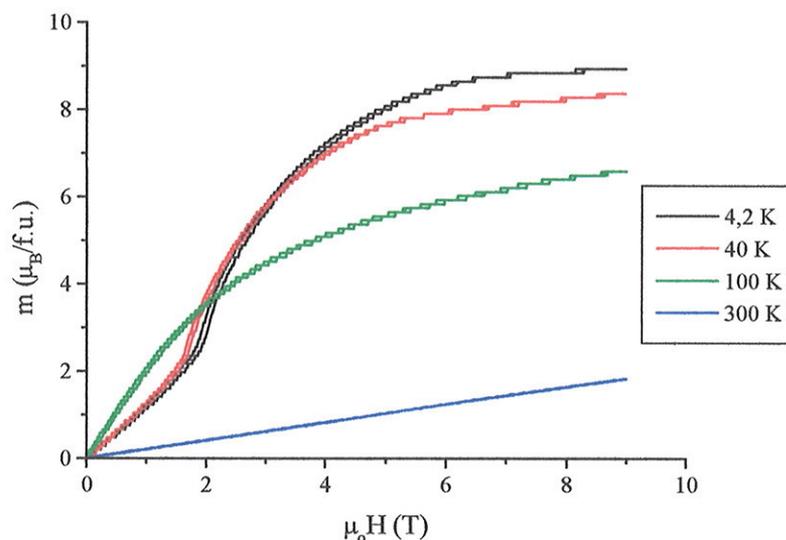


Figura 4.7: Medida de magnetização da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$  ( $T_N = 100$  K)

Nas amostras contendo a terra rara magnética (Nd), o comportamento das curvas de magnetização se mostrou bem mais complexo (figura 4.8, 4.9 e 4.10). Analisando qualitativamente, identificamos nas amostras  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ ,  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10,5}\text{Al}_{3,5}$  e  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , três regiões de temperaturas onde as três amostras analisadas apresentaram comportamento comum: a primeira, a temperaturas inferiores a cerca de 30 K, as curvas de magnetização apresentam uma grande histerese devido a transição metamagnética. Porém, a histerese tende a diminuir até se tornar desprezível acima de 30 K (veja apêndice 5). Nessa faixa de temperatura de 30 K até  $T_N$ , a transição metamagnética tende a se enfraquecer, diminuindo de forma gradativa a magnitude do salto de magnetização até desaparecer antes mesmo de atingir a temperatura de ordenamento. Acima de  $T_N$ , as amostras analisadas apresentaram comportamento paramagnético.

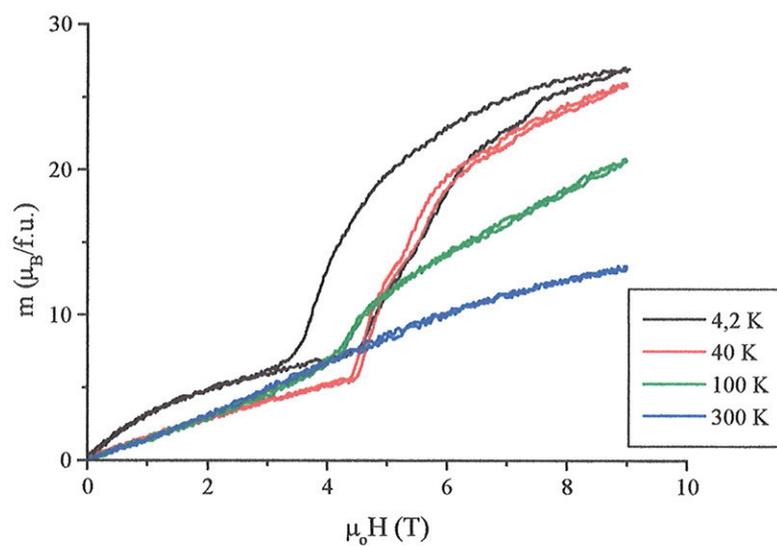


Figura 4.8: Medida de magnetização da amostra  $Nd_6Fe_{11}Al_3$  ( $T_N = 310$  K)

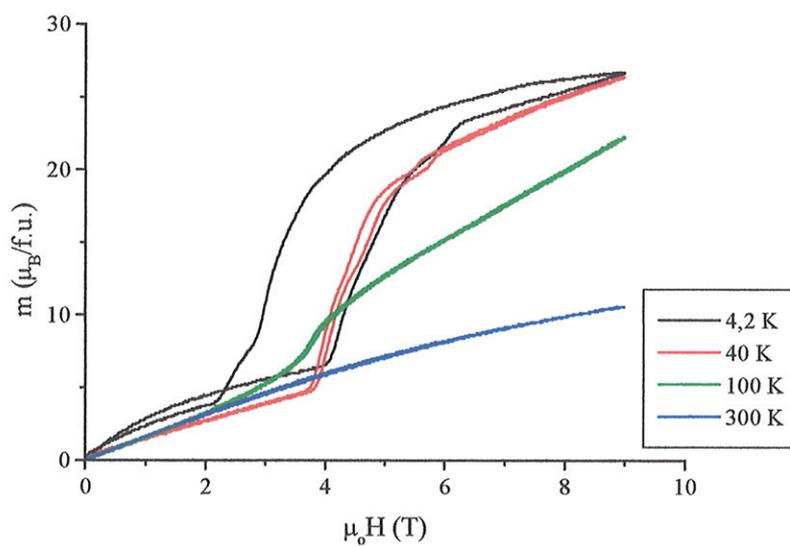


Figura 4.9: Medida de magnetização da amostra  $Nd_6Fe_{10.5}Al_{3.5}$  ( $T_N = 275$  K)

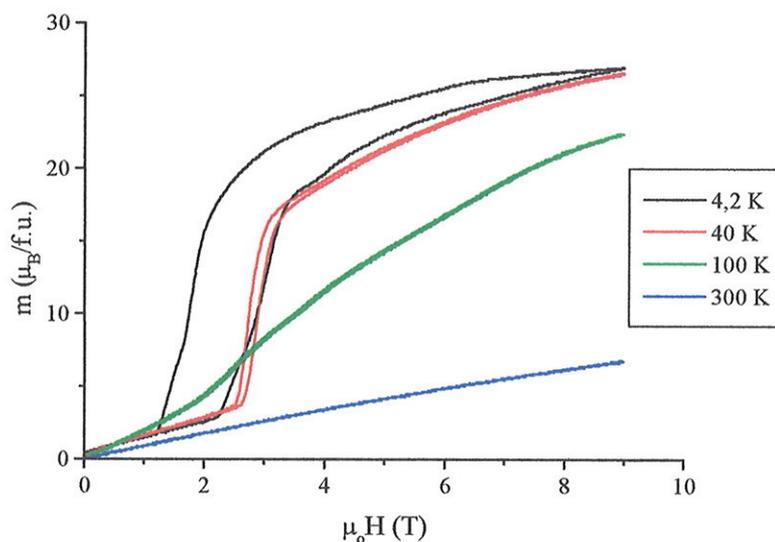


Figura 4.10: Medida de magnetização da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  ( $T_N = 225$  K)

Em um caso especial, a amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$  apresentou característica bastante distinta das demais amostras analisadas. Nessa amostra foi observado na curva de magnetização uma magnetização remanente (vide figura 4.11). Partindo de uma amostra virgem, nela observamos um comportamento bastante típico, que encontramos nas outras amostras na subida de campo. Quando retiramos o campo aparece uma magnetização remanente ( $m_r = 18,05 \mu_B/\text{f.u.}$ ). Analisando o comportamento geral da curva de magnetização num ciclo completo, como mostra a figura 4.12 (amostra magnetizada), encontramos um campo coercivo elevado (aproximadamente 0,94 T). Esse comportamento típico de um material magnético duro, sugere a presença de mais de uma fase magnética nesta amostra. Entretanto, tanto o difratograma de raios-X quanto medidas de EDS não identificaram nenhuma fase espúria que pudesse explicar esse comportamento. Devido a esse resultado, a amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$  foi colocada a parte com relação às análises efetuadas em outras composições, uma vez que essa amostra apresenta ordenamento ferromagnético, diferente das outras que apresentam ordenamento antiferro ou ferrimagnético para campo zero. Em trabalho recente, Nagata *et al.* [Naga00] destacam que os compostos com  $x > 4.5$  apresentam comportamento ferromagnético, como atestou seu estudo em monocristais de  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x$ , com  $x = 3,2$  e  $4,5$ . Isso poderia explicar o comportamento observado na nossa amostra para  $x = 5$  no caso do Nd.

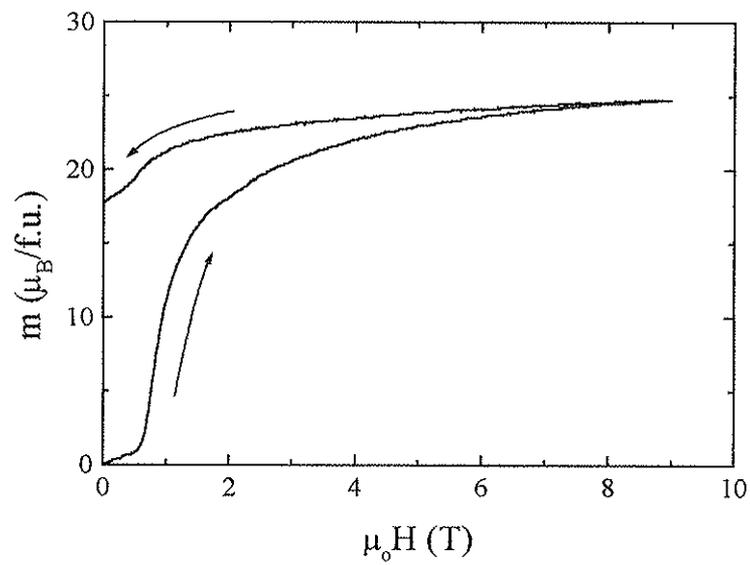


Figura 4.11: Curva virgem de magnetização da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$  na temperatura de 4,2 K.

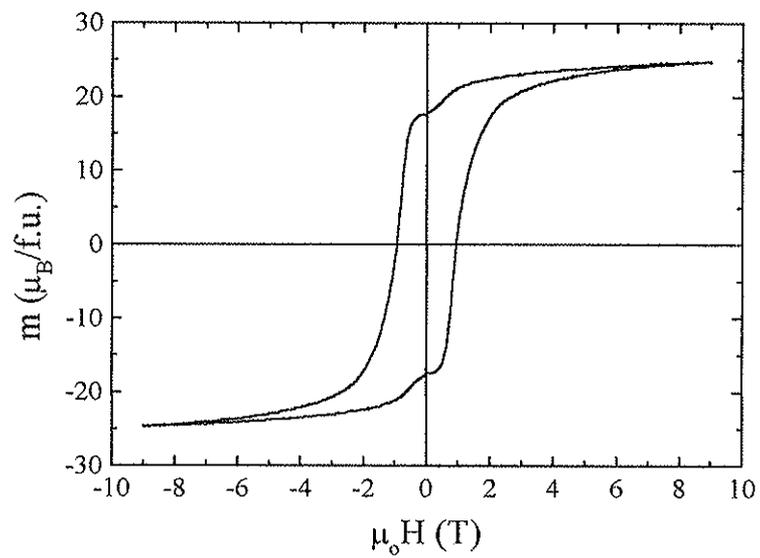
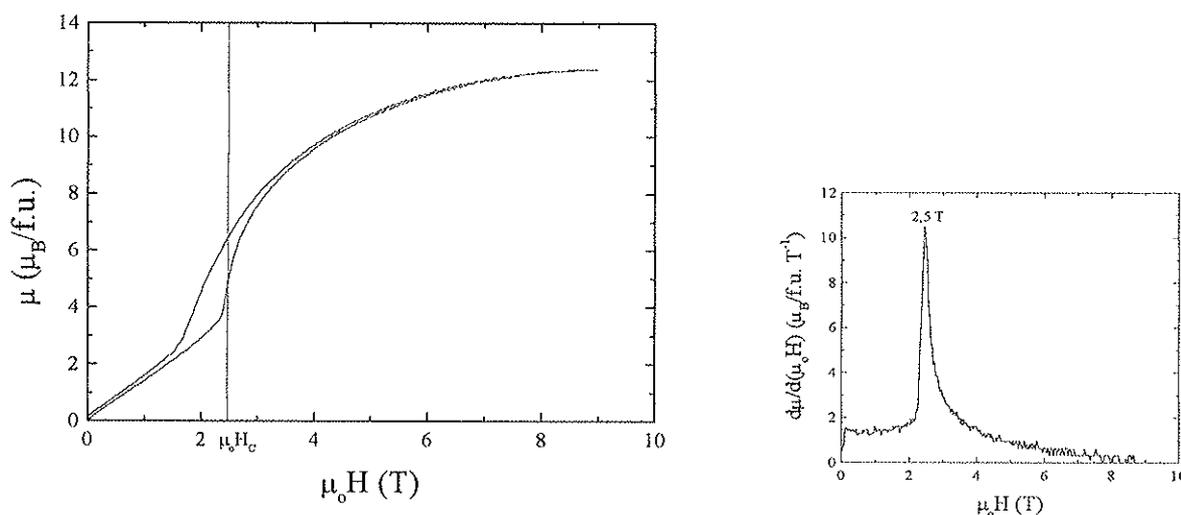


Figura 4.12: Ciclo completo de magnetização da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$  na temperatura de 4,2 K.

### 4.1.1. Campos críticos da transição metamagnética

O campo crítico da transição metamagnética pode ser definido como sendo o campo magnético necessário a ser aplicado ao sistema para que ocorra a transição metamagnética. Para o nosso trabalho, a identificação do campo crítico nas medidas de magnetização foi realizada a partir da derivação em função do campo das curvas de magnetização, onde o campo crítico é obtido como sendo o campo onde a inclinação da magnetização em razão da transição é máxima.

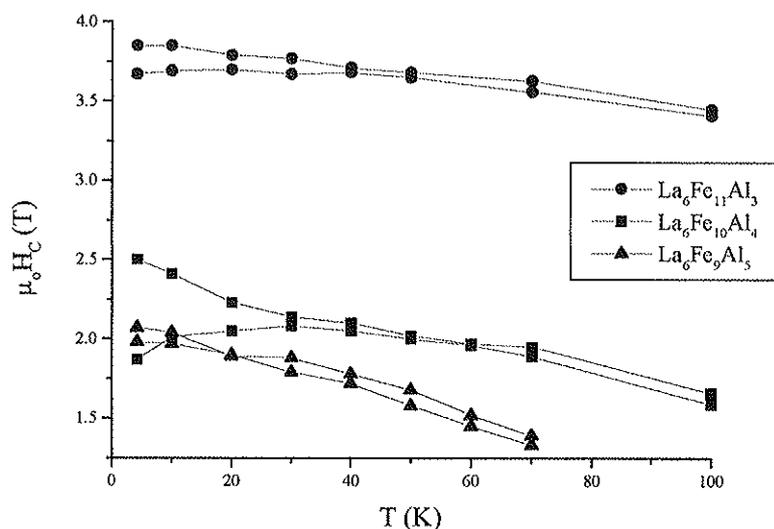
Para as amostras com La, as curvas de magnetização apresentam uma única transição metamagnética, como mostra a figura 4.13. A derivada  $dM/dH$  apresenta um pico representando o salto da magnetização devido à transição e o campo crítico pode ser facilmente identificado como sendo o ponto máximo do pico da derivada.



**Figura 4.13:** Curva de magnetização e sua derivada para a determinação do campo crítico ( $\mu_0 H_C$ ) da transição metamagnética (Amostra La<sub>6</sub>Fe<sub>10</sub>Al<sub>4</sub>)

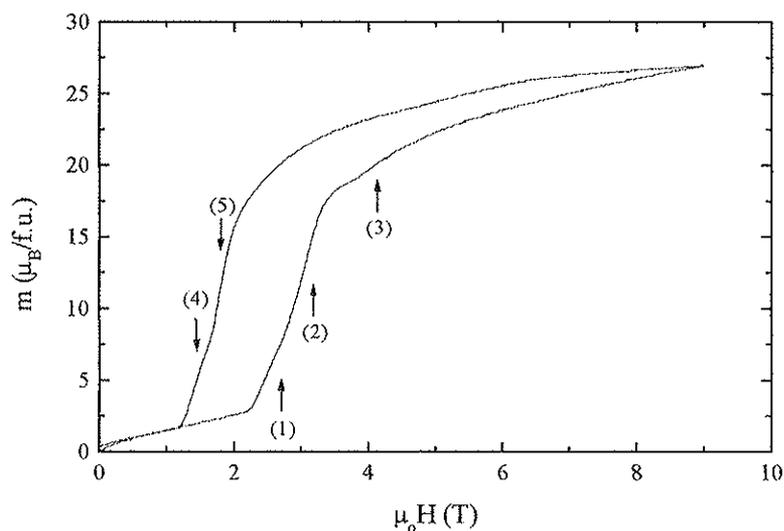
Como foi comentado anteriormente, as amostras contendo La são bem comportadas e apresentam, todas, uma única transição metamagnética. O seu campo crítico em função da temperatura é apresentado na figura 4.14, onde incluímos os resultados de nossa análise para as três amostras de La estudadas. Os campos críticos apresentados nessa figura foram identificados na subida e descida do campo aplicado e a diferença entre os dois casos indica a presença de uma pequena histerese. No caso apenas a amostra La<sub>6</sub>Fe<sub>10</sub>Al<sub>4</sub> apresenta uma histerese bastante significativa em comparação com os demais compostos de La. Numa primeira observação,

constatamos a diminuição gradativa dos campos críticos com o aumento da temperatura. Esse resultado é esperado, uma vez que, quando a anisotropia magnetocristalina é pequena, o campo de transição é essencialmente o campo molecular, ou campo de troca, que representa a interação entre as sub-redes antiferromagnéticas. Um outro resultado à vista nesta figura é a diminuição do campo crítico com o aumento do teor de Al na liga, como já foi comentado anteriormente. A presença de uma única transição metamagnética sugere um sistema bastante simples que pode ser descrito como duas sub-redes antiferromagnéticas. Este modelo é descrito em detalhe no Apêndice 2.

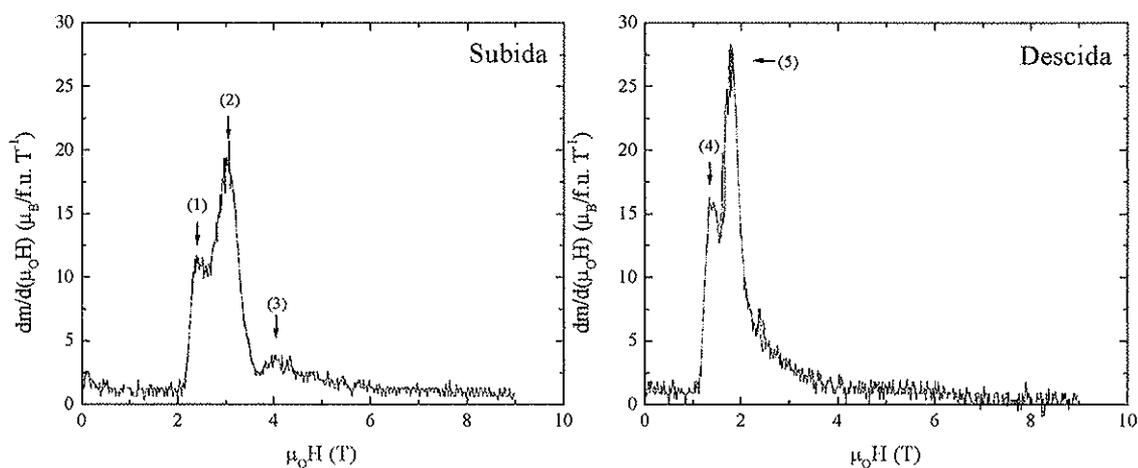


**Figura 4.14:** Campo crítico da transição metamagnética das amostras de La obtidos na subida e descida do campo.

No caso dos compostos com Nd os resultados obtidos nas análises dos campos críticos nos revelaram um sistema bastante complexo. Diferentemente do sistema do La, as amostras contendo Nd nos revelaram não apenas uma, mas pelo menos mais duas transições de fase devido à aplicação de campo, e essa múltipla transição se faz presente principalmente na região de baixas temperaturas. Como exemplo da complexidade do problema, montamos a figura 4.15 e 4.16 onde apresentamos a curva de magnetização da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  na temperatura 4,2 K e a respectiva curva da derivada da magnetização em função do campo obtida a partir da subida e descida do campo aplicado. Nas figuras da derivadas observa-se a presença de pelo menos três picos na subida do campo e dois na descida, identificados como sendo os campos críticos da transição metamagnética.



**Figura 4.15:** Curva de magnetização da amostra  $Nd_6Fe_{10}Al_4$  ( $T = 4,2$  K) com a identificação dos campos críticos (1)-(5) da transição metamagnética.



**Figura 4.16:** Curvas da derivada em função do campo obtidas a partir da curva de magnetização (figura 4.14) com a identificação dos respectivos campos críticos da transição metamagnética.

Nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentamos os campos críticos em função da temperatura das amostras  $Nd_6Fe_{11}Al_3$ ,  $Nd_6Fe_{10,5}Al_{3,5}$  e  $Nd_6Fe_{10}Al_4$ , respectivamente. Numa primeira constatação, vemos que os campos críticos presentes nestas amostras tendem a desaparecer conforme aumentamos a temperatura. O termo desaparecer significa que o salto característico da transição metamagnética, representado como um pico na curva da derivada da magnetização, tende a

diminuir o seu tamanho até ser impossível a sua observação. Nas figuras representando os campos críticos obtidos durante a subida do campo observa-se pelo menos três linhas bem definidas em baixas temperaturas. Muito provavelmente essas três linhas representam a interação de pelo menos três ou mais pares de sub-redes que interagem antiferromagneticamente entre si. Quando aplicado um campo magnético externo, essas interações agem diferentemente entre si fazendo com que ocorram as transições metamagnéticas em diferentes campos críticos. Com relação à temperatura, a linha (chamaremos de principal) que representa os campos críticos de mais baixo valor e onde observamos a maior amplitude da transição metamagnética, tende a diminuir gradativamente o seu valor, de uma forma bastante lenta, conforme aumentamos a temperatura para as amostras  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  e  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10,5}\text{Al}_{3,5}$ . No caso do  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , a linha apresenta um aumento do campo crítico, contrariando os resultados nas demais amostras, até atingir um máximo a cerca de 60 K.

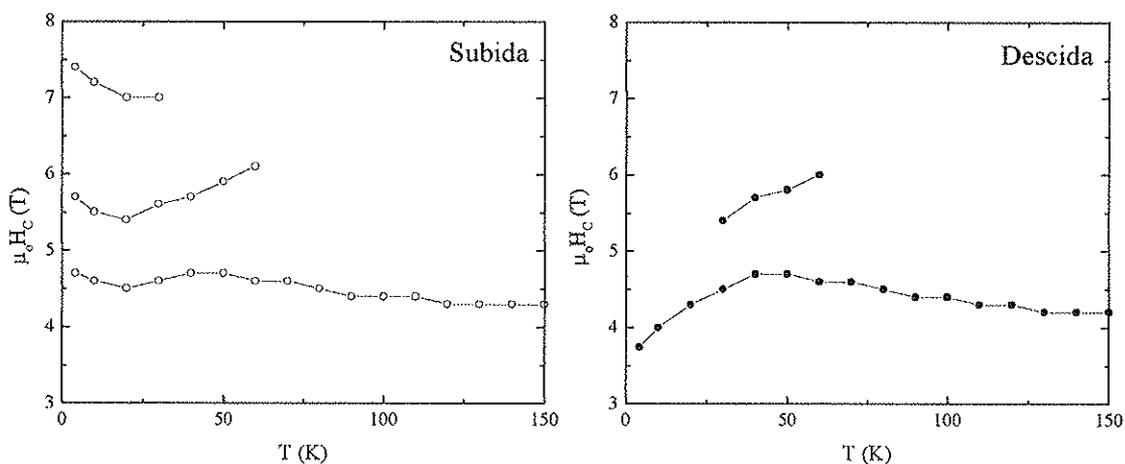
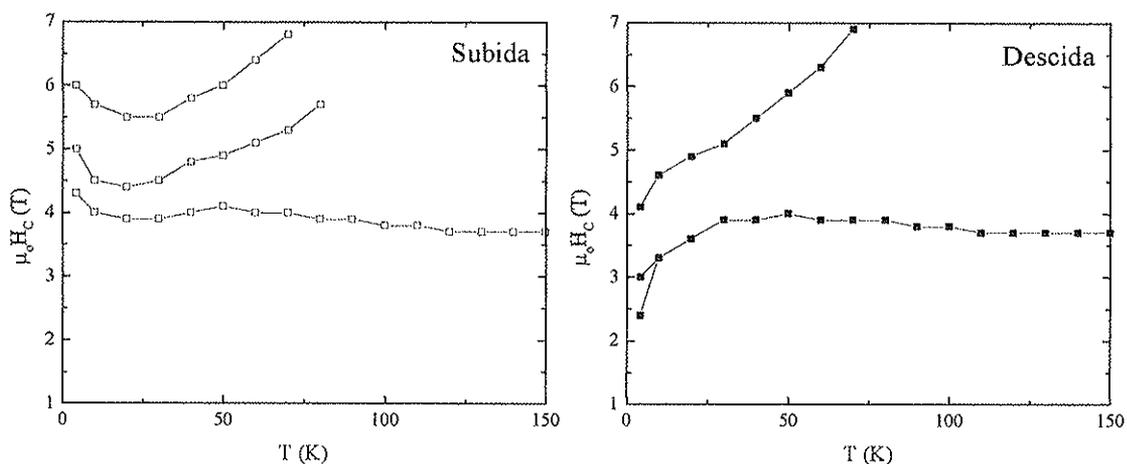
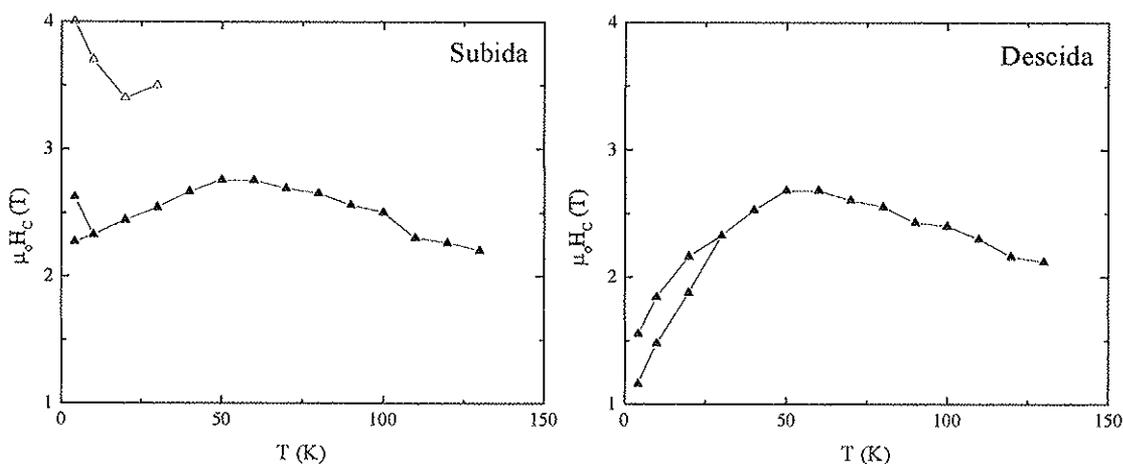


Figura 4.17: Campo crítico em função da temperatura da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ .



**Figura 4.18:** Campo crítico em função da temperatura da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10.5}\text{Al}_{3.5}$ .



**Figura 4.19:** Campo crítico em função da temperatura da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

Para finalizar esse tópico apresentamos a figura 4.20 onde colocamos os campos críticos das transições principais das três amostras analisadas. Nela observamos claramente a influência da concentração de Al sobre as transições metamagnéticas, conforme comentado anteriormente. As três amostras apresentaram uma grande histerese magnética, muito provavelmente devido à forte anisotropia magnetocristalina induzida pela terra rara, conforme mostra a diferença entre os campos críticos da subida e descida do campo na região de temperatura abaixo de 40 K.

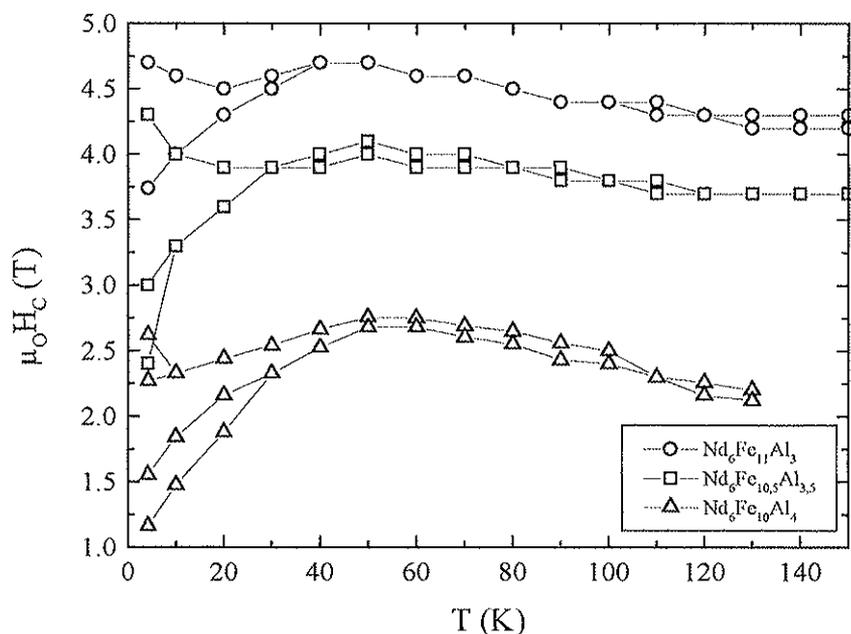
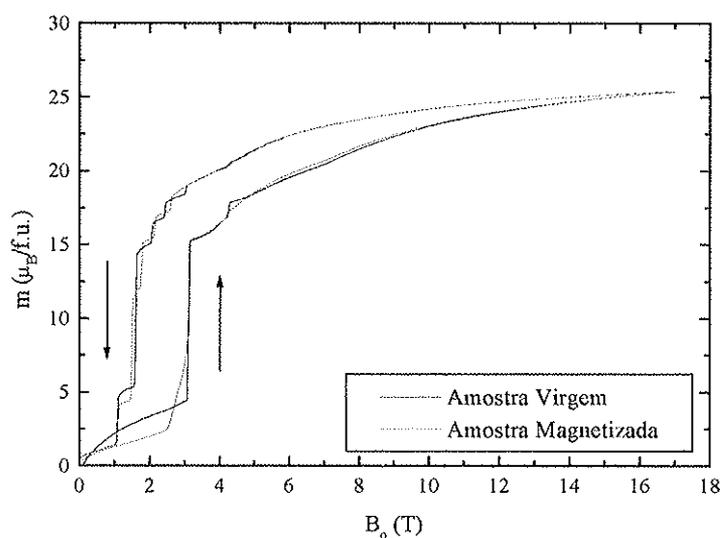


Figura 4.20: Campo crítico em função da temperatura das três amostras de Nd.

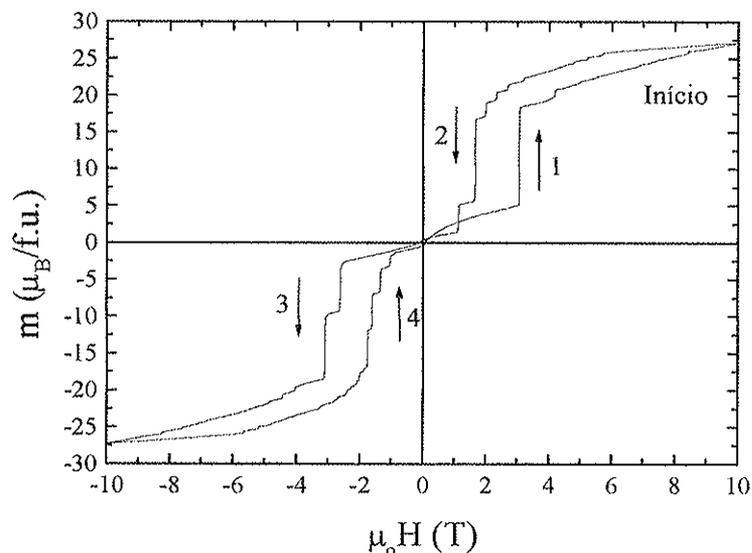
#### 4.1.2. Medidas em baixas temperaturas

Como medida complementar aos nossos estudos obtivemos a curva de magnetização das amostras  $Nd_6Fe_{10}Al_4$  e  $La_6Fe_{10}Al_4$  nas temperaturas de 0,6 e 1,2 K. O objetivo para esse estudo era de observar o comportamento das transições metamagnéticas com influência mínima da desordem térmica sobre o sistema, entretanto as medidas em baixas temperaturas nos revelaram resultados inéditos e surpreendentes. Como primeiro resultado dessas medidas é a apresentada na figura 4.21 a curva de magnetização da amostra  $Nd_6Fe_{10}Al_4$  na temperatura de 1,2 K. Numa primeira medida com a amostra desmagnetizada, o material apresentou uma leve magnetização espontânea na região de baixo campo. Após o campo crítico, a magnetização sofreu um salto repentino e de grande amplitude caracterizando a transição metamagnética. Logo em seguida, uma segunda transição é observada e a magnetização aumenta o seu valor tendendo a uma saturação. Ao retirar o campo aplicado do sistema observam-se vários pequenos degraus na magnetização até ocorrer uma nova grande transição de fase do ferromagnetismo para antiferromagnetismo em dois estágios. Ao repetir a medida, porém, o material apresentou comportamento tipicamente antiferromagnético, com a

magnetização aumentando linearmente ao longo do campo até atingir o campo crítico, de menor valor do que foi obtido anteriormente, ocorrendo a transição em dois estágios e logo em seguida o material reproduz os resultados obtidos anteriormente. Essa diferença de comportamento entre o material em estado virgem ou desmagnetizado com o estado previamente magnetizada foi reproduzida diversas vezes para confirmar o resultado obtido. Com isso chegamos à conclusão de que existe um efeito que altera o comportamento do material ao aplicar um campo magnético no material e essa característica é memorizada pelo material até ele se desmagnetizar completamente, ou seja, o comportamento do material depende de sua história magnética e a esse respeito trataremos com mais detalhes posteriormente.



**Figura 4.21:** Medida de magnetização da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  na temperatura de 1,2 K.



**Figura 4.22:** Ciclo completo da magnetização, partindo do estado virgem, da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  na temperatura de 0,6 K.

Para melhor detalhar os resultados obtidos efetuamos uma nova medida, agora na temperatura de 0,6 K, em um ciclo completo da curva de magnetização da mesma amostra como mostra a figura 4.22. Partindo de uma amostra virgem, o material é submetido a um campo magnético externo e observamos o mesmo comportamento magnético descrito anteriormente para a amostra desmagnetizada. Ao reverter o campo a amostra apresenta as mesmas características antiferromagnéticas até sofrer o efeito da transição metamagnética. Diferentemente do que foi observado anteriormente na temperatura de 1,2 K, a amostra a  $T = 0,6$  K apresentou dois saltos bastante acentuados caracterizando uma transição metamagnética em dois estágios mais uma terceira de menor amplitude. Ao retirar o campo, os pequenos degraus observados na curva de magnetização se tornaram mais acentuados até uma nova transição em dois estágios, voltando ao estado antiferromagnético. Esse salto acentuado da magnetização em si é algo surpreendente, uma vez que essa característica seria de se esperar numa amostra monocristalina, devidamente orientada, diferente de nossas amostras policristalinas. Uma outra característica observada nestes saltos é que os saltos não são necessariamente reproduzidos, ou seja, o campo crítico da transição é bem definido, mas o valor da magnetização observada após a transição de dois estágios não necessariamente é igual ao que foi obtido na mesma condição (veja figura 4.23).

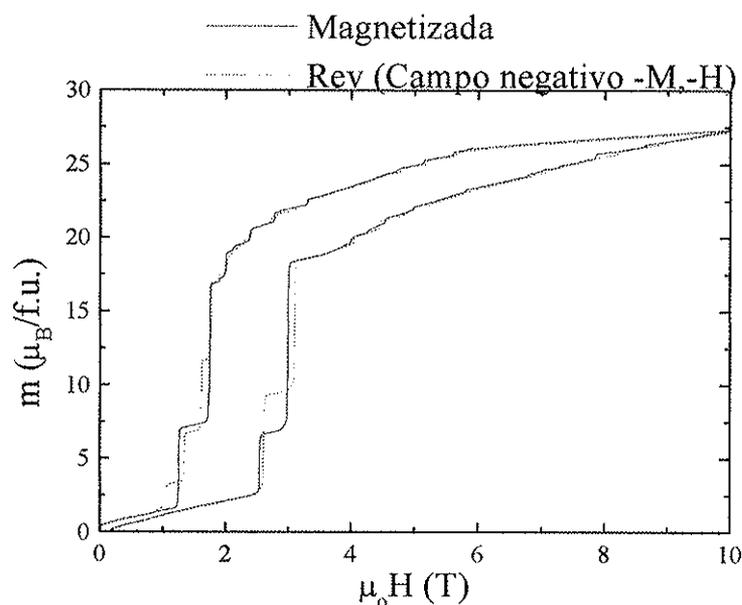


Figura 4.23: Curvas de magnetização da amostra  $Nd_6Fe_{10}Al_4$ , magnetizada, na temperatura de 600 mK.

Uma possível razão para esse efeito seria uma transição da estrutura magnética do material ativada termicamente e que essa nova estrutura seria metaestável, e seu comportamento magnético dependeria do estado inicial do material. No caso dos saltos repentinos da magnetização, poderia a temperatura, nessa nova condição do material apresentar uma nova estrutura magnética, facilitar o rápido crescimento dos domínios magnéticos no sistema. Na condição inicial em que o material apresenta características antiferromagnéticas ou ferrimagnéticas, a transição metamagnética é favorecida devido à essa nova estrutura magnética e com isso ocorreria a formação de domínios ferromagnéticos, e isso por sua vez ajudaria o sistema na transição devido ao seu campo molecular.

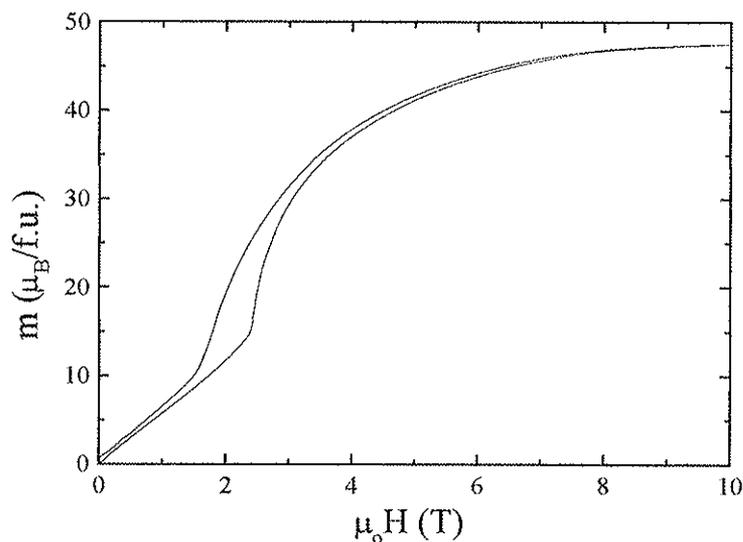
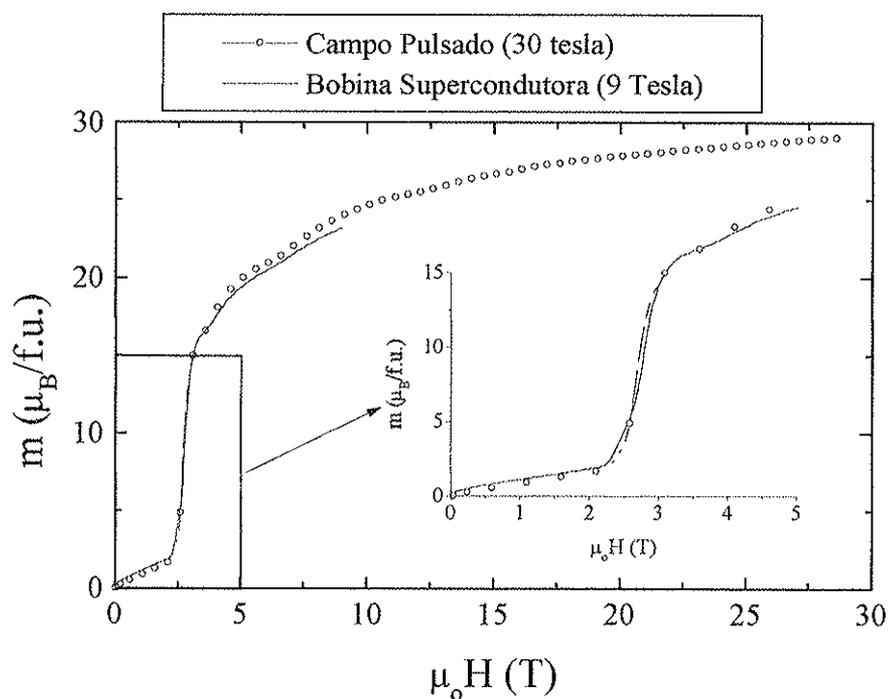


Figura 4.24: Curva de magnetização da amostra  $La_6Fe_{10}Al_4$  na temperatura de 600 mK.

### 4.1.3. Medidas em campos pulsados

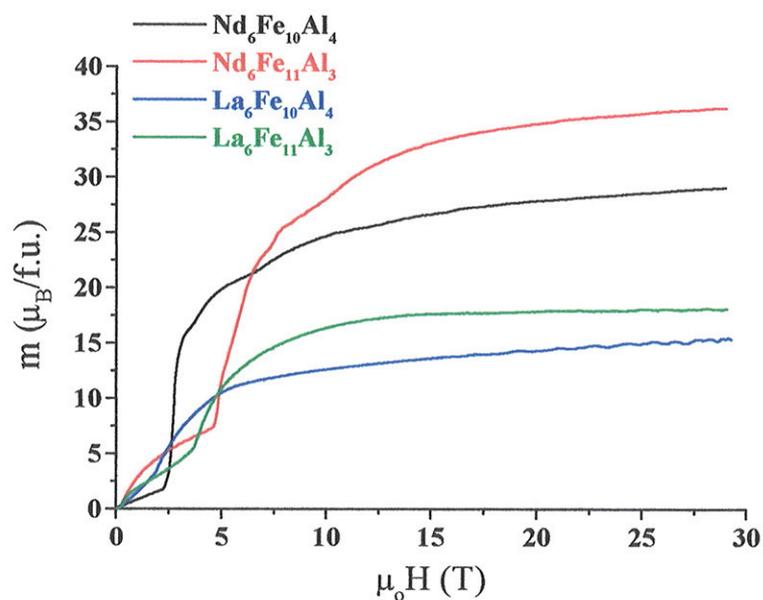
Em nossa visita ao laboratório do *Instituto de Ciencia de Materiales de Aragon, Universidad de Zaragoza*, Espanha, tivemos a oportunidade de realizar medidas de magnetização em altos campos pulsados de até 30 Tesla na região de temperatura entre 4,2 a 100 K. As medidas foram feitas apenas na subida do campo, utilizando-se os sinais de descida do campo (sem a amostra) para calibragem do sistema.

Como primeiro resultado apresentamos na figura 4.25 a comparação entre as medidas efetuados no IFUSP e com o sistema de campos pulsados da Espanha, ambas medida à 4,2 K. Nela podemos observar que os resultados são compatíveis, inclusive se analisarmos com detalhe a região em que ocorre a transição metamagnética.



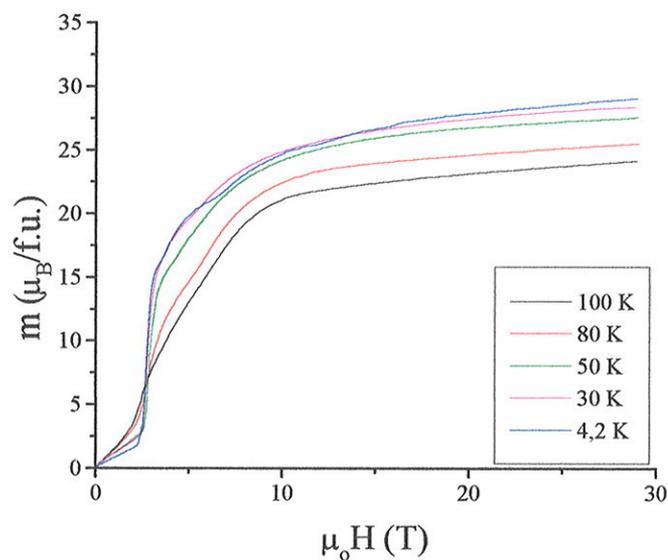
**Figura 4.25:** Curvas de magnetização da amostra  $Nd_6Fe_{10}Al_4$  na temperatura de 4,2 K, medidas por meio de campos pulsados de 30 T e por uma bobina supercondutora de 9 T.

Em uma primeira análise observa-se que mesmo em campos na ordem de 30 tesla as amostras de Nd (figura 4.26) não apresentam sinais de saturação, enquanto no caso do La, apenas a amostra  $La_6Fe_{11}Al_3$  apresenta uma tendência clara de saturação, entretanto a amostra  $La_6Fe_{10}Al_4$  apresentou comportamento distinto ao que foi observado nas curvas medidas aqui no IFUSP, indicando um possível problema na medição no sistema de campo pulsado nesta faixa de temperatura para esta amostra.



**Figura 4.26:** Medidas de magnetização em campos pulsados de 30 T nas amostras  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ ,  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ ,  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  e  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ .

Para ilustração é exibida a figura 4.27 onde são representadas as curvas de magnetização da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  em diferentes temperaturas de 4,2 a 100 K.



**Figura 4.27:** Curvas de magnetização em campos pulsados de 30 T da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  nas temperaturas de 4,2 a 100 K.

Na tabela 4.1 apresentamos os momentos magnéticos de saturação estimados pelas nossas medidas de magnetização em campos pulsados de 30 T na temperatura de 4,2 K. A estimativa da magnetização de saturação é feita da seguinte forma: Traçam-se os pontos finais da curva de magnetização em função de  $1/H$  e ajusta-se por uma reta ou por uma curva de segundo grau, o termo independente ( $1/H=0 \Rightarrow H \rightarrow \infty$ ) será a magnetização de saturação  $M_s$ . Os momentos atômicos do Fe foram estimados admitindo que os momentos da terra rara tenham os seus valores dada pelo seu momentos iônicos. A magnetização de saturação encontrada para a amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  é muito superior ao que foi estimado via medidas de Mössbauer.

**Tabela 4.1:** Momento de saturação ( $\mu_{\text{Sat}}$ ) estimado a partir de medidas em campo pulsado de 30 T (+) e pela bobina supercondutora de 9 T do laboratório (\*) na temperatura de 4,2 K; e o momento magnético médio do Fe ( $\mu_{\text{Fe}}$ ) calculado a partir do momento de saturação, supondo o momento de Nd como sendo  $3,27 \mu_B$ .

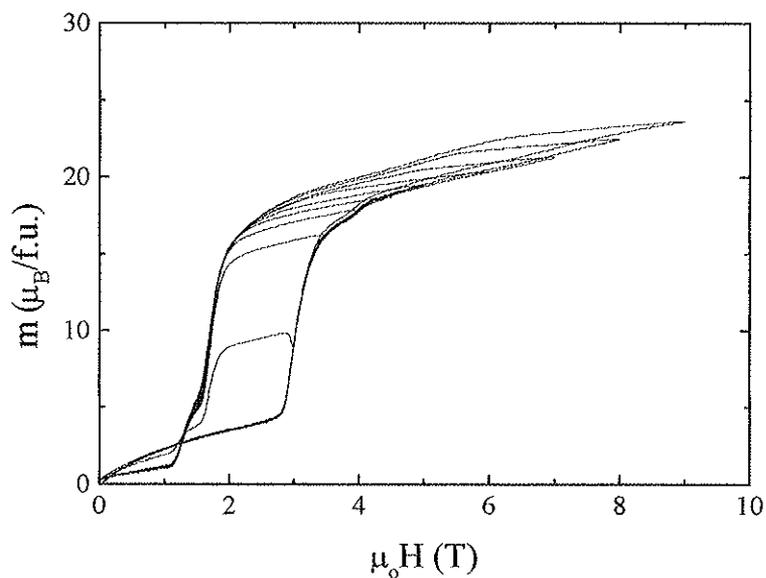
Amostra	$\mu_{\text{Sat}}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$\mu_{\text{Fe}}$ ( $\mu_B/\text{Fe}$ )
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$	39,5 (+)	1,8
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{10,5}\text{Al}_{3,5}$	35,1 (*)	1,5
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$	32,2 (+)	1,3
$\text{Nd}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$	27,3 (*)	0,9
$\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$	18,6 (+)	1,7
$\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$	13,9 (+)	1,4
$\text{La}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$	9,4 (*)	1,0

#### 4.1.4. Efeito dependente da historia magnética

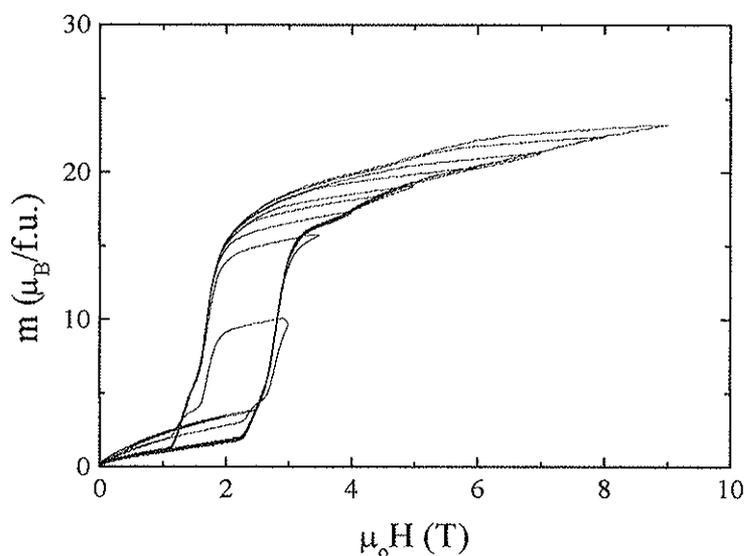
Durante as nossas medidas de magnetização em campos de 17 T na temperatura de 1.2 K foi observada a diferença de comportamento na curva de magnetização entre a amostra em estado virgem e com a amostra previamente magnetizada (figura 4.21). Esse comportamento inesperado foi-nos uma surpresa. Após sucessivos testes e verificação no equipamento de medidas, foi constatado que a nossa amostra possui algum efeito dependente da história que faz com que a curva de magnetização seja diferente entre o que foi medido com a amostra virgem com relação à amostra previamente magnetizada.

Para melhor compreender esse efeitos foram efetuadas diversas medidas em várias temperaturas e campos aplicado na amostra em estado virgem e magnetizada. As medidas foram

feitas colocando a amostra diretamente na temperatura de medida a partir de uma temperatura maior que a  $T_N$  obtendo assim as curvas de magnetização da amostra em estado virgem. Logo em seguida é extraída uma segunda curva com a amostra nas mesmas condições, mas previamente magnetizada pela medida anterior. Na figura 4.28 e 4.29 apresentamos sucessivas curvas de magnetização em diferentes campos máximos aplicados. Na figura 4.28 as curvas de amostras virgens apresentam o mesmo caminho tanto na subida e descida do campo. Apenas na subida inicial do campo, a amostra que se encontrava em estado virgem apresenta uma leve magnetização espontânea para campos abaixo do campo crítico da transição. Na descida do campo, a amostra já se encontra em um estado magnetizado apresentando um comportamento linear na região de baixos campos.

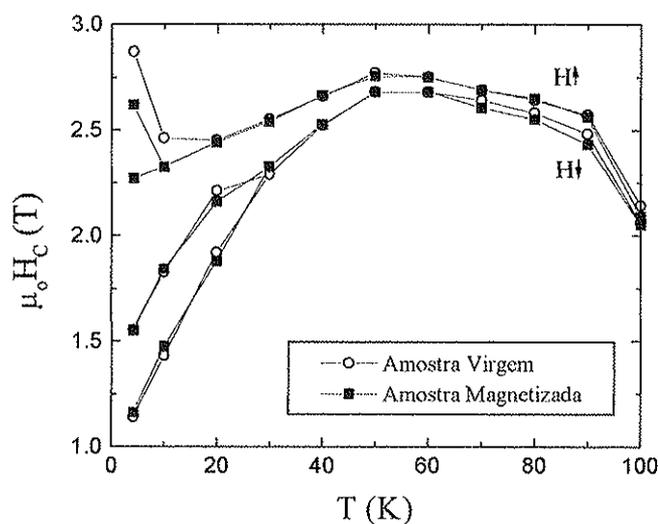


**Figura 4.28:** Sucessivas curvas de magnetização em diferentes campos máximos da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  no estado virgem na temperatura de 4,2 K.



**Figura 4.29:** Sucessivas curvas de magnetização em diferentes campos máximos da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  previamente magnetizada na temperatura de 4,2 K.

A figura 4.29 apresenta resultados mais interessantes. Partindo de diferentes campos máximos para magnetizar a amostra, observou-se que ao magnetizar a amostra em campos de até 4 Tesla, as curvas de magnetização apresentam comportamento típico de uma amostra virgem. Ao se magnetizar a amostra em campos acima de 4 Tesla, a amostra apresenta-se totalmente no estado magnetizado, tendo comportamento de um antiferromagnético em baixos campos na subida e descida da curva.



**Figura 4.30:** Campos críticos em função da temperatura extraídos das curvas de magnetização na amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  em estado virgem e magnetizada.

Para observar o efeito da história magnética na amostra foram extraídas diversas curvas de magnetização em diferentes temperaturas com a amostra virgem e com a amostra magnetizada. O resultado dessa análise pode ser observado na figura 4.30 onde apresentamos os campos críticos na amostra em estado virgem e magnetizada. A curva de cima representa os campos críticos obtidos a partir da subida do campo aplicado, enquanto a curva de baixo representa os campos críticos obtidos a partir da descida do campo. A diferença entre eles é devido à presença de uma grande histerese presente nos compostos com terra rara magnética. Através desta figura podemos constatar que o efeito da história magnética nesta amostra é observado apenas nas temperaturas abaixo de 20 K. Acima desta temperatura não se observou nenhuma diferença entre a curva virgem e a magnetizada. Em amostras com composição com base em La não foi observado esse efeito, sugerindo que esse efeito pode estar relacionado a algum mecanismo de ordenamento magnético do Nd.

#### 4.1.5. Medidas complementares

Um dos mais novos pontos de ataque nos estudos das transições metamagnética está relacionado com as propriedades dinâmicas observadas nas transições de primeira ordem. Esse tipo de análise, comum quando se estudam materiais ferromagnéticos, tem apresentado resultados bastante curiosos quando se observa a curva de magnetização em função do tempo em um campo fixo. Um exemplo nesse sentido foi apresentado por *Kato et al.* [Kato94] que, estudando o composto  $\text{FeTiO}_3$ , observou que a histerese metamagnética varia muito a sua área quando aplicada a um campo em diferentes taxas de rampa e com relação à temperatura. Um outro resultado observado está relacionado com o aumento da magnetização em função do tempo, medidas em diferentes campos fixos. Esses resultados nos estimularam a tentar observar igual fenômeno em nosso material. Como primeira análise efetuamos medidas de magnetização em diferentes velocidades de subida de campo: 4,55 mT/s, 15,16 mT/s e 45,48 mT/s, na amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ . A escolha dessa composição se deve ao fato de que ela apresenta a maior histerese encontrada nas amostras que dispomos e por apresentar um campo crítico relativamente menor ( $\mu_0 H_C = 2,2$  T na subida do campo). O resultado é apresentado na figura 4.31 onde não constatamos nenhuma alteração apreciável na curva na região da transição, bem como na sua histerese.

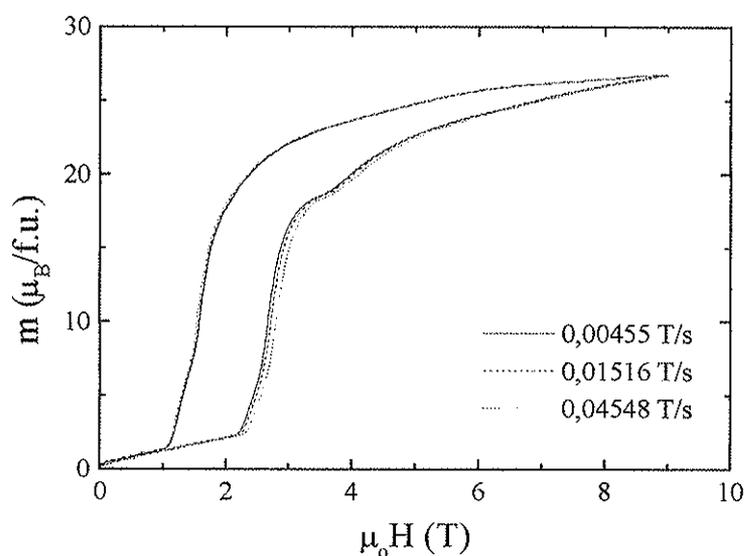


Figura 4.31: Curva de magnetização com rampa de subida de campo.

A dependência da magnetização em função do tempo com campo externo constante, é conhecida como viscosidade magnética e é normalmente interpretada nos estudos sobre materiais ferromagnéticos, como sendo o resultado da ativação térmica de um processo metaestável de reversão da magnetização em um domínio ou por nucleação e crescimento do mesmo. Alguns autores iniciaram estudos sobre o crescimento de domínios magnéticos em materiais metamagnéticos como *Petracic et al.* [Petra97]. Para observar esse efeito foi realizada uma medida preliminar de magnetização x tempo em campo fixo (figura 4.32), com a amostra  $Nd_6Fe_{10}Al_4$  na temperatura de 4.2 K, onde se observa a maior presença da histerese no material. A medida foi feita em diferentes campos para que possamos identificar a região onde esse efeito é maior.

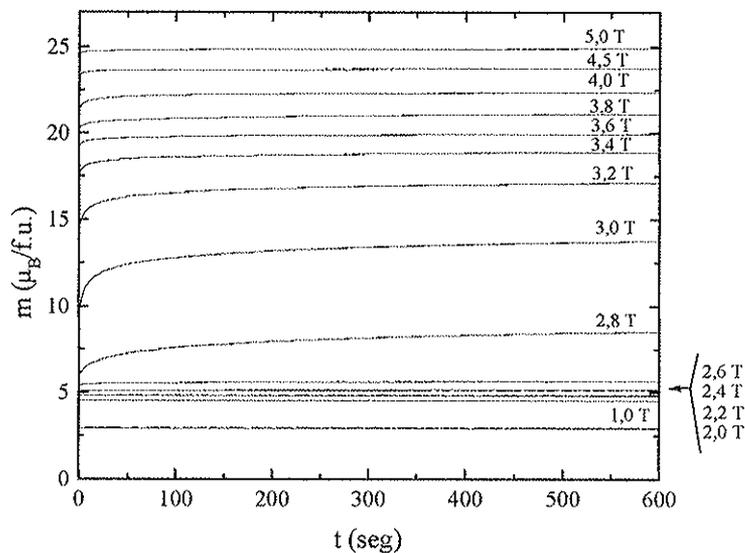


Figura 4.32: Magnetização em função do tempo em diferentes campos fixos.

As medidas  $m(t)$  x  $t$  em campos constantes nos permitem obter a viscosidade ( $S$ ), definida na equação (I) abaixo. Partindo dessa relação ajustamos a nossa curva de magnetização em função do tempo em cada campo fixo aplicado.

$$M = M_0 + S \cdot \ln(1 + t/\tau) \quad (I)$$

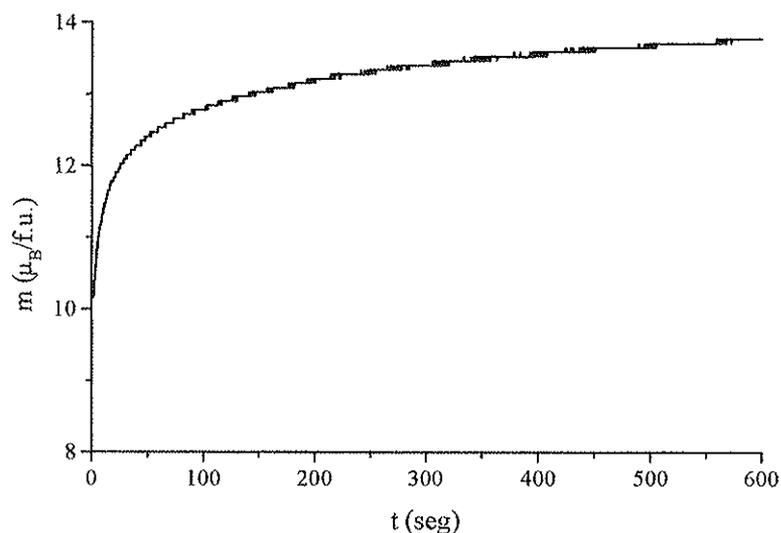


Figura 4.33: Curva de magnetização em função do tempo no campo fixo de 3 Tesla. A linha vermelha representa o ajuste da curva a partir da relação  $m(t) = m_0 + S \ln(1 + t/\tau)$ .

**Tabela 4.2:** Viscosidade Magnética (S) obtida a partir das medidas  $M \times t$  na amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

$\mu_0 H$ (Tesla)	S (kG)
1.0	0
2.0	0
2.2	0
2.4	0
2.6	0,00119
2.8	0,01255
3.0	0,01383
3.2	0,00841
3.4	0,00390
3.6	0,00233
3.8	0,00333
4.0	0,00284
4.5	0,00123
5.0	0,00108

A interpretação dos resultados obtidos a partir dessas análises pouco nos revela sobre a natureza do comportamento magnético desses materiais. O material apresentou uma insensibilidade com relação a velocidade da rampa do campo aplicado ao sistema e as medidas de viscosidade não contribuíram muito com as análises da transição metamagnética.

## 4.2. Suscetibilidade magnética

Através de medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura, foi possível identificar a temperatura de ordenamento magnético ( $T_N$ ) de nossas amostras. Na figura 4.34 apresentamos as curvas de suscetibilidade AC em campo zero para as amostras da série do La, onde encontramos um comportamento bastante característico de um material antiferromagnético e não observamos nenhuma fase magnética espúria nas amostras analisadas.

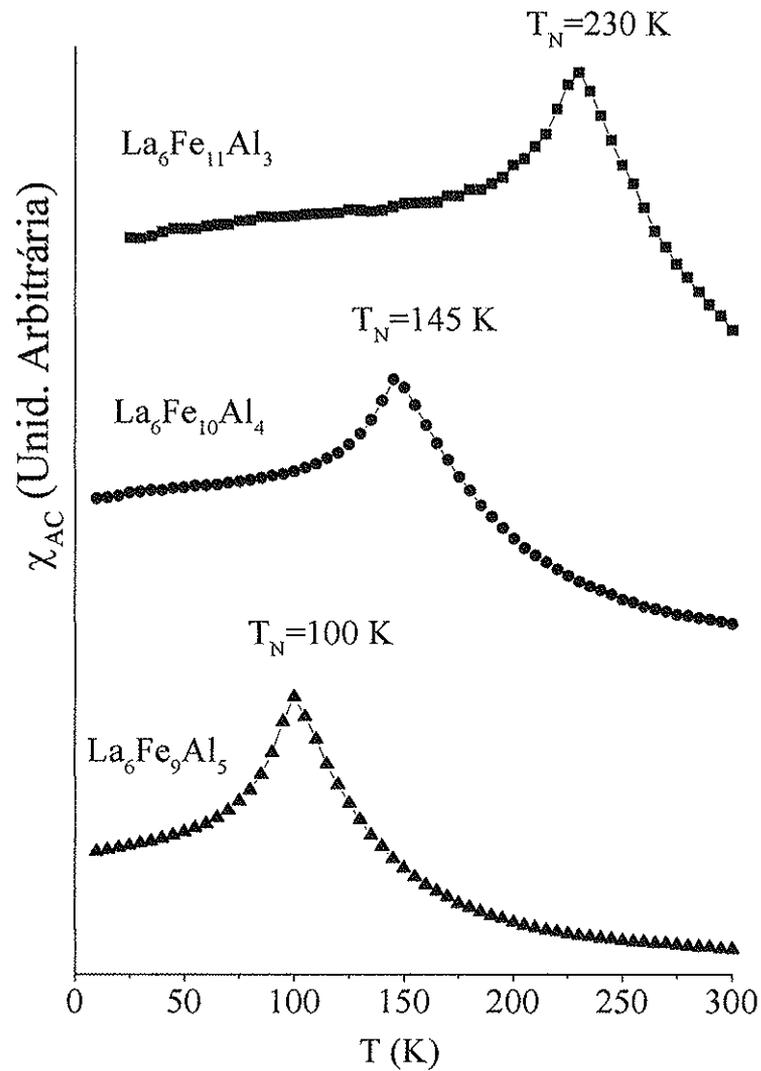
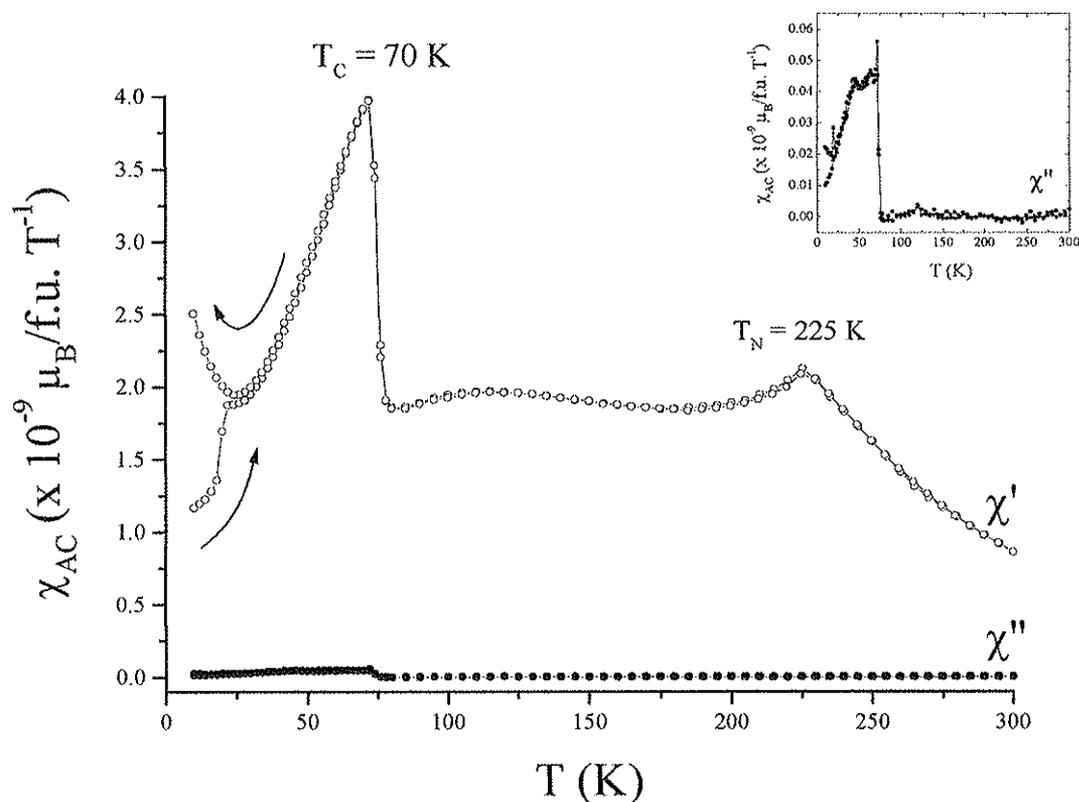


Figura 4.34: Suscetibilidade magnética AC das amostras de La.

Diferentemente das amostras de La que se apresentam de forma muito bem comportada, as amostras de Nd apresentaram curvas de suscetibilidade bastante complexas com outra transição de fase, além do ordenamento a  $T = T_N$  (figura 4.35)

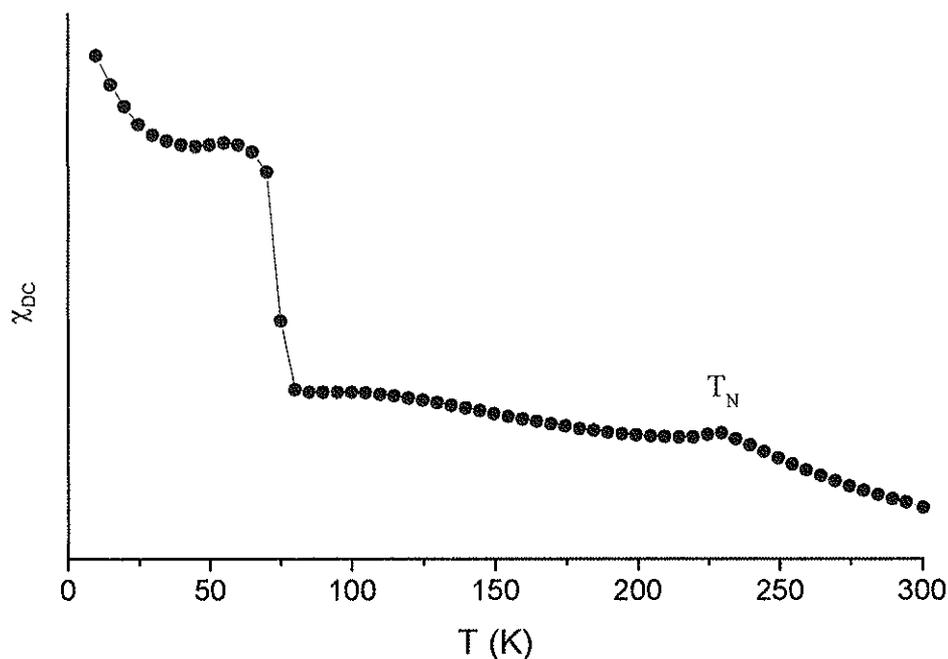


**Figura 4.35:** Suscetibilidade AC ( $\chi_{AC} = \chi' + i\chi''$ ) da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ . Na subida da temperatura a amostra se encontra previamente magnetizada em campo de 6 T. Após ultrapassar o  $T_N$ , a amostra se encontra em estado virgem. A figura menor representa a componente da quadratura (perdas) da suscetibilidade AC.

Como exemplo de nossos resultados, a figura 4.35 representa a suscetibilidade AC em campo zero da amostras  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ . Nela observamos claramente diferentes regiões de temperatura onde o comportamento magnético do material é distinto: (1) acima de  $T_N$  (fase paramagnética); (2) do  $T_N$  até o pico de 70 K; (3) de 70 K até uma temperatura próxima de 30 K; e (4) finalmente na região abaixo de 30 K onde foi observada dependência da história magnética da amostra.

Para observar esse último efeito, a amostra foi previamente magnetizada em campo de 6 T na temperatura de 10 K. A partir disso, foram feitas medidas de suscetibilidade até 300 K em campo zero (campo de excitação de 5 Oe). Como a  $T_N$  deste material é de 225 K, apresentado de forma clara na curva, o material se encontra totalmente desmagnetizado a partir dela. Com isso refazemos as nossas medidas baixando a temperatura tendo a amostra desmagnetizada (virgem). Através da curva obtida observamos a diferença de comportamento magnético entre a amostra magnetizada e virgem até a temperatura em torno de 30 K, como foi observado na análise de campo crítico apresentada anteriormente.

O que mais chama a atenção nesta curva é a presença bastante forte de um pico na região de 70 K, presente tanto no sinal da fase quanto na quadratura (perdas), na suscetibilidade complexa. No caso das medidas de suscetibilidade DC, esse pico representa uma queda abrupta da suscetibilidade (figura 4.36).



**Figura 4.36:** Suscetibilidade DC da amostra  $Nd_6Fe_{10}Al_4$ , com campo aplicado de 5 Oe.

O mesmo comportamento da suscetibilidade magnética é compartilhado nas demais amostras de Nd como mostra a figura 4.37. O que chama logo a atenção é a presença do pico de 70 K nas amostras para  $x = 3, 3,5$  e 4, o que poderia representar que a natureza dessa transição esteja relacionada a um possível ordenamento magnético dos íons Nd.

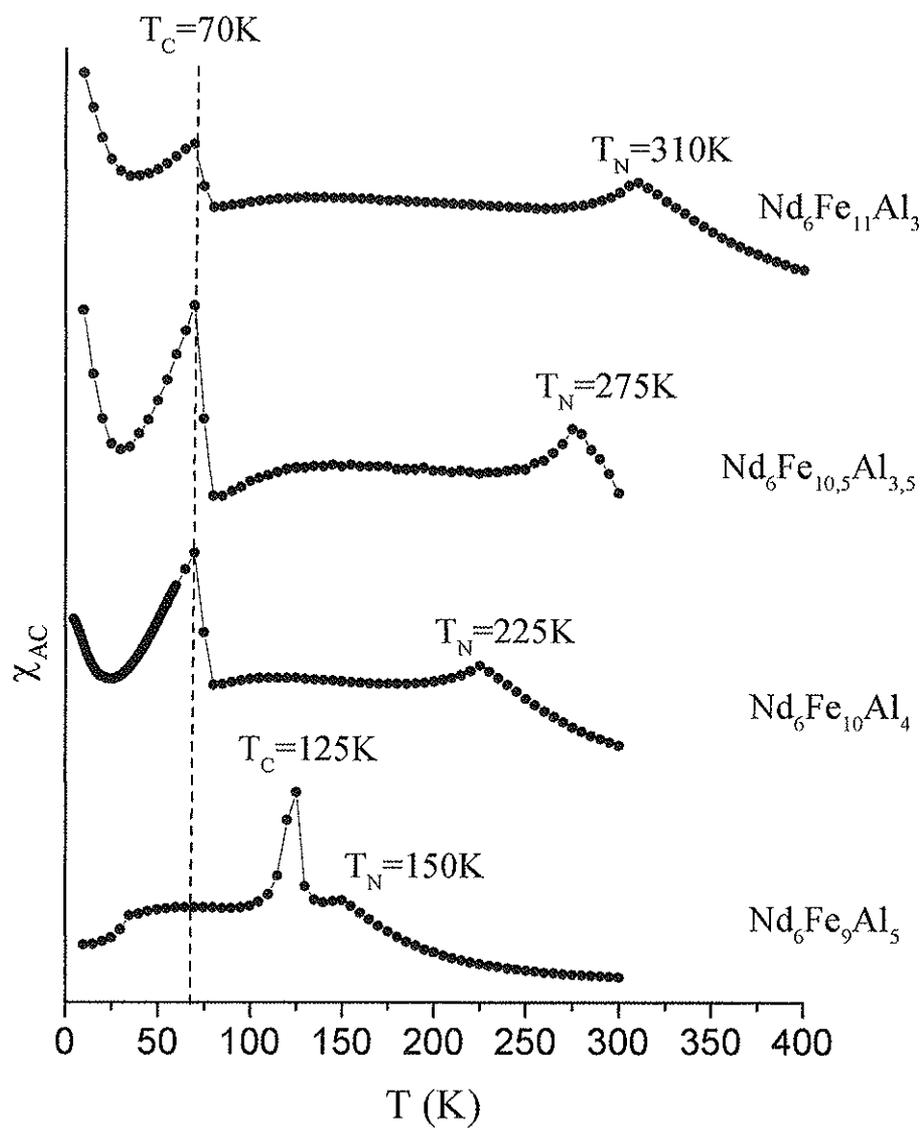


Figura 4.37: Curva de suscetibilidade AC das amostras de Nd.

### 4.3. Espectroscopia Mössbauer

Neste trabalho utilizamos a *Espectroscopia Mössbauer* com o objetivo de caracterizar e determinar as fases magnéticas presentes no nosso material. Em nossas análises do espectro Mössbauer encontramos uma grande dificuldade em ajustar os parâmetros dos espectros devido ao pequeno valor do campo hiperfino e pela relação sinal-ruído ser bastante pequena, principalmente nas amostras de La e para amostras com alta concentração de Al, como  $x = 4$ , dificultando a identificação de cada sub-espectro. Mesmo assim conseguimos analisar alguns espectros, principalmente a amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ , que apresenta o maior momento magnético entre todas as amostras preparadas e que apresenta uma boa descrição na literatura.

Para analisar os espectros obtidos utilizamos os procedimentos sugerida por *Hu et al.* [Hu92] que estudaram uma série de compostos do tipo  $\text{R}_6\text{Fe}_{14-x}\text{M}_x$  com  $x=3$ , variando-se as terras raras. Esses compostos apresentam 4 sítios de Fe não equivalentes identificados por  $4d$ ,  $16k$ ,  $16l_1$  e  $16l_2$ , de acordo com as informações cristalográficas conhecidas. As informações obtidas através das análises cristalográficas nos permitem obter uma relação de população de Fe nos sítios dado por: 1:4:4:4 para compostos com  $x=1$ . Para  $x>1$ , os átomos excedentes de Al tendem a ocupar preferencialmente o sítio  $16l_2$ , substituindo os átomos de Fe por Al [Kunc97]. Dessa forma obtém-se uma relação de população para amostra com  $x=3$  dado por 1:4:4:2. Como a área de cada sub-espectro de um espectro Mössbauer é diretamente proporcional à população de Fe no sítio correspondente, deveríamos ajustar os espectros com 4 sítios de ferro utilizando a relação de área dada por 1:4:4:2. Entretanto, os átomos de Al que ocupam posições aleatórias no sítio  $16l_2$  tendem a induzir uma pequena distribuição do campo hiperfino no sítio em que elas ocupam e nos sítios vizinhos. Para contornar esse problema *Hu et al.* simulam essa distribuição ajustando com mais um espectro em cada sítio, supondo uma relação de áreas dada por: 1:2:2:2:1:1.

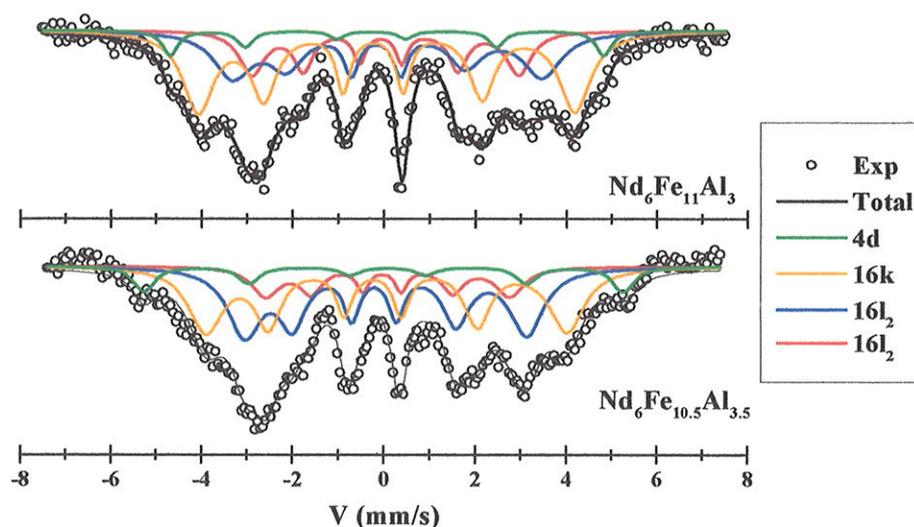


Figura 4.37 Espectros Mössbauer das amostras  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  e  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10.5}\text{Al}_{3.5}$ , medidas na temperatura de 78K.

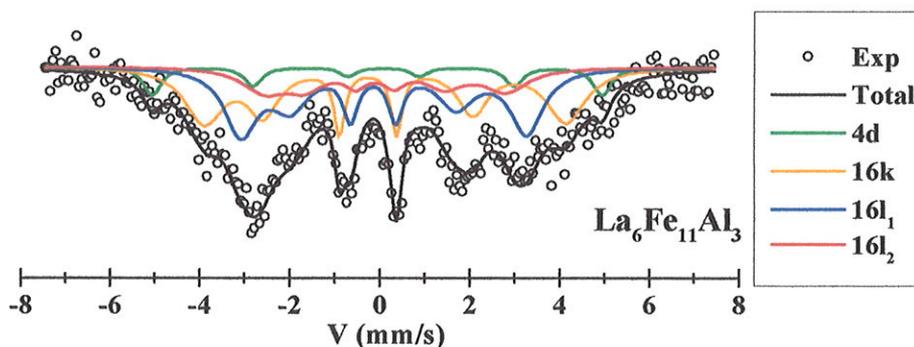


Figura 4.38: Espectro Mössbauer da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ , medido à temperatura de 78K.

No nosso caso a distribuição de campo em cada sítio observado em nosso espectro é simulada fazendo com que as larguras das linhas de cada subspectro variem, como foi sugerido por *Le Breton et al.* [Bre95]. Assim, se a largura média de cada pico do sexteto magnético é dada por  $\Gamma$ , a relação de cada largura de linha do sexteto em cada um dos subspectros será dada por:  $\Gamma_1 = \Gamma_6 \neq \Gamma_2 = \Gamma_5 \neq \Gamma_3 = \Gamma_4$ . Na figura 4.37 e 4.38 apresentamos os espectros Mössbauer com os seus respectivos subspectros identificados. A identificação dos sítios é feita com base nos resultados obtidos do campo hiperfino  $B_{\text{HF}}$ . Considerando que o  $B_{\text{HF}}$  seja proporcional ao número dos vizinhos mais próximos de Fe em cada sítio, a seguinte ordem pode ser deduzida:  $B_{\text{HF}}(4d) > B_{\text{HF}}(16k) >$

$B_{\text{HF}}(16l_1) > B_{\text{HF}}(16l_2)$ . Os espectros foram ajustados mantendo a relação de área fixa dada por 1:4:4:2 para amostras  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  e  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ ; e 1:4:4:1,5 para  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10,5}\text{Al}_{3,5}$ .

Os resultados obtidos através do ajuste dos espectros são apresentados na tabela 4.3. Assumindo que a constante de proporcionalidade entre o campo hiperfino e o momento atômico do Fe seja dada por  $15 \text{ T}/\mu_{\text{B}}$ , o momento magnético atômico médio calculado é bastante compatível com os encontrados na literatura:  $1.4 - 1.5 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ . Em uma outra análise, através da magnetização da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  com a bobina de 9 T na temperatura de 80 K, estimamos o momento de saturação dado por  $38,6 \mu_{\text{B}}/\text{f.u}$  e obtivemos o momento médio dos átomos de ferro dado por  $1,72 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  (com o momento iônico do Nd dado por  $m_{\text{Nd}} = 3,26 \mu_{\text{B}}$ ). Na temperatura de 4,2 K, a amostra apresentou momento magnético médio, via Mössbauer, de  $1,6 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ , enquanto pelas medidas de campo pulsado, o momento médio do Fe foi de  $1,8 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ . Apesar de apresentar resultados numéricos bastante diferentes, deve-se lembrar que a análise foi feita através de uma estimativa da magnetização de saturação. Mesmo assim as ordens de grandeza dos dois resultados são bastante razoáveis.

**Tabela 4.3:** Lista de parâmetros obtidos a partir dos espectros Mössbauer das amostras  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ ,  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10,5}\text{Al}_{3,5}$  e  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ ; a 78 K. O parâmetro  $B_{\text{HF}}$  representa o campo hiperfino, o Isomer Shift (I. Shift) e o deslocamento quadrupolar (D.Q.).

Sítio	Parâmetros	$\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$	$\text{Nd}_6\text{Fe}_{10,5}\text{Al}_{3,5}$	$\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$
4d	$B_{\text{HF}}$ (T)	29,5	32,6	31,0
	I.Shift (mm/s)	-0,11	0,02	0,02
	D.Q. (mm/s)	0,35	-0,09	-0,14
16k	$B_{\text{HF}}$ (T)	25,6	24,0	24,9
	I.Shift (mm/s)	-0,08	-0,08	-0,06
	D.Q. (mm/s)	0,30	0,40	0,38
16l <sub>1</sub>	$B_{\text{HF}}$ (T)	21,0	18,6	19,6
	I.Shift (mm/s)	-0,05	-0,06	-0,02
	D.Q. (mm/s)	0,26	0,27	0,24
16l <sub>2</sub>	$B_{\text{HF}}$ (T)	18,1	16,6	16,6
	I.Shift (mm/s)	-0,02	-0,08	0,02
	D.Q. (mm/s)	0,11	-0,09	0,24
$\langle B_{\text{HF}} \rangle$ (T)		22,9	20,7	22,0
$\langle m_{\text{Fe}} \rangle$ ( $\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ )		1,52	1,38	1,47

Com o intuito de esclarecer a natureza do pico a 70 K observado nas nossas curvas de suscetibilidade magnética, foram medidos e analisados os espectros Mössbauer da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  na faixa de temperatura de 4,2 a 100 K. A escolha dessa composição se deve ao fato de que os espectros obtidos se mostraram mais bem definidos e mais fáceis de ser analisados. O objetivo desses experimentos foi de verificar se ocorre uma reorientação dos spins de Fe nessa região de temperaturas. Isto pode ser verificado através da evolução térmica dos parâmetros hiperfinos, de duas maneiras:

- a. O deslocamento quadrupolar  $DQ$  na presença de um desdobramento hiperfino magnético é dada pela expressão:

$$DQ = \frac{e^2 q Q}{8} \{ \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi \}$$

onde  $eq = V_{zz}$  é o gradiente de campo elétrico,  $eQ$  é o momento quadrupolar do núcleo,  $\theta$  e  $\varphi$  são os ângulos polares do campo hiperfino  $B_{\text{HF}}$  em relação aos eixos principais de campo elétrico, e  $\eta$  o parâmetro de assimetria. Dessa forma, uma rotação do momento do Fe provocará uma mudança nos valores de  $DQ$ .

- b. O próprio campo hiperfino também pode apresentar uma pequena dependência com  $\theta$ . Embora a principal contribuição a  $B_{\text{HF}}$ , o termo de contato, seja isotrópica, pode haver contribuições dipolares ou orbitais, que são anisotrópicas [Nagam96].

O composto  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Si}$  apresenta uma rotação coletiva dos momentos magnéticos a uma temperatura próxima de 155 K. Isto foi claramente evidenciado por *Hautot et al.* [Hau98] através de medidas de Mössbauer.

Na figura 4.39 observa-se que os campos hiperfinos obtidos para os quatro sítios de Fe apresentam uma variação regular com a temperatura, sem nenhum salto na região de 70 K. Da mesma forma, o deslocamento quadrupolar (figura 4.40) é insensível à temperatura dentro de uma precisão de  $\pm 0,1$  mm/s. Isto nos leva a concluir que se o fenômeno responsável pela anomalia de suscetibilidade for uma reorientação de spins, esta envolve unicamente os momentos de Nd, e não os de Fe.

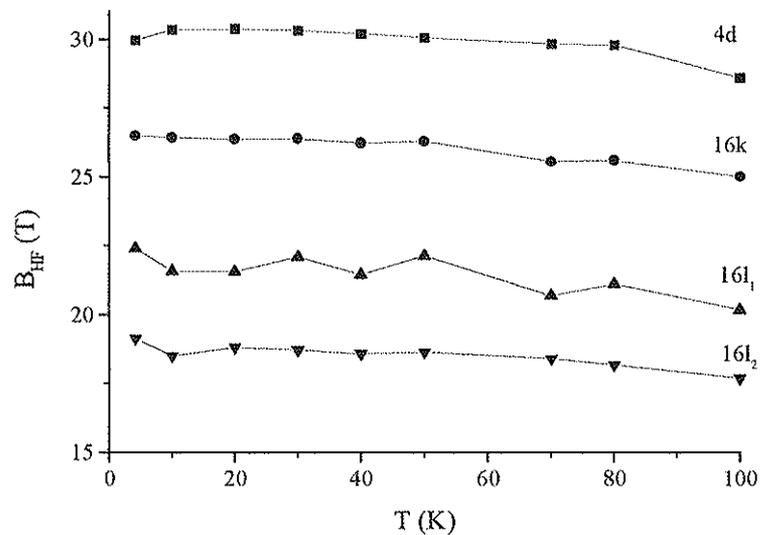


Figura 4.39: Campo hiper fino ( $B_{HF}$ ) obtida a partir do espectro Mössbauer da amostra  $Nd_6Fe_{11}Al_3$ .

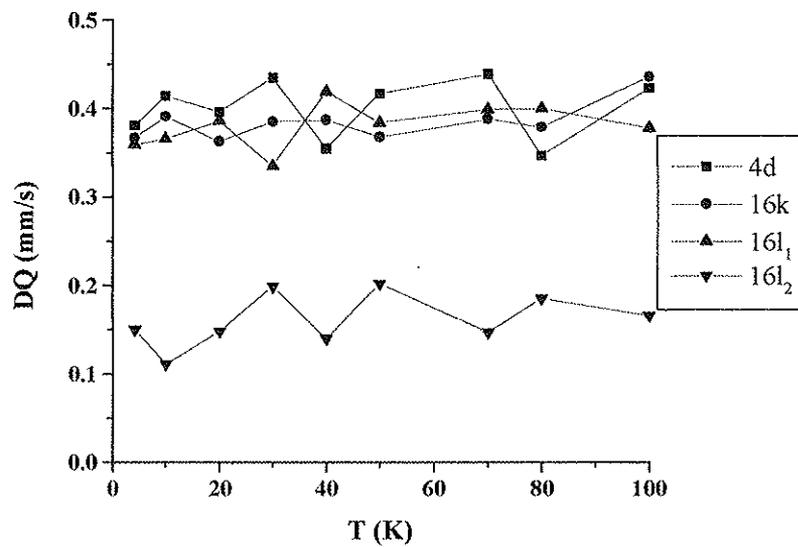


Figura 4.40: Parâmetro de deslocamento quadrupolar obtido por meio do espectro Mössbauer da amostra  $Nd_6Fe_{11}Al_3$ .

## **Capítulo 5**

# **Outras Propriedades**

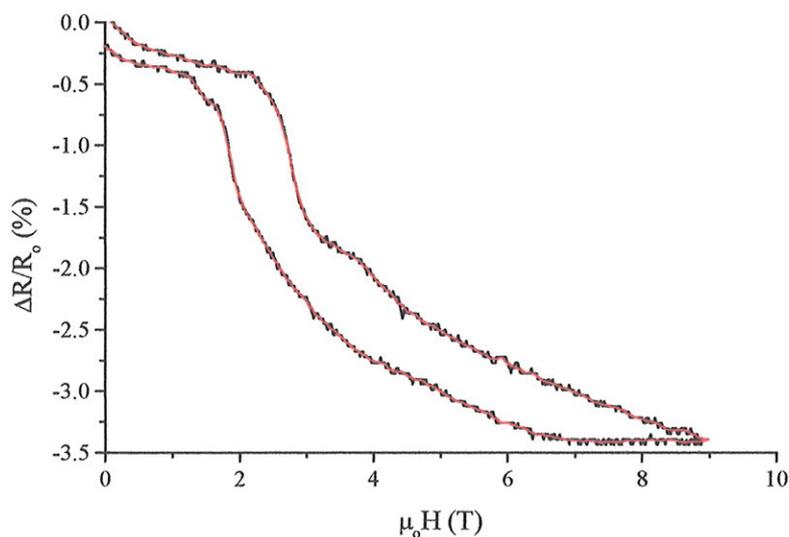
## 5.1. Medidas de Magneto-resistência

Medidas da resistência elétrica são um importante complemento nos estudos das transições de fases magnéticas. Quando a transição ocorre de um estado antiferromagnético (AF) para ferromagnético (F), a resistência elétrica apresenta uma grande variação em função do campo magnético externo. Um exemplo clássico desse fenômeno é encontrado nos filmes Fe/Cr com estruturas em multi-camadas, tais que a espessura da camada de Cr favorece o ordenamento anti-paralelo das magnetizações das camadas sucessivas de Fe. Devido à grande variação da resistência elétrica observada nesse tipo de material, esse efeito foi batizado de magneto resistência gigante (GMR) [Bai88, EBM98L e Fert95]. Esse efeito tem sido observado também em materiais em *Bulk*. Como um exemplo conhecido podemos destacar a liga de FeRh [Schin74, Alga95], para a qual, na transição AF  $\rightarrow$  F induzida por um campo externo, observa-se uma grande queda da resistividade do material. Efeitos similares foram observadas recentemente em materiais como nos compostos intermetálicos  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  [Pals85], UNiGa [Secho91],  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2$  [Hun96],  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  [Jan97] e  $\text{Gd}_2\text{In}$  [Stam97]. A grande diferença da resistência elétrica do estado AF com relação ao estado F é normalmente atribuída à mudança na superfície de Fermi (efeito de *super-zona*) ou ao espalhamento eletrônico dependente do spin. Nesses materiais que apresentam o efeito GMR, ocorrem estruturas magnéticas em forma de camadas nas quais camadas ferromagnéticas estão acopladas antiferromagneticamente entre si. O modelo de camadas magnéticas, tal qual foi sugerido para nossos materiais por *Kajitani et al.* [Kaji92] é sugestivo pela sua semelhança com multicamadas magnéticas. Para testar esse modelo resolvemos efetuar medidas de magneto-resistência nas nossas amostras.

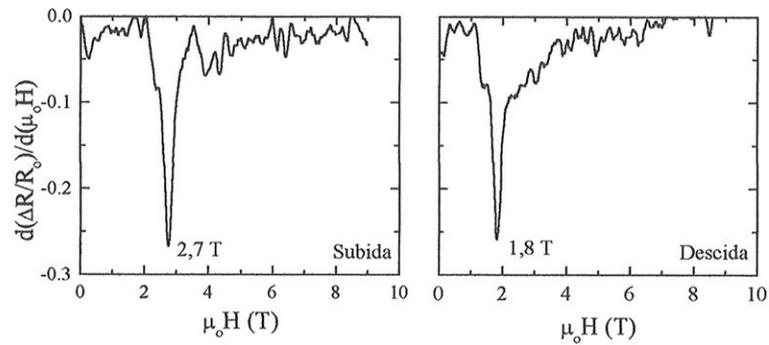
### 5.1.1. Caracterização das medidas.

Por ser uma técnica nova no laboratório, inicialmente procuramos caracterizar o método de medida e para isso foram feitas diversas medidas numa mesma amostra ( $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ ) variando-se os parâmetros, tais como corrente de excitação (3 e 10 mA), temperatura de medida (4,2 a 100 K), rampa de subida de campo (9, 12,1, 15,1 e 30,2 mT/s). A magneto-resistência é definida como a variação da resistência elétrica  $\Delta R = R(H) - R_0$ , onde  $R_0$  é a resistência elétrica em campo zero, previamente ajustada na ponte de resistência.

Como primeiro resultado de nossas medidas de magneto-resistência apresentamos na figura 5.1 a curva de resistência em função do campo da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  medida na temperatura de 4,2 K. Observa-se a semelhança qualitativa com as curvas de magnetização, apresentando uma queda bastante acentuada na região da transição até atingir um máximo de 3%. A diminuição da resistência elétrica observada nesta curva é bastante razoável, uma vez que, normalmente, o espalhamento eletrônico, que está relacionado com a resistividade do material na fase antiferromagnética é maior que na ferromagnética. Com relação ao campo crítico de transição, devido à baixa relação sinal-ruído das medidas, as duas transições iniciais que foram observadas nas medidas de magnetização são mascaradas sobressaindo apenas a mais intensa, como mostra a figura 5.2. Apesar disso, seus valores estão bastante próximos aos que foram encontrados por outros métodos.

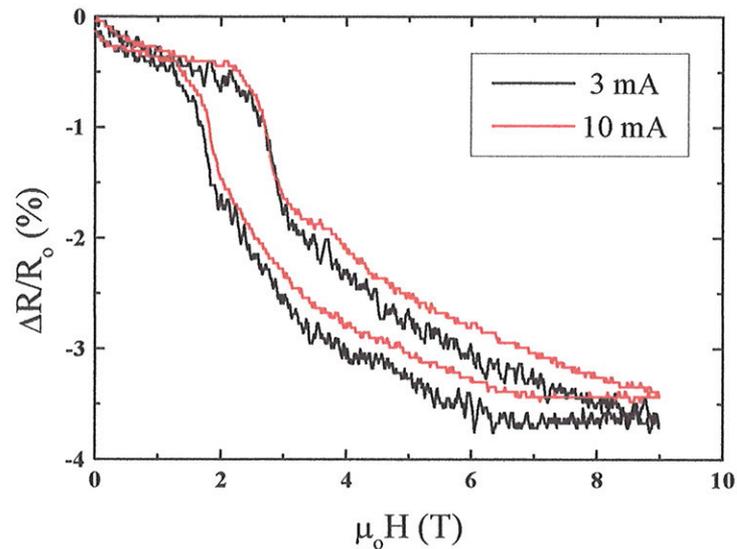


**Figura 5.1:** Medida de magneto-resistência da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  na temperatura de 4,2K



**Figura 5.2:** Derivada da curva de magneto-resistência na subida e descida do campo à temperatura de 4.2K da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

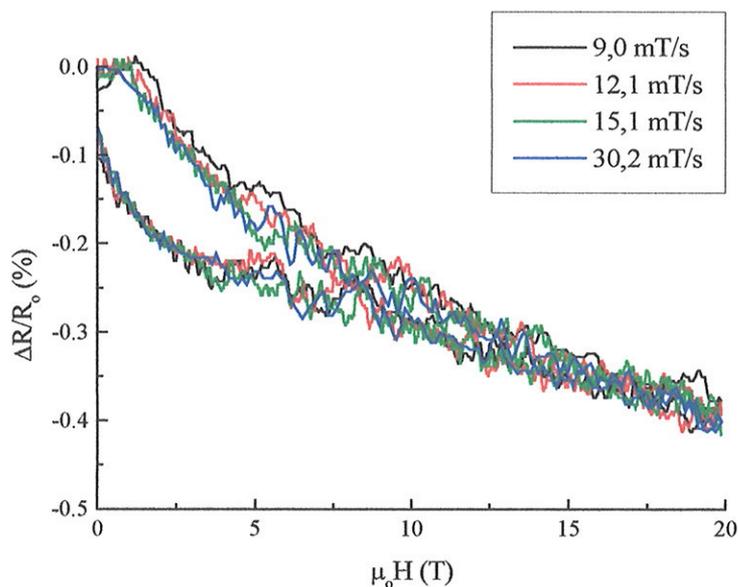
Com relação à variação da corrente de excitação observou-se uma diferença de magnitude da resistência em relação à corrente de excitação ( figura 5.3 ), principalmente em altos campos. Apesar disso, convencionamos utilizar a corrente de 10 mA para as nossas experiência devido à melhor relação sinal-ruído.



**Figura 5.3:** Curva de magneto-resistência com o material submetido a duas correntes de excitação: 3mA e 10 mA.

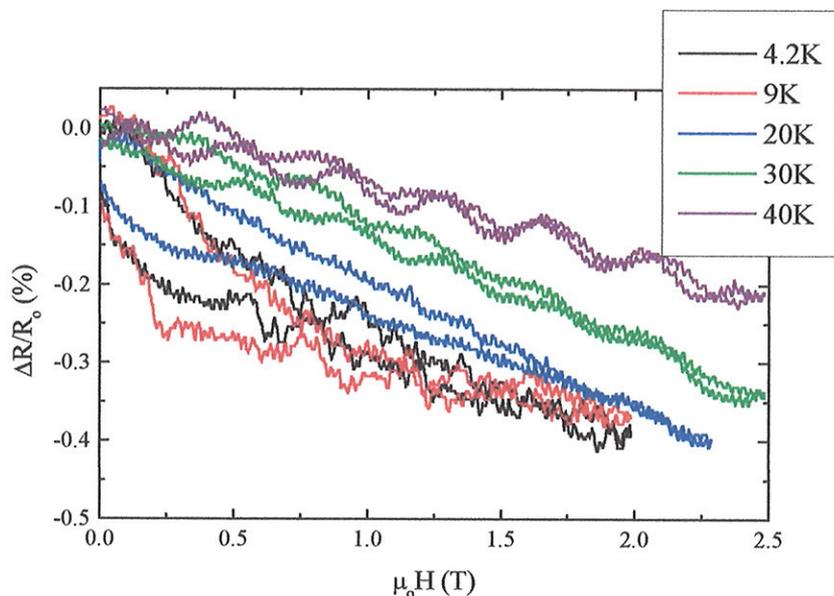
Sobre o possível efeito de relaxação, principalmente na região de baixos campos, foi efetuada uma série de medidas em campos de até 2,0 T, onde variamos a taxa de subida de campo.

O resultado é apresentado na figura 5.4 no qual, apesar do ruído ser grande, não foi observada nenhuma mudança significativa.



**Figura 5.4:** Curvas de magneto-resistência em diferentes rampas de subida de campo na temperatura de 4,2K.

Procuramos ainda observar o comportamento da magneto-resistência com mais detalhes na região de baixos campos (até 2,5 T). Devido ao pequeno valor da resistência elétrica ( em torno de 2-3 m $\Omega$  ), o comportamento das curvas de resistência sofre bastante devido ao ruído no limite da resolução do equipamento. A figura 5.5 apresentada abaixo atesta bem esse comportamento. Um outro detalhe a ser apontado a partir desta figura é a presença de uma pequena histerese nas temperaturas abaixo de 20 K apontando uma possível alteração do comportamento magnético nesta região de temperatura.



**Figura 5.5:** Curvas de magneto-resistência em várias temperaturas em campo de até 2,5 T da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

### 5.1.2. Resultados das medidas de magneto-resistência.

Uma vez definida a técnica de medidas, iniciamos as nossas medidas de magneto-resistência traçando curvas isotérmicas na faixa de temperatura entre 4,2 a 100 K, maiores detalhes são apresentados no apêndice 6 deste trabalho.

O comportamento da magneto-resistência, juntamente com as curvas de magnetização em função da temperatura da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  é apresentado na figura 5.6. Nela podemos notar a grande semelhança do comportamento das curvas de magnetização e da magneto-resistência, onde a transição metamagnética aparece de forma mais acentuada nas temperaturas abaixo de 70 K. Muitas das curvas de magneto-resistência apresentam a tendência de se manter lineares até o campo crítico, onde se observa uma queda abrupta da resistência elétrica. A partir disso a curva parece caminhar de novo linearmente até o limite de nosso campo, sem chegar a saturação. Esse comportamento parece-se repetir até a temperatura de 30K. Abaixo disso, na região de baixos campos, a curva deixa de ser linear e a histerese parece aumentar consideravelmente. Entretanto, nesta região de baixas temperaturas, o sistema criogênico utilizado para as nossas medidas se mostrou bastante instável e tivemos muita dificuldade em manter a temperatura estável. Isso foi observado principalmente na curva a 9 K onde a variação  $\Delta R$  não volta a zero quando retornamos para campo nulo. Essa

diferença encontrada na subida e descida do campo se deve ao fato de que o sistema não conseguiu manter a temperatura estável durante o ciclo.

Numa comparação simples, a fase ferromagnética apresenta uma resistência bem menor do que é observado na fase antiferromagnética. Portanto, numa transição de fase do tipo metamagnético, normalmente é observada uma queda na resistência elétrica com a aplicação de um campo. Após a transição, com a saturação dos momentos na direção do campo, esperaríamos uma saturação da resistência elétrica. Com o campo máximo disponível não foi possível observar esse comportamento nas amostras de Nd. Entretanto o comportamento do efeito da transição metamagnética nas medidas de resistência elétrica como foi descrito anteriormente é observado, reproduzindo as características encontradas nas medidas de magnetização.

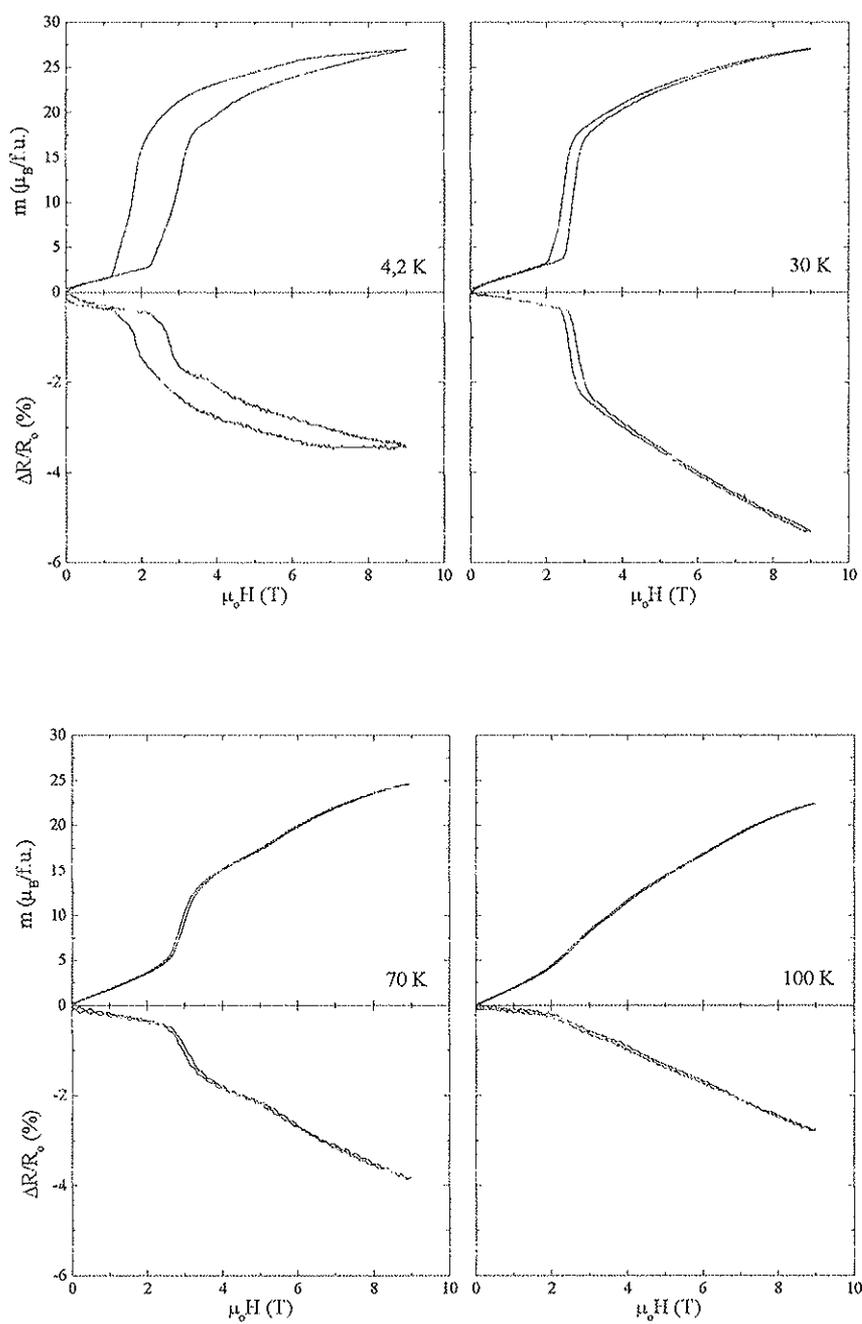
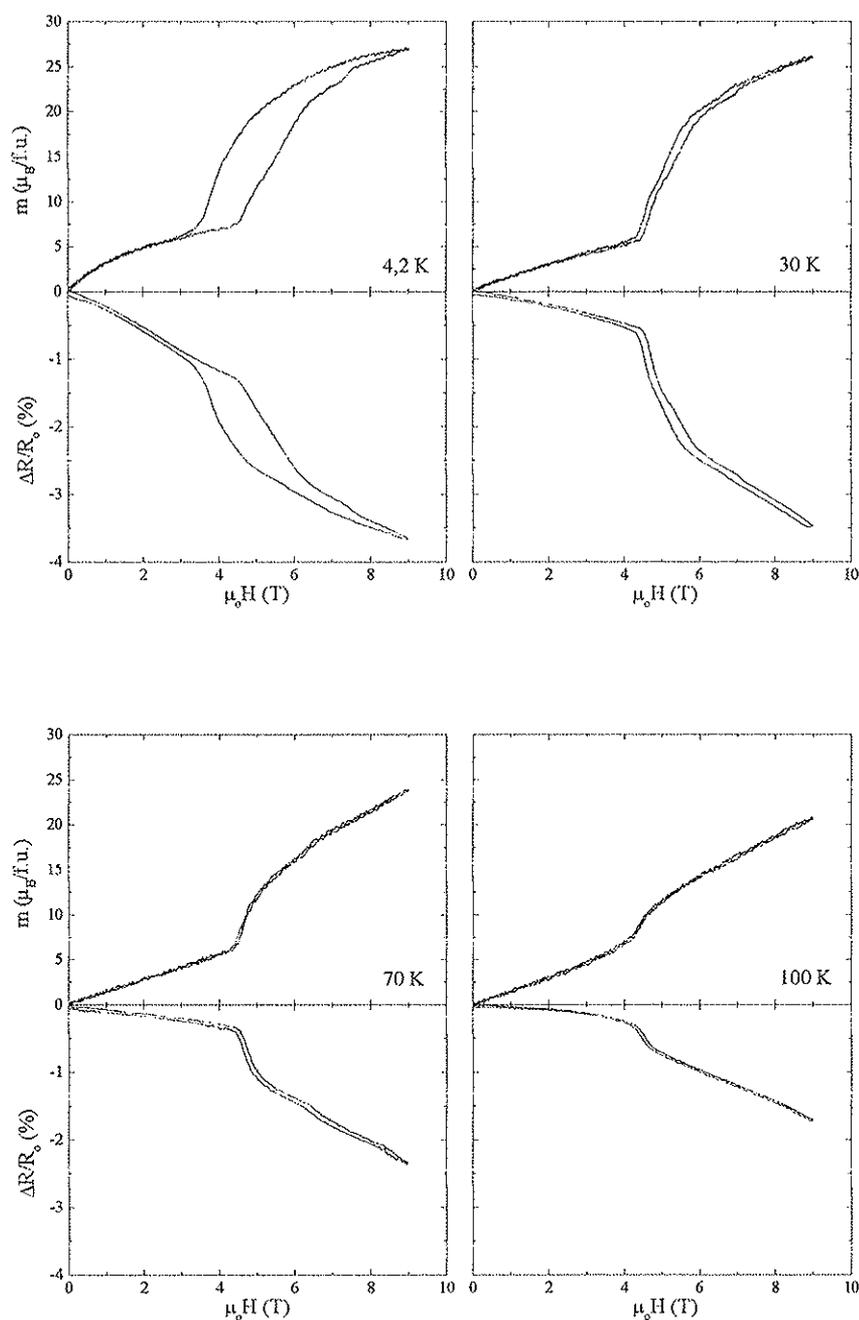


Figura 5.6: Curvas de magneto-resistência da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  em diferentes temperaturas.



**Figura 5.7:** Curvas de magneto-resistência da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  em diferentes temperaturas.

Comportamento similar ao da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  foi observado também na amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ . Por ter a temperatura de ordenamento mais alta, a transição metamagnética continua presente até a temperatura de 100 K.

Ao medirmos a resistência elétrica em campo zero em função da temperatura, não foi observada nenhuma anomalia, ao contrário das curvas de suscetibilidade magnética, como mostra a figura 5.8.

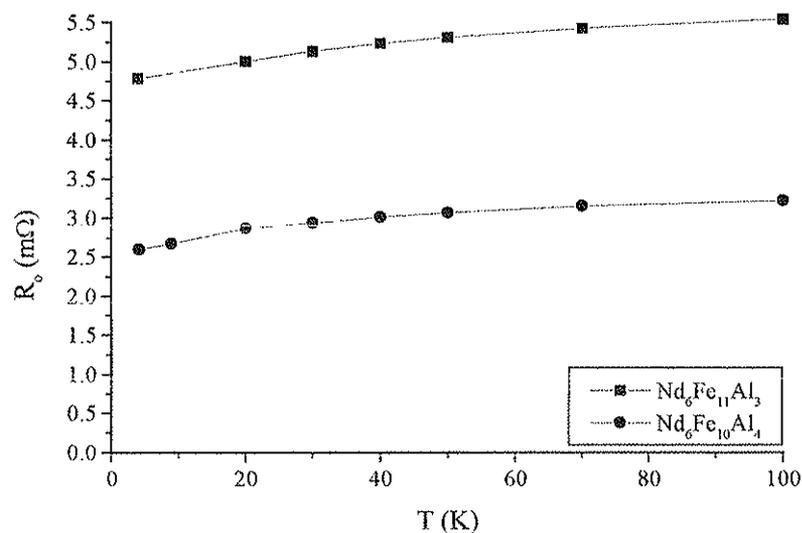
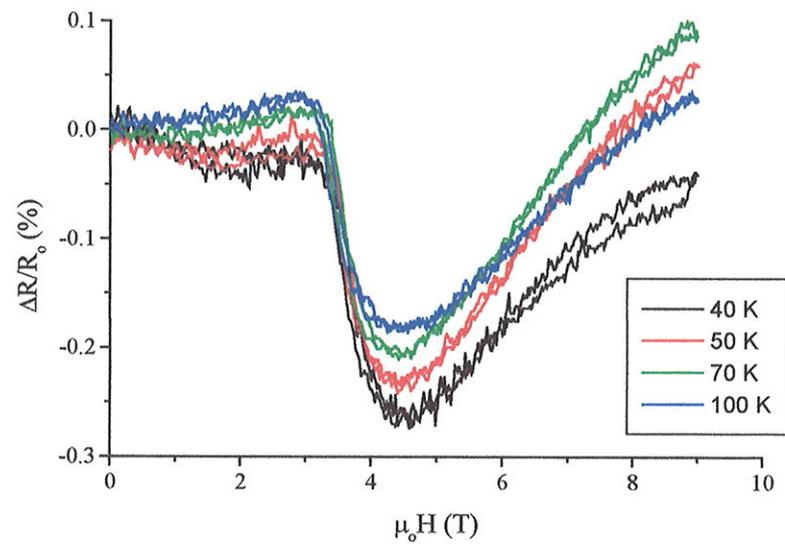
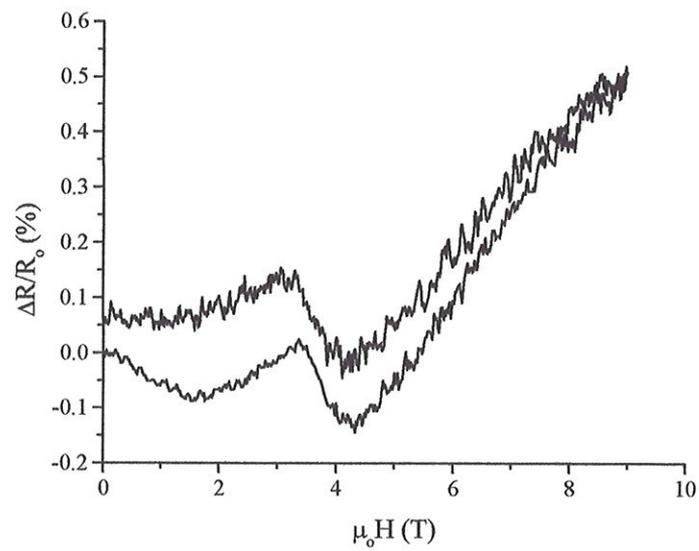


Figura 5.8: Resistência elétrica em função da temperatura nas amostras de Nd.

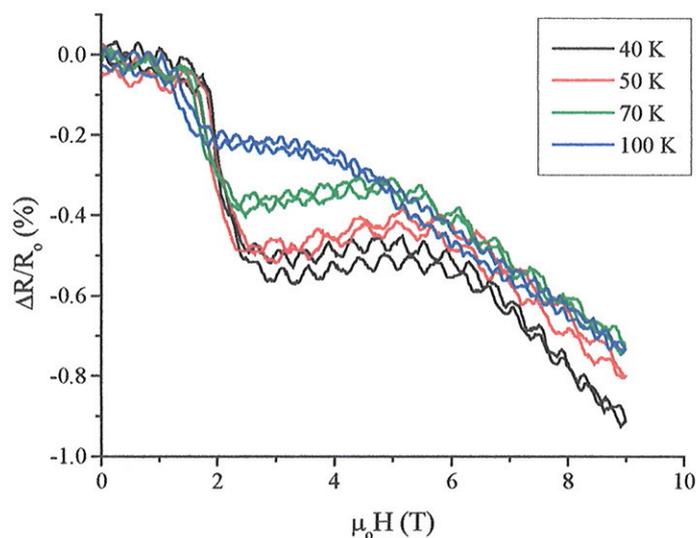
Nas amostras da série de La, as medidas de magneto-resistência apresentaram maiores dificuldades devido à pequena variação da resistência. A curva 5.9 ilustra bem esse problema. Podemos observar uma queda abrupta da resistência devido à transição, entretanto essa queda corresponde apenas a 0,28%. Os pequenos valores de  $\Delta R$  medidos se encontram no limite da resolução do equipamento, o que é agravado por problemas na estabilização da temperatura abaixo de 40 K, como pode ser observado na figura 5.10.



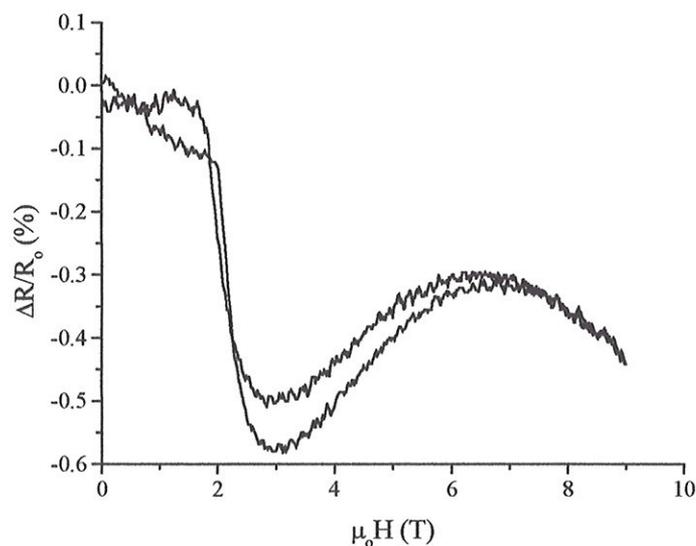
**Figura 5.9:** Isotermas de magneto-resistência da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ .



**Figura 5.10:** Curva de magneto-resistência da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  em 20 K, onde a instabilidade da temperatura interfere nas medidas devido ao limite de resolução do equipamento.



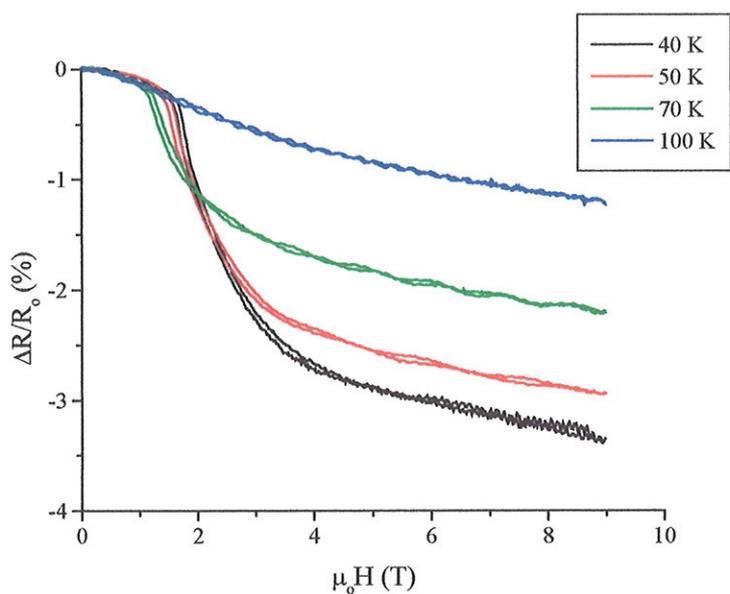
**Figura 5.11:** Magneto-resistência da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$



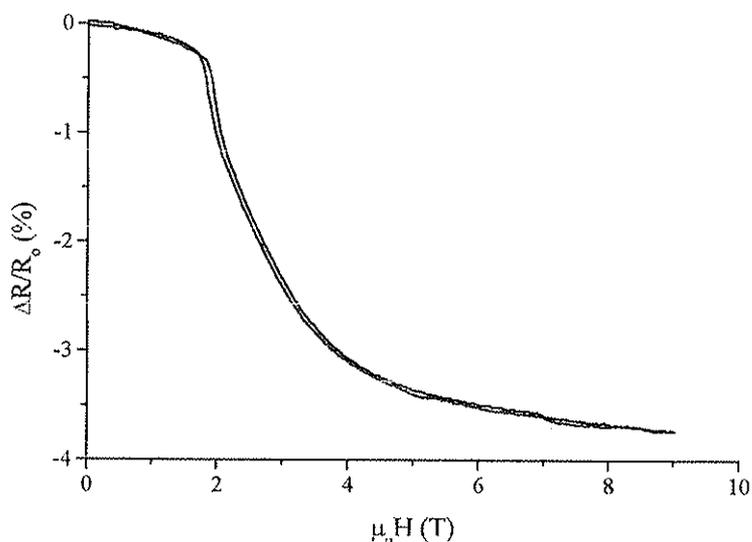
**Figura 5.12:** Curva de magneto-resistência da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  na temperatura de 20 K.

O mesmo problema observado nas medidas da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  foi encontrado para a amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  (figura 5.11 e 5.12). Entretanto, o comportamento após a transição metamagnética, é diferente para as duas amostras: para  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , ocorre um máximo de  $\Delta R$  em função do campo, que não se observa em  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ . Enquanto que na amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  a variação da resistência elétrica parece aumentar no sentido oposto, ou seja  $\Delta R = R(H) - R_0$ , observa-se um aumento da resistência  $R(H)$  com o campo.

Diferentemente dos resultados anteriores, a amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$  mostrou um comportamento mais satisfatório. As curvas reproduzem as mesmas características das medidas de magnetização apresentando uma grande (quase 4 % em baixas temperaturas) e única transição metamagnética. Nas figuras 5.13 e 5.14 podemos comprovar esses resultados. Antes da transição, observa-se que a variação da resistência é bastante pequena num comportamento típico de um material antiferromagnético. Na transição a resistência diminui caracterizando uma fase ferromagnética. Após a transição a curva apresenta tendência de saturação, como foi observado nas curvas de magnetização.



**Figura 5.13:** Magneto-resistência da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$



**Figura 5.14:** Curva de magneto-resistência da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$  na temperatura de 20 K.

O fato de que a amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$  apresenta uma variação  $\Delta R$  muitas vezes maior do que foi observado nas demais amostras parece estar relacionado à concentração de Al na liga. No caso deste composto em particular, o Al tende a substituir completamente um dos sítios cristalográficos do Fe, isolando as camadas magnéticas. Num modelo de camadas, as camadas ferromagnéticas estariam acopladas antiferromagneticamente entre as sucessivas camadas ferromagnéticas. O fato de existir uma camada de Al enfraqueceria esse acoplamento antiferromagnético, facilitando a reversão das camadas ferromagnéticas na direção do campo.

Ao analisar o comportamento da resistência elétrica à campo zero das amostras de La em função da temperatura não observamos nenhuma anomalia na região acima de 10 K. Na temperatura próxima de 5 K, porém observou-se uma queda brusca da resistência elétrica até atingir valores próximo de zero, caracterizando uma transição supercondutora. A aplicação de um campo magnético restabelece a resistência normal, como mostra a figura 5.16. Maiores detalhes sobre este comportamento supercondutor são dados no apêndice 3.

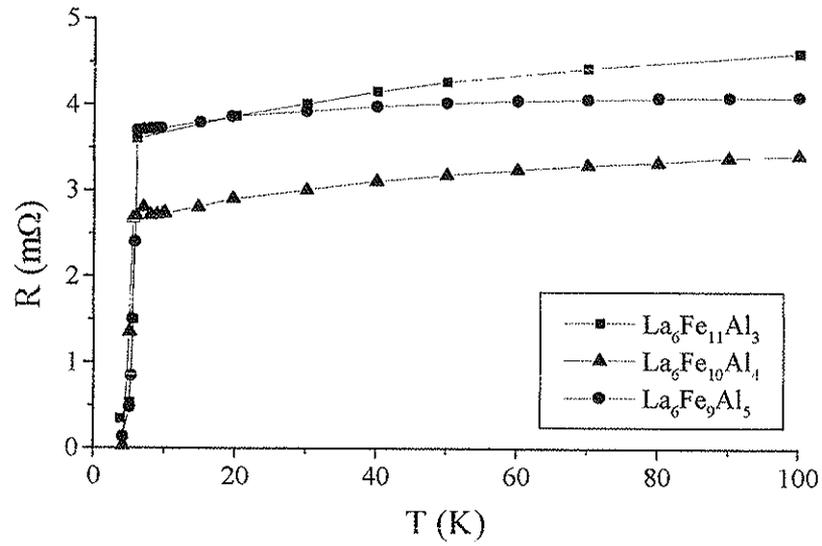


Figura 5.15: Curva da resistência elétrica em função da temperatura das amostras de La.

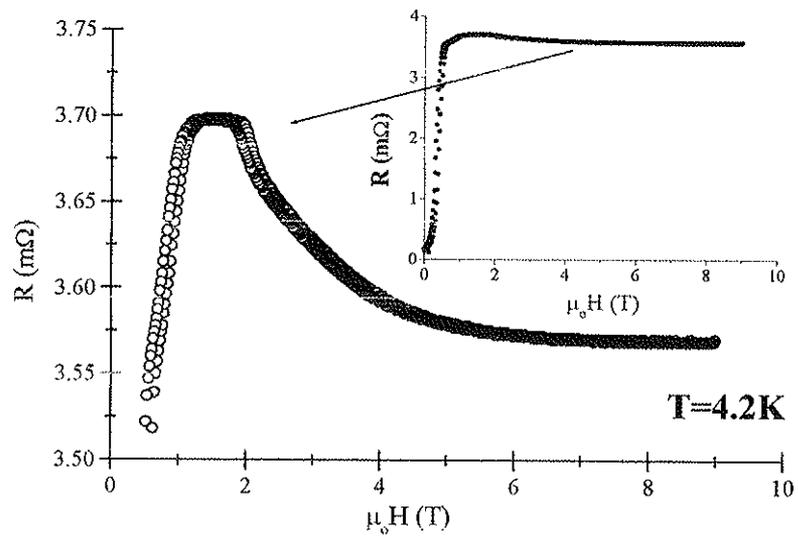


Figura 5.16: Detalhes da curva de magneto-resistência da amostra La<sub>6</sub>Fe<sub>9</sub>Al<sub>5</sub> com a presença da transição metamagnética.

## 5.2. Medidas de Magnetostricção

A relação entre transições magnéticas e anomalias volumétricas tem sido foco de estudo de muitos pesquisadores através de medidas de magnetostricção e dilatação térmica. O interesse dos estudos destes fenômenos encontra raízes, em parte, na interação existente entre os momentos magnéticos atômicos e a rede cristalina, conhecida como acoplamento magneto-elástico [Lache93L]. Esta interação pode produzir deformações em materiais magneticamente ordenados, as quais dependerão tanto da magnitude do momento magnético atômico como de sua orientação com relação aos eixos cristalinos. No caso das transições metamagnéticas, a reorientação dos momentos de um estado antiparalelo para um estado ferromagnético, é acompanhada de uma grande variação nas dimensões físicas da amostra. Um caso bastante interessante são os compostos do tipo  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  [Bra99] os quais apresentam uma transição de primeira ordem do tipo antiferromagnético-ferromagnético, com a aplicação de um campo externo. A estrutura magnética deste composto é em forma de camadas na qual são formados planos magnéticos com os momentos de Mn orientados no plano. A interação entre os planos Mn-Mn é bastante sensível à energia magneto-elástica do sistema.

Para estudar esse fenômeno em nossas amostras participamos de um estágio de um mês financiado pela reserva técnica da FAPESP no grupo de magnetismo do *Instituto de Ciencia de Materiales de Aragon* da *Universidad de Zaragoza*, Espanha, com a colaboração dos professores: *Prof Dr. Manuel Ricardo Ibarra Garcia*, *Prof Dr. Pedro Antonio Algarabel Lafuente* e *Prof Dr. Luis Morellón*. O grupo é bastante experiente no uso da técnica de *Strain-Gauge* para medidas de magnetostricção. Durante o estágio foram efetuadas medidas de dilatação térmica e de magnetostricção nas amostras  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ ,  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ ,  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  e  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  em várias temperaturas.

Antes de iniciarmos nossas medidas de magnetostricção, efetuamos uma análise de dilatação térmica. As medidas de dilatação térmica têm como objetivo estudar o comportamento das deformações físicas da amostra em função da temperatura, o que nos permite detectar qualquer transição de fase ativada termicamente. As medidas são feitas a partir de 5 K até a temperatura ambiente, obtendo-se variação relativa da amostra ( $\Delta l/l$ ) em função da temperatura. Análise desta curva é feita a partir da curva do coeficiente de dilatação térmica definido como a derivada do  $\Delta l/l$  em função da temperatura:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\partial \Delta l}{\partial T}$$

Na figura 5.17 apresentamos a curva do coeficiente de dilatação térmica em função da temperatura para a amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ . Nela foi encontrada apenas uma transição na temperatura de 220 K, correspondendo à  $T_N$  característica do material. As transições de fase observadas nas curvas de suscetibilidade magnética na temperatura de 70 K não foram observadas. Devido ao pequeno valor de sinal medido com  $\Delta l/l$  na ordem de  $10^{-6}$ , a relação sinal / ruído é bastante baixa e eventuais picos observados na curva devem ser interpretados como sendo resultado de ruído induzido no sistema.

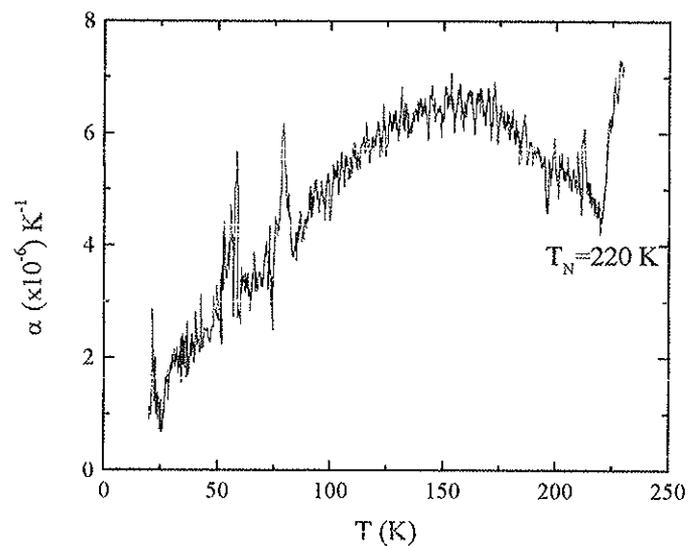


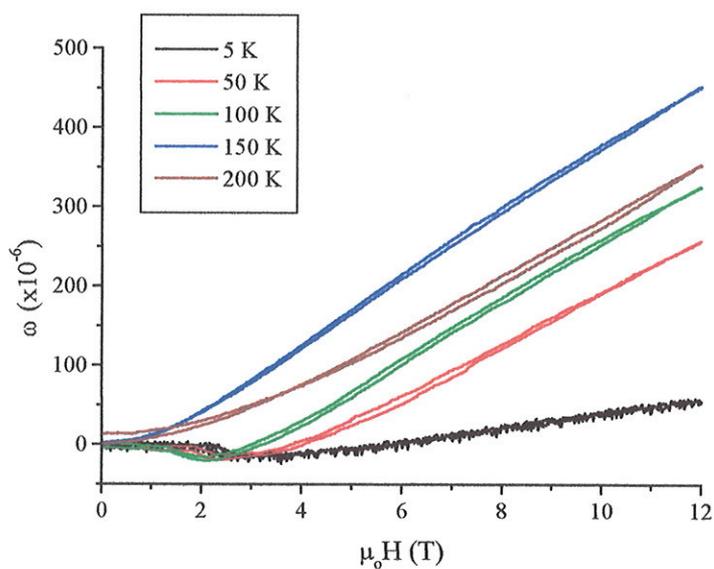
Figura 5.17: Coeficiente de dilatação térmica ( $\alpha$ ) da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

Com relação às outras amostras ( $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ ,  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  e  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ ) observou-se o mesmo tipo de comportamento, não sendo possível observar nenhuma transição além da temperatura de ordenamento magnético.

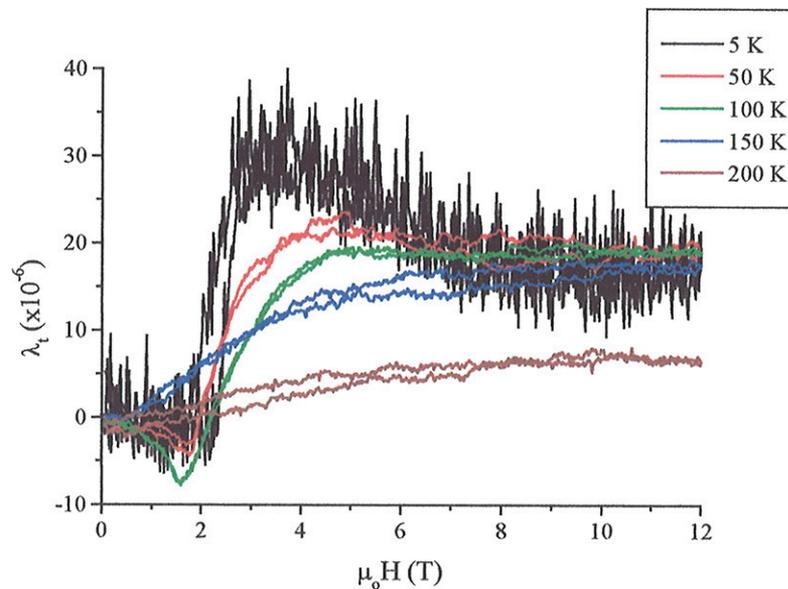
Quando uma dada substância tem seu estado magnético alterado, ela é acompanhada de uma deformação física. No caso do efeito magnetostrictivo, essa deformação é observada com a aplicação de um campo magnético externo. Através deste efeito procuramos observar o comportamento da transição de fase metamagnética nas nossas amostras. A técnica de *Strain-Gauge* utilizada é bastante adequada para estudar materiais policristalinos como é o nosso caso. Para isso as medidas foram efetuadas em duas configurações: com a Banda Resistiva orientada paralelamente ao campo ( $\lambda_{\parallel}$ ) e com orientação perpendicular ao campo ( $\lambda_{\perp}$ ). Isso nos permite obter informações a respeito da magnetostricção volumétrica  $\omega$  ( $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$ ) e a anisotrópica  $\lambda_t$  ( $\lambda_t = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ ), sendo  $\lambda$  a

deformação relativa sofrida pela amostra ( $\lambda = \Delta l/l$ ). Os detalhes de nossas medidas de magnetostricção podem ser visualizadas no apêndice 7 deste trabalho.

Iniciamos nossas análises de magnetostricção nos compostos de La, por se tratar de um sistema mais simples. Na figura 5.18 e 5.19 apresentamos as curvas de magnetostricção da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  na região de temperatura entre 5 e 200 K.

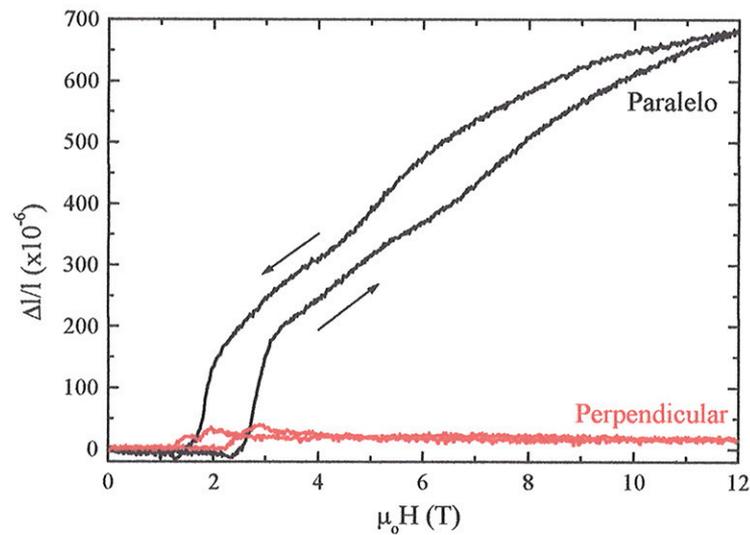


**Figura 5.18:** Isotérmicas de magnetostricção volumétrica ( $\omega$ ) de  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

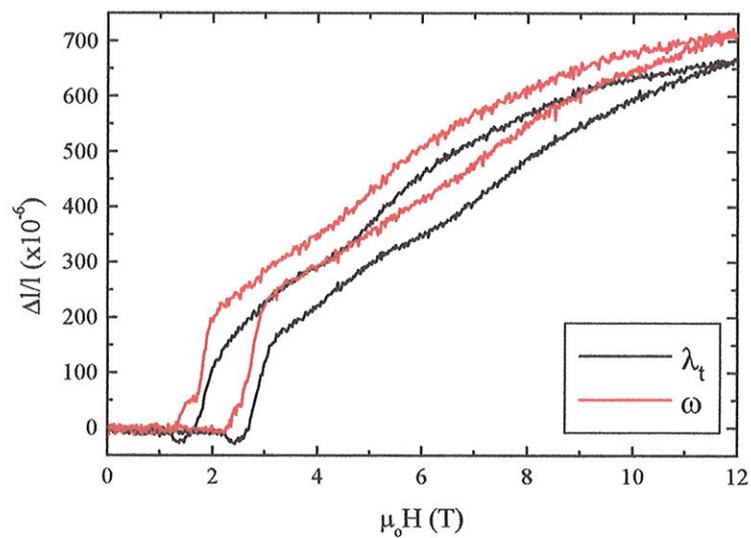


**Figura 5.19:** Curvas isotérmicas de magnetostricção anisotrópica ( $\lambda_t$ ) da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

Numa primeira análise observamos a presença da transição metamagnética, como uma pequena queda na magnetostricção volumétrica ( $\omega$ ) e um aumento na magnetostricção anisotrópica ( $\lambda_t$ ). O fato da magnetostricção  $\omega \gg \lambda_t$  é representativo do magnetismo de bandas onde o Fe apresenta pouca anisotropia. Analisando com detalhes a magnetostricção  $\omega$  observamos que, antes da transição, os seus valores são bastante pequenas ( $\omega \cong 0$ ), comportamento bastante típico de um material antiferromagnético. Após a transição observa-se um aumento linear da magnetostricção, principalmente em campos altos, caracterizando uma magnetostricção forçada. Com relação a  $\lambda_t$ , observamos uma tendência de saturação de suas curvas, indicando um aumento linear e paralelo, da magnetostricção  $\lambda_{\parallel}$  e  $\lambda_{\perp}$  em altos campos. No caso da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  observou-se o mesmo tipo de comportamento magnetostrictivo.



**Figura 5.20:** Curva de magnetostricção paralela e perpendicular da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  medida na temperatura de 5 K.



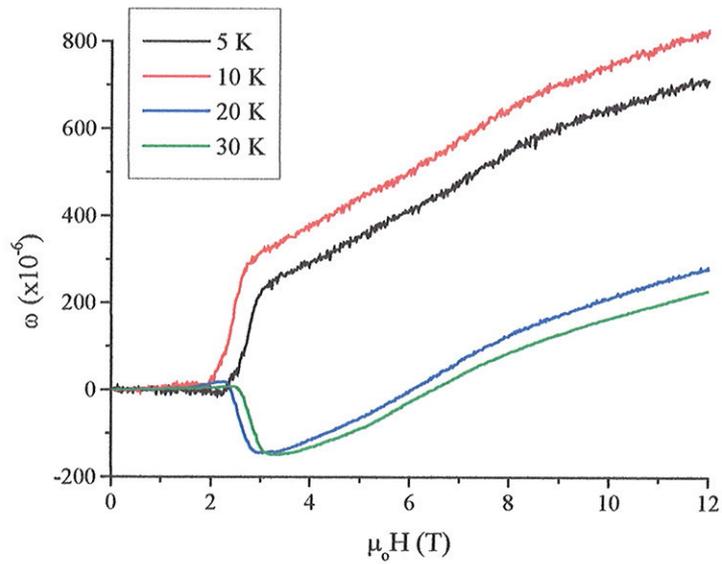
**Figura 5.21:** Curva de magnetostricção volumétrica ( $\omega$ ) e anisotrópica ( $\lambda_a$ ) da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  medida na temperatura de 5 K.

Na figura 5.20 apresentamos as medidas de magnetostricção efetuadas na temperatura 5 K da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , na configuração paralela ( $\lambda_{\parallel}$ ) e perpendicular ( $\lambda_{\perp}$ ) ao campo. Através dela podemos observar claramente a transição metamagnética presente em ambas as curvas. O pequeno valor antes da transição é característico, como já vimos, de uma fase antiferromagnética.

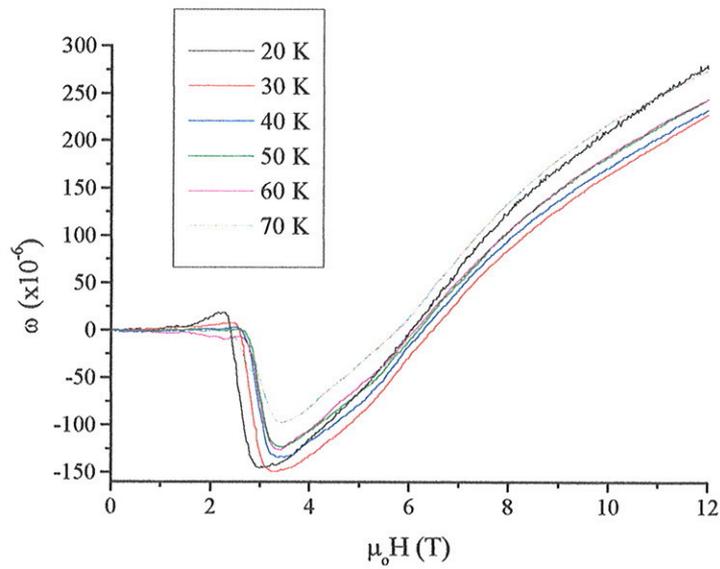
Comparando-se as curvas da magnetostricção volumétrica e anisotrópica (figura 5.21), observa-se pouca mudança na forma da curva com relação a  $\lambda_{||}$ , devido a grande diferença de valores entre  $\lambda_{||}$  e  $\lambda_{\perp}$ . Um ponto a ser destacado nesta figura é o caso de que as curvas  $\omega$  e  $\lambda_t$  apresentarem campos críticos de transição claramente distintos.

Com relação ao efeito magnetostrictivo em função da temperatura, na figura 5.22 observa-se claramente uma mudança bastante brusca no comportamento magnético na transição na região entre 20 e 30 K. A expansão volumétrica da amostra que era observada na região de 5-10 K, é alterada para uma contração bastante forte a partir da temperatura de 20 K. Esse resultado se deve à alteração brusca do comportamento de  $\lambda_{||}$  e  $\lambda_t$  nesta faixa de temperatura em comparação à encontrada em baixas temperaturas (5-10 K). Na região de 5-10 K, o  $\lambda_{||}$  é dominante com relação ao pequeno valor encontrado com o  $\lambda_t$ . A partir de 20 K a transição metamagnética parece influir mais fortemente em  $\lambda_t$  em detrimento de  $\lambda_{||}$ , o qual tem seu valor sensivelmente menor em comparação com o encontrado em 5-10 K (veja figura 5.24). Esse comportamento é acompanhado nas outras temperaturas (figura 5.23) até 70 K, onde observa-se uma outra mudança de fase.

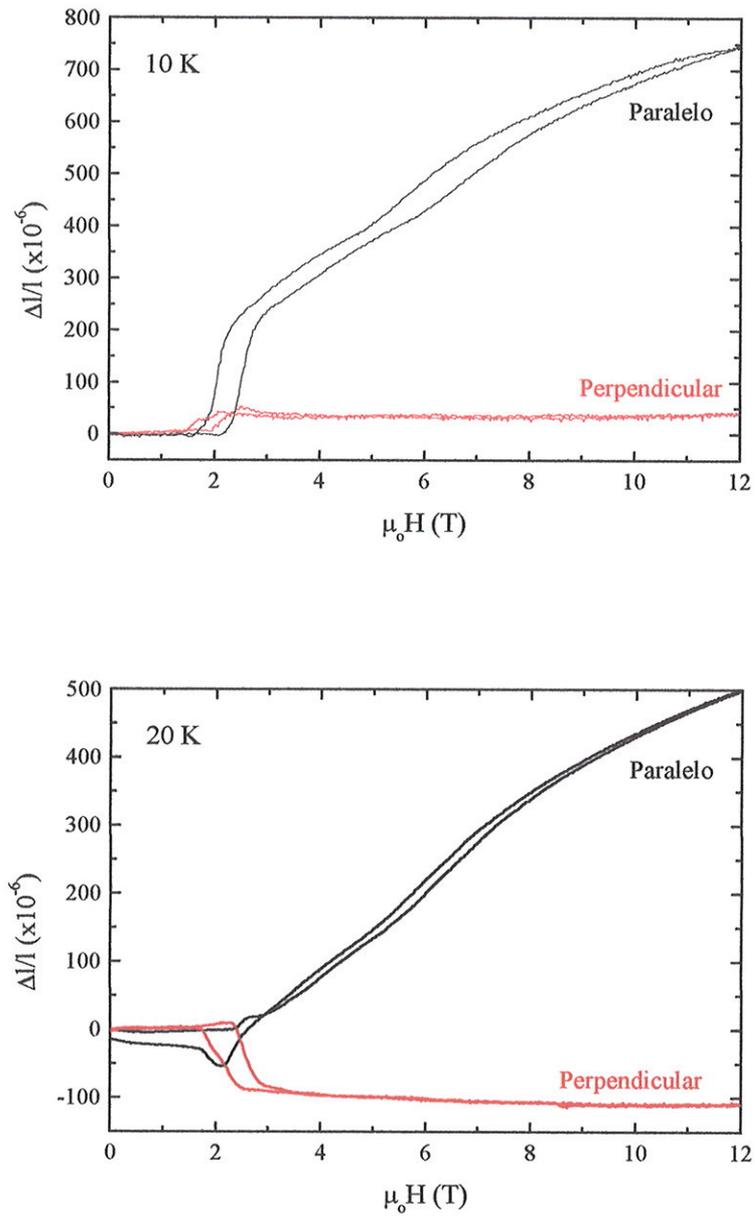
A partir de 70 K (figura 5.25) surge na curva uma segunda componente na curva que sobrepõe-se de forma gradativa à curva original até atingir  $T_N$ . Isso se deve ao fato de que  $\lambda_{||}$  tem seu valor diminuído ao longo da temperatura até atingir valores da mesma ordem de grandeza que  $\lambda_t$ . Acima da temperatura de ordenamento o comportamento da magnetostricção é de um paramagneto.



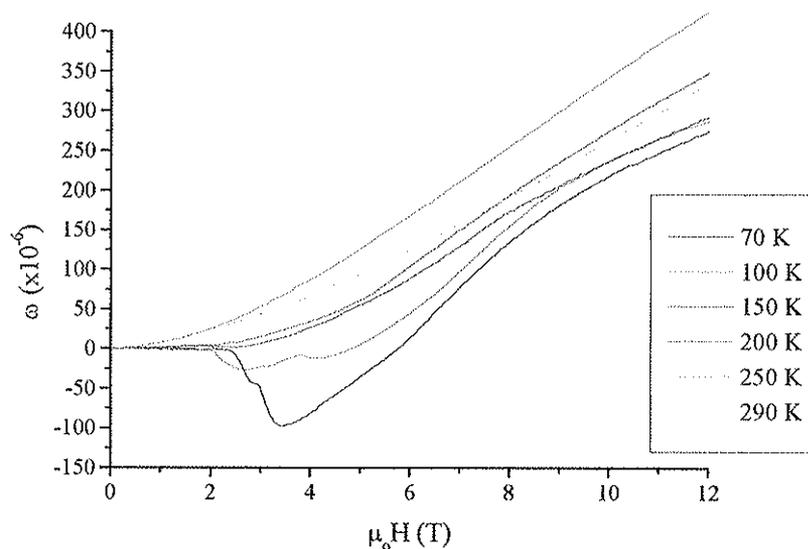
**Figura 5.22:** Curvas de magnetostricção volumétrica ( $\omega$ ) obtidas durante a subida do campo da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , nas temperaturas de 5, 10, 20 e 30 K.



**Figura 5.23:** Curvas de magnetostricção volumétrica ( $\omega$ ) obtidas durante a subida do campo da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, e 70 K.

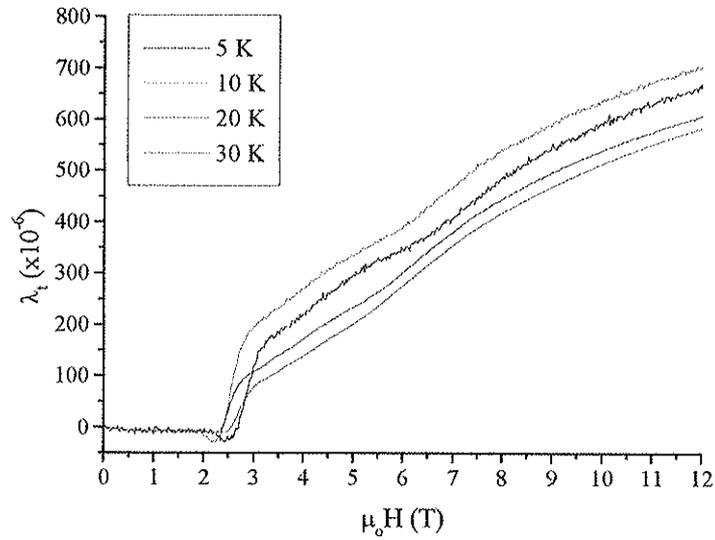


**Figura 5.24:** Curvas de magnetostricção paralela e perpendicular obtida durante a subida do campo da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , nas temperaturas de 10 e 20 K.

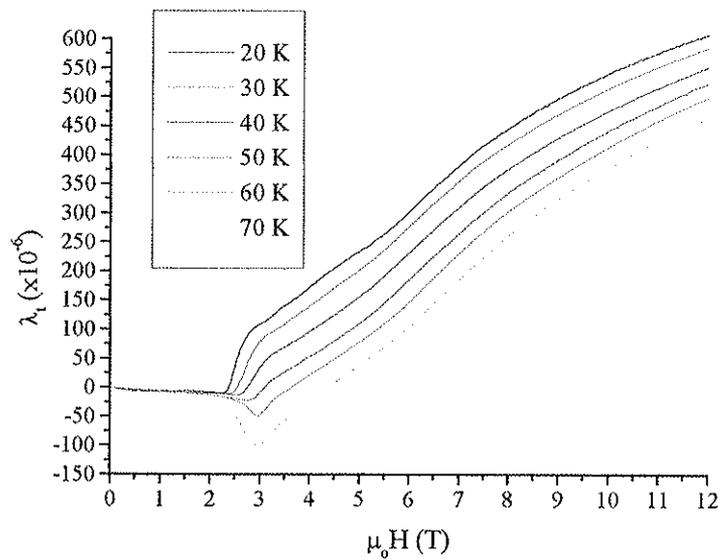


**Figura 5.25:** Curvas de magnetostrição volumétrica ( $\omega$ ) obtida durante a subida do campo da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , nas temperaturas de 70, 100, 150, 200, e 290 K.

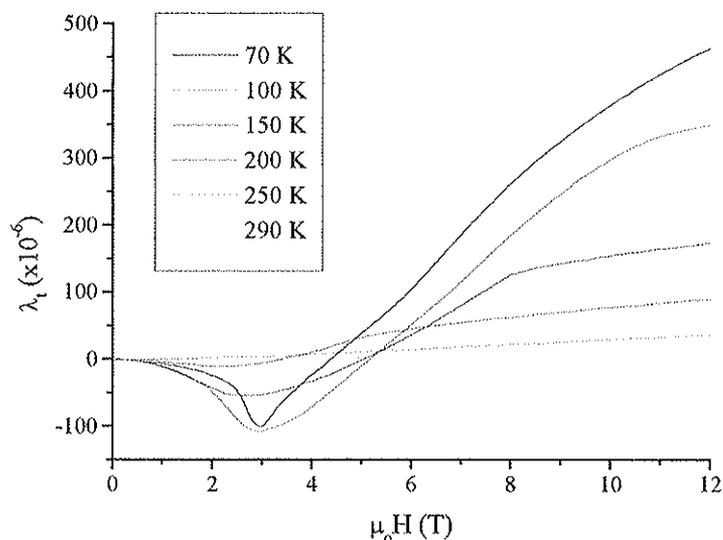
Com relação à magnetostrição anisotrópica, não se observa uma transição de fase tão forte quanto a que foi observada na discussão anterior na região de baixas temperaturas. Apenas se nota que os valores da magnetostrição entre 5-10 K são sensivelmente maiores do que é observado a partir de 20 K (figura 5.26). Entretanto, ao longo do aumento de temperatura observada na região entre 20-70 K observou-se uma mudança gradativa de fase, entre 50-60 K, onde a transição metamagnética deixa de ser “positiva”, ou seja apresenta uma derivada positiva, para ser “negativa” (figura 5.27).



**Figura 5.26:** Curvas de magnetostricção anisotrópica ( $\lambda_a$ ) obtidas durante a subida do campo da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , nas temperaturas de 5, 10, 20 e 30 K.



**Figura 5.27:** Curvas de magnetostricção anisotrópica ( $\lambda_a$ ) obtidas durante a subida do campo da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 K.

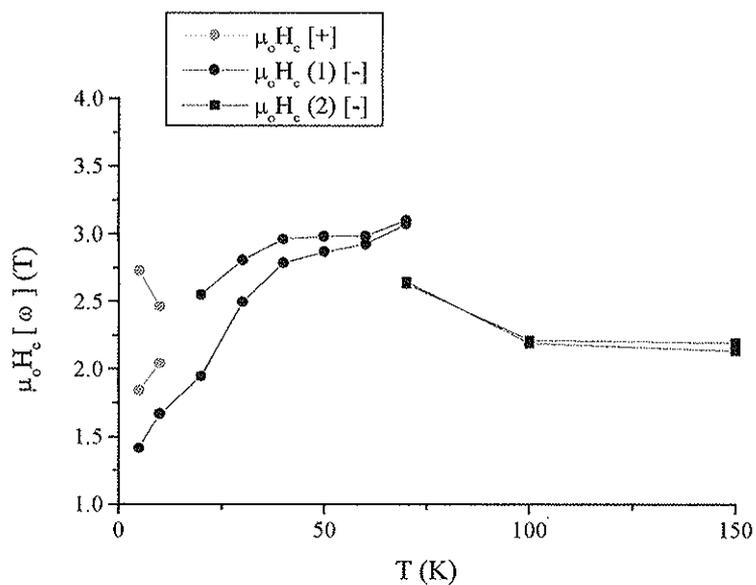


**Figura 5.28:** Curvas de magnetostrição anisotrópica ( $\lambda_1$ ) obtida durante a subida do campo da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , nas temperaturas de 70, 100, 150, 200, 250 e 290 K.

Para melhor visualizar essas mudanças de comportamento, mostramos os diagramas de fase magnético a partir dos campos críticos das curvas de magnetostrição volumétrica (figura 5.29) e anisotrópica (figura 5.30). Os campos críticos foram discriminados por meio de dois comportamentos observados nas transições: o que chamaremos de transição positiva, no qual a derivada da curva de magnetostrição na transição apresenta um pico positivo e a negativa, no qual o pico da derivada é negativo.

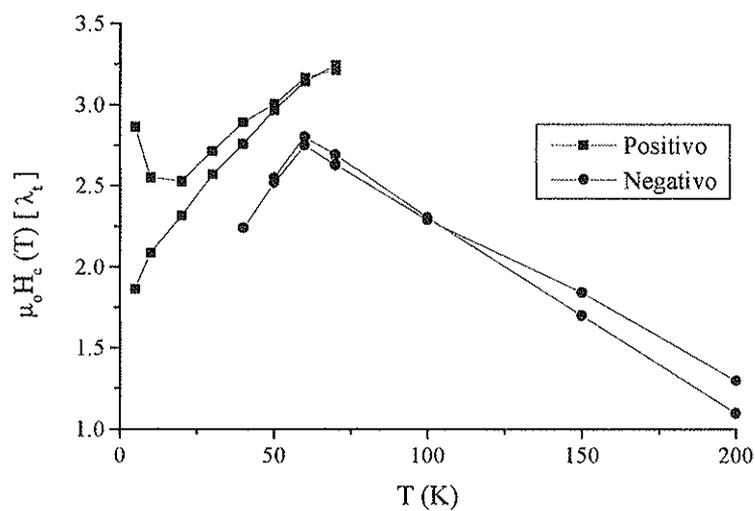
Analisando primeiramente o diagrama de fase no caso volumétrico observa-se para baixas temperaturas a co-existência de dois comportamento de transição: os chamados positivos e os negativos. As transições positivas só aparecem para temperaturas de 5-10 K e são devidos à contribuição dominante do efeito magnetostrictivo paralelo. Já as transições negativas observadas nesta faixa de temperatura se devem a pequena, mas significativa, contribuição da magnetostrição perpendicular que apresenta comportamento crítico diferente do que foi observado na paralela. Acima de 20 K as transições assumem comportamento negativo devido a maior contribuição da curva perpendicular. A curva apresenta claramente a tendência dos campos críticos terem seus valores aumentado até a temperatura de 70 K, o mesmo sendo observado nas curvas de magnetostrição anisotrópica e nas curvas de magnetização. A partir desta temperatura observa-se o aparecimento de novos campos críticos e seus valores são diminuídos até atingirem o valor zero na temperatura de Néel. Isso se deve à grande diferença de comportamento entre as curvas de

magnetostricção paralela e perpendicular nesta faixa de temperatura, as quais apresentam efeitos críticos distintos.



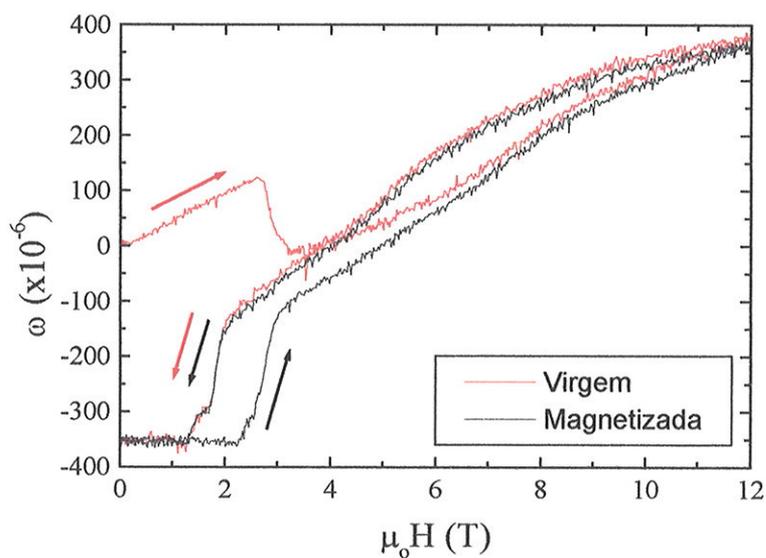
**Figura 5.29:** Diagrama de fase magnética obtido a partir das curvas de magnetostricção volumétricas ( $\omega$ ) da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ . [+] representa as transições positivas e [-] as negativas.

No caso do diagrama de fase da magnetostricção anisotrópica os comportamentos entre a transição positiva e negativa nestas curvas podem ser separados de forma mais clara. O comportamento positivo observado nestas curvas é observado na faixa de temperatura entre 5-70 K, enquanto o negativo na faixa de 50-200 K com um pequeno pico observado na região de 60 K. Entre 50-70 foi observado co-existência entre as duas transições, positiva e negativa.

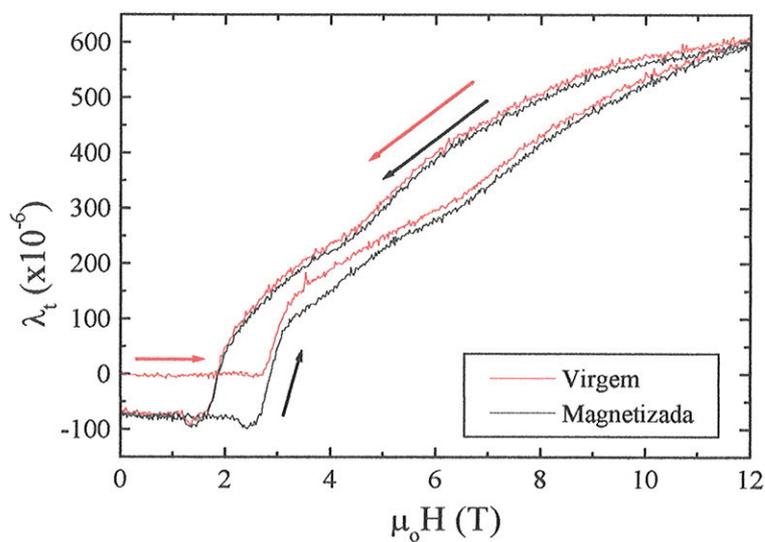


**Figura 5.30:** Diagrama de fase magnética obtida a partir das curvas de magnetostricção anisotrópica ( $\lambda_t$ ) da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

Dando sequência na nossa série de medidas estudamos o comportamento das nossas amostras com relação ao efeito da história magnética, por meio do efeito de magnetostricção (figura 5.31 e 5.32). Nela podemos observar comportamentos magnéticos totalmente distintos nas curvas virgem e magnetizada. Esse comportamento foi observado na faixa de temperatura 5-10 K, onde os efeitos de memória descrito anteriormente são mais sensíveis.



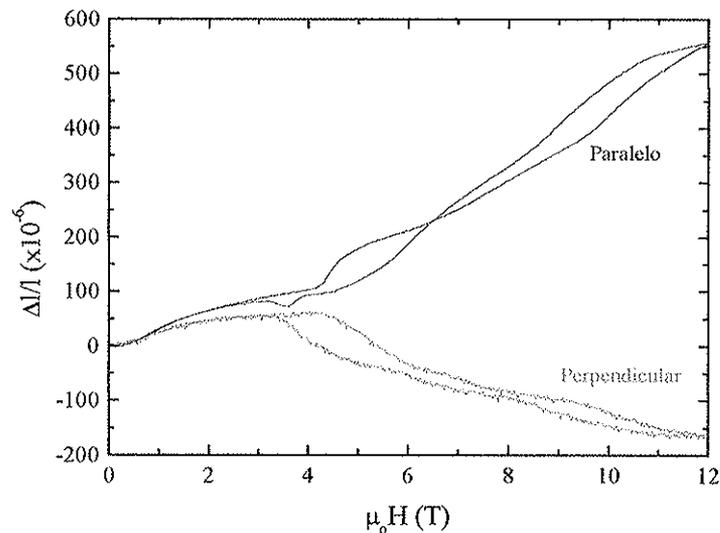
**Figura 5.31:** Curvas de magnetostricção volumétrica da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  no estado virgem e magnetizada na temperatura de 5K.



**Figura 5.32:** Curvas de magnetostricção anisotrópica da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  no estado virgem e magnetizada na temperatura de 5K.

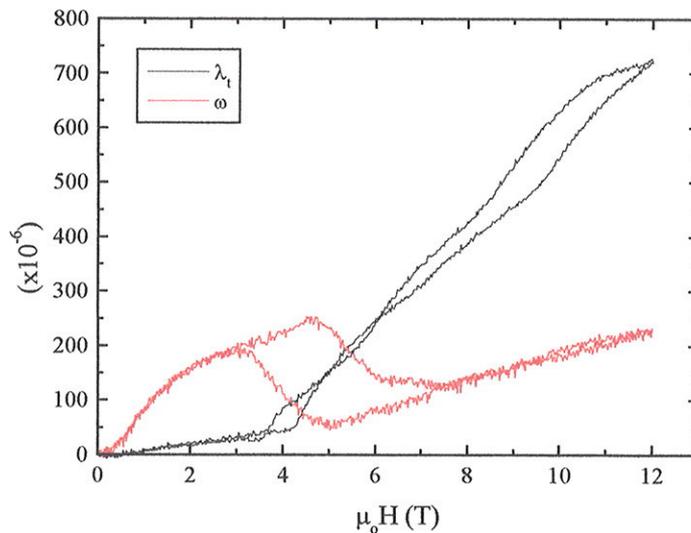
As medidas de magnetostricção na amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  apresentaram comportamento bastante diferente do que foi observado no  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ . As figuras 5.33 e 5.34 ilustram bem essa diferença. Na amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  observamos que a magnetostricção  $\lambda_{\parallel}$  era muitas vezes maior que

a magnetostricção  $\lambda_{\perp}$ . No caso do  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ , apesar da magnetostricção  $\lambda_{\parallel}$  ser maior que a  $\lambda_{\perp}$ , o comportamento das curvas é bastante parecido apesar de invertidas.



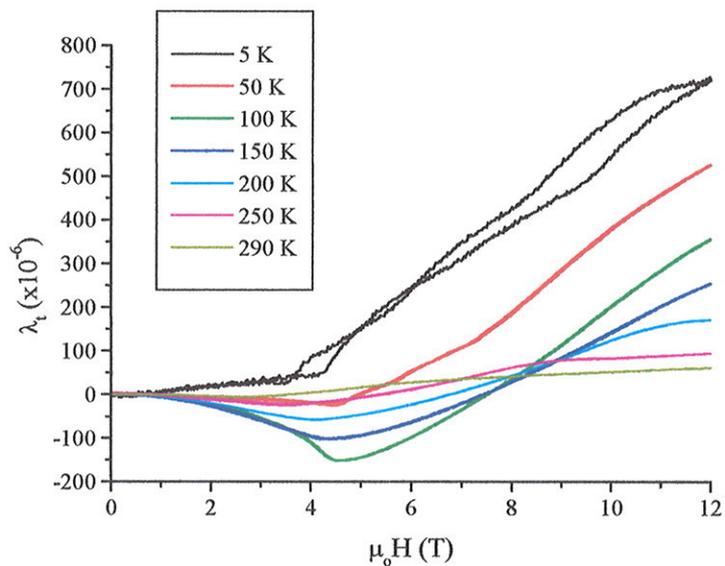
**Figura 5.33:** Curva de magnetostricção paralela  $\lambda_{\parallel}$  e perpendicular  $\lambda_{\perp}$  da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  na temperatura de 5 K.

Na figura 5.34 é apresentado o resultado das curvas de magnetostricção volumétrica  $\omega$  e anisotrópica  $\lambda_t$ , derivada das curvas  $\lambda_{\parallel}$  e  $\lambda_{\perp}$  na temperatura de 5 K. Nela podemos observar que  $\lambda_{\perp}$  representa com bastante semelhança as curvas  $\lambda_{\parallel}$  e  $\lambda_{\perp}$  e a curva  $\omega$  apresenta uma grande histerese. A presença de uma grande curvatura na figura de magnetostricção  $\omega$  antes da transição indica uma estrutura do tipo ferrimagnético. Após a transição a magnetostricção parece crescer linearmente, indicando uma magnetostricção do tipo forçada.

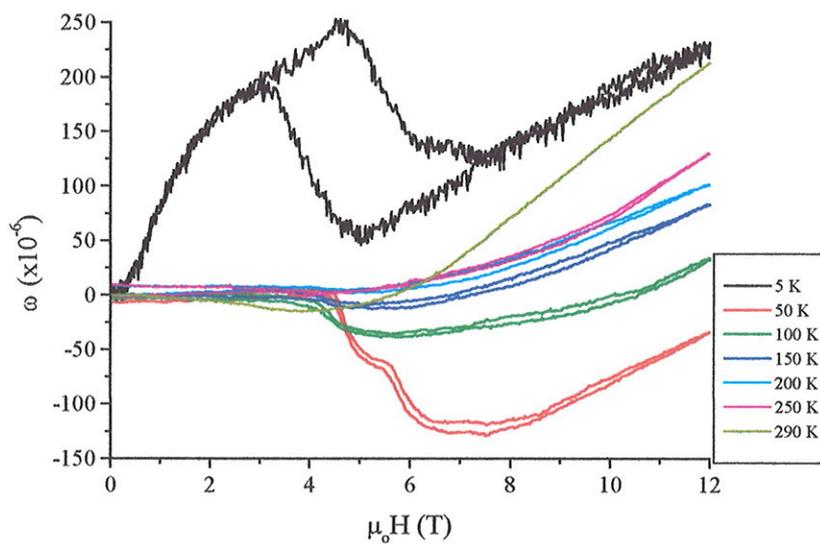


**Figura 5.34:** Curva de magnetostrição  $\omega$  e perpendicular  $\lambda_{\perp}$  da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  na temperatura de 5 K.

Com relação à variação da temperatura, ambas as curvas  $\omega$  e  $\lambda_{\perp}$  (figura 5.35 e 5.36) apresentam uma mudança de comportamento em função da temperatura. A histerese é observada nas curvas de magnetostrição na região de temperatura abaixo de 30 K. Acima desta temperatura, as curvas da magnetostrição  $\lambda_{\parallel}$  e  $\lambda_{\perp}$  apresentam comportamento distinto com relação à transição metamagnética, refletindo em diferentes campos críticos nas curvas  $\omega$  e  $\lambda_{\perp}$ , até a transição desaparecer em altas temperaturas. Como foi descrito na amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , uma reversão dos saltos das curvas da magnetostrição do positivo para o negativo na região próxima a 70 K. Na figura 5.37 apresentamos os campos críticos da transição metamagnética extraídos das curvas de magnetostrição durante a subida do campo. Nesta figura podemos observar que, principalmente em baixas temperaturas, a magnetostrição apresenta diversas transições ativadas via campo magnético. Os resultados obtidos são compatíveis com os que foram obtidos pelas curvas de magnetização.



**Figura 5.35:** Curvas isotérmicas da magnetostricção anisotrópica  $\lambda_i$  da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  em diferentes temperaturas de 5-290 K.



**Figura 5.36:** Curvas isotérmicas da magnetostricção volumétrica  $\omega$  da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  em diferentes temperaturas de 5-290 K.

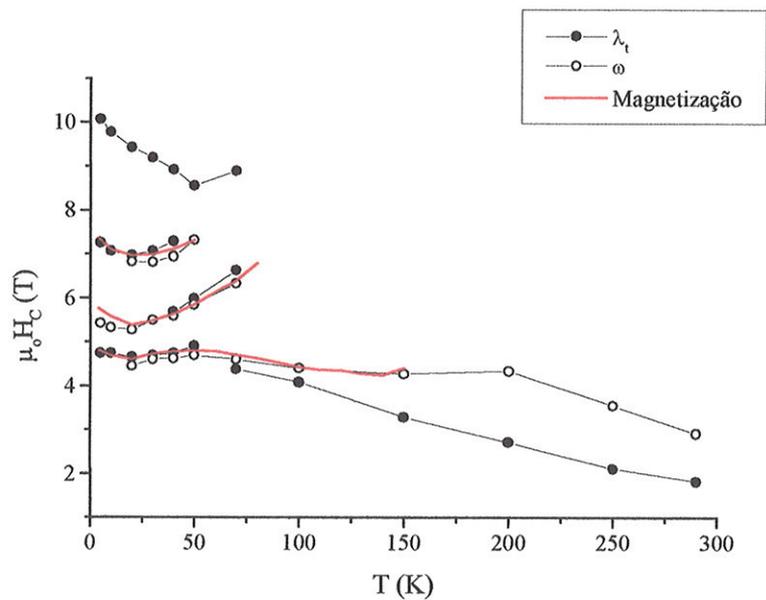


Figura 5.37: Campos críticos das medidas de magnetostricção e da magnetização da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ .

## **Capítulo 6**

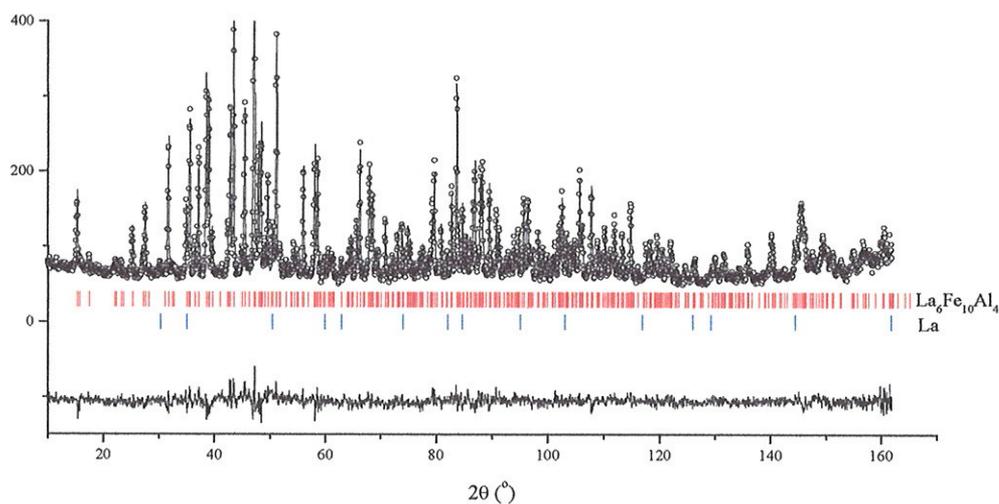
# **Difração de Nêutrons: Determinação da Estrutura Magnética**

## 6.1. Medidas de difração de nêutrons

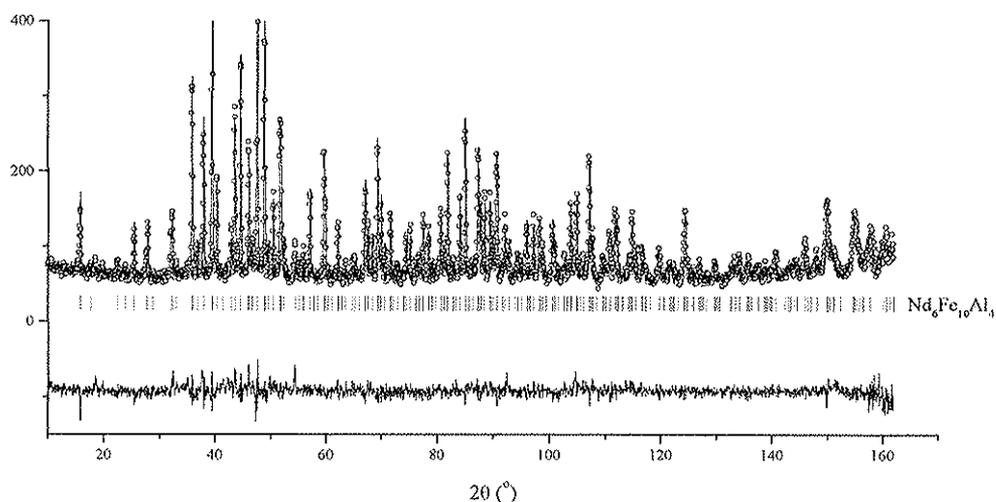
Uma das principais questões em aberto sobre o material estudado refere-se à sua estrutura magnética. Essa questão tem sido recorrente na literatura, conforme vimos na introdução. Com base na estrutura cristalina, *Kajitani et al.* [Kaji92] propuseram um arranjo baseado em camadas ferromagnéticas de Fe, com orientações de spins opostas em camadas consecutivas. Outras estruturas mais complexas de spins antiparalelos dentro de cada camada de Fe, foram propostas por *Hu et al.* [Hu92] e por *Yan et al.* [Yan94], sendo esse último trabalho baseado num estudo de difração de nêutrons em  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Si}$ . Recentemente, *Schobinger-Papamantellos et al.* [Scho98 e Scho99] apresentaram resultados de medidas de difração de nêutrons sobre os compostos  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{13}\text{Si}$  e  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Au}$ , com uma estrutura magnética na forma de camadas, contrariando os resultados de *Yan*. Em outro estudo por difração de nêutrons, *Schobinger-Papamantellos et al.* [Scho00] observaram que os compostos  $\text{R}_6\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}$ ) apresentam estrutura magnética em forma de planos, mas com direção de fácil magnetização distinto: enquanto o  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  apresenta orientação de spins axial, isto é, paralela ao eixo tetragonal  $c$ , o  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  apresenta-se com uma orientação planar. A forma como a estrutura de camadas antiparalelas é formada parece depender também da natureza do metalóide não magnético, como foi sugerido por *Hautot et al.* [Hau98] por meio de análises por espectroscopia Mössbauer.

As facilidades técnicas oferecidas no *Institute Laue-Langevin (ILL)* em *Grenoble, França*, com o seu reator de alto fluxo, nos permitiram a realização de medidas de difração de nêutrons com o objetivo de determinação da estrutura magnética nos compostos  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  e  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ . A escolha dessas duas amostras deve-se ao fato de que as mesmas apresentaram características mais marcantes a respeito das propriedades magnéticas, sendo as que foram mais exploradas neste trabalho por outras técnicas, como medidas de magneto-resistência e magnetostricção. No *ILL* foram utilizadas duas estações de trabalhos que nos permitiram a realização de dois tipos de experiências: na estação experimental conhecida como Linha D1B foram extraídos diversos difratogramas por meio de um multidetetor  $^3\text{He}$  de 400 células numa varredura de  $80^\circ$  na temperatura entre 1,5 a 300 K. O objetivo desta experiência é a realização de medidas rápidas de pouca resolução dos difratogramas em diversas temperaturas para identificação das possíveis transições de fases magnéticas em função da temperatura. Uma vez identificadas as temperaturas de interesse, foi utilizada a segunda estação, a Linha D2B para a obtenção de um difratograma de alta resolução para análise cristalográfica e determinação refinada da estrutura magnética numa

varredura de  $5^\circ$  a  $160^\circ$ . Inicialmente foi obtido o difratograma na temperatura (isto é, acima de  $T_N$ ) para determinação da estrutura cristalina e identificação das possíveis impurezas presentes na amostra. Uma vez obtida a informação da estrutura cristalina extrai-se os difratogramas a baixas temperaturas, para determinar a estrutura magnética. Nesse processo foram extraídos difratogramas na faixa de temperatura de 1,5 a 300 K. Todo o trabalho de análise do difratograma foi realizado com um programa que se utiliza da técnica de *Rietveld* para refinamento das posições e das intensidades das linhas de difração, chamado de *Fullprof* [Fullprof].



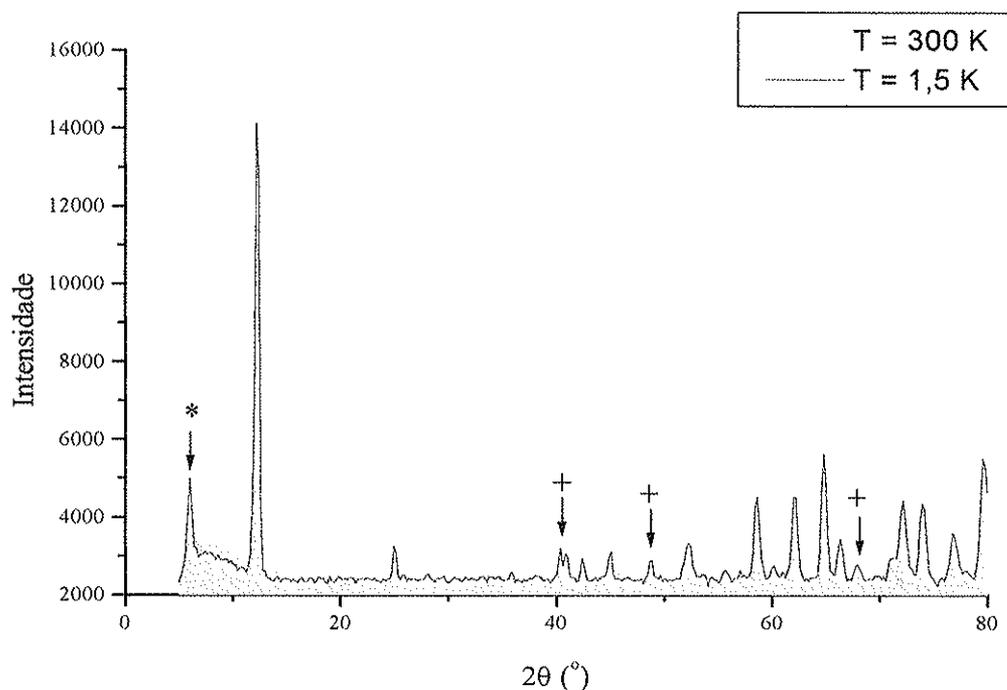
**Figura 6.1:** Digratograma de nêutrons na temperatura de 300 K obtida na Linha D2B do amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ . No ajuste foram incluídos 5% de impureza de La metálico.



**Figura 6.2:** Difratograma de nêutrons na temperatura de 300 K obtida na Linha D2B da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

Por meio dos difratogramas a 300 K (Linha D2B) foram obtidos os parâmetros da estrutura cristalina das duas amostras analisadas. Para tanto foram utilizadas as informações conhecidas através de medidas anteriores de difração de raios-X: grupo espacial  $I4/mcm$ , com dois sítios de terra rara ( $8f$  e  $16l$ ), três sítios exclusivos para o Fe ( $4d$ ,  $16k$  e  $16l_1$ ), um sítio de Al ( $4a$ ) e mais um sítio ( $16l_2$ ) onde se encontra uma mistura de átomos de Fe e Al na proporção de 25% de Fe e 75% de Al.

Para a determinação da estrutura magnética nos compostos identificou-se, através das medidas na Linha D1B, os picos puramente magnéticos formados ao longo da varredura da temperatura para a identificação das transições de fase magnética. Na amostra contendo o Nd a discriminação é razoavelmente fácil devido ao aparecimento de picos puramente magnéticos a partir da temperatura de ordenamento  $T_N$ , outros a partir de 70 K e de um pico bastante intenso a partir de 30 K. No caso do La não se observou nenhuma transição magnética além da temperatura de ordenamento magnético  $T_N$ .



**Figura 6.3:** Difratograma de nêutrons na temperatura de 1,5 e 300 K onde se identificam os picos puramente magnéticos com os picos gerado pela estrutura cristalina. (+) representa os picos magnéticos gerados a partir da temperatura de 70 K e (\*) o pico 001 (magnético) gerado a partir de 30 K.

Utilizando-se as informações obtidas da experiência na Linha D1B foram extraídos difratogramas de alta resolução na Linha D2B nas temperaturas de 1,5, 50, 150 e 300 K no caso do  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , e 1,5 e 300 K para o  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

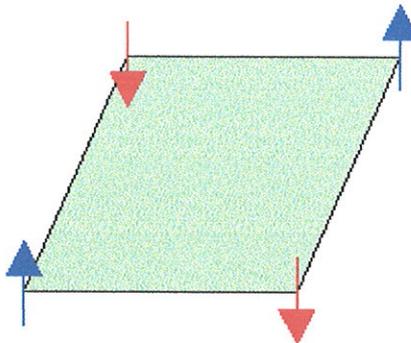
Para descrever a estrutura magnética, o programa *Fullprof* se utiliza do chamado grupo de *Shubnikov* (referência sugerida: [Bert68 e Izyu79]): conjunto de operações de simetrias no qual a estrutura magnética é representada. De forma mais clara, cada sítio cristalográfico, dos 230 grupos espaciais conhecidos, permite uma dada quantidade de operações de simetrias que representam as estruturas magnéticas possíveis de se representar em cada sítio. Esse grupo de operações, apresentado como uma matriz de transformação, chamada de representação  $\Gamma$ , depende do sítio cristalográfico e do vetor de propagação  $k$ , vetor representativo da primeira zona de Brillouin. Cada representação  $\Gamma$  significa o tipo de estrutura magnética no qual o sítio cristalográfico pode ser representado. Como exemplo, as operações de simetria descritas na representação  $\Gamma_3$  permitem apenas uma estrutura antiferromagnética axial dentro do sítio a que ela está associado (figura 6.4); no caso  $\Gamma_7$  a estrutura é ferromagnética (axial) (figura 6.5); e no caso  $\Gamma_{10}$ , a estrutura é ferromagnética, mas permite ter componente axial e basal (figura 6.6). No caso  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  com

grupo espacial  $I4/mcm$  temos as seguintes representações possíveis ( $k = 0$ , ou seja, a célula química e a magnética são idênticas):

**Tabela 6.1:** Grupo de representações possíveis para cada sítio magnético das estruturas do tipo  $I4/mcm$ .

Sítio	Representações
$16l$	$\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_9$ e $\Gamma_{10}$
$4d$	$\Gamma_3, \Gamma_7$ e $\Gamma_{10}$
$16k$	$\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_9$ e $\Gamma_{10}$

Neste caso temos 4 sítios de ferro que se localizam nos sítios  $4d$ ,  $16k$ ,  $16l_1$  e  $16l_2$ , portanto 4 sítios magnéticos. Dentro das representações possíveis em cada sítio, apenas as representações  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_{10}$  apresentam-se em todos os sítios de interesse. Portanto os modelos para a estrutura magnética do composto  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  devem ter como base essas três representações possíveis.



**Figura 6.4:** Exemplo de uma representação da estrutura magnética do tipo  $\Gamma_3$ .

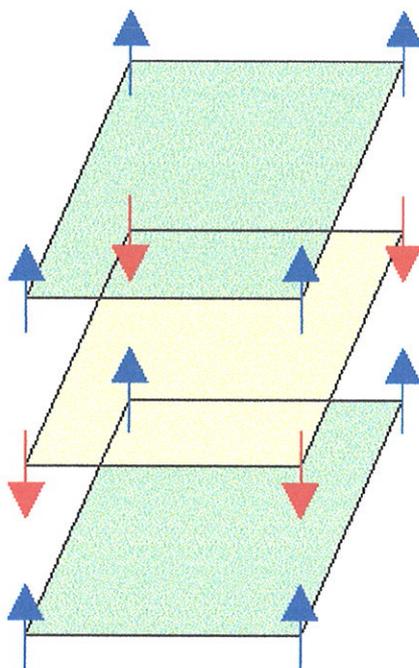


Figura 6.5: Exemplo de uma representação da estrutura magnética do tipo  $\Gamma_7$ .

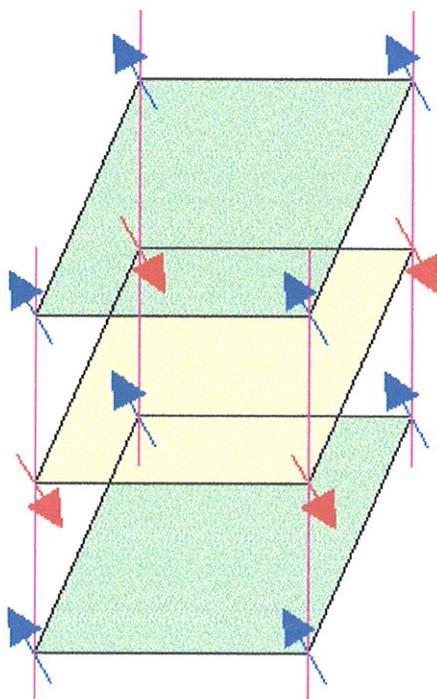


Figura 6.6: Exemplo de uma representação da estrutura magnética do tipo  $\Gamma_{10}$  adaptado para o modelo de camadas magnéticas.

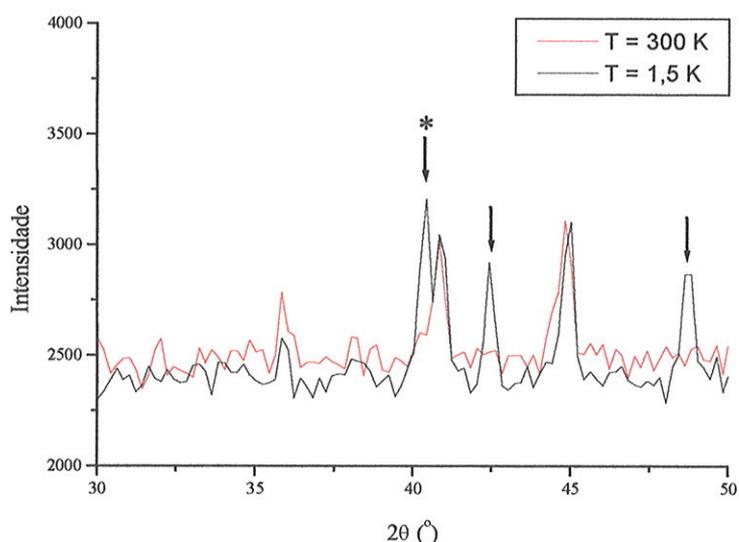
Ao analisar o composto  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  observou-se que os difratogramas obtidos a 1,5 K e 300 K são praticamente idênticos, tanto as intensidades quanto as posições dos picos, descontada a contração devido à temperatura da rede cristalina. Quanto aos parâmetros térmicos, não se observou nenhuma diferença significativa entre os dois difratogramas. A partir dessa observação podemos chegar as seguintes conclusões: os picos representativos dos momentos magnéticos se encontram na mesma posição dos picos cristalográficos e a contribuição magnética para sua intensidade é bastante pequena. Isso cria uma grande dificuldade para a determinação precisa da estrutura magnética do sistema, bem como a determinação do momento magnético dos núcleos magnéticos associados para cada sítio. Assim, analisando sob os modelos possíveis da estrutura magnética, com base nas representações  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_{10}$ , não foi possível chegar a um modelo adequado da estrutura magnética para o nosso sistema, mesmo o modelo  $\Gamma_3$ , a princípio um sistema que consiste numa estrutura de momentos antiparalelos em cada um dos sítios magnéticos, não pode ser descartado inteiramente.

O composto  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , por outro lado nos reservou resultados surpreendentes. O primeiro bastante significativo é a mudança estrutural da estrutura magnética observada em função da temperatura devido às transições magnéticas. Partindo do modelo para  $k = 0$ , o aparecimento de um dubleto de origem magnética a partir de 70 K (figura 6.7) não pode ser representado pelo grupo espacial  $I4/mcm$  devido à quebra de simetria para o tipo  $I$  que esse grupo representa. Para contornar esse problema buscou-se uma simetria, do tipo  $P$  para representar esse novo sistema, chegando a um grupo espacial equivalente  $P4_2/mcm$ . Vale ressaltar que essa mudança de representação  $I4/mcm$  para  $P4_2/mcm$  foi utilizado apenas para descrever a estrutura magnética do sistema, uma vez que o aparecimento do dubleto nesta região de temperatura têm origem puramente magnética, não ocorrendo nenhuma alteração na estrutura cristalina. Para buscar a equivalência desse novo sistema, bem como adaptá-lo para conseguir representar o novo pico em questão, os sítios cristalográficos foram adaptados na forma como descrito na tabela 6.2.

**Tabela 6.2:** Apresentação dos sítios equivalentes para a estrutura  $I4/mcm$  e  $P4_2/mcm$ .

$I4/mcm$	$P4_2/mcm$
8f	4e
	4e
16l	8k
	8k
4d	2d
	2c
16k	8i
	8j

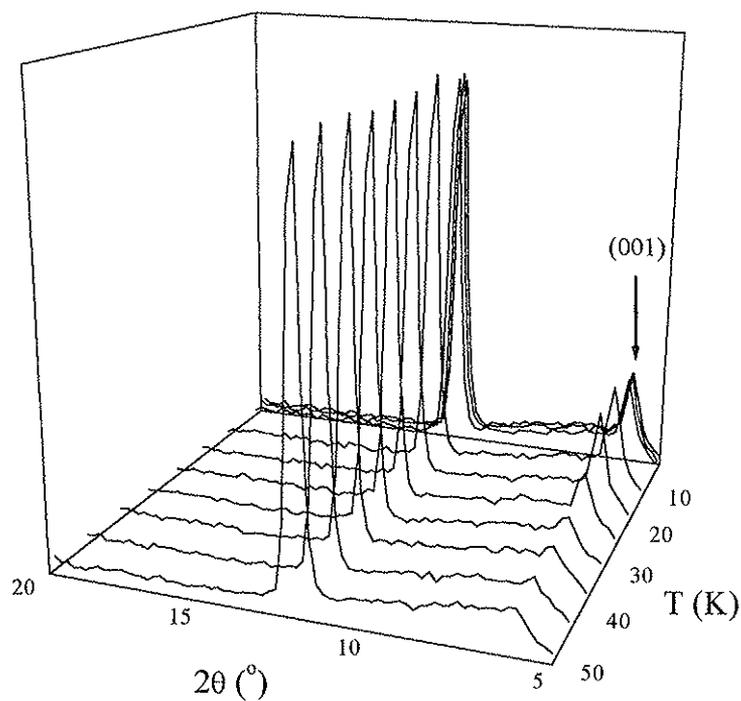
Dessa forma podemos representar todos os picos magnéticos que surgem no sistema. Entretanto, essa alteração de estrutura se apresenta de forma bastante suave, não se observando nenhuma mudança brusca como quebra repentina da simetria.



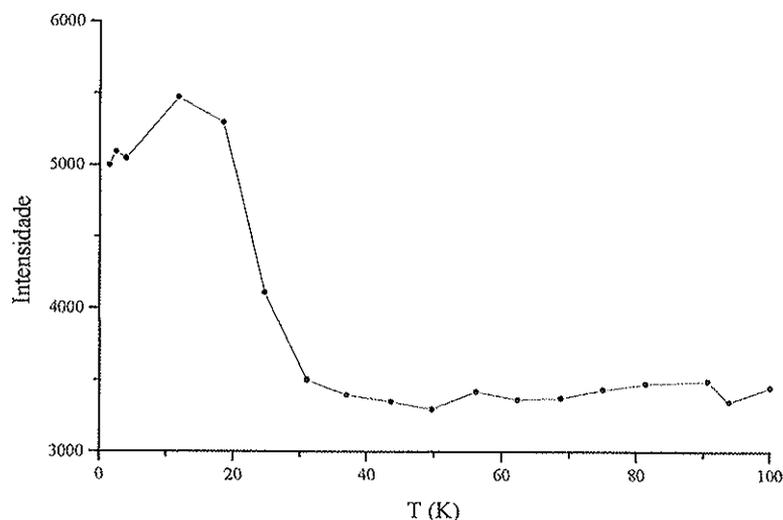
**Figura 6.7:** Detalhe do diagrama da Linha D1B da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  onde se pode observar o aparecimento de picos de origem puramente magnéticos. O pico (\*) representa um dubleto magnético que surge no difratograma a partir de 70 K

Um resultado bastante significativo obtido a partir das análises dos difratogramas da Linha D1B no composto com Nd é o surgimento de um pico magnético muito intenso, indexado como (001) nas temperaturas abaixo de 30 K (figura 6.8 e 6.9). Uma característica da difração de nêutrons é o fato de que os nêutrons interagem apenas com os momentos magnéticos do material de forma perpendicular, ou seja, apenas os nêutrons que possuem momentos magnéticos na direção perpendicular com os momentos magnéticos do material difratam formando um pico no difratograma. O aparecimento do pico (001) representa, portanto, que a estrutura magnética do material analisado possui uma componente basal. Fazendo um paralelo com o que foi analisado com a amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , foram levantado até o momento apenas modelos com estrutura axial ( $\Gamma_3$  e  $\Gamma_7$ ). Isso não significa que não possa haver representações que permitam uma estrutura totalmente planar (caso  $\Gamma_{10}$ ). No caso do  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  o fator de forma  $F(q)$  da estrutura magnética permite, de acordo com as transformações representadas na  $\Gamma_{10}$ , a formação de uma estrutura do tipo basal sem o aparecimento do pico (001). Entretanto, no caso da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  o pico aparece claramente presente, indicando fortemente, para temperatura abaixo de 30 K, pelo menos uma componente basal da estrutura magnética. Esse material possibilita apenas a formação das representações do tipo

$\Gamma_7$  e  $\Gamma_{10}$ . No caso  $\Gamma_7$ , o modelo adequado seria uma estrutura magnética do tipo axial com algum sítio magnético apresentando uma componente basal. No caso da representação  $\Gamma_{10}$ , que representa uma matriz de operação de simetria mais geral possível, permite, em um caso particular, uma estrutura totalmente basal, apesar que esse tipo de estrutura é descartado devido à pequena intensidade do pico (001) presente no difratograma. Apesar disso não nos foi possível chegar a nenhum modelo adequado para a estrutura magnética do composto  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  devido à instabilidade observada nos valores dos momentos magnéticos durante o processo de refinamento.



**Figura 6.8:** Detalhe do pico (001) do difratograma da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  (Linha D1B)



**Figura 6.9:** Intensidade x Temperatura do pico (001) extraído dos difratogramas da Linha D1B da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

## 6.2. Comparação com os resultados obtidos por outras técnicas.

Apesar de não termos conseguido determinar a estrutura magnética em nossos compostos, os resultados obtidos até o momento com a técnica de difração de nêutrons nos ajudaram bastante a esclarecer algumas das propriedades observadas por outras técnicas.

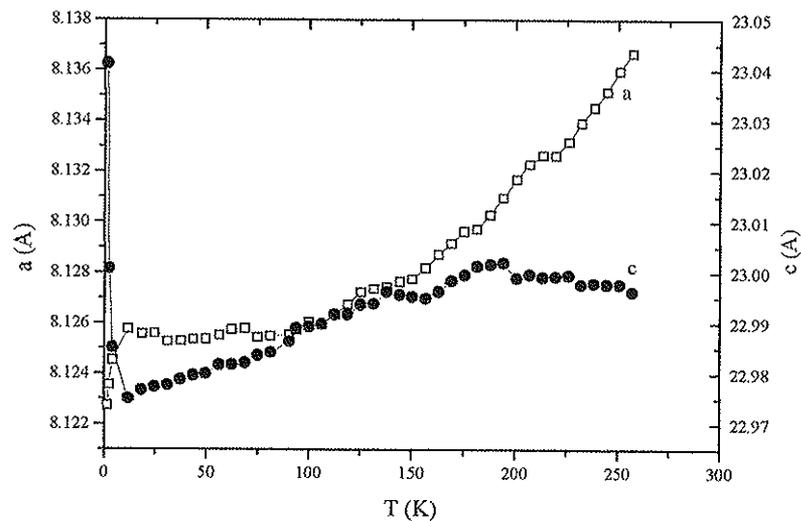
O resultado mais surpreendente de nossa análise por nêutrons se deve a amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , onde observamos uma quebra de simetria do grupo espacial utilizado para representar a estrutura magnética do  $I4/mcm$  para  $P4_2/mcm$  na região de temperatura de 70 K. Nesta região de temperatura foi observado por medidas de suscetibilidade magnética um pico bastante saliente em todas os compostos de Nd analisados (excluindo a amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$ ). Foi observado também que o campo hiperfino dos núcleos de Fe, bem como os parâmetros de deslocamento quadrupolar observados pelas medidas de Mössbauer não apresentaram nenhuma variação de comportamento nessa região de temperatura, sugerindo que a anomalia de suscetibilidade seja devida exclusivamente a um ordenamento de spins da terra rara. Parece claro neste ponto que o ordenamento de spins do Nd é responsável pela transição de fase, observada nas medidas de suscetibilidade abaixo de 70 K. Um ordenamento independente da terra rara, a uma temperatura inferior à do ordenamento da sub-rede do metal de transição, foi observado em alguns outros sistemas como  $\text{RFe}_6\text{Ge}_6$  e  $\text{RFe}_6\text{Sn}_6$

[Cado01]. Estes grupos de materiais são antiferromagnéticos, com  $T_N \approx 485$  K e  $\approx 555$  K respectivamente. Devido às orientações antiparalelas dos spins do Fe, o campo molecular de troca do sítio de terra rara é bastante enfraquecido. Resulta que a terra rara só se ordena a temperaturas bem baixas, como 45 K no  $GdFe_6Sn_6$  ou 3 K no  $ErFe_6Ge_6$ . Em alguns casos, como  $HoFe_6Sn_6$ , os momentos da terra rara se ordenam perpendicularmente aos do Fe, como resultado de efeitos de campo cristalino.

Um outro resultado obtido nas análises de nêutrons está relacionado ao aparecimento do pico (001) que representa uma componente planar dos momentos magnéticos no composto  $Nd_6Fe_{10}Al_4$  na região de temperatura abaixo de 30 K. Pelas medidas de magnetização apresentadas no capítulo 4, observou-se que nessa região as curvas de magnetização para essa amostra apresentaram uma grande suscetibilidade magnética e o aparecimento de efeitos dependentes da história magnética. Cabe lembrar que as medidas de difração de nêutrons foram realizadas sem a presença de um campo magnético externo capaz de manter magnetizada a amostra, tendo como resultado medidas realizados com a amostra em estado virgem. Portanto o pico magnético (001) observado é representativo de uma estrutura magnética do composto  $Nd_6Fe_{10}Al_4$  em estado virgem, podendo apresentar, com a amostra magnetizada a campos superiores a 4 T, uma estrutura magnética distinta. Mesmo assim, essa observação não invalida nossos resultados, uma vez que observou-se tanto na amostra magnetizada como na amostra virgem, propriedades magnéticas bastante similares com a presença da transição metamagnética e uma grande histerese magnética. A grande diferença observado no comportamento magnético nesta amostra entre a região de temperatura acima de 30 K e abaixo desta é o aparecimento de uma grande histerese magnética que aumenta de amplitude com o decréscimo da temperatura. Pelos resultados de nêutrons observa-se um aumento da intensidade do pico (001) com a diminuição da temperatura nesta região. Na curva de suscetibilidade magnética com a amostra virgem observa-se um aumento sensível da magnetização a partir desta região de temperatura. Poderiam esses resultados representar uma reorientação ou mudança da direção de fácil magnetização na amostra estudada, favorecendo o aparecimento da transição metamagnética em baixas temperaturas?

Como último resultado é apresentado a figura 6.10 onde observamos o comportamento dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da estrutura cristalina do Nd obtida via medidas de nêutrons. Fazendo uma comparação com a medida de dilatação térmica efetuada nas medidas de magnetostricção, a figura reflete a diminuição do volume cristalino com diminuição de temperatura, não apresentando nenhuma alteração drástica de sua estrutura que pudesse indicar uma transição de fase magnética descrita até o momento. Apenas na região de baixa temperatura observou-se um aumento repentino do parâmetro  $c$  a partir de 10 K. Poderia ela estar refletindo a uma mudança mais drástica da

estrutura magnética pelo aparecimento do pico (001)? Infelizmente a estrutura magnética nas amostras analisadas não pôde ser determinada ainda para poder esclarecer esse evento. Entretanto, com a colaboração do *Dr. Javier Campo*, novas medidas e análises neste material estão sendo programadas para possibilitar a determinação em vias de fato a estrutura magnética.



**Figura 6.10:** Parâmetro da rede cristalina em função da temperatura da amostra  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  obtidos por medidas de difração de nêutrons.

## **Conclusões e Propostas para trabalhos futuros**

## Conclusões

Neste trabalho apresentamos o estudo das propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos  $R_6Fe_{14-x}Al_x$  ( $R = Nd$  ou  $La$ ), com  $3 < x < 5$ . As amostras produzidas no laboratório apresentaram estrutura cristalina tetragonal, do tipo  $Nd_6Fe_{13}Si$  ou  $La_6Co_{11}Ga$  (grupo espacial  $I4/mcm$ ), com dois sítios não equivalentes para a terra rara ( $8f$  e  $16l$ ), quatro sítios para o Fe ( $4d$ ,  $16l_1$ ,  $16l_2$  e  $16k$ ) e um sítio para o terceiro ( $4a$ ) (quando  $x = 1$  e para  $x > 1$  o sítio  $16l_1$  do ferro se encontra parcialmente ocupado pelo excesso de átomos do terceiro).

Por meio de curvas isotérmicas da magnetização em função do campo, as amostras analisadas apresentaram ordenamento antiferromagnético na região de baixos campos (com exceção do  $Nd_6Fe_9Al_5$  que se mostrou ferromagnético). Ao atingir um determinado campo crítico observou-se um aumento brusco da magnetização caracterizando a *transição metamagnética*, passando de um estado antiferromagnético para o estado ferromagnético. A presença da transição do tipo metamagnético nos compostos com La é particularmente interessante pois nos indica que o fenômeno básico depende apenas das interações ferro-ferro, que portanto são dominadas pelo antiferromagnetismo. Com relação a concentração de Al na liga foi constatado que a substituição do Fe por Al debilita sensivelmente a interação de troca entre as sub-redes antiferromagnéticas, ocasionando uma diminuição dos campos críticos da transição em função do aumento da concentração de Al.

Diferente dos compostos de La, que apresentaram comportamentos típicos de um material antiferromagnético simples, foram observadas nos compostos de Nd quatro regiões de temperaturas bem definidas com comportamentos magnéticos distintos

1. abaixo de  $\approx 30$  K verificam-se uma grande histerese magnética e efeitos dependentes da história magnética. Nessa região de temperatura o comportamento magnético depende do estado magnético inicial do material. Esse efeito pode estar relacionado a um estado metaestável em que o sistema se encontra após passar com campos acima de 4 T e retornar à zero. De fato, por meio de análises de difração de nêutrons, essa região apresenta uma estrutura magnética do tipo axial com uma pequena componente planar evidenciado pela reflexão (001). Essa reflexão teria como origem uma reorientação isolada dos spins da terra rara magnética e essa estrutura magnética seria metaestável apresentando uma pequena magnetização espontânea nas medidas de magnetização em baixos campos. Após a aplicação de um campo magnético suficientemente forte a ponto de ocorrer uma reversão dos momentos dando origem à transição metamagnética,

os momentos da terra rara devem buscar uma orientação metaestável com características de antiferromagnetismo puro. Assim o comportamento magnético observado em nossos resultados dependeria do estado inicial do material;

2. acima da temperatura de 30 K foi observado que a histerese magnética desaparece dando origem a uma transição metamagnética bastante acentuada, mas única. Nesta região limitada nas temperaturas de 30 a 70 K observou-se também, um aumento dos campos críticos da transição com o aumento da temperatura. Um fato a ser destacado é o ordenamento magnético do Nd manifestado nas medidas de suscetibilidade magnética através de um pico bastante acentuado a 70 K em todos os compostos de Nd. Medidas de espectroscopia Mössbauer atestam ser esta um efeito isolado da terra rara magnética. Medidas de nêutrons por sua vez apontam uma mudança da estrutura magnética do grupo espacial  $I4/mcm$  para  $P4_2/mcm$  a partir desta temperatura. Acima desta temperatura poderíamos argumentar que a estrutura magnética seria formada pelo antiferromagnetismo do Fe. Abaixo de 70 K, a terra rara se ordenaria magneticamente dando origem a um sistema antiferromagnético mais complexo com várias subredes magnéticas;
3. acima de 70 K até a  $T_N$  a transição metamagnética continua presente em nossas amostras, mas com amplitude diminuindo rapidamente com o aumento da temperatura até desaparecer próximo a  $T_N$ .
4. acima da  $T_N$  o material se torna paramagnético.

Na região de baixas temperaturas ( $< 1,2$  K) as curvas de magnetização das amostras de Nd apresentaram um aumento abrupto da sua amplitude apresentando pelo menos três saltos em diferentes campos críticos, sugerindo a formação de mais do que duas sub-redes antiferromagnéticas na estrutura magnética.

Medidas de magneto-resistência apresentaram uma grande semelhança com as curvas de magnetização com uma variação máxima em torno de 3-5% da resistência elétrica, sugerindo uma analogia com sistemas de multicamadas magnéticas que apresentam magneto-resistência gigante.

A pesar de não ter sido possível realizar uma análise quantitativa do comportamento magneto-elástico do material, nossas medidas de magnetostricção evidenciaram os efeitos térmicos sobre a transição metamagnética descrita através de outras técnicas. Principalmente nas amostras baseadas em Nd, onde o comportamento magnetostrictivo da amostra na direção paralela ao campo aplicado e perpendicular são distintos, sobretudo na região de baixas temperaturas.

Com o intuito de determinar a estrutura magnética do material foram realizadas medidas de difração de nêutrons no *ILL* nas amostras  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  e  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ . Infelizmente, devido à grande complexidade da estrutura envolvida e pelo baixo valor dos momentos magnéticos não foi possível até o momento determinar de forma conclusiva a estrutura magnética. Apesar disso, foi possível obter resultados relevantes por meio desta técnica. No caso da amostra de La, a grande dificuldade em discriminar a contribuição nuclear e a magnética foi a principal causa de não podermos determinar a sua estrutura magnética. No caso do Nd, apesar de não termos conseguido até o momento determinar a sua estrutura magnética, foram observados nessa amostra características bastante peculiares que nos ajudaram a compreender um pouco melhor os resultados obtidos por outras técnicas. Uma delas diz respeito a uma quebra de simetria da estrutura magnética do  $I4/mcm$  para  $P4_2/mcm$  na região de 70 K, já mencionada. Um outro resultado obtido por meio dos nêutrons é o aparecimento do plano de difração (001) nas temperaturas abaixo de 30 K, indicando uma nítida tendência dos momentos a assumirem a direção planar. Esse comportamento poderia explicar o aparecimento de histereses magnéticas nesta região de temperatura, bem como o efeito dependente da história magnética devido à mudança na direção do eixo de fácil magnetização do axial (na direção *c* da estrutura cristalina) para o basal.

## Proposta para trabalhos futuros

Os nossos estudos dos compostos intermetálicos  $\text{R}_6\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x$  apresentaram resultados bastante peculiares e inéditos na literatura, abrindo novas questões a respeito das propriedades magnéticas nesses materiais. Como proposta para trabalhos futuros temos os seguintes sugestões de temas de estudo:

1. Propomos uma caracterização magnética detalhada em uma amostra do tipo  $\text{Nd}_{6-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  com  $0 < x < 6$ . Variando a concentração de Nd na liga por meio de substituição com uma terra rara não magnética (La), poderíamos estudar de forma gradual como a terra rara magnética age sobre as propriedades magnéticas. Começando com o pico de suscetibilidade magnética à 70 K, presente em todas as amostras de Nd, onde poderíamos comprovar o papel da terra rara nessa transição de fase. Um segundo ponto de ataque seriam as análises das curvas isotérmicas em baixas temperaturas, onde poderíamos observar o comportamento da transição metamagnética,

bem como sua histerese, com relação à concentração do Nd na liga. Uma terceira questão seria referente ao fenômeno da história magnética do material. O fato de sugerir essa composição ( $R_6Fe_{10}Al_4$ ) se deve ao fato de que, em nosso estudo, as amostras de Nd e de La nessa composição foram as que apresentaram características mais marcantes a respeito dos assuntos descrito acima. Uma outra sugestão interessante seria a substituição do Nd por outra terra rara magnética como Pr para observar se essas propriedades podem ser observadas em um outro tipo de terra rara.

2. Durante os nossos estudos, um dos focos que mais nos chamaram a atenção foram as propriedades magnéticas dependentes da história magnética observadas nas amostras de Nd na região de baixas temperaturas. Uma forma de caracterizar melhor esse fenômeno poderia ser realizados por meio de análise de espectroscopia Mössbauer com um campo aplicado. Por meio dela obteríamos duas medidas, uma com a amostra virgem e outra com a amostra previamente magnetizada. Através das análises dos parâmetros hiperfinos extraídos poderíamos obter informações a respeito do estado magnético dos núcleos de Fe em cada uma das situações ajudando-nos a elucidar esse problema. De forma similar esse estudo poderia ser estendido às análises de difração de nêutrons cuja facilidade técnica é oferecida no *ILL*.
3. Finalmente, valeria a pena prosseguir a caracterização das propriedades supercondutoras observadas nas amostras de La. No ponto em que chegamos neste trabalho não foi possível confirmar se a transição supercondutora observada se refere às características do composto ou se é resultado de uma impureza presente de La ou La-Al. Para elucidar essa questão sugerimos um estudo mais profundo nesse material.

Poderíamos propor vários outros temas para o estudo das propriedades magnéticas desses compostos intermetálicos, pois muitas questões novas foram abertas por meio desse trabalho. Esperamos que a nossa contribuição para esse tema possa encorajar a produção de futuros trabalhos que no fim levem à compreensão das propriedades magnéticas bastante incomuns que observamos.

## **Bibliografia**

**Artigos**

[Aba85] C. Abache and H. Oesterreicher. "Magnetic properties of compounds  $R_2Fe_{14}B$ ". J. Appl. Phys. 57 (1985) 4112.

[Alga95] P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, C. Marquina, A. del Moral, J. Galibert e S. Askenazy. "Giant room-temperature magnetoresistance in FeRh alloy". J. Appl. Phys. 66 (1995) 3062.

[Alle90] J. Allemand, A. Letant, J.M. Moreau, J.P. Nozieres e R.P. de La Bathie. "A new phase in  $Nd_2Fe_{14}B$  Magnets. Crystal structure and magnetic properties of  $Nd_6Fe_{13}Si$ ". J. Less-Common Metals 166 (1990) 73.

[Bai88] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Vandau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich e J. Chazelas. "Giant magnetoresistance of (001)Fe / (001)Cr magnetic superlattices". Phys. Rev. Letters 61 (1988) 2472.

[Bert68] E.F. Bertaut. "Representation Analysis of Magnetic Structures" Acta Crist. A24 (1968), 217.

[Bra99] J.H.V. Brabers, K.H.J. Bushow e F.R. de Boer. "Field-induced first-order antiferromagnetic-ferromagnetic transitions in  $RMn_2Ge_2$  compounds and their relation to the magnetostriction of the Mn sublattice". Physical Review B. 59 (1999) 9314.

[Bre95] J.M. Le Breton, J. Teillet, D. Lemarchand e V. De Pauw. "Investigation of the  $\delta$  and  $\mu$  phases in the Nd-Fe-Al system". J. Alloys and Compounds 218 (1995) 31.

[Cado01] J.M. Cadogan e D.H. Ryan. "Independent magnetic ordering of the rare-earth (R) end Fe sublattices in  $RFe_6Ge_6$  and  $RFe_6Sn_6$  series". J. Alloys and Compounds 326 (2001) 166.

[Clar94] J. Clarke. "SQUIDS". Scientific American, August 1994, p36.

[Coey94] J.M.D. Coey, Qian Qi, K.G. Knoch, A. Leithe-Jasper e P. Rogl. "Hydrogen induced metamagnetism in  $R_6Fe_{13}X$  compounds". J. Magn. Magn. Mater. 129 (1994) 87.

- [Ding99] J. Ding, L. Si, Y. Li e X.Z. Wang. "Magnetoresistivity and metamagnetism of the  $Nd_{33}Fe_{50}Al_{17}$  alloy". Appl. Phys. Letters. 75 (1999) 1763.
- [Fert95] A. Fert, P. Grünberg, A. Barthélémy, F. Petroff e W. Zinn. "Layered magnetic structures: interlayer exchange coupling and giant magnetoresistance". J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) 1.
- [Gan94] J.R. Gancedo, M. Gracia e J.F. Marco. Review: "Practical aspects of Mössbauer spectroscopy instrumentation". Hyperfine Interactions. 83 (1994) 71.
- [Gigno97] D. Gignoux e D. Schmitt. "Magnetism of Compounds of Rare Earth with Non-Magnetic Metals". Handbook of Magnetic Materials. 10 (1997) 239. Edited by K.H.J. Bushow. Elsevier (North-Holland)
- [Grieb89] B. Grieb, K.G. Knoch, E.-Th. Henig e G. Petzow. "Influence of Al-bases additions on coercivity and microstructure in Nd-Fe-B magnets". J. Magn. Magn. Mater. 80 (1989) 75.
- [Grieb90] B. Grieb, E.-Th. Henig, G. Martinek, H.H. Stadelmaier e G. Petzow. "Phase relations and magnetic properties of new phase in the Fe-Nd-Al and Fe-Nd-C systems and their influence on magnets". IEEE Trans. Magn. 26 (1990) 1367.
- [Grieb91] B. Grieb e E.-Th. henig. "The ternary Al-Fe-Nd system". Z. Metallkunde. 82 (1991) 560.
- [Groot96] C.H. de Groot, F.R. de Boer, K.H.J. Bushow, Dimitri Hautot, Gary J. Long e F. Grandjean. "Magnetic Mössbauer spectral properties of compounds  $Nd_6Fe_{13}Au$ ". J. Alloys and Compounds 233 (1996) 161.
- [Groot98] C.H. de Groot, K.H.J. Bushow e F.R. de Boer. "Magnetic properties of  $R_6Fe_{13-x}M_{1+x}$  compounds and their hydrides". Physical Review B. 57 (1998) 11472.
- [Hau98] D. Hautot, G.J. Long, F. Grandjean, C.H. de Groot e K.H.J. Bushow. "A Mössbauer spectral study of  $Nd_6Fe_{13}X$ , where X is Cu, Ag, and Au and of the spin reorientation in  $Nd_6Fe_{13}Si$ ". J. Appl. Phys. 83 (1998) 1554.

- [Hu92] B-P Hu, J.M.D. Coey, H. Klesnar e P. Rogl. "Crystal structure, magnetism and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of ternary  $\text{RE}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  and  $\text{RE}_6\text{Fe}_{13}\text{Ge}$  compounds", J. Magn. Mater. 117 (1992) 225.
- [Hun96] H.P. Hunkel, X.Z. Zhou, P.A. Stampe, J.A. Cowen e G. Williams. "Giant magnetoresistive behavior near the metamagnetic transition in  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.93}\text{Ru}_{0.07})_2$ ". Phys. Rev. B. 53 (1996) 15099.
- [Ibarra94] M.R. Ibarra e P.A. Algarabel. "Giant volume magnetostriction in the FeRh alloy". Phys. Rev. B, 50 (1994) 4196.
- [Izyu79] Yu.A. Izyumov e V.E. Naish. "Symmetry Analysis in Neutron Diffraction Studies of magnetic Structures". J. Magn. Mater. 12 (1979) 239 / 249 / 267 / 275.
- [Jan97] Y. Janssen, H. Fujii, T. Ekino, K. Iwaza, T. Suzuki, T. Fujita e F.R. de Boer. "Giant magnetoresistance in  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ ". Phys. Rev. B. 56 (1997) 13716.
- [Kato94] H. Kato e Y. Nakagawa. "Dynamics of  $I^{\text{ST}}$ -order magnetic phase-transition - relaxation phenomena of metamagnetism in  $\text{FeTiO}_3$ ". Physica B. 201 (1994) 80.
- [Kaji92] T. Kajitani, K. Nagayama e T. Umeda. "Microstructure Pr-Fe-B Magnets with added Cu: Crystallization of Antiferromagnetic  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$  in boundary" 12<sup>th</sup> Int. Workshop on Rare-Earth magnets and their Application. Camberra (1992) p.574.
- [Knoch90] K.G. Knoch, B. Grieb, E.-Th. Henig e H. Kronmüller. "Upgraded Nd-Fe-B-AD (AD = Ga, Si, Al) magnets". IEEE Trans. Magn. 26 (1990) 1951.
- [Knoch93] K.G. Knoch, A. Le Calvez, Qinian Qi, A. Leithe-Jasper e J.M.D. Coey. "Structure and magnetic properties of  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$ " J. Appl. Phys. 73 (1993) 5878.
- [Kunc97] V. Kuncser, M. Resenberg, K.H.J. Bushow e G. Filot. "Site occupation and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of  $\text{RE}_6\text{Fe}_{14-x}\text{M}_x$  with RE = Nd, Pr and M = Ga, Al". J. Alloys and Compounds. 255 (1997) 60.

- [Lei96] A. Leithe-Jasper, R. Skomski, Qinian Qi, J.M.D. Coey, F. Weitzer e P. Rogl. "Hydrogen in  $RE_6Fe_{13}X H_y$  intermetallic compounds ( $RE = Pr, Nd; X = Ag, Au, Si, Ge, Sn, Pb$ )". J. Phys: Condens. Mater. 8 (1996) 3453.
- [Lei97] A. Leithe-Jasper, P. Rogl, G. Wiesinger, A. Rainbacher, R. Hatzl e M. Rorsthuber. "A  $^{119}Sn$  Mössbauer study of  $RE_6M_{13}Sn$  ( $RE=La, Pr, Nd; M=Fe, Co$ ) and their hydrides" J. Magn. Magn. Mater. 170 (1997) 189.
- [Li90] H-S Li, B-P Hu, S.M. Cadogan e J.M.D. Coey. "Magnetic properties of new ternary  $R_6Ga_3Fe_{11}$  compounds" J. Appl. Phys. 67 (1990) 4841.
- [Mar97] C. Marquina, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, A. Hernando, P. Crespo, P. Agudo, A.R. Yavari, E. Navarro. "Magnetic and magnetoelastic behavior of mechanically alloyed FeRh compound". J. Appl. Phys. 81 (1997) 2315.
- [Nagam96] L.C.C.M. Nagamine e H.R. Rechenberg. "Spin reorientation transition in  $DyFe_{10}Si_2$ ". J. Magn. Magn. Mater. 162 (1996) 103.
- [Naga00] Y. Nagata, M. Kamonji, M. Kurihara, S. Yashiro, H. Samata e S. Abe. "Magnetism and transport properties of  $Nd_6Fe_{13-x}Al_{1+x}$  crystals". J. of Alloys and Compounds 296 (2000) 209.
- [Pals85] T.T.M. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Midosh e K.H.J. Bushow. "Mictomagnetic, ferromagnetic, and antiferromagnetic transitions in  $La(Fe_xAl_{1-x})_{13}$  intermetallic compounds". Phys. Rev B. 31 (1985) 4622.
- [Pauw58] L.J. van der Pauw. "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape". Philips Research Reports. 13 (1958) 1.
- [Petra97] O. Petracic, Ch. Binek e W. Kleeman. "Metamagnetic domains and dynamic fluctuations in  $FeBr_2$ ". J. Appl. Phys. 81 (1997) 4145.
- [Rose94] M. Rosenberg, R.J. Zhou, M. Velicescu, P. Schrey e G. Filoti. "Metamagnetism and spin arrangement in  $Nd_6Fe_{13}Sn$ " J. Appl. Phys. 75 (1994) 6586.

- [Saga84] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto e Y. Matsuura. *Review: "New materials for permanent magnets on a base of Nd and Fe"*. J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083.
- [Schin74] C.J. Schinkel, R. Hartog e H.A. Hochstenbach. *"On magnetic and electrical properties of nearly equiatomic ordered FeRh alloys"*. J. Phys. F: Metal Phys. 4 (1974) 1412.
- [Scho98] P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Bushow, C.H. de Groot, F.R. de Boer, C. Ritter, F. Fauth e Grit Böttger. *"On the magnetic ordering of  $R_6Fe_{13}X$  compounds"*. J. Alloys and Compounds 280 (1998) 44.
- [Scho99] P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Bushow, C.H. de Groot, F.R. de Boer, Grit Böttger e C. Ritter. *"Magnetic ordering of  $Pr_6Fe_{13}Si$  and  $Nd_6Fe_{13}Au$  studied by neutron diffraction"*. J. Phys: Condens. Matter. 11 (1999) 4479.
- [Scho00] P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Bushow, C.H. de Groot, F.R. de Boer e C. Ritter. *"Magnetic ordering of the  $R_6Fe_{13}Sn$  ( $R=Nd, Pr$ ) compounds studied by neutron diffraction"*. J. Magn. Magn. Mater. 218 (2000) 31-41.
- [Secho91] V. Sechovsky, L. Havela, L. Jirman, W. Ye, T. Takabatake, H. Fujii, E. Brück, F.R. de Boer e H. Nakotte. *"Giant magnetoresistance effects in UNiGa"*. J. Appl. Phys. 70 (1991) 5794.
- [Siche85] O.M. Sichevich, R.V. Lapunova, A.N. Sobolev, Yu.N. Grin' e Ya.P. Yarmolyuk. *"Crystal structures of compounds  $La_6Ga_3Co_{11}$  and  $R_6Ga_3Fe_{11}$  ( $R=Pr, Nd, Sm$ )"* Sov. Phys. Crystallogr. 30 (1985) 627.
- [Stam97] P.A. Stampe, X.Z. Zhou, H.P. Kunkel, J.A. Cowen e G. Williams. *"Anomalous magnetoresistance near the metamagnetic transition in  $Gd_2In$ "*. J. Phys: Condens. Matter. 9 (1997) 3763.
- [Wang99] Jing-Yun Wang, Fang-wei Wang, Bao-gen Shen, Qi-wei Yan e Wen-Shan Zhan. *"Structure and magnetic properties of  $(Nd_{1-x}Ce_x)_6Fe_{13}Al$  compounds"*. J. Appl. Phys. 85 (1999) 4690.

- [Weit93] F. Weitzer, A. Leithe-Jasper, P. Rogl, K. Hiebl, H. Nöel, G. Wiesinger e W. Steiner. "Magnetism of (Fe,Co)-Based Alloys with the  $La_6Fe_{11}Ga_3$ -Type" J. Solid State Chemistry 104 (1993) 368.
- [Wie94] G. Wiesinger, A. Rainbacher, W. Steiner, A. leithe-Jasper, P. Rogl e F. Weitzer. "A Mössbauer study of  $R_6Fe_{13}X$  ( $R = Pr, Nd$ ;  $X = In, Sn, Tl, Pb, Cu, Ag, Au$ )". Hyperfine Interactions. 94 (1994) 3101.
- [Wiles81] D.B. Wiles e R.A. Young. "A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns". J. Appl. Cryst. 14 (1981) 149.
- [Xiao98] Q.F. Xiao, T. Zhao, Z.D. Zhang, M.H. Yu, X.G. Zhao, W. Liu, D.Y. Geng, X.K. Sun e F.R. de Boer. "Magnetic properties of  $R_6Fe_{13}Sn$  ( $R=Nd,Pr$ ) compounds" J. Magn. Magn. Mater. 184 (1998) 330.
- [Yan94] Q.W. Yant, P.L. Zhang, X.D. Sun, B-P Hu, Y.Z. Wang, X.L. Rao, G.C. Liu, C. Gou, D.F. Chen e Y.F. Cheng. "The magnetic structure of  $Nd_6Fe_{13}Si$ " J. Phys: Condens. Matter 6 (1994) 3101.
- [Zhao93] Z.G.Zhao, P.F. Châtel, F.R. de Boer e K.H.J. Bushow. "The free-powder magnetization of ferrimagnetic rare-earth transition-metal compounds". J. Appl. Phys. 73 (1993) 6522.
- [Zhao94a] Z.G. Zhao, F.R.de Boer e K.H.J. Bushow. "Ferrimagnetic coupling in  $R_6Fe_{11}Al_3$  and  $R_6Fe_{12}Al_2$  compounds ( $R = Pr, Nd$ )". Proc. 8th Int. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth-Transition Metal Alloys, Birmingham. (1994), p.347.
- [Zhao94b] Z.G. Zhao, F.R. de Boer, V.H. Dujin, K.H.J. Bushow, Y.C. Chang. "Possible ferrimagnetic coupling in light-rare-earth transition-metal intermetallic compounds". J. Appl. Phys. 75 (1994) 7117.
- [Zhao95] Z.G.Zhao, C.H. de Groot, F.R. de Boer e K.H.J. Bushow. "Antiferromagnetic interactions in  $Nd_6Fe_{12}Ga_2$ -based compounds" Physica B. 211 (1995) 102.

[Zhao96] Z.G. Zhao, F.R. de Boer e K.H.J. Bushow. "Magnetic properties of  $R_6Fe_{11}Al_3$  and  $R_6Fe_{12}Al_2$  compounds with  $R=Pr, Nd$ ". J. Alloys and Compounds 239 (1996) 147.

## Livros

[EBM98L] Apostila da *I Escola Brasileira de Magnetismo (EBM)*, realizado no IFUSP (1998). Com destaque nos artigos do Prof. Dr. R.B. Muniz da Universidade Federal Fluminense e do Prof. Dr. Marcelo Knobel da Unicamp.

[Lache93L] E.T. de Lacheisserie. "Magnetostriction - Theory and Applications of Magnetoelasticity". CRC Press. (1993)

[Vonsov74L] S.V. Vonsovskii, "Magnetism - Vol. 1 / 2". John Wiley & Sons. (1974).

## Teses e Dissertações

[Alga86t] P.A. Algarabel Lafuente. "Magnetostricción en campos intensos y reorientación de *spín* en intermetálicos Tierra rara –  $Co_5$ ". Tese de doutorado, Facultad de Ciencia – Universidad de Zaragoza, Espanha, (1986).

[Ibarra83t] M.R. Ibarra Garcia. "Magnetostricción y orden magnético em compuestos intermetálicos cúbicas Tierra rara –  $Ni_2$ ". Tese de doutorado, Facultad de Ciencia – Universidad de Zaragoza, Espanha, (1983).

[Jonen96d] S. Jonen. "Propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos  $Nd_6Fe_{14-x}Al_x$ ". Dissertação de mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1996).

**Homepage - Internet****[DBWS]** Programa *DBWS*

Análise de difratogramas de raios-X e de nêutrons pelo método de Rietveld.

Carlos. O. Paiva Santos - *Instituto de Química* - UNESP de Araraquara.

Homepage: <http://fisquim146.iq.unesp.br/cps/mr2000/mr2000.htm>

**[Fullprof]** Programa *Fullprof*.

Análise de difratogramas de raios-X e de nêutrons pelo método de Rietveld.

Autor: Juan Rodriguez-Carvajal - *Laboratoire Leon Brillouin* (CEA-CNRS), França.

Download: <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>

<http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/wininst.htm>

**[ILL]** *Institut Laue-Langevin*, França.

Homepage: <http://www.ill.fr/>

**[IFUSP]** *Instituto de Física da USP*.

Homepage: <http://www.if.usp.br/>

**[Zaragoza]** *Universidad de Zaragoza*, Espanha.

Homepage: <http://www.unizar.es/>

**Trabalhos publicados**

[Jonen96] S. Jonen e H.R. Rechenberg. "*Magnetic Properties of  $Nd_6Fe_{14-x}Al_x$  ( $3 < x < 4$ )*". XIV International WorkShop on Rare-Earth Magnets, São Paulo - Brasil. Vol. 2 (1996) 200.

[Jonen97] S. Jonen e H.R. Rechenberg. "*Metamagnetic transition in  $Nd_6Fe_{14-x}Al_x$  compounds*" J. App. Phys. 81 (1997) 4054.

[Jonen99] S. Jonen e H.R. Rechenberg. "*Magnetoresistance effects at the metamagnetic transition in  $R_6Fe_{14-x}Al_x$  ( $R=Nd,La$ )*" J. App. Phys. 85 (1999) 4448.

[Jonen] S. Jonen, H.R. Rechenberg e J. Campo. "*Rare earth effects on magnetic behavior of  $R_6Fe_{11-x}Al_{3+x}$  compounds*". A ser publicado no J. Magn. Mater.



## Apêndice 1

### Grupo de Simetria Espacial: *I4/mcm* e *P4<sub>2</sub>/mcm*

Informações extraídas do  
International Crystallographic Table

## Grupo Espacial: $I 4 / m c m$

Nº: 140

Grupo de Laue:  $4/m m m$

Wyckoff	Posições			
<i>32m</i>	$x, y, z$	$-x, -y, z$	$-y, x, z$	$y, -x, z$
	$-x, y, -z+1/2$	$x, -y, -z+1/2$	$y, x, -z+1/2$	$-y, -x, -z+1/2$
	$-x, -y, -z$	$x, y, -z$	$y, -x, -z$	$-y, x, -z$
	$x, -y, z+1/2$	$-x, y, z+1/2$	$-y, -x, z+1/2$	$y, x, z+1/2$
	$x+1/2, y+1/2, z+1/2$	$-x+1/2, -y+1/2, z+1/2$	$-y+1/2, x+1/2, z+1/2$	$y+1/2, -x+1/2, z+1/2$
	$-x+1/2, y+1/2, -z$	$x+1/2, -y+1/2, -z$	$y+1/2, x+1/2, -z$	$-y+1/2, -x+1/2, -z$
	$-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$	$x+1/2, y+1/2, -z+1/2$	$y+1/2, -x+1/2, -z+1/2$	$-y+1/2, x+1/2, -z+1/2$
	$x+1/2, -y+1/2, z$	$-x+1/2, y+1/2, z$	$-y+1/2, -x+1/2, z$	$y+1/2, x+1/2, z$
<i>16l</i>	$x, x+1/2, z$	$-x, -x+1/2, z$	$-x+1/2, x, z$	$x+1/2, -x, z$
	$-x, x+1/2, -z+1/2$	$x, -x+1/2, -z+1/2$	$x+1/2, x, -z+1/2$	$-x+1/2, -x, -z+1/2$
	$x+1/2, x, z+1/2$	$-x+1/2, -x, z+1/2$	$-x, x+1/2, z+1/2$	$x, -x+1/2, z+1/2$
	$-x+1/2, x, -z$	$x+1/2, -x, -z$	$x, x+1/2, -z$	$-x, -x+1/2, -z$
<i>16k</i>	$x, y, 0$	$-x, -y, 0$	$-y, x, 0$	$y, -x, 0$
	$-x, y, 1/2$	$x, -y, 1/2$	$y, x, 1/2$	$-y, -x, 1/2$
	$x+1/2, y+1/2, 1/2$	$-x+1/2, -y+1/2, 1/2$	$-y+1/2, x+1/2, 1/2$	$y+1/2, -x+1/2, 1/2$
	$-x+1/2, y+1/2, 0$	$x+1/2, -y+1/2, 0$	$y+1/2, x+1/2, 0$	$-y+1/2, -x+1/2, 0$
<i>16j</i>	$x, 0, 1/4$	$-x, 0, 1/4$	$0, x, 1/4$	$0, -x, 1/4$
	$-x, 0, 3/4$	$x, 0, 3/4$	$0, -x, 3/4$	$0, x, 3/4$
	$x+1/2, 1/2, 3/4$	$-x+1/2, 1/2, 3/4$	$1/2, x+1/2, 3/4$	$1/2, -x+1/2, 3/4$
	$-x+1/2, 1/2, 1/4$	$x+1/2, 1/2, 1/4$	$1/2, -x+1/2, 1/4$	$1/2, x+1/2, 1/4$
<i>16i</i>	$x, x, 1/4$	$-x, -x, 1/4$	$-x, x, 1/4$	$x, -x, 1/4$
	$-x, -x, 3/4$	$x, x, 3/4$	$x, -x, 3/4$	$-x, x, 3/4$
	$x+1/2, x+1/2, 3/4$	$-x+1/2, -x+1/2, 3/4$	$-x+1/2, x+1/2, 3/4$	$x+1/2, -x+1/2, 3/4$
	$-x+1/2, -x+1/2, 1/4$	$x+1/2, x+1/2, 1/4$	$x+1/2, -x+1/2, 1/4$	$-x+1/2, x+1/2, 1/4$
<i>8h</i>	$x, x+1/2, 0$	$-x, -x+1/2, 0$	$-x+1/2, x, 0$	$x+1/2, -x, 0$
	$x+1/2, x, 1/2$	$-x+1/2, -x, 1/2$	$-x, x+1/2, 1/2$	$x, -x+1/2, 1/2$
<i>8g</i>	$0, 1/2, z$	$1/2, 0, z$	$0, 1/2, -z+1/2$	$1/2, 0, -z+1/2$
	$1/2, 0, z+1/2$	$0, 1/2, z+1/2$	$1/2, 0, -z$	$0, 1/2, -z$
<i>8f</i>	$0, 0, z$	$0, 0, -z+1/2$	$0, 0, -z$	$0, 0, z+1/2$
	$1/2, 1/2, z+1/2$	$1/2, 1/2, -z$	$1/2, 1/2, -z+1/2$	$1/2, 1/2, z$
<i>8e</i>	$1/4, 1/4, 1/4$	$3/4, 3/4, 1/4$	$3/4, 1/4, 1/4$	$1/4, 3/4, 1/4$
	$3/4, 3/4, 3/4$	$1/4, 1/4, 3/4$	$1/4, 3/4, 3/4$	$3/4, 1/4, 3/4$
<i>4d</i>	$0, 1/2, 0$	$1/2, 0, 0$	$1/2, 0, 1/2$	$0, 1/2, 1/2$
<i>4c</i>	$0, 0, 0$	$0, 0, 1/2$	$1/2, 1/2, 1/2$	$1/2, 1/2, 0$
<i>4b</i>	$0, 1/2, 1/4$	$1/2, 0, 1/4$	$1/2, 0, 3/4$	$0, 1/2, 3/4$
<i>4a</i>	$0, 0, 1/4$	$0, 0, 3/4$	$1/2, 1/2, 3/4$	$1/2, 1/2, 1/4$

Grupo Espacial:  $P4_2/m\ c\ m$ 

Nº: 132

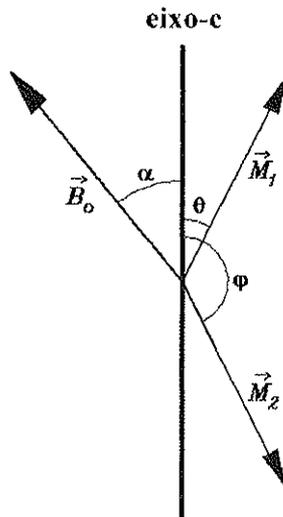
Grupo de Laue:  $4/m\ m\ m$ 

<i>Wyckoff</i>	<i>Posições</i>			
<i>16p</i>	$x, y, z$	$-x, -y, z$	$-y, x, z+1/2$	$y, -x, z+1/2$
	$-x, y, -z+1/2$	$x, -y, -z+1/2$	$y, x, -z$	$-y, -x, -z$
	$-x, -y, -z$	$x, y, -z$	$y, -x, -z+1/2$	$-y, x, -z+1/2$
	$x, -y, z+1/2$	$-x, y, z+1/2$	$-y, -x, z$	$y, x, z$
<i>8o</i>	$x, x, z$	$-x, -x, z$	$-x, x, z+1/2$	$x, -x, z+1/2$
	$-x, x, -z+1/2$	$x, -x, -z+1/2$	$x, x, -z$	$-x, -x, -z$
<i>8n</i>	$x, y, 0$	$-x, -y, 0$	$-y, x, 1/2$	$y, -x, 1/2$
	$-x, y, 1/2$	$x, -y, 1/2$	$y, x, 0$	$-y, -x, 0$
<i>8m</i>	$x, 1/2, 1/4$	$-x, 1/2, 1/4$	$1/2, x, 3/4$	$1/2, -x, 3/4$
	$-x, 1/2, 3/4$	$x, 1/2, 3/4$	$1/2, -x, 1/4$	$1/2, x, 1/4$
<i>8l</i>	$x, 0, 1/4$	$-x, 0, 1/4$	$0, x, 3/4$	$0, -x, 3/4$
	$-x, 0, 3/4$	$x, 0, 3/4$	$0, -x, 1/4$	$0, x, 1/4$
<i>8k</i>	$0, 1/2, z$	$1/2, 0, z+1/2$	$0, 1/2, -z+1/2$	$1/2, 0, -z$
	$0, 1/2, -z$	$1/2, 0, -z+1/2$	$0, 1/2, z+1/2$	$1/2, 0, z$
<i>4j</i>	$x, x, 1/2$	$-x, -x, 1/2$	$-x, x, 0$	$x, -x, 0$
<i>4i</i>	$x, x, 0$	$-x, -x, 0$	$-x, x, 1/2$	$x, -x, 1/2$
<i>4h</i>	$1/2, 1/2, z$	$1/2, 1/2, z+1/2$	$1/2, 1/2, -z+1/2$	$1/2, 1/2, -z$
<i>4g</i>	$0, 0, z$	$0, 0, z+1/2$	$0, 0, -z+1/2$	$0, 0, -z$
<i>4f</i>	$0, 1/2, 0$	$1/2, 0, 1/2$	$0, 1/2, 1/2$	$1/2, 0, 0$
<i>4e</i>	$0, 1/2, 1/4$	$1/2, 0, 3/4$	$0, 1/2, 3/4$	$1/2, 0, 1/4$
<i>2d</i>	$1/2, 1/2, 1/4$	$1/2, 1/2, 3/4$		
<i>2c</i>	$1/2, 1/2, 0$	$1/2, 1/2, 1/2$		
<i>2b</i>	$0, 0, 1/4$	$0, 0, 3/4$		
<i>2a</i>	$0, 0, 0$	$0, 0, 1/2$		

## **Apêndice 2**

### **Metamagnetismo: Modelamento para duas sub-redes.**

Para melhor compreender o mecanismo da transição metamagnética desenvolvemos um modelo simples para descrever a magnetização em função do campo para um sistema de duas sub-redes. Esse modelo é adequado ao caso de um sistema simples como os compostos de La em que imaginamos os momentos de Fe agrupados em forma de planos ferromagnéticos com um acoplamento antiferromagnético entre os planos. O sistema de multi-camadas foi primeiramente proposto por Kajitani *et al.* [Kaji92]. A possibilidade de descrever esse tipo de sistema utilizando uma hamiltoniana simples de spins foi apresentada por Zhao *et al.* [Zhao93] e utilizado por Groot *et al.* [Groot98] para descrever o comportamento magnético do composto  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .



por meio de uma simulação da curva de magnetização em função do campo com base neste modelo de multi-camadas.

Com base neste trabalho montamos um modelo para um sistema de duas sub-redes magnéticas, cada uma delas com anisotropia uniaxial. Cada sub-rede é representada pelos momentos  $\vec{M}_1$  e  $\vec{M}_2$  e sobre o sistema age um campo magnético externo dado por  $\vec{B}_0$ . A magnetização total será dado por:

$$\vec{M}_{Total} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2$$

onde, para o caso de um sistema antiferromagnético, temos:

$$\|\vec{M}_2\| = \|\vec{M}_1\| = M_0$$

As energias envolvidas no sistema serão:

- Energia de anisotropia (Caso uniaxial):

$$E_K = K_1(\sin^2 \theta + \sin^2 \varphi) + K_2(\sin^4 \theta + \sin^4 \varphi)$$

- Energia de troca (Exchange):

$$E_{Troca} = n_{12} \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2 = n_{12} M_0^2 \cos(\theta - \varphi)$$

- Energia Zeeman:

$$\begin{aligned} E_{Zeeman} &= -\vec{B}_0 \cdot \vec{M}_{Total} \\ &= -B_0 M_0 [(\sin \theta + \sin \varphi) \sin \alpha + (\cos \theta + \cos \varphi) \cos \alpha] \end{aligned}$$

com a energia total dado por:

$$E_{Total} = E_K + E_{Troca} + E_{Zeeman}$$

Para simplificar a expressão utilizamos a energia reduzida:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= r_1 (\sin^2 \theta + \sin^2 \varphi) + r_2 (\sin^4 \theta + \sin^4 \varphi) \\ &\quad + \cos(\theta - \varphi) \\ &\quad - h [(\sin \theta + \sin \varphi) \sin \alpha + (\cos \theta + \cos \varphi) \cos \alpha] \end{aligned}$$

onde  $\varepsilon = E_{Total} / n_{12} M_0^2$ ,  $r_1 = K_1 / n_{12} M_0^2$ ,  $r_2 = K_2 / n_{12} M_0^2$  e  $h = B_0 / n_{12} M_0$ .

Partindo da expressão de energia montamos um programa que nos permite determinar os ângulos  $\theta$  e  $\varphi$  que minimizam essa expressão de energia para cada direção do campo aplicado  $\alpha$ . A metodologia utilizada para esse fim é a chamada “força bruta” onde varremos todas as possibilidades dos ângulos até determinar aqueles em que a energia será mínima.

A magnetização para cada ângulo minimizado  $\theta$  e  $\varphi$  para cada campo magnético aplicado é dada por:

$$\begin{aligned} m(\alpha) &= \|\vec{M}_1(\alpha) + \vec{M}_2(\alpha)\| \\ &= M_0 \sqrt{2 + 2 \cos(\theta - \varphi)} \end{aligned}$$

Nas medidas experimentais o sinal proporcional à magnetização da amostra é obtido apenas na componente paralela ao campo aplicado. Para efetuar essa correção calculamos o ângulo  $\beta$  que representa o ângulo da magnetização total  $m(\alpha)$  calculado para cada ângulo  $\alpha$  representativo da direção do campo magnético aplicado.

$$\tan \beta = \frac{\cos \theta + \cos \varphi}{\sin \theta + \sin \varphi}$$

Sendo assim, o cálculo da componente da magnetização na direção do campo será:

$$m_\alpha = m(\alpha) \cos(\alpha - \beta)$$

Para uma amostra policristalina, devemos ainda efetuar a média angular:

$$\begin{aligned} M(B) &= \frac{2\pi \int_0^{\pi/2} m_\alpha \sin \alpha \cdot d\alpha}{2\pi \int_0^{\pi/2} \sin \alpha \cdot d\alpha} \\ &\cong \frac{2\pi \sum m_\alpha \sin \alpha}{2\pi \sum \sin \alpha} \end{aligned}$$

Para testar esse modelo de duas sub-redes utilizamos os resultados de medidas de magnetização do composto  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  feita na bobina de 17 T na temperatura de 1,2 K. O resultado da simulação é apresentado na figura Ap-2.1 e Ap-2.2, juntamente com os parâmetros estimados, onde  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes da anisotropia,  $n_{12}$  é a constante de troca estimada a partir do campo crítico da transição metamagnética  $B_C$  e da magnetização de saturação  $M_S$  e  $m_o$  a magnetização de saturação de cada sub-rede.

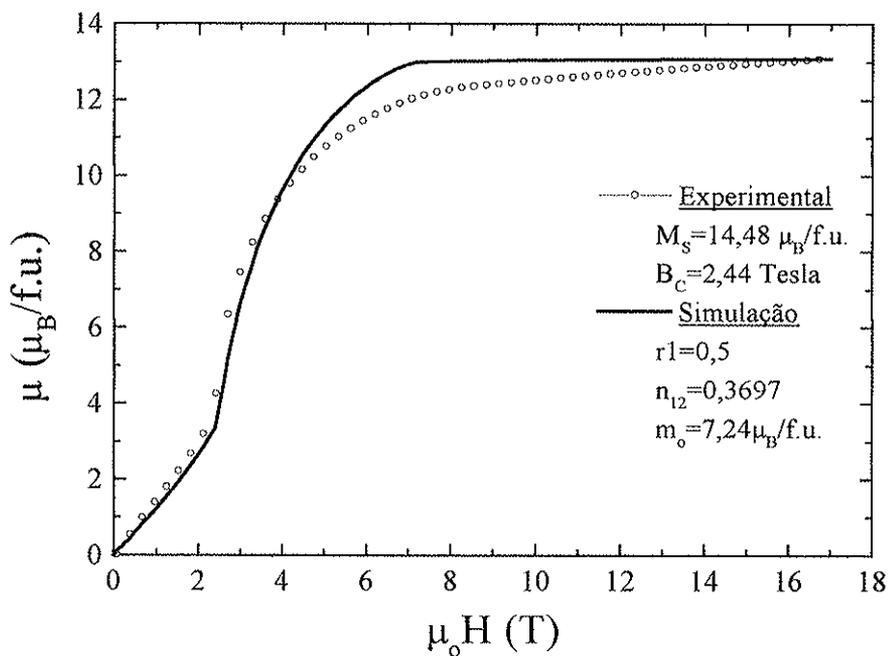


Figura Ap-2.1: Simulação da curva de magnetização da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  na temperatura de 1,2 K com um parâmetro anisotrópico  $K_1$ .

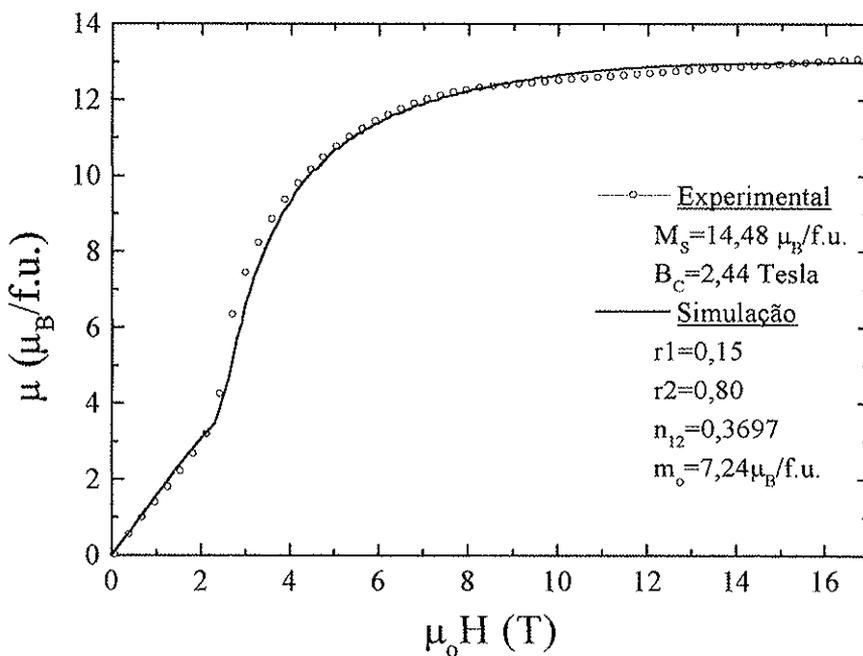
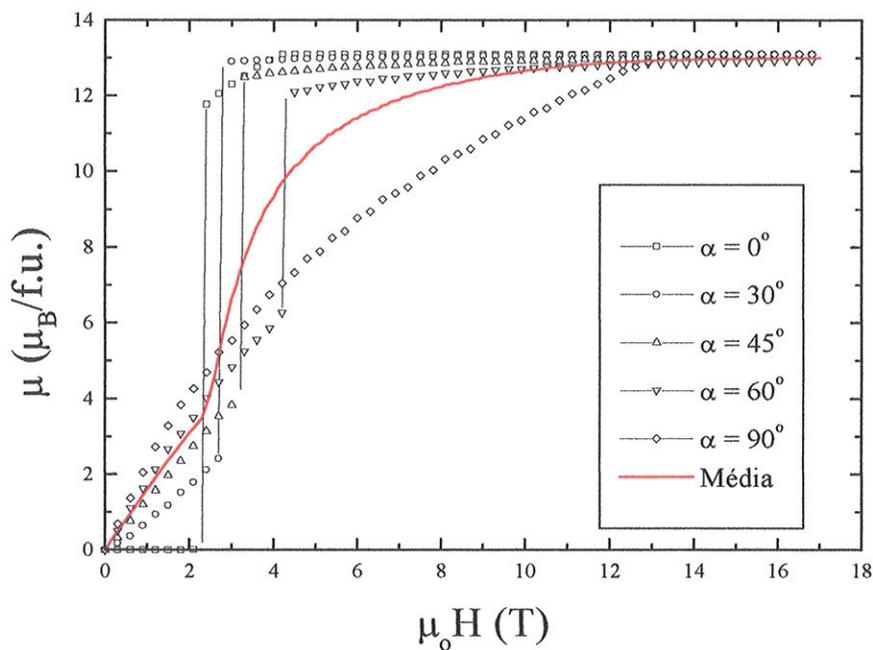
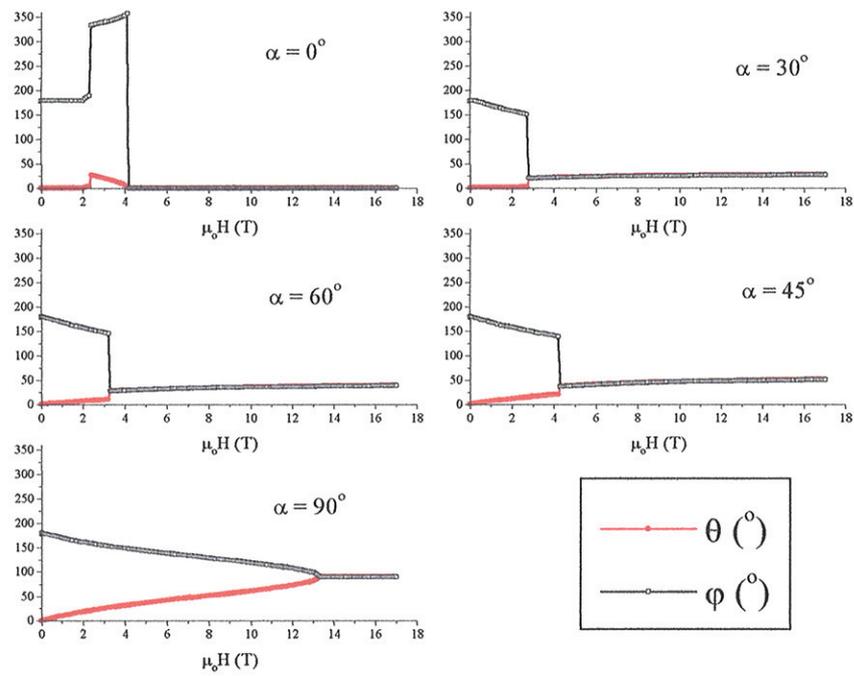


Figura Ap-2.2: Simulação da curva de magnetização da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  na temperatura de 1,2 K com os parâmetros anisotrópicos  $K_1$   $K_2$ .

Para ilustrar os resultados de nossa simulação apresentamos na figura Ap-2.3 as curvas calculadas da magnetização em diferentes direções de campo aplicado e o resultado da média angular. Na figura Ap-2.4 é apresentada a variação da direção dos momentos magnéticos  $\theta$  e  $\varphi$  em cada sub-rede para diferentes direções  $\alpha$ .



**Figura Ap-2.3:** Cálculo da magnetização  $m_\alpha$  para cada direção do campo aplicado  $\alpha$  obtida a partir dos parâmetros de simulação apresentados na figura Ap-2.2.



**Figura Ap-2.4:** Variação dos ângulos  $\theta$  e  $\varphi$  em função do campo para cada direção  $\alpha$  obtidos a partir dos parâmetros de simulação apresentados na figura Ap-2.2.

## **Apêndice 3**

# **Propriedades Supercondutoras**

Uma das características mais marcantes observadas em nossas medidas de magnetoresistência foi a transição supercondutora que se manifestou em todas as amostras com La. Na figura Ap-3.1 observamos uma queda brusca da resistência elétrica na região de temperatura próxima a 6 K.

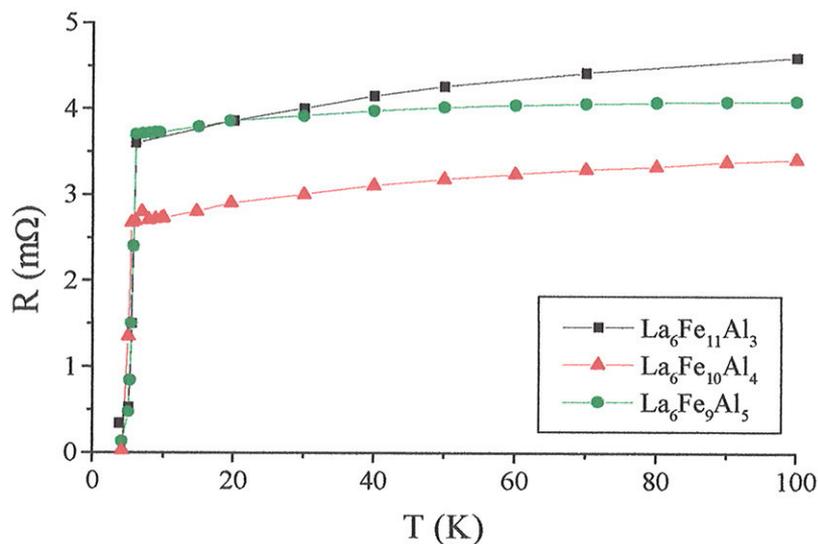
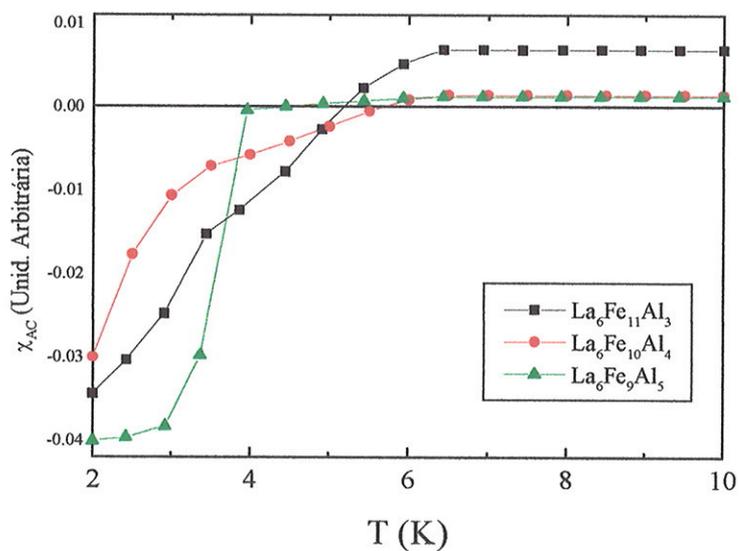
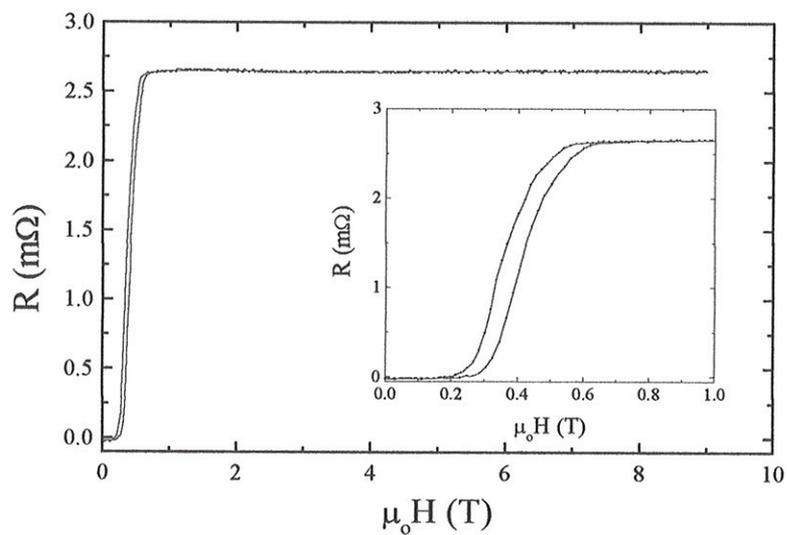


Figura Ap-3.1: Resistência elétrica em função da temperatura das amostras de La.

Em uma outra caracterização foi observada a transição diamagnética na mesma região de temperatura por meio de medidas de suscetibilidade magnética como mostra a figura Ap-3.2. Na figura Ap-3.3 apresentamos a resistência em função do campo da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  onde observamos o campo crítico da transição supercondutora como sendo 0,4 T à temperatura de 4,2 K.



**Figura Ap-3.2:** Curva de suscetibilidade AC a campo zero (campo de excitação 5 Oe) com a transição de fase diamagnética caracterizando um estado supercondutor.



**Figura Ap-3.3:** Transição supercondutora em função do campo, com  $H_C = 0,38\text{T}$  ( $T = 4,2\text{ K}$ ) para a amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

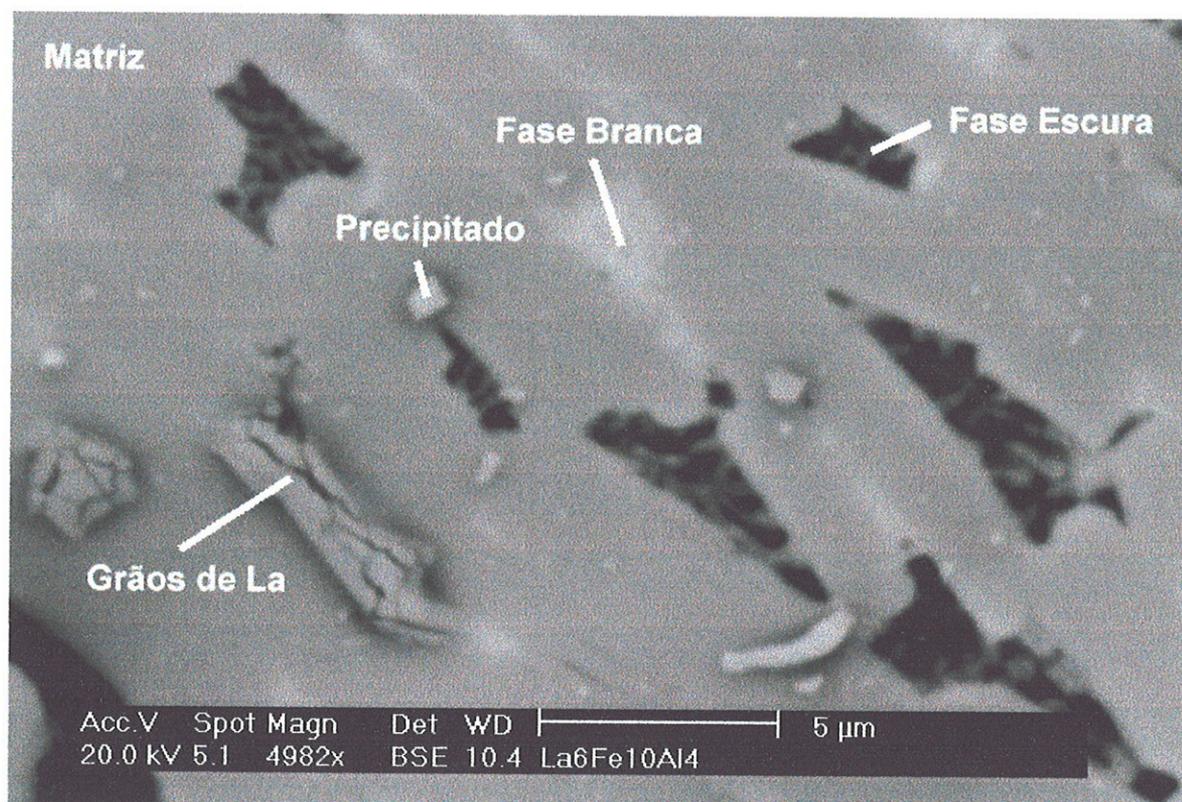
A presença dessa transição supercondutora despertou uma grande dúvida a respeito da qualidade das amostras produzidas. Poderia essa fase supercondutora ser proveniente de uma impureza que estaria presente nas nossas amostras de La ou ser uma característica do material estudado? Caso seja constatada a presença dessa impureza supercondutora, ela poderia ter influenciado nos resultados de outras análises? Para tirar essas dúvidas buscamos determinar a presença de uma possível fase espúria presente nas amostras que pudesse explicar a presença dessa transição supercondutora.

Numa primeira busca bibliográfica encontramos os possíveis candidatos dessa impureza listados na tabela Ap-3.1. Por meio das medidas de resistência elétrica em função da temperatura e da suscetibilidade magnética, o de La puro em suas duas versões e o composto  $\text{La}_3\text{Al}$ , ou uma liga de La representariam muito bem a temperatura crítica observadas em nossas experiências.

**Tabela Ap-3.1:** Temperaturas críticas de cada composto puro baseados no La.

Al	1,18 K
La(⊙)	4,88 K
La(⊗)	6,00 K
$\text{La}_3\text{Al}$	5,57 K
$\text{LaAl}_2$	3,23 K

Para identificar essa impureza utilizamos o recurso de *EDS*, por meio de um microscópio eletrônico de varredura do Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN) com a colaboração da Dra. Eneida da Graça Guilherme. Numa primeira análise foi observada a superfície polida da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  apresentado nas figuras Ap-3.4 e Ap-3.5.



**Figura Ap-3.4:** Imagem da superfície polida da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  com aumento em torno de 5000x.

**Tabela Ap-3.2:** Composições das regiões apontadas na figura Ap-3.4, sendo a composição ideal em % atômica do composto  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  dada por: 30%La-50%Fe-20%Al.

<i>Identificação</i>	<i>% atômico</i>
Matriz	30,23%La-49,31%Fe-20,46%Al
Fase Branca	38,05%La-42,20%Fe-19,75%Al
Fase Escura	53,13%La-28,82%Fe-18,05%Al
Precipitado	33,32%La-43,21%Fe-23,47%Al
Grãos de La	70,50%La-20,57%Fe-8,93%Al

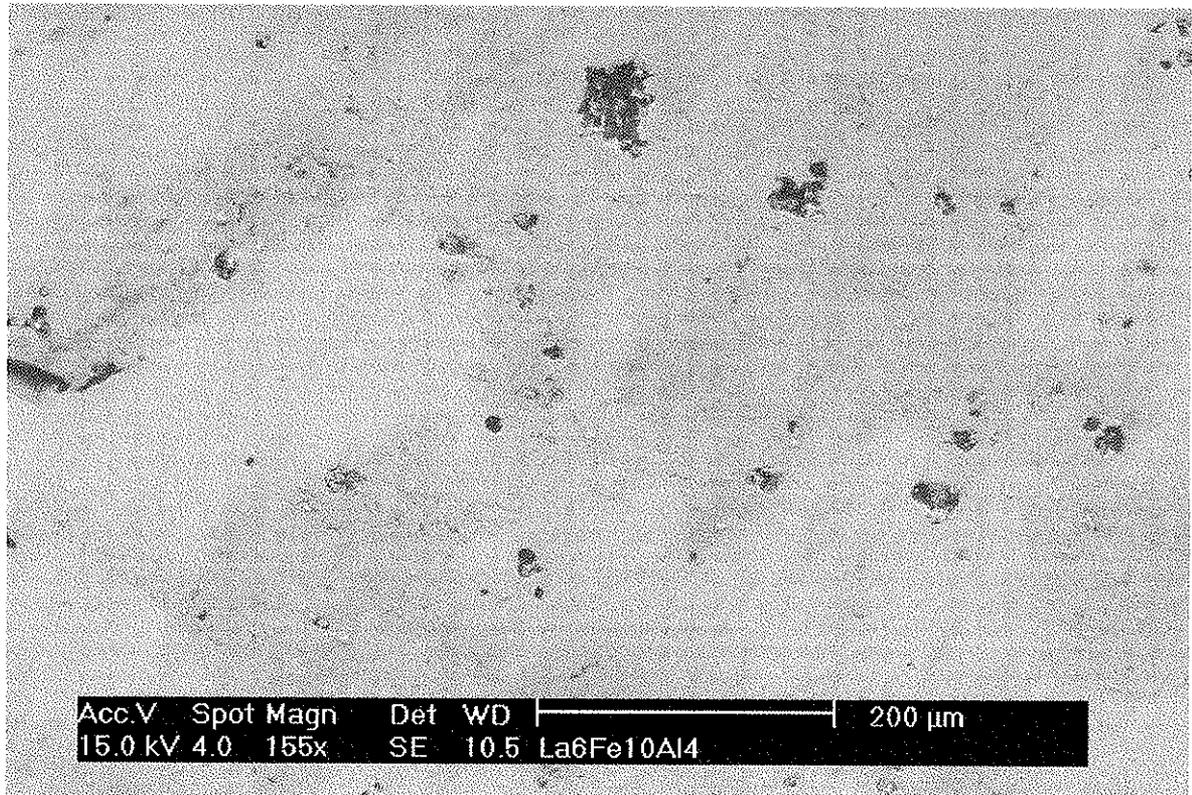
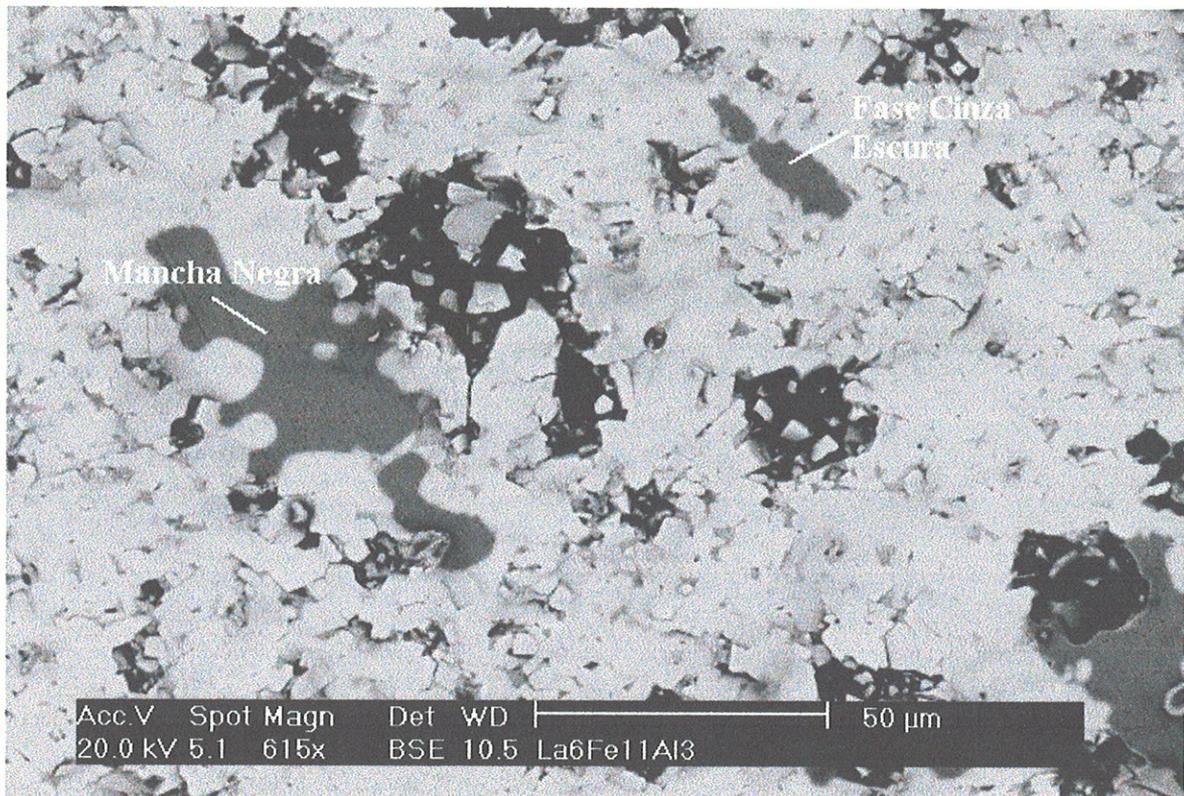


Figura Ap-3.5: Vista com aumento maior da superfície da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

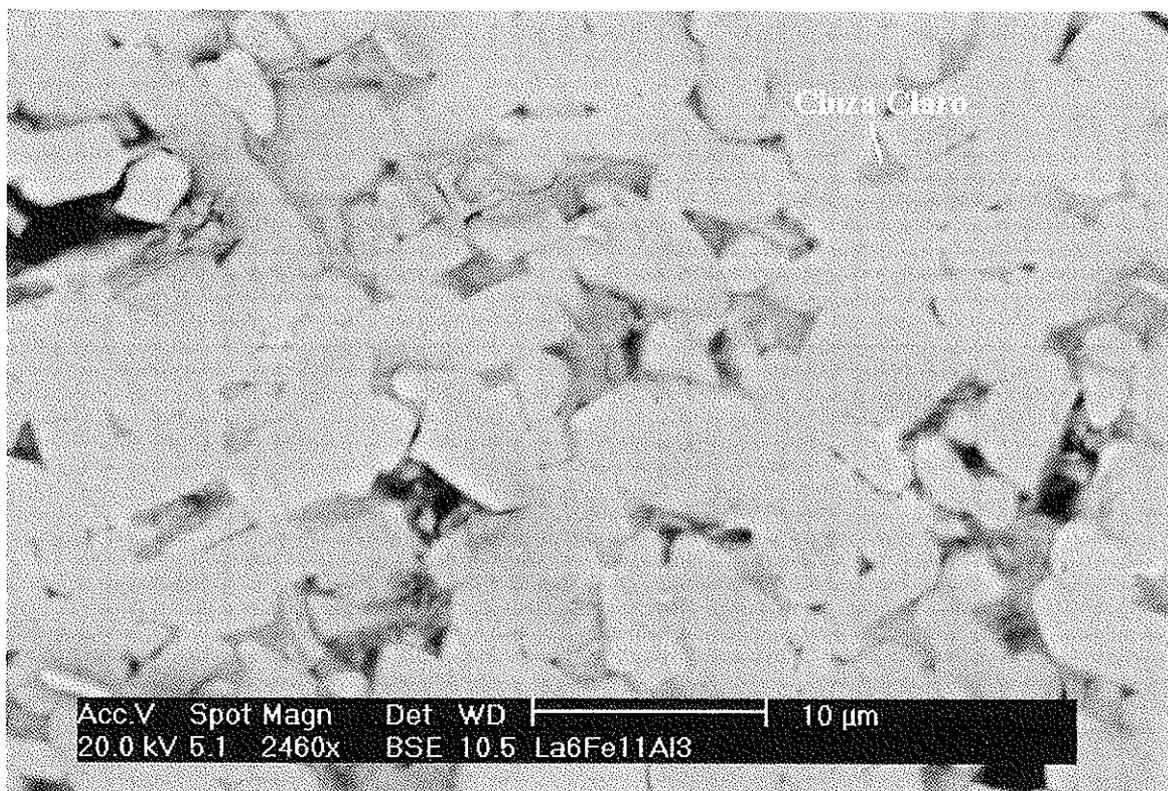
Por meio da análise da superfície polida da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ , identificamos uma vasta região uniforme que chamamos de matriz. A composição encontrada para essa região é bastante próxima da composição ideal do  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ . Observando com maior detalhes pequenas regiões por meio de um aumento substancialmente maior das figuras identificamos grãos de La e regiões ricas em Fe numa quantidade bastante pequena como mostra a tabela Ap-3.2. Em todas as regiões analisadas foi detectada a presença de no mínimo 20% atômico de Fe que seria o suficiente para destruir alguma fase espúria supercondutora na amostra ou uma quantidade suficientemente grande (em torno de 30%) de uma fase rica em La que justificaria essa transição.



**FiguraAp-3.6:** Detalhe da amostra polida de  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ .

**Tabela Ap-3.3:** Composições das regiões apontadas na figura Ap-3.6 da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ .

<i>Identificação</i>	<i>% atômico</i>
Mancha Negra	0,61%La-96,06%Fe-3,33%Al
Fase Cinza	2,09%La-93,76%Fe-4,15%Al



**Figura Ap-3.7:** Imagem da superfície da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ , onde a região cinza claro (Contorno de grão) apresenta composição de La 63,28% - Fe 26,17% - Al 10,55% (%Atômico) e a matriz como sendo La 30,53% - Fe 53,27% - Al 16,20% (%Atômico).

Efetuada a mesma análise na amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  observou-se a presença majoritária da composição ideal, não sendo possível identificar nenhuma fase que pudesse justificar a transição supercondutora.

No caso das medidas de raios-X (figura Ap-3.8), devido à baixa relação sinal-ruído observada nos difratogramas, não foi possível realizar a identificação de impurezas presentes nas amostras. Entretanto as medidas de difração de nêutrons (figura Ap-3.9) realizados na linha D1B do *ILL* apontaram a presença de uma fase pura de La na amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  numa quantidade em torno de 5 %. Apesar do La ser um bom candidato à fase supercondutora, a quantidade de 5 % é bastante inferior ao que se esperaria para que justificasse a presença da transição supercondutora nas amostras de La. Poderia essa transição ser uma característica do material? Apenas com os resultados apontados neste trabalho acreditamos não ser possível fornecer uma resposta a essa questão. Sugerimos medidas complementares de difração de nêutrons nas demais amostras de La para averiguar a presença dessa fase rica em La. Uma outra proposta seria a realização de medidas de calor específico para analisar com detalhes a transição supercondutora. Todo esse zelo se justifica, pois a presença de uma transição supercondutora numa amostra com 50% atômico de Fe na sua composição ainda não é conhecida.

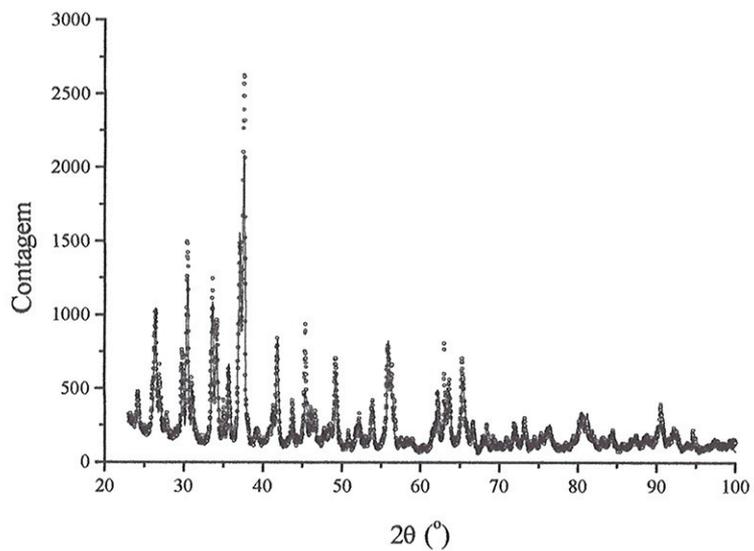


Figura Ap-3.8: Difratoograma de raios-X ( $\text{CuK}\alpha$ ) da amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ .

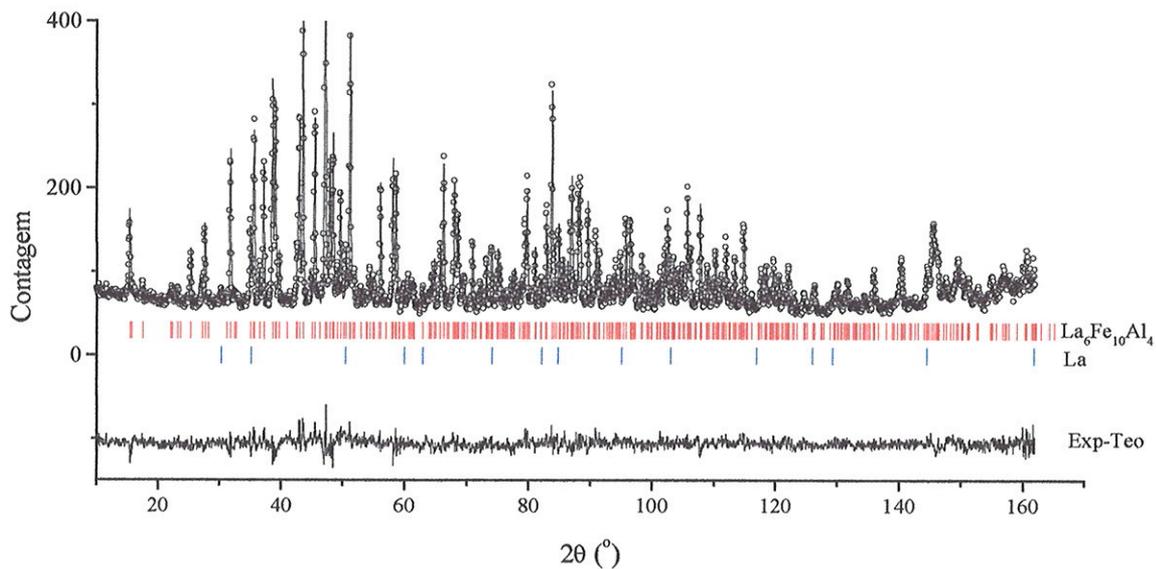


Figura Ap-3.9: Difratoograma de nêutrons na temperatura de 300 K obtida na Linha D2B do amostra  $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$  ( $a=0,825$  nm e  $c = 2,382$  nm) que apresenta impureza de 5% de La puro ( $a = 0,529$  nm).

## Apêndice 4

### Propriedades dos compostos do tipo $R_6Fe_{14-x}M_x$

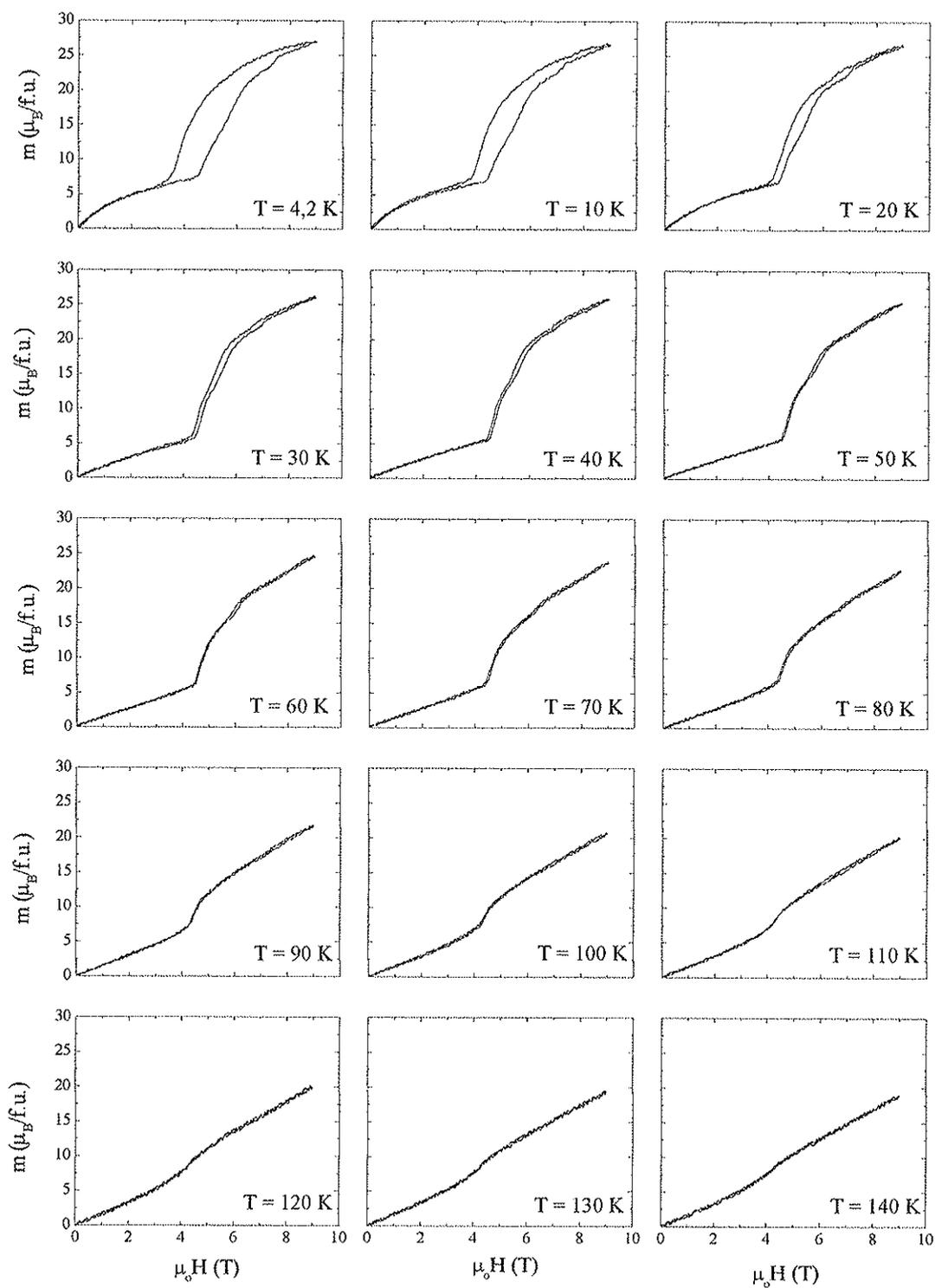
<i>Composto</i>	<i>Parâmetro de rede</i>		$T_N$ (K)	<i>Ref.</i>
	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)		
La <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Sn	0,8148(1)	2,4047(8)	X	[Weit93]
La <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Pb	0,8155(2)	2,4123(7)	X	[Weit93]
La <sub>6</sub> Fe <sub>11</sub> Al <sub>3</sub>	0,82228(16)	2,38205(88)	281	[Hu92]
	0,8220	2,382	230	[Groot98]
La <sub>6</sub> Fe <sub>11</sub> Al <sub>3</sub> H <sub>y</sub>	0,8291	2,604	X	[Groot98]
La <sub>3</sub> Gd <sub>3</sub> Fe <sub>11</sub> Al <sub>3</sub>	0,8156	2,336	X	[Groot98]
La <sub>6</sub> Co <sub>11</sub> Ga <sub>3</sub>	0,8166(3)	2,3132(8)	X	[Siche85]
La <sub>6</sub> Co <sub>13</sub> Sn	0,8096(1)	2,3461(7)	X	[Lei97]
La <sub>6</sub> Co <sub>13</sub> SnH <sub>14,5</sub>	0,8199(1)	2,5376(4)	X	[Lei97]
La <sub>6</sub> Co <sub>13</sub> Ge	0,80620(46)	2,29224(115)	X	[Hu92]
La <sub>6</sub> Co <sub>13</sub> In	0,8102(2)	2,3576(8)	490	[Weit93]
La <sub>6</sub> Co <sub>13</sub> Tl	0,8087(1)	2,3548(8)	340	[Weit93]
La <sub>6</sub> Co <sub>13</sub> Sn	0,8096(1)	2,3561(7)	190	[Weit93]
La <sub>6</sub> Co <sub>13</sub> Pb	0,8101(1)	2,3533(8)	140	[Weit93]
La <sub>6</sub> Co <sub>13</sub> Sb	0,8097(1)	2,3289(8)	490	[Weit93]
La <sub>6</sub> Co <sub>13</sub> Bi	0,8114(2)	2,3477(9)	X	[Weit93]
Ce <sub>6</sub> Fe <sub>11</sub> Al <sub>3</sub>	0,81903(34)	2,31008(170)	X	[Hu92]
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Ge	0,80663(20)	2,29681(85)	303	[Hu92]
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>11</sub> Al <sub>3</sub>	0,81660(11)	2,31296(152)	283	[Hu92]
	0,8099(1)	2,3084(11)	320	[Weit93]
	0,8105	2,306	320	[Li90]
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>11</sub> Ga <sub>3</sub>	0,8052(3)	2,3047(9)	X	[Siche85]
	0,81	2,31	391	[Kaji92]
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Cu	0,81	2,31	391	[Kaji92]
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> In	0,8103(1)	2,3527(9)	290	[Weit93]
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Tl	0,8097(1)	2,3509(10)	280	[Weit93]
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Si	0,80543(3)	2,2873(1)	X	[Scho99]
	0,8098(1)	2,3471(9)	250	[Weit93]
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Sn	0,8093	2,3441	396	[Xiao98]
	0,8097(2)	2,3499(9)	X	[Lei97]
	0,8097(2)	2,3483(1)	X	[Scho00]
	0,8189(4)	2,5425(9)	X	[Lei97]
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> As	0,8059(2)	2,2767(6)	X	[Weit93]
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Sb	0,8108(2)	2,3303(7)	450	[Weit93]
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Bi	0,8116(1)	2,3516(7)	X	[Weit93]
Pr <sub>4</sub> Sc <sub>2</sub> Fe <sub>11</sub> Al <sub>3</sub>	0,81747(20)	2,31286(192)	X	[Hu92]

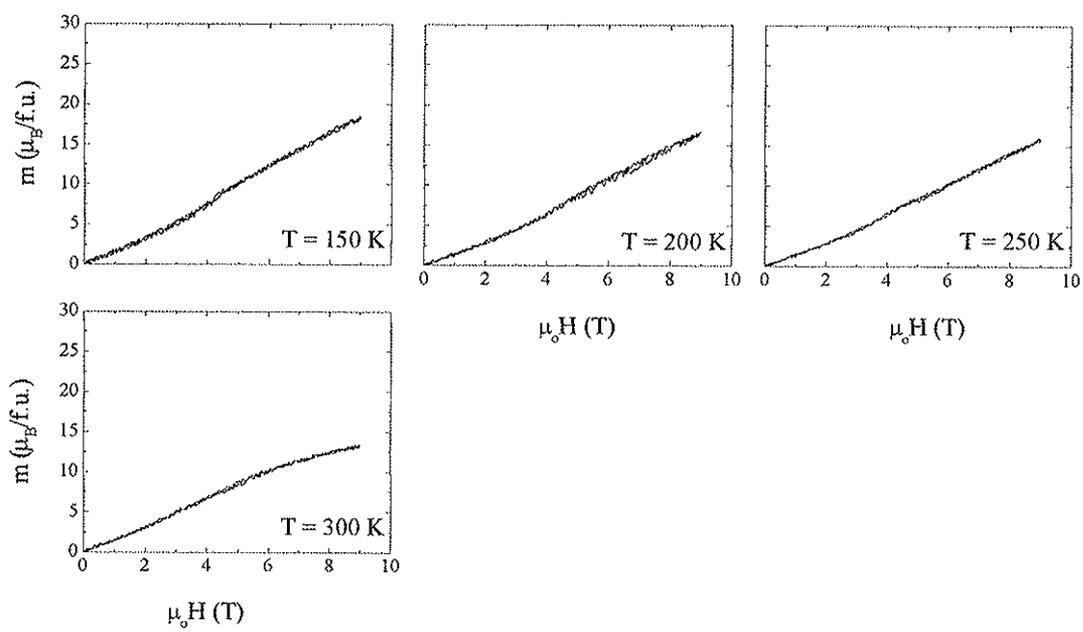
$\text{Pr}_4\text{Y}_2\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$	0,81513(9)	2,30243(53)	X	[Hu92]
$\text{Nd}_{6,4}\text{Fe}_{13}\text{Ag}_{1,3}$	0,8117	2,276	415	[Groot98]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Ag H}_y$	0,8198	2,535	X	[Groot98]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{12}\text{Al}_2$	0,8052(3)	2,294(3)	X	[Bre95]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{11,2}\text{Al}_{2,8}$	0,8098(10)	2,299(7)	X	[Bre95]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$	0,81472(10)	2,30745(154)	285	[Hu92]
	0,8152	2,310	305	[Groot98]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3\text{H}_y$	0,8165	2,521	X	[Groot98]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{9,5}\text{Al}_{4,5}$	0,81734	2,3068	128	[Naga00]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{As}$	0,8049(2)	2,2665(4)	X	[Weit93]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Au}$	X	X	413	[Groot96]
	0,8084	2,260	411	[Groot98]
	0,80823(2)	2,25905(8)	X	[Scho99]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Au H}_y$	0,8084	2,527	X	[Groot98]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Ga}_3$	0,8090	2,296	397	[Li90]
	0,8043(2)	2,3023(5)	X	[Siche85]
$\text{Nd}_{6,1}\text{Fe}_{13}\text{Ga}$	0,8072	2,295	433	[Groot98]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{12}\text{Ga}_2$	X	X	374	[Zhao95]
	0,8092	2,298	373	[Groot98]
$\text{Nd}_{6,1}\text{Fe}_{12,7}\text{Ga}_{1,3}$	0,8077	2,298	417	[Groot98]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{12,7}\text{Ga}_{1,3}\text{H}_y$	0,8136	2,521	458	[Groot98]
$\text{Nd}_5\text{LaFe}_{11}\text{Ga}_2$	X	X	358	[Zhao95]
$\text{Nd}_4\text{La}_2\text{Fe}_{11}\text{Ga}_2$	X	X	352	[Zhao95]
$\text{Nd}_3\text{La}_3\text{Fe}_{11}\text{Ga}_2$	X	X	350	[Zhao95]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$	0,80924(23)	2,22562(78)	190	[Knoch93]
	0,80	2,30	420	[Kaji92]
$\text{Nd}_{6,4}\text{Fe}_{13}\text{Cu}_{1,3}$	0,8111	2,230	419	[Groot98]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Si}$	0,8034(3)	2,278(1)	X	[Alle90]
	0,80299(3)	2,2706(3)	441	[Yan94]
$\text{Nd}_{6,4}\text{Fe}_{13}\text{Si}_{1,3}$	0,8054	2,281	421	[Groot98]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Ge}$	0,80549(16)	2,28546(133)	352	[Hu92]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{In}$	0,8088(1)	2,3431(9)	330	[Weit93]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Tl}$	0,8089(1)	2,3381(9)	330	[Weit93]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Sn}$	0,8089(1)	2,3354(9)	510	[Weit93]
	0,8111	0,23441	374	[Xiao98]
	X	X	410	[Rose94]
	0,8089(1)	2,3354(9)	X	[Lei97]
	0,80877(2)	2,3375(1)	X	[Scho00]

$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{SnH}_{13,3}$	0,8163(3)	2,5245(9)	X	[Lei97]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Pb}$	0,8092(1)	2,3452(8)	330	[Weit93]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{As}$	0,8049(2)	2,2665(4)	X	[Weit93]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Sb}$	0,8098(1)	2,3232(7)	550	[Weit93]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Bi}$	0,8103(1)	2,3417(6)	510	[Weit93]
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{CuH}_{20}$	0,81765(27)	2,52446(96)	X	[Knoch93]
$\text{Nd}_{5,4}\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{13}\text{Al}$	0,820	2,311	418	[Wang99]
$\text{Nd}_{4,8}\text{Ce}_{1,2}\text{Fe}_{13}\text{Al}$	0,819	2,320	412	[Wang99]
$\text{Nd}_{4,2}\text{Ce}_{1,8}\text{Fe}_{13}\text{Al}$	0,819	2,324	402	[Wang99]
$\text{Nd}_{3,6}\text{Ce}_{2,4}\text{Fe}_{13}\text{Al}$	0,818	2,322	X	[Wang99]
$\text{Nd}_3\text{Ce}_3\text{Fe}_{13}\text{Al}$	0,818	2,317	390	[Wang99]
$\text{Nd}_{2,4}\text{Ce}_{3,6}\text{Fe}_{13}\text{Al}$	0,817	2,316	382	[Wang99]
$\text{Nd}_6\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_{12,7}\text{Ga}_{1,3}$	0,8072	2,296	418	[Groot98]
$\text{Nd}_{5,9}\text{Dy}_{0,2}\text{Fe}_{12,7}\text{Ga}_{1,3}$	0,8071	2,295	418	[Groot98]
$\text{Nd}_{5,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Fe}_{12,7}\text{Ga}_{1,3} \text{H}_y$	0,8127	2,522	460	[Groot98]
$\text{Nd}_{5,6}\text{Dy}_{0,5}\text{Fe}_{12,7}\text{Ga}_{1,3}$	0,8071	2,295	418	[Groot98]
$\text{Nd}_{5,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Fe}_{12,7}\text{Ga}_{1,3} \text{H}_y$	0,8112	2,518	455	[Groot98]
$\text{Nd}_{5,1}\text{Dy}\text{Fe}_{12,7}\text{Ga}_{1,3}$	0,8056	2,286	420	[Groot98]
$\text{Nd}_5\text{Dy}\text{Fe}_{12,7}\text{Ga}_{1,3} \text{H}_y$	0,8086	2,517	441	[Groot98]
$\text{Nd}_3\text{La}_3\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$	0,8183	2,349	273	[Groot98]
$\text{Nd}_3\text{La}_3\text{Fe}_{11}\text{Al}_3 \text{H}_y$	0,8264	2,581	442	[Groot98]
$\text{Sm}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$	0,81143(24)	2,29949(74)	X	[Hu92]
$\text{Sm}_6\text{Fe}_{11}\text{Ga}_3$	0,8056	2,294	462	[Li90]
	0,8012(4)	2,285(1)	X	[Siche85]
$\text{Sm}_6\text{Fe}_{13}\text{In}$	0,8065(1)	2,3202(6)	X	[Weit93]
$\text{Sm}_6\text{Fe}_{13}\text{Tl}$	0,8055(1)	2,3162(8)	380	[Weit93]
$\text{Sm}_6\text{Fe}_{13}\text{Sn}$	0,8055(1)	2,3170(9)	X	[Weit93]
$\text{Sm}_6\text{Fe}_{13}\text{Pb}$	0,8056(1)	2,3265(9)	X	[Weit93]
$\text{Sm}_6\text{Fe}_{13}\text{Sb}$	0,8041(1)	2,3048(6)	X	[Weit93]
$\text{Sm}_6\text{Fe}_{13}\text{Bi}$	0,8057(1)	2,3316(8)	X	[Weit93]
$\text{MM}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$	0,81979(18)	2,31758(105)	284	[Hu92]

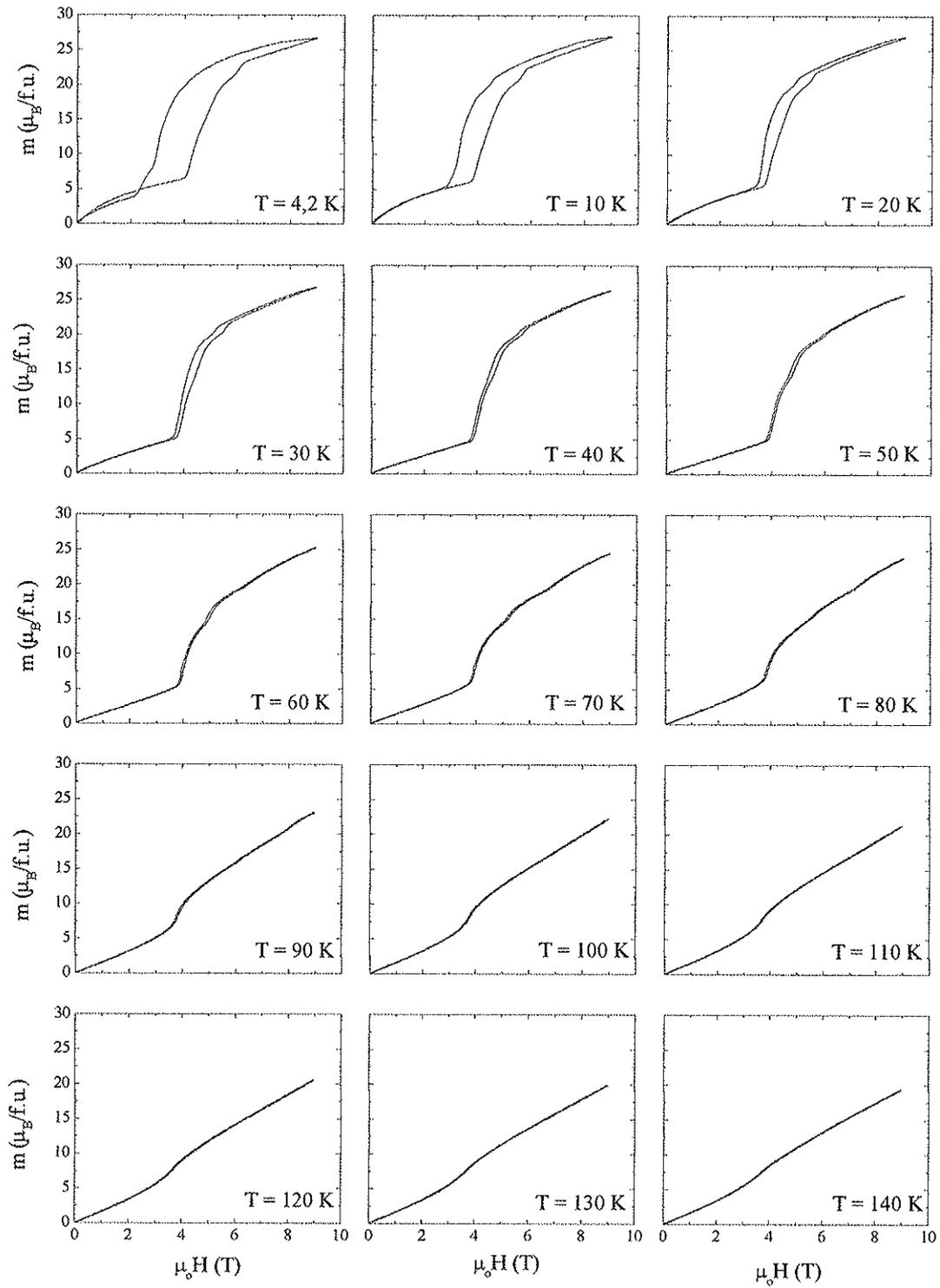
## **Apêndice 5**

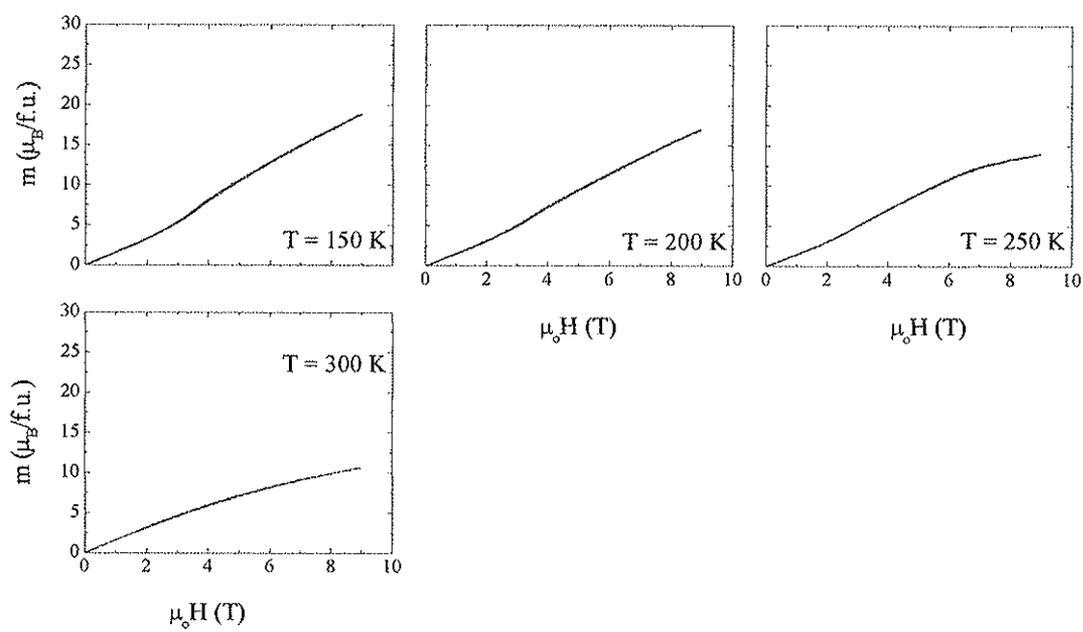
### **Perfil Magnético**

Amostra:  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ 

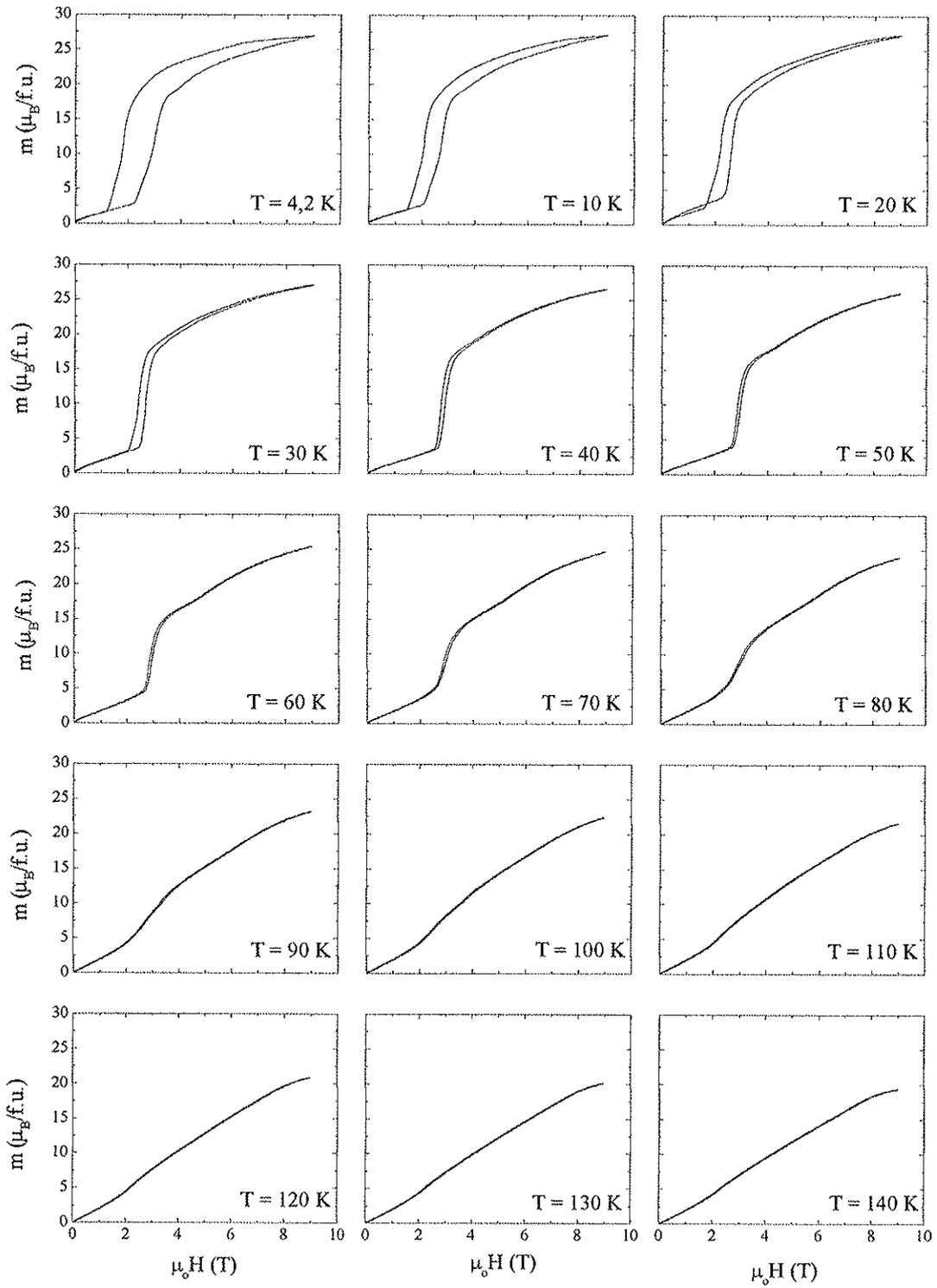


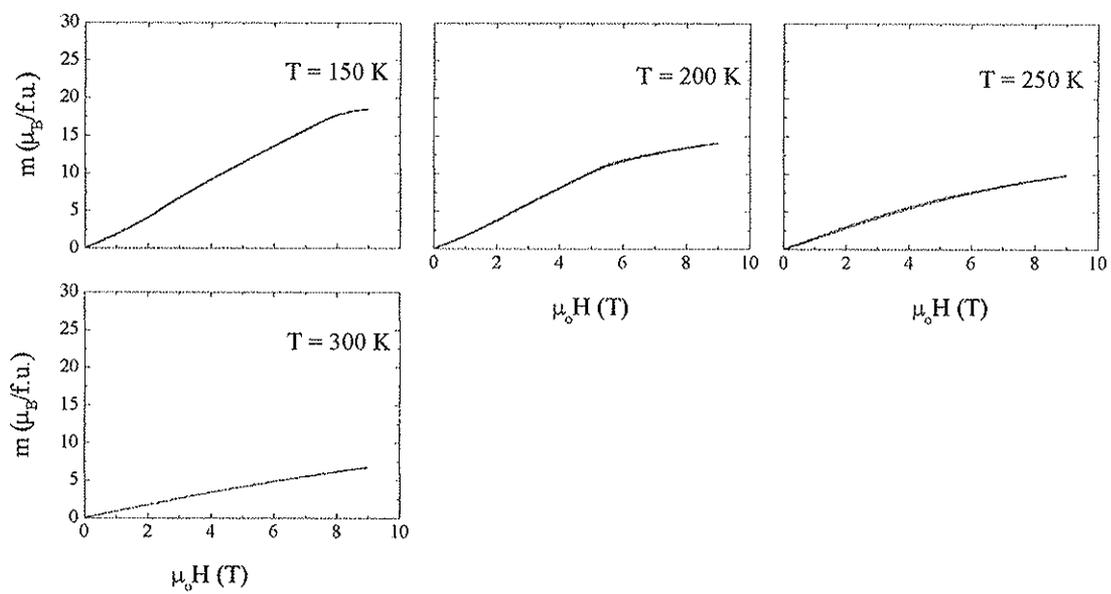
# Amostra: $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10,5}\text{Al}_{3,5}$



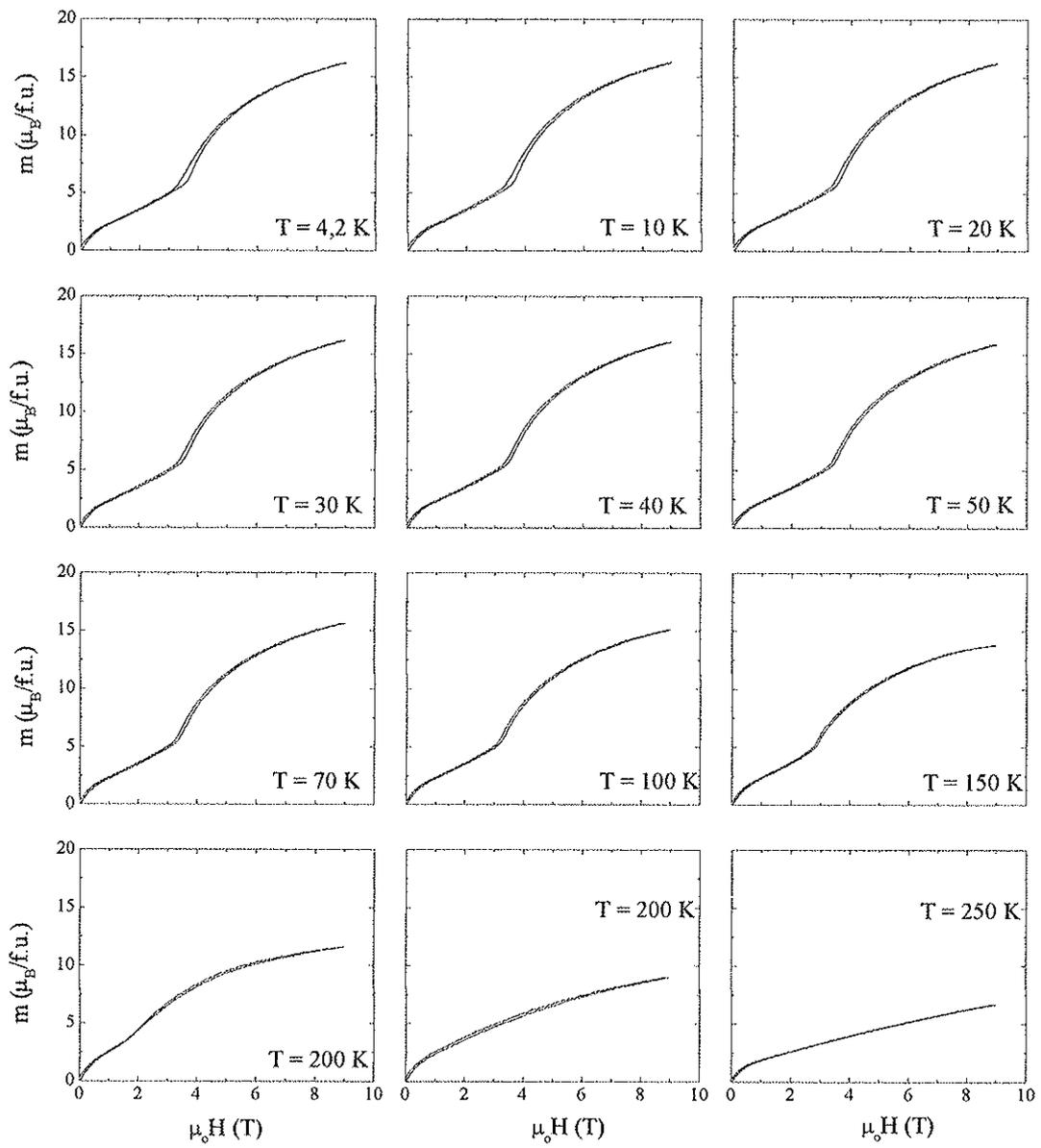


# Amostra: Nd<sub>6</sub>Fe<sub>10</sub>Al<sub>4</sub>

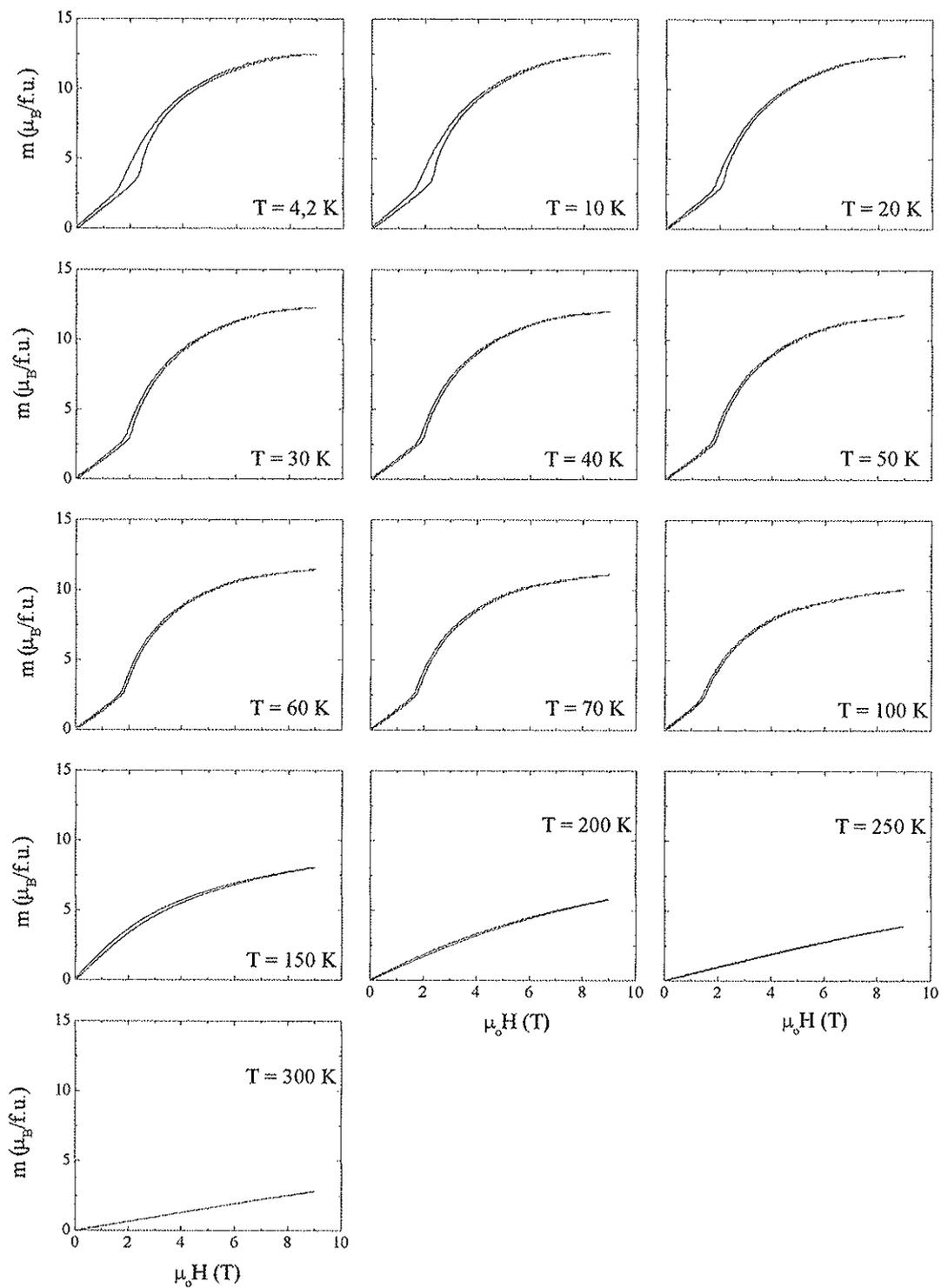




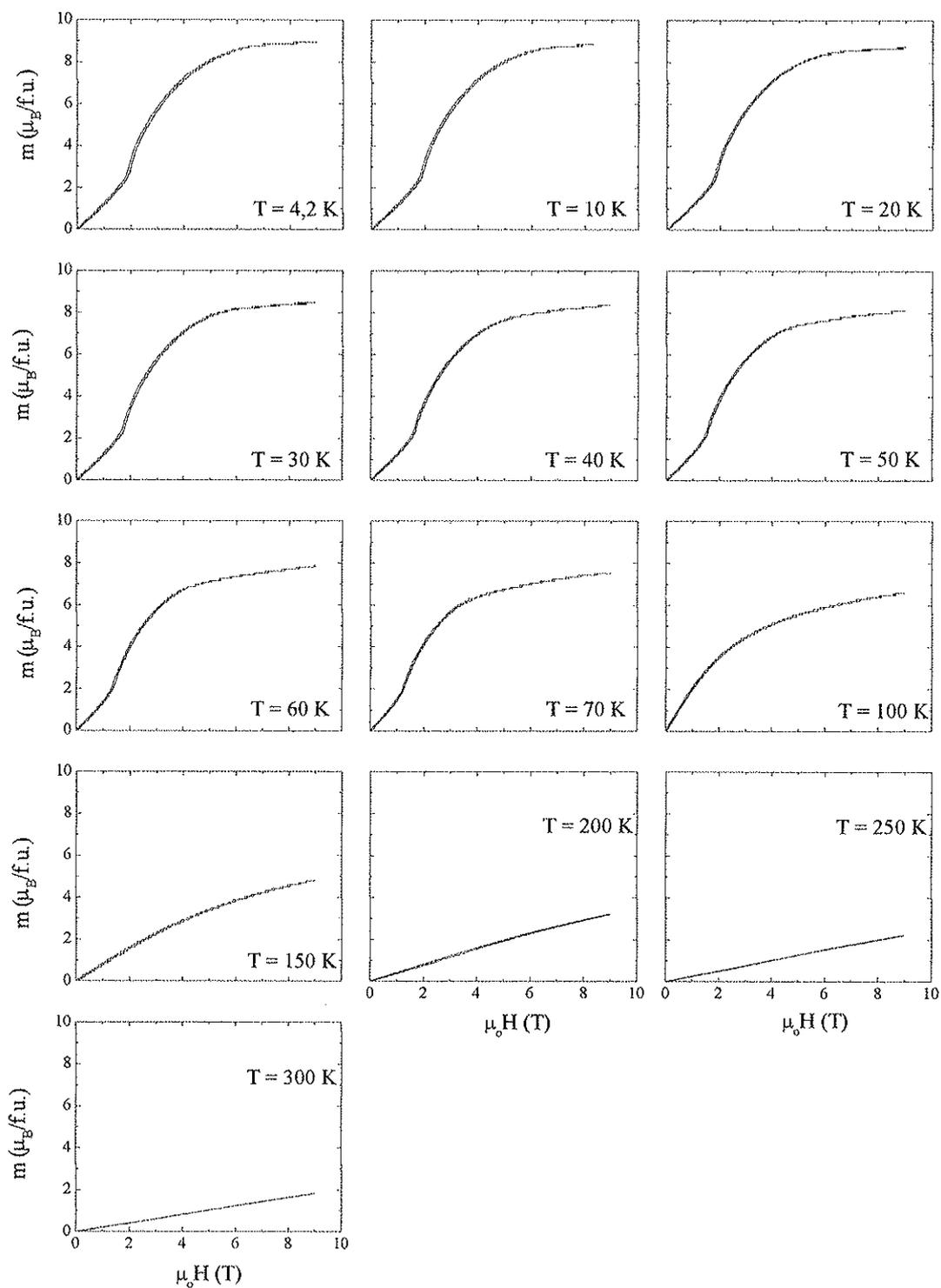
# Amostra: $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$



# Amostra: $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$

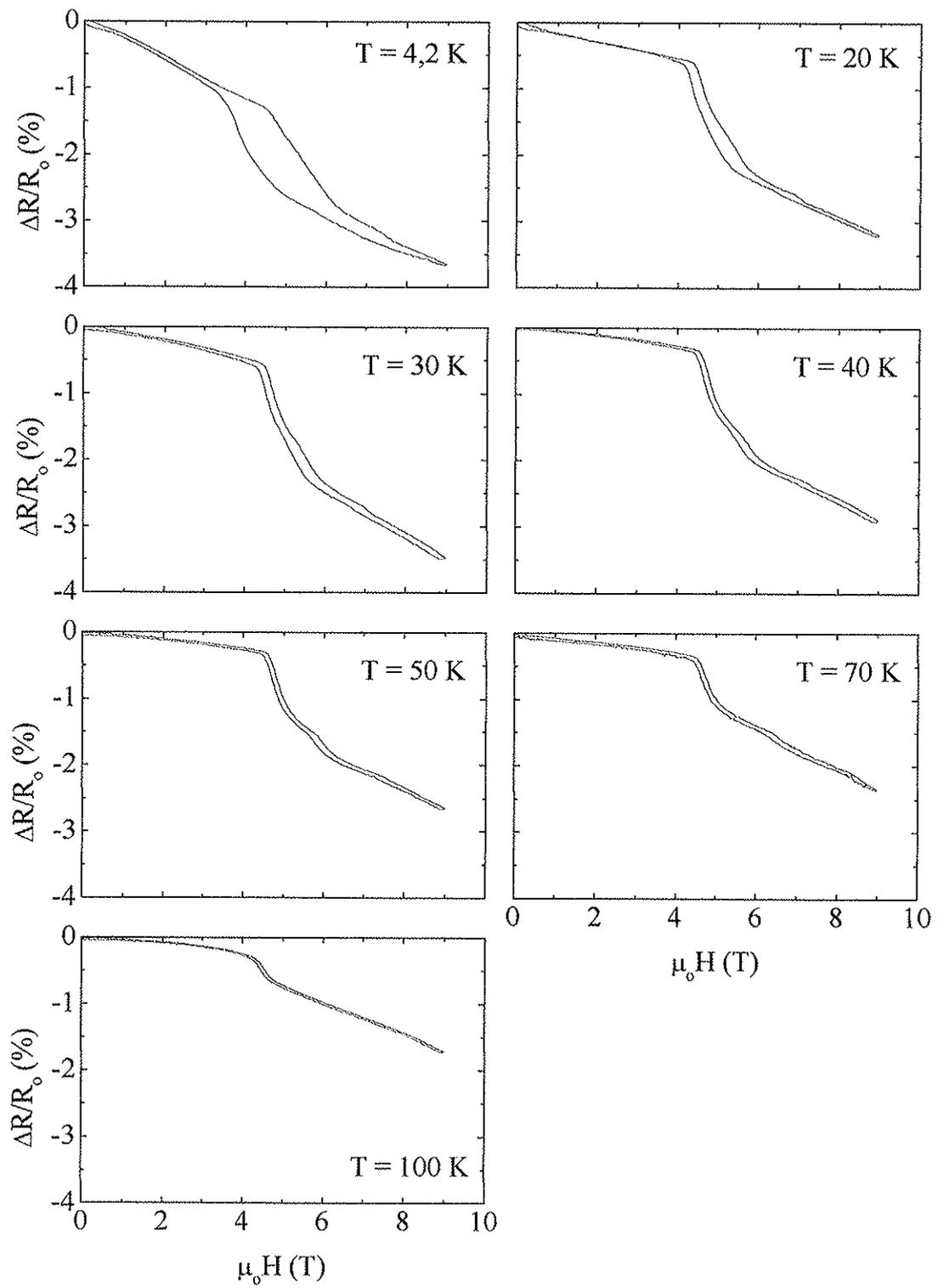


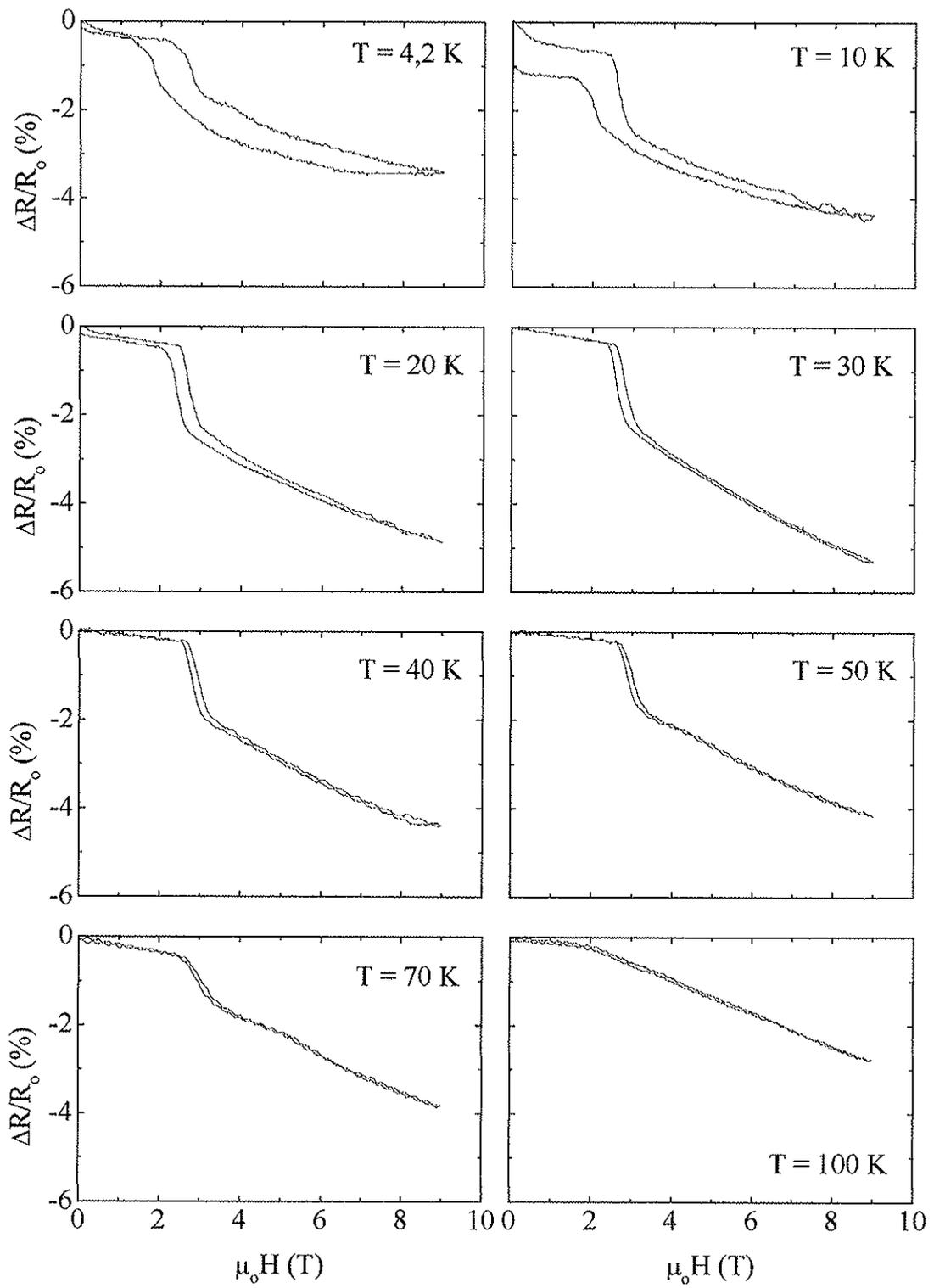
### Amostra: $\text{La}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$



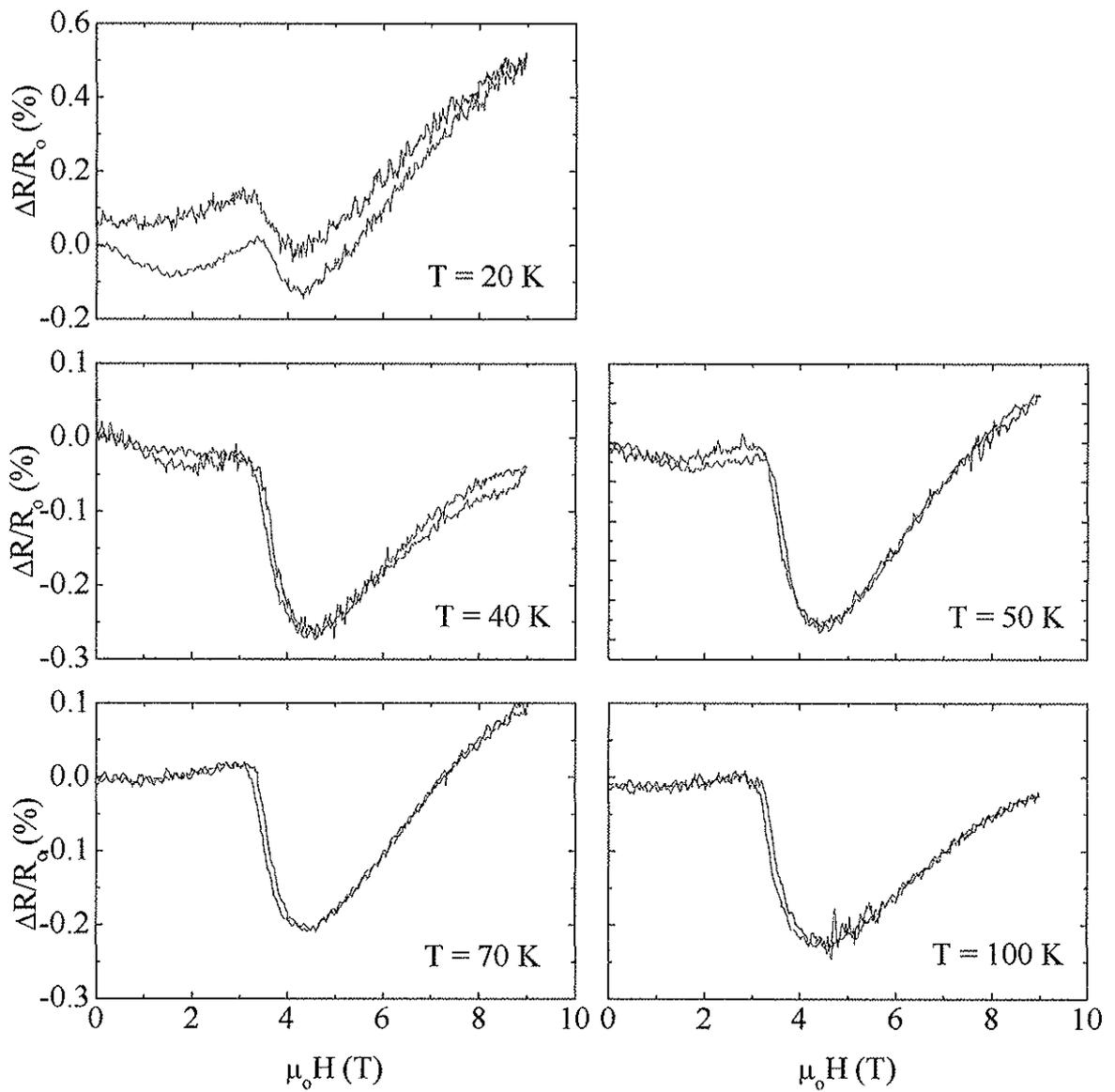
## **Apêndice 6**

# **Magneto-resistência**

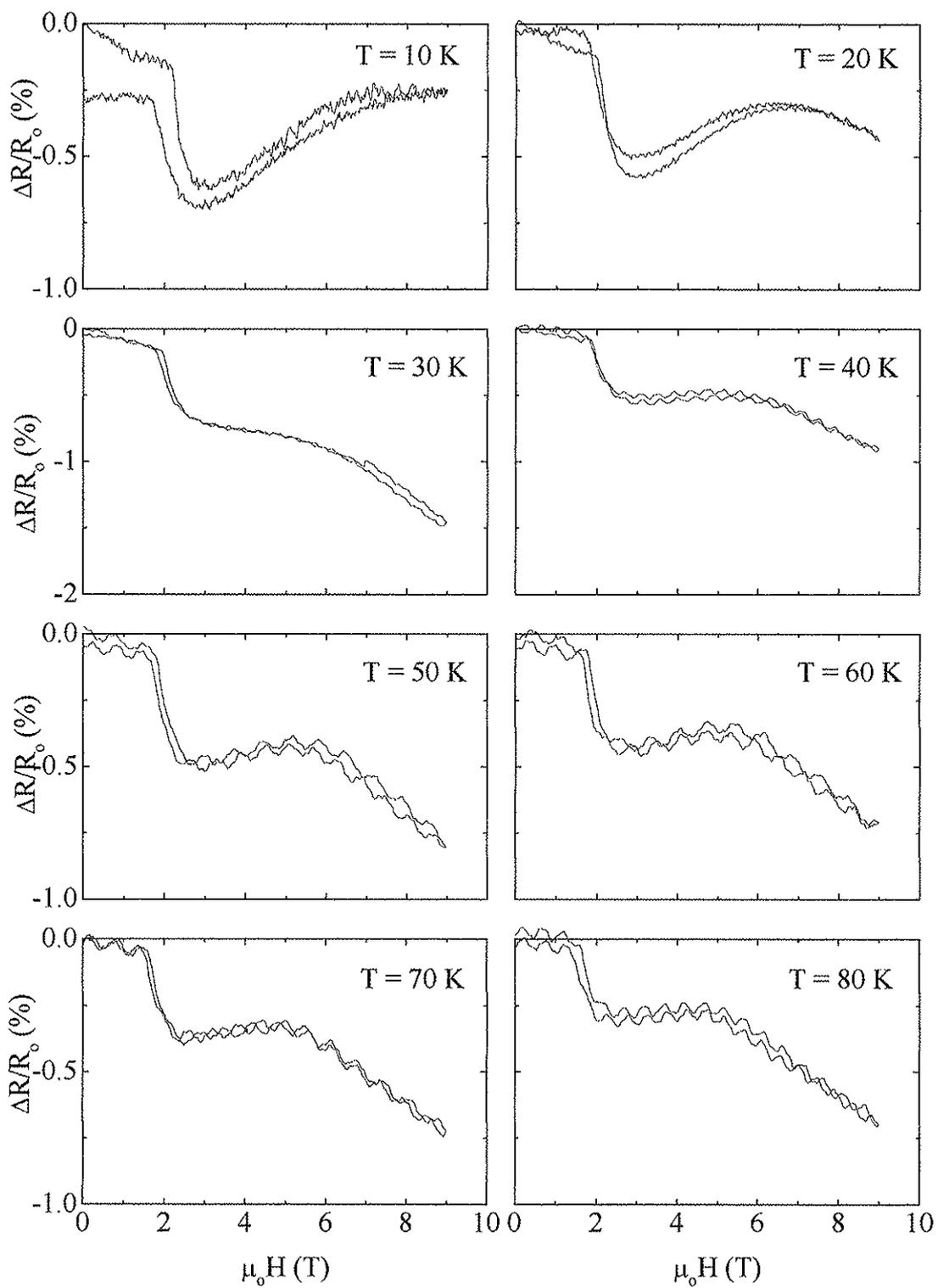
Amostra:  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$ 

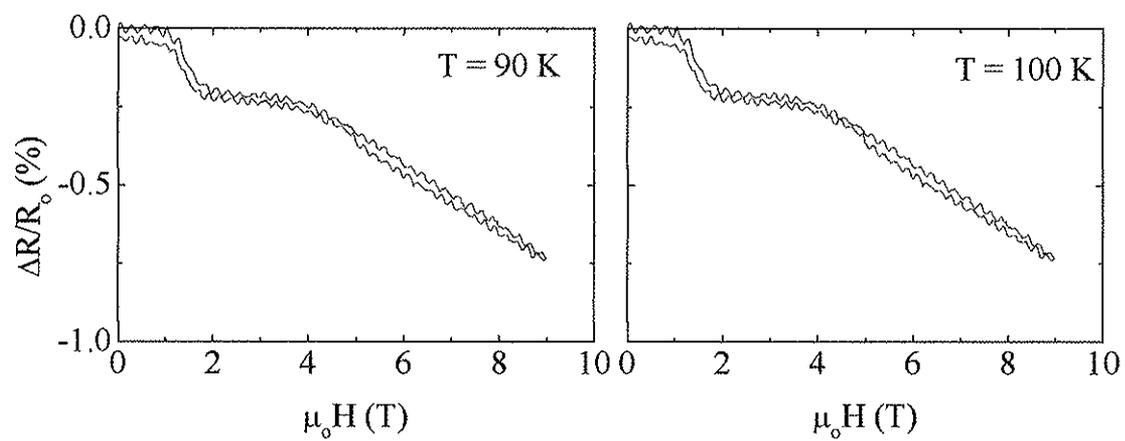
Amostra:  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$ 

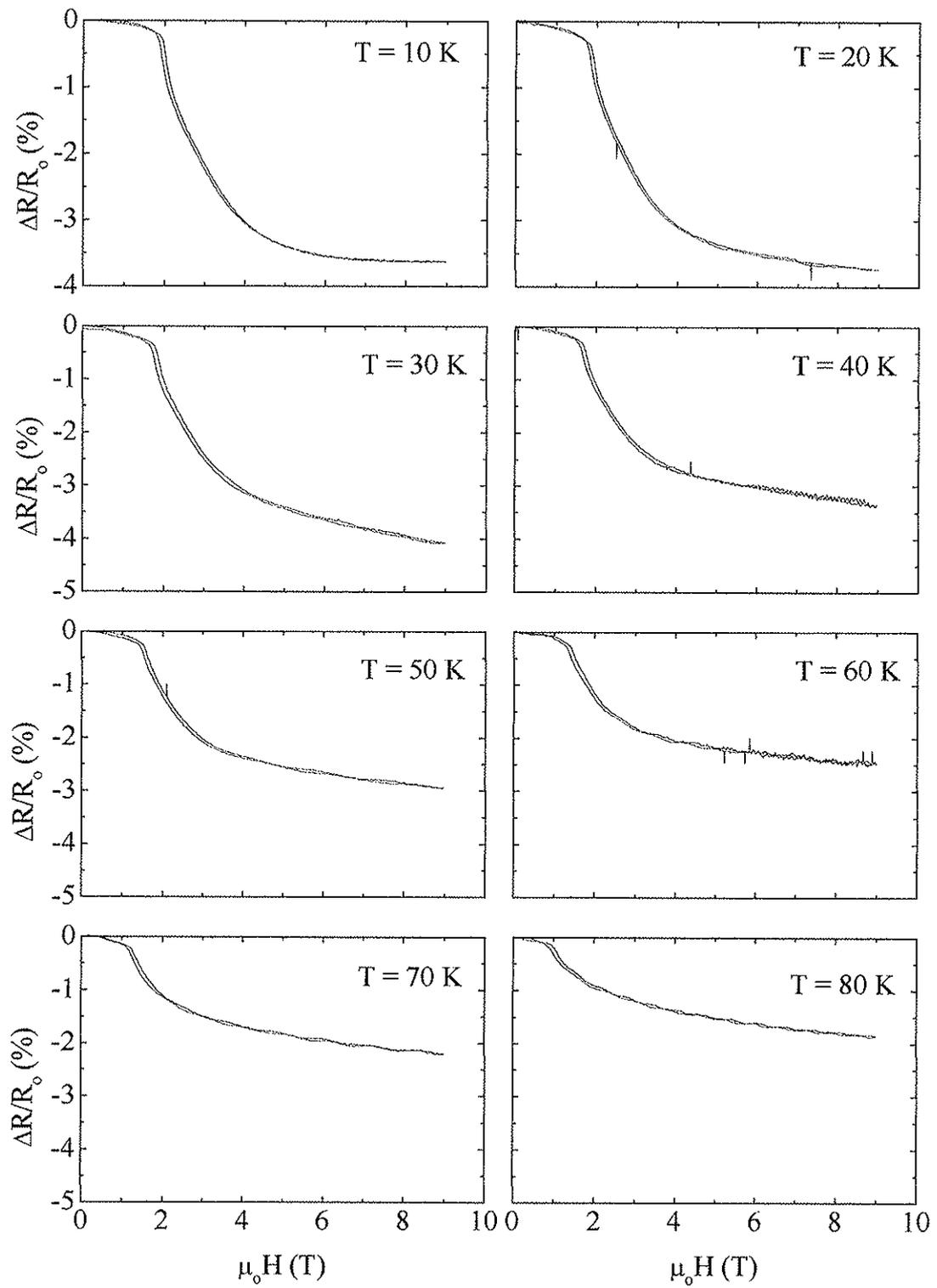
# Amostra: $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$

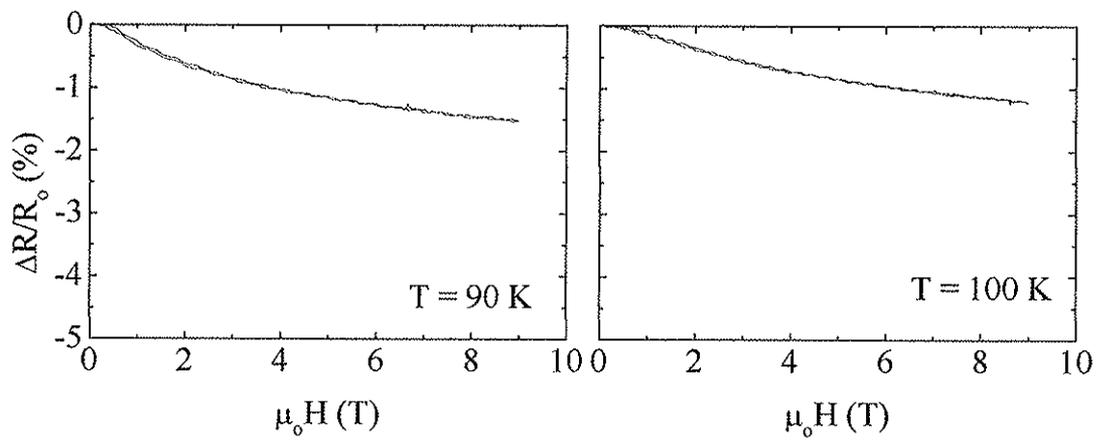


# Amostra: $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$





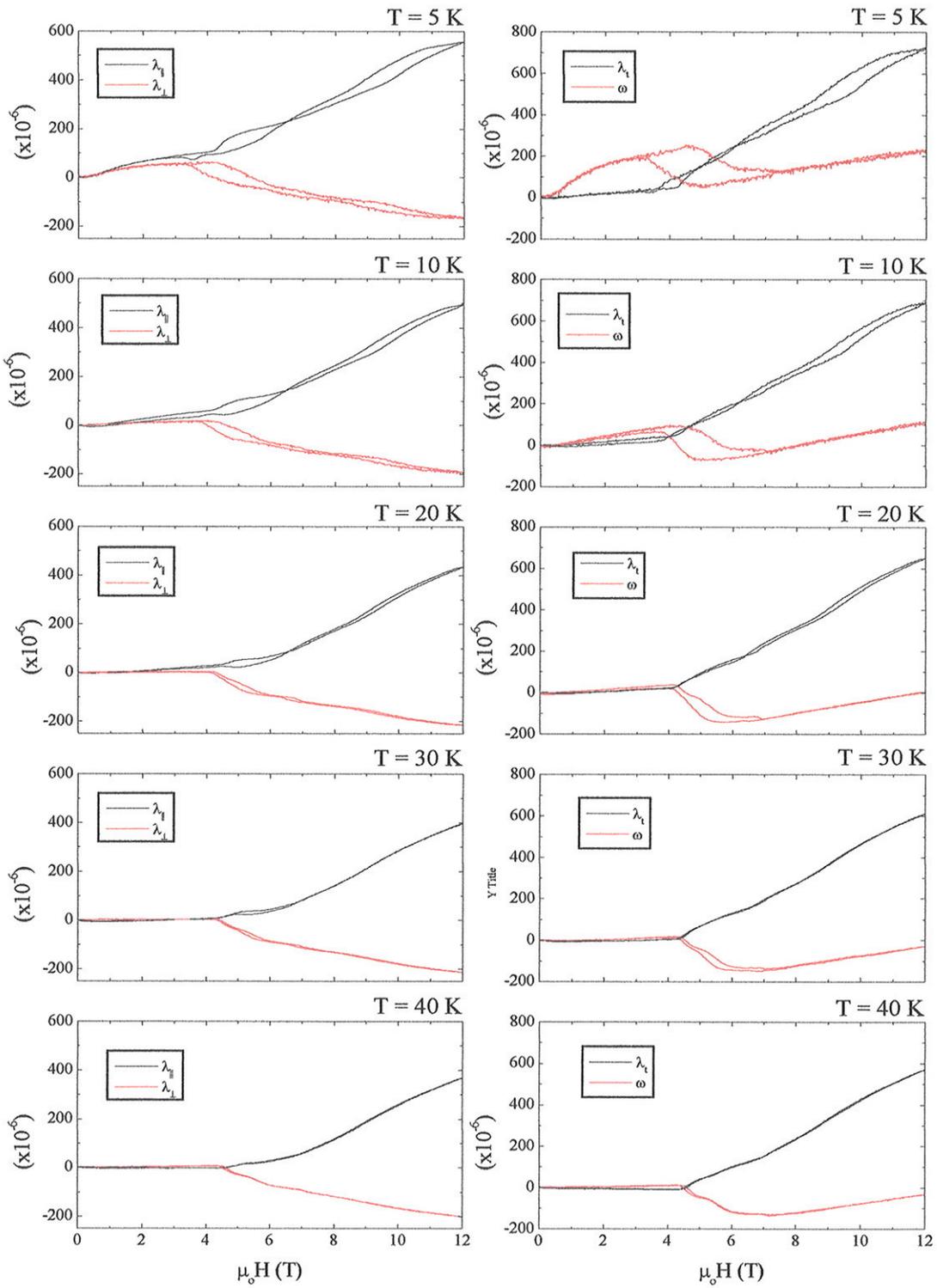
Amostra:  $\text{La}_6\text{Fe}_9\text{Al}_5$ 

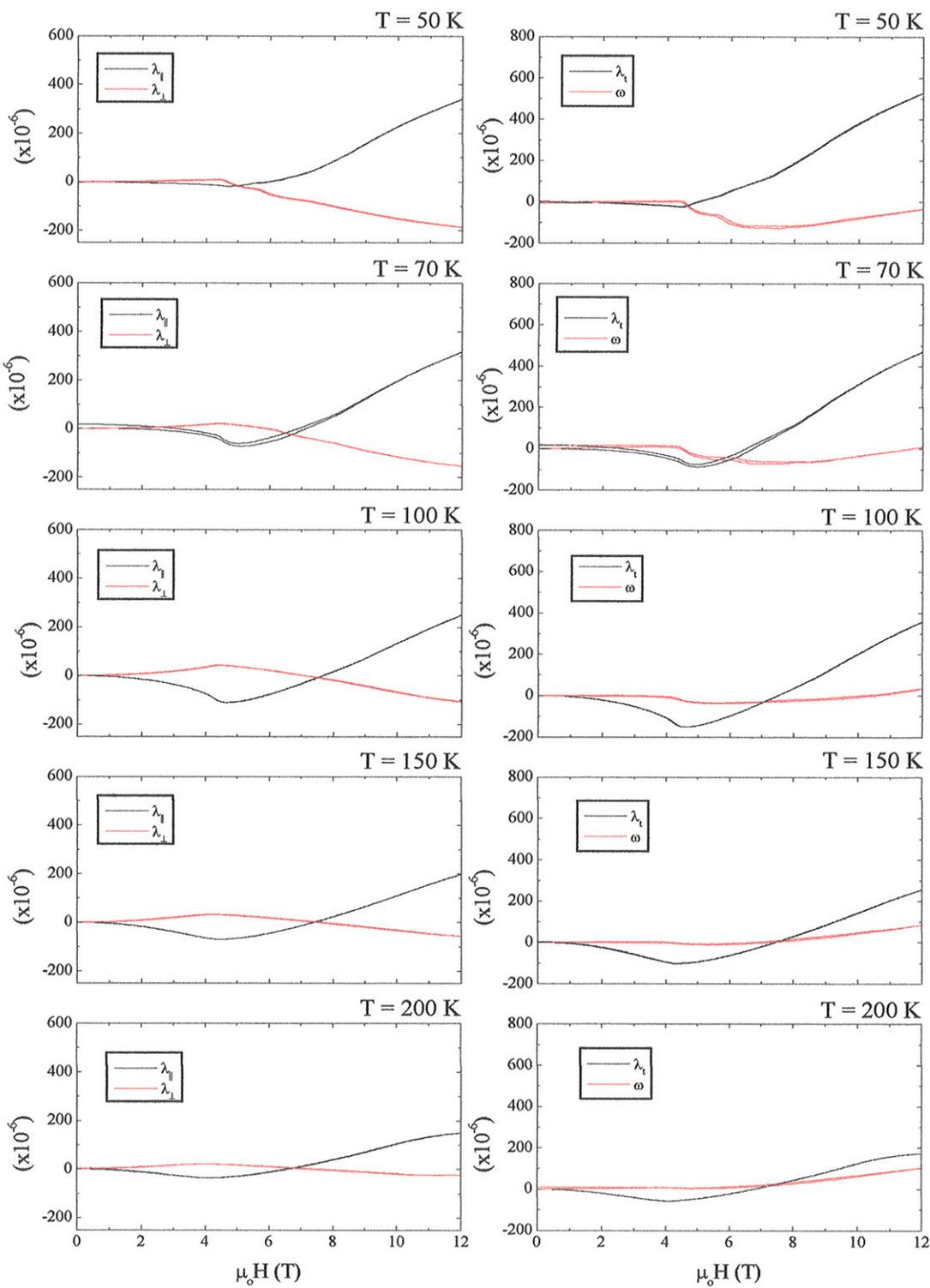


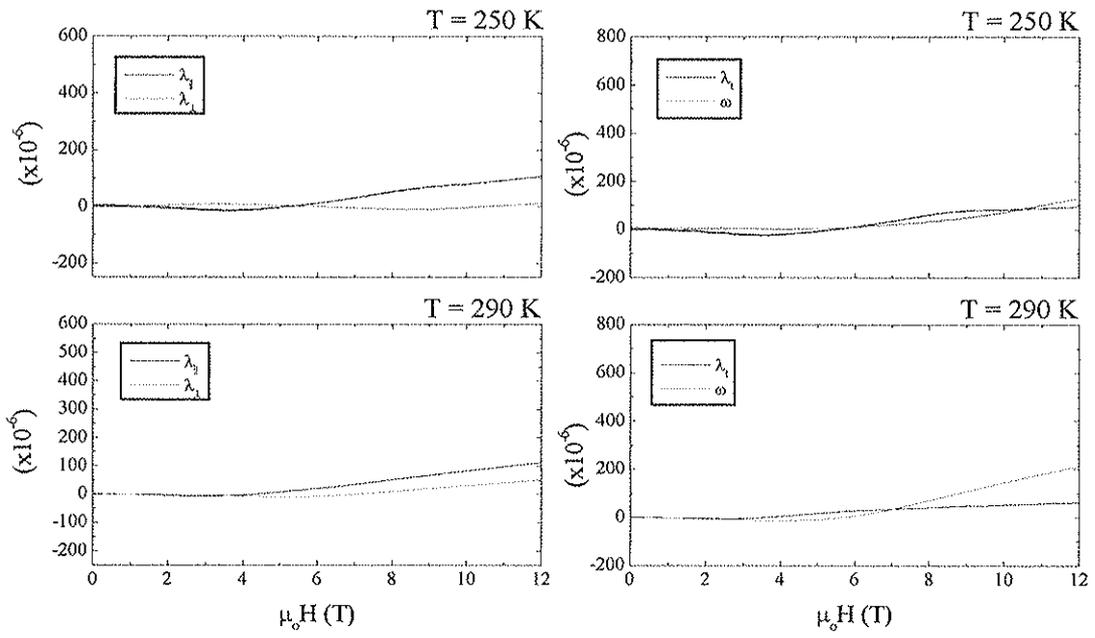
## **Apêndice 7**

# **Magnetostricção**

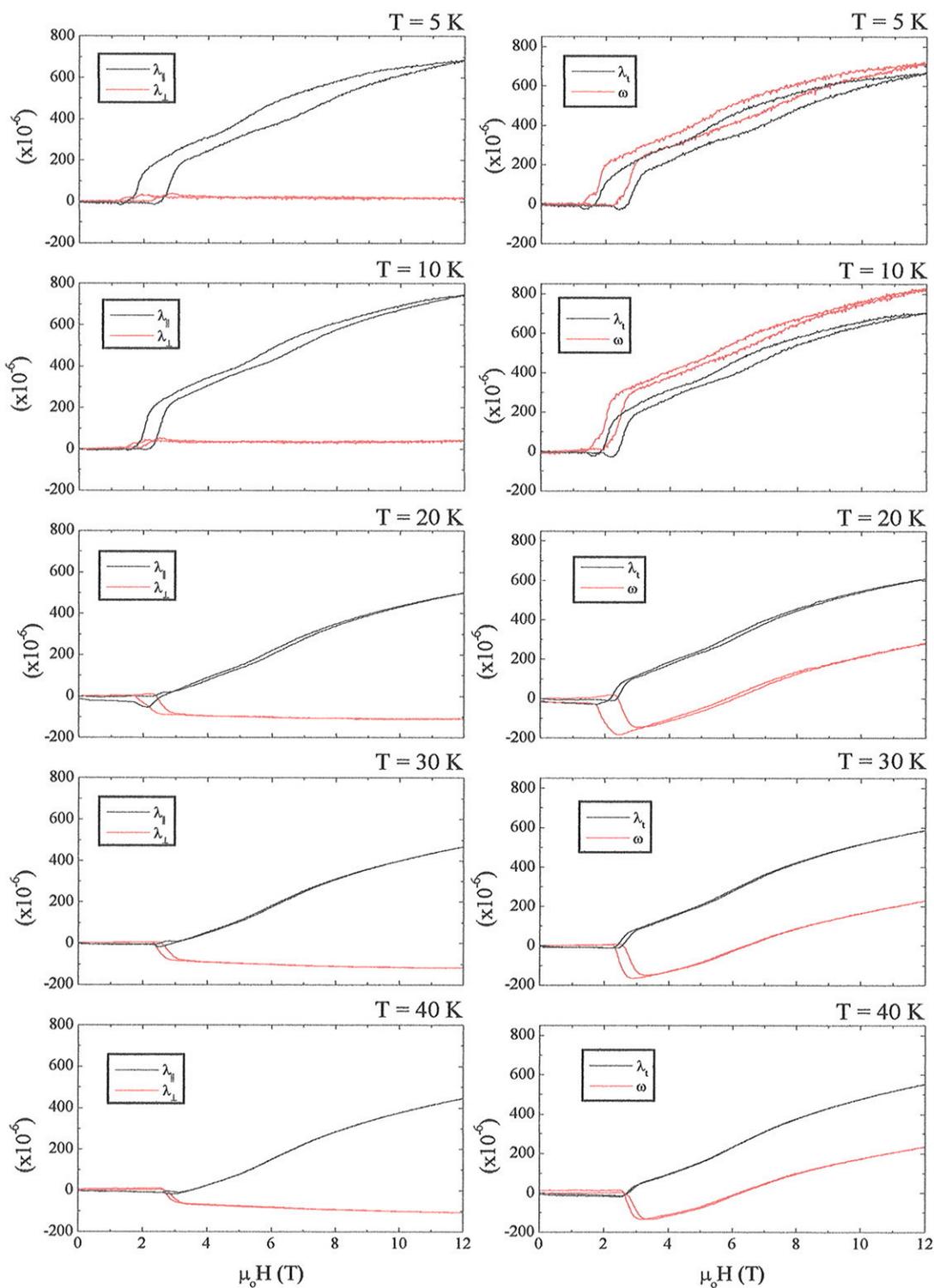
# Amostra: Nd<sub>6</sub>Fe<sub>11</sub>Al<sub>3</sub>

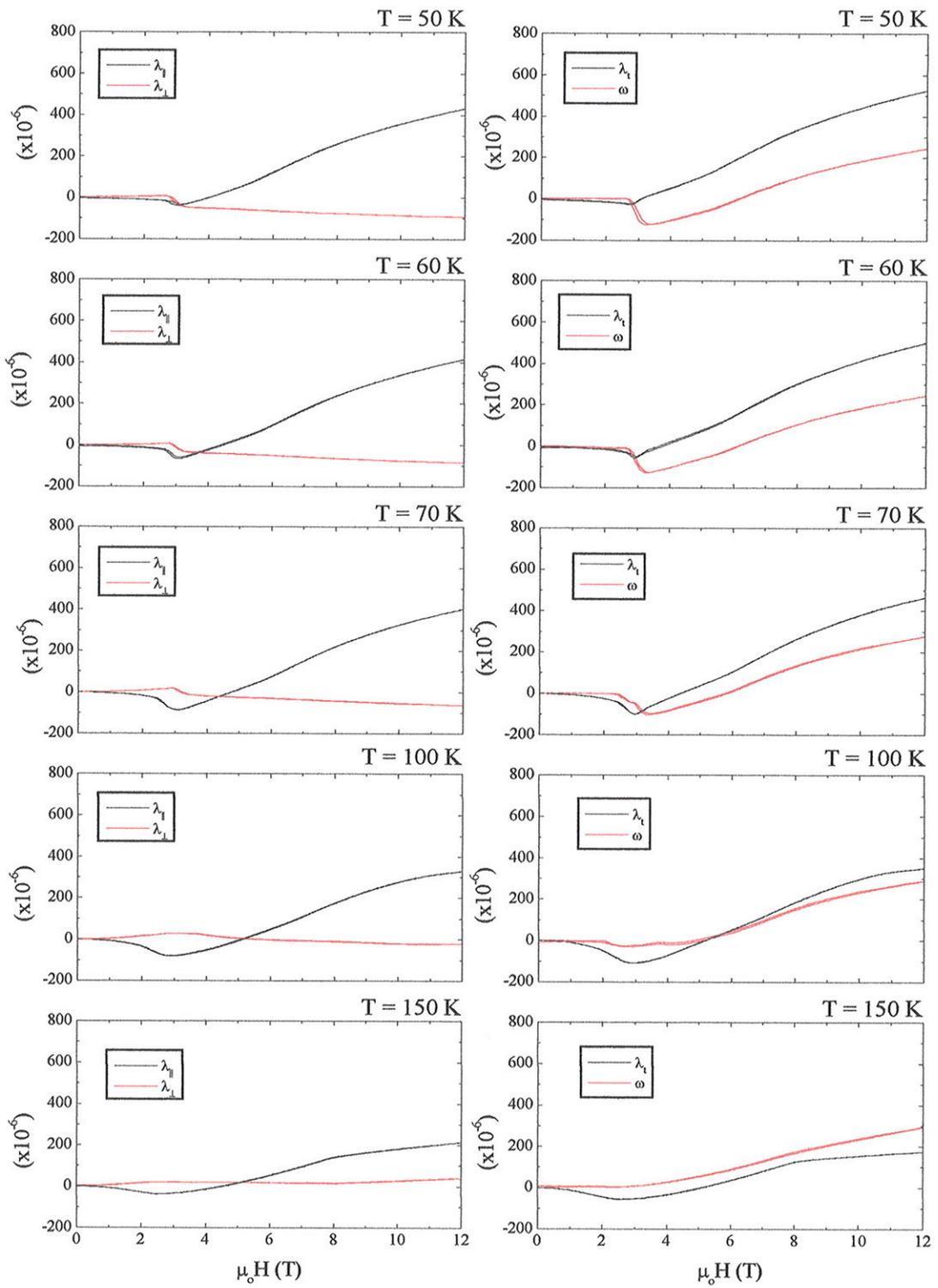


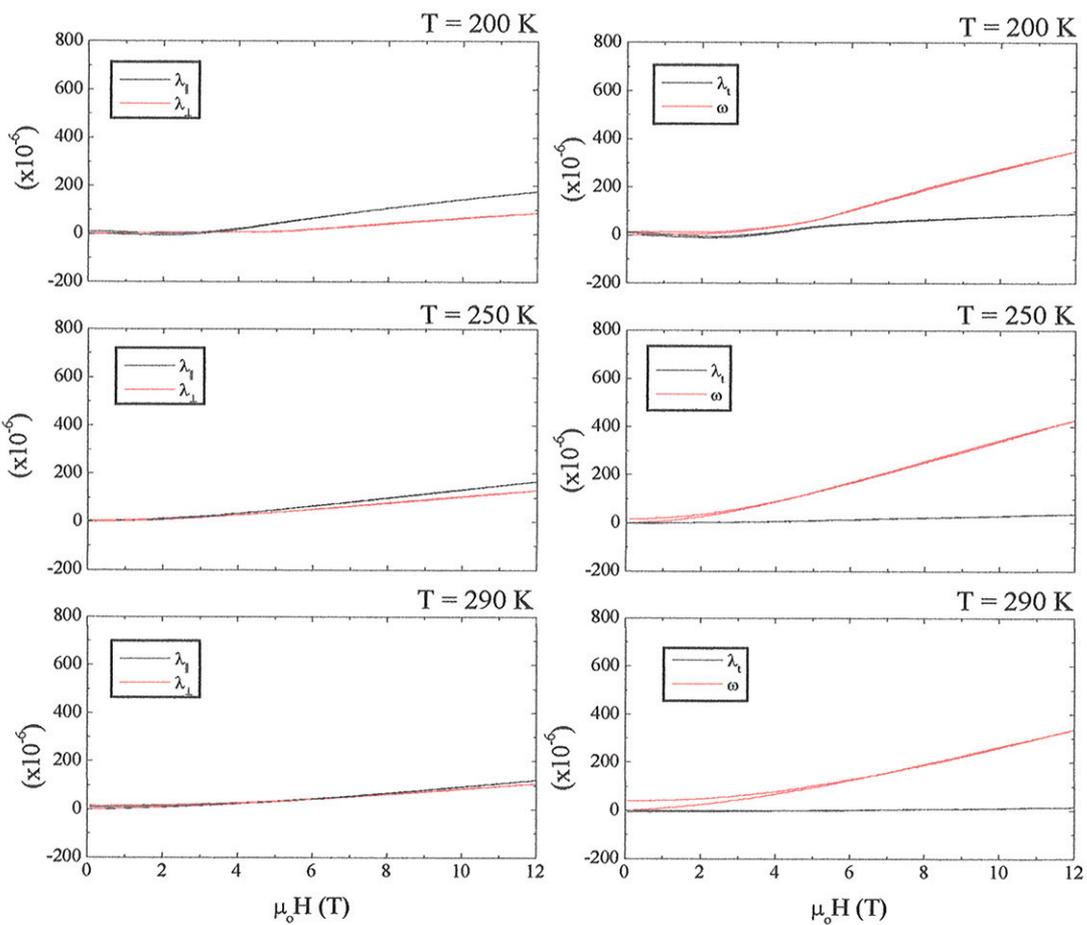




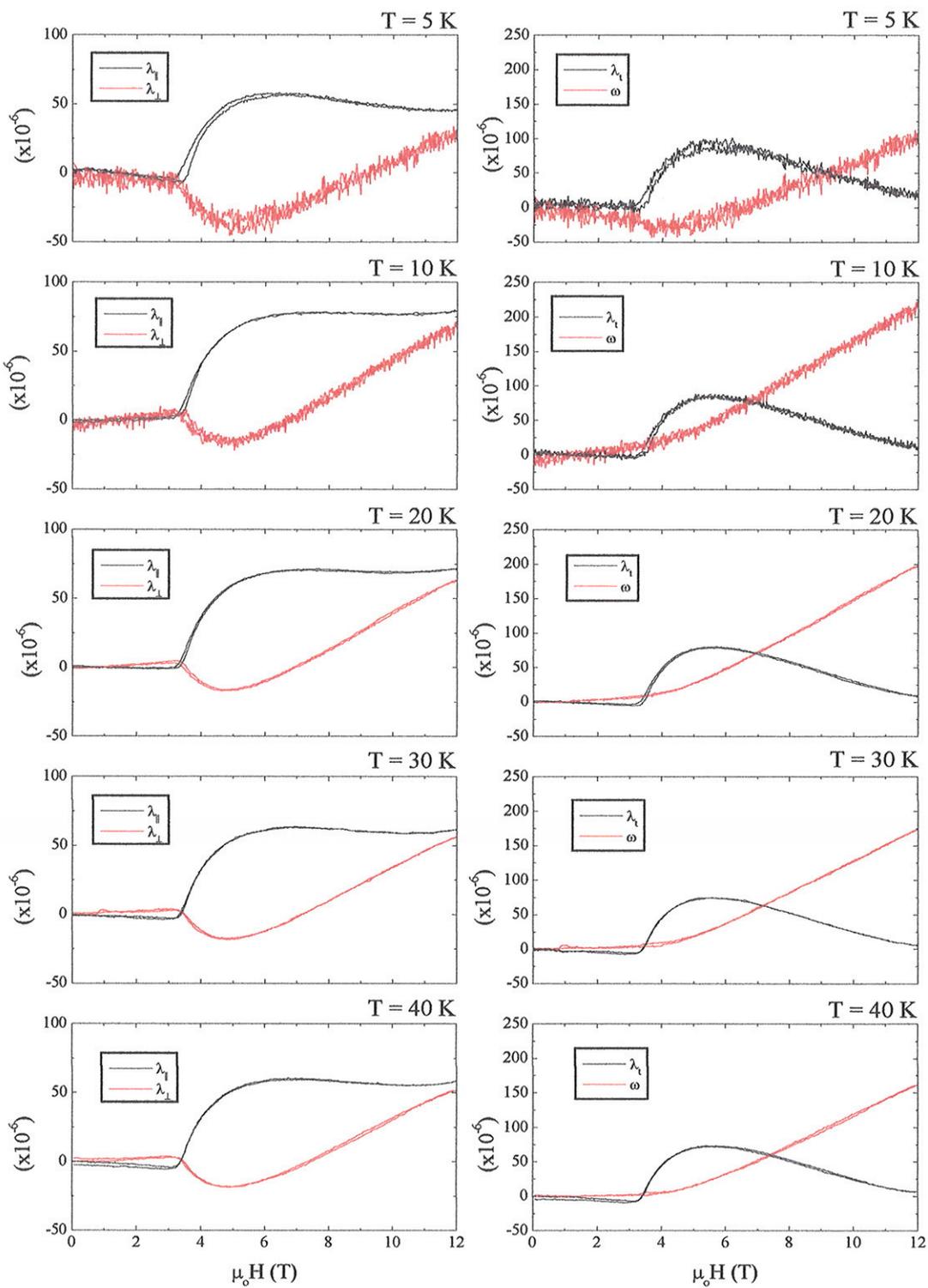
# Amostra: $\text{Nd}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$

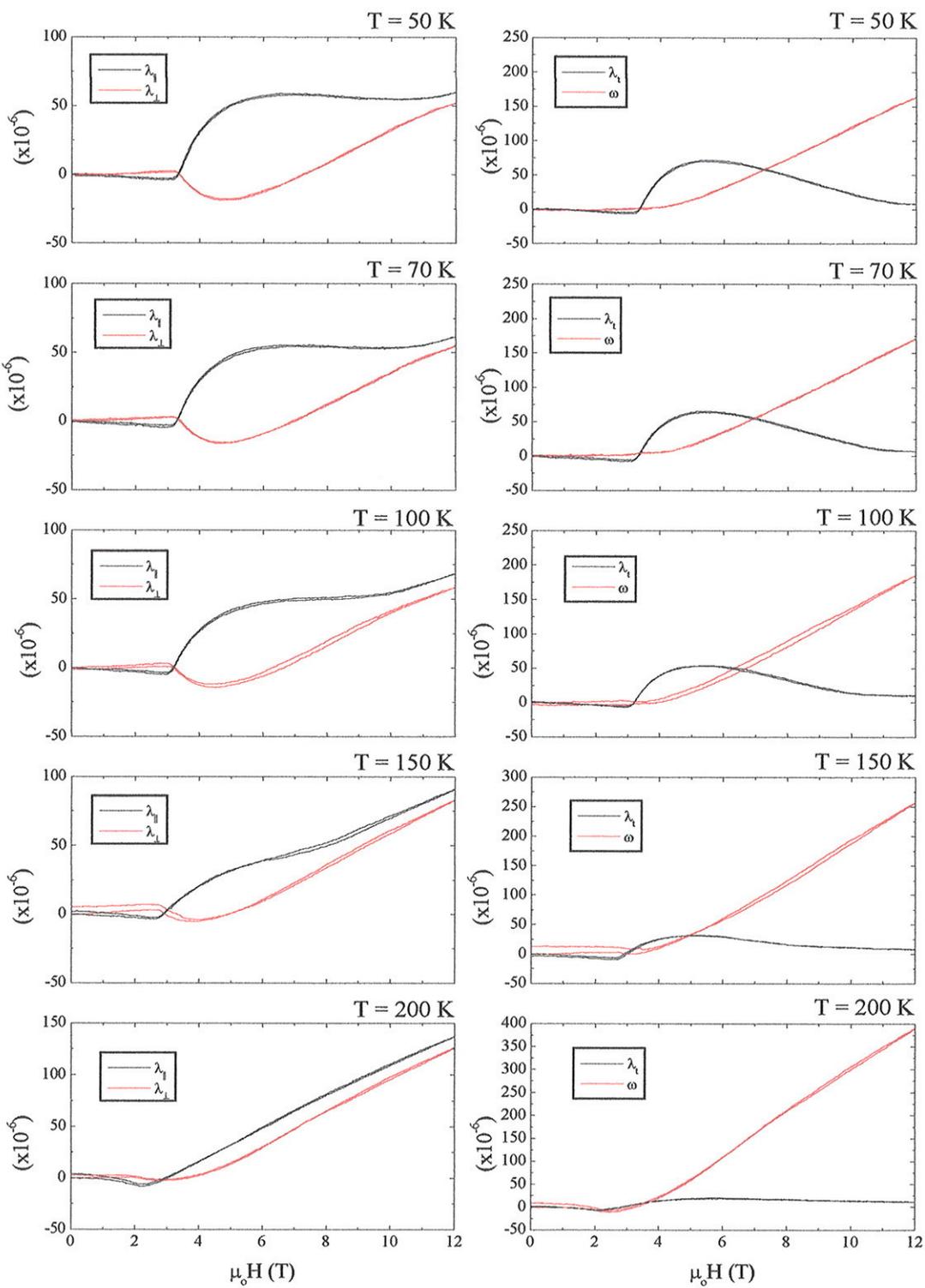


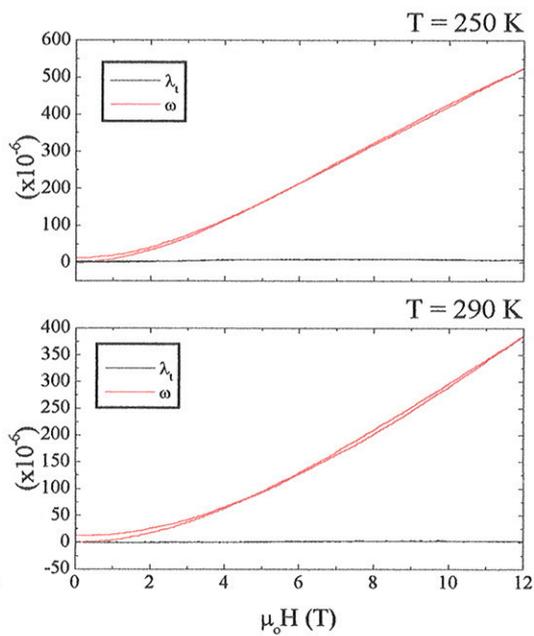
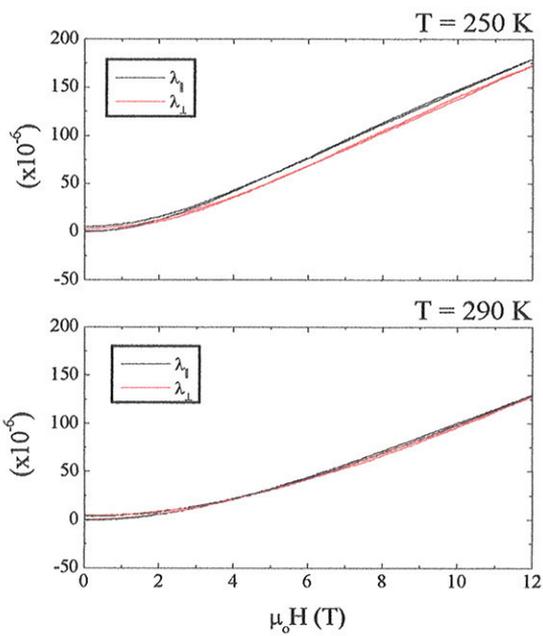




# Amostra: $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$







# Amostra: $\text{La}_6\text{Fe}_{10}\text{Al}_4$

