UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1382
ex. 2
INSTITUTO DE FÍSICA

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS FERROMAGNÉTICOS $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$

Valquíria Villas Boas Gomes

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof.Dr. Frank P. Missell

Defesa em 29/6/88

TRABALHO FINANCIADO POR
FAPESP, FINEP, CNPq

SÃO PAULO - 1988

SBI-IFUSP
305M810T1382

538.4
G633p
M
ex.2

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Gomes, Valquíria Villas Boas
Propriedades magnéticas de compostos ferromagnéticos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$. *São Paulo, 1988.*

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.
Orientador: Prof. Dr. Frank Patrick Missell.

Unitermos: 1. Ímãs permanentes; 2. Compostos intermetálicos terra-rara-metal de transição; 3. Interação de troca.

USP/IF/SBI - 28/88

Ao meu avô, aos meus pais

e à Cecília A.F. Pimentel

onde quer que eles estejam

"NAVEGADORES ANTIGOS tinham uma frase gloriosa: 'Navegar é preciso; viver não é preciso.'

Quero para mim o espírito [d]esta frase, transformada a forma para a casar com o que eu sou: Viver não é necessário; o que é necessário é criar.

Não conto gozar a minha vida; nem em gozá-la penso. Só quero torná-la grande, ainda que para isso tenha de ser o meu corpo e a (minha alma) a lenha desse fogo.

Só quero torná-la de toda a humanidade; ainda que para isso tenha de a perder como minha."

Fernando Pessoa em "Obra Poética"

"DA ARTE DE ESCREVER

O mais difícil da arte de escrever é quando temos de redigir as dedicatórias."

Mário Quintana em "Porta Giratória"

Não só dedicar, mas também agradecer é muito difícil. Por isso, se por algum motivo alguém se sentir esquecido, atribuo a sua não inclusão à dificuldade que envolveu o momento em que esse texto foi redigido. Assim, vamos ao que interessa.

Ao Frank P. Missell, um orientador realmente presente, pela atenção, confiança e extremo senso profissional dedicados ao longo desse trabalho. Ele é uma pessoa admirável!

À toda equipe técnica e funcionários em geral do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, desde aquele que fez um "parafuso" para aquela montagem até aqueles que desligaram a bomba de vácuo às 2 horas da manhã, quando eu já dormia semi-tranqüila sempre achando que o laboratório ia pegar fogo.

Ao Toninho e ao Guina que deram o maior apoio na fase inicial e sempre que uma dúvida surgia. Gosto muito deles!

À Luísa Sartorelli pela minha iniciação na arte dos microcomputadores. Ela tem jeito de professora. Vai fundo garota!

Ao Sérgio Romero e ao Marcelo Lancarotte por toda a ajuda dada nos meus maiores apuros junto ao laboratório. Eles são especiais!

Aos engenheiros metalurgistas Daniel Rodrigues, Fernando Landgraf, Augusto Neiva e Virgínia Altoé pelos mais variados motivos: pela ajuda no trabalho metalográfico, pelas discussões, pelas sugestões, pela convivência agradável,.... Eles nem parecem engenheiros!

Ao Paulo Mori, físico da Divisão de Mineralogia e Petrologia do IPT, responsável por todos os difratogramas de raio-X analisados neste trabalho. Uma pessoa realmente prestativa!

Ao Iran pelo trabalho datilográfico impecável (ele é uma pessoa meiga e paciente), ao João Carlos Terassi, Carlos Roberto Marques e Marcelo Lancarotte pelas bonitas figuras e ao Celso do Instituto Oceanográfico pela confecção da capa.

Ao Luciano, Jaime, Florentina, Jorge, Conceição, Agnes, Marina e Virgínia, pessoas muito importantes nesse processo de crescimento e auto-conhecimento, cada uma com seu papel, e sem dúvida todas imprescindíveis.

RESUMO

Estudamos as propriedades magnéticas e estruturais dos compostos ferromagnéticos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ (R = Nd,La e M = Co,Mn), derivados do composto $Nd_2Fe_{14}B$. Utilizando um forno de arco confeccionamos amostras com composição $R_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$ para evitar segregação de ferro. As amostras $La_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$ foram submetidas a tratamentos térmicos prolongados a fim de que ocorresse a formação da fase magnética $La_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$. As amostras foram caracterizadas utilizando-se difração de raio-X, análise metalográfica, microssonda e medidas magnetotérmicas. Um método de determinação preciso de parâmetros de rede a partir da análise de difratogramas de raio-X foi desenvolvido e implantado. Valores de parâmetros de rede e temperatura de Curie são apresentados. Uma breve discussão dos resultados obtidos para o momento magnético desses compostos a 300K e 4.2K é feita.

Para estudar de maneira quantitativa o comportamento magnético desses compostos adaptamos a teoria de campo molecular para duas subredes, utilizada por Herbst e Croat no estudo dos compostos RFe_3 e R_6Fe_{23}. Este modelo considera interações entre os átomos do metal de transição (M-M), interações entre os átomos de terra-rara (R-R), e interações entre os átomos de terra-rara e os átomos do metal de transição (R-M). Os valores obtidos para a temperatura de Curie nos compostos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ apontam um decréscimo da ordem de 10% ($\Delta T_C \approx 40\text{-}50K$) nos compostos com R = La (terra-rara não-magnética) mostrando assim que as interações M-M determinam a temperatura de Curie. Valores para as constantes de campo molecular n_{MM} e n_{RM}, e para as energias de troca J_{MM} e J_{RM} são apresentados. Eles descrevem quantitativamente o comportamento magnético dos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ e estão de acordo com dados de literatura.

ABSTRACT

In this work we studied the magnetic and structural properties of the ferromagnetic compounds $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ (R = Nd,La, M = Co,Mn), based upon the intermetallic compound $Nd_2Fe_{14}B$. Samples of composition $R_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$ (to avoid segregation of α-Fe) were produced by arc melting. The $La_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$ samples were subjected to prolonged heat treatments in order to induce the formation of the magnetic $La_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ phase. X-ray diffraction, metallographic and microprobe analyses and magnetothermal measurements were used to characterize the samples. A precise method to determine lattice parameters from X-ray spectra was developed and implanted. Values of lattice parameters and Curie temperatures are presented. A brief discussion about magnetic moments obtained at 300K and 4.2K is also presented.

In order to study quantitatively the magnetic behaviour of these compounds, we used a molecular field model similar to that introduced by Herbst and Croat for RFe_3 and R_6Fe_{23} compounds. This model considers the interactions between transition metal atoms (M-M), between rare-earth atoms (R-R), and between rare-earth and transition metal atoms (R-M). The $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ Curie temperature values show a decrease of 10% ($\Delta T_C \approx$ 40-50K) in compounds based on non-magnetic La, indicating that the M-M interactions determine the Curie temperature. Values of the molecular field coefficients n_{MM} e n_{RM}, and values of exchange energy integrals J_{MM} e J_{RM} are presented. They describe quantitatively the magnetic behaviour of $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ compounds and are in agreement with data from the literature.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO 1

II. REVISÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO COMPOSTO $Nd_2Fe_{14}B$ E COMPOSTOS RELACIONADOS 5

II.1. Diagrama de Fases 5

II.2. Estrutura Cristalina 8

II.3. Propriedades Magnéticas 14

II.4. Substituições Químicas 18

II.5. Compostos $R_2Co_{14}B$ 21

III. TEORIA DE CAMPO MOLECULAR (TCM) 22

TCM aplicada ao composto $Nd_2Fe_{14}B$ 23

IV. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS 29

IV.1. Confecção de Amostras 29

IV.1.1. Amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$ 31
IV.1.2. Amostras $La_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$ 32

IV.2. Caracterização de Amostras via Raio-X 33

IV.2.1. O Método 35

IV.3. Estudo Metalográfico 39

IV.4. Microssonda 41

IV.5. Medidas Magnéticas 43

IV.5.1. O Magnetômetro de Amostra Vibrante 43
IV.5.2. Medidas de Magnetização à Temperatura Ambiente 45
IV.5.3. O Forno Resistivo 48
IV.5.4. Medidas de Temperatura de Curie 50

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....53

V.1. Análise da Qualidade das Amostras e Ocorrência da Formação da Fase Magnética $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ (R = Nd,La, M = Co,Mn).....53

V.1.2. Difração de Raio-X.....54
V.1.2.A. Fases Presentes na Amostra.....54
V.1.2.B. Parâmetros de Rede.....56
V.1.3. Estudo Metalográfico.....63
V.1.4. Microssonda.....67

V.2. Propriedades Magnéticas.....71

V.2.1. Dependência da Magnetização com o Campo Aplicado.....71
V.2.2. Temperatura de Curie.....72

V.3. Resultados da Aplicação da Teoria de Campo Molecular.....79

V.3.1. Determinação de n_{MM} e n_{RM}.....79
V.3.2. Análise dos Resultados Obtidos com a TCM.....82

VI. CONCLUSÕES.....87

REFERÊNCIAS.....92

I. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais a serem utilizados como ímãs permanentes remonta ao final do século passado. Começando com aço-carbono, passando por Alnico e pelas ferrites, no início dos anos 70 chegou-se ao desenvolvimento dos ímãs baseados na combinação de elementos da família das terras-raras (R) com metais de transição (M). Strnat et al.[1] apontaram as propriedades excepcionais do composto YCo_5 para ímãs permanentes. Posteriormente, outros pesquisadores desenvolveram os excepcionais ímãs de $SmCo_5$ cujo produto energético é da ordem de 20MGOe*. A produção de ímãs de $SmCo_5$ cresceu continuamente, com ampla aplicação na indústria eletrônica. No entanto, para uma aplicação em maior escala, por exemplo na indústria automotiva, tornou-se necessário desenvolver um material alternativo, já que Sm é uma terra-rara pouco abundante e Co é um metal estratégico de alto custo e baixa disponibilidade. Para encontrar um material alternativo, pesquisas foram realizadas em ligas R-Fe, com especial interesse nas ligas contendo as abundantes terras-raras leves (LR). Os compostos binários LR-Fe têm altos valores de magnetização de saturação, resultante do acoplamento ferromagnético dos momentos de LR e Fe. Através da ação do campo cristalino, uma anisotropia magnetocristalina é esperada, se R carrega um momento orbital, o que torna os compostos LR-Fe fortes candidatos a materiais para ímãs permanentes de alta performance. No entanto, esses compostos possuem temperatura de Curie

* O produto energético máximo $(BH)_{max}$ é uma medida da qualidade de um ímã permanente. Ele corresponde ao ponto no segundo quadrante da curva de histerese onde o produto BH é máximo. O produto energético máximo é inversamente proporcional ao volume do material magnético necessário para criar um determinado campo magnético numa certa região do espaço. Maiores detalhes, vide referência (2).

(T_C) muito baixas. Por exemplo, os compostos R_2Fe_{17} possuem T_C próxima à temperatura ambiente (≃300K). Além disso, esses elementos formam poucas fases intermetálicas estáveis e nenhuma delas apresenta anisotropia magnetocristalina uniaxial[3]. Apesar dessas características nada promissoras, as pesquisas com os compostos LR-Fe continuaram, já que existia a possibilidade da formação de diversas fases estáveis em sistemas ternários ou quaternários.

Em 1983, Sagawa et al.[3] e Croat et al.[4] anunciaram a descoberta de um novo material para a confecção de ímãs permanentes baseado nos elementos Nd, Fe e B. A fase principal deste material é o composto intermetálico $Nd_2Fe_{14}B$, que possui estrutura tetragonal e anisotropia magnetocristalina uniaxial. Os ímãs permanentes obtidos do composto $Nd_2Fe_{14}B$ apresentam propriedades excepcionais. Medidas em monocristais do composto $Nd_2Fe_{14}B$ apresentaram o valor para o momento de saturação M_s = 16kG, que permite uma previsão de se alcançar valores para o produto energético máximo por volta de 64MGOe. Os valores obtidos em laboratório para $(BH)_{max}$ estão em torno de 50MGOe e para os ímãs que estão sendo comercializados os valores apresentados alcançam até 40MGOe.

Inúmeros grupos vêm estudando as propriedades físicas do composto $Nd_2Fe_{14}B$ bem como o processo de fabricação de ímãs permanentes a partir do mesmo. Apesar da viabilidade comercial deste material, uma vez que Nd é muito mais abundante que Sm e Fe é mais disponível que Co com custo muito menor, suas propriedades possuem alta dependência com a temperatura. A temperatura de Curie desse composto é da ordem de 310°C, valor baixo se comparado com os 720°C dos ímãs de $SmCo_5$. Assim, por motivos tecnológicos, um dos maiores desafios é aumentar a T_C desse composto, o que se torna possível através de substituição química.

Matsuura et al.[5] mostraram que a substituição de Fe por Co provoca um aumento significativo na temperatura de Curie. Além do aumento de T_c pela substituição de Fe por Co, sabe-se que a substituição de Nd por Dy leva a um aumento no valor do campo coercivo. A substituição de Nd por uma terra-rara não-magnética permite o estudo da contribuição do metal de transição para as propriedades magnéticas do composto. Portanto, por motivos científicos e tecnológicos, o estudo dos efeitos da substituição química é de grande interesse.

No início de 1985 o IFUSP, em conjunto com o IPT, iniciou o desenvolvimento da tecnologia de fabricação de ímãs permanentes R-Fe-B a partir da técnica de metalurgia do pó. Esse projeto continua se desenvolvendo, tendo recebido em meados de 1986 um apoio financeiro do programa PADCT. Atualmente, ímãs sinterizados de Nd-Fe-B e Nd-Dy-Fe-B de boa qualidade estão sendo fabricados no IFUSP.

Este trabalho se propõe a estudar as propriedades magnéticas do composto $Nd_2Fe_{14}B$ dentro do contexto das substituições químicas, bem como implantar técnicas úteis para um laboratório de ciência dos materiais. Mais especificamente este trabalho investiga as propriedades magnéticas e estruturais dos compostos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$, com R = Nd,La e M = Co,Mn. Compostos com R = La (La é uma terra-rara não-magnética) nos permitem estudar o comportamento magnético desses compostos do ponto de vista da teoria de campo molecular (TCM). Para isso, uma adaptação da TCM de duas subredes utilizada por Herbst e Croat[6,7] no estudo dos compostos RFe_3 e R_6Fe_{23} é feita. As amostras destinadas a este estudo foram confeccionadas no laboratórios do IFUSP. No caso das amostras com R = La, a fase $La_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ não se forma com facilidade, o que exigiu grandes esforços na tentativa de obtenção e caracterização das mesmas.

No desenrolar deste trabalho não havia outros dados a respeito de estudos realizados com essas composições. Muito recentemente, Grössinger et al.[76] apresentaram resultados de um estudo sobre anisotropia magnética e outras propriedades em compostos $La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$.

Este trabalho está dividido em seis partes a saber: (i) revisão das propriedades magnéticas dos compostos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ e dos estudos desenvolvidos em relação aos mesmos: (ii) o desenvolvimento da teoria de campo molecular para os compostos terra-rara-metal de transição; (iii) uma parte experimental, onde descrevemos os métodos utilizados na caracterização das amostras e onde também apresentamos um método preciso de determinação de parâmetros de rede a partir da análise de difratogramas de raio-X, que foi desenvolvido e implantado em nosso laboratório; (iv) uma parte de resultados, onde apresentamos as propriedades magnéticas e estruturais dos compostos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ que serão utilizadas para a discussão do comportamento magnético dos compostos terra-rara-metal de transição; (v) a conclusão, com sugestões para trabalhos futuros; e (vi) a bibliografia.

II. REVISÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO COMPOSTO $Nd_2Fe_{14}B$ E COMPOSTOS RELACIONADOS

II.1. Diagrama de Fases

Os diagramas de fases são ferramentas indispensáveis na determinação da existência e obtenção de compostos intermetálicos. Os processos metalúrgicos envolvidos durante a produção de ímãs permanentes de terra-rara-metal de transição só podem ser completamente entendidos através dos diagramas de fases. Eles fornecem informações que nos ajudam a compreender, por exemplo, o processo de obtenção de ímãs por metalurgia do pó, que envolve equilíbrios e transformações de fases durante as etapas de preparação e homogeneização da liga, sinterização e recozimento do compactado.

Para melhorar as propriedades dos ímãs de Nd-Fe-B, especialmente o campo coercivo a altas temperaturas, um conhecimento mais detalhado das relações entre as fases na liga faz-se necessário. A figura 1 ilustra um corte isotérmico do diagrama de fases do sistema ternário Nd-Fe-B onde identificamos as fases normalmente presentes nos ímãs: $Nd_2Fe_{14}B(\phi)$, $NdFe_4B_4(\eta)$ e Nd[8]. O composto $Nd_2Fe_{14}B$, comumente chamado fase ϕ, é a fase magneticamente dura dos ímãs de Nd-Fe-B. A figura 2 ilustra uma secção vertical do sistema ternário Nd-Fe-B onde a razão entre Nd e B é fixa (Nd:B = 2:1) e a porcentagem de Fe é variável[9]. Através dessa figura podemos entender a formação da fase ϕ a partir do resfriamento do líquido. A seta A indica a porcentagem de Fe correspondente à fase ϕ. Da figura podemos ver que para composições muito próximas à composição de ϕ a primeira fase a se cristalizar é Fe,

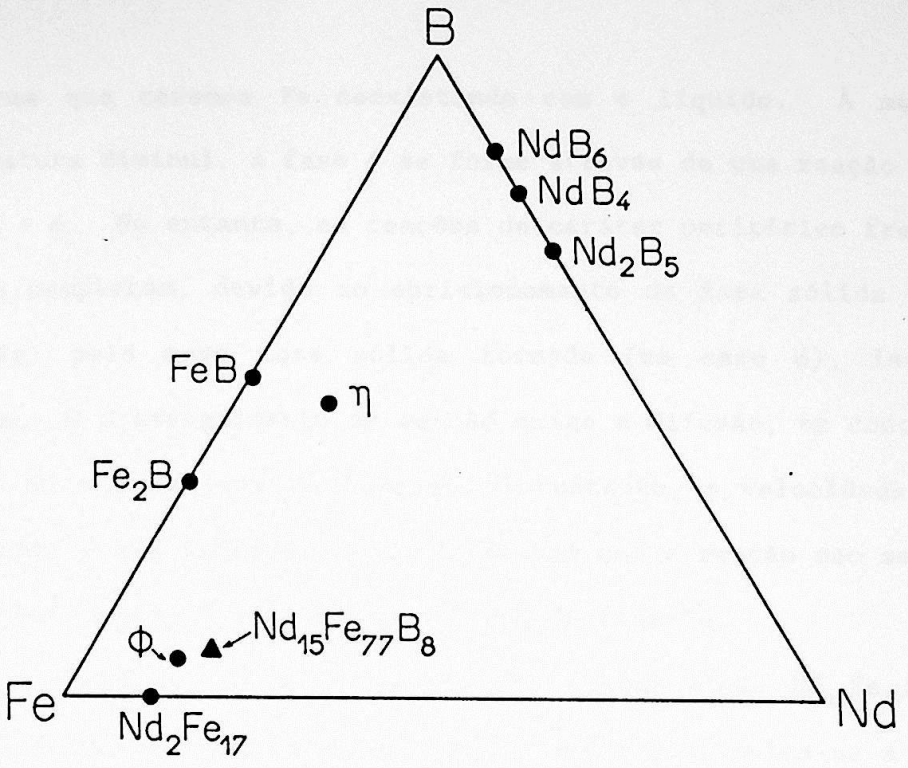


FIGURA 1 - Corte isotérmico do sistema ternário Nd-Fe-B[8].

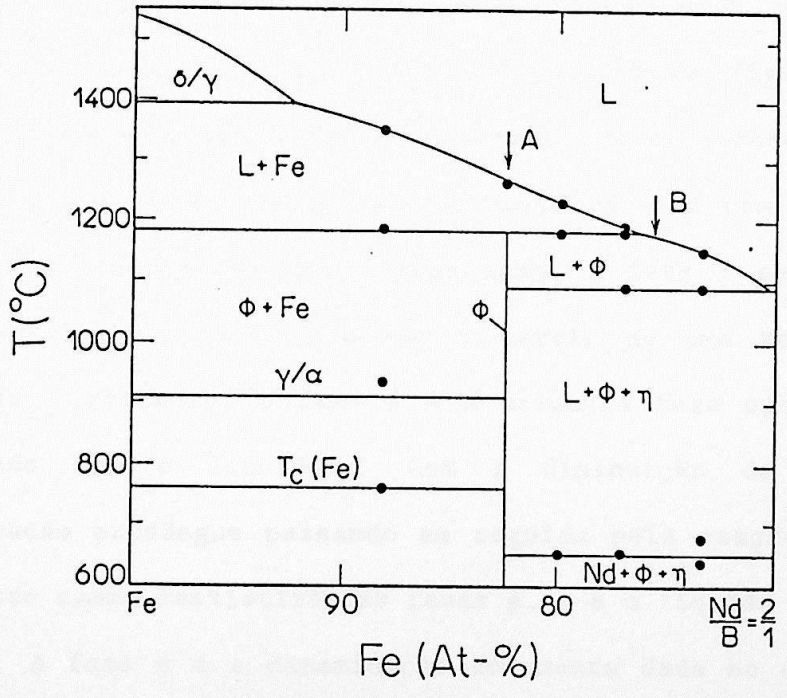


FIGURA 2 - Secção vertical do sistema ternário Nd-Fe-B[9].

de forma que teremos Fe coexistindo com o líquido. À medida que a temperatura diminui, a fase ϕ se forma através de uma reação peritética, $L + Fe \rightarrow \phi$. No entanto, as reações de caráter peritético freqüentemente não se completam, devido ao aprisionamento da fase sólida inicial (no caso Fe) pela nova fase sólida formada (no caso ϕ), isolando-a do líquido. O prosseguimento da reação exige a difusão, em contra-corrente de Fe, Nd e B através da fase ϕ. Entretanto, a velocidade de difusão dos átomos é muito pequena, o que faz com que a reação não se complete e continue restando uma certa quantidade da fase Fe.

Sagawa et al.[3] sugeriram a composição $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, para as ligas destinadas à confecção dos ímãs, com a qual evita-se a presença da fase α - Fe. A porcentagem de Fe presente nesta composição corresponde à indicada pela seta B na figura 2. Alertamos que a composição $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ não está contida na secção vertical da figura 2, já que a razão entre Nd e B não é 2:1. Entretanto, esta secção pode ser usada para ilustrar a seqüência de solidificação da liga com essa composição. Da figura 2 podemos ver que, nesse caso, a fase ϕ se forma apenas a partir do líquido, $L \rightarrow \phi$, e não a partir de uma reação de caráter peritético. Portanto, a fase ϕ é a primeira fase sólida a se formar coexistindo com o líquido. Com a diminuição da temperatura, a solidificação prossegue passando em seguida pela reação $L \rightarrow \phi + \eta$, ou seja, neste campo coexistirão as fases ϕ, η e o líquido que ainda não se esgotou. A fase η é a denominação comumente dada ao composto $NdFe_4B_4$. Finalmente, a solidificação se completa através da reação eutética $L \rightarrow \phi + \eta + Nd$, invariante, a 650°C[9]. Abaixo desta temperatura, teremos apenas as fases sólidas ϕ, η e Nd.

II.2. Estrutura Cristalina

A primeira determinação precisa e detalhada da estequiometria e da estrutura cristalina do composto $Nd_2Fe_{14}B$ foi realizada por Herbst et al.[10] utilizando difração de nêutrons em uma amostra de pó, e confirmada por Givord et al.[11] e Shoemaker et al.[12] que utilizaram análise de raio-X em monocristais. A figura 3 ilustra o difratograma de raio-X do composto $R_2Fe_{14}B$ com R = Pr[13]. As reflexões (ou linhas mais intensas) do espectro característico do composto $Pr_2Fe_{14}B$ estão indicadas por seus respectivos índices de Miller. O espectro característico do composto $Nd_2Fe_{14}B$ e dos demais compostos $R_2Fe_{14}B$ apresentam as mesmas reflexões, com um intervalo de variação $\Delta\theta = 0.6$.

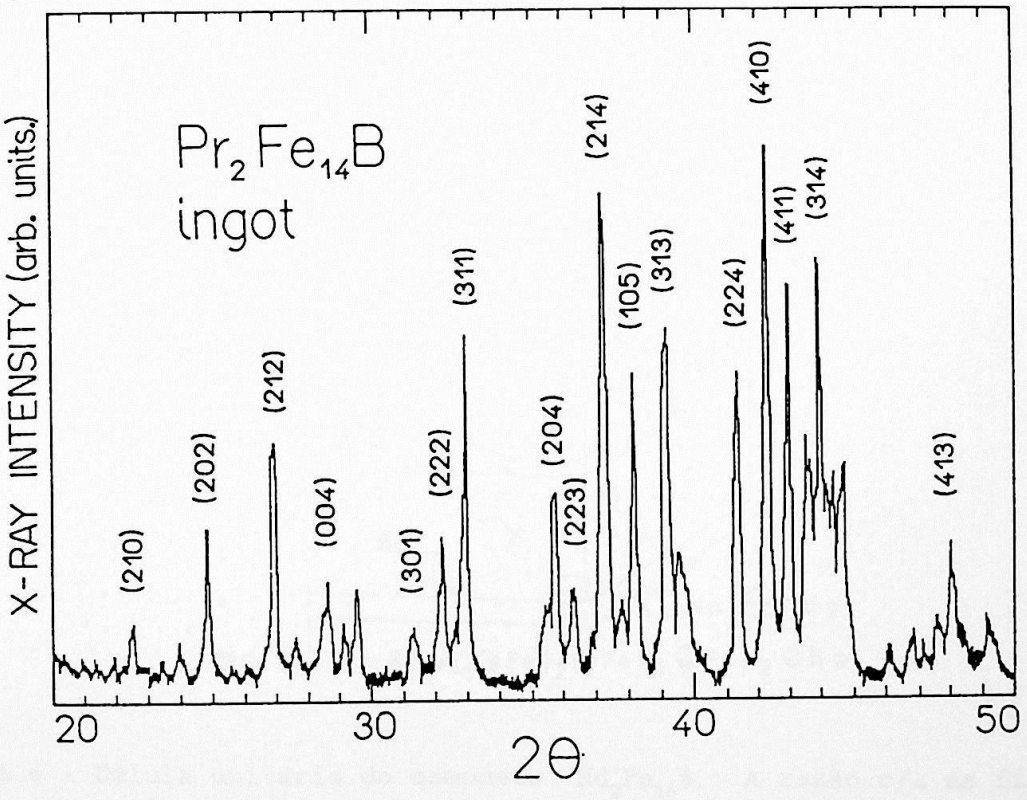


FIGURA 3 - Difratograma de raio-X do composto $Pr_2Fe_{14}B$[13].

A figura 4 ilustra a estrutura cristalina do composto $Nd_4Fe_{14}B$, que é tetragonal. O grupo espacial é $P4_2/mnm$. A célula unitária, bastante complexa, é composta por 68 átomos, ou seja quatro unidades de $Nd_2Fe_{14}B$. Nessa estrutura existem seis sítios cristalográficos distintos de Fe, dois sítios diferentes para Nd e um sítio para o B, como mostra a tabela 1. A figura 4 mostra que todos os átomos de Nd e B, e quatro dos 56 átomos de Fe, localizam-se em planos,

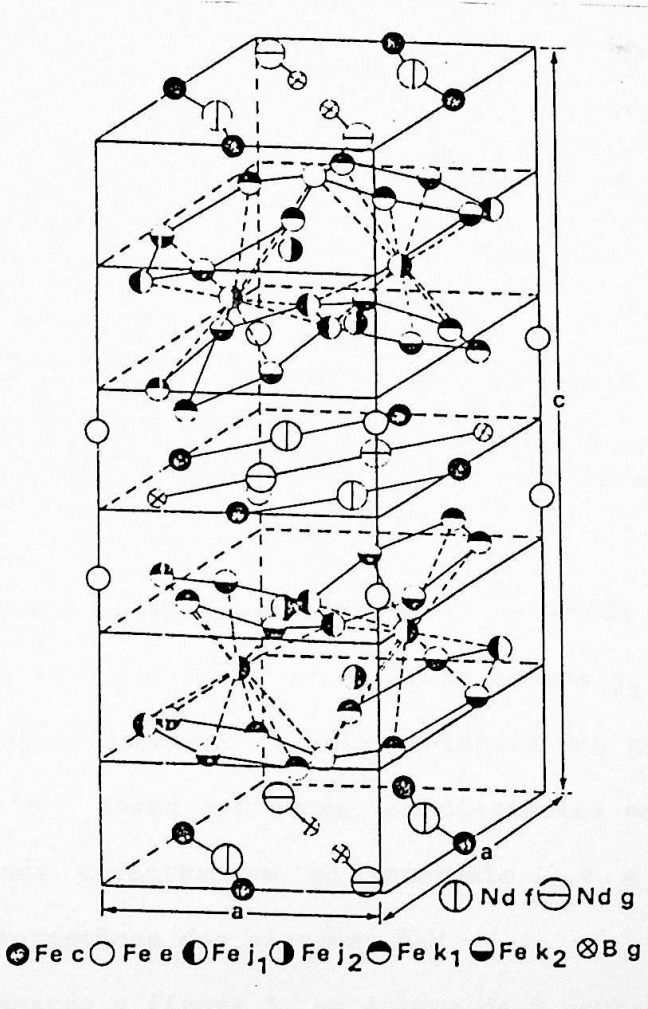


FIGURA 4 - Célula unitária do composto $Nd_2Fe_{14}B$. A razão c/a na figura está exagerada para enfatizar a distorção das redes hexagonais do Fe[10].

ÁTOMO	SÍTIO	OCUPAÇÃO	X	Y	Z
Nd	f	4	0.266	0.266	0.0
Nd	g	4	0.139	-0.139	0.0
Fe	k_1	16	0.224	0.568	0.128
Fe	k_2	16	0.039	0.359	0.176
Fe	j_1	8	0.097	0.097	0.205
Fe	j_2	8	0.318	0.318	0.247
Fe	e	4	0.5	0.5	0.113
Fe	c	4	0.0	0.5	0.0
B	g	4	0.368	-0.368	0.0

TABELA 1 - Sítios atômicos, ocupações e coordenadas x, y, z (em unidades dos parâmetros da rede a = 8.81Å, c = 12.20Å) para o composto $Nd_2Fe_{14}B$ obtidos a partir dos dados de análise de difração de nêutrons à temperatura ambiente[10].

formando redes hexagonais distorcidas. A coordenada z dos sítios j_2 está muito próxima de z = 0.25, ou seja, os átomos j_2 localizam-se em planos que estão aproximadamente à meia distância dos planos que contêm os átomos de Nd e B. Nessa estrutura, as distâncias entre os vizinhos Fe-Fe mais próximos encontram-se no intervalo 2.4 a 2.8Å. Estes valores são característicos dos sistemas R-M.

Como mostra a figura 5, os átomos de B ocupam os centros dos prismas trigonais formados pelos três átomos de Fe mais próximos acima e abaixo do plano basal ou do plano z = 0.5. Como pode ser visto na figura 4, as faces triangulares do prisma participam na complementação

das redes de Fe. As redes de Fe são distorcidas pelos prismas, pois os átomos do tipo Fe(e) e Fe(k_1) contidos nas mesmas são deslocados significativamente em direção aos planos que contêm B, quando comparados aos outros átomos de Fe da rede hexagonal.

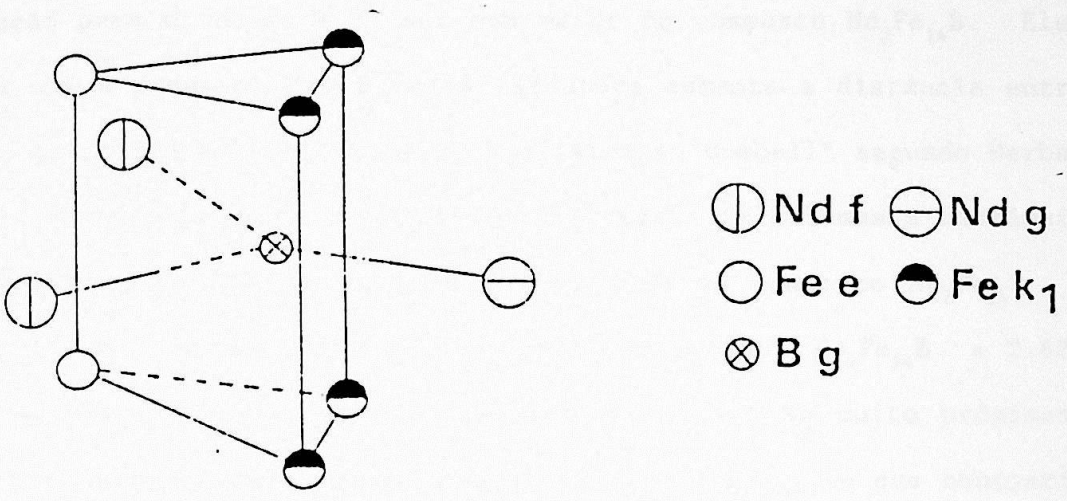


FIGURA 5 - Prisma trigonal contendo um átomo de B na estrutura cristalina do composto $Nd_2Fe_{14}B$[10].

Herbst et al.[10] sugeriram que os átomos j_2 presentes nas redes de Fe são semelhantes aos átomos "dumbell" nos compostos hexagonais R-M, como Nd_2Fe_{17}[14]. No composto Nd_2Fe_{17}, metade dos hexágonos não têm átomos "dumbell", de tal forma que os Fe(h) dessa estrutura só possuem um átomo "dumbell" como vizinho. No composto $Nd_2Fe_{14}B$, todos os hexágonos possuem um átomo "dumbell" e assim todos os átomos nas redes de Fe possuem dois vizinhos j_2. Segundo Herbst et al.[10], isso sugere que a interação de troca nas redes de Fe do composto $Nd_2Fe_{14}B$ seja mais forte do que nas redes de composto Nd_2Fe_{17}, explicando assim a temperatura de Curie significativamente maior para os compostos $Nd_2Fe_{14}B$. No entanto, Ray[15] afirma que átomos "dumbell" são estruturas

indesejáveis nos compostos R_2Fe_{17} pois os mesmos se acoplam antiferromagneticamente, causando uma diminuição na temperatura de Curie. No caso dos ímãs de $Sm_2(Co,Fe)_{17}$, Ray sugere uma pequena substituição de Fe por Zr para evitar o preenchimento dos sítios "dumbell" pelos átomos de Fe. Sagawa et al.[3] deram uma outra explicação para o valor de T_c ser bem maior no composto $Nd_2Fe_{14}B$. Eles afirmam que a presença dos B nessa estrutura aumenta a distância entre os Fe, principalmente entre os $Fe(j_2)$ (átomos "dumbell" segundo Herbst et al.), aumentando assim a interação de troca. Calculamos a distância média entre os átomos de Fe para a estrutura do composto $Nd_2Fe_{14}B$ e Nd_2Fe_{17}. Obtivemos os valores 2.57Å para o composto $Nd_2Fe_{14}B$ e 2.62Å para o composto Nd_2Fe_{17}. Esses resultados, apesar de muito próximos, apresentam um valor pouco maior para o composto Nd_2Fe_{17}, o que contraria o argumento de Sagawa et al.. Por outro lado, os resultados estão dentro do intervalo característico para as distâncias Fe-Fe nos compostos R-M. Concluímos que os argumentos dados por Herbst et al. e por Sagawa et al. são insuficientes para explicar o comportamento da T_c.

Utilizando espectroscopia Mössbauer, Buschow et al.[16] sugeriram que os dois sítios referentes ao Nd experimentam diferentes tipos de campo cristalino, ou seja, os dois sítios de Nd contribuem de maneira diferenciada para a anisotropia magnetocristalina do composto $Nd_2Fe_{14}B$. Buschow et al[16]. afirmam que apenas um dos dois sítios de Nd é responsável pela grande anisotropia magnetocristalina observada nesse composto.

Givord et al.[11] e Shoemaker et al.[12] enfatizaram as semelhanças entre a estrutura tetragonal do composto $Nd_2Fe_{14}B$ e a estrutura hexagonal do composto $CaCu_5$. A maioria dos compostos R-M

cristalizam-se com estruturas baseadas no composto $CaCu_5$, em particular $SmCo_5$. Compostos do tipo $R_2Fe_{14}B$ possuem estrutura cristalina tetragonal para a maioria das terras-raras[4,17-20], incluindo La[17,21] e Y[22], à exceção de Eu, cujo íon é consideravelmente maior do que o das outras terras-raras. Dessa forma, os compostos $R_2Fe_{14}B$ apresentam grande semelhança estrutural com os materiais magnéticos hexagonais R-M. A tabela 2 apresenta valores dos parâmetros da rede (a e c) e densidade para os compostos $R_2Fe_{14}B$.

$R_2Fe_{14}B$ R	a (Å)	c (Å)	ρ (g/cm^3)
Y	8.77	12.04	6.98
La	8.82	12.34	7.39
Ce	8.76	12.11	7.78
Pr	8.80	12.23	7.45
Nd	8.81	12.20	7.59
Sm	8.80	12.15	7.76
Gd	8.79	12.09	7.88
Tb	8.77	12.05	7.92
Dy	8.76	12.01	8.05
Ho	8.75	11.99	8.09
Er	8.73	11.95	8.23
Tm	8.74	11.95	8.20
Lu	8.70	11.85	8.41

TABELA 2 - Algumas propriedades estruturais dos compostos $R_2Fe_{14}B$[8].

O efeito das substituições químicas sobre a estrutura dos compostos $R_2Fe_{14}B$ é objeto de grande interesse. Matsuura et al.[5], ao estudarem o composto $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$, determinaram que para todo intervalo de x, a estrutura cristalina continua sendo tetragonal. Pareti et al.[23] estudaram o composto $Y_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ com M = Co,Ni,Mn e Cr. $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ possui estrutura tetragonal para todo o intervalo de x. $Y_2(Fe_{1-x}Ni_x)_{14}B$ só possui estrutura tetragonal para $x < 0.35$. No caso em que M = Mn ou Cr a fase tetragonal se forma apenas no intervalo $0 \leq x \leq 0.28$.

O mais variado número de substituições é efetuado nos compostos $R_2Fe_{14}B$. Os efeitos da substituição de Al, Si, Ru, Ti, Hf e outros elementos no lugar de Fe[24-27], na estrutura cristalina dos compostos $R_2Fe_{14}B$, já foram estudados.

II.3. Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas dos compostos $R_2Fe_{14}B$, temperatura de Curie (T_C), magnetização de saturação (M_S), campo de anisotropia (H_A), estão reunidas na tabela 3[8].

Os valores de M_S encontrados na tabela 3 foram obtidos a partir de medidas em monocristais e em baixas temperaturas (no caso dos compostos $La_2Fe_{14}B$ e $Lu_2Fe_{14}B$, os valores foram obtidos a partir de partículas de pó alinhadas magneticamente).

$R_2Fe_{14}B$ R	T_C (K)	M_S (μ_B/F.U.)	M_R (μ_B/R)	gJ (μ_B /R)	H_A (kOe)	T_S (K)
Y	571	30.7	0	0	26	
La	503	30.6	0	0	20	
Ce	533	29.4	0	0	26	
Pr	565	37.6	3.4	3.2	80	
Nd	588	37.6	3.4	3.3	90	135
Sm	618	33.3	1.3	0.7	>150	
Gd	660	17.9	-6.4	7.0	24	
Tb	629	13.2	-8.7	9.0	>>150	
Dy	593	11.3	-9.7	10.0	>150	
Ho	574	11.2	-9.7	10.0	70	
Er	557	12.7	-9.1	9.0	8	316
Tm	540	18.4	-6.1	7.0	8	310
Lu	539	28.2	0	0	26	

TABELA 3. Algumas propriedades magnéticas dos compostos $R_2Fe_{14}B$[8].

Através dos valores de M_S é possível entender como se estabelece o acoplamento entre Fe e R. A magnetização de saturação dos compostos $R_2Fe_{14}B$ conta com a contribuição da magnetização de duas subredes distintas: a subrede de Fe e a subrede da terra-rara. Considera-se o valor da magnetização do composto $Y_2Fe_{14}B$ como sendo a contribuição para a magnetização proveniente da subrede de Fe. Isto porque Y é não-magnético. A escolha do composto $Y_2Fe_{14}B$ ao invés dos

compostos com La ou Lu deve-se ao fato da medida ter sido feita em monocristal. Dessa forma, a partir do valor $M_s = 30.7\mu_B$/F.U., obtém-se para os compostos $R_2Fe_{14}B$ onde R é magnética, a contribuição para a magnetização devido à subrede da terra-rara (M_R). A partir do sinal de M_R pode-se concluir que o acoplamento dos momentos R e Fe nos compostos $R_2Fe_{14}B$ é o mesmo dos compostos binários R-Fe[28]. Para os compostos onde R é uma terra-rara leve (J = L - S, R = Pr, Nd, Sm) o acoplamento é ferromagnético, ou seja, o momento total da terra-rara (gJ) acopla-se paralelamente ao momento do Fe. Para compostos onde R é uma terra-rara pesada (J = L + S, R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm), o acoplamento é antiferromagnético, isto é, o momento de R acopla-se antiparalelamente ao momento do Fe. Este resultado é confirmado através de experimentos com difração de nêutrons[10,29-31].

A concordância entre os valores de M_R e gJ para os compostos $R_2Fe_{14}B$ sugere que as subredes de Fe e R são colineares e que o estado magnético fundamental dos átomos R corresponde ao valor do íon livre, caracterizado por $|J_z = -J>$, onde J é o momento angular total.

O valor da temperatura de Curie está intimamente ligado à interação de troca entre os átomos de Fe, entre os átomos de R e entre os átomos de Fe e R. A interação Fe-Fe domina e determina a T_C. A princípio, essa contribuição é a mesma para todos os compostos $R_2Fe_{14}B$. Estes dois argumentos explicam o fato de não haver uma grande variação nos valores de T_C ao longo da série. O composto $Gd_2Fe_{14}B$ apresenta o maior valor de T_C dos compostos $R_2Fe_{14}B$. A interação R-Fe e R-R apresenta seu maior valor no caso de R = Gd.

À temperatura ambiente, a direção de fácil magnetização é o eixo c da célula tetragonal para todos os compostos $R_2Fe_{14}B$, exceto

aqueles com R = Sm, Er, ou Tm, cujos momentos estão no plano basal. A tabela 3 apresenta valores de campo de anisotropia (H_A), campo necessário para desviarmos a magnetização de uma direção fácil para uma direção de difícil magnetização. Os valores de H_A são grandes para todos os compostos $R_2Fe_{14}B$. No entanto, para os compostos onde R é não-magnético, os valores de H_A são menores. Isto indica que grande parte da anisotropia presente nestes compostos provem de R. Os maiores valores de H_A são encontrados para os compostos com R = Tb e Dy.

Medidas de magnetização realizadas em monocristais, no intervalo de temperatura entre T_C e 4.2K, sugerem que alguns dos compostos $R_2Fe_{14}B$ sofrem uma mudança na direção de fácil magnetização[17,32-35]. Givord et al.[36] mostraram que a direção de fácil magnetização para o composto $Nd_2Fe_{14}B$ está desviada de 30° do eixo cristalográfico c a 4.2K. A temperatura em que ocorre a reorientação de spin no composto $Nd_2Fe_{14}B$ é T_S = 135K. Esse fenômeno ocorre ainda para os compostos com R = Er e Tm. Alguns modelos foram propostos para explicar a reorientação de spin em baixas temperaturas, como: a competição entre diferentes contribuições para a anisotropia, entre os diferentes sítios de terra-rara[19,37-39], ou ainda a competição entre anisotropia e energia de troca[40-43]. Asti et al.[44] afirmaram que nenhum dos modelos consegue explicar satisfatoriamente o fenômeno. A análise dos efeitos da substituição de Fe por outros elementos, no composto $Nd_2Fe_{14}B$, também não tem ajudado a esclarecer esse ponto[45-47].

II.4. Substituições Químicas

Um grande número de investigações têm sido feitas com o objetivo de estudar o efeito da substituição química de um ou mais elementos na temperatura de Curie, na magnetização e na anisotropia dos compostos $R_2Fe_{14}B$.

A substituição de Fe por Co é muito interessante tanto do ponto de vista científico como tecnológico. Matsuura et al.[5] demonstraram, pela primeira vez, que o aumento da concentração de Co no composto $Nd_2Fe_{14}B$ conduz a um comportamento monotônico crescente para a temperatura de Curie. Esse comportamento tende a se repetir com todos os compostos $R_2Fe_{14}B$. O aumento de T_C torna esses compostos mais viáveis como materiais para ímãs permanentes. A magnetização aumenta para pequenas concentrações de Co (valor máximo em $x = 0.15$) e decresce novamente para as concentrações mais altas. No composto $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ a reorientação de spin ocorre em baixas temperaturas para todo o intervalo de concentrações, sendo que, à medida que x aumenta, a temperatura em que ocorre a reorientação diminui, como mostra a figura 6.

Um outro tipo de reorientação de spin ocorre em altas temperaturas, onde a anisotropia planar do Co suplanta a anisotropia axial do Fe e do Nd, a partir de $x = 0.35$. Nesse intervalo, a T_S aumenta com o decréscimo da concentração de Co.No composto $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$, para concentrações acima de $x = 0.7$, a contribuição planar para a anisotropia torna-se maior que a contribuição axial. Para a maioria dos compostos $R_2Fe_{14}B$, o aumento da concentração de Co corresponde a um

decréscimo nos parâmetros da rede, ou seja, um decréscimo no volume da célula unitária.

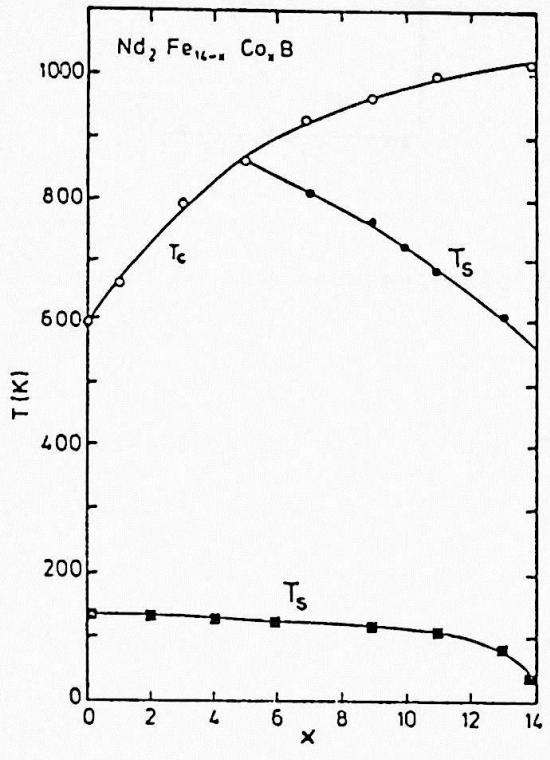


FIGURA 6. Diagrama de fases magnético do composto $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ mostrando a dependência da T_C e da T_S com a concentração de Co[8].

As substituições de Cr e Mn em lugar de Fe foram investigadas por Yang et al.[48]. Ku et al.[26] investigaram o efeito da substituição de Ru em lugar de Fe. Os resultados obtidos por esses autores em relação à temperatura de Curie são apresentados na figura 7.

Conclui-se que a substituição de Cr, Mn e Ru conduz a um decréscimo de T_C, ocorrendo o mesmo quando substitui-se Fe por Al[19]. A substituição de Fe por Ni leva a um aumento na T_C menor que o obtido com a substituição por Co.

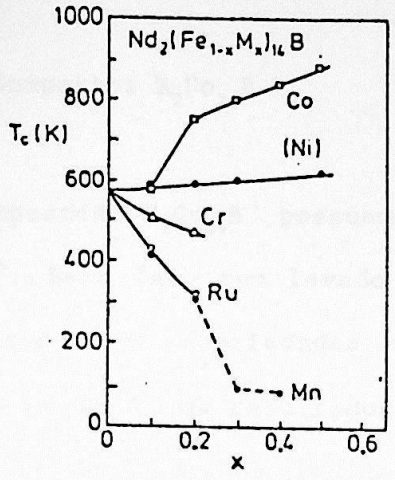


FIGURA 7. Dependência da T_c com concentração de Co para os compostos $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$[8].

A substituição de Nd por Dy ou Tb no composto $Nd_2Fe_{14}B$ resulta num aumento da coercividade e da anisotropia, mas decresce a magnetização.

A substituição de R não-magnético (R = Y, La, Lu) nos compostos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ permite o estudo do comportamento magnético devido exclusivamente à contribuição da subrede do metal de transição. Um grande número de autores têm estudado esse comportamento utilizando R = Y, devido às experiências mal sucedidas em relação à formação do composto $R_2Fe_{14}B$ com R = La[18]. No entanto, Stadelmaier et al.[21] e Buschow et al.[49] apresentaram resultados concretos sobre a obtenção do composto $La_2Fe_{14}B$, a partir de alguns cuidados especiais. Neste trabalho, vamos estudar o comportamento magnético da subrede de Fe a partir do composto $La_2Fe_{14}B$.

II.5. Compostos $R_2Co_{14}B$

Os compostos $R_2Co_{14}B$ possuem a mesma estrutura que o composto $Nd_2Fe_{14}B$[50]. Esse fato tem levado vários grupos a estudarem as diferenças existentes nas propriedades magnéticas (M_S, T_C, H_A) dos compostos $R_2Co_{14}B$ e $R_2Fe_{14}B$. Os resultados obtidos por Buschow et al.[8] e Shimao et al.[51] são apresentados na tabela 4.

Quando R é não-magnético, a anisotropia magnetocristalina é do tipo planar, pois a contribuição é devida somente à subrede de Co. Matsuura et al.[5], Pareti et al.[23], Kapusta et al.[52] e Le Roux et al.[53] observaram esse fato no composto $Y_2Co_{14}B$. Le Roux et al.[53] mostraram que o composto $Nd_2Co_{14}B$ tem duas diferentes temperaturas em que ocorre a reorientação de spin, como já foi visto na seção anterior.

A tabela 4 apresenta valores para a temperatura de Curie dos compostos $R_2Co_{14}B$. Eles são bem maiores do que os valores de T_C para os compostos $R_2Fe_{14}B$. A tabela 4 também apresenta valores de magnetização e de parâmetros da rede para os compostos $R_2Co_{14}B$. Os valores de M_S, a e c dos compostos $R_2Co_{14}B$ são menores do que os do composto $R_2Fe_{14}B$.

$R_2Co_{14}B$ R	T_C (K)	M_S (μ_B/F.U.)	H_A (kOe)	a (Å)	c (Å)	Direção de fácil magnetização
Y	1015	19.42	62-75	8.46	12.85	$\perp$ c
La	955	20.35	62-75	8.70	12.02	$\perp$ c
Pr	995	24.82	750	8.65	11.87	// c
Nd	1007	25.37	300	8.67	11.90	// c
Sm	1029	18.10	-	8.67	11.90	$\perp$ c
Gd	1050	6.90	-	8.61	11.76	$\perp$ c
Tb	1035	-	-	8.61	11.71	// c

TABELA 4. Propriedades magnéticas e estruturais dos compostos $R_2Co_{14}B$[8,51].

III. TEORIA DE CAMPO MOLECULAR (TCM)

Nos compostos terra-rara-metal de transição (R-M), podem ocorrer vários tipos de interação de exchange, a saber, interações entre os átomos do metal de transição (M-M), interações entre os átomos de terra-rara (R-R), e interações entre os átomos de terra-rara e os átomos do metal de transição (R-M). Em geral, nos compostos onde os átomos do metal de transição carregam um momento magnético bem estabelecido, as interações M-M dominam e determinam a temperatura de Curie. Das interações envolvendo os átomos de terra-rara (R-R e R-M), as interações R-M são as mais importantes e essencialmente determinam as propriedades magnéticas das terras-raras.

A interação entre os elétrons 4f das terras-raras, cujos spins são localizados, pode ser tratada segundo a teoria de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY). No caso dos elétrons 3d dos átomos dos metais de transição, cujos spins são itinerantes, o tratamento adequado é a teoria de bandas do magnetismo[54]. No entanto, um tratamento usado para o estudo dos compostos R-M é a teoria de campo molecular (TCM) que considera duas subredes de natureza magnética diferente. A TCM aplicada a um ferrimagneto está baseada nos trabalhos originais de Neél que considerou um problema simplificado de duas subredes diferentes[55]. Buschow et al.[54] sugeriram que os compostos intermetálicos R-M podem ser tratados pela TCM que considere duas subredes, sendo uma subrede para a terra-rara e uma segunda subrede para o metal de transição. Herbst e Croat[6,7] aplicaram essa teoria a duas classes de compostos intermetálicos, a saber RFe_3 e R_6Fe_{23}. Apesar da série RFe_3 possuir uma estrutura cristalina com dois sítios cristalográficos distintos para

a terra-rara e três diferentes sítios de Fe, e a série R_6Fe_{23} ter um sítio para a terra-rara e quatro sítios distintos para o Fe, Herbst e Croat demonstraram que o modelo de campo molecular que considera duas subredes distintas é capaz de reproduzir os resultados experimentais da dependência da magnetização com a temperatura para os compostos RFe_3 e R_6Fe_{23} com boa precisão.

Belorizky et al.[56] e Li et al.[57] utilizaram a TCM de duas subredes para estudar compostos do tipo R-Fe e R-Fe-B. Fuerst et al.[58] estudaram as propriedades do composto $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ a partir da TCM. O tratamento desenvolvido a seguir está baseado no formalismo de Herbst e Croat.

TCM aplicada ao composto $Nd_2Fe_{14}B$

Consideremos para o composto $Nd_2Fe_{14}B$ uma subrede para a terra-rara (R) e uma subrede para o metal de transição (M). Vale ressaltar que esse tratamento se estende aos compostos $R_2M_{14}B$ em um grande número de casos[17,50,56-58]. Dessa forma, faremos um tratamento mais geral em termos de R e M. Os campos totais agindo nos átomos das subredes R e M podem ser escritos na forma

$$\vec{H}_R(T) = \vec{H} + \vec{H}_{mol} = \vec{H} + d\,[2n_{RR}\,\vec{\mu}_R(T) + 14n_{RM}\,\vec{\mu}_M(T)] \qquad (1)$$

$$\vec{H}_M(T) = \vec{H} + \vec{H}_{mol} = \vec{H} + d\,[14n_{MM}\,\vec{\mu}_M(T) + 2n_{RM}\,\vec{\mu}_R(T)] \qquad (2)$$

Nessas equações $\vec{H}$ representa o campo aplicado, $\vec{H}_{mol}$ o campo molecular, $\vec{\mu}_M$ o momento magnético por íon do metal de transição, à temperatura T, em unidades de magneton de Bohr (μ_B), e $\vec{\mu}_R$ o momento

por íon de terra-rara. O fator d converte o momento da unidade $R_2M_{14}B$ em μ_B para gauss:

$$d = N_A\mu_B\rho/A \qquad (3)$$

onde N_A é o número de Avogadro, ρ a densidade em g/cm^3, e A a massa molar da unidade $R_2M_{14}B$. Com essas definições os campos $\vec{H}$, $\vec{H}_R$, e $\vec{H}_M$ são especificados em oersted, e as constantes de campo molecular n_{RR}, n_{RM} e n_{MM}, que respectivamente descrevem as interações magnéticas R-R, R-M e M-M, são adimensionais e se referem a um único átomo.

A dependência da magnetização de cada subrede com a temperatura é governada pela função de Brillouin:

$$\mu_R(T) = \mu_R(0)\, B_{J_R}\,[\vec{\mu}_R(0)\,.\,\vec{H}_R(T)/k_BT] \qquad (4)$$

$$\mu_M(T) = \mu_M(0)\, B_{J_M}\,[\vec{\mu}_M(0)\,.\,\vec{H}_M(T)/k_BT] \qquad (5)$$

onde $\mu_R(0)$ e $\mu_M(0)$ são os momentos de R e M à temperatura zero kelvin, J_R e J_M são os momentos angulares totais individuais da terra-rara e do metal de transição, e $B_J(x)$ tem a seguinte definição

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J}\,\coth\left[\frac{(2J+1)}{2J}\right] - \frac{1}{2J}\,\coth\left[\frac{x}{2J}\right] \qquad (6)$$

Neste estudo usaremos $\mu_R(0)$ como sendo o momento do íon livre para a terra-rara, ou seja, $\mu_R(0) = g_RJ_R$. Para o caso em que o metal de transição é o Fe, determinou-se a partir de medidas a baixas temperaturas que $\mu_F(0)$ é próximo a $2\mu_B$[2,8,17]. De estudos de

ressonância de spin no composto cristalino YFe_2 e na liga amorfa Y-Fe encontrou-se valores de g_F muito próximos a 2[2,60,61]. Assim o valor considerado para o momento angular total do Fe é $J_F = 1$.

As constantes n_{ij} são determinadas por solução numérica das equações (1), (2), (4) e (5). Na ausência de um campo aplicado podemos extrair uma relação entre os n_{ij} e T_C diretamente derivada das equações de campo molecular. No limite em que T tende a T_C temos a seguinte expansão para a função de Brillouin

$$B_J(x) = \frac{(2J+1)^2 - 1}{(2J)^2}\,\frac{x}{3} - \frac{(2J+1)^4 - 1}{3(2J)^4}\,\frac{x^3}{45}, \quad x \ll 1$$

onde $x = gJ\mu_B H/k_B T$ sendo H o campo total.

Em primeira aproximação

$$B_J(x) = \frac{(J+1)}{3J}\,x \tag{7}$$

onde $x = gJ\mu_B H_{mol}/k_B T$ sendo H_{mol} o campo molecular, já que o campo aplicado é zero.

Assim

$$\mu_R(T) = \mu_R(0)\, B_{J_R}\,[\vec{\mu}_R(0).\vec{H}_R(T)/k_B T]$$

pode ser reescrita como:

$$\mu_R(T) = \mu_R(0) \quad \frac{J_R + 1}{3J_R} \left[\frac{\mu_R(0)\mu_B}{k_B T} \cdot d[2n_{RR}\mu_R(T) + 14n_{RM}\mu_M(T)] \right] \tag{8}$$

e

$$\mu_M(T) = \mu_M(0) \quad \frac{J_M + 1}{3J_M} \left[\frac{\mu_M(0)\mu_B}{k_B T} \cdot d[14n_{MM}\mu_M(T) + 2n_{RM}\mu_R(T)] \right] \tag{9}$$

Manipulando (8) e (9) chegaremos ao seguinte sistema:

$$\begin{cases} (n_{RR} - \alpha)\ \mu_R(T) + 7n_{RM}\ \mu_M(T) = 0 \\ \\ \dfrac{n_{RM}}{7}\ \mu_R(T) + (n_{MM} - \beta)\ \mu_M(T) = 0 \end{cases} \tag{10}$$

onde

$$\alpha = \frac{3}{2} \quad \frac{J_R}{J_R + 1} \quad \frac{k_B T_C}{\mu_B d} \quad / \mu_R^2(0) \tag{11}$$

$$\beta = \frac{3}{14} \quad \frac{J_M}{J_M + 1} \quad \frac{k_B T_C}{\mu_B d} \quad / \mu_M^2(0) \tag{12}$$

Para que (10) tenha solução precisamos resolver

$$(n_{RR} - \alpha)\ (n_{MM} - \beta) - n_{RM}^2 = 0 \tag{13}$$

que tem como solução

$$T_C = \frac{1}{2} \left[\frac{n_{MM}}{\beta'} + \frac{n_{RR}}{\alpha'} \pm \sqrt{\left[\frac{n_{MM}}{\beta'} - \frac{n_{RR}}{\alpha'} \right]^2 + \frac{4n_{RM}^2}{\alpha'\beta'}} \right] \tag{14}$$

onde $\alpha' = \alpha/T_C$ e $\beta' = \beta/T_C$ (15)

Vamos reescrever (14) na seguinte forma:

$$T_C = \frac{1}{2}[T_M + T_R \pm \sqrt{(T_M - T_R)^2 + 4T_{RM}^2}\,] \tag{16}$$

onde

$$T_M = n_{MM}/\beta', \qquad T_R = n_{RR}/\alpha' \qquad \text{e} \qquad T_{RM} = n_{RM}/(\alpha'\beta')^{1/2} \tag{17}$$

são as temperaturas de ordenamento que contribuem para T_C devido às interações M-M, R-R e R-M respectivamente.

A partir das constantes de campo molecular também é possível determinar a energia de troca referente às interações M-M, R-R e R-M. Consideremos a Hamiltoniana de troca, na qual está representada a interação de troca entre um átomo do tipo i e seus Z_{ij} primeiros vizinhos do tipo j.

$$H = -2\vec{S}_i \sum_{j=1}^{Z} J_{ij}\,\vec{S}_j \tag{18}$$

Suponhamos, agora, que o átomo do tipo i esteja sob a influência de um campo molecular criado pelos átomos j. A Hamiltoniana que descreve a ação do campo molecular sobre o átomo do tipo i pode ser escrita como

$$H = -g\mu_B\,\vec{S}_i.\vec{H}_{mol} \tag{19}$$

sendo $\vec{H}_{mol} = n_{ij}\vec{M}$, onde $\vec{M}$ é o momento total proveniente dos átomos j e n_{ij} é a constante de campo molecular.

Igualando (18) e (19) podemos determinar a energia de interação entre o átomo i e seus vizinhos j, ou seja:

$$J_{ij} = \frac{n_{ij} N g^2 \mu_B^2}{2Z_{ij}} \qquad (20)$$

onde N é o número de átomos por unidade de volume. N equivale a $N_A\rho/A$ nas equações (1) a (12).

Nas interações em que estão envolvidos átomos de terra-rara uma consideração adicional faz-se necessária. De Gennes[62] sugeriu que para o cálculo de um grande número de propriedades das terrras-raras é suficiente conhecer os elementos de matriz, correspondentes aos subníveis de menor energia e mesmo valor de J, do operador em questão. Dessa forma, sendo J um bom número quântico para momentos magnéticos localizados, a correspondência a seguir é possível

$$\vec{L} + 2\vec{S} \rightarrow g_J\vec{J}$$

Assim para as terras-raras, o spin $\vec{S}$ é substituído por $(g_J - 1)\vec{J}$ nas Hamiltonianas de troca e de campo molecular. As energias correspondentes às interações M-M, R-R e R-M podem ser escritas na seguinte forma:

$$J_{MM} = \frac{n_{MM} \mu_B^2 g_M^2 N_M}{2Z_{MM}} \qquad (20) \qquad J_{RR} = \frac{n_{RR} g_R^2 \mu_B^2 N_R}{2Z_{RR}(g_R - 1)^2} \qquad (21)$$

$$J_{RM} = \frac{n_{RM} \mu_B^2 g_M g_R N_R}{2Z_{MR} (g_R - 1)} = \frac{n_{RM} \mu_B g_R g_M N_M}{2Z_{RM}(g_R - 1)} \qquad (22)$$

onde $N_R = 2N$ e $N_M = 14N$ (23)

IV. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O estudo dos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ e $La_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$, M = Co, Mn, envolve a utilização e o desenvolvimento de métodos de caracterização importantes na área de ciência dos materiais. As amostras utilizadas nesse estudo foram confeccionadas em nosso laboratório. Vamos descrever o processo de confecção e os cuidados envolvidos durante o mesmo. Métodos de caracterização de materiais como difração de raio-X, metalografia e microssonda foram utilizados no estudo das amostras e são descritos. Um método de determinação de parâmetros da rede cristalina a partir dos dados de difração de raio-X, por nós desenvolvido e implantado em nosso laboratório, é apresentado. Medidas magnéticas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante para estudar a dependência da magnetização com o campo aplicado e com a temperatura são descritas.

IV.1. Confecção de amostras

Confeccionamos amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$ e $La_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$, onde M = Co e Mn. A composição $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ foi escolhida segundo a sugestão de Sagawa et al.[3], já justificada na seção II.1, com a qual se evita a segregação da fase α-Fe. As amostras foram obtidas através da fusão de seus elementos constituintes em um forno de arco voltaico. O princípio de funcionamento do forno constitui-se basicamente em criar uma corrente elétrica (arco) entre os eletrodos positivo e negativo do dispositivo, sendo esta corrente a responsável pela fusão da liga. O

processo de fusão é realizado sob atmosfera de argônio, depois de ter-se realizado vácuo com bomba mecânica, no mínimo três vezes, na campânula de vidro. A figura 8 ilustra o forno de arco.

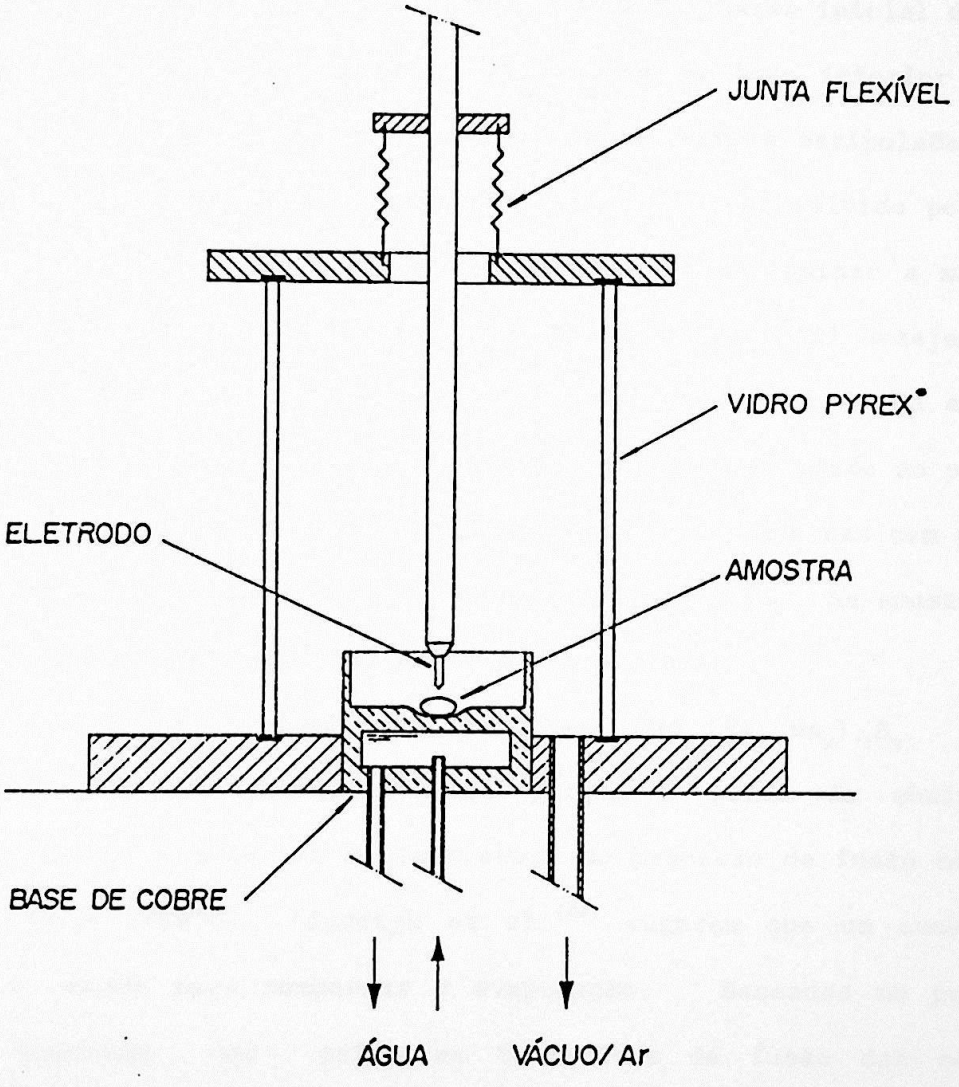


Figura 8 - Esquema do forno de arco.

IV.1.1. Amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$

Foram confeccionadas amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ com x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, e $Nd_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ com x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1. Todos os elementos utilizados na confecção das amostras possuem pureza superior a 99%. Utilizamos Nd(Alfa) 99.9%, Fe(Alfa) 99.98%, B(Alfa) 99%, Co(Alfa) 99.5% e Mn(Alfa) 99.97%. A massa inicial de todas as amostras encontra-se dentro de uma margem de erro inferior a 0.5% para cada elemento componente. Essa margem de erro é estipulada quando da utilização do programa "Composição de Ligas" desenvolvido por Maria Luísa Sartorelli[63]. Este programa nos permite determinar a massa de cada elemento componente da liga, a partir da massa total desejada para a amostra ou da massa de um dos componentes. Após a fusão da amostra, sua massa é determinada e o limite máximo aceitável de perda no processo é 1%. A perda de massa ocorrida na confecção das amostras com Co é da ordem de 0.3% e das amostras com Mn é da ordem de 0.7%. As amostras são confeccionadas com massa total em torno de 4 gramas.

Durante a fusão das amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$, ocorre perda de Mn por evaporação. Isso porque o ponto de ebulição do Mn (T = 2150°C) é inferior à temperatura do processo de fusão no forno de arco (T ≃ 2700°C). Jurczyk et al.[64] sugerem que um excesso de Mn seja usado para compensar a evaporação. Baseados na perda de massa ocorrida nas primeiras tentativas de fusão das amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$, consideramos excessos entre 3 e 5% na massa de Mn. O Mn em forma de chip apresenta-se em geral bastante oxidado. Assim, na confecção das amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$, faz-se necessário uma limpeza superficial do Mn puro. Para tal utilizamos o método de limpeza de Mn

sugerido pelo Prof.Dr. Valderes Drago (UFSC). O método consiste de três etapas:

(i) imergir as peças de Mn em solução de HCl + H_2O (1:1);

(ii) em seguida, imergi-las em solução de HNO_3 + H_2O (1:2);

(iii) finalmente, imergi-las em isopropanol puro a fim de eliminar qualquer vestígio dos ácidos.

Após este processo de limpeza, as peças de Mn podem ser secas com papel absorvente e se mantêm livres de óxidos por tempos suficientes à preparação (pesagens,...) e confecção da liga.

IV.1.2. Amostras $La_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$

Foram confeccionadas amostras $La_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ com x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.75, 1, e amostras $La_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ com x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1. Utilizamos La(Alfa), 99.9% de pureza, na confecção dessas amostras. As amostras $La_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$ têm massa total em torno de 3g. Stadelmaier et al.[21] confeccionaram amostras $La_{15}Fe_{77}B_8$ com massa total em torno de 1 a 2g. É razoável supor que a ocorrência de segregação de Fe seja menor em amostras com massas bem pequenas. A perda de massa ocorrida na confecção das amostras com Co não excedeu a 0.1%, com exceção da composição x = 1 onde a perda é próxima a 0.9%. Nas amostras com Mn a perda foi da ordem de 0.4%.

Como já foi mencionado anteriormente a fase magnética $La_2Fe_{14}B$ não é formada com facilidade. α-Fe é a fase dominante do bruto de fusão $La_{15}Fe_{77}B_8$ obtido em forno de arco. Sabemos que a quantidade de α-Fe é reduzida, bem como a quantidade da fase magnética é aumentada, se a liga $La_{15}Fe_{77}B_8$ é submetida a um tratamento térmico. Stadelmaier et al.[21,65] conseguiram amostras $La_{15}Fe_{77}B_8$ de boa qualidade, tratando-as a 750°C durante 72 horas. As fases observadas nessa amostra a 25°C foram a fase magnética $La_2Fe_{14}B$ e a fase rica em La. Bolzoni et al.[66] também fabricaram amostras $La_{15}Fe_{77}B_8$, onde a fase magnética $La_2Fe_{14}B$ é dominante, submetendo-as a um tratamento térmico a 850°C.

Baseados nos estudos realizados por Stadelmaier et al., as amostras $La_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ e $La_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$, envoltas em folha de tântalo para que não haja reação entre as amostras e a navícula de alumina, foram submetidas a um tratamento térmico de 32 horas a uma temperatura de 750°C no forno destinado à sinterização de imãs, ao qual está acoplado um sistema de alto vácuo. Durante o processo, esse sistema manteve a pressão em torno de 10^{-6}torr. Após as 32 horas de tratamento, as amostras resfriaram lentamente em vácuo de 10^{-4}torr por 12 horas.

Na confecção das amostras $La_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ os cuidados com a limpeza do Mn e a adição de um excesso de massa de Mn também foram tomados.

IV.2. Caracterização de amostras via difração de raio-X

Caracterizar bem uma amostra significa, sem dúvida, utilizar mais de um método de caracterização. O método de difração de raio-X nos

permite, a partir da análise dos difratogramas, identificar as fases presentes nas amostras, determinar a estrutura cristalina e os parâmetros da rede.

Experimentos de difração de raio-X podem nos fornecer muitas informações a respeito do composto $Nd_2Fe_{14}B$. Eles mostram que este composto tem estrutura tetragonal[10-12]. A substituição de Fe por Co, Mn e Cr não altera essa estrutura. Já com a substituição de Fe por Ni ou Cu, a estrutura não se forma[5,48]. Quando Fe é substituído por Co, os parâmetros da rede (a e c) decrescem com o aumento da concentração de Co, aumentam com o aumento da concentração de Cr[5,48] e existem indicações de que o comportamento é não-monotônico no caso do Mn[67]. O difratograma de raio-X também pode nos informar se ocorre a formação de outras fases além da fase $Nd_2Fe_{14}B$ e nos dar idéia da quantidade com que as mesmas se apresentam em relação à fase $Nd_2Fe_{14}B$.

Se voltarmos a observar a tabela 2, na seção II.2, vamos notar que o maior valor de a para a série $R_2Fe_{14}B$ é 8.82Å e o menor é 8.70Å; enquanto o maior valor de c é 12.34Å e o menor é 11.85Å. A maior diferença encontrada entre os parâmetros dessa série é da ordem de 0.5Å. Podemos também notar na tabela 2, que em alguns casos (Pr e Nd, Dy e Ho) a diferença entre os parâmetros é inferior a 0.05Å. Isso nos mostra como é importante poder determinar os parâmetros da rede do material sob estudo com alta precisão.

Sem a utilização de qualquer técnica experimental mais sofisticada, apenas utilizando a linha mais intensa do difratograma de raio-X, pode-se determinar o valor para os parâmetros da rede com uma precisão da ordem de 0.01Å. No entanto, como os parâmetros da rede dos compostos $R_2Fe_{14}B$ apresentam diferenças tão pequenas, é desejável

utilizar um método que nos permita obter esses parâmetros com uma precisão da ordem de pelo menos 0.001Å. Até então em nosso laboratório, os difratogramas não eram analisados além da identificação de suas linhas. Dessa forma, desenvolvemos um método computacional que nos permite determinar os parâmetros da rede com precisão e rapidez.

IV.2.1. O método

Segundo Cullity[68], a maior fonte de erro nas medidas feitas utilizando um difratômetro é o deslocamento da amostra em relação ao seu eixo. Isto causa um erro em d, espaçamento entre os planos cristalinos do material, dado por:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{-D\cos^2\theta}{R\,\mathrm{sen}\theta} \qquad (24)$$

onde 2θ é o ângulo de Bragg, D é o deslocamento da amostra paralelo ao plano refletor normal (positivo quanto o deslocamento é em frente ao eixo) e R é o raio do difratômetro.

Podemos determinar os parâmetros da rede dos nossos compostos com uma maior precisão utilizando o método de Cohen[68] para uma estrutura tetragonal. Cohen, a partir da lei de Bragg e da equação (24), que é uma função de extrapolação, aplica o método dos mínimos quadrados diretamente aos valores de $\mathrm{sen}^2\theta$ observados.

Quadrando a lei de Bragg e tomando o logaritmo de cada lado, obtemos:

$$\ell n\ \mathrm{sen}^2\theta = \ell n\left[\frac{\lambda^2}{4}\right] - 2\ell nd \qquad (25)$$

Diferenciando (24) vem:

$$\frac{\Delta \operatorname{sen}^2\theta}{\operatorname{sen}^2\theta} = -2\,\frac{\Delta d}{d} \qquad (26)$$

Substituindo (24) em (26), encontramos que o erro em $\operatorname{sen}^2\theta$ varia com θ:

$$\Delta \operatorname{sen}^2\theta = \frac{2D}{R}\cos^2\theta\ \operatorname{sen}\theta = M\cos^2\theta\ \operatorname{sen}\theta \qquad (27)$$

O valor real de $\operatorname{sen}^2\theta$ para uma linha de difração é dado por:

$$\operatorname{sen}^2\theta(\text{real}) = \frac{\lambda^2}{4}\left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}\right] \qquad (28)$$

já que $\dfrac{1}{d^2} = \dfrac{h^2 + k^2}{a^2} + \dfrac{\ell^2}{c^2}$ (29) para estruturas tetragonais.

Então: $\operatorname{sen}^2\theta$ (observado) - $\operatorname{sen}^2\theta$(real) = $\Delta \operatorname{sen}^2\theta$ (30)

Substituindo (27) e (28) em (30) obtemos:

$$\operatorname{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}\right] + M\cos^2\theta\ \operatorname{sen}\theta \qquad (31)$$

$$\operatorname{sen}^2\theta = C\alpha + B\gamma + A\delta \qquad (32)$$

onde:

$$C = \frac{\lambda^2}{4a^2}\ , \qquad B = \frac{\lambda^2}{4c^2}\ , \qquad A = \frac{M^*}{10} \qquad (33)$$

$$\alpha = h^2 + k^2\ , \qquad \gamma = \ell^2\ , \qquad \delta = 10\cos^2\theta\ \operatorname{sen}\theta^*$$

* O fator 10 é introduzido nas definições das quantidades A e δ somente para tornar os coeficientes dos vários termos, nas equações normalizadas, da mesma ordem de grandeza.

Os valores experimentais (tirados do espectro de difração de raio-X) de $sen^2\theta$, α, γ e δ são substituídos em (32) para cada uma das n linhas de reflexão usadas na determinação. Isso gera n equações nas constantes desconhecidas C, B e A, e estas equações podem ser resolvidas para os valores mais prováveis de C, B e A pelo método dos mínimos quadrados. Uma vez encontrados C e B, a e c podem ser calculados diretamente através de (33); a constante A nos dá a ordem de grandeza do erro sistemático envolvido.

As três equações normalizadas que nós precisamos para encontrar C, B e A são mostradas abaixo e vêm de (32) e do método dos mínimos quadrados:

$$\sum \alpha \, sen^2\theta = C \sum \alpha^2 + B \sum \alpha\gamma + A \sum \alpha\delta$$

$$\sum \gamma \, sen^2\theta = C \sum \alpha\gamma + B \sum \gamma^2 + A \sum \gamma\delta$$

$$\sum \delta \, sen^2\theta = C \sum \alpha\delta + B \sum \gamma\delta + A \sum \delta^2$$

Com base no procedimento exposto acima, desenvolvemos um programa que, dados os valores do ângulo de Bragg (2θ), dos índices de Miller (khl) e do comprimento de onda correspondente a cada linha do espectro de raio-X, nos fornece os parâmetros da rede e seus respectivos erros[69,70]. O programa não só pode analisar estruturas tetragonais, mas também estruturas cúbicas, visto que os parâmetros a e c da célula tetragonal coincidem para a célula cúbica.

Devemos também ressaltar que todas as linhas do espectro podem ser tratadas diretamente, independente do comprimento de onda da radiação que as originou (Cu $K\alpha$, Cu $K\alpha_1$, Cu $K\alpha_2$ ou Cu $K\beta$), pois o programa normaliza todos os comprimentos de onda pelo uso de um fator multiplicativo apropriado para o comprimento de onda $K\beta$.

Pudemos constatar sua eficiência e precisão através da análise do espectro de difração de raio-X de uma amostra de silício (Alfa-99.9999% de pureza) da qual obtivemos os seguintes valores:

$$a = (5.4292 \pm 0.0004)\text{Å}$$

e

$$c = (5.4265 \pm 0.0005)\text{Å}$$

que concordam bem com o valor extraído da ficha cristalográfica do silício $a = 5.430088(4)$Å.

O silício ainda foi utilizado como elemento calibrador dos difratogramas. Quando as amostras foram preparadas para a análise, adicionamos uma certa quantidade de silício (em geral 1/3 da amostra total) que nos possibilitou determinar se havia ou não deslocamentos das linhas nos espectros obtidos. Felizmente, na maioria dos casos os valores obtidos para as várias linhas do espectro de silício concordaram bem com os valores da ficha cristalográfica, permitindo-nos assim aceitar como verdadeiros os valores dos ângulos para as várias linhas dos espectros de nossas amostras. Nos casos em que as linhas do espectro de silício sofreram deslocamento, as posições das mesmas foram tomadas como verdadeiras levando-se em conta os deslocamentos ocorridos. E a partir desses deslocamentos, as linhas da amostra em estudo foram corrigidas.

Foram estudadas as amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B$ (x = 0 - 1), $Nd_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ (x = 0.1, 0.2, 0.3), $La_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ (x = 0 - 1) e $La_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ (x = 0.1). Os parâmetros da rede dessas amostras foram determinados, e a presença de outras fases, além da fase magnética 2:14:1, foi investigada. Os difratogramas dessas amostras foram obtidos através da utilização do difratômetro da Divisão de Mineralogia e Petrologia do IPT com a ajuda do físico Paulo Mori.

IV.3. Estudo Metalográfico

O estudo metalográfico é, indubitavelmente, de grande importância na caracterização de um material e assim não poderíamos deixar de utilizá-lo na caracterização de nossas amostras. De uma micrografia obtida com um microscópio óptico podemos saber dos efeitos de tratamentos térmicos sobre a liga, da existência de uma ou mais fases na liga, da morfologia e distribuição das fases constituintes, de sua estrutura de domínios magnéticos, assim como da natureza e distribuição de possíveis defeitos (certas imperfeições cristalinas).

Primeiramente as amostras a serem submetidas ao exame metalográfico são embutidas num suporte de resina. Em seguida, são submetidas a um cuidadoso polimento, de forma a se obter uma superfície plana e espelhada. A amostra é polida segurando-a contra três discos rotatórios horizontais, aos quais estão fixadas lixas d'água de diferentes granulações. Elas devem ser constantemente banhadas por álcool para evitar o desgaste da lixa e a oxidação da amostra. O acabamento final é conseguido com um disco coberto por um feltro que

está impregnado com pasta de diamante. Durante este processo, o feltro também deve ser constantemente umedecido com álcool. Após o polimento, a amostra deve ser bem lavada com álcool e em seguida exposta a um secador elétrico. Esse processo, como um todo, foi realizado num banco metalográfico da Divisão de Metalurgia do IPT com a ajuda do engenheiro metalurgista Daniel Rodrigues.

Antes de se fazer a observação da amostra no microscópio, a amostra é atacada com reagentes apropriados. Em nosso caso, utilizamos uma solução 1:5 de ácido nítrico e álcool. Numa amostra polida, o ataque não somente delineia os contornos de grão, mas também realça as diferenças morfológicas, permitindo assim a detecção das diferentes fases e suas estruturas magnéticas.

As micrografias foram realizadas num microscópio óptico NEOPHOT-30 do Departamento de Metalurgia da EPUSP. Os recursos utilizados para a determinação das fases presentes nas amostras, e em especial das fases magnéticas $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ e $La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$, foram o método de Bitter, o método de Kerr e/ou o método de interferência de Nomarski. Os métodos de Bitter e Kerr nos possibilitam a observação da estrutura de domínios magnéticos. Uma descrição dos métodos de Bitter e Kerr pode ser encontrada na dissertação de mestrado de João Carlos Gil Martinez[71]. O método de interferência de Nomarski consiste na utilização de um prisma de Wollaston entre a objetiva e o polarizador do microscópio óptico permitindo a obtenção de contraste por interferência. O contraste por interferência é um recurso que aumenta o contraste pela coloração. No entanto, uma única fase pode apresentar diferentes colorações. Não devemos portanto identificar fases pelas cores e sim pela morfologia, que é bastante acentuada.

Estudamos as amostras $La_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B$ (x = 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1) devido à complexidade envolvida na obtenção de amostras monofásicas. A idéia geral é conhecer o efeito do tratamento térmico sobre as amostras, o número de fases presentes, o efeito da substituição de Fe por Co e a estrutura de domínios magnéticos que revela a presença da fase magnética.

IV.4. Microssonda

A microssonda permite a caracterização de materiais através de uma análise dos elementos químicos que constituem as fases presentes numa amostra, sem porém fornecer informação de quais são essas fases. Em geral, essa análise é feita através da utilização de um microscópio eletrônico e um espectrômetro de raio-X a ele acoplado. O feixe de elétrons produzido pelo microscópio gera uma imagem, que pode ser examinada. Os elétrons, ao atingirem a amostra, também geram raios-X que são característicos dos elementos presentes na amostra. No Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP tem-se um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro que avalia as energias dos raios-X emitidos (EDX). O processo e o aparato estão esquematicamente ilustrados na figura 9.

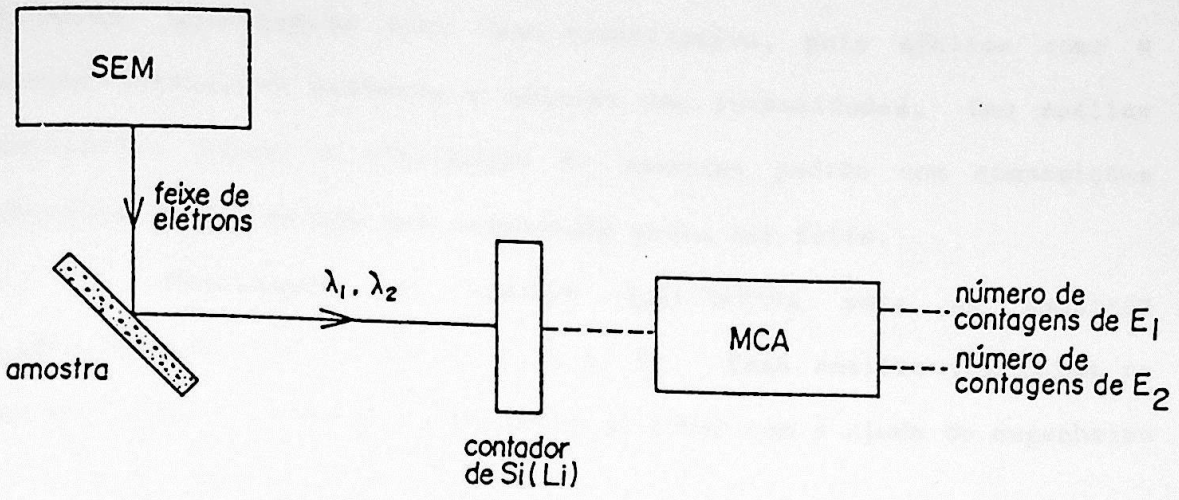


Figura 9. Esquema do aparato experimental e do processo envolvido na análise por microssonda.

Os vários comprimentos de onda da radiação emitida pela amostra são separados com base em suas energias por um contador de Si(Li) e um analisador multicanal (MCA). Este contador produz pulsos proporcionais em altura às energias correspondentes aos vários comprimentos de onda do feixe incidente, e o MCA seleciona as diferentes energias (alturas de pulso) correspondentes aos diferentes elementos presentes na amostra. Esse processo, não é bom o suficiente para a detecção de elementos muito leves. Para elementos mais leves que Na (Z - 11) a probabilidade de detecção é muito pequena. Um fator importante que limita a detecção de elementos leves é a absorção da radiação incidente pela amostra. A absorção também é um fator que impede estabelecer uma proporção direta entre a intensidade da linha detectada para um elemento e a fração atômica do mesmo na amostra. Na verdade, a análise que é feita com a microssonda do IFUSP é, na maioria

das vezes, qualitativa e/ou semi-quantitativa, pois efeitos como a absorção dificultam bastante o cálculo das intensidades. Uma análise quantitativa requer a utilização de amostras padrão com composições conhecidas, a fim de que uma comparação possa ser feita.

Realizamos uma análise qualitativa para as amostras $La_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ (x = 0.05, 0.3, 0.5, 1). Essa análise foi feita no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP com a ajuda do engenheiro químico Pedro Kunihiko Kiyohara.

IV.5. Medidas Magnéticas

Neste trabalho, realizamos medidas da dependência da magnetização com o campo aplicado à temperatura ambiente e medidas da dependência da magnetização com a temperatura. Utilizamos para isso, um magnetômetro de amostra vibrante, um forno resistivo acoplável ao magnetômetro e um sistema de aquisição de dados (SADICO) criado em nosso laboratório por João Carlos Gil Martinez[71].

IV.5.1. O magnetômetro de amostra vibrante

O magnetômetro de amostra vibrante é um equipamento que mede a magnetização dos materiais e foi desenvolvido por Foner[72] na década de 50. Neste equipamento, a amostra que se pretende analisar é colocada na extremidade inferior de uma haste que a posicionará entre as peças polares de um eletroímã, como mostra a figura 10. A outra extremidade da haste está presa a um vibrador mecânico que induz uma frequência de

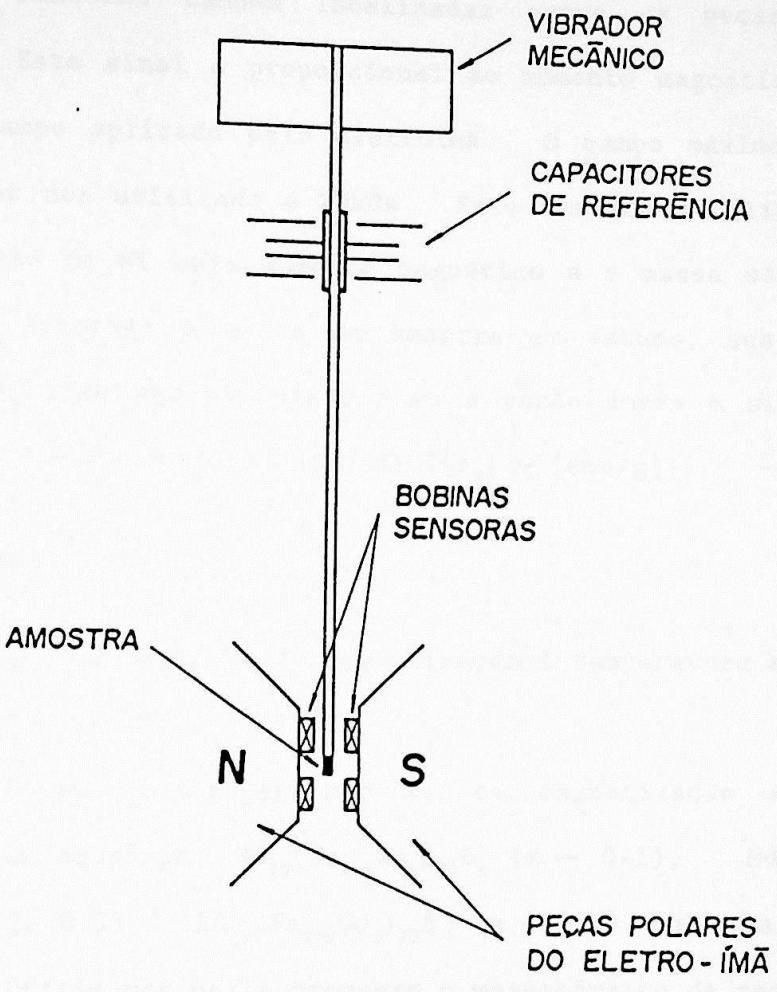


Figura 10 - Esquema do magnetômetro de amostra vibrante.

vibração longitudinal através da haste à amostra. Nessas condições a amostra induz um sinal (onda eletromagnética) que é coletado por um par de bobinas sensoras também localizadas entre as peças polares do eletroímã. Este sinal é proporcional ao momento magnético da amostra frente ao campo aplicado pelo eletroímã. O campo máximo gerado pelo eletroímã por nós utilizado é 20kOe. Este sistema é calibrado com uma amostra padrão de Ni cujo momento magnético e a massa são conhecidos. Medindo com precisão a massa da amostra em estudo, sua magnetização específica σ_S pode ser calculada como a razão entre o sinal fornecido pelo magnetômetro e o valor da massa ($[\sigma_S]$ = [emu/g]).

IV.5.2. Medidas de magnetização à temperatura ambiente

Foram realizadas medidas de magnetização à temperatura ambiente nas amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ (x = 0-1), $Nd_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ (x = 0.1, 0.2, 0.3), $La_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B$ (x = 0-1) e $La_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ (x = 0.1). Utilizamos nesse processo o magnetômetro de amostra vibrante e o sistema de aquisição de dados. Com esse sistema de aquisição é possível se obter gráficos de magnetização em função do campo aplicado, com valores de M expressos em emu/g (caso só a massa da amostra seja conhecida) ou em gauss (caso conheçamos a densidade do material). Esses dados são armazenados num disquete, sendo que posteriormente o gráfico completo pode ser reproduzido, ou uma dada região pode ser ampliada. A figura 11 ilustra uma curva de histerese obtida para a amostra $La_{15}(Fe_{.25}Co_{.75})_{77}B_8$ utilizando o magnetômetro e o SADICO. A figura 12 ilustra a curva de magnetização virgem da amostra $Nd_{15}(Fe_{.7}Co_{.3})_{77}B_8$.

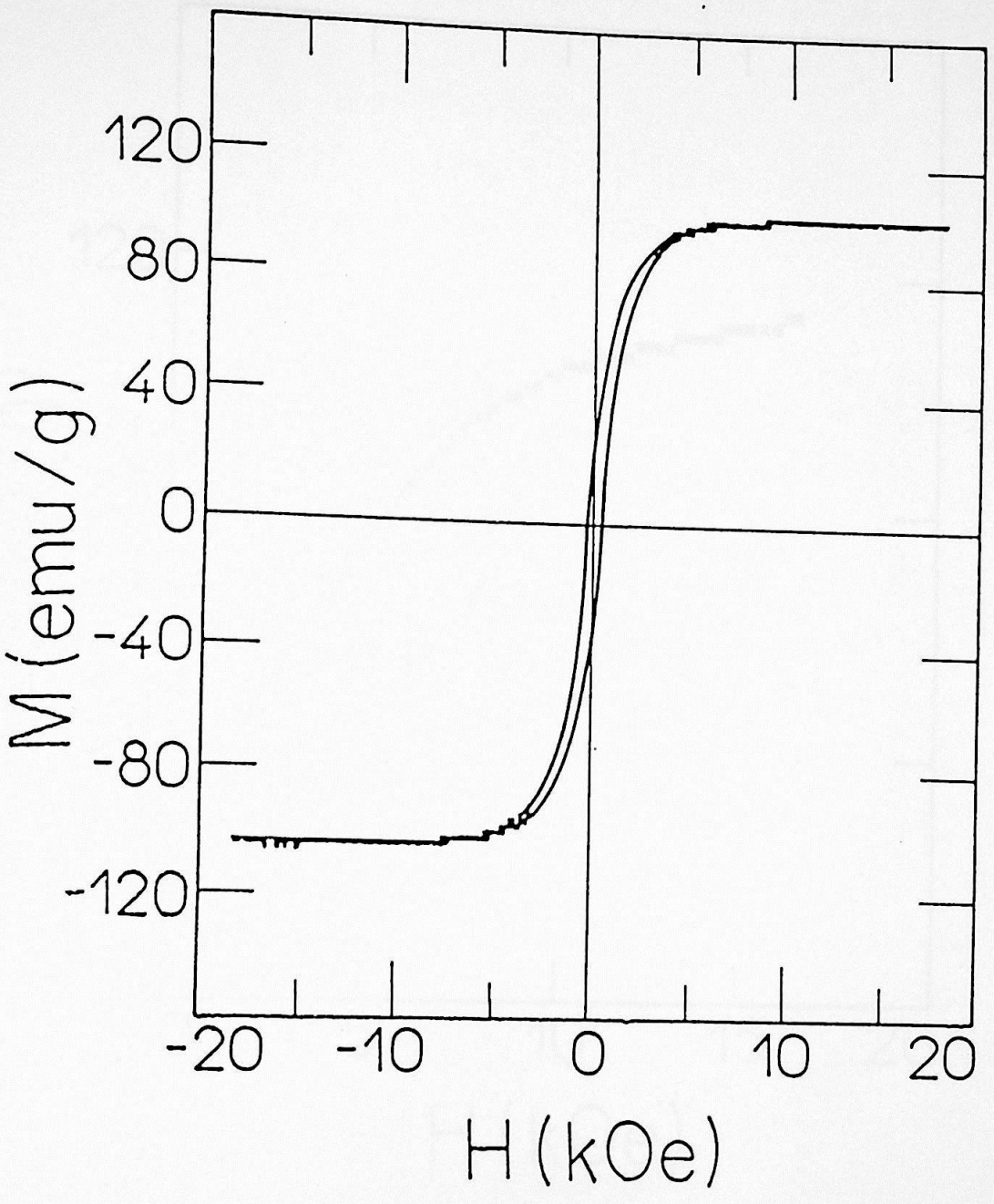


Figura 11 - Curva de histerese obtida para a amostra $La_{15}(Fe_{.25}Co_{.75})_{77}B_8$.

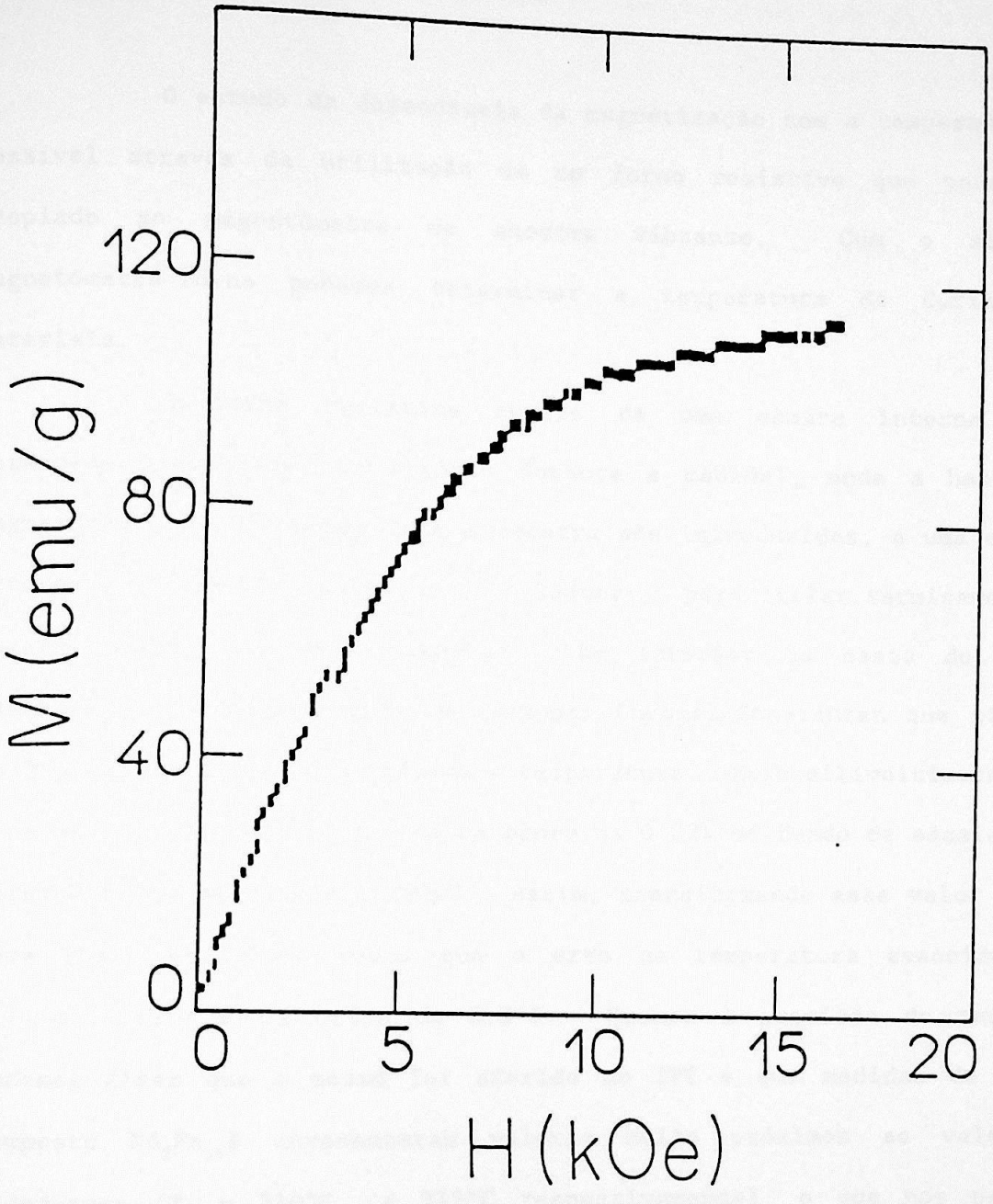


Figura 12 - Curva de magnetização virgem da amostra $Nd_{15}(Fe_{.7}Co_{.3})_{77}B_8$.

IV.5.3. O forno resistivo

O estudo da dependência da magnetização com a temperatura é possível através da utilização de um forno resistivo que pode ser acoplado ao magnetômetro de amostra vibrante. Com o sistema magnetômetro-forno podemos determinar a temperatura de Curie dos materiais.

O forno resistivo consta de uma câmara interna (que permanece preenchida por argônio durante a medida), onde a haste do magnetômetro e por conseguinte a amostra são introduzidas, e uma câmara externa a ser mantida em vácuo ($p < 25$mtorr), para isolar termicamente a câmara interna do meio exterior. No interior da haste do nosso magnetômetro temos embutido um termopar Chromel-Constantan que através de um milivoltímetro nos informa a temperatura. Esse milivoltímetro nos fornece uma precisão na medida da ordem de 0.02% do fundo de escala. Em geral o fundo de escala é 200μV. Assim, transformando esse valor em μV para grau centígrado temos que o erro na temperatura associado ao milivoltímetro é da ordem de 0.5°C. Quanto à precisão do termopar podemos dizer que o mesmo foi aferido no IPT e que medidas de T_C do composto $Nd_2Fe_{14}B$ apresentaram valores muito próximos ao valor de literatura (T_C = 310°C e 312°C respectivamente), o que nos permite confiar nos resultados obtidos com esse termopar.

O forno resistivo utilizado em nossas primeiras medidas foi construído em nosso laboratório por Antonio Domingues dos Santos[73]. Através da utilização de uma fonte de alimentação variável, é possível atingir temperaturas de até 550°C. Esse limite de temperatura fica assim estabelecido devido às limitações de construção do forno, como por

exemplo, o fato das paredes das câmaras serem de aço inox. As paredes de aço inox não são suficientemente espelhadas, dessa forma a dissipação de calor por irradiação é considerável e aumenta à medida que aumentamos a temperatura, podendo colocar em risco inclusive as bobinas sensoras do magnetômetro. Fornos comerciais possuem paredes revestidas de ouro.

Como um dos nossos principais objetivos foi estudar o efeito da substituição de Fe por Co, o limite de temperatura (T = 550°C) desse forno resistivo passou a ser um empecilho. Isso porque os valores de T_c das amostras com alto teor de Co são altos e excedem esse limite. Assim, tornou-se necessário a instalação junto ao magnetômetro de um forno fabricado pela Princeton Applied Research, que nos permite atingir temperaturas em torno de 770°C. Esse forno possui a parede interna de sua câmara externa revestida de ouro, o que diminui as perdas de calor para o exterior graças à reflexão.

Alguns cuidados especiais devem ser tomados na utilização desse forno, devido à delicadeza do equipamento. Vamos enunciar os mais importantes:

(i) Não exceder 770°C (1050K);

(ii) Não aplicar mais do que 20 watts de potência através da fonte de alimentação, e limitar a corrente dc a ser utilizada em 400mA.

(iii) A pressão da câmara externa não pode ser superior a 25mtorr durante o aquecimento, os períodos de medida e durante a maior parte do período de resfriamento.

(iv) Se a fonte de alimentação é desligada a temperatura decrescerá vagarosamente. Um resfriamento mais rápido pode ser obtido permitindo-se que a pressão da câmara externa aumente para 500mtorr. No entanto, não devemos permitir que a pressão aumente além desse nível até que o termopar indique que a temperatura é menor que 200°C. Nesse ponto o vácuo pode até ser interrompido.

IV.5.4. Medidas de temperatura de Curie

Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura para as amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ (x = 0-1), $Nd_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ (x = 0.1, 0.2, 0.3), $La_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ (x = 0-1) e $La_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ (x = 0.1). Para isso utilizamos o magnetômetro de amostra vibrante, o forno resistivo a ele acoplado e o sistema de aquisição de dados.

Na maioria dos casos, as transições ferro-paramagnéticas mostraram-se claras e bem definidas, quando a técnica utilizada na determinação da temperatura de Curie foi o "Efeito Kink"[73,74]. Quando o campo magnético interno da amostra é zero, a magnetização de um material é determinada pelo campo magnético a ele aplicado e pelo fator desmagnetizante, não dependendo da temperatura. Assim, espera-se que a magnetização permaneça constante com o aumento da temperatura, até que a transição ferro-paramagnética ocorra, quando então a magnetização vai a zero. Esse ponto é próximo à temperatura de Curie à medida que se utiliza baixos campos durante a realização da medida[75]. Conseguimos bons resultados utilizando campos tais que a magnetização seja da ordem

de 10% da magnetização de saturação da amostra. A figura 13 ilustra a curva M(T) da amostra $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ utilizada para determinar T_c.

Alguns fatores podem influenciar na determinação precisa da T_c, como por exemplo, a largura da transição, os diferentes valores obtidos para T_c quando o forno está sendo aquecido e resfriado, e a separação existente entre a amostra e a junção do termopar. A largura da transição ferro-paramagnética para os compostos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$, em geral, varia de 10 a 20°C. A princípio parece existir uma relação entre o número de fases presentes na amostra e a largura da transição. A largura da transição de compostos como $Nd_2Fe_{14}B$ e $La_2(Fe_{.95}Co_{.05})_{14}B$ está em torno de 8°C. A T_c desses compostos é facilmente determinada e sabemos que as amostras a eles associadas são praticamente monofásicas. Diferentes valores de T_c podem ser obtidos dependendo das condições do experimento. Quando estamos aquecendo o forno resistivo é necessária a aplicação de potência e em geral quando ocorre a transição, o local do forno onde está a amostra ainda não atingiu a temperatura que o milivoltímetro está informando. Assim, a T_c tem um valor maior do que o real. No entanto, no resfriamento do forno já sabemos qual é o intervalo de temperatura em que ocorre a transição, então aplicamos uma potência ao forno de tal forma que ele esfrie, mas que esse resfriamento seja muito lento na região da transição, a fim de que a amostra esteja experimentando a temperatura que o milivoltímetro está informando. Dessa forma, se tomados os cuidados devidos com a potência, os valores obtidos para T_c durante os processos de resfriamento do forno são mais fidedignos. Quanto à separação entre a amostra e a junção do termopar, experimentos feitos com fitas amorfas[77], que são bastante homogêneas, revelam que o porta-amostra de cobre promove uma condução de calor

razoável, de forma que esse distanciamento não é significativo. Ilustrando, para as fitas amorfas a largura da transição é da ordem de 2°C e a diferença na determinação de T_c durante o aquecimento e o resfriamento do forno não ultrapassa 3°C.

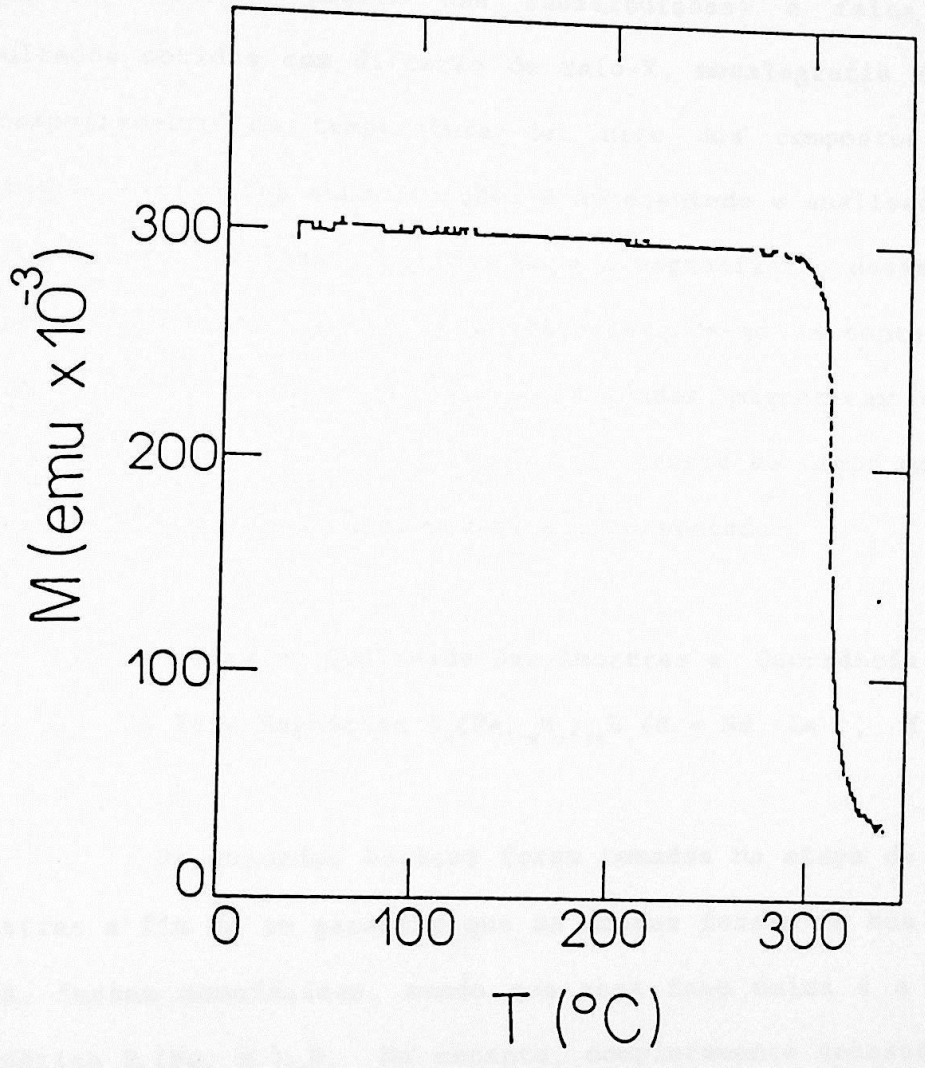


Figura 13 - Curva M(T) da amostra $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ utilizada para determinar T_c

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vamos apresentar os resultados obtidos para as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ (R = Nd, La , M = Co, Mn). Uma análise das amostras por nós confeccionadas (número de fases presentes e efeito das substituições) é feita baseada nos resultados obtidos com difração de raio-X, metalografia e microssonda. O comportamento da temperatura de Curie dos compostos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ devido ao efeito das substituições é apresentado e analisado. Uma breve discussão dos resultados obtidos para a magnetização desses compostos à temperatura ambiente e a 4.2K é feita levando-se em conta a pureza das amostras. Um tratamento das propriedades magnéticas dos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ foi feito utilizando-se a teoria de campo molecular (TCM) e seus resultados são apresentados e interpretados.

V.1. Análise da Qualidade das Amostras e Ocorrência da Formação da Fase Magnética $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ (R = Nd, La , M = Co, Mn)

Os cuidados básicos foram tomados na etapa de confecção das amostras a fim de se garantir que as mesmas fossem de boa qualidade, ou seja, fossem monofásicas, sendo que essa fase única é a desejada fase magnética $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$. No entanto, completamente necessária é a etapa de caracterização que nos confirma, ou não, se nosso objetivo foi alcançado. Assim passamos à descrição dos resultados obtidos para essa questão.

V.1.2. Difração de raio-X

Como já foi mencionado na seção IV.2, experimentos de difração de raio-X podem nos dizer a estrutura cristalina do composto, seus respectivos parâmetros de rede e, por exemplo, a presença de outras fases na amostra junto ao composto desejado. Vamos apresentar resultados desse estudo para as amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ (x = 0 - 1), $Nd_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ (x = 0.1, 0.2, 0.3), $La_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ (x = 0 - 1) e $La_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ (x = 0.1).

V.1.2.A. Fases presentes na amostra

A princípio, um difratograma de raio-X nos permite determinar quais fases compõem o material em estudo. No entanto, fases cuja quantidade presente é baixa (em torno de 5%) em geral não apresentam linhas no espectro. Para as amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ e $Nd_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ as linhas do espectro são razoalvemente bem definidas. Isso deve-se ao fato de que a fase magnética 2:14:1 com R = Nd se forma facilmente. Em seus espectros encontramos as linhas mais intensas das fases Nd, $NdFe_4B_4$ e α-Fe que ocorrem em 2θ = 30.6, 40.1 e 44.7 respectivamente. Apesar de corresponderem às linhas mais intensas dessas fases, elas se apresentam com baixa intensidade nos espectros das amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$. Isso indica que as amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$ são praticamente monofásicas. Os difratogramas das amostras $R_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$ são bastante complexos, em especial os referentes às amostras com R = La. Nesse processo de identificação das diferentes

fases presentes nas amostras, foram examinadas as fichas JCPDS de todos os compostos binários e ternários possíveis de se formar no sistemas La-Fe-Co-B. No caso das amostras $La_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ as linhas do difratograma são melhores definidas para baixas e altas concentrações de Co. Para concentrações intermediárias (x = 0.3 - 0.5) as linhas do espectro são bastante dispersas e em alguns casos (x = 0.3 e 0.4) não observamos linhas referentes à fase magnética 2:14:1. A linha mais intensa referente ao espectro característico de α-Fe (2θ = 44.7) aparece com alta intensidade para as concentrações intermediárias. Outras fases foram observadas nos espectros dessas amostras e são apresentadas na tabela 5.

x	Fases observadas à temperatura ambiente nas amostras $La_{15}(Fe_{1-x}Co)_{77}B_8$
0.025	ϕ , α-La , α-Fe , η
0.05	ϕ , α-La , α-Fe
0.075	ϕ , α-La , α-Fe , η
0.1	ϕ , β-La , α-Fe
0.2	ϕ , α-La , α-Fe , $LaCo_2B_2$
0.3	β-La , α-Fe , $LaCo_5$, $LaCo_2B_2$
0.4	α-La , α-Fe , La_4Co_3 , $LaCo_2B_2$
0.5	ϕ , α-La , α-Fe , $LaCo_2B_2$
0.75	ϕ , α-La , α-Fe
1	ϕ , η , $LaCo_5$, La_2Co_3

Tabela 5. Fases presentes nas amostras $La_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ a partir do estudo dos difratogramas de raio-X.

A amostra $La_{15}(Fe_{.9}Mn_{.1})_{77}B_8$ apresenta um espectro com linhas muito dispersas. Essa dispersão aumenta à medida que a concentração de Mn cresce. Identificamos apenas 4 linhas referentes à fase 2:14:1 no espectro da amostra $La_{15}(Fe_{.9}Mn_{.1})_{77}B_8$ e uma linha pouco intensa da fase α-Fe.

V.1.2.B. Parâmetros de rede

As tabelas 6 e 7 apresentam os valores dos parâmetros da rede para os compostos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$. Esses parâmetros foram obtidos a partir dos valores dos ângulos de Bragg (2θ) identificados nos difratogramas de raio-X da amostra em questão.

x	$Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$		$La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$	
	a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)
0	8.812±0.002	12.211±0.004		
0.025			8.82 ± 0.08	12.4 ± 0.1
0.05			8.85 ± 0.02	12.39 ± 0.03
0.075			8.85 ± 0.05	12.39 ± 0.08
0.1	8.799±0.002	12.189±0.004	8.82 ± 0.05	12.34 ± 0.08
0.2	8.787±0.002	12.167±0.005	8.8 ± 0.2	12.3 ± 0.4
0.3	8.769±0.002	12.156±0.005		
0.4	8.756±0.003	12.123±0.006		
0.5	8.72 ±0.06	12.08 ±0.09	8.74	12.21
0.75			8.73 ± 0.02	12.16 ± 0.04
1	8.66 ±0.07	11.88 ±0.09	8.67 ± 0.02	11.99 ± 0.03

Tabela 6. Valores dos parâmetros da rede para os compostos $R_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ (R = Nd,La).

x	$Nd_2(Fe_{1-x}Mn_x)_{14}B$		$La_2(Fe_{1-x}Mn_x)_{14}B$	
	a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)
0.1	8.791±0.002	12.198±0.005	8.76	12.12
0.2	8.775±0.006	12.19 ±0.01		
0.3	8.743±0.009	12.04 ±0.02		

Tabela 7. Valores dos parâmetros da rede para os compostos $R_2(Fe_{1-x}Mn_x)_{14}B$ (R = Nd, La).

Com os ângulos de Bragg e seus respectivos índices de Miller (hkl) podemos obter os parâmetros utilizando diretamente o nosso método de determinação já descrito no capítulo anterior.

A tabela 6 nos mostra que a precisão é maior na determinação dos parâmetros para os compostos com Nd do que com La. Principalmente para baixos teores de Co (x = 0 - 0.4) no caso das amostras com Nd, conseguimos identificar um grande número de linhas correspondentes à fase magnética 2:14:1. O mesmo não acontece para as amostras com Nd em altas concentrações de Co, e para as amostras com La como um todo. Nos difratogramas de raio-X das amostras com La, o número de linhas referentes à fase 2:14:1 não ultrapassou 11 (x = 1). Para o composto $La_2(Fe_{.5}Co_{.5})_{14}B$ só conseguimos identificar 5 linhas e para $La_{.2}(Fe_{.9}Mn_{.1})_{14}B$ apenas 4 linhas, sendo que as mesmas apresentavam bastante dispersão. A dispersão das linhas torna a identificação das mesmas extremamente difícil. Podemos afirmar que à medida que as linhas ficam mais dispersas, os erros associados aos parâmetros aumentam. Esses erros são muito grandes se comparados aos erros associados aos parâmetros da rede

das amostras com Nd em baixas concentrações de Co. A estimativa feita para os erros sistemáticos envolvidos no processo confirma esses resultados. Ou seja, as amostras cujos parâmetros apresentam maior valor de erro associado também têm o maior valor para o parâmetro que estima os erros sistemáticos. Notamos assim que existe uma certa associação entre os erros associados com a dispersão e os erros sistemáticos. No entanto, apesar dos altos valores nas incertezas dos parâmetros da rede dos compostos $La_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$, é preciso dizer que o valor dos parâmetros encontra-se dentro do intervalo esperado e parece obedecer a lei de Vegard. Para os compostos $La_2(Fe_{.7}Co_{.3})_{14}B$ e $La_2(Fe_{.6}Co_{.4})_{14}B$ não foi possível a determinação dos parâmetros, pois não conseguimos identificar nenhuma linha correspondente à fase 2:14:1. Esse foi o primeiro indício de que não conseguimos formar a fase magnética para essas duas composições.

A identificação das linhas para as diferentes concentrações, é feita segundo um padrão por nós gerado. Esse padrão baseia-se nos dados dos parâmetros da rede obtidos por Matsuura et al.[5]. A partir dos valores a e c determinamos, para as linhas correspondentes à fase magnética 2:14:1, em que ângulos de Bragg essas reflexões devem ocorrer. No caso dos compostos com La dispunhamos apenas dos valores dos parâmetros da rede para $La_2Fe_{14}B$[21], com os quais geramos um padrão para esse composto. Assim, com os valores padrão para os ângulos de Bragg do composto $La_2Fe_{14}B$ e os referentes ao composto $Nd_2Fe_{14}B$, determinamos o deslocamento $\Delta 2\theta$ sofrido pelas reflexões devido à substituição de Nd por La. E a partir desses deslocamentos $\Delta 2\theta$, fizemos uma previsão dos ângulos de Bragg em que ocorrem as reflexões dos compostos $La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ para todo o intervalo de concentrações.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1382
INSTITUTO DE FÍSICA

As figuras 14, 15 e 16 ilustram o efeito das substituições nos parâmetros da rede dos compostos $R_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$. À medida que a concentração de Co aumenta, os parâmetros da rede **a** e **c** diminuem, ou seja, os parâmetros apresentam um comportamento monotônico decrescente. Tanto os compostos com Nd quanto os compostos com La apresentam esse comportamento. Uma explicação para esse fenômeno pode se basear no fato de que os íons de Co possuem raio atômico menor do que os íons de Fe, provocando assim uma diminuição no volume da célula unitária.

As figuras 14 e 15 ilustram a excelente concordância entre os valores dos parâmetros da rede de nossos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ e os valores obtidos por Matsuura et al.[5]. A figura 16 ilustra o comportamento dos parâmetros da rede de nossos compostos $La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ e a aplicação da lei de Vegard aos mesmos. A figura 16 também mostra o valor dos parâmetros **a** e **c** obtidos por Stadelmaier et al.[21] para o composto $La_2Fe_{14}B$.

Muito recentemente Grössinger et al.[76] apresentaram resultados de parâmetros da rede para os compostos $La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ que concordam muito bem com os valores por nós obtidos. Eles afirmam que as amostras são praticamente monofásicas sendo que a porcentagem de outras fases presentes é muito pequena. No entanto, essa afirmativa baseia-se apenas em análise feita com difração de raio-X. Nenhuma outra técnica é mencionada na caracterização dessas amostras.

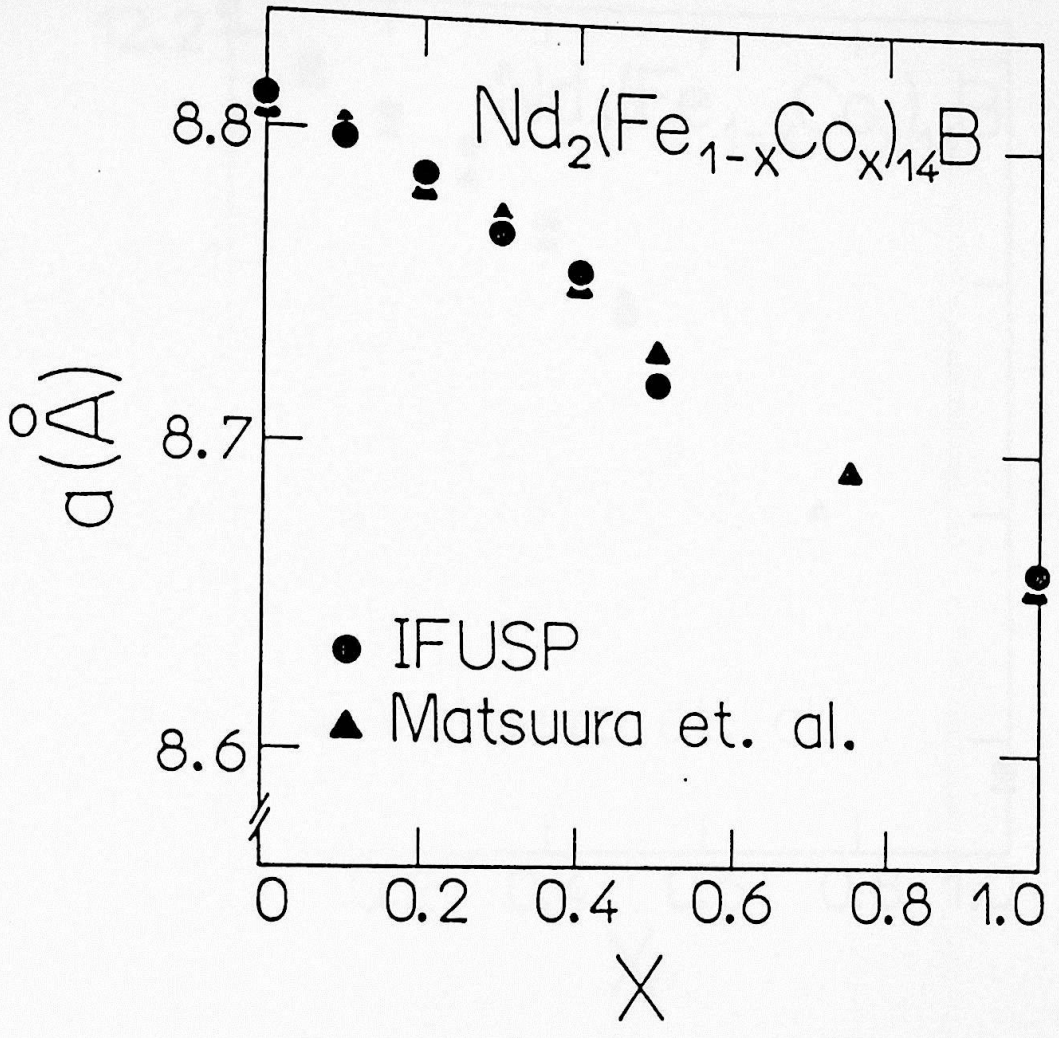


Figura 14 - Dependência com a concentração de Co do parâmetro da rede a para o composto $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ comparada aos resultados obtidos por Matsuura et al.[5].

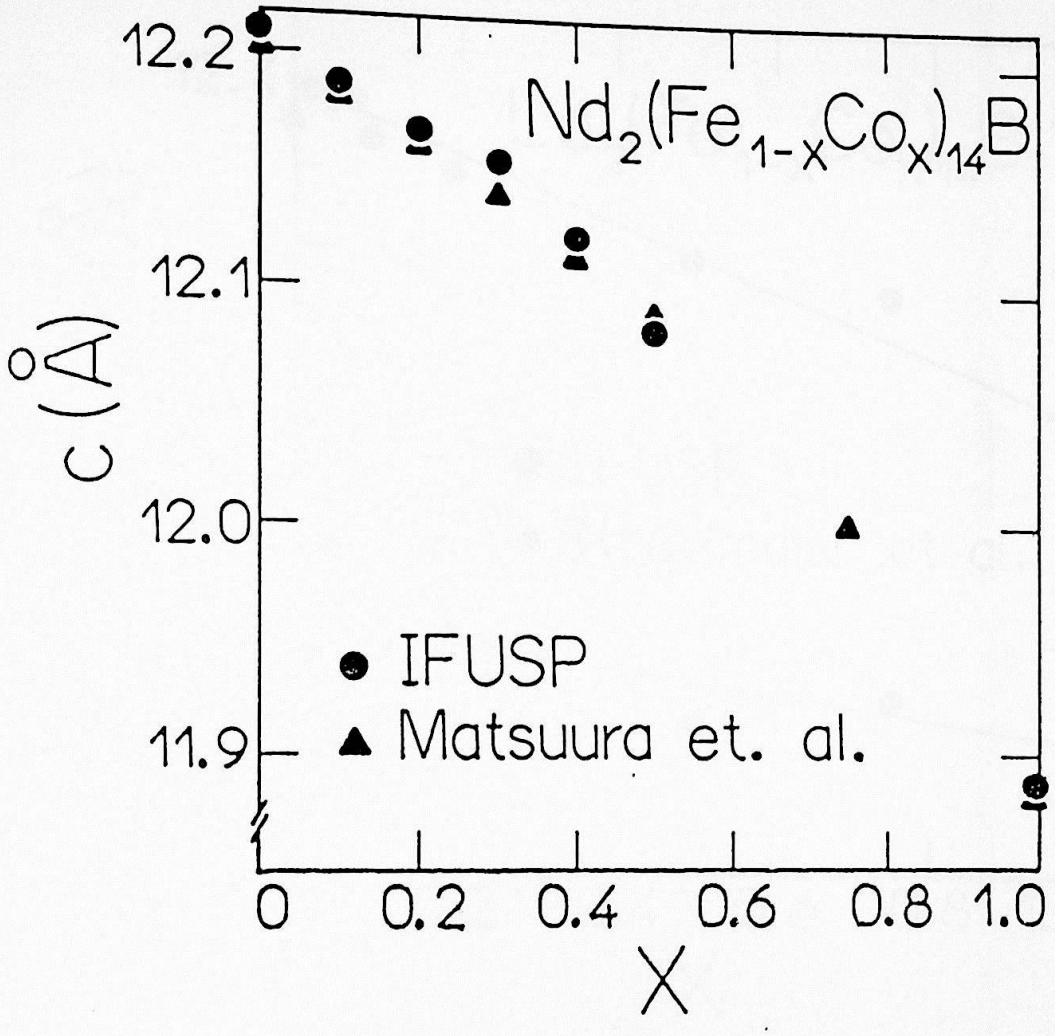


Figura 15 - Dependência com a concentração de Co do parâmetro da rede c para o composto $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ comparada aos resultados obtidos por Matsuura et al.[5].

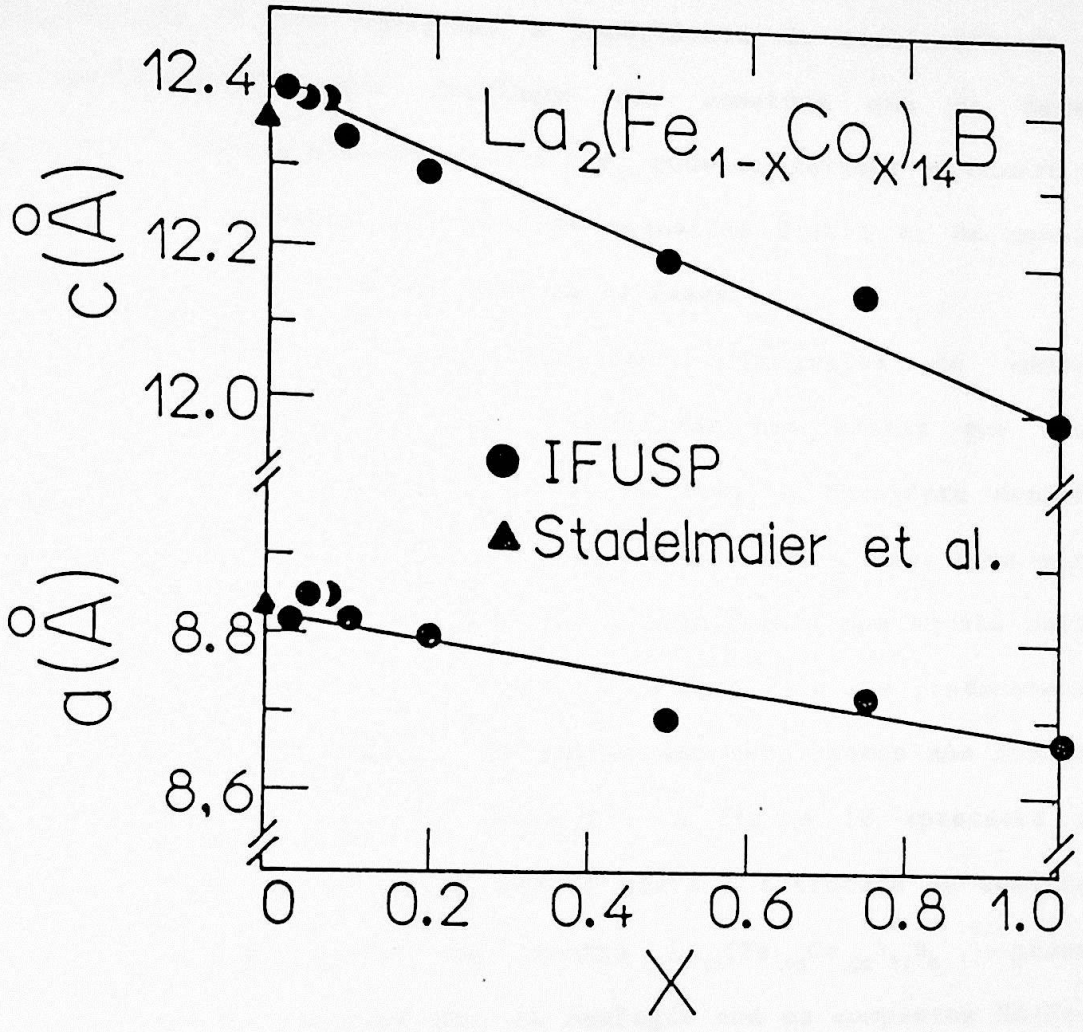


Figura 16 - Dependência com a concentração de Co dos parâmetros da rede para o composto $La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ comparada ao resultado obtido por Stadelmaier et al.[21] para o composto $La_2Fe_{14}B$.

V.1.3. Estudo Metalográfico

Os resultados aqui apresentados referentes às amostras $La_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ só vêm confirmar a importância da realização de um estudo metalográfico mais detalhado das amostras que se deseja caracterizar. Nessa primeira tentativa, pudemos estimar o número de fases presentes, a existência da fase magnética 2:14:1 e, de maneira qualitativa, a proporção em que ocorrem as fases.

A figura 17 apresenta uma micrografia da amostra $La_{15}(Fe_{.95}Co_{.05})_{77}B_8$. Nela podemos identificar uma matriz que ocupa aproximadamente 80% do volume (da área da foto) e apresenta domínios magnéticos orientados de 180° um em relação ao outro. Essa deve ser a fase magnética 2:14:1. Esse resultado é consistente com aquele obtido na difração de raio-X, que nos indica que a fase 2:14:1 é predominante. Por sua vez os domínios dessa fase matriz são semelhantes aos domínios encontrados na fase magnética $Nd_2Fe_{14}B$. A figura 18 apresenta uma micrografia da amostra $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ onde é clara a estrutura de domínios. Ainda sobre a micrografia da amostra $La_{15}(Fe_{.95}Co_{.05})_{77}B_8$ podemos identificar uma segunda fase que, em analogia com os compostos Nd-Fe-B, deve ser uma fase rica em La. Por estar envolvendo a matriz podemos afirmar, de observação direta da morfologia, que esta fase foi o último líquido a se solidificar. Isso reforça a idéia de ser esta uma fase rica em La, já que La é o elemento da liga que possui menor ponto de fusão. Esta fase se apresenta na figura 17 como a fase mais escura e ocupa aproximadamente 10% do volume. Uma terceira fase ainda pode ser identificada com base nas diferenças morfológicas. Sua morfologia sugere que a mesma deva ser α-Fe. Ela pode ser encontrada tanto na

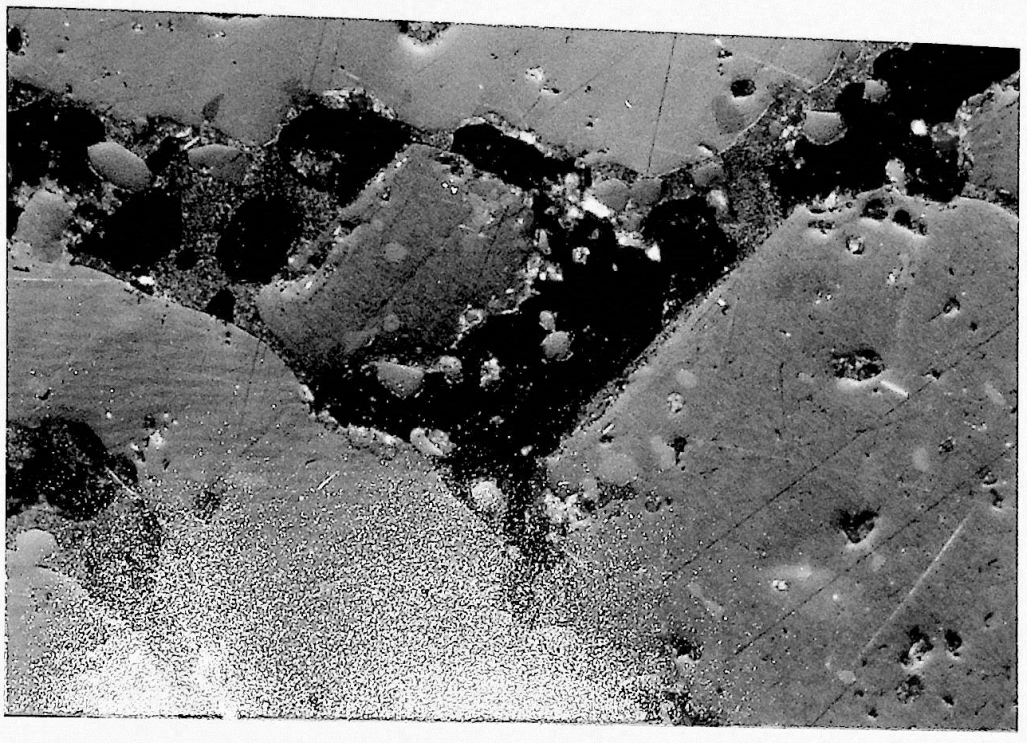


Figura 17 - Micrografia da amostra $La_{15}(Fe_{.95}Co_{.05})_{77}B_8$ (aumento de 400 vezes).

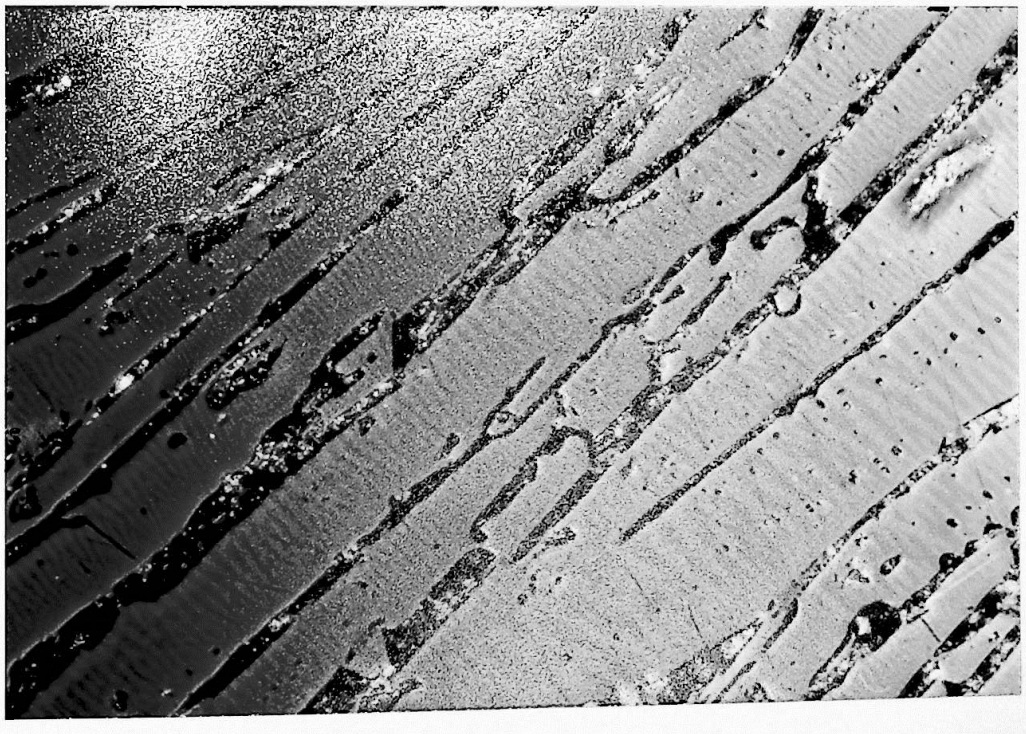


Figura 18 - Micrografia da amostra $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ (aumento de 400 vezes).

matriz como na fase rica em La. A princípio, ela deveria ser encontrada apenas no interior da fase rica em La, pois o último líquido a se solidificar propicia condições para a precipitação de α-Fe. No entanto, uma explicação para a possível existência de α-Fe na matriz pode estar ligada à homogeneização prolongada a que foi submetida a liga, permitindo assim um crescimento da matriz penetrando na fase rica em La. Na micrografia essa fase apresenta-se em sua maioria com forma circular e em tonalidade mais clara que a matriz. A porcentagem de α-Fe nessa amostra é confirmada pelos resultados obtidos com a difração de raio-X.

Para concentrações intermediárias (x = 0.3 e 0.5) o estudo metalográfico também foi realizado. Entretanto, as micrografias revelaram estruturas muito complexas. Não foi possível, apenas com argumentos de morfologia e baseando-se na estrutura de domínios magnéticos, efetuar uma boa identificação.

A figura 19 apresenta uma micrografia da amostra $La_{15}Co_{77}B_8$. Entre as diversas micrografias que foram obtidas dessa amostra, essa foi escolhida por apresentar uma maior coerência com os resultados obtidos por difração de raio-X. O difratograma de raio-X dessa amostra apresentou 11 linhas para a fase 2:14:1 contra 1 linha para cada uma das outras três fases presentes, o que determina a predominância da fase magnética. Assim, na micrografia apresentada na figura 19 podemos identificar uma fase dominante que ocupa aproximadamente 80% do volume e que deve ser a fase magnética. Essa afirmação está baseada nos resultados de difração de raio-X, já que as estruturas de domínio não podem ser identificadas na micrografia. Os precipitados que se apresentam em tonalidade escura, a princípio, podem ser alguma das fases reveladas pelo raio-X (η, $LaCo_5$ ou La_2Co_3).

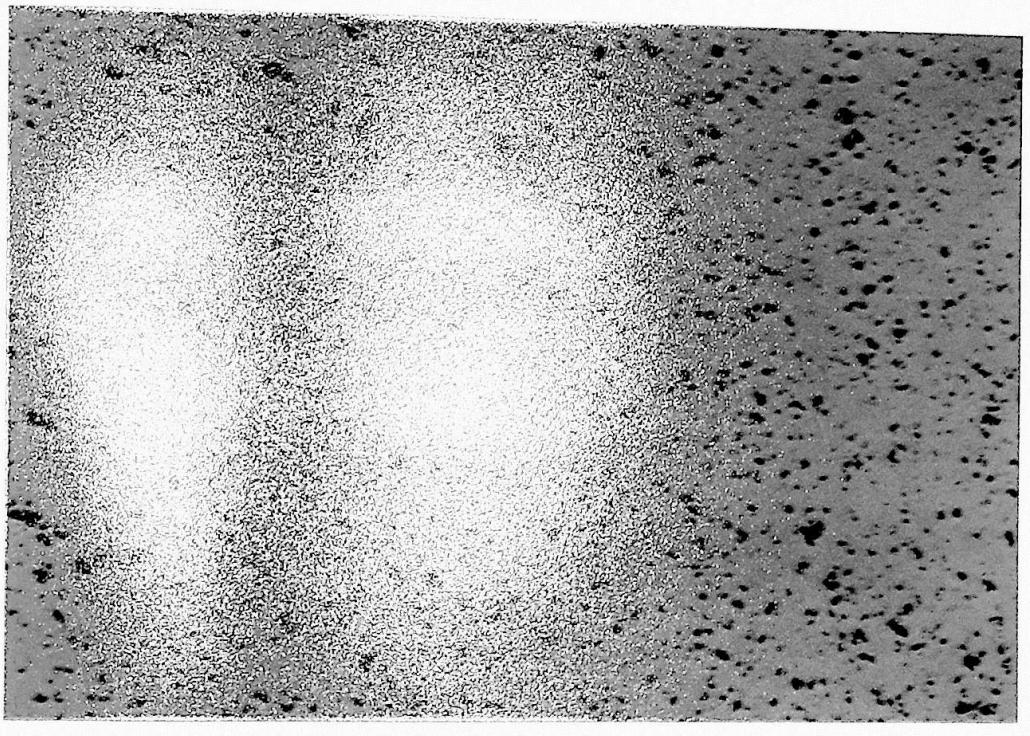


Figura 19 - Micrografia da amostra $La_{15}Co_{77}B_8$ (aumento de 400 vezes).

V.1.4. Microssonda

Apesar da análise feita com a microssonda do IFUSP ter um caráter apenas qualitativo, os resultados com ela obtidos são muito interessantes, e algumas vezes polêmicos pois, aparentemente discordam dos resultados obtidos com a metalografia para algumas amostras.

As figuras 20 e 21 ilustram a imagem obtida através desse processo para a amostra $La_{15}(Fe_{.95}Co_{.05})_{77}B_8$ (aumento de 400 e 1000 vezes respectivamente). Através da análise de ponto observamos que a fase intersticial é uma fase rica em La (o que confirma os resultados do estudo metalográfico), com certas regiões contendo La e α-Fe juntos e apenas uma pequena região de α-Fe puro. A análise de ponto consiste em focalizar uma micro-região que se quer analisar, e nela incidir um feixe de elétrons cujo diâmetro é 1μ. Isso nos garante que o feixe não é maior que a região a ser analisada, e portanto não estamos recebendo informações de regiões além dos limites desejados. Dessa forma, na medida do possível, tentamos analisar todas as regiões, tanto na matriz quanto na fase rica em La, que morfologicamente correspondem a α-Fe segundo o estudo metalográfico. A análise de ponto não confirmou que aquelas formações em forma circular fossem α-Fe, mas sim uma combinação de La, α-Fe e Co. A única região que possui apenas α-Fe é, como já foi dito, uma pequena região dentro da fase rica em La. Um mapeamento da presença de α-Fe é feito e está ilustrado na figura 22 (aumento de 1000 vezes). Ele confirma que a maioria das estruturas circulares não correspondem a α-Fe puro, mas apenas aquelas que se encontram na fase rica em La.

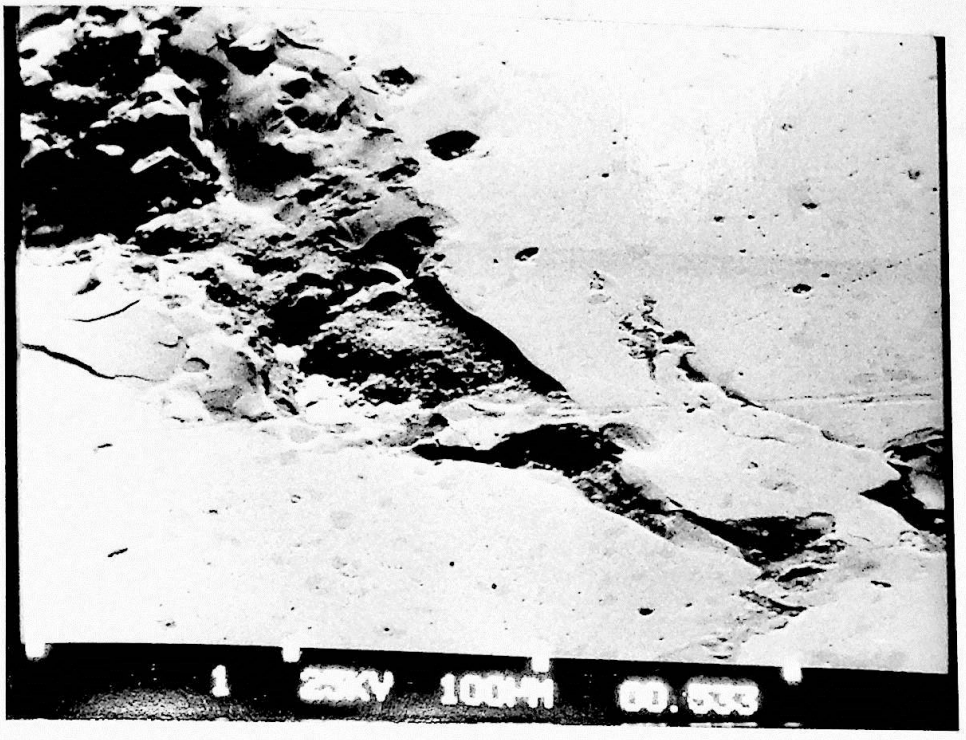


Figura 20 - Imagem obtida através da Microssonda para a amostra $La_{15}(Fe_{.95}Co_{.05})_{77}B_8$ (aumento de 400 vezes).



Figura 21 - Imagem obtida através da Microssonda para amostra $La_{15}(Fe_{.95}Co_{.05})_{77}B_8$ (aumento de 1000 vezes).

Como no caso do estudo metalográfico, também não foi possível uma análise das amostras $La_{15}(Fe_{.7}Co_{.3})_{77}B_8$ e $La_{15}(Fe_{.5}Co_{.5})_{77}B_8$. Elas apresentam imagens muito complexas e as informações a respeito dos elementos presentes também é bastante difícil de interpretar. Nestes casos, sem dúvida, uma análise apenas qualitativa é muito pouco eficiente. Seria necessário a utilização de amostras padrão para estabelecer no mínimo uma comparação.

A figura 23 ilustra a imagem obtida para a amostra $La_{15}Co_{77}B_8$ (aumento de 400 vezes). Ela revela basicamente três regiões. Uma região que deve ser algum tipo de precipitação, e que também pode ser vista na figura 19 que ilustra a micrografia dessa amostra, e uma região contínua que apresenta partes mais claras e mais escuras. Com a análise de ponto só pudemos determinar que por toda a amostra temos uma combinação de La e Co. Não detectamos regiões onde só houvesse La puro ou Co puro. E uma análise semi-quantitativa revela que apenas duas razões diferentes de La e Co são encontradas na amostra. Essas razões são 1:5 e 1:2. Quanto à razão 1:5 podemos dizer que deva corresponder à fase 2:14:1 ou até mesmo aos compostos $LaCo_5$ e $LaCo_4B_4$ detectados por difração de raio-X. Quanto à razão 1:2 poderíamos forçar uma correspondência com o composto La_2Co_3 também detectado por difração de raio-X.

O que podemos concluir, no entanto, é que essa é uma técnica a ser mais explorada. Seus resultados parecem estar mais em concordância com os obtidos por difração de raio-X do que com os obtidos pela metalografia. Uma análise quantitativa pode nos dar informações realmente valiosas.

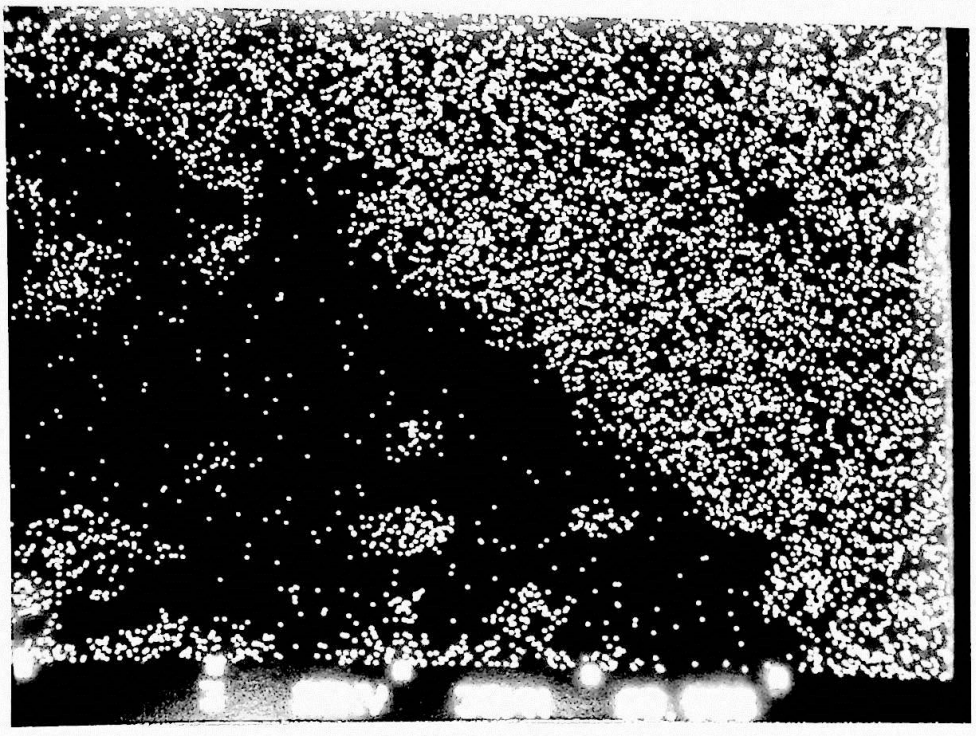


Figura 22 - Mapeamento de α-Fe obtido através da Microssonda para a amostra $La_{15}(Fe_{.95}Co_{.05})_{77}B_8$ (aumento de 1000 vezes).



Figura 23 - Imagem obtida através da Microssonda para a amostra $La_{15}Co_{77}B_8$ (aumento de 400 vezes).

V.2. Propriedades Magnéticas

Os resultados obtidos para o efeito das substituições na temperatura de Curie e uma breve discussão a respeito da dependência da magnetização com o campo aplicado são apresentados a seguir.

V.2.1. Dependência da magnetização com o campo aplicado

A determinação dos valores de magnetização de saturação para as amostras $Nd_{15}(Fe_{1-x}Mn_x)_{77}B_8$ (M = Co,Mn) ficou prejudicada por vários motivos. As amostras medidas são policristalinas e para que ocorresse a saturação seria necessária a aplicação de campos magnéticos bem mais altos do que o campo fornecido pelo nosso eletroímã (H = 20kOe). Uma maneira mais adequada para a determinação do momento de saturação seria a realização da medida em monocristais ou, alternativamente, isso pode ser feito a partir da obtenção de uma amostra de pó orientado. Essa é uma tarefa que pretendemos realizar num futuro próximo.

No caso das amostras $La_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$, a maioria atinge a saturação a 300K apenas com a aplicação do campo fornecido pelo eletroímã (H = 20kOe). Medidas a 4.2K também foram realizadas nessas amostras pela Drª Sônia Franco da Cunha (CBPF). Os resultados por ela obtidos concordam bem com os resultados por nós obtidos a 300K, com exceção da amostra $La_{15}Co_{77}B_8$ que apresenta valor bem maior a 4.2K do que a 300K. Esses dados teriam sido melhor aproveitados se não houvesse essa multiplicidade de fases nas amostras. A princípio, se tivéssemos um maior domínio das análises metalográficas num nível quantitativo, seria

possível determinar a fração da amostra que corresponde à fase magnética 2:14:1, bem como determinar quais são as outras fases presentes e se as mesmas são magnéticas. Com essas informações seria possível determinar a magnetização devido à fase desejada, partindo da magnetização total da amostra e das frações volumétricas das fases presentes[2]. No futuro, seria desejável implantar as técnicas necessárias para esta análise.

V.2.2. Temperatura de Curie

A figura 24 ilustra a dependência da temperatura de Curie dos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ com a concentração de Co, comparando os nossos resultados aos de Matsuura et al.[5].

Os resultados obtidos para a temperatura de Curie dos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ estão em excelente concordância com os resultados obtidos por Matsuura et al.[5]. Eles confirmam o comportamento monotônico crescente da T_C à medida que aumenta a concentração de Co. Herbst e Yelon[77], utilizando difração de nêutrons, afirmam que a variação de T_C com a concentração de Co nesses compostos está intimamente ligada ao preenchimento dos sítios de Fe por Co. Eles observaram que os sítios k_1, k_2, j_1 e c são preenchidos pelo Co de maneira aproximadamente randômica. A ocupação do sítio j_2 por Co, entretanto, está bem abaixo do que seria caso a ocupação fosse randômica, isso porque os sítios j_2 têm forte preferência para serem ocupados por Fe. Por outro lado, o sítio e favorece a ocupação de Co, mas não tão fortemente quanto o sítio j_2 prefere o Fe. O aumento de T_C é maior à medida que a ocupação dos sítios j_2 desvia-se mais do

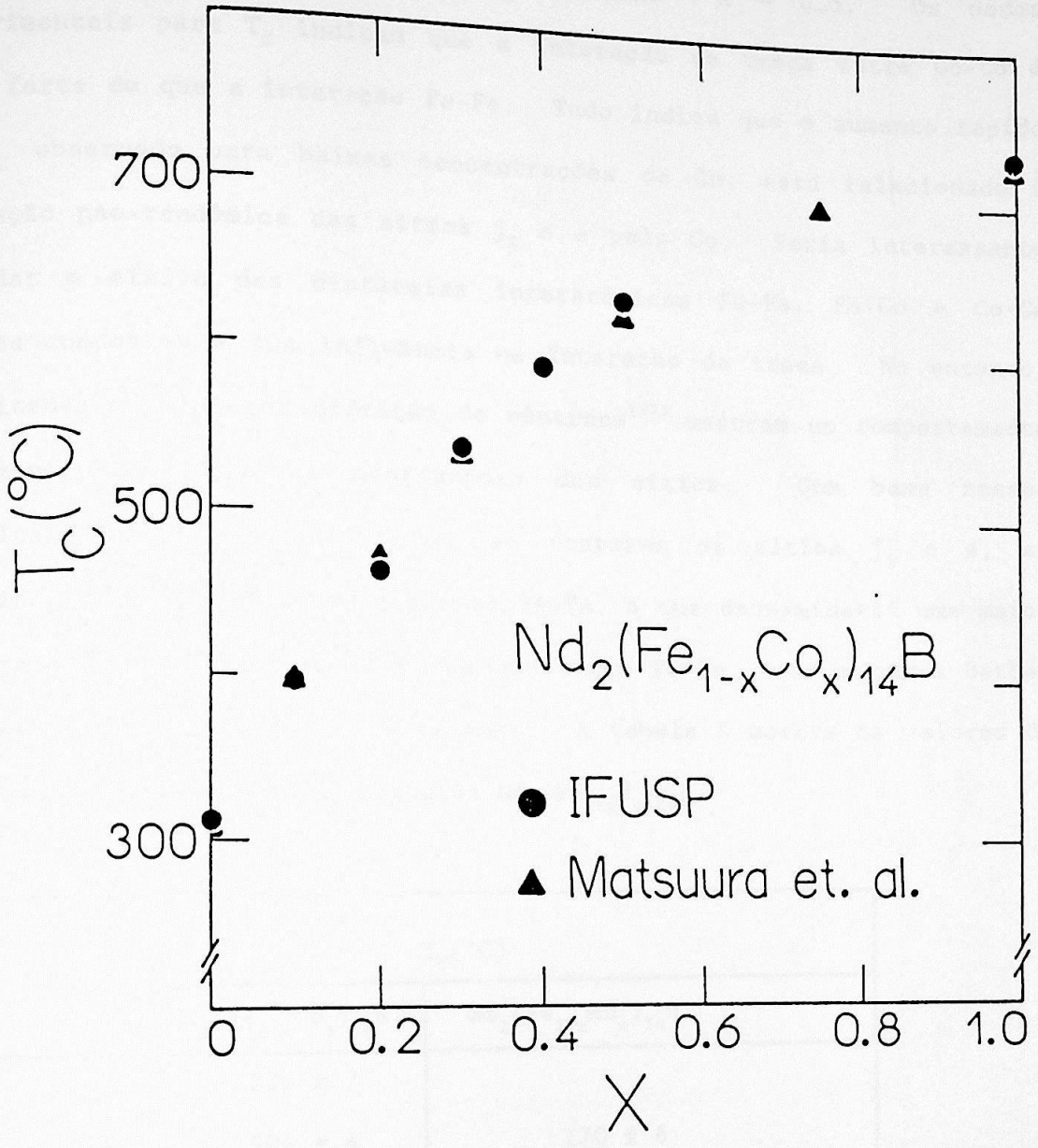


Figura 24 - Dependência com a concentração de Co da temperatura de Curie para o composto $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ comparada aos resultados obtidos por Matsuura et al.[5].

comportamento randômico, e isso ocorre para $x \simeq 0.5$. Os dados experimentais para T_C indicam que a interação de troca entre Co-Co é mais forte do que a interação Fe-Fe. Tudo indica que o aumento rápido em T_C observado para baixas concentrações de Co, está relacionado à ocupação não-randômica dos sítios j_2 e e pelo Co. Seria interessante estudar o efeito das distâncias interatômicas Fe-Fe, Fe-Co e Co-Co nesses compostos e sua influência na interação de troca. No entanto, resultados obtidos por difração de nêutrons[77] mostram um comportamento não-monotônico para as coordenadas dos sítios. Com base nesses resultados é difícil dizer se, ao ocuparem os sítios j_2 e e, as distâncias Co-Co são maiores que as Fe-Fe, o que determinaria uma maior interação de troca entre Co-Co do que entre Fe-Fe, caso a curva Bethe-Slater[2] fosse aplicável a este caso. A tabela 8 mostra os valores da temperatura de Curie dos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$.

x	T_C(°C)	
	$Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$	$Nd_2(Fe_{1-x}Mn_x)_{14}B$
0	310 ± 7	
0.1	396 ± 4	170 ± 6
0.2	463 ± 5	43 ± 4
0.3	535 ± 7	$<T_{ambiente}$
0.4	589 ± 5	
0.5	633 ± 8	
1	728 ± 7	

Tabela 8. Valores de temperatura de Curie para os compostos $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$.

A temperatura de Curie dos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}Mn_x)_{14}B$ apresenta um comportamento monotônico decrescente até $x = 0.3$. Para $x = 0.3$ a temperatura de Curie deve estar abaixo da temperatura ambiente considerando que o comportamento seja realmente monotônico decrescente, já que temos certeza da formação da fase magnética $Nd_2(Fe_{.7}Mn_{.3})_{14}B$ através dos resultados obtidos com difração de raio-X. Nossos valores estão de acordo com os valores obtidos por Yang et al.[48].

A figura 25 ilustra o comportamento da temperatura de Curie para os compostos $La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ e compara esses resultados com os obtidos para os compostos $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$. Podemos notar que o comportamento é monotônico crescente em ambos os casos. No entanto, existe uma diferença na temperatura de Curie dos compostos com La e Nd da ordem de $\Delta T_C \simeq 40K$ maior para os compostos com Nd para todo o intervalo de concentração. Esse comportamento tem explicação direta no fato do La ser uma terra-rara não magnética e assim a contribuição para a T_C provém apenas da interação entre os átomos do metal de transição. Além disso, os átomos de Nd e La têm dimensões atômicas muito próximas, o que garantiria um comportamento análogo. O mesmo não ocorre se o composto for $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ como pode ser visto na figura 26. Bolzoni et al.[45] estudaram o comportamento da T_C para os compostos $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ e $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ e observaram que para $x \simeq 0.5$ a T_C, que antes era menor para os compostos com Y, passa a ser maior do que a T_C para os compostos com Nd. Ou seja, para concentrações ricas em Fe, os compostos com Y têm valores mais baixos de T_C, enquanto para concentrações ricas em Co os compostos com Y têm valores mais altos de T_C. Eles também observaram que essa mudança ocorre aproximadamente na mesma concentração em que a curva de variação do volume da célula

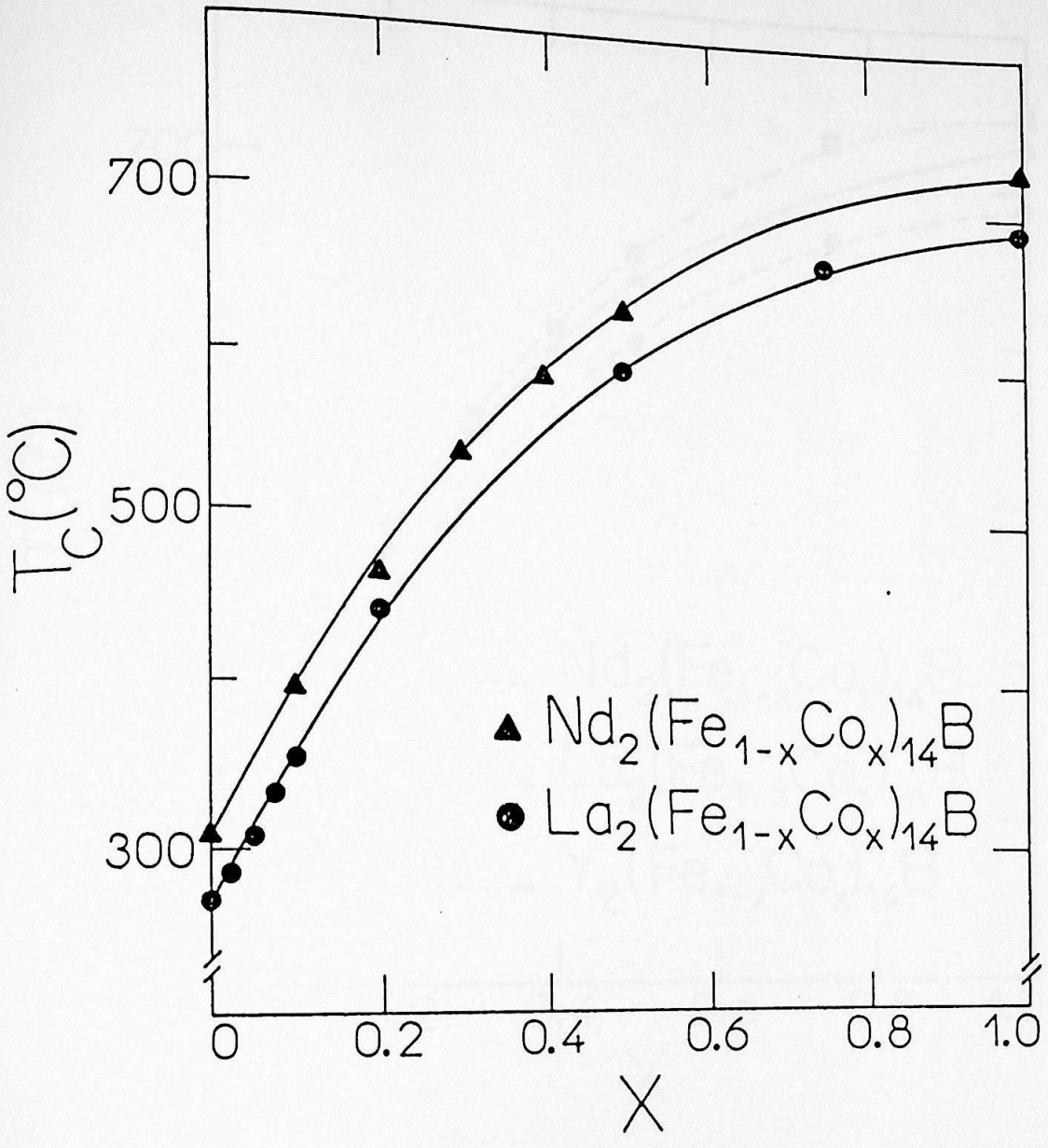


Figura 25 - Dependência com a concentração de Co da temperatura de Curie para o composto $La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ comparada aos resultados obtidos para o composto $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$.

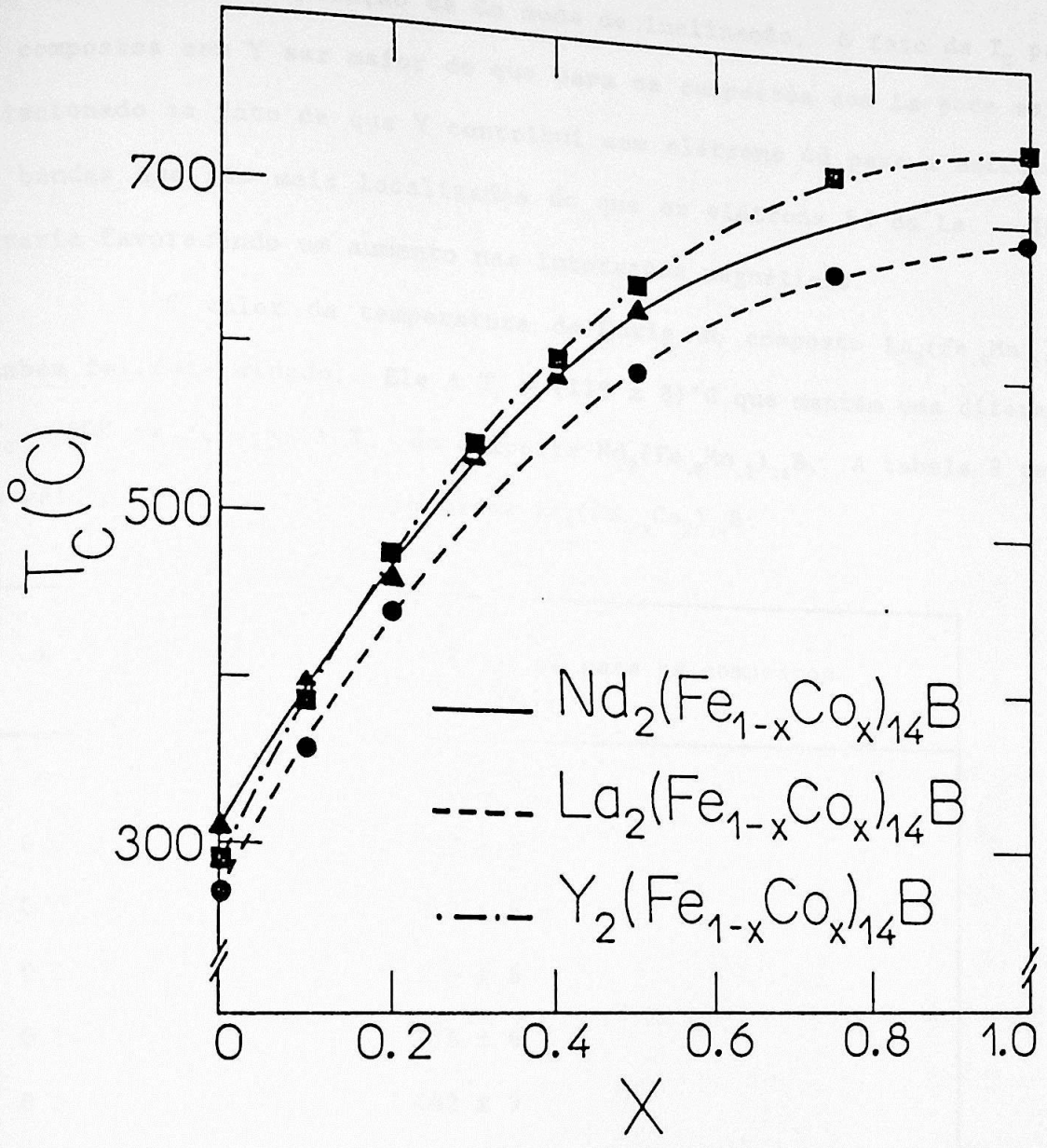


Figura 26 - Comparação da dependência com a concentração de Co da temperatura de Curie para os compostos $R_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ sendo R = Nd, La e Y.

unitária com a concentração de Co muda de inclinação. O fato da T_C para os compostos com Y ser maior do que para os compostos com La pode estar relacionado ao fato de que Y contribui com elétrons 4d para a estrutura de bandas que são mais localizados do que os elétrons 5d do La. Isso estaria favorecendo um aumento nas interações magnéticas.

O valor da temperatura de Curie do composto $La_2(Fe_{.9}Mn_{.1})_{14}B$ também foi determinado. Ele é $T_C = (119 \pm 8)°C$ que mantém uma diferença $\Delta T_C \simeq 50K$ em relação à T_C do composto $Nd_2(Fe_{.9}Mn_{.1})_{14}B$. A tabela 9 reúne os valores de T_C para os compostos $La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$.

x	Temperatura de Curie $T_C(°C)$ para os compostos $La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$.
0	271 ± 9
0.025	287 ± 8
0.05	310 ± 8
0.075	335 ± 6
0.1	356 ± 6
0.2	442 ± 9
0.5	595 ± 8
0.75	665 ± 7
1	687 ± 5

Tabela 9. T_C para os compostos $La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$.

V.3. Resultados da aplicação da teoria de campo molecular

A teoria de campo molecular (TCM) nos permite analisar os resultados para a temperatura de Curie e extrair informações mais quantitativas das interações magnéticas nos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ (M = Co,Mn). As constantes de campo molecular n_{MM} e n_{RM} que descrevem respectivamente as interações M-M e R-M são determinadas para os compostos $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ (x = 0 - 1) e $Nd_2(Fe_{1-x}Mn_x)_{14}B$ (x = 0.1).

V.3.1. Determinação de n_{MM} e n_{RM}

A princípio as constantes n_{MM} podem ser determinadas a partir dos valores de temperatura de Curie (T_C) para os compostos $La_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$. Como podemos ver em seções anteriores, os compostos com La (terra-rara não-magnética) são estrutural e magneticamente semelhantes aos compostos com Nd. Dessa forma a T_C dos compostos com La corresponde apenas à contribuição proveniente da interação M-M, ou seja, apenas os átomos do metal de transição contribuem magneticamente para a T_C. Isso significa que a T_C dos compostos onde R = La coincide com a T_M dos compostos onde R = Nd. Assim, assumindo que o momento angular total do Fe é $J_M = 1$ e que $g_M = 2$, já que o momento efetivo do íon de Fe é $\mu_{Fe} \simeq 2\mu_B$, como foi discutido no capítulo III, e considerando a massa molar A e densidade ρ dos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ determinamos, a partir da equação (17), seus valores de n_{MM}. A densidade ρ desses compostos é obtida com base nos parâmetros da rede que determinamos através da difração de raio-X. Apesar da substituição de Fe por Co

($x = 0$ -1) e também por Mn ($x = 0.1$) nos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$, os valores de J_M e g_M são mantidos fixos, ou seja, usamos os valores de J_M e g_M do Fe para todo o intervalo de concentração. Sem dúvida, esta análise subestima os valores de n_{MM} para altas concentrações de Co, já que o momento efetivo do íon de Co é $1.45\mu_B$[50]. Os valores de n_{MM} para os compostos $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ estão reunidos na tabela 10.

Para determinar n_{RM}, a constante de campo molecular referente à interação R-M, assumimos para a constante devido à interação R-R o valor $n_{RR} = 340$ determinado por Li et al.[57] e Fuerst et al.[58]. Na verdade a constante n_{RR} poderia ser determinada através do estudo de um composto do tipo $Nd_2M_{14}B$, estrutural e magneticamente semelhante ao composto $Nd_2Fe_{14}B$, sendo M um metal de transição não-magnético. Neste caso a contribuição para a T_C desse composto provém apenas da terra-rara (Nd) e assim n_{RR} é facilmente determinada utilizando a equação (17). Um possível candidato para o composto $Nd_2M_{14}B$ seria o composto $Nd_2Ni_{14}B$, no entanto, como já foi citado no capítulo II, Pareti et al.[23] estudaram compostos $R_2(Fe_{1-x}Ni_x)_{14}B$ (R = Nd e Y) e observaram a formação da fase 2:14:1 apenas para $x < 0.35$. Li et al. e Fuerst et al. determinaram n_{RR} através de um ajuste de M(T) às expressões teóricas. Na determinação de n_{RM} assumimos os valores de g_R e J_R para o íon livre de Nd, que são $g_R = 8/11$ e $J_R = 9/2$, e nossos valores experimentais de T_C para os compostos $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$. Assim, a partir das equações (16) e (17) determinamos os valores de n_{RM}. Esta análise também deve subestimar os valores de n_{RM} para altas concentrações de Co, já que utilizamos J_M e g_M do Fe para todo o intervalo de concentrações. Os valores de n_{RM} para os compostos $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ estão reunidos na tabela 10.

Para os compostos $Nd_2(Fe_{1-x}Mn_x)_{14}B$ a análise foi feita apenas para a concentração $x = 0.1$. A contribuição do metal de transição para a T_C (T_M) foi obtida a partir do valor de T_C para o composto $La_2(Fe_{.9}Mn_{.1})_{14}B$ e vale $T_M = 119°C$. Também neste caso as constantes de campo molecular n_{MM} e n_{RM} foram obtidas assumindo para g_M e J_M os valores referentes ao íon de Fe. A densidade do composto $Nd_2(Fe_{.9}Mn_{.1})_{14}B$ foi determinada a partir dos valores de parâmetros da rede obtidos através de difração de raio-X. Os valores de n_{MM} e n_{RM} para o composto $Nd_2(Fe_{.9}Mn_{.1})_{14}B$ encontram-se na tabela 10.

M	x	n_{MM}	n_{RM}
Co	0	5550	3160
	0.1	6410	3330
	0.2	7230	3160
	0.3	7800	3330
	0.4	8300	3420
	0.5	8580	3780
	0.75	9200	3610
	1	9200	4000
Mn	0.1	3980	3130

Tabela 10. Valores n_{MM} e n_{RM} para os compostos $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$.

V.3.2. Análise dos resultados obtidos com a TCM.

A figura 27 ilustra o comportamento das constantes n_{MM} e n_{RM} em função da concentração de Co. No que diz respeito ao efeito da substituição de Fe por Co, podemos afirmar que a constante n_{MM} apresenta um comportamento monotônico crescente à medida que x aumenta, sendo esse aumento mais acentuado no intervalo $x = 0 - 0.5$. Por outro lado, n_{RM} apresenta um comportamento aproximadamente constante.

O valor de n_{MM} por nós obtido para o composto $Nd_2Fe_{14}B$ é $n_{MM} = 5550$. Ele é comparável aos valores $n_{MM} = 5868$ e 4860, obtidos por Fuerst et al.[58] e Li et al.[57] respectivamente, a partir da curva experimental M(T) ajustada às expressões teóricas. Nosso valor $n_{RM} = 3160$ é maior do que os valores calculados por Fuerst e Li ($n_{RM} = 2198$ e 1500, respectivamente), mas é menor do que o valor obtido por Belorizky et al.[56] ($n_{RM} = 3435$) que, como nós, também utilizou dados experimentais de T_C dos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ para determinar os valores de n_{RM}. Nossos valores para a variação de n_{MM} com a concentração de Co estão de acordo com Fuerst et al.[58], que também obtiveram n_{MM} e n_{RM} para o composto $Nd_2(Fe_{.9}Co_{.1})_{14}B$ assumindo g_M e J_M como sendo relativos exclusivamente ao Fe. Nós obtivemos $dn_{MM}/dx = 8.6 \times 10^3$, enquanto Fuerst et al. obtiveram $dn_{MM}/dx = 9.1 \times 10^3$. A variação de n_{MR} com a concentração **x** é pelo menos cinco vezes menor. Se para o composto $Nd_2Co_{14}B$ fosse levado em conta o valor efetivo do íon de Co ($\mu_{Co} = 1.45\mu_B$), os resultados para as constantes seriam $n_{MM} = 13820$ e $n_{RM} = 4900$ contra $n_{MM} = 9200$ e $n_{RM} = 4000$ obtidos utilizando-se g_M e J_M do Fe. Ao considerar o valor de $\mu_{Co} = 1.45\mu_B$ nesses cálculos, o valor de n_{MM} aumenta em 50% e o valor de n_{RM} aumenta em 20%. O aumento é

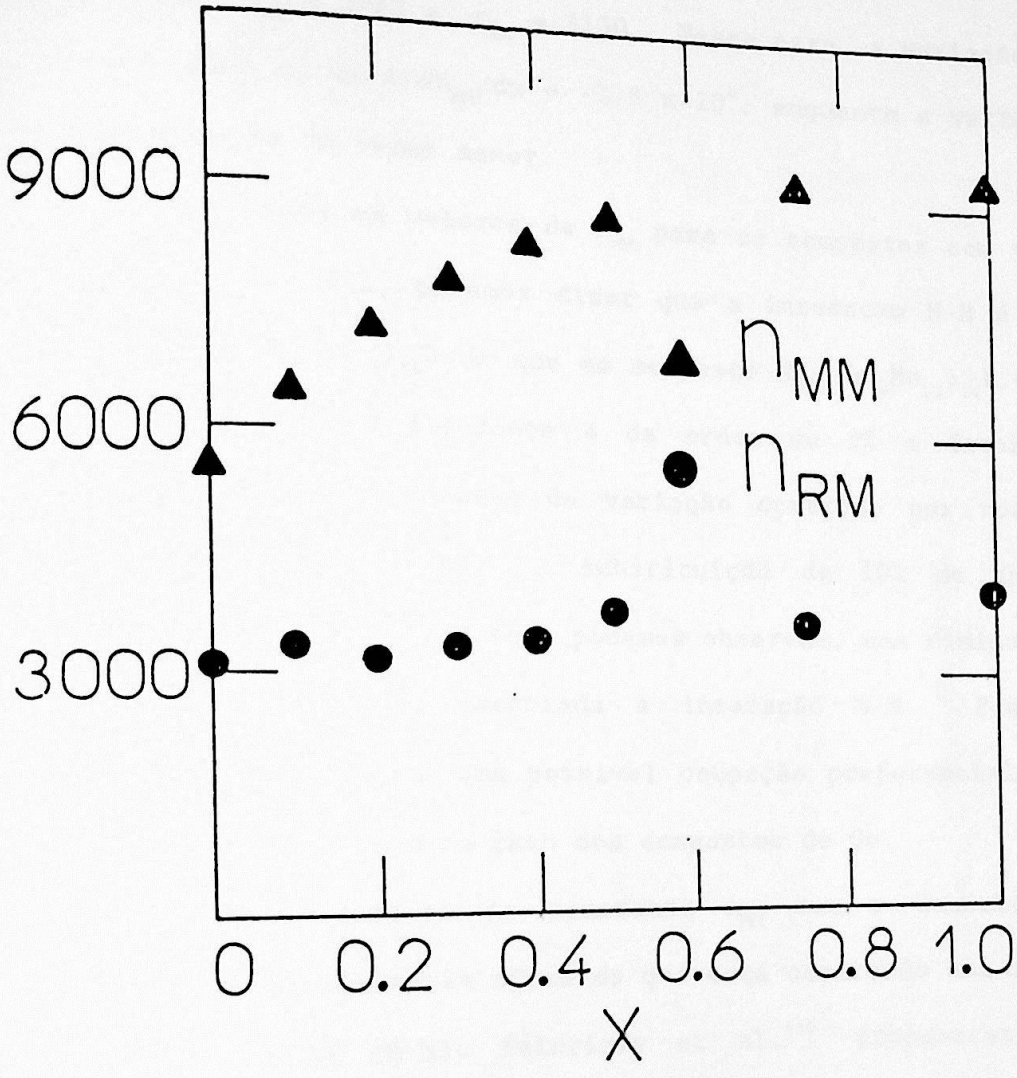


Figura 27 - Dependência com a concentração de Co das constantes de campo molecular n_{MM} e n_{RM} para o composto $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$.

bastante significativo principalmente no caso da constante n_{MM} referente à interação entre os átomos do metal de transição.

No caso do composto com Mn, $Nd_2(Fe_{.9}Mn_{.1})_{14}B$, as constantes de campo molecular são $n_{MM} = 3980$ e $n_{RM} = 3130$. Nesse caso, a variação de n_{MM} com a concentração de Mn é $dn_{MM}/dx = -1.6 \times 10^4$, enquanto a variação de n_{RM} é aproximadamente 50 vezes menor.

Se compararmos os valores de n_{MM} para os compostos com Co e Mn na concentração $x = 0.1$, podemos dizer que a interação M-M é 60% maior no composto $Nd_2(Fe_{.9}Co_{.1})_{14}B$ do que no composto $Nd_2(Fe_{.9}Mn_{.1})_{14}B$. Em relação à interação R-M, a diferença é da ordem de 5% a favor do composto com Co, o que fica dentro da variação ocorrida por todo o intervalo de concentração de Co. A substituição de 10% de Mn no composto $Nd_2(Fe_{1-x}Mn_x)_{14}B$ provocou, como podemos observar, uma diminuição brusca no valor da constante associada à interação M-M. Podemos relacionar esse comportamento a uma possível ocupação preferencial dos sítios pelos átomos de Mn, como no caso dos compostos de Co.

O acentuado aumento da constante n_{MM} com o aumento da concentração de Co é uma indicação clara de que está ocorrendo uma maior interação de troca 3d-3d (M-M). Belorizky et al.[56] propuseram que devido aos spins localizados da camada 4f, as interações R-M têm um caráter indireto e estão intrinsicamente relacionados à terra-rara através da interação 5d-4f. Nossos dados parecem estar consistentes com essa idéia, já que mesmo um grande aumento na interação de troca 3d-3d (M-M) não tem maior influência na constante n_{RM}. Da mesma forma, o rápido decréscimo em n_{MM} para o composto com Mn ($x = 0.1$) pode ser contrastado com a pequena variação de n_{RM} neste caso. Assim, se n_{RM} está portanto relacionada à interação 4f-5d, somos levados a esperar um

comportamento diferente para compostos baseados em Y, o que está de acordo com os dados obtidos por Bolzoni et al.[45].

A partir das constantes de campo molecular podemos determinar as energias correspondentes às interações de troca para os compostos $Nd_2M_{14}B$ (M = Fe,Co). Levando-se em conta que na estrutura cristalina do composto $R_2M_{14}B$ os átomos R possuem em média 18 vizinhos mais próximos M (Z_{RM} = 18), e os átomos de M têm em média 10 vizinhos mais próximos M (Z_{MM} = 10) e 2.5 vizinhos mais próximos R (Z_{MR} = 2.5)[8,17,57,59], foram determinadas as energias de troca J_{MM} (referente à interação M-M) e J_{RM} (referente à interação R-M) para os compostos $Nd_2Fe_{14}B$ e $Nd_2Co_{14}B$. Foram considerados nesse cálculo os valores de n_{MM} e n_{RM} obtidos com μ_{Fe} para o composto $Nd_2Fe_{14}B$ e μ_{Co} para o composto $Nd_2Co_{14}B$ a fim de se fazer uma comparação com os resultados obtidos por outros autores. A tabela 11 apresenta os valores obtidos para J_{MM} e J_{RM}.

$Nd_2M_{14}B$	J_{MM}	J_{RM}
M = Fe	$5.63 \cdot 10^{-22}$J	$4.67 \cdot 10^{-22}$J
M = Co	$14.90 \cdot 10^{-22}$J	$8.07 \cdot 10^{-22}$J

Tabela 11. Valores de energia de troca para os compostos $Nd_2Fe_{14}B$ e $Nd_2Co_{14}B$.

Os nossos valores da energia de troca J_{MM} concordam bem com os valores obtidos por Sinnema et al.[17], por Buschow et al.[50] e por Li et al.[57] tanto para o composto $Nd_2Fe_{14}B$ quanto para o composto $Nd_2Co_{14}B$.

Os valores de J_{RM} estão de acordo com Sinnema et al. e são comparáveis aos obtidos por outros autores. Como era esperado, a energia de interação J_{MM} é maior no composto $Nd_2Co_{14}B$ do que no composto $Nd_2Fe_{14}B$.

VI. CONCLUSÕES

Este trabalho se desenvolveu em paralelo a um projeto de fabricação e caracterização de ímãs permanentes de terra-rara (R) - metal de transição (M) do IFUSP e do IPT. Dentro desse contexto, o estudo das propriedades estruturais e magnéticas de compostos R-M é de grande importância tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico, sendo o estudo do efeito das substituições químicas nesses compostos uma possibilidade de maximizar essas propriedades.

Amostras $R_{15}(Fe_{1-x}M_x)_{77}B_8$ (R = Nd, La e M = Co, Mn) foram confeccionadas levando-se em conta os devidos cuidados, a fim de se obter amostras monofásicas. No entanto, nem sempre isso foi possível e tratamentos térmicos prolongados foram realizados nas amostras com La na tentativa de eliminar possíveis segregações de α-Fe e de obter a fase magnética 2:14:1. Esses tratamentos foram realizados no forno destinado à sinterização dos ímãs, e por isso o tempo de duração dos tratamentos não pôde ser muito longo, pois eventuais falhas no fornecimento de energia elétrica poderiam causar sérios danos no sistema de alto vácuo. Por esse motivo, esperamos poder dominar num futuro próximo a técnica de encapsulamento de amostras em tubos de quartzo. Com isso, as amostras podem ser submetidas a tratamentos com duração de semanas, garantindo assim uma maior homogeneidade, sem a necessidade de um sistema de alto vácuo ou de uma atmosfera inerte controlada durante o processo.

O trabalho de caracterização desses materiais é sem dúvida um aprendizado constante. Desenvolvemos e implantamos em nosso laboratório um método para determinar parâmetros da rede cristalina com alta precisão, a partir de dados obtidos por difração de raio-X. A

difração de raio-X pode nos dar muitas informações. Atualmente, além da determinação dos parâmetros da rede cristalina também podemos identificar as diferentes fases presentes na amostra. Em breve, pretendemos a partir da intensidade das linhas do difratograma: (i) determinar a quantidade com que cada fase se apresenta, (ii) determinar a posição dos átomos na célula unitária, pois esse tipo de informação nos permite investigar compostos desconhecidos (esse estudo já é desenvolvido pela Profª Drª Ivone P. Mascarenhas no IFQSC). Além disso, também é possível por difração de raio-X determinar o grau de orientação de um ímã permanente (textura)[59]. Essa tarefa foi iniciada durante este trabalho e desejamos continuar a desenvolvê-la.

O estudo metalográfico também é uma ferramenta muito poderosa na caracterização dos materiais. No entanto, é necessário que além de um estudo qualitativo baseado na morfologia das fases, possamos fazer um estudo quantitativo. Sobretudo queremos poder encontrar uma maior coerência entre os resultados obtidos da metalografia e dos outros métodos de caracterização utilizados.

Quanto à microssonda é uma técnica muito importante, pois além de nos permitir investigar regiões muito pequenas na amostra a partir de uma análise de ponto, à medida que pudermos obter resultados quantitativos ela tornar-se-á realmente indispensável.

Um confronto entre os resultados obtidos através das várias técnicas utilizadas nos mostrou uma maior coerência entre os dados obtidos através da difração de raio-X e da microssonda. No entanto, as diferenças apresentadas pela metalografia servem como um estímulo para que tenhamos um maior domínio sobre essas técnicas e que, na medida do possível, utilizemos outras. Faz parte de nossos planos medidas com um

DTA (Differential Thermal Analysis), que nos permitirá determinar as temperaturas adequadas nas quais devemos trabalhar para maximizar a obtenção das fases desejadas.

As medidas magnéticas, no que diz respeito à determinação da temperatura de Curie dos compostos, mostraram-se plenamente satisfatórias. A implantanção do forno resistivo da Princeton Applied Research permite o estudo do comportamento magnético dos materiais em temperaturas bastante superiores (T = 770°C contra T = 550°C do equipamento até então disponível). Atualmente a determinação da T_c de um material, que se encontre entre a temperatura ambiente e T = 770°C, depende da qualidade da amostra, já que o equipamento disponível é bastante satisfatório e nos permite determinar T_c com boa precisão. Quanto ao efeito da substituição de Fe por Co nos compostos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$, o comportamento da T_c mostrou-se como era esperado. À medida que a concentração de Co aumenta, a T_c desses compostos também aumenta. O efeito da substituição de Fe por Mn no intervalo estudado (x = 0 - 0.3) apresentou um comportamento monotônico decrescente para a T_c. Os valores de T_c para os compostos com R = Nd são ligeiramente maiores do que para os compostos com R = La, sendo a diferença aproximadamente constante, $\Delta T_c \simeq 40K$.

Medidas de momento magnético não se mostraram completamente satisfatórias, pois tanto a 300K quanto a 4.2K enfrentamos algumas dificuldades. A 300K não determinamos o momento de saturação das amostras $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$, pois é necessário a aplicação de campos magnéticos bem mais altos do que o campo fornecido pelo nosso eletroímã (H = 20kOe). Já a 4.2K, apesar de um campo de 8T e de obtida a saturação, o que temos são amostras não monofásicas e não foi possível

determinar a fração correspondente à fase 2:14:1 a partir dos métodos de caracterização utilizados. Dessa forma, os dados de momento a 4.2K não puderam ser bem aproveitados até agora. Pretendemos no futuro, utilizando amostras de pó orientado extraídas de materiais mais homogêneos, poder determinar valores reais de momento de saturação para esses materiais e inclusive poder determinar eixos de fácil magnetização e campos de anisotropia.

A aplicação da teoria de campo molecular aos compostos $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ mostrou-se bastante satisfatória. A partir dos valores experimentais obtidos para a T_C dos compostos $La_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$ foi possível determinar as constantes de campo molecular n_{MM} para os compostos com R = Nd. O efeito da substituição de Fe por Co nos valores das constantes n_{MM} apresenta um comportamento monotônico crescente (tendo um aumento mais acentuado no intervalo x = 0 - 0.5), ou seja, a interação de troca se torna mais forte à medida que a concentração de Co cresce. A constante de campo molecular n_{RM} apresenta comportamento aproximadamente constante à medida que se aumenta a concentração de Co. Esse comportamento parece estar ligado ao fato das interações R-M estarem intrinsicamente relacionadas à terra-rara através da interação 4f-5d. Essa idéia está de acordo com o comportamento diferenciado dos compostos onde R = Y. Para os compostos onde Fe é substituído por Mn, a constante n_{MM} sofre um decréscimo acentuado para a concentração estudada (x = 0.1), o que sugere um enfraquecimento da interação de troca à medida que a concentração de Mn aumenta. A constante n_{RM} apresenta valor muito próximo aos valores da série com Co, o que sugere novamente a relação intrínseca da interação R-M com a terra-rara e a pequena influência do metal de transição nessa constante. As energias

referentes às interações de troca M-M e R-M podem ser calculadas a partir das constantes de campo molecular n_{MM} e n_{RM} e mostram-se em razoável concordância com os valores de literatura.

O estudo de compostos intermetálicos terra-rara (R) - metal de transição (M) possui um campo muito extenso no qual ainda existem muitos assuntos a serem explorados. Compostos do tipo RM_{12} atualmente têm sido apontados como possíveis candidatos a ímãs permanentes. Este é um campo ainda pouco explorado onde todo o conhecimento adquirido com este trabalho pode ser muito bem aproveitado.

Acredito se quiser

REFERÊNCIAS

1. K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson e J.J. Becker, J.Appl.Phys. 38, 1001 (1967).

2. B.D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley Publishing Company (1972).

3. M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa e Y. Matsuura, J.Appl.Phys. 55, 2083 (1984).

4. J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee e F.E. Pinkerton, J.Appl.Phys. 55, 2078 (1984).

5. Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura e M. Sagawa, Appl.Phys.Lett. 46(3), 308 (1985).

6. J.F. Herbst e J.J. Croat, J.Appl.Phys. 53, 4304 (1982).

7. J.F. Herbst e J.J. Croat, J.Appl.Phys. 55, 3023 (1984).

8. K.H.J. Buschow, Mater.Sci.Rep. 1, (1986).

9. G. Schneider, E.-Th. Herig, H.H. Stadelmaier e G. Petzow, Anais do 5º Simpósio Internacional sobre Anisotropia Magnética e Coercividade em Ligas de Terra-Rara-Metal de Transição, Bad Soden, RFA (1987) 347-362.

10. J.F. Herbst, J.J. Croat, F.E. Pinkerton e W.B. Yelon, Phys.Rev. B29, 4176 (1984).

11. D. Givord, H.S. Li e J.M. Moreau, Solid State Commun. 50, 497(1984).

12. C.B. Shoemaker, D.P. Shoemaker e R. Fruchart, Acta Crystal. C40, 1665 (1984).

13. L.R.K. Rotenberg, R.F. Oliveira, H.R. Rechenberg e F.P. Missell, J.Appl.Phys. 57(1), 4127 (1985).

14. J.F. Herbst, J.J. Croat, R.W. Lee e W.B. Yelon, J.Appl.Phys. 53, 250 (1982).

15. A.E. Ray, Anais do Simpósio de Materiais Magnéticos Moles e Duros e suas aplicações, Florida, E.U.A. (1986) 105-118.

16. K.H.J. Buschow, J.Phys. F: Met.Phys. 15, L93-L97 (1985).

17. S. Sinnema, R.J. Radwanski, J.J.M. Franse, D.B. de Mooij e K.H.J. Buschow, J.Mag.Magn.Mat. 44, 333 (1984).

18. M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura e K. Hiraga, IEEE Trans.Magn. MAG-20, 1584 (1984).

19. C. Abache e H. Oesterreicher, J.Appl.Phys. 57, 4112 (1985).

20. E.B. Boltich, E. Oswald, M.Q. Huang, S. Hirosawa, W.E. Wallace e E. Burzo, J.Appl.Phys. 57, 4106 (1985).

21. H.H. Stadelmaier, N.C. Liu e N.A. Elmasry, Mat.Lett. 3, 130 (1985).

22. J. Gavigan, comunicação privada.

23. L. Pareti, M. Solzi, F. Bolzoni, O. Moze e R. Panizzieri, Solid State Commun. 61, 761 (1987).

24. C. Abache e H. Oesterreicher, J.Appl.Phys. 60(3), 1114 (1986).

25. M. Jurczyk e A. Kowalczyk, J.Mag.Magn.Mat. 68, 331 (1987).

26. H.C. Ku, J.C. Chen e L.S. Yen, J.Mag.Magn.Mat. 54-57, 533 (1986).

27. M. Jurczyk, J.Mag.Magn.Mat. 67, 187 (1987).

28. K.H.J. Buschow, "Ferromagnetic Materials", Vol.1, ed. E.P.Wohlfarth, North-Holland, Amsterdam (1980).

29. D. Givord, H.S. Li e F. Tasset, J.Appl.Phys. 57, 4100 (1985).

30. J.F. Herbst e W.B. Yelon, J.Appl.Phys. 57, 2343 (1985).

31. W.B. Yellon e J.F. Herbst, J.Appl.Phys. 59, 93 (1986).

32. F. Spada, C. Abache e H. Oesterreicher, J. Less - Common Met. 99, L21 (1984).

33. R. Grössinger, P. Obitsch, X.K. Sun, R. Eibler, H.R. Kirchmayr, F. Rothwarf e H. Sassik, Mat.Lett. 2, 539 (1984).

34. F. -M. Yang, X. -C. Zhao, R. -W. Zhao, Z. -H. Yu e S. -G. Zhang, Anais do 4º Simpósio Internacional sobre Anisotropia Magnética e Coercividade em Ligas de Terra-Rara-Metal de Transição, Dayton, E.U.A. (1985) 529ff.

35. H. Oesterreicher, Phys. Stat.Sol. 131b, K123 (1985).

36. D. Givord, H.S. Li, J.M. Moreau e P. Tenaud, J.Mag.Magn.Mat. 54-57, 445 (1986).

37. D. Givord, H.S. Li e R. Perrier de la Bâthie, Solid State Commun. 51, 857 (1984).

38. M. Bogé, J.M.D. Coey, G. Czyzek, D. Givord, C. Jeandey, H.S. Li e J. Loddou, Solid State Commun. 55, 299 (1985).

39. J.M. Cadogan e J.M.D. Coey, Phys.Rev. B30, 7326 (1984).

40. E.B. Boltich e W.E. Wallace, Solid State Commun. 55, 529 (1985).

41. H. Homma, M. Shimotamai e M. Doyama, J. Mag.Magn.Mat. 52, 399 (1985).

42. S.G. Sankar e K.S.L. Narasimham, J.Mag.Magn.Mat. 54-57, 530 (1986).

43. H. Szymczak, J.Phys. (Paris) 46, C6 - 225 (1985).

44. G. Asti, F. Bolzoni e L. Pareti, IEEE Trans.Magn. MAG-23, 2521 (1987).

45. F. Bolzoni, F. Leccabue, O. Moze, L. Pareti, M. Solzi e A. Deriu, J.Appl.Phys. 61, 5369 (1987).

46. F. Bolzoni, F. Leccabue, O. Moze, L. Pareti e M. Solzi, a ser publicado no J.M.M.M.

47. A.T. Pedziwiatr e W.E. Wallace,Anais da 31ª Conferência de Magnetismo e Materiais Magnéticos, Baltimore, E.U.A. (1986).

48. Y.-C. Yang, W.-W. Ho, H.-Y. Chen, J. Wang e J. Lan, J.Appl.Phys. 57, 4118 (1985).

49. K.H.J. Buschow, comunicação privada.

50. K.H.J. Buschow, D.B. de Mooij, S. Sinnema, R.J. Radwanski e J.J.M. Franse, J.Mag.Magn.Mat. 51, 211 (1985).

51. M. Shimao, H. Ido, G. Kido e K. Ohashi, IEEE Trans.Magn. MAG-23, 2722 (1987).

52. C. Kapusta, Z. Kapol, H. Figiel e R. Radwanski, J.Mag.Magn.Mat. 59, 145 (1986).

53. D. Le Roux, H. Vincent, P. L'Héritier e R. Fruchart, J.Phys. (Paris) 46, C6 - 243 (1985).

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

55. J.S. Smart, "Effective Field Theories of Magnetism", W.B. Saunders Company (1966).

56. E. Belorizky, M. A. Fremy, J. P. Gavigan, D. Givord e H. S. Li, J.Appl.Phys. 61(8), 3971 (1987).

57. H.S. Li, Z.W. Zhang e M.Z. Dang, J.Mag.Magn.Mat. 71, 355 (1988).

58. C.D. Fuerst, J.F. Herbst e E.A. Alson, J.Mag.Magn.Mat. 54-57, 567 (1986).

59. D. Givord, A. Liénard, R. Perrier de la Bâthie, P. Tenaud e T. Viadieu, J.Phys. (Paris) 46, C6 - 313 (1985).

60. S.M. Bhagat, J.N. Lloyd e D.K. Paul, J.Mag.Magn.Mat. 10, 65 (1979).

61. J.N. Lloyd, S.M. Bhagat, A.R. Knudson e C.R. Gosset, J.Appl.Phys. 50, 1614 (1979).

62. P.G. De Gennes, J.Phys.Radium 23, 510 (1962).

63. Maria Luisa Sartorelli - FAPESP - Processo nº 86/0608-0

64. M. Jurczyk e W.E. Wallace, IEEE Trans.Magn. NAH-22, 755 (1986).

65. H.H. Stadelmaier, N.A. Elmasry e S. Cheng, Mat.Lett. 2, 169 (1983).

66. F. Bolzoni, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li, O. Moze e L. Pareti, J.Mag.Magn.Mat. 66, 158 (1987).

67. G.P. Meisner e C.D. Fuerst, IEEE Trans.Magn. MAG-22, 744 (1986).

68. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison - Wesley Publishing Company (1978).

69. O.A.M. Helene e V.R. Vanin, "Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental", Editora Edgard Blücher Ltda. (1981).

70. P.R. Benvington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", McGraw - Hill Book Company (1969).

71. João Carlos Gil Martinez, "Dissertação de Mestrado", IFUSP, 1988.

72. S. Foner, Rev.Sci.Instrum. 30, 548 (1959).

73. Antonio Domingues dos Santos, "Dissertação de Mestrado", IFUSP, 1986.

74. P.J. Wojtowicz e M. Rayl, Phys.Rev.Lett. 20, 1489 (1968).

75. R.P. Guertin, J.E. Crow, F.P. Missell e S. Foner, Phys.Rev. B17, 2183 (1978).

76. R. Grössinger, H. Kirchmayr e K.H.J. Buschow, J. Less - Common Met. 136, 367 (1988).

77. J.F. Herbst e W.B. Yelon, J.Appl.Phys. 60(12), 4224 (1986).