



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

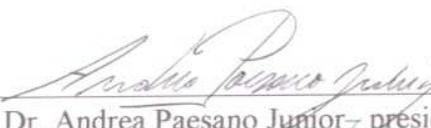
Shalimar Calegari Zanatta

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE
COMPOSTOS $TR_2(Fe_{14-x}M_x)B$**

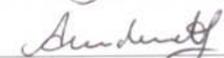
Este exemplar compreende a redação final
da Dissertação de Mestrado defendida pela
aluna Shalimar Calegari Zanatta

Maringá, 22 de dezembro de 2000.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Andrea Paesano Junior - presidente


Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha


Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá-PR., Dezembro - 2000.



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Caracterização Estrutural
e Magnética de Compostos
 $TR_2(Fe_{14-x}M_x)B$**

Shalimar Calegari Zanatta

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá-PR., Dezembro/2000

Abstract

The improvement of magnetic materials with better intrinsic magnetic properties has been extensively studied. In this sense, we investigated structural and magnetic properties of $RT_2(Fe_{14-x}M_x)B$ compounds, where RT=Rare-Earth; M=Transition Metal. Monofasic samples with RT=Nd and Pr, M=Ga, Cr, Ti, Zr, Hf and Co, were prepared in several concentrations and characterized using x-ray diffractometry, thermomagnetic analyses and, mainly, Mössbauer spectroscopy.

Particularly, regarding to the pseudo-ternary system $Pr_2(Fe_{14-x}Co_x)B$, the Curie temperature and the hyperfine parameters were obtained as a function of cobalt concentration in the range $0 \leq x \leq 13$. The results show that: (i) the Curie temperature increases from 285°C, for the ternary compound, up to 732°C, for $x=13$; (ii) the magnetic hyperfine field increases slightly up to $x \approx 2.0$, then decrease until to reach a minimum a $x \approx 13$. The fitted Mössbauer subspectral areas indicate that cobalt avoids the $8j_1$ and $4e$ sites. Possible correlations between magnetic and structural properties are discussed based on proposed models.

Resumo

O desenvolvimento de materiais magnéticos com propriedades intrínsecas cada vez mais otimizadas tem sido objeto de intensa pesquisa. Neste sentido, desenvolvemos neste trabalho uma investigação das propriedades estruturais e magnéticas de compostos do tipo $TR_2(Fe_{14-x}M_x)B$, onde TR=Terra Rara; M=Metal de transição. Amostras monofásicas com TR=Nd e Pr, M=Ga, Cr, Ti, Zr, Hf e Co, foram preparadas em diferentes concentrações e caracterizadas por difratometria de raios-X, análise termomagnética e, principalmente, por espectroscopia Mössbauer. Particularmente para o sistema pseudo-ternário $Pr_2(Fe_{14-x}Co_x)B$, a temperatura de Curie e os parâmetros hiperfinos foram determinados em função da concentração de cobalto para o intervalo $0 \leq x \leq 13$. Os resultados mostram que: (i) a temperatura de Curie cresce de $285^{\circ}C$, para o composto ternário, até $732^{\circ}C$, para $x=13$, (ii) o campo magnético hiperfino aumenta para pequenas concentrações de cobalto ($x \approx 2.0$), diminuindo a seguir até atingir um mínimo em $x \approx 10.0$, e volta a subir na concentração $x = 13$. As áreas subspectrais obtidas nos ajustes dos espectros Mössbauer indicam que o cobalto, ao substituir o ferro, evita os sítios $8j_1$ e $4e$. Possíveis correlações entre propriedades magnéticas e estruturais são discutidas com base em modelos existentes.

Aos meus filhos,

*“Foi atravessando os rigores do
inverno que o tempo chegou a
primavera”.*

Agradecimentos

A finalização de um trabalho é o resultado de uma longa jornada, composta por várias fases, e são tantos aqueles que contribuem que é impossível fazer justiça neste momento, mas todos aqueles que contribuíram diretamente para sua realização não podem deixar de serem agradecidos.

Ao orientador, prof. Dr. Andrea Paesano Júnior, pela constante presença, paciência, e incansável transmissão de conhecimentos.

À coordenação do curso de mestrado, representada atualmente pelo prof. Dr. Rênio dos Santos Mendes, pelo constante empenho no sucesso do programa de pós-graduação nesta instituição.

Ao prof. Dr. Mauro Luciano Baesso pelo grande incentivo inicial.

Aos professores do grupo de Materiais-DFI (Marlete, Maurício e César) pelo constante apoio para a realização deste trabalho.

Aos amigos do grupo, Luiz Fernando, Ênio e Célia pela paciência e solidariedade.

Aos funcionários do departamento pela disponibilidade sempre quando solicitados. Em particular à Akiko, da secretaria e ao Márcio da oficina mecânica.

Ao comandante do CTM (ARAMAR – S.P) C. F. Luciano Pagano e à física Selma Luiza Silva, pelo fornecimento dos difratogramas de raios-X..

A toda minha família, especialmente a minha mãe, pelo incondicional apoio.

Ao povo brasileiro, através da CAPES, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos aqueles que cruzaram meu caminho e contribuíram com sugestões, enriquecendo meus conhecimentos.

Conteúdo

1	Introdução.....	1
2	Materiais Magnéticos – Os Compostos $TR_2Fe_{14}B$	5
2.1	Introdução.....	5
2.2	Um pouco de História.....	5
2.3	O Sistema 2:14:1.....	12
2.3-1	Compostos Ternários.....	13
2.3-2	Compostos Pseudo-Ternários.....	18
3	O Efeito Mössbauer.....	25
3.1	Considerações Gerais.....	25
3.2	As Interações Hiperfinas.....	31
3.2.1	Deslocamento Isomérico.....	36
3.2.2	Desdobramento Quadrupolar.....	38
3.2.3	Interação Magnética Hiperfina.....	42
3.2.4	Interação Magnética e Desdobramento Quadrupolar Combinados.....	45
3.3	A Espectroscopia Mössbauer nos Compostos $Nd_2Fe_{14}B$ e $Pr_2Fe_{14}B$	48
4	Descrição Experimental.....	
4.1	Introdução.....	54
4.2	Preparação das Amostras.....	54
4.3	Técnicas de Análise.....	55
4.3.1	A Difractometria de Raios-X.....	55
4.3.2	Análise Termomagnética (TMA).....	56
4.3.3	O Espectrômetro Mössbauer.....	58
4.4	Metodologia de Ajuste dos Espectros Mössbauer.....	60
5	Resultados.....	63
5.1	Introdução.....	63
5.2	Difractometria de Raios-X.....	63
5.3	Análise Termomagnética (TMA).....	80
5.4	Resultados Mössbauer.....	85
6	Análise dos Resultados.....	97
7	Conclusões.....	107
	Referências Bibliográficas.....	108

1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais ferromagnéticos com propriedades intrínsecas cada vez mais eficazes, com menores dimensões, envolve pesquisas em diversas áreas da ciência. E a diversidade de dispositivos tecnológicos que atualmente empregam um dado tipo de magneto permanente é a alavanca para o crescente número de trabalhos neste vasto campo de pesquisa da Física da Matéria Condensada.

Um histórico do progresso dos ímãs permanentes mostra que o desenvolvimento pode ser dividido em duas etapas: a primeira trata de todos materiais magnéticos descobertos antes do advento $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, surgido em 1984, e que abriu uma nova página (segunda etapa) no magnetismo experimental.

Este composto possui excelentes valores para algumas das propriedades ferromagnéticas importantes, tais como: $M_{\text{sat.}} = 37,3 \mu_B/\text{f.u.}$ (medido à 4,2K), $[\text{BH}]_{\text{máx.}} = 50,6 \text{ MGOe}$, $T_c = 585\text{K}$ [1] e custo acessível em relação ao SmCo_5 , o que faz dele um excelente candidato ao emprego em diversos dispositivos eletrônicos.

A substituição total SmCo_5 pelo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, apesar de conveniente economicamente falando, nem sempre é possível. Alguns dispositivos eletrônicos operam em temperaturas mais elevadas do que a temperatura de Curie destes compostos, e então, o emprego do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nestes dispositivos eletrônicos compromete sua eficiência. O valor de T_c para estes compostos é de apenas 585K. Para o SmCo_5 $T_c = 1020\text{K}$ fazendo deste material ferromagnético permanente insubstituível em alguns casos.

Estudos têm sido feitos para aumentar o valor de T_c nos compostos ternários $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e, assim, ampliar sua utilização [2-5].

A tentativa mais freqüente tem sido a da substituição parcial ou total dos elementos – na linha um Terra Rara por TR, ou ferro por outro metal de transição (M) gerando, dessa maneira, diversos novos compostos ternários ou pseudo-ternários.

A intensidade da pesquisa e a diversidade de técnicas utilizadas (por exemplo, difração de nêutrons e de raios-X, ressonância magnética nuclear, espectroscopia Mössbauer e análise termomagnética) nos estudos sobre estes compostos é surpreendente como podemos observar o vasto número de artigos encontrados na literatura.

Alguns resultados destas pesquisas que o magnetismo destes compostos originam principalmente da subrede do ferro [2]. Vários trabalhos, portanto, estão direcionadas na compreensão sobre as interações de troca M-M e em segundo plano TR-M.

No composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ existem duas interações de troca negativas, a saber, entre os sites $8j_1-16k_2$ e os sites $8j_1-8j_1$, mas todas as outras são positivas [1].

Variações entre as distâncias dos metais 3d alteram as interações de troca, inclusive pode trocar de sinal e mudar o valor de T_c . Verifica-se que existe uma tendência de T_c aumentar com o decréscimo do volume da célula unitária destes compostos [6].

Resultados da literatura mostram, também, que o cobalto, quando substitui o ferro, aumenta o valor de T_c para amostras do tipo $\text{TR}_2(\text{Fe}_{14}\text{Co}_x)\text{B}$, para vários TR's [2, 7-12].

Embora seja bastante significativo o número de resultados até o momento já obtidos, envolvendo compostos $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$, algumas questões permanecem em aberto. Não existe claramente estabelecido, por exemplo, uma correlação entre a temperatura de Curie ou, mesmo, entre a ocupação de sítios preferenciais e parâmetros estruturais. Ou, ainda, entre parâmetros hiperfinos percebidos pela sonda Mössbauer ^{57}Fe e a concentração de um composto pseudo-ternário, que se estabeleça para quaisquer TR ou M.

Por conseguinte, faz-se necessário ampliar as investigações para outros sistemas pseudo-ternários, com o objetivo de testar a universalidade de modelos.

Neste sentido, no presente trabalho, confeccionamos várias amostras do tipo $\text{TR}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{M}_x)\text{B}$, onde $\text{TR}=\text{Nd, Pr}$ e $\text{M}=\text{Ga, Cr, Ti, Zr, Hf}$ e Co e as caracterizamos através da difratometria de Raios-X, da análise termomagnética e da espectroscopia Mössbauer, investigando propriedades estruturais e magnéticas.

Sendo o praseodímio mais barato e abundante do que o neodímio, e quimicamente semelhante a este, um estudo sistemático da série $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$ é definitivamente pertinente. Além do mais, o sistema Pr-Fe-B é bem menos conhecido do que seu análogo com neodímio. O cobalto, por suas propriedades magnéticas, foi escolhido como substituinte privilegiado, e cuja concentração foi amplamente variada. Por isto e por constituir um estudo original e com maiores perspectivas de fornecer novas informações sobre propriedades magnéticas, foi dado maior destaque à série $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$.

Por ser uma técnica extremamente sensível à vizinhança local do ferro e por não haver nenhum estudo sistemático e, também importante, por estar disponível localmente (DFI/UEM), optou-se por realizar um estudo nos compostos acima apontados, onde a técnica de espectroscopia Mössbauer, seria a técnica de "suporte" para análises de dados.

O capítulo 2 contém um histórico sucinto do desenvolvimento dos ímãs permanentes. Relatamos ali, diversos resultados relacionados aos compostos ternários e pseudo-ternários da fase 2:14:1 e, em particular, apresentamos dados das propriedades magnéticas macro e microscópicas.

Por tratar-se da técnica mais intensivamente utilizada no atual trabalho, no Capítulo 3 desenvolvemos um resumo da teoria de Espectroscopia Mössbauer, abordando os princípios do Efeito Mössbauer e as Interações Hiperfinas.

O capítulo 4 descreve o procedimento empregado na preparação das amostras e apresentam-se detalhes das técnicas de análise utilizadas. Critérios de ajustes dos espectros Mössbauer são indicado e justificados.

No capítulo 5, são apresentados os resultados experimentais obtidos a partir das análises empregadas neste trabalho. Nele, constam os difratogramas de raios-X, as curvas de susceptibilidade magnética e, ainda, são mostrados os espectros mössbauer ajustados das amostras confeccionadas que apresentaram a fase 2:14:1 como predominante

O capítulo 6 está dedicado á discussão dos dados obtidos no presente trabalho, comparando-os com os resultados de outros autores e apresentando propostas de interpretação.

Finalmente, no Capítulo 7, são arroladas as conclusões deste trabalho.

2 MATERIAIS MAGNÉTICOS - OS COMPOSTOS $TR_2Fe_{14}B$

2.1 INTRODUÇÃO

Os materiais ferromagnéticos chamam a atenção da humanidade desde os primórdios dos tempos. Entretanto, só no século XVII este assunto recebeu uma conotação científica, através do trabalho de William Gilberts, iniciando então o desenvolvimento científico destes materiais.

Resultados de pesquisas ao longo dos anos subseqüentes auxiliaram na compreensão de algumas leis que regem o ferromagnetismo dos imãs permanentes. Embora existam questões demandando mais investigações, estes estudos têm possibilitado ao homem construir materiais magnéticos cada vez mais eficientes e úteis para aplicações em vários dispositivos eletro-eletrônicos do nosso dia-a-dia.

Sendo os imãs permanentes, objeto de estudo deste trabalho, cabe-nos relatar, ainda que resumidamente, o desenvolvimento histórico das propriedades magnéticas para estes materiais, às vezes chamados de materiais ferromagnéticos "duros".

Apresentamos, a seguir, um resumo da abordagem que seguem o excelente artigo de revisão de K. H. J. Buschow [2] e, também, o texto sobre magnetismo do Campbell [5].

2.2 UM POUCO DE HISTÓRIA

As mais antigas experiências com materiais ferromagnéticos de que se tem notícia foram feitas com um mineral chamado magnetita, encontrado abundantemente na Magnésia, (hoje Turquia), vários séculos antes de Cristo. Existe uma variedade destes minerais que, na verdade, são todos óxidos de ferro [5].

Em 1200, ligas de aço (Ferro e Carbono) começam a ser utilizados como imãs permanentes [5]. Uma de suas primeiras aplicações é na orientação dos marinheiros, através de bússolas com agulhas de aço imantadas por atrito pela magnetita ou pelo resfriamento das mesmas em presença de um campo magnético. Isto atribuiu ao aço o *status* de pioneiro como material ferromagnético produzido artificialmente. Apesar de não ter sido criado para tal fim, percebeu-se que alguns deles apresentavam melhores propriedades magnéticas do que os imãs naturais até então conhecidos.

O primeiro trabalho de importância científica que relata diversas experiências e, conseqüentemente, diversas propriedades de materiais ferromagnéticos, foi realizado por William Gilberts e publicado em 1600. Neste trabalho, ele desmistifica vários conceitos da época, introduzindo uma abordagem científica para as propriedades ferromagnéticas. Sugere, inclusive, que a Terra é um grande imã natural.

Uma observação interessante que ele relata, e até então desconhecida, é que em altas temperaturas destruíam-se o magnetismo permanente. Hoje sabemos que para cada material ferromagnético permanente existe, de fato, uma temperatura (denominada temperatura de Curie, T_C) acima da qual ele perde uma de suas principais propriedades, a de atrair alguns objetos metálicos.

Pouca evolução em pesquisas e conhecimentos sobre ferromagnetismo foi acrescentado depois de William Gilberts até nosso século. No entanto, é bom lembrar que em 1820 surge a conexão entre o magnetismo e a eletricidade e, em 1831, a descoberta da indução eletromagnética por M. Faraday levando à eletrificação do planeta. O mundo, então, virtualmente rendeu-se à aplicação massiva dos eletroímãs.

Anos mais tarde, a situação é reavaliada e as pesquisas em torno de materiais ferromagnéticos voltam a ocupar um lugar de destaque entre os pesquisadores. Há a necessidade do desenvolvimento de imãs permanentes para aplicação em vários dispositivos eletrônicos. Citá-los todos, aqui, seria inconveniente devido a seu grande número e sua posteriormente rápida

desatualização. No entanto, mencionamos a seguir as principais classes de aplicações. São elas:

- Equipamentos rotativos (geradores e motores de automóveis, aviões, eletrodomésticos, computadores, etc);

- Dispositivos vibratórios (medidores, discadores de telefones, contadores em geral, etc);

- Chaves e controladores;

- Prendedores (dispositivos de segurança, brinquedos, etc).

Uma vez que os aços já eram empregados como materiais magnéticos duros, como já mencionado acima, as novas pesquisas nesta área basearam-se na melhoria de suas propriedades ferromagnéticas, a partir de substituições e/ou acréscimo de outros elementos em sua composição.

Um salto significativo na qualidade dos aços utilizados como ímãs permanentes foi obtido em 1917, no Japão, pelos pesquisadores Honda e Takagi, com a adição de 30% a 40% de cobalto além do cromo, vanádio e tungstênio nas ligas. A coercividade destas ligas chegava, na época, a 0.23kOe.

A dureza magnética desses aços é atribuída a obstáculos criados por microtensões e inclusões que dificultam os movimentos das paredes dos domínios magnéticos. O principal constituinte desses aços temperados é a martensita, que é uma fase metaestável num estado de alta tensão residual [3].

Aqui, cabe apontar que a qualidade ou desempenho dos ímãs permanentes está associada a altos valores referentes à coercividade, remanência, produto $[BH]_{Máx}$ (propriedades extrínsecas), magnetização de saturação, anisotropia magnética e temperatura de Curie (propriedades intrínsecas) [13]. Salienta-se, entre estas, o produto $[BH]_{Máx}$ que é considerado a mais significativa figura de mérito de um ímã permanente [1].

As propriedades ferromagnéticas extrínsecas podem ser modificadas por tratamento térmico, trabalho mecânico e tratamento de superfície. Portanto, dependem do processo de manufatura enquanto que as propriedades intrínsecas estão relacionadas com a estrutura cristalina, através das interações de troca e de anisotropia magnetocristalina [13].

Em 1931, Mishima (Japão) adicionou Ni em ligas de Fe-Al e Fe-Al-Co, com variações nas percentagens dos constituintes, e variando a concentração do cobalto entre 12% e 30%. Isto melhorou ainda mais o desempenho dos imãs permanentes industrializados, originando uma grande família de imãs conhecida por Alnico. Todas ligas desta família são duras, frágeis e dificilmente usináveis depois de tratadas termicamente [3].

Uma melhora significativa das propriedades dos Alnicos foi obtida entre 1938-1940 pelos ingleses e alemães, com o aumento na concentração de cobalto e pela realização de um tratamento térmico feito sob um campo magnético. Esta liga foi chamada de Alnico-5 pelos norte-americanos, Ticonal e Alcomax pelos europeus e TK7 pelos japoneses. Foi a primeira a apresentar anisotropia magnetocristalina, o que fez com que em aumentando a força coerciva, ela recebesse muita atenção por parte dos pesquisadores. Isto porque, até então, a causa da dureza magnética dos Alnicos tinha origem na anisotropia de forma das partículas monodomínios de uma fase magnética α' precipitada numa matriz não magnética α , rica em níquel e alumínio. As partículas α' são ricas em ferro e cobalto e muito alongadas, precipitando-se na direção $\langle 100 \rangle$ de cada grão da liga quando um campo magnético externo está presente durante o tratamento térmico. Percebeu-se, que a anisotropia magnetocristalina poderia ser uma forma mais eficaz de se obter a anisotropia magnética, sendo obtida com maior facilidade em materiais cuja estrutura cristalográfica fosse anisotrópica (por exemplo, hexagonal ou tetragonal).

Existem dois processos que podem ser utilizados na produção dessas ligas: (i) a fundição e (ii) a sinterização. Os Alnicos produzidos por fundição exibem melhores propriedades magnéticas, mas o processo de sinterização é economicamente mais vantajoso.

Nas décadas seguintes, as pesquisas continuaram e as ligas foram sofrendo variações em seus componentes, composições, condições de tratamento térmico e procedimento de fabricação, sempre visando a melhoria das propriedades magnéticas já citadas. E, ainda, considerando a facilidade de manufatura, o custo acessível, a estabilidade química e baixa corrosão.

Em 1950, as ferritas hexagonais do tipo $MO(Fe_2O_3)_6$, onde $M = Ba, Sr$ ou Pb , foram os primeiros materiais ferromagnéticos permanentes desenvolvidos a partir do modelo de estrutura cristalina anisotrópica, apesar de já ser sabido que as misturas de óxidos de ferro eram magnéticas. A produção destes materiais superou, em termos de volume, qualquer outro material magnético produzido até então, e isto se deve a vários fatores, tais como: i) custo acessível, ii) processo de fabricação simples, iii) estabilidade química, iv) baixa densidade e, ainda, v) alta anisotropia magnetocristalina, sendo a direção de fácil magnetização a direção paralela ao eixo \bar{c} . Isto fez com que se tornassem, à época, os ímãs permanentes mais importantes do ponto de vista comercial. A diferença entre as ferritas de diferentes M está no valor da constante anisotrópica K_1 , sendo este valor ligeiramente maior para a ferrita de estrôncio. As desvantagens das ferritas são os baixos valores de remanência devido às interações antiparalelas entre os momentos magnéticos das subredes do ferro [2].

Além do ferro, do níquel e do cobalto, os Terras Raras (TR), à exceção do ítrio, lantânio, promécio, itérbio e lutécio [2], são metais que também apresentam o fenômeno do ferromagnetismo e mostram anisotropia magnetocristalina. Esta evidência, a despeito de baixos valores para T_C , empurrou a pesquisa (em torno de 1960) na direção de encontrar compostos com estruturas cristalinas anisotrópicas que apresentassem propriedades ferromagnéticas otimizadas. Os resultados das pesquisas levaram aos compostos hexagonais do tipo $TRCo_5$ (onde $TR = Gd, Nd, Y, La$ e Sm).

O composto $GdCo_5$, por exemplo, mostrou baixa magnetização devido à interação antiparalela entre as subredes do gadolínio e do cobalto. Enquanto que, no composto $NdCo_5$, a magnetização de saturação ($M_{sat.}$) é alta, porém a coercividade é baixa. Para os compostos YCo_5 e $LaCo_5$, a anisotropia magnetocristalina é devido apenas à subrede do cobalto. Compostos com maiores valores para a anisotropia poderiam ser encontrados quando a TR fosse magnética e apresentasse interação paralela com a subrede do metal de transição, levando à descoberta do $SmCo_5$. Neste composto, não verifica-se diminuição da magnetização devido à interação antiparalela entre a subrede do

samário e a do cobalto, como é comumente observado em compostos 3d com alguns TR's.

A inspeção de outros compostos binários TR-Co da fase 1:5 sugeriu que melhores resultados podiam ser encontrados com compostos mais ricos em cobalto devido a seu alto valor de magnetização de saturação, daí surgindo os compostos da fase 2:17. Contudo, a subrede anisotrópica do cobalto em tais compostos mostrou não ser uniaxial, embora a estrutura cristalina derive da estrutura dos compostos da fase 1:5.

O preço do samário e do cobalto fez com que as investigações passassem para compostos a base de ferro. Infelizmente, binários TR-Fe da fase 2:17 com estrutura hexagonal, especificamente do tipo CaCu_5 ($P6/mmm$), não existem. Compostos do tipo $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ existem (romboedrais ou hexagonais), mas possuem um *dumbel-site* onde as distâncias entre os átomos de Fe têm efeitos desfavoráveis nas propriedades ferromagnéticas, devido ao acoplamento antiferromagnético atribuído à pequena distância Fe-Fe. Ou seja, as interações de troca Fe-Fe são fortemente reduzidas, podendo até trocar de sinal quando as distâncias interatômicas são menores que $2,5\text{Å}$ [1,14]. E, é claro, isto tem influência no valor de T_C que pode variar de 238K para $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, até 476K, para $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$.

A subrede 3d destes compostos favorece um plano de fácil magnetização. Além disso nenhuma influência benéfica pode ser esperada da anisotropia da TR, fazendo destes compostos impróprios para muitas aplicações como ímãs permanentes. Um eixo de fácil magnetização da subrede da TR pode ser esperado somente por um dos dois sítios da TR em $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ quando $\text{TR} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$.

Somente no composto $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ a anisotropia da TR é capaz de contrabalançar o plano de fácil magnetização da subrede do Fe. Entretanto, este composto é menos conveniente para aplicações práticas devido a sua baixa magnetização, causada pelo acoplamento antiparalelo entre o terra rara e o ferro.

Finalmente entre 1989-1990, uma solução foi encontrada para melhorar as propriedades magnéticas da fase 2:17. Percebeu-se que a introdução do carbono

e do nitrogênio como intersticiais, ao variar os parâmetros de rede e, em conseqüência, variar as distâncias Fe-Fe, destruía o acoplamento ferromagnético. Um grande número de pesquisadores seguiu esta linha, mas outros já tentavam novas fases.

Em 1984, duas publicações independentes relatavam a descoberta de uma nova fase: a fase 2:14:1 com Nd-Fe-B [2], a qual tem estrutura cristalina tetragonal, forte anisotropia magnetocristalina (uniaxial), com T_C na faixa de 585K e uma interação ferromagnética entre o Nd e Fe produzindo alta magnetização de saturação. A força coerciva atingida neste material não é superior a do Sm-Co, mas o custo dos elementos envolvidos é menor que o Sm-Co.

Este sistema ($Nd_2Fe_{14}B$) iniciou uma nova fase na história dos materiais magnéticos e abriu um vasto campo de pesquisas para outros compostos ternários isomórficos, com substituição parcial ou total de um dos seus elementos constituintes.

Para se ter uma idéia do desenvolvimento na qualidade dos materiais magnéticos ao longo da história, observe-se os gráficos da figura 2.1 que fornecem uma faixa de valores aproximados para o produto $[BH]_{m\acute{a}x}$ (a) e o campo coercivo (b) para cada tipo de imã, até chegar-se ao ternário $Nd_2Fe_{14}B$.

Podemos verificar pela figura 2.1(a) que o sistema 2:14:1 possui o mais alto produto $[BH]_{m\acute{a}x}$ entre os materiais magnéticos existentes. Assim, as propriedades magnéticas do imã permanente $Nd_2Fe_{14}B$ fazem dele um excelente candidato ao emprego em vários dispositivos eletrônicos.

Por estes motivos, e por outros que serão sublinhados posteriormente, focalizaremos nossa investigação no sistema $TR_2Fe_{14}B$. Consistentemente com esta escolha, descreveremos com detalhe, a seguir, as propriedades cristalográficas e magnéticas destes compostos.

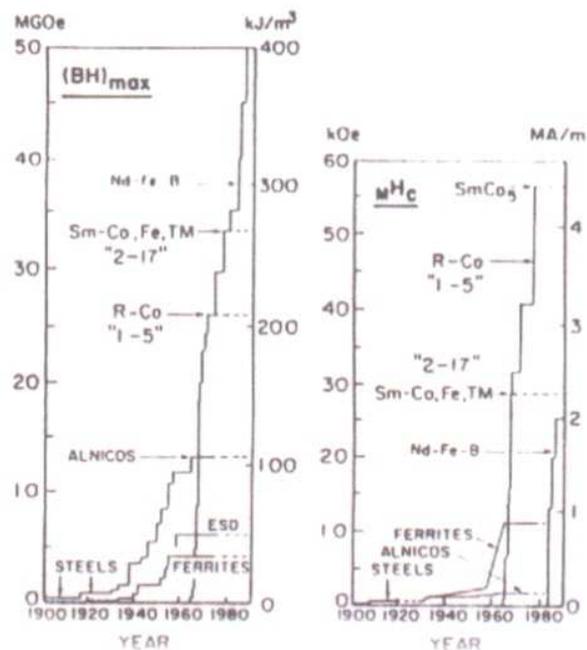


Figura .2.1 – Desenvolvimento de ímãs permanentes ao longo deste século: (a) valores referentes ao $[BH]_{max}$ e (b) valores referentes ao campo coercivo H_c [3].

2.3 O SISTEMA 2:14:1

Dando continuidade à apresentação dos ímãs permanentes vamos descrever a seguir características e propriedades dos compostos ternários e pseudo-ternários. Tentaremos não perder de vista o desenvolvimento histórico dos mesmos.

2.3.1 COMPOSTOS TERNÁRIOS

Para uma melhor apresentação didática, neste trabalho, dividiremos estes compostos em três classes:

1. $TR_2Fe_{14}B$, onde $TR = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.
2. $TR_2Co_{14}B$ onde $TR = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y$.
3. $TR_2Fe_{14}C$ onde $TR = La, Ce, Pr, Sm, Gd, Ho, Tm, Yb, Lu, Tb, Dy, Er$ e Nd .

Todos os compostos ternários classificados acima apresentam uma estrutura cristalina do tipo tetragonal, com o metal de transição 3d ocupando 6 sítios cristalograficamente não-equivalentes [15] denotados por (segundo a notação de Wyckoff) $16k_1, 16k_2, 8j_1, 8j_2, 4e, 4c$. Os elementos TR ocupam dois sítios que, seguindo a mesma notação, são designados por 4f e 4g. O sítio do boro é denotado por 4g [9,15,16].

A célula unitária possui 58 átomos, ou seja, 4 vezes a fórmula unitária $TR_2M_{14}B$. Como podemos observar pela figura 2.2, que representa a célula para o composto $Nd_2Fe_{14}B$, todos os átomos de neodímio e boro estão em $z=0$ e $z=0.5$, mas apenas 4 dos 56 átomos de ferro encontram-se nestas posições.

Resultados de difração de nêutrons [16] revelam a coordenação para os diferentes sítios de ferro, como mostra a tabela 2.1.

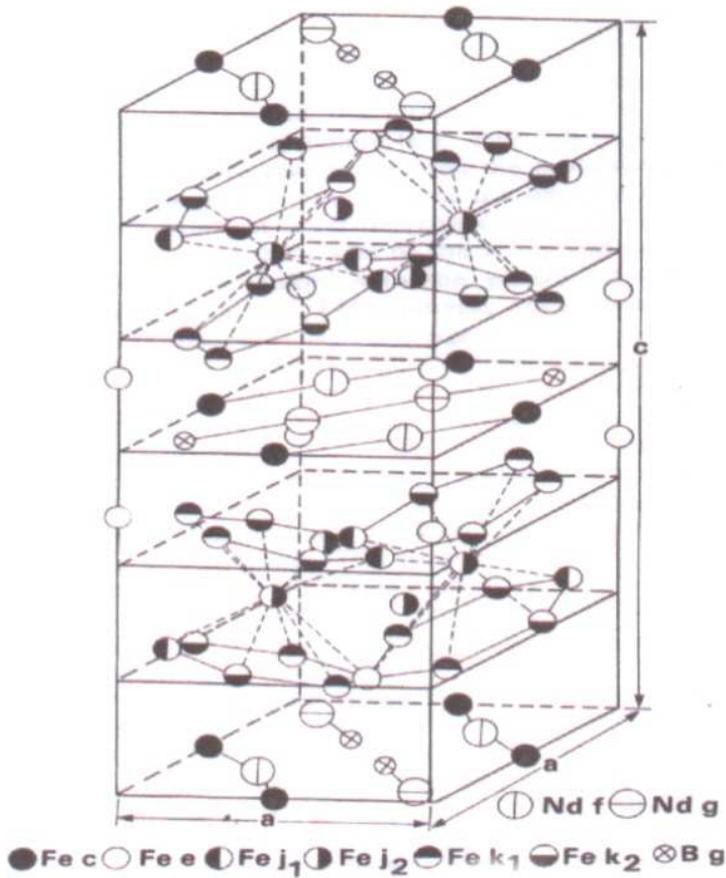


Figura 2.2 -
Representação da
célula tetragonal para o
composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
[17].

Tabela 2.1- Coordenação dos sítios de ferro, como obtido pela análise de difração de nêutrons [34].

Sítio	Ocupação	Número de coordenação	Número de Fe vizinhos	Sítios de Fe vizinhos	Número de TR vizinhos	Número de B vizinhos
$8j_2$	8	14	12	$4k_1, 4k_2, 3j_1, 1e$	2	0
$16k_2$	16	12	10	$3k_1, 3k_2, 1j_1, 2j_2, 1c$	2	0
$4e$	4	13	9	$4k_1, 2j_1, 2j_2, 1e$	0	2
$16k_1$	16	13	10	$2k_1, 3k_2, 1j_1, 2j_2, 1c, 1e$	2	1
$8j_1$	8	12	9	$2k_1, 2k_2, 1j_1, 3j_2, 1e$	3	0
$4c$	4	12	8	$4k_1, 4k_2$	4	0

Como é possível verificar na literatura, a substituição do neodímio por outro TR, ou do ferro por outro metal de transição ou metalóide, ou ainda, do boro pelo carbono, não interfere na estrutura cristalina do composto. Na verdade, o que ocorre é uma variação nos parâmetros de rede e portanto possíveis variações de alguns valores das propriedades magnéticas, inclusive T_c .

Os valores dos parâmetros de rede para os compostos ternários mais importantes no contexto deste trabalho são apresentados na tabela 2.2, conforme transcrito do trabalho de Buschow [2].

Tabela 2.2 – Parâmetros de rede de alguns compostos da fase 2:14:1.

COMPOSTO	\bar{a} (nm)	\bar{c} (nm)
Nd ₂ Fe ₁₄ B	0,8792	1,2177
Nd ₂ Co ₁₄ B	0,863	1,185
Pr ₂ Fe ₁₄ B	0,8797	1,2227
Pr ₂ Co ₁₄ B	0,867	1,187
Pr ₂ Co ₁₄ C	0,882	1,206
Nd ₂ Co ₁₄ C	0,8809	1,2050

Os compostos do tipo 1, classificados inicialmente como TR₂Fe₁₄B, são os mais explorados cientificamente. Várias técnicas de análise, além da Espectroscopia Mössbauer são utilizadas nestas investigações, Difração de Nêutrons, Difração de Raios-X, Ressonância Magnética Nuclear (NMR), Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), SQUID, etc.

A análise do conjunto dos dados obtidos revela que para estes compostos a subrede do ferro apresenta anisotropia uniaxial cuja direção está ao longo de \bar{c} , enquanto a anisotropia da subrede da TR pode ser uniaxial e portanto paralela ao ferro ($\alpha_j < 0$)¹ ou basal ($\alpha_j > 0$), e neste caso perpendicular ao ferro [18].

Quando o ferro e a TR possuem diferentes direções para a anisotropia ocorre uma competição entre as subredes. Para o intervalo de temperatura abaixo

¹ (α_j é o fator de Steven's)

da temperatura ambiente (faixa da criogenia) a subrede da TR domina e o composto apresenta anisotropia basal, enquanto que a anisotropia 3d prevalece para temperaturas mais altas [2]. Conseqüentemente uma reorientação de spin pode ser observada quando varia-se a temperatura.

Para os compostos do tipo 2, $TR_2Co_{14}B$, também existe a competição entre as subredes 3d e 4f, embora para o cobalto a direção de fácil magnetização é perpendicular ao eixo \bar{c} . Isto significa que uma reorientação de spin é esperada para compostos cuja TR possui fator de Steven's negativo, como praseodímio, neodímio e itérbio. Estes compostos possuem magnetização paralela ao eixo \bar{c} a baixos valores de temperatura, mas adotam uma direção de fácil magnetização perpendicular ao eixo \bar{c} acima de 664K, 544K e 794K, respectivamente [2].

As propriedades magnéticas dos compostos $TR_2Co_{14}B$ são similares às propriedades dos compostos do tipo $TR_2Fe_{14}B$.

A tabela 2.3 mostra uma relação entre os valores obtidos para a magnetização de saturação ($M_{sat.}$), campo anisotrópico (H_A) e T_C para alguns dos três tipos de compostos ternários classificados acima.

Long et al. [19], estudaram compostos do tipo $TR_2Fe_{14}C$ (onde TR = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho e Lu) a 295K, e obtiveram como resultado que todos estes carbetos, como seus análogos boretos, têm anisotropia magnética axial, embora sejam menos estudados pois apresentam mais dificuldade para se formar do que compostos do tipo $TR_2Fe_{14}B$.

Muitos dos dispositivos eletrônicos que utilizam imã permanente precisam operar em temperaturas mais elevadas do que a temperatura de Curie dos compostos da fase 2:14:1 inviabilizando, assim o seu uso.

Vários procedimentos têm sido feitos para aumentar o valor de T_C para estes imãs. Alguns resultados, baseados em várias investigações dos compostos $TR_2Fe_{14}B$, mostraram que T_C aumenta com o volume da célula [2].

Tabela 2.3 – Valores da magnetização de saturação, campo anisotrópico e temperatura de Curie obtidos para alguns compostos ternários. Observações: Os valores apresentados entre parênteses foram obtidos em amostras com estequiometria total $TR_2Fe_{11.1}C_{1.1}$.

COMPOSTO	M ($\mu_B/f.u.$) (4.2K)	$\mu_0 H_A$ (T) (300K)	T_c (K)	Ref. Bibliog.
Nd ₂ Fe ₁₄ B	37.7	6.7	568	[20]
Nd ₂ Fe ₁₄ C	31.4	9.5	532	
Nd ₂ Co ₁₄ B	25.5	4.5	1007	
Pr ₂ Fe ₁₄ B	37.0	8.7	569	[20]
Pr ₂ Fe ₁₄ C	34.8	(14.8)	513	
Pr ₂ Co ₁₄ B	24.8	10	995	
Sm ₂ Fe ₁₄ B	33.3	-	620	[20]
Sm ₂ Fe ₁₄ C	30.2	(8.5)	580	
Sm ₂ Co ₁₄ B	18.1	-	1029	
Gd ₂ Fe ₁₄ B	17.7	2,5	659	[20]
Gd ₂ Fe ₁₄ C	18.1	3.5	630	
Gd ₂ Co ₁₄ B	5.3	-	1050	
Tb ₂ Fe ₁₄ B	13.2	22,0	620	[20]
Tb ₂ Fe ₁₄ C	12.0	(19.4)	585	
Tb ₂ Co ₁₄ B	2.2	2.2	1035	
Dy ₂ Fe ₁₄ B	11.3	15,0	598	[20]
Dy ₂ Fe ₁₄ C	10.5	(15.4)	555	
Ho ₂ Fe ₁₄ B	11.2	7,5	573	[2]
Ho ₂ Fe ₁₄ C	10.9	(8.2)	525	
Er ₂ Fe ₁₄ B	12.9	-	551	[2]
Er ₂ Fe ₁₄ C	12.5	-	510	
Tm ₂ Fe ₁₄ B	18.1	-	549	[2]
Tm ₂ Fe ₁₄ C	18.4	-	500	
Y ₂ Fe ₁₄ B	-	2,0	571	[2]
Y ₂ Co ₁₄ B	19.8	-	1015	

Saliente-se, neste ponto, que a performance magnética e as propriedades mecânicas e de corrosão dos ímãs permanentes dependem do processo de preparação dos ímãs, podendo portanto diferir para diferentes fontes de literatura.

Então, um dos procedimentos utilizados tem sido o da substituição parcial de um ou mais de seus elementos constituintes formando assim, novos compostos pseudo-ternários. É necessário, no entanto, que além de apresentarem valores mais altos para T_C , não percam significativamente outras propriedades magnéticas importantes para um ímã permanente (por exemplo, magnetização de saturação, remanência ou coercividade).

As distâncias Fe-Fe na estrutura cristalina tetragonal estão entre 2.4 e 2.8 Å [16]. É óbvio que estas distâncias variam quando mudamos a TR ou incorporamos outro metal de transição, substituindo o ferro total ou parcialmente, ou ainda, quando adicionamos elementos intersticiais. Vejamos, então alguns resultados obtidos para compostos pseudo-ternários.

2.3.2 COMPOSTOS PSEUDO-TERNÁRIOS

Os compostos pseudo-ternários podem ser divididos em três classes, de acordo com o elemento substituído:

- 1- Compostos do tipo $(TR^{1-x}TR_x^2)Fe_{14}B$.
- 2- Compostos do tipo $TR_2(Fe_{14-x}M_x)B$ ou $TR_2(Fe_{14-x}M_x)C$.
- 3- Compostos do tipo $TR_2Fe_{14}(B_{1-x}C_x)$.

Todos os compostos classificados acima são ferromagnéticos e têm a estrutura cristalina tetragonal já descrita.

Quando ocorre a substituição de um dado elemento por outro as propriedades magnéticas como temperatura de Curie, magnetização de saturação e campo anisotrópico, podem ser modificadas. Além disto, aponta-se que a distribuição do substituinte não ocorre aleatoriamente, mas envolve uma ocupação preferencial de um ou mais sítios.

Os compostos do tipo $(TR^{1-2-x}TR_x^2)Fe_{14}B$, são estudados focalizando um aumento na dureza magnética, ou seja, estes compostos apresentam uma vocação marcante no aumento da anisotropia magnetocristalina. Relatos mostram, por exemplo, que os compostos $(Nd_{2-x}Dy_x)Fe_{14}B$ e $(Nd_{2-x}Tb_x)Fe_{14}B$, aumentam significativamente o campo anisotrópico em relação ao composto ternário $Nd_2Fe_{14}B$ [21].

Pourarian et al. [21] relatam resultados obtidos em compostos do tipo $(Tm_{2-x}Dy_x)Fe_{14}B$, que apresentam um aumento linear de T_C com a concentração do disprósio. Segundo estes autores, o ganho é parcialmente atribuído às interações de troca indireta 4f-3d.

No artigo de revisão de K. H. J. Buschow [2] são relatados alguns resultados obtidos por vários grupos de pesquisas em compostos do tipo $(Nd_{2-x}TR_x)Fe_{14}B$, (onde $TR = Ce, Sm, Tb, Ho, Er, Tm$ e Y). Existe concordância entre os grupos ao concluir que a temperatura de reorientação de spin (T_{RS}) decresce, ou não muda demasiado, quando o neodímio é trocado por elementos que não possuem momento orbital ou possuem o fator de Steven's de segunda ordem negativo ($\alpha_j < 0$), como ocorre para o neodímio. Contudo, os valores de T_{RS} aumentam quando a TR possui $\alpha_j > 0$.

Investigações dos compostos do tipo $TR_2Fe_{14}B_{1-x}C_x$, relatadas também por Buschow [8], revelam que o campo anisotrópico do composto $Nd_2Fe_{14}(B_{1-x}C_x)$, em temperatura ambiente, aumenta com a concentração de carbono, mas os valores relacionados com T_C e magnetização de saturação decrescem ligeiramente.

Kappel et al. [22] estudaram as propriedades de compostos do tipo $Nd_2(Fe_{14-x}M_x)C$, (onde $M = Ni, Cu, Ga$ e Al) e verificaram que M_{sat} decresce igualmente para todo M . Os valores de T_C também decrescem, principalmente para o Al .

A análise dos resultados obtidos pelo grupo permitiu concluir que, para os compostos $Nd_2(Fe_{14-x}M_x)C$ (onde $M = Ni, Cu, Ga$ e Al), T_C é determinada principalmente pela distribuição dos elementos M nos sítios do ferro. A magnetização de saturação é predominantemente influenciada pela natureza do elemento M , tanto quanto sua fração molar.

O maior número de pesquisas está focalizada sobre compostos do tipo $TR_2(Fe_{14-x}M_x)B$. Isto porque, as interações de troca 3d-3d prevalecem para as propriedades magnéticas. Espera-se, portanto, que a substituição no ferro acarrete mudanças mais acentuadas nestas propriedades magnéticas.

Morrish et al. [1] relatam que substituições do ferro pelos elementos gálio, silício, estanho e bismuto aumentam T_C para compostos do tipo $Nd_2(Fe_{14-x}M_x)B$.

Z. W. Li et al. [32] comentam que substituições no Fe com $M = Al, Mn, Cu, Ti$ e Zr , reduzem a temperatura de Curie, para estes mesmos compostos

Em linhas gerais, foi observado que, quando $M = Ni, Cu, Ga, Al, Si, Sn, Bi, Sc, Mn, Cr, Ti, Co$ e Zr nos compostos do tipo $Nd_2(Fe_{14-x}M_x)B$, houve um aumento da temperatura de transição (T_C) para $M = Ni, Cu, Ga, Si, Sn, Bi, Co$ e Sc e uma diminuição no valor de T_C para $M = Al, Zr, Mn, Cr$ e Ti [2].

O cobalto tem se mostrado um dos elementos mais atraentes para a substituição do ferro, pois além de aumentar T_C , melhora a resistência a corrosão [31] e, ainda, produz um crescimento na M_{sat} para pequenas concentrações de cobalto [6-9,21,23-26].

A figura 2.3 mostra como varia a temperatura de Curie em função da concentração X para compostos do tipo $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$, onde $M=Co, Mn, Cr, Ni$ e Al .

A figura 2.4 mostra a temperatura de Curie em função da concentração X , sendo que x é dado em elétrons por átomo para compostos do tipo $Y_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$, onde $M=Co, Ni, Mn, Cr$.

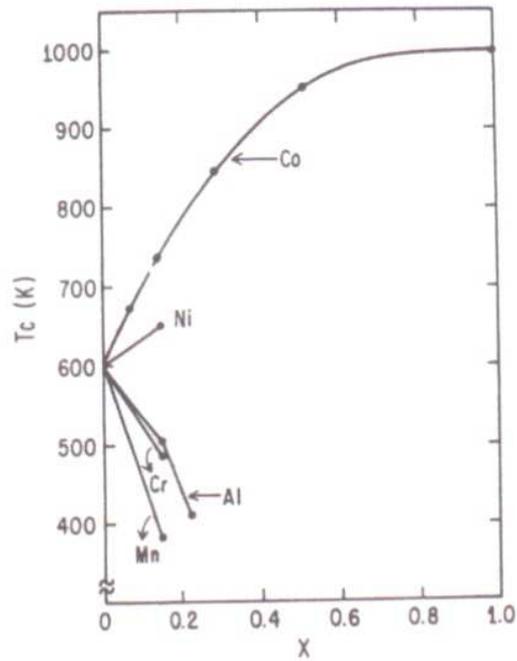


Figura 2.3 – Temperatura de Curie em função da concentração x nos compostos do $Nd_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$, onde $M=Cr, Mn, Co, Ni, Al$ [30].

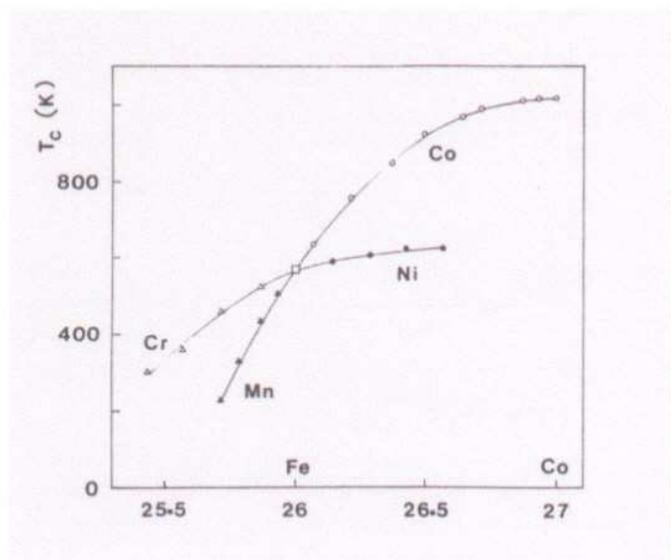


Figura 2.4 - Temperatura de Curie para compostos do tipo $Y_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$, em função da concentração x (elétrons por átomo) de M , onde $M=Co, Ni, Cr, Mn$ [12].

A figura 2.5 mostra o comportamento da magnetização de saturação em função da concentração de cobalto para o composto $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$, como medido por Matsuura et al. [28]. Observe que M_{sat} atinge um valor máximo em $x \approx 0,2$ e depois decresce. Ocorre ainda, uma redução do campo anisotrópico e da coercividade para esta série [29]. Isto porque, a subrede do ferro apresenta uma contribuição axial, enquanto o cobalto é planar. Então, espera-se que a anisotropia axial seja reduzida com o aumento da concentração de cobalto e, para uma dada concentração x e dada temperatura, ocorra a reorientação de spin.

A figura 2.6 mostra a temperatura de Curie em função da concentração de cobalto para os compostos $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$ e $\text{Y}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$, medida por Bolzoni et al. [10]. A pequena diferença observada para estas duas séries Nd e Y, pode ser explicada pela variação entre as distâncias M-M [10]. O cruzamento ocorre aproximadamente onde existe um aumento do volume de célula.

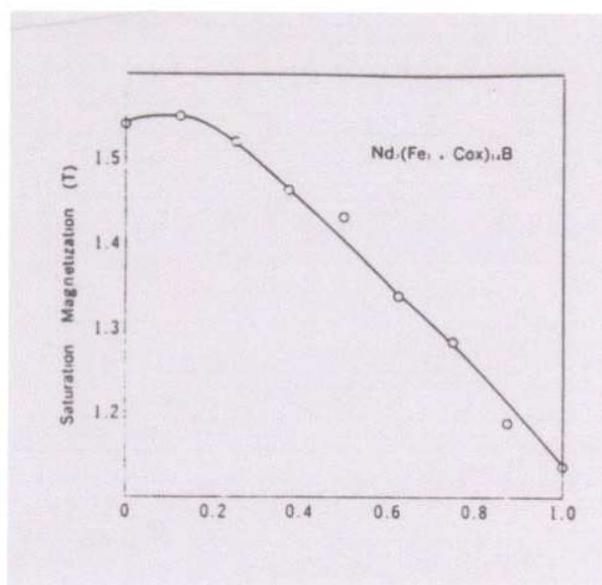


Figura 2.5 – Magnetização de saturação em função da concentração de cobalto para o composto $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ [28].

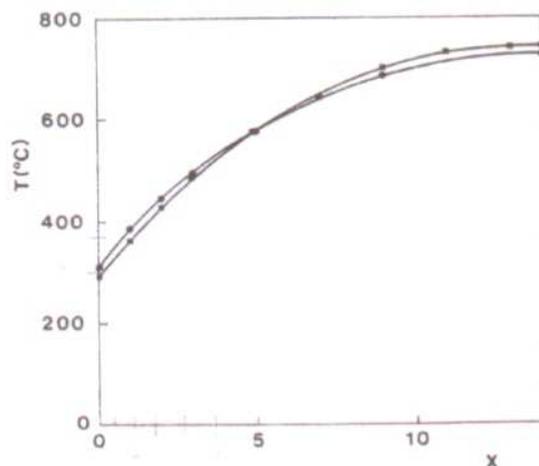


Figura 2.6 - Temperatura de Curie em função da concentração de cobalto para os compostos $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$ e $\text{Y}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$ [10].

Para compostos do tipo $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$ vimos que, T_C aumenta com o aumento da concentração de cobalto, mas decrescem a anisotropia magnetocristalina e a magnetização de saturação, quando a concentração do cobalto ultrapassar 1,4. Bolzoni et al. [14] relatam que, apesar do campo anisotrópico no $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ ser menor que o do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, o oposto é verdadeiro para compostos com Pr como TR. Por isso, investigam a série $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ e mostram alguns resultados no que se refere a temperatura de Curie, campo anisotrópico, magnetização de saturação e parâmetros hiperfinos obtidos através da Espectroscopia Mössbauer para $x=0,2$ e $x=0,8$.

Resultados referentes a magnetização de saturação e temperatura obtidos por Bolzoni et al. [14] estão representados nas figuras 2.7 (a) e 2.7 (b), respectivamente.

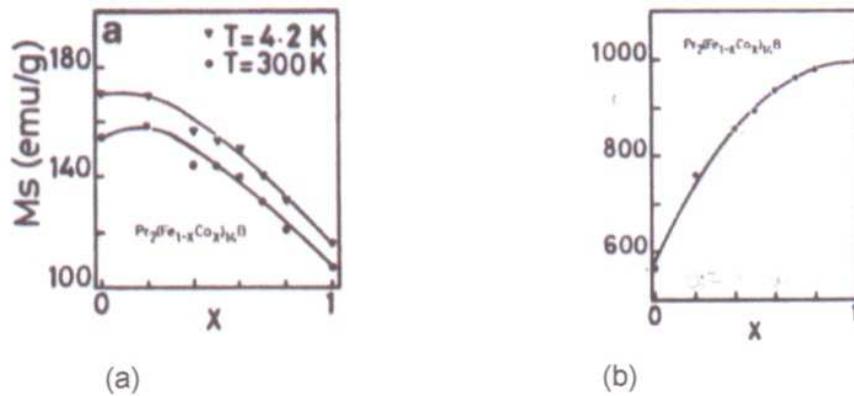


Figura 2.7 - Magnetização de Saturação (a) e Temperatura de Curie (b) para o composto $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$, em função da concentração de cobalto [14].

Devido ao extenso número de pesquisas nesta área, é obviamente impossível relatarmos todos os resultados publicados até então. Entretanto, na tabela 2.4 procuramos reunir alguns resultados obtidos para a magnetização de saturação, campo anisotrópico, ambos em temperatura ambiente, e temperatura de Curie para compostos pseudo-ternários do tipo $\text{TR}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{M}_x)\text{B}$.

Tabela 2.4 – M_{sat} , H_A e T_C obtidos por alguns compostos pseudo-ternários .

Composto	M_s ($\mu_s/\text{f.u.}$)	H_A (kOe)	T_c (K)	Ref. Bibliográfica
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13}\text{Ga}_1)\text{B}$	27.5	78	586	[36]
$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13}\text{Ga}_1)\text{B}$	29.2	83	603	[36]
$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13}\text{Co}_1)\text{B}$	29.8	61.1	676	[37]
$\text{Y}_2(\text{Fe}_{13}\text{Co}_1)\text{B}$	-	21,1	633	[48]
$\text{Y}_2(\text{Fe}_{12}\text{Ni}_2)\text{B}$	-	21,9	603	[48]
$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{12}\text{Ni}_2)\text{B}$	24.0	58.0	652	[37]
$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{12}\text{Al}_2)\text{B}$	18.1	58.5	505	[37]
$\text{Y}_2(\text{Fe}_{12}\text{Al}_2)\text{B}$	-	18	432	[37]
$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{12}\text{Cr}_2)\text{B}$	17.6	56.1	485	[37]
$\text{Y}_2(\text{Fe}_{12}\text{Mn}_2)\text{B}$	-	19,7	433	[48]

Da tabela 2.4, podemos comparar valores obtidos para compostos pseudo-ternários com a mesma substituição no ferro mas diferentes TR's, ou para

compostos com a mesma TR, mas com diferentes M. Observa-se que, para compostos pseudo-ternários similares, mas com diferentes TR's, os valores para T_C , H_A e M_{sat} são semelhantes se as TR's forem ferromagnéticas, tal como, Nd e Pr. Para o TR não ferromagnético, como o Y, vemos que os valores de H_A são menores, mantendo valores de T_C grosseiramente semelhantes. Se a substituição ocorre no metal de transição, vemos que os valores para T_C , H_A e M_{sat} diferem de forma mais acentuada, principalmente T_C .

3 0 EFEITO MÖSSBAUER

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

É sabido que um núcleo atômico pode apresentar vários níveis de energia [41]. O estado caracterizado pelo nível de menor energia é denominado estado fundamental. Os demais estados, isto é, aqueles correspondentes a níveis de energia maiores, são os estados excitados.

Quando um núcleo se encontra num estado excitado, inevitavelmente passará para o estado fundamental, podendo emitir um fóton de radiação γ , com energia E_γ , conforme representado na figura 3.1.

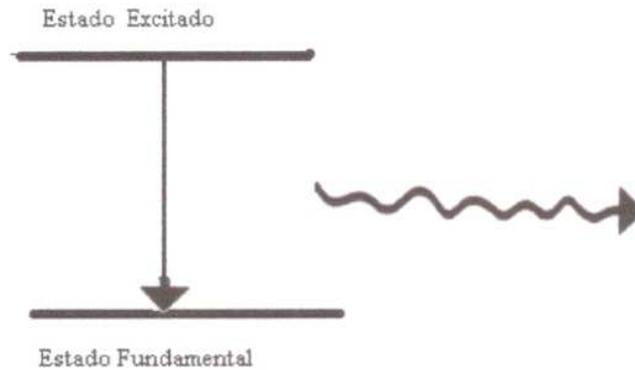


Figura 3.1 - Esquema representativo do decaimento de um núcleo de um estado excitado (E_e) para o estado fundamental (E_g) através da emissão de um gama de energia (E_γ).

A intensidade de um espectro de emissão, $I_e(E)$, em função da energia, é dada pela Lei de Breit - Wigner [41] e constitui-se numa Lorentziana:

$$I_e(E) = \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma / 2)^2} \quad 3.1$$

O Princípio de Incerteza de Heisenberg que relaciona o tempo e a energia, pode explicar parte da forma desta curva de absorção, tal que:

$$\Delta E \Delta t \geq \eta \Rightarrow \Gamma = \eta / \Delta t \quad 3.2$$

onde,

Δt é considerado o tempo de vida de estado excitado;

ΔE é a largura de energia do nível excitado e constitui a largura de linha do singleto, Γ ;

η é uma constante quântica dada por $h/2\pi$, onde h é a constante de Planck.

Em condições favoráveis, pode ocorrer a absorção deste fóton por outro núcleo (absorvedor) idêntico ao emissor (mesmo número atômico e mesmo número de massa).

O diagrama da figura 3.2 representa este caso, ou seja, uma emissão γ (com energia E_γ) seguida de uma absorção ressonante.

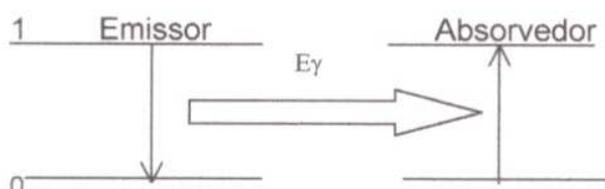


Figura 3.2 – Emissão de energia γ por um núcleo no estado excitado (1), seguida pela absorção por um núcleo idêntico, originalmente no estado fundamental (0).

É imediato observar que, para haver ressonância, é preciso haver uma superposição entre a linha espectral de emissão e a linha espectral de absorção. Na realidade, isto implica que as diferenças de energia entre os níveis fundamental e excitado devam ser muito próximas para os núcleos emissor e absorvedor.

Em se tratando de núcleos pertencentes a átomos livres, é necessário mencionar que, devido à conservação de energia e momento linear o núcleo emissor pode sofrer recuo. Como resultado, a energia emitida E_γ é menor do que a diferença entre os níveis fundamental e excitado do núcleo absorvedor (i. e. $E_\gamma = E_0 - E_R$, E_R é a energia de recuo). Por outro lado, o próprio núcleo absorvedor, ao receber um fóton também está sujeito a sofrer recuo. Para que ocorra absorção é necessário que o fóton tenha energia suficiente para compensar o recuo (i. e., $E_\gamma = E_0 + E_R$). Deslocam-se, assim, por $2E_R$ a centróides das linhas de emissão e absorção.

A figura 3.3 ilustra a dinâmica da emissão dos fótons para o caso de átomos livres, isto é, aqueles que sofrem recuo.

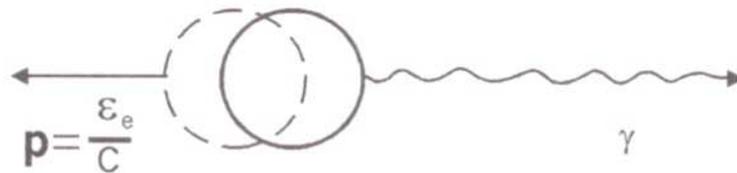


Figura 3.3 - Processo dinâmico de emissão γ por um núcleo pertencente a um átomo livre.

A figura 3.4 representa esquematicamente o efeito do recuo nas linhas de emissão e absorção dos núcleos pertencentes a átomos livres.

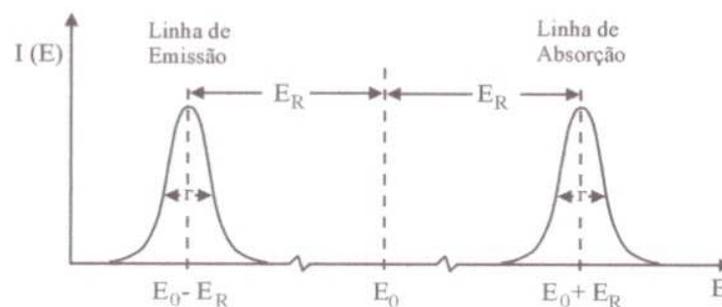


Figura 3.4 - Efeito do recuo nas linhas de emissão e absorção de núcleos pertencentes a átomos livres.

Considerando a emissão de um fóton γ com energia E_γ na direção x e admitindo que o núcleo recua com velocidade V_x , pela conservação de energia e momento linear, é imediato demonstrar que a energia de recuo é dada por [42]:

$$E_R = E_\gamma^2 / 2Mc^2 \quad 3.3$$

onde,

c é a velocidade da luz.

Para que haja ressonância, é necessário que $\Gamma \geq 2E_R$. Mesmo para o ^{57}Fe , que é extensivamente utilizado pela Espectroscopia Mössbauer, tendo valores de $\Gamma = 4,55 \times 10^{-9} \text{ eV}$, e $E_R = 1,95 \times 10^{-3} \text{ eV}$, fica evidente que a absorção ressonante não pode ocorrer entre átomos livres de Fe, o que pode ser generalizado para a maioria dos átomos. Entretanto, mesmo átomos presos à uma rede cristalina, podem sofrer recuo, dependendo dos valores característicos de E_R e do quantum de excitação da rede [42].

Assim, a emissão seguida de absorção ressonante não fica garantida simplesmente pelo emprego de fontes e absorventes sólidos, onde emissor e absorvedor pertencem a uma rede cristalina. Antigamente, quando ainda se procurava uma melhor condição para observação de absorção nuclear ressonante, o efeito Doppler oriundo do movimento térmico dos átomos na rede cristalina era utilizado como um dos métodos para compensar a energia de recuo e obter a ressonância. Isto porque, em corpos físicos reais, os núcleos não estão rigidamente presos, mas oscilam em torno de uma posição de equilíbrio, apresentando uma distribuição de velocidades. Tal movimento implica no alargamento das linhas observadas facilitando, assim, a superposição entre as linhas espectrais de emissão e absorção.

A variação na energia do fóton emitido (ou absorvido) é dada por:

$$\Delta E_\gamma = \frac{\Delta V}{c} E_\gamma \quad 3.4$$

onde,

ΔV é a velocidade instantânea do átomo emissor relativa ao átomo absorvedor;

c é a velocidade da luz;

Curiosamente, R. L. Mössbauer em 1957 mostrou um aumento significativo de absorção nuclear ressonante da transição de 129KeV do ^{191}Ir , ao decrescer a temperatura da fonte e do absorvedor. Isto contrariava as expectativas da época. Mössbauer explicou que os núcleos, ficando mais presos a uma rede cristalina em

temperaturas ambientes (ou temperaturas ainda mais baixas) podem, algumas vezes, emitir e absorver sem recuo.

A energia de recuo E_R passa a ser dada pelo princípio de conservação envolvendo o momento linear do cristal como um todo e não apenas do núcleo como havia sido proposto. Agora, M na equação 3.3 representa a massa do cristal inteiro e não apenas a massa de um núcleo.

Na realidade, a energia de recuo possui uma forma mais geral, dada por [42]:

$$E_R = E_{\text{translação}} + E_{\text{vibração}}$$

3.5

onde,

$E_{\text{vibração}}$ é a energia de vibração atômica (fônica) numa rede cristalina.

Mesmo sendo a energia de translação do cristal aproximadamente nula, a energia de recuo pode ser transferida para a rede, ocasionando uma mudança na energia vibracional dos átomos na rede por múltiplos inteiros da energia do fônon $\eta\omega_e$ (ω_e é a frequência de Einstein). Isto é, $0\eta\omega_e$, $\pm 1\eta\omega_e$, $\pm 2\eta\omega_e$, etc, onde $\eta\omega_e$ é a quantidade de energia mínima necessária para excitação da rede. Chamamos de efeito Mössbauer a absorção nuclear ressonante a zero fônon.

Pode-se perceber que o efeito Mössbauer só irá ocorrer se E_R for desprezível em relação a menor energia de vibração quantizada da rede. Além disso, outras condições importantes para uma boa observação do Efeito Mössbauer, são: (i) o tempo de meia vida do isótopo Mössbauer que deve ser favorável, (obs. No sentido de geralmente este tempo estar entre 10^{-6} s a 10^{-10} s); (ii) valores baixos para E_γ que proporcionam menores valores para a energia de recuo; (iii) núcleos mais fortemente ligados na rede cristalina a baixas temperaturas tornam-no virtualmente restrito a alguns átomos.

A tabela 3.1 mostra alguns dos isótopos nos quais o efeito Mössbauer tem sido observado [42].

Sendo o ^{57}Fe extensivamente empregado devido a suas características, a saber:

- 1- Abundância natural;

2- tempo de meia vida favorável, ($\Delta t \approx 1,0 \times 10^{-7} \text{s}$).

Tabela 3.1- Isótopos nos quais o Efeito Mössbauer tem sido observado [42].

isótopo	energia do raio γ (keV)	meia vida do estado excitado (10^{-9}s)
Fe ⁵⁷	14,4	100
Ni ⁶¹	71	51
Zn ⁶⁷	93	10.000
Kr ⁸³	9	---
Ru ⁹⁹	89	--
Sn ¹¹⁹	24	18
Te ¹²⁵	35,5	2,2
I ¹²⁹	27	--
Xe ¹²⁹	40	1
Sm ¹⁴⁹	22	≈ 1
Eu ¹⁵¹	22	3
Sm ¹⁵²	122	1,4
Gd ¹⁵⁵	87	0,6
Tb ¹⁵⁹	58	--
Dy ¹⁶⁰	84	2,5
Dy ¹⁶¹	26	28
Er ¹⁶⁶	81	1,8
Tm ¹⁶⁹	8	4
Yb ¹⁷⁰	84	1,6
Hf ¹⁷⁷	113	0,6

Entretanto, o efeito é um evento estatístico cuja fração de ocorrência é dada pelo fator f que mede a probabilidade de emissão ou absorção sem recuo [41].

O fator f , para uma rede monoatômica, pelo modelo de Debye é expresso como [43]:

$$f = \exp\left[-\frac{E_R}{K_B \Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{\Theta_D^2} T^2\right)\right] \quad \text{para } T \ll \Theta_D \quad 3.6$$

$$f = \exp\left[\frac{-6E_R T}{K_B \Theta_D^2}\right] \quad \text{para } T > \Theta_D \quad 3.7$$

onde,

K_B é a constante de Boltzmann

$\Theta_D = \eta \omega_d / K_B$ é a temperatura de Debye, que pode ser considerada como uma medida da energia de ligação entre o átomo Mössbauer e a rede (Obs. geralmente $T \ll \Theta_D$).

ω_d é a frequência de Debye (máxima frequência de vibração no sólido);

Pelas equações acima podemos observar que:

- i) f aumenta se a energia de recuo diminui;
- ii) f aumenta com o decréscimo da temperatura da fonte e/ou absorvedor;
- iii) f aumenta com o aumento da temperatura de Debye do sólido.

Um valor típico para f é de 0,91 para a transição de 14,4keV do ^{57}Fe [43].

Com a descoberta de Mössbauer criou-se então uma nova Espectroscopia: "a Espectroscopia Mössbauer", extensivamente utilizada como técnica de investigação para caracterização de inúmeros compostos.

3.2 AS INTERAÇÕES HIPERFINAS

Mesmo na ausência de recuo, em geral não há uma superposição natural das linhas espectrais de emissão e absorção. Podemos entender este fato se levarmos em consideração que a vizinhança eletrônica na qual os núcleos emissor/absorvedor estão inseridos pode interagir com estes, alterando os níveis de energia de forma diferenciada. Isto porque, emissor e absorvedor podem estar em compostos químicos diferentes.

Para favorecer a superposição das linhas espectrais de emissão e de absorção, costuma-se imprimir à fonte diferentes velocidades em relação ao

absorvedor. Explorando o efeito Doppler, a curva de emissão executa um movimento cíclico de varredura permitindo, assim, repetidamente uma superposição que varia de zero a um valor máximo¹. A fração de superposição entre as linhas de emissão e absorção depende, então, da velocidade instantânea da fonte (ou do absorvedor).

Na realidade, experimentalmente a intensidade do efeito de absorção nuclear ressonante pode ser expresso por [42]:

$$I(V, E) = I_0 \frac{\Gamma_{\text{exp.}} / 2\pi}{[E - E_0(1 + V/c)]^2 + (\Gamma_{\text{exp.}} / 2)^2} \quad 3.8$$

onde,

I_0 é uma constante de proporcionalidade;

V é a velocidade da fonte;

$\Gamma_{\text{exp.}} = (\Gamma_{\text{absorvedor}} + \Gamma_{\text{emissor}})/2$

As interações responsáveis por deslocar ou levantar a degenerescência dos níveis de energia nuclear recebem o nome de **interações hiperfinas** e advêm da energia de interação eletrostática $E_{\text{eletrostática}}$ entre as cargas nucleares e as da vizinhança eletrônica, sendo dada por [42]:

$$E_{\text{eletrostática}} = \int \rho_n(r) \phi(r) dV \quad 3.9$$

onde,

$\rho_n(r)$ é a densidade de carga nuclear, num ponto r cujas coordenadas são x , y e z ;

$\phi(r)$ é o potencial de Coulomb num ponto $r=(x,y,z)$, devido a todas as cargas externas que envolvem o núcleo;

¹ O mesmo resultado poderia ser obtido se, ao invés da fonte executar um movimento de varredura, o absorvedor o fizesse.

Se expandirmos o potencial eletrostático $\phi(r)$ da equação 3.9 em série de Taylor em torno de $r=0$, temos [42]:

$$\phi(r) = \phi_0 + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad 3.10$$

Inserindo 3.10 em 3.9, temos:

$$E_{\text{eletrostática}} = \phi_0 \int \rho_n(r) dV + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho_n(r) x_i dV + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho_n(r) x_i x_j dV + \dots \quad 3.11$$

Considerando uma distribuição puntiforme de cargas para o núcleo, temos que:

$$\int \rho_n(r) dV = Ze \quad 3.12$$

onde,

Z é o número atômico;

e é a unidade de carga elétrica.

Substituindo 3.12 em 3.11 obtemos como primeiro termo $\phi_0 Ze$ que representa a interação eletrostática do núcleo, considerado como um ponto, com a carga eletrônica da vizinhança. Este termo contribui para a energia potencial eletrostática do cristal como um todo, mas estamos interessados na energia de interação eletrostática do núcleo com a vizinhança eletrônica durante uma transição de nível de um estado excitado para um estado fundamental, portanto este termo não nos interessa.

O segundo termo resulta numa integral do tipo $\int \rho_n(r) x_i dV$ e representa a energia de interação de dipolo elétrico nuclear o qual, por argumentos de simetria, é nulo.

Apenas o terceiro termo terá um significado físico para as interações hiperfinas, pois termos de ordens maiores provocam variações nos níveis de energia que a Espectroscopia Mössbauer não “enxerga”.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho_n(r) x_i x_j dV \quad 3.13$$

Podemos reescrever esta expressão lembrando que o tensor de quadrupolo \bar{Q} de um estado nuclear é determinado pelo momento de quadrupolo definido por [2]:

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - r^2) \rho(r) dV$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho_n(r) \left(x_i x_j - \frac{1}{3} r^2 \right) dV + \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho_n(r) r^2 dV \quad 3.14$$

O tensor de quadrupolo nuclear \bar{Q} pode ser definido num sistema de eixos, (sistema principal), tal que os elementos fora da diagonal da matriz que representa o tensor se anulam, ou seja, $Q_{ij} = 0$ para $i \neq j$. Neste caso, podemos reescrever a expressão 3.13 de forma a obter :

$$E = \frac{1}{6} \sum_{i,1}^3 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i^2} \right)_0 \int \rho_n(r) r_i^2 dV + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i^2} \right)_0 \int \rho_n(r) \left(x_i^2 - \frac{r_i^2}{3} \right) dV \quad 3.15$$

Por outro lado, da equação de Poisson, temos:

$$\nabla^2 \phi + 4\pi\rho_e = 0 \quad 3.16$$

onde,

$\nabla^2\phi$ é a variação do potencial devido às cargas num ponto r do núcleo, com coordenadas x, y, z ;

ρ_e é a densidade de cargas eletrônicas em torno do núcleo no ponto considerado.

Se o sistema principal de eixos coincidir com o centro da distribuição de cargas do núcleo, ou seja, $r=x, y, z=0$, temos:

$$\nabla^2\phi = \sum_{i,1}^3 \left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x_i^2} \right)_0 = 4\pi e |\Psi(0)|^2 \quad 3.17$$

onde,

$|\Psi(0)|^2$ é a densidade de probabilidade de encontrar carga elétrica na região nuclear no ponto r em consideração;

Substituindo 3.17 em 3.15, temos:

$$E = \frac{2}{3}\pi e |\Psi(0)|^2 \int \rho_n(r) r^2 dV + \frac{1}{2} \nabla^2\phi \int \rho_n(r) \left(x_i^2 - \frac{r_i^2}{3} \right) dV \quad 3.18$$

A equação 3.18 expressa a energia de interação eletrostática entre campos elétricos gerados pelas cargas eletrônicas vizinhas às cargas nucleares. O primeiro termo da equação representa uma interação hiperfina denominada deslocamento isomérico, δ_i , pois faz deslocar os níveis de energia nuclear. O segundo termo representa uma interação do quadrupolo elétrico nuclear com o gradiente de campo elétrico na região nuclear e faz desdobrar níveis de energia cujos spins nucleares $I > 1/2$.

A seguir, descreveremos mais detalhadamente cada uma destas interações, além da interação magnética entre o dipolo nuclear e o campo magnético (isto é, efeito Zeeman nuclear), o qual levanta totalmente a degenerescência dos níveis de energia nucleares.

3.2.1 DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

Existe uma probabilidade não nula, particularmente dos elétrons s, de penetrarem na região nuclear, fazendo com que os níveis de energia nuclear sofram deslocamento de suas posições de origem, com intensidades diferentes para níveis fundamental e excitado, tanto para o emissor quanto para o absorvedor.

Esta afirmação pode ser verificada através do primeiro termo da expressão 3.18 dada por:

$$E = \frac{2}{3} \pi e |\Psi(0)|^2 \int \rho_n(r) r^2 dV \quad 3.19$$

$$\text{Como } \int \rho_n(r) r^2 dV = \langle r^2 \rangle Ze \quad 3.20$$

onde,

$\langle r^2 \rangle$ é o valor mais provável do raio nuclear ao quadrado,

Ze é a carga nuclear total,

e substituindo 3.20 em 3.19, temos:

$$E = \frac{2}{3} \pi e^2 |\Psi(0)|^2 Z \langle r^2 \rangle \quad 3.21$$

Desta forma, a diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado de um núcleo será igual a:

$$\Delta E = E_{exc.} - E_{fund.} = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 [\langle r_{exc.}^2 \rangle - \langle r_{fund.}^2 \rangle] \quad 3.22$$

Na prática, nunca observamos as quantidades ΔE_{fonte} ou $\Delta E_{\text{absorvedor}}$ separadamente, mas apenas a diferença entre estas quantidades. Então a expressão geral para a diferença do deslocamento isomérico entre fonte e absorvedor é[42]:

$$\delta = (\Delta E)_{\text{abs}} - (\Delta E)_{\text{emis}} = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \left[\left(|\Psi(0)|_{\text{abs}}^2 - |\Psi(0)|_{\text{emis}}^2 \right) * \left(\langle r_{\text{exc}}^2 \rangle - \langle r_{\text{fund}}^2 \rangle \right) \right] \quad 3.23$$

Onde,

$(\Delta E)_{\text{abs}}$ = diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado do absorvedor ;

$(\Delta E)_{\text{emis}}$ = diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado do emissor.

Se considerarmos o núcleo atômico como sendo esférico, com raio R e densidade de cargas constante, então:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int \rho_n(r) r^2 dV = \frac{3}{5} R^2 \quad 3.24$$

Substituindo 3.24 em 3.23, fica:

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \left\{ |\Psi(0)|_{\text{abs}}^2 - |\Psi(0)|_{\text{emis}}^2 \right\} (R_{\text{exc}}^2 - R_{\text{fund}}^2) \quad 3.25$$

Considerando, agora, o raio nuclear no estado excitado igual ao raio nuclear no estado fundamental, temos:

$$R_{\text{exc}} - R_{\text{fund}} = \delta R \quad \text{e} \quad R_{\text{exc}} + R_{\text{fund}} = 2R, \quad 3.26$$

Resultando, portanto:

$$\delta_i = 4/5\pi Ze^2 R \left\{ |\Psi(0)_{abs}|^2 - |\Psi(0)_{emis}|^2 \right\} \delta R \quad 3.27$$

A figura 3.5 mostra um diagrama esquemático para as intensidades dos deslocamentos isoméricos para um núcleo do absorvedor. Devemos observar que a intensidade do deslocamento isomérico difere para os estados fundamental e excitado.

O espectro Mössbauer esquemático resultante (singleto) é mostrado entre os subníveis de energia.

Lembrando que o núcleo na fonte e o núcleo no absorvedor terão deslocamento isomérico com diferentes intensidades, pois normalmente estão inseridos em vizinhança química diferente, isto é, eletrônica, e este valor é relativo entre estes dois átomos. Para haver generalização na linguagem utilizada nas medidas do deslocamento isomérico, este valor é dado geralmente em relação ao α -Ferro.

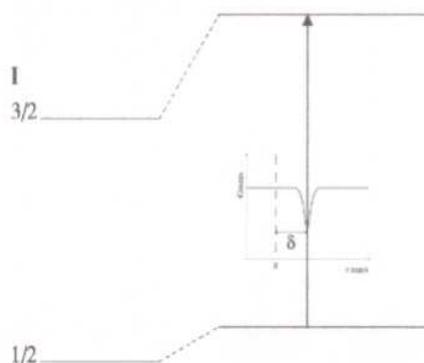


Figura 3.5 – Representação esquemática do deslocamento isomérico para um núcleo Mössbauer absorvedor [42].

3.2.2 DESDOBRAMENTO QUADRUPLAR

O resultado obtido na expressão 3.18 contém um termo dado por:

o qual, como já foi apontado, representa um termo de interação quadrupolar entre o núcleo e sua vizinhança eletrônica. Este termo é responsável por levantar parcialmente a degenerescência de alguns níveis de energia, e é chamado de desdobramento quadrupolar.

Para que ocorra o desdobramento quadrupolar, é necessário que o núcleo possua momento de quadrupolo elétrico (\bar{Q}) e, simultaneamente, um gradiente de campo elétrico (tensor G.C.E.) na região nuclear.

O tensor momento de quadrupolo é nulo quando a distribuição de cargas nucleares for esfericamente simétrica, o que acontece quando $I = \frac{1}{2}$ ou 0, onde I representa momento angular intrínseco ou spin nuclear, respectivo ao nível. Portanto, para estes níveis não ocorre o desdobramento quadrupolar.

As contribuições responsáveis por gerar um G.C.E. na região nuclear são basicamente três, a saber:

- 1- Distribuição das cargas referentes aos íons vizinhos com simetria menor do que a cúbica (contribuição de rede);
- 2- Distribuição eletrônica anisotrópica na camada de valência do átomo Mössbauer, (contribuição eletrônica de valência);
- 3- Polarização das camadas eletrônicas internas do átomo, devido a íons vizinhos e ao não pareamento dos elétrons mais externos do próprio átomo.

O G.C.E. é um tensor 3×3 , mas que pode ser reduzido a 3 componentes se for escrito no sistema principal de eixos, tal que os elementos fora da diagonal se anulem. Então, os 3 componentes que restam são representados por: $\partial^2\phi/\partial x^2$, $\partial^2\phi/\partial y^2$, $\partial^2\phi/\partial z^2$ ou, como comumente designado, ϕ_{xx} , ϕ_{yy} , ϕ_{zz} .

O Hamiltoniano da interação entre estes dois tensores é dado por:

$$\hat{H}_Q = \bar{Q} \cdot \nabla^2 \phi \quad 3.28$$

Como a equação de Laplace deve ser satisfeita ($\sum_x \phi_{xx} = 0$), restam apenas duas componentes independentes. Para o tensor de G.C.E. escolhemos ϕ_{zz} e η (parâmetro de simetria), onde:

$$\eta = \frac{\phi_{xx} - \phi_{yy}}{\phi_{zz}};$$

Como a equação de Laplace deve ser satisfeita ($\sum_x \phi_{xx} = 0$), restam apenas duas componentes independentes. Para o tensor de G.C.E. escolhemos ϕ_{zz} e η (parâmetro de simetria), onde:

$$\eta = \frac{\phi_{xx} - \phi_{yy}}{\phi_{zz}};$$

Se $|\phi_{zz}| \geq |\phi_{xx}| \geq |\phi_{yy}|$, então $0 \leq \eta \leq 1$

O Hamiltoniano de interação pode ser agora escrito como função de ϕ_{zz} e η para o G.C.E. [41]. Então:

$$\tau H_Q = \frac{eQ\phi_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)}{2} \right] \quad 3.29$$

com

$$\bar{P}_{\pm} = \bar{P}_x \pm i\bar{P}_y$$

onde,

$\bar{P}_x \bar{P}_y \bar{P}_z$, são operadores da projeção do spin nuclear no sistema principal de eixos.

Os auto-valores para o Hamiltoniano descrito acima são:

$$E_Q = \frac{eQ\phi_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_i^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.30$$

onde,

$m_i = I, I-1, \dots, -I$ é o número quântico de spin magnético nuclear.

$+1/2\rangle$ e $|3/2, -1/2\rangle$), contudo vemos experimentalmente que o núcleo passa a ter um espectro de emissão ou absorção desdobrado em apenas duas linhas, cujas centróides estão localizadas em $E+\Delta E_Q/2$ e $E-\Delta E_Q/2$.

A figura 3.6 mostra o diagrama das possíveis transições na presença da interação quadrupolar e do deslocamento isomérico, e o espectro esquemático resultante para este exemplo.

Em espectros experimentais a diferença de energia entre os dois picos mede a diferença de energia entre os subestados. Temos, então:

$$\Delta E_Q = E_Q \left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \right) - E_Q \left(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \right) = \frac{eQ\phi_{zz}}{2} \quad 3.31$$

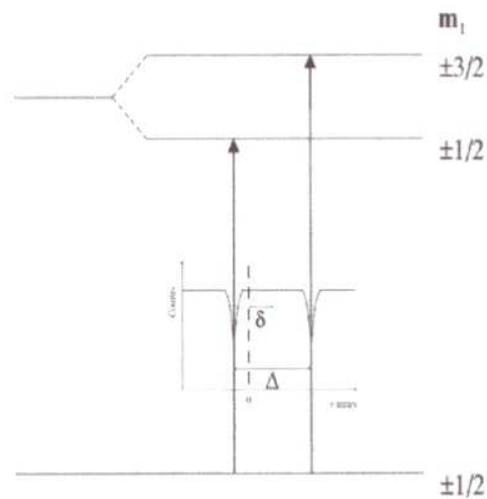


Figura 3.6-Desdobramento quadrupolar e deslocamento isomérico no ^{57}Fe com $I = 3/2$ no estado excitado e $I = 1/2$ no estado fundamental.

3.2.3 INTERAÇÃO MAGNÉTICA HIPERFINA

Como dissemos anteriormente, o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar são o resultado da interação eletrostática do núcleo com a vizinhança eletrônica. Entretanto, o núcleo também pode possuir um momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ (se $I \neq 0$). Se, eventualmente, existir na região nuclear um campo magnético, o dipolo magnético nuclear irá interagir com este campo, denominado campo magnético hiperfino (B_{hf}). Esta interação chamada de interação magnética hiperfina ou, também, efeito Zeeman nuclear, levanta completamente a degenerescência dos níveis nucleares de energia.

Os principais fatores responsáveis pelo campo magnético hiperfino são [42]:

1- A contribuição dos elétrons \underline{s} não pareados na região nuclear, denominada Campo de Contato de Fermi H_C .

2 – Campo oriundo do momento magnético orbital dos elétrons de valência, denominado por H_L .

3- A interação do núcleo com o momento de spin eletrônico do átomo em consideração, denominada Campo Dipolar (H_d).

Então, somando todas contribuições, temos:

$$H_{hip} = H_C + H_L + H_d$$

Se houver um campo magnético externo aplicado, o campo efetivo na região nuclear será dado por:

$$H_{eff} = H_{hip} + H_{ext} \quad 3.32$$

O Hamiltoniano que descreve a interação magnética, na ausência de um campo magnético externo, é dado por [43]:

$$\hat{H}_m = -\vec{\mu}\vec{H}_{hip} = -g_n\beta_n\hat{I}\hat{H}_{hip} \quad 3.33$$

onde,

g_n é o fator de Landè ou razão giromagnética;

$\beta_n = e\hbar/2Mc$ é o magneton nuclear de Bohr, sendo M a massa do núcleo.

onde,

g_n é o fator de Landè ou razão giromagnética;

$\beta_n = e\hbar/2Mc$ é o magneton nuclear de Bohr, sendo M a massa do núcleo.

Os autovalores para o Hamiltoniano são [43]:

$$E_m(m_i) = -g_n \beta_n H_{\text{hip}} m_i \quad 3.34$$

onde,

$$m_i = I, I-1, \dots, -I$$

A consequência desta interação hiperfina é o desdobramento dos estados nucleares em $(2I + 1)$ subestados, igualmente espaçados e não degenerados $|I, m_i\rangle$, os quais são caracterizados pelo sinal e pela magnitude do número quântico spin magnético nuclear m_i .

A figura 3.7 mostra um exemplo desta interação para o ^{57}Fe , em forma de diagrama, e um espectro esquemático para estas transições.

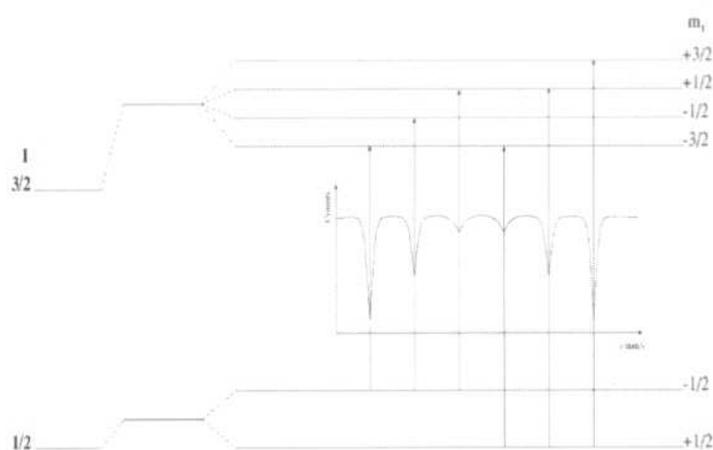


Figura 3.7 - Diagramas de níveis energéticos nucleares sob efeito da interação magnética hiperfina, e o espectro Mössbauer resultante (sexteto) [42].

As probabilidades são dadas por [44] :

$$P (\pm 1/2, \pm 1/2) = \sin^2 \theta \quad 3.35(a)$$

$$P (\pm 1/2, \mp 1/2) = 1/4 (1 + \cos^2 \theta) \quad 3.35(b)$$

$$P (\pm 3/2, \pm 1/2) = 3/4 (1 + \cos^2 \theta) \quad 3.35(c)$$

onde,

θ é o ângulo entre a direção dos raios γ e a direção do campo magnético

H_{hip} .

É fácil verificar de 3.35(a) que, se a direção dos raios γ for paralela a direção do campo hiperfino, as linhas referentes às transições $(\pm 1/2, \pm 1/2)$ não aparecerão no espectro enquanto que as linhas referentes as transições $(\pm 1/2, \mp 1/2)$ terão intensidades relativas igual a 1 e as intensidades das linhas referentes as transições $(\pm 3/2, \pm 1/2)$ terão intensidade igual a 3. Outro caso limite interessante, ocorre quando $\theta = 90^\circ$, isto é, a direção dos raios γ é perpendicular à direção de H_{hip} . Aqui, as intensidades relativas são 3:4:1:1:4:3.

No entanto, geralmente o absorvente é policristalino e os domínios não estão orientadas numa só direção, mas em todas direções. Portanto, as razões entre as intensidades são obtidas por uma média sobre todas direções, (isto é, integrando as equações 3.35 em coordenadas esféricas), resultando em intensidades relativas 3:2:1:1:2:3.

3.2.4 INTERAÇÃO MAGNÉTICA E DESDOBRAMENTO QUADRUPOLAR COMBINADOS

O caso da interação magnética pura ao lado do deslocamento isomérico (o qual está sempre presente) raramente é encontrado em aplicações do Efeito Mössbauer. O ferro metálico (α -Fe), por exemplo, é uma das exceções. Frequentemente, os níveis de energia nuclear são perturbados simultaneamente pelos três tipos de interações hiperfinas - deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e interação magnética.

Como o deslocamento isomérico só desloca o centro de simetria do espectro, interessa-nos o Hamiltoniano das interações magnéticas e de quadrupolo elétrico, ou seja:

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_M + \hat{H}_Q \quad 3.36$$

Somando as parcelas relativas aos dois Hamiltoniano, temos [45]:

$$\hat{H}_{total} = -g\beta_n \hat{H}_{eff} \hat{I} + \left[\frac{eV_{zz}}{4I(2I-1)} Q \right] \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta \frac{\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2}{2} \right] \quad 3.37$$

Não há uma solução analítica geral para este hamiltoniano de interações combinadas. Por isso, para resolve-la, a interação quadrupolar é considerada como uma perturbação de primeira ordem da interação magnética, já que esta última é bem mais significativa quanto à magnitude (para nosso caso, especificamente, esta consideração nem sempre é verificada). Faz-se, ainda algumas considerações de simetria:

1- Tensor G.C.E. axialmente simétrico ($\eta = 0$), com eixo de simetria (z principal) paralelo à H_{eff} .

Considerando o estado $I_1=3/2$ (^{57}Fe), temos como autovalores de energia [41]:

$$E = -g_n \beta_n H_{eff} m_l + (-1)^{|m_l|+1/2} e\phi_{zz} Q / 4 \quad 3.38$$

2- Tensor G.C.E. axialmente simétrico, cujo eixo principal faz um ângulo θ com \bar{H}_{eff} . os autovalores são (ainda para o ^{57}Fe no estado $I=3/2$) [45]:

$$E = -g_n \beta_n H_{eff} m_z + (-1)^{|m_l|+1/2} e\phi_{zz} Q / 8(3 \cos^2 \theta - 1) \quad 3.39$$

3- Tensor G.C.E. geral cujo eixo principal z coincide com a direção de \bar{H}_{eff} .

$$E = +\frac{1}{2} g_n \beta_n H_{eff} \pm eQ_{zz} / 4 \left[1 + \left(\frac{4g_n \beta_n H_{eff}}{e\phi_{zz} Q} \right)^2 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2} \quad 3.40$$

$$E = -\frac{1}{2}g_n\beta_n H_{eff.} \pm eQ_{zz} / 4 \left[1 - \left(\frac{4g_n\beta_n H_{eff.}}{e\phi_{zz}Q} \right)^2 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2} \quad 3.41$$

A figura 3.8 representa um exemplo do diagrama de níveis de um núcleo na presença dos três tipos de interações. E como podemos observar os subníveis $|3/2, \pm 3/2\rangle$ são desviados para uma energia maior em $\Delta E_Q/2$, e os subníveis $|3/2, \pm 1/2\rangle$ para uma energia menor, também em $\Delta E_Q/2$, sempre que V_{zz} é positivo. A direção do deslocamento de energia é revertida se V_{zz} for negativo. Isto mostra a possibilidade de determinar o sinal de V_{zz} .

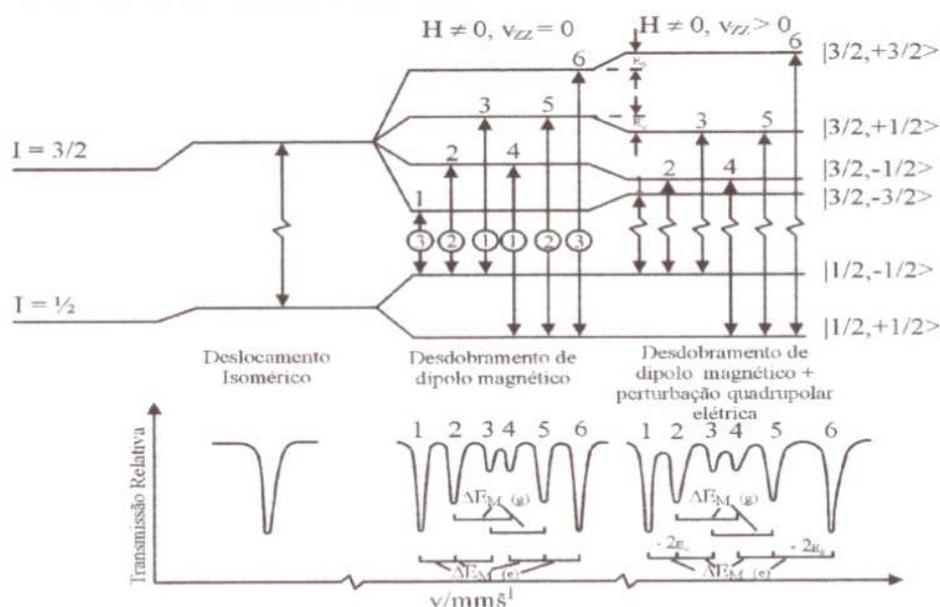


Figura 3.8- Diagrama de níveis energéticos nucleares, considerando as três interações (desdobramento quadrupolar, interação magnética e deslocamento isomérico) combinadas e o espectro esquemático resultante [42].

3.3- A ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER NOS COMPOSTOS $Nd_2Fe_{14}B$ E $Pr_2Fe_{14}B$

A Espectroscopia Mössbauer (EM) tem sido intensivamente empregada, como apontamos na Introdução, no estudo dos compostos $TR_2(Fe_{14-x}M_x)B$. Isto deve-

se a várias razões que elegem esta técnica como uma técnica importante para estudos destes compostos.

O comportamento magnético macroscópico de um imã permanente é o resultado de uma complexa interação entre a estrutura cristalina e sua estrutura magnética local, a qual pode ser investigada pela EM. Dados importantes podem ser obtidos a partir da determinação dos parâmetros hiperfinos como o campo magnético (B_{hf}), o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) e o deslocamento isomérico (δ). Podemos citar como exemplo, a informação obtida a respeito da direção do eixo de fácil magnetização, a qual pode ser revelada pelo levantamento da degenerescência dos níveis de energia, devido às distintas interações do campo interno e do gradiente do campo elétrico.

As distâncias Fe-Fe, por seu lado, que influenciam importantes propriedades magnéticas, podem ser estudadas pela Espectroscopia Mössbauer. Quando o Fe é substituído por outro metal, ou há substituição da TR, variando assim os parâmetros de rede e interferindo nas interações de troca, as distâncias Fe-Fe mudam e influenciam também os parâmetros hiperfinos.

Cálculos teóricos que prevejam os sítios preferenciais de um dado elemento substituinte ou, ainda, o valor do momento magnético resultante da substituição em um composto, considerando o estado da arte atual, ainda não são satisfatórios. Por isso, utilizam-se diversas técnicas na pesquisa das propriedades magnéticas e estruturais relacionadas às substituições realizadas a partir do composto original $TR_2Fe_{14}B$. Aqui também, a Espectroscopia Mössbauer tem sido extremamente útil.

Por conseguinte, uma contribuição particularmente importante desta técnica é a informação das populações em cada sítio de ferro. Desta aplicação podemos, em tese, determinar os sítios preferenciais do elemento M. Entretanto, como podemos observar na literatura, nem sempre este dado é confiável devido aos erros nas áreas subspectrais determinadas pelos programas de ajuste. Este é um fator limitante, inerente à técnica e a complexidade dos espectros daqueles compostos.

Dentre todos os compostos ternários estudados pela espectroscopia Mössbauer, o composto $Nd_2Fe_{14}B$ foi o mais estudado. Os resultados obtidos para

os parâmetros hiperfinos diferem de autor para autor, inclusive no que se refere à identificação dos campos hiperfinos com os respectivos sítios.

A tabela 3.2 mostra os resultados obtidos por 3 diferentes grupos de pesquisas para o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Fruchart et al. [32]				Ling et al. [33]			Noort et al. [15]		
Sítios	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
16k ₁	30,1	-0,2	0,06	28,5	-0,04	0,28	28,9	-0,21	0,12
16k ₂	29,2	-0,03	0,31	30,4	-0,14	,14	30,6	-0,29	0,09
8j ₁	34,8	0,08	0,61	27,0	-0,21	0,03	28,0	-0,24	0,15
8j ₂	25,7	-	-	34,3	0,08	0,64	34,2	-0,09	0,33
4c	28,2	-	-	27,3	0,09	0,25	26,1	-0,28	0,11
4e	32,1	-	-	31,2	-0,01	0,07	28,3	-0,23	-0,43

Tabela 3.2 – Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos (T.A.) para o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, por diferentes grupos de pesquisa. (Obs. Os valores do δ são relativos ao $\alpha\text{-Fe}$).

Como pode ser visto na tabela 3.2, existe um certo espalhamento com relação aos valores obtidos. Inspeccionando dados constantes na literatura, é fácil verificar que para um mesmo composto magnético “duro” isto ocorre via de regra.

Podemos ainda observar na tabela 3.2 que a seqüência dos campos hiperfinos para cada um dos grupos citados na tabela é:

$$8j_1 \rangle 4e \rangle 16k_1 \rangle 16k_2 \rangle 4c \rangle 8j_2 \quad [32]$$

$$8j_2 \rangle 4e \rangle 16k_2 \rangle 16k_1 \rangle 4c \rangle 8j_1 \quad [33]$$

$$8j_2 \rangle 16k_2 \rangle 16k_1 \rangle 4e \rangle 8j_1 \rangle 4c \quad [15]$$

Diferentemente do que ocorre para o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, as pesquisas em torno de compostos ternários do tipo $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ não foram ainda tão bem exploradas. Como

sabemos, o composto com praseodímio tem, genericamente falando, um comportamento muito similar ao do neodímio.

A tabela 3.3 mostra resultados obtidos para este composto por 3 grupos diferentes de pesquisas para o compostos $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Sítios	Grandjean et al. [34]			Fruchart et al. [32]			Fähnle et al. [35]		
	$B_{\text{hf}}(\text{T})$	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	$B_{\text{hf}}(\text{T})$	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	$B_{\text{hf}}(\text{T})$	δ^* (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
16k ₁	28,7	-0,04	0,296	29,3	-0,21	0,08	28,4	-	-
16k ₂	30,6	-0,115	0,296	28,6	-0,01	0,35	30,7	-	-
8j ₁	27,8	0,053	0,281	33,5	0,09	0,69	28,8	-	-
8j ₂	34,2	0,09	0,667	25,7	-	-	28,1	-	-
4c	27,8	-0,012	-0,670	30,1	-	-	26,3	-	-
4e	25,6	-0,08	-0,214	28,8	-	-	28,7	-	-

Tabela 2.6 – valores dos parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos para o composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ por diferentes grupos de pesquisas (Obs. Os valores do δ são relativos ao $\alpha\text{-Fe}$).

Como pode ser visto na tabela 3.3, existe uma divergência com relação aos valores obtidos.

Podemos ver ainda, que a seqüência dos campos hiperfinos para os sítios em relação aos grupos referidos na tabela são:

$$8j_2 \rangle 16k_2 \rangle 16k_1 \rangle 4c \rangle 8j_1 \rangle 4e \text{ [34]}$$

$$8j_1 \rangle 4c \rangle 16k_1 \rangle 4e \rangle 16k_2 \rangle 8j_2 \text{ [32]}$$

$$16k_2 \rangle 8j_1 \rangle 4c \rangle 16k_1 \rangle 8j_2 \rangle 4e \text{ [35]}$$

O considerável desacordo na designação dos sítios reflete diferenças de interpretação sobre o real efeito do número de coordenação de cada sítio do ferro, sobre os campos hiperfinos.

Conforme apresentado no capítulo 2, o cobalto é o elemento substituinte ao ferro mais vantajoso no sentido de aumentar T_C e ainda, melhorar a resistência à corrosão dos compostos do tipo $Nd_2Fe_{14}B$. Não por outro motivo, que compostos do tipo $Nd_2(Fe_{14-x}Co_x)B$ foram os pseudo-ternários da fase 2:14:1 mais estudados pela espectroscopia Mössbauer [28,31,32,37-40].

Ainda assim, resultados Mössbauer são um pouco dúbios com relação à preferência de sítio do Co, em relação aos resultados obtidos por outras técnicas para estes compostos. No entanto, Van Noort et al. [15] mostraram que o espectro do composto $Nd_2Co_{14}B$ dopado com ^{57}Fe mostra a forte tendência do ferro e ocupar o sítio $8j_2$. Ryan et al. [29] mostraram que, quando o ^{57}Co é colocado em pequenas quantidades (alguns percentos) numa amostra de $Nd_2Fe_{14}B$, revela-se a tendência do cobalto de evitar o sítio $8j_2$, em concordância com o trabalho de Van Noort.

A figura 3.9 mostra o espectro Mössbauer obtido por Ryan et al. para o composto $Nd_2Fe_{14}B$ puro e outro dopado com ^{57}Co .

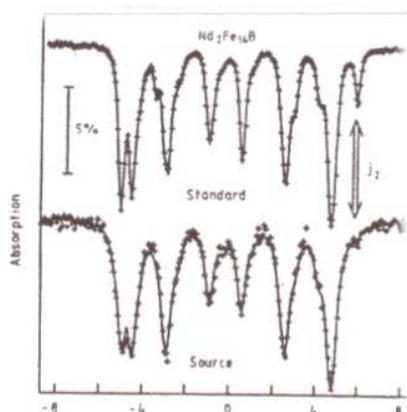


Figura 3.9 - Espectro Mössbauer do composto $Nd_2Fe_{14}B$ puro e para este mesmo composto dopado com ^{57}Co [29]. A seta indica o sítio $8j_2$.

Long et al. [46] mostram que a preferência de um sítio por um determinado metal, no caso, a preferência do Fe pelo sítio $8j_2$, pode ser explicada pelo volume de célula de Wigner-Seitz do sítio. Ou seja, a chance de ocupação de um dado sítio é controlada pelo seu volume e pelo raio do metal. Isto tem sido verificado também

para outros compostos intermetálicos como o $Tb_2(Fe_{17-x}Ga_x)$, o $Nd_2(Fe_{17-x}Al_x)$, e o $Er(Fe_{3-x}Co_x)$. Em contraste, para compostos do tipo $Nd_2(Fe_{14-x}Si_x)B$, $Y_2(Fe_{14-x}Si_x)B$ e $Nd_2(Fe_{17-x}Si_x)$, mostra-se que o silício prefere ocupar sítios que possuam TR como vizinho [46].

O cobalto faz decrescer o campo hiperfino para o composto $Nd_2Fe_{14}B$, mas isto não é verificado para outros compostos com outras TR. Dwayne et al. [7], por exemplo, mostram como diferem os valores relativos aos campos hiperfinos para compostos do tipo $Nd_2(Fe_{14-x}Co_x)B$ e $Y_2(Fe_{14-x}Co_x)B$. A figura 3.10 mostra o B_{hf} em função da concentração x , para estes dois compostos

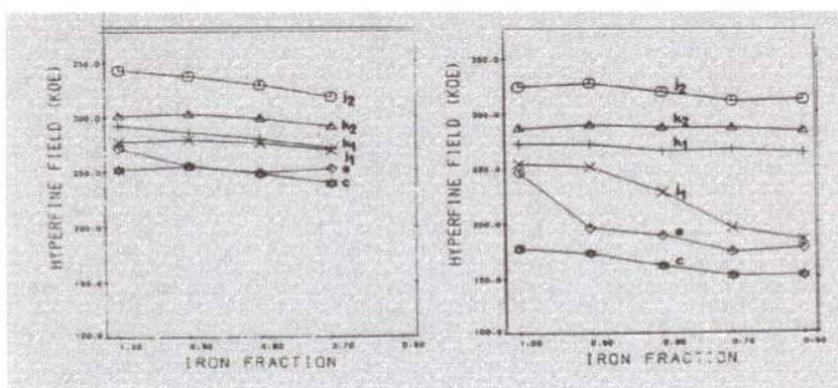


Figura 3.10 - Campos hiperfinos em função da concentração de ferro em compostos $Nd_2Fe_{14-x}Co_xB$ e $Y_2Fe_{14-x}Co_xB$ [7].

Estes resultados, inconclusivos sobre o efeito do cobalto nos campos hiperfinos, sugere a condução de novas pesquisas na fase 2:14:1, com compostos do tipo $TR_2(Fe_{14-x}Co_x)B$.

Um candidato excelente para o estudo seria o sistema $Pr_2(Fe_{14-x}Co_x)B$ pois, além de (i) o praseodímio ser magneticamente semelhante ao neodímio é naturalmente mais abundante que este e, ainda, (ii) poder-se-ia comparar os resultados obtidos em relação ao já extensivamente explorado sistema $Nd_2(Fe_{14-x}Co_x)B$.

Embora Bolzoni et al. [14] tenham investigado o sistema com praseodímio, verifica-se que não existe uma sistematização maior principalmente com relação no

que toca a uma análise Mössbauer, para a série completa dos compostos $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$ ($0 \leq x \leq 14$).

Posto isto, decidiu-se por um estudo das propriedades hiperfinas, onde a concentração de cobalto (x , na fórmula acima) seria variada sistematicamente. Isto permitiria (i) correlacionar a variação dos parâmetros hiperfinos com a variação em T_c , (ii) idem, com parâmetros estruturais (parâmetro de rede, população nos sítios de ferro) e (iii) comparar com os resultados já obtidos para o composto mais conhecido, o $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$.

4 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, descreveremos o procedimento utilizado no processo de preparação das amostras e arrolaremos as concentrações confeccionadas. Será feita uma breve identificação dos equipamentos utilizados nas técnicas de Difractometria de Raios-X e Análise Termomagnética e, com maiores detalhes, do Espectrômetro Mössbauer empregado.

Trataremos, ainda neste capítulo, da metodologia de ajuste dos espectros obtidos, ajuste este feito através de um *software* apropriado para tratamento de dados de EM.

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas por fusão num forno a arco, em atmosfera de argônio, a partir de elementos cuja pureza mínima é: 99.8% para os elementos TR (Nd e Pr), 99.9% para os metais de transição (Fe, Co, Ti, Zr, Hf e Cr) e 99.8% para o B.

Os elementos constituintes de cada amostra foram pesados na estequiometria desejada, numa balança analítica de precisão. Foram, então, à exceção do boro, fundidos individualmente. A seqüência posterior de fusões seguiu, basicamente, a mesma ordem para todas as amostras.

Assim, para as amostras ternárias, após a fusão individual de cada elemento, e observando rigorosamente o valor da massa prevista, juntou-se todos os 3 elementos para uma primeira composição do ternário.

Para as amostras pseudo-ternárias, fundiu-se o ferro com o metal de transição substituinte e, só depois, acrescentou-se o terra rara e o boro, para uma primeira combinação de todos os elementos.

Após a primeira fusão, cada amostra foi refundida no mínimo 3 vezes para que se favorecesse a homogeneidade da fase, (2:14:1) característica a todas amostras. Não houve variações significativas nos valores da massa das amostras após todas fusões ou mesmo após o tratamento térmico.

Para maximizar ainda mais a ordenação da fase pretendida, todas as amostras foram submetidas a um tratamento térmico durante 7 dias, numa temperatura de 1000° C. Para o tratamento térmico, as amostras foram encapsuladas em ampolas de quartzo e mantidas em atmosfera de argônio.

Depois do tratamento, as amostras foram guardadas em vácuo, evitando uma possível oxidação enquanto aguardavam serem analisadas.

Para proceder às análises apontadas anteriormente, as amostras foram fragmentadas, moídas e finamente peneiradas com peneira de 0.074mm de malha, ou seja, 270 mesh.

A tabela 4.1 mostra a série de amostras preparadas e caracterizadas pelas técnicas analíticas empregadas neste trabalho.

4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE

4.3.1 A DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Esta técnica permite verificar, através dos raios difratados pelo cristal, a estrutura do composto cristalino.

Por ser uma técnica bastante conhecida, e por estar fartamente descrita na literatura, não abordaremos os princípios de aplicação da mesma. No entanto, algumas especificações do difratômetro utilizado¹, bem como as condições em que as medidas foram realizadas são apresentados abaixo:

Difratômetro: Phillips X-Pert - Modelo PW 3710;

Geometria: Convencional ($\theta \times 2\theta$); $\lambda_{Cu} = 1,54098$.

Acessórios: trocador de amostras com 21 posições do rotacionador de amostra (*spinner*) e câmara de alta temperatura;

Temperatura da Amostra: Temperatura Ambiente (300K);

Ângulo do passo: $0,05^{\circ}$; t /passo: 2s.

¹ Os difratogramas foram obtidos no difratômetro do Laboratório de Materiais Nucleares do Centro Tecnológico da Marinha (CTM - Aramar - SP)

Tabela 4.1- Compostos ternários e pseudo-ternários preparados e caracterizados neste trabalho.

AMOSTRAS	
SÉRIE Pr₂(Fe_{14-x}M_x)B	
Pr ₂ Fe ₁₄ B	
Pr ₂ (Fe _{13.5} Ti _{0.5})B	
Pr ₂ (Fe _{13.5} Ga _{0.5})B	
Pr ₂ (Fe _{13.5} Cr _{0.5})B	
SÉRIE Nd₂(Fe_{14-x}M_x)B	SÉRIE Pr₂(Fe_{14-x}Co_x)B
Nd ₂ Fe ₁₄ B	Pr ₂ (Fe _{13.8} Co _{0.2})B
Nd ₂ (Fe _{13.5} Ti _{0.5})B	Pr ₂ (Fe _{13.5} Co _{0.5})B
Nd ₂ (Fe _{13.5} Zr _{0.5})B	Pr ₂ (Fe _{13.0} Co _{1.0})B
Nd ₂ (Fe _{13.5} Hf _{0.5})B	Pr ₂ (Fe _{12.0} Co _{2.0})B
Nd ₂ (Fe _{13.5} Co _{0.5})B	Pr ₂ (Fe _{11.5} Co _{2.5})B
	Pr ₂ (Fe _{11.0} Co _{3.0})B
	Pr ₂ (Fe _{9.0} Co _{5.0})B
	Pr ₂ (Fe _{7.0} Co _{7.0})B
	Pr ₂ (Fe _{4.0} Co _{10.0})B
	Pr ₂ (Fe _{1.0} Co _{13.0})B

4.3.2 ANÁLISE TERMOMAGNÉTICA (TMA)

Esta técnica permite verificar a temperatura em que ocorre uma transição de fase magnética na amostra analisada. Como nossas amostras, em temperatura ambiente, apresentam-se na fase ferromagnética, a temperatura a ser determinada é a temperatura de Curie (T_c).

Para a realização destas medidas, foi utilizado um equipamento montado no Instituto de Física da UNICAMP (Laboratório de Baixas Temperaturas).

O princípio de funcionamento do equipamento utilizado consiste em uma bobina excitadora (primária) que é percorrida por uma corrente senoidal que induz uma f.e.m. em outras duas bobinas coletoras, de geometria idêntica, de modo que a f.e.m. gerada em uma dessas bobinas cancela-se com a f.e.m. gerada pela outra bobina coletora. Quando uma amostra magnética é introduzida numa das bobinas coletoras, o equilíbrio é rompido e uma f.e.m. aparece através do conjunto das

bobinas coletoras. Essa f.e.m é proporcional à susceptibilidade magnética da amostra, através da equação [46]:

$$\mathcal{E}_{rms} = \omega \mu_0 n_s \alpha_a \chi_a v_a H_{rms}$$

onde,

ω = frequência do campo eletromagnético;

μ_0 = permeabilidade magnética do vácuo;

χ_a = susceptibilidade da amostra;

v_a = volume da amostra;

α = constante adimensional de acoplamento da amostra com as bobinas coletoras;

n_s = densidade linear de espiras;

H_{rms} = campo magnético produzido pelo conjunto das bobinas primárias.

Como podemos verificar através da equação acima, as variações pertinentes aos valores da susceptibilidade χ_a da amostra podem ser registradas através da medida da f.e.m induzida nos solenóides coletores, mantidos constantes todos os demais parâmetros e a susceptibilidade é medida em função da temperatura. Quando ocorre uma transição de fase magnética, a susceptibilidade muda abruptamente, revelando a temperatura de transição. Havendo mais de uma fase magnética presente na amostra, temperaturas diferentes podem, em princípio, ser assinaladas como temperaturas de transição.

Para cada amostra deste trabalho foram obtidas duas curvas da susceptibilidade versus temperatura, uma elevando-se a temperatura e outra resfriando-se a amostra. A temperatura de transição, isto é, T_C , foi determinada localizando-se o ponto de inflexão da curva $\chi(T)$ de resfriamento, no intervalo de variação extraordinário da susceptibilidade.

4.3.3 O ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER

O espectrômetro utilizado na obtenção dos espectros Mössbauer de transmissão pode ser representado esquematicamente conforme a figura 4.1.

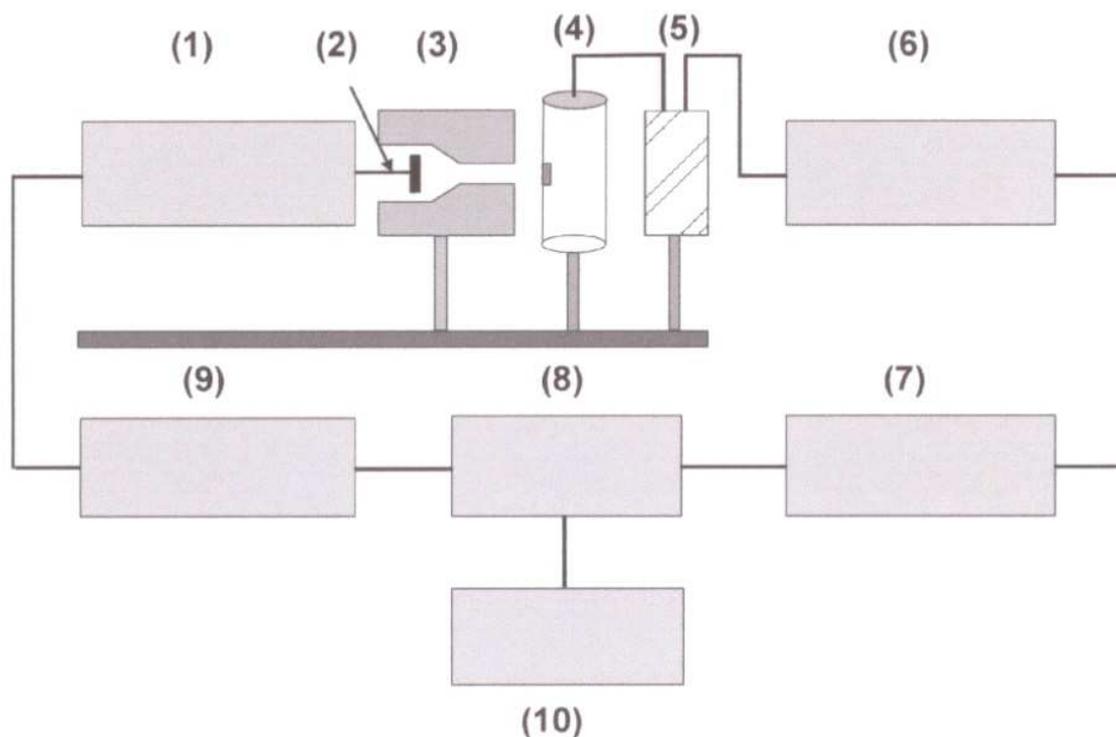


Figura 4.1- Representação esquemática do Espectrômetro Mössbauer utilizado; (1) transdutor de velocidade; (2) fonte; (3) colimador; (4) detector; (5) pré-amplificador; (6) amplificador; (7) analisador monocanal; (8) analisador multicanal (placa); (9) controlador do transdutor; (10) computador.

A fonte radioativa empregada foi de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ (Fabricante: Ritverc GmbH - V. G. Khlopin Radium Institute - Rússia), cuja intensidade inicial era de 25mCi. O esquema de desintegração do ^{57}Co é apresentado na figura 4.2, conforme pode ser verificado, o ^{57}Fe excitado emite gamas nas energias de 137keV, 123keV, 14keV, além de raios-X de 6keV, resultantes da emissão dos elétrons de conversão. A matriz de Rh é utilizada devido à simetria cúbica de sua rede cristalina e, ainda, por não apresentar desdobramento magnético permitindo, assim, a emissão de um singlete para as emissões das energias características desta desintegração.

Com o propósito de modular a energia da fonte, esta foi acoplada a um transdutor de velocidade **(1)** (Marca Halder Elektronik GmbH - Modelo MA 250). O modo de velocidade do transdutor foi o triangular, fornecido por um gerador de onda acoplado em módulo único a um controlador de transdutor (Halder – Modelo MR 351). Este módulo eletrônico conjugado (gerador de onda + controlador) proporciona à fonte radioativa uma velocidade que varia linearmente entre os extremos $-V_{\text{máx}}$ a $+V_{\text{máx}}$, a cada meio ciclo. O movimento de varredura da velocidade executado pela fonte é repetido um número de vezes suficiente de modo a oferecer uma “boa” estatística no número das contagens que compõem o espectro de transmissão.

No sistema de detecção da radiação transmitida, usamos um detector tipo contador proporcional **(4)**, selado e preenchido com uma mistura de gás Kr e CO₂ (Halder - Modelo 454X). Os fótons detectados geram pulsos no detector, os quais passam pelo pré-amplificador **(5)**, (Halder - Modelo PcP5) e pelo amplificador **(6)** (Halder – Modelo 575A), conformados de tal maneira que a altura do pulso (em mV) é proporcional à energia do fóton detectado. O número de pulsos (=contagens) é armazenado num canal do analisador multicanal, **(8)** (Placa ORTEC - EG&G – Modelo MCS-Plus), de forma que cada canal acumula contagens correspondentes a uma faixa de velocidade da fonte.

Durante o tempo de medida, o multicanal opera em seu modo MCS (*Multichannel scaler*) e armazena em cada canal um número de contagens igual ao número de raios transmitidos através do absorvente e detectados, enquanto a fonte permanece em um determinado intervalo de velocidade.

É fundamental, para otimizar o efeito Mössbauer, minimizar efeitos oriundos da detecção de outras energias de raios γ pois, como podemos verificar na figura 4.2, após a transmutação do ⁵⁷Co para o ⁵⁷Fe, várias são as energias emitidas. Para isso, foi utilizado um analisador monocanal **(7)** (EG&G – ORTEC - Modelo 550 A) capaz de selecionar um intervalo específico de energia para aquisição de pulsos, fazendo com que a maioria das contagens contabilizadas sejam provenientes da emissão 14.4KeV.

O multicanal também pode operar no seu modo PHA (*Pulse High Analysis*) de forma que o endereçamento das contagens no multicanal seja feito de acordo com a energia dos fótons correspondentes. Ou seja, cada canal adquire contagens que correspondem a um determinado intervalo de amplitude dos pulsos.

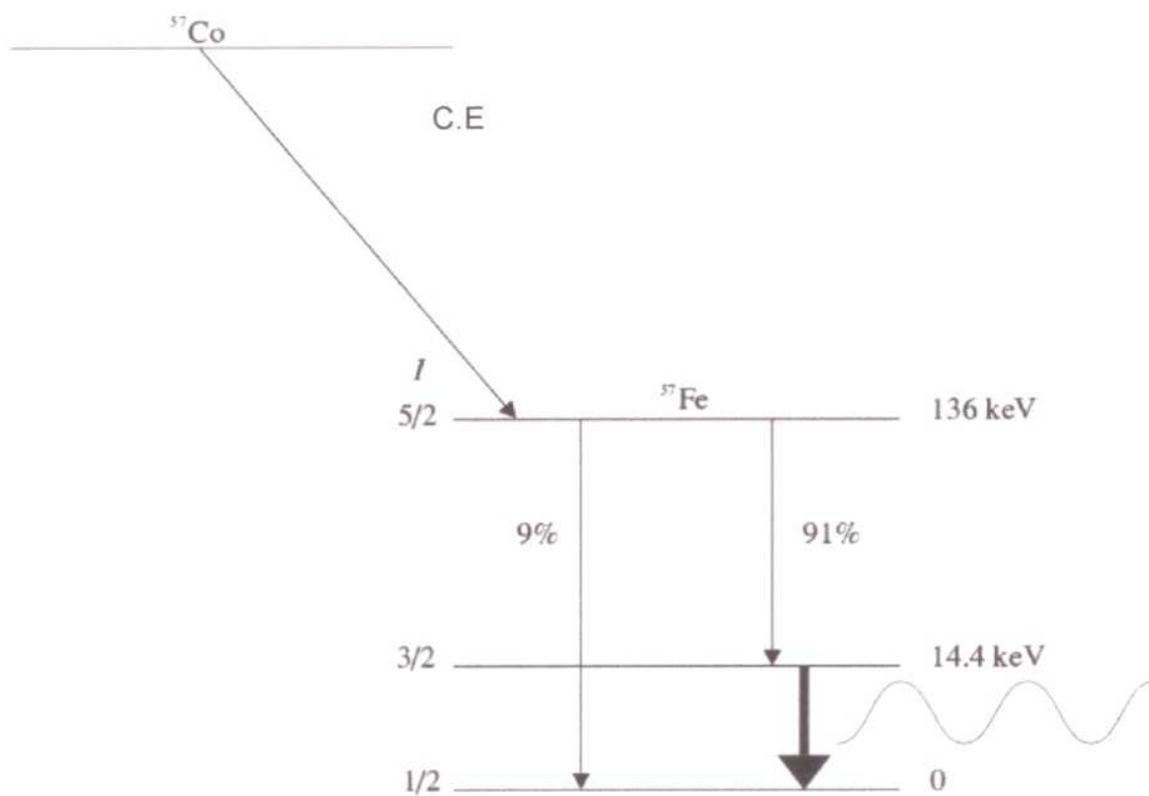


Figura 4.2 - Esquema do decaimento do ^{57}Co , isótopo radiativo precursor do ^{57}Fe utilizado na fonte do Espectrômetro Mössbauer, e que transmuta por captura eletrônica.

4.4 METODOLOGIA DE AJUSTE DOS ESPECTROS MÖSSBAUER

Um espectro Mössbauer mostra as transições entre os níveis de energia de um dado núcleo sonda inserido no absorvente e, ainda, as populações destes níveis que podem ser percebidas através das intensidades das linhas do sexteto (quando magnético). Como já foi visto, se a sonda Mössbauer é o ^{57}Fe , há 6 possíveis transições.

Uma vez que, em nossas amostras temos para o ferro 6 sítios cristalograficamente diferentes, isto implica que o espectro experimental obtido representa, na verdade, a composição dos 6 particulares subespectros referentes aos 6 sítios existentes na estrutura cristalina da amostra.

Nas amostras ternárias, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, os parâmetros ajustados foram o deslocamento isomérico (δ), o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) e o campo magnético hiperfino (B_{hf}) de cada um dos 6 subespectros, totalizando 18 variáveis.

As frações das áreas subespectrais foram mantidas constantes e consistentes com as populações dos sítios.

Já para as amostras pseudo-ternárias, além dos parâmetros hiperfinos δ , ΔE_Q e B_{hf} , a área do espectro também constituiu-se em uma variável de ajuste, totalizando, então, para cada uma destas amostras, 24 variáveis.

O programa utilizado para ajustes, o código comercial NORMOS-90, rodado em DOS, permite isolar os subespectros respectivos à cada sítio e que, somados, geram o espectro resultante.

Para os ajustes numéricos, assumimos como hipóteses de trabalho que:

1- O fator f é o mesmo para todos sítios, e em todos os compostos;

2- Não há nenhuma correlação entre os subespectros em uma determinada amostra, com exceção daquelas ternárias, $Nd_2Fe_{14}B$ e $Pr_2Fe_{14}B$, nas quais as áreas subespectrais foram vinculadas às populações dos diferentes sítios;

3- A largura de linha (Γ) foi fixada em algum valor entre 0.28 e 0.31 mm/s para todos subespectros, em cada composto em particular. O valor escolhido é aquele que conduziu ao menor χ^2 , após uma varredura sistemática no valor de Γ ($\Delta\Gamma \approx 0,01$ mm/s). É relevante salientar que, com base no geralmente reduzido valor do χ^2 que resulta dos ajustes com o valor fixo para largura de linha (para todos os sítios), optou-se por não utilizar nestes ajustes nenhuma distribuição nos campos hiperfinos, como fazem alguns autores ao trabalhar com a fase 2:14:1 ou 2:17. Não é possível vislumbrar nenhuma informação crucial imprimindo aos ajustes distribuições nos campos hiperfinos;

4- As razões entre as áreas individuais das 6 linhas de cada sexteto foram assumidas como sendo 3:2:1:1:2:3, uma vez que os absorvedores estavam na forma de pó, com partículas orientadas aleatoriamente.

Ajustes com χ^2 entre 27 e 1.2, foram assim obtidos (em relação aos 512 pontos, armazenados em cada um dos canais), como pode ser visto no capítulo 5, utilizando-se 6 sextetos. Para a fixação no número de subespectros, isto é, seis, foram utilizados critérios *a priori* como, por exemplo, análises de Raios-X que revelaram, dentro do limite de resolução da técnica, amostras tão monofásicas que não justificaria considerar a presença de outros sítios referentes a outras fases. No entanto, inspirados em metodologia comum a vários autores da área, percebeu-se em algumas amostras pseudo-ternárias uma melhoria no ajuste (i.e., menor χ^2)

quando da introdução de um dubleto referente a uma fase paramagnética. Esta fase provém de pequenos cristalitos ou de contribuições de superfície, ambos não – magnéticos, do composto 2:14:1.

Para as amostras puras, onde a população de cada sítio é bem conhecida, os sítios foram primeiramente identificados aos pares, como no caso dos sítios $16k_1$ e $16k_2$, $8j_1$ e $8j_2$, $4c$ e $4e$, com base exclusivamente nas áreas subespectrais. A individualização de cada sítio dentro de um mesmo par foi feita, posteriormente, por critérios referentes ao número de coordenação de cada sítio.

Para as amostras pseudo-ternárias, foram aplicados conjuntamente outros critérios além daquele da área subespectral, o qual não pode ser aplicado com exclusividade pois os elementos substituintes ao ferro podiam preferir qualquer sítio e mudar a área subespectral original dramaticamente.

Os critérios adicionais utilizados na identificação dos sítios foram, fundamentalmente:

- a ordem original nos valores de campo hiperfino, justificado pelo número de coordenação;
- uma variação “suave” no deslocamento isomérico como função da concentração;
- a constância aparente nos valores do ΔE_Q de alguns sítios, como função da concentração.

5 RESULTADOS

5.1 INTRODUÇÃO

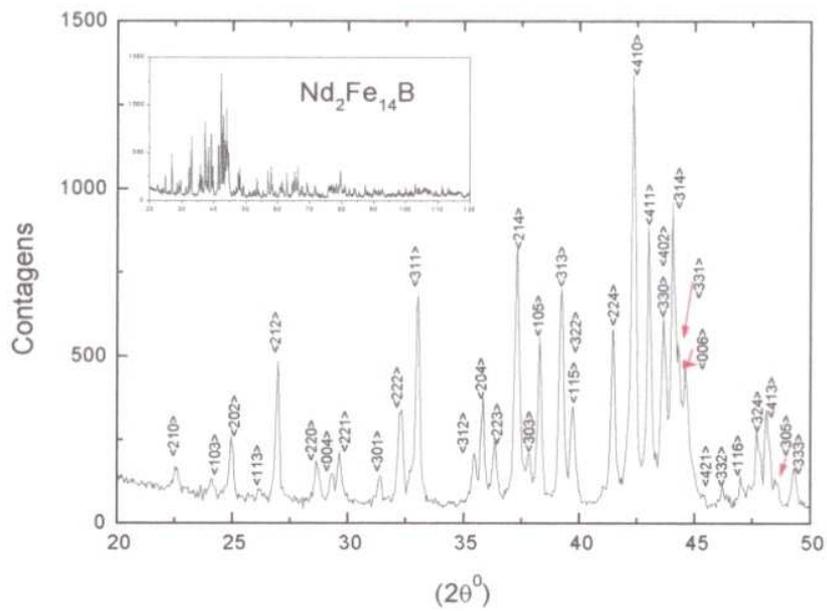
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pelas técnicas aqui utilizadas.

Primeiramente, por constituir uma caracterização preliminar, capaz de evidenciar a homogeneidade da fase 2:14:1, serão mostrados os difratogramas de Raios-X de todas as amostras confeccionadas.

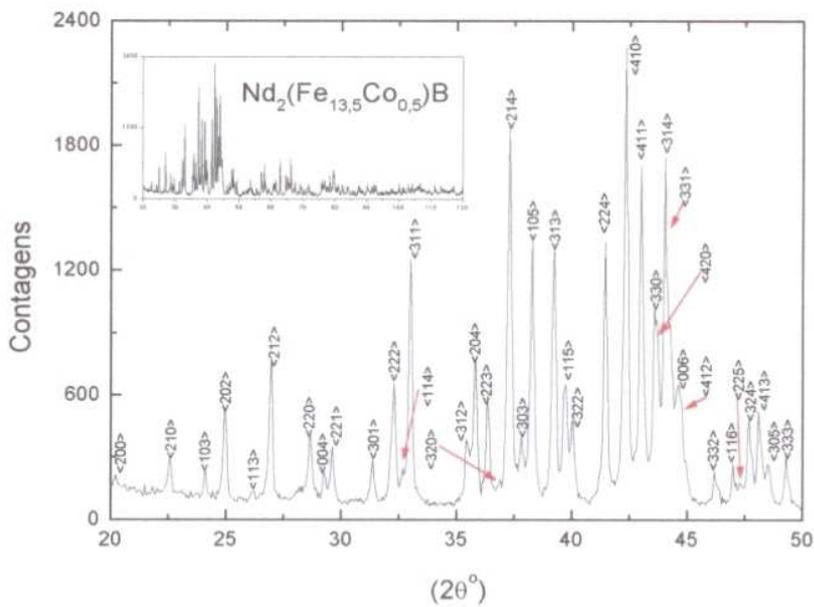
Na seqüência, apresentamos as curvas de análise termomagnética, referentes àquelas amostras que revelaram-se homogêneas pela difratometria de Raios-X. Por fim, apresentaremos os resultados da Espectroscopia Mössbauer, isto é, os espectros ajustados e os parâmetros hiperfinos tabelados.

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A figura 5.1 mostra os difratogramas medidos e indexados das amostras $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ti}_{0,5})\text{B}$, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Hf}_{0,5})\text{B}$ e $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Zr}_{0,5})\text{B}$, bem como um diagrama representando a posição e a intensidade dos picos dos compostos ternários e pseudo-ternários, conforme a ficha nº 39047 do JCPDF ($\lambda_{\text{Cu}}=1,54098$).



(a)



(b)

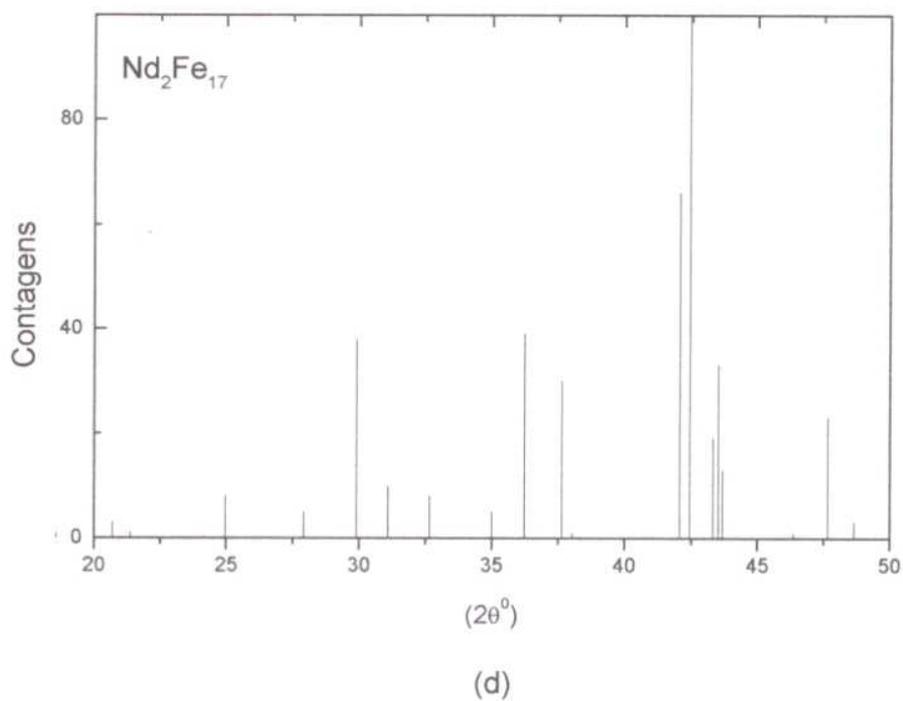
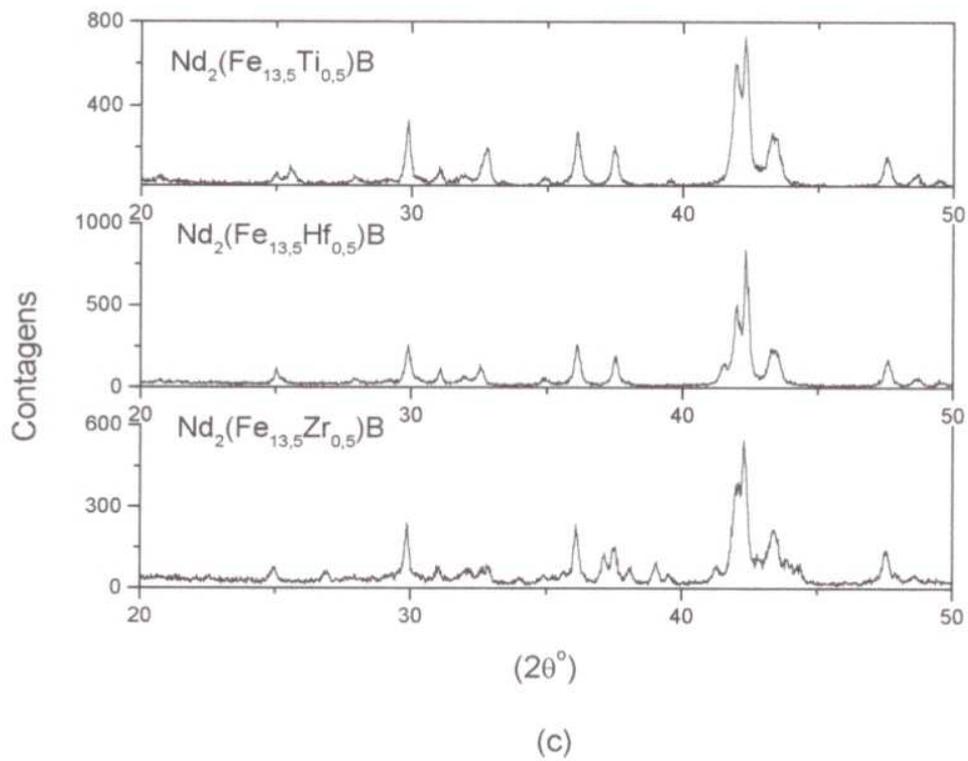


Figura 5.1 - Difractogramas de Raios-X para as amostras $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a), $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$ (b), $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ti}_{0,5})\text{B}$, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Hf}_{0,5})\text{B}$, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Zr}_{0,5})\text{B}$ (c) e diagrama dos picos do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ (d).

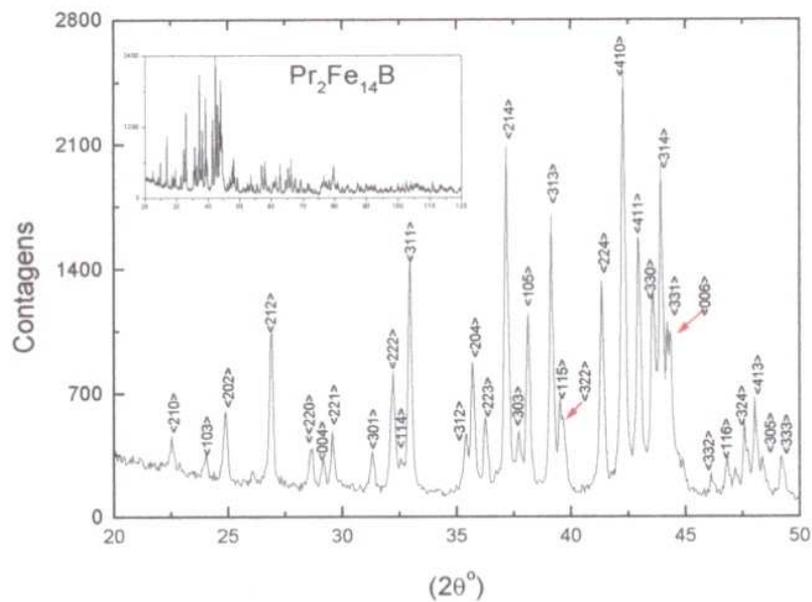
A tabela 5.1 traz a posição dos ângulos ($2\theta^\circ$) dos picos indexados, encontrados nas amostras $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$, e os valores correspondentes obtidos através das distâncias interplanares como consta na ficha JCPDF.

hkl	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Ficha)		$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$		$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$		Intensidade (Ficha)
	$2\theta^\circ$	d(Å)	$2\theta^\circ$	d(Å)	$2\theta^\circ$	d(Å)	
110	14,21	6,2234	-		-		3
002	14,51	6,0996	-		-		1
111	15,98	5,5417	-		-		1
200	20,16	4,4011	20,02	4,4298	20,22	4,3865	2
210	22,56	3,9363	22,52	3,9434	22,57	3,9348	11
103	24,08	3,6913	24,07	3,6928	24,12	3,6853	7
202	24,92	3,5687	24,92	3,5688	24,97	3,5617	2
113	26,14	3,4049	26,12	3,4075	26,15	3,4036	4
212	26,92	3,3081	26,97	3,3020	26,97	3,3020	47
220	28,65	3,1122	28,62	3,1152	28,67	3,1099	12
004	29,24	3,0507	29,32	3,0424	29,22	3,0526	9
221	29,59	3,0155	29,62	3,0123	29,62	3,0123	15
301	31,32	2,8528	31,37	2,8481	31,37	2,8581	10
222	32,25	2,7726	32,32	2,7665	32,27	2,7707	32
114	32,66	2,7388	-	-	32,60	2,7434	9
311	32,97	2,7137	33,02	2,7095	32,97	2,7135	60
312	35,40	2,5329	35,47	2,5277	35,42	2,5312	16
204	35,77	2,5075	35,82	2,5038	35,77	2,5072	34
223	36,30	2,4721	36,37	2,4672	36,32	2,4705	18
320	36,77	2,4416	-	-	36,92	2,4317	5
214	37,24	2,4119	37,32	2,4066	37,27	2,4073	89
303	37,77	2,3798	37,77	2,3789	37,82	2,3759	16

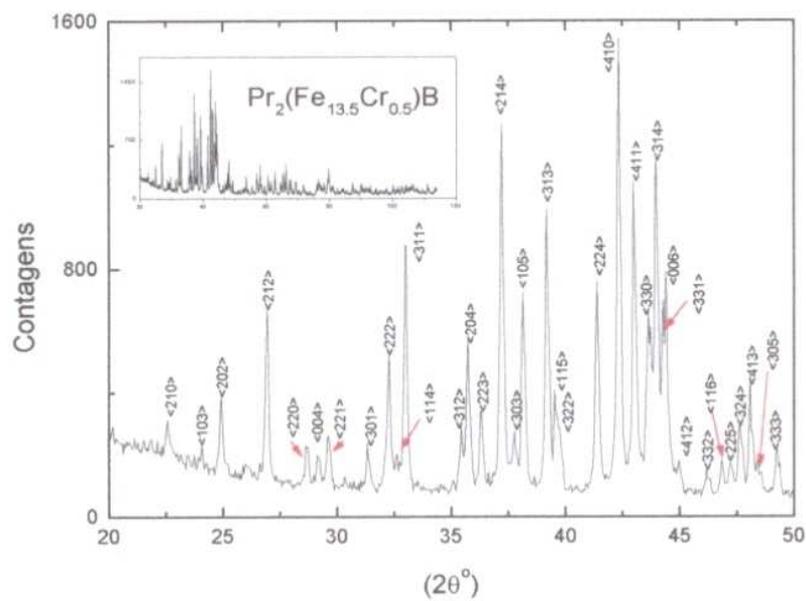
105	38,22	2,3523	38,27	2,3490	38,27	2,3490	50
313	39,17	2,2974	39,22	2,2942	39,22	2,2942	67
115	39,63	2,2718	39,72	2,2665	39,72	2,2665	25
322	39,71	2,2674	39,72	2,2665	40,02	2,2502	26
224	41,40	2,1787	41,47	2,1748	41,42	2,1773	56
410	42,28	2,1353	42,30	2,1340	42,30	2,1340	100
411	42,95	2,1036	42,97	2,1023	42,97	2,1023	64
330	43,57	2,0751	43,62	2,0725	43,57	2,0747	45
402	43,67	2,0706	43,62	2,0725	43,60	2,0734	41
314	43,98	2,0567	44,02	2,0546	44,02	2,0546	77
331	44,22	2,0461	44,20	2,0465	44,20	2,0466	42
006	44,49	2,0343	44,57	2,0305	44,62	2,0283	25
412	44,92	2,0158	44,90	2,0163	44,92	2,0155	6
332	44,16	1,9645	46,22	1,9618	46,17	1,9638	5
116	46,95	1,9333	46,97	1,9322	46,97	1,9322	8
225	47,27	1,9210	47,30	1,9194	47,20	1,9233	6
324	47,65	1,9065	47,67	1,9054	47,67	1,9054	17
413	48,07	1,8908	48,07	1,8905	48,07	1,8905	23
305	48,46	1,8765	48,47	1,8758	48,47	1,8758	8
333	49,24	1,8486	49,27	1,8472	49,27	-	11

Tabela 5.1 Distâncias interplanares e posição angular dos picos indexados para os compostos $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$.

A figura 5.2 mostra os difratogramas para as amostras (a) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, (b) $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Cr}_{0,5})\text{B}$, (c) $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ga}_{0,5})\text{B}$ e (d) $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ti}_{0,5})\text{B}$.



(a)



(b)

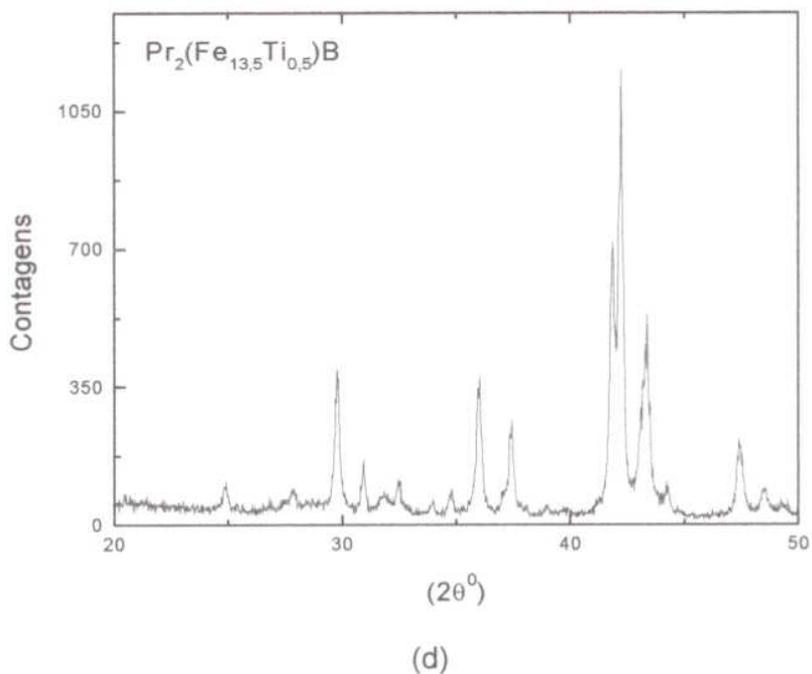
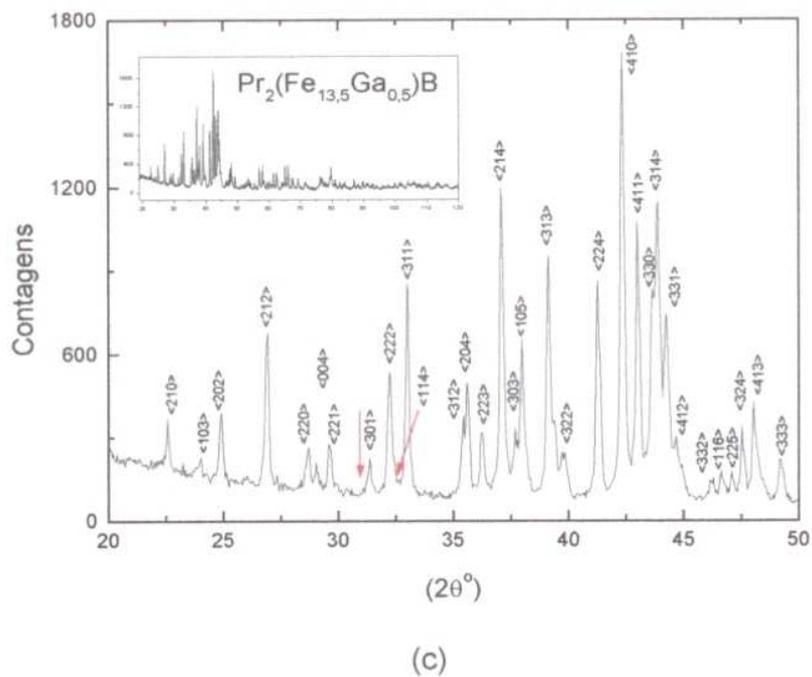


Figura 5.2 - Difratoformas de Raios-X para as amostras $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13.5}\text{Cr}_{0.5})\text{B}$ (b), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13.5}\text{Ga}_{0.5})\text{B}$ (c) e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13.5}\text{Ti}_{0.5})\text{B}$ (d).

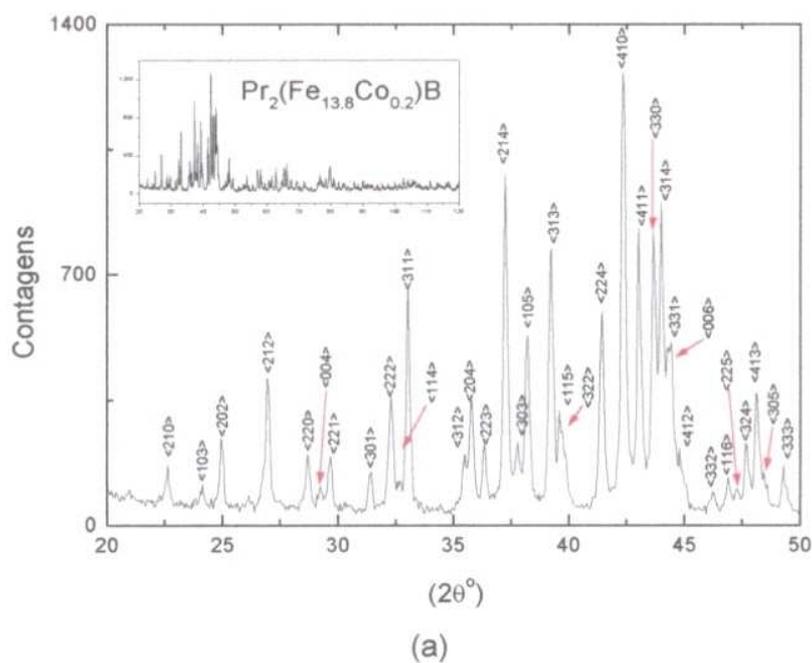
A tabela 5.2 traz as distâncias interplanares e as posições angulares ($2\theta^\circ$) dos picos indexados, encontrados nas amostras $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Cr}_{0,5})\text{B}$ e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ga}_{0,5})\text{B}$, e os valores correspondentes obtidos através das distâncias interplanares como consta na ficha JCPDF.

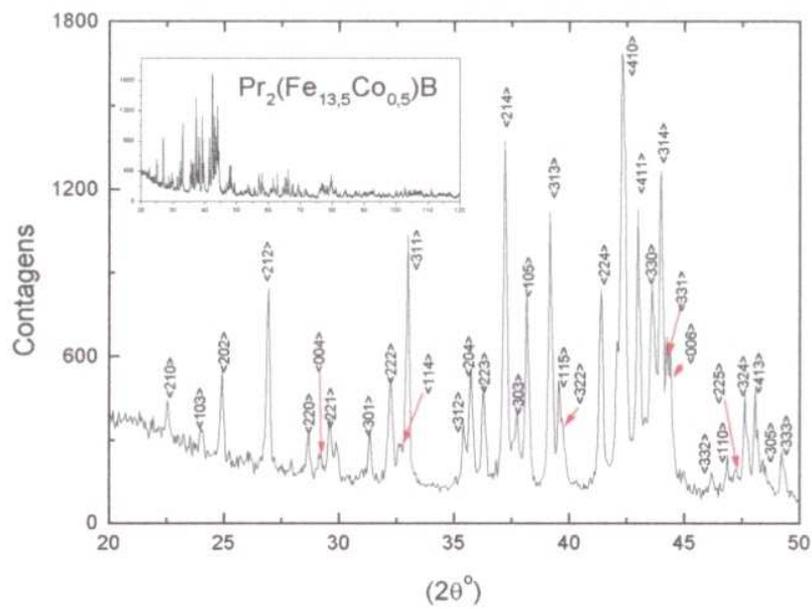
hkl	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Ficha)		$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$		$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Cr}_{0,5})\text{B}$		$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ga}_{0,5})\text{B}$		Inten- sidade (Ficha)
	$2\theta^\circ$	d(Å)	$2\theta^\circ$	d(Å)	$2\theta^\circ$	d(Å)	$2\theta^\circ$	d(Å)	
101	12,30	7,184	-	-	-	-	-	-	10
110	14,28	6,192	-	-	-	-	-	-	10
002	14,45	6,122	-	-	-	-	-	-	10
210	22,53	3,941	22,52	3,9434	22,57	3,9348	22,57	3,9348	20
103	24,01	3,702	24,02	3,7004	24,07	3,6928	24,02	3,7004	20
202	24,88	3,575	24,87	3,5758	24,92	3,5688	24,92	3,5688	40
212	26,87	3,314	26,92	3,3032	26,92	3,3080	26,92	3,3032	60
220	28,63	3,114	28,67	3,1099	28,62	3,1152	28,67	3,1099	30
004	29,13	3,061	29,17	3,0577	29,12	3,0629	29,02	3,0732	20
221	29,56	3,019	29,57	3,0173	29,62	3,0123	29,57	3,0173	40
301	31,29	2,856	31,32	2,8526	31,32	2,8526	31,37	2,8481	20
222	32,20	2,777	32,22	2,7749	32,27	2,7707	32,22	2,7749	50
114	32,56	2,747	32,57	2,7459	32,62	2,7418	32,60	2,7434	15
311	32,93	2,717	32,97	2,7135	32,97	2,7135	32,97	2,7135	80
312	35,36	2,535	35,42	2,5312	35,42	2,5312	35,49	2,5264	30
204	35,67	2,514	35,67	2,5140	35,72	2,5106	35,57	2,5209	50
223	36,23	2,477	36,27	2,4738	36,27	2,4738	36,22	2,4771	40
214	37,15	2,417	37,17	2,4159	37,22	2,4128	37,07	2,4227	100
303	37,72	2,382	37,72	2,3820	37,77	2,3789	37,80	2,3771	30
105	38,10	2,359	38,12	2,3579	38,12	2,3579	37,97	2,3669	70
313	39,11	2,300	39,12	2,2999	39,17	2,2971	39,12	2,2999	80
115	39,49	2,279	39,52	2,2775	39,52	2,2775	-	-	40
322	39,68	2,269	39,68	2,2687	39,68	2,2687	39,72	2,2665	30
224	41,32	2,183	41,32	2,1824	41,37	2,1798	41,27	2,1849	80
410	42,26	2,136	42,26	2,1360	42,26	2,1360	42,30	2,1340	100
411	42,93	2,104	42,92	2,1046	42,97	2,1023	42,97	2,1023	80

330	43,53	2,075	43,57	2,0747	43,63	2,0720	43,78	2,0653	70
314	43,91	2,059	43,92	2,0590	43,97	2,0568	43,87	2,0612	80
331	44,20	2,047	44,22	2,0457	44,36	2,0396	44,22	2,0457	60
006	44,33	2,041	44,33	2,0409	44,37	2,0392	-	-	50
412	44,88	2,017	44,88	2,0172	44,97	2,0133	44,67	2,0262	20
332	46,12	1,966	46,12	1,9658	46,17	1,9638	46,27	1,9597	20
116	46,79	1,939	46,82	1,9380	46,82	1,9380	46,82	1,9380	20
225	47,24	1,922	47,17	1,9244	47,22	1,9225	47,07	1,9283	20
324	47,58	1,909	47,57	1,9092	47,62	1,9073	47,52	1,9111	40
413	48,04	1,892	48,02	1,8923	48,07	1,8905	48,02	1,8923	50
305	48,36	1,880	48,37	1,8795	48,30	1,8820	48,36	1,8798	20
333	49,19	1,850	49,22	1,8590	49,22	1,8490	49,17	1,8507	30
404	51,06	1,787	-	-	-	-	-	-	10
423	51,49	1,773	-	-	-	-	-	-	10
501	52,44	1,743	-	-	-	-	-	-	10

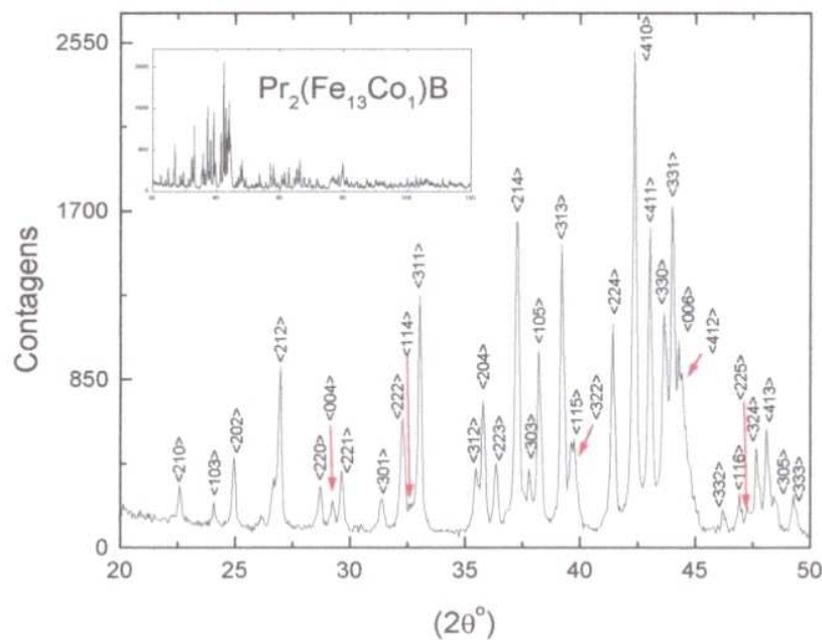
Tabela 5.2 - Distâncias interplanares e posição angular dos picos indexados para os compostos $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Cr}_{0,5})\text{B}$ e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ga}_{0,5})\text{B}$.

A figura 5.3 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$, com $x = 0,2 / 0,5 / 1,0 / 2,0 / 3,0 / 5,0 / 7,0 / 10$ e 13.

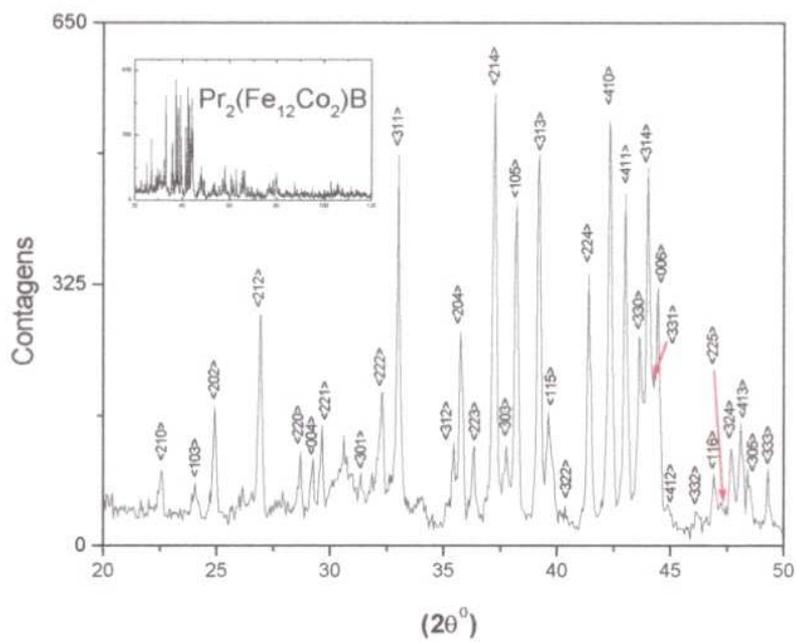




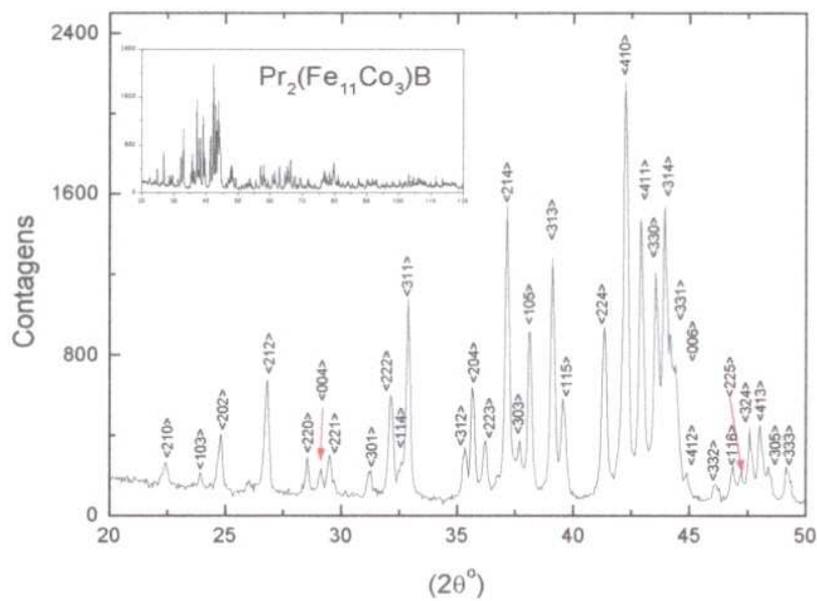
(b)



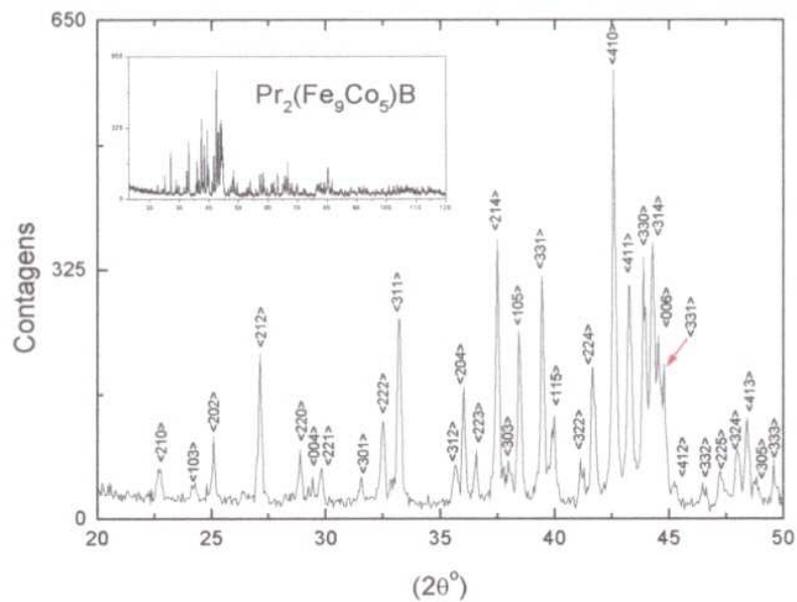
(c)



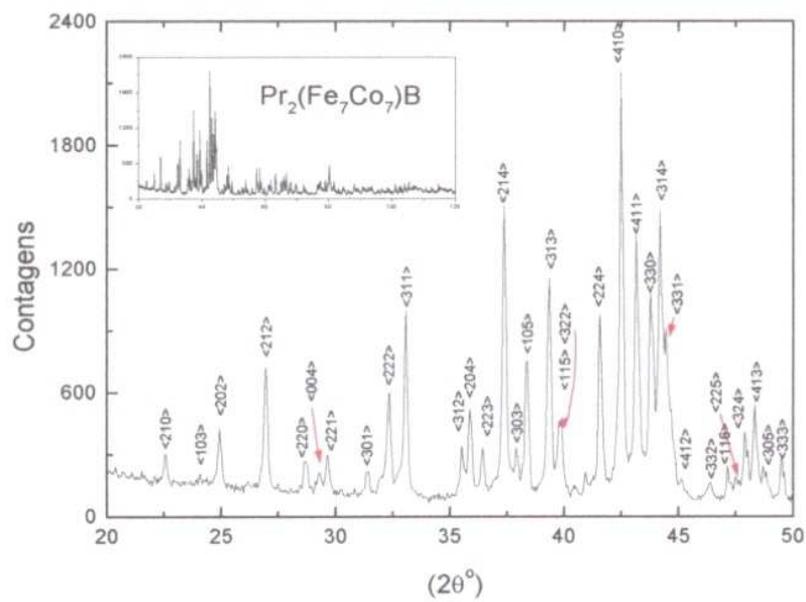
(d)



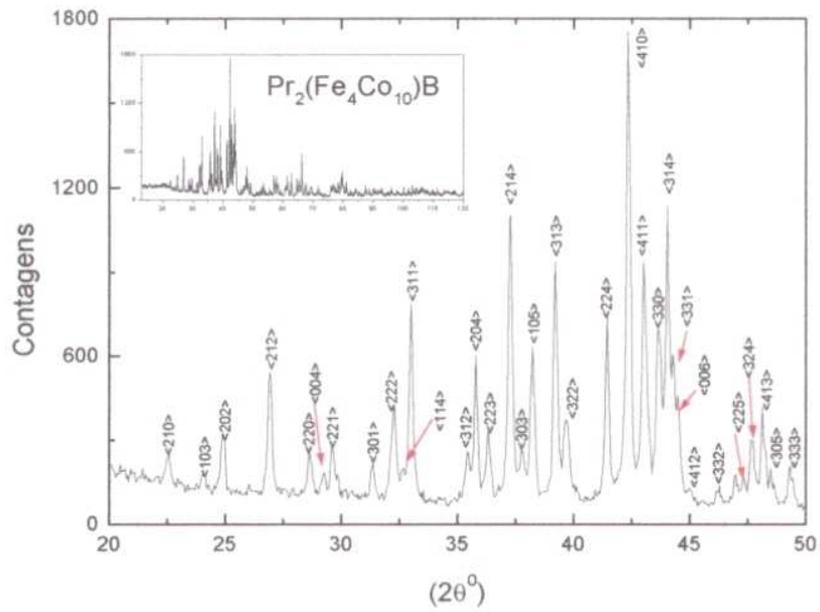
(e)



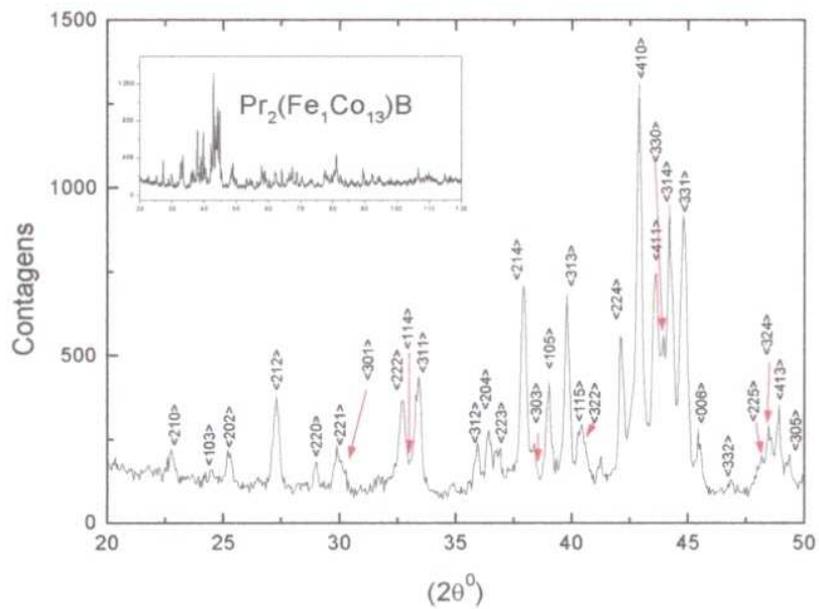
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 5.3 - Difractogramas obtidos para as amostras $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$, com $x=0,2$ (a); $0,5$ (b); 1 (c); 2 (d); 3 (e); 5 (f); 7 (g); 10 (h) e 13 (i).

hkl	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Ficha)		$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,8}\text{Co}_{0,2})\text{B}$		$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$		$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13}\text{Co})\text{B}$		$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{12}\text{Co}_2)\text{B}$		$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{11}\text{Co}_3)\text{B}$		Inten- sidade (Ficha)
	$2\theta^\circ$	d(Å)	$2\theta^\circ$	d(Å)	$2\theta^\circ$	d(Å)	$2\theta^\circ$	d(Å)	$2\theta^\circ$	d(Å)	$2\theta^\circ$	d(Å)	
101	12.30	7,184	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
110	14.28	6,192	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
002	14.45	6,122	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
210	22.53	3,941	22.62	3,9262	22.52	3,9434	22.57	3,9348	22.00	4,0354	22.42	3,9607	20
103	24.01	3,702	24.12	3,6853	23.97	3,7080	24.07	3,6928	24,05	3,6959	23,92	3,7157	20
202	24.88	3,575	24.92	3,5688	24.92	3,5688	24.92	3,5688	24,90	3,5716	24,77	3,5900	40
212	26.87	3,314	26.92	3,3080	26.92	3,3080	26.97	3,3020	26,95	3,3044	26,82	3,3201	60
220	28.63	3,114	28.76	3,1004	28.67	3,1099	28.67	3,1099	28,70	3,1067	28,58	3,1195	30
004	29.13	3,061	29.22	3,0526	29.12	3,0629	29.22	3,0526	29,15	3,0598	29,12	3,0629	20
221	29.56	3,019	29.67	3,0073	29.57	3,0173	29.62	3,0123	29,65	3,0093	29,47	3,0273	40
301	31.29	2,856	31.42	2,8437	31.32	2,8526	31.37	2,8481	30,60	2,9180	31,27	2,8570	20
222	32.20	2,777	32.27	2,7707	32.22	2,7749	32.27	2,7707	31,35	2,8499	32,12	2,7833	50
114	32.56	2,747	32.60	2,7434	32.56	2,7467	32.60	2,7434	32,30	2,7682	32,56	2,7393	75
311	32.93	2,717	33.02	2,7095	32.97	2,7135	33.02	2,7095	33,00	2,7111	32,87	2,7215	80
312	35.36	2,535	35.47	2,5277	35.37	2,5347	35.47	2,5277	35,40	2,5326	35,32	2,5381	30
204	35.67	2,514	35.77	2,5072	35.72	2,5106	35.77	2,5072	35,75	2,5086	35,62	2,5174	50
223	36.23	2,477	36.32	2,4705	36.27	2,4738	36.32	2,4705	36,80	2,4394	36,17	2,4804	40
214	37.15	2,417	37.22	2,4128	37.17	2,4159	37.22	2,4128	37,25	2,4109	37,12	2,4191	100
303	37.72	2,382	37.77	2,3789	37.72	2,3820	37.77	2,3789	37,80	2,3771	37,67	2,3850	30

105	38.10	2,359	38.17	2,3549	38.12	2,3543	38.17	2,3549	38.20	2,3531	38.07	2,3609	70
313	39.11	2,300	39.22	2,2942	39.12	2,2999	39.17	2,2971	39.20	2,2954	39.07	2,3027	80
115	39.49	2,279	39.57	2,2748	39.52	2,2775	39.70	2,2676	39.50	2,2786	39.52	2,2775	40
322	39.68	2,269	39.68	2,2687	39.60	2,2731	39.72	2,2665	39.70	2,2512	-	-	30
224	41.32	2,183	41.42	2,1773	41.37	2,1798	41.42	2,1773	41.40	2,1783	41.32	2,1824	80
410	42.26	2,136	42.28	2,1350	42.26	2,1360	42.30	2,1340	42.30	2,1340	42.22	2,1379	100
411	42.93	2,104	43.02	2,1002	42.97	2,1023	43.02	2,1000	43.00	2,1009	42.87	2,1070	80
330	43.53	2,075	43.62	2,0725	43.57	2,0747	43.62	2,0725	43.60	2,0734	43.52	2,0770	70
314	43.91	2,059	43.97	2,0568	43.97	2,0568	43.97	2,0568	44.00	2,0554	43.92	2,0590	80
331	44.20	2,047	44.42	2,0370	44.33	2,0409	44.42	2,3070	44.55	2,0357	44.20	2,0466	60
006	44.33	2,041	44.46	2,0352	44.37	2,0392	44.43	2,0365	44.50	2,0351	44.33	2,0409	50
412	44.88	2,017	44.96	2,0138	-	-	44.90	2,0163	44.90	2,0163	44.88	2,0172	20
332	46.12	1,966	46.22	1,9618	46.17	1,9638	46.17	1,9638	46.10	1,9666	46.12	1,9658	20
116	46.79	1,939	46.87	1,9360	46.87	1,3609	46.92	1,9341	46.90	1,9349	46.87	1,9360	20
225	47.24	1,922	47.27	1,9206	47.22	1,9225	47.27	1,9206	47.30	1,930	47.22	1,9225	20
324	47.58	1,909	47.62	1,9073	47.62	1,9073	47.67	1,9054	47.60	1,8894	47.57	1,9092	40
413	48.04	1,892	48.07	1,8905	48.07	1,8905	48.07	1,8905	48.10	1,8784	48.02	1,8923	50
305	48.36	1,880	48.38	1,8793	48.52	1,8740	48.37	1,8795	48.40	1,8461	48.36	1,8798	20
333	49.19	1,850	49.27	1,8472	49.22	1,8490	49.27	1,8472	49.20	1,850	49.17	1,8507	30
404	51.06	1,787	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,9607	10
423	51.49	1,773	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,7157	10
501	52.44	1,743	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10

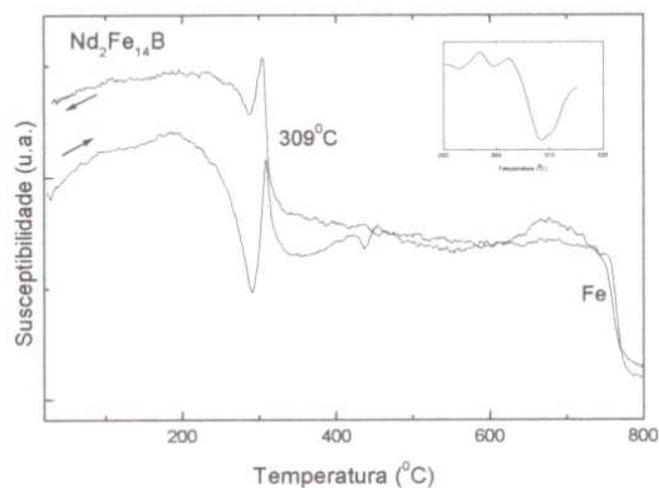
hkl	$Pr_2(Fe_9Co_6) B$	$Pr_2(Fe_7Co_7) B$	$Pr_2(Fe_4Co_{10}) B$	$Pr_2(Fe_1Co_{13}) B$	Inten- sidade (Ficha)	
	$2\theta^\circ$	$d(\text{Å})$	$2\theta^\circ$	$d(\text{Å})$	$2\theta^\circ$	$d(\text{Å})$
101	-	-	-	-	-	10
110	-	-	-	-	-	10
002	-	-	-	-	-	10
210	22,67	3,9176	22,52	3,9434	22,72	3,9091
103	24,20	3,6733	24,07	3,6928	24,02	3,6334
202	25,07	3,5478	24,92	3,5688	24,87	3,5339
212	27,12	3,2840	26,97	3,3020	26,92	3,2663
220	28,87	3,0888	28,62	3,1152	28,62	3,0784
004	29,42	3,0323	29,27	3,0475	29,22	2,9945
221	29,82	2,9926	29,62	3,0123	29,37	2,9877
301	31,52	2,8349	31,42	2,8437	31,37	2,8481
222	32,47	2,7541	32,37	2,7624	32,27	2,7707
114	32,70	2,7353	-	-	32,60	2,7434
311	33,17	2,6976	33,07	2,7055	32,97	2,7135
312	35,67	2,5140	35,52	2,5234	35,42	2,5312
204	36,02	2,4904	35,87	2,5005	35,77	2,5072
223	36,57	2,4523	36,42	2,4639	36,32	2,4705
214	37,47	2,3972	37,37	2,4035	37,27	2,4097
303	37,47	2,3973	37,87	2,3729	37,72	2,3820
105	38,42	2,3402	38,37	2,3431	38,22	2,3519
313	39,42	2,2831	39,32	2,2886	39,17	2,2971
115	39,97	2,2529	39,87	2,2583	-	-
322	41,12	2,1925	39,87	2,2583	39,62	2,2720
224	41,67	2,1648	41,57	2,1698	41,42	2,1773
410	42,30	2,1340	42,47	2,1259	42,30	2,1340
411	43,25	2,0893	43,12	2,0953	42,97	2,1023
330	43,87	2,0612	43,17	2,0930	43,62	2,0725
314	44,27	2,0435	44,17	2,0479	44,02	2,0546
331	44,67	2,0262	44,20	2,0466	44,20	2,0466
006	44,77	2,0219	44,26	2,0440	44,30	2,0422
412	45,22	2,0028	45,17	2,0049	44,80	2,0206
332	46,47	1,9518	46,37	1,9558	46,27	1,9597
						46,87
						-

116	46,57	1,9478	47,12	1,9264	46,97	1,9322	47,20	1,9360	20
225	47,22	1,9225	47,47	1,9130	47,27	1,9206	48,47	1,9233	20
324	47,97	1,8942	47,87	1,8979	47,67	1,9054	48,50	1,8758	40
413	48,42	1,8776	48,32	1,8813	48,12	1,8886	48,92	1,8747	50
305	48,82	1,8632	48,72	1,8668	48,20	1,8857	49,37	1,8596	20
333	49,57	1,8367	49,59	1,8360	49,32	1,8454	-	1,8437	30
404	-	-	-	-	-	-	-	-	10
423	-	-	-	-	-	-	-	-	10
501	-	-	-	-	-	-	-	-	10

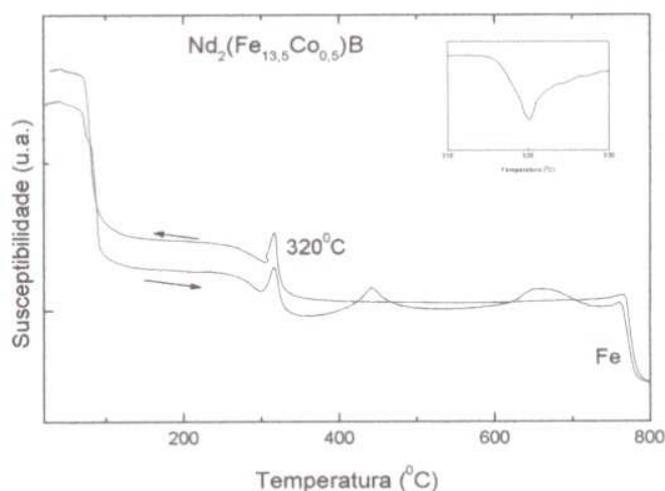
Tabela 5.3 - Picos indexados, encontrados nas amostras $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,8}\text{Co}_{0,2})\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13}\text{Co}_1)\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{12}\text{Co}_2)\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{11}\text{Co}_3)\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_9\text{Co}_5)\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_7\text{Co}_7)\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_5\text{Co}_9)\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_4\text{Co}_{10})\text{B}$ e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_1\text{Co}_{13})\text{B}$ e os valores correspondentes obtidos através das distâncias interplanares como consta na ficha JCPDF.

5.3 ANÁLISE TERMOMAGNÉTICA (TMA)

A figura 5.4 mostra as curvas obtidos por análise termomagnética para as amostras (a) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, (b) $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$. O detalhe revela a derivada da curva susceptibilidade x temperatura no intervalo de transição.



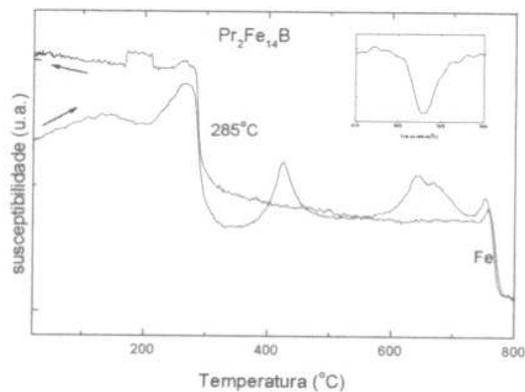
(a)



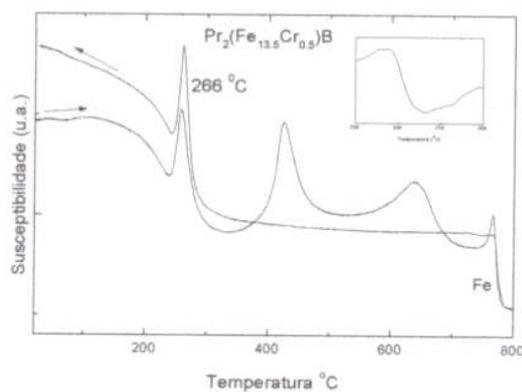
(b)

Figura 5.4- Curvas da análise termomagnética para as amostras (a) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e (b) $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$, onde as setas (\rightarrow) (\leftarrow) indicam a curva característica ao aquecimento e ao resfriamento, respectivamente. No detalhe, a curva da 1ª derivada no intervalo de transição.

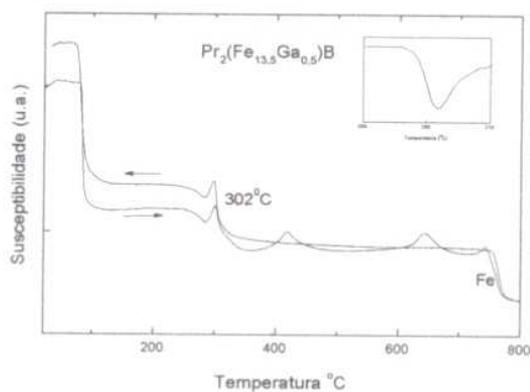
A figura 5.5 mostra as curvas de TMA para as amostras $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Cr}_{0,5})\text{B}$ (b) e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ga}_{0,5})\text{B}$ (c).



(a)



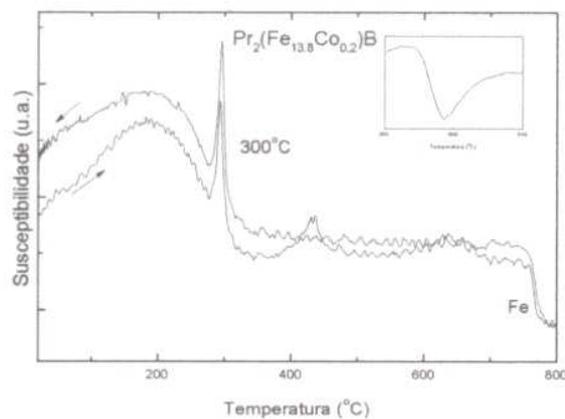
(b)



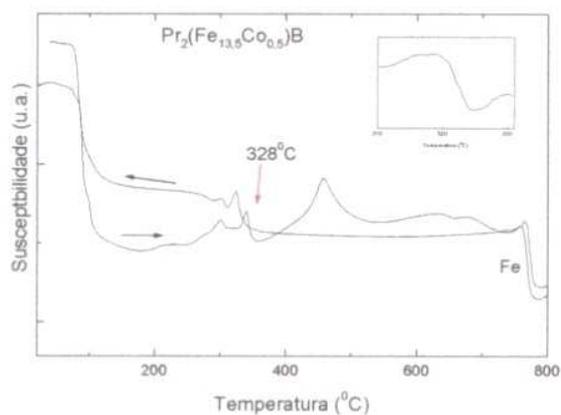
(c)

Figura 5.5 – Curvas de susceptibilidade em função de temperatura para as amostras $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Cr}_{0,5})\text{B}$ (b) e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ga}_{0,5})\text{B}$ (c).

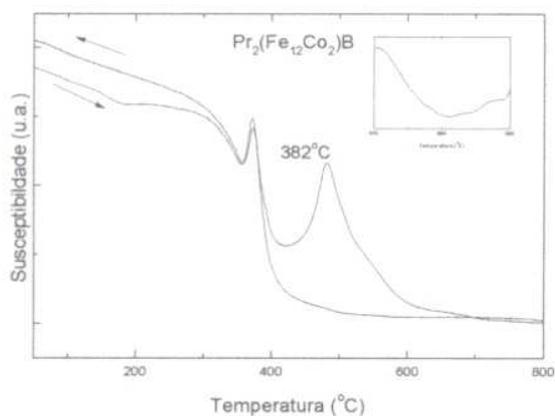
A figura 5.6 mostra as curvas obtidas por análise termomagnética para as amostras $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,8}\text{Co}_{0,2})\text{B}$ (a), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$ (b), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{12}\text{Co}_2)\text{B}$ (c), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{12,5}\text{Co}_{2,5})\text{B}$ (d), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{11}\text{Co}_3)\text{B}$ (e), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_9\text{Co}_5)\text{B}$ (f), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_7\text{Co}_7)\text{B}$ (g), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_4\text{Co}_{10})\text{B}$ (g) e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_1\text{Co}_{13})\text{B}$ (h).



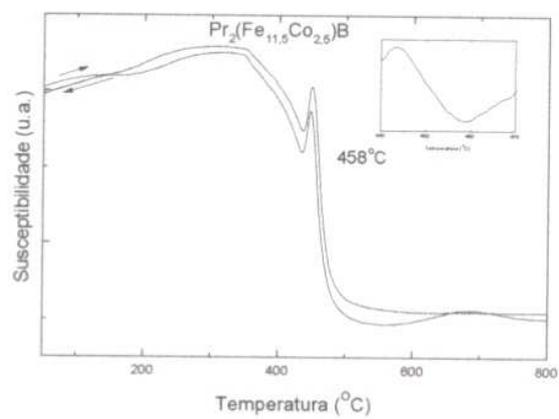
(a)



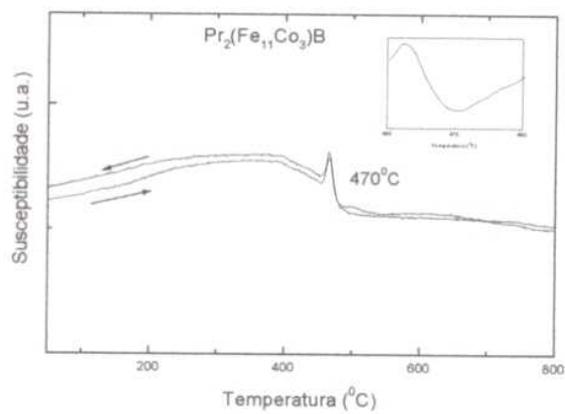
(b)



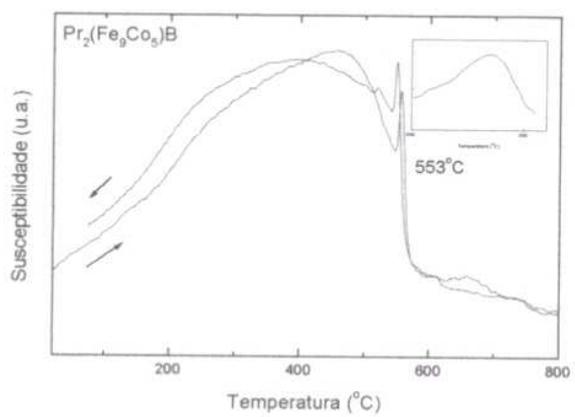
(c)



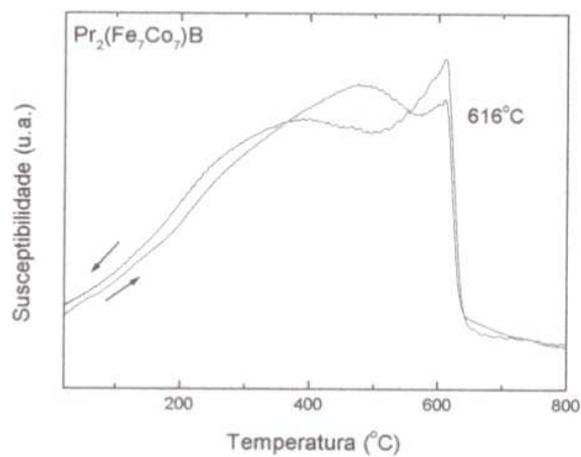
(d)



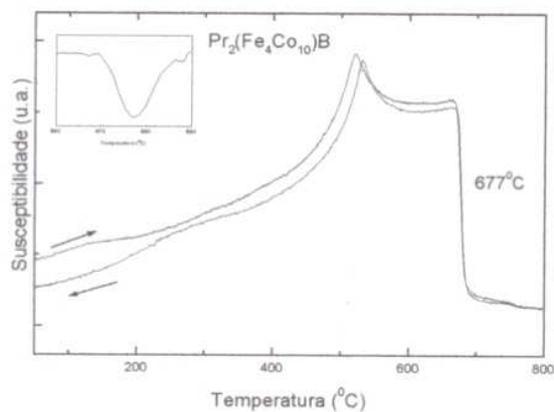
(e)



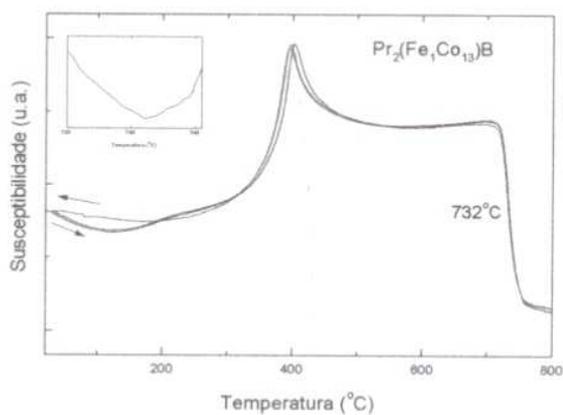
(f)



(g)



(h)



(i)

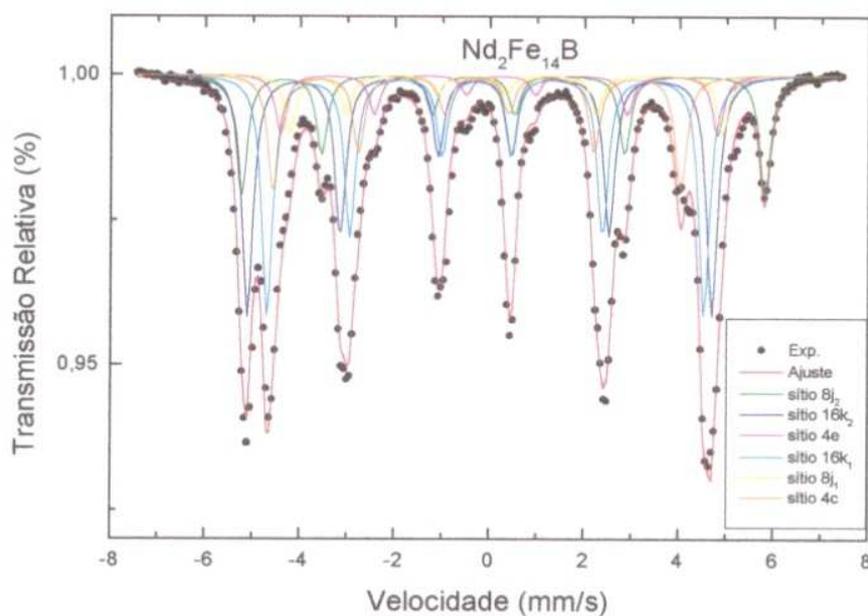
Figura 5.6 – Curvas obtidas por análise termomagnética para as amostras $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{1+x}\text{Co}_x)\text{B}$, onde $x = 0,2$ (a); $0,5$ (b); 2 (c); $2,5$ (d); 3 (e); 5 (f); 7 (g); 10 (h) e 13 (i).

5.4 RESULTADOS MÖSSBAUER

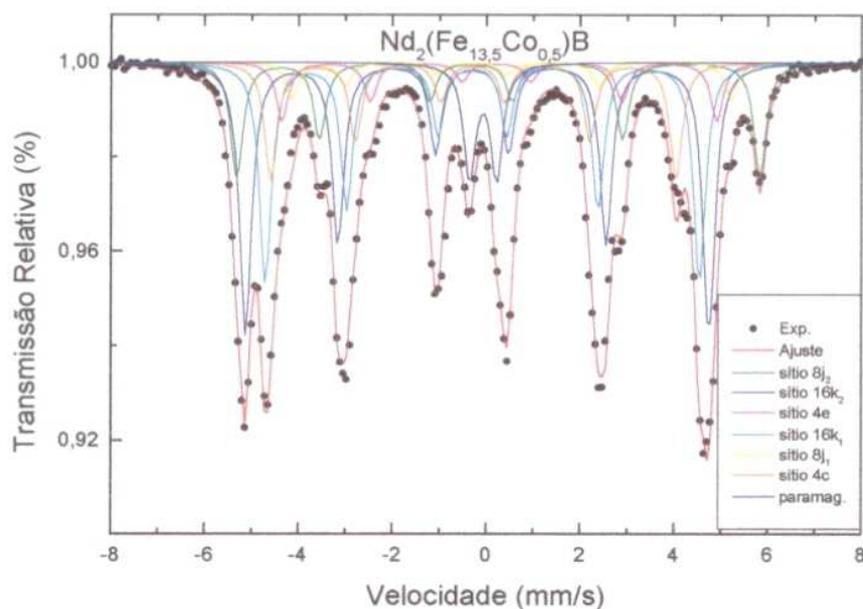
Nesta seção apresentamos os espectros Mössbauer obtidos para todas as amostras que formaram predominantemente a fase 2:14:1. O deslocamento isomérico nas tabelas é dado em relação ao α -Fe e a área relativa da fase paramagnética é omitida nas tabelas.

A figura 5.7 mostra os espectros Mössbauer obtidos para as amostras $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a) e $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$ (b), sendo o sítio $8j_1$ representado pela cor marrom, $8j_2$ representado pela cor verde, $16k_1$ por verde água, $16k_2$ por rosa, $4c$ por cinza e $4e$ por azul.

A Tabela 5.4 fornece os valores obtidos para os parâmetros hiperfinos (B_{hf} , δ , ΔE_Q) e as áreas subspectrais para as amostras $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ga}_{0,5})\text{B}$ e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Cr}_{0,5})\text{B}$.



(a)



(b)

Figura 5.7 – Espectros Mössbauer obtidos para as amostras $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a) e $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$ (b).

Tabela 5.4 (a)

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$					$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$			
Sítios	Bhf (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)	Bhf (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)
16k ₁	28,6	-0,07	0,20	28,6	28,7	-0,18	-0,09	24,9
16k ₂	30,4	-0,14	0,11	28,6	30,8	-0,11	0,14	30,9
8j ₁	28,3	0,09	0,73	14,3	28,4	-0,04	0,83	4,2
8j ₂	34,2	0,08	0,64	14,3	34,5	0,08	0,58	13,2
4c	26,6	-0,16	0,01	7,1	26,7	-0,16	0,02	13,5
4e	28,6	0,33	-0,03	7,1	28,7	0,44	0,07	6,7
$B_{\text{hf}} \text{ médio} = 29,7 \text{ T}$ $\Gamma = 0,28 \text{ mm/s}$					$B_{\text{hf}} \text{ médio} = 29,0 \text{ T}$ $\Gamma = 0,28 \text{ mm/s}$			

Tabela 5.4 (b)

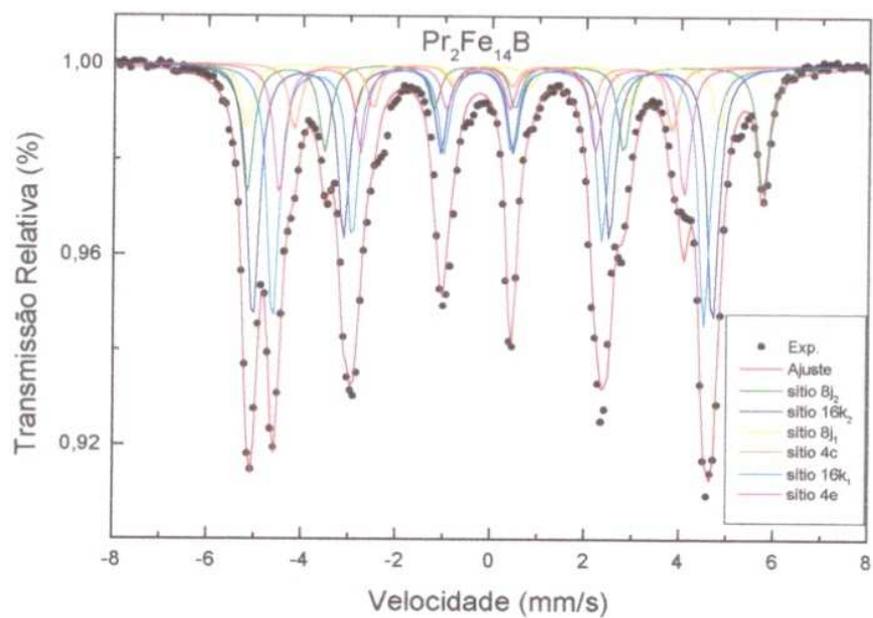
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$					$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ga}_{0,5})\text{B}$			
Sítios	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)
16k1	28,1	-0,06	0,21	28,6	28,8	-0,19	0,09	17,9
16k2	30,1	-0,12	0,83	28,6	32,3	0,02	0,20	6,3
8j1	28,7	-0,01	0,52	14,3	28,2	0,02	0,26	19,8
8j2	33,8	0,08	0,65	14,3	32,9	-0,08	0,60	11,7
4c	25,5	-0,07	0,22	7,1	24,1	-0,02	0,20	20,4
4e	28,1	-0,10	-0,88	7,1	26,0	-0,08	0,23	20,5
$B_{\text{hf}} \text{ médio} = 29,4 \text{ T}$ $\Gamma = 0,31 \text{ mm/s}$					$B_{\text{hf}} \text{ médio} = 26,9 \text{ T}$ $\Gamma = 0,30 \text{ mm/s}$			

Tabela 5.4 (c)

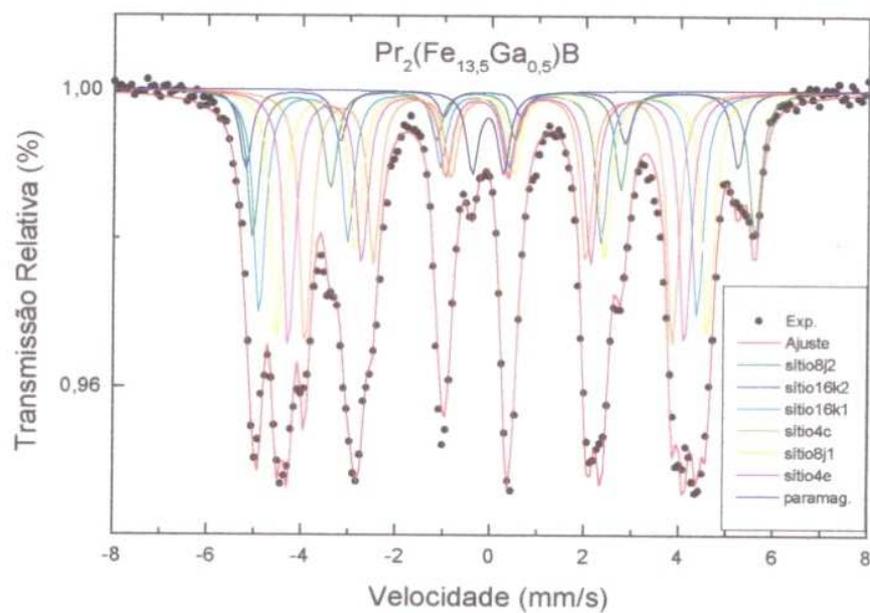
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Cr}_{0,5})\text{B}$				
Sítios	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)
16k1	22,4	-0,11	0,33	13,4
16k2	27,0	-0,11	0,11	23,9
8j1	24,9	-0,07	0,19	26,1
8j2	28,9	0,08	0,69	7,9
4c	19,8	-0,09	0,34	14,1
4e	20,3	-0,19	-0,61	11,2
$B_{\text{hf}} \text{ médio} = 23,3 \text{ T}$ $\Gamma = 0,31 \text{ mm/s}$				

Tabela 5.4 – Valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para as amostras $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ga}_{0,5})\text{B}$ e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Cr}_{0,5})\text{B}$.

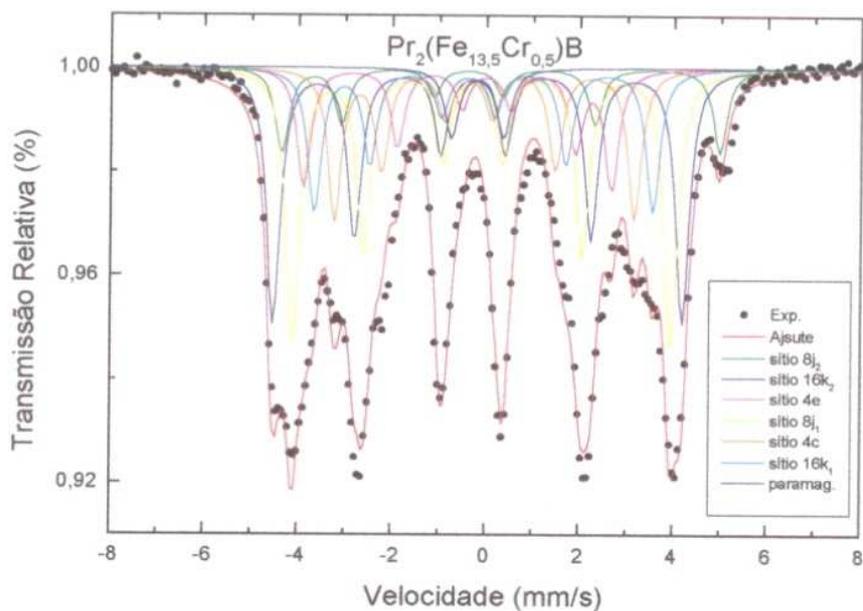
A figura 5.8 mostra o espectro Mössbauer obtido para as amostras $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ga}_{0,5})\text{B}$ (b) e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Cr}_{0,5})\text{B}$ (c).



(a)



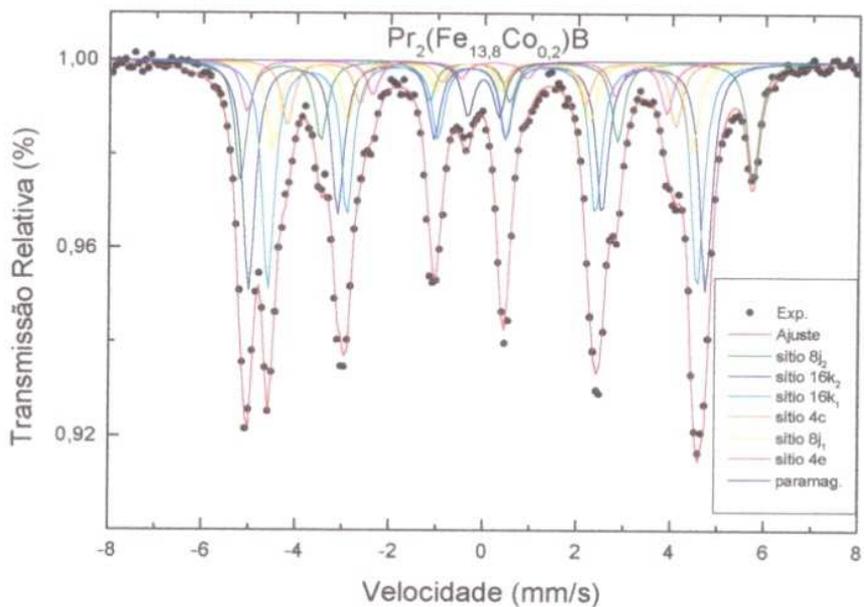
(b)



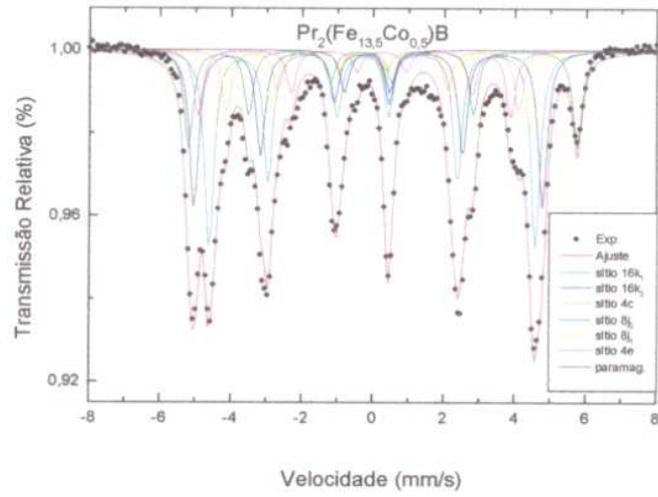
(c)

Figura 5.8- Espectros Mössbauer obtidos para as amostras $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13.5}\text{Ga}_{0.5})\text{B}$ (b) e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13.5}\text{Cr}_{0.5})\text{B}$ (c).

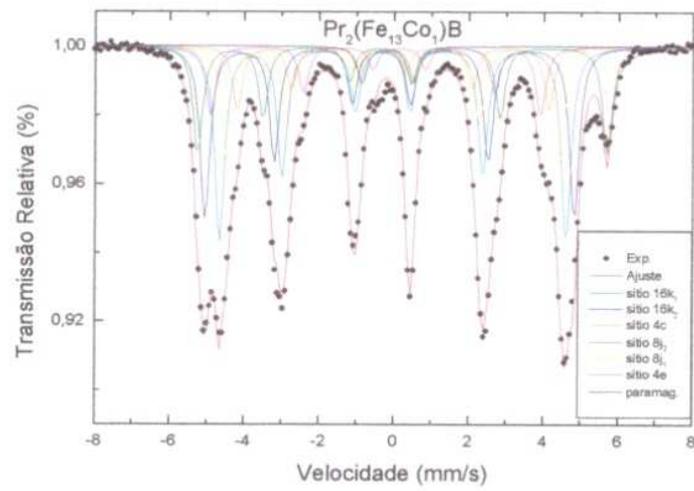
A figura 5.9 mostra os espectros obtidos para as amostras da série $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$, onde $x = 0,2 / 0,5 / 1,0 / 2,0 / 2,5 / 3,0 / 5,0 / 7,0 / 10$ e 13.



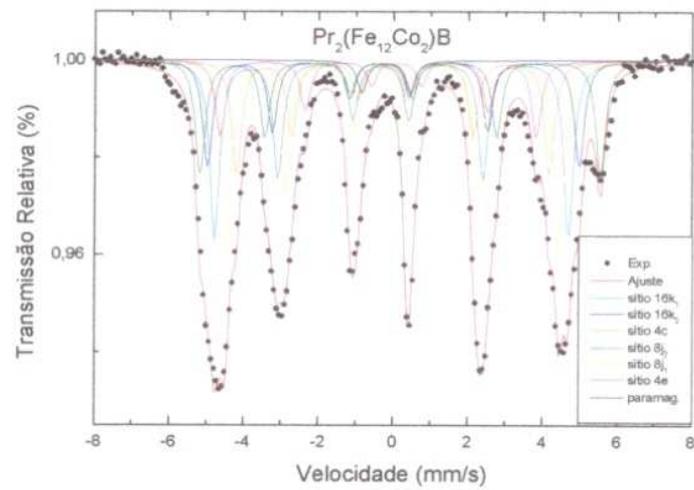
(a)



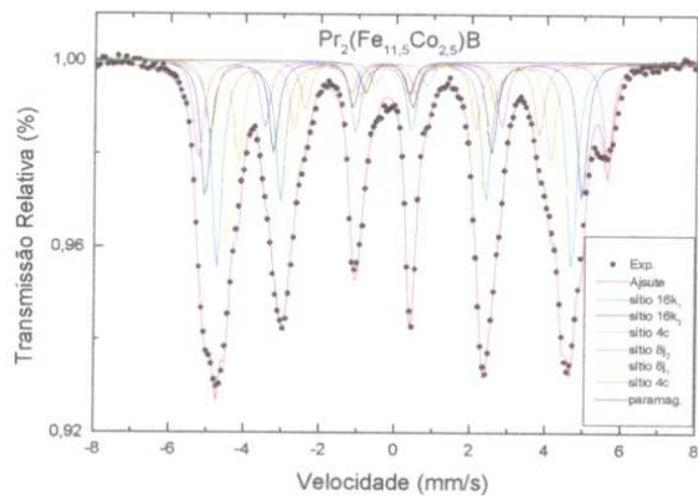
(b)



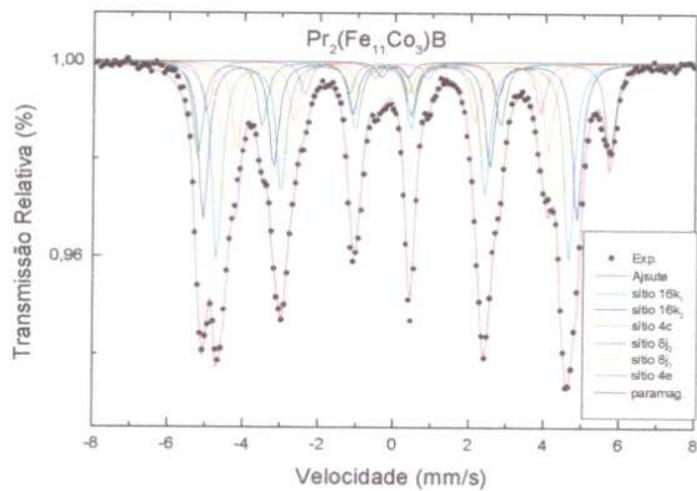
(c)



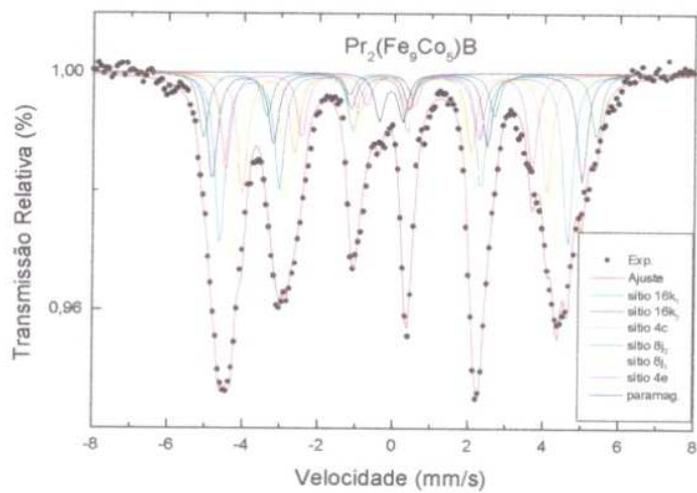
(d)



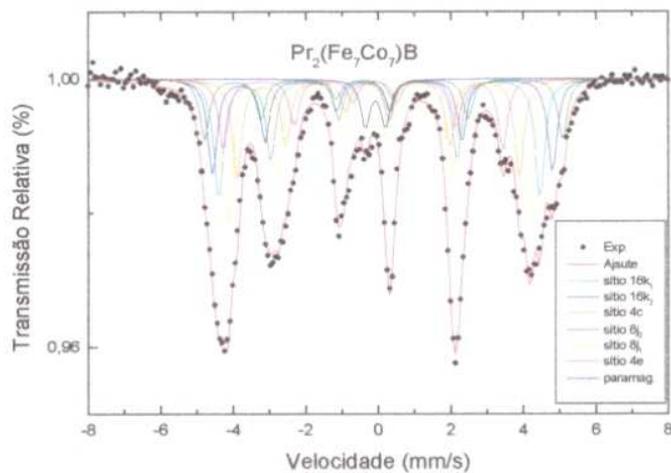
(e)



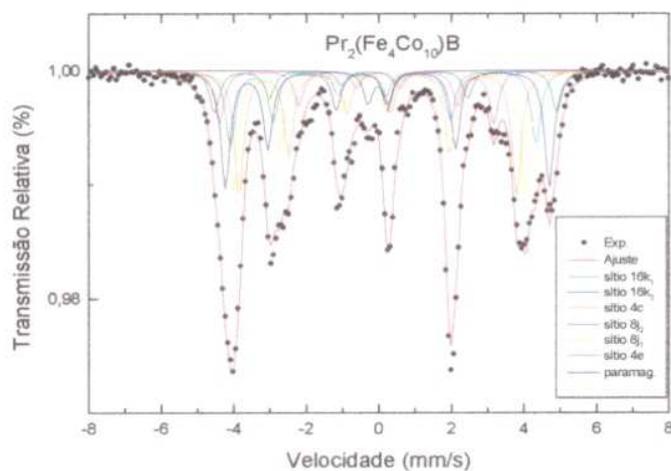
(f)



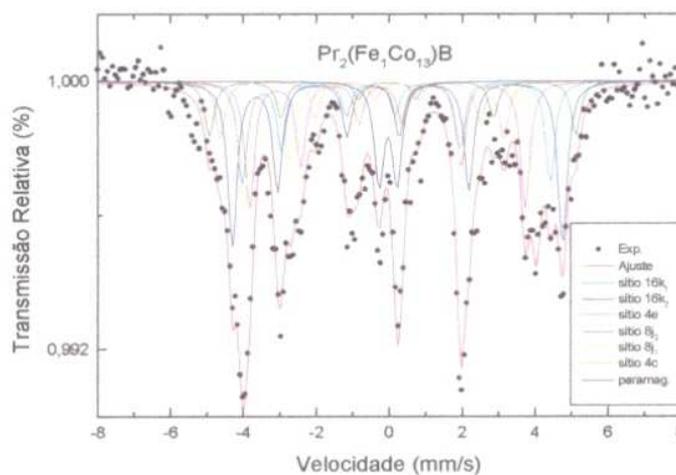
(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 5.9 - Espectros Mössbauer obtidos para as amostras: $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,8}\text{Co}_{0,2})\text{B}$ (a), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$ (b), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13}\text{Co}_1)\text{B}$ (c), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{12}\text{Co}_2)\text{B}$ (d), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{11,5}\text{Co}_{2,5})\text{B}$ (e), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{11}\text{Co}_3)\text{B}$ (f), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_9\text{Co}_5)\text{B}$ (g), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_7\text{Co}_7)\text{B}$ (h), $\text{Pr}_2(\text{Fe}_4\text{Co}_{10})\text{B}$ (i) e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_1\text{Co}_{13})\text{B}$ (j).

A Tabela 5.5 mostra os valores obtidos para os parâmetros hiperfinos (B_{hf} , δ , ΔE_Q) e áreas subspectrais para as amostras da série $Pr_2(Fe_{14-x}Co_x)B$, onde $x = 0,2 / 0,5$ (a) / $1,0$ / $2,0$ (b) / $2,5$ / $3,0$ (c) / $5,0$ / $7,0$ (d) e $10 / 13$ (e).

Tabela 5.5-(a)

$Pr_2(Fe_{13,8}Co_{0,2})B$					$Pr_2(Fe_{13,5}Co_{0,5})B$			
Sítios	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)
16k1	28,3	-0,04	0,24	28,24	28,5	-0,04	0,27	28,97
16k2	30,2	-0,11	0,16	28,28	30,4	-0,12	0,19	23,10
8j1	27,7	-0,07	0,29	11,02	27,5	-0,06	0,32	11,89
8j2	33,9	0,08	0,60	14,73	33,9	0,08	0,61	14,26
4c	25,7	-0,03	0,19	8,03	25,5	-0,04	0,27	8,95
4e	27,7	-0,08	-0,79	6,39	27,3	-0,03	-0,77	9,74
B_{hf} médio=29,4 T $\Gamma = 0,31$ mm/s					B_{hf} médio=29,2 T $\Gamma = 0,31$ mm/s			

Tabela 5.5-(b)

$Pr_2(Fe_{11}Co_1)B$					$Pr_2(Fe_{12}Co_2)B$			
Sítios	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)
16k1	28,7	-0,06	0,28	26,18	29,3	-0,07	0,33	27,14
6k2	30,6	-0,11	0,22	23,16	31,2	-0,07	0,39	21,61
8j1	27,6	-0,04	0,28	15,80	27,8	-0,05	0,28	18,40
8j2	33,9	-0,06	0,56	14,42	33,9	0,02	0,50	13,06
4c	25,9	-0,03	0,30	8,62	26,1	-0,05	0,27	12,13
4e	27,4	-0,07	-0,63	9,27	27,0	-0,22	-0,67	6,64
B_{hf} médio=29,4 T $\Gamma = 0,31$ mm/s					B_{hf} médio= 28,9 T $\Gamma = 0,31$ mm/s			

Tabela 5.5-(c)

$Pr_2(Fe_{11,5}Co_{2,5})B$					$Pr_2(Fe_{11}Co_3)B$			
Sítios	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)
16k1	29,2	-0,07	0,30	25,30	29,0	-0,06	0,27	22,21
16k2	30,9	-0,09	0,30	16,68	30,7	-0,11	0,23	13,66
8j1	27,7	-0,05	0,27	22,66	27,8	-0,05	0,27	26,61
8j2	33,7	0,05	0,53	12,09	33,9	0,06	0,60	10,72
4c	25,7	-0,05	0,26	12,39	25,7	-0,05	0,22	14,91
4e	27,1	-0,10	-0,69	8,92	27,4	-0,07	-0,74	9,72
B_{hf} médio=29,1 T $\Gamma = 0,31$ mm/s					B_{hf} médio= 29,3 T $\Gamma = 0,31$ mm/s			

Tabela 5.5-(d)

$\text{Pr}_2(\text{Fe}_9\text{Co}_5)\text{B}$					$\text{Pr}_2(\text{Fe}_7\text{Co}_7)\text{B}$			
Sítios	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)
16k1	28,7	-0,07	0,37	22,35	27,5	-0,07	0,42	19,58
16k2	30,5	-0,03	0,45	14,00	29,1	-0,03	0,52	15,33
8j1	26,8	-0,05	0,35	23,94	25,8	-0,05	0,36	23,58
8j2	32,4	0,02	0,51	8,44	30,6	0,00	0,52	9,87
4c	25,1	-0,03	0,31	15,66	24,1	-0,02	0,28	16,23
4e	25,2	-0,13	-0,30	12,26	23,9	-0,13	-0,33	11,55
$B_{\text{hf}} \text{ médio} = 27,8 \text{ T}$ $\Gamma = 0,31 \text{ mm/s}$					$B_{\text{hf}} \text{ médio} = 26,7 \text{ T}$ $\Gamma = 0,31 \text{ mm/s}$			

Tabela 5.5-(e)

$\text{Pr}_2(\text{Fe}_4\text{Co}_{10})\text{B}$					$\text{Pr}_2(\text{Fe}_1\text{Co}_{13})\text{B}$			
Sítios	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)
16k1	26,1	-0,06	0,60	13,61	26,2	-0,04	0,70	14,79
6k2	27,7	0,0	0,70	21,23	28,1	0,01	0,66	23,92
8j1	25,0	-0,07	0,40	22,20	24,9	-0,05	0,37	19,25
8j2	29,3	0,07	0,47	7,73	31,2	0,13	0,14	7,95
4c	23,7	-0,03	0,24	22,78	23,4	-0,02	0,18	18,49
4e	23,4	-0,20	-0,60	9,52	24,1	-0,14	-0,94	8,30
$B_{\text{hf}} \text{ médio} = 25,6 \text{ T}$ $\Gamma = 0,31 \text{ mm/s}$					$B_{\text{hf}} \text{ médio} = 26,1 \text{ T}$ $\Gamma = 0,31 \text{ mm/s}$			

A figura 5.10 mostra o B_{hf} da série do composto $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$, em função do conteúdo de cobalto, para cada um dos 6 sítios cristalográficos. Na sequência, são apresentadas as figuras 5.11 5.12 e 5.13 referentes ao gráfico das áreas subespectrais, deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar, respectivamente.

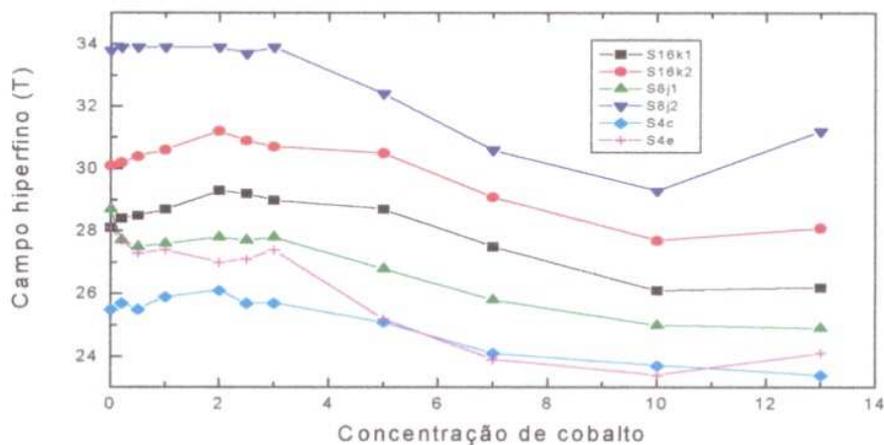


Figura 5.10 $-B_{hf}$ em função do conteúdo de cobalto para cada sítio do ferro, nos compostos do tipo $Pr_2(Fe_{14-x}Co_x)B$, onde $x = 0,2 / 0,5 / 1,0 / 2,0 / 2,5 / 3,0 / 5,0 / 7,0 / 10$ e 13.

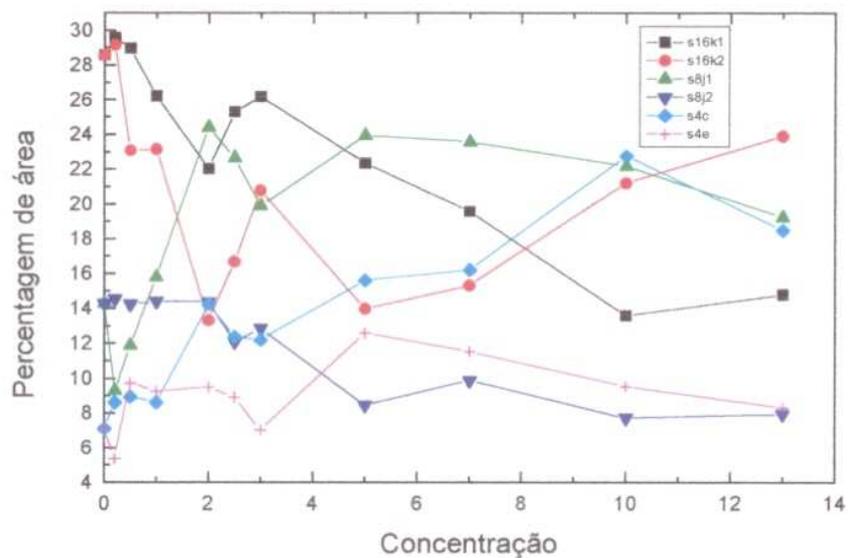


Figura 5.11 – Área subespectral (%) em função do conteúdo de cobalto para cada sítio de ferro dos compostos do tipo $Pr_2(Fe_{14-x}Co_x)B$, onde $x = 0,2 / 0,5 / 1,0 / 2,0 / 2,5 / 3,0 / 5,0 / 7,0 / 10$ e 13.

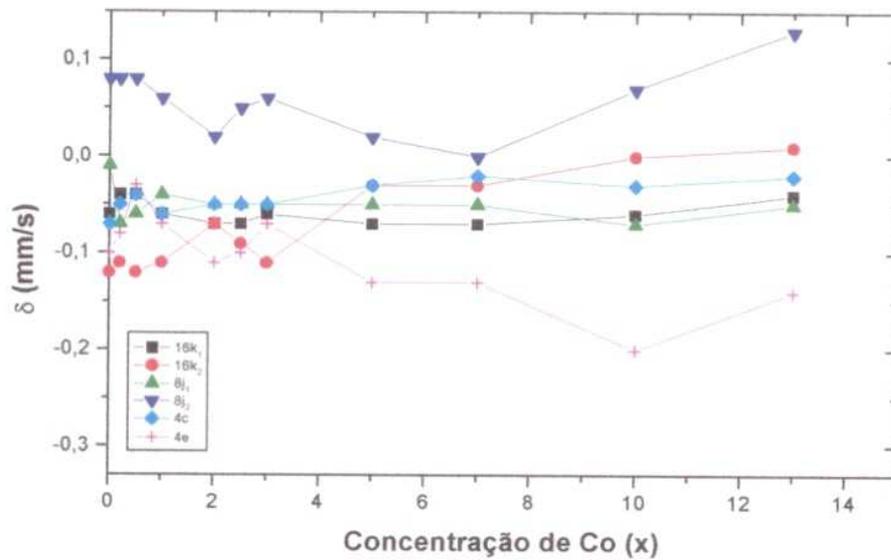


Figura 5.12 –Deslocamento isomérico em função do conteúdo de cobalto para cada sítio de ferro, nos compostos do tipo $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$, onde $x = 0,2 / 0,5 / 1,0 / 2,0 / 2,5 / 3,0 / 5,0 / 7,0 / 10$ e 13.

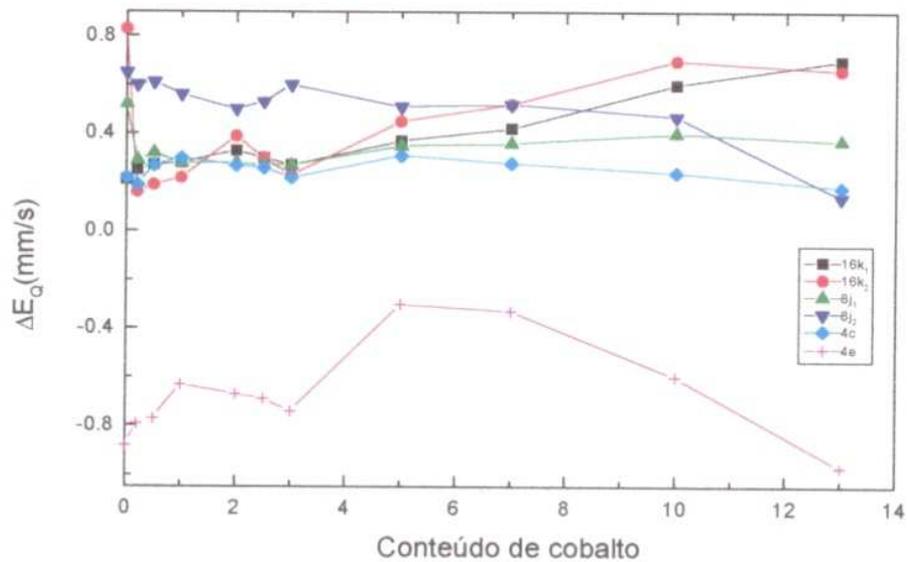


Figura 5.13 – Desdobramento quadrupolar em função do conteúdo de cobalto para cada sítio do ferro, nos compostos do tipo $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$, onde $x = 0,2 / 0,5 / 1,0 / 2,0 / 2,5 / 3,0 / 5,0 / 7,0 / 10$ e 13.

6 Análise dos Resultados

XRD

Como podemos verificar pelos difratogramas de raios-X apresentados no cap. 5, os planos indexados nos difratogramas das amostras $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{M}_{0,5})\text{B}$, onde $\text{M}=\text{Ga}$, Cr , Co e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$ $x=0,2; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 13,0$, foram identificados como planos característicos da fase 2:14:1. Nenhum pico de outra fase, mesmo a do $\alpha\text{-Fe}$, cuja intensidade fosse relevante (maior que 10%) foi encontrado nas análises de difratometria de raios-X destas amostras.

Entretanto, para as amostras $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ti}_{0,5})\text{B}$, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Hf}_{0,5})\text{B}$, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Zr}_{0,5})\text{B}$ e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ti}_{0,5})\text{B}$ a análise dos difratogramas mostra que a fase predominante é a 2:17. Devido a este resultado, as amostras foram confeccionadas novamente, com o intuito de confirmar a (im)possibilidade de formação da fase 2:14:1 com esses elementos substituintes ao ferro (i.e., Ti, Zr, Hf). Mais uma vez, os resultados da difratometria confirmaram a presença predominante da fase 2:17 para estas amostras.

TMA

As curvas obtidas pela análise termomagnética (figuras 5.4, 5.5, 5.6) mostram, para algumas amostras, picos extras sugerindo a existência de algumas outras fases além da 2:14:1, ou então, uma possível reorientação de spins. Estes picos observados durante o aquecimento da amostra, no entanto, podem também ser indicativos da presença de gases adsorvidos nas amostras, e que são eliminados quando são aquecidos. Por isso, estas transições não aparecem nas curvas quando a amostra é resfriada até à temperatura ambiente.

Este fato nos levou a buscar o valor da temperatura de transição de fase pela primeira derivada da curva de resfriamento, no intervalo conveniente. O fato de aquecer as amostras até 800°C não ocasionou a formação de outras fases devido uma possível oxidação. Este fato pôde ser verificado através da repetição de algumas medidas.

No entanto, resta considerar que alguns compostos apresentaram mais de uma real transição de fase presente nas curvas de aquecimento e resfriamento,

evidenciando a presença de outra fase presente na amostra, ou conforme já mencionado uma reorientação de spns. Para os compostos $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Cr}_{0,5})\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ga}_{0,5})\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$, as curvas de susceptibilidade por temperatura mostram uma transição de fase em torno de 780°C que acreditamos ser referente ao $\alpha\text{-Fe}$. Mesmo em quantidades mínimas (indetectável pela difratometria de raios-X ou pela espectroscopia Mössbauer) fases com alta susceptibilidade podem ser reveladas devido à sensibilidade da técnica.

Para os compostos $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$ e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Ga}_{0,5})\text{B}$ a curva apresenta, além da transição do ferro já citada, uma transição em torno de 83°C , indicando a presença da fase 2:17, que mostra transições de fase com valores bem próximos a este. O composto $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$ apresenta duas transições com valores próximos indicando a presença de outra fase além da 2:17 e a do ferro. A identificação da transição da fase 2:14:1 para este caso, foi feita pela intensidade do sinal para cada transição apontada, (tomamos o valor da transição de fase cujo pico da primeira derivada foi o mais intenso).

Para os compostos $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$ e $\text{Pr}_2(\text{Fe}_7\text{Co}_7)\text{B}$ a primeira derivada da curva TMA em torno do valor da transição aparecem picos próximos entre si de mesma intensidade, cuja diferença encontrada está em torno de 2°C , tornando difícil a escolha do pico referente a transição da fase 2:14:1, nos dois casos foi tomado o valor médio.

A figura 6.1 apresenta um gráfico do comportamento da temperatura de Curie para as amostras do tipo $\text{TR}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{M}_{0,5})\text{B}$, onde $\text{TR}=\text{Nd}$ ou Pr e $\text{M}=\text{Co}$, Cr , Ga como obtido das figuras 5.4, 5.5 e 5.6.

Entre os metais cromo, gálio e cobalto, este último foi o que apresentou maior aumento no valor de T_c , quando substituindo ao ferro ($p/x=0.5$), tal como reportado artigos na literatura [6-9, 21, 23-26]. O gálio, também, aumenta o valor de T_c , embora com intensidade menor que o cobalto. É interessante observar, ainda, que para o composto $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$, T_c é menor do que para o composto $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$. Ou seja, a substituição do neodímio pelo praseodímio é vantajosa, não só pelo preço internacional mais compensador [5], como também pela superioridade de T_c .

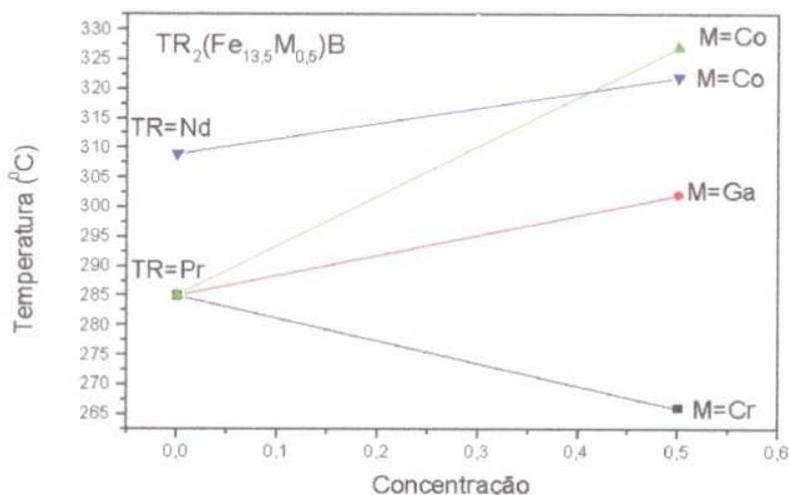


Figura - 6.1 Temperatura de Curie em função do elemento TR e M, para compostos do tipo $TR_2(Fe_{13,5}M_{0,5})B$.

Na figura 6.2 podemos ver a temperatura de Curie em função da concentração do cobalto, agora traçada em todo o intervalo $0 \leq x \leq 13$. Como esperado, também no composto com praseodímio, o cobalto eleva significativamente a temperatura de Curie.

É pertinente comparar a curva obtida neste trabalho (figura 6.2), com aquela apresentada por Bolzoni et al. [14]. Examinando-se a figura 2.7b, é possível verificar a excelente concordância entre ambas as séries de medidas.

E.M.

Os valores dos parâmetros hiperfinos ajustados para as amostras ternárias são comparáveis àqueles previamente reportados por alguns autores, considerando as usuais variações nos valores encontrados na literatura.

No caso do $Nd_2Fe_{14}B$, para comparações numéricas com resultados obtidos anteriormente por outros autores, é interessante confrontarmos os valores da tabela 2.5 e 5.4(a)

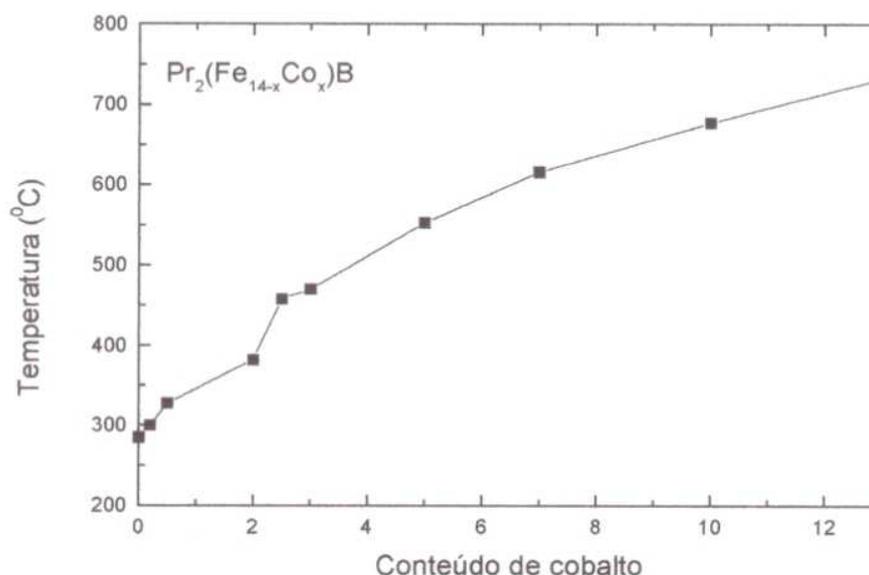


Figura 6.2 – Temperatura de Curie em função da concentração de cobalto para a série $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$, como obtida da análise termomagnética.

Nossos valores (5.4(a)) mostram uma impressionante semelhança com os valores obtidos por Noort et al. [15], inclusive a seqüência dos campos hiperfino para este composto ($\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) é a mesma à exceção dos sítios $16k_1$ e $4e$ que em nossos ajustes obtivemos valores iguais para estes dois sítios.

Considerando a substituição do ferro pelo cobalto neste composto, confrontemos os resultados de Ryan et al. [29] (ver tabela 6.1), do trabalho já comentado no Capítulo 2, com aqueles por nós obtidos na amostra onde $x=2.0$, que seria a composição mais próxima daquela investigado por aquele autor.

Tabela 6.1 – Parâmetros hiperfinos do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (TA), contendo $^{57}\text{Co}^*$ à diluição infinita [29].

Sítio	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	$B_{\text{hf}}(\text{T})$
k_1	-0.01	0.26	28,8
k_2	-0.09	0.17	30,6
j_1	-0.04	0.29	27,9
j_2	0.10	0.65	34,3
c	0.01	-0.78	28,8
e	-0.07	0.07	25,6

À exceção de uma troca de designação do sítio \underline{e} pelo \underline{c} , é excelente a concordância dos parâmetros hiperfinos determinados.

No caso do $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, verificando a tab. 2.6 vemos que os valores dos campos são, igualmente, comparáveis aos obtidos por aqueles autores.

Com relação à designação dos sítios, podemos ver que a nossa seqüência difere das seqüências dos autores citados.

Já quanto aos compostos, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{Co}_{0,5})\text{B}$, $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{13,5}\text{M}_{0,5})\text{B}$, onde $\text{M} = \text{Ga}$ e Cr , embora aparentem consistência nos ajustes, não nos deteremos em comparações em relação aos ajustes por estarem (os compostos) de fora da linha central deste trabalho ou, mesmo, por que casos como o do substituinte Ga , Cr , nem sequer foram investigados através da EM por outros autores.

Agora, especificamente com relação à série $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$, percebemos através da figura 5.10 que, enquanto comportamento geral, os campos dos vários sítios inicialmente crescem, para concentrações até aproximadamente $x=2$, para depois diminuir mais acentuadamente até a concentração de $x=10$. Por fim, existe uma tendência generalizada de estabilização dos campos ou de crescer moderadamente, à exceção do sítio $8j_2$ que aumenta bastante até $x=13$.

Os campos atribuídos aos sítios $4e$ e $8j_1$, podemos considerar, são os que mudam de posição na ordem relativa das magnitudes, conforme pode-se observar pelas linhas que se cruzam na figura 5.10, à medida que varia a concentração.

Comparando com os valores determinados por Bolzoni et al. [14] para quatro sítios e dois valores de concentração (tabela 6.2) é possível verificar estreita concordância entre os valores dos campos hiperfinos.

Tabela 6.2 – Parâmetros hiperfinos obtidos por Bolzoni et al. [14]

Sítios	Concentração	B_{hf} (T)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)
$8j_1$	$X=11,2$	23,3	0,15	0,15
	$X=2,8$	25,4	0,13	-0,19
$8j_2$	$X=11,2$	27,4	0,82	-0,06
	$X=2,8$	33,1	0,60	-0,07
$16k_1$	$X=11,2$	24,4	0,38	-0,18
	$X=2,8$	29,0	0,23	-0,31
$16k_2$	$X=11,2$	26,6	0,38	-0,20
	$X=2,8$	28,8	0,36	-0,05

Na figura 6.3 encontra-se traçada a curva do campo magnético hiperfino médio, $B_{\text{hfmédio}}$, obtido pela média ponderada das áreas (ajustadas), como função de x . Fica evidente um comportamento de "oscilação" do campo hiperfino, quando varia a concentração.

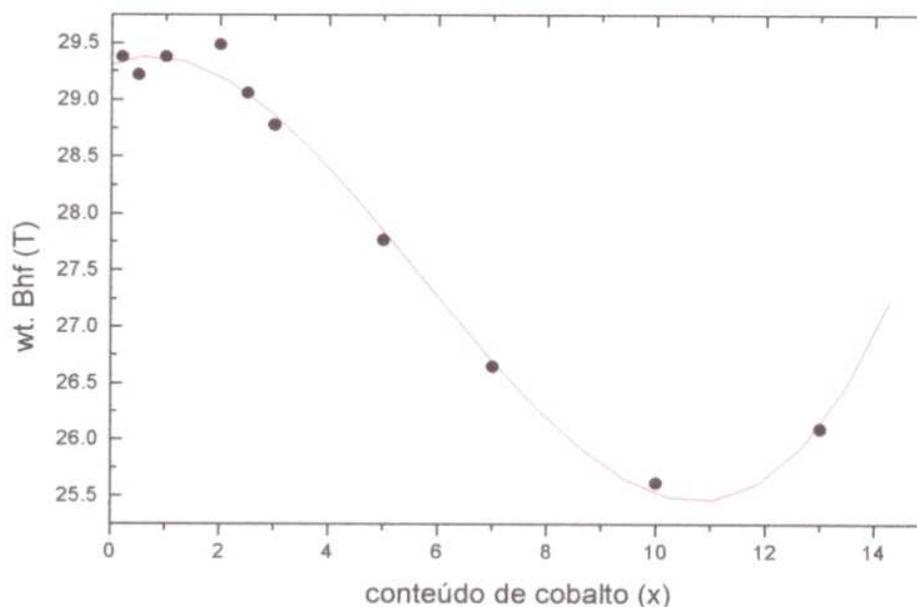


Figura 6.3 - $B_{\text{hfmédio}}$ em função da concentração de cobalto para a série $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$.

É interessante verificar que a curva de magnetização de saturação obtida por Bolzoni et al. (figura 2.7a), apresenta um máximo em torno de $x=2.8$ (p/ $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$), e depois começa a cair monotonicamente. Neste valor de concentração, igualmente, tem início uma queda no valor do campo hiperfino médio por nós obtido (figura 6.3). E ainda, ressalte-se que este comportamento (i.e., a ocorrência de um máximo na magnetização) é encontrado também no composto $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$, em torno de $x=1.4$ [6].

Este aumento da magnetização de saturação, e a subsequente diminuição com a concentração de cobalto, tem sido explicado dentro do modelo de banda rígida. Com a substituição do ferro pelo cobalto, a metade *spin-up* da banda d do ferro é ocupada antecipadamente. No entanto, quando a metade *spin-down* da banda passa a ser preenchida, o momento magnético resultante é reduzido.

Esta correlação demonstra que, neste intervalo (i.e., pouco cobalto), ambos, magnetização e campo hiperfino, dependem de parâmetros comuns, como a coordenação local e estrutura de bandas.

Como, então, entender dentro (exclusivamente) do modelo de bandas o que parece ser o esboço de uma arremetida no valor médio do campo hiperfino para a concentração $x=13$?

Neste ponto, cabe olhar com mais atenção a figura 6.4, também do trabalho de Bolzoni [14], a qual mostra um aumento abrupto sofrido pela anisotropia do praseodímio a partir da concentração $x \approx 10$. Vemos, aqui, que a anisotropia no composto $\text{Pr}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ é maior do que no composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, embora ocorra o contrário nos correspondentes compostos do neodímio. Aliás, de maneira geral, o cobalto favorece a anisotropia basal. No sistema $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$, a substituição gradativa do cobalto até faz a magnetização tornar-se basal. Já no composto $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$, a anisotropia do neodímio é mais forte do que a da rede do metal 3d e, por isto, no intervalo inteiro de substituição a anisotropia mantém-se uniaxial (ao menos em TA).

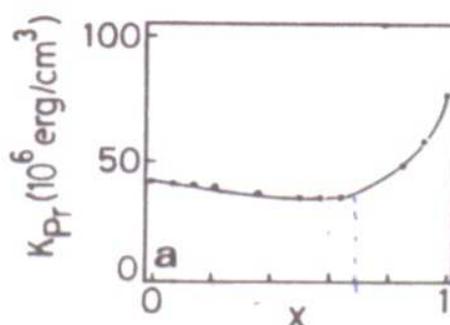


Figura 6.4 – Anisotropia do praseodímio para o composto $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ obtido por Bolzoni et al. [14].

Voltando ao composto em estudo, e visto que também é a partir da concentração $x=10$ que o campo hiperfino médio no sistema $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$ começa a crescer novamente, sugerimos uma possível correlação entre os dois fenômenos. No entanto, carece de mais análise, e eventualmente mais investigações experimentais, o fato da magnetização não acompanhar o campo

hiperfino no limite das altas concentrações de cobalto, o que não é (i.e., a não-correlação) um fenômeno comum.

No que toca ao desdobramento quadrupolar, vemos que, à exceção dos sítios $8j_1$ e $16k_2$, que têm variações abruptas quando se introduz pequenas doses de substituição de cobalto, os valores dos demais ΔE_Q 's mantêm relativa constância, quando analisados a luz da figura 5.13. No entanto, ao obter o valor médio do ΔE_Q (novamente ponderando pelas áreas ajustadas) verificamos um aumento líquido na magnitude da interação, considerando os dois pontos extremos (i.e., $x=0$ e $x=13$), sugerindo que o cobalto distorce ainda mais a simetria dos sítios. Além disto, verifica-se um vale na curva, em torno de $x \approx 3$, dando indícios de que marcantes mudanças estruturais ou eletrônicas ocorrem nesta zona de concentrações.

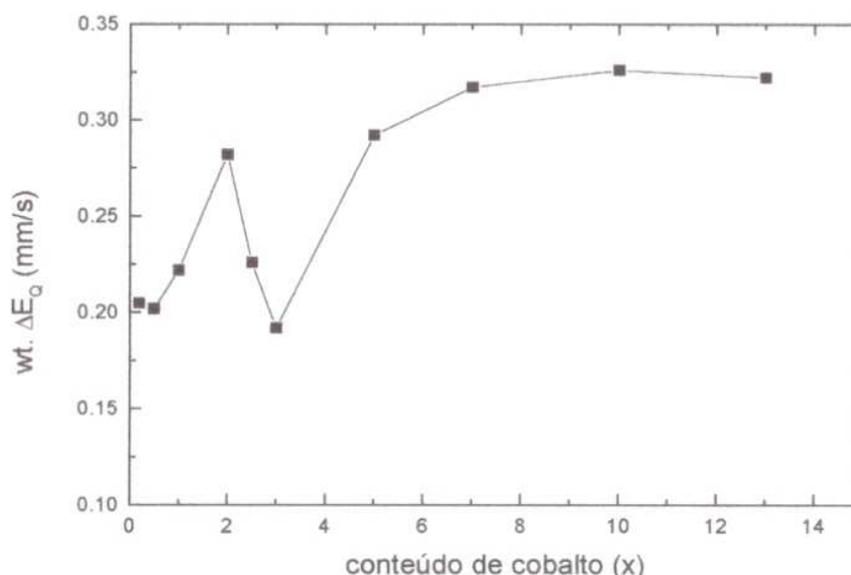


Figura 6.5 - $\Delta E_{Q\text{médio}}$ em função da concentração de cobalto, para a série $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$.

Quanto aos deslocamentos isoméricos, as maiores variações ficam por conta dos sítios $4e$ e $8j_2$. Este último chega, inclusive, a mudar de sinal na máxima concentração de cobalto examinada. Analisando o valor médio do deslocamento isomérico como função da concentração, verificamos que este parâmetro cresce entre os dois limites de concentrações estudados e que, também, apresenta uma oscilação em função da concentração de cobalto.

Por fim, analisemos a questão da ocupação preferencial pelo cobalto.

Como apontado no capítulo 2, a preferência do ferro pelo sítio j_2 ou, dito de outra forma, a aversão do cobalto por este sítio em compostos da fase 2:14:1 tem sido repetidamente observada.

No caso do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, vários são os autores que, por técnicas diversas, verificam esta tendência. Dois modelos são, via de regra, aplicados para explicar este comportamento. Um, seria o efeito dos diferentes tamanhos dos átomos de ferro e cobalto. O ferro, com maior raio atômico, preferiria sítios de volume maior. O outro modelo remete à forte preferência dos átomos de cobalto por sítios com alta coordenação de terras-raras, o que tem sido verificado inclusive para outros compostos Fe-TR, que não a fase 2:14:1. Isto é, seria um efeito de força relativa entre ligações químicas.

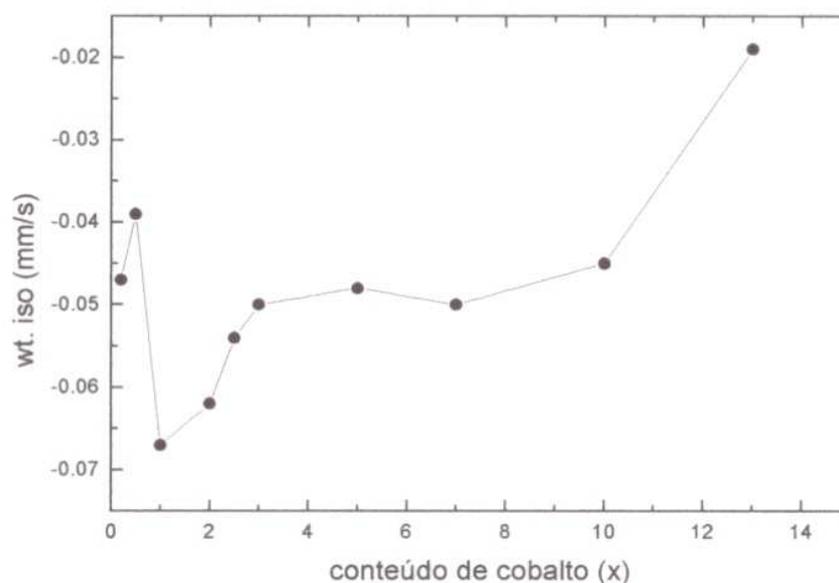


Figura 6.6 - $\delta_{\text{médio}}$ em função da concentração de cobalto, para a série $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$.

Ryan et al. [29] argumentam que se tal prerrogativa do cobalto fosse verdadeira, ele (o cobalto) deveria preferir ocupar os sítios j_1 e c, além de evitar o j_2 . Em um trabalho posterior [26], o autor confirma que o cobalto decididamente evita o sítio j_2 e, em menor grau, o sítio 4c, preferindo os sítios $8j_1$ e $16k_2$. Os sítios $16k_1$ e 4e permanecem, essencialmente, ocupados aleatoriamente.

Como ambos os compostos, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, embora com parâmetros de rede levemente diferentes, têm a mesma estrutura, os sítios j, k, c, e, mantêm em cada composto a mesma relação de volume entre as respectivas células de Wigner-Seitz.

Assim, a julgar pela semelhança química entre neodímio e praseodímio, se repetiriam as preferências do átomo de cobalto (ou do ferro, alternativamente). Entendemos que se aplicariam as mesmas justificativas anteriormente usadas para o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

No entanto, uma análise da figura 5.11 mostra que as preferências não se repetem exatamente para o composto com praseodímio o que acontece mais particularmente com o composto de neodímio.

Se, por um lado, o cobalto parece evitar os sítios $8j_1$ e $4c$, posto que as áreas subspectrais Mössbauer destes sítios crescem com X (cf. a figura 5.11), quando comparamos concentrações baixas e altas, por outro, ele (o cobalto) não evita o j_2 . Isto contraria os resultados gerais encontrados para o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ e, também, vai de encontro aos resultados de Bolzoni et al. (tabela 6.2).

Esta falta de um modelo único capaz de explicar universalmente o comportamento do cobalto, em se tratando da preferência por sítios na fase 2:14:1, mostra que é preciso investigar outros sistemas semelhantes e buscar novas proposições de modelos.

7 Conclusões

Com o propósito de sistematizar os resultados da presente investigação, arrolamos abaixo, objetivamente, as conclusões mais importantes:

Foram preparadas e caracterizadas amostras monofásicas cristalizadas na estrutura 2:14:1 dos compostos $TR_2(Fe_{14-x}M_x)B$, onde $TR=Nd$, $M=Co$ e $TR=Pr$, $M=Co, Ga, Cr$;

2- Para $TR=Nd$, $M=Zr, Hf$ e Ti e $TR=Pr$, $M=Ti$, verificou-se que não é possível preparar amostras monofásicas com $x=0,5$, pois forma-se predominantemente a fase 2:17;

3- A temperatura de Curie na série $Pr_2(Fe_{14-x}Co_x)B$ aumenta com a concentração de cobalto de $300^{\circ}C$ para $x=0,2$, até 732° para $x=13$;

4- Os campos magnéticos hiperfinos apresentam uma variação cíclica com a concentração de cobalto;

5- O aumento no campo hiperfino, em função da concentração de cobalto, que ocorre até $x \approx 2,5$, e a posterior redução no valor do mesmo, que ocorre até $x \approx 10$, está associado ao aumento/redução da magnetização, e isto pode ser explicado pelo modelo de banda rígida;

6- A retomada do crescimento no valor do campo magnético hiperfino, pra concentrações a partir de $x > 10$, sugere uma correlação com a anisotropia da rede do Pr que também aumenta, e abruptamente, deste ponto em diante;

7- O cobalto, à medida que vai substituindo o ferro, evita os sítios $4c$ e $8j_1$;

8- A preferência do cobalto não pode ser explicada pelo volume das células de Wigner-Seitz dos sítios, nem por argumentos de afinidade química com o elemento TR .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. H. Morrish, Z. W. Li, X. Z. Zhou and S. Dai. *Studies of new rare-earth permanent magnets*. Journal of Physics D.: Applied Physics 29, 2290-2296 (1996).
- [2] K. H. J. Bushow. *New developments in hard magnetic materials*. Reports on Progress in Physics 54, 1123-1213 (1991).
- [3] H. R. Kirchmayr. *Permanent magnets and hard magnetic materials*. Journal of Physics D.: Applied Physics. 29, 2763-2778 (1996).
- [4] K. H. J. Bushow. *Physics and application of novel magnet materials*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 80, 1-8 (1989).
- [5] P. Campbell. *Permanent Magnet Materials and their application*, published by Press Syndicate of the University of Cambridge, The Pitt Building, 1994.
- [6] V. Villas – Boas, F. P. Missell and S. F. da Cunha. *Magnetic properties of $La_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ and $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$* . Journal of Applied Physics 64 (10), 5549 – 5551 (1988).
- [7] D. E. Tharp. *A Mössbauer effect study of the magnetic properties of $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ and $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$* . Journal of Applied Physics. 61, 4334-4336 (1987).
- [8] H. C. Ku and L. S. Yen. *Magnetic properties of the new permanent magnet compounds $Nd_2(Fe_{0.9}M_{0.1})_{14}B$ ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni$)*. Journal of Less Common Metals 127, 42-48 (1987).
- [9] J. F. Herbst, W. B. Yelon. *Preferential site occupation and magnetic structure of $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ systems*. Journal of Applied Physics 60 (12), 4224-4229 (1986).

- [10] F. Bolzoni, F. Leccabue, O. Moze, L. Pareti, M. Solzi and A. Deriu. *3d and 4f magnetism in $Nd_2Fe_{14-x}Co_xB$ and $Y_2Fe_{14-x}Co_xB$ compounds*. Journal of Applied Physics 61 (12), 5369 – 5372 (1987).
- [11] H. M. Van Noort and K. H. J. Buschow. *On the site preference of 3d atoms in compounds of the $R_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ type*. Journal of the Less-Common Metals 113, L9-L12 (1985).
- [12] L. Pareti, M. Solzi, F. Bolzoni, O. Moze and R. Panizzieri. *3d magnetism in $Y_2Fe_{14-x}Me_xB$ with $Me = Co, Ni, Mn, Cr$* . Solid State Communications 61 (12) 761-766 (1987).
- [13] J. P. Gavigan and D. Givord, *Intrinsic and extrinsic properties of rare earth-transition metal compounds and permanent magnets*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 84, 288-298 (1990).
- [14] F. Bolzoni, J. M. D. Coey, J. Gavigan, D. Givord, O. Moze, L. Pareti and T. Viadieu. *Magnetic properties of $Pr_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ compounds*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 65, 123 – 127 (1987).
- [15] H. M. Van Noort, D. B. De Mooij and K. H. J. Buschow. *^{57}Fe Mössbauer investigation of ternary compounds of the $R_2Fe_{14}B$ Type*. Journal of the Less-Common Metals. 115, 155-165 (1986).
- [16] J. F. Herbst, J. J. Croat and F. E. Pinkerton. *Relationships between crystal structure and magnetic properties in $Nd_2Fe_{14}B$* . Physical Review B 29 (7), 4176–4178 (1984).
- [17] F. Leccabue, *Magnetic, Mössbauer and structural characterization of $TR_2Fe_{14}B$ ($RE = Nd, Y, Tb, Gd$) single crystals*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 83, 174-176 (1990).

- [18] A. Simopoulos and D. Niarchos. *Spin Reorientation in (RE) (TM)₁₄B alloys (RE= Rare Earth, TM= transition metal)*. *Hyperfine Interactions* 40, 425-428 (1988).
- [19] G. J. Long, O. A. Pringle, G. K. Marasinghe, F. Grandjean and K. H. J. Bushow. *A Mössbauer-effect study of a series of R₂Fe₁₄C hard magnetic materials*. *Journal of Applied Physics* 69, (8) 6040-6042 (1991).
- [20] J. M. D. Coey, *Comparison of the intrinsic magnetic properties of R₂Fe₁₄B and (Fe₁₁Ti₁): R=rare earth*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 80, 9-13 (1989).
- [21] F. Pourarian, S. Y. Jiang, L. Y. Zhang, E. B. Boltich, S. G. Sankar and W. E. Wallace. *Structural and magnetic properties of (Tm_{2-x}Dy_x)Fe₁₄B and Tm₂(Fe_{14-x}Co_x)B alloy systems*. *Journal of Applied Physics* 63 (10), 5540-5542 (1988).
- [22] W. Kappel, E. Burzo, V. Pop. *Magnetic properties of Nd₂Fe_{14-x}M_xC compounds*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 157/158, 35-36 (1996).
- [23] C. D. Fuerst, J. F. Herbst and E. A. Alson. *Magnetic properties of Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B alloys*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 54-57, 567-569 (1986).
- [24] P. Deppe and M. Rosenberg, S. Hirosawa and M. Sagawa. *A ⁵⁷Fe Mössbauer study of Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B*. *Journal of Applied Physics* 61(8), 4337-4339 (1987).
- [25] Y. Sano, H. Onodera, H. Yamauchi and H. Yamamoto. *Magnetic properties of the 3d sublattice in pseudoternary compounds Y₂Fe_{14-x}M_xB with M = Co and Mn*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 79, 67-75 (1989).
- [26] L. X. Liao, Z. Altouiam and D. H. Ryan. *Cobalt site preferences in iron rare-earth – based compounds*. *Physical Review B* 47 (17), 11230-11241 (1993).

- [27] K. Erdmann, T. Sennemamm and M. Rosenberg. *Hyperfine fields at iron and carbon nuclei in $Gd_2Fe_{14}C$* . Journal of Less-Common Metals 146, 59-65 (1989).
- [28] Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura and M. Sagawa. *Magnetic properties of the $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ system*. Applied Physics Letters 46 (3) 308-310 (1985).
- [29] D. H. Ryan, Z. Altounian, J. O. Strom-Olsen and W. B. Muir. *Direct determination of cobalt site preferences in $Nd_2Fe_{14}B$ at infinite dilution*. Physical Review B. 39 (7), 4730-4732 (1989).
- [30] C. Abache and H. Oesterreicher, *Structural and magnetic properties of $R_2Fe_{14-x}T_xB$ ($R= Nd, Y; T= Cr, Mn, Co, Ni, Al$)*. Journal of Applied Physics 60 (3), 1114-1117 (1986).
- [31] Z. W. Li, X. Z. Zhou and A. H. Morrish. *^{57}Fe Mössbauer studies of $Nd_2Fe_{14}B$ and $Nd_2Fe_{12.5}Si_{1.5}B$ ($T=77-300K$)*. Physical Review B 41 (13), 8617-8623 (1990).
- [32] R. Fruchart, P. L. Herritier, P. Dalmas de Reotier, D. Fruchart, P. Wolfers, J. M. D. Coey, L. P. Ferreira, R. Guillen, P. Vulliet and A. Yaouanc. *Mössbauer Spectroscopy of $R_2Fe_{14}B$* . Journal of Physics F: Metal Physics 17, 483-501 (1987).
- [33] Q. Ling, J. M. Cadogan and J. M. D. Coey, *Mössbauer spectra of $Nd_2Fe_{14}B$ and related compounds*. Hyperfine Interactions 28, 655- 658 (1986).
- [34] F. Grandjean, G. J. Long, O. A Pringle and J. Fu. *A Mössbauer Effect Study of the $RE_2Fe_{14}B$ Magnets, where RE is Y, Pr, Nd and Gd* . Hyperfine Interactions 62, 131-146(1990).
- [35] M. Fähnle, K. Hummler, M. Liels, T. Buerle. *Ab initio Electron Theory for hard-magnetic rare earth-transition-metal intermetallics*. Applied Physics A. 57, 67-76 (1993).

- [36] D. Givord. *Magnetic properties and crystal structure of Nd₂Fe₁₄B*. Solid State Communications 50 (6), 497 – 499 (1984).
- [37] J. M. Cadogan. *Mössbauer spectroscopy and rare-earth permanent magnets*. Journal of Physics D.: Applied Physics 29, 2246 – 2254 (1996).
- [38] P. Deppe, M. Rosenberg, S. Hirosawa and M. Sagawa. A ⁵⁷Fe Mössbauer study of Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B. Journal of Applied Physics 61, (8) 4337-4339 (1987).
- [39] H. Onodera, A. Fujita, H. Yamamoto, M. Sagawa and S. Hirosawa. *Mössbauer study of the intermetallic compound Nd₂Fe₁₄B: Interpretation of complex spectrum*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 68, 6-14 (1987).
- [40] V.I. Goldanskii, R. H. Herber. *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. New York and London, Academic Press, 1968.
- [41] G.K. Wertheim, *Mössbauer Effect: Principles and Applications*; New York, Academic Press, 1964.
- [42] P. Gütlich; R. Link; A. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [43] R. L. Cohen, *Applications of Mössbauer Spectroscopy*- vol.1, Academic Press, New York, 1976, pg. 16
- [44] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*. University of Notre Dame, Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [45] E. de Moraes. *Estudo da oxidação dos compostos intermetálicos Fe₁₇R₂ (R=Sm, Pr, Nd)* Instituto de Física Gleb Wataghin., Unicamp, Campinas, 1990.

- [46] G. J. Long and F. Grandjean. *The importance of the Wigner-Seitz cell volume in determining the cobalt site occupancy in $Nd_2(Fe^{57}Co)_{14}B$* . Journal of Magnetism and Magnetic Materials 162, 162-166 (1996).
- [47] O. A. Pringle, G. J. Long, D. E. Tharp, W. J. James and Y. Chang. *The temperature dependence of the Mössbauer hyperfine parameters in $Nd_2Fe_{14}B$* . Hyperfine Interactions 40, 437-440 (1988).
- [48] A. Paesano Jr.. *Epidoto: Estudo de suas Propriedades Estruturais e de Campos Hiperfinos*, Tese de Mestrado, UFRGS, 1982.
- [49] T.M. Coelho. *Efeitos Dopantes Substitucionais e Intersticiais em Compostos $Fe_{17}Nd_2$* . Tese de Mestrado, UEM, 1999.
- [50] R. Grössinger, G. Hilscher, H. Kirchmayr, H. Sassik, R. Strnat and G. Wiesinger. *Investigation of the magnetic properties of Nd-Fe-B based magnetic materials*. Physica 130B, 307-311 (1985).
- [51] H. Ying-Kai, C. H. Wu, Y.C. Chuang, Y. Fu-Ming e F. R. De Boer. *First-Order Magnetic transition in $(NdPr)_2Fe_{14}B$* . Journal of the Less-Common Metals 132, 317-325 (1987).
- [52] S. Dai, A. H. Morrish, X. Z. Zhou, B. P. Hu and S. C. Zhang. *Mössbauer study of the permanent magnetic material $(Nd_{1-x}Y_x)_2Fe_{14}B$* . Hyperfine Interactions 41, 467-470 (1988).
- [53] G. K. Marasinghe, O. A. Pringle, G. J. Long, W. J. James, D. Xie, J. Li, W. B. Yelon, F. Grandjean. *Neutron-diffraction and Mössbauer effect study of the preferential silicon site occupation and magnetic structure of $Nd_2(Fe_{14-x}Si_x)B$* . Journal of Applied Physics 74, (11) 6798-6809 (1993).

- [54] Persiano A I. C ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy applied to the study of rare-earth iron permanent magnets. *Hyperfine Interactions* 122, 71 – 82 (1999).
- [55] Y. B. Kim, J. Han-Min, T. K. Kim *Spin reorientation and magnetocrystalline anisotropy of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$* . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 191, 133-136 (1999).
- [56] M. Fähnle, *Replay on "On the determination of the hyperfine fields in various $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds"*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 127, L278-L280 (1993).
- [57] F. E. Pinkerton and W. R. Dunham *Mössbauer effect in $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds*, *Journal of Applied Physics* 57, 4121-4123 (1985).
- [58] J. M. Cadogan, *Mössbauer spectroscopy and rare-earth permanent magnets*. *Journal of Physics D.: Applied Physics*, 29 2246-2254 (1996).
- [59] M. Sagawa, *Permanent magnetic based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds*. *IEEE Transactions on magnets* 20, (5) 1584 -1589 (1984).
- [60] K. H. J. Buschow, D. B. De Mooij, S. Sinnema, R. J. Radwanski and J. J. M. Frame. *Magnetic crystallographic properties of ternary rare earth compounds of the type $\text{TR}_2\text{Co}_{14}\text{B}$* ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 51, 211- 217 (1985).