



# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

## PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

**Tania Maria Coelho**

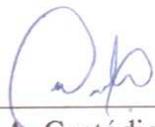


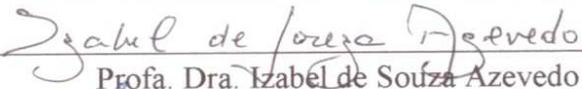
### EFEITOS DOPANTES SUBSTITUCIONAIS E INTERSTICIAIS EM COMPOSTOS $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$

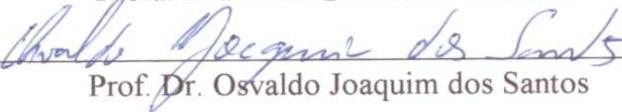
Este exemplar compreende a redação final  
da Dissertação de Mestrado defendida pela  
aluna Tania Maria Coelho

Maringá, 25 de maio de 1999.

Banca Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Maurício A. Custódio de Melo – presidente

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Izabel de Souza Azevedo

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Osvaldo Joaquim dos Santos



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**



**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**Tania Maria Coelho**

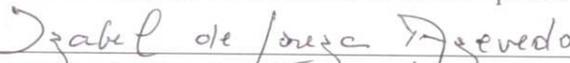
**EFEITOS DOPANTES SUBSTITUCIONAIS E INTERSTICIAIS  
EM COMPOSTOS  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$**

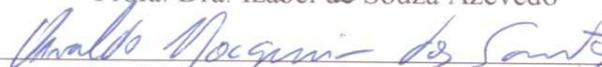
Este exemplar compreende a redação final  
da Dissertação de Mestrado defendida pela  
aluna Tania Maria Coelho

Maringá, 25 de maio de 1999.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Maurício A. Custódio de Melo – presidente

  
Prof.ª. Dra. Izabel de Souza Azevedo

  
Prof. Dr. Osvaldo Joaquim dos Santos

---

Maringá-PR., Maio - 1999.



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**EFEITOS DOPANTES SUBSTITUCIONAIS E  
INTERSTICIAIS EM COMPOSTOS  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$**

**TÂNIA MARIA COELHO**

---

Maringá, 1999.

**EFEITOS DOPANTES SUBSTITUCIONAIS E  
INTERSTICIAIS NO COMPOSTO Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>**

**TÂNIA MARIA COELHO**

**DISSERTAÇÃO REALIZADA SOB  
A ORIENTAÇÃO DO PROFESSOR  
Dr. MAURÍCIO A. C. MELO, APRE-  
SENTADA AO DEPARTAMENTO DE  
FÍSICA DA UEM, PARA OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE MESTRE EM FÍSICA.**

**Banca Examinadora:**

**Maurício A. C. de Melo - (UEM) orientador**

**Osvaldo Joaquim dos Santos - (UEM)**

**Elisa Baggio Saitovitch - (CBPF)**

**Cesar Canesin Colucci - Suplente (UEM)**

**Izabel Azevedo - Suplente (CBPF)**

**MARINGÁ, 1999**

A TODA MINHA FAMÍLIA ESPECIALMENTE  
AOS MEUS PAIS

## AGRADECIMENTOS

### DÍVIDAS PESSOAIS NUNCA PODERÃO SER AGRADECIDAS ADEQUADAMENTE:

- A Deus
- Ao Prof. Dr. Maurício A.C. Mello. Fonte constante de desafios e inspirações. Agradeço pela orientação e confiança.
- Expresso minha gratidão aos professores, Dr. Andréa Paesano Jr. e Dr. Cesar Canesin Colucci, pelo apoio incondicional de várias maneiras.
- Aos professores e amigos, que compõe o grupo de mestrado e graduação em Física desta e outras instituições, que tantas vezes deixaram suas ocupações para virem em meu auxílio.
- Aos funcionários do departamento de Física, sempre solícitos quando precisei durante a realização deste trabalho.
- Ao nosso coordenador, ao vice e secretária do mestrado, Mauro L. Baesso, Antonio Carlos Bento e Akiko Nisida pelos serviços prestados com a devida atenção.
- Às pessoas que me auxiliaram em toda parte computacional, Paulino Kenji Sato, Paulo A. de Castro, Paulo R. B. Pedreira e Claudio Ichiba.
- Ao professor Dr. José Noboru Maki, infinita gratidão e respeito pelos sábios conselhos e apoio durante toda minha vida acadêmica.
- Aos técnicos da UNICAMP, Raquel de A. Ribeiro, José Alfredo Fraymann e Adelino A. Coelho, pelo auxílio no laboratório de Difração de Raio-X.
- Sou especialmente grata a Arnaldo Antonio Piloto, mais do que tudo, a sua paciência e amor.
- À CAPES pelo apoio financeiro.

## ÍNDICE

<b>RESUMO</b>	3
<b>ABSTRACT</b>	4
<b>CAPÍTULO 1</b>	5
<b>INTRODUÇÃO</b>	5
<b>CAPÍTULO 2</b>	9
<b>Efeito Mössbauer</b>	9
2.1)- Considerações Gerais	9
<b>2.2)- Espectro Mössbauer</b>	11
<b>2.3)- As Interações Hiperfinas</b>	12
2.3.1)- Deslocamento Isomérico	12
2.3.2)- Desdobramento Quadropolar	14
2.3.3)- Interação Magnética	16
Bhf nos sítios de <sup>57</sup> Ferro	19
Origem do Bhf em Materiais Magnéticos	19
2.3.4)- Interação Magnética e Elétrica Combinada	20
<b>FATOR F</b>	22
<b>CAPÍTULO 3</b>	24
<b>COMPOSTO Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub></b>	24
<b>COMPOSTO TR<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub></b>	27
<b>CAPÍTULO 4</b>	35
<b>Preparação das amostras</b>	35
<b>4.1- METODOLOGIA</b>	35
Forno a arco	37
Sistema Sieverst	39
<b>CAPÍTULO 5</b>	40
<b>Espectroscopia Mössbauer</b>	40
Equipamento Mössbauer	40
Fontes Mössbauer	42
Técnicas para Ajustes de Espectros Mössbauer	43
Magnetômetro de Amostra Vibrante	44
Difração de Raios-X	47
<b>CAPÍTULO 6</b>	49
<b>Discussão dos Resultados e Conclusões</b>	49
6.1- Difração de Raios-X	49
6.2- Magnetômetro de Amostra Vibrante	51
6.3- Espectroscopia Mössbauer	53
6.3.1- Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	54
6.3.2- Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17-x</sub> Ga <sub>x</sub>	56
6.3.3- Amostras de Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17-x</sub> Ga <sub>x</sub> nitretadas pelo sistema Sieverst	62
6.3.4- Amostras de Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17-x</sub> Ga <sub>x</sub> hidrogenadas pelo sistema Sieverst	65
<b>6.4- CONCLUSÕES</b>	70

<i>6.5-Perspectivas</i>	72
<i>APÊNDICE A</i>	73
Diagrama de Fase em Equilíbrio Para os Sistemas Fe/TR	73
<i>APÊNDICE B</i>	74
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	75

## RESUMO

Recentemente os compostos do tipo  $TR_2Fe_{17-x}Ga_x$  têm atraído muito a atenção por causa do destaque da propriedade intrínseca dos ímãs duros como ímãs permanentes de potencial alta performance. As propriedades estruturais e magnéticas destes compostos têm sido largamente investigadas. Sabemos que o momento magnético e a temperatura de Curie dos compostos  $TR_2Fe_{17}$  são fortemente aumentados pela incorporação de nitrogênio e hidrogênio. Além disso, a absorção de  $N_2$  e  $H_2$  também muda bastante a anisotropia magnetocristalina dos compostos.

Aqui nós apresentamos os resultados da espectroscopia Mössbauer de  $^{57}Fe$  e da magnetização nos compostos  $Nd_2Fe_{17-x}Ga_xM_y$ , (  $M$  = hidrogênio e nitrogênio ) os quais nos fornecem algumas informações sobre as suas propriedades magnéticas.

## ABSTRACT

Recently the compounds  $TR_2Fe_{17-x}Ga_x$  have attracted much attention because of the outstanding intrinsic hard-magnetic properties as potential high-performance permanent magnets. The structural and magnetic properties of these compounds have been extensively investigated. It is well known now that the magnetic moment and Curie temperature of  $TR_2Fe_{17}$  compounds are strongly increased by the interstitial nitrogen and hydrogen. Furthermore, the absorption of  $N_2$  and  $H_2$  strongly changes the magnetocrystalline anisotropy of the compounds.

Here we present the results of  $^{57}Fe$  Mössbauer and magnetization studies on  $Nd_2Fe_{17-x}Ga_xM_y$  ( $M = H_2$  and  $N_2$ ), which provide some information concerning its magnetic properties.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O magnetismo é um dos campos de pesquisa mais férteis e mais ativos na Física da Matéria Condensada. Do ponto de vista da pesquisa em física básica, os fenômenos magnéticos representam uma aplicação complexa de mecânica quântica, física estatística e eletromagnetismo. Por outro lado, os materiais magnéticos desempenham um papel importante na tecnologia moderna. Isto faz com que o magnetismo exerça uma grande atração sobre os físicos teóricos e experimentais. Em linhas gerais, os principais objetivos da pesquisa nesta área são a compreensão das origens macroscópicas das propriedades magnéticas dos materiais, a descoberta de novos materiais e fenômenos, o estudo das propriedades termodinâmicas e das excitações dinâmicas dos sistemas magnéticos, e o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas. Isto é feito com uma enorme variedade de técnicas experimentais e teóricas, o que faz com que o magnetismo seja uma excelente área para formação de pesquisadores e técnicos com atuação em diversos campos da ciência e tecnologia.

Um dos tópicos fundamentais de pesquisa básica nesta área é a origem do magnetismo em isolantes e metais. Isto envolve dois aspectos, a origem dos momentos magnéticos microscópicos e a natureza das interações entre eles. Os

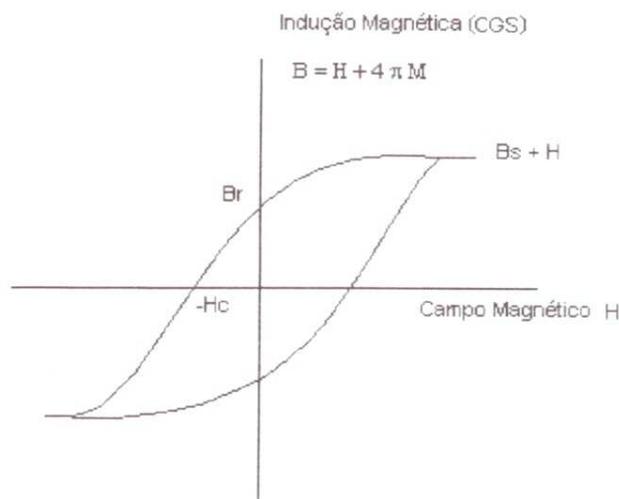
momentos têm origem na estrutura eletrônica dos átomos ou dos íons que formam um material e têm, portanto, características bem distintas nos isolantes (ou semicondutores) e nos metais. Exemplos clássicos de materiais isolantes são óxidos, sulfetos, cloretos ou fluoretos de elementos do grupo de transição 3d(Fe, Ni, Co e Mn, por exemplo) ou de terras raras 4f(Nd, Sm, Eu e Gd entre outros). Nesses materiais os momentos magnéticos são localizados nos íons metálicos. Em contraposição com Fe ou Ni puros, assim como em alguns compostos intermetálicos de transição, os momentos não são localizados, são itinerantes. Os fundamentos do magnetismo em isolantes foram compreendidos antes da década de 70. Por outro lado, várias questões fundamentais do magnetismo itinerante ainda hoje não têm respostas satisfatórias.

Considerações de estrutura eletrônica estabelecem também o mecanismo da interação entre os momentos magnéticos e entre os momentos e a rede cristalina. Quando a interação entre os momentos é forte suficiente para se sobrepor à agitação térmica, eles tendem a ficar alinhados coletivamente resultando em magnetização. É esta magnetização que determina a resposta macroscópica do material a campos externos. Por outro lado, se a temperatura é aumentada, a desordem térmica aumenta e a magnetização diminui, tendendo bruscamente a zero numa temperatura de transição  $T_c$ . A medida e a interpretação teórica detalhadas da variação da magnetização  $M$  com a temperatura  $T$  num material magnético constituem um tópico atual de pesquisa em magnetismo. Quando a temperatura ultrapassa o valor crítico  $T_c$ , o sistema passa da fase ordenada (momentos alinhados) para a fase paramagnética, sofrendo uma transição de fase. A interação entre os momentos e a rede cristalina resulta numa dependência dessas propriedades com a direção da magnetização no cristal e introduz uma anisotropia magnética.

As propriedades de materiais e os fenômenos magnéticos são investigados experimentalmente com uma grande variedade de técnicas. As propriedades termodinâmicas são medidas, por exemplo, através de técnicas de magnetometria de amostra vibrante ou SQUID, susceptibilidade dc e ac, calor

específico, resistividade, dilatação térmica, espalhamento elástico de nêutrons, ressonância magnética, espectroscopia de efeito Mössbauer, etc.

Os materiais magnéticos são classificados em três grandes classes, de acordo com sua aplicação: ímãs permanentes, materiais de alta permeabilidade e materiais para gravação magnética. O que determina a aplicação de cada material é seu ciclo de histerese, que representa a magnetização  $M$ , ou o campo  $B$  resultante, em função do campo  $H$  aplicado (por exemplo, por meio de uma corrente elétrica numa bobina).



(Fig. 1)- Curva de magnetização padronizada

Algumas das mais importantes características dos elementos terras raras, as quais nos leva a sua utilização, é a de apresentarem grande anisotropia magnética e alto  $H_c$ .

A característica de grande importância do ferro (metal de transição) é a de ter forte interação ferromagnética e alta magnetização. Por isso, sua mistura com um terra rara nos fornece um bom material magnético a ser estudado.

Os ímãs permanentes constituem a aplicação mais antiga e mais facilmente identificável dos materiais magnéticos. Sua função é criar um campo

magnético externo permanente. Para ser utilizado, num bom ímã, o material deve ter altos valores de magnetização remanente  $M_r$  e de campo coercitivo  $H_c$  (fig.1), ou seja, um alto valor do chamado produto-energia  $(BH)_{máx}$ . A descoberta das excelentes propriedades das ligas de terra rara e ferro resultou dos trabalhos empíricos de indústrias japonesas e americanas.

Nestas ligas o papel da terra rara é produzir uma grande anisotropia magnética, responsável pelo alto valor de  $H_c$ , enquanto que a grande magnetização é devida à forte interação ferromagnética entre os íons de Fe.

Os ímãs permanentes são empregados em dispositivos eletromagnéticos (geradores e motores de automóveis, aviões, eletrodomésticos, relógios, computadores, etc.), dispositivos eletroacústicos (alto-falantes, fones e microfones de telefones, agulhas magnéticas e toca-discos, etc.), instrumentos de medida (galvanômetros e balanças), dispositivos de torque (ultracentrífugas, medidores de potência elétrica, etc.), equipamentos médicos, componentes de microondas, instrumentos e equipamentos científicos diversos, etc. O mercado mundial de ímãs permanentes é da ordem de U\$ 1 bilhão, mas o mercado dos bens que deles dependem é dezenas de vezes maior[30].

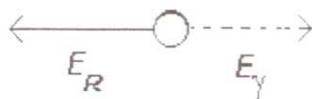
Os principais desafios da pesquisa em materiais para uso em ímãs permanentes são: a compreensão da origem e do papel das interações nos materiais desenvolvidos empiricamente, suas propriedades térmicas, magnéticas e mecânicas, a síntese de novos materiais com maiores produtos - energia, temperaturas de Curie mais elevadas, com maior facilidade de fabricação em massa, melhores propriedades mecânicas e, se possível, baseados em minerais abundantes. Neste estudo, apresentamos de forma bastante suscinta uma visão geral sobre o que está sendo realizado no nosso projeto de mestrado, que está relacionado a ligas metálicas. Recentemente inúmeros trabalhos têm dado atenção à fase  $TR_2Fe_{17}$  (TR= terra rara).

## CAPÍTULO 2

### Efeito Mössbauer

#### 2.1)- Considerações Gerais

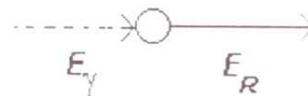
O efeito Mössbauer é o fenômeno de emissão ou absorção de um fóton de raio  $\gamma$  sem perda de energia devido ao recuo do núcleo e sem alargamento térmico. Ou seja, o núcleo ao executar uma transição de fase do estado excitado para o estado fundamental, emite um fóton de radiação  $\gamma$ , este fóton é caracterizado por uma energia  $E = h \gamma$ , e esta energia será reabsorvida por outro núcleo de mesmo tipo do núcleo emissor ( com iguais  $Z$  e  $n$  ). Esta energia terá que ser suficiente para excitar o núcleo do estado fundamental para o estado excitado e também para compensar o seu recuo. Chamaremos por  $E_0$  a energia de excitação do núcleo e por  $E_R$  a energia de recuo.



(Fig.2.1-a)- Emissão de raio  $\gamma$

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad E_\gamma = E_0 - E_R$$

Energia de recuo                  Energia do raio  $\gamma$



(Fig. 2.1-b)- Absorção de raio  $\gamma$

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad E_\gamma = E_0 + E_R$$

Energia de recuo                  Energia do raio  $\gamma$

Pelo princípio de conservação do momento o raio  $\gamma$  ao ser emitido Fig.(2.1-a)[1] não provoca um recuo do núcleo, por ele estar preso à rede

cristalina (sólido) o átomo recua como um todo. Este efeito provoca uma energia de recuo aproximadamente zero ( $E_R \approx 0$ ). Comparando o caso do núcleo emissor e o absorvedor Fig.(2.1-b), nota-se estarem fora de ressonância por uma energia  $2E_R$ . Partindo do princípio da incerteza de Heisenberg que relaciona as grandezas tempo e energia,  $\Delta E \Delta T \geq \hbar$ , associando  $\Delta E$  com a energia do nível excitado e  $\Delta T$  a meia vida do nível excitado, o núcleo apresentará uma linha de emissão ou absorção que é descrita pela lei de Breit-Wigner[5].

$$I(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}$$

$$\Gamma = \text{largura natural da linha } (\Gamma \geq \frac{\hbar}{\tau})$$

$$E_0 = \text{energia de excitação do nível} = E - E_0$$

É necessário para haver absorção ressonante uma sobreposição das linhas de emissão e absorção, isto se a largura natural da linha espectral for,  $\Gamma \geq 2 E_R$ .

O tempo de vida média do estado excitado determina a largura da linha de transição. Se tivermos tempo de vida média maiores, teremos conseqüentemente linhas de absorção estreitas, diminuindo assim a superposição entre as linhas de emissão e absorção. Portanto, para obtermos bons resultados experimentais tempos de vida mais curtos são mais apropriados, pois as linhas de transição se alargam.

Para a espectroscopia Mössbauer tempos de vida médios dos estados nucleares excitados podem variar de  $\sim 10^{-6}$  a  $\sim 10^{-11}$  s[5]. Por exemplo, o isótopo mais usado para o estudo de espectroscopia Mössbauer é o  $^{57}\text{Fe}$ . Observemos suas características:

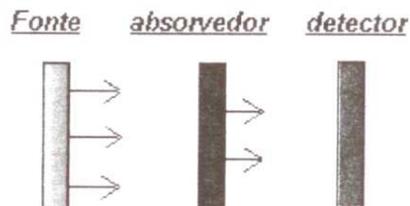
$$\text{Tempo de vida médio primeiro estado excitado} \Rightarrow \tau = 1,43 \times 10^{-7} \text{ s};$$

$$\text{Largura natural da linha} \Rightarrow \Gamma = 4,55 \times 10^{-9} \text{ eV};$$

Energia de recuo  $\Rightarrow E_R = 1,95 \times 10^{-3}$  eV; [5]

## 2.2)- Espectro Mössbauer

Nos experimentos Mössbauer a fonte e o absorvedor movem-se um em relação ao outro. Como o efeito Doppler, que é oriundo do movimento térmico dos átomos, era usado para obter-se uma superposição das linhas de emissão e absorção, fornecemos velocidades diferentes à fonte emissora (com o objetivo de simular o efeito Doppler), e iniciam-se as contagens de raios  $\gamma$  transmitidos como função da velocidade relativa. O espectro mostra com que energia os raios  $\gamma$  foram mais absorvidos, que corresponde à velocidade onde as linhas de transmissão e absorção se sobrepõem, ou seja, mostra a máxima ressonância [5].



(Fig. 2.3)- Esquema de um sistema Mössbauer

## **2.3)- As Interações Hiperfinas**

São chamadas de interações hiperfinas as interações entre um núcleo com os campos elétricos e magnéticos, originados pela camada eletrônica do próprio átomo e dos íons da região nuclear, ocorrendo assim uma perturbação nos níveis de energia.

Utilizamos na espectroscopia Mössbauer(EM) somente quatro classes de interações:

2.3.1)Deslocamento Isomérico

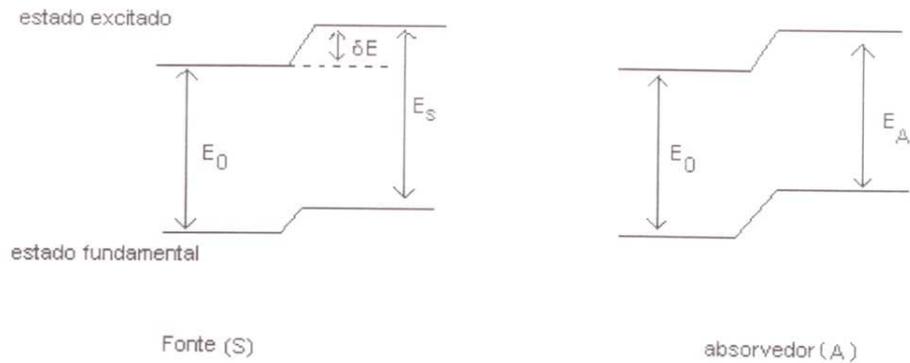
2.3.2)Desdobramento Quadrupolar

2.3.3)Interação Magnética

2.3.4)Interação magnética e elétrica combinadas

### **2.3.1)- Deslocamento Isomérico**

O Deslocamento Isomérico ( $\delta$ ) origina-se da interação eletrostática entre o núcleo e os elétrons  $s$ , que penetram no núcleo. O resultado desta interação provoca uma mudança na posição dos níveis energéticos nucleares, tanto no núcleo emissor quanto no absorvedor. Deslocando o centro de simetria do espectro.



(Fig. 2.4)- Origem do deslocamento isomérico.

A carga nuclear interage eletrostaticamente com a nuvem eletrônica dos elétrons  $s$ , mudando a posição dos níveis nucleares por uma pequena quantidade  $\delta E$ .

O  $\delta$  é dado pela equação:

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Z e^2 R^2 |\Psi_{(0)}|^2$$

$e^2 |\Psi_{(0)}|^2 \Rightarrow$  Densidade eletrônica do núcleo Mössbauer

$Z \Rightarrow$  Número atômico

$e \Rightarrow$  carga eletrônica

O raio do núcleo excitado  $R_e$  é diferente do raio do núcleo do estado fundamental  $R_f$ , então, a equação da diferença de energia é dada por:

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_e^2 - R_f^2) |\Psi_{(0)}|^2$$

O  $\delta$  observado em experimentos é igual a:[4]

$$\delta_{IS} = \frac{4\pi}{5} Z e^2 [\Psi_{A(0)}^2 - \Psi_{S(0)}^2] R^2 \frac{\delta R}{R}$$

$\delta R = R_e - R_f \Rightarrow$  variação do raio nuclear

$$\delta_{IS} = \frac{4\pi}{5} Z e^2 [\Psi^2_{A(0)} - \Psi^2_{S(0)}] R \delta R$$

O fator  $\delta R$  contém somente parâmetros nucleares ; o fator  $[\Psi^2_{A(0)} - \Psi^2_{S(0)}]$  contém a densidade de carga eletrônica no núcleo Mössbauer e esta informa , o estado de oxidação, o caráter das ligações, a valência do átomo Mössbauer e também a eletronegatividade e o número de ligantes coordenados. Por exemplo se  $\frac{\delta R}{R}$  for conhecido (módulo e sinal) pode-se examinar o caráter covalente de uma ligação química contendo um isótopo Mössbauer.

### 2.3.2)- Desdobramento Quadrupolar

Núcleos com número quântico de spin maior que  $\frac{1}{2}$  ( $I > \frac{1}{2}$ ) existirão quando a distribuição de carga não for esfericamente simétrica, então o núcleo passará a ter um momento de quadrupolo elétrico associado. A interação de quadrupolo do núcleo com a principal componente do tensor gradiente de campo elétrico (EFG), não nulo, na região nuclear, desdobra estado nuclear em subníveis, estes desdobramentos são conhecidos como "desdobramento quadrupolar" ( $\Delta E_q$ ).

O tensor gradiente de campo elétrico diagonalizado é:

$$V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$$

Hamiltoniano da interação é:

$$H_Q = \bar{Q} \cdot \bar{\nabla} \bar{E}$$

$\vec{Q}$  = tensor momento de quadrupolo nuclear

$\vec{\nabla} E = - \nabla \nabla v$  = gradiente de campo elétrico

$v$  = potencial elétrico

Da mecânica quântica sabemos que o núcleo tem normalmente  $2I+1$  ( $I$  é o spin nuclear) orientações relativa a um eixo externo, e estes são descritos por valores  $I_z$ , variando de  $-I$  a  $+I$ . Para um spin nuclear  $I_z = \frac{1}{2}$ , os estados avaliados são  $I_z = \frac{1}{2}$  e  $I_z = -\frac{1}{2}$ , os dois estados possuem a mesma energia e não ocorre desdobramento quadrupolar.

A interação quadrupolar elétrica desdobra o primeiro estado nuclear excitado do  $^{57}\text{Fe}$  em subníveis, como mostra a figura (2.5.a), com os autovalores: [4]

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} e V_{zz} Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$\eta$  = parâmetro de assimetria e é dado por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

com  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ ;  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$

$$0 \leq \eta \leq 1$$

O termo  $\pm$  corresponde ao fato de que os estados  $I_z = \pm \frac{3}{2}$  e  $I_z = \pm \frac{1}{2}$

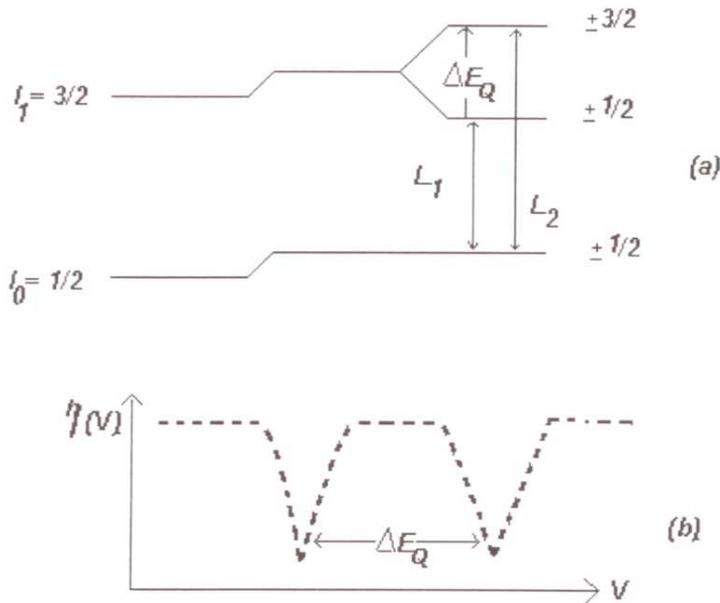
são igualmente perturbados, mas em direções opostas.

A diferença de energia entre dois subestados é (no caso E.F.G. com simetria axial  $\eta = 0$ ):

$$\Delta E_Q = \frac{e Q V_{zz}}{2}$$

A distância  $\Delta$  entre as duas linhas corresponde exatamente à energia do  $\Delta E_Q$ .

As duas fontes principais pelo G.C.E., são, as cargas dos íons distantes e os elétrons nas camadas incompletas do próprio átomo. [3]



(Fig. 2.5- a)- Desdobramento quadrupolar do  $^{57}\text{Fe}$  com  $I=3/2$  no estado excitado e  $I=1/2$  no estado fundamental; b) espectro Mössbauer resultante.

### 2.3.3)- Interação Magnética

Um núcleo atômico com spin  $I \neq 0$  possui um momento de dipolo magnético não nulo  $\vec{\mu}$  e pode interagir com um eventual campo magnético  $B_{hf}$  originado pela vizinhança eletrônica [5]. A interação é chamada de interação eletrônica dipolar magnética ou efeito nuclear Zeeman; levanta completamente a degenerescência dos níveis de energia e pode ser descrita pelo Hamiltoniano, [6]

$$H_M = - \vec{\mu} \cdot B_{hf} = -g \mu_N \vec{I} \cdot B_{hf}$$

onde:

$$\mu_N = \text{magneton nuclear de Bohr} = \frac{e\hbar}{2Mc}$$

$B_{hf}$  = intensidade do campo magnético hiperfino no núcleo

$g$  = razão giromagnética ou fator  $g$

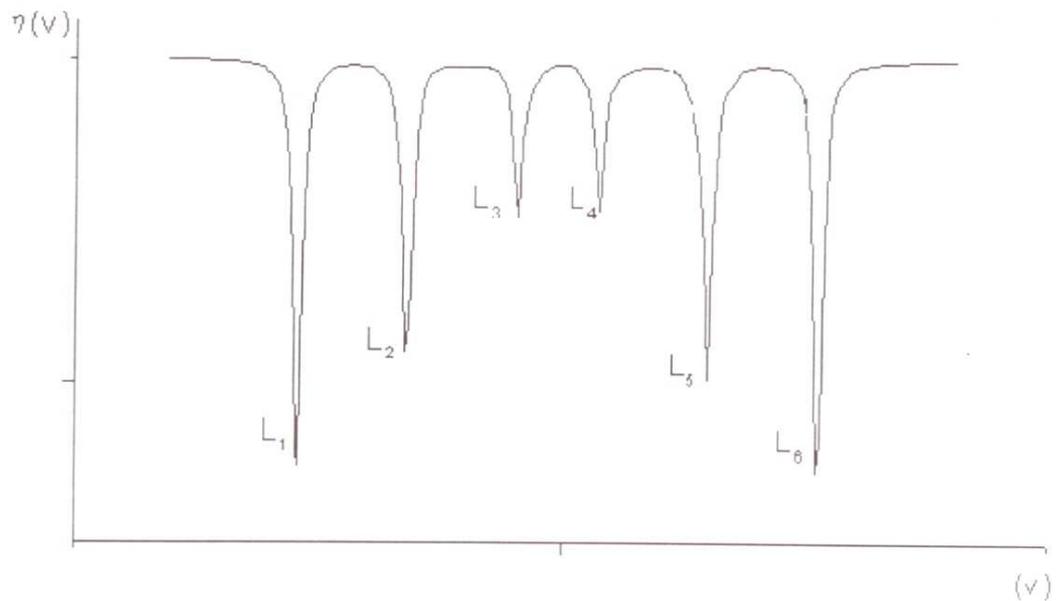
$I$  = spin nuclear

$\vec{\mu}$  = dipolo magnético nuclear

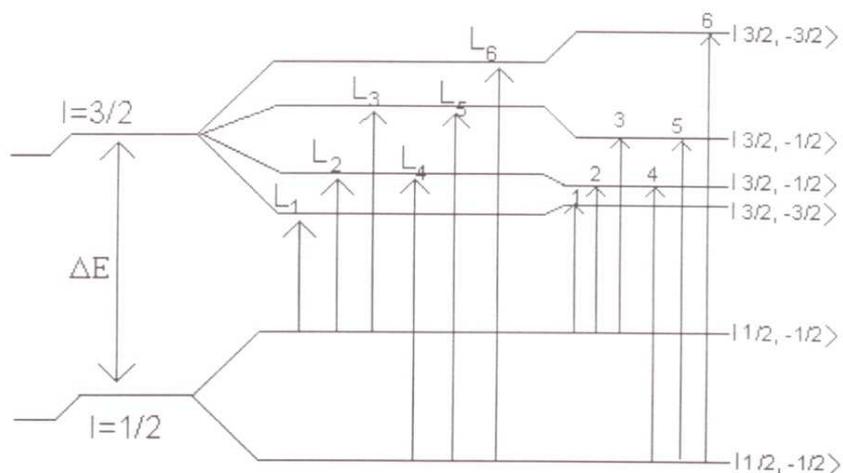
Com autovalores:  $E_M = -g \mu_N B_{hf} m_Z$

No caso do núcleo de  $^{57}\text{Fe}$ , por exemplo, usando regras de seleção

$\Delta I=1$  e  $\Delta m_Z=0, \pm 1$ , temos seis possibilidades de transição:



(Fig. 2.6)- O espectro Mössbauer resultante.



(Fig. 2.7)- Desdobramento dipolar magnético no  $^{57}\text{Fe}$  com e sem perturbação quadrupolar elétrica.

As principais fontes responsáveis pelo  $B_{hf}$  são:

O campo de contato de Fermi  $H_c$  proveniente da densidade de elétrons  $s$  não emparelhados, na região nuclear;

O campo magnético  $H_L$ , uma contribuição do movimento orbital dos elétrons de valência;

O campo dipolar  $H_d$ , o qual surge da interação dipolar do núcleo com o momento de spin do átomo.

Portanto:

$$B_{hf} = H_c + H_L + H_d$$

Se for na presença de um campo magnético externo, o campo efetivo será:

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{ext}} + B_{hf}$$

## **Bhf nos sítios de <sup>57</sup>Ferro**

No estudo experimental sobre metais e ligas metálicas, a medição do Bhf (Campo Magnético Hiperfino) é um procedimento importante para mostrar o mecanismo do magnetismo. Este fator nos ajuda na compreensão das propriedades magnéticas deste tipo de material, visto que a densidade de spin eletrônica dos átomos produz, sobre seus núcleos, um Bhf com um sinal e magnitude definidos.

Utilizamos as técnicas de EM e medidas de magnetização para estudarmos as possíveis origens do Bhf.

Usamos a EM no estudo de Bhf dos isótopos Mössbauer <sup>57</sup>Fe presentes em ligas metálicas, para retirarmos informações sobre propriedades magnéticas resultantes da interação desses isótopos com os átomos vizinhos aos sítios em que eles se encontram. Medindo simultaneamente a densidade de carga que é proporcional a  $\delta$  e a densidade de spin que é proporcional ao Bhf no núcleo destes isótopos Mössbauer. Estudaremos as principais contribuições ao Bhf devido às interações dos elétrons dos próprios átomos.

## **Origem do Bhf em Materiais Magnéticos**

Define-se o Bhf a partir da energia de interação magnética entre os elétrons não emparelhados e o momento magnético nuclear. As demais fontes existentes que dão origem a este campo não contribuem significativamente nos materiais magnéticos.

As contribuições principais do Bhf são três, a primeira(\*) é função do momento angular orbital dos elétrons, a segunda(\*\*) vem da distribuição de spins dos elétrons não s fora do núcleo e a terceira(\*\*\*) surge pela presença dos elétrons s no núcleo dos átomos em questão.

(\*) A contribuição orbital para o Bhf, é devida ao fato de que os elétrons circulando em suas órbitas constituem uma corrente elétrica produzindo um Bhf nos centros das órbitas, na presença do núcleo dos átomos.

(\*\*) A contribuição spin dipolar vem do fato de os elétrons possuírem um momento angular de spin, podendo assim serem vistos classicamente como um dipolo magnético pontual. Assumindo a aproximação de um dipolo magnético

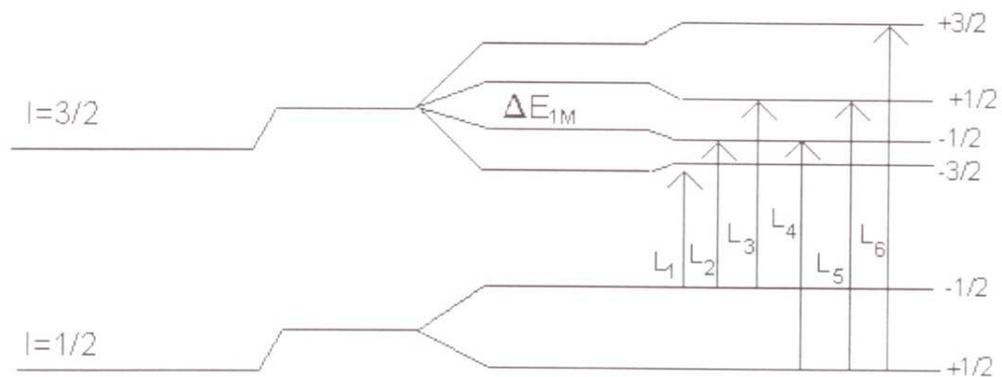
para os elétrons, então estes poderão produzir um campo magnético no sítio do núcleo e que é chamado campo magnético spin-dipolar ( $B^{s-d}$ ). Esta aproximação da uma idéia do efeito do momento angular de spin sobre o núcleo, mas não é levado em consideração a existência de uma distribuição de spins eletrônicos.

(\*\*\*) A contribuição do termo de contato de Fermi para o  $B_{hf}$ .

Este mecanismo vem do fato de que os elétrons s possuem uma probabilidade diferente de zero de se encontrarem “no núcleo”, ou seja, de interagirem magneticamente com estes[32].

### 2.3.4)- Interação Magnética e Elétrica Combinada

Interações nucleares dipolares magnéticas puras são raramente encontradas nas aplicações do EM, o ferro metálico é uma exceção. Frequentemente observa-se que o estado nuclear é simultaneamente perturbado por interações dipolares magnéticas e quadrupolares elétricas. Neste caso, os subníveis do estado  $I = \frac{3}{2}$  do  $^{57}\text{Fe}$  não estão igualmente espaçados como mostra na Fig.(1.6 a) . Assumindo  $H(e2) \ll H(ml)$ ,



(Fig. 2.8)- Diagrama de fase de um núcleo na presença dos três tipos de interação.

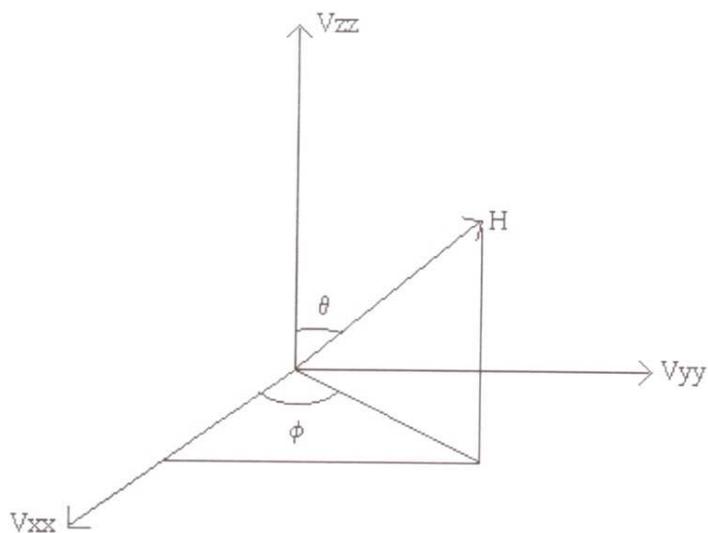
Assumindo  $H(e2) \ll H(ml)$ , o acoplamento quadrupolar pode ser tratado como uma perturbação de primeira ordem na interação dipolar magnética, e observa-se que os subníveis  $|3/2, \pm 3/2\rangle$  são deslocados, por uma quantidade  $E_Q(\pm M_I) = \Delta/2$ , a energias maiores e os subníveis  $|3/2, \pm 1/2\rangle$  são deslocados, por  $E_Q$ , a energias menores sempre que  $V_{ZZ}$  é positiva. A direção do deslocamento de energia por  $E_Q$  é revertida se  $V_{ZZ}$  fosse negativa. Isto abre a possibilidade de determinar o sinal do deslocamento quadrupolar constante e portanto o sinal de  $V_{ZZ}$ .

Num sistema de eixos coincidentes com os eixos principais do tensor gradiente do campo elétrico, com um campo hiperfino na direção  $(\theta, \phi)$ , Fig.(2.9), podemos escrever o Hamiltoniano para a interação combinada como :

$$H = -g \mu_N H [ I_z \cos\theta + ( I_x \cos\phi + I_y \sin\phi ) \sin\theta ] + \frac{eV_{ZZ}Q}{4I(2I-1)} [ 3I^2 Z^2 - I^2 + \eta ( I_x^2 - I_y^2 ) ]$$

Se  $H(e2) \ll H(ml)$  e se o tensor gradiente de campo elétrico é axialmente simétrico e seu eixo principal faz um ângulo  $\theta$  com o eixo do campo magnético, a teoria de perturbação de primeira ordem dá a seguinte expressão geral para os autovalores [7]:

$$H = -g \mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|} + 1/2 \frac{eV_{ZZ}Q}{4} \left[ \left( \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \right]$$



(Fig. 2.9)- Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG).

## FATOR F

O raio gama tem um momento igual a  $E_\gamma/c$ , onde  $E_\gamma$  é a energia do raio  $\gamma$  e  $c$  a velocidade da luz. Quando um raio  $\gamma$  é emitido de um núcleo excitado, a conservação do momento requer que o núcleo recue com igual momento em direção oposta. A energia cinética do núcleo que corresponde ao aumento de momento de recuo é aproximadamente  $E_r = E_\gamma^2 / 2Mc^2$ , onde  $M$  é a massa nuclear e  $E_r$  é chamado de energia de recuo diminuída. O valor de  $E_r$  é  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  eV para transições usadas em espectroscopia Mössbauer, mas pode ser da ordem de 1 a 10eV. A energia de recuo  $E_r$  é transferida ao sistema vibracional da rede podendo assim ocorrer um aquecimento na periferia da rede, próxima

ao átomo. O modelo diz que existe certa probabilidade  $f$  de que não haja excitação da rede durante o processo de emissão ou de absorção de raios  $\gamma$ . Esta probabilidade  $f$  é chamada de fator  $f$  e nos dá a fração de fótons  $\gamma$  que são emitidos sem transferência de energia de recuo aos estados vibracionais da rede (transição com fônon zero) e é dada pela equação [4]:

$$f = \exp\left(\frac{-4\pi^2}{\lambda^2}\langle x^2 \rangle\right) = \exp\left(\frac{-E\lambda^2}{(\hbar c)^2}\langle x^2 \rangle\right)$$

$\langle x^2 \rangle$  = componente média quadrática da amplitude de vibração do átomo emissor na direção do raio  $\gamma$ .

$\lambda$  = comprimento de onda do raio  $\gamma$ .

O termo  $f$  também é conhecido como o fator de Lamb-Mössbauer.

Da equação para o fator  $f$  concluímos que [3]:

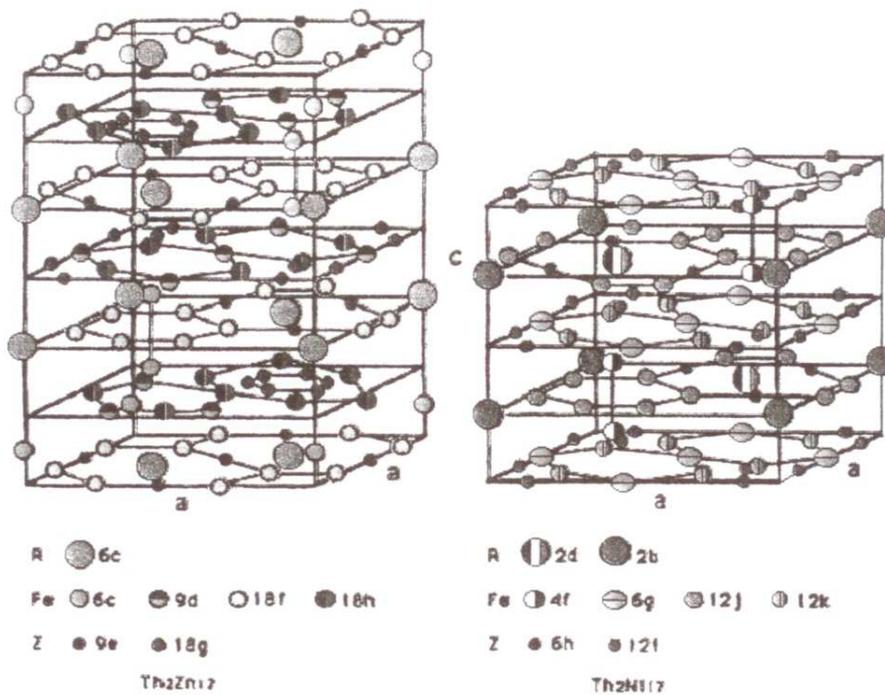
- $f$  diminui para raios  $\gamma$  de altas energias;
- $f$  aumenta a medida que  $T$  diminui;
- $f$  aumenta em proporção direta com a temperatura de Debye.

## CAPÍTULO 3

### COMPOSTO $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$

Primeiramente será feita uma descrição da estrutura da 2:17, e dos componentes  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ . Após serão discutidos os recentes trabalhos na fase 2:17, inclusive o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ .

A fase 2:17 pode apresentar a estrutura romboedral tipo  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  e estrutura hexagonal tipo  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ , dependendo da terra rara. O  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  se apresenta com a estrutura romboedral do tipo  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . Nota-se na figura a seguir (Fig. E-1) um sítio de terra rara (6c) e quatro sítios distintos de ferro (6c, 9d, 18f, 18h).



(Fig. E.1)- Estrutura Cristalina tipo 2:17.[35]

Ferro: A configuração eletrônica do ferro está listada abaixo juntamente com os dos íons metálicos de transição para comparação. A característica importante dos íons metálicos de transição se deve ao fato dos elétrons não emparelhados ficarem na camada externa do íon, diferentemente dos lantanídeos [38].

Config. dos íons do grupo Fe	
Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	3d <sup>1</sup> <sup>2</sup> D
V <sup>3+</sup>	3d <sup>2</sup> <sup>3</sup> F
Cr <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>	3d <sup>3</sup> <sup>4</sup> F
Mn <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	3d <sup>4</sup> <sup>5</sup> D
Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	3d <sup>5</sup> <sup>6</sup> S
Fe <sup>2+</sup>	3d <sup>6</sup> <sup>5</sup> D
Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup> <sup>4</sup> F
Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup> <sup>3</sup> F
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup> <sup>2</sup> D

Entretanto, eles são facilmente influenciados por qualquer campo externo produzido pelos vizinhos ligantes. Isto é, o campo cristalino tem provavelmente um dos maiores termos do Hamiltoniano. Então, nós podemos supor que as contribuições do Hamiltoniano, em ordem decrescente de intensidade, são:

$$H = H_{\text{inter atômico Coulomb}} + H_{\text{campo cristalino}} + H_{\text{spin-orbital}} + H_{\text{Zeeman}}$$

Claramente que dependendo da situação, nós podemos considerar termos adicionais, tal como a interação hiperfina. Entretanto, vamos considerar os auto estados do Hamiltoniano acima. Primeiramente, a interação inter atômica de Coulomb desdobra os níveis de energia. Este auto estado é mostrado na última coluna da tabela acima.

Neodímio: Os átomos livres da família dos Lantanídeos ocorrem geralmente no estado trivalente, e isto também pode ser dito no estado sólido. Exceções ocorrem freqüentemente no Ce, Eu e Yb. O momento angular total  $\mathbf{J}$  é construído com os vetores  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$ . O vetor  $\mathbf{L}$  é o momento orbital total; ele resulta do acoplamento magnético do momento angular dos elétrons 4f individualmente.  $\mathbf{S}$  é o vetor spin total, devido ao acoplamento dos spins entre os átomos. De um lado temos uma interação magnética adicional que acopla os vetores  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  resultando em um vetor  $\mathbf{J}$ . As regras de Hund são as condições de acoplamento: O menor estado de energia do sistema é primeiramente quando o vetor total  $\mathbf{S}$  é o maior possível, e segundo quando o vetor total  $\mathbf{L}$  é o maior possível obedecendo o princípio de exclusão de Pauli. Para os lantanídios leves  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  acoplam contrariamente. O acoplamento de  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  é paralelo para lantanídios pesados. A magnitude do momento magnético dos íons livres é dado por  $g[J(J+1)]^{1/2}$ , onde  $g$  é o fator de Landé. Na tabela abaixo mostra algumas propriedades do Nd [39].

	Nd <sup>3+</sup>
Configuração eletrônica	[Xe]4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
S	1.5
L	6
J =   L - S	9/2
<sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub> (L=S,P,D,F,G,H,I,J...)	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>
$g = 1 + [(J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)) / (2J(J+1))]$	8/11
$p_{\text{eff}} = g^2 J(J+1)$	3.62 ( é o maior dos lantanídios leves )

### COMPOSTO TR<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>

Estudamos ligas na fase TR<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, TR= terras raras, ligas estas já estudadas e que fazem parte da literatura. Compararemos com vários artigos que mostram ligas feitas com diferentes terras raras, inclusive com a adição de gálio em substituição ao ferro, que é o objetivo principal do nosso trabalho.

O comportamento da fase TR<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (TR= Sm e Nd) hidrogenada é similar ao da fase TR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B[8]. A temperatura de Curie do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> é maior do que a do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. O composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B é mais ferromagnético do que o composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>. A anisotropia do neodímio e a sub-rede de ferro no Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> favorecem a estrutura magnética no plano basal, mesmo a temperatura de ordenamento magnético sendo maior, não há a possibilidade do composto puro ser utilizado para fazer ímã permanente. A magnetização em Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, contudo, é ao longo do eixo-c, pelo menos até baixa temperatura onde a rede axial anisotrópica do Sm é mais forte que a anisotropia planar da sub-rede do ferro. Não se observou nenhum sinal de anisotropia axial, em difração de raios-X ou espectroscopia Mössbauer das amostras as quais foram alinhadas magneticamente em 20°C. Apesar disso, uma pequena coercividade foi encontrado em ambas amostras de Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, tanto a pura como a hidrogenada.

Nos compostos do tipo TR<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> são observados uma expansão da cela unitária ao longo do eixo-c abaixando a temperatura, fazendo com que o volume

da cela unitária permaneça constante (efeito tipo Invar). Com a inserção de nitrogênio nas amostras de  $Y_2Fe_{17}$  e  $Sm_2Fe_{17}$ [9] expande a cela unitária e o parâmetro  $c$  da rede permanece constante, abaixo da temperatura de ordenamento.

Long *et al* [10] estudaram através da espectroscopia Mössbauer os compostos  $Nd_2Fe_{17}$  e  $Nd_2Fe_{17}N_{2,6}$  com variação da temperatura entre 85 e 295K. A presença do nitrogênio produziu um aumento no  $\delta$  de todos os sítios de ferro, que pode ser entendido em termos de um aumento no volume da cela unitária. A pureza das amostras e a alta resolução do espectro resultante, são devido a uma baixa contaminação do  $\alpha$ -Fe e à distribuição homogênea do nitrogênio no  $Nd_2Fe_{17}N_{2,6}$ , pois o espectro Mössbauer mostra intensidades de linha de absorção substancialmente baixas.

A introdução de nitrogênio em amostras como  $Er_2Fe_{17-x}Al_xN_y$  [11] com  $0 < x < 3$ , leva a um aumento no momento magnético médio do ferro, mas este decresce monotonamente com o aumento do volume de Al. Os valores da temperatura de ordenamento magnético nos compostos de origem aumentam com o aumento de  $x$ , o qual pode estar relacionado com o aumento das constantes da rede, correspondendo a um aumento da união Fe-Fe. Introduzindo nitrogênio, ocorrerá um aumento na temperatura de ordenamento magnético, mas que decrescerá com o aumento de  $x$ . As constantes de rede para os nitretos são quase independentes do volume de Al. O decréscimo na  $T_C$  com o decréscimo do volume de Al pode estar associado com os decréscimos do momento do ferro. A introdução do nitrogênio conduz a um aumento na anisotropia uniaxial da sub-rede do Er e uma reorientação de spin na temperatura de 120K. A temperatura de reorientação de spin aumenta com o aumento da quantidade de Al.

Para o estudo do composto  $Sm_2(Fe,Co)_{17}$ [12] com inserção de nitrogênio foram utilizados dois processos para nitrogenação. No processo *Fluidized-bed nitrogenation* (FBN), a concentração de nitrogênio na superfície é constante. A amostra foi tratada neste processo à temperatura de 500°C com um fluxo de 0,7 m<sup>3</sup>N/h. Enquanto que no processo *gaseus nitrogenation* (GN), a

concentração aumenta continuamente. Esta diferença se dá pela condição das superfícies das amostras, que são modificadas pelo impacto das partículas de alumina no caso do processo FBN. A reação interfacial controlando a cinética no processo GN é acelerada com o processo FBN. Os resultados obtidos pela análise de espectroscopia Mössbauer do composto  $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{17}\text{N}_y$  ( $1,7 \leq y \leq 2,7$ ) são semelhantes aos do composto  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ [25,26]. Neste trabalho determinou-se através da espectroscopia Mössbauer a distribuição dos átomos de ferro e de cobalto entre os diferentes sítios, mostrando que sítio 6c é totalmente ocupado com o ferro. O campo hiperfino aumenta com a nitrogação acima de 50kOe; está relacionado com o aperfeiçoamento das propriedades magnéticas do material.

N. Plugaro *et al* [13] trabalharam no composto  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x\text{A}_y$ , onde  $\text{M}=\text{Al}$  ou  $\text{Si}$  e  $\text{A}=\text{C}$  ou  $\text{N}$ ,  $2 \leq y \leq 3$ . Neste trabalho, além do estudo de nitretação realizaram uma análise por espectroscopia Mössbauer da incorporação do carbono no composto. Com o acréscimo do carbono ou nitrogênio aumenta o  $\delta$  do Fe nos sítios 12j e 12k, e portanto, o carbono e o nitrogênio estão próximos destes dois sítios. A substituição de Fe por Al e Si no intervalo de  $x \leq 2$  tem efeitos eletrônicos similares, mas com diferentes magnitudes, que podem ser relacionados com suas eletronegatividades em comparação ao ferro. Estas substituições por Al e Si levam a um decréscimo do  $\delta$  dos quatro sítios não equivalentes do ferro.

No trabalho de Juan-Xian Zhang *et al* sobre  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  e  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,6}$ [14], a espectroscopia Mössbauer mostrou que a presença de nitrogênio leva a um aumento dos  $\delta$  em todos os sítio de ferro. E a isso se atribui um aumento na cela unitária pela presença do nitrogênio. Foram feitas medidas em várias temperaturas entre 85 e 295 K. Os espectros Mössbauer de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  e  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,6}$  diferem daqueles de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  e  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,6}$  por causa da diferente orientação do momento magnético no plano basal. Entretanto, as mudanças no  $\delta$  e no  $B_{hf}$  por nitrogação nos compostos de Pr mostram uma tendência similar aos compostos Nd.

Varoni *et al* realizaram experimentos de difração de nêutrons no nitreto de  $\text{Er}_{1,85}\text{Fe}_{17,3}\text{N}_{2,58}$  [15]. Os resultados revelam que a estrutura do cristal pertence parcialmente à estrutura desordenada do tipo  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ , e a razão real entre Er e os átomos de Fe nestes compostos intersticiais é trocada da razão ideal 2:17 para uma maior razão rica em ferro (2:18,7). Esta troca pode estar conectada a um desvio estequiométrico do original  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ , mas também pode ser devido ao nitrogênio.

As propriedades magnéticas dos nitretos e carbetos [16] do 2:17 são de interesses similares na magnetização, temperatura de Curie e anisotropia. Os espectros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  puderam ser ajustados, usando o modelo de sete subespectros, embora exista algumas diferenças significativas entre os nitretos e os carbetos. Os carbetos mostram valores menores no  $\delta$  e  $B_{\text{hf}}$ , especialmente no sítio 18h, o qual é adjacente aos átomos intersticiais.

O estudo padrão de difração de raios-X, indica que todas amostras com a composição  $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{15}\text{Ga}_2$  [17] ( $0 \leq x \leq 1,0$ ), formam fases simples com a estrutura romboedral do tipo  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . Apenas uma pequena impureza de  $\alpha\text{-Fe}$  foi observada na amostra com  $x = 0$ . O volume da cela unitária diminui linearmente com o aumento do Co, indicando que o átomo de Co está substituindo o átomo de Fe, resultando em um decréscimo do volume da cela unitária.  $T_C$  aumenta com a concentração de Co. A direção do eixo de fácil magnetização do  $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{15}\text{Ga}_2$  foi identificada pela difração padrão de raios-X das amostras magneticamente alinhadas. Em todas as amostras o eixo fácil de magnetização é o eixo c à temperatura ambiente.

No estudo da difração de raios-X na amostra  $\text{HoErFe}_{17-x}\text{Ga}_x$  [18] ( $0 \leq x \leq 4$ ), observa-se que todos os compostos são formados em fases simples. A substituição de átomos de Fe por átomos de Ga conduz à uma mudança na estrutura cristalina do tipo hexagonal  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  ( $x \leq 4$ ) para uma estrutura romboedral  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  ( $x \geq 5$ ). Há um aumento no volume da cela unitária com o aumento da concentração de gálio para  $x < 3$  e uma diminuição da cela unitária com o aumento da concentração de gálio acima de 3. Observa-se aumento na magnetização e no  $T_C$  aumentando a concentração do gálio ( $x \leq 3$ ). Com o

aumento desta concentração ocorrerá uma redução gradual na magnetização e na temperatura de ordenamento magnético  $T_C$ . A temperatura de Curie em compostos terras raras-ferro é principalmente determinada pela interação dentro da rede do ferro, a qual é fortemente dependente da distância Fe-Fe.

Resultados da difração de raios-X para o sólido  $Tb_2Fe_{17-x}Ga_x$ [19], com  $x=5,6$  e  $8$ , indicam que os parâmetros de rede mudam drasticamente com o aumento da concentração de gálio. O aumento no parâmetro da rede no eixo-c é linear de  $x=1$  até  $5$ , permanecendo constante em  $x=5, 6$  e  $7$ , e então decresce levemente em  $x=8$ . Em contraposição, o parâmetro de rede no eixo-a aumenta quase linearmente com o aumento da concentração de gálio. Este comportamento é um pouco diferente daquele encontrado para o  $Nd_2Fe_{17-x}Al_x$ , no qual ambos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  aumentam quase linearmente de  $x=0$  até  $9$ . O espectro Mössbauer das soluções sólidas  $Tb_2Fe_{13}Ga_4$  e  $Tb_2Fe_{12}Ga_5$ , medidos a  $295K$ , foram ajustados com sete sextetos correspondendo a sete sítios de ferro não equivalentes magneticamente, esperados para uma orientação basal de magnetização. O campo hiperfino é maior para  $Tb_2Fe_{16}Ga_{1,0}$  e diminui com o aumento da concentração do gálio. O  $\delta$  aumenta com aumento da concentração do gálio e está de acordo com o valor do  $\delta$  do  $Tb_2Fe_{17}$ . Este aumento pode ser atribuído à expansão da rede, resultando uma transferência de carga entre os átomos e uma redistribuição de carga  $s-d$  dentro do átomo.

As propriedades cristalográficas, magnéticas e, a espectroscopia Mössbauer da solução sólida de  $TR_2Fe_{17-x}M_x$ [20] onde TR é cério, neodímio e térbio e M é alumínio, silício e gálio, mostram tendências similares. Com exceção do silício, o volume da cela unitária aumenta com o aumento de  $x$ . O aumento na temperatura de Curie é observado com pequenas quantidades de M ( $x < 2 - 3$ ). O átomo M para  $x \leq 2 - 3$  ocupa preferencialmente o sítio 18h nos compostos de cério, neodímio e térbio. O aumento na magnetização, o momento magnético do ferro e o campo hiperfino são observados com o volume de M para  $x < 2-3$ .

O método de difração de raios-X indica que as amostras de  $Gd_2Fe_{17-x}Ga_xC$  e  $Tb_2Fe_{17-x}Ga_xC(x=6)$ [21] consiste de uma simples fase de

estrutura romboedral tipo  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , exceto para  $x=8$ , o qual contém uma pequena quantidade de fase espúria. A substituição de Fe por Ga em  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$  e  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$  resulta em um aumento no volume da cela unitária. A temperatura de ordenamento primeiro aumenta ( $x < 2$ ) e depois decresce ( $x > 3$ ) com o aumento da concentração de gálio. Enquanto isso o momento magnético do ferro decresce rapidamente com o aumento da concentração de gálio.

Estudos de difração de nêutrons e de espectroscopia Mössbauer das soluções sólidas  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ [22] com  $7,5 \leq x \leq 8,5$ , mostraram que o sítio ocupado pelo gálio neste sólido é bem determinado pela combinação das análises obtidas por essas duas técnicas. No composto  $\text{Tb}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_8$ , o ferro e o gálio são ordenados nos sítios do metal de transição na estrutura  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ; o ferro ocupa a camada contendo os sítios 9d e 18h, o gálio ocupa os sítios 6c, 18f e o sítio do térbio. A anisotropia magnética do composto  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  é determinada pela troca TR-Fe, que favorece a orientação basal dos momentos magnéticos. A substituição preferencial do gálio nos sítios 6c e 18h em sólidos  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$  diminui a interação TR-Fe, e então a troca Fe-Fe torna-se dominante e o momento do Fe nos sítios 9d a 18h se alinham ao longo do eixo-c. O espectro Mössbauer e outras propriedades magnéticas da solução sólida  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ , onde TR é Sm e Ho, têm sido estudado. De acordo com estes estudos e outros, foi concluído que o gálio não ocupa o sítio 9d, mas preferencialmente os sítios 6c, 18h e 18f nesta ordem. Isto é possível porque o sítio preferencial do gálio depende da natureza do átomo terra rara. Entretanto, não é isso que mostra o estudo por difração de nêutrons nas várias séries de soluções sólidas  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ . É mais provável que as ocupações de sítios determinadas a partir do espectro Mössbauer à 295K são fortemente dependentes do modelo usado para o ajuste do espectro.

No estudo dos compostos  $\text{TR}_2\text{Co}_{17-x}\text{Ga}_x$  com TR= Tb, Gd é mostrado que os átomos de gálio ocupam quase exclusivamente o sítio 18h na estrutura para baixa concentração de átomos de gálio. Para compostos de  $\text{Pr}_2\text{Co}_{17-x}\text{Ga}_x$ [23] com  $0 \leq x \leq 5$ , a temperatura de Curie está acima da temperatura ambiente. Os resultados mostram que a direção do eixo de fácil da magnetização à

temperatura ambiente é perpendicular ao eixo-c. Isto significa que o plano de anisotropia da sub-rede do Pr domina o eixo de fácil anisotropia da sub-rede do Co até a temperatura ambiente. Em compostos  $\text{Pr}_2\text{Co}_{17-x}\text{Al}_x$  foi encontrado que a competição entre a anisotropia da sub-rede do Pr e Co leva a uma reorientação de spin, a temperatura de reorientação decresce com a concentração do Al. Não foi encontrada reorientação de spin em  $\text{Pr}_2\text{Co}_{17-x}\text{Ga}_x$ . Isto indica que o desenvolvimento da anisotropia uniaxial com a substituição por Al e Ga é menos pronunciada no último caso do que no caso anterior.

A substituição do Ga em  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$  ( $x=0-8$ ) [24] resulta no aumento linear do volume da cela unitária. E com o aumento de gálio, um decréscimo linear da magnetização de saturação é observado. O  $T_C$  primeiramente aumenta ( $x < 3$ ) e então, diminui ( $x > 6$ ) com o aumento da concentração Ga. Estes comportamentos são similares ao observados nos compostos  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x\text{C}$  e  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x\text{C}$  [19]. A anisotropia magnetocristalina do composto  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$  na temperatura ambiente é planar para  $x \geq 6$ , e uniaxial para  $x=7$  e 8.

Baseado em difração de raios-X, nota-se que na substituição do Fe por Mn não ocorre mudança estrutural na série  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$  ( $0 \leq x \leq 8,0$ ) [25]. A substituição do Fe pelo Mn causa um decréscimo monótono na temperatura de ordenamento magnético do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ . A magnetização de saturação do  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$  decresce com o aumento do volume de Mn. Os parâmetros medidos através da espectroscopia Mössbauer mudam com o acréscimo do Mn. As médias do  $\delta$  diminui. O  $B_{hf}$  dos quatro sítios do Fe decresce monotonamente com o aumento da concentração de Mn.

Long *et al* estudaram os compostos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$  [26] com diferentes concentrações de alumínio. Para  $x$  acima de 3, o campo hiperfino à temperatura ambiente mostram um decréscimo com o aumento do volume do alumínio. Para uma alta concentração de alumínio, os átomos do Al parecem ter um efeito de longo alcance sobre as interações magnéticas na rede. Para baixa concentração de Al, os átomos de Al agem como buracos magnéticos isolados na rede.

A análise por difração de nêutron do composto  $\text{Nd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Al}_x$  [27] ( $2,05 \leq x \leq 4,02$ ) em pó, determinou a temperatura de ordenamento magnético

de 3 amostras, e mostrou que esta diminui com o concentração de Al. Este comportamento está em contraste com o observado no composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$  [26], onde a temperatura de Curie primeiro aumentava fortemente com o aumento de  $x$  e antes diminuía com o aumento destes valores, ( $x > 4$ ). A razão desta diferença no comportamento está provavelmente associada com o fato de que compostos antiferromagnéticos de Co não são conhecidos. Isto poderia significar que a interações magnéticas entre os Co são sempre ferromagnéticas, independente do momento do Co e da estrutura.

Como temos visto, o elemento terra-rara e os metais de transição do tipo  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  são potencialmente atraentes como materiais magnéticos permanentes. As vantagens dos compostos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  é que são materiais magnetização de alta saturação, são de baixo custo, e de grande estabilidade térmica quando comparados a muitos outros compostos binários de metais de transição, terra rara. A alta saturação de magnetização dos compostos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  resulta do alto volume do ferro. Entretanto, por causa de sua relativa baixa temperatura de ordenamento magnético ( $T_c$ ) e sua magnetização no plano, os compostos não têm sido usados como ímãs permanentes.

Como foi visto, aumentos notáveis na  $T_c$  e aperfeiçoamento nas propriedades magnéticas dos compostos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  foram observados antes da adição intersticial de nitrogênio, carbono ou hidrogênio. Apesar do dramático aumento nas  $T_c$  com a inserção de nitrogênio intersticial, os compostos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  não são bons candidatos para a produção comercial de ímãs por causa de um dos passos do processo envolvido na produção, isto é, a sinterização estar acima de 700K, uma temperatura em que  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  se dissocia em um nitrito de terra-rara e em  $\alpha\text{-Fe}$ .

A estabilidade térmica e a  $T_c$  dos compostos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  podem ser substancialmente melhoradas, substituindo átomos de Fe por átomos não magnéticos, semelhantes ao alumínio ou gálio, na cela unitária  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ . Infelizmente, a substituição dos átomos não magnéticos também diminui a magnetização dos compostos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ .

## **CAPÍTULO 4**

### **Preparação das amostras**

Neste capítulo descreveremos as técnicas de preparação das amostras. Mostraremos ainda as técnicas utilizadas para caracterização destas amostras.

#### **4.1- METODOLOGIA**

As amostras foram preparadas com materiais puros (Fe=99,8%, Ga=99,9% e Nd=99,9%), em atmosfera de argônio.

Para prepararmos as amostras, utilizamos um forno a arco, construído pelos técnicos do departamento de física da UEM.

Para hidrogenação e nitretação, utilizamos o sistema Sieverst do departamento de física da UEM.

Para o estudo caracterização das amostras utilizamos o equipamento de espectroscopia Mössbauer(EM), que foi adquirido pelo DFI da UEM sendo montado e monitorado pelos professores do próprio departamento, prof. Dr. Andréa Paesano Jr. e prof. Dr. Maurício A.C. Mello.

Além da EM, também foram realizadas medidas de difração de raios-X e de Magnetização.

Foram realizadas também medidas de Magnetização, nos fornecendo propriedades magnéticas macroscópicas das amostras. As amostras são resfriadas e depois se aplica um certo campo magnético externo pré-determinado que diminui a influência sobre os domínios magnéticos.

As curvas de magnetização são obtidas com um magnetômetro de amostra vibrante cujo funcionamento citaremos no capítulo 5.

A tabela à seguir mostra quais foram as amostras preparadas e os tratamentos realizados.

A	Amostras	N	H	Desidro.
A <sub>1</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>		X	X
A <sub>2</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>16.5</sub> Ga <sub>0.5</sub>	X		
A <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>15.5</sub> Ga <sub>1.5</sub>	X	X	X
A <sub>4</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Ga <sub>1.0</sub>	alta  concentração  de α-Fe		
A <sub>5</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Ga <sub>2.0</sub>			
A <sub>6</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Ga <sub>1.0</sub>			
A <sub>7</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>15.5</sub> Ga <sub>1.5</sub>			
A <sub>8</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Ga <sub>1.0</sub>			
A <sub>9</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Ga <sub>2.0</sub>			
A <sub>10</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Ga <sub>1.0</sub>			
A <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Ga <sub>2.0</sub>			
A <sub>12</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Ga <sub>2.0</sub>			

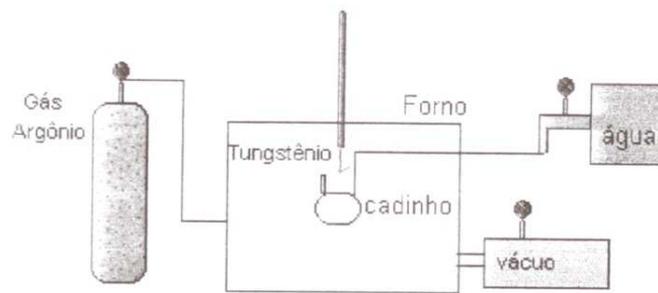
## Forno a arco

O forno a arco é constituído por um recipiente fechado, contendo duas entradas, que servem para limpar o recipiente, uma é para a entrada do gás (gás inerte, em geral argônio); a outra para a conexão com uma bomba de vácuo. No interior do forno existe um cadinho de cobre refrigerado internamente por fluxo de água, sendo este cadinho usado como suporte para os componentes a serem fundidos. Em sua borda existe um filamento de tungstênio. Na parte superior do forno desce uma ponta móvel, também feita com tungstênio, em direção ao centro do cadinho. Ao ligarmos a fonte, deslocamos a ponta até o filamento da borda do cadinho para que ao se chocar, ponta com o filamento, se estabeleça um arco voltaico, que provoca a fusão dos componentes que estão no interior do cadinho. O forno é alimentado por uma fonte de 250 Ampères, (marca, Bambozzi, Pícola-250 ).

Antes da fusão, fazemos vácuo maior que  $6 \times 10^{-2}$  Torr (0,08mbar) no interior do forno. Depois abrimos a válvula de gás, utilizamos o gás argônio (5.0 analítico, White Martins), permitindo a entrada do gás, onde ocorre o que chamamos de “lavagem” do forno e repetimos esta “lavagem” pelo menos três vezes, com intervalos de uma hora. Com esta lavagem sabemos que no forno está eliminada a presença de oxigênio, que poderia ocasionar a oxidação em nossas amostras.

A corrente máxima do forno é de 250 Ampères, mas a variamos conforme o tipo do material a ser fundido, pois cada material tem um ponto de fusão característico; pode-se variar esta corrente desde 180 até 250 Ampères.

Quando notamos uma boa fusão dos componentes, desligamos a fonte que provoca o arco voltaico, esperamos o forno esfriar para abrir, e retiramos a amostra. Fazemos tantas fusões quantas forem necessárias para termos uma amostra bem homogênea.



(a)

(Fig. 4.1)- (a) Princípio de um forno a arco.

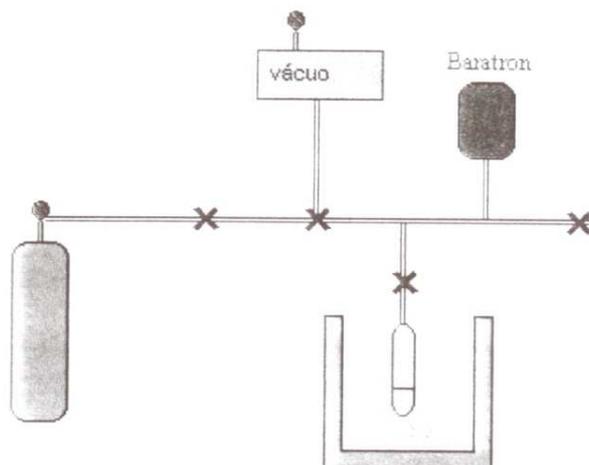
## Sistema Sieverst

Consiste de um recipiente que nos possibilita submeter as amostras a diferentes temperaturas ( $300\text{K} < T < 1200\text{K}$ ) e pressões ( $0 < \text{pressão} < 1000\text{mbar}$ ).

A figura (Fig.4.1) nos mostra um forno, contendo em seu interior um reator que por sua vez é o recipiente da amostra. Este forno está conectado a uma bomba de vácuo e um cilindro contendo gás (N ou H).

Primeiramente fazemos vácuo no interior do forno e colocamos o mesmo na temperatura desejada (na maioria das amostra  $T=700\text{K}$ ). Depois introduzimos uma quantidade de gás a ser incorporado pela amostra. Anotamos a pressão inicial. Durante um determinado tempo, um ou mais dias, monitoramos a pressão e controlamos a temperatura. Através da diferença entre a pressão inicial e final podemos calcular a quantidade de gás que foi absorvido pela amostra durante este intervalo de tempo.

Neste trabalho foram usados os gases hidrogênio e nitrogênio.

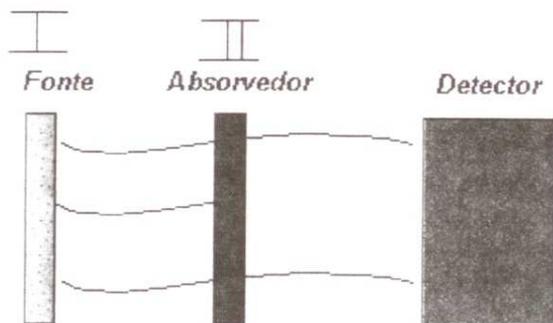


(Fig. 4.1)- (b)Princípio de um equipamento Sieverst

## CAPÍTULO 5

### Espectroscopia Mössbauer

#### Equipamento Mössbauer



(Fig. 5.1)- Princípio básico de um sistema Mössbauer

Neste trabalho utilizamos o equipamento Mössbauer, do qual citaremos aqui os princípios básicos de funcionamento.

A) Detecção do raio  $\gamma$

A-1) Um detector proporcional (Halder) e a fonte de alta voltagem (Canberra)

A-2) As unidades de amplificação de sinais: pré amplificador e amplificador/Analisador (Ortec).

B) As unidades de controle de energia são:

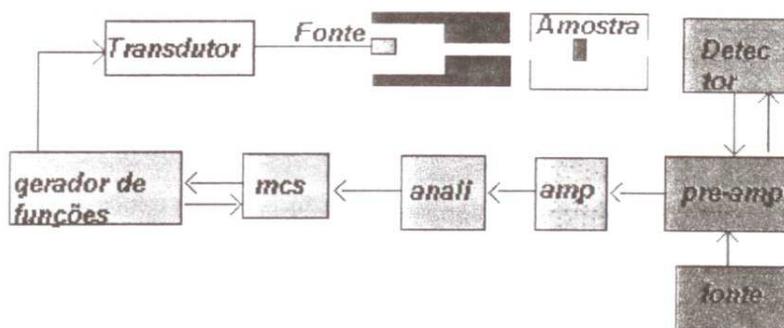
B-1) O transdutor (Mössbauer velocity transducer, Halder)

B-2) Uma unidade de "driving". (Halder)

C) Unidades de aquisição de dados

C-1) Multicanal MCS (EG&G)

A figura mostra a disposição do espectrômetro Mössbauer utilizado;



(Fig. 5.2)- digrama de blocos do equipamento Mössbauer.

Este equipamento funciona da seguinte forma:

O transdutor fornece o movimento oscilatório à fonte com o propósito de modular a velocidade da fonte em relação ao absorvedor. O efeito Doppler que

acompanha a radiação da fonte permite compensar os deslocamentos dos níveis de energia nos núcleos atômicos do absorvedor induzido pelas interações hiperfinas. O transdutor é composto por uma bobina motora (BM) e por uma bobina sensora (BS). A BM está alimentada por uma tensão senoidal ou triangular através do gerador de funções e a bobina sensora está conectada ao gerador de funções. A BM tem a função do movimento do eixo do transdutor sobre a qual estão montadas a fonte e a bobina sensora. As duas bobinas encontram-se dentro de um campo magnético permanente. Nesta condição, a bobina sensora detecta a corrente induzida na bobina motora em movimento. A corrente induzida é proporcional à velocidade da fonte. Os dois sinais (o sinal senoidal e o sinal da corrente) são comparados, gerando um "sinal erro" que é minimizado pelo gerador de funções, permitindo deste modo o controle da velocidade da fonte.

O mcs conectado ao gerador de funções recebe os pulsos provenientes do analisador monocanal, o qual através de um sistema de janelas, seleciona os pulsos correspondentes ao raio  $\gamma$  de 14,4 Kev . Estes pulsos são armazenados pelo analisador multicanal de 512 canais. O gerador de funções externos também fornece um pulso cada vez que um ciclo do sinal é iniciado, de modo que este pulso abre o avanço dos canais para que a velocidade máxima negativa (ou positiva) coincida com o canal zero. Além disso, a frequência de varredura dos canais deve coincidir com a frequência do transdutor de forma a minimizar o sinal erro. Finalmente, depois que o último canal foi acionado, o analisador multicanal emite outro pulso que detém o avanço dos canais, voltando a ficar como no início até que a seqüência volte a ser repetida[3].

### **Fontes Mössbauer**

A fonte radioativa utilizada para as medidas de espectroscopia Mössbauer foi a de  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ , com atividade de 25mCi, adquirida em julho de 1998.

## Técnicas para Ajustes de Espectros Mössbauer

Ajustamos os espectros Mössbauer, utilizando os Programas Normos de R.A.Brand da Universidade de Mainz (Alemanha) . Este programa permite o ajuste de espectros com sítios definidos(SITE) e com distribuição de sítios(DIST). Foram utilizados os dois programas, dependendo da natureza dos espectros analisados utilizamos um ou outro. O programa SITE é utilizado quando se conhece a existência de sítios definidos de Fe sem nenhuma correlação entre os parâmetros hiperfinos de um e outro sítio. O programa DIST é usado quando resulta evidente a existência de uma ou de mais distribuição de sítios com alguma correlação entre seus parâmetros hiperfinos.

Utilizamos estes programas para ajustes de espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de amostras em forma de pó.

Os Programas Normos têm múltiplas possibilidades de aplicação a diversos isótopos Mössbauer, além do  $^{57}\text{Fe}$ (SITE-DIST), tais como:  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{151}\text{Eu}$  e  $^{121}\text{Sb}$ . Os dois programas foram construídos com estruturas semelhantes, de modo que ambos requerem duas entradas de informações para iniciar o processo de ajuste:

a)- uma entrada(DATA - Namelist Parameters), onde se especifica os **parâmetros de controle dos dados que provém do espectro experimental**, tais como: o formato de dados, o ponto tentativo de "folding", velocidade máxima, forma de sinal do "driver", números de canais que foram usados, etc., e os **parâmetros de controle do tipo de avaliação teórica** que será executado, como por exemplo: ajuste do espectro, simulação do espectro ou comparação de um espectro teórico com o experimental, além dos parâmetros de controle de saída dos dados ajustados;

b)- outra entrada (PARAM - Namelist Parameters), onde se indicam os parâmetros de controle das diferentes variáveis hiperfinas. De acordo com o tipo e método de ajuste escolhido, esta parte é diferente para cada programa, SITE ou DIST.

O programa SITE pode ajustar singletos, dubletos quadrupolares, sextetos ou octetos magnéticos (cálculos de perturbações de primeira ordem). Adicionalmente este programa possui outra possibilidade de ajustar os espectros por solução exata do Hamiltoniano estático para qualquer transição Mössbauer (HAMILT=TRUE.). Esta possibilidade necessita dos valores dos spins no estado fundamental e no estado excitado, além do valor da razão do fator g nuclear entre estes estados. A versão SITE pode ser aplicada tanto para amostras mono-cristalinas (IFSC=TRUE.) como amostras em forma de pó (IFSC=FALSE.) ou com evidência de efeitos de texturas (IFGK=TRUE.). Este programa tem a possibilidade de considerar casos especiais de formas de linha, diferente da Lorentziana (VOIGT=TRUE.), e de ajustar alguns espectros que mostram casos simples de relaxação (IRELAX.=TRUE., e SRELAX.=TRUE.).

O programa DIST permite ajustar espectros Mössbauer com distribuição de parâmetros hiperfinos, tanto quadrupolares quanto magnéticos, podendo ser considerado até 5 sítios cristalinos. O número máximo de sub-espectros é de 40, incluídos espectros cristalinos, e o número máximo de blocos de distribuição é de 2.

Neste trabalho utilizamos a distribuição de campo hiperfino magnético simples (método 1). O método 1 oferece uma possibilidade de ajuste rápido, basicamente de sextetos ou octetos (EXACT=TRUE.) considerando assimetrias muito simples.

Finalmente, efeitos da espessura da amostra podem ser levados em conta usando a opção da integral de transmissão (IFTRAN=TRUE.). Neste caso é preciso entrar com os valores da espessura do absorvedor, o fator de Debye-Waller da fonte e a largura de linha da fonte.

### **Magnetômetro de Amostra Vibrante**

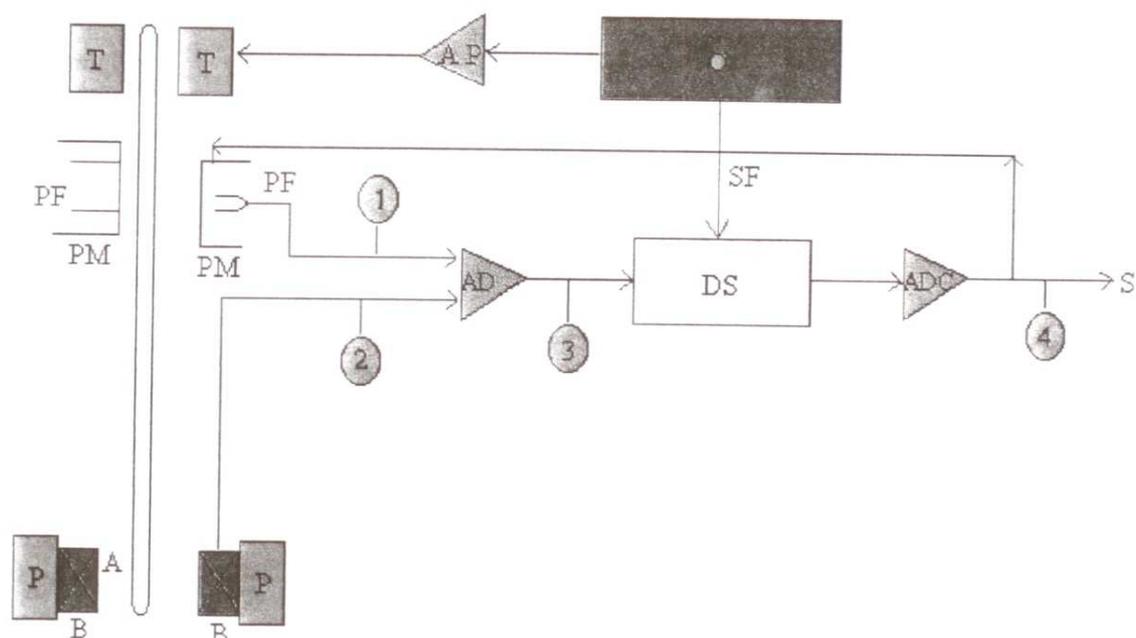
A introdução de uma amostra em um campo magnético uniforme produz um momento de dipolo induzido. Este será proporcional ao produto da susceptibilidade da amostra pela intensidade do campo aplicado. Se forcamos a

amostra a um movimento senoidal, um sinal elétrico pode ser induzido em bobinas coletoras estacionárias e convenientemente localizadas. O sinal recolhido pelas bobinas é proporcional ao momento magnético, à amplitude e à frequência de estímulo de vibração.

Essencialmente, este é o processo de produção de um sinal elétrico, relacionado às propriedades magnéticas de uma amostra, usado no Magnetômetro de Amostra Vibrante(Fig. 5.3).

A amostra, convenientemente acondicionada, é presa a uma vareta e centrada na região entre as peças polares de um eletroímã. A outra extremidade da vareta é presa ao vibrador localizado acima do eletroímã, na chamada “cabeça” do magnetômetro. Também localizado na “cabeça” há um sistema mecânico, que suporta um tubo guia, externo à vareta de conexão amostra/vibrador, que além de proteger a amostra, guia o movimento oscilatório segundo a vertical e serve para ajustar a geometria amostra/peças polares no “ponto de sela”.

Um alto-falante transdutor, converte um sinal ac senoidal, fornecido por um circuito oscilador/amplificador, em vibração senoidal vertical. A vareta de sustentação presa ao “transducer” transmite à amostra, no campo magnético uniforme, o movimento senoidal gerado na cabeça do magnetômetro.



(Fig. 5.3)- Diagrama de Blocos Simplificado do Magnetômetro.

T = transdutor

AP= Amplificador de Potência

O= Oscilador

PF,PM= Placas fixas e móveis do capacitor A= Amostra

AD= Amplificador diferencial

DS= Amplificador Lock-in

Adc= Amplificador dc

P= Peças polares do Eletroímã

B= Bobinas Coletoras

S= Saída aos circuitos de Registro.

SF= Sinal de Referência

- 1- Sinal ac proporcional ao momento e dependente de variações em amplitude e frequência.
- 2- Sinal ac proporcional ao momento e dependente de variações em amplitude e frequência.
- 3- Diferença de sinal ac independente de variações em amplitude e frequências.
- 4- Sinal dc proporcional ao momento e independente de variações em amplitudes e frequências.

O problema da dependência do sinal gerado sobre as bobinas coletoras com a amplitude e frequência de vibração da amostra é uma limitação muito forte

forte ao desempenho do sistema. Claramente, variações, ainda que moderadas, de amplitude e/ou frequência, comprometem a estabilidade do sinal gerado sobre as bobinas coletoras.

Em alguns modelos, variações na amplitude e frequência de vibração têm o mesmo efeito sobre o sinal aplicado na entrada do amplificador diferencial. Como tal circuito deixa apenas passar a diferença entre dois sinais, os efeitos de desvios de amplitude e frequência são cancelados. Assim, dos três fatores (momento, amplitude e frequência de vibração) que podem afetar o sinal induzido nas espiras coletoras somente um, o momento magnético induzido, determina a amplitude do sinal de saída do amplificador diferencial. Este sinal é aplicado a um Lock-in onde é comparado com um sinal de frequência tomado do mesmo oscilador que alimenta o alto-falante transdutor. Este sinal dc que é aplicado, em parte, como realimentação sobre as placas móveis do capacitor vibrante, e em parte, aos circuitos de saída do magnetômetro.

Deste modo, o sinal de entrada para os circuitos de saída do mostrador dão uma indicação da magnitude do momento induzido sobre a amostra, livre dos desvios de amplitude e frequência da vibração da amostra [33].

As medidas das nossas amostras foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (Firma Oxford), no laboratório do Prof. Litterst da TU-Braunschweig - Alemanha.

### **Difração de Raios-X**

W.L.Bragg elaborou uma teoria para correlacionar as intensidades medidas dos raios-X com as suas energias. Os experimentos de raios-X foram resolvidos através da lei de Bragg, que permitiu explicar os feixes difratados por um cristal. Fazendo uma simplificação, vamos supor que as ondas incidentes sejam refletidas especularmente por planos de átomos paralelos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação, como um espelho pouco prateado. Os feixes difratados formam-se quando as reflexões provenientes de planos paralelos de átomos produzem interferência

construtiva. Consideramos somente o espalhamento elástico para o qual a energia do raios-X não varia com a reflexão.

A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro  $n$  de comprimento de onda  $\lambda$ , de modo que

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

onde,

$d$  = distância que separa planos paralelos da rede

$2d \sin\theta$  = diferença de caminho para raios refletidos por planos adjacentes, onde  $\theta$  é medido a partir do plano da amostra.

Utiliza-se radiação monocromática, que incide sobre a amostra policristalina. Para obter a radiação monocromática utilizamos um tubo de cobre de 1,5405 Angstroms. Os raios difratados são detectados em função do ângulo  $2\theta$ .

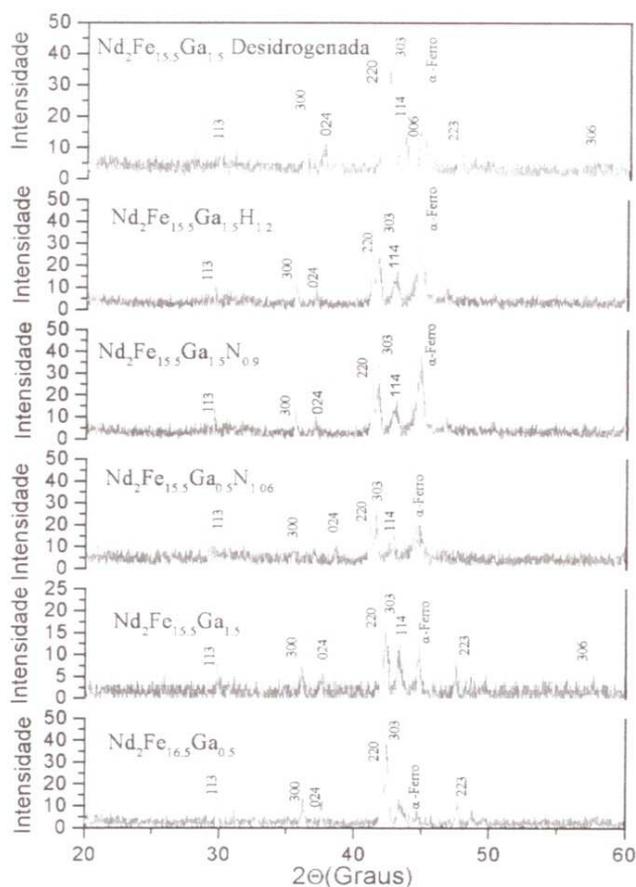
Resultados obtidos pela técnica de difração de raios-X, nos possibilita obter informações da estrutura do composto cristalino.

## **CAPÍTULO 6**

### **Discussão dos Resultados e Conclusões**

#### **6.1- Difração de Raios-X**

Os difratogramas de raios-X foram feitos na Unicamp (SP), foram utilizados dois difratômetros, um Philips modelo PW 1710 com tubo de cobre, com monocromador, radiação K(alfa) do cobre 1,5405 Angstroms, tensão 40 KV e corrente 30 mA. Este equipamento pertence ao laboratório de Raios-X e Magnetismo. Outra parte das medidas foi feita no laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, também num difratômetro Philips, modelo PW 1830, com tubo de cobre.



(Fig.6.R)- Difratomogramas de Raios-X dos compostos estudados.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X em todas as amostras, inclusive das amostras  $A_5$  à  $A_{12}$ , que apresentaram alta concentração de ferro (ver tab. cap. 4.1).

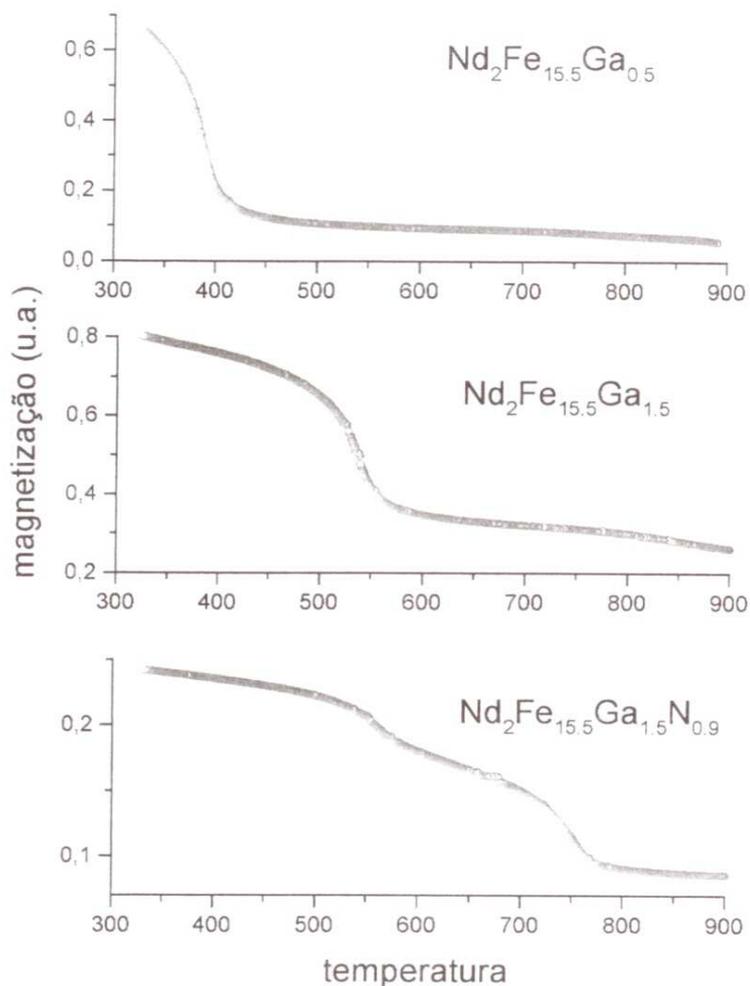
Os picos observados nos difratogramas de raios-X das amostras  $Nd_2Fe_{17-x}Ga_x$  (onde  $x = 0,5$  e  $1,5$ ) foram identificados com os índices referentes aos planos  $hkl$ , existentes na fase 2:17 [35,37]. As amostras também apresentaram um pico característico de  $\alpha$ -Fe.

Nas amostras de gálio com  $x = 0,5$  picos de  $\alpha$ -Fe aparecem em intensidades pequenas e uma maior intensidade na amostra de gálio com  $x = 1,5$ . Nenhuma outra fase foi observada nestas amostras.

Os difratogramas das amostras de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$  nitretadas e hidrogenadas apresentaram picos em posições semelhantes aos das amostras puras. Um pequeno deslocamento nas posições deveria ser observado, mas devida à baixa estatística não foi possível calcular os parâmetros de rede. Também nestas amostras nenhuma outra fase foi observada.

## 6.2- Magnetômetro de Amostra Vibrante

Foram realizadas medidas de magnetização nas amostras  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}$  e  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}\text{N}_{0,9}$ , em função da temperatura (300K-900K).



(Fig.6M)- Gráficos de magnetização em função da temperatura.

O gráfico de magnetização em função da temperatura na amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Ga}_{0.5}$  apresenta uma transição magnética em  $T=380\text{K}$  (Fig.6M)

Uma transição é observada em  $T=540\text{K}$  na amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Ga}_{1.5}$  (Fig.6M). Estas transições correspondem ao ordenamento magnético da fase 2:17. Pode-se observar que a inclusão do gálio aumenta a temperatura de ordenamento magnético.

A amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Ga}_{1.5}$  nitretada ( $N=0,9$ ), apresenta uma transição em  $T=550\text{K}$  e  $T=740\text{K}$  (Fig.6M). Estas duas transições podem ser interpretadas da seguinte forma: a transição observada em  $T=550\text{K}$  é devido ao composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Ga}_{1.5}$  não nitretado, enquanto a segunda transição ( $T=740\text{K}$ ) vem da

amostra nitretada. Isto quer dizer que parte da amostra foi nitretada e outra parte não.

Na amostra contendo hidrogênio não foram realizadas medidas a altas temperaturas devido à mobilidade do hidrogênio na rede.

Medidas de magnetização em função do campo externo não foi possível devido à presença de  $\alpha$ -Fe nas amostras. Não foi possível separar a contribuição do ferro e da fase 2:17 nestas amostras. Vale a pena ressaltar que nas medidas de magnetização em função da temperatura a presença do ferro não prejudicou a determinação das temperaturas de ordenamento magnético, pois o ferro tem uma transição magnética bem acima das temperaturas encontradas.

### 6.3- Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer obtidos para todas as amostras  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ , com ou sem hidrogênio e nitrogênio, foram ajustados com sete sítios magnéticos denotados por 6c, 9d<sub>6</sub>, 9d<sub>3</sub>, 18f<sub>12</sub>, 18f<sub>6</sub>, 18h<sub>12</sub> e 18h<sub>6</sub>. O ferro tem 4 sítios cristalográficos não equivalentes 6c, 9d, 18f, 18h, com ocupações relativas 6:9:18:18, que se desdobram em 7 abaixo da temperatura de ordenamento. Este desdobramento se deve ao diferente número de primeiros vizinhos de cada sítio de ferro numa relação de 1:2 para cada sítio. O ordenamento dos valores de Bhf também foi determinado pelo número de vizinhos de cada sítio. Este modelo de primeiros vizinhos tem sido usado, com bons resultados, no sistema  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  [10,14,24]. Os sete sítios têm intensidades relativas de 6: 6: 3: 12: 6: 12: 6, que mostram com qual porcentagem cada sítio pode ser encontrado. O  $\alpha$ -Fe também está presente, podendo atribuir a sua presença a uma amostra não muito homogênea. A presença de  $\alpha$ -Fe também foi detectada pela difração de raios-X.

Para os ajustes destes espectros usamos o programa *Normos-90*. Utilizando como ponto de partida valores da literatura para os Bhf(Campo Magnético Hiperfino), WID (Largura de Linha),  $\Delta E_q$ (desdobramento

Quadrupolar), ARE(Área) e  $\delta$ (Deslocamento Isomérico), todos estes parâmetros foram explicados no capítulo 2.

Utilizou-se para comparação entre as diferentes amostras o campo hiperfino médio (Bhf-médio), que é a media ponderada de todos os sete campos observados na fase 2:17.

Como guia para os ajustes, utilizamos o artigo de Long Gary J. et al.[10], pois nossas amostras têm as mesmas características que as dele, que também trabalhou com a fase  $TR_2Fe_{17}$  com inserção de nitrogênio,  $Nd_2Fe_{17}$  e  $Nd_2Fe_{17}N_{2,6}$ . Conseguimos assim bons resultados, pois trabalhamos com amostras  $Nd_2Fe_{17-x}Ga_x$ , também com e sem nitrogênio.

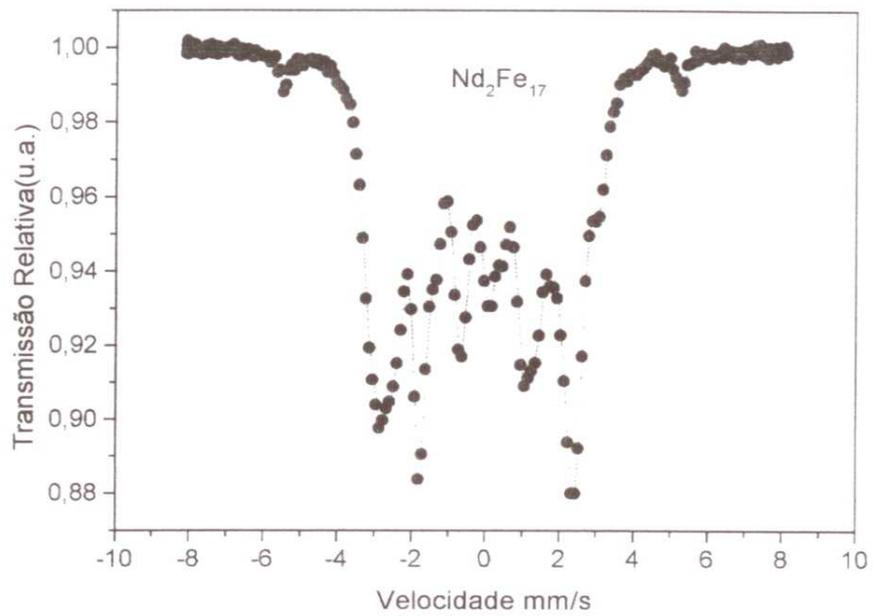
Neste trabalho de Long Gary J. et al., mencionado acima, observamos que nos seus espectros também como nos nossos, aparece uma pequena quantidade relativa de  $\alpha$ -Fe.

No ajuste dos espectros, os valores para WID ficaram em torno de 0,35 para todos os sete sítios e em todas as amostras. Os valores iniciais do  $\Delta E_q$  e  $\delta$  foram retirados da literatura, e deixados livres, nenhuma grande alteração foi observada. Foram feitas alterações para a ARE e o Bhf. Para os cálculos das áreas, os valores foram ajustados na mesma proporção para todos os sítios, seguindo a relação de probabilidade de ocorrência ou seja, suas intensidades relativas.

### 6.3.1- $Nd_2Fe_{17}$

A amostra  $Nd_2Fe_{17}$  foi preparada num forno a arco a uma temperatura acima de 1170K (cap.4).

No espectro Mössbauer da amostra  $Nd_2Fe_{17}$  (Fig.6.1) observamos a presença de uma pequena quantidade de  $\alpha$ -Fe, ARE=0,025, um percentual de ~4,7% em relação a área total do espectro que é ARE= 0,5, mostrando ser uma amostra homogênea, estando totalmente de acordo com a literatura estudada. Os seus parâmetros hiperfinos são listados na tabela I.



(Fig. 6.1)- Espectros Mössbauer resultante de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ . Os pontilhados (...) são os pontos experimentais e a linha (-----) é o resultado total das curvas teóricas.

Tabela: Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos para a amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ .

**Bhf**= Campo Magnético Hiperfino

$\delta$  = Deslocamento Isomérico

$\Delta\text{Eq}$  = Interação Quadrupolar

**VM**=Valor Médio

	T,(K)	6C	9d <sub>6</sub>	9d <sub>3</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	VM
<b>Bhf</b> (T)	295	18,71	17,62	15,11	15,19	15,37	15,21	14,16	15,91
$\delta^a$ (mm/s)	295	-0,004	-0,279	-0,279	-0,204	-0,204	-0,179	-0,179	
$\Delta\text{Eq}^b$ (mm/s)	295	0,20	-0,12	0,32	0,37	00	-0,44	0,45	

<sup>a</sup>Relativo ao  $\alpha$ -Fe à temperatura ambiente.

<sup>b</sup>Os valores de 6<sub>c</sub> são as interações quadrupolares, e<sup>2</sup> Qq/2.

Os valores remanescentes são do deslocamento quadrupolar.

### 6.3.2- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$

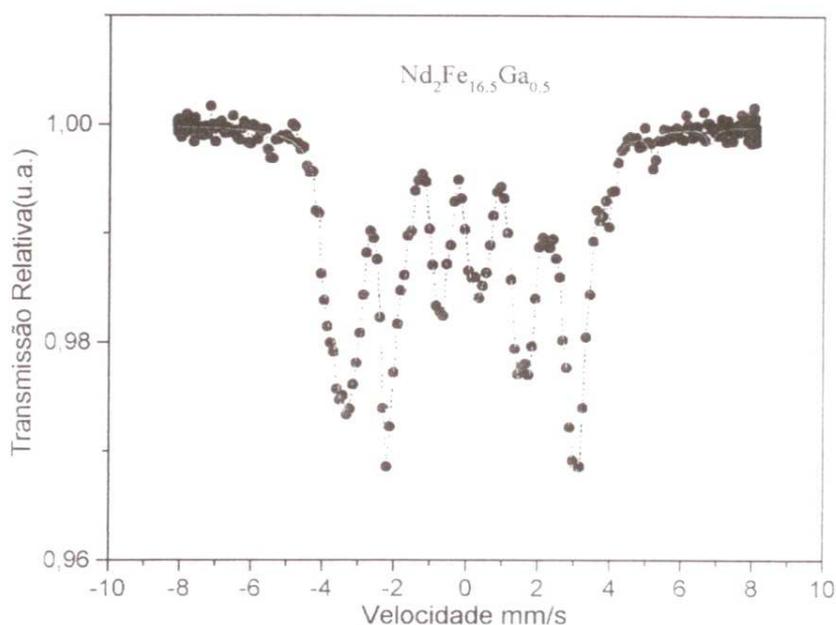
Utilizamos a amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ , como um composto ternário, contendo  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ , onde fazemos a substituição do ferro pelo gálio.

Estudamos o efeito substitucional do gálio na amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ . Variamos a quantidade de gálio entre 0 e 1,5. Estudamos as amostras de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}$  e  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}$ . Na sub-seção 6.3.3 e 6.3.4 discutiremos a incorporação de nitrogênio, hidrogênio nessas mesmas amostras.

O primeiro composto ternário fabricado foi o  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}$ , onde se substitui 0,5 moles de átomos de ferro por 0,5 moles de átomos de gálio. Seu espectro Mössbauer é mostrado na (Fig.6.2).

O espectro Mössbauer da amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}$ , também foi ajustado pelo programa *Normos-90*, utilizando os mesmos valores iniciais para os parâmetros hiperfinos do artigo da referência[10], citado anteriormente.

Notamos neste espectro que a quantidade de  $\alpha\text{-Fe}$  é muito pequena em relação à área total do espectro, um percentual de  $\sim 0,049\%$  menor, concordantes com os valores observados na literatura. A difratometria de raios-X, desta amostra (Fig.6.R), apresenta também um pequeno volume de  $\alpha\text{-Fe}$ . Podemos observar a formação da fase 2:17 e do ferro, mas nenhuma outra fase é encontrada, mostrando uma amostra homogênea.



(Fig. 6.2)- Espectro Mössbauer obtidos para a amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}$ . Os pontilhados (....) são os pontos experimentais e a linha ( ) é o resultado total das curvas teóricas.

O  $B_{hf}$  médio de 18,62 T(Tab.II), que foi obtido no EM observado na tabela II, da amostra de gálio com  $x = 0,5$ , aumenta  $\sim 17\%$  em relação ao obtido para o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ , que era de 15,91 T Consideramos este aumento como um

como um possível aumento na magnetização do material, sendo que o Bhf médio é proporcional à magnetização. Houve um alargamento nas linhas de absorção deste espectro em relação às do espectro da amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>. Isto é caracterizado por um aumento no volume da cela unitária.

Tabelall: Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos para a amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>16,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>

Bhf= Campo Magnético Hiperfino                      δ = Deslocamento Isomérico  
 ΔEq = Interação Quadrupolar                      VM=Valor Médio

	T,(K)	6C	9d <sub>6</sub>	9d <sub>3</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	8h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	VM
Bhf (T)	295	21,92	20,51	17,70	17,79	18,02	7,82	16,59	18,62
δ <sup>a</sup> (mm/s)	295	-0,004	-0,279	-0,30	-0,234	-0,204	-0,179	-0,179	
ΔEq <sup>b</sup> (mm/s)	295	0,20	-0,120	0,320	0,37	00	0,44	0,45	

<sup>a</sup>Relativo ao α-Fe à temperatura ambiente.

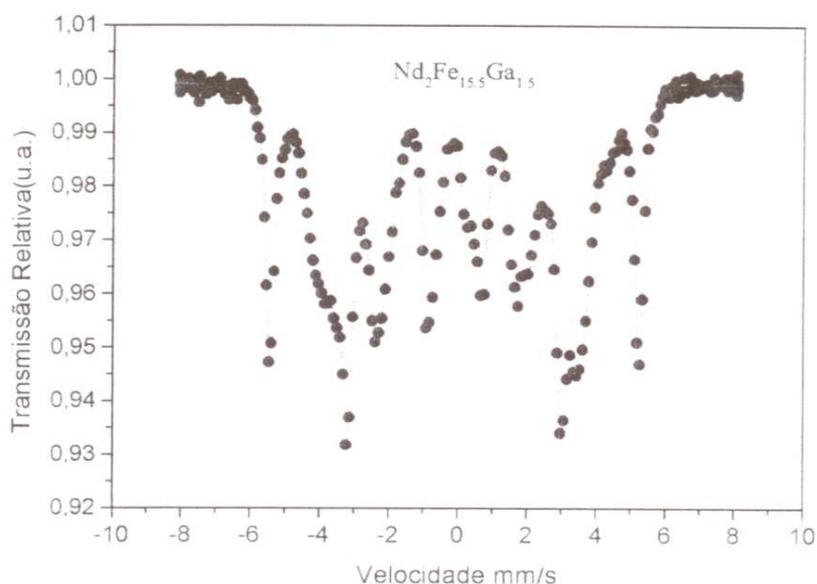
<sup>b</sup>Os valores de 6<sub>c</sub> são as interações quadrupolares, e<sup>2</sup> Qq/2.

Os valores remanescentes são do deslocamento quadrupolar.

No EM da amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>15,5</sub>Ga<sub>1,5</sub> (Fig. 6.3) é observada uma grande quantidade de α-Fe, uma área com percentual de ~47,4% maior em relação à área total do espectro, também notado no espectro de raios-X, (Fig.6.R). Uma das possíveis razões desta alta concentração de α-Fe, pode ter sido a oxidação do Nd no momento da fabricação da amostra, ou ainda um outro fator, a não homogeneidade da amostra. Outra razão para esse teor de α-Fe poderia ser a entrada do gálio no sítio da terra rara, como já observado nesses compostos de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Ga<sub>x</sub> [20]. Seria muito difícil determinar isso,

com a difração de raios-X, com uma melhor estatística. A oxidação do Nd não pode ser observada pela espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , o espectro Mössbauer mostra somente a formação da fase 2:17 e do ferro; nenhuma outra fase foi detectada.

Pelo EM notamos que existe aqui uma distribuição do Bhf, ou seja, cada sítio não tem mais somente um valor para o Bhf, mas sim uma distribuição deste campo.



(Fig. 6.3)- Espectros Mössbauer obtidos para a amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Ga}_{1.5}$ . Os pontilhados (....) são os pontos experimentais e a linha ( ) é o resultado total das curvas teóricas.

O valor do Bhf (Tab.III), obtido para a amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Ga}_{1.5}$  foi de 22,05 T, um valor maior do que o obtido para a amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  que era de 15,9 T.

Tabela III: Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos para a amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}$

**Bhf**= Campo Magnético Hiperfino

$\delta$  = Deslocamento Isomérico

$\Delta\text{Eq}$  = Interação Quadrupolar

**VM**=Valor Médio

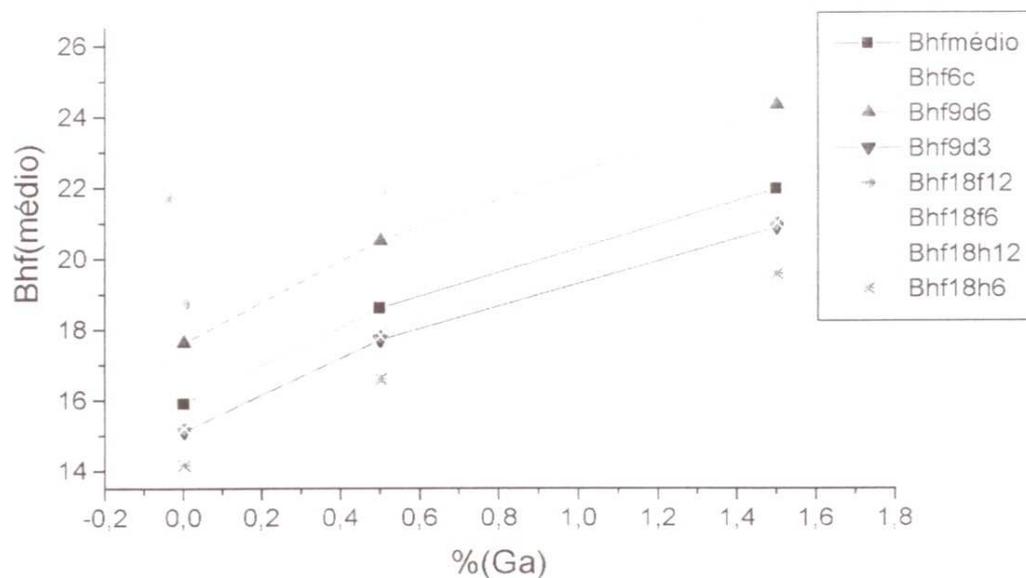
	T,(K)	6C	9d <sub>6</sub>	9d <sub>3</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	VM
<b>Bhf</b> (T)	295	25,87	24,35	21,29	21,00	21,26	21,03	19,58	22,05
$\delta^a$ (mm/s)	295	-0,004	-0,279	-0,279	-0,204	-0,204	-0,179	-0,179	
$\Delta\text{Eq}^b$ (mm/s)	295	0,2	-0,12	0,32	0,37	00	0,44	0,45	

<sup>a</sup>Relativo ao  $\alpha$ -Fe à temperatura ambiente.

<sup>b</sup>Os valores de 6<sub>c</sub> são as interações quadrupolares,  $e^2 Qq/2$ .

Os valores remanescentes são do deslocamento quadrupolar.

Podemos obter valores de Bhf médio para cada amostra (Fig. 6.7), calculando o valor do campo hiperfino de cada sítio pela porcentagem de ocorrência de cada um na amostra. Para cada amostra temos um valor diferente que colocamos num gráfico de Bhf em relação a porcentagem de gálio adicionada. Temos os valores de campo hiperfino (ver tabela e figura abaixo), para os compostos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}$  e  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}$ , respectivamente.



(Fig. Bhf)- Variação dos valores de Bhf médio em função da concentração de Ga nas amostras de composição  $Nd_2Fe_{17-x}Ga_x$ .

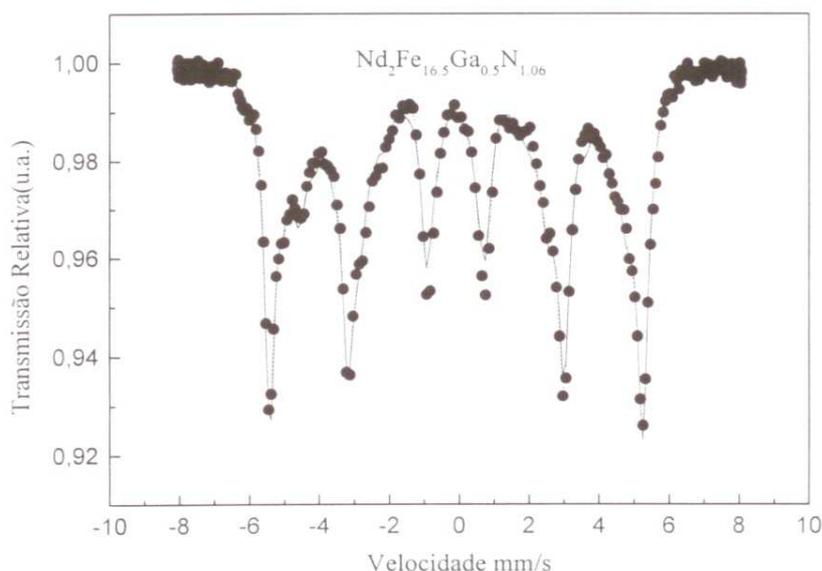
%Ga	Bhf(T) médio	Bhf(T) Sítio 6c	Bhf(T) Sítio 9d6	Bhf(T) Sítio 9d3	Bhf(T) Sítio 18f12	Bhf(T) Sítio 18f6	Bhf(T) Sítio 18h12	Bhf(T) Sítio 18h6
0	15,91	18,71	17,62	15,11	15,19	15,37	15,21	14,16
0,5	18,62	21,92	20,51	17,70	17,79	18,02	17,82	16,59
1,5	22,05	25,87	24,35	21,29	21,00	21,26	21,03	19,58

### 6.3.3- Amostras de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ nitretadas pelo sistema Sievert

A nitretação das amostras da série  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$  foi realizada num equipamento Sieverts, onde controlávamos constantemente a pressão e a temperatura (cap.4).

Na amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}$ , fizemos a incorporação 1,06 moles de átomos de nitrogênio por fórmula unitária, durante 5 dias à temperatura de  $400^\circ\text{C}$  com uma pressão média de 1 atm.

O espectro Mössbauer dessa amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}_{1,06}$  (Fig. 6.4) apresenta larguras de linha substancialmente pequenas, de 0,35. Isto se deve ao fato de que o nitrogênio se distribui uniformemente na amostra, ocupando os interstícios na estrutura cristalina. Observa-se, ainda, uma quantidade grande de  $\alpha\text{-Fe}$  na amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}_{1,06}$ . A área total do espectro é de 0,3, e a área do ferro é de 0,157, isto é, um percentual de  $\sim 43,4\%$  em relação à área total. Este aumento vem de uma provável oxidação do Nd durante o processo de nitretação da amostra.



(Fig. 6.4)- Espectro Mössbauer do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}_{1,06}$ . Os pontilhados

(...) são os pontos experimentais e a linha (----) é o resultado total das curvas teóricas.

No espectro Mössbauer da amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}_{1,06}$  há um aumento quantitativo do Bhf(Tab.IV). O Bhf que era inicialmente de 15,91 T em média para a amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  agora é de 28,55 T em média, um percentual de ~79% maior. E aumentou também em relação ao valor obtido para a amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}$ , que era de 18,62 T, um percentual de ~53 % maior.

TabelaIV: Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos para a amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}_{1,06}$

**Bhf**= Campo Magnético Hiperfino

$\delta$  = Deslocamento Isomérico

$\Delta\text{Eq}$  = Interação Quadrupolar

**VM**=Valor Médio

	T,(K)	6C	9d <sub>6</sub>	9d <sub>3</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	VM
<b>Bhf</b> (T)	295	33,51	31,05	28,33	26,95	27,51	27,38	25,15	28,55
$\delta^a$ (mm/s)	295	-0,004	-0,279	-0,279	-0,204	-0,204	-0,179,	-0,179	
$\Delta\text{Eq}^b$ (mm/s)	295	0,2	-0,12	0,32	0,37	00	-0,44	0,45	

<sup>a</sup>Relativo ao  $\alpha$ -Fe à temperatura ambiente.

<sup>b</sup>Os valores de 6<sub>c</sub> são as interações quadrupolares,  $e^2 Qq/2$ .

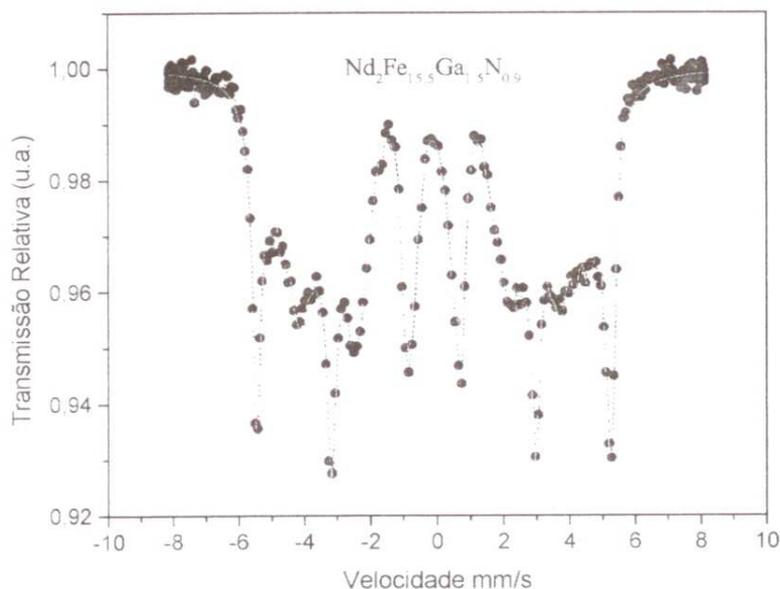
Os valores remanescentes são do deslocamento quadrupolar.

Nitretamos a amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}$  à temperatura de 450°C e à pressão de 1 atm por um tempo de 48 horas. Foi absorvida uma quantidade de 0,9 moles de átomos de  $\text{N}_2$  em média, por fórmula unitária em média. A

quantidade de  $\alpha$ -Fe observada na amostra foi de 0,13, ~32,5%, em relação à área total do espectro Mössbauer que é 0,4, podendo-se notar também no espectro de raios-X, (Fig.6.R), mas onde se detecta somente a formação da fase 2:17 e do  $\alpha$ -Fe. A quantidade de ferro observada é similar à observada na amostra não tratada. Isto indica que não houve oxidação no processo e que não houve formação de nenhuma outra fase, isto quer dizer que o nitrogênio foi absorvido preferencialmente pela fase 2:17.

Em nossos espectros Mössbauer os valores do  $\delta$  e do  $\Delta E_q$  permanecem constantes com o acréscimo do nitrogênio, diferentemente do observado nos compostos nitretados de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ [14]. A presença do nitrogênio neste composto provocou um aumento na cela unitária, e conseqüentemente um aumento no valor do  $\delta$ .

Nos compostos aqui estudados, esta variação na cela unitária só pode ser observada indiretamente através do espectro Mössbauer.



(Fig. 6.5)- Espectro Mössbauer resultante do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Ga}_{1.5}\text{N}_{0.9}$ . Os pontilhados (...) são os pontos experimentais e a linha (—) é o resultado total das curvas teóricas.

No espectro Mössbauer de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}\text{N}_{0,9}$  (Fig.6.5), houve um acréscimo de ~56% para o valor do Bhf(Tab.V) em relação ao da amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  que era de 15,91 T e passou para 24,85 T.

TabelaV: Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos para a amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}\text{N}_{0,9}$

**Bhf**= Campo Magnético Hiperfino

$\delta$  = Deslocamento Isomérico

$\Delta\text{Eq}$  = Interação Quadrupolar

**VM**=Valor Médio

	T,(K)	6C	9d <sub>6</sub>	9d <sub>3</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	VM
<b>Bhf</b> (T)	295	27,87	29,35	20,89	23,00	27,26	23,03	22,58	24,85
$\delta^a$ (mm/s)	295	-0,004	-0,279	-0,279	-0,204	-0,204	-0,179	-0,179	
$\Delta\text{Eq}^b$ (mm/s)	295	0,2	-0,12	0,32	0,37	00	0,44	0,45	

<sup>a</sup>Relativo ao  $\alpha$ -Fe à temperatura ambiente.

<sup>b</sup>Os valores de 6<sub>c</sub> são as interações quadrupolares,  $e^2 Qq/2$ .

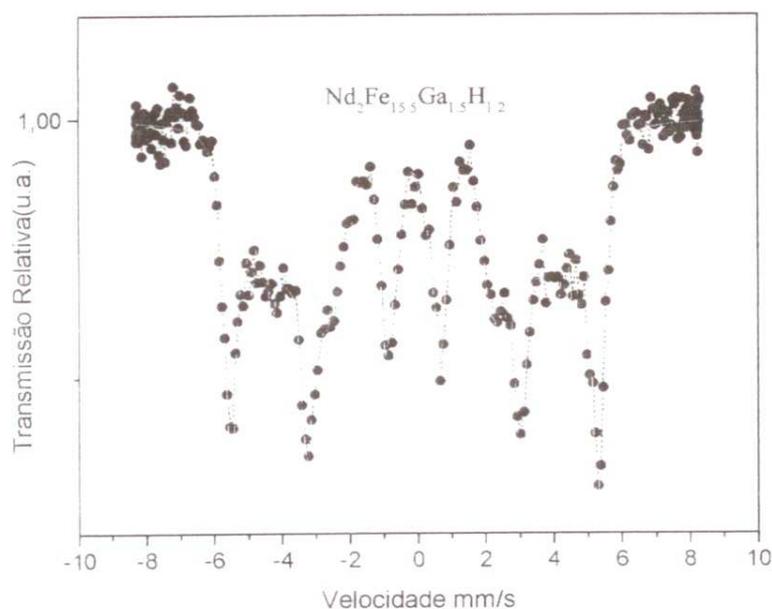
Os valores remanescentes são do deslocamento quadrupolar.

#### 6.3.4- Amostras de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ hidrogenadas pelo sistema Sieverst

A amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}$ , foi hidrogenada, e absorveu 1,2 moles de átomos de hidrogênio por fórmula unitária em média, por um período de 72 horas. Houve uma incorporação de hidrogênio, a uma temperatura entre 400 e 450°C, e a pressão de 1 atm(Cap.4).

No espectro Mössbauer da amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}\text{H}_{1,2}$  (Fig.6.6), também são fixados os valores do  $\text{WID}$ (Tab.VI). Foram retirados da literatura os mesmos valores do espectro anterior para  $\Delta E_q$  e  $\delta$  inicialmente sem modificações. Os valores da ARE foram feitas como no caso anterior. O  $\alpha$ -Fe existente na amostra é de  $\text{ARE}=0,03$ , enquanto a área total é de  $0,07$ ,  $\sim 42,8\%$  em relação a área total do espectro.

Pelo espectro de raios-X (Fig.6.R) também se nota que a quantidade de  $\alpha$ -Fe é razoavelmente grande, mas observa-se somente a formação da fase 2:17 e  $\alpha$ -Fe.



(Fig. 6.6)- Espectro Mössbauer resultante do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}\text{H}_{1,2}$ . Os pontilhados (...) são os pontos experimentais e a linha ( ) é o resultado total das curvas teóricas.

O EM dessa amostra apresenta um aumento do  $\text{Bhf}$ (Tab.IV) de  $\sim 2,5\%$  em relação ao obtido para a amostra pura de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}$ (Tab.III).

TabelaVI: Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos para a amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}\text{H}_{1,2}$

**Bhf**= Campo Magnético Hiperfino

$\delta$  = Deslocamento Isomérico

$\Delta\text{Eq}$  = Interação Quadrupolar

**VM**=Valor Médio

	T,(K)	6C	9d <sub>6</sub>	9d <sub>3</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	VM
<b>Bhf</b> (T)	295	26,60	25,04	21,47	21,59	21,86	21,62	20,13	22,61
$\delta^a$ (mm/s)	295	-0,004	-0,279	-0,279	-0,204	-0,204	-0,179	-0,179	
$\Delta\text{Eq}^b$ (mm/s)	295	00	-0,12	0,32	0,37	00	-0,44	0,45	

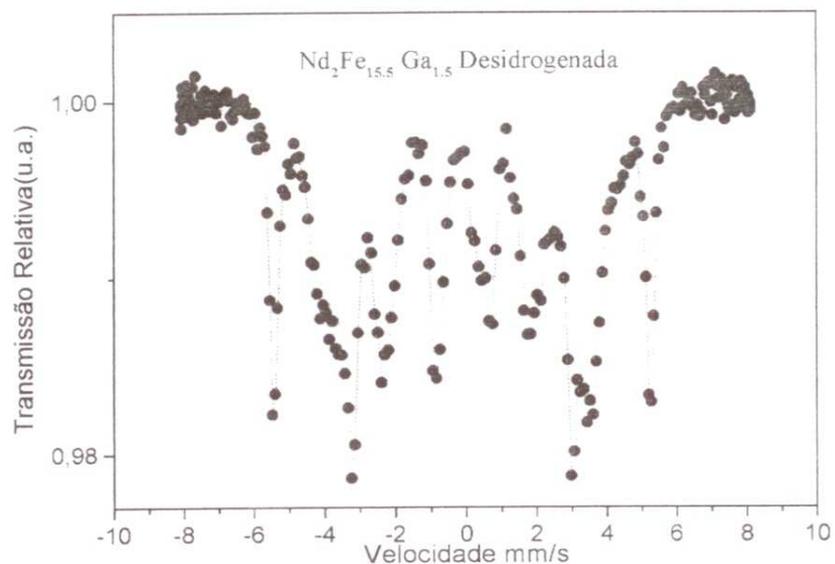
<sup>a</sup>Relativo ao  $\alpha$ -Fe à temperatura ambiente.

<sup>b</sup>Os valores de  $\delta_c$  são as interações quadrupolares,  $e^2 Qq/2$ .

Os valores remanescentes são do deslocamento quadrupolar.

Essa mesma amostra foi desidrogenada à temperatura de 300°C e pressão de 1 atm, e novamente medida por EM. Obtivemos um valor para a área do  $\alpha$ -Fe de 0,0369, que comparada com a área total do espectro, ARE total 0,116, apresenta um aumento de ~31%. Como no caso do nitrogênio, com a incorporação do hidrogênio, também não houve uma variação brusca na área do ferro. Isto indica que o hidrogênio foi absorvido preferencialmente pela fase 2:17.

A difratometria de raios-X, mostra a formação da fase 2:17 e  $\alpha$ -Fe (Fig.6.R).



(Fig.6.7)- Espectro Mössbauer resultante do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Ga}_{1.5}$  desidrogenado. Os pontilhados (...) são os pontos experimentais e a linha (—) é o resultado total das curvas teóricas.

O valor de 20,56 T obtido para o  $B_{\text{hf}}$ (Tab.VII) mostrou um aumento de ~6,7% em relação ao obtido para a amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Ga}_{1.5}$  que é 22,05 T. Isto também foi observado por Coey *et al* [8].

TabelaVII: Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos para a amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}$  Desidrogenado.

**Bhf**= Campo Magnético Hiperfino

$\delta$  = Deslocamento Isomérico

$\Delta\text{Eq}$  = Interação Quadrupolar

**VM**=Valor Médio

	T,(K)	6C	9d <sub>6</sub>	9d <sub>3</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	VM
<b>Bhf</b> (T)	295	24,18	22,76	19,52	19,63	19,87	19,65	18,30	20,56
$\delta^a$ (mm/s)	295	-0,004	-0,279	-0,279	-0,204	-0,204	-0,179	-0,179	
$\Delta\text{Eq}^b$ (mm/s)	295	0,2	-0,12	0,32	0,37	00	-0,44	0,45	

<sup>a</sup>Relativo ao  $\alpha$ -Fe à temperatura ambiente.

<sup>b</sup>Os valores de  $6c$  são as interações quadrupolares,  $e^2 Qq/2$ .

Os valores remanescentes são do deslocamento quadrupolar.

## 6.4- CONCLUSÕES

Só foi possível preparar amostras do tipo  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$  na fase 2:17 com concentrações de gálio entre 0 e 1,5. e com impurezas de  $\alpha$ -Fe. Entretanto, nenhuma outra fase espúria foi observada. O aparecimento do  $\alpha$ -Fe também foi observado na literatura em amostras de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  [10] e em amostras de  $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{15}\text{Ga}_2$ [15]. Problemas de oxidação do Nd e/ou problemas de não homogeneidade das amostras podem ter ocorrido no processo de preparação.

Uma importante informação foi reportada por Z.Hu et al [19]; observaram o aparecimento de outras fases em amostras dopadas com gálio. A amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}$ (Fig 6.2 e Fig 6.R) contém uma quantidade pequena de  $\alpha$ -Fe, enquanto que a amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}$  (Fig.6.3 e Fig.6.R), apresenta uma quantidade maior de  $\alpha$ -Fe. Isto pode indicar que os procedimentos usados na preparação das amostras têm que ser modificados, e/ou que a fase não se torna estável em altas concentrações de gálio. Vale a pena ressaltar, que a mudança nos campos magnéticos hiperfinos indica a entrada do gálio na fase 2:17. Como estes compostos podem ser dopados com Mn, Al e Co [25, 26, 27], dopagens conjuntas de Ga com Mn, Al ou Co, podem ajudar a estabilizar o composto. Para mudanças no método de preparação das amostras seria necessário uma caracterização cristalográfica sistemática, exigindo assim equipamento de raios-X à disposição permanente.

Foi possível nitretar e hidrogenar as amostras do tipo  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$  sem que houvesse uma mudança de fase, conforme foi observado nos EM.

Foi observado que o aumento da concentração de gálio nas amostras determina um aumento do B<sub>hf</sub> medido por espectroscopia Mössbauer, assim como um aumento na temperatura de ordenamento magnético, obtida através de medidas de magnetização (ver tabela abaixo).

Um aumento no B<sub>hf</sub> também foi observado com a entrada do nitrogênio em amostras com gálio. Também um aumento considerável na temperatura de ordenamento magnético foi observado na amostra de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}$  com a

entrada do nitrogênio. É importante salientar que 0,9 átomos de nitrogênio não foram suficientes para nitretar toda a amostra. Parte da amostra apresenta a mesma temperatura de ordenamento da amostra sem nitrogênio. Tem sido reportado na literatura [9, 10, 14] que esses compostos só aceitam na sua estrutura uma concentração máxima de 3 átomos de nitrogênio.

**Tabela dos compostos, seus Bhf médios e T<sub>c</sub>**

<b>Composto</b>	<b>Bhf médio(T)</b>	<b>T<sub>c</sub> (k)</b>
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub></b>	<b>15.90</b>	<b>323</b> <i>(Hand. Mag. Mat. V.9)</i>
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>16.5</sub>Ga<sub>0.5</sub></b>	<b>18.61</b>	<b>380</b>
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>15.5</sub>Ga<sub>1.5</sub></b>	<b>21.94</b>	<b>540</b>
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>16.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N<sub>1.06</sub></b>	<b>23.21</b>	
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>15.5</sub>Ga<sub>1.5</sub>N<sub>0.9</sub></b>	<b>21.94</b>	<b>740</b>
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>15.5</sub>Ga<sub>1.5</sub>H<sub>1.2</sub></b>	<b>22.55</b>	
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>15.5</sub>Ga<sub>1.5</sub> Desidrogenado</b>	<b>21.67</b>	

Com a entrada do hidrogênio observamos também um aumento no Bhf, o que parece indicar um aumento na temperatura de ordenamento magnético. Entretanto, o hidrogênio difunde rapidamente nesta rede em altas temperaturas (acima de ca. 700K) e as medidas de magnetização nestas amostras, para comprovar esta tendência, não foram realizadas.

Os Bhf observados nas dopagens intersticiais (amostras nitretadas e hidrogenadas) apresentam valores similares, indicando que esse aumento pode

estar ligado somente ao aumento dos parâmetros de rede, como já foi observado em compostos similares [8, 9, 10]. O aumento nos campos hiperfinos e também na temperatura de ordenamento magnético para as amostras com dopagem substitucional, podem não ser somente atribuídos a um possível aumento dos parâmetros de rede, mas também a uma possível mudança do campo cristalino da terra rara [17,18].

Todas as substituições propostas aqui melhoram as propriedades magnéticas do  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ .

## 6.5- Perspectivas

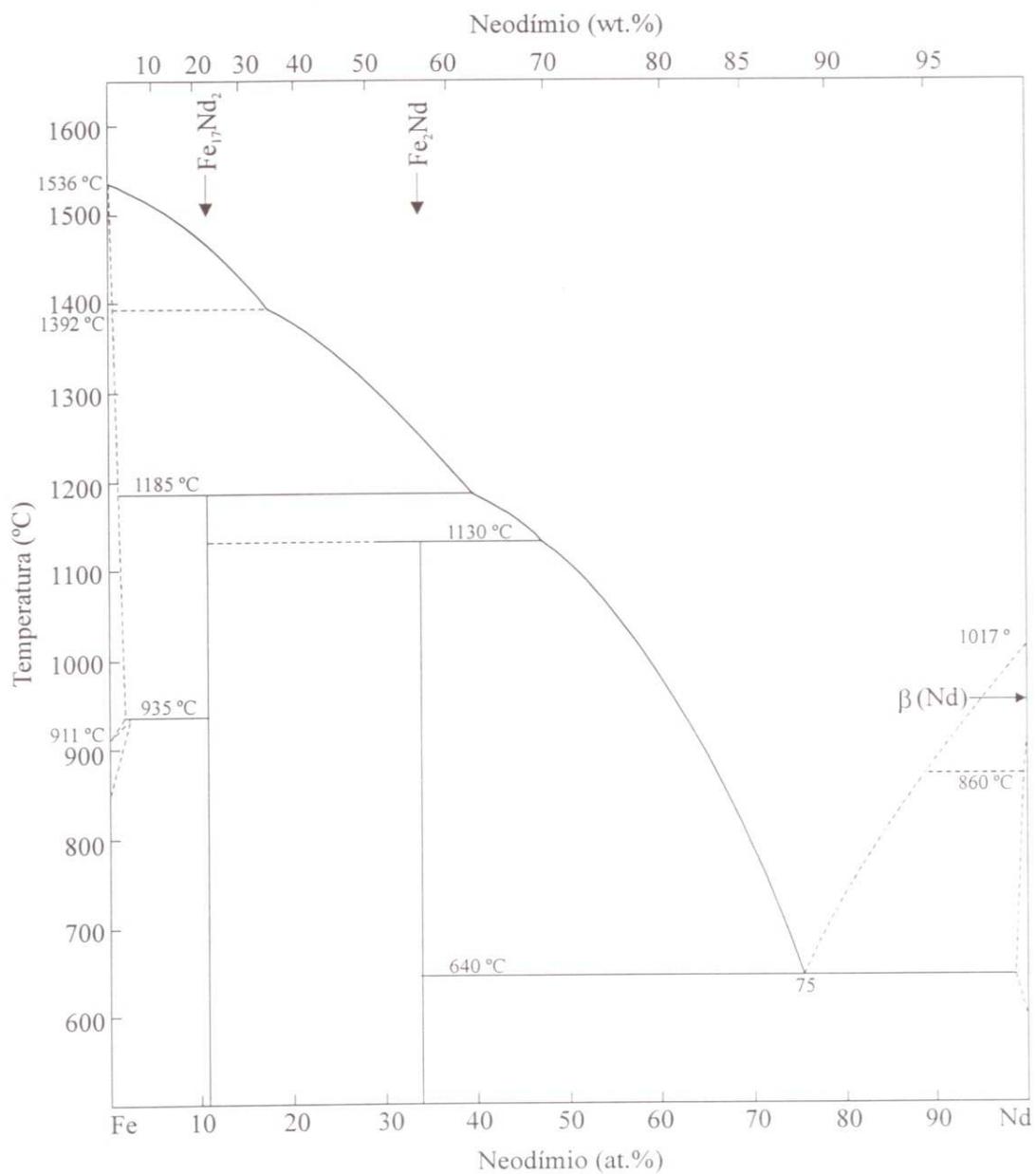
Medidas de difração de raios-X em amostras orientadas em campos magnéticos podem indicar mudanças do eixo de magnetização nas amostras dopadas.

A preparação de amostras puras(sem existência de  $\alpha$ -Fe) possibilitariam a determinação do campo coercivo e da magnetização de saturação. Problema de oxidação e/ou homogeneidade também foram observados neste composto na literatura[17, 19].

Refazer os difratogramas de raios-X com melhor estatística para poder acompanhar as mudanças nos parâmetros de rede.

## APÊNDICE A

### Diagrama de Fase em Equilíbrio Para os Sistemas Fe/TR



(Fig.C.1)- Diagrama de Fase FeNd. [34]

## APÊNDICE B

Amostras	N° do Ajustes - Programa Normos
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	0094b-98
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}$	0054a-98
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}$	0050a-98
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}_{1,06}$	0150c-99
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}\text{N}_{0,9}$	0052a-98
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}\text{H}_{1,2}$	0055a-98
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{15,5}\text{Ga}_{1,5}$ Desidrogenada	0053b-98

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Estudo de Complexos Modelo Bio-inorgânicos por Espectroscopia Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$ . De Melo, M.A.C., Tese de Mestrado, UFSC (1990).
- [2] Estudo de suas Propriedades Estruturais e de Campos Hiperfinos. Paesano, JR, A., Tese de Mestrado, UFRGS (1982).
- [3] Estudo por Espectroscopia Mössbauer de Cerâmicas Relacionadas ao Sistema  $^{57}\text{Fe}$  Y-Ba-Cu-O Contendo Oxianions. Dominguez, A. G. B., Tese de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, RJ (1996).
- [4] Applications of Mössbauer Spectroscopy. Cohen, R. L., New York, Academic Press (1976) V.1.
- [5] Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Gütlich, P.; Link, Rainer; Trautwein, A., Berlin, Springer-Verlag (1978).
- [6] Mössbauer Effect: Principles and Applications. Wertheim, G.K., New York, Academic Press (1964).
- [7] Mössbauer Spectroscopy. Gonser U., Springer Verlag (1975) Topics in Applied Physics, Vol.5.
- [8] Hydrogen Absorption and Desorption in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  and  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Wang Xiang-Zhong, Donnelly K. and Coey J.M.D., J. Mat. Science 23 (1988) 329-331. Hongqi Xiong and Qidon Wang, J. Magn. Magn. Mater. 185 (1998) 339-344.
- [9] Thermal Expansion Anomalies in  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  Compounds before and after Nitrogenation (R:Y and Sm). Ezekwenna P.C, Shumsky M., James W.J. and l'Héritier Ph., J. Magn. Magn. Mater. 186 (1997) 149-153.
- [10] A Mössbauer Effect Study of the Microscopic Magnetic Properties of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  and  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,6}$ . Long Gary J, Pringle O.A, Grandjean F. and Buschow K.H.J., J. Appl. Phys. 72(10), (1992) 4845-4854.
- [11] Magnetic Properties of  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x\text{N}_y$  Compounds. Yang F.M., Tang N., Wang J.L., Zhong X.P., Zhao R.W. and Lin W.G., J. Appl. Phys. 75(10), (1994) 6241-6243.

- [12] Nitrogenation Study of Bulk  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$  Compound: Comparison between Two Processes. Lemarchand V. De Pauw, D., Fnidiki A., J. Magn. Mater. 169 (1997) 82-88.
- [13] Local Effects of Interstitial Versus Substitutional Atoms in  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x\text{A}_y$  Compounds, with  $\text{M}=\text{Al}$  or  $\text{Si}$  and  $\text{A}=\text{C}$  or  $\text{N}$ . Plugaro N., Morariu M., Galatanu A., Lazar D. P. and Barb D., J. Appl. Phys. 82 (12), (1997) 6193-6202.
- [14] A Neutron Diffraction and Mössbauer Effect Study of the Magnetic Properties of  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  and  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ . Long G. J. and Pringle O.A., J. Appl. Phys. 74(1), (1993) 504-512.
- [15] Crystal Structure of  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$  Nitride. Voronin V.I., Zinin A.V., Kudrevatykh N.V. and Pirogov A.N., J. Alloys Comp. 266 (1998) 39-42.
- [16] Mössbauer Studies of Interstitial Rare Earth-Iron Intermetallics. Qinian Qi, Hong Sun and Coey J.M.D., Hyp. Int. 68 (1991) 27-38.
- [17] Magnetocrystalline Anisotropy of  $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{15}\text{Ga}_2$  ( $x=0-1$ ) Compounds. Li-gang Zhang L-g., Bao-gen Shen, Shao-ying Zhang, Hong-wei Zhang and Fang-wei Wang, Solid State Commun. Vol.105, (10) (1998) 609-613.
- [18] Structural and Magnetic Properties of  $\text{HoErFe}_{17-x}\text{Ga}_x$  Compounds. Venkatesan M., Varadaraju U.V. and Rama Rao K.V.S. J. Magn. Mater. 184 (1998) 231-234.
- [19] A Magnetic, Neutron Diffraction, and Mössbauer Spectral Study of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Ga}_2$  and the  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$  Solid Solutions. Hu Z., Yelon W.B., Mishra S., Long G. J., Pringle O.A., Middleton D.P., Buschow K.H.J. and Grandjean F., J. Appl. Phys. 76(1), (1994) 443-450.
- [20] A magnetic, Neutron Diffraction, and Mössbauer Spectral Study of the  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$  Solid Solutions. Long G. J., Mishra S.R., Pringle O.A., Hu Z., Yelon W.B., Grandjean F., Middleton D.P. and Buschow K.H.J., J. Magn. Mater. 176 (1997) 217-232.

- [21] Magnetic Properties of  $TR_2Fe_{17-x}Ga_xC$  ( $TR = Gd$  ou  $Tb$ ) Compounds. Jun-xian Zhang, Zhao-hua Cheng, Bao-gen Shen, Bing Liang, J. van Lier, I. Kleinschroth, Wen-shan Zhan and H. Kronmüller, *J. Magn. Mater.* 183 (1998) 111-116.
- [22] A Magnetic, Neutron Diffraction, and Mössbauer Spectral Study of the  $Tb_2Fe_{17-x}Ga_x$  Solid Solutions, with  $7 \leq x \leq 9$ . Pringle O.A., Long G.J., Mishra S.R., Hautot D., Grandjean F., Middleton D.P., Buschow K.H.J., Hu Z., Lou H. and Yelon W.B., *J. Magn. Mater.* 183 (1998) 81-93.
- [23] Magnetic Properties of  $Pr_2Co_{17-x}Ga_x$  Compounds. Zhang C., Klaasse J.C.P., Brück E., Boer F.R. de and Buschow K.H.J., *J. Alloys Comp.* 266 (1998) 43-46.
- [24] Effect of Ga Substitution on the Structure and Magnetic Properties of  $Ho_2Fe_{17-x}Ga_x$  ( $x = 0-8$ ). Wang F., Bao-gen Shen, Zhang P., Zhao-hua Cheng, Zhang J., Gong H., Liang B., Sun X. and Qiwei Yan, *J. Appl. Phys.* 83, (6) (1997)3250-3255.
- [25] Structural, Magnetic and Microscopic Physical Properties of  $Nd_2Fe_{17-x}Mn_x$  Compounds. Ying-gang Wang, Fumin Yang, Changpin Chen, N.Tang, Pinghua Lin, Hongqi Xiong and, Qidon Wang, *J. Magn. Mater.* 185 (1998) 339-344.
- [26] A Magnetic, Neutron Diffraction, and Mössbauer Spectral Study of the  $Nd_2Fe_{17-x}Al_x$  Solid Solutions. Long G.J., Marasinghe G.K., Mishra S and Pringle O.A., Hu Z., Yelon W.B., Middleton D.P., Buschow K.H.J. and Grandjean F., *J. Appl. Phys.* 76(9), (1994)5383.
- [27] Magnetic Properties of  $Nd_2Co_{17-x}Al_x$  Compounds Studied by Magnetic Measurements and Neutron Diffraction. Groot C.H. de, Boer F.R. de, Buschow K.H.J., Hu Z. and Yelon W.B., *J. Alloys Comp.* 233 (1996) 188-191.
- [28] Comparative Mössbauer Effect Study of Several  $TR_2Fe_{17}$  and  $TR_2Fe_{17}N_x$  Compounds. Long G.J., Misha S., Pringle O. A., Grandjean F. and Buschow K.H.J., *J. Appl. Phys.* 75(1994) 5994.

- [29] Zhou R.J., Rosenberg M., Katter M. and Schultz L., J. Magn. Mater. 118 (1993) 110.
- [30] Boletim Informativo da S.B.F- N.º3. Rezende S.M. Setembro (1998) Sociedade Brasileira de Física, São Paulo, SP-Brasil.
- [31] Iron-Binary Phase Diagram. Kubaschewski O., Springer-Verlag (1982) 113-122.
- [32] Estudo das Propriedades Magnéticas de Filmes de  $^{57}\text{Fe}$  e  $^{151}\text{Eu}$  Através da Espectroscopia Mössbauer. Caetano E. P., Tese de doutorado, CBPF, Rio de Janeiro (1996).
- [33] Propriedades Ópticas e Metálicas em Liomesofases Nemáticas Tipo I e Tipo II. Pinto Andrades A.V., Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1984) Anexo A.
- [34] Iron-Binary Phase Diagrams. Ortrud Kubaschewski, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (1982) 101-102.
- [35] Interstitially Modified Intermetallics of Rare Earth and 3D Elements. Hironobu Fujii, Hiroshima University, Japan, and Hong Sun Research and Development Center, Japan. Capítulo 3, Vol. 9, (1995) 315-316.
- [36] Internet, Tabela Periódica, "nautilus.fis.uc.pt/st2/".
- [37] JCPDS - Power Diffraction File - Joint Committee on Power Diffraction on Standards - Publication SMA - 23.
- [38] Quantum Theory of Magnetism. White R.M., Mcgraw-Hill Book Company, New York San Francisco St. Louis Düsseldorf. Pg.55.
- [39] Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring. North-Holland Publishing Company, (1979), capítulo 14, 60-62.