UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Transições de Fase e Propriedades Magnéticas de Compostos R-T

Elis Helena de Campos Pinto Sinnecker

28198 (IF/1033)

Dissertação apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientação

Roland Grössinger

Institut für Experimentalphysik - Technische Universität Wien - Viena - Áustria

Sergio Gama

Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP

Campinas, Dezembro de 1995

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO

DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE

ELIS HELENA DE CAMPOS PINTO SINNECKER

DATA: 20 / 12 / 95

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. Sérgio Gama (Orientador)

- Prof. Dr. Roland Grössinger

- Prof. Dr. Alberto Passos Guimarães Fº

- Profa. Dra. Reiko Sato Turtelli

- Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra

Aos meus pais, Sr. Ruy e Da. Ana,

e ao João Paulo,

com todo o meu amor.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Roland Grössinger pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório na Universidade Técnica de Viena. Pela orientação, apoio profissional e pelo seu empenho em conseguir financiamento para o desenvolvimento deste projeto.

À Reiko e ao Roland, pelo carinho, amizade e a constante preocupação com seus "filhos adotivos".

Durante minha permanência em Viena, várias pessoas contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial, gostaria de agradecer ao Kou que (com paciência de chinês) muito me ajudou tanto na realização dos experimentos quanto na compreensão dos fenômenos estudados. Ao Micki, pelas primeiras lições de funcionamento das instalações de altos campos.

À todos os novos amigos de Viena, e aos velhos e bons amigos da UNICAMP.

À todo o pessoal do LMBT pela agradável convivência.

Aos meus pais e aos meus sogros pela compreensão e apoio.

Ao Prof. Sergio Gama, por viabilizar a defesa desta tese no Instituto de Física da UNICAMP.

À ÖAAD e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Abstract

In this work we studied intrinsic and extrinsic magnetic properties of rare earth - transition metals compounds.

The intrinsic magnetic properties of $R(\mathrm{Fe},M)_{12}$ intermetallic compounds was systematically investigated. Emphasis was given to the determination of magnetic phase transitions and magnetocrystalline anisotropy field. Measurements of the temperature dependence of the a.c. susceptibility was used to study magnetic phase transitions induced by temperature, like spin reorientation transitions, occurring between 4.2 K and 300 K. The singular point detection technic (SPD) associated to pulsed fields was used to measure the anisotropy field and the critical field of field induced magnetic phase transitions (FOMP) in the temperature range of 4.2 K to 300 K, using magnetic fields up to 28 T. The results obtained for $YFe_{12-x}Mo_x$ compounds indicate that the transition metal has an uniaxial contribution to the anisotropy. A high uniaxial anisotropy was found only in $SmFe_{12-x}Mo_x$ compounds. Spin reorientation transitions were found in the $RFe_{12-x}Mo_x$ systems with R = Nd, Dy and Er. FOMP like transitions were found in the $ErFe_{12-x}Mo_x$ samples. Nitrogenation experiments were performed with the $RFe_{12-x}Mo_x$ samples (R = Y and Nd). The results show that the nitrogen has a strong influence not only in the rare earth anisotropy, but also change the Fe anisotropy from uniaxial to planar after nitrogenation.

We also investigated the magnetization reversal processes in $Sm_2Fe_{17}N_x$ magnets produced by Zn-bond and HDDR. The temperature dependence of the coercive field was measure in the range from 4.2 K to the Curie temperature. The effects of different recombination temperatures and different Zn contend were studied. The results were analyzed based in the Kronmüller's micromagnetic model that takes into account microestructural parameters. A nucleation mechanism was proposed as a leading mechanism of magnetization reversal in this magnets.

Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades intrínsecas e extrínsecas de compostos de metal de transição e terras raras.

Realizamos um estudo sistemático das propriedades magnéticas intrínsecas dos compostos intermetálicos $R(\mathrm{Fe},M)_{12}$ com ênfase na determinação de transições de fase e do campo de anisotropia magnetocristalina. Medidas da dependência com a temperatura da susceptibilidade a.c. foram realizadas para estudar transições de reorientação de *spin* ocorrendo entre 4.2 e 300 K. A técnica de SPD, associada a campos pulsados foi utilizada para a determinação do campo de anisotropia e campo crítico de FOMP no intervalo de temperaturas entre 4.2 e 1000 K, utilizando campos magnéticos de até 28 T. O estudo dos compostos $YFe_{12-x}Mo_x$ indicam que o metal de transição tem contribuição uniaxial para a anisotropia. Em compostos $SmFe_{12-x}Mo_x$ encontramos uma alta anisotropia uniaxial em todo o intervalo de temperatura entre 4.2 e a temperatura de Curie. Transições de reorientação de *spin* foram encontradas nos sistemas $RFe_{12-x}Mo_x$ com R = Nd, Dy e Er. Transições tipo FOMP foram encontradas no sistema $ErFe_{12-x}Mo_x$. Tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio foram realizados para as amostras $RFe_{12-x}Mo_x$ com R = Nd e Y. Os resultados mostram que o nitrogênio influencia não só a anisotropia da terra rara, mas causa também alterações na anisotropia do Fe.

Estudamos ainda os mecanismos de coercividade em ímãs anisotrópicos de $Sm_2Fe_{17}N_x$ aglutinados com Zn e em ímãs isotrópicos de $Sm_2Fe_{17}N_x$ produzidos por HDDR e aglutinados com Zn. O campo coercitivo H_c foi medido no intervalo de temperatura entre 4.2 K até a temperatura de Curie T_c . Nos ímãs produzidos por HDDR, os efeitos de diferentes temperaturas de recombinação e diferentes quantidades de Zn foram estudados. A dependência de H_c com a temperatura foi analisada segundo o modelo micromagnético de Kronmüller, que leva em consideração os efeitos da microestrutura. Um mecanismo de nucleação foi proposto como sendo o mecanismo que lidera a reversão da magnetização nestes ímãs.

Índice

Introdução 1

Magnetismo em Compostos Intermetálicos *R-T* 7

1. Introdução 7
2. Interações de Troca 8
   2. 1 A interação de troca R-R 9
   2. 2 A interação de troca T-T 10
   2. 3 A interação de troca R-T 11
3. Anisotropia Magnetocristalina 13
   3. 1 Interação de Campo Elétrico Cristalino (CEF) 14
4. Transições de Fase Magnéticas 17
   4. 1 Transição de Reorientação de Spin 18
   4. 2 Processo de Magnetização de Primeira Ordem (FOMP) 18

Técnicas de Medidas e Equipamentos Experimentais 20

1. Produção e Caracterização Estrutural das Amostras 20
   1. 1 Fusão e Homogeneização 20
   1. 2 Nitrogenação 21
   1. 3 Alinhamento 22
2. Técnicas Convencionais de Medida 25
3. Medidas de Magnetização a Altos Campos 26
4. Técnicas de Detecção de Singularidade e Campos Pulsados 28
   4. 1 Campo de Anisotropia 28
   4. 2 Técnica de SPD 33
      4. 2 .1 Teoria de SPD 35
      4. 2 .2 Medida de H_{cr} 40
   4. 3 Técnica de Campos Pulsados 42
5. $Er_2Fe_{14}B$ - Exemplo de Medida 45

Transições de Fase e Campo de Anisotropia Magnetocristalina em Compostos $R(Fe,M)_{12}$ 52

1. Introdução 52
2. Compostos $R(Fe,M)_{12}$ com M = Mo 55
   2. 1 $YFe_{12-x}Mo_x$ (x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 e 4.0) 57
   2. 2 $SmFe_{12-x}Mo_x$ (x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 e 3.0) 58
   2. 3 $NdFe_{12-x}Mo_x$ (x = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0) 64
   2. 4 $DyFe_{12-x}Mo_x$ (x = 0.5, 1.0, 1.5 e 2.0) 67
3. Compostos $R(Fe,Mo)_{12}$ Nitrogenados 70
   3. 1 $YFe_{12-x}Mo_xN_y$ 70
   3. 2 $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$ 73
4. Compostos $R_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com R=Pr ou Tb 75
   4. 1 $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ 76
   4. 2 $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ 84
5. Comentários 88

Coercividade em Ímãs de Sm-Fe-N 90

1. Introdução 90

2. Processos de Reversão da Magnetização 91
2. 1 Teoria Micromagnética de Coercividade 92
3. Propriedades Magnéticas Intrínsecas do Composto $Sm_2Fe_{17}N_x$ 98
4. $Sm_2Fe_{17}N_x$ aglutinado com 10% de Zn 100
4. 1 Resultados Experimentais 101
4. 1 .1 Teste do Mecanismo de pinning 106
4. 1 .2 Teste do Mecanismo de Nucleação 109
5. Ímãs Permanentes de $Sm_2Fe_{17}N_x$ Produzidos por HDDR 114
5. 1 Dependência de H_c com a Temperatura 115
5. 1 .1 Análise Micromagnética 119
6. Comentários 121

Conclusões 123

Referências 125

Capítulo I

Introdução

O interesse em compostos de metal de transição (T) e terras raras (R), está fundamentado na idéia de se poder beneficiar das propriedades intrínsecas de ambos os componentes: alto momento magnético por átomo e forte anisotropia magnetocristalina das terras raras, associados ao forte acoplamento magnético dos momentos do metal de transição. As pesquisas envolvendo compostos intermetálicos R-T foram intensificadas quando descobriu-se que esses materiais poderiam ser usados como base para o desenvolvimento de ímãs permanentes de alta qualidade.

No campo de pesquisa de ímãs permanentes, podemos dividir as propriedades estudadas em dois grupos: intrínsecas e extrínsecas. As propriedades intrínsecas são aquelas essencialmente relacionadas à estrutura e composição da fase magnética principal e são independentes da microestrutura do ímã. As propriedades intrínsecas mais importantes para o desenvolvimento de ímãs de alta qualidade são: alta temperatura de Curie (T_C), alta magnetização de saturação (M_S) e alto campo de anisotropia magnetocristalina (H_A).

As propriedades extrínsecas são aquelas criticamente dependentes da microestrutura e alinhamento magnético, e as mais importantes são: indução remanente (B_r) e campo coercivo (H_c). Uma fase magnética com alta magnetização e alta anisotropia magnetocristalina é uma condição necessária, porém não suficiente para garantir a obtenção de um ímã com alta remanência e alta coercividade.

Um parâmetro comumente usado na classificação de um ímã permanente é seu produto energético máximo $(BH)_{max}$, que representa a máxima energia que ele pode estocar. O produto energético máximo é definido como o retângulo de maior área inscrito no segundo quadrante da curva de histerese, representada em um gráfico B em função de H, como na figura (I.1). Para o caso de um ímã ideal, $(BH)_{max} = (4\pi M_S)$.

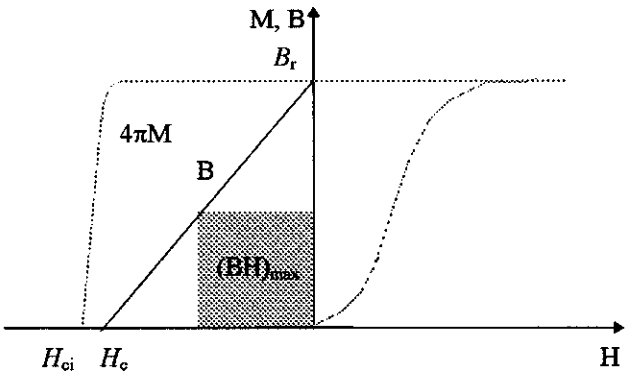


Figura I.1 : Segundo quadrante da curva de histerese de um ímã permanente ilustrando o produto $(BH)_{max}$.

Hoje em dia ímãs permanentes são utilizados em inúmeras aplicações, como em aparelhos eletrônicos, computadores e telecomunicações. O aumento na utilização dos ímãs está diretamente ligado ao descobrimento e desenvolvimento de materiais que alcançavam maiores valores para $(BH)_{max}$. Quanto maior este valor, menor é o tamanho do ímã para produzir um campo magnético de uma dada intensidade. A figura (I.2) mostra a grande redução no tamanho dos ímãs permanentes alcançada devido ao descobrimento de novas classes de materiais com altos valores de $(BH)_{max}$. O desenvolvimento foi bastante lento no início do século, quando a produção de ímãs era baseada em metais puros ou ligas caracterizados por um formato especial de grão, conseguido através de um tratamento térmico específico. Nesse caso, a coercividade é conseqüência de uma anisotropia de forma, que em geral é bastante pequena.

Um progresso real no desenvolvimento dos ímãs veio com a idéia de que uma alta anisotropia magnética uniaxial pode induzir uma alta coercividade. Baseados nessa idéia surgiram as ferrites e posteriormente os ímãs de RCo_5, cuja alta coercividade é originada pela anisotropia magnetocristalina das terras raras. Enquanto as ferrites têm sua magnetização de saturação limitada pelo acoplamento antiparalelo de parte dos momentos do Fe, os momentos do Co nos compostos RCo_5, se acoplam ferromagneticamente, como na maioria dos intermetálicos *R-T* (*T* = Fe, Co, Ni). Todos os momentos do Co estão acoplados paralelamente, o que torna a magnetização de saturação de RCo_5 consideravelmente maior do que a das ferrites. A alta concentração de Co nos ímãs de Sm_2Co_{17} levou a um aumento ainda maior da magnetização de saturação, e conseqüentemente maiores produtos energia foram alcançados por estes ímãs em

térmicos e pequenas adições de Fe, Co, Zr, são necessários para desenvolver coercividades suficientemente altas.

Sm e Co são materiais bastante caros, assim muitas pesquisas foram realizadas entre os anos de 1970 e 1980 com o objetivo de encontrar outros compostos para a produção de ímãs especialmente baseados em Fe. Além disso, em compostos *R-T*, o momento magnético dos átomos *R* também contribui para a magnetização total, porém somente as terras raras leves (Pr, Nd, Sm) se acoplam ferromagneticamente aos momentos de *T*. Como Nd é a mais abundante entre estas três, grandes esforços foram empregados para encontrar uma combinação favorável de Nd-Fe. Em 1984 surgiu o composto uniaxial $Nd_2Fe_{14}B$ [Sagawa *et al* 84][Croat *et al* 84] com magnetização de saturação bastante alta. No entanto, este composto apresenta baixa temperatura de Curie (588 K), propriedade desfavorável para a sua aplicação. Assim, as propriedades magnéticas duras de ímãs baseados em Nd-Fe-B decrescem rapidamente com o aumento da temperatura, e sua aplicação em temperaturas elevadas é limitada. Esta é a principal razão pela qual a procura de novos compostos *R-T* ricos em Fe continuou após a descoberta do $Nd_2Fe_{14}B$.

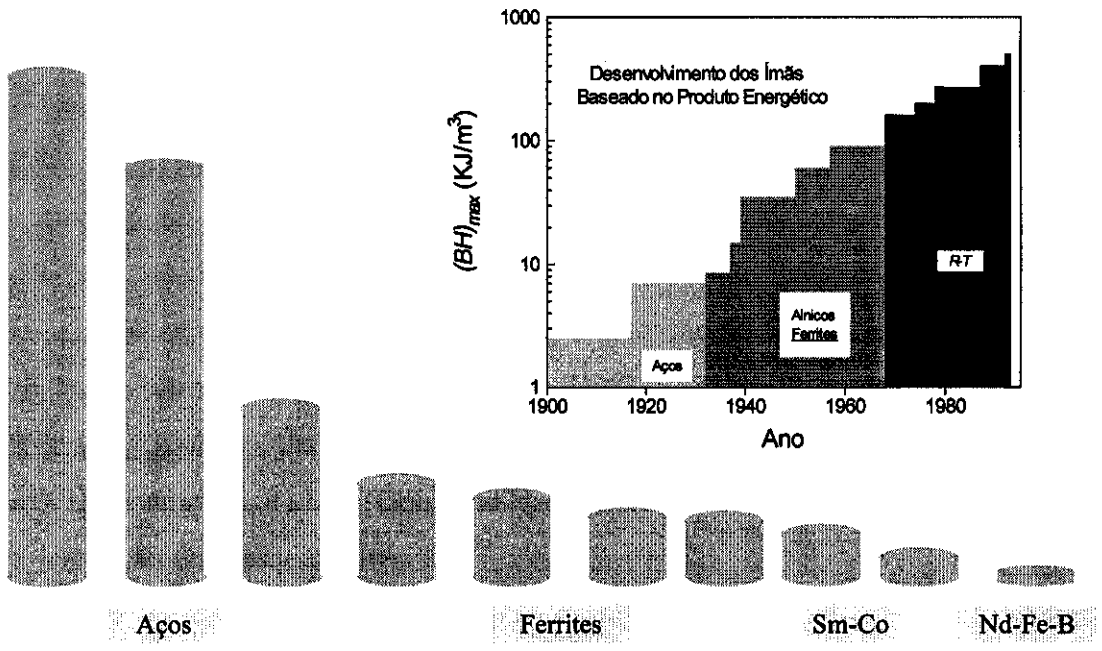


Figura I.2 : Desenvolvimento dos ímãs permanentes com base no produto energia. Ao longo da série a energia estocada em cada ímã ($(BH)_{max}$. Volume) é mantida constante, de maneira que o comprimento das cilindros o tamanho atual do ímã [Buschow 86].

Os princípios básicos empregados na busca de novos compostos para a produção de ímãs

Os princípios básicos empregados na busca de novos compostos para a produção de ímãs são:

1. O composto deve ser rico em Fe, responsável por uma alta magnetização de saturação e alta temperatura de Curie.
2. A estrutura cristalina deve possuir baixa simetria, de preferência hexagonal, tetragonal ou romboédrica, originando alta anisotropia magnetocristalina.
3. A terra rara é necessária para a introdução da anisotropia magnetocristalina, de preferência uma terra rara leve, contribuindo para o aumento da magnetização através do acoplamento ferromagnético com o Fe.
4. A procura deve ser estendida a sistemas ternários ou mesmo quaternários, uma vez que os binários já foram extensivamente estudados.

Os compostos binários R_2Fe_{17} preenchem os requisitos de 1 a 3, mas possuem temperaturas de Curie em torno da temperatura ambiente, e nenhum destes compostos possui anisotropia uniaxial a temperatura ambiente [Buschow 77] [Kirchmayr and Poldy 78].

Na procura de novos compostos ternários, em 1987 surgiram os compostos tetragonais $R(Fe,M)_{12}$ onde M = Ti, Si, V, Cr, Mo ou W, com potencial para aplicações tecnológicas [de Mooij and Buschow 87] [de Boer *et al* 87][de Mooij and Buschow 88] [Verhoef *et al* 88][Buschow 91]. Além disso, estes compostos apresentam uma série de transições induzidas por campo e/ou temperatura, o que torna o estudo de suas propriedades intrínsecas bastante interessante. Em toda a série $R(Fe,M)_{12}$, somente compostos contendo Sm apresentam alto campo de anisotropia uniaxial, característica fundamental para a obtenção de altas coercividades. Porém, foi descoberto que a introdução de elementos como H, C ou N, em posições intersticiais em compostos $R(Fe,M)_{12}$, modifica marcadamente suas propriedades magnéticas [Hurley and Coey 92][Tang *et al* 93][Navarathna *et al* 93][Gong and Hadjipanayis 93][Niarchos *et al* 95], chamando mais uma vez a atenção dos pesquisadores.

Foi descoberto recentemente que a introdução de nitrogênio em posições intersticiais em compostos R_2Fe_{17}, causa uma expansão na rede cristalina acompanhada por uma considerável melhoria em suas propriedades magnéticas [Coey and Sun 90][Sun *et al* 90]. Entre esses compostos, $Sm_2Fe_{17}N_x$ é o único que possui anisotropia uniaxial em todo o intervalo de temperatura onde o composto é ferromagnético, além de possuir alta temperatura de Curie

(~750 K), alta magnetização de saturação (1.52 T em 300 K) e alto campo de anisotropia magnética (11 MA/m em 300 K) [Sun *et al* 90][Katter *et al* 90][Kou *et al* 91]. Todas essas propriedades superam até mesmo as do composto $Nd_2Fe_{14}B$. Entretanto, $Sm_2Fe_{17}N_x$ tem característica metaestável, decompondo-se em α-Fe e SmN para temperaturas em torno de 800 K [Kou *et al* 91]. Assim, um ímã de Sm-Fe-N de alta coercividade não pode ser desenvolvido a partir de técnicas bem estabelecidas como sinterização do pó ou resfriamento rápido. Neste caso, as técnicas que têm se mostrado mais efetivas no desenvolvimento de ímãs de Sm-Fe-N de alta coercividade são: ligamento mecânico (*mechanical alloying*) [Schnitzke *et al* 90][Ding *et al* 92], aglutinação com Zn (*Zn bonded*) [Rodewald *et al* 93][Hu *et al* 92] e também sinterização por explosão (*explosion-sintered*) [Hu *et al* 93].

Este trabalho é dividido em duas partes. A primeira parte trata do estudo das propriedades intrínsecas de compostos $R(Fe,M)_{12}$ com ênfase na determinação do campo de anisotropia magnetocristalina e transições de fase magnéticas. Ligas de $RFe_{12-x}Mo_x$ (R = Y, Nd, Dy ou Sm e $0.5 \leq x \leq 4.0$) e $R_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ (R = Pr e $0.5 \leq x \leq 0.9$ ou R= Tb e $0 \leq x \leq 0.7$) com estrutura tetragonal $ThMn_{12}$, foram preparadas. Medidas de susceptibilidade a.c. foram realizadas para estudar transições de fase induzidas por temperatura (reorientação de *spin*). O campo de anisotropia foi determinado usando amostras policristalinas, através da técnica de medida de singularidade, mais conhecida como *singular point detection* (SPD), associada a campos pulsados, no intervalo de temperaturas entre 4.2 e 1000 K. A mesma técnica foi empregada para a observação de transições de fase induzidas por campo. A influência da adição de nitrogênio nas propriedades intrínsecas das amostras $RFe_{12-x}Mo_x$ (R = Y, Nd e $0.5 \leq x \leq 4.0$) foi estudada, onde concluímos que o nitrogênio modifica fortemente não só a anisotropia da subrede da terra rara, como também a da subrede do metal de transição. A anisotropia magnetocristalina das amostras de $YFe_{12-x}Mo_x$ muda de uniaxial para planar em $YFe_{12-x}Mo_xN$.

A segunda parte trata-se de um estudo de mecanismos de coercividade em ímãs de Sm-Fe-N produzidos por dois diferentes processos: aglutinação com Zn (produzido pela Vacuumschmelze GmbH) e Hidrogenação-Disproporção-Desorsão-Recombinação (HDDR) associado à aglutinação com Zn (produzido no Institut für Festköperforschung Dresden). Medidas de campo coercivo foram realizadas entre 4.2 K e a temperatura de Curie dos ímãs. A dependência do campo coercivo com a temperatura foi analisada segundo o modelo de Kronmüller, que dá ênfase à

influência da microestrutura. Os resultados desta análise sugerem que o mecanismo de nucleação é dominante na reversão da magnetização destes ímãs.

A organização do trabalho é feita em cinco capítulos. No Capítulo I descrevemos as interações encontradas nos sistemas *R-T*, que dão origem às propriedades magnéticas observadas nestes compostos. A descrição experimental é apresentada no Capítulo II. Uma vez que empregamos técnicas não convencionais para a realização das medidas apresentadas neste trabalho (como a utilização de campos pulsados associado à técnica de SPD para a determinação do campo de anisotropia), selecionamos uma amostra com características especiais para explorar as informações que podem ser retiradas destes experimentos. Os resultados para uma amostra de $Er_2Fe_{14}B$, utilizada como exemplo de medida, são apresentados no final do Capítulo II. Os resultados do estudo das propriedades intrínsecas dos compostos $R(Fe,M)_{12}$ são dados no Capítulo III. Os resultados do estudo dos mecanismos de coercividade em ímãs de Sm-Fe-N são apresentados no Capítulo IV e no Capítulo V são apresentadas as conclusões.

Capítulo II

Magnetismo em Compostos Intermetálicos *R-T*

1. Introdução

Em compostos intermetálicos de terras raras e metais de transição (*R-T*), tanto *R* quanto *T* contribuem para as propriedades magnéticas como magnetização e anisotropia.

O momento magnético das terras raras se origina dos elétrons *4f* que estão bem localizados no interior do átomo. Devido ao caráter altamente localizado da camada *4f*, as propriedades magnéticas dos íons *R* podem ser descritas em termos do modelo de um íon (*single ion model*), no qual o campo elétrico cristalino e as interações de troca estão envolvidos. A anisotropia magnetocristalina do íon *R* tem sua origem na interação entre o potencial eletrostático que atua no sítio da terra rara criado por todos os outros elétrons na rede, e a densidade de carga da camada eletrônica *4f*. A energia de interação depende da orientação dos momentos magnéticos *4f*, porque a rotação do momento magnético induz uma rotação da nuvem de carga *4f*, devido ao acoplamento *spin*-órbita. O Hamiltoniano para um íon de terra rara em um composto *R-T* pode ser escrito na forma:

$$\mathcal{H}_R = \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{CEF} + \mathcal{H}_{Troca} + \mathcal{H}_{Mag} \qquad \text{(II.1)}$$

onde os primeiros dois termos após a igualdade pertencem ao íon livre. O primeiro termo, $\mathcal{H}_C$, representa as interações Coulombianas que resultam em estados de energia com números quânticos L e S bem definidos. Ele é composto da energia cinética dos elétrons *4f*, da interação Coulombiana dos elétrons *4f* com o núcleo, e da interação mútua entre os elétrons *4f*:

$$\mathcal{H}_C = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\Delta_i - \sum_{i=1}^{N}\frac{Z*e^2}{r_i} + \sum_{i<j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad \text{(II.2)}$$

onde $-e$ é a carga do elétron, Z o número atômico, e r a distância entre as cargas. O segundo termo, $\mathcal{H}_{SO}$, representa a interação *spin*-órbita: $\mathcal{H}_{SO} = -\lambda \mathbf{L}.\mathbf{S}$. Os últimos três termos representam, respectivamente, a interação de campo cristalino (CEF), que descreve as interações dos elétrons *4f* com o campo originado pela distribuição das cargas vizinhas; as interações de troca entre os *spins* dos elétrons *4f* e os *spins* dos elétrons não emparelhados *3d* e os *spins* dos elétrons dos outros íons vizinhos de terra rara; e a energia magnetostática do momento *4f* devido à presença de um campo magnético externo. Estas três interações são normalmente muito fracas, quando comparadas à interação *spin*-órbita. A energia do acoplamento *spin*-órbita é tipicamente da ordem de 3000 K, enquanto que as interações de campo cristalino e de troca são, no mínimo, uma ordem de magnitude menores [Radwanski and Franse 88].

Os elétrons *3d* estão situados na camada mais externa do metal de transição e interagem diretamente com as cargas vizinhas. Com isso, os elétrons *3d* experimentam uma interação de campo cristalino que é muito mais forte do que as interações de troca e *spin*-órbita. Como resultado, o momento orbital dos elétrons *3d* é "congelado" e L e S não representam mais números quânticos bem definidos. Devido à larga extensão espacial das funções de onda *3d*, existe a superposição entre funções de onda de átomos *3d* vizinhos, originando bandas de energia e não níveis discretos para os elétrons *3d*. Assim, o magnetismo dos elétrons *3d* em compostos *R-T* é mais comumente tratado dentro do modelo de elétron itinerante.

2. Interações de Troca

As interações em compostos intermetálicos de terra rara e metal de transição são difíceis de serem descritas em um modelo teórico completo. Este problema tem origem no fato de que os momentos magnéticos envolvidos são de naturezas diferentes, assim como as interações entre eles. Entretanto, uma distinção pode ser feita entre três tipos principais de interação: uma interação de troca indireta *R-R*, uma interação direta *T-T* e a interação *R-T*.

2. 1 A interação de troca R-R

Os elétrons da camada *4f* das terras raras estão localizados no interior dos íons terra rara, e a extensão espacial da função de onda *4f* é bastante pequena, quando comparada com as distâncias interatômicas[1]. Por esta razão, não há uma superposição direta dessas funções de onda, e a interação direta entre os elétrons *4f* de átomos vizinhos é excluída.

Nos compostos intermetálicos *R-T*, supõe-se que a interação de troca entre os momentos localizados *4f* (*R-R*) ocorra de forma indireta, e similar à interação oscilatória de longo alcance R.K.K.Y. [Ruderman and Kittel 54][Kasuya 56][Yosida 57]. Nesta descrição, o íon de terra rara interage com os elétrons de condução, dando origem a uma polarização de *spin*, que por sua vez vai interagir com o íon vizinho de terra rara. Portanto, a interação entre íons vizinhos de terra rara é indireta, mediada pelos elétrons de condução.

A interação entre o *spin* dos elétrons de condução (**s**) e o *spin* dos elétrons localizados (**S**) é dada pelo Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_R = -\Gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} \qquad \text{(II.3)}$$

onde Γ é a integral de troca efetiva, que depende dos vetores de onda **k** e **k'** dos elétrons de condução, antes e depois de serem espalhados pelos elétrons localizados.

Na teoria R.K.K.Y., a densidade total de *spin* do gás de elétrons de condução, ρ, é dada por:

$$\rho = -\left[\frac{9\pi Z^2 \Gamma s}{4E_F}\right] F(x) \qquad \text{(II.4)}$$

onde Z é o número de elétrons de condução por átomo, E_F é a energia de Fermi do elétron livre e F(x) é a função R.K.K.Y. dada por:

$$F(x) = \frac{(x\cos x - \mathrm{sen}x)}{x^4} \qquad \text{(II.5)}$$

[1] as distâncias interatômicas são tipicamente da ordem de ângströms, enquanto que o valor médio do raio *4f* é, por exemplo, para o gadolínio da ordem de 0.4Å.

$x = 2k_F r$, onde k_F é o raio da esfera de Fermi e r a distância até o íon magnético. A polarização dos elétrons de condução decresce quando a distância até o íon magnético aumenta. Cada íon tende a gerar esta onda de densidade de *spin*. A polarização induzida pelo momento local do íon *i* pode então interagir com outro momento local em outro íon *j*. A interação *R-R* é relativamente fraca quando comparada com as interações *T-T* e *R-T* e é freqüentemente desconsiderada.

2. 2 A interação de troca T-T

A interação *T-T* é a mais forte entre todas as interações de troca nos intermetálicos *R-T*. As funções de onda dos elétrons *3d* possuem uma larga extensão espacial, causando uma forte superposição entre funções de onda de átomos vizinhos. Isto leva ao surgimento de bandas de energia ao invés de níveis discretos, e a uma interação de troca direta entre os *spins 3d*. Devido a este magnetismo de banda itinerante, os elétrons *3d* não possuem o número quântico de *spin* S bem definido. É comum a introdução de um pseudo *spin* para os elétrons *3d* via momento magnético *3d* :

$$\mathbf{m}_T = -g_T \mu_B \mathbf{S}_T \qquad \text{(II.6)}$$

onde μ_B é o magneton de Bohr ($1\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}$ J/T) e g_T é o fator de Landé, cujo valor é aproximadamente 2.0 para os metais de transição. A orientação dos momentos é determinada pela integral de troca entre eles, dada em termos do Hamiltoniano de Heisenberg que descreve esta interação:

$$\mathcal{H}_T = -\sum_T 2J_{TT}\mathbf{S}_T \cdot \mathbf{S}_T \qquad \text{(II.7)}$$

onde J_{TT} é a integral de troca. Para Fe, Co e Ni, o valor de J_{TT} é positivo, e origina um acoplamento ferromagnético entre os *spins* de *T*.

Na aproximação de campo médio, a integral de troca, que deve ser somada sobre todos os pares de átomos, é substituída por um campo molecular, que atua sobre um único momento e é gerado por todos os outros momentos no cristal. Dentro da teoria de campo molecular, introduzida pela primeira vez por Weiss em 1930, a dependência da magnetização espontânea com a temperatura em ferromagneto pode ser explicada pela função de Brillouin. O valor da integral de

troca pode ser obtido da temperatura de Curie T_C de compostos *R-T* onde *R* é não magnético (ex. La, Lu e Y) através da relação:

$$J_{TT} = \frac{3k_B T_C}{ZS_T(S_T + 1)} \qquad \text{(II.8)}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, e *Z* o número de íons *3d* que interagem, isto é, o número de vizinhos metal de transição mais próximos.

2. 3 A interação de troca R-T

Em intermetálicos *R-T*, a interação de troca entre os *spins 4f* e *3d* se processa indiretamente, devido ao forte caráter localizado dos elétrons *4f*. Experimentalmente, sabe-se que o acoplamento entre os *spins 4f* e *3d* de vários compostos *R-T* é antiferromagnético [Buschow 71] [Kirchmayr and Poldy 78]. Para explicar este fato, Campbell propôs um modelo que envolve uma interação de troca intra-atômica entre os elétrons *R-4f* e *R-5d*, e os *spins* polarizados dos elétrons *R-5d* e elétrons *T-3d*. Os *spins 4f* criam um momento local positivo *5d*, através de uma troca intra-atômica *4f -5d* [Campbell 72]. Assim, o acoplamento entre os *spins 4f-5d* é ferromagnético. Como regra geral foi encontrado [Campbell 68, Moriya 65] que, para impurezas de metal de transição em uma matriz de metal de transição ferromagnético como Fe ou Co, o acoplamento entre os *spins* da impureza e da matriz é ferromagnético quando a impureza é um elemento da segunda metade da série dos metais de transição (tem a banda *d* preenchida acima da metade) e é antiferromagnético quando a impureza é um elemento da primeira metade da série dos metais de transição (tem a banda *d* preenchida abaixo da metade). De acordo com Campbell (1972) essa regra pode ser também aplicada aos compostos intermetálicos de terra rara e metal de transição. Uma vez que as terras raras, com relação ao caráter dos seus elétrons *d*, podem ser consideradas como pertencentes à primeira metade da série dos metais de transição, o acoplamento *5d-3d* com ferro e cobalto, cujas bandas *d* estão preenchidas por mais do que a metade, é antiferromagnético. Outra proposta é que a interação se dá via os elétrons de condução *4s* por meio de uma interação do tipo RKKY [Buschow 71]. Independente do exato mecanismo que domina a interação *R-T*, o Hamiltoniano da interação é sempre dado por:

antiferromagnético *5d-3d*, podemos concluir que o acoplamento indireto entre os *spins 4f-3d* é também antiferromagnético. Para os íons R^{+3} o valor de J para o estado fundamental, segundo as regras de Hund é J = L-S para as terras raras leves, e J = L+S para as terras raras pesadas com L ≥ S (exceto para o Gd^{+3}), de modo que o arranjo do momento total e momentos angular e de *spin* é colinear. Mais ainda, o momento total e o momento de *spin* são antiparalelos nas terras raras leves, e paralelos nas terras raras pesadas. Portanto, o acoplamento dos momentos magnéticos totais em sistemas *R-T*, muda de ferromagnético em compostos com terras raras leves, para antiferromagnético em compostos com terras raras pesadas. Para uma melhor visualização o arranjo dos momentos em ambos os casos é esquematizado na figura (II.1).

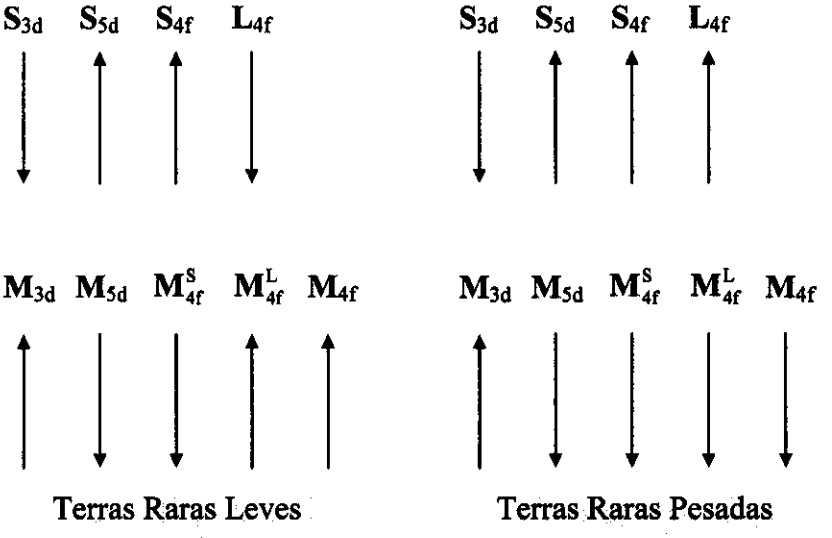


Figura II.1 : Diagrama esquemático ilustrando os acoplamentos de momento de *spin* e momento magnético entre terras raras e elementos *3d*.

Recentemente cálculos de estrutura de bandas mostraram que a hibridização *3d-5d* é responsável pelo acoplamento antiparalelo entre os *spins 4f* e *3d* [Brooks *et al* 91][Brooks *et al* 91][Brooks *et al* 92]. As principais características da estrutura de banda de condução eletrônica são, em geral, baseadas em bandas *3d* puras de dois sítios metálicos. Antes da hibridização entre as bandas *d*, as bandas *3d* puras estão quase totalmente preenchidas enquanto que as bandas *5d* puras estão essencialmente vazias. As bandas *3d* e *5d* hibridizam-se para formar bandas de ligação e antiligação. Quando um momento é desenvolvido nos sítios *T*, a energia dos estados *3d* com *spin-up* diminui, reduzindo a hibridização *3d-5d* para os estados *spin-up*. Uma vez que uma

puras estão essencialmente vazias. As bandas *3d* e *5d* hibridizam-se para formar bandas de ligação e antiligação. Quando um momento é desenvolvido nos sítios *T*, a energia dos estados *3d* com *spin-up* diminui, reduzindo a hibridização *3d-5d* para os estados *spin-up*. Uma vez que uma menor hibridização implica em uma menor transferência de carga *3d* para *5d*, há uma redução da ocupação dos estados de *spin-up* *5d*. Para os estados *spin-down* o efeito é oposto. Conseqüentemente o momento induzido *5d* é antiparalelo ao momento *3d*, mesmo quando o momento *4f* é nulo. Na aproximação de densidade de *spin* local, a densidade de *spin 4f* polariza os estados *5d* através de uma interação de troca local, porém é isolado do meio de elétrons de condução se partes não esféricas da densidade de elétrons de condução no sítio-*R* são negligenciadas. A interação de troca local entre *R-4f* e *R-5d* é positiva, e os momentos de *spin* correspondentes são sempre paralelos. A interação entre *R-4f* e *T-3d* é portanto mediada pelos *spins R-5d*.

3. Anisotropia Magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina em compostos *R-T* é determinada pela soma da contribuição da sub-rede do metal de transição com a da sub-rede da terra rara.

A anisotropia da terra rara é bastante alta em baixas temperaturas, dominando a do metal de transição e exibe uma forte dependência com a temperatura. A anisotropia magnetocristalina das terras raras se origina da interação das camadas *4f* com o campo cristalino, que é uma interação de Coulomb com os vizinhos terras raras e cargas *3d* mais próximos. Desta forma, a simetria do cristal é refletida no movimento orbital, que por sua vez interage com o *spin*, por meio do acoplamento *spin*-órbita.

A anisotropia *3d* em baixas temperaturas é geralmente mais baixa do que a anisotropia de *R*, mas tem fraca dependência com a temperatura, tornando-se dominante em altas temperaturas. A anisotropia magnetocristalina do metal de transição não pode ser descrita de maneira simples. No entanto, devido à forte interação de troca *T-T*, o magnetismo da sub-rede *3d* é bastante insensível ao tipo de íon magnético de *R* em compostos *R-T*. Assim, a anisotropia *3d* pode ser estudada em compostos onde *R* é um íon de terra rara não magnético.

Em um sólido, tanto o acoplamento *spin*-órbita como a interação Coulombiana entre os

elétrons dão origem a anisotropia magnetocristalina. Embora a interação de campo cristalino seja a mais fraca de todas, sabe-se experimentalmente que a direção de fácil magnetização em compostos *R-T*, depende fortemente do tipo de terra rara utilizada [Kirchmayr and Poldy 78], ressaltando o importante papel dos elétrons *4f*. Uma vez que a anisotropia das terras raras decresce muito mais rapidamente do que a anisotropia do metal de transição com o aumento da temperatura, a competição entre as sub-redes *R* e *T* pode dar origem a uma estrutura magnética complexa via reorientação de *spin*.

3. 1 Interação de Campo Elétrico Cristalino (CEF)

Além das interações já descritas anteriormente, a interação com o campo elétrico causado por cada um dos íons do cristal é também importante no entendimento do comportamento magnético dos compostos *R-T*. Todo íon no cristal está sujeito à interação Coulombiana ($\mathcal{H}_C$), ao acoplamento *spin*-órbita ($\mathcal{H}_{LS}$) e ao campo elétrico ($\mathcal{H}_{CEF}$).

No caso dos metais de transição, devido à larga extensão espacial das funções de onda *3d*, o campo cristalino experimentado pelos íons *3d* é muito mais forte do que o acoplamento *spin*-órbita, levando a um congelamento do momento angular **L**. A forte interação **S-S** dos átomos *3d* resulta em um arranjo colinear dos momentos *3d* (paralelo no caso do Fe e Co e antiparalelo para o Mn). Nas terras raras, devido ao forte caráter localizado dos elétrons *4f*, a ação do campo elétrico cristalino é menor do que o acoplamento **L-S**. Assim, em compostos *R-T* o momento magnético dos elementos de terra rara é praticamente igual ao do seu estado livre.

Para descrever a anisotropia da sub-rede *4f* de compostos *R-T* é necessário somar as contribuições do campo elétrico cristalino e das interações de troca:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Troca} + \mathcal{H}_{CEF} \qquad \text{(II.10)}$$

As interações de campo cristalino têm uma influência importante nas propriedades magnéticas de sistemas metálicos contendo terra rara, como susceptibilidade magnética, magnetização de saturação e anisotropia magnetocristalina. A origem do efeito do campo cristalino nos estados eletrônicos de um íon de terra rara está na interação dos orbitais *4f* com o campo eletrostático criado pelas cargas vizinhas. Tomando a origem do sistema de coordenadas

no núcleo do íon de terra rara, o potencial Coulombiano experimentado por um elétron *4f* (com carga $-|e|$) na posição $\mathbf{r}_i$, devido à densidade de cargas nas vizinhanças $\rho(\mathbf{R})$, é dado por:

$$V_C(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|}\,d\mathbf{R} \qquad (II.11)$$

O Hamiltoniano do campo elétrico cristalino do íon de terra rara com uma camada *4f* não preenchida é portanto:

$$\mathcal{H}_{CEF} = -|e|\sum_i V(\mathbf{r}_i) \qquad (II.12)$$

onde a soma se dá sobre todos os elétrons *4f*. Podemos expandir $|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|^{-1}$ em termos dos polinômios de Legendre:

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} = \sum_n \left(\frac{r_<^n}{r_>^{n+1}}\right) P_n(\cos(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)) \qquad (II.13)$$

onde $r_<$ e $r_>$ são, respectivamente, o maior e menor valor de $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}_i$, e:

$$P_n(\cos(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)) = \frac{4\pi}{2n+1}\sum_m (-1)^m Y_n^m(\vartheta_i, \varphi_i) Y_n^{-m}(\Theta, \Phi) \qquad (II.14)$$

onde Y_n^m são os harmônicos esféricos. De uma maneira mais conveniente, podemos escrever (II.14) em termos dos harmônicos esféricos renormalizados:

$$C_n^m(\vartheta, \varphi) \equiv \left[\frac{4\pi}{2n+1}\right]^{1/2} Y_n^m(\vartheta, \varphi) \qquad (II.15)$$

Com isto o Hamiltoniano de campo cristalino pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{CEF} &= \sum_{n,m}\sum_i \frac{(-1)^m|e|}{4\pi\varepsilon_0}\int \rho(\mathbf{R}) C_n^m(\vartheta_i, \varphi_i) C_n^{-m}(\Theta, \Phi)\frac{r_<^n}{r_>^{n+1}}\,d\tau \\ &= \sum_{n,m}\sum_i A_n^m C_n^m(\vartheta_i, \varphi_i)\end{aligned} \qquad (II.16)$$

onde os parâmetros de campo elétrico cristalino, A_n^m, são definidos como:

no núcleo do íon de terra rara, o potencial Coulombiano experimentado por um elétron *4f* (com carga $-|e|$) na posição $\mathbf{r}_i$, devido à densidade de cargas nas vizinhanças $\rho(\mathbf{R})$, é dado por:

$$V_C(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|}\,d\mathbf{R} \tag{II.11}$$

O Hamiltoniano do campo elétrico cristalino do íon de terra rara com uma camada *4f* não preenchida é portanto:

$$\mathcal{H}_{CEF} = -|e|\sum_i V(\mathbf{r}_i) \tag{II.12}$$

onde a soma se dá sobre todos os elétrons *4f*. Podemos expandir $|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|^{-1}$ em termos dos polinômios de Legendre:

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} = \sum_n \left(\frac{r_<^n}{r_>^{n+1}}\right) P_n(\cos(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)) \tag{II.13}$$

onde $r_<$ e $r_>$ são, respectivamente, o maior e menor valor de $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}_i$, e:

$$P_n(\cos(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)) = \frac{4\pi}{2n+1}\sum_m (-1)^m Y_n^m(\vartheta_i, \varphi_i) Y_n^{-m}(\Theta, \Phi) \tag{II.14}$$

onde Y_n^m são os harmônicos esféricos. De uma maneira mais conveniente, podemos escrever (II.14) em termos dos harmônicos esféricos renormalizados:

$$C_n^m(\vartheta, \varphi) \equiv \left[\frac{4\pi}{2n+1}\right]^{1/2} Y_n^m(\vartheta, \varphi) \tag{II.15}$$

Com isto o Hamiltoniano de campo cristalino pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{CEF} &= \sum_{n,m}\sum_i \frac{(-1)^m |e|}{4\pi\varepsilon_0}\int \rho(\mathbf{R}) C_n^m(\vartheta_i, \varphi_i) C_n^{-m}(\Theta, \Phi)\frac{r_<^n}{r_>^{n+1}}\,d\tau \\ &= \sum_{n,m}\sum_i A_n^m C_n^m(\vartheta_i, \varphi_i)\end{aligned} \tag{II.16}$$

onde os parâmetros de campo elétrico cristalino, A_n^m, são definidos como:

$$A_n^m = \frac{(-1)^m |e|}{4\pi\varepsilon_0} \int \rho(\mathbf{R}) C_n^{-m}(\Theta,\Phi) \frac{r_<^n}{r_>^{n+1}} d\tau \qquad \text{(II.17)}$$

Se a distribuição de cargas $\rho(\boldsymbol{R})$ em um cristal é conhecida, os parâmetros de CEF podem ser calculados pela equação (II.17).

Para elétrons *4f* ($\ell = 3$) somente termos até $n = 6$ devem ser considerados, uma vez que os elementos de matriz de mais alta ordem com funções de onda $\ell = 3$ são nulos. Termos ímpares são excluídos devido à simetria de inversão e também porque os termos $n = 0$ representam somente uma constante. Assim, na expansão de $\mathcal{H}_{CEF}$ somente os termos com $n = 2$, 4 e 6 devem ser considerados. O número de termos não nulos é restrito à simetria do sítio do íon de terra rara. Para os compostos R_2Fe_{17} com a estrutura romboédrica Th_2Mn_{17} (R 3m) (R = Pr, Nd, Sm) temos:

$$\mathcal{H}_{CEF} = A_2^0 C_2^0 + A_4^0 C_4^0 + A_4^3 (C_4^3 + C_4^{-3}) + A_6^0 C_6^0 + A_6^3 (C_6^3 + C_6^{-3}) + A_6^6 (C_6^6 + C_6^{-6}) \qquad \text{(II.18)}$$

Para os compostos R_2Fe_{17} com a estrutura tetragonal Th_2Ni_{17} ($P6_3/mmc$) (R = Gd, Tb, Dy, ...) temos:

$$\mathcal{H}_{CEF} = A_2^0 C_2^0 + A_4^0 C_4^0 + A_6^0 C_6^0 + A_6^6 (C_6^6 + C_6^{-6}) \qquad \text{(II.19)}$$

Para compostos tetragonais com estrutura $ThMn_{12}$ (I4/mmm):

$$\mathcal{H}_{CEF} = A_2^0 C_2^0 + A_4^0 C_4^0 + A_4^4 (C_4^4 + C_4^{-4}) + A_6^0 C_6^0 + A_6^4 (C_6^4 + C_6^{-4}) \qquad \text{(II.20)}$$

O Hamiltoniano do campo elétrico cristalino $\mathcal{H}_{CEF}$ para os íons R pode ser dado em termos dos operadores equivalentes de Stevens O_n^m [Stevens 67]

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \qquad \text{(II.21)}$$

onde B_n^m são os coeficientes de campo elétrico cristalino e O_n^m são os operadores de Stevens, os quais são funções dos operadores momento angular J_z, $J_+ = J_x + iJ_y$ e $J_- = J_x - iJ_y$. Para diferentes simetrias, de acordo com a estrutura, a equação (II.21) apresenta formas diferentes. Por exemplo, para compostos tetragonais com estrutura $ThMn_{12}$ (I4/mmm) o Hamiltoniano tem a forma:

$$\mathcal{H}_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \qquad \text{(II.22)}$$

Os coeficientes de campo elétrico cristalino trazem informações sobre os momentos de multipolo dos íons *4f*, e também sobre o potencial de campo cristalino produzido pela distribuição de cargas nas vizinhanças. Estes coeficientes são diferentes para diferentes terras raras e podem ser escritos como:

$$B_n^m = \theta_n \left\langle r_{4f}^n \right\rangle A_n^m \qquad \text{(II.23)}$$

os dois primeiros termos à direita da igualdade representam o momento de multipolo da camada *4f*: θ_n é o fator de Stevens e $\left\langle r_{4f}^n \right\rangle$ é o valor médio da enésima potência do raio *4f*. A_n^m são os parâmetros de campo elétrico cristalino que caracterizam a distribuição de cargas vizinhas. Dentro de uma série de compostos com uma mesma estrutura cristalográfica, A_n^m é, em princípio, constante.

Para compostos intermetálicos *R-T* os efeitos do campo cristalino nos íons *R* podem ser investigados por meio dos seguintes experimentos: medidas de magnetização em altos campos, usando amostras monocristalinas, com o campo aplicado ao longo de diferentes direções cristalográficas em várias temperaturas; determinação da dependência com a temperatura do campo de anisotropia, ou campo crítico em amostras policristalinas, usando a técnica de SPD; medidas de transições entre diferentes níveis de energia dos íons *R*, usando espalhamento inelástico de nêutrons ou ainda através de medidas de calor específico. Da análise dos dados experimentais, os parâmetros de campo cristalino para os íons *R* em diferentes compostos *R-T* podem ser determinados.

4. Transições de Fase Magnéticas

Em compostos intermetálicos *R-T*, a competição entre interação de troca e anisotropia, assim como a competição entre diferentes contribuições para a anisotropia magnetocristalina, é responsável por complexos fenômenos ocorrendo nestes sistemas, como transições de reorientação de *spin* e transições de fase de primeira ordem induzidas por campo (FOMP).

4. 1 Transição de Reorientação de Spin

A transição de reorientação de *spin* é caracterizada por uma mudança na direção de fácil magnetização com a temperatura. Até agora, dois tipos de transição de reorientação de *spin* foram observadas. O primeiro tipo é causado pela competição, induzida pela temperatura, entre as anisotropias de duas sub-redes que possuem diferentes direções preferenciais, por exemplo, uma favorece o eixo-*c*, enquanto a outra favorece o plano basal. As transições de reorientação de *spin* encontradas em $Er_2Fe_{14}B$, $Tm_2Fe_{14}B$ e todos os compostos R_2Fe_{17} pertencem a esse tipo. O segundo tipo é causado pela competição, induzida pela temperatura, entre os diferentes termos de campo cristalino. As transições deste tipo ocorrem em $Nd_2Fe_{14}B$, $Ho_2Fe_{14}B$ e outros compostos do mesmo tipo.

4. 2 Processo de Magnetização de Primeira Ordem (FOMP)

A natureza do FOMP é a mesma que a da reorientação de *spin* com a mudança da temperatura. O processo de magnetização de primeira ordem (FOMP) está associado à rotação irreversível da magnetização entre dois estados não equivalentes de energia. Esse fenômeno crítico é caracterizado por uma descontinuidade ou salto na curva de magnetização, para um valor crítico de campo (H_{cr}), quando este é aplicado ao longo da direção de difícil magnetização. A transição ocorre via nucleação e deslocamento de paredes de domínios. As condições para que um FOMP ocorra são dadas pelo campo magnético, que modifica a superfície de energia livre, causando o aparecimento de um segundo estado não equivalente, com a mesma energia do mínimo absoluto. A transição magnética só pode ser observada aplicando-se um campo crítico (H_{cr}) paralelo a uma certa direção cristalográfica, abaixo de uma determinada temperatura (T_{FOMP}).

Além de H_{cr}, um FOMP é também caracterizado pelos valores inicial (M_1) e final (M_2) da magnetização. Dependendo do estado final alcançado, dois tipos de FOMP podem ser definidos [Asti and Bolzoni 80]: FOMP tipo1, onde o estado saturado é alcançado após o salto e FOMP tipo2, onde o estado saturado não é alcançado. As diferenças entre FOMP tipo1 e FOMP tipo2 são ilustradas na figura (II.2).

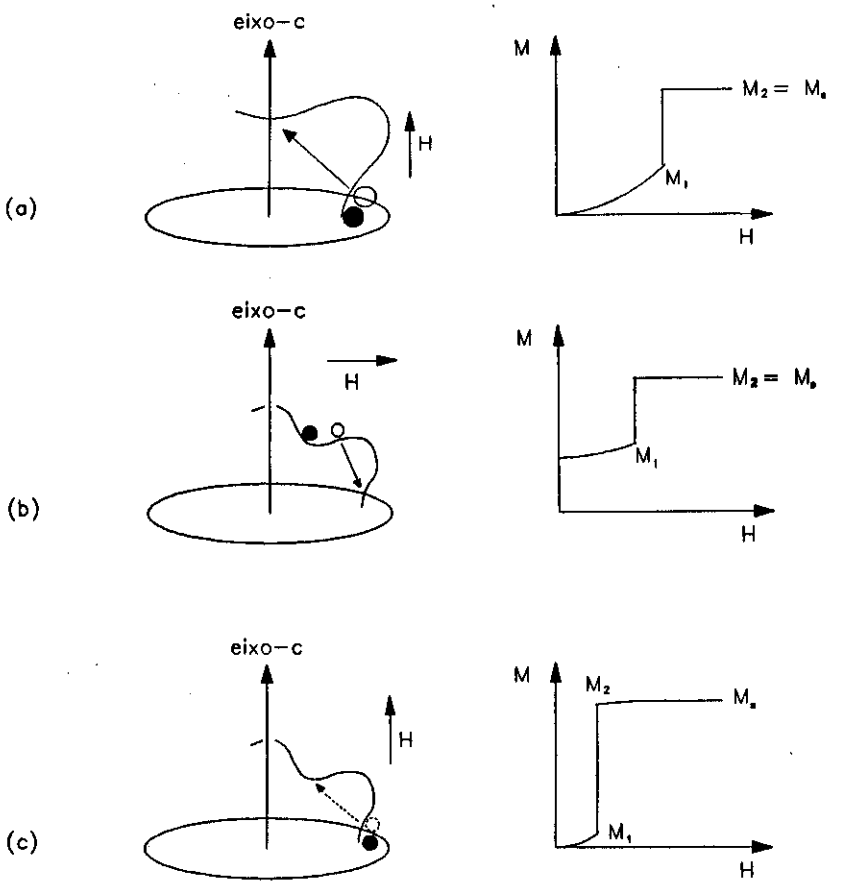


Figura II.2 : **Exemplo de diferentes tipos de FOMP: a) Tipo1, b) Tipo1 onde a direção de fácil magnetização faz um ângulo com o eixo de simetria do cristal, c) Tipo2.**

Capítulo III

Técnicas de Medidas e Equipamentos Experimentais

1. Produção e Caracterização Estrutural das Amostras

1. 1 Fusão e Homogeneização

As ligas de $R(Fe,M)_{12}$ utilizadas nesse trabalho foram obtidas através de fusão a arco ou por indução, dos elementos puros (pureza mínima 99.9%) nas quantidades estequiométricas. Excesso de terra rara foi utilizado, para compensar perdas por evaporação durante a fusão. As ligas como fundidas foram submetidas a tratamentos térmicos em forno resistivo para a estabilização das fases. Para isso as amostras foram envolvidas em folha de tântalo e encapsuladas em tubos de quartzo sob atmosfera inerte. A composição das ligas estudadas, assim como a temperatura e o tempo do tratamento térmico realizado, são mostrados na tabela (I.1). Para evitar transições de fase durante o resfriamento, após o tratamento era realizado um resfriamento rápido em água.

$RFe_{12-x}Mo_x$		
R = Y, Nd, Sm, Dy	x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0	1100 °C / 30 dias
$R_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$		
R = Pr x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 1100 °C / 30 dias		R = Tb x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 1100 °C / 30 dias

Tabela 1.1 **Ligas $R(Fe,M)_{12}$ investigadas neste trabalho.**

As amostras como tratadas foram caracterizadas através de raio-x, usando um difratômetro de pó do tipo RG D/Max-rA equipado com um cristal monocromador de grafite, utilizando radiação Cr-K_α. A difração de raio-x também foi utilizada para a determinação dos parâmetros de rede. Junto com o pó da amostra a ser medida, era adicionado pó de germânio. O Ge com estrutura cúbica apresenta a linha de reflexão [111] em $2\theta = 41.04°$ e a [220] em $2\theta = 69.83°$ para a radiação Cr-K_α, as quais foram usadas para a calibração da medida de raio-x.

1. 2 Nitrogenação

Além dos compostos puros, estudamos também o efeito da introdução de nitrogênio nos compostos $R Fe_{12-x} Mo_x$ com R = Y e Nd. A nitrogenação das amostras foi realizada no sistema esquematizado na figura (III.1). Para isso, as amostras foram moídas em um cadinho de ágata, sob atmosfera protetora, e o tamanho de grão controlado através de peneiramento, usando grade de 20 μm. O pó era pesado e então colocado em um reator, sob pressão de nitrogênio (5 bar), e submetido a um tratamento térmico (700 K, 10 horas). Após este tratamento, era feito um resfriamento rápido em água, e o pó era pesado novamente para determinar a quantidade de nitrogênio absorvido. Difração de raio-x foi utilizada para determinar a variação dos parâmetros de rede, induzida pela absorção de nitrogênio.

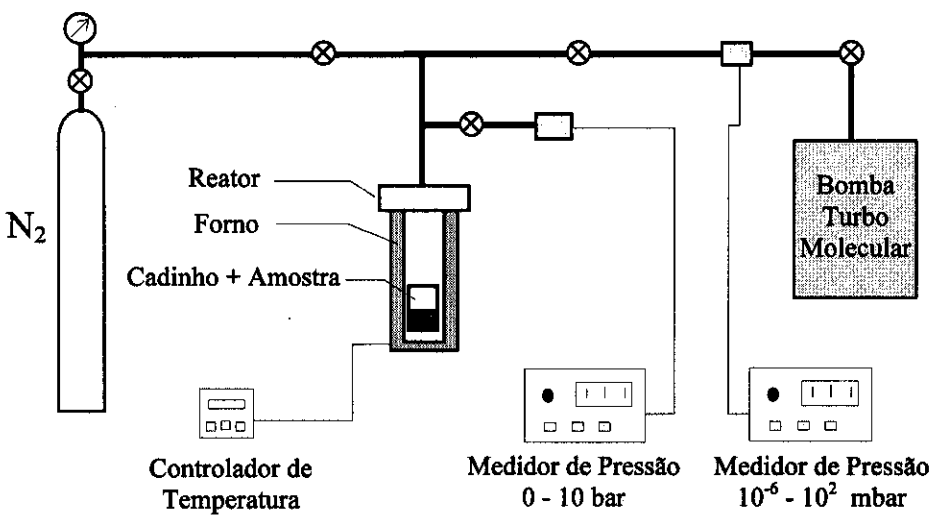


Figura III.1 : Esquema do sistema utilizado para realizar a nitrogenação controlada das amostras.

Para selecionar o tempo do tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio, realizamos vários experimentos para uma amostra de $NdFe_{10}Mo_2$ e os resultados foram analisados através de medidas de susceptibilidade a.c. (figura III.2). Com o aumento do tempo da nitrogenação, a transição de reorientação de *spin* vai sendo diluída, e com 10 horas de tratamento térmico sob pressão de nitrogênio esta transição não é mais observada. Com base nestes dados, fixamos os parâmetros para a nitrogenação de todas as amostras em : 700 K - 10 h - 5 bar de nitrogênio.

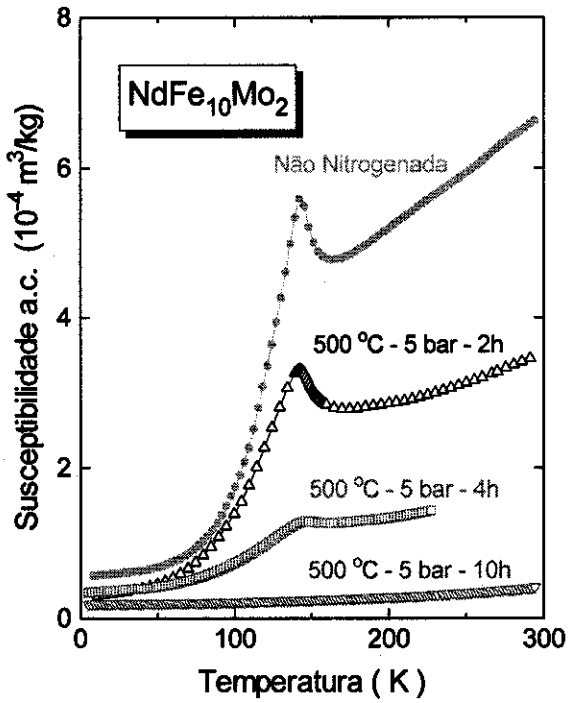


Figura III.2 : Dependência com a temperatura da componente real da susceptibilidade a.c. para amostras de $NdFe_{10}Mo_2$ submetidas a diferentes tempos de tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio.

1. 3 Alinhamento

Amostras alinhadas foram produzidas para medidas magnéticas. Dois tipos de alinhamento foram realizados, dependendo da anisotropia da amostra. Inicialmente a amostra era moída em cadinho de ágata, até a obtenção de um pó com granulação ≤ 20 μm. A obtenção do pó com granulação fina é importante pois somente partículas monocristalinas podem ser alinhadas

magneticamente. O pó era misturado com resina epoxi, e a mistura colocada no interior de um tubo cilíndrico de teflon (diâmetro interno de 3 mm). Para amostras que possuíam a direção de fácil magnetização paralela ao eixo de simetria *c*, o molde, contendo a amostra, era posicionado no interior de um campo magnético de intensidade em torno de 1T, aplicado perpendicularmente ao eixo do cilindro, até que a resina se solidificasse (o tempo de secagem da resina utilizada neste procedimento era de 30 minutos) (figura III.3). Nestas amostras, os eixos-*c* de partículas monocristalinas são alinhados paralelamente ao campo externo aplicado, ao mesmo tempo que os planos de difícil magnetização (perpendiculares o eixo-*c*) são alinhados paralelos uns aos outros. Quando a direção de fácil magnetização não é paralela a uma direção cristalográfica específica, esse método não se aplica.

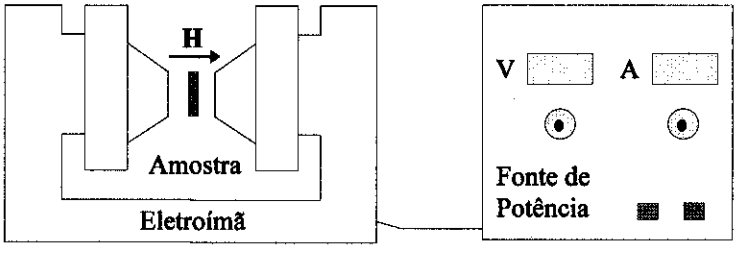


Figura III.3 : Esquema do equipamento utilizado para o alinhamento magnético das amostras.

Em amostras com anisotropia basal, a aplicação de um campo magnético estático faz com que os planos basais das partículas monocristalinas sejam alinhados paralelamente à direção do campo externo. Entretanto, a orientação dos planos basais assim alinhados continua aleatória, devido à ausência de anisotropia dentro dos planos basais. Assim, as direções de difícil magnetização (neste caso perpendiculares ao plano basal) continuam também aleatoriamente orientadas (figura III.4a). Para alinhar corretamente os planos basais, é necessário um campo planar. Se um campo de intensidade constante é girado em torno de um eixo, um campo quase-planar é formado ao redor deste eixo. Este campo pode então ser usado para alinhar partículas com anisotropia basal, fazendo com que os planos basais se alinhem perpendicularmente ao eixo de rotação do campo, e fiquem paralelos uns aos outros.

Em nosso experimento a mostra é colocada para girar em um campo magnético estático, o

que tem o mesmo efeito. A preparação da amostra é feita da mesma maneira que no alinhamento estático. O molde cilíndrico de Teflon, contendo a mistura amostra-resina, é conectado a um motor, que faz girar o cilindro a 200 rpm em torno de seu eixo, em um campo magnético estático de 1 Tesla. O eixo do cilindro é posicionado perpendicular à direção do campo e é posto a girar até que a resina se solidifique. A resina utilizada neste caso possui um tempo de secagem de 5 horas. Este procedimento assegura que os planos basais sejam alinhados paralelos uns aos outros, e os eixos-*c* fiquem paralelos ao eixo do molde cilíndrico (figura III.4b).

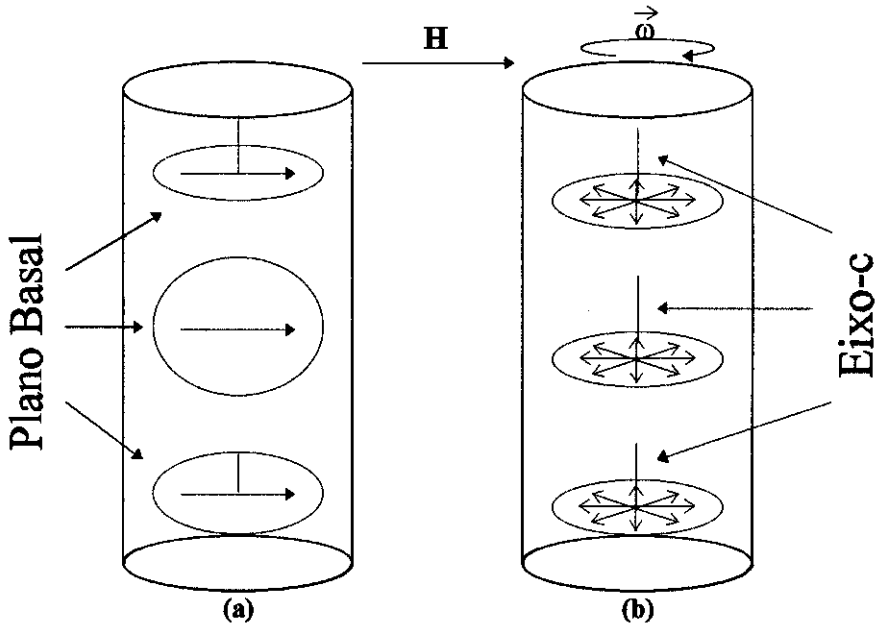


Figura III.4 : Esquema ilustrando o alinhamento obtido para uma amostra com anisotropia planar utilizando : (a) alinhamento estático; (b) alinhamento dinâmico.

O resultado do alinhamento é analisado através de difração de raio-x nas superfícies paralela e perpendicular ao eixo do cilindro. Em amostras com anisotropia planar, utilizando o alinhamento rotacional, devemos observar somente reflexões das linhas [00l] para a difração na superfície da amostra perpendicular ao eixo do cilindro, e somente [hk0] na superfície paralela ao eixo do cilindro.

2. Técnicas Convencionais de Medida

Medidas magnéticas, tais como a dependência com a temperatura da susceptibilidade inicial a.c. e da magnetização em baixos campos, foram utilizadas para a caracterização das amostras, determinando transições magnéticas como reorientação de *spin*, temperatura de Curie e também a presença de impurezas magnéticas. As medidas foram realizadas em amostras massivas policristalinas ou em forma de pó.

A dependência da susceptibilidade a.c. com a temperatura foi determinada usando um susceptômetro a.c. (Lake Shore Cryotronics, modelo 710) acoplado a um amplificador *lock-in*. O sistema tem a capacidade de operar no intervalo de temperaturas entre 4.2 e 300 K, e as medidas foram realizadas com um campo a.c. de intensidade 40 A/m e freqüência de 1 kHz. A parte real (χ') e a parte imaginária (χ'') da susceptibilidade podem ser determinadas. A parte imaginária fornece informações sobre as perdas de energia durante a transição, e pode ser usada para indicar a ordem da transição. Os valores da temperatura de reorientação de *spin* e temperatura de Curie foram considerados como sendo o mínimo na curva $d\chi/dT$ versus T (figura III.5).

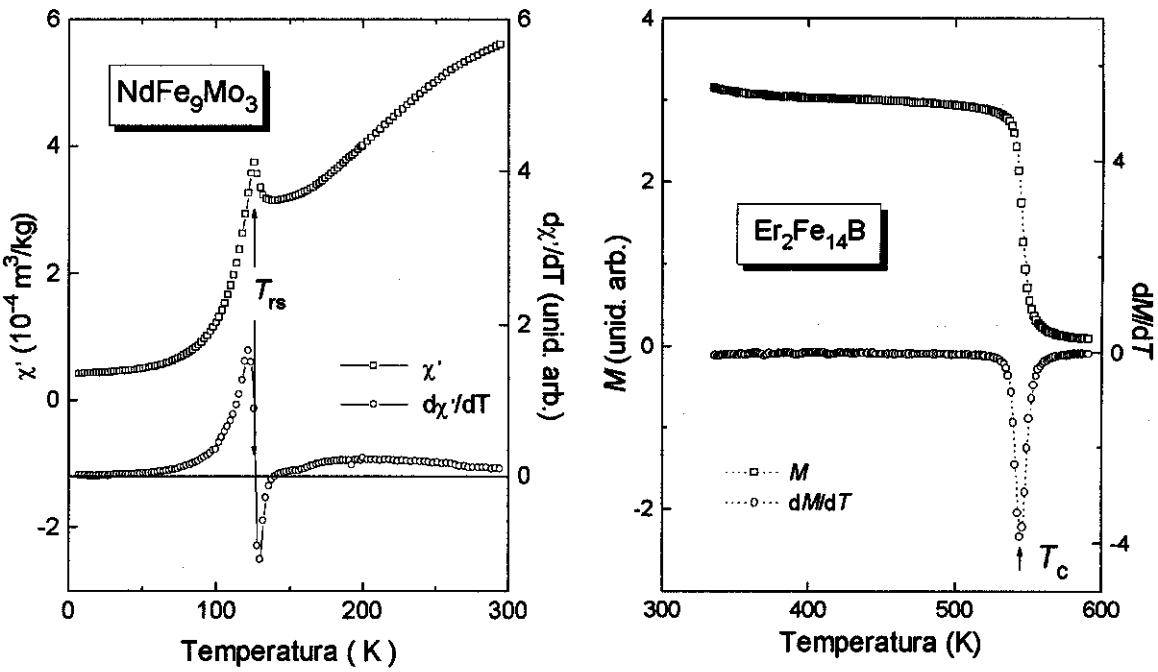


Figura III.5 : Dependência da susceptibilidade a.c. com a temperatura para uma amostra de $NdFe_9Mo_3$, exemplificando o método de determinação da temperatura de reorientação de *spin*.

Com o objetivo de estudar transições de reorientação de *spin*, ocorrendo acima da temperatura ambiente, assim como a temperatura de Curie de alguns compostos, a dependência da magnetização com a temperatura foi medida a campos baixos, tipicamente da ordem de 40 kA/m (figura III.14), com um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) equipado com numa bobina supercondutora. O equipamento opera no intervalo de temperaturas entre 4.2 e 800 K, gerando campos magnéticos de até 6.4 MA/m. Estas medidas foram realizadas no *Max Planck Institut für Metallforschung* em Stuttgart, Alemanha.

3. Medidas de Magnetização a Altos Campos

Medidas de magnetização a altos campos foram realizadas nas instalações do *Van der Waals-Zeeman Laboratory*, na Universidade de Amsterdam. Nessas instalações, campos magnéticos de até 40 T podem ser gerados durante 0.1 segundos [Gersdorf *et al* 88]. Esse tempo é longo o suficiente para ser considerado um campo quasi-estático. Para intensidades de campo menores do que 40 T, a duração do pulso pode ser maior.

O campo é gerado por uma corrente (de até 8800 A) através de uma bobina, refrigerada por neon líquido. A bobina consiste de um enrolamento de fio de cobre com seção retangular (2.9×7.13 mm^2) isolada com resina. Existe ainda um reforço interno constituído por um cilindro de aço colocado a 1/3 do raio. A potência do sistema é fornecida por um tiristor retificador ligado à rede municipal. A voltagem máxima sobre a bobina é de 1000 V e o consumo máximo de potência é de 5.8 MW.

A medida é totalmente automatizada e a variação temporal do campo pode ser programada, gerando diferentes formas de pulso. As formas utilizadas foram a variação contínua ou em degraus, como mostra a figura (III.6). A variação em degraus (figura III.6b) é bastante usada para investigar amostras metálicas. Neste caso, após cada degrau, o campo é mantido constante por 65 ms, que é um tempo longo o suficiente para o decaimento de correntes induzidas. Aplicando-se este tipo de pulso é possível medir com precisão a magnetização para um reduzido número de valores de campo. No caso de transições magnéticas, a variação contínua é mais empregada, para uma melhor caracterização do campo de transição.

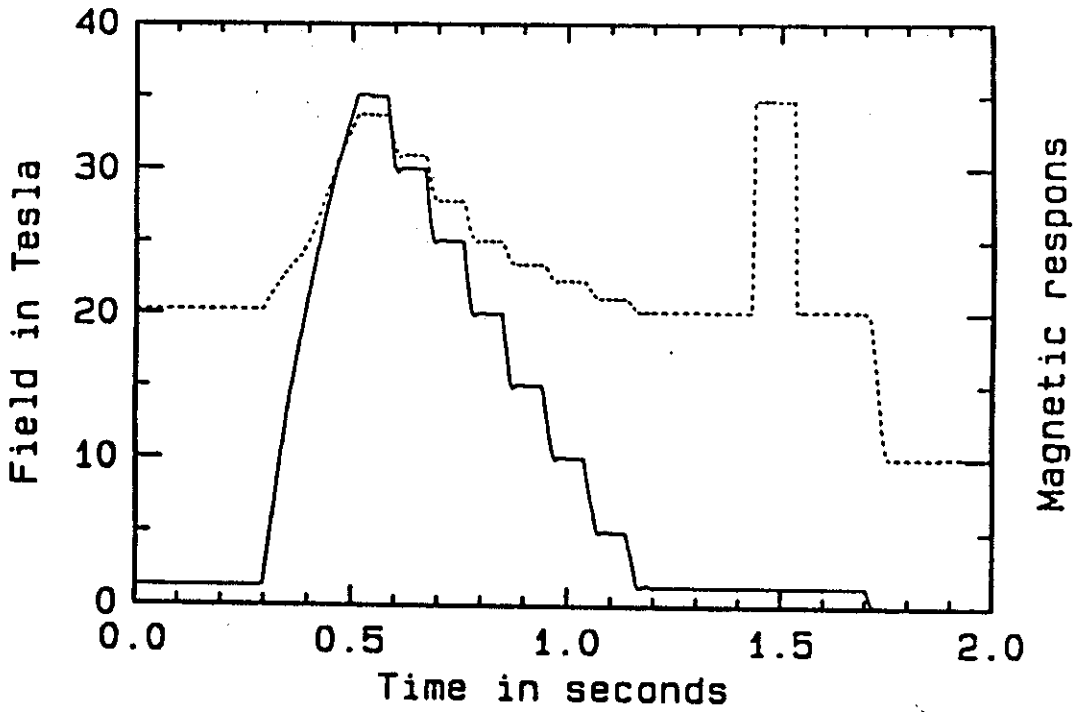


Figura III.6 : Exemplo do campo variando em degraus com um campo máximo de 35 T. A curva pontilhada representa a resposta magnética da amostra.

A amostra é montada em um suporte cilíndrico de teflon com diâmetro interno de 3 mm, e o comprimento da mesma não deve ser superior a 25 mm, para que fique situada na área onde a variação do campo é menor que 1%. O suporte de amostra é introduzido numa bobina *pick-up* compensada, localizada na parte interior central do ímã.

A magnetização é medida por método indutivo. A voltagem induzida em uma bobina *pick-up*, devido à variação temporal da magnetização, é integrada eletronicamente fornecendo um sinal proporcional à magnetização. A bobina *pick-up* é formada por um conjunto de 4 bobinas compensadas de forma a minimizar a contribuição do campo externo. O campo é medido por uma bobina adicional de uma única volta. Durante o pulso, a voltagem induzida nas bobinas *pick-up* e de campo são integradas eletronicamente, digitalizadas por um conversor AD de 16 bits, e armazenadas na memória do mesmo microcomputador que regula o pulso. Para uma melhor precisão, é feita uma medida sem amostra nas mesmas condições (medida vazia), e a magnetização é subtraída do sinal obtido com amostra.

As medidas foram realizadas em amostras alinhadas com o campo aplicado paralelo e

perpendicular à direção do alinhamento. Todas as medidas foram feitas à temperatura de 4.2 K, com o suporte de amostra mergulhado em He líquido.

4. Técnicas de Detecção de Singularidade e Campos Pulsados

A técnica de detecção de singularidade ou *singular point detection* (SPD), é baseada na presença de singularidades na curva de magnetização de um ferromagneto e foi utilizada com sucesso, associada à técnica de campos pulsados, para o estudo do campo de anisotropia (H_A) e campo crítico de FOMP (H_{cr}) em compostos de terra rara - metal de transição. Os detalhes de medida de cada uma dessas grandezas são apresentado a seguir.

4. 1 Campo de Anisotropia

Antes de fornecer os detalhes sobre a técnica de medida do campo de anisotropia, é necessário definir H_A. O campo de anisotropia é comumente definido como o valor do campo necessário para saturar uma amostra ao longo da direção de difícil magnetização. Considere um cristal uniaxial sujeito à ação de um campo externo **H** aplicado em uma direção que faz um ângulo ψ com o eixo-*c*. Neste caso, a magnetização **M** assume uma direção que forma um ângulo θ com o eixo-*c*, como mostra o arranjo da figura (III.7).

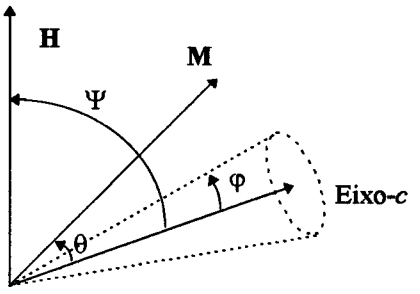


Figura III.7 : Arranjo do momento magnético com relação ao campo aplicado.

Desconsiderando as energias de troca e de *stray field*, a energia interna do sistema é dada por:

$$E = E_A + E_m \qquad \text{(III.1)}$$

onde E_A é a energia de anisotropia magnética e E_m é a energia magnetostática dada por:

$$E_m = -M_S H \cos(\psi - \theta) \tag{III.2}$$

O estado de equilíbrio pode ser obtido minimizando a energia total com respeito à θ.

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = \frac{\partial E_A}{\partial \theta} + \frac{\partial E_m}{\partial \theta} = 0 \tag{III.3}$$

$$\frac{\partial E_A}{\partial \theta} + M_S H sen(\psi - \theta) = 0 \tag{III.4}$$

A equação acima representa a posição de equilíbrio do sistema. Para um dado campo externo H, qualquer variação de θ, devido a uma perturbação ou flutuação, será restaurada pela competição entre a energia de anisotropia e a energia magnetostática do sistema. Assumindo um aumento $\delta\theta$, o efeito de compensação deve causar um decréscimo de $-\delta\theta$, de maneira a manter a magnetização na posição de equilíbrio. Isto significa que, na equação (III.4), os dois termos tem comportamentos opostos, ou seja, se $\partial E/\partial\theta$ origina uma variação $\delta\theta$, $M_S H\text{sen}(\psi-\theta)$ vai causar uma variação $-\delta\theta$ e vice-versa, de maneira a restabelecer a posição de equilíbrio.

A alteração na energia de anisotropia originada por uma variação $\delta\theta$, é dada por:

$$\left.\frac{\partial E_A}{\partial \theta}\right|_{\theta} - \left.\frac{\partial E_A}{\partial \theta}\right|_{\theta+\delta\theta} \cong \left.\frac{\partial^2 E_A}{\partial \theta^2}\right|_{\delta\theta=0} \delta\theta \tag{III.5}$$

A variação na energia magnetostática é:

$$M_S H\text{sen}(\psi - \theta) - M_S H\text{sen}(\psi - (\theta + \delta\theta)) \cong M_S H \cos(\psi - \theta)\delta\theta \tag{III.6}$$

Substituindo (III.5) e (III.6) em (III.4) temos:

$$-\left.\frac{\partial^2 E_A}{\partial \theta^2}\right|_{\delta\theta=0} \delta\theta + M_S H \cos(\psi - \theta)\delta\theta = 0 \tag{III.7}$$

$$\frac{1}{M_S \cos(\psi - \theta)} \left.\frac{\partial^2 E_A}{\delta\theta^2}\right|_{\delta\theta=0} \delta\theta = H\delta\theta \tag{III.8}$$

Essa equação descreve o estado de equilíbrio, da mesma forma que a equação (III.4). De (III.8) temos que o termo:

$$\frac{1}{M_S \cos(\psi - \theta)} \frac{\partial^2 E_A}{\delta \theta^2}\bigg|_{\delta\theta=0} = H_{eff} \qquad \text{(III.9)}$$

tem a mesma dimensão do campo magnético. H_{eff} é um campo efetivo que atua reversivelmente no momento magnético, como o campo externo. Este campo efetivo depende tanto da energia de anisotropia quanto do campo externo e da direção na qual ele é aplicado, portanto não representa um parâmetro intrínseco do sistema. Na equação (III.9), os estados relacionados com parâmetros intrínsecos do sistema são aqueles em que $\theta = \psi$ ou $\theta = \theta_{H=0}$, ou seja, os estados em que a magnetização se alinha com o campo, ou na ausência de campo aplicado. Em ambos os casos a condição $\theta = \psi$ é válida, e o campo de anisotropia pode ser definido como:

$$H_A = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial^2 E_A}{\partial \theta^2} \qquad \text{(III.10)}$$

Dessa definição temos que o campo de anisotropia (H_A) é determinado somente pela energia de anisotropia e pela magnetização de saturação (M_S), que são parâmetros intrínsecos do sistema. Portanto, H_A é também um parâmetro intrínseco do sistema e é determinado pela estrutura cristalográfica e composição química do composto.

Para uma estrutura tetragonal ou hexagonal, a energia de anisotropia magnética é dada por:

$$E_A = K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta + \ldots \qquad \text{(III.11)}$$

onde K_1, K_2, ... são as constantes de anisotropia e θ é o ângulo entre o eixo-c e a direção do momento magnético total. As direções de extremo de E_A podem ser determinadas por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_A}{\partial \theta} = 0 &= 2K_1 \text{sen}\theta\cos\theta + 4K_2 \text{sen}^3\theta\cos\theta + \ldots \\ &= 2\text{sen}\theta\cos\theta(K_1 + 2K_2 \text{sen}^2\theta + \ldots) \end{aligned} \qquad \text{(III.12)}$$

Os resultados obtidos da equação (III.12), são mostrados na tabela (III.1).

Condição para a existência de um extremo em E_A	Ângulo $\theta_{H=0}$	Direção de Extremo
$\text{sen}\theta = 0$	$\theta_{H=0} = 0°$	eixo-*c*
$\cos\theta = 0$	$\theta_{H=0} = 90°$	plano basal
$K_1 + 2K_2\,\text{sen}^2\theta = 0$	$\theta_{CH=0} = \text{arcsen}(-K_1/2K_2)^{1/2}$ *	ângulo θ_C com o eixo-*c*

* $0 < K_1 / 2K_2 < 1$

Tabela III.1 : Direções de extremo da energia de anisotropia de um cristal uniaxial.

Estes extremos representam direções de equilíbrio estável (direção de fácil magnetização - **DFM**) ou instável (direções de difícil magnetização - **DDM**) dependendo do sinal de $\partial^2 E/\partial\theta^2$. Da equação (III.11) temos:

$$\frac{\partial^2 E_A}{\partial\theta^2} = 2K_1 + (12K_2 - 4K_1)\text{sen}^2\theta - 16K_2\text{sen}^4\theta \qquad \text{(III.13)}$$

Para as condições dadas na tabela (III.1), os resultados da equação (III.13) são:

para $\theta = \psi = 0°$ $$\left.\frac{\partial^2 E_A}{\partial\theta^2}\right|_{\theta=0} = 2K_1 \qquad \text{(III.14)}$$

para $\theta = \psi = 90°$ $$\left.\frac{\partial^2 E_A}{\partial\theta^2}\right|_{\theta=90°} = -2(K_1 + 2K_2) \qquad \text{(III.15)}$$

para $\theta = \theta_C$ $$\left.\frac{\partial^2 E_A}{\partial\theta^2}\right|_{\theta_{H=0}=\text{arcsen}(-K_1/2K_2)^{-1/2}} = -\frac{2K_1(K_1 + 2K_2)}{K_2} \qquad \text{(III.16)}$$

Considerando estes resultados, o campo de anisotropia pode ser calculado de acordo com (III.10), como:

Campo no plano basal.

$$H_A = \frac{2(K_1 + 2K_2)}{M_S} \qquad \text{(III.17)}$$

Campo na direção do eixo-*c*.

$$H_A = -\frac{2K_1}{M_S} \qquad \text{(III.18)}$$

Campo formando um cone com o eixo-*c*.

$$H_A = \frac{2K_1(K_1 + 2K_2)}{M_S K_2} \qquad \text{(III.19)}$$

As equações (III.17), (III.18) e (III.19) possuem dois diferentes significados, de acordo com o sinal de $\partial^2 E_A/\partial\theta^2$. Se o campo externo for aplicado ao longo da direção de difícil magnetização, estas equações representam o campo de anisotropia. O valor de H_A é uma medida da capacidade de um material de manter o momento magnético perpendicular à direção de fácil magnetização, e é a este campo que estaremos nos referindo de agora em diante. As equações acima representam também um campo de anisotropia efetivo (H_i), capaz de restaurar pequenas flutuações do momento magnético em torno da direção de fácil magnetização. Esse campo de anisotropia efetivo é freqüentemente usado para descrever o comportamento da susceptibilidade inicial e é uma medida da capacidade do composto de manter o momento magnético paralelo à direção de fácil magnetização. Assim, a direção de H_i é paralela à direção de fácil magnetização. Um resumo destes resultados é apresentado na tabela (III.2).

Direções de extremo de E_A	Condições para a existência de extremos	Campo de Anisotropia H_A	E_A é mínimo (DFM)	E_A é máximo (DDM)
Eixo-*c*	sempre existe	$2K_1/M_S$	$K_1 > 0$	$K_1 < 0$
Plano Basal	sempre existe	$-2(K_1+2K_2)/M_S$	$K_1 < -2K_2$	$K_1 > -2K_2$
Cone	$0 < K_1/2K_2 < 1$	$-2K_1(K_1+2K_2)/K_2 M_S$	$K_1 < 0$, $K_1 > -K_1/2$	$K_1 > 0$, $K_1 < -K_1/2$

Tabela III.2 : Campo de anisotropia de um cristal uniaxial.

4. 2 Técnica de SPD

O valor do campo de anisotropia H_A pode ser determinado, medindo-se a magnetização ao longo da direção de difícil magnetização em monocristais. Se o campo aplicado for menor do que o campo de anisotropia, H_A pode ser estimado da interseção das extrapolações das curvas de magnetização medidas ao longo das direções de fácil e de difícil magnetização. Ou ainda, se as constantes de anisotropia são conhecidas, H_A pode ser calculado através das expressões da tabela (III.2). As constantes de anisotropia podem ser obtidas aplicando-se o método de Sucksmith-Thompson [Sucksmith and Thompson 54] às curvas de $M(H)$ na direção de difícil magnetização, obtidas para monocristais ou amostras magneticamente alinhadas. A partir do gráfico H/M em função de M^2, K_1 pode ser deduzida da interseção horizontal e K_2 da inclinação da reta. Estes gráficos são conhecidos como gráficos de Sucksmith-Thompson. No entanto a obtenção de monocristais não é trivial, especialmente quando se trata de compostos de terras raras. Além disto, a necessidade de utilizar altos campos para uma precisa caracterização dos materiais com aplicação para ímãs permanentes dificulta a medida de H_A pelos métodos acima mencionados.

Asti e Rinaldi desenvolveram uma técnica para a determinação direta de H_A usando amostras policristalinas [Asti and Rinaldi 72][Asti and Rinaldi 74]. A técnica, chamada de medida de singularidade (*Singular Point Detection* - SPD), é baseada na presença de singularidades na curva de magnetização em função do campo, e tem sido utilizada também para a determinação do campo crítico de FOMP [Asti and Bolzoni 80][Asti and Bolzoni 85] [Pareti 88].

A curva de magnetização de um monocristal ferromagnético apresenta, em geral, uma singularidade no campo de anisotropia H_A quando a saturação é alcançada (figura III.8). A transição ocorre somente se o campo magnético for aplicado paralelo à direção de difícil magnetização. Para campos aplicados em outras direções, a curva de magnetização é, em geral, uma curva suave para $H=H_A$.

Quando um campo magnético é aplicado a um material policristalino, a curva $M(H)$ é geralmente uma curva suave, que parece não ter indicação da singularidade em $H=H_A$. No entanto, uma singularidade pode ser observada nas sucessivas derivadas de M com relação a H, como resultado da contribuição dos cristalitos orientados com o eixo de difícil magnetização

aproximadamente paralelo ao campo aplicado H. A forma da singularidade e a ordem da diferenciação para a qual ela se torna aparente dependem da simetria do eixo de difícil magnetização e da razão entre as constantes de anisotropia. No caso de cristais com simetria uniaxial, a singularidade aparece em d^2M/dH^2 e para simetria planar em d^3M/dH^3.

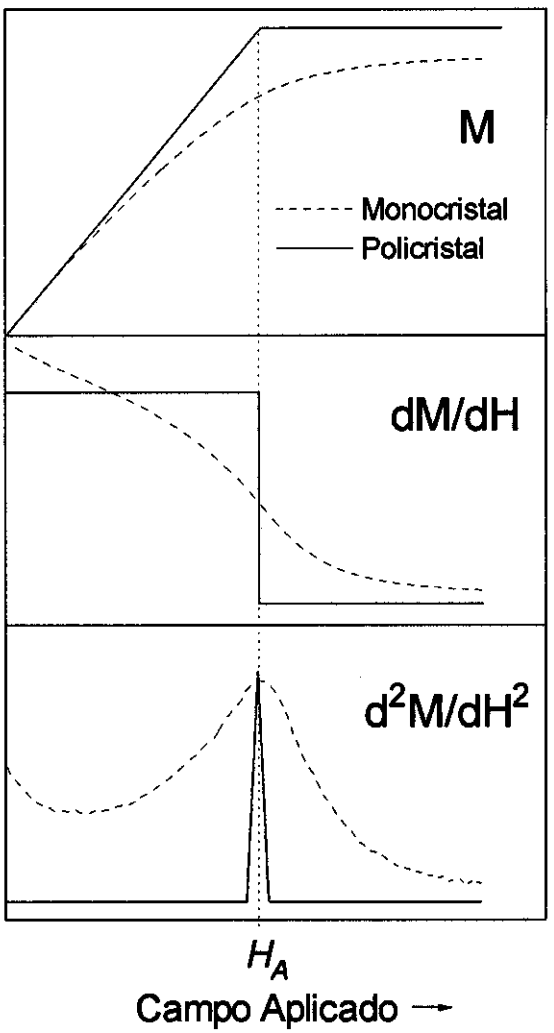


Figura III.8 : Princípio do método de SPD exemplificando o caso de um cristal uniaxial. A curva cheia representa um monocristal com o campo aplicado paralelo à direção de difícil magnetização. A curva tracejada representa um material policristalino.

Esse método, conhecido como *singular point detection* (SPD), permite a determinação do campo de anisotropia em amostras policristalinas e uma de suas características mais importantes é a independência da posição do pico com relação a propriedades extrínsecas da amostra, tais como a distribuição de tamanho e orientação dos grãos. Mais ainda, somente uma fração dos cristalitos

da amostra estão envolvidos no processo: aqueles que estão com seu eixo de difícil magnetização aproximadamente paralelo à direção do campo magnético aplicado. Por essas razões, SPD pode ser considerada uma técnica eficiente para a medida de campo de anisotropia em amostras policristalinas, e com a vantagem de se aplicar a materiais que são difíceis de se obter na forma de monocristais, ou a materiais com alta dureza magnética, os quais requerem o uso de altos campos para uma correta caracterização.

4. 2 .1 Teoria de SPD

No desenvolvimento teórico do método de SPD são feitas as seguintes considerações iniciais:

1) O material policristalino é descrito como um conjunto contínuo de cristalitos infinitesimais, que não interagem entre si, e orientados em todas as direções, de acordo com uma função distribuição regular W_σ, não especificada.

2) Como o interesse está centrado ao estudo do comportamento singular da curva de magnetização de uma amostra policristalina, não é necessário somar a contribuição de todas a possíveis orientações. A análise do problema pode ser limitada a um pequeno intervalo em torno da direção de difícil magnetização, e para campos aproximadamente iguais a H_A.

3) Mais do que isso, o estado de magnetização do cristal pode ser descrito por um vetor M de módulo constante. Esse modelo se aplica a materiais ferro e ferrimagnéticos e se aproxima muito da situação esperada dentro de um domínio ferromagnético.

O procedimento geral do método aplicado é dado a seguir:

a) A energia E de um cristalito é escrita como função do campo aplicado H e da magnetização M em um sistema de referências onde o eixo-z é ao longo da direção de difícil magnetização. O campo e a magnetização são especificados em termos dos co-senos diretores a, b, c e x, y, z, respectivamente, e suas amplitudes H e M_S. A expressão da energia é expandida em série de potências de x,y e a,b, que são quantidades infinitesimais de acordo com as considerações iniciais.

b) A amplitude do campo magnético é expressa em termos de uma nova variável, o campo reduzido γ, dado por:

$$\gamma = \frac{\left(H - |H_A|\right)}{|H_A|} << 1 \qquad \text{(III.20)}$$

o qual é adimensional.

c) A equação de equilíbrio para M é obtida minimizando a energia com respeito a x e y e negligenciando termos de ordem mais alta.

d) A magnetização medida ao longo de H, isto é **(M.H)**/H, é também expressa em termos de uma quantidade infinitesimal e adimensional, que é a magnetização reduzida t, dada por:

$$t = \frac{\left[M_S - M_S \cos(\mathrm{M,H})\right]}{M_S} \approx \frac{1}{2}\left[(x-a)^2 + (y-b)^2\right] \qquad \text{(III.21)}$$

e) A contribuição para a magnetização de uma amostra policristalina, dos cristalitos orientados aproximadamente paralelos à direção de difícil magnetização, correspondendo a valores de a e b dentro de uma pequena região Σ centrada na origem, será avaliada como:

$$\langle t(\gamma)\rangle_\Sigma = \int_\Sigma t(a,b,\gamma) W_\sigma(a,b)\, da\, db \qquad \text{(III.22)}$$

Cristais Uniaxiais

Para um cristal com simetria uniaxial, esse problema se limita a um caso unidimensional, que lida com uma distribuição contínua de eixos de difícil magnetização, descrevendo um cone circular, em torno do eixo-c, com um ângulo θ_0. A função de distribuição é dada por:

$$W(\theta) = \overline{W}(\theta) 2\pi \operatorname{sen}\theta \qquad \text{(III.23)}$$

onde $\overline{W}(\theta)$ é a média de $W(\theta)$ ao longo do cone de ângulo θ. Dessa forma, a magnetização reduzida média se torna:

$$\langle t(\gamma)\rangle_\Sigma = \int_\Sigma t(a,\gamma) W(\theta)\, da \qquad \text{(III.24)}$$

A energia de anisotropia magnetocristalina pode ser escrita, considerando-se somente as constantes de anisotropia K_1 e K_2, como:

$$E_A = K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta \qquad \text{(III.25)}$$

onde θ é o ângulo entre o eixo-c e M. Dependendo dos valores de K_1 e K_2, existem condições para as quais o plano basal, o eixo-c, ou um cone ao redor deste contém direções de difícil magnetização como mostrado na tabela (III.2).

Vamos analisar o caso em que o eixo-c é a direção de fácil magnetização, ou seja, a direção de difícil magnetização está no plano basal ($\theta_0 = \pi/2$). A energia de anisotropia é máxima quando $K_1+2K_2>0$ e o campo de anisotropia é $H_A = -2(K_1 + 2K_2)/M_S$. Escolhendo o eixo-c como sendo paralelo ao eixo-x de um sistema de coordenadas cartesianas (x,z), a energia do cristal é dada pela soma das energias de anisotropia magnetocristalina e magnetostática :

$$E = K_1 - (K_1 + 2K_2)x^2 + K_2x^4 - M_S H(ax + cz) \qquad \text{(III.26)}$$

onde x, z e a, c são os co-senos diretores de M e H respectivamente.

Usando a equação (III.26) e as condições para K_1, K_2 e H_A da tabela (III.2) a equação de equilíbrio de energia dE/dx fornece:

$$a - \gamma x - Lx^3 = 0 \qquad \text{(III.27)}$$

onde L é dado em termos das constantes de anisotropia:

$$L = \frac{(K_1 + 6K_2)}{2(K_1 + 2K_2)} \qquad \text{(III.28)}$$

A magnetização reduzida no caso uniaxial é dada por $t \approx x^2/2$, e a magnetização reduzida média, considerando a simetria do integrando fica:

$$\langle t(\gamma) \rangle_\Sigma = W(\pi/2)\int_0^{a_1} x^2 da \qquad \text{(III.29)}$$

Fazendo a transformada de a para x através da equação de equilíbrio (III.27) obtemos:

$$\begin{aligned}\langle t(\gamma)\rangle_{\Sigma} &= W(\pi/2)\int_{x_0}^{x_1} x^2(3Lx^2+\gamma)dx \\ &= 2\pi\overline{W}_{\sigma}(\pi/2)\int_{x_0}^{x_1}(3Lx^4+\gamma x^2)dx\end{aligned} \qquad \text{(III.30)}$$

onde o limite de integração superior é arbitrário, e portanto pode ser tomado como sendo regular, e o limite inferior, correspondendo a $a=0$ é dado por:

$$x_0 = \left[(|\gamma|-\gamma)/2L\right]^{1/2} \qquad \text{(III.31)}$$

O valor de x_0 deve ser real, o que nos leva a $L > 0$, restringindo os valores de K_1 e K_2 ao intervalo $K_1 + 6K_2 > 0$.

A função $\langle t(\gamma)\rangle_{\Sigma}$ pode ser expressa como a soma de dois termos: o termo de interesse, o qual contém a singularidade, e um termo regular, denotado por $F(\gamma)$:

$$\langle t(\gamma)\rangle_{\Sigma} = \overline{W}_{\sigma}(\pi/2)c_p\left[(|\gamma|-\gamma)/2\right]^{5/2} + F(\gamma) \qquad \text{(III.32)}$$

onde: $$c_p = \frac{8\pi}{15}\left(\frac{2+4\eta}{1+6\eta}\right)^{3/2} \qquad \text{e} \qquad \eta = \frac{K_2}{K_1}$$

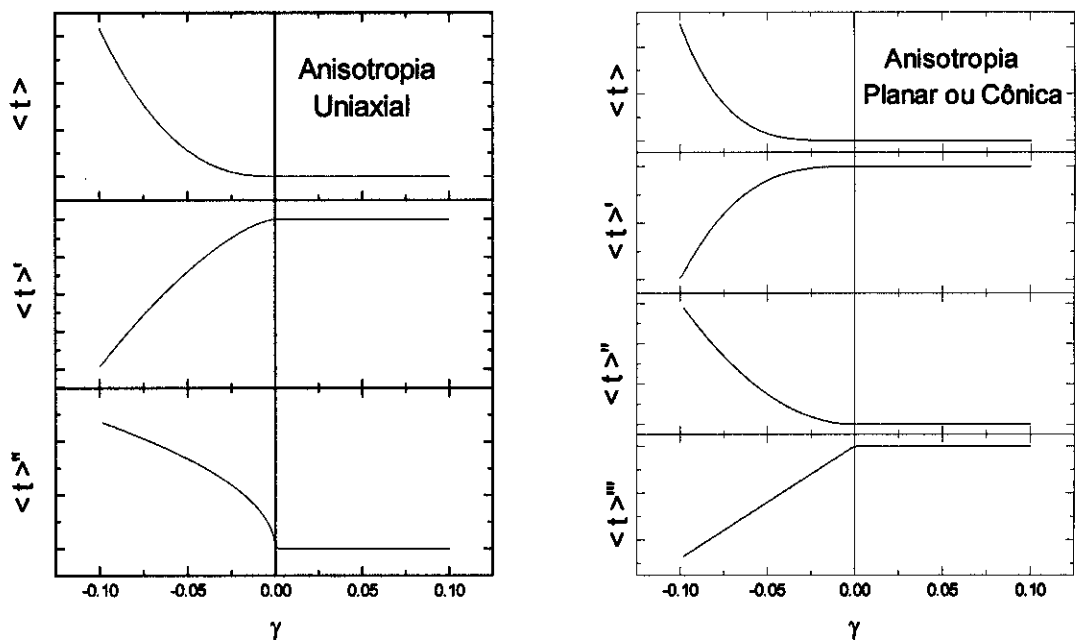
A singularidade se torna aparente para $d^2\langle t(\gamma)\rangle_{\Sigma}/d\gamma^2$, como pode ser visto na simulação ilustrada na figura (III.9).

Reunindo as condições para K_1 e K_2 da tabela (III.2) com as obtidas para que x_0 tenha um valor real ($K_1 + 6K_2 > 0$), o intervalo de validade obtido para a equação (III.32) é restringido para um intervalo de valores de η menor do que aquele em que o plano basal contém direções de difícil magnetização. Os valores excluídos de η são aqueles para os quais a curva de magnetização de um monocristal orientado com a direção de difícil magnetização paralela ao campo apresenta descontinuidade. Esse tipo de descontinuidade está relacionado a processos de magnetização de primeira ordem e será analisado na seção seguinte.

Procedendo da mesma forma para uma amostra policristalina com anisotropia basal, os resultados obtidos são resumidos na tabela (III.3) e ilustrados na figura (III.9).

DDM	$\langle t(\gamma)\rangle_\Sigma$	c	η	n
Plano Basal	$\overline{W}_\sigma(\pi/2)c_p\left[\left(\lvert\gamma\rvert-\gamma\right)/2\right]^{5/2}$	$c_p=\frac{8\pi}{15}\left(\frac{2+4\eta}{1+6\eta}\right)^{3/2}$	η >-1/6 para $K_1>0$ η <-1/2 para $K_1<0$	2
eixo-c	$W_\sigma(0)c_a\left[\left(\lvert\gamma\rvert-\gamma\right)/2\right]^4$	$c_a=\frac{\pi}{3}\left(\frac{1}{1-4\eta}\right)^2$	η <1/4 para $K_1<0$	3

Tabela III.3 : Expressões para o termo singular em $\langle t(\gamma)\rangle_\Sigma$ para uma amostra uniaxial policristalina, e a ordem n da diferenciação em que esta singularidade se torna aparente.



(a) **(b)**

Figura III.9 : Simulação ilustrando o comportamento do termo singular da magnetização reduzida média $< t >$, para valores do campo próximos ao campo de anisotropia, ou seja, para valores de γ em torno da origem.

4. 2 .2 Medida de H_{cr}

Asti e Bolzoni (1980 e 1985), baseados no fato de que as transições do tipo FOMP estão associadas a descontinuidades na curva de magnetização de monocristais uniaxiais, desenvolveram uma análise de como essa singularidade se transforma quando se trabalha com amostras policristalinas. Eles demonstraram que na curva de magnetização de amostras policristalinas, transições do tipo FOMP originam singularidades localizadas em campos críticos. Essas singularidades aparecem na forma de descontinuidades na susceptibilidade diferencial $\chi = dM / dH$ no caso em que eixo-*c* representa a direção de fácil magnetização, ou em sua derivada $\chi' = d^2M / dH^2$ no caso em que eixo-*c* não é a direção de fácil magnetização. Essa análise pode ser considerada como uma extensão da teoria de SPD, que possibilita a observação do FOMP e a determinação de H_{cr}, além da medida de campo de anisotropia, usando amostras policristalinas.

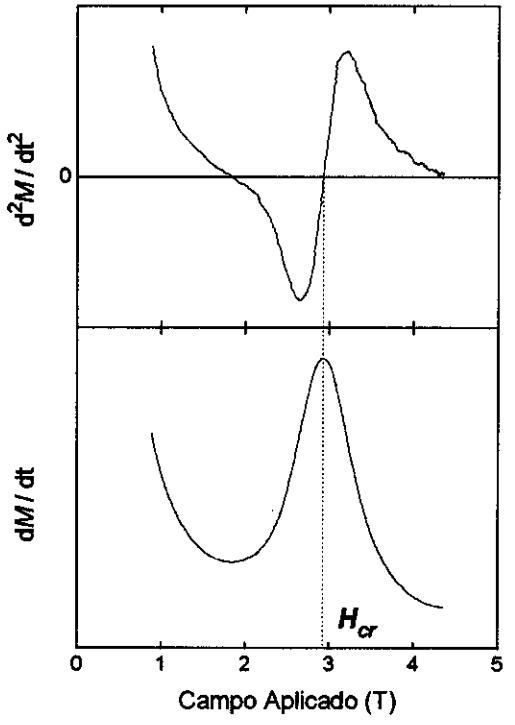


Figura III.10 : Ilustração do sinal de SPD para uma amostra policristalina de $NdFe_2Co_8Mo_2$, quando ocorre uma transição tipo FOMP. A singularidade é também observada em d*M*/dt.

As vantagens do método de SPD permanecem mesmo nesse caso: independência da posição da singularidade com relação às características extrínsecas da amostra policristalina (distribuição em tamanho e orientação dos cristalitos) e a simplicidade da técnica, que permite a medida em um único pulso de campo magnético.

FOMP é uma transição de fase magnética causada por uma alteração da energia de anisotropia magnética em uma direção cristalográfica específica. Um FOMP pode ocorrer somente dentro de certo intervalo de temperatura, dependendo do comportamento da energia de anisotropia com a temperatura. Conseqüentemente deve existir uma temperatura crítica (T_{cr}), abaixo da qual o FOMP pode ser observado aplicando-se um campo magnético externo suficientemente alto, em uma direção cristalográfica específica. A técnica de SPD pode ser também utilizada para avaliar a temperatura crítica do FOMP em amostras policristalinas, observando-se a evolução do formato do pico de SPD com a mudança da temperatura (figura III.11). Mais ainda, o salto em $M(H)$ devido ao FOMP é uma transição suave nas proximidades da temperatura crítica, portanto uma técnica de diferenciação como SPD pode tornar mais fácil a determinação de T_{cr}.

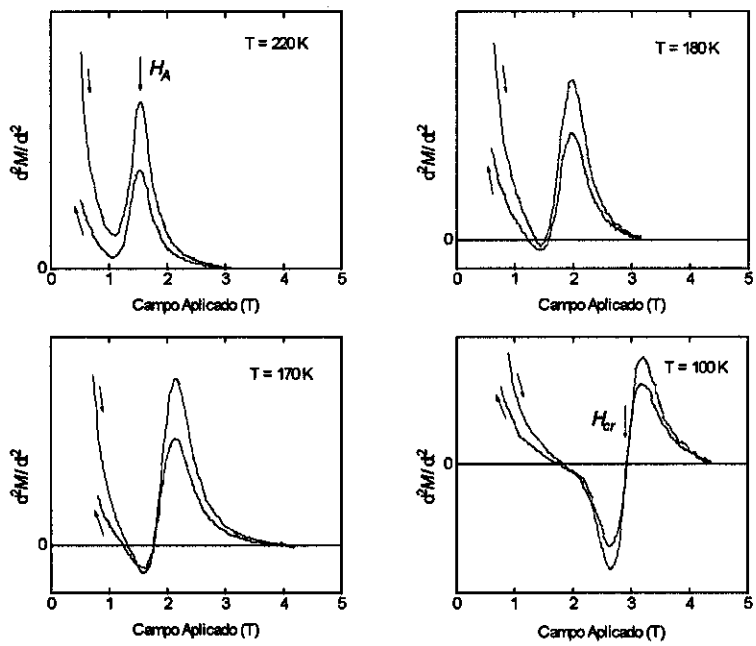


Figura III.11 : Sinal obtido por SPD com a variação da temperatura, para uma amostra policristalina de $NdFe_2Co_8Mo_2$. Na temperatura de 220 K vemos o pico correspondente a H_A, e com o decréscimo de T, o formato do pico se altera. A 100 K, vemos o campo crítico do FOMP.

4. 3 Técnica de Campos Pulsados

A técnica de campos pulsados é baseada no armazenamento de energia e na descarga dessa energia através de uma bobina durante curto período de tempo (μs a 100ms). A redução do tempo de descarga tem o efeito de ampliar a potência, e portanto o campo magnético gerado. Para armazenar a energia é normalmente usado um banco de capacitores, e o campo pulsado pode ser descrito resolvendo-se a equação diferencial de um circuito RLC. O esquema das instalações de campo pulsado da *Technische Universität* em Viena, Áustria, que usamos para realizar as medidas de H_A (T) e H_{cr} (T) é apresentado na figura (III.12)[Grössinger 82][Grössinger *et al* 88].

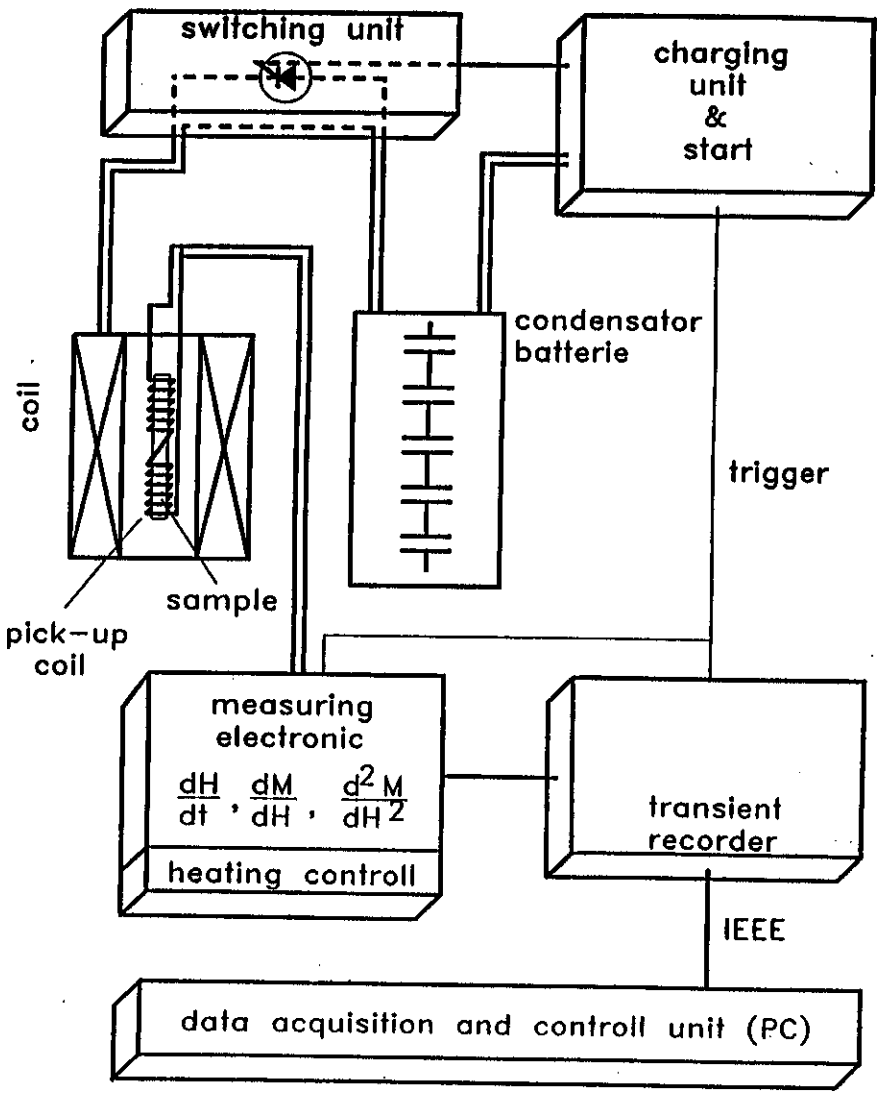


Figura III.12 : Esquema do sistema de campos pulsados utilizado nesta tese.

A energia é armazenada em um banco de capacitores de 24 mF, que pode ser carregado com até 2500V, dando um total de 75kJ. O sistema é alimentado com uma corrente máxima de 1A, e a voltagem de carga, que determina o campo máximo alcançado, pode ser selecionada em intervalos de 10V. Esses capacitores são curto-circuitados via tiristor, descarregando em uma bobina de fio de cobre de seção retangular, reforçada com fibra de vidro, fornecendo um campo senoidal com máximo de 28T e período de 4-10ms. O sistema permite medidas no intervalo de 4.2 a 1000 K e está subdividido em dois: o primeiro, montado no interior de um criostato, funciona entre 4.2 e 300 K, e o segundo entre 300 e 1000 K.

No interior da bobina de campo ficam a bobina *pick-up* e dois enrolamentos adicionais usados para medir o campo e posicionar a *pick-up* na região central da bobina de campo. A *pick-up* é composta de um sistema de bobinas compensadas. No sistema de baixas temperaturas, o arranjo *pick-up*-compensação é coaxial, e no sistema de altas temperaturas (300 - 1000 K) as bobinas estão em série e enroladas em sentidos opostos. Pequenos ajustes na compensação são feitos eletronicamente com um potenciômetro externo. Com a variação da temperatura, efeitos de expansão térmica podem causar alterações na compensação. Este problema pode é resolvido com a subtração ente as medidas com amostra e medida vazia (sem amostra).

O posicionamento da bobina *pick-up* na parte central do sistema, onde a homogeneidade do campo é maior, é feita com o auxílio de dois enrolamentos com 5 espiras, localizados um na parte superior e outro na parte inferior da *pick-up*. A voltagem induzida nestas duas bobinas auxiliares pode ser somada ou subtraída e, movendo o sistema de bobinas com um parafuso micrométrico, procuramos a posição onde o sinal subtraído é mínimo. Com este procedimento, garantimos o posicionamento do sistema de medidas na região de maior homogeneidade do campo aplicado. Para evitar ruídos elétricos devido à movimentação da amostra no interior da *pick-up* durante o pulso, a amostra é colada ao suporte, ou fixada por pressão mecânica.

O valor do campo pulsado produzido é medido somando-se os sinais nas duas bobinas auxiliares usadas também para posicionar a *pick-up*. Existe ainda a possibilidade de determinar o campo medindo-se a corrente através de um *shunt*, ligado em série com a bobina de campo. A calibração do campo pulsado pode ser feita através da medida do campo de anisotropia de materiais uniaxiais bem conhecidos, pela técnica de SPD. A calibração é feita a temperatura ambiente, usando uma amostra alinhada de $BaFe_{12}O_{19}$ (H_A =1.7 T em 300 K) que é não condutora,

evitando os efeitos de correntes de Foucault.

Como a técnica de medida utilizada é indutiva, os sinais obtidos para o campo e a magnetização são proporcionais a dH/dt e dM/dt, respectivamente. Assim, o sinal do campo deve ser integrado e o da magnetização diferenciado uma vez mais, para a obtenção de d^2M/dt^2. O sinal obtido passa pela eletrônica de medida (amplificadores, integradores e diferenciadores) e é armazenado em um registrador de transientes, conectado a um PC. Após cada pulso, os dados no registrador de transientes são lidos e analisados com o auxílio de um *software* desenvolvido na Universidade de Viena. Um exemplo das curvas de H(t) e d^2M/dt^2 obtidas em uma medida é mostrado na figura (III.13).

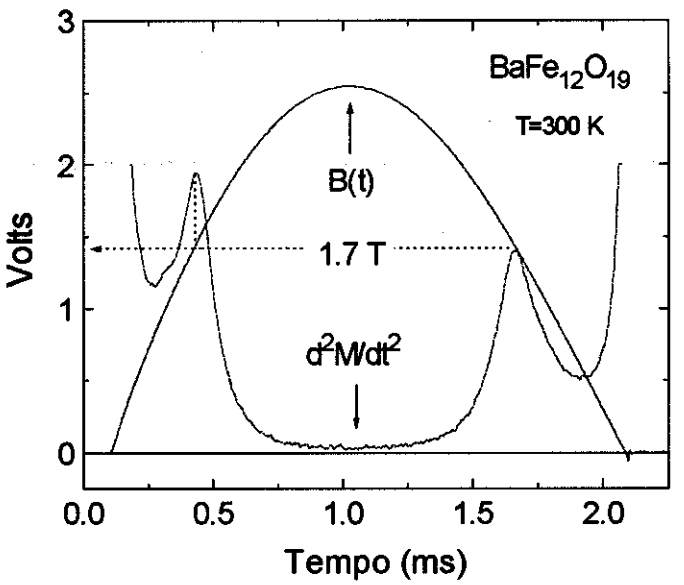


Figura III.13 : Ilustração da medida de SPD para uma amostra de $BaFe_{12}O_{19}$, utilizada para a calibração do campo.

A derivada temporal da magnetização está relaciona com as derivadas da magnetização em relação ao campo por:

$$\frac{\partial^2 M}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 M}{\partial H^2}\left(\frac{\partial M}{\partial t}\right)^2 + \frac{\partial M}{\partial H}\frac{d^2 H}{dt^2} \qquad \text{(III.33)}$$

Em um experimento com campos pulsados, a dependência temporal do campo externo e suas derivadas podem ser expressas por:

$$H(t) = H_0 \operatorname{sen}\omega t e^{-\lambda t}$$
$$\frac{dH}{dt} = H_0(\omega\cos\omega t - \lambda \operatorname{sen}\omega t)e^{-\lambda t} \qquad \text{(III.34)}$$
$$\frac{d^2H}{dt^2} = H_0\left[(\lambda^2 - \omega^2)\operatorname{sen}\omega t - 2\omega\lambda\cos\omega t\right]e^{-\lambda t}$$

onde: $\omega=\pi/\tau_{1/2}$ é a freqüência da oscilação não amortecida,

$\tau_{1/2}$ é o período da primeira meia onda,

λ é a constante de amortecimento,

H_0 é o campo de pico da onda não amortecida.

Observando as equações (III.34), podemos concluir que para valores pequenos de λ, $\partial^2M/\partial t^2$ aumenta com o quadrado da freqüência (ω^2). Por essa razão, pulsos curtos da ordem de milisegundos são preferencialmente utilizados com a técnica de SPD. Por outro lado, a utilização de campos pulsados de alta freqüência para a caracterização de amostras metálicas, induz o aparecimento de correntes de Foucault, introduzindo um erro na medida. Estudos realizados em amostras *R-T* típicas, mostraram que estes desvios são menores do que 5% [Jewell *et al* 92].

5. $Er_2Fe_{14}B$ - Exemplo de Medida

O estudo de transições de reorientação de *spin* e a determinação da dependência do campo de anisotropia com a temperatura através da técnica de SPD, usando campos pulsados, é um dos principais tópicos focalizados neste trabalho. Assim, para finalizar a descrição das técnicas experimentais utilizadas e deixar claro o significado das medidas realizadas, escolhemos uma amostra da família $R_2Fe_{14}B$, com características especiais para ilustrar estas propriedades e os efeitos da reorientação de *spin* na determinação de H_A por SPD: $Er_2Fe_{14}B$.

$Er_2Fe_{14}B$ cristaliza em uma estrutura tetragonal, com grupo espacial $P4_2/mnm$ [Herbst *et al* 84]. A anisotropia deste composto é originada da anisotropia da sub-rede do Er e da anisotropia da sub-rede do Fe. Estudos realizados nos compostos isoestruturais $Y_2Fe_{14}B$ e $Lu_2Fe_{14}B$ [Givord *et al* 84][Hirosawa *et al* 86][Kou *et al* 91a][Wiesinger *et al* 91], onde *R* é não magnético, mostraram que a anisotropia do Fe favorece o eixo-*c*. A anisotropia do Er depende do efeito combinado das interações de troca e campo cristalino atuando sobre o íon Er^{+3}, e favorece o plano

plano basal. Comparada com a anisotropia da sub-rede do Fe, a anisotropia da sub-rede do Er apresenta uma forte dependência com a temperatura. Desta forma, a direção de fácil magnetização do composto $Er_2Fe_{14}B$ depende da competição, induzida pela temperatura, entre a anisotropia uniaxial da sub-rede do Fe e a anisotropia planar da sub-rede do Er. Essa competição causa a ocorrência de uma transição de reorientação de *spin* na temperatura de T_{rs} =323 K [Hirosawa *et al* 86]. A direção de fácil magnetização do $Er_2Fe_{14}B$ fica no plano basal se $T < T_{rs}$ e é paralela ao eixo-*c* se $T > T_{rs}$.

Medimos a dependência da magnetização com a temperatura, em baixos campos, para uma amostra massiva de $Er_2Fe_{14}B$, com o objetivo de determinar a temperatura de reorientação de *spin* e também a temperatura de Curie (Figura III.14). Uma transição de fase de primeira ordem é evidenciada com o aparecimento de um pico em T_{rs} = 323 K. Determinamos a temperatura de Curie do $Er_2Fe_{14}B$ pelo mínimo na curva dM/dT, e concluímos que esta ocorre em T_c = 550 K. Estes dados estão de acordo com a literatura [Hirosawa *et al* 86][Herbst 91].

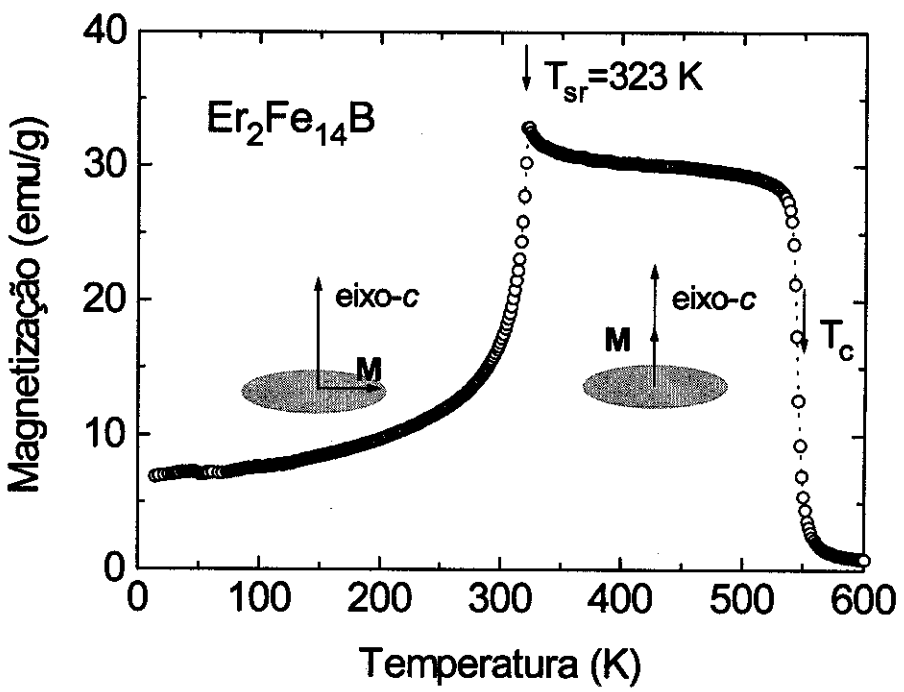


Figura III.14 : Dependência da magnetização com a temperatura para uma amostra massiva policristalina de $Er_2Fe_{14}B$, medida com um campo estático de 0.08 T. Para $T \geq T_{rs}$ a amostra possui anisotropia uniaxial e para $T \leq T_{rs}$ a anisotropia é planar.

A medida de SPD em uma amostra massiva de $Er_2Fe_{14}B$ é ilustrada na figura (III.15), onde

A medida de SPD em uma amostra massiva de $Er_2Fe_{14}B$ é ilustrada na figura (III.15), onde o efeito da reorientação de *spin* sobre a determinação do campo de anisotropia através desta técnica pode ser notado. Próximo à temperatura de reorientação de *spin*, o sinal em d^2M / dt^2 relativo ao campo de anisotropia diminui, e abaixo de T_{rs} ele não é mais observado. Aplicando a técnica de SPD em uma amostra massiva policristalina, o campo de anisotropia só pode ser determinado, através de uma singularidade na segunda derivada da magnetização, se o material for uniaxial. Para temperaturas abaixo de T_{rs} = 323 K, $Er_2Fe_{14}B$ deixa de ter anisotropia uniaxial e passa a ter anisotropia basal, logo essa singularidade em d^2M / dt^2 não pode mais ser observada para uma amostra massiva.

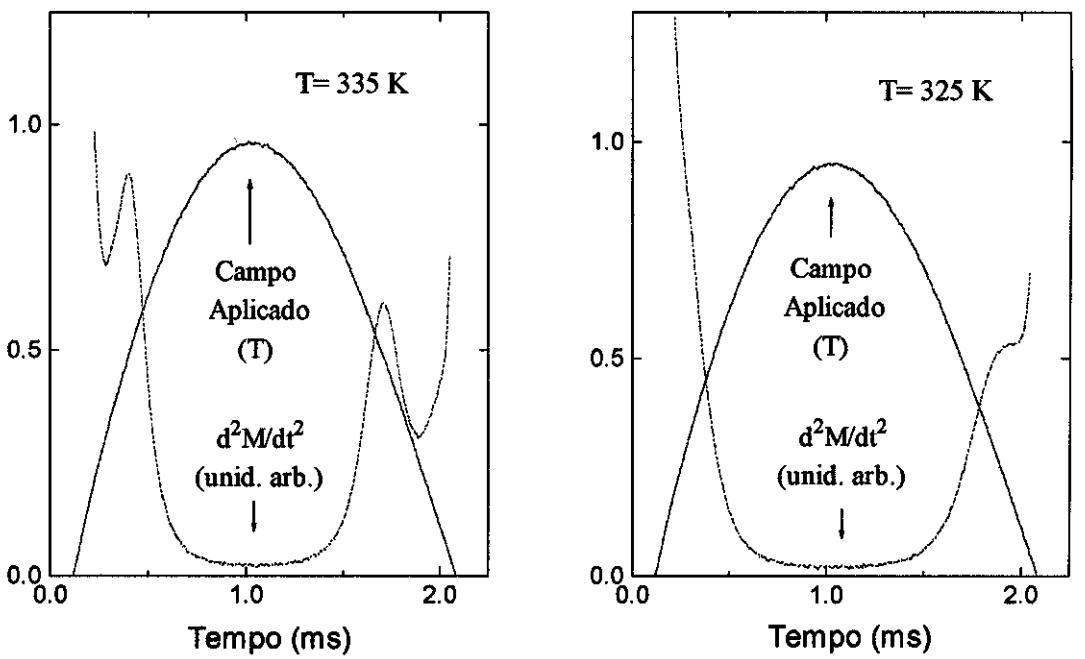


Figura III.15 : Variação do sinal de SPD com a temperatura para uma amostra massiva policristalina de $Er_2Fe_{14}B$, nas proximidades da temperatura de reorientação de *spin*. Próximo à T_{rs}, o pico relativo ao campo de anisotropia, encontrado em d^2M / dt^2 perde resolução, e abaixo desta temperatura, ele não é mais observado.

Para a determinação do campo de anisotropia no intervalo de temperaturas em que a amostra possui anisotropia planar, utilizamos a idéia do método de alinhamento magnético rotativo [Wang *et al* 92], descrito no início do capítulo. Com esse método produzimos uma amostra cilíndrica composta de finas partículas ($\leq$ 20 μm) de $Er_2Fe_{14}B$, com os planos basais alinhados paralelos uns aos outros e os eixos-*c* das partículas paralelos ao eixo do cilindro. Para

verificar o sucesso do alinhamento magnético, realizamos a difração de raio-x na superfície da amostra paralela ou perpendicular ao eixo do cilindro, e os resultados são apresentados na figura (III.16). Para comparação, a difração em uma amostra não alinhada é também apresentada. O bom alinhamento conseguido com este método é evidenciado pelo aumento da intensidade das linhas [006], [105] e [004], referentes ao eixo-*c*, no caso da difração na superfície da amostra perpendicular ao eixo do cilindro, e das linhas [410] e [310], para a superfície da amostra paralela ao eixo do cilindro. A presença de outras linhas na difração das amostras magneticamente alinhadas se deve provavelmente à existência de partículas policristalinas, e que portanto não podem ser alinhadas.

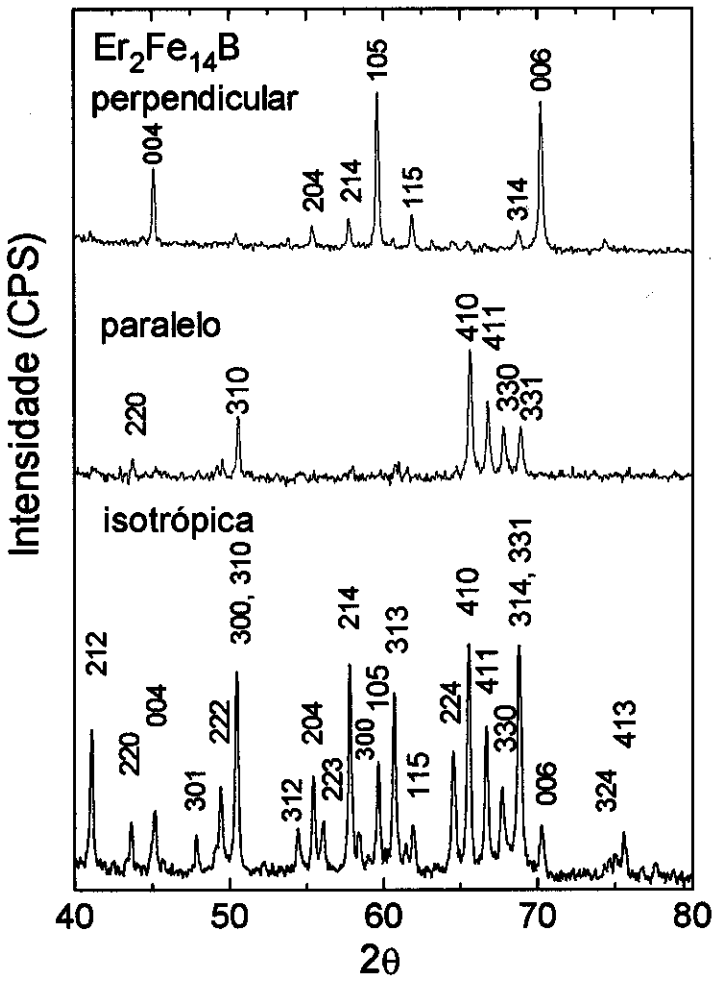


Figura III.16 : Difração de raio-x em amostras de $Er_2Fe_{14}B$: pó isotrópico (inferior), pó magneticamente alinhado com a difração realizada na superfície da amostra paralela ao eixo do cilindro (intermediário) e pó magneticamente alinhado com a difração realizada na superfície da amostra perpendicular ao eixo do cilindro (superior).

Com a amostra alinhada em temperatura ambiente ($T < T_{re}$), aplicando-se um campo paralelo ao eixo do cilindro obtido no alinhamento (eixo-*c*) conseguimos determinar o campo de anisotropia abaixo da temperatura de reorientação de *spin*. A figura (III.17) mostra as singularidades obtidas para uma amostra massiva em 400 K, e em 300 K para a amostra alinhada. As singularidades são claramente visíveis nos dois casos.

A singularidade obtida em 400 K, onde a amostra possui anisotropia uniaxial, indica o campo mínimo necessário para girar reversivelmente o momento magnético total do $Er_2Fe_{14}B$ do eixo-*c*, que agora representa o eixo de fácil magnetização, para o plano basal de difícil magnetização. A singularidade em 300 K, onde o material não é uniaxial, indica o campo mínimo necessário para girar reversivelmente o momento magnético total do $Er_2Fe_{14}B$ do plano basal, para o eixo-*c*. Em ambos os casos, as singularidades representam o campo de anisotropia do material.

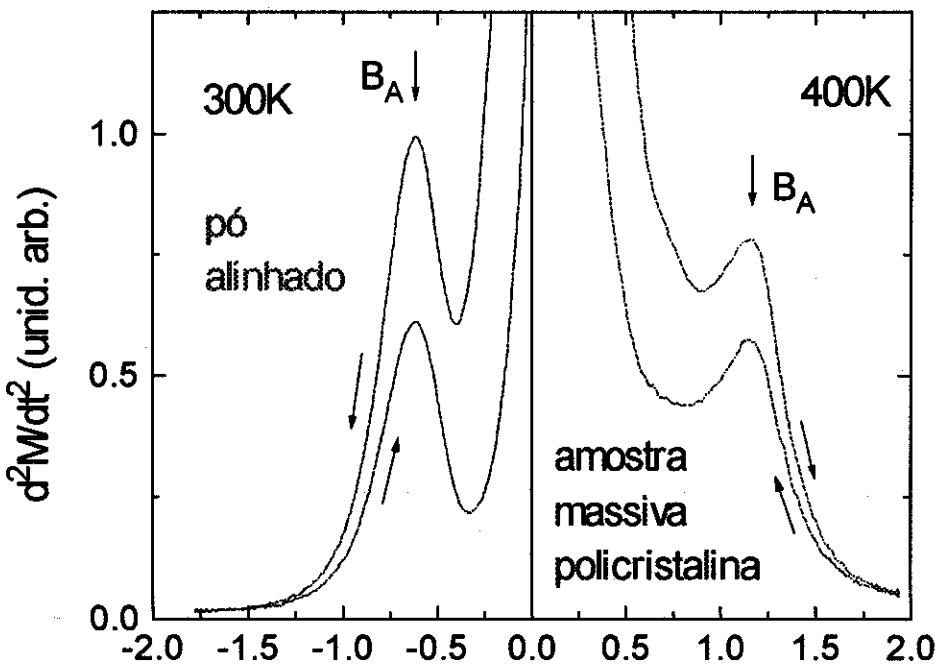


Figura III.17 : Singularidades indicando o campo de anisotropia B_A, na curva d^2M / dt^2 versus B medida em 300 K com uma amostra alinhada de $Er_2Fe_{14}B$ e em 400 K em uma amostra massiva. As setas indicam as singularidades ou servem de referência para as medidas realizadas com o campo crescente ou decrescente.

Pela primeira vez, a dependência do campo de anisotropia com a temperatura para $Er_2Fe_{14}B$ foi determinada em um amplo intervalo de temperatura, entre 170 a 530 K, como mostram os resultados apresentados na figura (III.18). Uma clara demonstração da transição de fase magnética induzida por temperatura observada na figura (III.14) pode ser vista na figura (III.18). No intervalo de temperatura entre T_{rs} = 323 K e T_c = 550 K, a anisotropia uniaxial da sub-rede do Fe domina a anisotropia planar da sub-rede do Er, e a direção de fácil magnetização do composto $Er_2Fe_{14}B$ é paralela ao eixo-*c*. Com a diminuição da temperatura, a anisotropia planar da sub-rede do Er cresce mais rapidamente do que a anisotropia uniaxial da sub-rede do Fe e as duas se equivalem na temperatura $T = T_{rs}$. Abaixo de T_{rs} = 323 K, a anisotropia planar da sub-rede do Er é maior que a da sub-rede do Fe e a direção de fácil magnetização do $Er_2Fe_{14}B$ é perpendicular ao eixo-*c*.

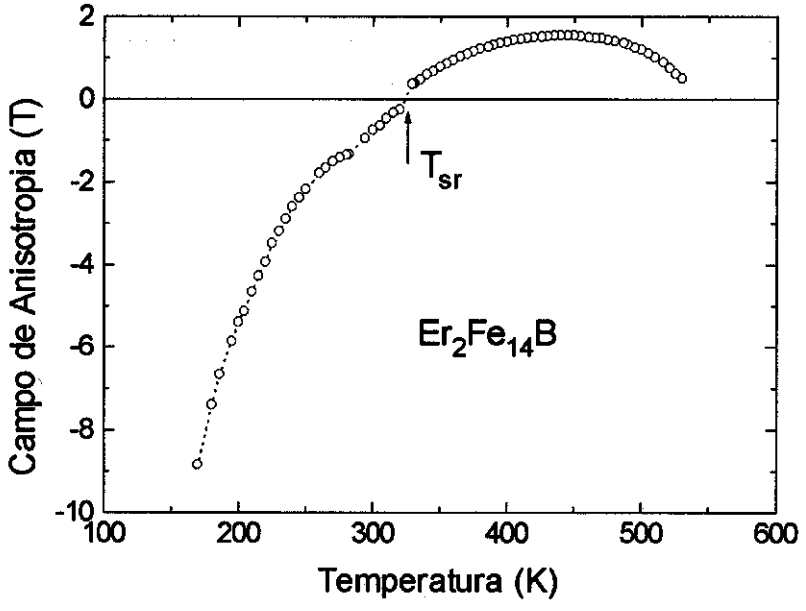


Figura III.18 : Dependência do campo de anisotropia com a temperatura para $Er_2Fe_{14}B$ medida através da técnica de SPD. Uma reorientação de *spin* ocorre em 323 K, onde $B_A(T = 323\ K) = 0$. As medidas acima de T_{rs} foram realizadas usando uma amostra massiva, e abaixo desta temperatura utilizamos amostra alinhada pelo método rotativo.

A singularidade indicando o campo de anisotropia do $Er_2Fe_{14}B$ só pode ser observada para temperaturas acima de 170 K. Para melhor entender este comportamento, devemos analisar a configuração dos momentos deste material em baixas temperaturas, quando o campo externo é aplicado perpendicularmente à direção de fácil magnetização.

Em $Er_2Fe_{14}B$, o momento da sub-rede do Er acopla de forma antiparalela ao momento da sub-rede do Fe na ausência de campo externo. Na presença de um campo magnético, aplicado perpendicular à direção de fácil magnetização, a configuração antiparalela dos momentos das duas sub-redes pode ser perturbada, devido à competição entre o campo de troca, que mantém os momentos antiparalelos, e a anisotropia das sub-redes, favorecendo suas próprias direções. Enquanto o campo de troca for forte o suficiente para manter o arranjo antiparalelo em $H < H_A$, a singularidade em d^2M / dt^2 pode ser observada. Caso contrário, campos extremamente altos são necessários para acoplar paralelamente os momentos das duas sub-redes. Cálculos realizados para a temperatura de 77 K apontam que em $Er_2Fe_{14}B$, este acoplamento ferromagnético ainda não é alcançado para intensidades de campo de até 100 T [Zhao *at al* 89].

Abaixo de 170 K, o campo máximo aplicado na medida de SPD foi de 20 T, e não houve sinal de continuidade no campo de anisotropia da amostra. Isto sugere que, para temperaturas menores do que 170 K, o campo de troca é muito fraco para competir com o campo de anisotropia. A configuração antiparalela dos momentos em $Er_2Fe_{14}B$ é destruída com a aplicação de um campo perpendicular à direção de fácil magnetização. Medidas de magnetização em monocristais de $Er_2Fe_{14}B$ [Kido *et al* 87] com campos aplicados de até 55 T, a 78 K, confirmam que a configuração antiparalela de momentos não é mais mantida quando o campo é aplicado paralelo à direção [001].

Capítulo IV

Transições de Fase e Campo de Anisotropia Magnetocristalina em Compostos $R(Fe,M)_{12}$

1. Introdução

A busca de compostos intermetálicos *R*-Fe ricos em Fe, para aplicações na produção de ímãs, levou à descoberta dos compostos tetragonais $R(Fe,M)_{12}$ com *M*=Ti, Si, V, Cr, Mo ou W, com potencial para aplicações tecnológicas [de Mooij and Buschow 87] [de Boer *et al* 87][de Mooij and Buschow 88] [Verhoef *et al* 88][Buschow 91].

Os compostos $R(Fe,M)_{12}$ cristalizam-se com a estrutura tetragonal $ThMn_{12}$ (grupo espacial *I*4/mmm). A ocorrência do composto tetragonal puro RFe_{12} não é observada para nenhuma das terras raras. Os átomos de *M* em $R(Fe,M)_{12}$, são necessários para estabilizar a estrutura. Existe somente um sítio cristalográfico para a terra rara, o que simplifica o estudo do efeito do campo elétrico cristalino no íon de terra rara nestes compostos [Hu *et al* 88][Hu *et al* 90][Kou *et al* 93a]. O átomo de *R* ocupa o sítio 2*a* e os elementos (Fe,*M*) dividem os três sítios 8*i*, 8*f* e 8*j* (figura IV.1). Na maioria dos casos, os átomos de *M* ocupam o sítio 8*i* [Moze *et al* 88]. A anisotropia magnética da subrede do Fe favorece o eixo-*c*. Em toda a série $R(Fe,M)_{12}$, somente compostos contendo Sm apresentam alto campo de anisotropia uniaxial, característica fundamental para a obtenção de altas coercividades.

A contribuição da subrede de *R* para a anisotropia do composto não é completamente determinada somente pelo termo de campo elétrico cristalino de segunda ordem. Isto sugere que os termos de quarta e sexta ordem têm um papel importante na determinação da direção de fácil magnetização. A partir de cálculos de campo elétrico cristalino, sabe-se que os termos de quarta ou sexta ordem resultam em uma direção de fácil magnetização que desvia do eixo-*c*. Assim,

transições de fase induzidas por campo e temperatura, como processo de magnetização de primeira ordem e reorientação de *spin,* são esperados nesses compostos.

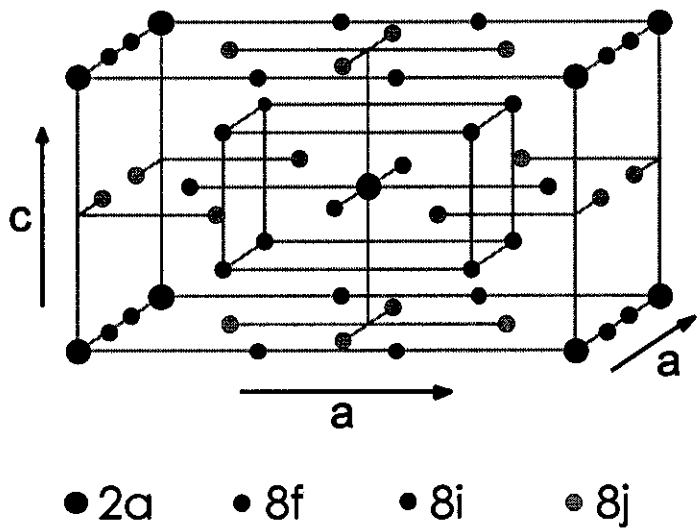


Figura IV.1 : Estrutura cristalográfica do composto $ThMn_{12}$.

Em investigações realizadas nos compostos $RFe_{11}Ti$, uma transição de reorientação de *spin* foi encontrada para $TbFe_{11}Ti$ a 339 K, através da medida da dependência da magnetização com a temperatura em baixos campos. Além disso, foi demonstrado que a transição de reorientação de *spin* em $TbFe_{11}Ti$ não pode ser descrita através de cálculos de campo elétrico cristalino (CEF). Entretanto, a transição de reorientação de *spin* foi tratada como uma transição durante a qual a direção de fácil magnetização (DFM) muda diretamente do eixo-*c* em altas temperaturas, para o plano basal em baixas temperaturas. Sobre a transição de reorientação de *spin* ocorrendo em $TbFe_{11}Ti$, algumas discrepâncias podem ser encontradas na literatura. Hu e colaboradores [Hu *et al* 88][Hu *et al* 89] encontraram duas transições de reorientação de *spin* em $TbFe_{11}Ti$; uma ocorrendo em 230 K e outra 450 K. Uma estrutura magnética complexa foi proposta como estável em temperaturas abaixo de 230 K, anisotropia planar entre 230 K e 450 K e anisotropia uniaxial acima de 450 K. Entretanto, esses autores não tiveram sucesso em descrever essa variação da DFM com a temperatura através de cálculos de CEF [Hu *et al* 90]. Zhang e colaboradores encontraram somente uma reorientação de *spin* em $TbFe_{11}Ti$ [Zhang *et al* 89][Zhang *et al* 91].

Entre os compostos $R(Fe,M)_{12}$, a série com M = Mo é anômala em muitos aspectos. Ela apresenta as menores temperaturas de Curie e as menores magnetizações [Christides *et al* 93]. Os

baixos valores de T_C e M_S observados para RFe$_{10}$Mo$_2$ quando comparados com os obtidos para os outros compostos da série RFe$_{10}M_2$, são uma forte indicação da sensibilidade do magnetismo de banda da subrede do Fe em relação aos átomos vizinhos e as distâncias interatômicas. Um comportamento de *spin-glass* foi encontrado nos compostos YFe$_{10}$Mo$_2$ e LuFe$_{10}$Mo$_2$, onde o átomo R é não magnético [Christides *et al* 93].

Recentemente foi encontrado que compostos YFe$_{12-x}$Mo$_x$ com a estrutura tetragonal ThMn$_{12}$ podem ser estabilizados com x tão baixo quanto 0.5 [Sun *et al* 93][Sun *et al* 93a]. A magnetização e a temperatura de Curie destes compostos aumentam sensivelmente com a diminuição da concentração de Mo. Do ponto de vista de aplicação, ligas de Sm(Fe,Mo)$_{12}$ são interessantes devido a sua alta anisotropia magnética uniaxial, uma propriedade de grande importância em materiais que formam a base para a produção de ímãs. Entretanto, a coercividade até agora obtida para esses materiais é baixa quando comparada à dos compostos Nd$_2$Fe$_{14}$B e Sm$_2$Fe$_{17}$N$_x$ [Ding and Rosenberg 90][Schultz *et al* 90].

Paralelo às pesquisas no sistema R(Fe,M)$_{12}$, tem aumentado o interesse no estudo de suas soluções intersticiais R(Fe,M)$_{12}Z$ com Z = H, C ou N [Hurley and Coey 92][Tang *et al* 93][Navarathna *et al* 93][Gong and Hadjipanayis 93][Niarchos *et al* 95]. Similar ao que acontece no sistema R_2Fe$_{17}$, uma forte alteração nas propriedades magnéticas ocorre quando são introduzidos intersticialmente elementos leves, especialmente N [Wang *et al* 94]. A temperatura de Curie da série RFe$_{11}$Ti aumenta em torno de 200 K com a introdução de nitrogênio. A anisotropia magnetocristalina sofre modificações devido à mudança do sinal do termo de campo cristalino de segunda ordem A_{20} de negativo para positivo, causada pela introdução de átomos intersticiais em sítios cristalográficos próximos à terra rara [Li and Cadogan 92]. Todos estes fatos tornam os compostos R(Fe,M)$_{12}$ e seus nitretos interessantes tanto do ponto de vista tecnológico quanto de pesquisa básica.

A introdução do elemento não magnético M, é uma desvantagem para as propriedades magnéticas, uma vez que dilui a subrede do Fe, resultando em um comprometimento da temperatura de Curie e da magnetização. Assim, diminuindo a concentração de M, aumenta-se a viabilidade de aplicação tecnológica destes materiais. Neste capítulo apresentamos um estudo sistemático da série RFe$_{12-x}$Mo$_x$ (R = Y, Sm, Nd, Dy) e alguns dos seus nitretos, com ênfase no campo de anisotropia magnetocristalina e transições de fase magnéticas.

Apresentamos ainda um estudo sistemático da série de compostos $R_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com R= Pr ou Tb, com o objetivo de esclarecer a transição de fase magnética em $TbFe_{11}Ti$ e estudar as propriedades magnéticas de $PrFe_{11}Ti$, que devido a dificuldades na preparação deste composto com a estrutura $ThMn_{12}$ [Helmholdt and Buschow 88] poucos dados são encontrados na literatura. A substituição de Pr e Tb por Y, elemento não magnético, ajuda a esclarecer a contribuição da subrede de Pr e Tb para a anisotropia dos compostos $PrFe_{11}Ti$ e $TbFe_{11}Ti$ respectivamente.

2. *Compostos R(Fe,M)$_{12}$ com* M = *Mo*

Lingotes de $RFe_{12-x}Mo_x$ (R = Y, Nd, Sm e Dy e $0.5 \leq x \geq 4.0$) foram preparados por fusão dos elementos puros (99.99%) em forno de indução. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera protetora, na temperatura de 1373 K durante quatro semanas para a homogeneização. Dados da literatura mostram que a concentração de M necessária para a obtenção de compostos $R(Fe,M)_{12}$ com a estrutura tetragonal $ThMn_{12}$, varia para diferentes M, e apresenta forte dependência com a temperatura do tratamento térmico. Este fato explica o grande espalhamento nos valores da temperatura de Curie encontrados na literatura. As amostras foram analisadas através de difração de raio-x, onde verificamos que as mesmas consistem de uma fase principal com a estrutura tetragonal de $ThMn_{12}$ e α-Fe como impureza, exceto para $SmFe_{12}Mo_4$, na qual a fase matriz não possui estrutura tetragonal. É importante notar que a presença de impurezas não afeta os valores das temperaturas de Curie e reorientação de *spin* ou do campo de anisotropia determinado através da técnica de SPD. Em todos os sistemas $RFe_{12-x}Mo_x$, a substituição de Fe por Mo no sítio 8*i* da estrutura tetragonal causa uma expansão nos parâmetros de rede a e c, como mostra a figura (IV.2), aumentando conseqüentemente o volume da célula.

A dependência da temperatura de Curie com a composição para as diferentes terras raras é apresentada na figura (IV.3). Em todos os casos, observamos um decréscimo de T_C com o aumento da concentração de Mo, como resultado da diluição da subrede do Fe.

Amostras de Y e Nd foram nitrogenadas através de tratamentos térmicos em 773 K por 10 horas sobre pressão de nitrogênio (5 bar). A variação dos parâmetros de rede foi determinada através de difração de raio-x e a absorção de nitrogênio estimada pela variação da massa.

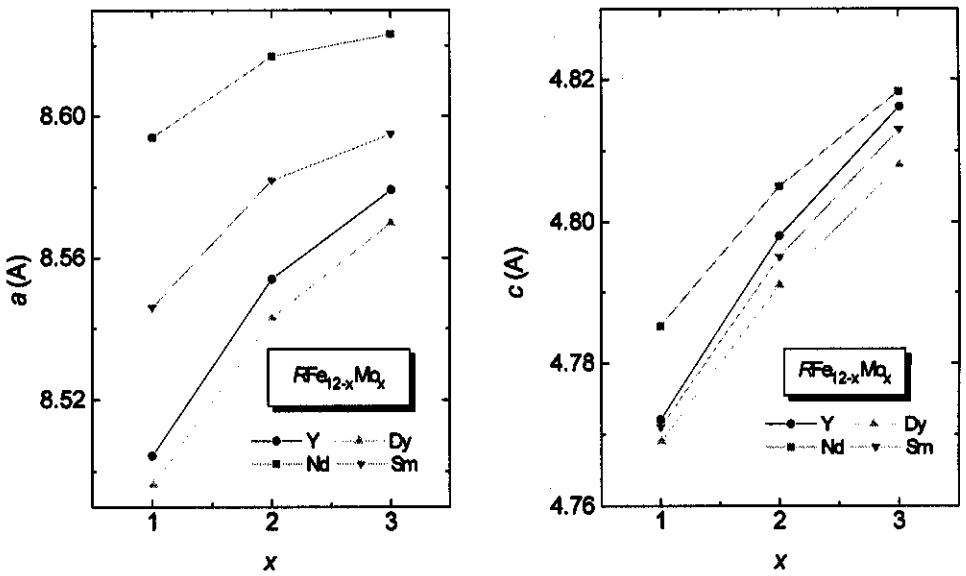


Figura IV.2 : Dependência dos parâmetros de rede *a* e *c* com a composição para $R\mathrm{Fe}_{12-x}\mathrm{Mo}_x$.

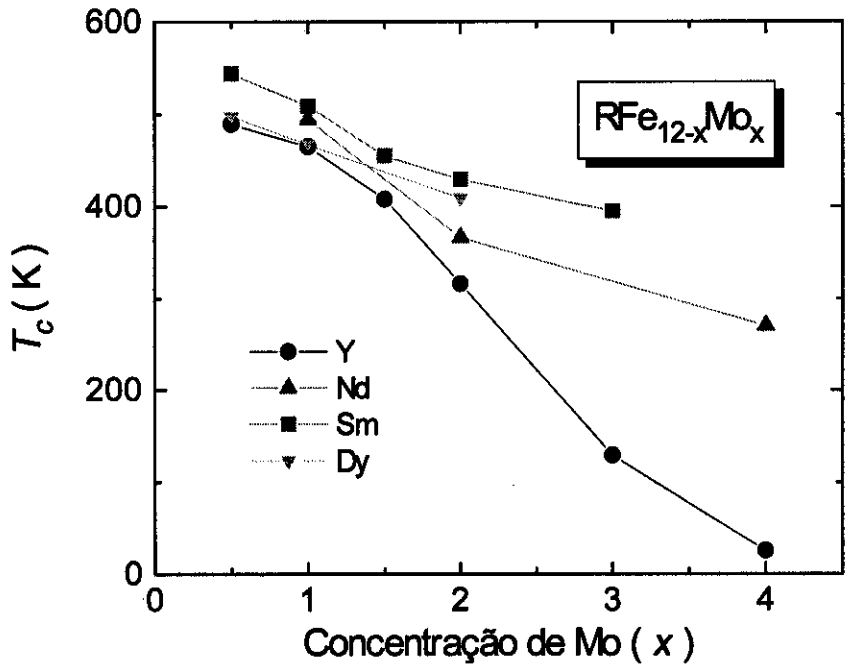


Figura IV.3 : Dependência da temperatura de Curie com a composição para $R\mathrm{Fe}_{12-x}\mathrm{Mo}_x$.

2. 1 $YFe_{12-x}Mo_x$ (x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 e 4.0)

Embora o ítrio (Y) possua propriedades químicas semelhantes às dos lantanídios, ele não é magnético. Em compostos *R-T*, a substituição da terra rara magnética por Y é um artifício usado com o objetivo de obter informações experimentais sobre a contribuição do metal de transição para as propriedades magnéticas destes compostos. Para determinar os efeitos da diluição do Fe com a adição de Mo nos sistemas $R(Fe,M)_{12}$, realizamos estudos em compostos $YFe_{12-x}Mo_x$, que podem ser considerados como " compostos $3d$" puros, nos quais somente a subrede do Fe contribui para as propriedades magnéticas intrínsecas.

A temperatura de Curie dos compostos $YFe_{10-x}Mo_x$ foi determinada através de medidas da dependência da susceptibilidade a.c. com a temperatura e mostram um aumento de T_C com a diminuição da concentração de Mo (figura IV.3). Estes valores concordam com aqueles reportados por Sun e colaboradores [Sun *et al* 93]. A contribuição para a temperatura de Curie vem unicamente das interações de troca Fe-Fe, uma vez que o Y não é magnético. Assim, podemos concluir que estas interações são intensificadas com a diminuição da concentração de Mo.

Estudamos a dependência do campo de anisotropia com a temperatura para $YFe_{12-x}Mo_x$, em amostras massivas policristalinas, usando a técnica de SPD (figura IV.4). Exceto para as amostras com x = 3.0 e 4.0, conseguimos determinar B_A através de uma singularidade em d^2M/dt^2, no intervalo de temperatura entre 4.2 K e a temperatura de Curie. Este fato experimental confirma que, para esses compostos, a direção de fácil magnetização é paralela ao eixo-*c*, em todo o intervalo de temperatura. Podemos então concluir que a subrede do Fe tem contribuição uniaxial para a anisotropia da série $R(Fe,Mo)_{12}$. Para $x \geq 2.0$, não foi possível realizar a medida devido provavelmente aos baixos valores do campo de anisotropia desses compostos.

O valor de B_A decresce monotonicamente com o aumento da temperatura e, para uma dada temperatura, aumenta quando a concentração de Mo é reduzida. A anisotropia uniaxial da subrede do Fe em compostos com estrutura $ThMn_{12}$ se deve, principalmente, à contribuição dos átomos de Fe localizados nos sítios 8*i* [Hu *et al* 90a], os quais possuem a maior anisotropia orbital [Denissen *et al* 90]. Experimentos de difração de neutrons comprovam que os átomos de Mo ocupam preferencialmente os sítios 8*i* do Fe [Sun *et al* 93b]. Assim, a anisotropia do $YFe_{12-x}Mo_x$ deve diminuir, com o aumento da substituição de Mo.

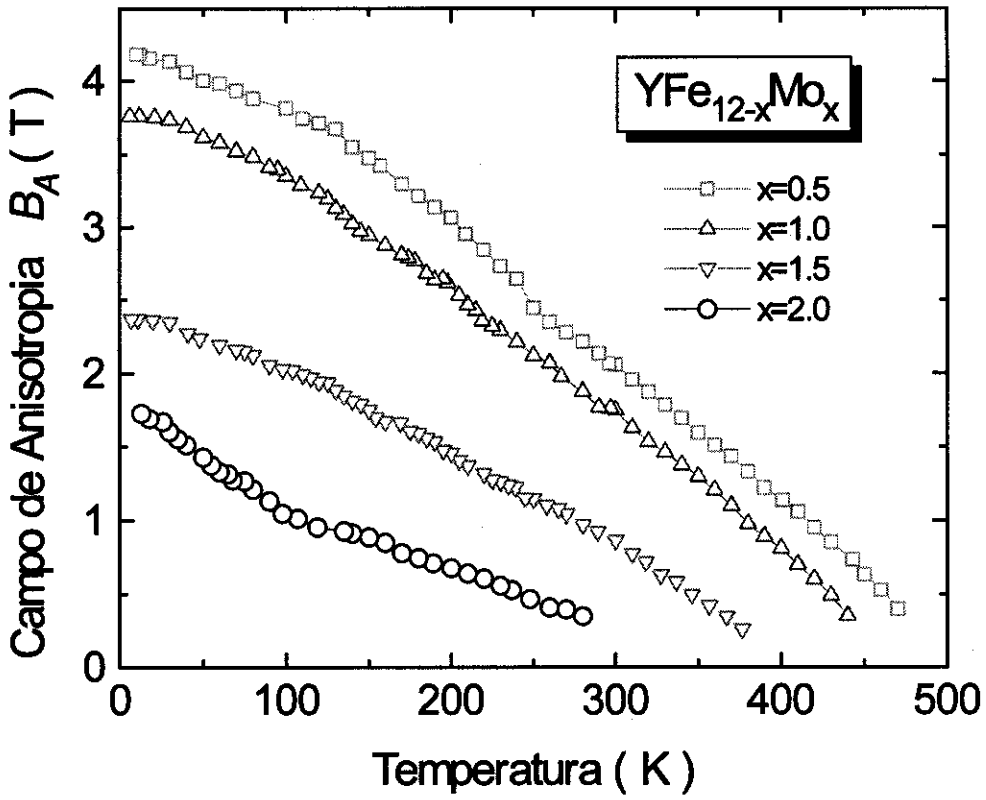


Figura IV.4 : Dependência do campo de anisotropia com a temperatura de $YFe_{12-x}Mo_x$, determinado através da técnica de SPD em amostras massivas, usando campos pulsados.

2. 2 $SmFe_{12-x}Mo_x$ (x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 e 3.0)

Medimos a dependência da magnetização com a temperatura para $SmFe_{12-x}Mo_x$ com x = 0.5, 1.0, 1.5 e 2.0, e os resultados são apresentados na figura (IV.5). Os valores da temperatura de Curie foram obtidos pelo mínimo na curva dM/dT em função de T e são listados na tabela (IV.1). Podemos observar que o valor T_C aumenta com a diminuição da concentração de Mo. Não foi encontrada nenhuma evidência de mudanças na direção de fácil magnetização destes compostos, até a temperatura de Curie.

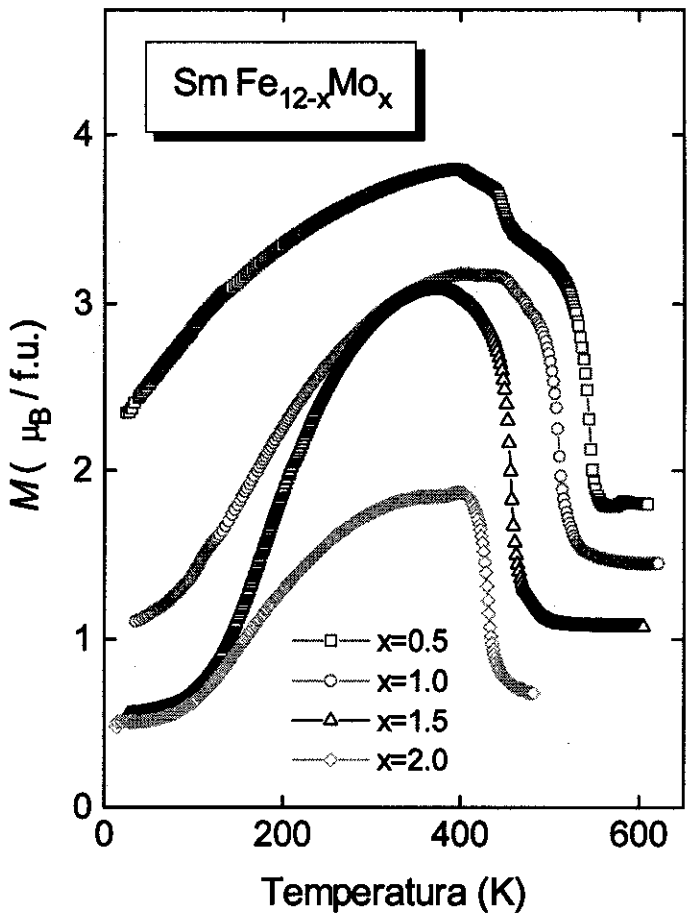


Figura IV.5 : Dependência da magnetização com a temperatura para $SmFe_{12-x}Mo_x$ com x = 0.5, 1.0, 1.5 e 2.0, medida com um campo magnético estático de intensidade 0.05 T.

Medimos a magnetização em altos campos, na temperatura de 4.2 K, em amostras magneticamente alinhadas de $SmFe_{12-x}Mo_x$ com $x = 1.0$, 1.5, 2.0, aplicando o campo externo paralelo ou perpendicular à direção de alinhamento. A figura (IV.6) ilustra o resultado para $SmFe_{10.5}Mo_{1.5}$. Nota-se um aumento anômalo na magnetização, com o campo aplicado perpendicularmente à direção de alinhamento. O mesmo comportamento foi observado nas amostras com $x = 1.0$ e 2.0. Determinamos o campo B_S para o qual a magnetização aumenta mais rapidamente, pelo máximo na curva dM/dB em função de B, como mostra a inserção na figura (IV.6). Este efeito foi também observado durante as medidas de SPD (figura IV.7). A literatura registra observações semelhantes para amostras do tipo $ThMn_{12}$ contendo Sm, com M = Ti, V [Verhoef *et al* 88][Hu *et al* 88][Kou *et al* 93a].

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

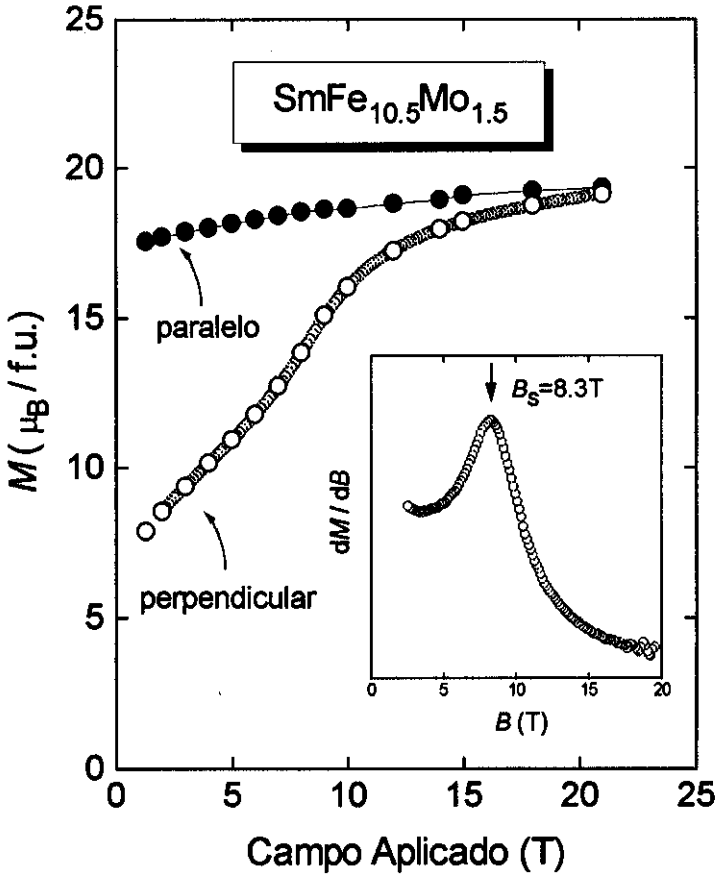


Figura IV.6 : **Magnetização em 4.2 K medida em uma amostra de $SmFe_{10.5}Mo_{1.5}$ magneticamente alinhada, com o campo aplicado paralelo (●) ou perpendicular (O) à direção de alinhamento. Os pontos grandes (O) e pequenos (o) representam respectivamente as medidas obtidas aplicando o campo em forma de degraus ou de modo contínuo. A inserção mostra o gráfico de d*M* / d*B* em função de *B*, ilustrando o procedimento para a determinação de B_S.**

Os valores da magnetização espontânea foram obtidos através da extrapolação da magnetização, para campos acima de 8 T, com o campo magnético aplicado paralelo à direção do alinhamento (tabela IV.1). Os valores de M_S encontrados permanecem praticamente inalterados com a variação da concentração de Mo. Nos compostos $SmFe_{12-x}Mo_x$ a temperatura de Curie é principalmente determinada pela interação de troca Fe-Fe. Uma vez que a magnetização espontânea total de $SmFe_{12-x}Mo_x$ permanece praticamente inalterada com a variação de x, a interação de troca Fe-Fe nesses compostos é fortalecida com a redução de Mo na liga.

$SmFe_{12-x}Mo_x$					
x (% atom)	T_C (K)	T_s (K)	B_A (T)	B_S (T)	M_S (μ_B / f.u.)
0.5	544	_	10.0	_	_
1.0	509	110	7.1	10.4	18.0
1.5	456	150	5.8	8.4	18.0
2.0	430	170	4.8	7.2	18.4
3.0	_	_	3.12	_	_

Tabela IV.1 : Propriedades do composto $SmFe_{12-x}Mo_x$. As colunas, de 1-5 representam respectivamente a concentração de Mo na liga, a temperatura de Curie, a temperatura abaixo da qual observamos um comportamento anômalo na magnetização, o campo de anisotropia em 300 K, o campo em que ocorre um aumento anômalo na magnetização, medida para a temperatura de 4.2 K, e a magnetização espontânea determinada em 4.2 K.

Determinamos o campo de anisotropia em amostras magneticamente alinhadas (alinhamento estático, uma vez que estas amostras apresentam anisotropia uniaxial). É importante notar que a posição do pico correspondente a B_A depende somente da anisotropia magnetocristalina da fase magnética dura incluída na amostra. Não há contribuição relativa às impurezas, como por exemplo α-Fe.. A dependência de B_A com a temperatura determinada para $SmFe_{12-x}Mo_x$ com x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 e 3.0, é ilustrada na figura (IV.7).

Os resultados de $B_A(T)$ evidenciam um aumento no campo de anisotropia com a redução da concentração de Mo. Comparando estes resultados com os obtidos para o Y (figura IV.4), vemos que a subrede do Sm tem forte contribuição uniaxial para a anisotropia, fazendo com que a direção de fácil magnetização seja paralela ao eixo-*c* em todo o intervalo de temperatura na qual a fase está ordenada.

Nos compostos $SmFe_{12-x}Mo_x$, a anisotropia magnetocristalina é dominada pela anisotropia da subrede do Sm. Sua origem está nas interações de CEF e de troca experimentadas pelo íon Sm^{+3}. Os átomos de Mo ocupam preferencialmente os sítios 8i, que estão mais próximos do íon Sm^{+3}. Assim, modificações na concentração de Mo resultam em alterações no CEF atuando no íon Sm^{+3}, alterando também o campo de anisotropia dos compostos $SmFe_{12-x}Mo_x$.

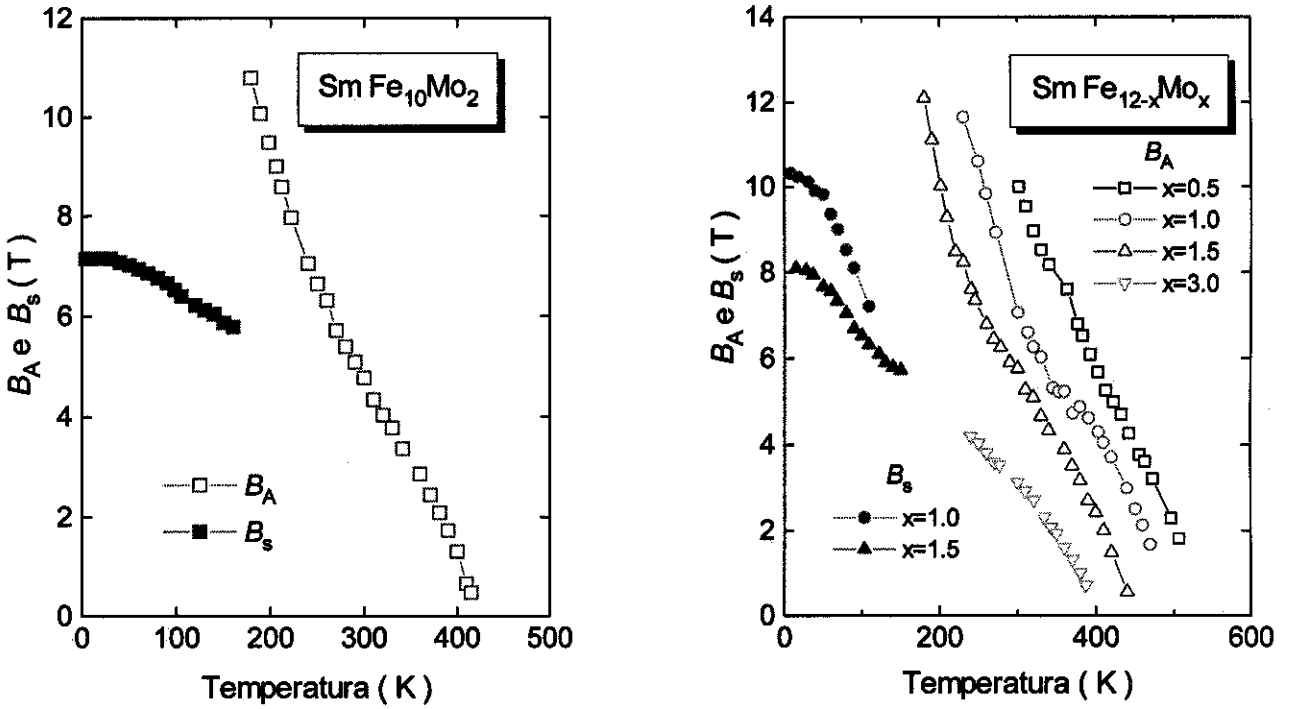


Figura IV.7 : Dependência com a temperatura do campo de anisotropia B_A e do campo B_S para amostras policristalinas alinhadas de $SmFe_{12-x}Mo_x$ com x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0.

Com a variação da temperatura, observamos uma alteração na forma do sinal obtido na curva d^2M/dt^2 versus B, para as amostras com x = 1.0, 1.5 e 2.0. A figura (IV.8) mostra o sinal de SPD obtido para $SmFe_{10.5}Mo_{1.5}$ a duas temperaturas. Para 380 K, observa-se o pico relativo ao campo de anisotropia B_A ; entretanto, a 80 K uma curva completamente diferente é observada. O campo B_S para o qual a magnetização muda mais rapidamente, pode ser definido pela condição $d^2M/dB^2 = 0$, correspondendo ao máximo encontrado na curva dM/dB em função de B da figura (IV.6). A temperatura T_S abaixo da qual esta anomalia foi observada é de 110 K, 150 K e 170 K para $SmFe_{12-x}Mo_x$ com x = 1.0, 1.5 e 2.0, respectivamente. Este fenômeno foi também observado durante medidas de magnetização em monocristal e amostras policristalinas de $SmFe_{11}Ti$, com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo-*c* [Kaneko *et al* 89][Li *et al* 88][Hu *et al* 88a]. Alguns autores atribuem a presença desta anomalia à ocorrência de um FOMP tipo-II [Hu *et al* 88].

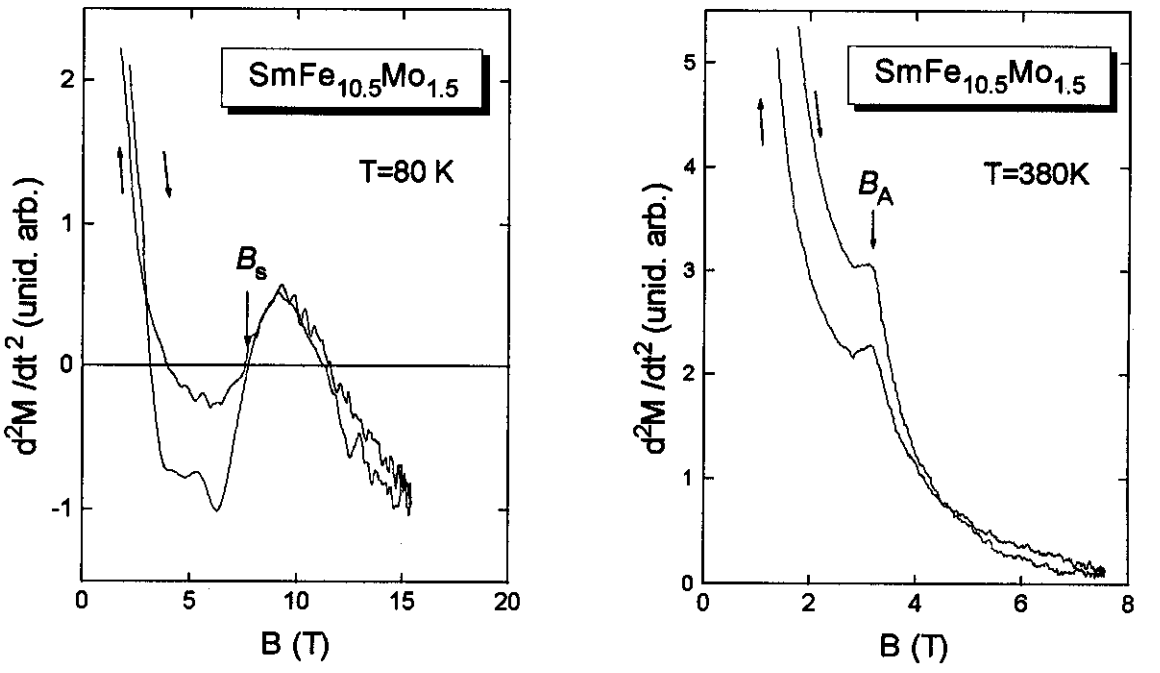


Figura IV.8 : Medidas em $SmFe_{10.5}Mo_{1.5}$ com a técnica de SPD, ilustrando a alteração no sinal obtido com a variação da temperatura. As setas indicam o aumento ou a diminuição do campo pulsado.

Em compostos R-T, o aumento anômalo da magnetização com respeito ao campo aplicado é normalmente citada como um processo de magnetização de primeira ordem (FOMP), sendo caracterizado por um salto na curva de magnetização com o campo aplicado paralelo a uma direção cristalográfica específica. A origem típica de um FOMP está no aparecimento de dois mínimos relativos na energia total, descrita como função do ângulo entre a magnetização e o eixo-*c*.

Em cálculos de CEF para $SmFe_{11}Ti$ somente um mínimo na energia total como função do ângulo entre a magnetização e o eixo-*c* foi encontrado [Kou *et al* 93]. Entretanto, esse mínimo muda rapidamente em um intervalo de campo quando esse aumento anômalo na magnetização é detectado. Kou e colaboradores sugerem que o aumento anômalo na magnetização não se deve a um FOMP, mas sim a uma rápida e contínua rotação do momento magnético sobre a ação do campo externo.

O comportamento anômalo da magnetização é causado pela anisotropia da subrede do Sm, que é similar para todos os compostos do tipo $ThMn_{12}$ contendo Sm. Portanto, a origem física da

anomalia encontrada nas amostras de $SmFe_{12-x}Mo_x$ é também sugerida não ser devido a um FOMP.

2. 3 $NdFe_{12-x}Mo_x$ (x = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0)

A figura (IV.9) mostra o comportamento da susceptibilidade a.c. das amostras $NdFe_{12-x}Mo_x$ com x = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0, no intervalo de temperatura de 4.2 a 300 K.

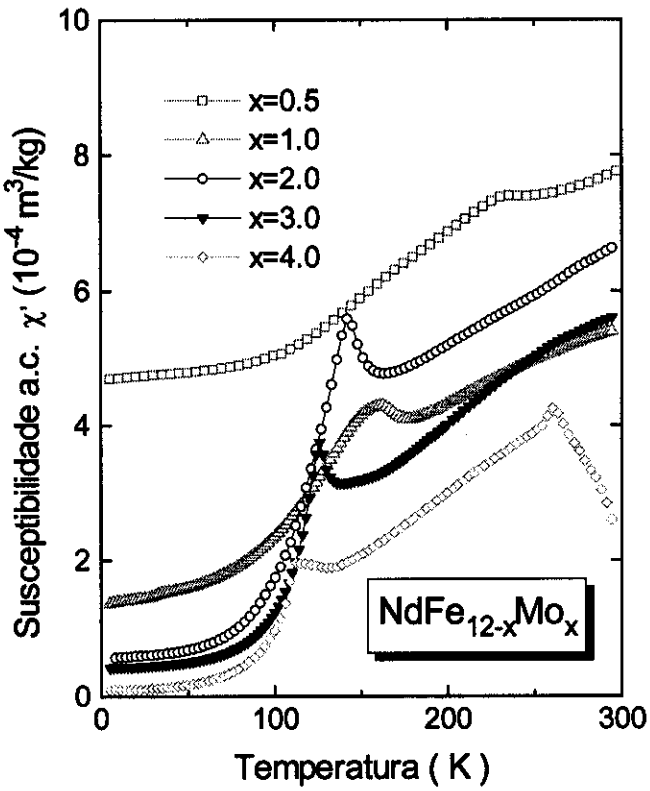


Figura IV.9 : Dependência da componente real de susceptibilidade a.c. com a temperatura, para $NdFe_{12-x}Mo_x$ medida com um campo a.c. de 40 A/m e 1 kHz.

Podemos observar a ocorrência de uma transição de reorientação de *spin* em todas as amostras. Em $NdFe_8Mo_4$, além da reorientação de *spin*, ocorrendo em T_{rs} = 124 K, observamos uma transição ocorrendo próximo à temperatura ambiente, correspondendo à temperatura de Curie deste compósto. É evidente que a temperatura em que a transição de reorientação de *spin* é observada, diminui com o aumento da concentração de Mo.

A dependência do campo de anisotropia com a temperatura foi determinada em amostras massivas de $NdFe_{12-x}Mo_x$ com $x = 1.0$ e 2.0 (figura IV.10), no intervalo entre a temperatura de reorientação de *spin* e a temperatura de Curie. A medida nos permite concluir que a anisotropia destas amostras é uniaxial para $T > T_{rs}$, embora os valores de B_A encontrados sejam muito baixos. Além disto, B_A decresce com a concentração de Mo, impossibilitando a medida para $x > 2$.

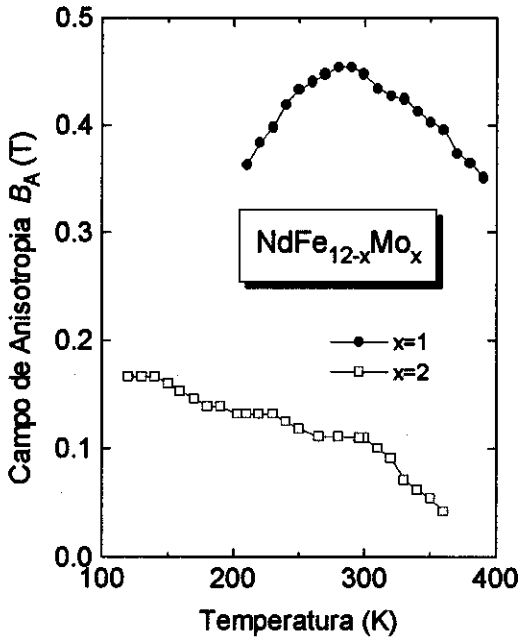


Figura IV.10 : Dependência do campo de anisotropia com a temperatura para $NdFe_{12-x}Mo_x$ (x = 1.0 e 2.0), determinado com a técnica de SPD usando amostras massivas policristalinas.

A magnetização a altos campo foi obtida a 4.2 K, para uma amostra alinhada de $NdFe_{10}Mo_2$, com o campo aplicado nas direções paralela e perpendicular ao alinhamento [Kou *et al* 95]. O alinhamento foi feito a temperatura ambiente, onde a direção de fácil magnetização é paralela ao eixo-*c*. O tipo de reorientação de *spin* ocorrendo nestas amostras pode ser determinado pela análise da curva de magnetização, de acordo com três suposições:

1) Se não ocorrer mudanças na direção de fácil magnetização, a susceptibilidade a baixos campos, medida com o campo aplicado paralelo à direção do alinhamento, deve ser muito menor do que a susceptibilidade encontrada com o campo aplicado perpendicular à direção do alinhamento.

2) Se a direção de fácil magnetização mudar do eixo-*c* a temperatura ambiente, para um cone a 4.2 K. O valor da susceptibilidade medida com o campo paralelo ou perpendicular à direção de alinhamento é grande e comparável nos dois casos. Se o valor da susceptibilidade, medida com o campo paralelo à direção de alinhamento, for maior do que o obtido com o campo perpendicular à direção de alinhamento, o ângulo do cone a 4.2 K será maior do que 45° e vice-versa.
3) Se direção de fácil magnetização muda do eixo-*c* a temperatura ambiente para o plano basal a 4.2 K, a susceptibilidade a baixos campos, medida com o campo aplicado paralelo à direção do alinhamento, deve ser muito maior do que a susceptibilidade encontrada com o campo aplicado perpendicular à direção do alinhamento.

De acordo com estas considerações, analisando a curva de magnetização da figura (IV.11), concluímos que a transição de reorientação de *spin* em $NdFe_{10}Mo_2$, corresponde à uma mudança da direção de fácil magnetização do eixo-*c*, em altas temperaturas ($T > 147$ K), para um cone, em baixas temperaturas ($T < 147$ K). Essa transição tem origem principalmente na anisotropia da subrede do Nd. Variações na quantidade de Mo vão influenciar principalmente a interação de troca Nd-Fe, e muito pouco a anisotropia da subrede do Nd. Por essa razão, podemos assumir que as transições encontradas em $NdFe_{12-x}Mo_x$ (com $x \neq 2$) possuem a mesma origem da encontrada no $NdFe_{10}Mo_2$.

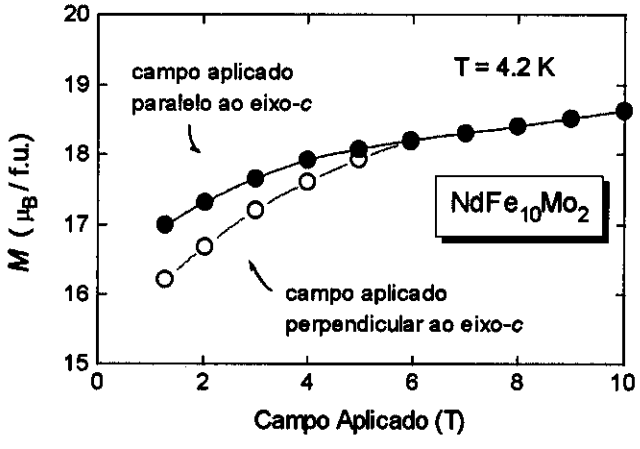


Figura IV.11 : Magnetização em 4.2 K medida em uma amostra de $NdFe_{10}Mo_2$ magneticamente alinhada, com o campo aplicado paralelo (●) ou perpendicular (O) à direção de alinhamento.

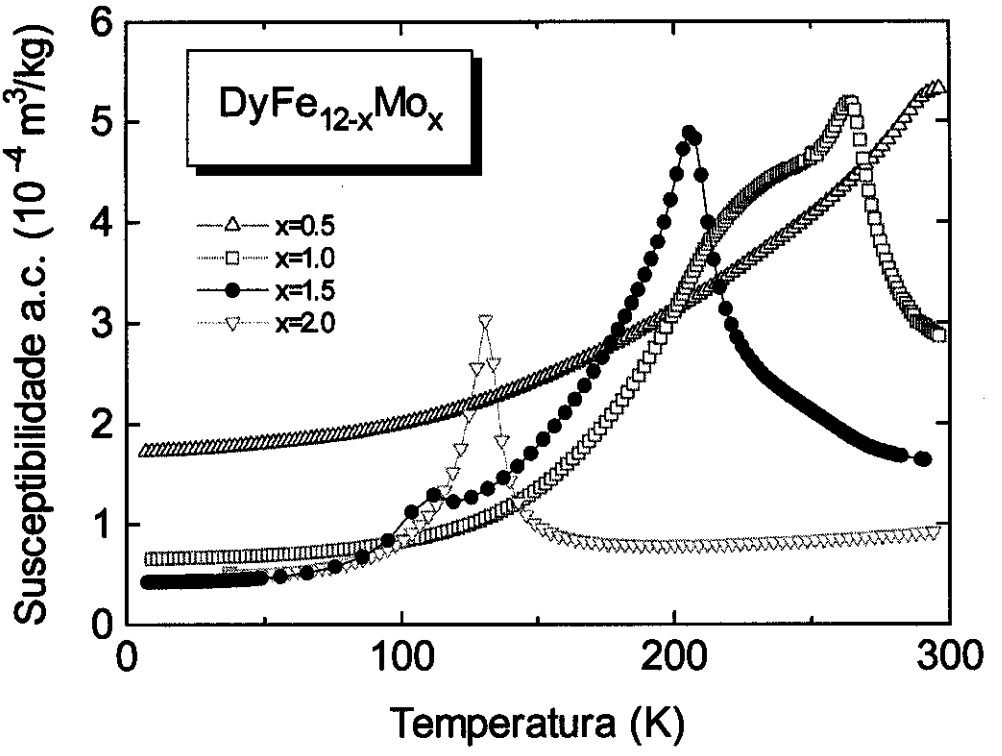


Figura IV.12 : Dependência da susceptibilidade a.c. com a temperatura para $DyFe_{12-x}Mo_x$, determinada com um campo aplicado de 40 A/m e 1000 Hz.

Compostos do tipo $ThMn_{12}$ contendo Dy foram caracterizados como tendo mais de uma reorientação de *spin* [Hu *et al* 88][Hu *et al* 90][Kou *et al* 93a]. Uma complexa variação da direção de fácil magnetização com a temperatura foi encontrada para $DyFe_{11}Ti$ e $DyFe_{10}Cr_2$ [Fuming *et al* 91] entre 4.2 e 300 K. O comportamento das amostras com $x = 1.0$ e 1.5 é muito semelhante ao encontrado em $DyFe_{11}Ti$ [Kou *et al* 93a]. Nesta última, medidas realizadas em monocristais [Hu *et al* 90] mostram que as transições encontradas são reorientações de *spin* onde a direção de fácil magnetização muda do eixo-*c* a altas temperaturas ($T > T_{rs1}$), via um cone ($T_{rs2} < T < T_{rs1}$), para o plano basal a baixas temperaturas ($T < T_{rs2}$). O gráfico de χ' ilustrando as duas transições para a amostra com $x = 1.5$ e as temperaturas T_{rs1} e T_{rs2} é mostrado na figura IV.13.

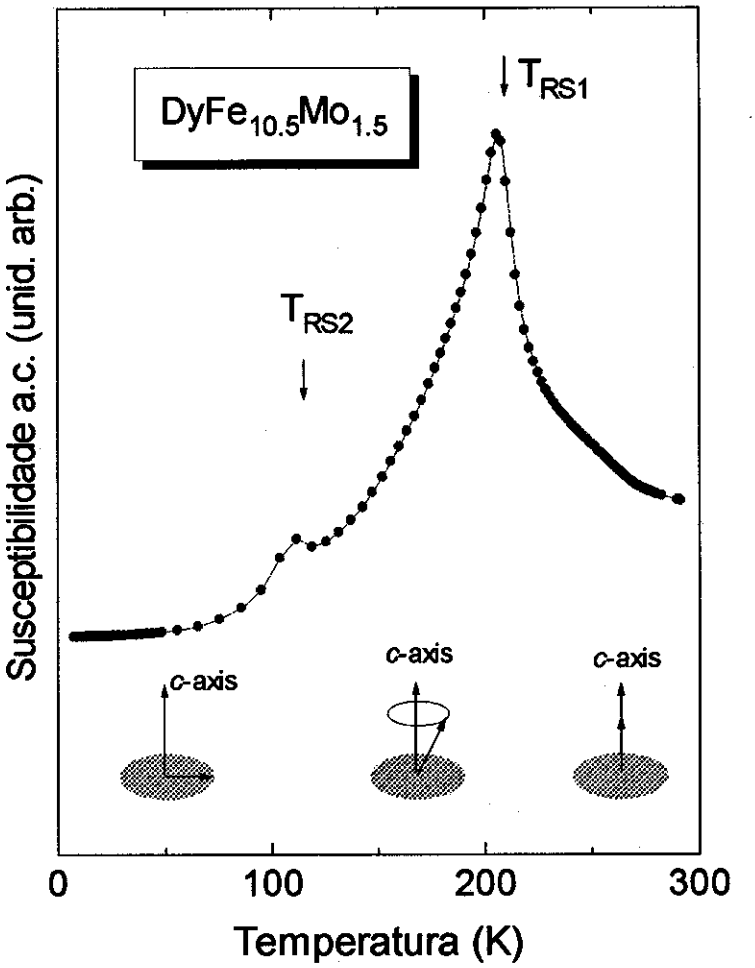


Figura IV.13 : Dependência de χ' com a temperatura, para a amostra $DyFe_{10.5}Mo_{1.5}$ ilustrando as transições de reorientação de *spin* e suas temperaturas T_{rs1} e T_{rs2}.

Determinamos a dependência de B_A com a temperatura para $DyFe_{12-x}Mo_x$ com $x = 0.5$, 1.0 e 2.0. A medida de B_A foi realizada em amostras massivas, entre as temperaturas de reorientação de *spin* T_{rs1} e T_C (figura IV.14) e os resultados estão de acordo com as medidas de susceptibilidade a.c.. Neste intervalo de temperatura as amostras possuem anisotropia uniaxial, passando a cônica/planar em baixas temperaturas.

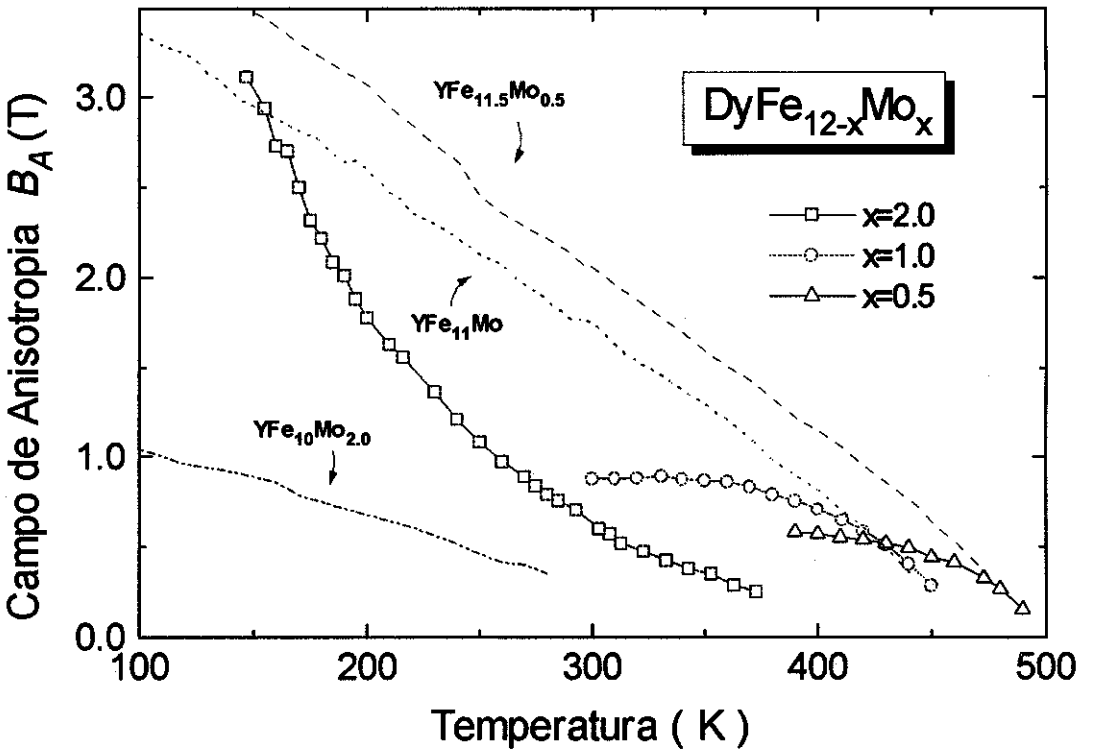


Figura IV.14 : Dependência do campo de anisotropia com a temperatura para $DyFe_{12-x}Mo_x$ (x = 0.5, 1.0 e 2.0), determinado com a técnica de SPD usando amostras massivas policristalinas. As curvas obtidas para $YFe_{12-x}Mo_x$ são apresentadas para comparação

3. Compostos $R(Fe,Mo)_{12}$ Nitrogenados

3. 1 $YFe_{12-x}Mo_xN_y$

Amostras de $YFe_{10-x}Mo_x$ com x = 1.0, 2.0 e 3.0 foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio. Através de raio-x constatamos que após a nitrogenação, a estrutura cristalográfica $ThMn_{12}$ é mantida, com uma variação volumétrica em torno de 3%. Através da variação na massa, estimamos que a porcentagem atômica de nitrogênio absorvido fica em torno de 1%.

Tentativas de determinar o campo de anisotropia nas amostras nitrogenadas e alinhadas em

um campo magnético estático não apresentaram resultados. Decidimos então, por realizar um alinhamento com a rotação da amostra no campo magnético. A análise da difração de raio-x mostra que, nessas amostras, a introdução de nitrogênio causa alterações na direção de fácil magnetização. Os resultados obtidos para a amostra $YFe_{10}Mo_2N_y$ alinhada através do procedimento rotativo são mostrados na figura (IV.15).

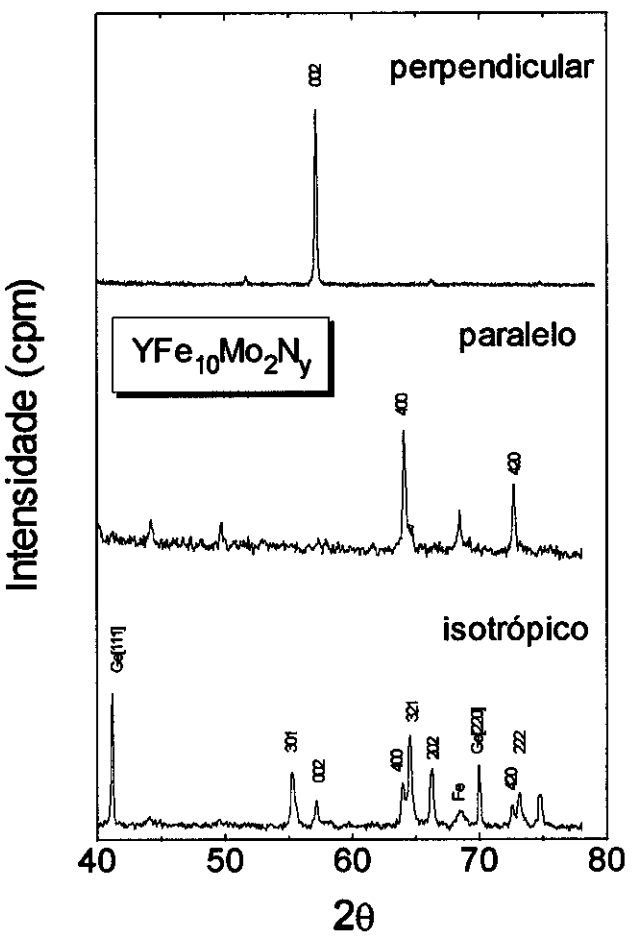


Figura IV.15 : Difração de raios-X para uma amostra de $YFe_{10}Mo_2N_y$ alinhada por rotação. Na parte superior a difração é feita na superfície perpendicular ao campo estático aplicado. Ao meio temos a difração na superfície paralela ao campo aplicado. Na parte inferior, os resultados para uma amostra não alinhada são apresentados para comparação.

Podemos observar um claro aumento na intensidade das linhas [002] para a superfície perpendicular ao campo aplicado, e [400] e [420] para a superfície paralela ao campo, indicando

claramente que a direção de fácil magnetização muda do eixo-*c* para o plano-*ab* após a nitrogenação. Isto indica que o nitrogênio intersticial tem influência sobre a anisotropia da subrede 3*d*. Este efeito foi também observado em compostos $R(Fe,M)_{12}$ com M = Ti, V, embora nestes, a direção de fácil magnetização não é alterada [Wang *et al* 92a][Qi *et al* 92].

Determinamos o campo de anisotropia dos compostos nitrogenados $YFe_{10-x}Mo_xN_y$ com x = 2.0 e 3.0, usando amostras alinhadas por rotação, e os resultados são mostrados na figura (IV.16). A adição de nitrogênio intersticial modifica marcadamente a anisotropia da subrede *3d*, que passa de uniaxial em $YFe_{12-x}Mo_x$ para planar em $YFe_{12-x}Mo_xN_y$. A contribuição planar é maior em $YFe_{10}Mo_2N_y$ do que em $YFe_{19}Mo_3N_y$. A redução da anisotropia dos compostos $YFe_{12-x}Mo_x$ ocorre principalmente devido à substituição dos átomos de Fe por Mo nos sítios 8*i*, enquanto que as alterações causadas pela nitrogenação ocorrem provavelmente devido a mudanças no momento orbital, ou nas interações de campo cristalino por átomos de nitrogênio.

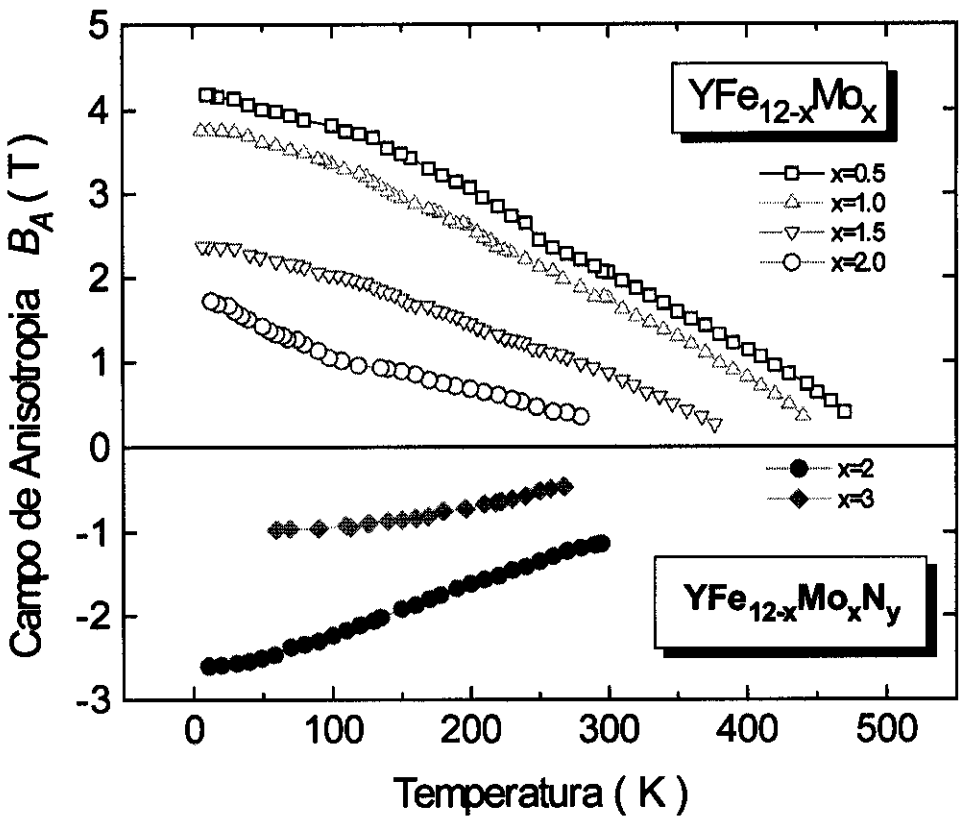


Figura IV.16 : Dependência do campo de anisotropia com a temperatura para $YFe_{12-x}Mo_xN_y$, determinado com a técnica de SPD usando amostras alinhadas por rotação. Os valores negativos são para indicar que estas amostras possuem anisotropia basal.

3. 2 $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$

Com a introdução de nitrogênio em $NdFe_{12-x}Mo_x$ para formar $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$, a simetria do composto original é mantida, entretanto com uma expansão no volume da célula em torno de 3%. Os parâmetros de rede e a expansão volumétrica para $NdFe_{12-x}Mo_x$ e $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$ são listados na tabela (IV.2). Uma absorção anômala de nitrogênio foi encontrada para a amostra $NdFe_{11}Mo$, e o resultado foi confirmado repetidas vezes. Neste caso, a nitrogenação forma $NdFe_{11}Mo_1N_{1.3}$ com uma expansão no volume em torno de 4.8%.

Medidas de susceptibilidade a.c. revelam que as transições de reorientação de *spin* encontradas em $NdFe_{12-x}Mo_x$ (figura IV.9) em baixas temperaturas, não são observadas em $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$. Com a introdução de nitrogênio em $NdFe_{12-x}Mo_x$ para formar $NdFe_{10-x}Mo_xN_y$, o sinal de B_2^0 muda de positivo para negativo [Hurley and Coey 92]. Isto resulta em uma forte contribuição uniaxial da subrede do Nd para a anisotropia total, devido à liderança do termo de campo cristalino de segunda ordem $B_2^0 O_2^0$. Nenhuma reorientação de *spin* é esperada em $NdFe_{10-x}Mo_xN_y$. A figura (IV.17) mostra a dependência da susceptibilidade a.c. com a temperatura para $NdFe_{10}Mo_2$ e $NdFe_{10}Mo_2N_{0.9}$.

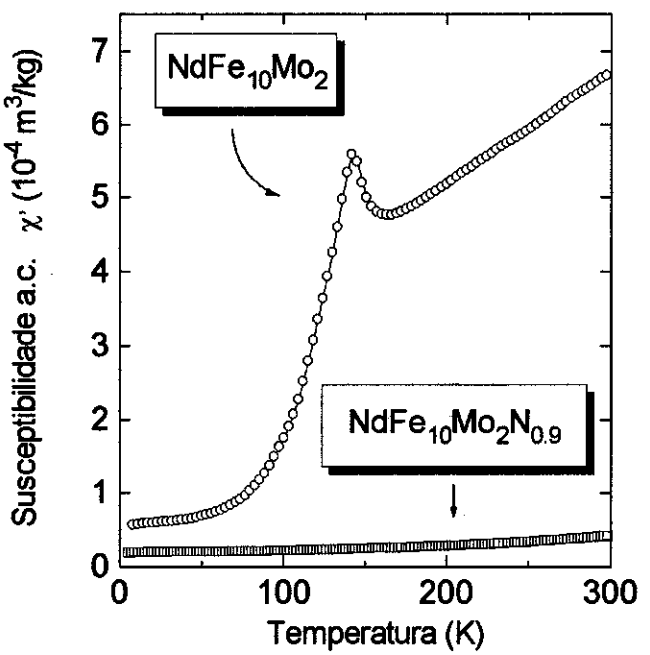


Figura IV.17 : Dependência da componente real da susceptibilidade a.c. com a temperatura medida para $NdFe_{10}Mo_2$ e $NdFe_{10}Mo_2N_{0.9}$ com um campo a.c. de 40 A/m e 1000 Hz.

A temperatura de Curie de $NdFe_{12-x}Mo_x$ aumenta com o decréscimo da concentração de Mo e os valores de T_C para $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$ superam os compostos puros por uma diferença em torno de 150 K. Em $NdFe_{12-x}Mo_x$ o aumento de T_C é resultante do aumento da concentração de Fe. Em $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$ a entrada do N em posições intersticiais na rede, causa o aumento das distâncias interatômicas Fe-Fe [Yang *et al* 91], resultando do fortalecimento da interação Fe-Fe, dominante nos nitretos [Wang *et al* 93] e uma contribuição adicional para T_C.

Medidas de campo de anisotropia em amostras de $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$ magneticamente alinhadas (alinhamento estático) mostram que a introdução de nitrogênio induz uma forte anisotropia uniaxial em todos os compostos.

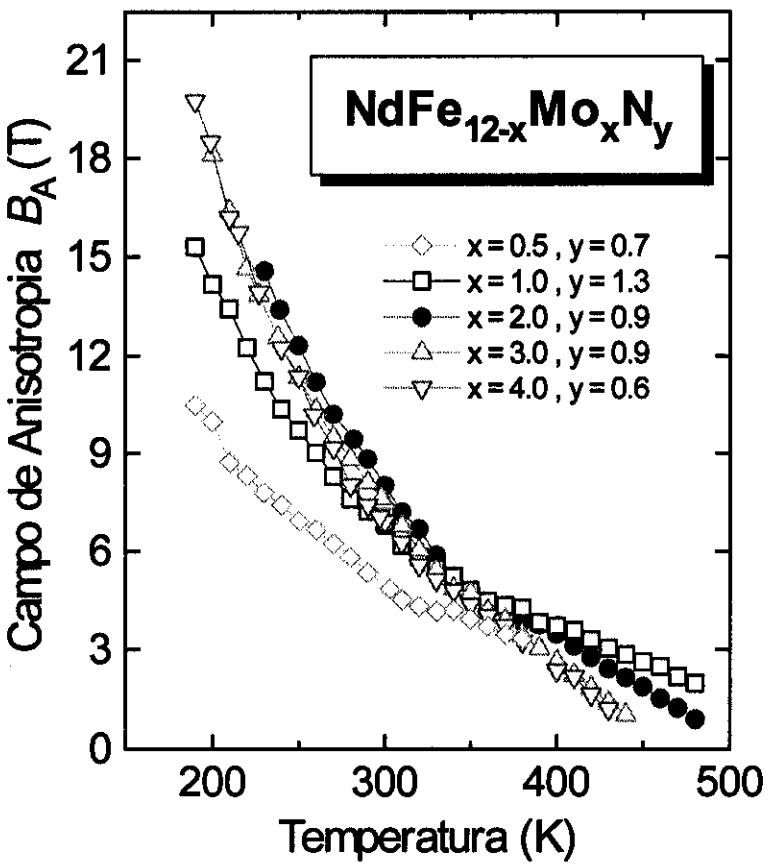


Figura IV.18 : Dependência do campo de anisotropia B_A com a temperatura para $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$ determinada através da técnica de SPD.

A dependência do campo de anisotropia com a temperatura para $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$ apresenta algumas peculiaridades. Em altas temperaturas, diminuindo a concentração de Mo o valor de B_A aumenta, provavelmente devido a temperatura de Curie. No entanto, em baixas temperaturas o

comportamento obtido é bastante interessante. A amostra $NdFe_{11.5}Mo_{0.5}N_{0.7}$ possui o menor valor de B_A e $NdFe_8Mo_2N_{0.9}$ o maior. Os valores encontrados para $NdFe_9Mo_3N_{0.9}$ e $NdFe_8Mo_4N_{0.6}$ são praticamente idênticos e superam $NdFe_{11}Mo_1N_{1.3}$ em baixas temperaturas. O comportamento encontrado não concorda com os resultados obtidos por Wang [Wang *et al* 93] em temperatura ambiente, onde um aumento monotônico de B_A com a diminuição da concentração de Mo foi reportado.

Através da técnica de *mechanical alloying* ou *melt spinning*, ímãs de NdFeMoN foram produzidos, com composição próxima a $NdFe_{10}Mo_2N_y$ fornecendo valores de coercividade em torno de 0.8 MA/m em temperatura ambiente [Tang *et al* 93][Gong and Hadjipanayis 93].

$NdFe_{12-x}Mo_xN_y$						
x	y	a (nm)	c (nm)	$\Delta V/V$ (%)	T_{rs} (K)	B_A (T)
0.5	0.0	0.8464	0.4865		243	
0.5	0.7					4.9
1.0	0.0	0.8594	0.4785		168	0.5
1.0	1.3	0.8778	0.4807	4.8		6.8
2.0	0.0	0.8617	0.4805		148	0.1
2.0	0.9	0.8681	0.4873	3.0		8.0
3.0	0.0	0.8623	0.4818		130	
3.0	0.9	0.8713	0.4877	2.8		7.5
4.0	0.0	0.8616	0.4821		124	
4.0	0.6	0.8694	0.4881	3.1		6.9

Tabela IV.2 : Constantes de rede *a* e *c*, expansão volumétrica $\Delta V/V$, temperatura de reorientação de *spin* T_{rs} e o campo de anisotropia B_A em 300 K para $NdFe_{12-x}Mo_x$ e $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$.

4. Compostos $R_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com R=Pr ou Tb

Lingotes de $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 e 0.7) e $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 e 0.9) foram preparados por fusão dos elementos puros (99.99%) em forno de indução. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera protetora, na

temperatura de 1373 K durante quatro semanas para a homogeneização.

Medidas de susceptibilidade a.c. foram realizadas no intervalo de temperatura entre 4.2 - 300 K utilizando um susceptômetro a.c. com campo de 40 A/m e em freqüência 1 kHz. A magnetização a baixo campo foi medida em função da temperatura utilizando um magnetômetro de amostra vibrante.

Amostras magneticamente alinhadas em forma de cilindros foram preparadas para algumas medidas magnéticas. O campo de anisotropia foi determinado até a temperatura de Curie dos compostos, usando a técnica de SPD em um magnetômetro de campo pulsado com uma intensidade máxima de campo de 28 T.

4. 1 $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$

O valor absoluto da susceptibilidade a.c. de um composto intermetálico depende fortemente de sua energia de anisotropia magnética, e muda de acordo com a temperatura. Medida da dependência da susceptibilidade a.c. com a temperatura pode então ser usada para detectar transições de fase magnética induzidas por temperatura. Um pico ou uma anomalia que ocorre na temperatura de reorientação de *spin*, é normalmente detectado através da medida da susceptibilidade a.c. com a temperatura. Em particular, a componente imaginária (χ''), que indica perdas de energia da susceptibilidade a.c. da amostra, fornece mais detalhes sobre a transição de fase magnética. As figuras (IV.19) e (IV.20) mostram a dependência com a temperatura das componentes real (χ'), e imaginária (χ''), da susceptibilidade a.c. das amostras de $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $x = 0$, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e 0.5. Uma anomalia em forma de pico é claramente visível para cada uma dessas amostras. Considerando a competição induzida pela temperatura entre a anisotropia planar da subrede do Tb e a anisotropia uniaxial da subrede do Fe, podemos atribuir essa transição de fase magnética a uma reorientação de *spin*.

Das medidas mostradas nas figuras (IV.19) e (IV.20), concluímos que em $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $0 \leq x \leq 0.5$, somente uma reorientação de *spin* ocorre. Além disso, o aumento da concentração de Y causa um decréscimo na temperatura em que a reorientação de *spin* ocorre. Isso pode ser entendido baseado no fato de que $YFe_{11}Ti$ apresenta anisotropia uniaxial sobre todo o intervalo de temperatura em que é magneticamente ordenado [Kou *et al* 93a]. A substituição de

Tb por Y reduz a anisotropia planar da subrede do Tb, enquanto que o valor da anisotropia uniaxial da subrede do Fe praticamente não é influenciada.

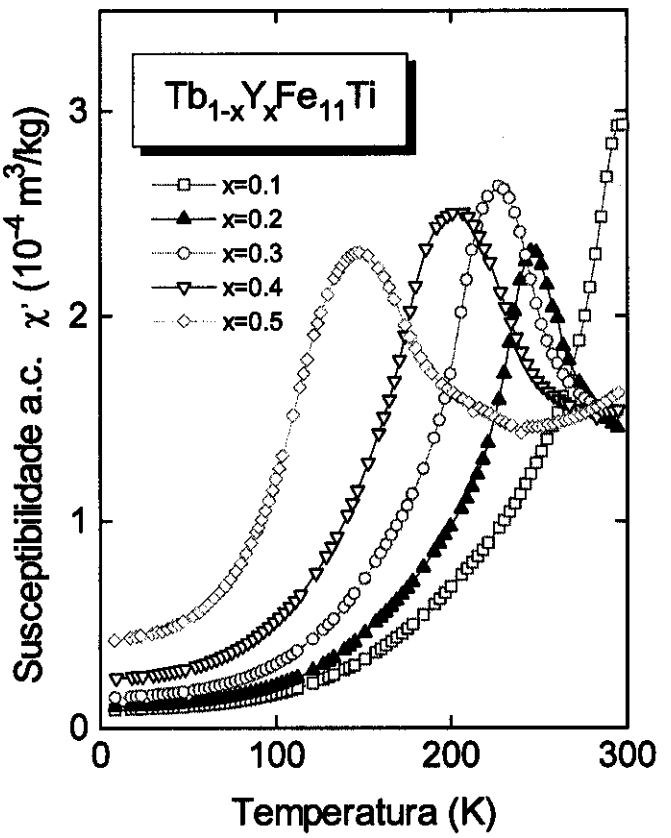


Figura IV.19 : Dependência da componente real (χ') da susceptibilidade a.c. com a temperatura das amostras de $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $x = 0$, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e 0.5, medida com um campo externo a.c. de intensidade 40 A/m e freqüência 1000 Hz.

A origem física da reorientação de *spin* encontrada em $TbFe_{11}Ti$ é atribuída à competição induzida pela temperatura entre a anisotropia uniaxial da subrede do Fe e a anisotropia planar da subrede do Tb [Kou *et al* 93a][Hu *et al* 88]. Como o Y é um elemento não magnético, a substituição de Tb por esse elemento em $TbFe_{11}Ti$ não muda a origem da reorientação de *spin* encontrada em $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$.

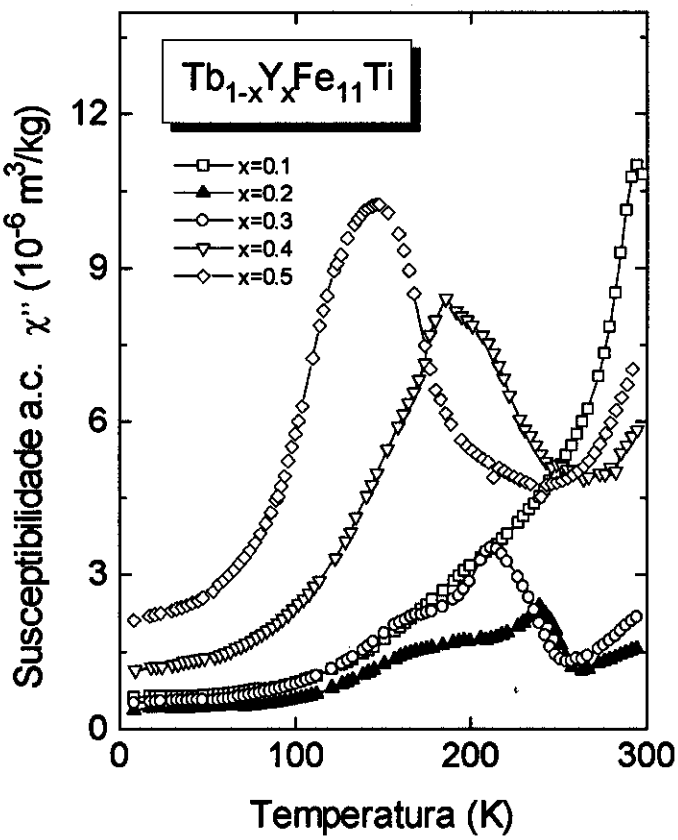


Figura IV.20 : Dependência da componente imaginária (χ'') da susceptibilidade a.c. com a temperatura para amostras de $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $x = 0$, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e 0.5, medida com um campo externo a.c. de intensidade 40 A/m e freqüência 1000 Hz.

O modelo de campo elétrico cristalino (CEF) foi usado por Kou e colaboradores [Kou *et al* 93a] para calcular a temperatura da reorientação de *spin* em $TbFe_{11}Ti$. Nesses cálculos encontraram que, devido uma pequena diferença entre os valores da energia de anisotropia das subredes do Tb e Fe no intervalo de temperatura entre 300-340 K, a direção de fácil magnetização (DFM) muda diversas vezes com a temperatura entre o eixo-*c* e o plano basal. Entretanto, essa instabilidade da DFM não é encontrada experimentalmente. Em cálculos realizados para o sistema $R(Fe,T)_{12}$, foi mostrado que os termos de CEF de mais alta ordem têm um papel importante na determinação da anisotropia magnética desses compostos [Kou *et al* 93a][Hu *et al* 90]. Entretanto, a instabilidade calculada não pode ser evitada mesmo se somente o termo de CEF de

segunda ordem (A_2^0) for considerado. Se o parâmetro A_2^0 for tomado como independente da temperatura, esse problema pode ser resolvido [Kou *et al* 93a]. Porém, essa hipótese causa vários problemas básicos no modelo de CEF. Do ponto de vista teórico, seria mais razoável assumir que a DFM do $TbFe_{11}Ti$ muda indiretamente do eixo-*c* em alta temperatura para o plano basal em baixa temperatura, passando por uma posição intermediária, formando um cone com o eixo-*c*. Com essa hipótese, a instabilidade encontrada nos cálculos pode ser evitada. Uma situação similar foi encontrada para $Tm_2Fe_{17}C_x$ [Zhao *et al* 93]. Do ponto de vista experimental, é também mais aceitável assumir a ocorrência de uma estrutura cônica intermediária, uma vez que a transição ocorre em um largo intervalo de temperatura. O gráfico de $d\chi'/dT$ em função da temperatura para $Tb_{0.3}Y_{0.7}Fe_{11}Ti$, ilustrado na figura (IV.21), evidencia isso.

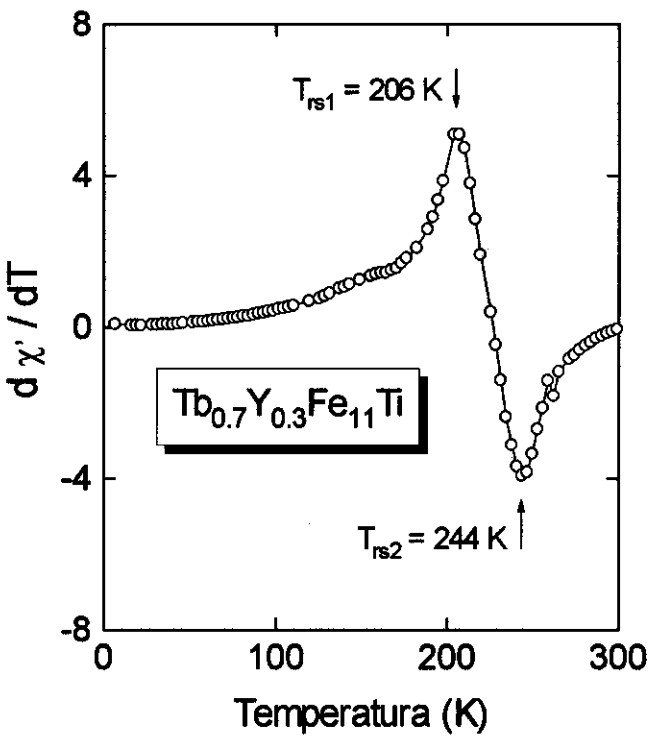


Figura IV.21 : Dependência com a temperatura da primeira derivada da componente real da susceptibilidade a.c. χ', para $Tb_{0.3}Y_{0.7}Fe_{11}Ti$.

A dependência com a temperatura de χ' para $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $x = 0.6$ e 0.7 é mostrada na figura (IV.22). Diferentemente do caso ilustrado na figura (IV.20), duas anomalias são encontradas para $Tb_{0.4}Y_{0.6}Fe_{11}Ti$; uma ocorrendo em torno de 66 K, e a outra em torno de 174 K. Na amostra $Tb_{0.3}Y_{0.7}Fe_{11}Ti$ somente uma anomalia é encontrada, em torno de 174 K. É

interessante notar que a anomalia ocorrendo em torno de 174 K está presente em ambas as amostras.

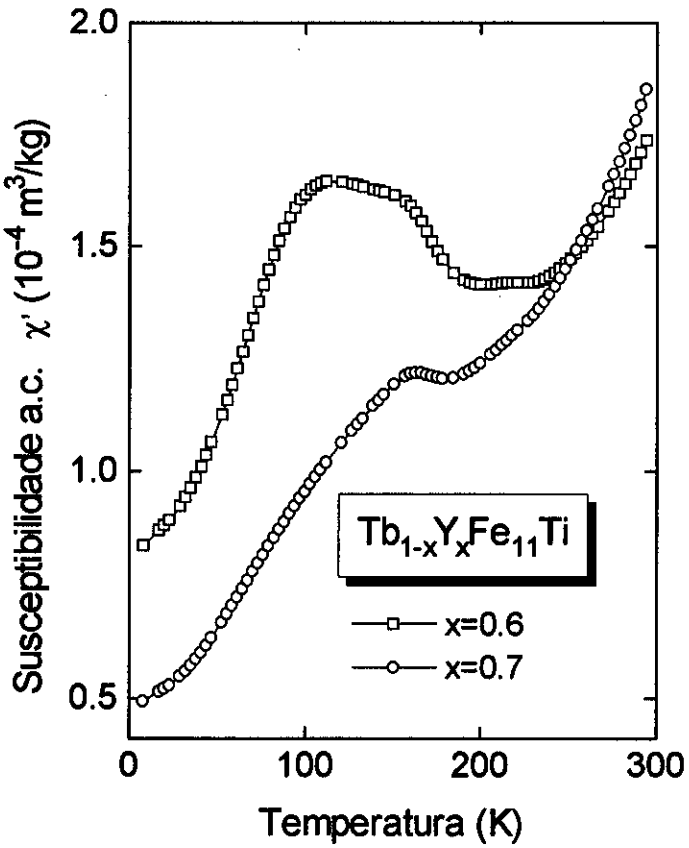


Figura IV.22 : Dependência da componente real (χ') da susceptibilidade a.c. com a temperatura das amostras de $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $x = 0.6$ e 0.7, medida com um campo externo a.c. de intensidade 40 A/m e freqüência 1000 Hz.

As figuras (IV.23) e (IV.24) mostram a dependência da magnetização com a temperatura medida em baixos campos (40 A/m) para as amostras de $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$.

Um pico relativo à reorientação de *spin* é encontrado para $0 \leq x \leq 0.6$, e a temperatura determinada por essas medidas estão de acordo com as obtidas através de susceptibilidade a.c.. Entretanto, a anomalia em torno de 174 K, detectada através da susceptibilidade a.c., nas amostras de $Tb_{0.4}Y_{0.6}Fe_{11}Ti$ e $Tb_{0.3}Y_{0.7}Fe_{11}Ti$ não foi observada nas medidas de magnetização. Essa é uma indicação de que essa anomalia não corresponde a uma reorientação de *spin*.

O campo de anisotropia magnética das amostras $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $0.1 \leq x \leq 0.7$, foi determinado através da técnica de SPD no intervalo de temperatura onde a DFM é paralela ao eixo-*c*. Como descrito no capítulo II, uma singularidade pode ser observada na curva de d^2M/dB^2 versus B medida em amostra massiva policristalina, quando a direção de fácil magnetização desse material está paralela ao eixo-*c*, no caso de anisotropia planar, a singularidade em d^2M/dB^2 não é observada. Dessa forma, esse método pode também ser usado para indicar a DFM de um material.

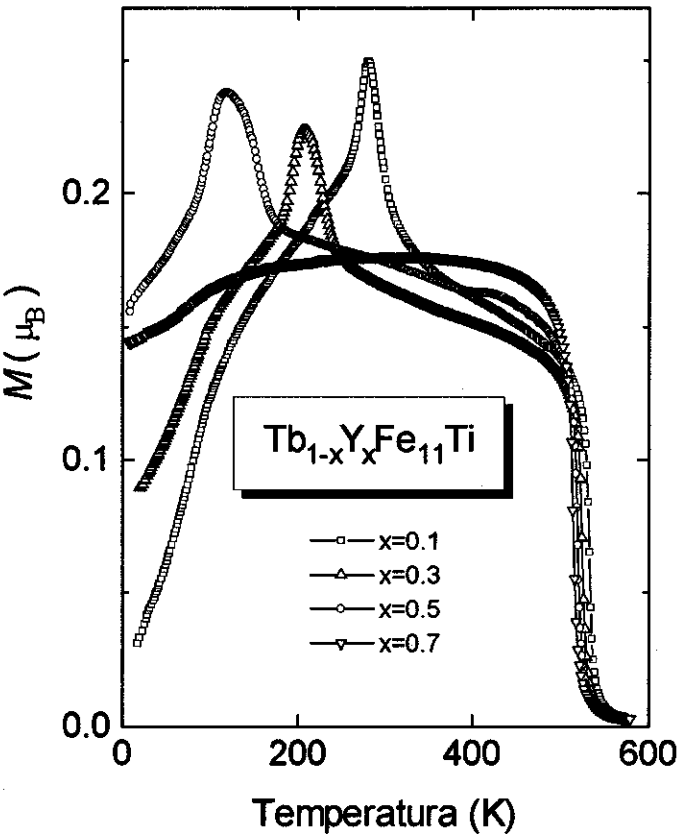


Figura IV.23 : Dependência da magnetização com a temperatura para $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $x = 0.1, 0.3, 0.5$ e 0.7, medida com um campo magnético estático de 40 A/m.

A dependência do campo de anisotropia B_A com a temperatura, determinada pela técnica de SPD em amostras policristalinas de $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$, é ilustrada na figura (IV.25). Nessas medidas observamos que o campo de anisotropia dessas amostras só pode ser determinado acima de uma certa temperatura, em geral 20 K maior do que T_{rs2} determinada por susceptibilidade a.c.. Esse

fato suporta a idéia traçada a partir das medidas de susceptibilidade a.c., de que acima de T_{rs2}, a DFM é paralela ao eixo-*c*.

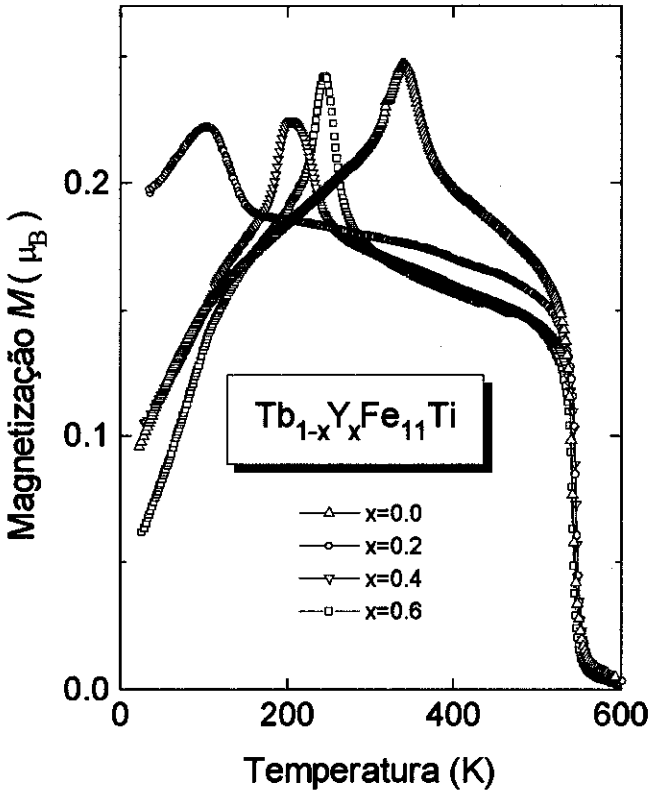


Figura IV.24 : Dependência da magnetização com a temperatura para $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com x = 0.0, 0.2, 0.4 e 0.6, medida com um campo magnético estático de 40 A/m.

Um outro comportamento típico encontrado na figura (IV.25) é que, para todos os compostos $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$, a dependência de B_A com a temperatura apresenta um máximo. Mais ainda, esse máximo é deslocado para baixas temperaturas com o aumento da concentração de Y. Isso pode ser entendido através das diferentes dependências da anisotropia com a temperatura apresentada pelas subredes do Tb e do Fe. A anisotropia dos compostos $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ é originada pela soma da anisotropia planar da subrede do Tb com a anisotropia uniaxial da subrede do Fe. Com o aumento da temperatura, a anisotropia planar do Tb decresce mais rápido do que a anisotropia uniaxial do Fe. A substituição de Tb por Y no composto $TbFe_{11}Ti$, reduz a contribuição planar do Tb, mas influencia muito pouco a contribuição uniaxial do Fe. Assim,

aumentando a concentração de Y, o campo de anisotropia dos compostos $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ aumenta, e o máximo de $B_A(T)$ será deslocado para baixas temperaturas. Finalmente esse máximo irá desaparecer em $YFe_{11}Ti$ (figura IV.25).

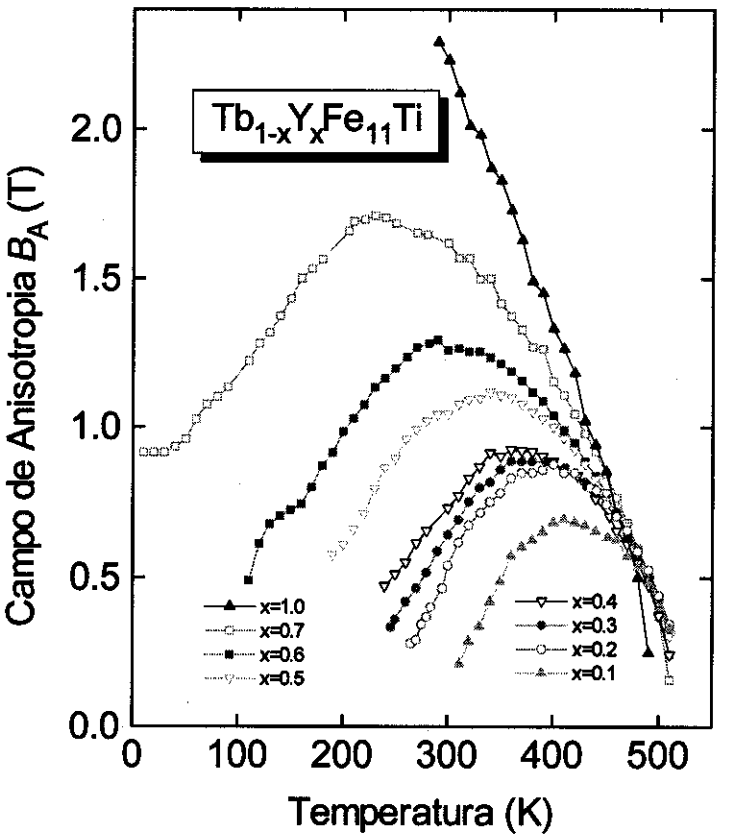


Figura IV.25 : Dependência do campo de anisotropia com a temperatura para $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $x = 1.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6 e 0.7, determinado através da técnica de SPD.

Comparando as medidas de susceptibilidade a.c., magnetização e campo de anisotropia em função da temperatura, fica claro que a anomalia encontrada em torno de 66 K para $Tb_{0.4}Y_{0.6}Fe_{11}Ti$ se deve a uma reorientação de *spin*. Entretanto, não encontramos uma explicação para a anomalia em torno de 174 K para $Tb_{0.4}Y_{0.6}Fe_{11}Ti$ e $Tb_{0.3}Y_{0.7}Fe_{11}Ti$. Ela não é causada pela reorientação de *spin* ou pela presença de uma impureza magnética. Isso implica que não existe uma reorientação de *spin* em $Tb_{0.3}Y_{0.7}Fe_{11}Ti$. O diagrama de fase magnético sugerido para $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ é apresentado na figura (IV.26). Esse diagrama indica a configuração de *spin* para

$Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ é apresentado na figura (IV.26). Esse diagrama indica a configuração de *spin* para $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ abaixo da temperatura de ordenamento magnético. As temperaturas de reorientação de *spin* T_{rs} foram tomadas como sendo as temperaturas para as quais $d\chi/dT$ apresenta valores extremos (máximo ou mínimo), como ilustrado na figura (IV.21).

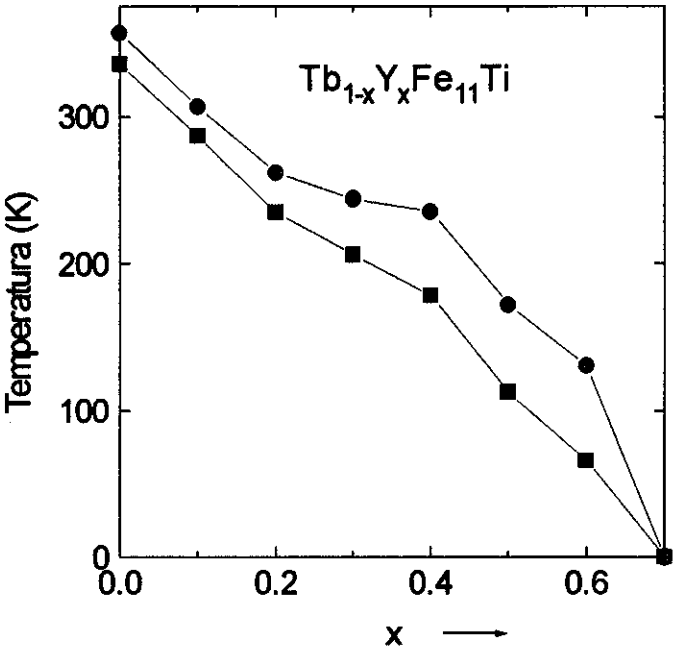


Figura IV.26 : Diagrama de fase magnético para $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ abaixo da temperatura de ordenamento magnético: ○ T_{rs1} ; ● T_{rs2}.

Com base nos resultados mostrados, tiramos as seguintes conclusões: para $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $0.1 \leq x \leq 0.6$, encontramos somente uma transição de reorientação de *spin*. Essa reorientação de *spin* é uma transição de fase magnética induzida pela temperatura, durante a qual a DFM muda do eixo-*c* ($T \geq T_{rs2}$) para o plano basal ($T \leq T_{rs2}$), via um cone ($T_{rs1} \leq T \leq T_{rs2}$). A dependência do campo de anisotropia B_A com a temperatura para $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ apresenta um máximo no intervalo de temperatura uniaxial, e esse máximo é deslocado para temperaturas mais baixas com o aumento da concentração de Y.

4. 2 $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$

$PrFe_{11}Ti$ com estrutura $ThMn_{12}$ só pode ser obtido através de um tratamento térmico em

altas temperaturas [Kou *et al* 93a][Cheng *et al* 90]. A DFM do $PrFe_{11}Ti$ permanece no plano basal durante todo o intervalo de temperatura magneticamente ordenado. A partir de cálculos de CEF, foi sugerido que a anisotropia planar da subrede do Pr no composto $PrFe_{11}Ti$ é muito maior do que a anisotropia planar da subrede do Tb no composto $TbFe_{11}Ti$ [Kou *et al* 93a]. A anisotropia uniaxial da subrede do Fe não é muito alta, porém sua variação com a temperatura é mais suave do que a da anisotropia planar da subrede do Pr. Com isso, a ocorrência de uma transição de reorientação de *spin* induzida pela temperatura seria esperada nos compostos $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com alta concentração de Y. Os resultados obtidos para a dependência da magnetização com a temperatura para $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 e 0.9 são ilustrados na figura (IV.27).

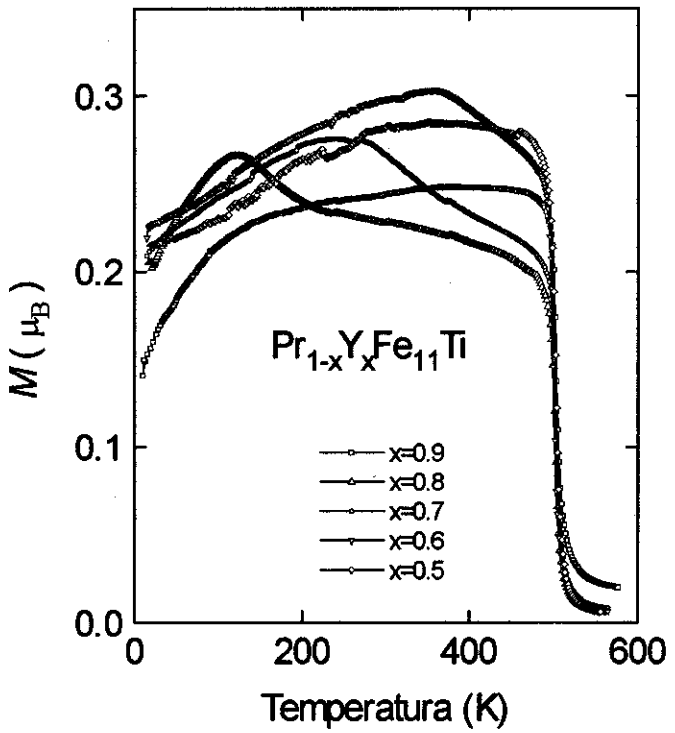


Figura IV.27 : Dependência da magnetização com a temperatura para $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 e 0.9, medida com um campo estático de 40 A/m.

Uma transição de reorientação de *spin* é encontrada para $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com x = 0.6, 0.7 e 0.8, e para melhor determinarmos a temperatura desta transição, realizamos medidas de susceptibilidade a.c. (figura IV.28).

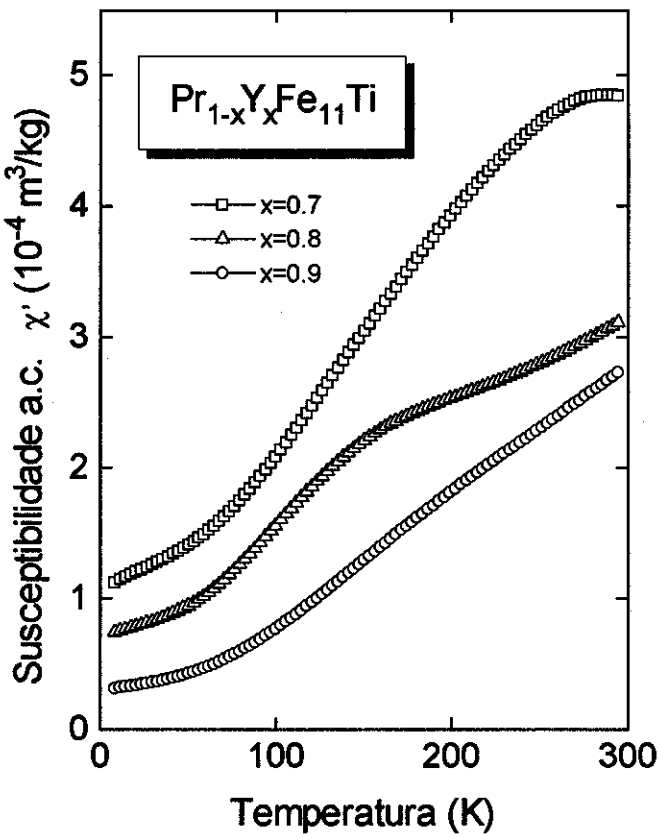


Figura IV.28 : Dependência da componente real (χ') da susceptibilidade a.c. com a temperatura das amostras de $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $x = 0.7$, 0.8 e 0.9, medida com um campo externo a.c. de intensidade 40 A/m e freqüência 1000 Hz.

Os resultados obtidos mostram que as transições encontradas são bastante suaves, o que pode ter sido causado por inomogeneidades presentes nas amostras, introduzidas pela temperatura de tratamento térmico (1323 K), considerada baixa para essas ligas. O comportamento de $d\chi'/dT$ versus temperatura para $Pr_{0.2}Y_{0.8}Fe_{11}Ti$ é ilustrado na figura (IV.29).

Medidas de SPD em $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$, indicam que à temperatura ambiente somente três compostos exibem anisotropia uniaxial: $x = 0.7$, 0.8 e 0.9. Além disso, a ocorrência de um processo de magnetização de primeira ordem foi encontrado em $Pr_{0.1}Y_{0.9}Fe_{11}Ti$ para $T < 120$ K.

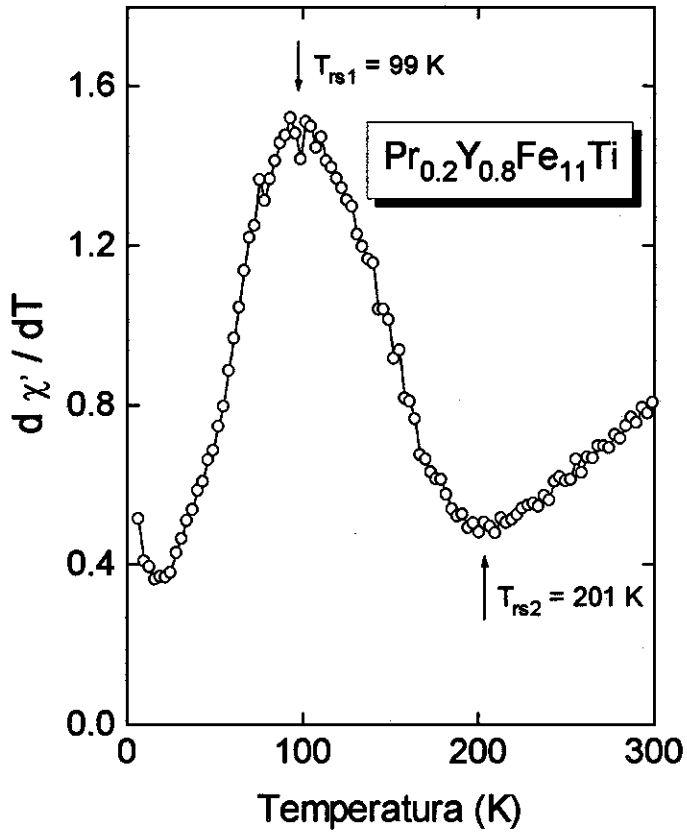


Figura IV.29 : Dependência com a temperatura da primeira derivada da componente real da susceptibilidade a.c. χ', para $Pr_{0.2}Y_{0.8}Fe_{11}Ti$.

A dependência do campo de anisotropia das ligas com $x = 0.8$ e 0.9 é apresentada na figura (IV.30). Para essas ligas, uma forte redução no campo de anisotropia com a diminuição da temperatura é observada, sugerindo que em $PrFe_{11}Ti$, a anisotropia planar da subrede do Pr é muito mais forte do que a anisotropia planar da subrede do Tb em $TbFe_{11}Ti$. Essa conclusão concorda com predições teóricas da literatura [Kou *et al* 93a]. A dependência do campo crítico de FOMP, B_{cri}, determinada para $Pr_{0.1}Y_{0.9}Fe_{11}Ti$ é também mostrada na figura (IV.30). A mudança descontínua entre os valores de B_A e B_{cr} em 120 K sugere a transição de FOMP encontrada é do tipo II [Asti and Bolzoni 80].

Da análise acima concluímos que uma transição de reorientação de *spin* pode ser encontrada em $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $x = 0.6$, 0.7 e 0.8. A natureza das reorientações de *spin* é similar à

encontrada para $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $0.1 \leq x \leq 0.6$. Uma transição de FOMP ocorre para $Pr_{0.1}Y_{0.9}Fe_{11}Ti$ abaixo de 120 K.

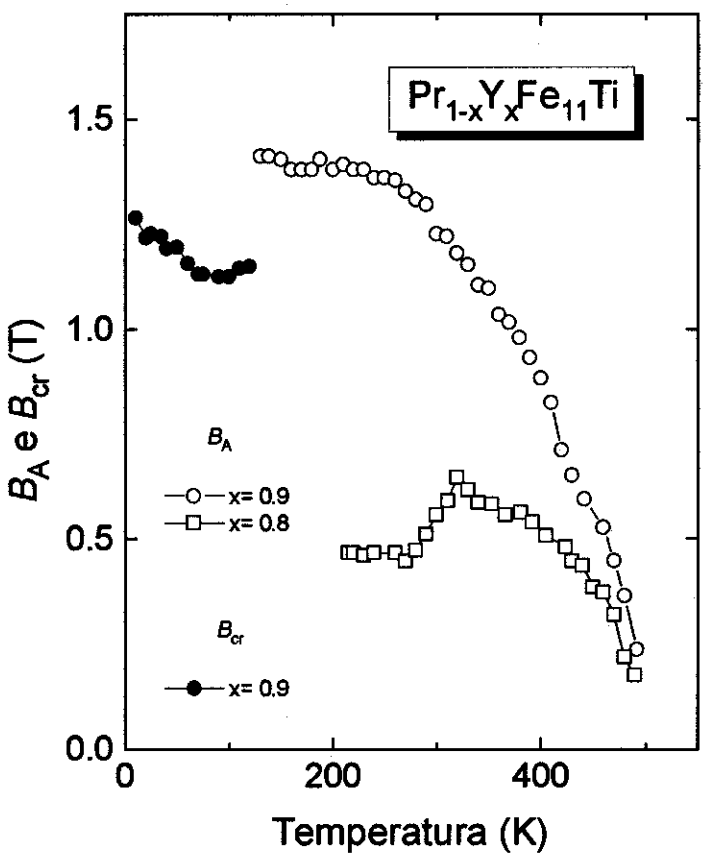


Figura IV.30 : Dependência do campo de anisotropia B_A com a temperatura para $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ com $x = 0.8$ (□) e 0.9 (○) e do campo crítico de FOMP para $x = 0.9$ (●), determinados através da técnica de SPD.

5. Comentários

Em compostos $RFe_{12-x}Mo_x$ conseguimos estabilizar a estrutura $ThMn_{12}$ para concentrações de Mo tão baixas quanto 0.5 através de tratamentos térmicos a 1373 K. Os resultados da dependência com a temperatura do campo de anisotropia mostram que a substituição de Fe por Mo enfraquece rapidamente as propriedades magnéticas, ressaltando a importância dos

tratamentos térmicos em altas temperaturas.

Através de medidas de susceptibilidade a.c. e da dependência com a temperatura do campo de anisotropia em compostos $YFe_{12-x}Mo_x$, determinamos que a sub-rede do Fe tem contribuição uniaxial em todo o intervalo de temperatura onde a fase é magneticamente ordenada. Nestes compostos a introdução de N intersticial causa grandes modificações na anisotropia da sub-rede *3d*. Através de análises de raio-x mostramos que a anisotropia passa de uniaxial em $YFe_{12-x}Mo_x$ para planar em $YFe_{12-x}Mo_xN_y$. Nos compostos em que *R* tem contribuição para as propriedades magnéticas, encontramos uma série de transições induzidas por temperatura e campo. Nos sistemas $NdFe_{12-x}Mo_x$ e $DyFe_{12-x}Mo_x$ transições de reorientação de *spin* foram encontradas. Em ambos, a temperatura em que esta transição ocorre é sensivelmente dependente da concentração de Mo, diminuindo com o aumento de *x*. As transições são resultantes de alterações no campo elétrico cristalino atuando no íon de terra rara. A nitrogenação das amostras $NdFe_{12-x}Mo_x$ induz alta anisotropia uniaxial em $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$ (B_A = 8 T a 300 K para $NdFe_{10}Mo_2$). Em $SmFe_{12-x}Mo_x$ uma anisotropia uniaxial é encontrada. Altos campos de anisotropia foram detectados para baixas concentrações de Mo (B_A = 10 T a 300 K para $SmFe_{11.5}Mo_{0.5}$). Este fato ressalta a importância do uso de altos campo para uma caracterização mais precisa destes compostos.

Os estudos no sistema $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ mostraram a existência de uma única reorientação de *spin*. Esta transição foi interpretada como uma transição induzida pela temperatura onde a direção de fácil magnetização muda do eixo-*c* ($T \geq T_{rs2}$), via um cone ($T_{rs1} \leq T \leq T_{rs2}$), para o plano basal ($T \leq T_{rs2}$). Para $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ uma transição tipo FOMP foi observada para temperaturas abaixo de 120 K.

Capítulo V

Coercividade em Ímãs de Sm-Fe-N

1. Introdução

Os compostos R_2Fe_{17} apresentam a maior magnetização de saturação entre todos os compostos binários *R*-Fe. Entretanto, nenhum deles apresenta uma anisotropia uniaxial, acima da temperatura ambiente, o que seria indispensável para sua aplicação como ímã permanente. Além disso, esses compostos possuem baixas temperaturas de Curie (normalmente em torno da temperatura ambiente), tornando inviável sua aplicação.

Foi descoberto recentemente que a introdução de nitrogênio em posições intersticiais em compostos R_2Fe_{17} causa uma expansão na rede cristalina, que é acompanhada por uma considerável melhoria em suas propriedades magnéticas [Coey and Sun 90][Sun *et al* 90]. Entre esses compostos, $Sm_2Fe_{17}N_x$ é o único que possui anisotropia uniaxial em todo o intervalo de temperatura onde o composto é ferromagnético. O Sm_2Fe_{17} cristaliza em uma estrutura romboédrica ($R\bar{3}m$) com parâmetros de rede dados por $a = 0.8552$ nm e $c = 1.2443$ nm e sua temperatura de Curie é de 423 K. Através da nitrogenação de pequenas partículas de Sm_2Fe_{17}, forma-se o composto isoestrutural $Sm_2Fe_{17}N_x$, com os átomos de nitrogênio ocupando posições intersticiais, resultando na dilatação dos parâmetros de rede. Esse material possui alta temperatura de Curie (~750 K), alta magnetização de saturação (1.52 T em 300 K) e alto campo de anisotropia magnética (11 MA/m em 300 K) [Sun *et al* 90][Katter *et al* 90][Kou *et al* 91]. Todas essas propriedades superam até mesmo as do composto $Nd_2Fe_{14}B$. Entretanto, devido à sua característica metaestável, $Sm_2Fe_{17}N_x$ se decompõe em α-Fe, SmN, e outras fases não conhecidas, para temperaturas em torno de 800 K [Kou *et al* 91]. Assim, um ímã de Sm-Fe-N de alta coercividade não pode ser desenvolvido a partir de técnicas bem estabelecidas como sinterização

do pó ou resfriamento rápido. Entretanto, as técnicas de aligamento mecânico (*mechanical alloying*) [Schnitzke *et al* 90][Ding *et al* 92], ligação com Zn (*Zn bonded*) [Rodewald *et al* 93][Hu *et al* 92] e também sinterização por explosão (*explosion-sintered*) [Hu *et al* 93] têm se mostrado efetivas no desenvolvimento de ímãs de Sm-Fe-N de alta coercividade. O maior campo coercivo para ímãs de Sm-Fe-N foi alcançado através da técnica de *mechanical alloying* (2.4 MA/m) [Schnitzke *et al* 90][Ding *et al* 92]. Os mecanismos que determinam a coercividade em ímãs de Sm-Fe-N produzidos por essa técnica foram estudados [Kou *et al* 93] e o mecanismo de nucleação foi proposto como sendo o predominante no processo de reversão da magnetização nesses ímãs. Entretanto, um processo de *pinning* foi também proposto por Ding *et al* 92.

Neste capítulo estudaremos os mecanismos de reversão da magnetização para ímãs de Sm-Fe-N, com base na teoria micromagnética, através da análise da dependência com a temperatura do campo coercivo. Medidas em ímãs anisotrópicos de Sm-Fe-N aglutinados com Zn (Zn-*bonded)* e ímãs isotrópicos de Sm-Fe-N produzidos através da técnica de Hidrogenação-Desproporção-Desorção-Recombinação (HDDR - ver seção 5) e aglutinados com Zn serão apresentadas.

2. Processos de Reversão da Magnetização

Coercividade é uma propriedade que caracteriza essencialmente a dureza magnética de um ímã sob a ação de um campo magnético inverso. O campo coercivo representa a intensidade máxima de campo que um ímã pré-magnetizado pode suportar sem reverter sua magnetização. Tão logo esse campo máximo é ultrapassado, a direção da magnetização é revertida, de acordo com o campo inverso aplicado.

Dois mecanismos foram propostos para explicar o processo não uniforme de reversão da magnetização em ímãs permanentes de terra rara: nucleação e *pinning*. No mecanismo de nucleação, a reversão da magnetização se dá através do movimento espontâneo de uma parede de domínio reverso nucleada. Comparada à nucleação do domínio reverso, a propagação espontânea da parede de domínio ocorre muito mais rapidamente. Nesse caso, o campo coercivo corresponde ao campo inverso aplicado para nuclear o domínio reverso. No mecanismo de *pinning*, o processo de reversão da magnetização é determinado pela propagação da parede de domínio. A parede de

domínio é aprisionada por defeitos cristalográficos ou precipitados não magnéticos, conhecidos como centros de aprisionamento (centros de *pinning)*. A reversão da magnetização vai ocorrer quando o máximo campo de aprisionamento (campo de *pinning*) for superado.

2. 1 Teoria Micromagnética de Coercividade

Uma contribuição importante no entendimento dos processos de reversão da magnetização foi dada por Brown ao considerar o efeito do campo desmagnetizante sobre a coercividade em sistemas ferromagnéticos [Brown 45]. Segundo suas considerações, o limite teórico mínimo para o campo coercivo é dado por:

$$H_c = H_N = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - (N_{//} - N_{\perp})M_s \qquad \text{(V.1)}$$

onde H_N corresponde ao campo de nucleação para a rotação homogênea da magnetização de um ímã homogeneamente magnetizado, que é exposto a um campo magnético aplicado antiparalelo à direção da magnetização M_S. $N_{//}$ e $N_{\perp}$ representam, respectivamente, os fatores desmagnetizantes com o campo aplicado paralelo e perpendicular à direção de alinhamento. Entretanto, os valores de campo coercivo experimentalmente obtidos para os ímãs permanentes são consideravelmente menores do que os previstos teoricamente. Essa discrepância, conhecida como paradoxo de Brown [Brown 45], está relacionada à microestrutura dos ímãs permanentes reais, que possuem cantos vivos que causam um forte campo desmagnetizante, além de impurezas e regiões com defeitos, onde a nucleação de domínios reversos é facilitada.

A discrepância entre previsões teóricas e resultados experimentais é ilustrada na figura (V.1), onde a razão H_c^{exp} / H_c^{ideal}, entre os valores de campo coercivo obtidos experimentalmente e os valores do campo de nucleação teórico, é mostrada como função do ano de desenvolvimento, para os ímãs permanentes mais importantes. O campo de nucleação ideal pode ser considerado como uma primeira aproximação para o tratamento de partículas reais.

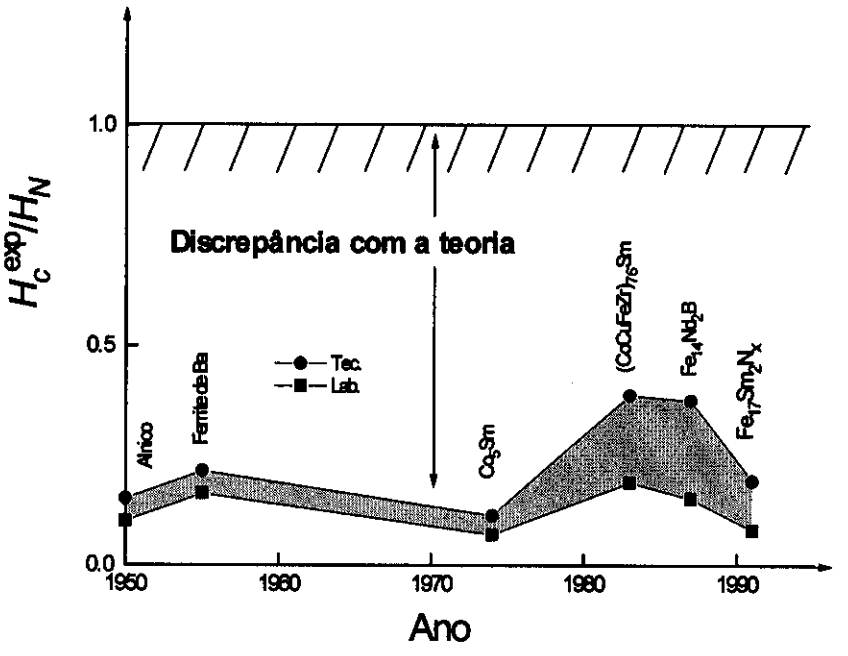


Figura V.1 : **Paradoxo de Brown: a razão H_c^{exp} / H_c^{ideal} para os principais ímãs permanentes desenvolvidos durante as ultimas décadas [Kronmüller 87]. Apesar do aumento na constante de anisotropia desses ímãs, o valor do campo coercivo obtido continua bem abaixo do valor esperado teoricamente, devido às reduções introduzidas pelos efeitos da microestrutura.**

Em um ímã real, existem desvios da situação ideal porque as partículas têm geometrias irregulares, interagem umas com as outras, e não estão perfeitamente orientadas. À parte dessa situação complexa, em sistemas de pequenas partículas uma ligeira modificação na equação (V.1) fornece uma descrição satisfatória do campo de coercividade [Kronmüller *et al* 88, Sagawa and Hirosawa 88]:

$$H_c = \alpha H_n - N_{eff} M_s \qquad \text{(V.2)}$$

onde H_n representa o campo de nucleação ideal de um cristal esférico monodomínio, quando o campo externo inverso é aplicado exatamente antiparalelo à direção de fácil magnetização. O valor de H_n depende somente dos parâmetros magnéticos intrínsecos da fase magnética dura incluída nos ímãs. Essas propriedades intrínsecas incluem a anisotropia magnetocristalina e a magnetização espontânea (M_s). Os parâmetros α e N_{eff} são coeficientes microestruturais, que refletem as diferenças entre a nucleação de um domínio reverso em um cristal esférico

monodomínio e a nucleação em um cristal magnetizado com tamanho maior do que o tamanho crítico de uma partícula monodomínio. O primeiro parâmetro α pode ser escrito como:

$$\alpha = \alpha_K \alpha_\varphi \tag{V.3}$$

onde α_K descreve a redução no campo de nucleação ideal devido ao aparecimento de defeitos cristalográficos na superfície dos grãos, que originam heterogeneidades magnéticas nessa região, onde a nucleação de um domínio reverso vai ocorrer mais facilmente. O parâmetro α_φ descreve a redução no campo de nucleação devido ao alinhamento não perfeito dos grãos. Teoricamente tanto α_K quanto α_φ são parâmetros que variam com a temperatura.

Expressões para α_K foram calculadas para diferentes geometrias da região heterogênea, com base na teoria micromagnética, considerando os diferentes mecanismos de reversão da magnetização. Para uma região heterogênea planar de comprimento $2r_0$ teremos [Kronmüller *et al* 87]:

$$\alpha_K^{nuc} = 1 - \frac{1}{4\pi^2}\frac{\delta_B^2}{r_0^2}\left[-1+\left[1+\frac{4\Delta K_1 r_0^2}{A}\right]^{1/2}\right]^2 \tag{V.4}$$

se a reversão da magnetização for controlada pelo mecanismo de nucleação.

No caso de *pinning* temos:

$$\alpha_K^{pin} = \begin{cases} \dfrac{1}{3\sqrt{3}}\dfrac{\pi r_0}{\delta_B}\left(\dfrac{A}{A'}-\dfrac{K_1'}{K_1}\right) & \text{para } r_0 \langle \delta_B \\ \dfrac{2\delta_B}{3\pi r_0} & \text{para } r_0 \rangle \delta_B \end{cases} \tag{V.5}$$

A largura da parede de domínio δ_B, e as constantes de troca (A) e de anisotropia (K_1) se referem à fase matriz, enquanto A' e K_1' se referem às propriedades magnéticas da região heterogênea.

Nas equações (V.4) e (V.5) o parâmetro α_K é dado como função da razão entre as larguras da região heterogênea e da parede de domínio da matriz, e seu comportamento com a variação de r_0/δ_B é apresentado na figura (V.2).

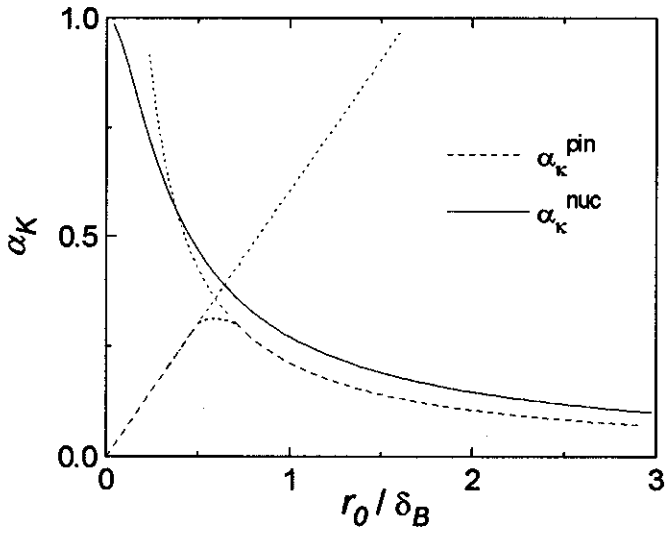


Figura V.2 : Comportamento do parâmetro α_K para os mecanismos de *pinning* e nucleação como função da razão r_0/δ_B. No mecanismo de nucleação α_K foi determinado para $\Delta K = K_1$ [Kronmüller *et al* 88].

Quando a reversão da magnetização ocorre através do mecanismo de nucleação, o valor de α_K decresce continuamente com o aumento da razão r_0/δ_B. Já para o mecanismo de *pinning* α_K tem um aumento inicial, na região $r_0 < \delta_B$, e decresce para $r_0 > \delta_B$, sendo que seu valor máximo permanece sempre abaixo de 0.3. Com base nesse dado, foi sugerido que o valor obtido de α_K pode ser usado para determinar o mecanismo que controla o processo de reversão da magnetização [Kronmüller *et al* 87]: para $\alpha_K \geq 0.3$, a reversão da magnetização é controlada pelo processo de nucleação. Caso contrário, o mecanismo de *pinning* é dominante.

O outro fator que influencia na coercividade é a orientação dos grãos, representada no parâmetro α_φ. No caso de mecanismos de coercividade controlados por *pinning*, esse parâmetro é descrito por:

$$\alpha_\varphi^{pin} = \frac{1}{\cos\varphi} \qquad \text{(V.6)}$$

onde φ é o ângulo formado entre o eixo-*c* negativo e a direção do campo aplicado. Esse comportamento é devido ao fato de que a força atuando na parede de domínio é proporcional à componente do campo paralela ao eixo-*c*, porque as paredes de 180° estão orientadas

paralelamente a este eixo [Träuble *et al* 66].

No caso do mecanismo de nucleação, a influência das constantes de anisotropia de ordem mais alta torna-se importante na descrição do campo de nucleação. Assim, três regiões de temperatura são destacadas [Durst and Kronmüller 86]:

I) No intervalo de temperaturas onde $K_1 > 0$ e $K_2 = 0$ temos:

$$H_n = H_n^{\mathrm{I}} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \tag{V.7}$$

$$\alpha_\varphi = \frac{1}{\cos\varphi} \frac{1}{\left(1+\tan^{2/3}\varphi\right)^{2/3}} \tag{V.8}$$

II) No intervalo de temperaturas onde $K_1 >> K_2$ e $K_2 > 0$ temos:

$$H_n = H_n^{\mathrm{I}} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}$$

$$\alpha_\varphi = \frac{1}{\cos\varphi} \frac{1}{\left(1+\tan^{2/3}\varphi\right)^{2/3}} \left[1 + \frac{2K_2}{K_1} \frac{\tan^{2/3}\varphi}{1+\tan^{2/3}\varphi}\right] \tag{V.9}$$

A solução analítica de α_φ é, neste caso, o resultado de uma primeira aproximação linear [Kronmüller *et al* 87].

III) No intervalo de temperaturas onde $-2K_2 < K_1 < 4K_2$, $K_1 > 0$ e $K_2 > 0$ temos:

$$H_n = H_n^{\mathrm{II}} = \frac{2}{3} \frac{2(K_1 + 2K_2)}{\mu_0 M_s} \left[\frac{1}{3} + \frac{K_1}{6K_2}\right]^{1/2} \tag{V.10}$$

No caso (**III**), α_φ só pode ser obtido através de cálculo numérico. Entretanto, uma solução analítica para um valor mínimo de H_n^{II} foi encontrada [Martinek and Kronmüller 90] como:

$$H_n^{\text{II}_{\min}} = \frac{1}{2\sqrt{2}\mu_0 M_s}\left\{K_1 + \frac{K_2}{4} + \left[W - \frac{K_1}{K_2} + 3\right]\right\} \times \left\{\left[W\left[\frac{K_1}{K_2} + 1\right] - \left[\frac{K_1}{K_2}\right]^2 - \frac{2K_1}{K_2} + 3\right]\right\}^{1/2} \quad \text{(V.11)}$$

onde

$$W = \left\{\left[1 + \frac{K_1}{K_2}\right]^2 + 8\right\}^{1/2} \quad \text{(V.12)}$$

para $K_1 > 0$ e $K_1 > -2K_2$. O valor mínimo de H_n ocorre em um ângulo $\varphi(H_n^{\text{II}_{\min}})$ com relação à direção do campo aplicado, dado por:

$$\varphi(H_n^{\text{II}_{\min}}) = 90° - arcsen\left(\frac{1}{8}\left(3 - \frac{K_1}{K_2} + W\right)\right)^{1/2} \quad \text{(V.13)}$$

O significado físico de H_n^{I} e H_n^{II} é bastante diferente. Para um ímã perfeitamente alinhado, onde H_n^{I} representa o campo de nucleação, a magnetização é revertida diretamente por expansão espontânea de domínios reversos, do eixo-*c* para a direção antiparalela assim que o campo crítico H_n^{I} é alcançado. Não ocorre um desvio na direção da magnetização com relação ao eixo-*c* para campos menores do que o campo crítico. Por outro lado, quando H_n^{II} representa o campo de nucleação, antes da reversão, a magnetização é desviada reversivelmente para fora do eixo-*c* antes que o campo crítico H_n^{II} seja alcançado. A reversão completa da magnetização através da expansão espontânea de um domínio reverso nucleado acontece somente depois que esse campo crítico é alcançado.

O parâmetro N_{eff} descreve o campo desmagnetizante local que contribui para a nucleação de domínios reversos sobre a ação de um campo inverso aplicado. O termo $N_{eff}M_s$ está presente porque o domínio reverso nucleado em um grão magnetizado de tamanho relativamente grande, não tem a forma esférica. De fato, para materiais uniaxiais, o domínio nucleado possui a forma de placa [Kou *et al* 94a]. O coeficiente N_{eff} é um parâmetro que independe da temperatura. Devido a isso, uma relação linear entre H_c/M_s e H_n/M_s pode ser utilizada, justificando o modelo relacionado

à equação V.2.

Através de um estudo dos parâmetros microestruturais α_K, α_φ e N_{eff}, a figura da reversão de domínios pode ser obtida, e portanto o mecanismo que determina o processo de inversão da magnetização pode ser obtido. A nucleação do domínio reverso vai ocorrer preferencialmente na superfície (α_K) dos grãos desalinhados (α_φ), onde $N_{eff}M_s$ é maior.

3. Propriedades Magnéticas Intrínsecas do Composto $Sm_2Fe_{17}N_x$

O composto $Sm_2Fe_{17}N_x$ é obtido através da nitrogenação da fase Sm_2Fe_{17}. Os átomos de nitrogênio ocupam posições intersticiais, mantendo a estrutura romboédrica do composto original. Os parâmetros de rede do novo composto são a = 0.8742 nm e c = 1.2654 nm.

Para analisar a dependência do campo coercivo com a temperatura é necessário conhecer o valor das constantes de anisotropia K_1 e K_2. Entretanto, alguns fatores impedem uma precisa determinação dessas constantes. Uma das maneiras de se determinar K_1 e K_2 é através da curva de magnetização medida em uma amostra monocristalina. Porém, a obtenção de um monocristal de $Sm_2Fe_{17}N_x$ é inviável, devido à instabilidade da sua estrutura cristalográfica em temperaturas maiores do que 600 °C. Devido à relativamente fraca interação de troca entre os momentos do Sm e do Fe e à forte anisotropia da subrede do Sm, os ângulos formados entre os momentos do Sm e do Fe são relativamente grandes na presença de um campo externo aplicado na direção perpendicular ao eixo c [Zhao *et al* 91]. Assim, valores de K_1 e K_2 deduzidos a partir de medidas magnéticas em amostras policristalinas magneticamente alinhadas, incluem não somente a energia de anisotropia, como também a energia de troca. Além disso, a precipitação de α-Fe durante o processo de nitrogenação parece impossível de ser evitada, causando dificuldades adicionais para uma precisa determinação de K_1 e K_2.

Os valores de K_1 e K_2 utilizados foram derivados de cálculos de campo elétrico cristalino (CEF), publicados na literatura, que torna possível separar a energia de anisotropia da energia de troca. Os parâmetros CEF foram obtidos a partir do ajuste de dados experimentais do campo de anisotropia e da curva de magnetização em altos campos em baixa temperatura [Zhao *et al* 91]. Usando esse conjunto de parâmetros, as curvas de magnetização em diferentes direções cristalográficas foram calculadas, no intervalo de temperaturas entre 0 e 500 K. O método de

Sucksmith-Thompson [Sucksmith and Thompson 54] foi utilizado para a determinação de K_1 e K_2 a partir dessas curvas. O comportamento das constantes de anisotropia com a temperatura, obtido por esse método, é ilustrado na figura (V.3). À temperatura ambiente (300 K) temos: $4\pi\mu_0 M_S$ = 1.52 T, K_1 = 4.53 MJ/m^3 e K_2 = 1.79 MJ/m^3. A partir desses dados, alguns parâmetros básicos do ímã de Sm-Fe-N podem ser calculados.

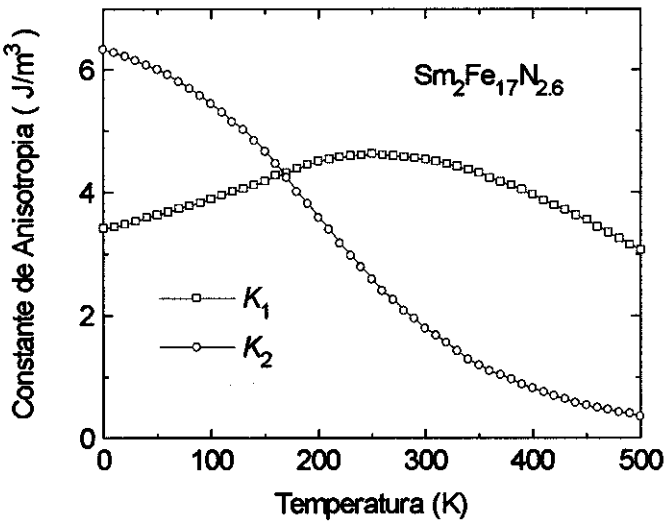


Figura V.3 : Dependência das constantes de anisotropia K_1 e K_2 com a temperatura, para $Sm_2Fe_{17}N_{2.6}$, deduzida a partir de cálculos de campo elétrico cristalino [Kou *et al* 93].

A constante de troca A pode ser estimada a partir da temperatura de Curie, e no caso de $Sm_2Fe_{17}N_x$, é dada como 14.3x10^{-12} J/m para a temperatura de 0 K e 11.9x10^{-12} J/m para a temperatura de 300 K. A energia da parede de domínio, γ, pode ser estimada como [Träuble *et al* 65]:

$$\gamma = 2\sqrt{AK_1}\left\{1+\left[\frac{(1+k)}{k^{1/2}}\right]arcsen\left[\frac{k}{(1+k)}\right]^{1/2}\right\} \qquad (V.14)$$

onde $k = K_2/K_1$, dando γ = 33x10^{-3} J/m^2 para T = 300 K. A largura da parede de domínio δ_B pode ser estimada por:

$$\delta_B = \pi\left[\frac{A}{(K_1+K_2)}\right]^{1/2} \qquad (V.15)$$

dando $\delta_B = 4.3$ nm a 300 K. O diâmetro crítico de uma partícula de Sm-Fe-N monodomínio pode ser estimado por [Hilzinger and Kronmüller 75]:

$$D_c = 2 \times \frac{9\mu_0\gamma}{M_S^2} \qquad (V.16)$$

dando $D_c = 320$ nm a 300 K. Algumas propriedades básicas de um ímã de Sm-Fe-N são resumidas na tabela abaixo.

$Sm_2Fe_{17}N_x$							
T_C (K)	$4\pi\mu_0 M_s$ (T)	K_1 (MJ/m^3)	K_2 (MJ/m^3)	A (J/m)	γ (J/m^2)	δ_B (nm)	D_c (nm)
750	1.52	4.53	1.79	14.3×10^{-12}	33×10^{-3}	4.3	320

Tabela V.1 : Propriedades básicas de um ímã de Sm-Fe-N. As colunas, da esquerda para a direita, representam respectivamente: temperatura de Curie, magnetização de saturação, constante de anisotropia de segunda ordem, constante de anisotropia de quarta ordem, constante de troca, energia da parede de domínio, largura da parede de domínio, diâmetro crítico do monodomínio. As propriedades descritas nas colunas 2-6 referem-se à temperatura de 300 K.

4. $Sm_2Fe_{17}N_x$ aglutinado com 10% de Zn

A técnica de obtenção de ímãs permanentes de Sm-Fe-N anisotrópicos através da técnica Zn-*bonded*, tem mostrado eficiência em estabelecer a coercividade para o ímã de $Sm_2Fe_{17}N_x$ [Rodewald *et al* 93]. A figura (V.4) ilustra as etapas desse processo.

A liga inicial Sm_2Fe_{17} é obtida através de fusão dos elementos puros em forno de fusão a arco ou por indução. A amostra obtida é submetida a um tratamento térmico em atmosfera inerte para homogeneizar a liga. Uma moagem inicial é realizada para a obtenção do pó de Sm_2Fe_{17}. Partículas de Sm_2Fe_{17} com tamanho de grão entre 1.9 e 5 μm são tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio (523 K por 1h), para ativar a dissolução de nitrogênio intersticial na fase. Em seguida são submetidas a um novo tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio (653 K por 14 h) para a formação de $Sm_2Fe_{17}N_x$. As partículas nitrogenadas são misturadas com pó de Zn na proporção de 10% em peso e em seguida são alinhadas e compactadas através de prensagem (200 - 600 MPa) em presença de um campo magnético (0.65 - 1.35 MA/m). Para se

estabelecer a coercividade, o ímã obtido é tratado a 653 K por 10 h. A densidade do ímã obtido através desse procedimento foi de 4.9 g/cm^3, correspondendo a somente 60% da densidade teórica deduzida a partir das constantes de rede do $Sm_2Fe_{17}N_x$. Detalhes da otimização do processo foram publicados na literatura [Rodewald *et al* 93].

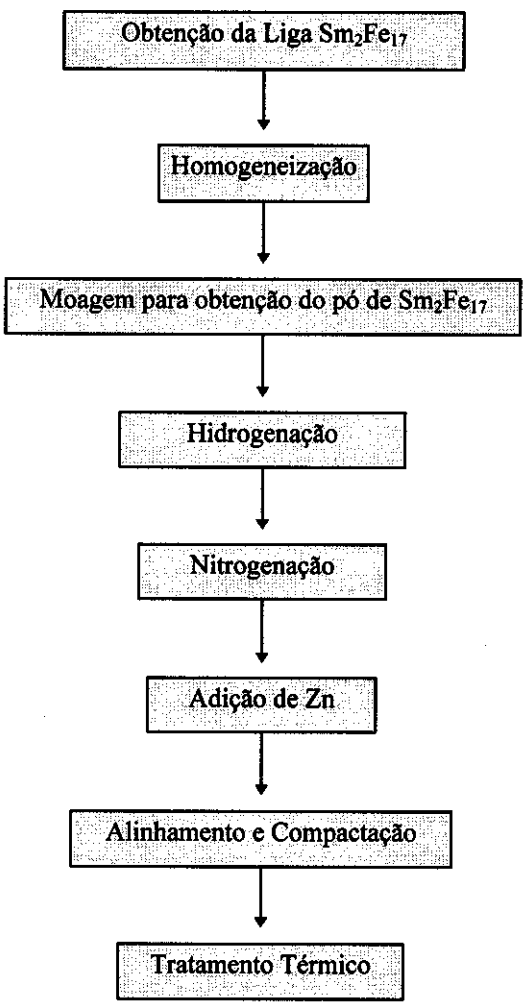


Figura V.4 : Esquema do processo de obtenção do ímã anisotrópico de Sm-Fe-N aglutinado com Zn.

4. 1 Resultados Experimentais

Medidas da curva de histerese no intervalo de temperatura compreendido entre 100 e 700 K foram realizadas com um magnetômetro de amostra vibrante utilizando um campo máximo de

MA/m. O campo coercivo de uma amostra depende fortemente do campo magnético utilizado para magnetizá-la. Assim, o material tem que ser saturado antes de se obter a curva de histerese, a partir da qual o campo coercivo é determinado. Para medidas em temperatura ambiente, ou acima desta, um campo de intensidade 6.4 MA/m é suficiente para atingir o estado saturado (ver figura V.7). Entretanto, para medidas em baixas temperaturas, campos mais intensos são necessários. Nesse caso, para garantir que a saturação fosse atingida, a amostra foi primeiro aquecida até a temperatura de 300 K, magnetizada nessa temperatura com um campo de 6.4 MA/m e resfriada sob a ação desse campo até a temperatura desejada. As medidas de campo coercivo abaixo de 100 K foram realizadas em um magnetômetro de campo pulsado, capaz de gerar um campo máximo de 24 MA/m. O valor de H_c foi determinado a partir da curva de desmagnetização, como o campo para o qual a susceptibilidade irreversível, χ_{irr}, mostra um máximo, e não como o campo para o qual a magnetização se anula. Os valores de χ_{irr} foram obtidos a partir da susceptibilidade total, extraindo-se o valor da susceptibilidade reversível: $\chi_{irr} = \chi_{tot} - \chi_{rev}$. Os valores de χ_{tot} foram estimados a partir da curva de magnetização. Os valores de χ_{rev} foram obtidos da curva de magnetização do estado saturado para o estado remanente; nesse intervalo da curva de magnetização é suposto que somente processos reversíveis ocorram. Essas duas definições fornecem o mesmo resultado para um ímã cujos grãos estão bem alinhados, com o campo aplicado paralelamente à direção do alinhamento. Entretanto, diferenças podem ocorrer quando, além de processos irreversíveis, rotações reversíveis se tornam importantes. Assim, o significado físico de H_c na presente definição é o campo para o qual a maioria dos domínios revertem, irreversivelmente, sua magnetização devido à aplicação de um campo inverso.

A medida da curva de histerese em temperatura ambiente para um ímã permanente de Sm-Fe-N ligado com 10% de Zn é apresentada na figura (V.5). O valor do campo coercivo H_c obtido a 300 K é de 1.2 MA/m. Comparando esse valor com o obtido para um ímã isotrópico de Sm-Fe-N (H_c = 2.4 MA/m a 300 K) produzido por *mechanical-alloying* [Kou *et al* 93], o campo coercivo do presente ímã é baixo. Como a fase principal nos dois ímãs é a mesma, $Sm_2Fe_{17}N_x$, a diferença encontrada entre os valores de campo coercivo de ambos, reflete a sensibilidade de H_c com a microestrutura resultante do processo de produção. O método de *mechanical-alloying* produz um ímã que consiste predominantemente de partículas monodomínio [Kou *et al* 93], e para um dado material magnético, partículas que constituem monodomínios originam o maior campo

coercivo que se pode alcançar. No ímã estudado o tamanho médio dos grãos obtidos está entre 1.5 e 5 μm, que é muito maior do que o diâmetro crítico de uma partícula monodomínio de $Sm_2Fe_{17}N_x$, como calculado anteriormente. Assim, assumimos que o ímã estudado é principalmente constituído de grãos com multidomínios. Ainda comparando os resultados da figura (V.5), vemos que a remanência obtida no ímã aglutinado com Zn é superior, devido ao alinhamento magnético das partículas.

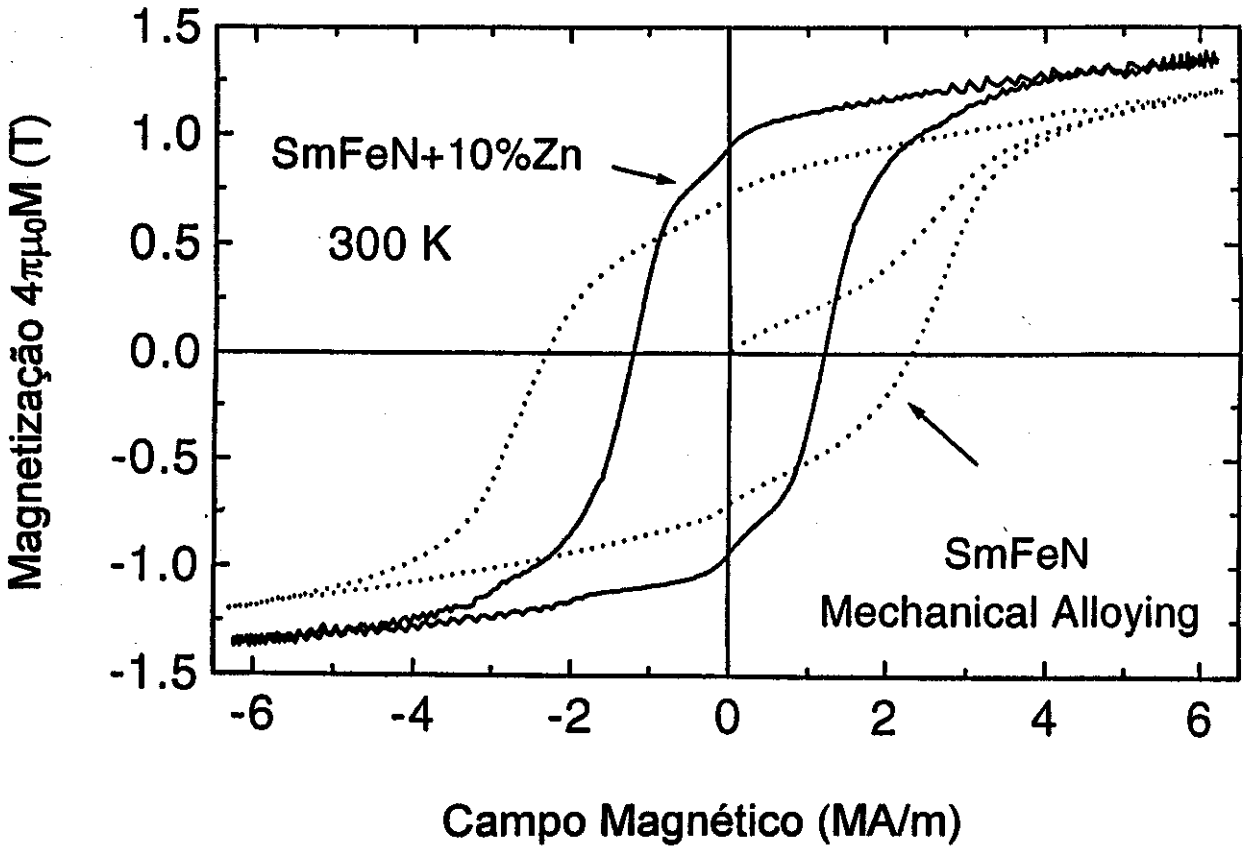


Figura V.5 : **Curva de histerese do ímã anisotrópico de Sm-Fe-N medida a 300 K. Para efeito de comparação, os dados obtidos para o ímã isotrópico de Sm-Fe-N produzido por *mechanical-alloying* são também apresentados [Kou *et al* 93].**

Para demonstrar a característica anisotrópica do ímã aglutinado com Zn, medidas de difração de raio-x foram realizadas com a superfície da amostra paralela ou perpendicular à direção do alinhamento. Os resultados são apresentados na figura (V.6).

A difração de raio-x na superfície da amostra perpendicular à direção do alinhamento

apresenta um aumento da intensidade das linhas [006] e [024], quando comparada com a difração de uma amostra isotrópica. O mesmo acontece com as linhas [300] e [220] para a difração na superfície da amostra paralela à direção do alinhamento. Essas são evidências de que a amostra é anisotrópica, ou seja, que existe um alinhamento magnético. Entretanto, esse alinhamento não é perfeito, como pode ser visto pela presença de outras linhas com pequenas intensidades em ambos os casos. A presença de grãos desalinhados é atribuída ao baixo campo utilizado para o alinhamento (0.65-1.35 MA/m), associado ao fato do ímã possuir partículas com mais de um grão, que não podem ser alinhadas.

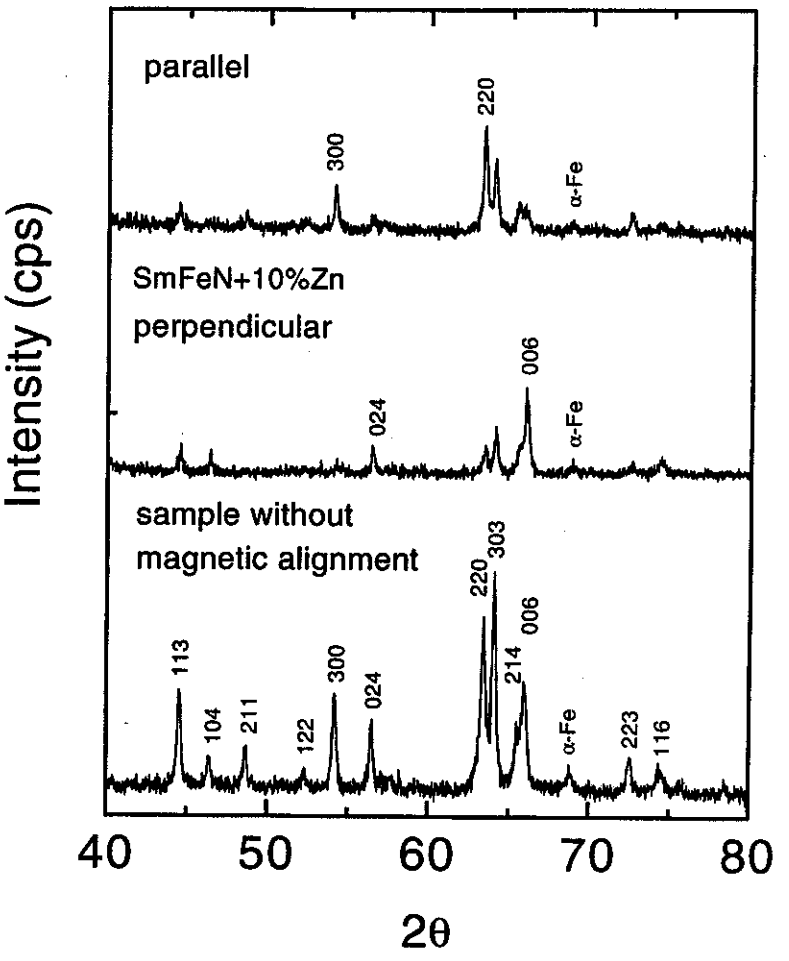


Figura V.6 : **Resultados da difração de raio-x com radiação Cr $K_{\alpha 1}$ para o ímã permanente de Sm-Fe-N aglutinado com.10% de Zn, com a superfície da amostra paralela ou perpendicular à direção do alinhamento. A medida para a amostra isotrópica é apresentada para comparação.**

A dependência do campo coercivo com o valor do campo externo aplicado em temperatura ambiente é mostrada na figura (V.7). O valor do campo coercivo depende da intensidade do campo externo aplicado. Entretanto, para intensidades do campo externo acima de 2.5 MA/m, um aumento do campo aplicado não influencia o valor de H_c.

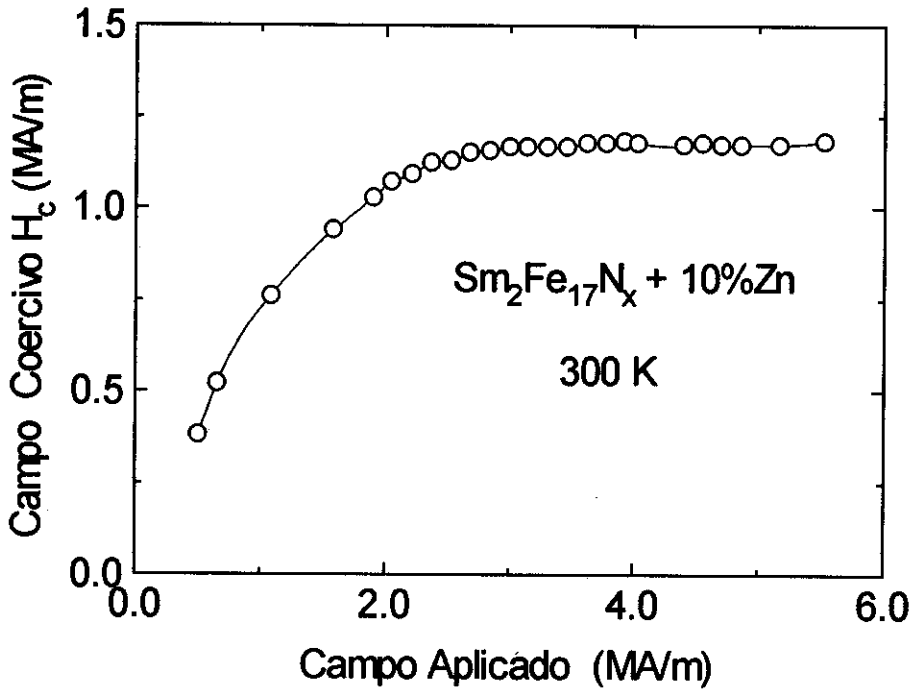


Figura V.7 : Medida da dependência do campo coercivo com o campo externo aplicado à temperatura de 300 K, para um ímã anisotrópico de Sm-Fe-N aglutinado com 10% Zn.

A dependência do campo coercivo em função da temperatura medida para o ímã de Sm-Fe-N aglutinado com 10% de Zn é apresentada na figura (V.8).

Os valores de H_c obtidos decrescem monotonicamente com a temperatura. Comparado com $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, onde a fase magnética principal é a $Nd_2Fe_{14}B$ (T_c = 587 K) o ímã de Sm-Fe-N apresenta valores de H_c superiores para temperaturas acima de 200 K, devido à maior temperatura de Curie do composto $Sm_2Fe_{17}N_x$.

Para analisar o processo de reversão da magnetização, os mecanismos de *pinning* e nucleação serão testados com base no modelo micromagnético exposto no item 2.1.

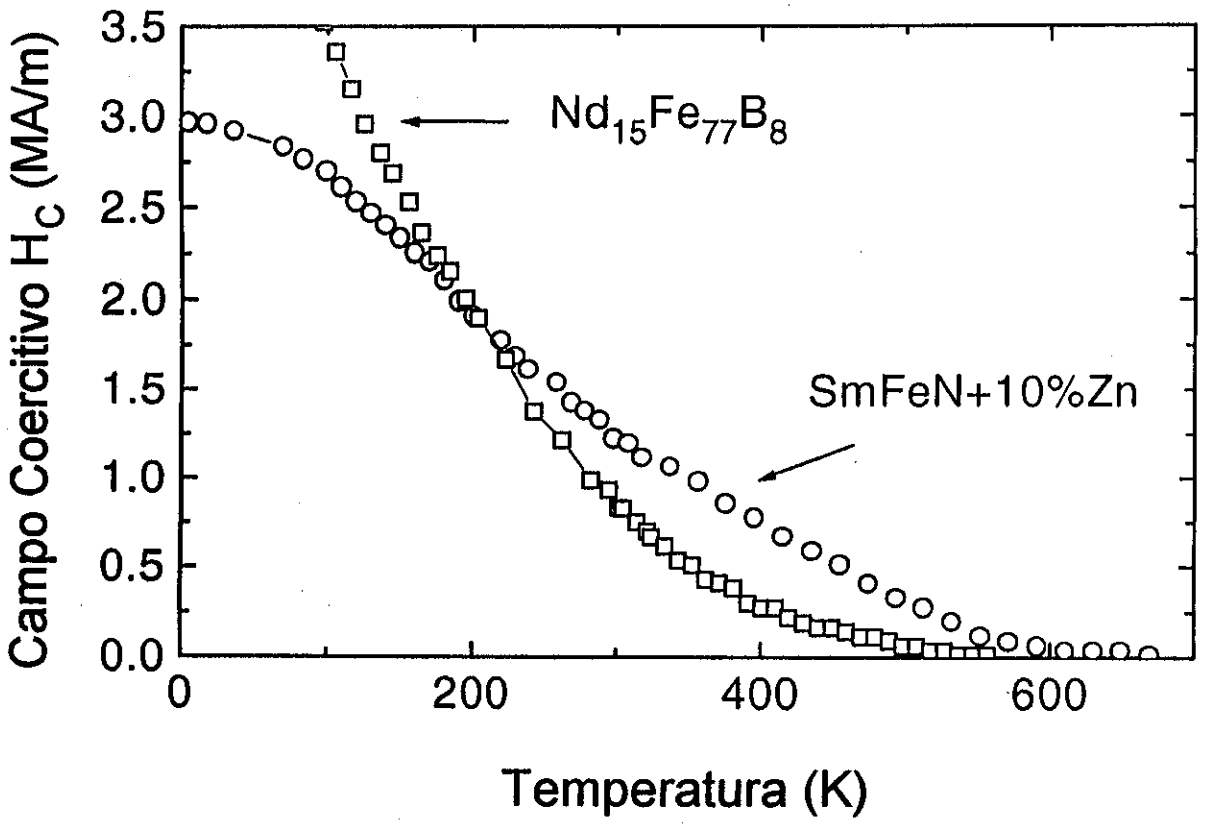


Figura V.8 : Dependência do campo coercivo H_c com a temperatura para o ímã de Sm-Fe-N ligado com 10% de Zn. Os dados para um ímã de $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ [Kou and Kronmüller 94] são apresentados para comparação.

4. 1 .1 Teste do Mecanismo de pinning

A análise da dependência do campo coercivo com a temperatura, baseada no modelo de *pinning*, será realizada ajustando os dados experimentais à equação (V.17), para as diferentes geometrias dos centros de *pinning*.

De acordo com a teoria micromagnética [Hilzinger and Kronmüller 75][Hilzinger 77][Kronmüller 78], para uma parede de domínio aprisionada por uma heterogeneidade planar com $r_0 < \delta_B$, o campo coercivo pode ser descrito como:

$$H_c = \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \frac{\pi}{\delta_B} r_0 - N_{eff} M_S \qquad \text{(V.18)}$$

onde $\alpha_\varphi = 1$. Uma vez que o coeficiente N_{eff} não varia com a temperatura, uma relação linear entre

H_c/M_S e $2\pi K_1 / 3\sqrt{3}\delta_B \mu_0 M_S^2$ justificaria a equação (V.18).

Com o objetivo de testar se uma parede de domínio no ímã de Sm-Fe-N estudado é aprisionada por uma heterogeneidade planar com $r_0 < \delta_B$, traçamos o gráfico H_c/M_S em função de $2\pi K_1 / 3\sqrt{3}\delta_B \mu_0 M_S^2$ como ilustra a figura (V.9).

Os resultados da figura (V.9) mostram que uma relação linear pode ser ajustada somente em um intervalo limitado de temperatura acima de 317 K. O ajuste linear desses dados através da equação (V.19) fornece os valores: $2r_0 = 6.4$ nm e $N_{eff} = 1.7$. De acordo com o valor de r_0 ajustado, o parâmetro α_K pode ser calculado a partir de (V.5), fornecendo $\alpha_K = 0.45$ em 300 K. O valor obtido para α_K está em contradição com a suposição feita para o modelo de *pinning*, onde α_K deve assumir valores menores do que 0.3. Com base nesses resultados podemos concluir que defeitos cristalográficos como deslocações e vacâncias não influenciam significativamente o processo de reversão da magnetização em ímãs anisotrópicos aglutinados com Zn.

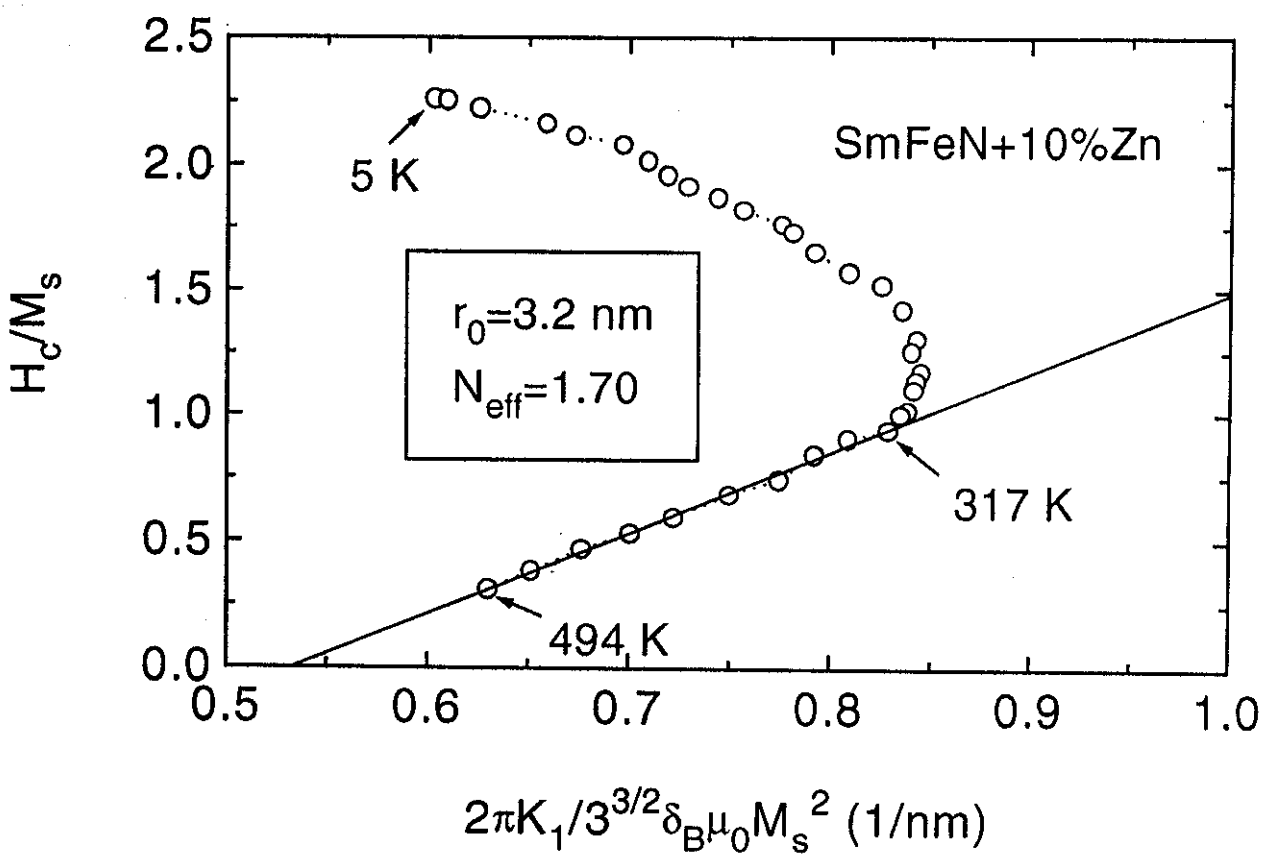


Figura V.9 : **Teste do mecanismo de *pinning* para o ímã anisotrópico de Sm-Fe-N aglutinado com 10% de Zn, considerando uma heterogeneidade planar com $r_0 < \delta_B$.**

Agora vamos analisar o caso de uma parede de domínio aprisionada por uma heterogeneidade planar em que $r_0 > \delta_B$. O campo coercivo será descrito como:

$$H_c = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}\frac{2\delta_B}{3\pi}\frac{1}{r_0} - N_{eff}M_S \qquad (V.20)$$

Caso essa equação seja obedecida, podemos estabelecer uma relação linear entre H_c/M_S e $4K_1\delta_B / 3\pi\mu_0 M_S^2$, justificando o modelo. O gráfico de H_c/M_S em função de $4K_1\delta_B / 3\pi\mu_0 M_S^2$ é mostrado na figura (V.10).

O ajuste linear dos dados a partir da equação (V.21), fornece valores negativos para r_0 e N_{eff}, o que não tem significado físico. Portanto podemos concluir que uma heterogeneidade planar estendida não influencia no processo de reversão da magnetização em ímãs anisotrópicos aglutinados com Zn.

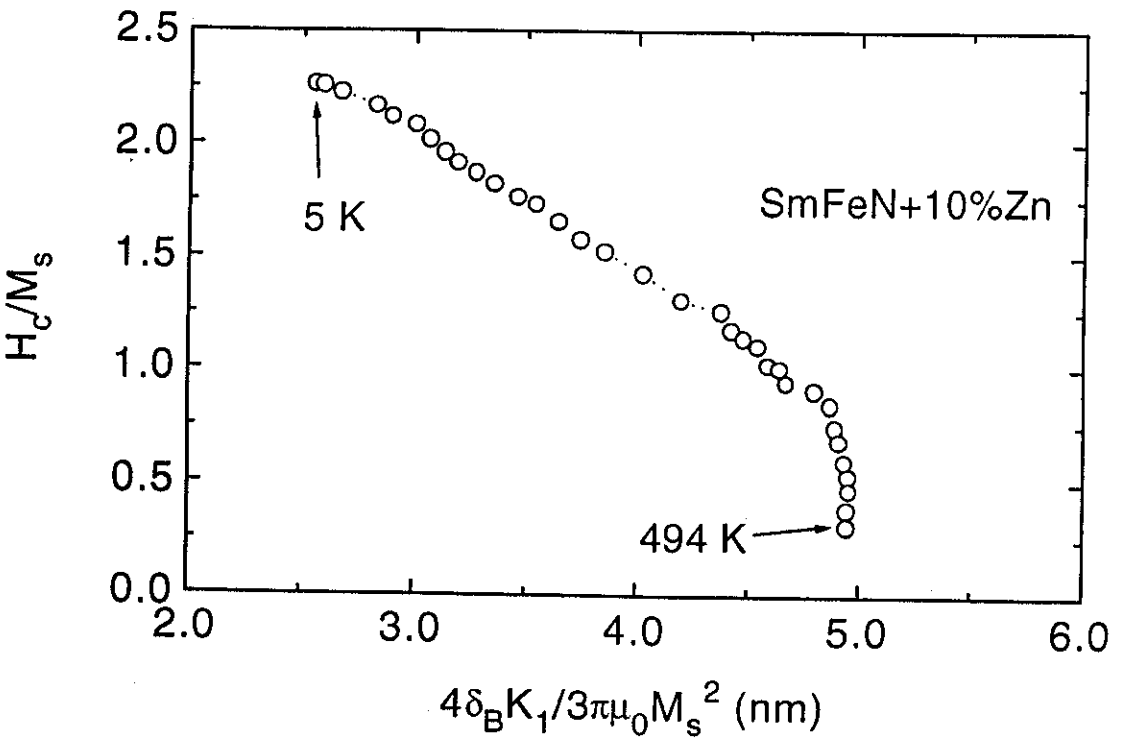


Figura V.10 : Teste do mecanismo de *pinning* para o ímã anisotrópico de Sm-Fe-N aglutinado com 10% de Zn, considerando uma heterogeneidade planar com $r_0 > \delta_B$.

A análise realizada nos leva a concluir que o processo de *pinning* não deve ser o mecanismo dominante na reversão da magnetização em ímãs anisotrópicos de Sm-Fe-N aglutinados com 10%

de Zn. Entretanto, devemos notar que uma análise completa da coercividade devido a um mecanismo de *pinning* requer uma investigação cuidadosa da microestrutura, e mais ainda, da estrutura de domínios do ímã.

4. 1 .2 Teste do Mecanismo de Nucleação

A análise da dependência do campo coercivo com a temperatura, baseada no modelo de nucleação, será realizada inicialmente considerando uma rotação uniforme dos momentos magnéticos descrita pela equação (V.1). Para verificar a validade desta equação o gráfico de H_c/M_S em função de $2K_1/\mu_0 M_S^2$ é ilustrado na figura (V.11).

Os resultados mostram que a reversão da magnetização não ocorre através da rotação uniforme dos momentos. Caso contrário, deveríamos encontrar uma relação linear entre H_c/M_S e $2K_1/\mu_0 M_S^2$ em todo o intervalo de temperatura estudado, e o ajuste da equação (V.1) aos dados experimentais resultaria em $\alpha = 1$.

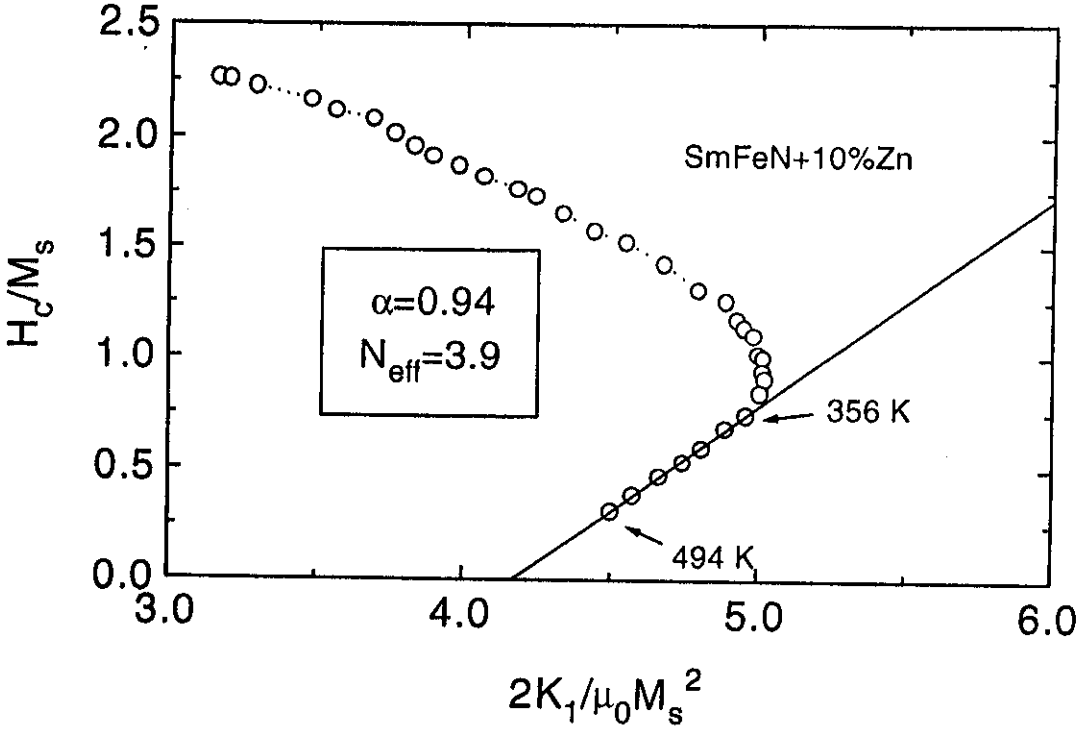


Figura V.11 : Teste do processo de reversão da magnetização para o ímãs de Sm-Fe-N através do mecanismo de rotação uniforme dos domínios.

Para uma análise quantitativa do campo coercivo, em geral deve-se levar em conta a existência de uma de probabilidade $P(\varphi)$ de distribuição dos grãos desalinhados. Assim, para se obter um valor representativo para φ^{eff} é necessário realizar uma média. O tipo de média a ser usada vai depender do acoplamento magnético entre os grãos vizinhos. Em geral, dois casos extremos são considerados:

$$\alpha_{\varphi}^{eff} = \alpha_{\varphi}^{\text{int}} = \int p(\varphi)\alpha_{\varphi} d\varphi \qquad \text{(V.22)}$$

Nesse caso, supõe-se que todos os grãos estão magneticamente isolados uns dos outros, e revertem sua magnetização individualmente, sem que influenciem os grãos vizinhos. Esse é o caso para os ímãs permanentes isotrópicos [Kou *et al* 93].

Quando existe um forte acoplamento magnético entre os grãos:

$$\alpha_{\varphi}^{eff} = \alpha_{\varphi}^{\min} \qquad \text{(V.23)}$$

Nesse caso, a reversão da magnetização de um dos grãos inclui a reversão de todos os vizinhos mais próximos. A coercividade do aglomerado de grãos nesse caso depende somente do grão que apresenta o menor campo de nucleação. Esse é o caso para ímãs permanentes anisotrópicos [Kou and Kronmüller 94]. Em nossa análise, vamos considerar somente esse segundo caso.

A influência dos grãos desalinhados será analisada ajustando a equação (V.24) aos dados experimentais, tomando $\alpha_{\varphi} = \alpha_{\varphi}^{\min}$ e $H_n = 2K_1 / \mu_0 M_S^2$. A figura (V.12) ilustra o gráfico de H_c / M_S em função de $2K_1\alpha_{\varphi}^{\min} / \mu_0 M_S^2$.

Comparando os resultados das figuras (V.11) e (V.12), o intervalo de validade da relação linear é aumentado de 356 - 494 K para 150 - 494 K, o que reflete a importância do desalinhamento dos grãos. O ajuste da reta traçada na (V.12) fornece: $\alpha_K = 0.91$ (logo $\alpha_K > 0.3$, como previsto) e $N_{eff} = 2.01$. Tomando $\Delta K_1 = 0.9K_1$, da equação (V.4) obtemos: $2r_0 = 1.58$ nm em temperatura ambiente. Este valor de $2r_0$ está dentro de um tamanho de uma célula unitária de $Sm_2Fe_{17}N_x$ ($a = 0.87$ nm e $c = 1.27$ nm), o que indica que as superfícies dos grãos de $Sm_2Fe_{17}N_x$ em no ímã anisotrópico de Sm-Fe-N aglutinado com 10% de Zn, são quase perfeitas e livres de defeitos cristalográficos.

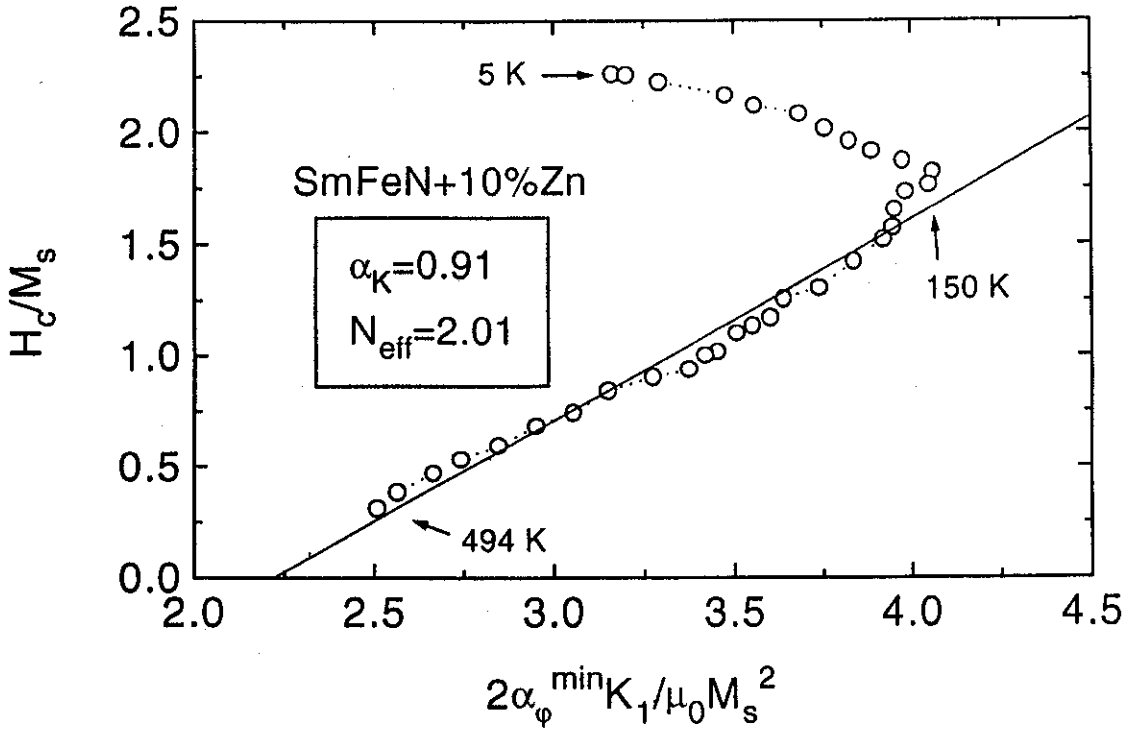


Figura V.12 : **Teste do processo de reversão da magnetização para o ímãs de Sm-Fe-N através do mecanismo de nucleação, levando em conta o fator que representa o desalinhamento dos grãos.**

Para testar a influência das constantes de anisotropia de ordem mais alta no campo de nucleação, vamos agora considerar $H_n = H_n^{II}$, definido pela equação (V.10). O gráfico de H_c/M_S em função de H_n^{II}/M_S é ilustrado na figura (V.13).

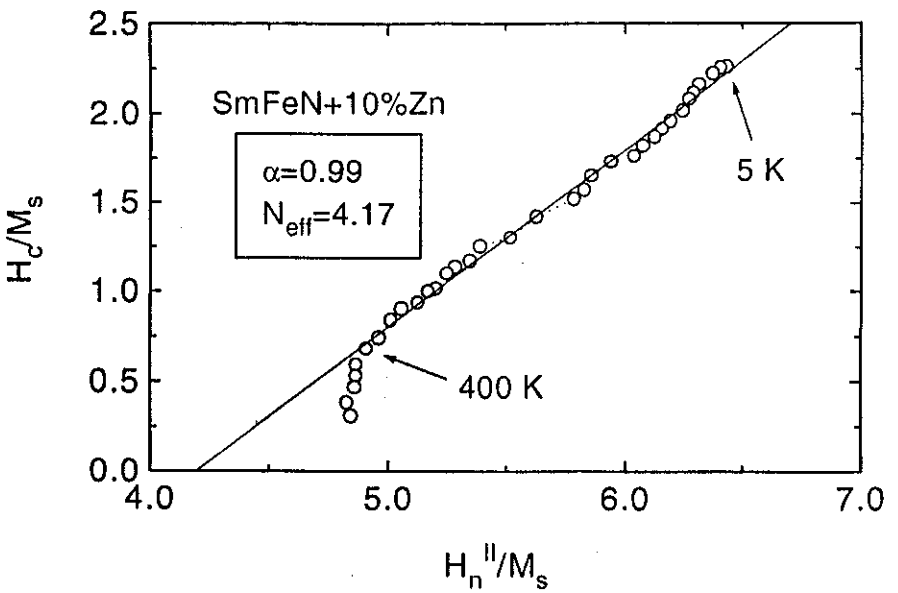


Figura V.13 : **Teste do campo de nucleação para o ímã de Sm-Fe-N aglutinado com 10% de Zn, levando em conta constantes de anisotropia de ordem mais alta.**

Uma relação linear entre H_c/M_S e H_n^{II}/M_S, pode ser estabelecida em um grande intervalo de temperatura entre 5 e 400 K, sugerindo que as constantes de anisotropia de ordem mais alta são importantes. Logo, o campo de nucleação é melhor descrito por H_n^{II} do que por H_n^{I}. O ajuste da relação linear fornece $\alpha = 0.99$, no qual α_φ e α_K estão incluídos, e $N_{eff} = 4.17$. O valor obtido para N_{eff} é muito grande. Isso se deve ao fato de que na análise apresentada na figura (V.13), os grãos do ímã foram considerados perfeitamente alinhados.

Para levar em conta o desalinhamento dos grãos que existe no ímã estudado, devemos usar H_n^{IImin} como sendo o campo de nucleação. A figura (V.14) mostra o gráfico H_c/M_S em função de H_n^{IImin}/M_S.

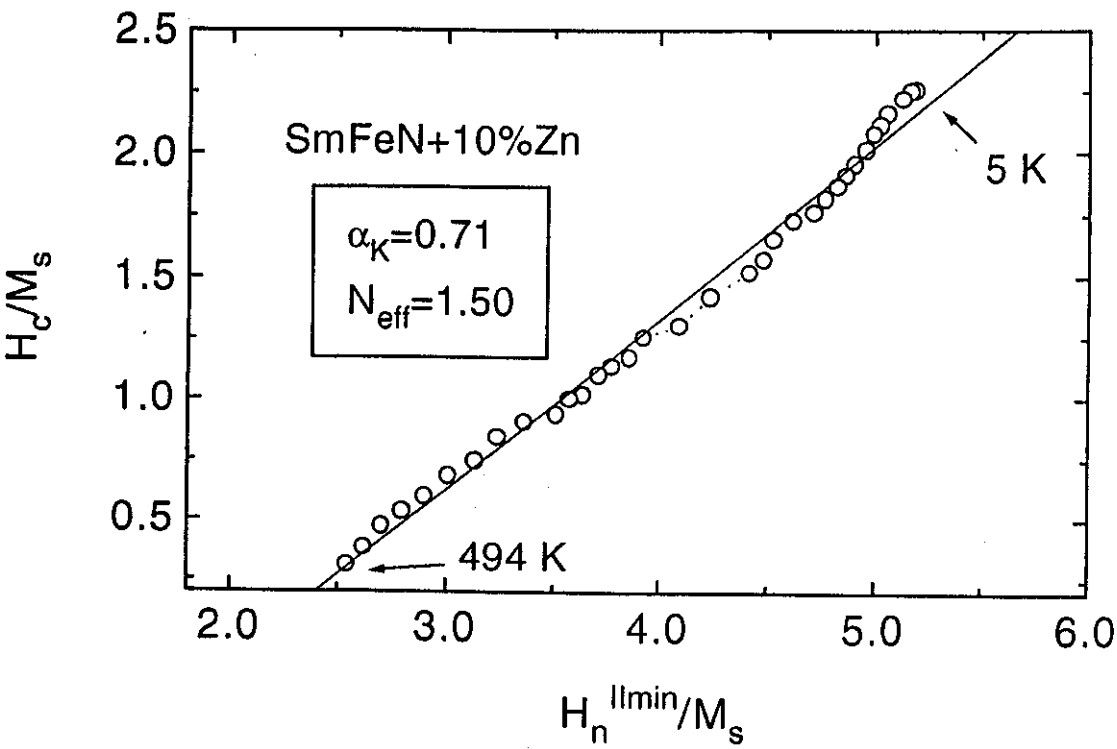


Figura V.14 : Teste do mecanismo de nucleação para o ímã de Sm-Fe-N aglutinado com 10% de Zn, tomando H_n^{IImin} como o campo de nucleação.

Usando H_n^{IImin} como sendo o campo de nucleação, conseguimos uma relação linear que ajusta os dados sobre todo o intervalo de temperatura estudado. Esse ajuste fornece $\alpha_K = 0.71$ (logo $\alpha_K > 0.3$, como previsto) e $N_{eff} = 1.50$. Considerando esses resultados e tomando novamente $\Delta K_1 = 0.9K_1$, da equação (V.4) obtemos: $2r_0$=1.77 nm em temperatura ambiente. A região

heterogênea, $2r_0$, está novamente dentro do tamanho de uma célula unitária de $Sm_2Fe_{17}N_x$ ($a = 0.87$ nm e $c = 1.27$ nm), o que concorda com a análise anterior de que as superfícies dos grãos de $Sm_2Fe_{17}N_x$ em um ímã anisotrópico de Sm-Fe-N aglutinado com Zn são quase perfeitas e livres de defeitos cristalográficos. Para confirmar esse fato, são necessárias maiores investigações da microestrutura do ímã em estudo.

A figura (V.15) ilustra o cálculo da dependência com a temperatura dos ângulos $\varphi(H_n^{min})$ com respeito à direção do campo aplicado, para $H_n^{min} = H_n^{Imin}$ e $H_n^{min} = H_n^{IImin}$. Essa análise mostra a importância dos grãos desalinhados na determinação do processo de reversão da magnetização. Nesse caso, para aumentar o campo coercivo é necessário reduzir o número de grãos que estão em um ângulo correspondente ao campo de nucleação mínimo. Também podemos notar que o ângulo em que o campo de nucleação é mínimo varia com a temperatura.

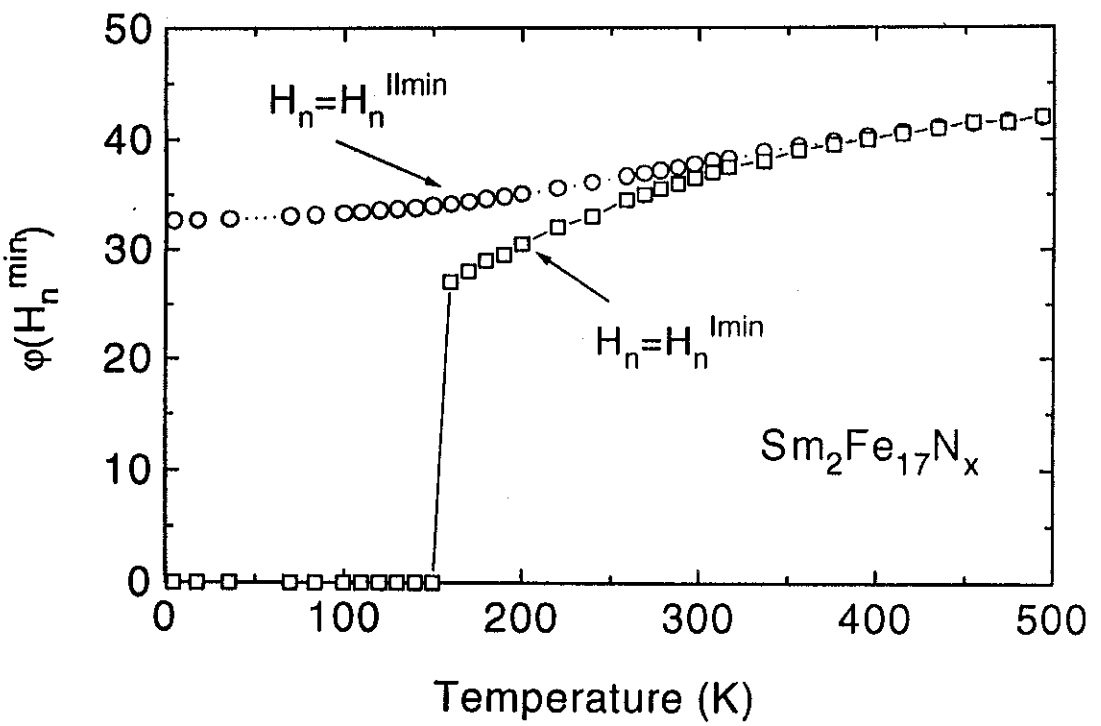


Figura V.15 : Resultados do cálculo da dependência com a temperatura do ângulo $\varphi(H_n^{min})$ com respeito à direção do campo aplicado. $\varphi(H_n^{min})$ representa o ângulo para o qual o campo de nucleação é mínimo.

As análises realizadas mostram que o modelo de nucleação fornece uma descrição satisfatória da coercividade do ímã anisotrópico de Sm-Fe-N aglutinado com 10% de Zn, de onde

concluímos que o processo de reversão da magnetização é determinado pelo mecanismo de nucleação. Neste ímã, consideramos que há um forte acoplamento entre os grãos, de maneira que a reversão da magnetização de um grão, induz a reversão dos grãos vizinhos. Assim, o campo coercivo é determinado pelos grãos com campo de nucleação mínimo.

5. Ímãs Permanentes de $Sm_2Fe_{17}N_x$ Produzidos por HDDR

O desenvolvimento de uma microestrutura constituída de pequenos grãos favorece a obtenção de altos campos coercivos. A respeito disso, o processo de Hidrogenação-Desproporção-Dessorção-Recombinação (HDDR) apresenta vantagens únicas. Partículas de Sm_2Fe_{17} com tamanho médio de grão menor do que 0.5 μm são obtidas diretamente da amostra massiva e uma alta coercividade é conseguida com a nitrogenação dessas partículas. O esquema simplificado do processo de produção pode ser visto na figura (V.16).

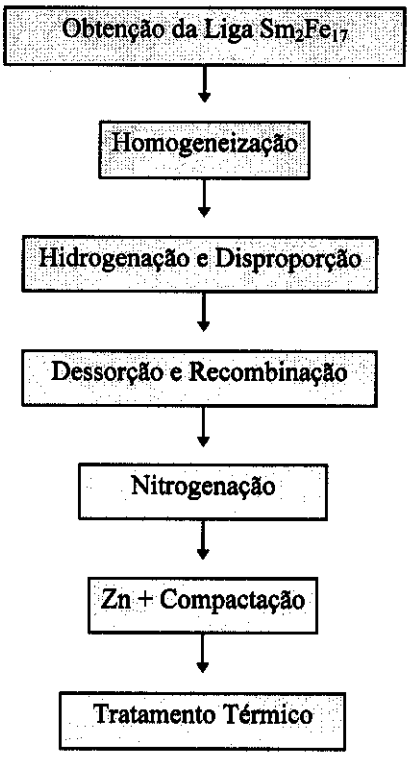


Figura V.16 : Esquema do processo de obtenção de ímãs permanentes de Sm-Fe-N pelo método de HDDR associado à aglutinação com Zn.

A liga inicial Sm_2Fe_{17} é obtida através de fusão dos elementos puros em forno de arco ou de indução. A amostra obtida é submetida a um tratamento térmico em atmosfera inerte para homogeneização (1273 °C/ 7 dias em atmosfera de Ar). Em seguida um tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio (1 bar) é realizado em temperaturas acima de 793 K. Nessa temperatura, o hidrogênio é absorvido, causando a desproporção da fase Sm_2Fe_{17}, que se decompõe originando uma mistura fina de pó, segundo a reação:

$$Sm_2Fe_{17} + H \Rightarrow SmH_x + \alpha\text{-}Fe$$

Submetendo o material decomposto a um tratamento térmico em altas temperaturas e suficientemente baixa pressão de hidrogênio, esse gás é liberado da fase SmH_x. O resultado deste processo é a obtenção de partículas de Sm_2Fe_{17} com tamanho médio de grão menor do que 0.5 μm. O pó recombinado é tratado termicamente em atmosfera de nitrogênio formando $Sm_2Fe_{17}N_x$. O pó do nitreto obtido é aglutinado com Zn e submetido a um tratamento térmico. O ímã obtido tem características isotrópicas, devido à presença de grãos ultrafinos de $Sm_2Fe_{17}N_x$ randomicamente distribuídos.

Nos ímãs estudados, a recombinação de SmH_x e α-Fe para formar finos grãos de Sm_2Fe_{17} foi realizada através de tratamentos térmicos em vácuo (10^{-2} mbar) para cinco diferentes temperaturas: 923 K (3 h), 1048 K (1 h) e 1273 K (1 h). O pó recombinado foi submetido à nitrogenação para formar $Sm_2Fe_{17}N_x$ a 723 K, durante 10 h e pressão de 1 bar de N_2. O pó de $Sm_2Fe_{17}N_x$ obtido foi misturado com Zn nas proporções 5% e 15% em peso de Zn, e submetido a um tratamento térmico a 700 K por 100 min.

5. 1 Dependência de H_c com a Temperatura

A dependência do campo coercivo com a temperatura foi determinada para ímãs de $Sm_2Fe_{17}N_x$ produzidos por HDDR, aglutinados com diferentes quantidades de Zn. Os resultados para amostras recombinadas em diferentes temperaturas são ilustrados na figura (V.17).

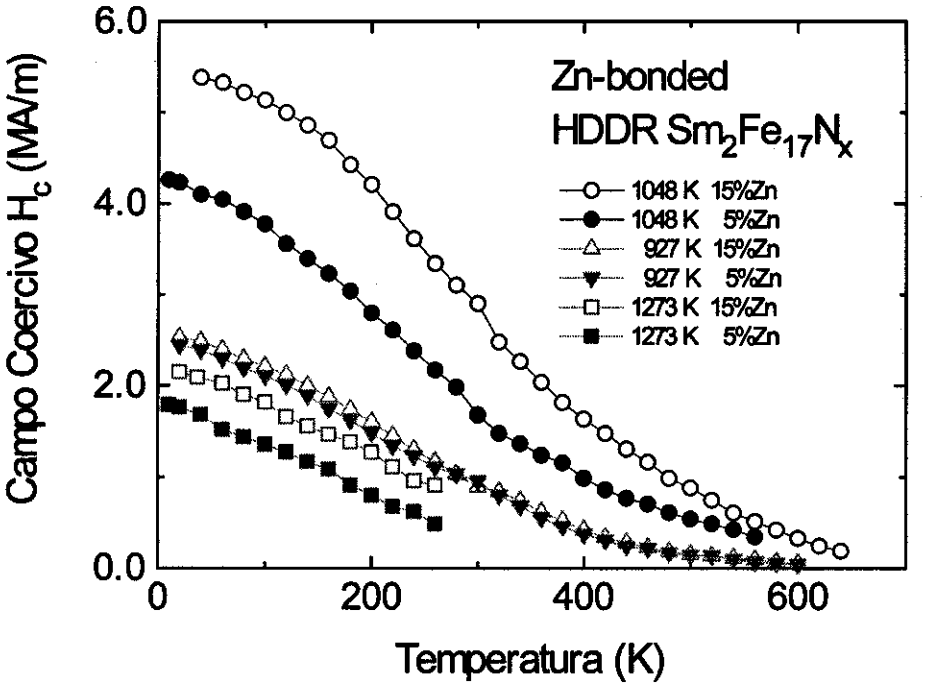


Figura V.17 : Dependência do campo coercivo com a temperatura para ímãs isotrópicos de $Sm_2Fe_{17}N_x$ produzidos por HDDR e aglutinados com Zn. As amostras possuem diferentes temperaturas de recombinação e/ou porcentagens de Zn.

Esses resultados mostram claramente que os maiores valores para o campo coercivo são alcançados para os ímãs recombinados a 1048 K. Além disso, os ímãs aglutinados com 15% de Zn apresentam campos coercivos maiores do que os produzidos com 5% de Zn, para uma mesma temperatura de recombinação. Essa diferença é bastante grande no caso dos ímãs recombinados a 1048 K, e diminui para os ímãs recombinados a 927 K.

O valor de H_c medido a temperatura ambiente para $Sm_2Fe_{17}N_x$ recombinado a 1048 K e aglutinado com 15% de Zn é de aproximadamente 2.4 MA/m, o que é comparável ao valor de H_c obtido para ímãs produzidos por *mechanical alloying* (figura V.5). Isto sugere que esse ímã em particular, consiste praticamente de partículas com monodomínios. Para reforçar esse fato, a microestrutura de amostras de Sm_2Fe_{17} recombinada em diferentes temperaturas é ilustrada na figura (V.18).

O tamanho de grão das partículas de Sm_2Fe_{17} obtido no final do processo de HDDR, depende fortemente da temperatura de recombinação; quanto maior essa temperatura, maior o tamanho de grão obtido. Para temperaturas inferiores a 1048 K, o tamanho médio das partículas

obtidas é menor que 0.5 μm. Segundo as estimativas feitas na seção 33, esse tamanho é da ordem do diâmetro crítico de um monodomínio de Sm_2Fe_{17} (D_c = 320 nm a 300 K).

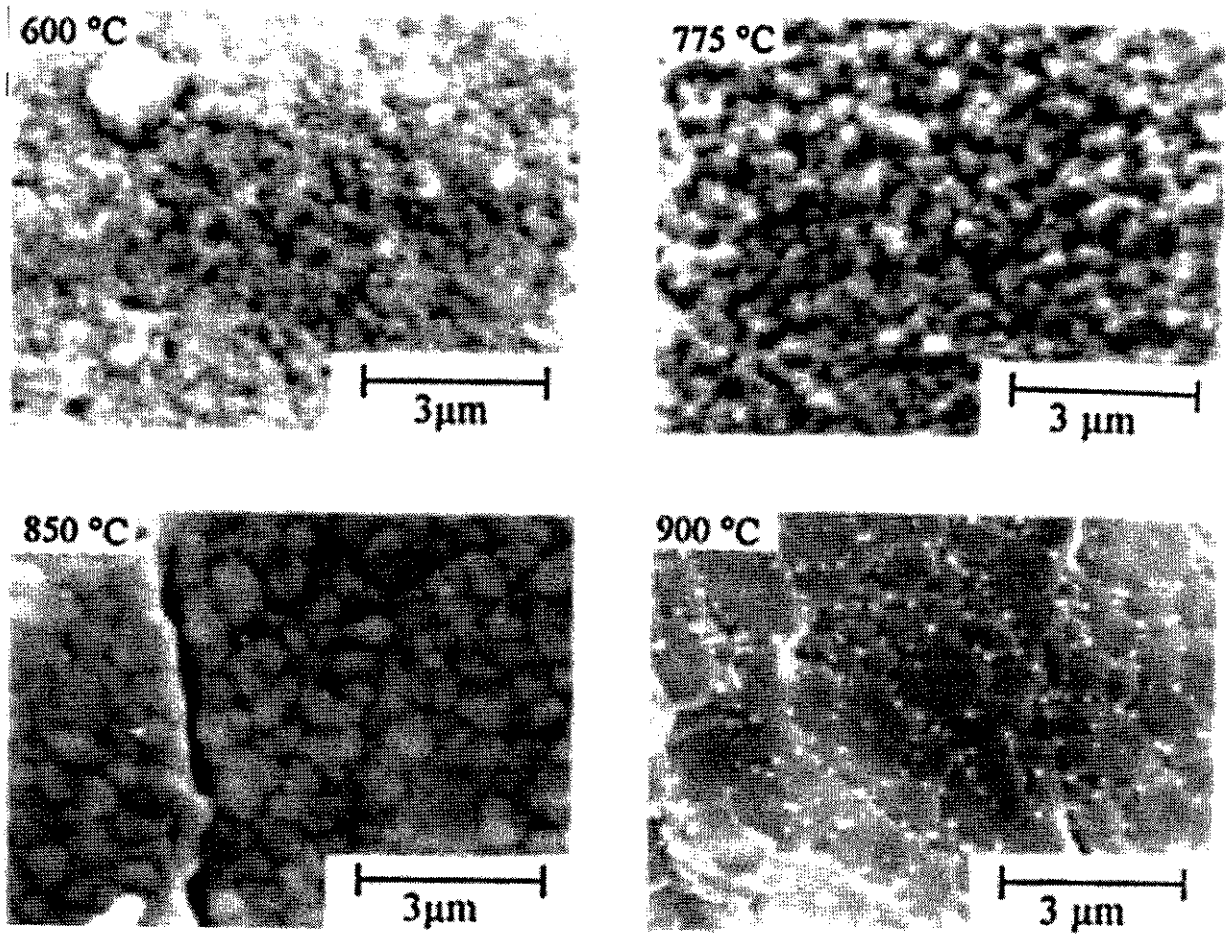


Figura V.18 : Micrografias de amostras de Sm_2Fe_{17} recombinada em diferentes temperaturas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Para melhor entender o comportamento de $H_c(T)$ na figura (V.17), determinamos a dependência do campo de anisotropia para ímãs recombinados em diferentes temperaturas e com diferentes quantidades de Zn (figura V.19).

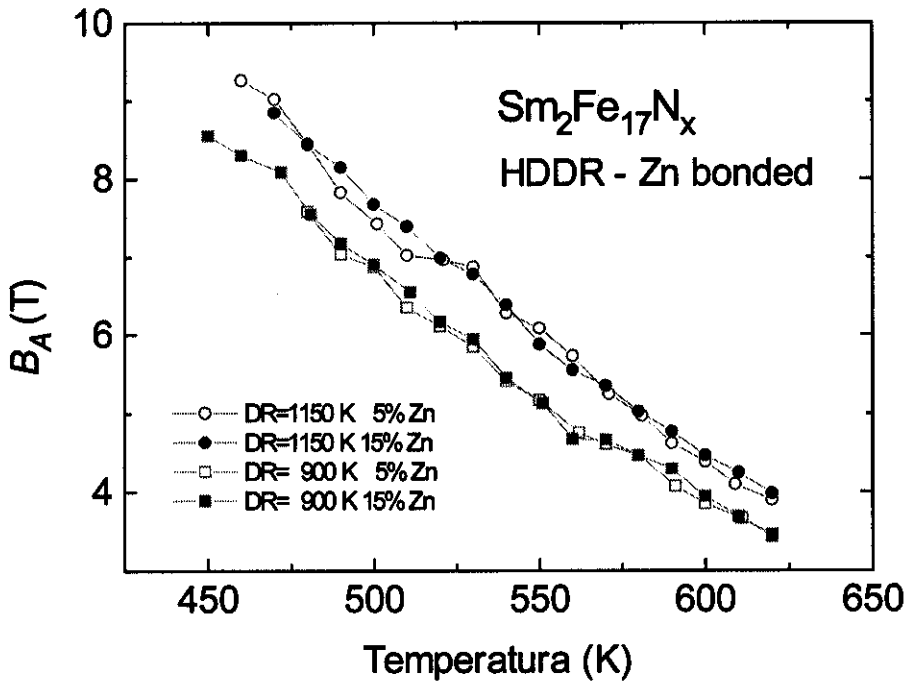


Figura V.19 : Dependência do campo de anisotropia com a temperatura para ímãs de $Sm_2Fe_{17}N_x$ obtidos por HDDR, em duas diferentes temperaturas de recombinação, e aglutinado com 5 e/ou 15% em peso de Zn.

Para ímãs recombinados a uma mesma temperatura, não há diferença no campo de anisotropia obtido com a variação da quantidade de Zn. No entanto, diferentes temperaturas de recombinação originam diferentes valores de campo de anisotropia.

O campo de anisotropia é uma propriedade intrínseca do material, e portanto não é influenciada pela microestrutura. Para explicar o comportamento encontrado, devemos supor que a fase magnética principal nos ímãs recombinados em baixa temperatura é diferente da fase magnética principal nos ímãs recombinados em alta temperatura. De fato, resultados da difração de raio-x nos compostos pulverizados de Sm_2Fe_{17} obtidos por HDDR em diferentes temperaturas de recombinação [Wendhausen *et al* 94], sugerem que em baixas temperaturas, Sm_2Fe_{17} tende a cristalizar na estrutura $TbCu_7$. Nessas amostras, é encontrada uma grande quantidade de α-Fe, reforçando a idéia de que a fase formada tem uma estequiometria mais pobre em Fe com relação à Sm_2Fe_{17}.

5. 1 .1 Análise Micromagnética

Em ímãs com forte anisotropia magnetocristalina, foi mostrado que a coercividade pode ser relacionada com o campo de nucleação mínimo descrito na seção 2.1 [Kronmüller *et al* 87][Martinek and Kronmüller 90]:

$$H_c = \alpha_K H_n^{\min} - N_{eff} M_s$$

No intervalo de temperaturas estudado, a relação entre as constantes de anisotropia obedece à condição $-2K_2 \leq K_1 \leq 4K_2$ (figura V.3), e uma análise qualitativa dos dados experimentais pode ser feita testando-se a relação acima, através das equações (V.4),(V.10) e (V.11).

A figura (V.20) ilustra o ajuste linear realizado para as curvas H_c / M_S versus $H_n^{\min} / M_S$, obtidas para ímãs de $Sm_2Fe_{17}N_x$ produzidos por HDDR e aglutinados com Zn.

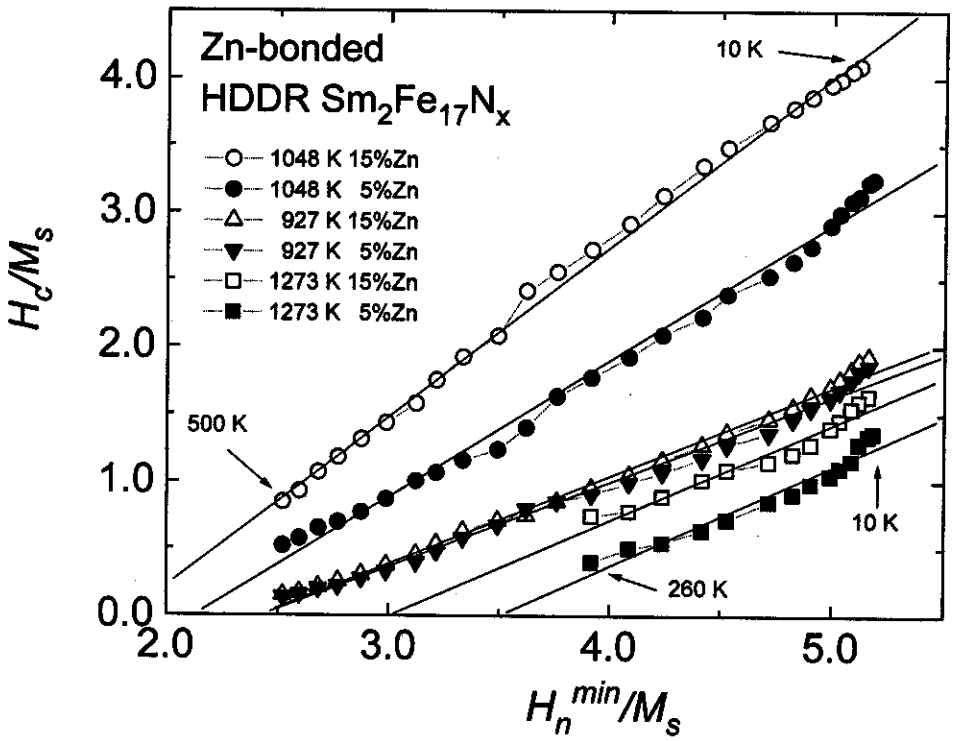


Figura V.20 : Ajuste linear para as curvas H_c / M_S versus $H_n^{\min} / M_S$, obtidas para ímãs de $Sm_2Fe_{17}N_x$ obtidos por HDDR e aglutinados com Zn.

Os valores para α_K e N_{eff} obtidos são apresentados na tabela (V.2).

Zn*(%)	TR**(K)	α_K	N_{eff}
15	1273	0.71	2.12
5	1273	0.74	2.57
15	1048	1.26	2.30
5	1048	1.01	2.16
15	927	0.66	1.59
5	927	0.63	1.54

*% em peso de Zn **temperatura de recombinação

Tabela V.2 : Parâmetros microestruturais α_K e N_{eff}, ajustados para os ímãs de Sm-Fe-N produzidos por HDDR e aglutinados com diferentes quantidades de Zn.

Os valores obtidos para α_K são muito maiores do que 0.3, sugerindo que o mecanismo que controla a reversão da magnetização nesses ímãs é o da nucleação.

Nos ímãs recombinados a 927 K, os parâmetros α_K e N_{eff}, não diferem muito para os ímãs aglutinados com 5% e 15% de Zn. Para os ímãs recombinados a 1048 K, N_{eff} é praticamente constante, enquanto que α_K é muito maior para o ímã com 15% de Zn. Para a temperatura de recombinação de 1273, α_K é praticamente constante, enquanto que N_{eff} é menor nos ímã com 15% de Zn.

Antes de discutir o papel do Zn no aumento da coercividade destes ímãs, é necessário comentar sobre a microestrutura da amostra de $Sm_2Fe_{17}N_x$ produzida por HDDR. A principal diferença entre o composto Sm_2Fe_{17} obtido por HDDR e a liga mãe é que os grãos obtidos no primeiro caso são muito menores. Durante o processo de nitrogenação não devem ocorrer mudanças na microestrutura, uma vez que a temperatura utilizada é baixa (723 K). No processo de aglutinação com Zn, a superfície das partículas pode ser modificada, mas as fronteiras de grão, dentro das partículas, serão menos influenciadas.

A coercividade das amostras recombinadas a 927 K é provavelmente controlada pela presença de fases secundárias como α-Fe e $SmFe_7$, mas não por modificações no material causadas pela presença do Zn. Assim, α_K e N_{eff} e também H_c são praticamente independentes do conteúdo de Zn.

O pó recombinado a 1048 K mostra uma coercividade de aproximadamente 1.2 MA/m a temperatura ambiente, mesmo sem recobrimento com Zn [Wendhausen *et al* 94]. A análise micromagnética sugere que o aumento da coercividade destes materiais quando recobertos com Zn, ocorre principalmente devido à redução das irregularidades na superfície dos grãos. Isso explicaria os altos valores de α_K para ímãs com maior quantidade de Zn. Esse fato surpreende, pois as partículas de $Sm_2Fe_{17}N_x$ consistem de pequenos grãos aleatoriamente orientados, e a maioria das fronteiras de grão não seriam modificadas pelo Zn. Entretanto, podemos entender que um domínio inverso irá nuclear preferencialmente em grãos que dividem suas fronteiras com a superfície das partículas. Assim que esses grãos são desmagnetizados, os grão internos também serão, devido à forte interação magnética entre eles. Se esse argumento é correto, qualquer melhoria na superfície das partículas devido ao Zn, será sentida por todos os grãos. A interação magnética ente os grãos internos é também sugerida pelo comportamento das curvas de magnetização inicial de ímãs de SmFeN produzidos por HDDR e aglutinados com polímero [Eckert *et al* 94].

O aumento na coercividade no material recombinado a 1273 K pela introdução de Zn ocorre principalmente devido ao alisamento das fronteiras de grãos. Isso se deve ao fato de que o tamanho das grãos obtidos para essa temperatura de recombinação é muito maior do que os obtidos para uma recombinação a 1048 K (figura V.18).

6. Comentários

Neste capítulo estudamos os mecanismos de coercividade em ímãs de Sm-Fe-N obtidos através de diferentes métodos. Os processos de reversão da magnetização foram determinados através da análise da dependência com a temperatura do campo coercivo, com base no modelo micromagnético de Kronmüller, que leva em consideração a influência dos parâmetros microestruturais. Os resultados mostram que o mecanismo de nucleação de domínios reversos é dominante.

Para o ímã anisotrópico de Sm-Fe-N aglutinado com 10% de Zn, a dependência com a temperatura do campo coercivo H_c é melhor descrita pela relação $H_c = \alpha_K H_n^{\min} - N_{eff} M_s$ do que

por $H_c = \alpha_K H_n - N_{eff} M_s$, sugerindo que os grãos de $Sm_2Fe_{17}N_x$ nesse ímã possuem um forte acoplamento magnético.

Em ímãs produzidos por HDDR, a coercividade é altamente influenciada pela temperatura de recombinação. Os melhores valores de H_c são obtidos para a temperatura de 1048 K. Medidas do campo de anisotropia sugerem que para a recombinação a 927 K a fase formada não é a Sm_2Fe_{17}, indicando que esta temperatura é muito baixa para completar o processo.

Capítulo VI

Conclusões

Na primeira parte do trabalho, estudamos as propriedades magnéticas intrínsecas de vários compostos $R(\mathrm{Fe},M)_{12}$, com ênfase na determinação do campo de anisotropia magnetocristalina e de transições de fase induzidas por temperatura e campo. O estudo destas transições de fase é importante uma vez que determina o intervalo de temperaturas em que o material pode ser utilizado para aplicações.

Em compostos $R\mathrm{Fe}_{12-x}\mathrm{Mo}_x$ conseguimos estabilizar a estrutura ThMn_{12} para valores de x tão baixos quanto 0.5 através de longos tratamentos térmicos em alta temperatura (30 dias - 1373 K). A caracterização magnética destes compostos mostrou que a substituição de Fe por Mo enfraquece rapidamente as propriedades magnéticas, ressaltando a importância de se obter compostos com baixa concentração de Mo.

Através de medidas de susceptibilidade a.c. e da dependência com a temperatura do campo de anisotropia em compostos $\mathrm{YFe}_{12-x}\mathrm{Mo}_x$, determinamos que a sub-rede do Fe tem contribuição uniaxial em todo o intervalo de temperatura onde a fase é magneticamente ordenada. Nestes compostos a introdução de N intersticial causa grandes modificações na anisotropia da sub-rede *3d*. Através de análises de raio-x mostramos que a anisotropia passa de uniaxial em $\mathrm{YFe}_{12-x}\mathrm{Mo}_x$ para planar em $\mathrm{YFe}_{12-x}\mathrm{Mo}_x\mathrm{N}_y$. Utilizando um novo método para realizar o alinhamento magnético de compostos com anisotropia basal, conseguimos medir o campo de anisotropia das amostras $\mathrm{YFe}_{12-x}\mathrm{Mo}_x$ em um amplo intervalo de temperatura.

Nos compostos em que R tem contribuição para as propriedades magnéticas, encontramos uma série de transições induzidas por temperatura e campo. Nos sistemas $\mathrm{NdFe}_{12-x}\mathrm{Mo}_x$ e $\mathrm{DyFe}_{12-x}\mathrm{Mo}_x$ transições de reorientação de *spin* foram encontradas. Em ambos, a temperatura em que esta transição ocorre é sensivelmente dependente da concentração de Mo, diminuindo com o aumento de x. As transições são resultantes de alterações no campo elétrico cristalino atuando no

íon de terra rara. A nitrogenação das amostras $NdFe_{12-x}Mo_x$ induz alta anisotropia uniaxial em $NdFe_{12-x}Mo_xN_y$ (B_A = 8 T a 300 K para $NdFe_{10}Mo_2$). Em $SmFe_{12-x}Mo_x$ uma anisotropia uniaxial é encontrada. Altos campos de anisotropia foram detectados para baixas concentrações de Mo (B_A = 10 T a 300 K para $SmFe_{11.5}Mo_{0.5}$). Este fato ressalta a importância do uso de altos campo para uma caracterização mais precisa destes compostos.

Os estudos no sistema $Tb_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$ mostraram a existência de uma única reorientação de *spin*. Esta transição foi interpretada como uma transição induzida pela temperatura onde a direção de fácil magnetização muda do eixo-*c* ($T \geq T_{rs2}$), via um cone ($T_{rs1} \leq T \leq T_{rs2}$), para o plano basal ($T \leq T_{rs2}$). Utilizando tratamento térmico em alta temperatura conseguimos estabilizar os compostos $Pr_{1-x}Y_xFe_{11}Ti$. Uma transição tipo FOMP foi observada em $Pr_{0.1}Y_{0.9}Fe_{11}Ti$ para temperaturas abaixo de 120 K.

Na segunda parte do trabalho estudamos os mecanismos de coercividade em ímãs de Sm-Fe-N obtidos através de dois métodos diferentes. Os processos de reversão da magnetização foram determinados através da análise da dependência com a temperatura do campo coercivo, com base no modelo micromagnético de Kronmüller, que leva em consideração a influência dos parâmetros microestruturais. Os resultados mostram que o mecanismo de nucleação de domínios reversos é dominante. Para o ímã anisotrópico de Sm-Fe-N aglutinado com 10% de Zn, a dependência com a temperatura do campo coercivo H_c é melhor descrita pela relação $H_c = \alpha_K H_n^{\min} - N_{eff} M_s$ do que por $H_c = \alpha_K H_n - N_{eff} M_s$, sugerindo que os grãos de $Sm_2Fe_{17}N_x$ nesse ímã possuem um forte acoplamento magnético. Em ímãs produzidos por HDDR, a coercividade é altamente influenciada pela temperatura de recombinação. Os melhores valores de H_c são obtidos para os ímãs recombinados a 1048 K. Medidas de campo de anisotropia sugerem que para a recombinação a 927 K a fase formada não é a Sm_2Fe_{17}, indicando que esta temperatura é muito baixa para completar o processo.

Referências

[Asti and Rinaldi 72] G.Asti, S.Rinaldi, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, (1972) ,1584.

[Asti and Rinaldi 74] G.Asti, S.Rinaldi, *J. Appl. Phys.*, **45**, (1974) ,3600.

[Asti and Bolzoni 80] G.Asti, F.Bolzoni, *J. Magn. Magn. Mat.*, **20** (1980) 29.

[Asti and Bolzoni 85] G.Asti, F.Bolzoni, *J. Appl. Phys.*, **58 (5)**, (1985) ,1924.

[de Boer *et al* 87] F.R. de Boer, Huang Ying-kai, D.B. de Mooij, H.K.J.Buschow, *J. Less Com. Met.*, **135**, (1987) ,199.

[Brooks *et al* 91] M.S.S.Brooks, L.Nordström, B.Johansson, *J. Phys. Condens. Matter*, **3** (1991) 3.

[Brooks *et al* 91a] M.S.S.Brooks, L.Nordström, B.Johansson, *J. Appl. Phys.*, **69**, (1991) ,5683.

[Brooks *et al* 92] M.S.S.Brooks, T.Gasche, S.Auluck, L.Nordström, L.Severin, J.Trygg, B.Johansson, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104-107**, (1992) ,1381.

[Brown 45] W.F.Brown Jr., *Rev. Mod. Phys.*, **17**, (1945) ,15.

[Buschow 71] K.H.J.Buschow, *Phys. Stat. Sol.*, **7** (1971) 199.

[Buschow 77] K.H.J.Buschow, *Rep. Prog. Phys.*, **40**, (1977) ,1179.

[Buschow 86] K.H.J.Buschow, *Mat. Sci. Rep.* **1** (1986) 1.

[Buschow 91] K.H.J.Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, (1991) ,79.

[Campbell 68] I.A.Campbell, *J. Phys. C*, **1** (1968) 687.

[Campbell 72] I.A.Campbell, *J. Phys. F*, **2** (1972) L47.

[Cheng *et al* 90] S.F.Cheng, Y.Xu, S.G.Sankar, W.E.Wallace, *Proc. 6th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys, Pittsburgh, PA*, **II**, (1990) ,400.

[Christides *et al* 93] C.Christides, A.Kostikas, X.C.Kou, R.Grössinger, *J. Phys. Cond. Matter*, **5**, (1993) ,8611.

[Coey and Sun 90] J.M:D.Coey, H.Sun, *J. Magn. Magn. Mater.*, **87**, (1990) ,L251.

[Croat *et al* 84] J.J.Croat, J.F.Herbst, R.W.Lee, F.E.Pinkerton, *J. Appl. Phys.* **55 (6)** (1984) 2078.

[Denissen *et al* 90] C.J.M.Denissen, R.Coehoorn, K:H.J.Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, **87**, (1990) ,51.

[Ding and Rosenberg 90] J.Ding, M.Rosenberg, *J. Marn. Magn. Mater.*, **83**, (1990) ,257.

[Ding *et al* 92] J.Ding, L.Street, P.G.McCormick, *J. Magn. Magn. Mater.*, **115**, (1992) ,211.

[Durst and Kronmüller 86] K.D.Durst, H.Kronmüller, *J: Magn. Magn. Mat.*, **59**, (1986), 86.

[Fuming *et al* 91] Y.Fuming, Q.A.Li, R.W.Zhao, J.P.Kuang, F.R.de Boer, K.V.Rao, G.Nicolaides, K.H.J.Buschow, *J. Alloys and Comp.*, **177**, (1991) ,93.

[Gersdorf *et al* 88] R.Gersdorf, L.W.Roeland, W.C.M.Mattens, *IEEE Trans. Magn.*, **24**, (1988), 1052.

[Givord *et al* 84] D.Givord, H.S.Li, P.P. de la Bâthie, *Sol. State Commun.*, **51**, (1984) ,857.

[Gong and Hadjipanayis 93] W.Gong, G.C.Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.*, **73**, (1993) ,6245.

[Grössinger 82] R.Grössinger, *J. Phys. D*, **15**, (1982) ,1545.

[Grössinger *et al* 88] R.Grössinger, Ch.Gigler, A.Kereszte, H.Fillunger, *IEEE Trans. Magn.*, **24**, (1988) ,970.

[Helmholdt and Buschow 88] R.B.Helmholdt, K.H.J.Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, **83**, (1988) ,L33.

[Herbst *et al* 84] J.F.Herbst, J.J.Croat, F.E.Pinkerton, *Phys. Rev. B*, **29**, (1984) ,4176.

[Herbst 91] J.F.Herbst, *Rev. Mod. Phys.*, **63**, (1991) ,819.

[Hilzinger and Kronmüller 75] H.R.Hilzinger, H.Kronmüller, *Phys. Lett.*, **51A**, (1975) ,59.

[Hilzinger 77] H.R.Hilzinger, *Appl. Phys.*, **12**, (1977) ,253.

[Hirosawa *et al* 86] S.Hirosawa, Y.Matsuura, H.Yamamoto, S.Fujimura, M.Sagawa, H.Yamaushi, *J. Appl. Phys.*, **59**, (1986) ,873.

[Hu *et al* 88] B.P.Hu, H.S.Li, J.P.Gavigan, J.M.D.Coey, *J. Phys.: Cond. Mater*, **1**, (1988) 755.

[Hu *et al* 88a] J.Hu, T.Wang, S.Zhang, Y.Wang, Z.Wang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **74**, (1988), 22.

[Hu *et al* 89] B.P.Hu, H.S.Li, J.M.D.Coey, *Hiperfine Interactions*, **45**, (1989) ,233.

[Hu *et al* 90] B.P.Hu, H.S.Li, J.M.D.Coey, J.P.Gavigan , *Phys. Rev. B*, **41**, (1990) ,2221.

[Hu *et al* 90a] B.P.Hu, H.S.Li, J.M.D.Coey, *J. Appl. Phys.*, **67**, (1990) ,4838.

[Hu *et al* 92] J.Hu, X.C.Kou, H.Kronmüller, Zhouzeng-Zhou, *Phys. Status Solidi A*, **134**, (1992) ,499.

[Hu *et al* 93] J.Hu, X.C.Kou, H.Kronmüller, Bo-ping Hu, *Phys. Satatus Solidi A*, **139**, (1993), 199.

[Hurley and Coey 92] D.P.F.Hurley, J.M.D.Coey, *J. Phys.: Cond. Matter*, **4**, (1992), 5573.

[Jewell *et al* 92] G.W.Jewell, D.Howe, C.Schotzko, R.Grössinger, *IEEE Trans. Magn.*, **28**, (1992), 3114.

[Kaneko *et al* 89] T.Kaneko, M.Yamada, K.Ohashi, T.Tawara, R.Osugi, H.Yoshida, G.Kido, Y.Nakagawa, *Proc. 10th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Kioko, Japan*, , (1989) ,191.

[Kasuya 56] T.Kasuya, *Prog. Theor. Phys.*, **16**, (1956) ,45.

[Katter *et al* 90] M.Katter, J.Wecker, L.Schultz, R.Grössinger , *J. Magn. Magn. Mat.*, **92**, (1990), L14.

[Kido *et al* 87] G.Kido, S.Kajiwara, Y.Nakagawa, S.Hirosawa, M.Sagawa, *IEEE trans. Magn.*, **23**, (1987) ,3107.

[Kou *et al* 91] X.C.Kou, R.Grössinger, M.Katter, J.Wecker, L.Schultz, T.H.Jacobs,K.H.J.Buschow, *J. Appl. Phys.*, **70**, (1991) ,2272.

[Kou *et al* 91a] X.C.Kou, R.Grössinger, K.H.J.Buschov, *J. Magn. Magn. Mat.*, **101**, (1991) ,349.

[Kou *et al* 93] X.C.Kou, W.J.Qiang, H,Kronmüller, L.Schultz, *J. Appl. Phys.*, **74**, (1993) 6791.

[Kou *et al* 93a] X.C.Kou, T.S.Zhao, R.Grössinger, H.R.Kirchmayr, X.Li, F.R.de Boer, *Phys. Rev. B*, **47**, (1993) ,3231.

[Kou and Kronmüller 94] X.C.Kou, H.Kronmüller, *J. Phys. Cond. Matter*, **6**, (1994), 6691.

[Kou *et al* 94a] X.C.Kou, H.Kronmüller, D.Givord, M.F.Rossignol, *Phys. Rev. B*, **50** (1994a) 3849.

[Kou *et al* 95] X.C.Kou, R.Grössinger, G.Wiessinger, J.P.Liu, F.R. de Boer, *Phys. Rev. B*, **51**, (1995).

[Kronmüller 78] H.Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mat.*, **7** (1978) 341.

[Kronmüller *et al* 87] H.Kronmüller, K.D.Durst, D.Martinek, *J. Magn. Magn. Mat.*, **69** (1987) 149.

[Kronmüller 87] H.Kronmüller, *Phys. Stat. Sol.*, **144**, (1987) ,385.

[Kronmüller *et al* 88] H.Kronmüller, K.D.Durst, M.Sagawa, *J. Magn. Magn. Mat.*, **74** (1988) 291.

[Li *et al* 88] H.S.Li, B.P.Hu, J.P.Gavigan, J.M.D.Coey, L.Pareti, O.Moze, *J. de Physique*, **49**, (1988) ,C8-541.

[Li and Cadogan 92] H.S.Li, J.M.Cadogan, *J.Magn. Magn. Mater.*, **109**, (1992), L153.

[Martinek and Kronmüller 90] G.Martinek, H.Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mat.*, **86** (1990) 177.

[de Mooij and Buschow 87] B.D.de Mooij, K.H.J.Buschow, *Philips J. Res.*, **42**, (1987), 246.

[de Mooij and Buschow 88] B.D.de Mooij, K.H.J.Buschow, *J. Less Com. Met.*, **136**, (1988), 207.

[Moriya 65] T.Moriya, *Prog. Theor. Phys.*, **34-3** (1965) 329.

[Moze *et al* 88] O.Moze, L.Pareti, M.Solzi, W.I.F.David, *Sol. State Commun.*, **66**, (1988) ,465.

[Navarathna *et al* 93] A.Navarathna, H.Hegde, R.Rani, F.J.Cadieu, *J. Appl. Phys.*, **73**, (1993) ,6242.

[Niarchos *et al* 95] D.Niarchos, O.Kalogirou, V.Psycharis, J.Panayotopoulos, L.Saettas, *J. Alloys and Comp.*, **222**, (1995) ,44.

[Pareti 88] L.Pareti, *J. de Phys.*, **49**, (1988) ,551.

[Qi *et al* 92] Q.N.Qi, Y.P.Li, J.M.D.Coey, *J. Phys.: Cond. Matter*, **4**, (1992), 8209.

[Radwanski and Franse 88] R.J.Radwanski, J.J.M.Franse, *J. Magn. Magn. Mat.*, **74**, (1788), 43.

[Rodewald *et al* 93] W.Rodewald, B.Wall, M.Katter, M.Vilicescu, P.Schrey, *J. Appl. Phys.*, **73**, (1993) ,5899.

[Ruderman and Kittel 54] M.A.Ruderman, C.Kittel, *Phys. Rev.*, **96**, (1954) ,99.

[Sagawa and Hirosawa 88] M.Sagawa, S.Hirosawa, *J. Phys. C*, **8-49** (1988) 617.

[Sagawa *et al* 84] M.Sagawa, S.Fujimura, N.Togawa, H.Yamamoto, Y.Matsuura, *J. Appl. Phys.* **55 (6)** (1984) 2083.

[Schnitzke *et al* 90] K.Schnitzke, L.Schultz, J.Wecker, M.Katter, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, (1990) ,2853.

[Schultz *et al* 90] L.Schultz, K. Schnitzke, J.Wecker, *J. Magn. Magn. Mater.*, **83**, (1990) ,254.

[Stevens 67] K.W.H.Stevens, *Rep. Prog. Phys.*, **30**, (1967) ,189.

[Sucksmith and Thompson 54] W.Sucksmith, J.E.Thompson, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **225**, (1954) ,362.

[Sun *et al* 90] H.Sun, J.M.D.Coey, Y.Otani, D.P.F.Hurley, *J. Phys. Condens. Matter.*, **2**, (1990) ,6465.

[Sun *et al* 93] H.Sun, M.Akayama, K.Tatami, H.Fujii, *Physica B*, **183**, (1993), 33.

[Sun *et al* 93a] H.Sun, M.Akayama, H.Fujii, *Phys. Status Solidi A*, **140**, (1993), 107.

[Sun *et al* 93b] H.Sun, Y.Morii. H.Fujii, M.Akayama, S.Funahashi, *Phys. Rev. B*, **48**, (1993), 13333.

[Tang *et al* 93] Z.X.Tang, E.W.Singleton, G.C.Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.*, **73**, (1993) ,6254.

[Träuble *et al* 65] H.Träuble, O.Boser, H.Kronmüller, A.Seeger, *Phys. Stat. Sol.*, **10**, (1965) ,283.

[Träuble *et al* 66] H.Träuble, H.Kronmüller, A.Seeger, O. Boser, *Mat. Sci. Eng.*, **1**, (1966) ,167.

[Verhoef *et al* 88] R.Verhoef, F.R.de Boer, Zhang Zhi-dong, K.H.J.Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.*, **75**, (1988) ,319.

[Wang *et al* 92] Q.Wang, Z.G.Zhao, W.Liu, X.K.Sun, Y.C.Chuang, F.R.de Boer, *J. Magn. Magn. Mater.*, **109**, (1992) ,59.

[Wang *et al* 92a] Y.Z.Wang, G.C.Hadjipanayis, A.Kim, D.J.Sellmyer, W.B.Yelon, *J. Magn. Magn. Mat.*, **104-7**, (1992) ,1132.

[Wang *et al* 93] Y.Z.Wang, B.P.Hu, X.L.Rao, G.C.Liu, L.Ying, W.Y.Lai, W.Gong, G.C.Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.*, **73**, (1993) ,6251.

[Wang *et al* 94] Y.Z.Wang, B.P.Hu, L.Song, K.Y.Wang, G.C.Liu , *J. Phys. Cond. Mater.*, **6**, (1994) ,7085.

[Wendhausen *et al* 94] P.A.P.Wendhausen, B.Gebel, N.M.Dempsey, K.H.Müller, J.M.D.Coey, *Proc. 13th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications*, Birmingham, UK, Sep. 1994, 831.

[Wiesinger *et al* 91] G.Wiesinger, R.Grössinger, X.C.Kou, *J. Magn. Magn. Mat.*, **104-107**, (1991), 1431.

[Yang *et al* 91] Y.C.Yang, X.D.Zhang, L.S.Kong, Q.Pan, S.L.Ge , *Sol. State Commun.*, **78**, (1991) ,317.

[Yosida 57] K.Yosida, *Phys. Rev.*, **106**, (1957) ,893.

[Zhang *et al* 89] L.Y.Zhang, E.B.Boltich, V.K.Sinha, W.E.Wallace, *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-25**, (1989) ,3303.

[Zhang *et al* 91] L.Y:Zhang, B.M.Ma, Y.Zhang, W.E.Wallace, *J. Appl. Phys.*, **70**, (1991) ,6119.

[Zhao and Jin 89] T.Zhao, Jin H., *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, (1989) ,8523.

[Zhao *et al* 91] T.S.Zhao, X.C.Kou, R.Grössinger, H.R.Kirchmayr, *Phys. Rev. B*, **44**, (1991), 2846.

[Zhao *at al* 93] T.S.Zhao, X.C.Kou, R.Grössinger, H.R.Kirchmayr, *Appl. Phys.*, **73**, (1993), 6041.