UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

Est sumpler compande à maars final de ten de deutordo defende de plo alimo Adulino & Aquir Coelho - aponde pule commo pulgador : A Campon 3/4/97

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MONOCRISTAIS DAS FASES $Fe_{17}R_2$ (R = TERRAS-RARAS)

Adelino de Aguiar Coelho

Orientador: Prof. Dr. Sergio Gama

Dissertação apresentada para obtenção do título de doutor em Física

Março de 1997

i

UNICAMP LIOTECA CENTRAL



PARECER DE APROVAÇÃO DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE ADELINO DE AGUIAR COELHO

Data: 06 / 03 / 97

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. Sérgio Gama (Orientador)

Frank P. Menelf

- Prof. Dr. Frank Patrick Missel

de trich by filed

- Prof. Dr. Fernando Luis de Araújo Machado

Dr. Luiz Guimarães Ferreira

MK

-Prof. Dr. Marcelo Knobel

Secretaria de Pós-Graduação C.P. 6165 Fones: (019) 239-7254 / 239-2424 Fax: (019) 239-3127

Dedicatória

Dedico esta tese à minha esposa e aos meus filhos, que sempre me apoiaram e incentivaram.

•

-

Agradecimentos

Ao Prof. Sergio Gama por sua valiosa orientação e colaboração durante a execução deste trabalho.

À Cleusa Barnabé pela dedicação e eficiência na parte metalográfica.

À Célia M. B. Anesi pelo apoio na preparação dos cadinhos cerâmicos.

Ao Orival F. Silva, Walter A. Valongo e André R. Paula pela colaboração na usinagem de dispositivos indispenssáveis na realização deste trabalho.

Ao João A. Lopes e Carlos P. Pinelli pela ajuda na parte de vácuo.

Ao Prof. Carlos A. Ribeiro pelos resultados de microssonda.

À Neuza L. Sanjurjo pelos resultados de raios-x.

- Ao CNPq e à KFA Jülich, pelo suporte finaceiro para realização de medidas magnéticas no Max-Planck-Institut, Stutgart, Alemanha.

Ao Max-Planck-Institut e ao Prof. Dr. H. Kronmüller pelo auxilio nas medidas de magnetização e obtenção dos expoentes.

SUMÁRIO

RELAÇAO DAS FIGURAS	vii
RELAÇÃO DAS TABELAS	xii
RESUMO	xiv
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3 - TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS	16
3.1 - Técnica de solidificação direcional	17
3.2 - Técnica de puxamento	21
3.3 - Técnica de fusão zonal	24
4 - OBTENÇÃO DE CADINHOS PARA CRESCIMENTO	26
4.1 - Introdução	26
4.2 - Desenvolvimento dos cadinhos	27
- 4.2.1 - Cadinhos cerâmicos de óxido de cálcio	28
4.2.2 - Cadinhos cerâmicos de fluoreto de cálcio	30
4.2.3 - Cadinhos cerâmicos de óxido de terra-rara	32

5 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE CRESCIMENTO	38
5.1 - Introdução	38
5.2 - Crescimento de monocristais de fases com formação	
peritética	39
5.3 - Crescimento de monocristais de fases com formação	
congruente	42
5.4 - Preparação de monocristais das fases Fe ₁₇ R ₂	43
5.4.1 - Preparação do material de carga	44
5.4.2 - Preparação do cristal pelo método Bridgman	45
6 - ANÁLISE DOS MONOCRISTAIS	48
7 - EXPOENTES CRÍTICOS	53
7.1 - Introdução	53
7.2 - Polarização magnética espontânea	58
7.3 - Susceptibilidade inicial	59
7.4 - Isoterma crítica (J versus H)	59
7.5 - Função termodinânica de scaling ou homogênea	60
7.6 - Equação magnética de estado ou de escala	63
8 - DETERMINAÇÃO DOS EXPOENTES CRÍTICOS	65
8.1 - Métodos de obtenção dos expontes críticos	70
8.1.1 - Método de Arrott-Noakes	70
8.1.2 - Método de Kouvel-Fisher	78
8.2 - Análise com termos de correção	82

۷

•

8.3 - Dependência dos expoentes críticos com a temperatura	84
8.4 - Isoterma crítica	87
8.5 - Equação de estado de escala	89
8.6 - Discussão	92
9 - CONCLUSÕES	96
9.1 - Cerâmicas	96
9.2 - Crescimento de cristais	96
9.3 - Expoentes críticos	97
ABSTRACT	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
ARTIGOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO	106

RELAÇÃO DAS FIGURAS

Fig. 1	Curvas de magnetização de saturação, do campo de anisotropia e das constantes de anisotropia, em função de x nas ligas $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ [11].	8
Fig. 2	Isotermas de magnetização de Fe ₁₇ Tb ₂ a temperatura de 4,2 K [18].	10
Fig. 3a	Isotermas de magnetização em monocristais de $Fe_{17}Er_2$, com campo magnético aplicado ao longo do eixo c [21].	12
Fig. 3b	Isotermas da deformação volumétrica do modo $\lambda(c,c)$ em monocristais de Fe ₁₇ Er ₂ [22].	13
Fig. 4	Curvas de magnetização de Nd ₂ (Fe _{0,96} Al _{0,04}) à temperatura de 4,2 K [26].	15
Fig. 5	Cadinhos para crescimento Bridgman.	18
Fig. 6	Esquema de um experimento para crescimento Bridgman.	20
Fig. 7	Montagem típica de um experimento para crescimento Czochralski.	22
Fig. 8	Esquema de um experimento de fusão zonal.	25
Fig. 9	Micrografia de um experimento de crescimento de $Fe_{17}Pr_2$ utilizando cadinho de CaF ₂ . É possível observar os precipitados de CaF ₂ de coloração escura.	31
Fig. 10	Micrografia de um experimento de crescimento de $Fe_{17}Nd_2$ utilizando cadinho de Nd_2O_3 . É possível observar os precipitados de Nd_2O_3 de coloração escura.	34
Fig. 11	Monocristal de Fe ₁₇ Dy ₂ obtido em cadinho de Nd ₂ O ₃ .	35

Fig. 12	Monocristal de $Fe_{17}Ho_2$ obtido em cadinho de Nd_2O_3 .	36
Fig. 13	Estruturas romboedral tipo $Th_{17}Ni_2$ e hexagonal tipo $Th_{17}Zn_2$ modificadas.	38
Fig. 14	Diagrama de fase do sistema Fe-Sm [36].	40
Fig. 15	Micrografia de uma amostra de Fe ₁₇ Tb ₂ , mostrando a região de precipitação eutética.	41
Fig. 16	Diagrama de fase do sistema Fe-Dy [36].	42
Fig. 17	Fotografia do forno de indução mostrando a montagem de crescimento de cristais com as espiras de indução variáveis e o susceptor.	46
Fig. 18	Fotografia Laue do monocristal Fe ₁₇ Dy ₂ .	49
Fig. 19	Fotografia Laue do monocristal Fe ₁₇ Ho ₂ .	50
Fig. 20	Fotografia Laue do monocristal Fe ₁₇ Er ₂ .	51
Fig. 21	Representação de um diagrama de fase de um sistema fluido hipotético.	54
Fig. 22	Representação de um diagrama de fase de um sistema ferromagnético hipotético.	55
Fig. 23	Medidas de T _C para os monocristais $Fe_{17}Dy_2$, $Fe_{17}Ho_2$ e $Fe_{17}Er_2$.	66
Fig. 24a	Curvas de polarização magnética, isotérmica, em monocristal $Fe_{17}Dy_2$ medidas com campo aplicado paralelamente ao plano de fácil magnetização.	67
Fig. 24b	Curvas de polarização magnética, isotérmica, em monocristal $Fe_{17}Ho_2$ medidas com campo aplicado paralelamente ao plano de fácil magnetização.	67

•

Fig. 24c	Curvas de polarização magnética, isotérmica, em monocristal Fe ₁₇ Er ₂ medidas com campo aplicado paralelamente ao plano de fácil magnetização.	68
Fig. 25a	Curvas de polarização magnética, isotérmica, em monocristal de Fe ₁₇ Dy ₂ , medidas no VSM com campo aplicado paralelo ao plano de fácil magnetização.	69
Fig. 25b	Curvas de polarização magnética, isotérmica, em monocristal de Fe ₁₇ Dy ₂ , medidas no VSM com campo aplicado paralelo à direção de difícil magnetização.	69
Fig. 26a	Gráfico de Arrott modificado para o monocristal de $Fe_{17}Dy_2$ utilizando dados medidos no SQUID, ($T_C = 362,3 \pm 0,1 \text{ K}$).	72
Fig. 26b	Gráfico de Arrott modificado para o monocristal de Fe ₁₇ Ho ₂ utilizando dados medidos no SQUID, ($T_C = 326,3 \pm 0,1 \text{ K}$).	72
Fig. 26c	Gráfico de Arrott modificado para o monocristal de Fe ₁₇ Er ₂ , utilizando dados medidos no SQUID, ($T_C = 309,3 \pm 0,1 \text{ K}$).	73
Fig. 27a	Gráfico de Arrott modificado para o monocristal $Fe_{17}Dy_2$, dados obtidos no magnetômetro, plano fácil, ($T_C = 364,0 \pm 1,0 \text{ K}$).	73
Fig. 27b	Dados obtidos no magnetômetro, direção difícil.	74
Fig. 28a	Variação da polarização magnética espontânea com a temperatura para Fe ₁₇ Dy ₂ .	74
- Fig. 25b	Variação da polarização magnética espontânea com a temperatura para Fe ₁₇ Ho ₂ .	75
Fig. 28c	Variação da polarização magnética espontânea com a temperatura para Fe ₁₇ Er ₂ .	75

•

Fig. 29a	Variação da susceptibilidade com a temperatura para os monocristais $Fe_{17}Dy_2$.	76
Fig. 29b	Variação da susceptibilidade com a temperatura para os monocristais Fe ₁₇ Ho ₂ .	76
Fig. 29c	Variação da susceptibilidade com a temperatura para os monocristais Fe ₁₇ Er ₂ .	77
Fig. 30a	Gráfico de $J_{S}(T)[dJ_{S}(T)/dT]^{-1}$ versus T para os monocristais $Fe_{17}Dy_{2}$.	79
Fig. 30b	Gráfico de $J_S(T)[dJ_S(T)/dT]^{-1}$ versus T para os monocristais $Fe_{17}Ho_2$.	79
Fig. 30c	Gráfico de $J_{S}(T)[dJ_{S}(T)/dT]^{-1}$ versus T para os monocristais $Fe_{17}Er_{2}$.	80
Fig. 31a	Gráfico de $\chi_0^{-1}(T)[d\chi_0^{-1}(T)/dT]^{-1}$ versus T para os monocristais Fe ₁₇ Dy ₂ .	80
Fig. 31b	Gráfico de $\chi_0^{-1}(T)[d\chi_0^{-1}(T)/dT]^{-1}$ versus T para os monocristais $Fe_{17}Ho_2$.	81
Fig. 31c	Gráfico de $\chi_0^{-1}(T)[d\chi_0^{-1}(T)/dT]^{-1}$ versus T para os monocristais $Fe_{17}Er_2$.	81
Fig. 32	Variação de $\beta_{ef}(T)$ para os monocristais Fe ₁₇ Dy ₂ , Fe ₁₇ Ho ₂ e Fe ₁₇ Er ₂ .	85
Fig. 33	Variação de γ _{ef} (T) para os monocristais Fe ₁₇ Dy ₂ , Fe ₁₇ Ho ₂ e Fe ₁₇ Er ₂ .	86
- Fig. 34a	Gráfico de ln J versus ln (μ_0 H) para os monocristais Fe ₁₇ Dy ₂ .	88
Fig. 34b	Gráfico de ln J versus ln (μ_0 H) para os monocristais Fe ₁₇ Ho ₂ .	88

х

.

Fig. 34c	Gráfico de ln J versus ln (μ_0 H) para os monocristais Fe ₁₇ Er ₂ .	89
Fig. 35a	Gráfico de escala para o monocristal Fe ₁₇ Dy ₂ .	90
Fig. 35b	Gráfico de escala para o monocristal Fe ₁₇ Ho ₂ .	91
Fig. 35c	Gráfico de escala para o monocristal Fe ₁₇ Er ₂ .	91

RELAÇÃO DAS TABELAS

.

Tabela I	Características magnéticas de alguns materiais.				
Tabela II	Constantes de anisotropia medidas em monocristais das fases R_2M_{17} (R = terras raras; M = Fe, Co).	10			
Tabela III	Características estruturais medidas em monocristais dos intermetálicos terra-rara/metal de transição.	11			
Tabela IV	Técnicas de crescimento de cristais.	16			
Tabela V	Procedência dos materiais utilizados.	43			
Tabela VI	Parâmetros utilizados nos crescimentos.	47			
Tabela VII	Resultados das análises dos cristais crescidos.	52			
Tabela VIII	Expoentes e amplitudes críticos, polarização magnética espontânea, expoentes críticos β e δ , calculados a partir dos dados polarização magnética isotérmica, para os monocristais das fases Fe ₁₇ Dy ₂ , Fe ₁₇ Ho ₂ e Fe ₁₇ Er ₂ , GE - gráfico de escala, KF - Kouvel-Fisher.	94			
Tabela IX	Expoentes e amplitudes críticos, susceptibilidade inicial, expoente crítico γ , calculados a partir dos dados polarização magnética isotérmica, para os monocristais das fases Fe ₁₇ Dy ₂ , Fe ₁₇ Ho ₂ e Fe ₁₇ Er ₂ , GE - gráfico de escala, KF - Kouvel-Fisher.	95			

Tabela X Comparação entre os valores das razões das amplitudes determinados experimentalmente determinados a partir das medidas de polarização magnética isotérmica e previstos teoricamente, para os monocristais das fases $Fe_{17}Dy_2$, $Fe_{17}Ho_2 e Fe_{17}Er_2$, GE - gráfico de escala, KF - Kouvel-Fisher. Os valores de $J_s(0) e \mu(0)$ foram tomados das ref. [17, 32].

RESUMO

O crescimento de monocristais das fases $Fe_{17}R_2$, R = terras raras, apresenta varias dificuldades associadas com a formação peritética destas fases, a volatilidade das terras raras e sua alta reatividade. Para resolver estes problemas nos experimentos de crescimento de monocristais utilizando o método Bridgman, nós utilizamos um forno de indução com uma câmara de alta pressão, desenvolvemos e testamos cadinhos de CaO, CaF₂ e óxidos de terras raras como Nd₂O₃ e Sm₂O₃. Os cadinhos de CaO foram descartados devido a forte reação e dissolução pela terra rara. Os cadinhos de CaF₂ são convenientes somente para os compostos envolvendo terras raras leves, os cadinhos de óxidos de terras raras apresentam problemas de dissolução para os compostos a base de terras raras leves, mas podem ser utilizados para crescimento de cristais dos compostos a base de terras raras pesadas, resultando em monocristais de boa qualidade.

O comportamento crítico dos monocristais $Fe_{17}Dy_2$, $Fe_{17}Ho_2$ e $Fe_{17}Er_2$ foi investigado pela dedução dos expoentes críticos assimptótico e correção para escala, amplitudes e taxa de amplitude universal de medidas detalhadas de polarização magnética na feitas a temperaturas próximas a temperatura de Curie, onde o sistema muda da fase magnética para a paramagnética. Foram encontradas transições de fase bem definida em todos os sistemas com valores dos expoentes críticos assimptótico e taxas de amplitudes universais muito próximas destas previstas pelos cálculos

de renormalização de grupo para o modelo de Heisenberg para um ferromagneto com interação tridimensional isotrópica de curto alcance. As correções não analíticas para o comportamento singular no ponto de Curie, que origina do campo de escala irrelevante não linear, foram calculadas e tem um papel significante na dedução dos expoentes críticos e amplitudes. Desde que o interesse principal deste estudo está somente na região crítica, não investigamos estes termos de correção fora da região crítica. A fração de spins que realmente participa na transição de fase também é calculada. Esta fração decresce monotonicamente quando vamos do Dy para o Er na tabela periódica.

1 - INTRODUÇÃO

Um ímã é um dispositivo capaz de gerar um campo magnético em um determinado volume do espaço. Um campo magnético pode ser produzido por uma corrente elétrica em um condutor ou pelos polos de um ímã permanente. Para a maioria das aplicações um ímã permanente é a melhor escolha, por fornecer um campo magnético constante sem o consumo constante de energia e sem a geração de calor. O ímã permanente é fundamentalmente um dispositivo que armazena energia, que foi estocada nele ao ser magnetizado pela primeira vez. Esta energia é disponível para o uso e não é drenada, como no caso de uma bateria.

Quando um ímã permanente é utilizado, ele está sujeito ao seu próprio campo desmagnetizante e pode estar sujeito a vários outros fatores desmagnetizantes além de efeitos térmicos do meio. Portanto três propriedades intrínsecas de um material magnético são de importância crítica para aplicações como ímã permanente:

i) temperatura de Curie (T_C) ;

ii) momento magnético espontâneo por unidade de volume (M_s);

 iii) anisotropia magnetocristalina uniaxia!, que é convencionalmente apresentada por um campo de anisotropia (B_a).

A primeira e por longo tempo única aplicação dos ímãs permanentes foi como agulhas de bússolas. Hoje em dia existe uma infinidade de aplicações para os ímãs permanentes nas indústrias, nos automóveis, computadores, eletrodomésticos, etc. A principal aplicação

dos ímãs permanentes está nos motores elétricos nos quais a energia elétrica é convertida em energia mecânica, e em geradores elétricos nos quais energia mecânica é convertida em energia elétrica.

Os primeiros materiais desenvolvidos para serem utilizados como ímãs permanentes apareceram no final do século XIX, derivados de aço carbono, contendo aproximadamente 1% de carbono [1]. Estes ímãs tiveram suas propriedades melhoradas pela adição de tungstênio. Seu uso foi suplantado pelo aço-cromo de custo inferior, mas em ambos os casos, as coercividades eram menores que 10^{-2} T (8 kA/m) com produto energia máximo, (BH)_{max}, de 2 kJ/m³.

Em 1917 pesquisadores japoneses desenvolveram um aço contendo de 30 a 40% de cobalto, mais tungstênio e cromo, elevando a coercividade a 20 kA/m (2,5 10^{-2} T) e (BH)_{max} a 7 kJ/m³. Nestes materiais a dureza magnética é devido à presença de partículas de uma segunda fase que impede o movimento das paredes de domínios. Este ainda é o melhor ímã permanente confeccionado com aço. Seu principal constituinte é a martensita, que é uma fase metaestável.

Em 1931 Mishima, no Japão, desenvolveu a primeira de uma série de ligas, chamadas de Alnico, cujos principais elementos são ferro (58%), níquel (30%) e alumínio (12%) que possuíam coercividade um pouco maior que 4 10^{-2} T (32 kA/m) [1, 2]. Logo descobriram que adicionando materiais como cobalto e cobre era possível obter melhoras nas propriedades magnéticas deste material. Diferentemente dos ímãs à base de aço, esta liga não contém carbono e portanto nenhuma formação martensítica. O mecanismo responsável pela sua dureza magnética é devido à presença de duas fases, uma fortemente magnética (Fe-Co), na

forma de agulhas com grande anisotropia, envolta por uma matriz fracamente magnética (Ni-Al) que impede o movimento das paredes de domínio magnético.

Um grande aumento nas propriedades destas ligas foi alcançada em 1938-1940 por English e Dutch, aumentando o conteúdo de cobalto e tratando termicamente o material na presença de um campo magnético. Esta liga batizada de Alnico 5 apresentou um pequeno aumento na coercividade, porém foi observado um grande aumento na remanência, levando a um valor de (BH)_{max} quase o triplo do obtido para o Alnico, que não é tratado em um campo magnético. As ligas Alnico têm remanências na faixa de 50 - 130 kA/m (6,3 - 16,3 10^{-2} T) e com (BH)_{max} na faixa 50 - 75 kJ/m³ [1, 2].

Em 1952, Went et al [3] desenvolveram a ferrite de bário que têm a $BaO6(Fe_2O_6)$. como material fórmula magnético comercial. Posteriormente este material cedeu lugar à ferrite de estrôncio, estes materiais são conhecidos como hexaferrites. Possuem estrutura hexagonal e alta anisotropia magneto-cristalina. O eixo c é de fácil magnetização com constante de anisotropia $K = 3,3 \ 10^6 \ erg/cm^3$ (3,3 $10^5 \ J/m^3$), magnetização de saturação de 380 emu/cm³ (0,48 T) e temperatura de Curie em torno de 720 K [1, 2]. As coercividades apresentada pelas ferrites são maiores que as dos Alnicos, estão na faixa de 150 - 250 kA/m (19 - 31 10⁻² T), mas os produtos energia são baixos, sendo tipicamente 20 kJ/m³ [1].

Na década de 50 surgiram os ímãs de platina-cobalto. Este material possui coercividade da ordem de 400 kA/m (50 10^{-2} T) e (BH)_{max} de 80

kJ/m³. Era o melhor ímã permanente da época, porém seu preço o tornou inviável para o uso.

Na década de 60, novos materiais magnéticos de compostos intermetálicos à base de terra-rara começaram a aparecer. A mais representativa dessa família é SmCo₅ por suas propriedades magnéticas muito atrativas como ímã permanente, coercividade da ordem e 750 kA/m (94 10^{-2} T), produto energia máximo de 175 kJ/m³ e temperatura de Curie de 1020 K. O custo destes materiais fez com que novas alternativas surgissem, a substituição de samário por "mischmetal" (solução sólida de várias terras-raras, com preço bem inferior ao do Sm) reduziram os custos do composto, sem alterar significativamente as características magnéticas da liga [4]. Entretanto o cobalto, um elemento estratégico e caro, que é o principal constituinte do melhor ímã permanente conhecido até então, SmCo₅, não pode ser substituído sem o comprometimento das propriedades magnéticas.

Em 1983, um novo material, com excelentes propriedades magnéticas, contendo ferro, neodímio e boro, foi desenvolvido por Sagawa e colaboradores [5] no Japão. Essa descoberta foi especialmente importante por esse novo material não conter cobalto. O composto $Fe_{14}Nd_2B$ possui um produto energia máximo, $(BH)_{max}$, da ordem de 250 kJ/m³, coercividade da ordem de 1100 kA/m (138 10⁻² T) e alta anisotropia magnetocristalina e magnetização de saturação, M_s, igual a 1,6 T. Estas propriedades fizeram deste composto o melhor material para produção de ímãs permanentes.

Na tabela I são apresentadas as características de diversos materiais magnéticos duros para uso como ímãs permanentes.

Material	Т _С (К)	B _{r} (T)	H _c (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)
Aço carbono	1000	-	8	2
Aço Magnético (17% Co)	1000	0,80	22	7
BaFe ₁₂ O ₁₉ (hexaferrite 6)	720	0,38	280	28
Alnico	1100	1,26	75	40
SmCo ₅	1020	0,98	760	175
Fe ₁₄ Nd ₂ B	580	1,30	1200	280

Tabela I - Características magnéticas de alguns materiais.

Os compostos R_2Fe_{17} (R = terra-rara) são conhecidos há longo tempo e não têm sido utilizados como ímãs permanentes devido às suas baixas temperaturas de Curie e também as suas moderadas anisotropias magnetocristalinas [6], embora os momentos magnéticos do Fe nesses compostos tenham quase a mesma magnitude encontrada no ferro metálico [7].

Em 1990, Coey e Sun [8] reportaram a descoberta que os compostos R_2Fe_{17} absorvem aproximadamente dois átomos de nitrogênio por fórmula unitária num tratamento térmico sob amônia ou nitrogênio, mantendo a estrutura original (Th_2Ni_{17} ou Th_2Zn_{17}), mas com um grande aumento no volume da célula unitária (\approx 7%). Estudos posteriores mostraram que as fases R_2Fe_{17} podem absorver intersticialmente até três átomos de nitrogênio.

Este componente intersticial eleva drasticamente a magnetização (da ordem de 40%) e a temperatura de Curie para valores como 690 K quando R = ítrio e 740 K quando R = samário. Além disso, no caso em

que R é samário, o composto apresenta uma forte anisotropia magnetocristalina uniaxial, em contraste com as outras terras-raras, onde a anisotropia permanece basal após a formação da fase nitreto.

Este material tornou-se o centro das atenções para 0 desenvolvimento de novos materiais para utilização como ímãs permanentes, por possuir magnetização e campo de anisotropia similares aos da fase Fe₁₄Nd₂B, porém com temperatura de Curie 160 K mais alta. O desafio a ser vencido está na decomposição da fase nitreto, que ocorre a temperaturas relativamente baixas (870 K) [9], o que têm dificultado em muito a produção de ímãs permanentes a partir deste material pela técnica de metalurgia do pó. Tentativas de produção usando metais de baixo ponto de fusão, como zinco [10] demonstraram que se pode obter altas coercividades, mas com baixa remanência.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As medidas da estrutura e das características magnéticas de um material podem ser realizadas com o material na forma policristalina ou monocristalina. As medidas realizadas em monocristais possuem um grau de confiabilidade superior, principalmente as características magnéticas que sofrem grande influência em termos dos eixos de simetria do material, como por exemplo as constantes de anisotropia e a magnetização.

Neste capítulo faremos um levantamento dos trabalhos realizados em monocristais das fases terras raras/metais de transição. As dificuldades encontradas no crescimento destes cristais explica a pequena quantidade de trabalhos encontrados na literatura.

As primeiras medidas magnéticas realizadas em monocristais das fases envolvendo metais de transição e terras-raras foram feitas por Katayama e Shibata [11] em 1974. Utilizando o método Bridgman eles cresceram monocristais dos composto intermetálicos RCo₅ (R = Y, Pr, Nd, Sm e Gd) e Y₂(Fe_xCo_{1-x})₁₇, em cadinhos de Al₂O₃ recobertos com nitreto de boro (BN). Estes cristais foram caracterizados por difração de raios X, microsonda eletrônica e microscopia óptica. As propriedades magnéticas de Y₂(Fe_xCo_{1-x})₁₇ foram analizadas em função da concentração de ferro (x), as curvas da magnetização de saturação, do campo de anisotropia e das constantes de anisotropia, em função de x, são mostradas na figura 1. As medidas de magnetização mostraram que a anisotropia de Y₂(Fe_xCo_{1-x})₁₇ varia gradualmente de planar (para x = 0) a uniaxial com o aumento de x.



Fig. 1 - Curvas de magnetização de saturação, do campo de anisotropia e das constantes de anisotropia, em função de x nas ligas $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ [11].

Deryagin e Kudrevatykh [12], utilizando esferas de 2 a 3 mm de diâmetro, de monocristais das fases intermetálicas R_2Co_{17} (R = Tb, Dy, Ho, Lu), determinaram as constantes de anisotropia (K₁ e K₂) e magnetização espontânea (σ_s) a partir das curvas de magnetização medidas em campo magnético pulsado de até 20 T no intervalo de temperatura de 77 a 1200 K. Os valores obtidos para K₁ e K₂ são relacionados na tabela II.

Utilizando o método Czochralski com cadinhos frios e o método Bridgman com cadinho de nitreto de boro, Christensen e Hazell [13] cresceram monocristais das fases Dy_2Co_{17} , Ho_2Co_{17} , Dy_2Fe_{17} , Ho_2Fe_{17} , Er_2Fe_{17} , Tm_2Fe_{17} e ErFe₂, mediram os parâmetros de rede e a densidade,

relacionados na tabela III, e determinaram a estrutura de Ho_2Fe_{17} e Ho_2Co_{17} utilizando difração de raios X e de nêutrons. Clausen e Nielsen [14], utilizando os monocristais crescidos por Christensen, determinaram as constantes de anisotropia a partir de medidas de magnetização à temperatura de 4,2 K, para Ho_2Co_{17} e Ho_2Fe_{17} (tabela II).

Averbuch-Pouchot et al [15] cresceram monocristais da fase Y_2Fe_{17} pelo método Bridgman. Sua estrutura cristalográfica foi estudada detalhadamente e as constantes de anisotropia foram deduzidas de medidas de magnetização em campos de até 15 T aplicados paralelamente às principais direções de simetria do cristal a temperaturas de 4,2 a 400 K (tabela II). O valor de K₂ é desprezível comparado ao de K₁. A variação térmica de K₁ foi determinada e comparada à curva teórica. A anisotropia de campo hiperfino foi estudada utilizando o experimento de Mössbauer com campo aplicado paralelo e perpendicular ao eixo de difícil magnetização do cristal.

Um importante trabalho de crescimento de monocristais das fases R_2T_{17} (R = terra rara, T = Co, Fe) foi realizado por S. Sinnema et al [16, 17] utilizando um forno triarco com cadinho frio. Foram crescidos monocristais das fases Y_2Fe_{17} , Dy_2Fe_{17} , Er_2Fe_{17} , Nd_2Co_{17} , Gd_2Co_{17} , Tb_2Co_{17} , Pr_2Co_{17} , $Nd_2Fe_{14}B$, $Y_2Fe_{14}B$, Y_2Co_{17} , Ho_2Co_{17} , $Ho_2Co_{14}Fe_3$ e Ho_2Fe_{17} utilizando o método Czochralski. Estes cristais foram caracterizados em termos de seus parâmetros de rede, densidade e tipo de estrutura (tabela III). Para os cristais de Ho_2T_{17} foram realizadas medidas de magnetização, analisadas num modelo de duas sub-redes. As constantes de anisotropia foram determinadas para as sub-redes da terrarara e do metal de transição separadamente. Estas medidas também foram

realizadas por Verhoef et al [18] para a fase Tb_2Fe_{17} à temperatura de 4,2 K, como apresentado na figura 2. Um processo magnético de primeira ordem foi observado a um campo de 3,9 T aplicado paralelamente ao eixo c. Para a fase Er_2Fe_{17} as medidas em campos de até 50 T a temperatura de 4,2 K revelaram dois processos de primeira ordem para campo aplicado paralelamente ao eixo a, um a 35,8 T e outro a 42 T e um processo para campo aplicado paralelamente ao eixo b a 44 T [19].



Fig. 2 - Isotermas de magnetização de Fe₁₇Tb₂ a temperatura de 4,2 K [18].

Tabela II - Constantes de anisotropia medidas em monocristais das fases R_2M_{17} (R = terras raras; M = Fe, Co).

	T (K)	$K_1(10^6 \text{erg/cm}^3)$ (10 ⁵ J/m ³)	$K_2(10^6 \text{erg/cm}^3)$ (10 ⁵ J/m ³)	$K_4(10^6 \text{erg/cm}^3)$ (10 ⁵ J/m ³)	ref.
Tb ₂ Co ₁₇	293	-40	2.5	-	12
Dy ₂ Co ₁₇	77	-28	2.0	-	12
	293	-31	3.0	-	12
Ho ₂ Co ₁₇	4,2	14,8	-	0,66	14
-	77	-20	_	1.5	12
	293	-11		0.7	12
Lu_2Co_{17}	77	-5.8	0.9	-	12
	293	-2.0	0.2	-	12
Y ₂ Fe ₁₇	4,2	-23	-0,11	-	15
Ho ₂ Fe ₁₇	4,2	-56,5	17,5	0,85	14

fase	parâmetros de rede		densidade	tipo de estrutura	ref.
	a (A)	c (A)	(g/cm^3)		
Y ₂ Fe ₁₇	8,46	8,29	7,27	Th ₂ Ni ₁₇ hexagonal	15
Dy ₂ Fe ₁₇	8,46	8,30	8,22	Th ₂ Ni ₁₇ hexagonal	15
	8,473	8,284	8,356	-	12
Ho ₂ Fe ₁₇	8,44	8,31	8,203	Th ₂ Ni ₁₇ hexagonal	15
	8,458	8,282	8,356	-	12
Er ₂ Fe ₁₇	8,43	8,27	8,31	Th ₂ Ni ₁₇ hexagonal	15
	8,441	8,280	8,31	+	12
Tm ₂ Fe ₁₇	8,412	8,278	8,292	-	12
Y ₂ Co ₁₇	8,35	12,27	7,89	Th ₂ Zn ₁₇ romboedral	15
Pr ₂ Co ₁₇	8,45	12,24	-	Th ₂ Zn ₁₇ romboedral	15
Nd_2Co_{17}	8,42	12,14	8,64	Th ₂ Zn ₁₇ romboedral	15
Gd_2Co_{17}	8,37	12,21	8,89	Th ₂ Zn ₁₇ romboedral	15
Tb ₂ Co ₁₇	8,38	8,15	-	Th ₂ Ni ₁₇ hexagonal	15
Dy ₂ Co ₁₇	8,347	8,129	8,925	-	12
Ho ₂ Co ₁₇	8,331	8,131	9,116	Th ₂ Ni ₁₇ hexagonal	15
	8,322	8,113	8,97	-	12
Y ₂ Fe ₁₄ B	-	-	-	Nd ₂ Fe ₁₄ B tetragonal	15
Nd ₂ Fe ₁₄ B	-	=	7,60	Nd ₂ Fe ₁₄ B tetragonal	15
ErFe ₂	7,288	-	-	-	12

Tabela III - Características estruturais medidas em monocristais dos intermetálicos terra-rara/metal de transição.

Os cálculos realizados por Zhao et al [20] para as curvas de magnetização em altos campos para Tb_2Fe_{17} e Er_2Fe_{17} à temperatura de 4,2 K, em termos da interação de troca terra-rara metal de transição e interação de campo elétrico cristalino, descrevem muito bem as curvas de magnetização ao longo dos principais eixos de simetria para Tb_2Fe_{17} e Er_2Fe_{17} . São previstos vários processos magnéticos em Er_2Fe_{17} para campos de até 100 T. Estes processos magnéticos de primeira ordem são previstos acontecer em campos de 35,9 T, 49,8 T, 63,0 T e 85,1 T

aplicados paralelamente ao eixo a; para campos de 43,1 T, 64,7 T e 76,8 T aplicados paralelamente ao eixo b, e para o eixo c é previsto uma transição em campo de 36,7 T. Vários destes processos ainda não foram observados experimentalmente.

Em medidas isotérmicas de magnetização versus campo aplicado ao longo do eixo c, em monocristal da fase Er_2Fe_{17} , García-Landa et al [21] observaram um processo magnético de primeira ordem em campos críticos entre 5,2 T para temperatura de 1,5 K e 3,6 T para temperatura de 110 K, como apresentado na figura 3a. Em medidas de magnetoestrição neste mesmo monocristal, em campo magnético pulsado de até 5 T aplicado paralelamente ao eixo c, a temperaturas entre 5 e 300 K, foi observado um salto na magnetoestrição a 4 T, figura 3b, relacionado ao processo magnético de primeira ordem [22].



Fig. 3a - Isotermas de magnetização em monocristais de $Fe_{17}Er_2$, com campo magnético aplicado ao longo do eixo c [21].



Fig. 3b - Isotermas da deformação volumétrica do modo $\lambda(c,c)$ em monocristais de Fe₁₇Er₂ [22].

Os monocristais das fases $R_2T_{14}B$ também foram crescidos por Givord et al [23] e por Swets [24] utilizando o método Czochralski em cadinhos frios. Givord et al determinaram a dependência da magnetização com o campo a temperaturas de 4 e 300 K, utilizando campos de até 15 T aplicados paralelamente às principais direções de simetria dos cristais.

Köhler e Kronmüller [25] cresceram monocristais da Fase Fe₁₄Nd₂B utilizando o método Czochralski em cadinhos de nitreto de boro e determinaram os expoentes críticos a partir de medidas de magnetização. Encontrando os seguintes valores para os expoentes: $\beta = 0,43$; $\gamma = 1,20$; $\delta = 3,80$; para medidas ao longo do eixo de fácil magnetização.

H. Kato et al cresceram monocristais de $Sm_2(Fe_{1-x}Al_x)_{17}$ (x = 0,075, 0,093, 0,114 e 0,145) e de $Nd_2(Fe_{1-x}Al_x)_{17}$ [26] pelo método Bridgman, utilizando cadinhos de Al_2O_3 recobertos com BN. Os monocristais de $Sm_2(Fe_{1-x}Al_x)_{17}$ foram caracterizados com medidas de magnetização em

campos magnéticos de até 10 T a temperatura de 4,2 K aplicados paralelamente às principais direções de simetria dos cristais. Foi observado que o eixo c mostra uma pequena magnetização espontânea, indicando que o vetor magnetização resultante não está no plano formado pelos eixos a e b, mas no plano formado por c e b, e o ângulo formado entre a direção de magnetização e o eixo b aumenta linearmente com o aumento de x. O monocristal de Nd₂(Fe_{0.96}Al_{0.04})₁₇ foi caracterizado com medidas de magnetização em campos magnéticos de até 23 T aplicado paralelamente às principais direções de simetria dos cristais a temperaturas de 4,2 a 250 K. Foi deduzido destas medidas que o vetor magnetização está no plano formado pelos eixos b e c com um ângulo $\alpha = 6^{\circ}$ do eixo b, sendo que α diminui com o aumento da temperatura e se anula a 250 K. A curva de magnetização para campo aplicado paralelo ao eixo c, à temperatura de 4,2 K, apresenta dois processos de primeira ordem a 11,5 T e 15 T. Acima de 15 T a magnetização alcança o valor de saturação que é igual ao valor de saturação para o eixo b, como mostrado na figura 4.



Fig. 4 - Curvas de magnetização de Nd₂(Fe_{0,96}Al_{0,04}) à temperatura de 4,2 K [26].

3 - TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS

Várias técnicas podem ser utilizadas para a obtenção de monocristais. Na tabela IV estão classificadas as técnicas de crescimento. Um cristal pode ser crescido através de um deslocamento no equilíbrio de duas fases na direção da fase sólida cristalina desejada. O crescimento pode ser a partir de um gás, de um líquido ou de um sólido.

tipo de crescimento	métodos de crescimento
sólido - sólido	tratamento térmico
	mudança de fase polimórfica
	precipitação de uma solução sólida
líquido - sólido	solidificação direcional (Bridgman-Stockbarger)
	puxamento (Czochralski)
	fusão zonal
	crescimento a partir de solução
	fusão por chama (Verneuil)
	processo epitaxial
	crescimento por reação química
gás - sólido	sublimação - condensação
	sputtering
	processo epitaxial

Tabela IV - Técnicas de crescimento de cristais.

Os métodos mais indicados para o crescimento de monocristais das fases FeR, são os que envolvem transformação de fase líquido-sólido, com fusão do material, devido à reatividade química das terras-raras. Entre os métodos citados na tabela IV os mais indicados são: solidificação direcional (método Bridgman), puxamento (método Czochralski) e fusão zonal.

3.1 - Técnica de solidificação direcional

A técnica de solidificação direcional, também conhecida como método Bridgman [27] é o caminho mais óbvio para se obter um cristal. O material é aquecido acima de sua temperatura de fusão, seguido de um resfriamento lento, e de alguma maneira, a nucleação da fase sólida é reduzida a um evento simples. Assim um grão único se propaga atrás da interface líquido/sólido. Duas montagens experimentais são possíveis: vertical e horizontal.

Nos experimentos de crescimento vertical o líquido é contido em um cadinho e a propagação da interface líquido/sólido pode ser realizado por três caminhos:

- i) abaixando o cadinho;
- ii) movendo a fonte de calor (forno) para cima;
- iii) reduzindo lentamente a temperatura do forno.

O material líquido é solidificado a partir da base do cadinho. O cadinho Bridgman é normalmente um tubo de secção transversal cilíndrica, com a parte inferior na forma de uma ponta cônica, figura 5a. Esta ponta é essencial, pois, no experimento de crescimento, ela atravessa primeiro o gradiente de temperatura, iniciando o processo de solidificação. Aqui uma nucleação simples é necessária para dar origem ao crescimento de um grão único através do resto do material, ao solidificar. Para ajudar na eliminação de grãos indesejáveis, cadinhos especiais podem ser utilizados, do tipo mostrado na figura 5b, onde uma constrição aumenta a possibilidade de crescer um único grão. O crescimento se inicia no compartimento inferior, e ao passar pelo pescoço, a probabilidade de um grão predominar é grande, no caso de existir mais que um grão.



Fig. 5 - Cadinhos para crescimento Bridgman.

Uma desvantagem de se utilizar o cadinho típico para o crescimento Bridgman é que não se tem controle sobre a orientação do cristal crescido. Em muitos casos, o tamanho do cristal é grande.

o suficiente para se cortar amostras na orientação desejada. Se uma determinada orientação é requerida no crescimento, é necessário introduzir uma semente no líquido. A semente é colocada na parte inferior do cadinho, em uma fenda, e o cadinho é colocado sobre um suporte refrigerado, para evitar que a semente se funda completamente.

O procedimento de reduzir lentamente a temperatura do forno não é muito utilizado, pois neste caso é necessário o uso de equipamentos de controle da potência do forno, que abaixem a temperatura alguns décimos de grau Kelvin por minuto, mantendo uma boa estabilidade térmica.

A técnica Bridgman facilita o controle da atmosfera durante o processo de crescimento. Isto pode ser feito de uma maneira simples, onde o cadinho é selado em uma cápsula, que é abaixada através do forno. Este processo é muito difícil de se aplicar em altas temperaturas por causa das limitações dos materiais do cadinho e da cápsula.

Outra maneira de se controlar a atmosfera de crescimento é utilizando um forno com uma câmara selada para vácuo. Neste caso, o método de movimentar a interface líquido/sólido se dá através de um eixo, sendo necessário um mecanismo de selagem para vácuo, de rotação e translação.

Uma montagem típica, utilizando aquecimento por indução é esquematizada na figura 6. Neste caso as espiras de indução se encontram na região de vácuo, porém é possível uma montagem na qual elas são colocadas externamente à câmara. Na montagem com as espiras externas, o movimento da bobina é preferível ao movimento do cadinho,

ou seja, a fonte de calor é movimentada. Isto facilita a montagem do experimento e evita vibrações no cadinho.



Fig. 6 - Esquema de um experimento para crescimento Bridgman.

É usual acoplar a potência de R.F. em um susceptor que circunda o cadinho para se obter um acoplamento ideal, conseguindo-se um alto grau de controle da temperatura da zona quente. Também pode ser feito o acoplamento diretamente ao metal fundido ou ao cadinho, desde que este seja um condutor elétrico, porém isto dificulta o controle da temperatura, pois a translação do cadinho modificará o acoplamento.

Uma alternativa à montagem vertical é a técnica de crescimento horizontal, na qual a montagem do cadinho e do forno estão na
horizontal. Novamente podemos mover o cadinho, o forno ou reduzir lentamente a temperatura do forno. Como no caso vertical, o mais usual é movimentar o forno ou o cadinho.

Ao contrário do método vertical, no caso horizontal a montagem geralmente é assimétrica e o material fundido possui uma grande superfície exposta, assim o fluxo de calor não é uniforme e os efeitos de fluxos indesejáveis de convecção no líquido se tornam significativos, além de aumentar a probabilidade de contaminação do líquido pela atmosfera do forno e propiciar uma grande área para perda de metal por evaporação.

3.2 - Técnica de puxamento

Conhecido como método Czochralski [28] é similar ao método Bridgman, pois todo o material é inicialmente fundido. Porém, ao contrário do método Bridgman, a interface líquido/sólido caminha de cima para baixo através do líquido. A figura 7 ilustra a técnica e enfatiza as diferenças entre os métodos Bridgman e Czochralski. Uma semente, montada verticalmente, é abaixada até tocar o metal fundido em um cadinho. Quando este contato é estabelecido, a semente é puxada lentamente para cima e se inicia o processo de crescimento do cristal.



Fig. 7 - Montagem típica de um experimento de crescimento Czochralski.

As diferenças principais entre este método e o método Bridgman é que a interface líquido/sólido não entra em contato com o cadinho e o cadinho só é utilizado para conter o líquido, não atuando como molde. Estas duas diferenças são vantajosas e podem resultar em cristais com alto grau de perfeição cristalográfica, pois o cristal cresce livremente. Outra diferença é a possibilidade de se trabalhar com cadinhos refrigerados, utilizando forno triarco [29], ou com cadinhos apropriados para levitação do líquido [30], onde uma possível contaminação do líquido pelo cadinho é praticamente eliminada.

O diâmetro do cristal crescido depende da temperatura do líquido e da taxa de puxamento. Para uma dada temperatura do líquido, o diâmetro do cristal diminui quando a taxa de puxamento aumenta. E para uma taxa de puxamento constante, o diâmetro diminui quando a temperatura do líquido aumenta. O método é capaz de produzir excelentes cristais, mas requer um controle preciso sobre as taxas de crescimento e especialmente sobre a temperatura do líquido.

Como as flutuações de temperatura produzem variações no diâmetro do cristal crescido, um bom controle de temperatura é essencial. Quando o cristal é grande, o fluxo de calor transferido através do cristal, e simultaneamente, as mudanças no nível do líquido para baixo no cadinho, fazem com que a temperatura no líquido e na interface líquido/sólido se altere. Estas mudanças devem ser compensadas pelo programa de temperatura, para que o diâmetro do cristal permaneça constante. No caso de cristais dopados as flutuações de temperatura podem causar variações na concentração do soluto ao longo do eixo de crescimento [31].

A distribuição radial de temperatura dentro do líquido também é importante, para se obter cristais com diâmetros uniformes. O movimento de rotação do cristal, quando ele é puxado, ajuda a minimizar os efeitos de assimetria radial na temperatura, além de homogeneizar o líquido. Este resultado também pode ser alcançado com a rotação do cadinho.

Após estabelecido o contato entre a semente e o líquido e iniciado o crescimento do cristal, normalmente é feito um pescoço diminuindo o diâmetro do cristal puxado, através do aumento da taxa de puxamento ou da temperatura. Este processo é utilizado para limitar a propagação de deslocamentos da semente para o cristal a ser crescido. No caso de não existir semente disponível, é possível utilizar um pequeno cilindro de

material policristalino. O crescimento competitivo dos cristais existentes no material, faz com que muitos sejam eliminados após o puxamento de um pequeno comprimento de material. Então, formando um fino pescoço, aumenta a probabilidade de obtenção de um monocristal.

Normalmente os mecanismos dos equipamentos de crescimento Czochralski apresentam um bom controle da taxa de puxamento e da rotação do cristal, com possibilidades de variar tanto a rotação como a taxa de puxamento durante o crescimento. É fundamental que nestes equipamentos se possa observar visualmente, ou por monitor de TV, o processo de crescimento. Estes equipamentos são geralmente câmaras com selagem para vácuo, com possibilidade de trabalhar com atmosfera inerte e alta pressão.

3.3 - Técnica de fusão zonal

Nesta técnica uma zona líquida é mantida entre a semente de um cristal e o material de carga. Através de mecanismos que movimentam a fonte de calor ou a amostra, esta zona líquida percorre lentamente todo o material de carga. É possível, como no método Bridgman, utilizar montagem horizontal ou vertical.

No caso de uma montagem vertical a zona líquida é mantida por forças de tensão superficial, não havendo assim a necessidade de cadinhos e o líquido entra em contato somente com seu próprio sólido.

Esta técnica pode ser aplicada para materiais com alta tensão superficial e líquido de baixa densidade. Na figura 8 é apresentado o esquema de uma montagem empregando aquecimento por indução com acoplamento na amostra.

A montagem horizontal é semelhante à do Bridgman horizontal, sendo que a diferença está na fusão de apenas uma pequena região da carga.



Fig. 8 - Esquema de um experimento de fusão zonal.

4 - OBTENÇÃO DE CADINHOS PARA CRESCIMENTOS

4.1 - Introdução

As técnicas de crescimento a partir da fase líquida dependem da disponibilidade de cadinhos capazes de conter o metal fundido. Eles devem seguir uma série de exigências básicas:

i) ser inerte em relação ao material de carga fundido;

ii) ser inerte em relação à atmosfera presente no aparato de crescimento;

iii) não ser permeável ao metal fundido;

iv) ter uma condutividade térmica baixa comparada à do material de carga, para não aumentar os problemas de transferência de calor.

Além disso, os cadinhos devem possuir formas adequadas a cada método de crescimento. Para crescimento Czochralski normalmente são utilizados cadinhos com base de formato hemisférico, pois a ausência de cantos internos facilita os fluxos de convecção no líquido, ajudando sua homogeneização. O cadinho Bridgman, figura 8a, têm a forma de um cilindro com a base cônica, onde geralmente as paredes internas possuem uma inclinação suave para facilitar a remoção do cristal crescido.

4.2 - Desenvolvimento de cadinhos Bridgman

Com estas considerações em mente, foi iniciado a busca de cadinhos adequados para o crescimento de cristais das fases FeR. Uma das dificuldades de se trabalhar com as fases à base de terras raras está relacionada com a reatividade destes materiais quando fundidos. A literatura a esse respeito é pobre. Em geral utilizam-se cadinhos refrigerados ou a liga é fundida em cadinho quente, de alumina, e vertida imediatamente sobre uma placa refrigerada. Após algumas fusões uma camada de óxido de terra rara se forma sobre a parede interna do cadinho, reduzindo a contaminação da liga pela alumina. Estes métodos são utilizados a para obtenção da fase policristalina.

A utilização de cadinhos frios para o crescimento de monocristais pelo método Czochralski, das fases 17:2, foi empregada por Sinema [32] utilizando um forno triarco.

Os equipamentos disponíveis para crescimento de monocristais, em nossos laboratórios, constituído de forno de indução e forno com resistência de grafite, dificultam em muito a utilização de cadinhos frios. Existe a possibilidade de utilização de cadinho para levitação, porém seu elevado preço impossibilitou seu uso.

Diante destas dificuldades, foi iniciada a pesquisa de materiais cerâmicos capazes de conter a liga fundida por intervalos de tempo prolongados (30 a 60 horas) sem reações indesejáveis. Nossas primeiras tentativas foram com cadinhos de alumina. Mantivemos fundida em um cadinho comercial de alumina uma liga de $Fe_{17}Sm_2$ por 15 minutos. A análise metalográfica revelou forte ataque do metal fundido sobre o

cadinho e presença de óxido em grande quantidade. A análise por microssonda detectou uma contaminação de até 4% de alumínio na liga. Estes resultados fêz-nos excluir a utilização de alumina de qualquer de nossos experimentos.

4.2.1 - Cadinhos cerâmicos de óxido de cálcio

Dos diagramas de Ellinghan para óxidos [33] foi observado que o óxido de cálcio é mais estável que os óxidos de terra rara. Por isso decidimos fazer cadinhos com este material. Inicialmente foi utilizado CaOH [34, 35] obtido da calcinação de CaCO₃ a 1400 K por 3 horas em cadinho de platina, seguida da hidratação do CaO com água tridestilada deionizada. Os cadinhos foram moldados em gesso pelo método de secagem e sinterizados à temperatura de 1800 K por 20 horas ao ar. Por este método não foram obtidas cerâmicas de boa qualidade, ocorrendo uma grande contração dos cadinhos e excesso de porosidade, o que nos levou a trabalhar diretamente com o CaO. Devido ao fato do CaO ser instável à atmosfera ambiente, por absorver grande quantidade de água, o pó calcinado e os cadinhos foram guardados em recipientes à vácuo. A preparação dos cadinhos seguiu o seguinte procedimento:

 i) o material de partida, CaO, na forma de pó, é introduzido em um molde de borracha de silicone com o corpo central em aço inox. O conjunto em seguida é envolto em um invólucro de borracha latex;

- ii) esse conjunto é então levado a uma prensa isostática e prensado à pressão de 1800 bar;
- iii) os cadinhos foram sinterizados ao ar a 1800 K. Foi observada a mudança de coloração da cerâmica para uma cor esverdeada A suspeita de contaminação pelo forno nos levou a trabalhar em fornos com atmosfera controlada. As sinterizações passaram a ser realizadas em um forno de indução, em atmosfera inerte (argônio) e a temperaturas de 1800 a 2100 K. Os tempos de sinterização variaram de 10 a 20 horas. Os cadinhos preparados desta forma tiveram uma redução em suas dimensões, no processo de sinterização, da ordem de 23% e não apresentaram sinais de contaminação. Dois tamanhos de cadinhos são feitos, um de 8 mm de diâmetro por 70 mm de comprimento e outro de 6 mm de diâmetro por 50 mm de comprimento, medidas internas, ambos do tipo esquematizado na figura 8a.

A utilização destes cadinhos para o crescimento de cristais de $Fe_{17}Pr_2$, $Fe_{17}Nd_2$, $Fe_{17}Sm_2$ e $Fe_{17}Ho_2$, não teve sucesso. Ocorreu forte reação e dissolução do cadinho pelo metal fundido, provocando contaminação por Ca, evaporação de Ca no forno e precipitação de partículas de óxido de terra rara no metal fundido, impedindo a formação de monocristais. Portanto, foi necessário pesquisar outras cerâmicas.

4.2.2 - Cadinhos cerâmicos de fluoreto de cálcio

Consultando novamente os dados termodinâmicos, foi verificado que a energia de formação do CaF_2 é muito inferior à dos fluoretos de terra rara. O processo de obtenção de cadinhos de CaF_2 foi semelhante ao utilizado para o CaO, com as seguintes diferenças:

- a pressão utilizada para prensagem foi de 2200 a 2500 bar, uma vez que abaixo desta pressão os cadinhos se desmancham ao serem retirados do molde;
- ii) uma película de cola à base de pva é aplicada às paredes internas do molde de silicone, evitando que o cadinho adira à parede do molde, quebrando ao ser removido;
- iii) o cadinho de CaF_2 foi aquecido a 770 K ao ar para queima do pva residual em sua superfície, e em seguida sinterizado em forno de indução à temperatura de 1500 K, por 20 horas, uma vez que a temperatura de fusão do CaF_2 é relativamente baixa (1685 K).

Por possuir baixo ponto de fusão, estes cadinhos puderam ser usados para o crescimento de cristais, somente das fases que envolvem as terras raras leves ($Fe_{17}Ce_2$, $Fe_{17}Pr_2$ e $Fe_{17}Nd_2$) que apresentam baixa temperatura peritética [35]. Não foi observada a reação do metal fundido com o cadinho, não havendo formação de fluoreto de terra rara. Mas pelo fato de trabalharmos a temperaturas muito próximas do ponto de fusão do cadinho, foi observado que o metal fundido dissolve a cerâmica, provocando a precipitação de CaF₂, impedindo a formação de monocristal. A figura 9 mostra a micrografia de uma amostra de $Fe_{17}Pr_2$, onde podemos observar os precipitados de CaF_2 , de coloração escura, no interior da fase de coloração dourada. Em experimentos com líquidos ricos em terra rara, que utilizam temperaturas mais baixas (1070 K), estes cadinhos são perfeitamente viáveis.



Fig. 9 - Micrografia de um experimento de crescimento de $Fe_{17}Pr_2$ utilizando cadinho de CaF_2 . É possível observar os precipitados de CaF_2 de coloração escura.



4.2.3 - Cadinhos cerâmicos de óxido de terra rara

Foi decidido, então, fazer cadinhos de óxidos de terra rara, por eles serem extremamente estáveis quimicamente e possuírem alto ponto de fusão. Foi utilizado nos experimentos pós de óxido de neodímio e óxido de samário, por estarem à disposição no laboratório. Os processos de prensagem e sinterização foram similares aos realizados para o caso do CaO:

- i) prensagem em molde de silicone à pressões de 1600 a 1800 bar;
- ii) sinterização em forno de indução com atmosfera inerte, à temperatura de 2070 K por 20 horas. As dimensões dos cadinhos foram iguais às obtidas para os cadinhos de CaO.

Foram obtidos cadinhos cerâmicos de boa qualidade. Assim como o CaO, o Nd₂O₃ também foi guardado em recipiente à vácuo, uma vez que este material absorve CO₂ do ar, transformando-se em Nd₂(CO₃)₃, mesmo após a sinterização. Os cadinhos de óxido de neodímio foram utilizados para o crescimento de cristais das fases 17:2 de terras raras leves e pesadas. Os experimentos para Ce, Pr, Nd, Sm, Tb e Gd mostraram que não houve reação química entre o metal fundido e o material do cadinho, porém ocorreu dissolução do cadinho, que novamente impediu o crescimento de monocristais. A figura 10 ilustra a precipitação de Nd₂O₃ em uma corrida de Fe₁₇Nd₂. Estas precipitações foram observadas nas corridas realizadas com as outras terras raras e a análise por microssonda eletrônica comprovou tratar-se de Nd₂O₃, não sendo encontrado outro tipo de óxido. Este problema de dissolução do óxido pela liga líquida ocorre porque os experimentos necessitam de longo tempo de resfriamento, de modo que o metal líquido a alta temperatura permanece por períodos de tempo muito longos (30 a 60 horas) em contato com o cadinho. Para experimentos rápidos (30 minutos) e temperaturas mais baixas estes cadinhos podem ser utilizados sem problemas.

Para as terras raras pesadas Dy, Ho e Er, não observamos a dissolução do cadinho, sendo possível a obtenção de monocristais de boa qualidade. As figuras 11 e 12 mostram os monocristais de $Fe_{17}Dy_2$ e $Fe_{17}Ho_2$ obtidos num cadinho de Nd₂O₃. Análises metalográfica e por microssonda eletrônica não revelaram a existência de óxidos ou contornos de grão, como será descrito mais adiante.



Fig. 10 - Micrografia de um experimento de crescimento de $Fe_{17}Nd_2$ utilizando cadinho de Nd_2O_3 . É possível observar os precipitados de Nd_2O_3 de coloração escura.



Fig. 11 - Monocristal de Fe₁₇Dy₂ obtido em cadinho de Nd₂O₃.

sentidise (aseasility (as and a sector as one mover) no encountry of or entry related on some consideres samilored metamotion (0,008 sh whether area 08 articles to establish (0, 10,000 at 10,000 at 10,000 at 10,000 at 10,000 at 10,000 at 10,000 at

a son antipasson d'si areas ab cirratianero ab antanimeno 1001 agu ar anat sana ab of programero afa a area as antaires eo alphondi d'si bien de ant a polatambionica cipilerance ab obsing? abilent



Fig. 12 - Monocristal de Fe₁₇Ho₂ obtido em cadinho de Nd₂O₃.

Experimentos de crescimento da fase $Fe_{17}Nd_2$ utilizando cadinhos de Sm_2O_3 apresentaram problemas semelhantes aos verificados para os cadinhos de Nd_2O_3 , mencionados na pagina 30 deste trabalho.

Dois experimentos de crescimento de fases Fe-R mostraram que a dissolução do cadinho se deve a alta concentração de terra rara na liga fundida. Partindo da composição estequiométrica, a fase $Fe_{17}Nd_2$ não apresentou problemas de dissolução do cadinho, apesar de necessitar de temperatura mais elevada, evidentemente não houve formação de monocristal, como exposto no capítulo seguinte. Em outro experimento com a fase Fe_2Dy foi observado a dissolução do cadinho. Para os experimentos utilizando concentrações de terra rara inferiores a 15 % não foi observado problemas de dissolução do cadinho.

5 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS

5.1 - Introdução

Como foi exposto anteriormente, os métodos de crescimento de cristais mais adequados ao crescimento da fase $Fe_{17}R_2$ são o método Bridgman e o método Czochralski. Os outros métodos produzem cristais de pequeno tamanho e portanto de pouca utilidade no estudo das propriedades magnéticas destes materiais.

As fases $Fe_{17}R_2$ estudadas apresentam dois tipos de estrutura cristalográfia romboedral para R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd e Tb e hexagonal para R = Dy, Ho e Er. Estas estruturas estão ilustradas na figura 13.



Fig. 13 - Estruturas romboedral tipo Th₁₇Ni₂ e hexagonal tipo Th₁₇Zn₂ modificadas.

5.2 - Crescimento de monocristais de fases com formação peritética

As fases $Fe_{17}R_2$, com exceção das fases $Fe_{17}Dy_2$ e $Fe_{17}Ho_2$, têm formação peritética, como pode ser visto nos diagramas de fase destes materiais [36, 37]. As fases com formação peritética não podem ser obtidas diretamente do líquido na composição estequiométrica, pois sua solidificação a partir de ligas na estequiometria 17:2 envolve necessariamente a precipitação primária de ferro.

Para obter estas fases diretamente do líquido, ele deve possuir uma composição mais rica em terra rara que a estequiométrica. A figura 14 mostra o diagrama de fases do Fe-Sm. Nesta figura a composição x_1 indica o ponto a partir do qual a fase é obtida diretamente do líquido, sendo que a precipitação primária da fase 17:2 cessa na composição x_2 (chamamos esse intervalo de janela de composição).

Com as condições adequadas de resfriamento pode-se obter a fase na forma monocristalina a partir de um líquido de composição x, tal que $x_1 > x > x_2$. Quanto mais próximo x for de x_1 melhor, pois isto significa que se dispõe da maior parte da janela em temperatura ($T_1 - T_2$) para se fazer a solidificação.



Fig. 14 - Diagrama de fase do sistema Fe-Sm [36].

A precipitação da fase enriquece o líquido em terra rara, fazendo sua composição caminhar sobre a curva liquidus do diagrama de fases e diminuindo a sua temperatura de solidificação. Portanto velocidades baixas de propagação da frente de solidificação são necessárias para que haja tempo do líquido se homogeneizar em sua nova composição. Este processo dinâmico deve ser lento para que seu equilíbrio seja mantido. Quando a composição x_2 do líquido é atingida, figura 14, cessa a precipitação da fase 17:2 e se inicia a precipitação da fase seguinte do diagrama, no caso deste exemplo, a fase Fe₃Sm, seguida pela fase Fe₂Sm. O processo se encerra quando a composição do líquido atinge a composição eutética, a partir da qual a temperatura de solidificação se mantém constante até o final da corrida, com a formação de uma estrutura eutética. As fases Fe₁₇Ce₂, Fe₁₇Pr₂, Fe₁₇Nd₂, Fe Fe₁₇Tb₂. Fe₁₇Tb₂. Fe₁₇Tb₂. figura 15 ilustra a precipitação eutética de Fe₁₇Tb₂.



Fig. 15 - Micrografia de uma amostra de $Fe_{17}Tb_2$, mostrando a região de precipitação eutética.

5.3 - Crescimento de monocristais de fases com formação congruente

Para as fases com fusão congruente, o processo é simples, pois o líquido na composição estequiométrica solidifica como se fosse um metal puro, este é o caso da fase $Fe_{17}Dy_2$, como ilustrado na figura 16.



Fig. 16 - Diagrama de fase do sistema Fe-Dy [36].

5.4 - Preparação de monocristais das fases Fe₁₇R₂

Para preparar os cadinhos e os monocristais utilizamos materiais de pureza mínima de 99,9%, na tabela V estão relacionados os materiais, seus fornecedores e o grau de pureza. Após a abertura de um frasco novo os metais são mantidos em recipientes com atmosfera de argônio para prevenir oxidação, sendo que o CaO e o Nd₂O₃ também são guardados sobre vácuo para evitar a absorção de água e CO₂, transformando-se em Ca(OH)₂ e Nd₂(CO₃)₃, respectivamente.

material	fornecedor	grau de pureza
Nd ₂ O ₃	Aldrich Chemical Company, Inc.	99,9 %
Sm ₂ O ₃	Aldrich Chemical Company, Inc.	99,9 %
CaCO ₃	Carlo Erba	99,9 %
CaF ₂	Carlo Erba	99,9 %
Cério	Aldrich Chemical Company, Inc.	99,9 %
Praseodímio	Aldrich Chemical Company, Inc.	99,9 %
Neodímio	Aldrich Chemical Company, Inc.	99,9 %
	Johnson Mathey	99,9 %
Samário	Aldrich Chemical Company, Inc.	99,9 %
Gadolínio	Johnson Mathey	99,9 %
Térbio	Johnson Mathey	99,9 %
Disprósio	Aldrich Chemical Company, Inc.	99,9 %
Hólmio	Rhône-Poulenc Basic Chemicals Co	99,9 %
Érbio	Johnson Mathey	99,9 %
Ferro	Aldrich Chemical Company, Inc.	99,95 %
Argônio	White Martins do Brasil S.A.	99,999 %

Tabela V - Procedência dos materiais utilizados.

5.4.1 - Preparação do material de carga

A pesagem do material foi feita em uma balança analítica Mettler, com precisão de 10^{-3} mg. A composição das ligas de carga é escolhida próxima à composição do líquido peritético em equilíbrio com a fase 17:2, com um leve deslocamento em direção à composições mais ricas em terra rara. Para fases com fusão congruente, Fe₁₇Dy₂ e Fe₁₇Ho₂, é escolhida a composição estequiométrica. Na tabela VI estão apresentadas as composições utilizadas para os materiais de carga;

Após pesagem o material é colocado imediatamente em um forno a arco e evacuado utilizando uma bomba de vácuo Edwards E2M2, até atingir a pressão de 10⁻² mbar, sendo feito então três lavagens com argônio. O procedimento de lavagem consiste de introduzir argônio na câmara, até que a pressão atinja 40 mbar e evacuado novamente até a pressão de 10⁻²mbar. Finalmente introduzindo argônio até a pressão atingir 950 mbar;

O material é fundido, o botão é virado e fundido novamente, por três vezes, para homogeneizar a liga. Após a terceira fusão o botão é alongado utilizando um recurso de movimentar o cadinho, fazendo o líquido correr de um lado a outro do cadinho, facilitando a etapa seguinte, que é introduzir o material de carga no cadinho Bridgman. Para as ligas das terras raras disprósio e hólmio este procedimento é interrompido na segunda fusão. Para estes materiais, o botão sofre um forte choque térmico após a terceira fusão, partindo-se e espalhando pequenos pedaços

pelo forno. Por não ser possível alongar o botão, ele é quebrado em um almofariz de aço e então colocado no cadinho Bridgman.

5.4.2 - Preparação do cristal pelo método Bridgman

O material de carga é introduzido no cadinho Bridgman, que é colocado, em um forno de indução, sobre um suporte de nióbio, conforme mostrado na figura 6.

A câmara é evacuada até a pressão de 10⁻⁶ mbar, é feito então um processo de lavagem semelhante ao descrito para a fusão no forno a arco, e pressurizada à pressão de 3 bar.

O aquecimento é feito elevando a potência manual e lentamente, até que a região mais quente do susceptor esteja acima da temperatura de fusão da carga. Na tabela VI estão listadas as temperaturas de crescimento e as temperaturas do ponto peritético e de fusão das fases com fusões congruentes. As espiras de indução possuem espaçamento variado, sendo mais concentradas na parte superior e espaçadas na parte inferior, como pode ser observado na figura 17, produzindo um gradiente de temperatura do tipo mostrado na figura 6.

É iniciado o movimento de descida do cadinho, utilizando o mecanismo de crescimento do forno, que consiste de um motor com ajuste de velocidade e um sistema de engrenagens que possui várias reduções e redução máxiama de 1/1000, possibilitando ajustes de

velocidades de 0,05 mm/h a 1.200 mm/h. As velocidades utilizadas nos nossos experimentos variaram de 0,8 a 2,0 mm/h, listadas na tabela VI.



Fig. 17 - Fotografia do forno de indução mostrando a montagem de crescimento de cristais com as espiras de indução variáveis e o susceptor.

Fase	porcentagem atômica de	porcentagem atômica de	temperatura peritética	temperatura de	velocidades de crescimento
	terra rara	Ferro	(*congruente)	crescimento	
Fe ₁₇ Ce ₂	63,00 %	37,00 %	1331 °K	1370 °K	0,9 mm/h
Fe ₁₇ Pr ₂	74,00 %	26,00 %	1381 °K	1370 °K	0,8 e 1,0 mm/h
Fe ₁₇ Nd ₂	65,00 %	35,00 %	1458 °K	1470 °K	0,8 e 1,5 mm/h
Fe ₁₇ Sm ₂	60,50 %	39,50 %	1553 °K	1570 °K	1,6 mm/h
Fe ₁₇ Gd ₂	40,00 %	60,00 %	1608 °K	1720 °K	1,0 mm/h
Fe ₁₇ Tb ₂	40,00 %	60,00 %	1585 °K	1650 °K	1,0 mm/h
Fe ₁₇ Dy ₂	10,53 %	89,47 %	1648 °K*	1720 °K	2,0 mm/h
Fe ₁₇ Ho ₂	10,53 %	89,47 %	1616 °K*	1670 °K	1,6 mm/h
Fe ₁₇ Er ₂	30,00 %	70,00 %	1628 °K	1720 °K	1,0 mm/h

Tabela VI - Parâmetros utilizados nos crescimentos.

6 - ANÁLISE DOS CRISTAIS

Devido à impossibilidade de remover o cristal do cadinho após o crescimento, a análise do cristal têm início com o corte transversal do conjunto cadinho e cristal, utilizando um disco de corte diamantado. Uma das metades cortada do conjunto é embutida em resina e feito o polimento para análise metalográfica. A observação metalográfica foi feita em um banco metalográfico marca Carl Zeiss Jena modelo Neophot 32.

Análise por microssonda eletrônica foi realizada para confirmar a presença da fase de interesse e estudar as outras fases presentes na microestrutura, além da presença de óxidos e material do cadinho nos cristais crescidos. Estas medidas auxiliaram na identificação de uma fase, rica em terra rara, dos sistemas Fe-Pr [38] e Fe-Nd, que não estavam citadas na literatura.

Análise por raios X pelo método Laue foi realizada para confirmar a monocristalinidade dos cristais das fases $Fe_{17}Dy_2$, $Fe_{17}Ho_2$ e $Fe_{17}Er_2$, que não apresentaram contornos de grão na fase 17:2, na análise metalográfica. As figuras 18, 19 e 20 são fotografias Laue dos monocristais $Fe_{17}Dy_2$, $Fe_{17}Ho_2$ e $Fe_{17}Er_2$, respectivamente. As figuras 11 e 12 são fotografias dos monocristais de $Fe_{17}Dy_2$ e $Fe_{17}Ho_2$, respectivamente.

Os resultados destas análises, para os crescimentos realizados em cadinhos de Nd_2O_3 , estão listados na tabela VII.



Fig. 18 - Fotografia Laue do monocristal Fe₁₇Dy₂.



Fig. 19 - Fotografia Laue do monocristal Fe17Ho2.



Tabela VII - Resultados dos análism dos cristais erescidos

Fig. 20 - Fotografia Laue do monocristal Fe₁₇Er₂.

fase	método de análise	observado		
Fe ₁₇ Ce ₂ Fe ₁₇ Pr ₂ Fe ₁₇ Nd ₂	metalografia	presença de óxido precipitado em toda a extensão do metal; precipitação da fase 17:2 com incrustações de óxido; precipitação eutética de uma fase em forma de fios "cabelos";		
	microssonda	confirmado a presença da fase 17:2; o óxido presente no metal é Nd_2O_3 , não sendo detectado outro tipo de óxidos; a fase "cabelos" possui a composição aproximada $Fe_{30}R_{70}$.		
Fe ₁₇ Sm ₂	metalografia	presença de óxido por todo o metal; encharcamento do cadinho pelo líquido; precipitação de duas fases por todo o metal; pequena quantidade de eutético devido à perda de grande quantidade de Sm por evaporação; vazamento do metal permeando a parede do cadinho.		
Fe ₁₇ Gd ₂ Fe ₁₇ Tb ₂	metalografia	presença de óxido; existência de uma fase metálica circundando o óxido e a parede do cadinho.		
Fe ₁₇ Dy ₂	metalografia	não foi encontrado óxido; a fase 17:2 precipitou de forma congruente ao longo de todo o cristal; ataque químico com nital 5% não revelou contornos de grão;		
	microssonda	confirmada a fase 17:2;		
	Laue	fotografias Laue confirmam o monocristal.		
Fe ₁₇ Ho ₂	metalografia	precipitação primária de Fe indicando que a fase é peritética, em seguida precipitação da fase 17:2, seguida por uma região de duas fases na forma de um eutético fino, ataque químico com nital 5% não revelou contornos de grãos na fase 17:2;		
	microssonda	confirmada a precipitação de Fe seguida pela fase 17:2; o eutético é formado pelas fases $Fe_{17}Ho_2 e Fe_{23}Ho_6$;		
	Laue	fotografia Laue confirmou o monocristal da fase Fe ₁₇ Ho ₂		
$Fe_{17}Er_2$	metalografia	precipitação da fase 17:2 seguida de uma região de duas fases; ataque químico com nital 5% não revelou contornos de grãos na fase 17:2;		
-	microssonda	confirmada a fase 17:2; região de duas fases formada por Fe ₁₇ Er ₂ e Fe ₂₃ Er ₆ ; presença de uma região da fase 23:6;		
	Laue	fotografia Laue confirmou o monocristal da fase Fe ₁₇ Er ₂		

Tabela VII - Resultados das análises dos cristais crescidos.

7 - EXPOENTES CRÍTICOS

7.1 - Introdução

Muitos dos aspectos básicos dos fenômenos críticos foram observados há mais de um século, enquanto outros foram descobertos há algumas décadas.

Os fenômenos críticos mais "conhecidos" estão relacionados com as transições de fase nos sistemas fluidos. Nesta discussão inicial a equação de estado será uma função $f(P, \rho, T) = 0$, que relaciona os parâmetros termodinâmicos: pressão, densidade e temperatura. A equação de estado define uma superfície tridimensional na qual cada ponto (P, ρ , T) corresponde a um estado de equilíbrio do sistema. Para facilitar a visualização desta superfície, consideramos sua projeção nos planos PT, Pp e pT. Para exemplificar, na figura 21 é apresentada a projeção no plano PT da equação de estado de um sistema fluido hipotético. Nesta figura são identificadas três regiões, correspondentes às três fases da matéria: sólida, líquida e gasosa. As fases sólida e gasosa estão em equilíbrio ao longo da curva de sublimação, as fases sólida e líquida estão em equilíbrio ao longo da curva de fusão e as fases líquida e gasosa estão em equilíbrio ao longo da curva pressão de vapor. Cada ponto ao longo destas curvas representa um estado de equilíbrio no qual duas fases podem coexistir, e o ponto de junção das três curvas, chamado de ponto triplo, representa um estado de equilíbrio no qual as três fases coexistem.



Fig. 21 - Representação de um diagrama de fase de um sistema fluido hipotético.

Note que a curva pressão de vapor não se estende indefinidamente, como a curva de fusão, mas termina em um ponto. Este ponto é chamado de ponto crítico, e suas coordenadas (P_C , ρ_C , T_C) são chamadas de pressão crítica, densidade crítica e temperatura crítica, respectivamente. O fato da curva pressão de vapor terminar em um ponto crítico, significa que podemos converter um líquido a um gás continuamente, sem cruzar a linha de transição de fase, como está indicado, na figura 21, através de uma linha tracejada. Já a curva de fusão não apresenta um ponto crítico.

Fenômenos deste tipo são observados também em sistemas ferromagnéticos. A figura 22 mostra a projeção da superfície HMT (campo externo, magnetização e temperatura) no plano MT, com H=0.



Fig. 22 - Representação de um diagrama de fase de um sistema ferromagnético hipotético.

Observamos neste gráfico a existência de um ponto crítico similar ao apresentado por um sistema fluido.

As propriedades magnéticas de alguns metais têm sido estudadas há décadas. A susceptibilidade inicial (χ_0) logo acima da temperatura de Curie, descrita pela relação de Curie-Weiss deduzida da teoria de campo molecular,

$$\chi_0^{-1} \propto (1 - T / T_C)$$

não descrevia o comportamento dos metais ferromagnéticos como cobalto, ferro e níquel. O cálculo das propriedades magnéticas utilizando os modelos de Ising e de Heisenberg [39, 40] para o caso tridimensional, chegou à seguinte expressão para a susceptibilidade inicial

$$\chi_0^{-1} \propto (1 - T/T_C)^{\gamma}$$

com o expoente γ aproximadamente 5/4 no modelo de Ising e 4/3 no modelo de Heisenberg. Esta relação produziu um bom ajuste para os dados de susceptibilidade para o níquel, pelo modelo de Heisenberg, analisados por J. S. Kouvel e M. E. Fisher [41] em 1964 e A. Arrott e J. E. Noakes [42] em 1967, que utilizando abordagens diferentes, determinaram os expoentes críticos para o Ni, à partir de medidas isotérmicas de magnetização versus campo, a temperaturas próximas a T_C, realizadas por P. Weiss et al [43].

A análise dos expoentes críticos pode indicar que tipo de interação existe entre os spins de um determinado material. Os modelos de Heisenberg e Ising levam em conta interações de curto alcance na orientação dos spins, enquanto o modelo de campo molecular (ou campo médio) não leva em consideração interações de curto alcance. Portanto, determinando os expoentes críticos, identificamos qual dos modelos descreve o comportamento do material analisado. Além disso, através destas análises é possível determinar o valor de T_C de forma mais precisa que os métodos convencionais.
Nas últimas décadas, muitos pesquisadores têm se dedicado ao estudo e determinação de expoentes críticos em sistemas ferromagnéticos cristalinos, policristalinos e amorfos [44 - 53].

Os expoentes críticos e amplitudes caracterizam o comportamento das propriedades termodinâmicas, próximo à temperatura de Curie, T_C , na qual o sistema sofre uma transição de fase, por exemplo, do estado ferromagnético para o estado paramagnético. Eles são expoentes nas leis de potência, dos desvios destas quantidades termodinâmicas dos seus valores em T_C , e definem o comportamento de uma função geral termodinâmica, $F(\varepsilon)$, próximo ao ponto crítico, onde:

$$\varepsilon = (T - T_C) / T_C.$$

Para valores pequenos de ϵ , supomos que $F(\epsilon)$ é positiva, contínua e que existe o limite

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \left[\ln F(\varepsilon) / \ln \varepsilon \right] = \lambda.$$

Este limite é chamado expoente crítico associado a $F(\varepsilon)$. Normalmente escrevemos:

$$F(\varepsilon) \sim \varepsilon^{\lambda}$$
.

57

Os expoentes críticos de maior interesse no estudo de sistemas ferromagnéticos são:

- i) expoente β associado à polarização magnética espontânea;
- ii) expoente γ associado à susceptibilidade inicial;
- iii) expoente δ associado à isoterma crítica.

Vamos, em seguida, descrever a obtenção desses expoentes.

7.2 - Polarização Magnética Espontânea

A polarização magnética espontânea J_s está relacionada à energia livre de Gibbs, G(T,H), como:

$$J_{s} = -[\partial G(H,T) / \partial H]_{T}, \qquad (1)$$

na região crítica assintótica ela é dada por:

$$J_{s} = \lim_{H \to 0} J = B (-\varepsilon)^{\beta}, \quad (T < T_{C}), \quad (2)$$

onde β é o expoente crítico associado à polarização e B a amplitude crítica correspondente.

7.3 - Susceptibilidade Inicial

Na região crítica assintótica a susceptibilidade inicial é definida como:

$$\chi_0 = [\partial J / \partial H]_{H=0}$$
(3)

e tem a forma

$$\chi_0' = \Gamma' (-\varepsilon)^{-\gamma'}, \quad (T < T_C), \tag{4a}$$

e

$$\chi_0 = \Gamma(\varepsilon)^{-\gamma}, \qquad (T > T_C), \qquad (4b)$$

onde $\gamma' e \gamma$ são os expoentes críticos, $\Gamma' e \Gamma$ as amplitudes críticas, para as fases ferromagnética e paramagnética, respectivamente.

7.4 - Isoterma Crítica (J versus H)

Na temperatura de transição, T_C, J é relacionado a H por:

$$H = D J^{\delta}, \qquad (5)$$

onde δ é o expoente crítico e D é a amplitude crítica.

7.5 - Função Termodinâmica de Scaling ou Homogênea

A energia livre de Gibbs é descrita por uma função homogênea e generalizada das variáveis H e ɛ. As hipóteses de scaling para o potencial de Gibbs pressupõe a existência de dois parâmetros a e b tais que:

$$G(\lambda^{a}H, \lambda^{b} \varepsilon) = \lambda G(H, \varepsilon),$$
 (6)

para qualquer λ .

Diferenciando a equação (6) com respeito a H, temos:

$$\lambda^{a} \partial G(\lambda^{a}H, \lambda^{b}\varepsilon)/\partial(\lambda^{a}H) = \lambda \partial G(H, \varepsilon)/\partial H.$$
 (7)

Sabemos que a derivada do potencial de Gibbs com relação ao campo é o negativo da polarização, então a equação (7) é equivalente a:

$$\lambda^{a} J(\lambda^{a} H, \lambda^{b} \varepsilon) = \lambda J(H, \varepsilon).$$
(8)

Existem dois expoentes de ponto crítico relacionados à magnetização; o expoente β quando H=0 e $\epsilon \rightarrow 0$ e o expoente 1/ δ quando $\epsilon=0$ e H $\rightarrow 0$. Para H=0 temos:

$$J(0,\varepsilon) = \lambda^{a-1} J(0, \lambda^{b} \varepsilon).$$
⁽⁹⁾

Como λ pode assumir qualquer valor, escolhemos $\lambda = (-1/\epsilon)^{1/b}$. Então:

$$J(0,\varepsilon) = (-\varepsilon)^{(1-\alpha)/b} J(0,-1).$$
(10)

Quando $\varepsilon \rightarrow 0$ e J(0, ε) ~ $-\varepsilon^{\beta}$, da equação (10), temos:

-

$$\beta = (1 - a)/b.$$
 (11)

Repetindo o mesmo procedimento para o caso de ε =0, na equação (8) e escolhendo em seguida $\lambda = H^{-1/a}$, chegamos a

$$J(H, 0) = H^{(1-a)/a} J(1,0).$$
(12)

Quando H \rightarrow 0 sabemos que J(0,H) \propto H^{1/8}, então:

$$\delta = a/(1-a). \tag{13}$$

Resolvendo simultaneamente as equações (11) e (13), para os parâmetros a e b, temos:

$$\mathbf{a} = \delta / (\delta + 1) \tag{14}$$

e

$$b = 1 / \beta (\delta + 1).$$
 (15)

Podemos obter o expoente γ diferenciando duas vezes o potencial de Gibbs com respeito a H e utilizando a relação $\chi_T = -(\partial^2 G/\partial H^2)$. Fazendo a escolha H = 0 e $\lambda = -\varepsilon^{-1/b}$, temos:

$$\chi_{\rm T}(0,\varepsilon) = -\varepsilon^{-(2a-1)/b}\chi_{\rm T}(0,-1).$$
(16)

Se $\varepsilon \rightarrow 0^-$ e $\chi_T(0,\varepsilon) \propto -\varepsilon^{-\gamma'}$, então:

$$\gamma' = (2a - 1) / b.$$
 (17)

Substituindo as equações (14) e (15) na equação (17), temos:

$$\gamma' = \beta \, (\delta - 1). \tag{18}$$

Voltando à equação (16) e escolhendo $\lambda = \varepsilon^{-1/b}$, e fazendo $\varepsilon \to 0^+$, teremos $\gamma = (2a - 1) / b$; comparando com a equação (17), vemos que $\gamma = \gamma'$. Esta igualdade e a equação (18) fazem parte das relações de Scaling para os expoentes críticos.

7.7 - Equação magnética de estado ou de escala

Voltando à equação magnética de estado (8) e escolhendo $\lambda = |\varepsilon|^{-1/b}$, temos:

$$J(H,\varepsilon) = |\varepsilon|^{(1-a)/b} J(H/|\varepsilon|^{a/b}, \varepsilon/|\varepsilon|).$$
(19)

Usando as equações (11), (14), (15) e (18), temos:

$$J(H,\varepsilon) |\varepsilon|^{-\beta} = J(|\varepsilon|^{-(\beta+\gamma)} H, \varepsilon/|\varepsilon|).$$
(20)

Definindo as variáveis:

$$\mathbf{j} \equiv |\mathbf{\varepsilon}|^{-\beta} \mathbf{J}(\mathbf{H}, \mathbf{\varepsilon}) \tag{21}$$

e

$$\mathbf{h} \equiv |\mathbf{\varepsilon}|^{-(\beta+\gamma)} \mathbf{H}(\mathbf{J},\mathbf{\varepsilon}), \tag{22}$$

j e h são chamados de polarização e campo de scaling, respectivamente, e consequentemente a equação (20) pode ser escrita em termos destas variáveis como:

$$j = f_{\pm}(h), \tag{23}$$

que é a equação de estado magnética ou de scaling, pois relaciona as variáveis J, H e T. Segundo esta relação, a polarização é uma função somente de h e do sinal de $(T - T_C)$, $(\varepsilon / |\varepsilon| = \pm 1)$, e f_±(h) é definida como f_±(h) = J (h, ±1). Ela implica que j como uma função de h gera duas diferentes curvas universais, f_(h) para T < T_C e f₊(h) para T > T_C.

8 - DETERMINAÇÃO DOS EXPOENTES CRÍTICOS

As medidas de magnéticas e a determinação dos expoentes críticos foram realizadas por nós, no Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Physik, Stuttgart, Alemanha. Financiada pelo projeto de cooperação internacional CNPq - KFA Jülich.

Foram cortadas esferas, de diâmetro 1,5 mm, utilizando a técnica de eletroerosão. Estas esferas foram orientadas magneticamente com o auxílio de um ímã permanente de $Fe_{14}Nd_2B$, de forte campo magnético, e as fixadas em suportes de amostra utilizando cola cerâmica.

O passo seguinte foi a realização da medida de T_C pelo método kink-point, que consiste em medidas de polarização magnética aplicandose um campo externo pequeno, 5 mT, no nosso caso variando a temperatura em intervalos de 2 °C. Estas curvas são mostradas na figura 23, para estimar o valor de T_C e escolher as faixas de temperaturas para as medidas isotérmicas de magnetização.

As medidas isotérmicas de magnetização versus campo foram realizadas em um magnetômetro SQUID (Quantun Design - MPMS), a temperaturas em torno da temperatura crítica, ($T_C - 20 \text{ K} < T < T_C + 20 \text{ K}$), e campo entre 10^{-3} a 1 T, aplicado ao longo do plano de fácil magnetização. Para $T \le |T_C \pm 2 \text{ K}|$ o intervalo de temperatura utilizado foi de 0,25 K. As figuras 24a - 24c mostram algumas destas isotermas, para os três monocristais.

65



Fig. 23 - Medidas de T_C para os monocristais Fe₁₇Dy₂, Fe₁₇Ho₂ e Fe₁₇Er₂.



Fig. 24a - Curvas de polarização magnética, isotérmica, em monocristal $Fe_{17}Dy_2$ medidas com campo aplicado paralelamente ao plano de fácil magnetização.



Fig. 24b - Curvas de polarização magnética, isotérmica, em monocristal $Fe_{17}Ho_2$ medidas com campo aplicado paralelamente ao plano de fácil magnetização.



Fig. 24c - Curvas de polarização magnética, isotérmica, em monocristal $Fe_{17}Er_2$ medidas com campo aplicado paralelamente ao plano de fácil magnetização.

Para o monocristal da fase $Fe_{17}Dy_2$ foram realizadas, também, medidas de magnetização em um magnetômetro de amostra vibrante, com campo aplicado paralelo ao plano de fácil magnetização e à direção de difícil magnetização. Algumas destas isotermas são mostradas nas figuras 25a e 25b.



Fig. 25a - Curvas de polarização magnética, isotérmica, em monocristal de $Fe_{17}Dy_2$, medidas no VSM com campo aplicado paralelo ao plano de fácil magnetização.



Fig. 25b - campo aplicado paralelo à direção de difícil magnetização.

8.1 - Métodos de obtenção dos expoentes críticos

Vários métodos são utilizados para extrair os expoentes críticos β , $\gamma \in \delta$ das medidas de magnetização realizadas na presença de um campo externo finito, como será discutido a seguir.

8.1.1 - Método de Arrott-Noakes

É baseado na equação de estado de scaling de Arrott-Noakes [42] dada por:

$$(H/J)^{1/\gamma} = a' \varepsilon + b' J^{1/\beta}$$
(24)

onde a' e b' são parâmetros dependentes do material.

De acordo com este método, as isotermas de J versus H são colocadas em um gráfico na forma $J^{1/\beta}$ versus $(\mu_0 H/J)^{1/\gamma}$, chamado gráfico de Arrott modificado. Escolhendo-se corretamente β e γ as isotermas serão um conjunto de linhas retas e paralelas, como podemos ver nas figuras 26a - 26c, para os dados medidos pelo SQUID, e nas figuras 27a e 27b para os dados medidos no magnetômetro de amostra vibrante. As características do gráfico de Arrott-modificado são:

- i) as isotermas são paralelas somente numa estreita faixa de temperatura próxima a T_C. Fora desta região a inclinação destas isotermas aumenta para T < T_C e diminui para T> T_C. Isto significa que β diminui e γ aumenta para T < T_C, e vice-versa para T > T_C, em relação aos seus valores assintóticos;
- ii) fortes desvios do comportamento de linhas retas são observados para temperaturas longe de T_C e também para baixos campos;
- iii) a extrapolação da parte linear das isotermas para $(H/J)^{1/\gamma} = 0$ e $J^{1/\beta} = 0$ produzem intersecções nos eixos $J^{1/\beta}$ e $(H/J)^{1/\gamma}$, das quais a polarização espontânea $J_s(T)$ e o inverso da susceptibilidade inicial $\chi_0^{-1}(T)$ podem ser calculados. As polarização espontânea está apresentada nas figuras 28a - 28c e a susceptibilidade inicial nas figuras 29a - 29c;
- iv) a isoterma correspondente à temperatura crítica cruza a origem.



Fig. 26a - Gráfico de Arrott modificado para o monocristal de $Fe_{17}Dy_2$ utilizando dados medidos no SQUID, ($T_c = 362,3 \pm 0,1 \text{ K}$).



Fig. 26b - Gráfico de Arrott modificado para o monocristal de $Fe_{17}Ho_2$ utilizando dados medidos no SQUID, ($T_C = 326,3 \pm 0,1 \text{ K}$).



Fig. 26c - Gráfico de Arrott modificado para o monocristal de $Fe_{17}Er_2$, utilizando dados medidos no SQUID, ($T_c = 309,3 \pm 0,1 \text{ K}$).



Fig. 27a - Gráfico de Arrott modificado para o monocristal Fe₁₇Dy₂, dados obtidos no magnetômetro, plano fácil, ($T_c = 364, 0 \pm 1, 0$ K).



Fig. 27b - Dados obtidos no magnetômetro, direção difícil.



Fig. 28a - Variação da polarização magnética espontânea com a temperatura para $Fe_{17}Dy_{2}$



Fig. 28b - Variação da polarização magnética espontânea com a temperatura para $Fe_{17}Ho_2$



Fig. 28c - Variação da polarização magnética espontânea com a temperatura para $Fe_{17}Er_2$.



Fig. 29a - Variação da susceptibilidade com a temperatura para os monocristais $Fe_{17}Dy_2$.



Fig. 29b - Variação da susceptibilidade com a temperatura para os monocristais $Fe_{17}Ho_2$.



Fig. 29c - Variação da susceptibilidade com a temperatura para os monocristais $Fe_{17}Er_2$.

8.1.2 - Método de Kouvel-Fisher

Este é um método analítico [41] que produz valores precisos para T_c , $\beta e \gamma$. Ele é baseado nas equações:

$$Y(T) = J_{s}(dJ_{s}/dT)^{-1} = (T - T_{C})/\beta \qquad T < T_{C} \qquad (25a)$$

e

$$X(T) = \chi_0^{-1} (d\chi_0^{-1}/dT)^{-1} = (T - T_C)/\gamma, \qquad T > T_C \qquad (25b)$$

que representam uma versão modificada das equações (2) e (4b). Para este cálculo são utilizados os valores de polarização espontânea $J_s(T)$ e susceptibilidade inicial $\chi_0(T)$ extraídos do gráfico de Arrott modificado. De acordo com este método, na região crítica, os gráficos de Y(T) versus T e X(T) versus T (figuras 30a - 30c e 31a - 31c) são linhas retas com inclinação β^{-1} e γ^{-1} , respectivamente, e a intersecção no eixo T é igual a T_c. Os valores dos expoentes e do ponto em que as retas tocam o eixo T (T_c) estão indicados nestas figuras. Os erros estimados para os valores de T_c são de ± 0,1 K. Este método produz uma condição de consistência para T_c: os gráficos de Y(T) versus T e X(T) versus T deverão produzir o mesmo valor de T_c.



Fig. 30a - Gráfico de $J_s(T)[dJ_s(T)/dT]^{-1}$ versus T para os monocristais $Fe_{17}Dy_2$.



Fig. 30b - Gráfico de $J_s(T)[dJ_s(T)/dT]^{-1}$ versus T para os monocristais $Fe_{17}Ho_2$.



Fig. 30c - Gráfico de $J_s(T)[dJ_s(T)/dT]^{-1}$ versus T para os monocristais $Fe_{17}Er_2$.



Fig. 31a - Gráfico de $\chi_0^{-1}(T)[d\chi_0^{-1}(T)/dT]^{-1}$ versus T para os monocristais Fe₁₇Dy₂.



Fig. 31b - Gráfico de $\chi_0^{-1}(T)[d\chi_0^{-1}(T)/dT]^{-1}$ versus T para os monocristais Fe₁₇Ho₂.



Fig. 31c - Gráfico de $\chi_0^{-1}(T)[d\chi_0^{-1}(T)/dT]^{-1}$ versus T para os monocristais Fe₁₇Er₂.

O método de escolha dos expoentes é muito simples. Iniciamos a escolha pelos expoentes preditos teóricamente pelos modelos de Heisenberg, Ising e Campo Médio, utilizamos estes expoentes para construir os gráficos de Arrott - Noakes. Utilizamos os valores da susceptibilidade inicial e da polarização espontânea, obtidos do gráfico do conjunto de expoentes que apresentou melhor resultado, para o cálculo dos expoentes pelo método de Kouvel - Fisher. Os novos expoentes obtidos são utilizados para construir novamente os gráficos de Arrott, e todo o processo é repetido até que seja obtido um conjunto de expoentes adequados.

Os erros estimados nos valores de T_C e dos expoentes críticos estão apresentados nas tabelas VIII - X.

8.2 - Análise com termos de correção

As expressões para $J_s(T) e \chi_0^{-1}(T)$ que incluem os termos de correção para escala [54] são utilizadas para a análise dos dados de $J_s(T)$ e $\chi_0^{-1}(T)$. Estas expressões são dadas como:

$$J_{\rm S}(T) = J_0(-\varepsilon)^{\beta} \left[1 + a_{\rm M} \left(-\varepsilon\right)^{\Delta}\right], \qquad T < T_{\rm C}$$
(26)

e

$$\chi_0^{-1}(T) = (h_0/J_0) \varepsilon^{\gamma} [1 + a_{\chi}^{+}(\varepsilon)^{\Delta}]^{-1}, \quad T > T_C$$
 (27)

Elas levam em conta o primeiro termo não analítico da correção para escala, como predito pelos cálculos de renormalização de grupo. Os dados de $J_s(T)$ e $\chi_0^{-1}(T)$ são ajustados pelas equações (26) e (27), no mesmo intervalo de temperatura utilizado para o método de Kouvel-Fisher, usando um programa de mínimos quadrados não linear que varia livremente os parâmetros J₀ [h₀/J₀], T_C⁻ [T_C⁺], β [γ] e a_J⁻ [a_{χ}⁺], e mantém o expoente de correção de escala Δ constante em seu valor predito teoricamente [55 - 57] de 0,55 para um sistema de spin tridimensional de Heisenberg. A qualidade destes ajustes é superior aos feitos pelo método de Kouvel-Fisher, como evidenciado pela soma final dos quadrados dos desvios. Os valores ótimos deste ajuste dos parâmetros são encontrados usando um intervalo de análise de ajuste na qual a variação destes parâmetros monitorada é quando 0 intervalo de ajuste $|\varepsilon_{\min}| \le |\varepsilon| \ge |\varepsilon_{\max}|$ é estreitado pela diminuição de $|\varepsilon_{\max}|$ em direção a $|\varepsilon_{\min}|$, que é mantido fixo. Este é um bom caminho para estimar a largura da região crítica assintótica, que é nada mais que a faixa de temperatura na qual os parâmetros de ajuste não mudam seus valores, dentro dos limites de erro. As curvas de $J_s(T) e \chi_0^{-1}(T)$ são apresentadas nas figuras 28a - 29c como linhas sólidas. Nestas figuras os pontos são dados experimentais.

83

8.3 - Dependência dos expoentes críticos com a temperatura

A dependência dos expoentes críticos com a temperatura, $\beta_{ef}(T)$ e $\gamma_{ef}(T)$, pode ser calculada substituindo os valores de $\chi_0(T)$ e $J_S(T)$ das equações (26) e (27) nas equações (25a) e (25b). Os valores de β_{ef} e γ_{ef} são calculados utilizando os valores de T_C , β , γ , a_J^- e a_{χ}^+ obtidos das análises de correção para escala [58 - 63], de acordo com as relações:

$$\beta_{\rm ef}(\varepsilon) = d[\ln M_{\rm S}(\varepsilon)] / d\ln|\varepsilon| = \beta + a_{\rm J}^{-} \Delta |\varepsilon|^{\Delta}$$
(28)

е

$$\gamma_{\rm ef}(\varepsilon) = d[\ln\chi_0^{-1}(\varepsilon)] / d\ln|\varepsilon| = \gamma - a_{\chi}^+ \Delta |\varepsilon|^{\Delta}, \qquad (29)$$

que existe entre os expoentes críticos e assintóticos de $J_s(T)$ e $\chi_0^{-1}(T)$ para temperaturas próximas a T_C. Os valores calculados para $\beta_{ef}(T)$ e $\gamma_{ef}(T)$ estão representados nas figuras 31 e 33 pelas linhas sólidas.

Estas expressões são válidas para temperaturas próximas a T_c. Para temperaturas altas, os expoentes críticos tendem para o valor previsto pela aproximação de campo médio, $\beta = 0,5$, $\gamma = 1$ e $\delta = 3$ [68].



Fig. 32 - Variação de $\beta_{ef}(T)$ para os monocristais $Fe_{17}Dy_2$, $Fe_{17}Ho_2$ e $Fe_{17}Er_2$.



Fig. 33 - Variação de $\gamma_{ef}(T)$ para os monocristais $Fe_{17}Dy_2$, $Fe_{17}Ho_2$ e $Fe_{17}Er_2$.

-

8.4 - Isoterma crítica

O expoente crítico associado à polarização magnética em T_C é calculado dos dados de polarização versus campo, medidos em $T \approx T_C$, usando a relação

$$J = A_0 (\mu_0 H)^{1/\delta}.$$
 (30)

O resultado é mostrado nas figuras 34a - 34c, na forma de um gráfico de lnJ versus $ln(\mu_0H)$ para temperaturas próximas a T_C. Fica evidente pela observação destas figuras, que a isoterma de polarização magnética à temperatura de Curie é uma reta com inclinação 1/ δ que intercepta o eixo das ordenadas em lnA₀. As outras isotermas em ambos os lados de T_C apresentam uma curvatura finita.



Fig. 34a - Gráfico de ln J versus ln (μ_0 H) para os monocristais Fe₁₇Dy₂.







Fig. 34c - Gráfico de ln J versus ln (μ_0 H) para os monocristais Fe₁₇Er₂.

8.5 - Equação de estado de escala

Neste método utilizamos a aproximação de escala, tomando a equação (23) na forma:

$$J |\varepsilon|^{-\beta} = f_{\pm}(\mu_0 H |\varepsilon|^{-(\beta+\gamma)}).$$
(31)

A correta escolha de β , γ e T_C, faz com que um gráfico das isotermas de $\ln(J/|\epsilon|^{\beta})$ versus $\ln(H/|\epsilon|^{(\beta+\gamma)})$, tomadas na região crítica, caia em duas curvas universais, figuras 35a - 35c, uma para T<T_C e outra para T>T_C. O expoente δ é então calculado usando a relação de escala, equação (18).



Fig. 35a - Gráfico de escala para o monocristal Fe₁₇Dy₂.



Fig. 35b - Gráfico de escala para o monocristal Fe17Ho2.



Fig. 35c - Gráfico de escala para o monocristal Fe₁₇Er₂.

8.6 - Discussão

Uma comparação entre os valores dos expoentes críticos assintóticos (β , γ , δ) e efetivos ((β_{ef} , γ_{ef}) e das razões universal e efetiva das amplitudes críticas obtidas da presente investigação e as preditas pela teoria [62, 64 - 68] para um sistema de spins ordenados com dimensões de espaço (d) e de spin (n) iguais a 3, baseados nos cálculos de regressão de grupo [69], são listadas nas Tabelas VIII - X. Os pontos mais importantes são os seguintes:

- i) os valores dos expoentes críticos assintóticos correspondentes aos monocristais das fases $Fe_{17}Dy_2$, $Fe_{17}Ho_2$ e $Fe_{17}Er_2$, concordam muito bem com os preditos pelo modelo tridimensional de Heisenberg, ($\gamma =$ 1,3866 e $\beta = 0,365$) para um ferromagneto [70] com interação de spins de curto alcance;
- ii) as razões de amplitude $J_0/J_S(0)$ e DJ_0^{δ}/h_0 possuem valores muito próximos às correspondentes estimadas teoricamente para um sistema de spins ordenados com n = d = 3. A razão $\mu_0 h_0/k_B T_C$ tem um valor relativamente menor comparado ao estimado teoricamente, indicando que o momento magnético médio (que é chamado de momento efetivo elementar, μ_{ef}) envolvido na transição de fase ferromagnéticaparamagnética, ocorrida em T_C , tem um valor alto [50, 60, 64, 71 - 74] comparado ao momento médio por átomo ($\mu(0)$) em 0 K. Se h_0 é identificado com uma interação de troca de campo efetiva, é esperado
que a razão $\mu_{ef}h_0/k_BT_C$ seja igual à estimada pelo modelo de Heisenberg (1,58), porque os valores dos expoentes críticos e taxas de amplitude remanescente são próximas às previstas pelo modelo tridimensional de Heisenberg. Calculamos μ_{ef} utilizando a igualdade

$$\mu_{\rm ef}h_0/k_{\rm B}T_{\rm C}=1,58$$

Os valores de μ_{ef} são apresentados na tabela X;

- iii) os expoentes críticos assintóticos β , $\gamma \in \delta$ satisfazem a relação de escala de Widom [75] $\delta = 1 + \gamma/\beta$ com um alto grau de precisão;
- iv) o valor do gap de expoente $\Delta = 1,72 \pm 0,02$, determinado da relação $\Delta = \beta + \gamma$, concorda muito bem com os valores correspondentes a um sistema ferromagnético tridimensional de Heisenberg;
- v) os valores dos expoentes críticos extraídos das medidas de polarização na direção de dificil magnetização, para Fe₁₇Dy₂, concordam muito bem com os expoentes determinados para o plano de fácil magnetização, o que não ocorre para monocristais de Fe₁₄Nd₂B [25]. Esta concordância pode ser atribuída ao fato de estarmos estudando um sistema com anisotropia planar [76], enquanto o Fe₁₄Nd₂B é um sistema com forte anisotropia uniaxial;
- vi) a concentração dos momentos efetivos (c = μ₀/μ_{ef}) foi calculada e é mostrada na tabela X para todos os três monocristais em consideração.
 Destes valores, pode ser observado que o valor de c decresce monotonicamente quando vamos do Dy para o Er na tabela periódica. Isto também significa que nem todos os momentos tomam parte na transição de fase. Resultado similar foi observado no caso de Ni

policristalino e a razão disto foi atribuída à existência de substancial interação magnética de curto alcance em temperaturas próximas a T_C [62];

vii) Os valores de T_c concordam bem com os valores encontrados na literatura, 367 K para Fe₁₇Dy₂ e 327 K para Fe₁₇Ho₂ [8]. Para a fase Fe₁₇Er₂ encontramos uma diferença de 13 K, o valor da literatura é 296 K [8], esta diferença pode estar relacionada ao método de medida. O método por nós utilizado deduz o valor de T_c de medidas detalhadas de polarização isotérmica, produzindo valores muito precisos para a temperatura crítica.

Tabela VIII - Expoentes e amplitudes críticos, polarização magnética espontânea, expoentes críticos β e δ , calculados a partir dos dados polarização magnética isotérmica, para os monocristais das fases Fe₁₇Dy₂, Fe₁₇Ho₂ e Fe₁₇Er₂, GE - gráfico de escala, KF - Kouvel-Fisher.

	análise	intervalo de análise em ε	T _C [−] (K)	β	J ₀ (T)	a _M	δ
Fe ₁₇ Dy ₂	GE	9,8 10 ⁻⁴ -2,7 10 ⁻²	362,3±0,1	0,37±0,01	1, 2 8±0,05	-1,19	-
	KF	9,8 10 ⁻⁴ 2,7 10 ⁻²	362,3±0,1	0,36±0,01	1,13±0,05	-	_
	in J vs lnµ(0)H	-	362,2±0,1	-	_	-	4,8±0,2
Fe ₁₇ Ho ₂	GE	9,4 10 ⁻⁴ -2,7 10 ⁻²	326,4±0,1	0,37±0,01	1,37±0,05	-0,91	_
	KF	9,8 10 ⁻⁴ -2,7 10 ⁻²	326,4±0,1	0,36±0,01	1 ,2 8±0,05	-	-
	hJ vs lnµ(0)H	-	326,2±0,1	-	-	-	4,8±0,2
Fe ₁₇ Er ₂	GE	9,8 10 ⁻⁴ -2,7 10 ⁻²	309,5±0,1	0,3 7±0, 01	1,33±0,05	-0,56	-
-	KF	9,8 10 ⁻⁴ -2,7 10 ⁻²	309,4±0,1	0,36±0,01	1,19±0,05	-	-
	hJ vs hµ(0)H	-	309,5±0,1	-	-	-	4,8±0,2
3D- Heisenberg		-	-	0,365±0,003	-	_	4,8±0,2

Tabela IX - Expoentes e amplitudes críticos, susceptibilidade inicial, expoente crítico γ , calculados a partir dos dados polarização magnética isotérmica, para os monocristais das fases Fe₁₇Dy₂, Fe₁₇Ho₂ e Fe₁₇Er₂, GE - gráfico de escala, KF - Kouvel-Fisher.

	análise	intervalo de análise em ε	$T_{C}^{+}(K)$	γ	h ₀ /J ₀	a_{χ}^{+}
Fe ₁₇ Dy ₂	GE	7,0 10 ⁻⁴ 4-,0 10 ⁻²	362,3±0,1	1,39±0,01	263	1,357
	KF	7,0 10 ⁻⁴ -4-,0 10 ⁻²	362,1±0,1	1,39±0,01	233	-
Fe ₁₇ Ho ₂	GE	6,8 10 ⁻⁴ -3,5 10 ⁻²	326,3±0,1	1,38±0,01	149	1,955
	KF	6,8 10 ⁻⁴ -3,5 10 ⁻²	326,0±0,1	1,39±0,01	116	-
$Fe_{17}Er_2$	GE	6,5 10 ⁻⁴ -3,2 10 ⁻²	309,5±0,1	1,39±0,01	98	2,820
	KF	6,5 10 ⁻⁴ -3,2 10 ⁻²	309,4±0,1	1,39±0,01	71	-
3D-Heisenberg	_	-		1,386±0,004	-	-

Tabela X - Comparação entre os valores das razões das amplitudes determinados experimentalmente determinados a partir das medidas de polarização magnética isotérmica e previstos teoricamente, para os monocristais das fases $Fe_{17}Dy_2$, $Fe_{17}Ho_2$ e $Fe_{17}Er_2$, GE - gráfico de escala, KF - Kouvel-Fisher. Os valores de $J_s(0)$ e $\mu(0)$ foram tomados das ref. [17, 32].

	análise	J _s (0)(T)	J ₀ / J _s (0)	μ(0) (μ _B)	μ(0)ħ₀/k _B T _C	DJ ₀ ⁸ /h ₀	μ _{ef} (μ _B)	с (%)
Fe ₁₇ Dy ₂	GE	0,93	1,4±0,1	0,889	0,556	1,4±0,2	2,52	35,3
	KF	0,93	1,2±0,1	0,889	0,433	1,0±0,2	3,24	27,4
Fe ₁₇ Ho ₂	GE	1,02	1,3±0,1	0,982	0,413	1,3±0,2	3,76	26,1
	KF	1,02	1,2±0,1	0,982	0,286	1,1±0,2	5,42	18,1
Fe ₁₇ Er ₂	GE	0,95	1,4±0,1	0,918	0,260	1,3±0,2	5,58	16,5
	KF	0,95	1,3±0,1	0,918	0,169	1,2±0,2	8,58	10,7
3D- Heisenberg	-	-	1,37±0,07	-	1,58	1,33	-	-

9 - CONCLUSÕES

As conclusões deste trabalho se dividem em três partes:

9.1 - cerâmicas

Dos estudos dos materiais cerâmicos inertes e capazes de conter as ligas Fe-R, na fase líquida, foi concluído que:

- i) cadinhos cerâmicos confeccionados com óxido de cálcio reagem com o metal líquido, oxidando a terra rara e evaporando cálcio;
- ii) cadinhos cerâmicos de fluoreto de cálcio não reagem quimicamente com as ligas Fe-R, na fase líquida. Porém o líquido dissolve o cadinho, devido ao baixo ponto de fusão do CaF₂, impedindo a formação de monocristal;
- iii) cadinhos cerâmicos de óxido de neodímio se mostraram hábeis para o crescimento de monocristais das fases Fe-R que envolvem líquidos com concentrações atômicas de terra rara abaixo de 15%. Para líquidos com concentrações de terra rara mais elevadas estas cerâmicas são dissolvidas pelo líquido, o que impede a formação de monocristal.

9.2 - crescimento de cristais

Dos experimentos de crescimento de monocristais concluimos que:

- i) monocristais, de boa qualidade, das fases Fe₁₇Dy₂, Fe₁₇Ho₂ e Fe₁₇Er₂, foram crescidos com sucesso utilizando o método Bridgman, como caracterizado por metalografia, microssonda eletrônica, fotografias Laue e medidas magnéticas;
- ii) as dificuldades relacionadas com os materiais cerâmicos impediram a formação de monocristais envolvendo as terras raras cério, praseodímio, neodímio, samário, gadolíneo e térbio.

9.3 - Expoentes críticos

Da determinação dos expoentes críticos concluimos que:

- i) Os valores dos expoentes críticos β, γ e δ correspondente aos três sistemas estudados concordam muito bem com os valores preditos por cálculos de regressão de grupo para um sistema ferromagneto 3D de Heisenberg;
- ii) os valores das taxa de amplitude, J₀/J_S(0) e DJ₀^δ/h₀ são também muito próximos dos valores teóricos, mas a taxa μ(0)h₀/k_BT_C é relativamente menor que os valores teóricos;
- iii) os expoentes críticos satisfazem a relação de escala de Widom
 βδ = β + γ e os dados de polarização magnética satisfazem a equação de estado de escala.
- iv) das medidas de polarização na direção de difícil magnetização, para o monocristal Fe₁₇Dy₂, foi concluído que a anisotropia planar não tem efeito sobre o valor dos expoentes determinados para o plano fácil e para a direção de difícil magnetização.

ABSTRACT

The growth of single crystals of the phases $Fe_{17}R_2$, R = rare earths, presents severe difficulties associated with the general peritectic formation of these phases, the volatility of the rare earths and their high reactivity. In order to avoid these problems in such experiments using Bridgman growth, we use a high pressure induction furnance, developed and tested crucibles of CaO, CaF₂ and rare earth oxides like Nd₂O₃ and Sm₂O₃. The CaO crucibles were disregarded because of strong reaction-dissolution. The CaF₂ crucible were convenient only for the light rare earths oxides presented dissolution problems for the light rare earths compounds, but worked well for the heavy ones, resulting in high quality single crystals.

The asymptotic critical behavior of $Fe_{17}Dy_2$, $Fe_{17}Ho_2$ and $Fe_{17}Er_2$ single crystals is investigated by deducing the asymptotic and correctionto-scaling critical exponents, amplitudes and the universal amplitude ratios from detailed magnetic polarization measurements performed in the vicinity of the Curie temperature, where these systems undergo a magnetic phase transition from a ferrimagnetic to a paramagnetic state. Welldefined phase transitions are found to exist in all these three systems with the values of the asymptotic critical exponents and the universal amplitude ratios very close to those predicted by the renormalization group calculations for a three-dimensional isotropic short-range Heisemberg ferromagnet. The non-analytic corrections to the singular behavior at the Curie point, which originate from the nonlinear irrelevant scaling fields were found to have a significant role in deducing the true asymptotic critical exponents and amplitudes. Since the main interest of the presnet study lies only in the critical region, we have, for the time being, not investigated about these correction terms outside the criticla region. The fraction of spins really participating in the phase transition is also calculated. This fraction decreases monotonically as we go from Dy to Er in the periodic table.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- David Jiles Introduction to Magnetism and Magnetic Materials -Chapman and Hall, (1991).
- [2] B. D. Cullity Introduction to Magnetic Materials Addison-Wesley Publishing Co, (1972).
- [3] J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter e G. W. Van Oosterhout -Philips Tech. Rev. 13, 194 (1952).
- [4] K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson e W. Ostertag, J. Appl. Phys. 38, 1001 (1967).
- [5] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura
 J. Appl. Phys. 55, 2083 (1984).
- [6] M. Katter, J. Wecher and L. Schultz J. Magn. Magn. Mater. 92, L14 (1990).
- [7] Z. Gu and W. Lai J. Appl. Phys. 71, 3911 (1992).
- [8] J. M. D. Coey and H. Sun J. Magn. Magn. Mater. 87, L251 (1990);
 H. Sun, J. M. D. Coey, Y. Otani e D. P. F. Hurley J. Phys. Condens. Matter 2, 6465 (1990).
- [9] F. A. O. Cabral, S. Gama, E. de Morais, N. L. Sanjurjo e C. A. Ribeiro - Intermag'96 (abril 1996); e 14Th Internat. Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications - (setembro 1996).
- [10] M. Q. Huang, L. Y. Zhang, B. M. Ma, Y. Zheng, J. M. Elbicki, W.
 E. Wallace e S. G. Sankar J. Appl. Phys. 70, 6027 (1991).
- [11] T. Katayama and T. Shibata J. Crystal Growth 24/25, 396 (1974).

- [12] A. V. Deryagin e N. V. Kudrevatykh Phys. Stat. Sol. (a) 30, K129 (1975).
- [13] A. Norlund Christensen e R. G. Hazell Acta Chem. Scandinavica A34, 455 (1980).
- [14] K. Clausen e O. V. Nielsen J. Magn. Magn. Mater. 23, 237 (1981).
- [15] M. T. Averbuch-Pouchot, R. Chevalier, J. Deportes, B. Kebe J. Magn. Magn. Mater. 68, 190 (1987).
- [16] S. Sinnema, R. Verhoef, A. A. Menovsky e J. J. M. Franse Journal of Crystal Growth 85, 248 (1987).
- [17] S. Sinnema, J. J. M. Franse, R. J. Radwanski, A. A. Menovsky and F. R. de Boer - J. Phys. F: Met. Phys. 17, 233 (1987).
- [18] R. Verhoef, P. H. Quang, R. J. Radwanski, C. Marquina e J. J. M. Franse - J. Magn. Magn. Mater. 104-107, 1473 (1992).
- [19] R. Verhoef, F. R. de Boer, S. Sinnema, J. J. M. Franse, F. Tomiyama, M. Ono, M. Date e A. Yamagishi - Physica B 77, 233 (1992).
- [20] T. S. Zhao, T. W. Lee, K. S. Pang, J. I. Lee J. Magn. Magn. Mater. 140-144, 1009 (1995).
- [21] B. García-Landa, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, F. E. Kayzel, T. H. Ahn, J. J. M. Franse - J. Magn. Magn. Mater. 140-144, 1085 (1995).
- [22] B. García-Landa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, F. E. Kayzel, T. H. Ahn, J. J. M. Franse - Physica B 177, 227 (1992).
- [23] D. Givord, H. S. Li, R. Perrier de la Bâthie Solid State Communications 51, 857 (1984).
- [24] D. E. Swets Journal of Crystal Growth 75, 277 (1986).
- [25] D. Köhler and H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. 92 (1991) 344.

- [26] H. Kato, J. Shiomi, T. Iriyama, M. Yamada e Y. Nakagawa J. Alloys and Compounds 222, 62 (1995); T. Koide, H. Kato, J. Shiomi, T. Iriyama e M. Yamada J. Magn. Magn. Mater. 140-144, 983 (1995).
- [27] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 60, 305 (1925).
- [28] J. Czochralski, Z. Phys. Chem., 92, 219 (1918).
- [29] T. B. Reed e E. R. Pollard, J. Crystal Growth, 2, 243 (1968).
- [30] D. Hukin, Brit. Pat. No. 1.269.762 (1972).
- [31] N. Albon, J. Appl. Phys., 33, 2912 (1962).
- [32] S. Sinnema, Tese de Doutorado, Universidade de Amsterdam, Holanda (1988), não publicada.
- [33] C.H.P.Lupis, "Chemical Thermodynamics of Materials", (North Holland 1983).
- [34] R.E.Cowan, S.D.Stoddard, D.E.Nuckols, Bull.Am.Cer.Soc. 41, 102 (1962).
- [35] L.S.Willians, Bull.Am.Cer.Soc. 42, 341 (1963).
- [36] 0. Kubaschewski, "Iron Binary Phase Diagrams", Springer Verlag (1982)
- [37] T. B. Massalki Alloy Binary Phase Diagrams", ASM International (1986).
- [38] F. C. Hoyos, Tese de Mestrado, IFGW Umicamp, fevereiro de 1996.
- [39] G. A. Baker, Phys. Rev. 124, 768 (1961); 129, 99 (1963).
- [40] C. Dombe and M. F. Sykes, Phys. Rev. 128, 168 (1962); J. Math. Phys. 2, 63 (1961).

- [41] J. S. Kouvel e M. E. Fisher, Phys. Rev. A 136, 1626 (1964).
- [42] A. Arrott e J. E. Noakes, Phys. Rev. Lett. 19, 786 (1967).
- [43] P. Weiss e R. Forrer, Ann. Phys. (Paris) 5, 153 (1926).
- [44] M. Seeger, S. N. Kaul and H. Kronmüller, Phys. Rev. B 51, 12585 (1995).
- [45] M. Seeger, H. Kronmüller and H. J. Blythe, J. Magn. Magn. Mater. 139, 312 (1995).
- [46] K. Ried, D. Köhler and H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. 116, 259 (1992).
- [47] H. Gerth and H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. 130, 73 (1994).
- [48] R. Reisser, M. Seeger and H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. 128, 321 (1993).
- [49] R. Reisser, M. Seeger, M. Fähnle and H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. 110, 32 (1992).
- [50] R. Reisser and H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. 98, 273 (1991).
- [51] M. Haug, M. Fähnle, H. Kronmüller and F. Haberey, Phys. Stat. Sol. 144, 411 (1987).
- [52] W.-U. Kellner, M. Fähnle, H. Kronmüller and S. N. Kaul, Phys. Stat. Sol. 144, 397 (1987).
- [53] A. Aharoni J. Appl. Phys. 56, 3479 (1984).
- [54] D.S.Greywall e G.Ahlers Phys. Rev. Lett. 28, 1251(1972).
- [55] J. C. Le Guillou e J. Zinn-Justin Phys. Rev. B 21 3976 (1980).
- [56] S. G. Gorishny, S. A. Larin e F. V. Trachou Phys. Lett. 101A, 120 (1984).

- [57] C. Bagnuls e C. Bervillier Phys. Rev. B 32, 7209 (1985)
- [58] S. N. Kaul and M. Sambasiva Rao Phys. Rev. B 43, 11240 (1991);
 J. Phys. Condens. Matter. 6, 7403 (1994).
- [59] S. N. Kaul Phase Transitions, 47, 23 (1994).
- [60] S. N. Kaul and Ch. V. Mohan Phys. Rev. B 50, 6157 (1994).
- [61] R. Reisser, M. Fähnle and H. Kronmüller J. Magn. Magn. Mater. 75, 45 (1988).
- [62] S. N. Kaul Phys. Rev. B 38, 9178 (1988).
- [63] A. Aharony and G. Ahlers Phys. Rev. Lett. 44,782 (1980).
- [64] S. N. Kaul J. Magn. Magn. Mater. 53, 5 (1985) e referências citadas.
- [65] J. C. Le Guilou and J. Zinn-Justin Phys. Rev. B 21, 3976 (1980).
- [66] S. G. Gorishny, S. A. Larin and F. V. Trachov Phys. Lett. 101A, 120 (1984).
- [67] C. Bagnuls and C. Bervillier Phys. Rev. B 32, 7209 (1985).
- [68] A. Aharony "Phase transition and critical phenomena", edited by C. Domb and M. S. Green (Academic, New York, 1976), vol. 6, p. 357.
- [69] V. Priviman, P. C. Hohenberg and A. Aharony "Phase transition and Critical Phenomena" edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic, New York, 1991), vol. 14, p. 1.
- [70] J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin Phys. Rev. Lett. 39, 95 (1977).
- [71] R. Reisser, M. Fähnle and H. Kronmüller J. Magn. Magn. Mater.97, 83 (1991).
- [72] R. Reisser and H. Kronmüller ibid 128, 341 (1993).
- [73] S. N. Kaul and Ch. V. Mohan J. Appl. Phys. 71, 6103 (1992).

- [74] Ch. V. Mohan and S. N. Kaul J. Magn. Magn. Mater. 132, 281 (1994).
- [75] B. Widom J. Chem. Phys., 43, 3892 (1965).
- [76] A. A. Coelho, Ch. V. Mohan, S. Gama and H. Kronmüller J. Magn. Magn. Mater. 163, 87 (1996).

ARTIGOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS

The Magnetic Phase Transition in $Fe_{17}Dy_2$ and $Fe_{23}Er_6$ Single Crystals - A. A. Coelho, Ch. V. Mohan, S. Gama e H. Kronmüller - Journal of Magnetism and Magnetic Materials - 163, 87 (1996).

Some Experiments on the Growth and Characterization of $Fe_{17}R_2$ (R = rare earths) Single Crystals by Bridgman Method - A. A. Coelho, S. Gama, C. A. Ribeiro, N. L. Sanjurjo, Ch. V. Mohan e H. Kronmüller - Journal of Crystal Growth - 171, 125 (1997)

On the Asymptotic Critical Behavior of $Fe_{17}Dy_2 Fe_{17}Ho_2$ and $Fe_{17}Er_2$ Single Crystals - A. A. Coelho, Ch. V. Mohan, M. Seeger, S. Gama e H. Kronmüller - Physical Review B - submetido em abril/96.

Trabalhos apresentados em comgressos

Critical Phenomena in $Fe_{17}RE_2$ Single Crystals - A. A. Coelho, Ch. V. Mohan, M. Seeger, S. Gama e H. Kronmüller - "9th International

Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys" - São Paulo, Brasil - setembro de 1996.

Crescimento de monocristais das fases $Fe_{17}R_2$, R = Terras raras pelo método Bridgman - A. A. Coelho, S. Gama, C. A. Ribeiro, N. L. Sanjurjo, C. Campos e A. D. M. Cavagis - XVIII ENFMC - Caxambú - Junho de 1995

Estudo do sistema binário Fe-Pr na região rica em Pr - F. J. Hoyos, S. Gama, C. A. Ribeiro, F. A. O. Cabral e A. A. Coelho - XVIII ENFMC - Caxambú - Junho de 1995

Experimentos de crescimento de monocristais das fases $Fe_{17}R_2$ (R = Terras raras) - A. A. Coelho, S. Gama, C. A. Ribeiro, N. L. Sanjurjo, C. Campos, A. D. M. Cavagis e H. L. Lukas - 11°CBECIMAT - Dezembro de 1994

Obtenção e caracterização de cadinhos cerâmicos para crescimento de monocristais da fase $Fe_{17}R_2$ (R = Terras raras) - A. A. Coelho, S. Gama, C. A. Ribeiro e H. L. Lukas - XVII ENFMC - Caxambú - Junho de 1994