

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

Tese de Mestrado

**CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DAS
FASES DE MAGNETOESTRICHÃO GIGANTE
 Fe_2TR (TR = TERRA RARA)**

Renato de Almeida Silva

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Gama

Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”
para obtenção do título de Mestre em Física

Fevereiro de 2000

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Si38c

Silva, Renato de Almeida

Crescimento e caracterização de monocristais das fases
de magnetoestrição gigante Fe_2TR (TR = terra rara) /
Renato de Almeida Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2000.

Orientador: Sérgio Gama

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Magnetoestrição. 2. Cristais - Crescimento. 3. Ferro.
4. Terras raras. I. Gama, Sérgio. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

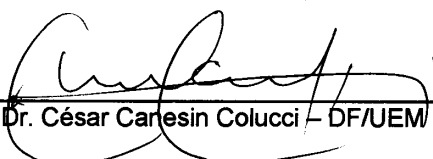


MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **RENATO DE ALMEIDA SILVA** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 22/02/2000.

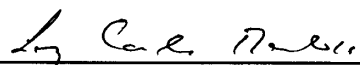
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Sérgio Gama (Orientador do Candidato) – IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. César Ceresin Colucci – DF/UEM



Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa – IFGW/UNICAMP

Dedicatória

Dedico esta tese à minha esposa e aos meus pais, pelo carinho e incentivo.

Agradecimentos

Ao Prof. Sérgio Gama por sua valiosa orientação, colaboração e amizade no decorrer deste trabalho.

Ao Adelino de Aguiar Coelho que muito me auxiliou para a realização deste trabalho.

À Cleusa Barnabé pela dedicação e ajuda na parte metalográfica.

Ao Orival e Walter pela colaboração na usinagem de dispositivos indispensáveis na realização do trabalho.

Ao Prof. Lisandro Pavie Cardoso, e ao José Alfredo Fraymann pelos resultados de raios-x.

A todos os amigos de laboratório que de uma forma ou de outra colaboraram para a realização do trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o estudo do crescimento de monocristais de fases de Laves Fe_2TR (TR = terra rara). As altas expansões (contrações) magnetoestrutivas apresentadas por estas fases as tornam potencialmente adequadas para aplicações em transdutores magnetomecânicos. Apesar disto, há pouca literatura sobre as condições para síntese de monocristais destas fases.

O crescimento de monocristais de fases contendo metais terras raras apresenta como principais dificuldades a alta volatilidade e reatividade destes metais. Além disso, a formação peritética de algumas destas fases torna mais difícil a obtenção de monocristais sem defeitos. Aqui, através da técnica Czochralski com aquecimento por indução de rádio-frequência, monocristais de boa qualidade são obtidos, utilizando baixas velocidades de puxamento.

É apresentado também o desenvolvimento de um sensor optoeletrônico para realizar medidas magnetoestrutivas das amostras preparadas, utilizando campos magnéticos de até 15 kOe.

ABSTRACT

In this work the study of the single crystal growth of Fe_2R (R = rare earth) Laves phases is presented. The high magnetostrictive expansions (contractions) presented by these phases turn them potentially adequate for applications as magnetomechanical transducers. Despite this, there is little literature on the conditions for single crystal synthesis of these phases.

The single crystal growth of phases containing rare earth metals presents as main difficulties the high vapor pressure and reactivity of these metals. Moreover, the peritectic formation of most of these phases presents further difficulty for the obtention of defect-free single crystals. Here, by using the Czochralski technique with radio-frequency induction heating, single crystals of good quality are obtained, using low pulling speeds.

The development of an optoelectronic extensometer is also presented. It has been used to measure the magnetostrictive effect of the prepared samples, in magnetic fields of up to 15 kOe.

SUMÁRIO

RESUMO	VI
ABSTRACT.....	VII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 MAGNETOESTRIÇÃO.....	3
2.2 LIGAS MT_2TR ($MT = Fe, Co, Ni$)	8
3. MAGNETOESTRIÇÃO DE LIGAS BINÁRIAS FERRO-TERRA RARA	11
4. TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS.....	16
4.1 TÉCNICA DE SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL (TÉCNICA BRIDGMAN)	17
4.2 TÉCNICA DE PUXAMENTO (TÉCNICA CZOCHRALSKI).....	19
4.3 ZONA FLUTUANTE	22
5. CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DAS FASES Fe_2TR	24
5.1 GERAL.....	24
5.2 EXPERIMENTO DE CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS Fe_2TR ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er)	27
6. MÉTODOS DE MEDIDA DA MAGNETOESTRIÇÃO	35
7. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	45
7.1 PREPARAÇÃO DO MATERIAL DE CARGA	45

7.2	PREPARAÇÃO DOS CADINHOS	46
7.3	CRESCIMENTO DOS MONOCRISTAIS	46
7.4	ANÁLISE TERMOMAGNÉTICA	48
7.5	METALOGRAFIA ÓTICA	48
7.6	RAIOS X	49
7.7	MAGNETOESTRIÇÃO.....	50
8.	RESULTADOS E ANÁLISE	51
8.1	FE-Tb.....	51
8.2	FE-DY	55
8.3	FE-HO	56
8.4	FE-ER.....	60
9.	CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modos de magnetoestrição para cristais com simetria cúbica.....	8
Figura 2. Célula unitária da estrutura cristalina cúbica da fase de Laves MT_2TR	9
Figura 3. Configuração da técnica Bridgman.	18
Figura 4. Cadinhos utilizados na técnica Bridgman.	18
Figura 5. Representação esquemática dos elementos de um sistema de puxamento de cristais pela técnica Czochralski.	20
Figura 6. Esquema do crescimento por zona flutuante.	23
Figura 7. Diagrama de fase do sistema Fe-Tb [21].....	25
Figura 8. Formas da interface: (a) interface planar; (b) planar perturbada; (c) células profundas; (d) dendrita.....	26
Figura 9. Diagrama de fases do sistemas Fe-Dy [21].....	28
Figura 10. Diagrama de fases do sistema Fe-Ho [21].....	28
Figura 11. Diagrama de fases do sistema Fe-Er [21].....	29
Figura 12. Câmara do forno utilizado nos experimentos.....	31
Figura 13. Cadinho frio.....	33
Figura 14. Cadinho de Sm_2O_3 produzido durante o trabalho.....	34
Figura 15. “Strain gauge”.	36

Figura 16. Arranjo utilizando a ponte de Wheatstone para medida de deformações magnetoestrutivas.	37
Figura 17. Representação esquemática da parte mecânica do extensômetro.....	38
Figura 18. Representação esquemática do sensor optoeletrônico.....	39
Figura 19. Circuito ponte utilizado no sensor optoeletrônico.....	40
Figura 20. Características de acoplamento do led TIL 32 com o fototransistor TIL 78.....	40
Figura 21. (a) Representação da montagem utilizada para calibração. (b) Dimensões (em mm) da peça de alumínio utilizada.	42
Figura 22. Expansão térmica do quartzo ($\delta\ell / \ell \% = \delta\ell / \ell \times 100$) [29].	42
Figura 23. Expansão térmica do alumínio ($\delta\ell / \ell \% = \delta\ell / \ell \times 100$) [29].	43
Figura 24. Curva de calibração do extensômetro.....	43
Figura 25. Micrografia da seção transversa da amostra Fe-Tb puxada a 10 mm/h.	52
Figura 26. Susceptibilidade ac típica das amostras Fe-Tb.....	53
Figura 27. Magnetoestrição das amostras Fe-Tb ($\delta\ell / \ell$ na direção [111] é reportado em [31]).	54
Figura 28. Susceptibilidade ac da amostra Fe-Dy puxada a 20 mm/h.....	55
Figura 29. Magnetoestrição das amostras Fe-Dy ($\delta\ell / \ell$ na direção [100] é reportado em [17]).	56
Figura 30. Fotografia Laue do monocristal Fe ₂ Ho puxado a 10 mm/h.	58

Figura 31. Susceptibilidade ac do monocristal Fe_2Ho puxado a 10 mm/h.	58
Figura 32. Micrografia da amostra Fe-Ho puxada a 20 mm/h.	59
Figura 33. Magnetoestrição das amostras Fe-Ho ($\delta\ell / \ell$ na direção [100] é reportado em [17]).	60
Figura 34. Fotografia Laue do monocristal Fe_2Er puxado a 1mm/h.	61
Figura 35. Varredura em 2θ (“curva rocking”) do monocristal Fe_2Er puxado a 1 mm/h.	62
Figura 36. Fotografia Laue do monocristal Fe_2Er puxado a 10 mm/h.	62
Figura 37. Micrografia da seção transversal da amostra Fe-Er puxada a 30 mm/h.	63
Figura 38. Susceptibilidade ac do monocristal puxado a 10 mm/h.	64
Figura 39. Magnetoestrição das amostras Fe-Er ($\delta\ell / \ell$ na direção [100] é reportado em [31]).	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Harmônicos cúbicos [10].	4
Tabela 2. Componentes de deformação para redes cúbicas.	5
Tabela 3. Relação entre constantes elásticas e magnetoelásticas cartesianas e simétricas.	7
Tabela 4. Temperatura de Curie (K) dos compostos Co-TR [14, 15].	12
Tabela 5. Temperatura de Curie (K) dos compostos Ni-TR [14, 15].	12
Tabela 6. Temperatura de Curie (K) dos compostos Fe-TR [14, 15, 25].	13
Tabela 7. Magnetoestrição de alguns materiais policristalinos à temperatura ambiente [17].	13
Tabela 8. Propriedades magnetoestrutivas de algumas fases Fe_2TR e MT [15,18].	15
Tabela 9. Técnicas de crescimento de cristais.	16
Tabela 10. Composição e parâmetros utilizados nos experimentos de crescimento.	30
Tabela 11. Procedência dos materiais utilizados.	45

1. INTRODUÇÃO

A partir da década de 60, com a disponibilidade de metais terras raras com alto grau de pureza, observou-se que estes possuem extraordinárias propriedades magnéticas. Medidas de difração de neutrons, por exemplo, mostraram que as estruturas de spin são muito mais complexas que as dos materiais ferro ou antiferromagnéticos clássicos. Nos metais terras raras pesadas foi observado que o acoplamento paralelo do grande momento angular orbital e de spin dá origem a enormes momentos magnéticos de $9\mu_B$ e $10\mu_B$, superando e muito os valores convencionais de $0,6\mu_B$ para o Ni e $2,2\mu_B$ para o Fe. Nestes metais terras raras também são observadas enormes anisotropias magnetocristalinas.

Em 1963, um avanço no estudo do efeito magnetoestrutivo em materiais aconteceu com a medida das magnetoestrições no plano basal dos elementos Tb e Dy abaixo de suas temperaturas de ordenamento [01-04]. As expansões (contrações), até 10000 vezes maiores que as magnetoestrições típicas, ainda permanecem as maiores conhecidas ($\sim 1\%$). Em um grande intervalo de temperaturas, a expansão térmica é dominada pela dependência da temperatura das magnetodeformações. Contudo, por causa de suas baixas temperaturas de ordenamento, não é possível a aplicação das propriedades magnetoestrutivas destes metais em dispositivos operando a temperatura ambiente. Apenas Gd, que é essencialmente não-magnetoestrutivo, possui temperatura de Curie tão alta quanto a temperatura ambiente.

Em 1971, foi iniciada uma procura por materiais altamente magnetoestrutivos a temperatura ambiente [05, 06]. Diagramas de fases para sistemas binários metais de transição-terras raras (MT-TR) foram determinados. Inicialmente os metais terras raras altamente magnetoestrutivos, Tb e Dy, foram combinados com os metais de transição, Ni, Co e Fe. Posteriormente o estudo foi estendido para outras terras raras. A alta concentração de terra rara e as altas temperaturas de Curie dos compostos das fases de Laves Fe_2TR são responsáveis pelas altas magnetoestrições apresentadas por algumas fases Fe_2TR , por

exemplo Fe_2Tb e Fe_2Sm . Ligas amorfas $\text{Tb}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x \cong 1/3$) também possuem temperatura de Curie comparavelmente alta e grandes magnetoestrições a temperatura ambiente.

Devido à dificuldade na síntese de monocristais das fases Fe_2TR , as medidas de suas propriedades magnéticas são realizadas na sua grande parte em amostras policristalinas. Clark et al. [07] reportou propriedades magnetoestrictivas de monocristais destas fases crescidos pela técnica Czochralski, mas não cita as condições detalhadas de preparação destes. Na verdade, há poucas publicações descrevendo as condições de crescimento de monocristais das fases Fe_2TR . Neste trabalho descrevemos os resultados obtidos no estudo das condições de crescimento de monocristais das fases Fe_2TR , com $\text{TR} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ e Er . No capítulo 2 é dada uma breve revisão bibliográfica sobre o efeito magnetoestritivo e as fases Fe_2TR . No capítulo 3, mostramos o efeito magnetoestritivo nas fases Fe_2TR . No capítulo 4, apresentamos uma descrição das técnicas de crescimento de cristais a partir da fase líquida. No capítulo 5 apresentamos a aplicação desta técnica ao crescimento de monocristais das fases Fe_2TR . No capítulo 6 descrevemos o aparato utilizado para medidas de magnetoestrição das amostras preparadas. No capítulo 7 descrevemos a metodologia experimental utilizada. No capítulo 8, apresentamos e analisamos os resultados obtidos. Finalmente no capítulo 9, apresentamos as conclusões do trabalho e propostas para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MAGNETOESTRIÇÃO

O termo magnetoestrição denomina o fenômeno onde ocorre uma mudança nas dimensões e na forma de uma amostra devido a uma mudança de seu estado magnético. Tal fato foi primeiro observado por Joule [08]. Usando uma barra de ferro doce e um sistema de alavancas mecânicas, ele mostrou que o ferro expandia-se ao longo da direção de magnetização, para pequenos campos aplicados. O fenômeno origina-se pelo fato de a energia magnética dos materiais depender das distâncias interatômicas dos átomos constituintes. Dentre os efeitos magnetoestritivos, o mais estudado é a magnetoestrição linear, definida como a variação de comprimento por unidade de comprimento, isto é $\delta\ell / \ell$, medida numa determinada direção. Como os deslocamentos atômicos estão acoplados ao estado de magnetização do material, a aplicação de tensões ou compressões a estes materiais implica uma mudança em seu estado magnético. De fato, a magnetoestrição linear e seu efeito inverso são os mais amplamente aplicados a transdutores magnetomecânicos e a essência de sua aplicação em dispositivos é que um sinal elétrico (magnético) pode ser convertido num sinal mecânico e vice-versa.

A magnetoestrição linear é tratada principalmente com base na teoria fenomenológica desenvolvida por Becker [09]. Devido ao fato da energia anisotrópica depender das distâncias interatômicas na rede cristalina, cristais magnéticos deformam-se para minimizar a energia total. A seguir, a expressão geral para a magnetoestrição de cristais cúbicos é apresentada.. As expressões cúbicas são apropriadas para muitos metais, incluindo as ligas MT_2TR .

A energia total de um cristal magnético deve ser invariante sob as operações de simetria da rede cristalina, e pode ser convenientemente escrita como

$$E = E_0 + E_{ani} + E_{me} + E_{elás} \quad (2.1)$$

Tabela 1. Harmônicos cúbicos [10].

$S^{\alpha,0}$	$\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 = 1$
$S^{\alpha,4}$	$\alpha_x^4 + \alpha_y^4 + \alpha_z^4 - \frac{3}{5}$
$S^{\alpha,6}$	$\alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \frac{1}{22} \left(\alpha_x^4 + \alpha_y^4 + \alpha_z^4 - \frac{3}{5} \right) - \frac{1}{105}$

onde E_0 denota a parte da energia magnética que é independente da direção da magnetização. E_{ani} , a energia anisotrópica, pode ser expressa em termos de polinômios dos cossenos diretores da magnetização com relação aos eixos cristalinos, que se transformam de acordo à representação completamente simétrica do cristal, isto é, os harmônicos cúbicos. Na tabela 1 são listados os harmônicos que mantêm a simetria da rede invariante, identificado pelo superescrito α . Denotando as constantes anisotrópicas $K^{\alpha,l}$ e os polinômios simétricos $S^{\alpha,l}$

$$E_{ani} = \sum_{\lambda} K^{\alpha,\lambda} S^{\alpha,\lambda} \quad (2.2)$$

ao mais baixo grau em α_i

$$E_{ani} = K^{\alpha,4} \left(\alpha_x^4 + \alpha_y^4 + \alpha_z^4 - \frac{3}{5} \right) \quad (2.3)$$

como é comumente escrita.

A energia magnetoelástica, E_{me} , surge principalmente porque a energia anisotrópica depende das distâncias interatômicas. Fenomenologicamente a energia magnetoelástica é o termo de primeira ordem na expansão da energia anisotrópica em série de potências das deformações. Para pequenas deformações toma a forma $E_{me} \sim \varepsilon f(\alpha)$. Para este termo possuir as propriedades de transformação corretas do cristal, ele deve ser um produto direto das componentes da deformação e os polinômios nos cossenos diretores da direção de magnetização com relação aos eixos cristalinos que se transformam de acordo com a mesma representação simétrica [11]. No sistema cúbico as componentes das deformações simétricas caem nas três representações irredutíveis dadas na tabela 2 e designadas por α , γ e ε . O índice denota as componentes da mesma representação irredutível.

Tabela 2. Componentes de deformação para redes cúbicas.

ε^α	$\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$
ε_1^γ	$\frac{1}{2}(2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$
ε_2^γ	$\frac{\sqrt{3}}{2}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$
$\varepsilon_1^\varepsilon$	ε_{yz}
$\varepsilon_2^\varepsilon$	ε_{zx}
$\varepsilon_3^\varepsilon$	ε_{xy}

Portanto, tomando o produto direto das deformações simétricas e os polinômios dos cossenos diretores, E_{me} torna-se

$$E_{me} = \sum_l \left[\left(B^{\alpha,l} \epsilon^\alpha S^{\alpha,l} + B^{\gamma,l} \sum_i \epsilon_i^\gamma S_i^{\gamma,l} + B^{\epsilon,l} \sum_i \epsilon_i^\epsilon S_i^{\epsilon,l} \right) \right] \quad (2.4)$$

E em termos das deformações cartesianas convencionais

$$\begin{aligned} E_{me} = \sum_l & \left(B^{\alpha,l} S^{\alpha,l} + B^{\gamma,l} \left(-\frac{1}{2} S_1^\gamma + \frac{\sqrt{3}}{2} S_2^\gamma \right) \right) \epsilon_{xx} + \left(B^{\alpha,l} S^{\alpha,l} + B^{\gamma,l} \left(\frac{1}{2} S_1^\gamma - \frac{\sqrt{3}}{2} S_2^\gamma \right) \right) \epsilon_{yy} \\ & + \left(B^{\alpha,l} S^{\alpha,l} + B^{\gamma,l} S_1^\gamma \right) \epsilon_{zz} + B^{\epsilon,l} \left(S_1^\epsilon \epsilon_{yz} + S_2^\epsilon \epsilon_{zx} + S_3^\epsilon \epsilon_{xy} \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

ou para $l = 0, 2$

$$E_{me} = b_0 (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + b_1 (\alpha_x^2 \epsilon_{xx} + \alpha_y^2 \epsilon_{yy} + \alpha_z^2 \epsilon_{zz}) + b_2 (\alpha_x \alpha_y \epsilon_{xy} + \alpha_y \alpha_z \epsilon_{yz} + \alpha_z \alpha_x \epsilon_{zx}) \quad (2.6)$$

As relações entre as constantes magnetoelásticas convencionais [12] e as constantes simétricas são dadas na tabela 3.

De maneira similar, a energia elástica, E_{el} , toma a seguinte forma em termos das deformações simétricas:

$$E_{elás} = \frac{1}{2} c^\alpha (\epsilon^\alpha)^2 + \frac{1}{2} c^\gamma ((\epsilon_1^\gamma)^2 + (\epsilon_2^\gamma)^2) + \frac{1}{2} c^\epsilon ((\epsilon_1^\epsilon)^2 + (\epsilon_2^\epsilon)^2 + (\epsilon_3^\epsilon)^2) \quad (2.7)$$

que transformada para deformações cartesianas resulta:

$$E_{el} = \frac{1}{2} c_{11} (\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + c_{12} (\epsilon_{yy} \epsilon_{zz} + \epsilon_{zz} \epsilon_{xx} + \epsilon_{xx} \epsilon_{yy}) + \frac{1}{2} c_{44} (\epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{zx}^2) \quad (2.8)$$

As relações entre as constantes de simetria e as constantes elásticas convencionais são dadas na tabela 3.

A magnetoestrição, $\delta l / l$, pela expressão [12]

$$\frac{\delta l}{l} = \sum_{i \geq j} \epsilon_{ij}^{eq} \beta_i \beta_j \quad (2.9)$$

onde β_i são os cossenos que a direção de medida faz com os eixos cristalinos. Para o caso cúbico

$$\begin{aligned} \epsilon_{ii}^{eq} &= -\frac{b_1 \alpha_i^2}{(c_{11} - c_{12})} - \frac{b_0}{(c_{11} + 2c_{12})} + \frac{c_{12} b_1}{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})} \\ \epsilon_{ij}^{eq} &= -\frac{b_2 \alpha_i \alpha_j}{c_{44}} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Tabela 3. Relação entre constantes elásticas e magnetoelásticas cartesianas e simétricas.

$c_{11} = c^\alpha + c^\gamma$ $c_{12} = c^\alpha - \frac{1}{2} c^\gamma$ $c_{44} = c^\epsilon$	$b_0 = B^\alpha - \frac{1}{2} B^{\gamma,2}$ $b_1 = \frac{3}{2} B^\gamma$ $b_2 = B^{\epsilon,2}$
---	---

Substituindo estas expressões na equação (2.11), nós encontramos até o segundo grau em α_i

$$\frac{\delta l}{l_{\text{cúbico}}} = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left(\alpha_x^2 \beta_x^2 + \alpha_y^2 \beta_y^2 + \alpha_z^2 \beta_z^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} (\alpha_x \alpha_y \beta_x \beta_y + \alpha_y \alpha_z \beta_y \beta_z + \alpha_z \alpha_x \beta_z \beta_x) \quad (2.11)$$

onde

$$\lambda_{100} = -\frac{2b_1}{3(c_{11} - c_{12})}$$

$$\lambda_{111} = -\frac{b_2}{3c_{44}}$$
(2.12)

Os modos de magnetoestrição para cristais cúbicos são descritos na figura 01, onde λ_α é um modo que corresponde a uma expansão simétrica em todas as direções e não aparece na equação 2.11.

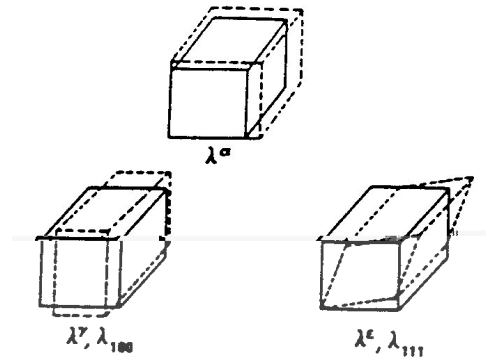


Figura 1. Modos de magnetoestrição para cristais com simetria cúbica.

2.2 LIGAS MT_2TR ($MT = Fe, Co, Ni$)

Ligas intermetálicas dos metais terras raras com metais de transição formam uma vasta classe de materiais magnéticos. Eles combinam um magnetismo localizado da subrede TR com um magnetismo itinerante (em boa aproximação) da subrede 3d. Isto torna estas ligas muito interessantes do ponto de vista científico. A grande anisotropia e magnetoestrição, originadas da subrede TR, em combinação com alto momento magnético e temperatura de Curie (T_C), originados da subrede 3d (principalmente Fe e Co), tem levado à descoberta de uma ampla variedade de materiais para aplicações como magnetos permanentes, fases $Fe_{17}TR_2$ e Co_5Sm_2 por exemplo, e magnetoestritores. Por estas razões, as ligas

intermetálicas tem sido extensivamente estudadas e muitas informações têm sido registradas sobre momentos magnéticos, anisotropia magnetocristalina, temperaturas de ordenamento magnético e transições de fase e de reorientação de spins. Todas as ligas MT_2TR com $MT = Fe, Co$ e Ni , cristalizam-se na estrutura cúbica da fase de Laves (C15, tipo Cu_2Mg , grupo espacial $Fd\ 3m$). Nesta estrutura há dois átomos terra rara e quatro átomos de ferro na célula unitária, como mostrado na fig. 02. Os átomos MT têm simetria local trigonal e ocupam posições simples (16d), formando 4 tetraedros ao redor das posições $[(3/4)a, (3/4)a, (3/4)a]$ e sítios equivalentes, enquanto os átomos TR têm simetria local cúbica e ocupam posições simples (8a), possuindo a estrutura do diamante. Os íons TR possuem 12 íons MT como primeiros vizinhos à distância de $(\sqrt{11}/8)a$, e quatro íons TR como segundos

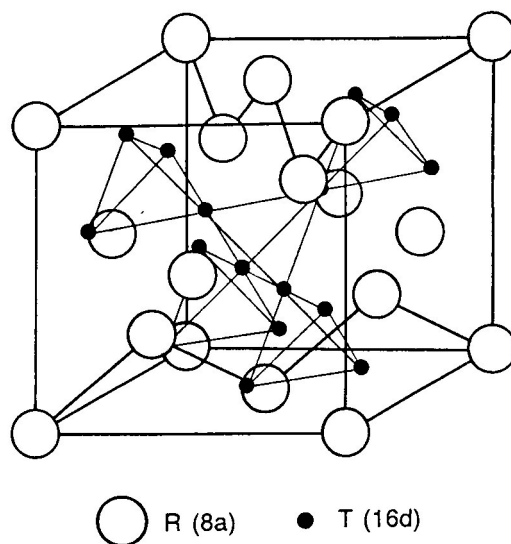


Figura 2. Célula unitária da estrutura cristalina cúbica da fase de Laves MT_2TR .

vizinhos à distância de $(\sqrt{3}/4)a$, onde a denota o parâmetro de rede. E os íons MT tem seis íons MT como primeiros vizinhos a distância de $(\sqrt{2}/4)a$ e seis íons TR como segundos vizinhos a distância de $(\sqrt{11}/8)a$. Nas ligas MT_2TR o parâmetro de rede decresce quase

linearmente com o aumento do número de elétrons 4f, variando de 740 a 706 pm. Algumas anomalias que foram encontradas para ligas com Ce e Yb são indicativos de suas propriedades de valência mista. A estrutura com sítio cristalográfico simples para os íons MT e TR faz estas ligas adequadas para uma análise extensiva das interações magnéticas básicas como função do elemento TR e do MT.

3. MAGNETOESTRIÇÃO DE LIGAS BINÁRIAS FERRO-TERRA RARA

Os elementos terras raras pesadas Tb e Dy apresentam as maiores magnetoestrições conhecidas [03, 04]. Abaixo de sua temperatura de ordenamento, as deformações induzidas por campo magnético sobrepõem-se à expansão térmica convencional dos eixos cristalinos. Estas grandes magnetoestrições são uma consequência direta da alta dependência da anisotropia magnética na deformação. Nos metais terras raras pesadas Tb e Dy, as magnetoestrições são quase idênticas entre si, em concordância com os cálculos utilizando a aproximação dos operadores equivalentes de Stevens [13]. A magnetoestrição e anisotropia das terras raras, contudo, é alta somente a temperaturas criogênicas. Todas as terras raras possuem temperatura de ordenamento abaixo da temperatura ambiente. Por causa disso, apenas uma pequena magnetoestrição paramagnética existe a temperatura ambiente, mesmo para Tb e Dy.

Para obter materiais altamente magnetoestritivos à temperatura ambiente, foram amplamente investigadas ligas do tipo $MT_{1-x}TR_x$, onde MT = Ni, Co e Fe e TR = Sm, Tb, Dy, Ho, Er e Tm. A adição de Ni, Co e Fe às terras raras produz ligas cristalinas e amorfas que em alguns casos tem temperatura de Curie mais alta (ver tabelas 01 a 03) que os elementos TR, e em outros, muito menor que eles. De fato, todas as ligas com Ni têm temperatura de Curie abaixo de 200 K. As temperaturas de Curie das ligas com Co cobrem um grande intervalo, desde 1200 K para Tb_2Co_{17} , até próximo de 0 K para $CoEr_3$. As ligas $Fe_{1-x}TR_x$ possuem temperatura de Curie com dependência anômala na composição x, em que a fase mais rica em MT ($Fe_{17}TR_2$) tem a mais baixa temperatura de Curie e a fase menos rica em MT (Fe_2TR) tem a maior. Ligas amorfas de metal de transição e terra rara produzidas por técnicas de evaporação possuem temperatura de ordenamento, algumas das quais são maiores que suas contrapartidas cristalinas (muitas ligas de Co) e algumas das

Tabela 4. Temperatura de Curie (K) dos compostos Co-TR [14, 15].

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
CoTR ₃			7								7	5		
Co ₃ TR ₄							230		55	44	25			
Co ₂ TR					208		398	235	137	78	31	5		
Co ₃ TR								483	440	430	430	401		
Co ₇ TR ₂				613	670		775	720				640		
Co ₅ TR			920	930	1000		1020	980	970	960				
Co ₁₇ TR ₂		1083	1171	1150	1190		1209	1180	1152	1173	1180	1182		1176

Tabela 5. Temperatura de Curie (K) dos compostos Ni-TR [14, 15].

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
NiTR			20	35	45		72	51	48	31	10	8		
Ni ₂ TR			15	16	21		85	45	30	22	21	14		
Ni ₃ TR			20	27	85		116	98	69	66	62	43	<20	
Ni ₇ TR ₂		48	85	87			118	101	81	70	67			
Ni ₅ TR				8	27		32	23	12	5	9	5		
Ni ₁₇ TR ₂					186		205	178	168	162	166	152		

Tabela 6. Temperatura de Curie (K) dos compostos Fe-TR [14, 15, 25].

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Fe ₂ TR		230		350	660		790	697	624	586	577	560		581
Fe ₃ TR					657		728	648	600	567	553	539		
Fe ₂₃ TR ₆				492			659	574	524	501	493	475		471
Fe ₁₇ TR ₂		225		326			478	410	362,3	326,2	309,4	306		270

quais são menores (muitas ligas de Fe). Em vista disto, as ligas MT_{1-x}TR_x com maior potencial para alcançar grandes magnetoestrições à temperatura ambiente são as fases cúbicas de Laves Fe₂TR com TR = Tb e Dy.

A primeira liga a exibir grande magnetoestrição ($\sim 2 \times 10^{-3}$) a temperatura ambiente foi Fe₂Tb [16]. Esta liga possui a maior magnetoestrição, a temperatura ambiente, conhecida até hoje. Na tabela 04 são mostradas as magnetoestrições a temperatura ambiente de alguns materiais ferro e ferrimagnéticos.

Tabela 7. Magnetoestrição de alguns materiais policristalinos à temperatura ambiente [17].

Material	$\lambda_s \times 10^6$	Material	$\lambda_s \times 10^6$
Ni	-33	Fe ₂ Tb	1753
Co	-62	Fe _{1,6} Ni _{0,4} Tb	1151
Fe	-9	Fe _{1,6} Co _{0,4} Tb	1487

60%Ni-40%Fe	68	Fe ₂ Tb(amorfo)	308
60%Co-40%Fe	25	Fe ₂ Dy	433
NiFe ₂ O ₄	-26	Fe ₂ Dy(amorfo)	38
CoFe ₂ O ₄	-110	Fe ₂ Er	-299
Fe ₃ O ₄	40	Fe ₂ Tm	-123
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	-2	Fe ₃ Sm	-211
Ni ₁₇ Tb ₂	-4	Fe ₃ Tb	693
Co ₃ Y	0,4	Fe ₃ Dy	352
Co ₃ Tb	65	Fe ₃ Ho	57
Co ₁₇ Y ₂	80	Fe ₃ Er	-69
Co ₁₇ Pr ₂	336	Fe ₃ Tm	-43
Co ₁₇ Tb ₂	207	Fe ₂₃ Ho ₆	58
Co ₁₇ Dy ₂	73	Fe ₂₃ Er ₆	-36
Co ₁₇ Er ₂	28	Fe ₂₃ Tm ₆	-25
Co _{0,5} Fe _{0,5} Tb _{0,04}	95	Fe ₁₇ Sm ₂	-63
85%Tb-15%Fe	539	Fe ₁₇ Tb ₂ (como	131
70%Tb-30%Fe	1590	Fe ₁₇ Tb ₂	-14
Fe ₂ Y	1,7	Fe ₁₇ Dy ₂	-60
Fe ₂ Sm	-1560	Fe ₁₇ Ho ₂	-106
Fe ₂ Gd	39	Fe ₁₇ Er ₂	-55
Fe ₂ Ho	80	Fe ₁₇ Tm ₂	-29

Enquanto as ligas Fe_2Tb e Fe_2Sm possuem as maiores magnetoestrições à temperatura ambiente, grandes magnetoestrições também são encontradas em algumas ligas Fe_3TR e $\text{Co}_{17}\text{TR}_2$. Contrário às expectativas, Fe_2Dy possui uma magnetoestrição muito menor que Fe_2Tb .

Tabela 8. Propriedades magnetoestrutivas de algumas fases Fe_2TR e MT [15,18].

	Dir. fácil	λ_{111}	λ_{100}
Fe_2Sm	[111]	-2100	-
Fe_2Tb	[111]	2460	300
Fe_2Dy	[100]	1260	4
Fe_2Ho	[100]	200	-67
Fe_2Er	[111]	-300	-
Fe_2Tm	[111]	-210	-
Fe	[100]	-21	21
Ni	[111]	-24	-46

Um fato observado nas fases Fe_2Tb e Fe_2Dy é que $\lambda_{111} \gg \lambda_{100}$. Isto é incomum para metais cúbicos. Os ferromagnéticos cúbicos Fe e Ni, por exemplo, não mostram tal efeito. Tal fato motiva ainda mais o crescimento de monocristais para estudo das propriedades magnéticas como função da direção cristalográfica.

4. TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS

Um cristal pode ser crescido através de um deslocamento no equilíbrio de duas fases na direção da fase sólida cristalina desejada. Assim, várias técnicas podem ser utilizadas para a obtenção de monocristais. Na tabela 08 são classificados os tipos de crescimento e as diversas técnicas existentes para cada tipo. O crescimento pode ser a partir da fase gasosa, líquida ou sólida.

Tabela 9. Técnicas de crescimento de cristais.

Tipo de crescimento	Técnicas de crescimento
sólido – sólido	Tratamento térmico
	Mudança de fase polimórfica
	Precipitação de uma solução sólida
líquido – sólido	Solidificação direcional
	Puxamento do líquido
	Zona flutuante
	Crescimento a partir de solução
	Processo epitaxial
	Crescimento por reação química
gás – sólido	Sublimação – condensação
	Técnica de evaporação
	Processo epitaxial

Os métodos mais utilizados para o crescimento de monocristais das fases do sistema Fe-TR são aqueles que envolvem crescimento a partir da fase líquida, e nesta seção citaremos as principais técnicas. São elas: solidificação direcional ou técnica Bridgman, puxamento do líquido ou técnica Czochralski e fusão de zona flutuante.

4.1 TÉCNICA DE SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL (TÉCNICA BRIDGMAN)

A técnica de solidificação direcional é o método mais óbvio de se obter um monocristal. É caracterizada pela translação do cadinho contendo o material fundido relativa a um gradiente de temperatura axial (figura 03). Embora seja geralmente mais simples, num sentido mecânico, abaixar o cadinho através do gradiente, em alguns casos o cadinho é mantido estacionário e o forno é transladado. O cadinho Bridgman é normalmente um tubo de secção transversal cilíndrica, com a parte inferior na forma de uma ponta cônica (figura 04). Essa ponta é essencial no experimento de crescimento. Sendo ela a primeira porção do líquido a atravessar o gradiente, aumenta a probabilidade de que um único grão cresça através do líquido. Para ajudar na eliminação de grãos indesejáveis, cadinhos especiais podem ser utilizados, do tipo mostrado na figura 4. Este tipo de cadinho permite até o uso de sementes monocristalinas orientadas, para crescimento de monocristais numa direção desejada.

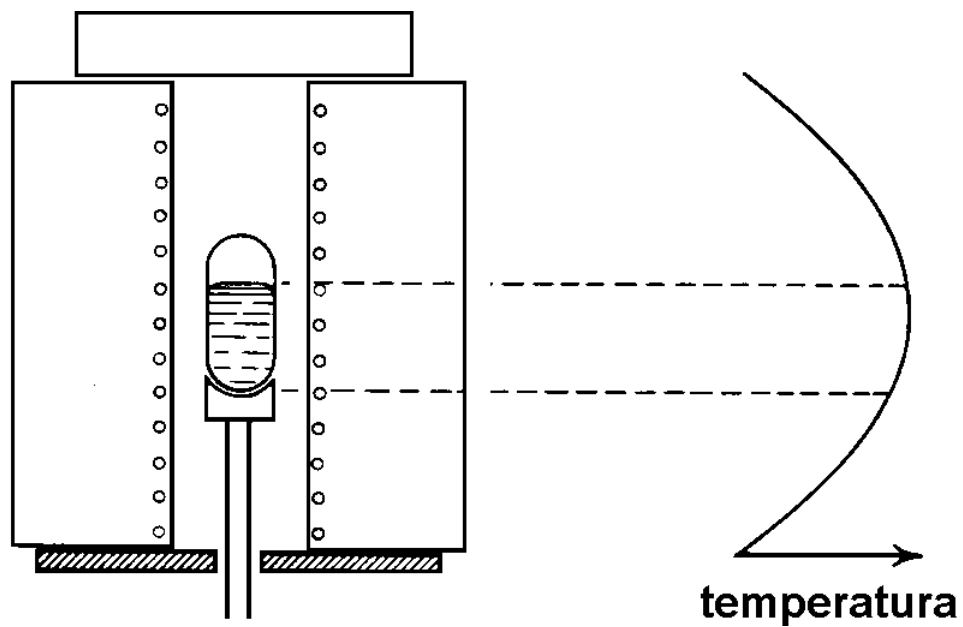


Figura 3. Configuração da técnica Bridgman.

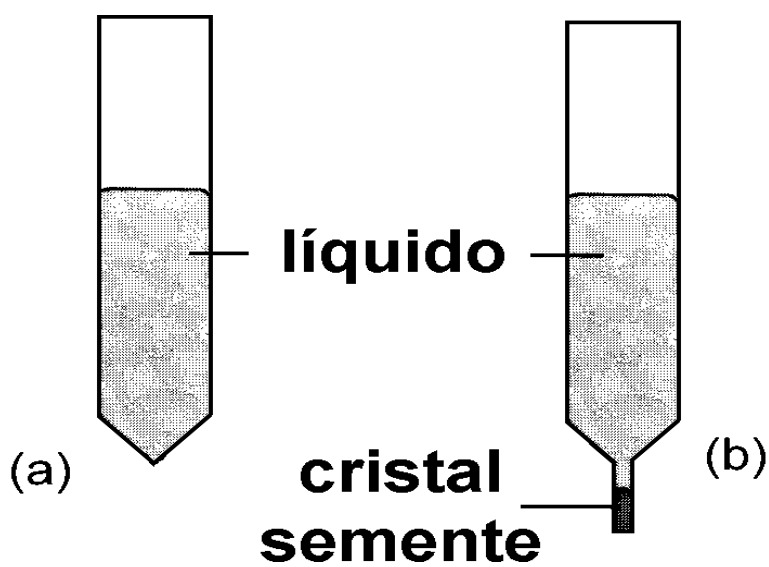


Figura 4. Cadinhos utilizados na técnica Bridgman.

4.2 TÉCNICA DE PUXAMENTO (TÉCNICA CZOCHRALSKI)

A técnica de crescimento de monocristais através de puxamento do líquido origina-se, e toma seu nome, do trabalho pioneiro de Czochralski em 1917 [19] que puxou fibras monocristalinas de metais de baixo ponto de fusão do líquido, com o propósito de determinar as velocidades máximas a que cada metal podia ser puxado.

Em sua forma mais simples (figura 05), a técnica consiste de um cadinho que contém o material de carga a ser cristalizado envolvido por um aquecedor capaz de fundi-lo. Uma haste é fixada na extremidade inferior de um eixo que pode ser girado. O eixo é então montado coaxialmente sobre o cadinho. Um cristal semente é fixado à haste e o eixo é abaixado até que a parte inferior da semente toca o líquido. A temperatura é cuidadosamente ajustada até que um menisco seja suportado pelo final da semente. Uma vez que o estado de estabilidade térmica seja alcançada, o eixo é lentamente levantado e girado e a cristalização na extremidade da semente se inicia. Razões de puxamento dependem do material a ser puxado, do tamanho do cristal e da quantidade de dopantes no líquido, mas quase sempre estão no intervalo de alguns milímetros por hora até dezenas de centímetros por hora. Razões de rotação usualmente variam de umas poucas até um máximo de algumas centenas de rotações por minuto (rpm).

Para aumentar o diâmetro do cristal que está sendo puxado, mínima e cuidadosa redução da temperatura é realizada, manualmente ou por controle automático. O aparato inteiro de crescimento é localizado dentro de uma câmara contendo atmosfera inerte, ou alternativamente, é evacuada de modo que o cristal e o líquido são protegidos do ataque pelos gases da atmosfera e de flutuações da temperatura ambiente. A câmara deve conter no mínimo uma janela transparente ou sistema de câmara de vídeo, para que seja possível observar continuamente o processo de crescimento.

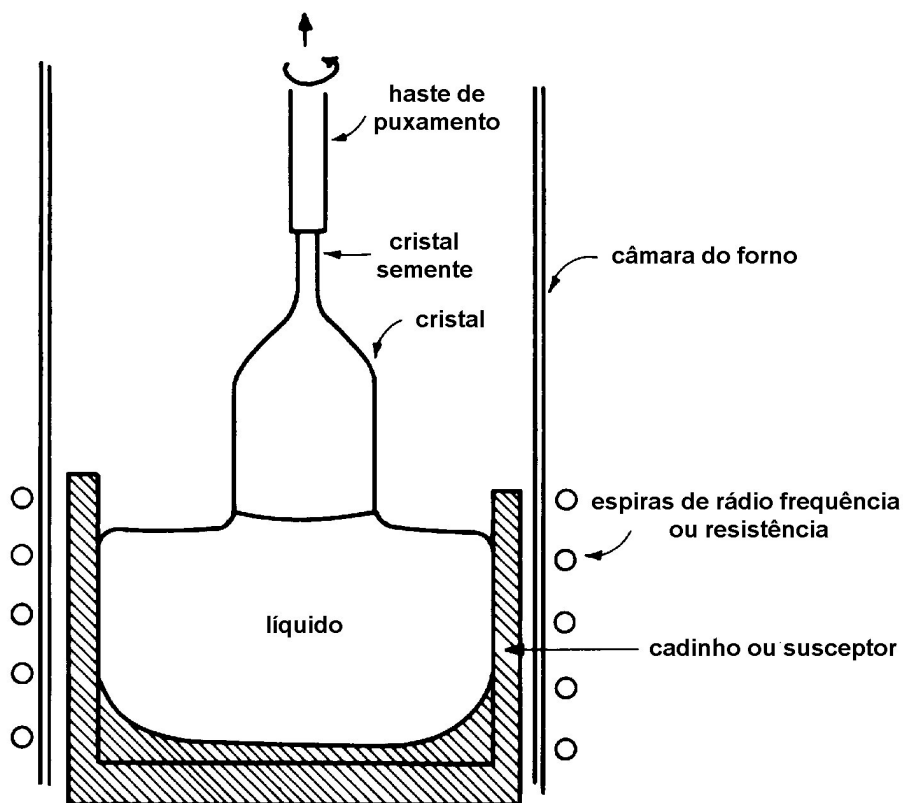


Figura 5. Representação esquemática dos elementos de um sistema de puxamento de cristais pela técnica Czochralski.

Um procedimento típico para um experimento de puxamento, pode ser descrito como segue:

- a- Preparar o material de carga e colocá-lo no cadinho. Ajustar uma orientação para o cristal semente e prendê-lo na extremidade da haste.
- b- Evacuar a câmara do forno, e então purificá-la com a atmosfera escolhida (se uma for utilizada).
- c- Fundir a carga, mantendo sua temperatura somente um pouco acima do ponto de fusão.

- d- Abaixar o cristal semente até uma posição um pouco acima da superfície do líquido. Deixar que se alcance o equilíbrio térmico. Girar a semente. Abaixar e mergulhar a extremidade da semente muito lentamente para minimizar o choque térmico.
- e- Fazer finos ajustes na fonte de calor até que a semente suporte menisco. Este passo é crucial. Uma temperatura alta demais e a semente é perdida; uma temperatura baixa demais e a introdução da semente pode levar a um superresfriamento do líquido que rapidamente se solidifica sobre a semente.
- f- Iniciar o puxamento, ajustando a temperatura do líquido e a velocidade de puxamento de modo que um fino pescoço seja crescido sob a semente. Isto ajuda a prevenir que defeitos da semente se propaguem pelo cristal.
- g- Aumentar o diâmetro do cristal lenta e levemente, reduzindo a temperatura até que o cristal alcance o diâmetro desejado. Reestabilizar o processo neste diâmetro por ajuste adicional da fonte de calor.

Outros requerimentos práticos que devem ser satisfeitos:

- a- Deve ser possível alcançar uma temperatura suficientemente alta para fundir a substância.
- b- Tendo fundido-a, deve ser possível conter e manter pressões parciais de qualquer constituinte volátil em equilíbrio com o líquido.
- c- Deve ser possível conter a carga fundida num cadinho sem deterioração por corrosão.

As principais vantagens da técnica incluem:

- a- O cristal não está vinculado quando resfria-se, como na técnica Bridgman. Assim pode ser obtida alta perfeição estrutural.
- b- A rotação do cristal assegura uma distribuição de temperatura radialmente uniforme.
- c- O cristal pode ser observado em todos os estágios de crescimento. Isto torna possível fundi-lo novamente se é observado que o crescimento inicial apresenta alguma anomalia.

4.3 ZONA FLUTUANTE

Crescimento por zona flutuante, pela primeira vez feito por Keck and Golay [20] para preparar silício de alta pureza, evita problemas resultantes do uso de cadinhos. Nesta técnica, o material de carga, na forma de uma haste, é preso pelas extremidades e uma pequena zona é fundida por um equipamento de aquecimento adequado. Esta pequena zona líquida é mantida entre as duas partes sólidas da amostra, como mostrado na figura 06. Daí a designação zona flutuante. A zona fundida é movida através da haste, movendo a haste ou o sistema de aquecimento. Monocristais podem ser obtidos por nucleação espontânea ou usando uma semente monocristalina como parte inicial da haste. É uma técnica especialmente adequada para materiais com alta tensão superficial e baixa densidade, uma vez que é necessária estabilidade da gota contra a força gravitacional.

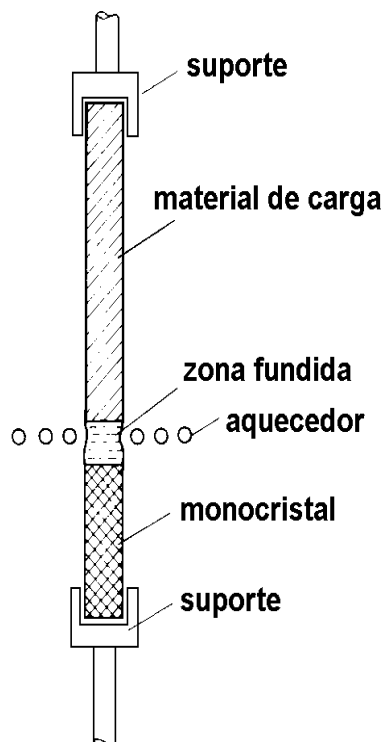


Figura 6. Esquema do crescimento por zona flutuante.

5. CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DAS FASES Fe_2TR

5.1 GERAL

As fases Fe_2TR , com exceção das fases Fe_2Er , Fe_2Tm e Fe_2Lu , possuem formação peritética, como pode ser observado nos diagramas de fases destes sistemas [21]. As fases com formação peritética não podem ser obtidas diretamente do líquido na composição estequiométrica, pois sua solidificação envolve necessariamente a precipitação primária da fase Fe_3TR . Para se obter estas fases diretamente do líquido, este deve possuir inicialmente uma composição mais rica em terra rara que a estequiométrica. Na figura 7, pode ser visto o diagrama de fases para o sistema Fe-Tb. Nesta figura a composição de 67% em peso de Tb é o ponto a partir do qual a fase Fe_2Tb pode ser obtida diretamente do líquido, e sua precipitação cessa na composição de 88% em peso de Tb. Com as condições adequadas de resfriamento pode-se obter a fase na forma monocristalina a partir do líquido de composição entre 67% e 88%.

A forma da interface líquido-sólido tem um papel crucial, na obtenção de monocristais sem defeitos, nas técnicas de solidificação direcional e puxamento do líquido. Sabe-se que para estas técnicas é exigida a interface planar. Mas no caso de solidificação de fases não congruentes, a rejeição e a distribuição de átomos em excesso pela interface sólido-líquido, à medida que o material se solidifica, são fatores que geram grande instabilidade da interface. Com o decorrer da solidificação uma camada de líquido mais rico no material rejeitado (nesse caso TR) é formada, o que diminui a temperatura liquidus do líquido. A presença do gradiente de temperatura no líquido como resultado da dissipação de calor do líquido para o sólido leva à instabilidade da interface líquido-sólido, devido ao superresfriamento constitucional. Devido à perturbação, ocorre difusão de átomos de TR

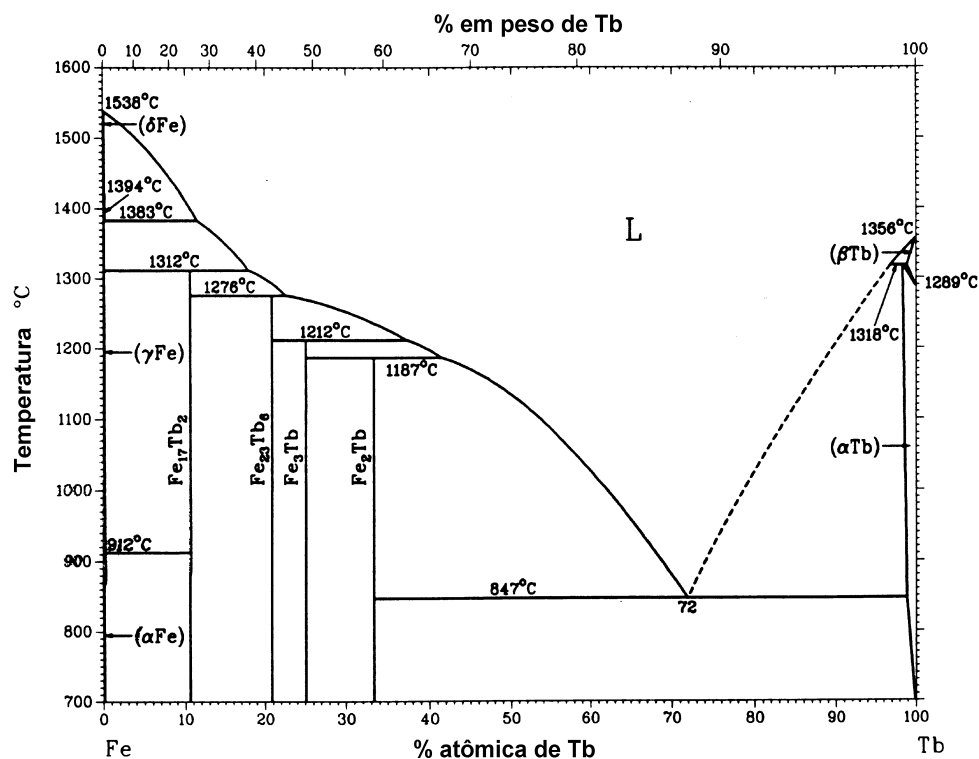


Figura 7. Diagrama de fase do sistema Fe-Tb [21].

paralelamente a interface, que causa acúmulo de átomos TR nos vales formados na interface (figura 7b). Esse acúmulo resulta numa diminuição localizada da temperatura liquidus com a formação de uma estrutura celular (figura 7c) com o desenvolvimento de células profundas da fase sendo solidificada, separadas por folhas com líquido numa composição que torna-se progressivamente mais rica em TR. Investigações teóricas [22] e experimentais [23], demonstram que a interface permanece planar durante a solidificação de compostos binários até que a velocidade de avanço da interface alcance um valor crítico V_c (ver figura 7a). Próximo a V_c a interface é perturbada (figura 7b). Há a formação de células que se aprofundam à medida que a velocidade é aumentada (figura 7c) até que uma transição dendrítica, em que as células desenvolvem ramos laterais, é alcançada (figura 7d). Quando existe algum fluxo no líquido, a distribuição de TR é alterada. Este pode ser

homogeneizado fazendo com que o líquido alcance a composição de equilíbrio sobre a curva liquidus, retardando assim a instabilidade da interface. Os principais processos que geram fluxo no material fundido, contribuindo para a homogeneização, são:

- 1- O fluxo forçado produzido pela rotação do cristal e/ou do cadinho;
- 2- Fluxo convectivo natural devido a gradientes térmicos no líquido.

Por outro lado, materiais metálicos possuem a vantagem de se poder realizar o aquecimento do material de carga com acoplamento da rf no próprio material de carga, dispensando o uso de susceptores. Uma vantagem surge da utilização de tal sistema para o crescimento de monocristais de fases não congruentes. Líquidos de metais, tendo uma condutividade elétrica relativamente alta, são submetidos à força de Lorentz quando correntes fluem

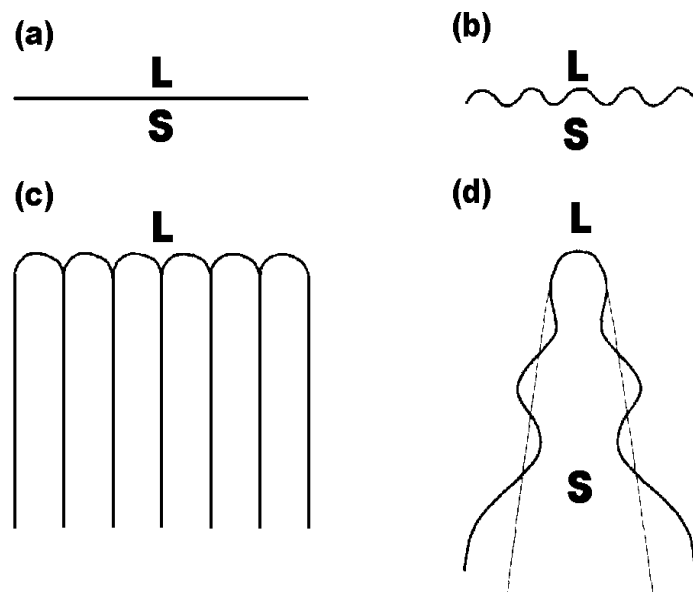


Figura 8. Formas da interface: (a) interface planar; (b) planar perturbada; (c) células profundas; (d) dendrita.

nestes se submetidos a um campo magnético. Um campo variando no tempo então induzirá movimento no metal fundido, e conseqüentemente, pode ser usado para forçar a convecção e homogeneizar o material fundido. Este efeito é muito conhecido e praticado na indústria de fusão de metais. Observa-se também a necessidade de se produzir cadinhos com forma hemisférica, facilitando os fluxos gerados no líquido. Outra vantagem desta técnica é que conserva a simetria axial, que é uma característica básica do crescimento Czochralski.

O problema experimental então é determinar taxas de crescimento que possibilitem a homogeneização do líquido durante o processo de puxamento e a utilização de um sistema que diminua o gradiente térmico, ou seja, a dissipação de calor através do cristal se solidificando e da haste de puxamento.

5.2 EXPERIMENTO DE CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS Fe_2TR (TR = Tb, Dy, Ho e Er)

Neste trabalho aplicamos a técnica Czochralski para crescimento de monocristais das fases Fe_2TR , com TR = Tb, Dy, Ho e Er. Nas figuras 7 e 09 a 11 são mostrados os diagramas de fase dos sistemas Fe-Tb, Fe-Dy, Fe-Er e Fe-Ho. Observa-se que, à medida que a terra rara se torna mais pesada, a solidificação da fase Fe_2TR se torna mais próxima da congruência, que ocorre para a fase Fe_2Er .

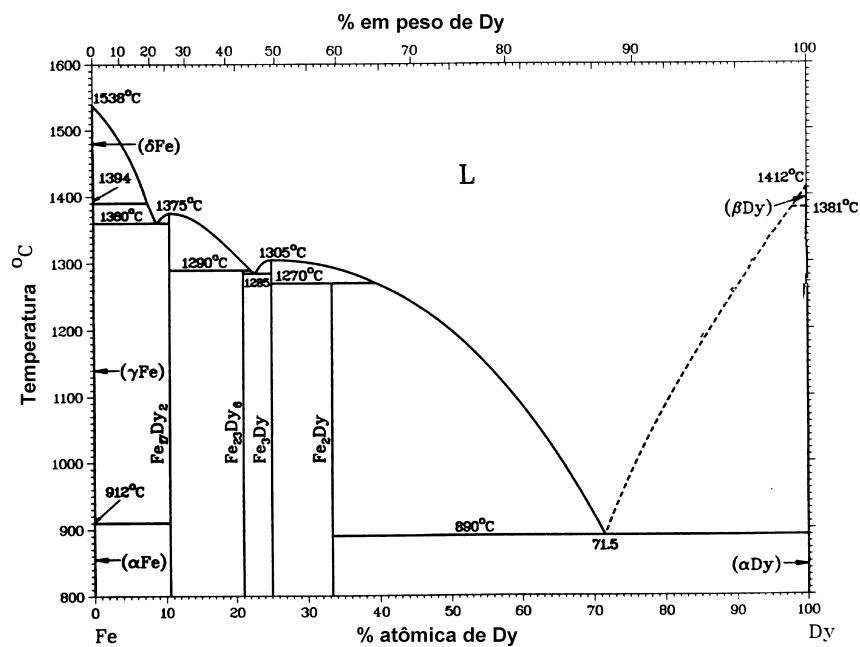


Figura 9. Diagrama de fases do sistemas Fe-Dy [21].

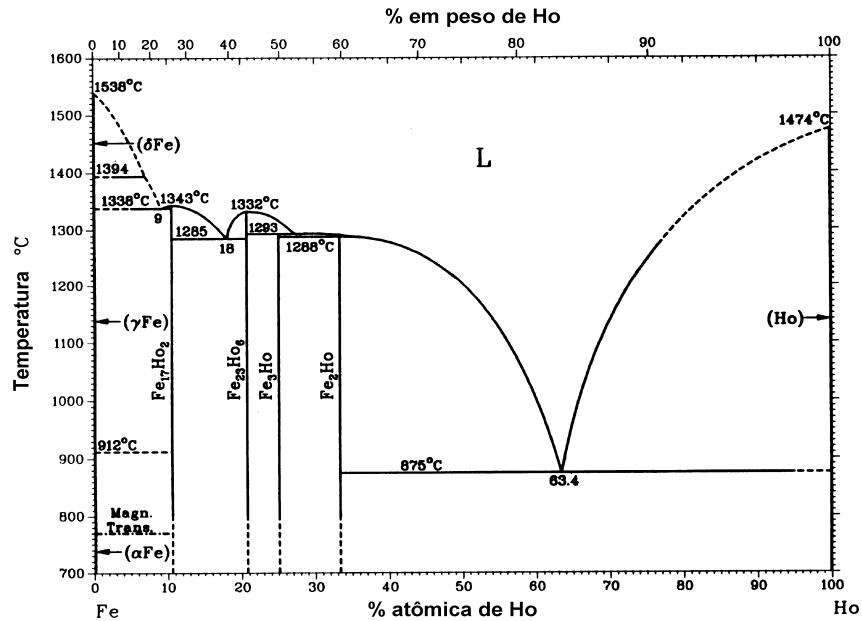


Figura 10. Diagrama de fases do sistema Fe-Ho [21].

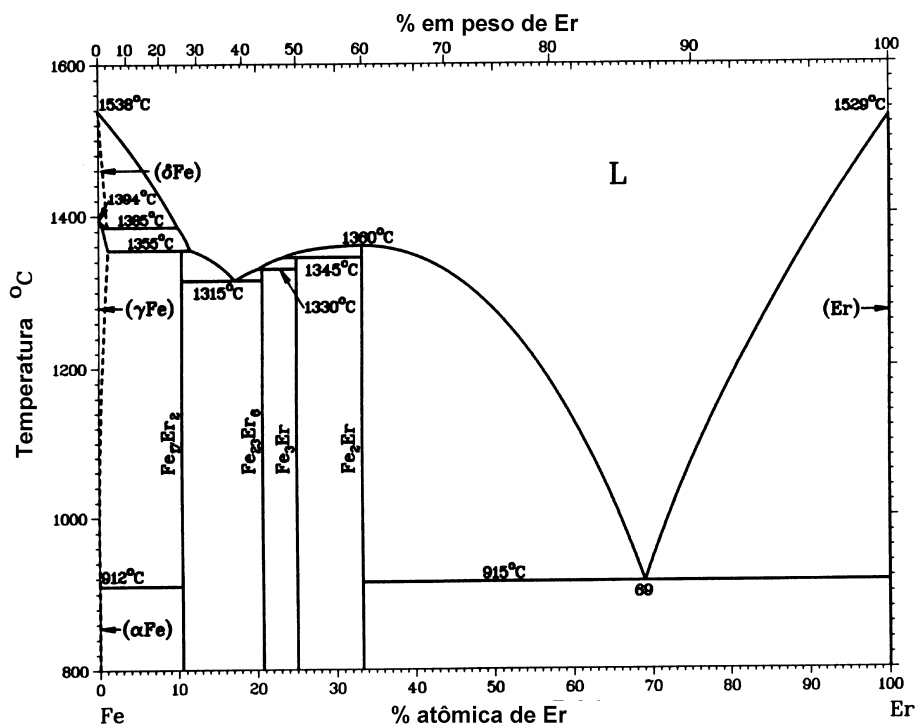


Figura 11. Diagrama de fases do sistema Fe-Er [21].

Do que foi dito na seção anterior, pode-se concluir que quanto maior a distância entre as composições da curva liquidus e a da fase, mais difícil é de se obter monocristais da fase através da técnica de puxamento. Então espera-se que seja mais fácil obter monocristais das fases Fe₂Er e Fe₂Ho. Neste trabalho foram usadas composições iniciais muito próximas à composição estequiométrica da fase, então é necessário observar se ocorre a precipitação de outras fases do sistema Fe-TR, para as composições escolhidas das amostras de Fe-Ho, Fe-Dy e Fe-Tb.

Os parâmetros usados para os experimentos de crescimento e composição inicial do material de carga são listados na tabela 10.

Tabela 10. Composição e parâmetros utilizados nos experimentos de crescimento.

Sistema	Composição (% em peso de TR)	Rotação (rpm)	Velocidade de puxamento (mm/h)
Fe – Tb	68	5	10
		10	20
		10	35
Fe – Dy	65	10	20
		10	30
Fe – Ho	62	10	10
		10	20
		10	30
Fe – Er	62	12	2
		10	10
		10	20
		10	35

Com o intuito de reduzir a volatilização foi utilizada atmosfera purificada de argônio com pressão de 2 bar.

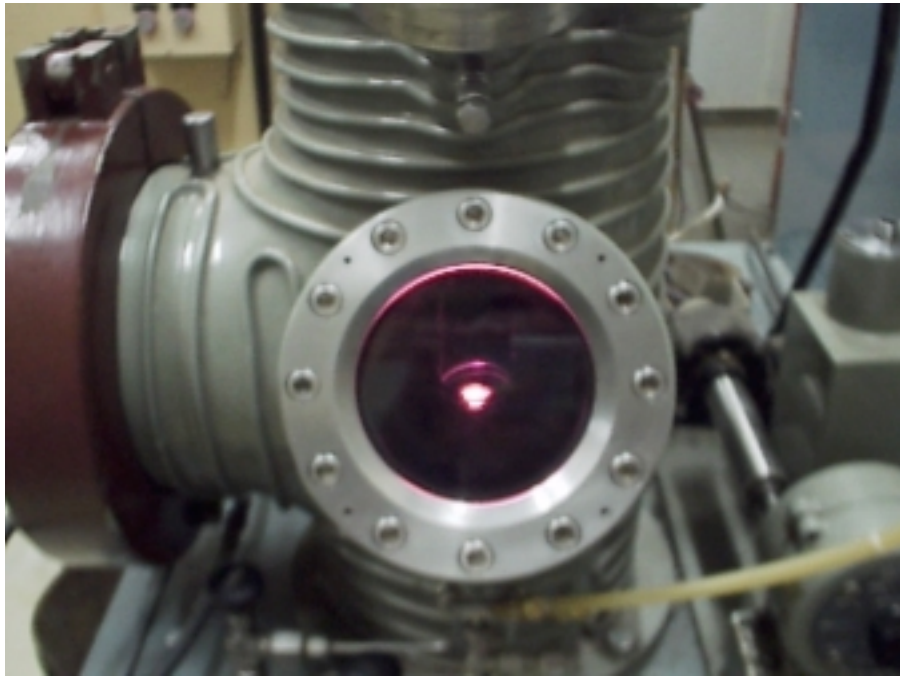


Figura 12. Câmara do forno utilizado nos experimentos.

Um problema que surge, não só na técnica Czochralski, mas em todas as técnicas de crescimento com fusão total do material de carga, é desenvolver cadinhos capazes de conter o material fundido, satisfazendo as seguintes exigências:

- a- não apresentar reação com o material de carga fundido;
- b- ser inerte em relação à atmosfera de crescimento;
- c- ter baixa condutividade térmica comparada com a do material de carga, para reduzir os problemas de transferência de calor;
- d- ser suficientemente impermeável ao material fundido.

Considerando isso, a utilização de cadinhos metálicos refratários, dos metais W, Ta e Mo, por exemplo, não é adequada para preparar monocristais das fases Fe_2TR , devido a alta reatividade entre o ferro fundido e o metal refratário [24]. Cadinhos cerâmicos são uma

boa opção. A utilização de cadinhos de CaF_2 é adequada apenas para o crescimento de fases contendo terras raras leves [25] devido ao seu baixo ponto de fusão. Cadinhos de alumina (Al_2O_3) e nitreto de boro (BN) também não se mostram adequados, devido ao forte ataque ao material de carga [26]. Foi tentada a utilização de um cadinho de cobre refrigerado à água desenvolvido pelo próprio GPCM. Sua representação é dada na figura 9. Consiste de 16 hastes separadas por fendas que minimizam as correntes de Foucault ao longo do perímetro do cadinho, dando como efeito líquido uma força de levitação à amostra. Porém, seu uso não se mostrou adequado pelos seguintes fatores:

- a- o cadinho se mostrou adequado apenas para fusão de grandes quantidades de materiais (~10g). As amostras crescidas geralmente não ultrapassaram 1 g, havendo assim grande desperdício de materiais, principalmente os metais terra rara que são extremamente caros, uma vez que o material de carga restante não pode ser reutilizado em outros experimentos de crescimento.
- b- O material fundido toma a forma de uma gota, devido às forças de levitação geradas pela rádio-frequência. Isto dificulta a formação de uma interface plana, ou levemente concâva, essencial para o crescimento de monocristais através desta técnica. Além do fato que o pouco contato entre o material fundido e o cadinho contribui para uma forte agitação eletromagnética, dificultando o processo de estrangulamento durante o crescimento.

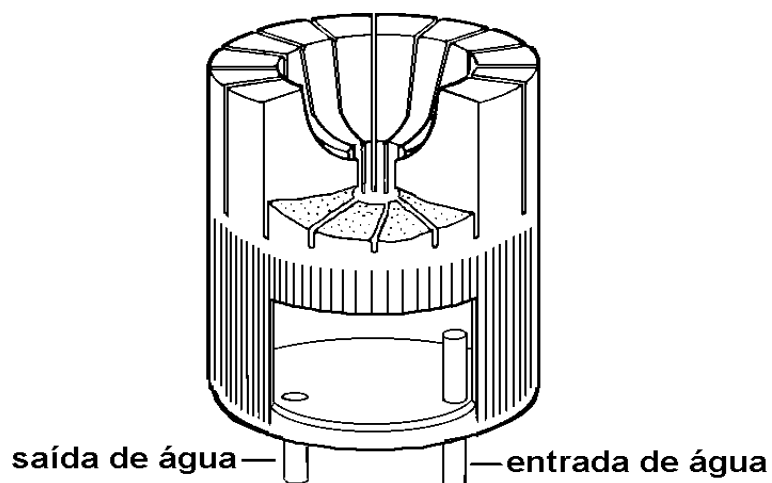


Figura 13. Cadinho frio.

A melhor opção foi o uso de cadinhos de óxido de terra rara, que se mostraram altamente estáveis, quimicamente, e possuem alto ponto de fusão [25]. Foi utilizado Sm_2O_3 para produzir os cadinhos. O processo de produção destes cadinhos será descrito na seção 6.2. Na figura 10. é mostrado um cadinho de Sm_2O_3 produzido durante este trabalho.

Uma vantagem do uso de Sm_2O_3 para os cadinhos é que a taxa de absorção de CO_2 do ar por ele é muito baixa, podendo então os cadinhos ficarem expostos ao ar, por longo período de tempo, não havendo a necessidade de guardá-los em vácuo como os cadinhos de Nd_2O_3 [25].

O uso de cadinhos cerâmicos apresenta grande vantagem no que diz respeito à forma do material fundido. A superfície do líquido fica praticamente plana, e há pouca vibração da superfície do líquido gerada pela agitação eletromagnética, o que permite o estrangulamento a diâmetros de aproximadamente 1 mm.

Devido ao fato de não haver sementes disponíveis para os experimentos de crescimento, foi utilizada a técnica sem semente que consiste no estrangulamento de uma

massa policristalina solidificada sob uma haste de material refratário, inerte ao material fundido, de modo a seleccionar apenas um grão e daí prosseguir com o crescimento.



Figura 14. Cadinho de Sm₂O₃ produzido durante o trabalho.

6. MÉTODOS DE MEDIDA DA MAGNETOESTRIÇÃO

A mudança de comprimento devido ao efeito magnetoestrutivo, é principalmente medida usando-se “strain gauges”. Este método foi primeiro proposto por Goldman [27].

Um “strain gauge” consiste de uma grade de fio metálico dobrado, como ilustrado na figura 12. O fio é colocado entre duas folhas finas de material encapsulante (geralmente papel ou epoxy) e suas extremidades ligadas a dois cabos de conexão. Se o “strain gauge” é alongado na direção do fio sua resistência elétrica é aumentada. Para medida da deformação de um material sólido, o “strain gauge” é fortemente colado à superfície do material não deformado, de modo que, quando o material é deformado, o “strain gauge” sofrerá um alongamento igual ao da superfície ao qual está anexado. A mudança na resistência elétrica é então uma medida da deformação do corpo. O efeito da variação da resistência é principalmente de natureza geométrica, e é dado pela seguinte equação

$$\frac{\delta R}{R} = k \frac{\delta l}{l} \quad (5.1)$$

O fator k é chamado fator de gauge e tem um valor de aproximadamente 2 quando o material do “strain gauge” é constantan. O valor preciso é fornecido pelo fabricante. O sistema para medida do efeito magnetoestrutivo utilizando “strain gauge” é altamente sensível, podendo medir deformações de 10^{-6} mm / mm, ou seja, 1 ppm (parte por milhão). Mas seu uso para medida de deformações desta magnitude requer o uso de circuitos em ponte, pois a variação na resistência é muito pequena para ser detectada por ohmímetros comuns. O circuito mais comumente utilizado é a ponte de Wheatstone, cuja representação esquemática para medidas de deformações magnetoestrutivas é mostrada na figura 16.

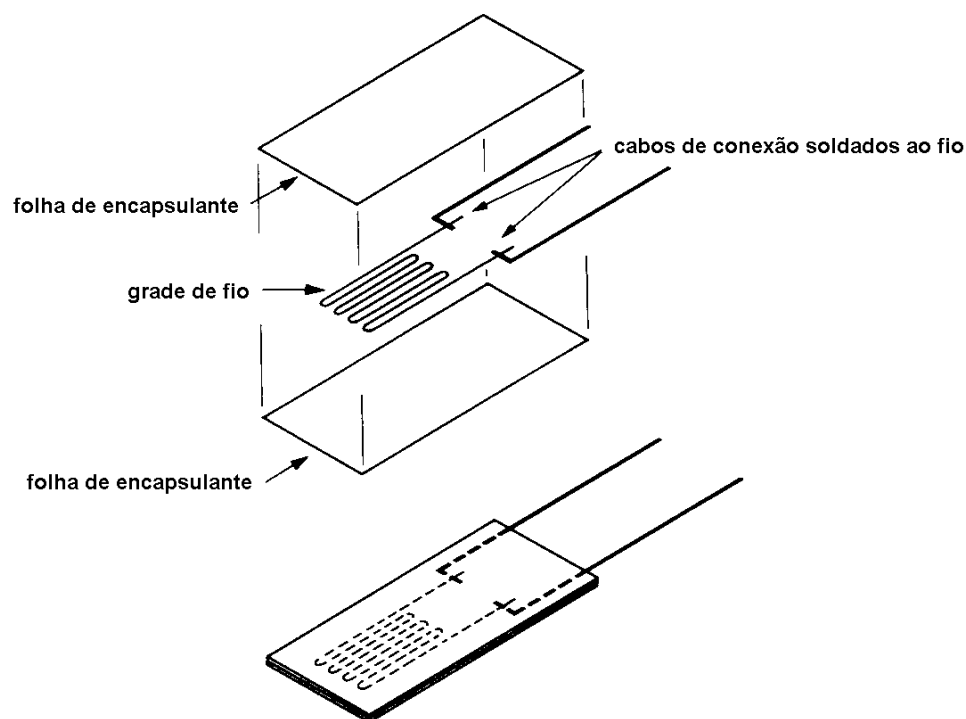


Figura 15. “Strain gauge”.

A principal dificuldade é que os “strain gauges” são sensíveis ao campo magnético, sendo necessários vários procedimentos de compensação para seu uso. Como será visto posteriormente, as amostras monocristalinas desenvolvidas neste trabalho foram de diâmetros muito pequenos, mais uma dificuldade para o uso dos “strain gauges” para medidas de magnetoestrição, não só por sua operação, mas também pelo fato que estes, com tamanho reduzido, são caros. Com tudo isto em mente, para medidas de magnetoestrição foi desenvolvido um extensômetro opotoeletrônico, visando facilitar a técnica de medida de amostras de tamanhos diversos.

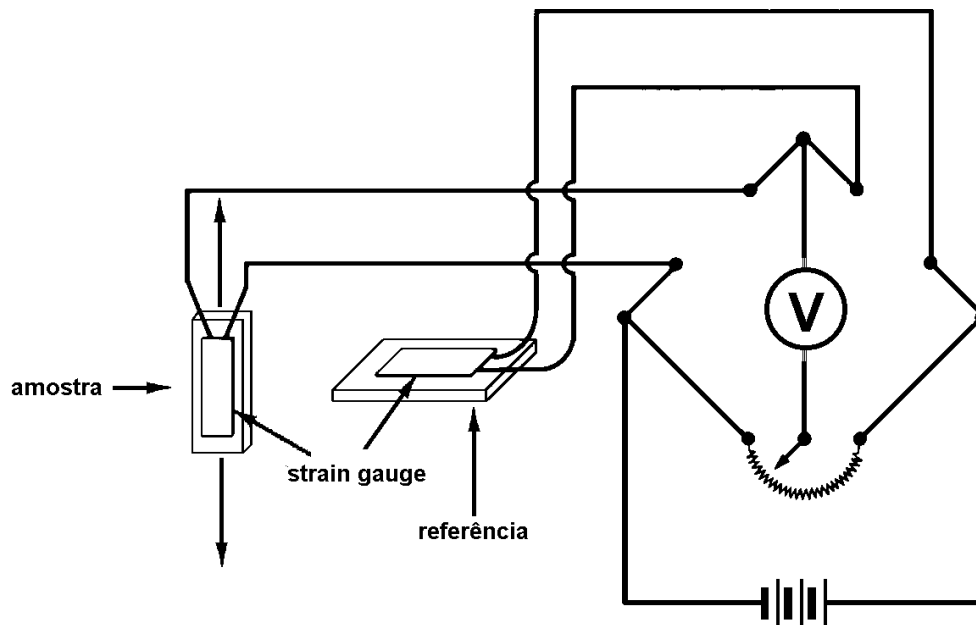


Figura 16. Arranjo utilizando a ponte de Wheatstone para medida de deformações magnetoestríctivas.

O aparato inteiro é baseado no extensômetro optoeletrônico descrito por Sharipov and Mulyukov [28].

A parte mecânica do instrumento (figura 17) consiste de duas hastes, uma das quais é fixa e a segunda pode rodar sobre um eixo de suspensão. A variação no comprimento da amostra devido ao campo magnético resulta na rotação da haste móvel e, conseqüentemente, em deslocamento do anteparo fixo à sua parte superior. Este deslocamento pode ser medido com um sensor.

Devido ao fato que durante a medida o sensor de deslocamento está próximo ao intenso campo magnético, um sensor indutivo não pode ser usado. Um sensor capacitivo

requer um complexo aparato mecânico para assegurar que as placas do capacitor permaneçam paralelas durante o movimento. Além disso, a capacitância não é uma função linear do deslocamento, e dificuldades de calibração podem surgir. Levando-se esses fatores em conta, nós desenvolvemos um sensor de deslocamento optoeletrônico.

O elemento principal do sensor, mostrado na figura 18, é uma ponte de medida com um diagrama esquemático mostrado na figura 19. Dois fototransistores são conectados aos dois braços da ponte. O sinal diferencial da diagonal da ponte é integrado a um circuito capacitivo e então a um voltímetro.

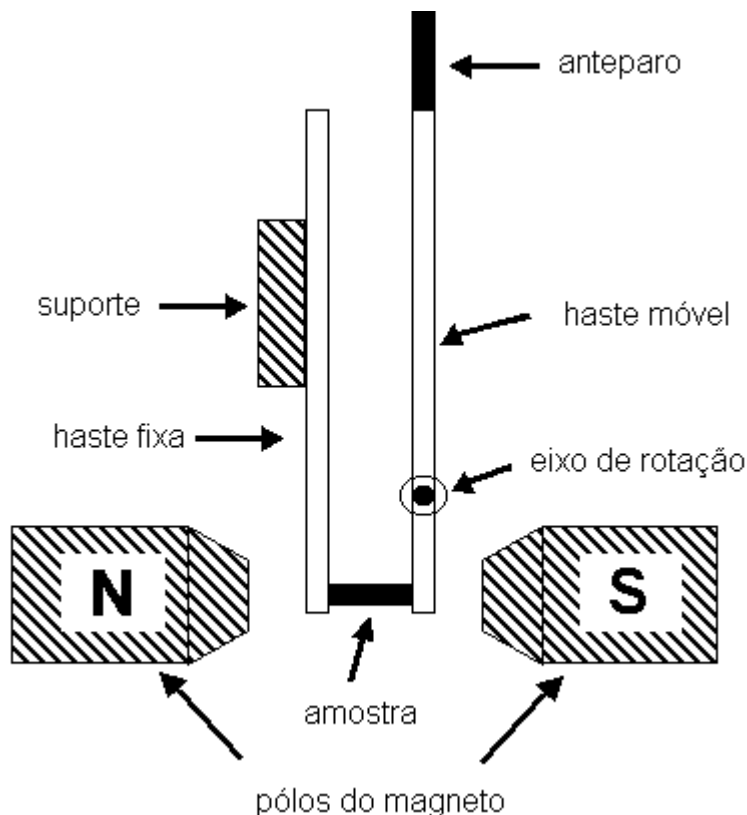


Figura 17. Representação esquemática da parte mecânica do extensômetro.

Dois pares fototransistor-led, acoplados entre si, são montados de acordo com o diagrama esquemático da figura 16. A distância entre as lentes destes é de aproximadamente 1 mm. Os fototransistores e leds usados são TIL 78 e TIL 32 respectivamente, ambos da Texas Instruments. A característica de acoplamento destes elementos é dada na folha de especificações (figura 20). O sistema é montado de modo que o anteparo, fixo na haste móvel, se localize entre os dois pares fototransistor-led, bloqueando parte do fluxo luminoso incidente sobre os fototransistores. Quando

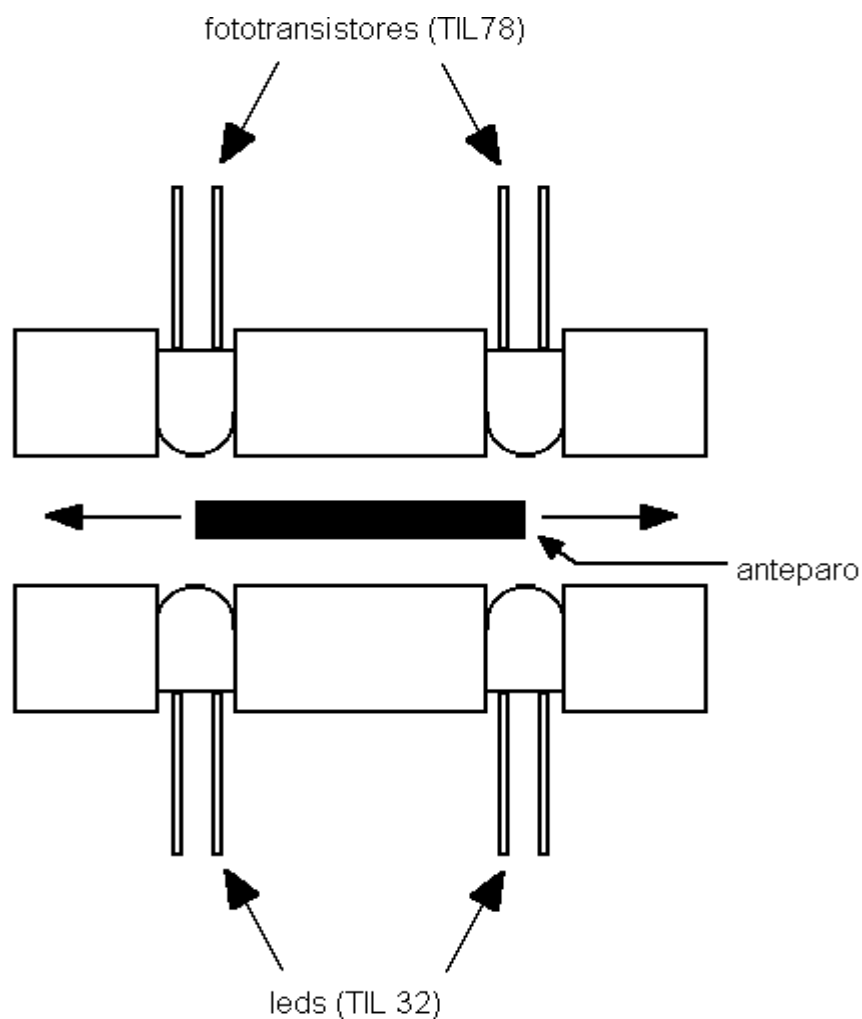


Figura 18. Representação esquemática do sensor optoeletrônico.

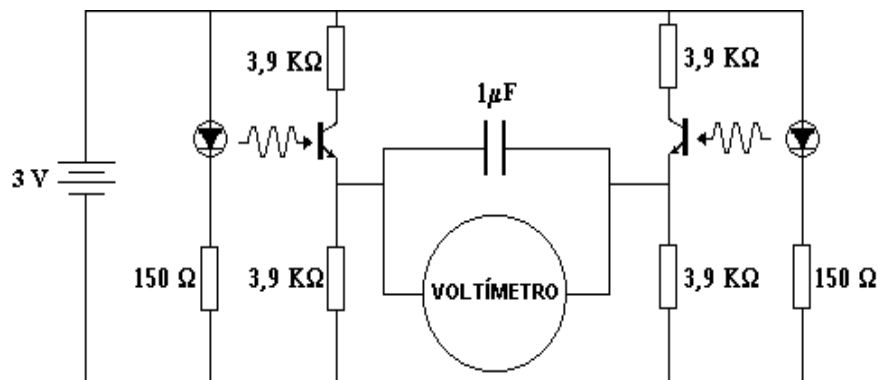


Figura 19. Circuito ponte utilizado no sensor optoeletrônico.

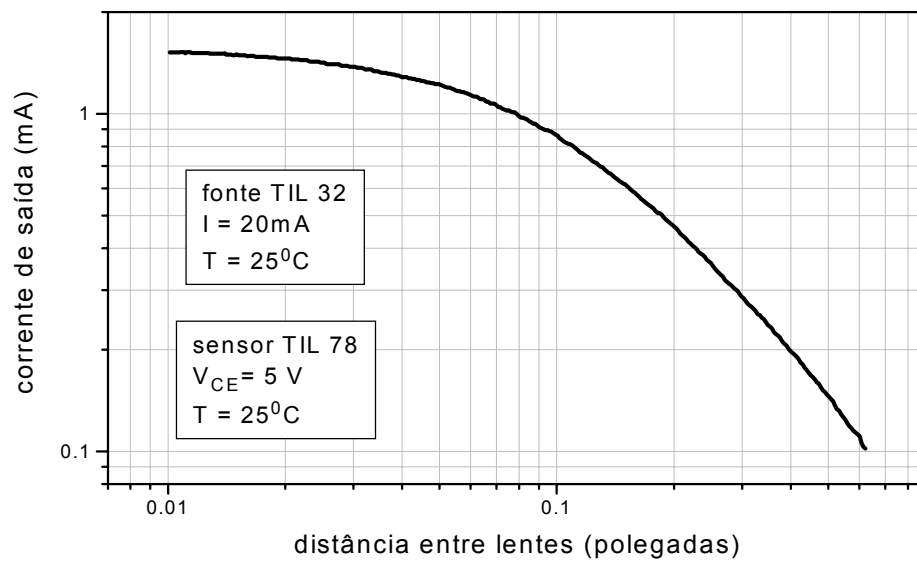


Figura 20. Características de acoplamento do led TIL 32 com o fototransistor TIL 78.

deslocada a haste, o anteparo aumenta a área iluminada de um dos fototransistores e diminui a do outro. Isto muda a corrente fluindo através dos braços da ponte e dá um sinal diferencial de saída. Um voltímetro FLUKE modelo 8840A com precisão de $1\mu\text{V}$ é utilizado para medir o sinal de saída.

A calibração da unidade é feita a partir da expansão térmica do alumínio, que é bem conhecida, utilizando-se o sistema descrito na figura 21a. Duas hastes de quartzo suportam uma peça de alumínio (figura 21b). Para controle da temperatura do forno utilizamos um controlador de temperatura ROBERTSHAW. Os valores medidos da temperatura estão num intervalo $\pm 3\text{ K}$. O procedimento adotado foi o seguinte:

a- A partir de valores tabelados faz-se uma tabela de valores para $d\ell$ como função de T ;

b- Monta-se o extensômetro na maneira descrita na figura 21a. Fixa-se a haste móvel numa posição na qual a ddp medida no voltímetro esteja entre 20 e -10 mV . Constrói-se uma tabela da ddp em função da temperatura. Como o intervalo de temperatura coberto abrange um deslocamento máximo de $0,03\text{ mm}$, deve-se repetir o procedimento para diferentes valores iniciais da ddp, até que todo o intervalo de -10 a 20 mV seja varrido. Na figuras 22 e 23 é mostrada a deformação em função da temperatura do quartzo e alumínio respectivamente. A partir do esquema descrito na figura 21a, observa-se que para se obter o valor de $\delta\ell$ em função da temperatura é necessário apenas subtrair o valor da dilatação do quartzo do valor da dilatação do alumínio. A curva de calibração obtida é mostrada na figura 21.

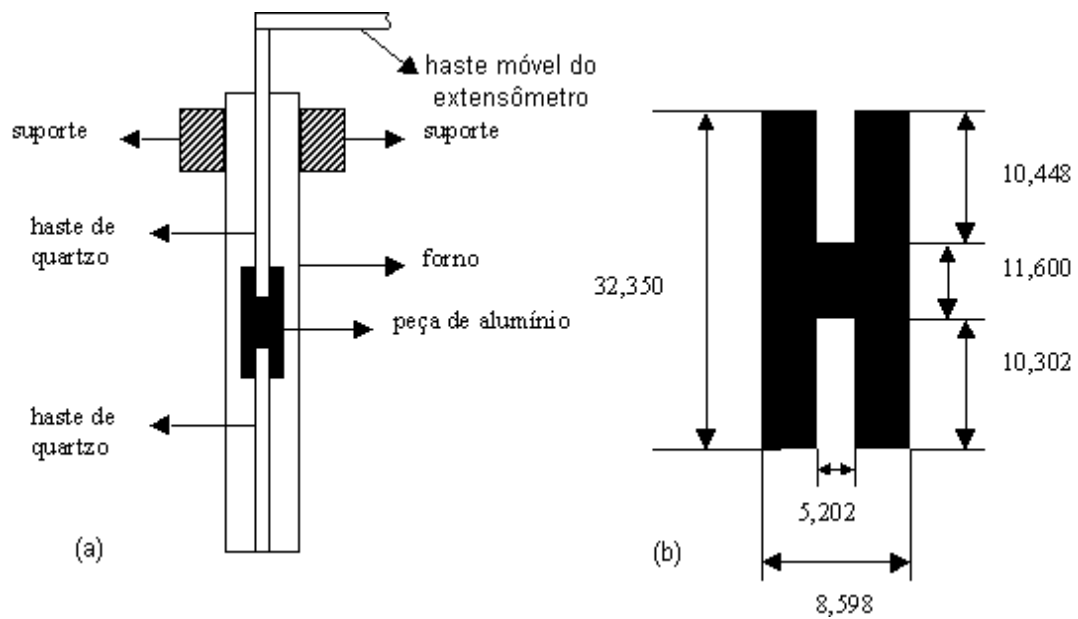


Figura 21. (a) Representação da montagem utilizada para calibração. (b) Dimensões (em mm) da peça de alumínio utilizada.

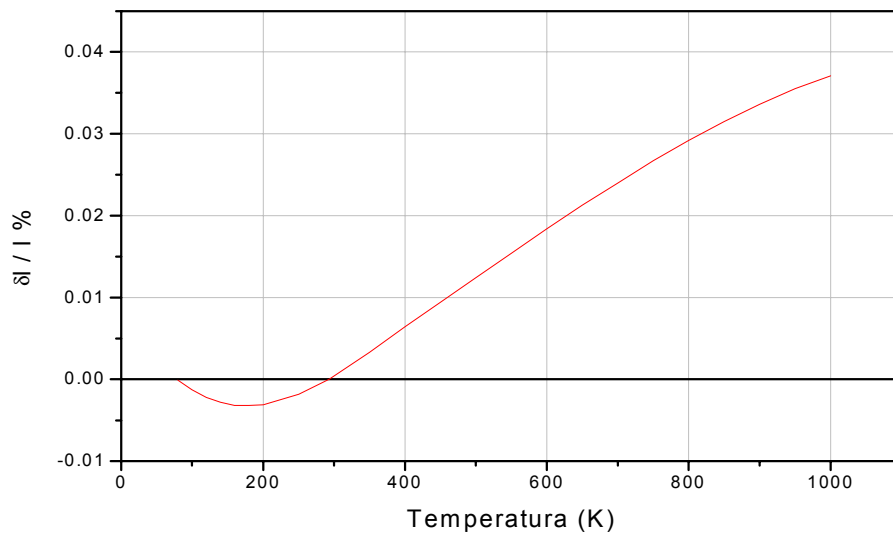


Figura 22. Expansão térmica do quartzo ($\delta l / l \% = \delta l / l \times 100$) [29].

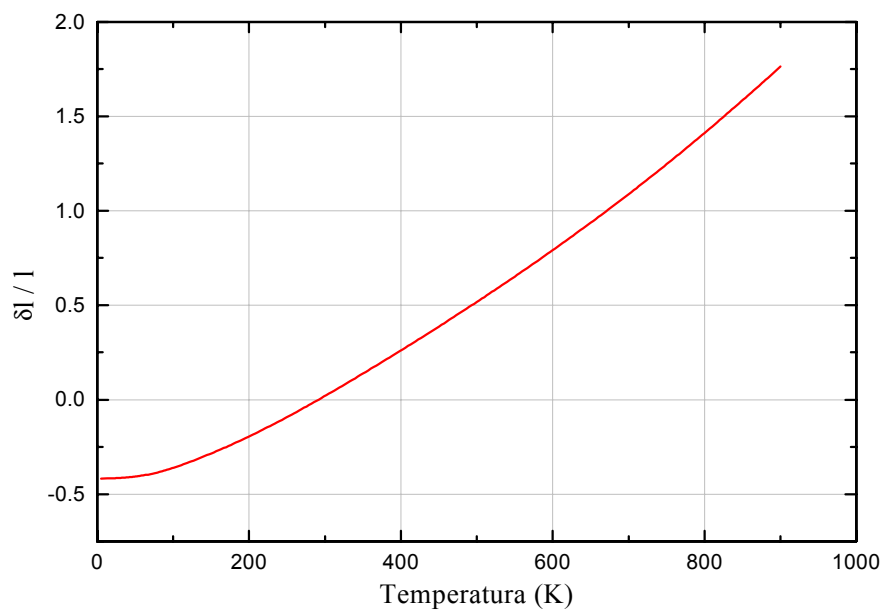


Figura 23. Expansão térmica do alumínio ($\delta l / l \% = \delta l / l \times 100$) [29].

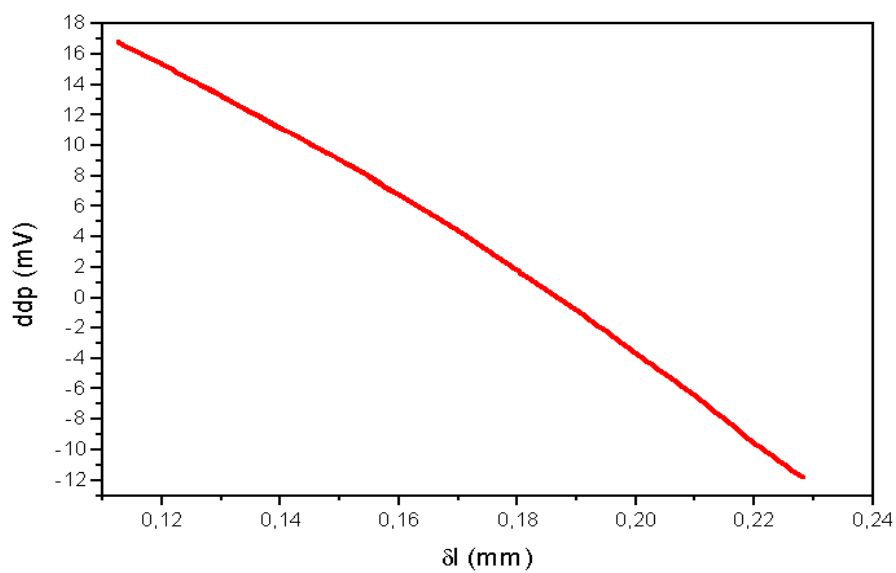


Figura 24. Curva de calibração do extensômetro.

A calibração da unidade mostra que um deslocamento do anteparo de 10^{-2} mm corresponde a uma mudança de aproximadamente 2 mV no sinal de saída. Portanto, o deslocamento do anteparo pode ser medido com uma precisão de 5×10^{-4} mm, o que corresponde a uma variação de comprimento relativa de $\sim 10^{-5}$ para amostras de 5 a 10 mm de comprimento. O deslocamento máximo permitido do anteparo é determinado pelo tamanho da janela do fotodíodo, que para nosso aparato mede 1,5 mm. O sinal diferencial através da ponte é proporcional ao deslocamento do anteparo.

O sensor desenvolvido é uma adaptação daquele descrito por Sharipov and Mulyukov [28]. A diferença é que aqui é utilizado um led como fonte luminosa, ao invés de uma lâmpada incandescente. Esta mudança acarreta em maior estabilidade térmica para o sistema. Uma importante vantagem do sensor é que torna possível eliminar efeitos de fricção e deslizamento na parte mecânica da unidade.

7. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Todos os materiais utilizados na produção de cadinhos e nos experimentos de crescimento possuem pureza mínima de 99,9%. A tabela 10 relaciona os materiais, seus fornecedores e graus de pureza.

Tabela 11. Procedência dos materiais utilizados.

Material	Fornecedor	Grau de pureza
Sm ₂ O ₃	Aldrich Chemical Company, Inc.	99,9%
Ferro	Aldrich Chemical Company, Inc.	99,95%
Térbio	Johnson Matthey	99,9%
Disprósio	Aldrich Chemical Company, Inc.	99,9%
Hólmio	Aldrich Chemical Company, Inc.	99,9%
Érbio	Johnson Matthey	99,9%
Argônio	White Martins do Brasil S.A.	99,999%

7.1 PREPARAÇÃO DO MATERIAL DE CARGA

A preparação do material de carga com a composição desejada seguiu os seguintes passos: os metais terras raras e ferro foram pesados na proporção desejada numa balança

analítica Libro, com precisão de 10^{-3} g, em quantidades suficientes para uma carga com massa total de 2 a 5 gramas. Após a pesagem o material é fundido em forno a arco, em atmosfera de argônio, sob pressão de 950 mbar, utilizando cadinho de cobre refrigerado a água. A pastilha formada é virada e fundida novamente, repetindo-se este processo várias vezes, para assegurar a homogeneização da liga. Uma perda de 5 a 15 mg da massa inicial foi observada nesta etapa. Após ter sido fundida de 2 a 3 vezes, a pastilha torna-se muito quebradiça e se despedaça espontaneamente sob o intenso choque térmico do arco incidente. Extremo cuidado é necessário em tentativas subsequentes de fusão. O material homogeneizado é então lixado, mergulhado em acetona e colocado em ultrassom para remover traços de impurezas da superfície.

7.2 PREPARAÇÃO DOS CADINHOS

O processo de preparação de cadinhos segue o descrito em [25]:

- a- Prensagem isostática em molde de silicone, com forma esférica, a pressões de 1600 a 1700 bar;
- b- Sinterização em forno de resistência, exposto ao ar.

Os cadinhos obtidos são de boa qualidade, apresentando uma redução de tamanho de aproximadamente 20%. Como citado anteriormente, os cadinhos de Sm_2O_3 apresentam a vantagem de não precisar serem guardados em vácuo.

7.3 CRESCIMENTO DOS MONOCRISTAIS

O procedimento seguiu basicamente os passos descritos na seção 3.2, com algumas modificações:

- a- o material de carga é colocado no cadinho cerâmico;
- b- o cadinho é então colocado sobre um suporte de alumina, para evitar acoplamento da radio-frequência com o eixo inferior do forno;
- c- uma haste de tungstênio, com 1,6 mm de diâmetro, é fixada ao eixo superior do forno;
- d- é realizado o processo de purificação da atmosfera de crescimento, evacuando-se a câmara até atingir a pressão de 10^{-2} mbar, permitindo a entrada de argônio até a pressão de 40 mbar e evacuando-a novamente. O processo é realizado de três a quatro vezes, finalmente introduzindo-se argônio até a pressão de 2 bar;
- e- a temperatura é elevada até um pouco acima da temperatura de fusão, manual e lentamente para evitar que o cadinho se quebre;
- f- a haste de tungstênio é colocada a girar, abaixada lentamente até que toque o líquido;
- g- inicia-se o processo de puxamento com velocidades de 30 a 40 mm/h;
- h- através de mínimos ajustes diminui-se a velocidade de puxamento, até que o puxamento com um diâmetro estável seja alcançado. Se necessário diminui-se também a temperatura; esta etapa é que determina com qual velocidade a amostra pode ser puxada.
- i- inicia-se o processo de estrangulamento, com mínimo aumento da temperatura, até que um pescoço de ~ 1 mm seja alcançado;
- j- Após alcançada a estabilidade, realiza-se o puxamento do cristal.

Os parâmetros de puxamento, bem como as composições utilizados nos experimentos estão listados na tabela 09 e as amostras obtidas nos experimentos serão descritas no capítulo 8.

7.4 ANÁLISE TERMOMAGNÉTICA

Esta análise tem como objetivo a determinação das temperaturas críticas de desordenamento de fases magnéticas presentes nas amostras. Para realização das medidas um pequeno (~ 30 mg) pedaço da parte inicial da amostra é retirado. As medidas de susceptibilidade são feitas até temperaturas de aproximadamente 1100 K. O comportamento da curva não é de interesse neste trabalho apenas o valor da temperatura de transição. Uma descrição mais detalhada sobre o equipamento de análise termomagnética e sua utilização é dada na tese de doutorado de Edival de Moraes [30].

7.5 METALOGRAFIA ÓTICA

Através desta técnica podemos obter informações sobre a estrutura das amostras, podendo ser observados contornos de grão, fases formadas durante o crescimento e monocristalinidade.

Após retiradas da haste de puxamento as amostras foram embutidas a temperatura ambiente, em resina acrílica, de modo que a seção transversal da parte final das amostras puxadas seja analisada. Isto é devido às pequenas dimensões das amostras obtidas. A utilização desta resina é devido à necessidade de se desembutir a amostra após a análise microscópica e de raios X, para medidas magnéticas. Então, a pastilha contendo a amostra embutida é lixada, utilizando lixas com grana de 800 até 2400 mesh, e finalmente polidas

em pano com pasta de diamante de até 1 μ m. Extremo cuidado foi tomado no processo de lixamento, pois, devido ao fato da resina acrílica não ser muito resistente e as amostras serem muito quebradiças, pequenas partículas se desprendem e impossibilitam a análise por raios X. Ataque químico com Nital (ácido nítrico 3% e álcool etílico) foi utilizado para revelar contornos de grão.

Para análise por microscopia ótica foi utilizado um microscópio ótico da marca Carl Zeiss Jena, modelo Neophot 32, com recurso de luz polarizada. Tal equipamento possibilita aumento de até 2000 vezes e possui câmara fotográfica e de vídeo como parte integrante do sistema.

7.6 RAIOS X

A análise por fotografia de retroreflexão Laue é realizada para verificar a qualidade dos monocristais, que através de microscopia ótica não apresentaram contornos de grão. Também pode ser verificado por esta técnica a orientação axial das amostras crescidas.

As amostras embutidas são fixadas à cabeça goniométrica do aparato Laue utilizando cêra. Foi empregado um gerador de Raios X Philips PW 1140, com alvo de Cu e as condições de trabalho foram 40 kV e 20 mA. O diâmetro do feixe era de aproximadamente 3 mm e a distância da amostra ao filme era de 30 mm. O tempo de exposição do filme é de aproximadamente 3 horas.

Para verificação da orientação axial das amostras crescidas também foi utilizado análise por difratometria, com goniômetro horizontal, usando alvo de Cr e operando a 40 kV e 20 mA.

7.7 MAGNETOESTRIÇÃO

Para as medidas de magnetoestrição linear na direção de crescimento é utilizado o extensômetro optoeletrônico descrito na seção 6. As amostras, de formato cilíndrico, foram fixadas às hastes do aparato, utilizando cola super bonder. Todo o aparato então foi colocado entre as bobinas do eletromagneto de um magnetômetro de amostra vibrante Princeton modelo 155, de modo que a amostra ficasse situada na região de campo uniforme do eletroímã. Campos de 15 kOe podem ser alcançados. Os dados são colhidos manualmente e o programa Origin é utilizado para traçar a curva de deformação versus campo.

8. RESULTADOS E ANÁLISE

Os parâmetros de crescimento empregados neste trabalho são aqueles dados na tabela 10 do capítulo 5. Os resultados para os sistemas Fe-Tb, Fe-Dy, Fe-Ho e Fe-Er são resumidos da seguinte maneira:

8.1 Fe-Tb

Crescimento: A amostra puxada a 5 mm/h, com 6 mm de comprimento e 2,3 mm de diâmetro, não apresentou precipitação de Tb, mas não é monocristalina, tratando-se na verdade de alguns grãos alongados na direção de crescimento, fato revelado pela metalografia óptica. Durante o experimento de crescimento desta amostra, não foi possível realizar o processo de estrangulamento. Por este fato não foi possível a seleção de apenas um grão durante o crescimento. Um fato interessante foi observado na amostra puxada a 10 mm/h, que possui 9 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro. Ela apresentou uma estrutura celular bifásica, onde as células têm forma de folhas. A micrografia de sua seção transversal pode ser vista na figura 25. As folhas (fase amarela) são formadas da fase Fe_2Tb , e são separadas pela TR (Tb – fase escura) Esse comportamento também é observado em experimentos de crescimento de monocristais do composto $\text{Fe}_2\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}$ [26]. Neste composto, foi verificado que as folhas celulares crescem preferencialmente na direção [112] a velocidades inferiores a 28 mm/h e na direção [110] a velocidades superiores. Em nosso trabalho não foi possível determinar a existência de uma direção preferencial para as folhas, apesar das várias tentativas utilizando difratometria de raios X. Apenas um resultado qualitativo sobre orientação é tirado das medidas de magnetoestrição, como será visto abaixo. Todas as demais amostras obtidas deste sistema, possuindo

aproximadamente 10 mm de comprimento com 2 mm de diâmetro, apresentaram uma estrutura bifásica da fase Fe_2Tb e Tb.

Análise termomagnética: Não se observou a precipitação de outra fase magnética em nenhuma das amostras, pois só aparece a transição magnética do composto Fe_2Tb , como pode ser observado na curva de TMA da figura 26, para a amostra puxada a 5 mm/h. Esta curva é típica para todas as outras amostras.

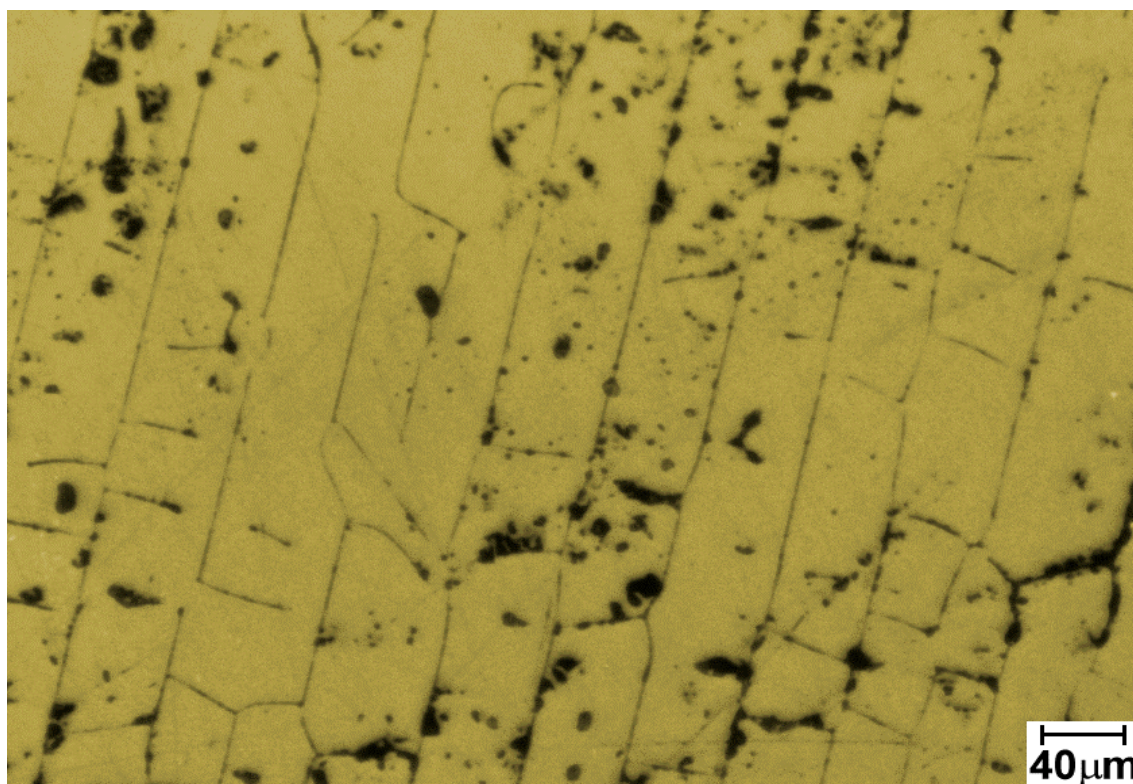


Figura 25. Micrografia da seção transversa da amostra Fe-Tb puxada a 10 mm/h.

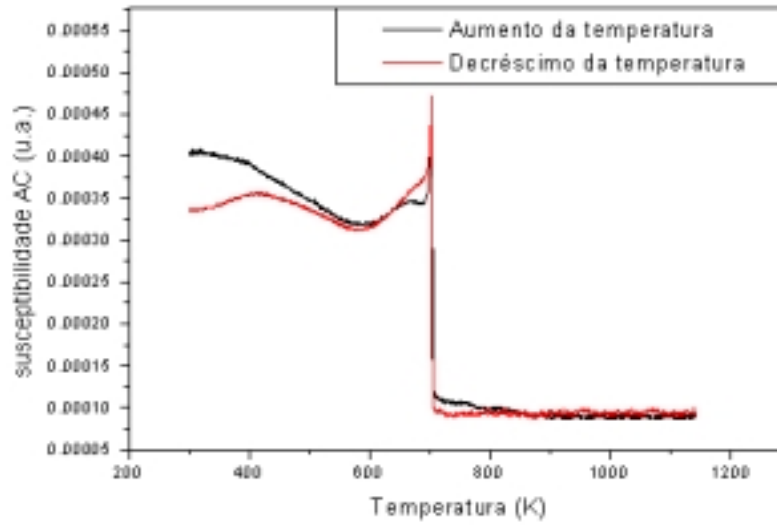


Figura 26. Susceptibilidade ac típica das amostras Fe-Tb.

Magnetoestrição: Na figura 27 são mostradas as curvas de magnetoestrição para as amostras Fe-Tb obtidas neste trabalho. A linha horizontal denotada λ_s é a magnetoestrição de um policristal totalmente isotrópico, ou seja, sem nenhuma orientação preferencial de seus grãos. Este valor é determinado fazendo as médias das funções trigonométricas na equação 2.11. Conhecendo-se o valor das duas constantes magnetoestritivas, obtém-se:

$$\lambda_s = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111}$$

Esta equação é importante para verificar qualitativamente se o monocristal, ou os grãos em amostras policristalinas, apresentam alguma orientação preferencial. Se a amostra apresentar magnetoestrição superior a este valor, pode-se deduzir qualitativamente que o monocristal, ou os grãos (em se tratando de amostras policristalinas) da amostra, possuem

uma direção preferencial de crescimento mais próxima à direção [111], ou à direção [100] quando a magnetoestrição for menor que este valor. Observa-se na figura 27 que, para as amostras puxadas a 5 e 10 mm/h, os grãos (folhas celulares no caso da amostra puxada a 10 mm/h) possuem uma direção preferencial próxima à direção [111]. A amostra puxada a 20 mm/h parece não apresentar nenhuma orientação dos grãos. Já a amostra puxada a 35 mm/h mostra uma orientação preferencial mais próxima à direção [100].

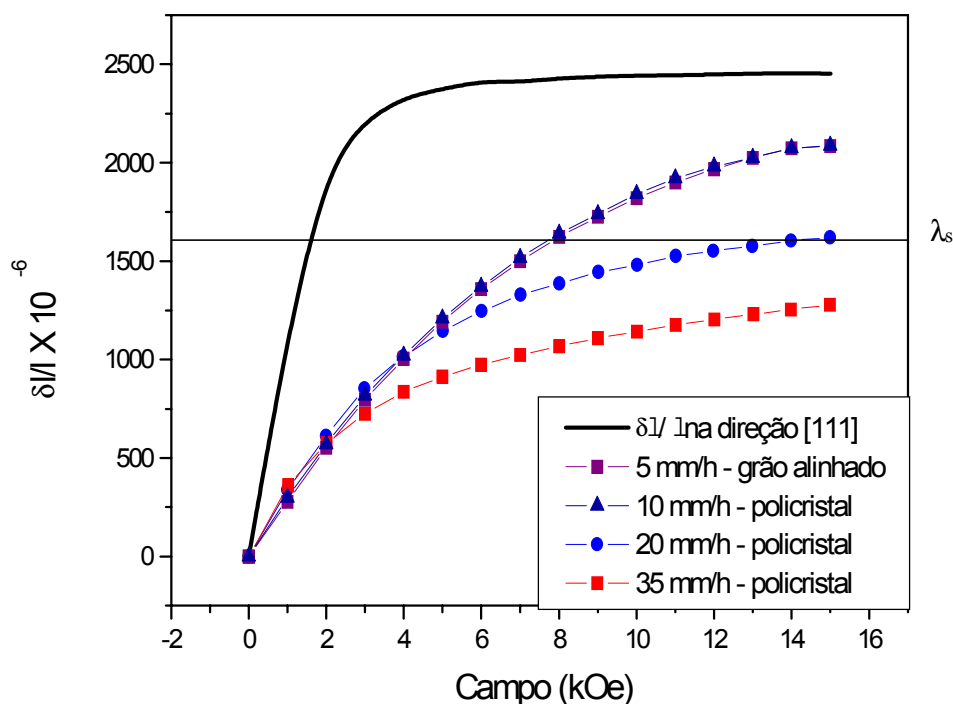


Figura 27. Magnetoestrição das amostras Fe-Tb ($\delta l / l$ na direção [111] é reportado em [31]).

8.2 Fe-Dy

Crescimento: As amostras obtidas possuem comprimento de 20 mm em comprimento e 3,5 em diâmetro. Neste sistema não foi possível diminuir a velocidade de puxamento a menos de 20 mm/h, devido ao grande fluxo de calor através da haste de puxamento. Apesar de conseguir estrangulamentos até 1 mm, as duas amostras apresentam uma estrutura bifásica.

Análise termomagnética: Não se observou a precipitação de outra fase magnética, como pode ser visto na figura 28, onde há a transição apenas da fase Fe_2Dy para a amostra puxada a 20 mm/h. A curva para a amostra puxada a 30 mm/h é praticamente coincidente.

Magnetoestrição: Na figura 29, são mostradas as medidas de magnetoestrição das duas amostras obtidas. Apesar das curvas de magnetoestrição estarem distantes da linha λ_S , não se pode afirmar alguma coisa sobre uma possível orientação preferencial destas amostras, pois o campo não é suficiente para saturar as amostras.

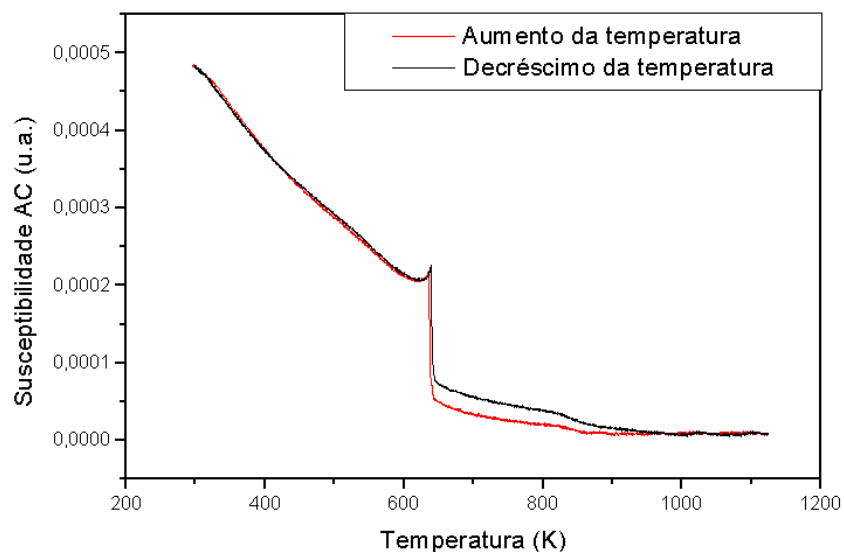


Figura 28. Susceptibilidade ac da amostra Fe-Dy puxada a 20 mm/h.

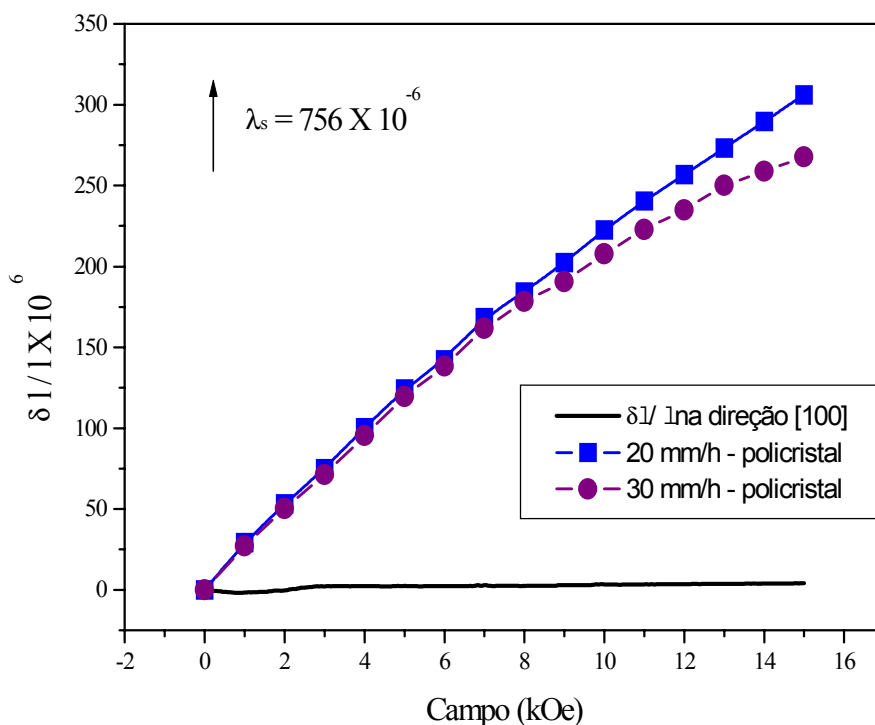


Figura 29. Magnetoestrição das amostras Fe-Dy ($\delta l / l$ na direção [100] é reportado em [17]).

8.3 Fe-Ho

Crescimento: Para este sistema a amostra puxada a 10 mm/h não apresentou qualquer contorno de grão. O comprimento da amostra é 9 mm com ~2 mm de diâmetro. Na fotografia Laue, mostrada na figura 30, observa-se que o monocristal obtido é de boa qualidade. Nesta fotografia é mostrado um eixo triplo, que no caso de cristais cúbicos é a direção [111]. Foi necessário desviar a cabeça goniométrica no aparato Laue, de modo que

o eixo da amostra desvia-se aproximadamente de 15° da direção do feixe de raios X incidente. Foram feitas várias tentativas de determinar a direção de crescimento utilizando difratometria de raios x, mas não foi possível achar planos de reflexão evidenciando qual a direção de crescimento. Portanto a única informação qualitativa possível de ser tirada é que o cristal cresceu numa direção que se desvia $\sim 15^\circ$ da direção [111]. Em experimentos de crescimento reportados em [24] e [32] é evidente que a direção preferencial de crescimento para a fase Fe_2Ho , puxada a 5 mm/h, é a direção [110]. A conclusão é que possivelmente a fase apresente uma outra direção de crescimento quando se usam velocidades de puxamento superiores a 5 mm/h. Fato já também observado para outros sistemas Fe-TR [26]. A outra amostra apresentou uma estrutura bifásica. Sua microestrutura é mostrada na figura 32. A fase amarela é Fe_2Ho e a fase escura as separando é Ho.

Análise termomagnética: Não se observou a precipitação de outra fase magnética em nenhuma das amostras. Na figura 31 é mostrada a curva de TMA da amostra monocristalina obtida. Observa-se a transição apenas da fase Fe_2Ho . A curva é típica para a outra amostra puxada a 20 mm/h. A análise termomagnética revelou que a composição inicial é adequada para os experimentos de crescimento, pois só aparece a transição magnética do composto Fe_2Ho .

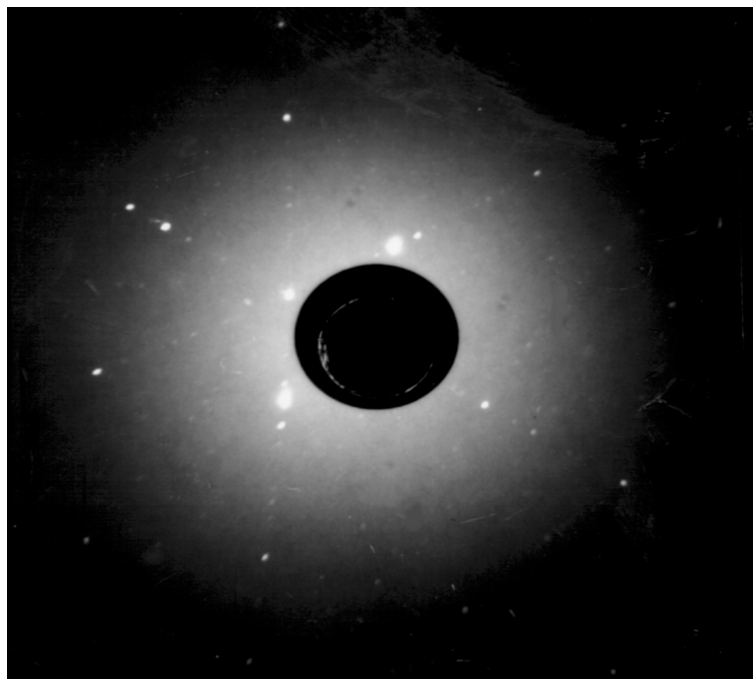


Figura 30. Fotografia Laue do monocristal Fe_2Ho puxado a 10 mm/h.

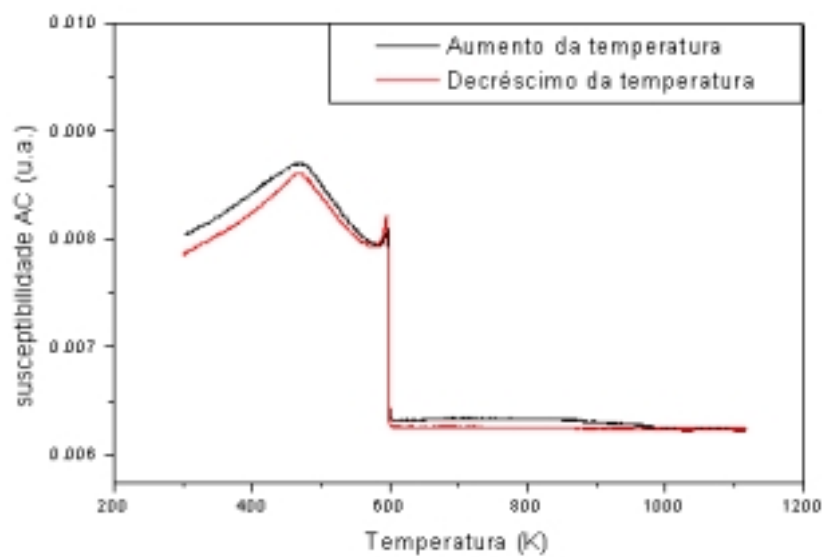


Figura 31. Susceptibilidade ac do monocristal Fe_2Ho puxado a 10 mm/h.

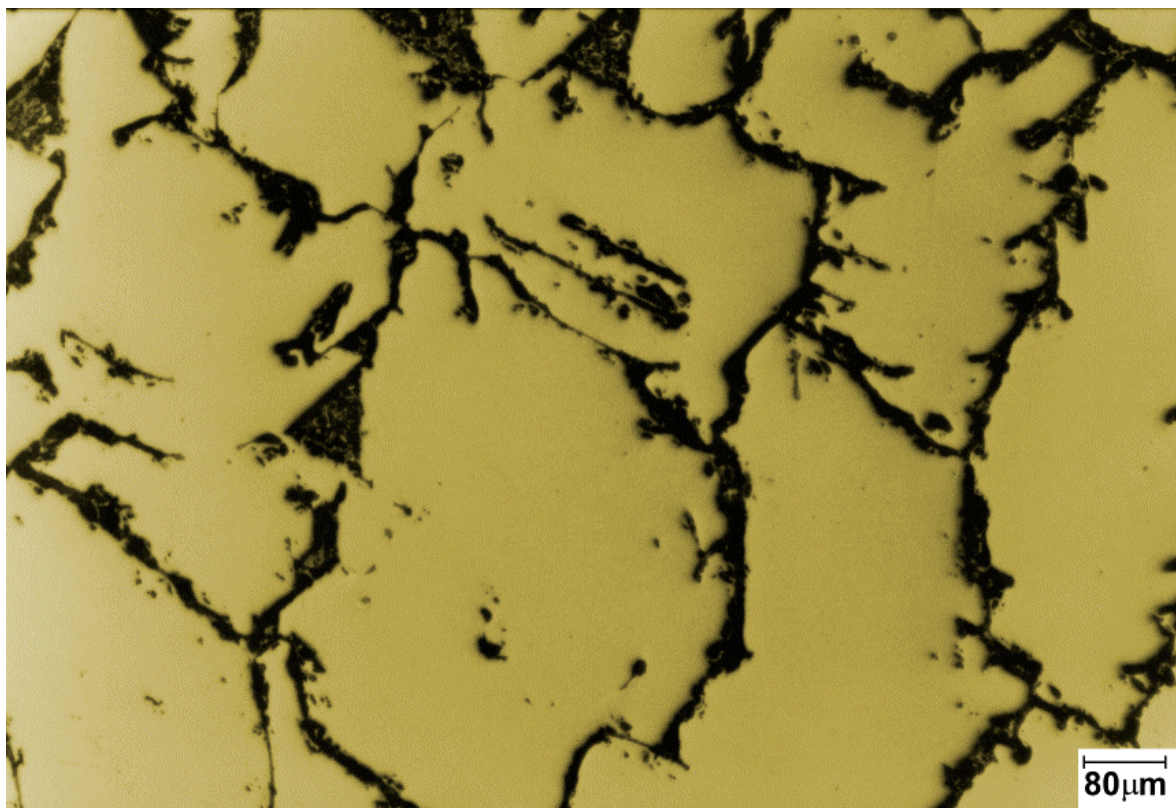


Figura 32. Micrografia da amostra Fe-Ho puxada a 20 mm/h.

Magnetoestrição: Os dados da medida de magnetoestrição para as amostras Fe-Ho são mostradas na figura 33. Da curva para o monocristal, observa-se realmente a orientação do monocristal numa direção próxima a direção $[111]$, pois a curva ultrapassa o valor de λ_S . Os grãos na amostra puxada a 20 mm/h também apresentam uma orientação preferencial próxima a esta direção.

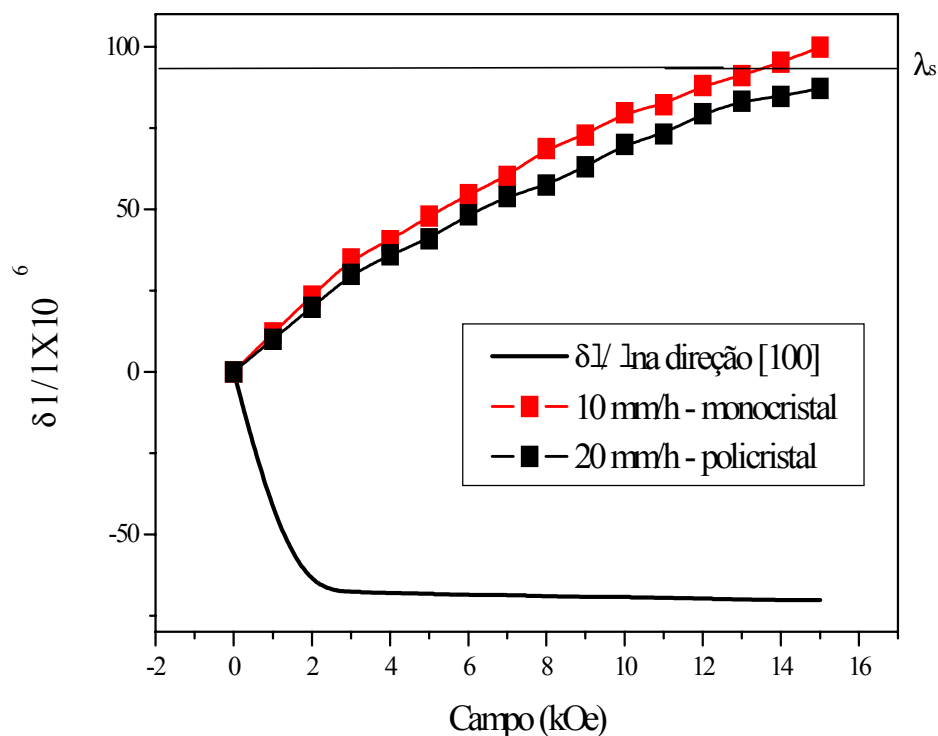


Figura 33. Magnetoestrição das amostras Fe-Ho ($\delta l / l$ na direção [100] é reportado em [17]).

8.4 Fe-Er

Crescimento: Não foram observados contornos de grão nas amostras puxadas a 1 mm/h e a 10 mm/h. Através das fotografias Laue, mostradas nas figuras 34 e 36, observa-se que ambos os monocristais são de boa qualidade. Na fotografia Laue da amostra puxada a 1 mm/h é mostrada a direção [111], não sendo necessário nenhum ajuste na cabeça goniométrica. Nesta amostra a direção [111] é a direção de crescimento, fato que pode ser também verificado através das curvas “rocking” (figura 35a e 35b) mostrando picos a

ângulos de $31,6^\circ$ e $66,1^\circ$, que são os ângulos de reflexão para as direções $[111]$ e $[222]$ (a mesma direção). Todas as outras amostras exibem uma estrutura bifásica. Na figura 37 é mostrada a micrografia da amostra puxada a 35 mm/h, onde observa-se o crescimento dendrítico.

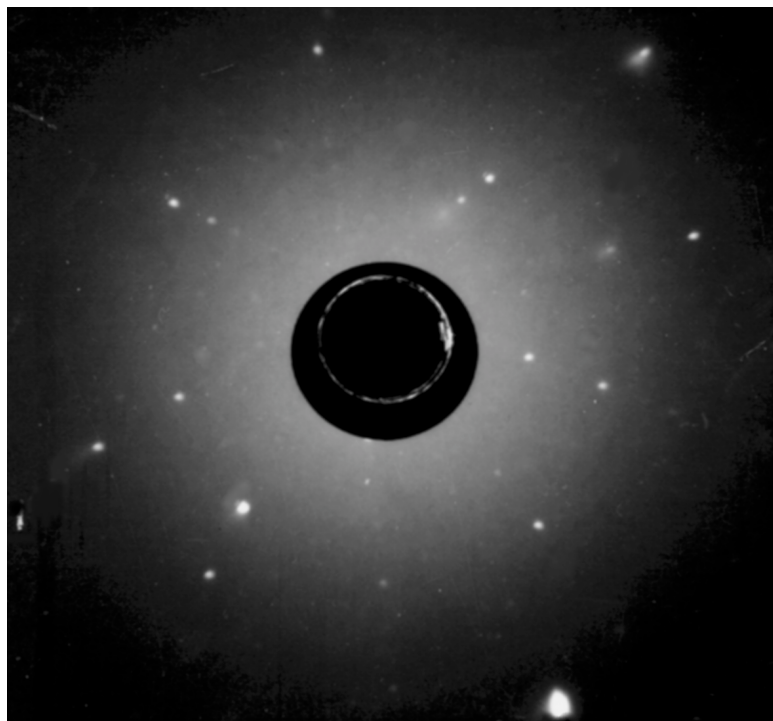


Figura 34. Fotografia Laue do monocristal Fe_2Er puxado a 1mm/h.

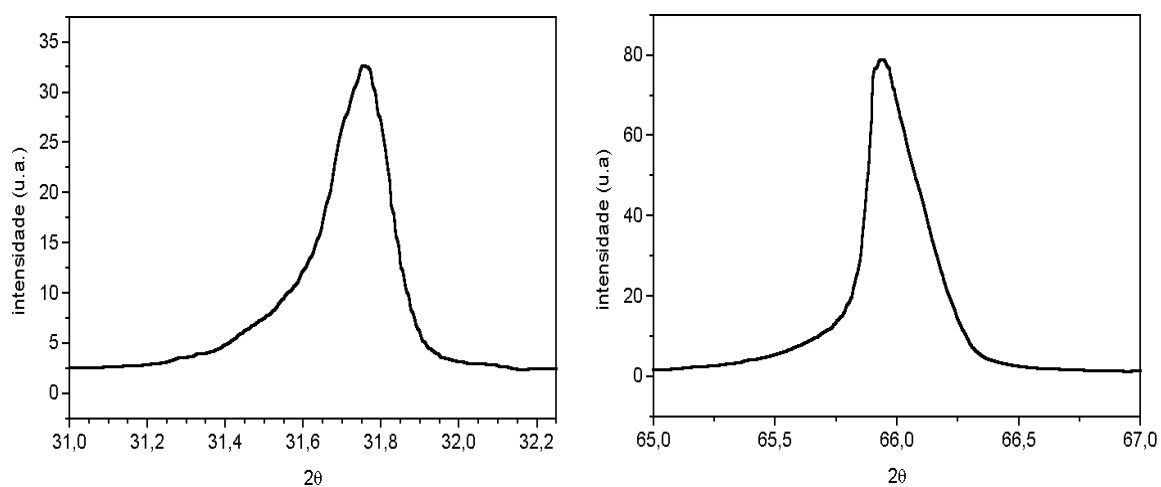


Figura 35. Varredura em 2θ (“curva rocking”) do monocristal Fe_2Er puxado a 1 mm/h.

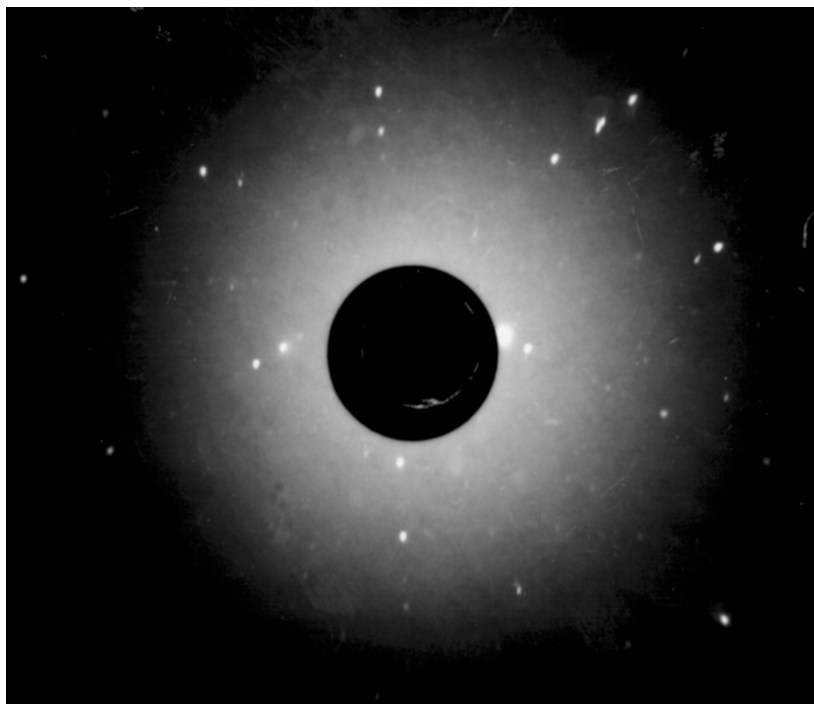


Figura 36. Fotografia Laue do monocristal Fe_2Er puxado a 10 mm/h.

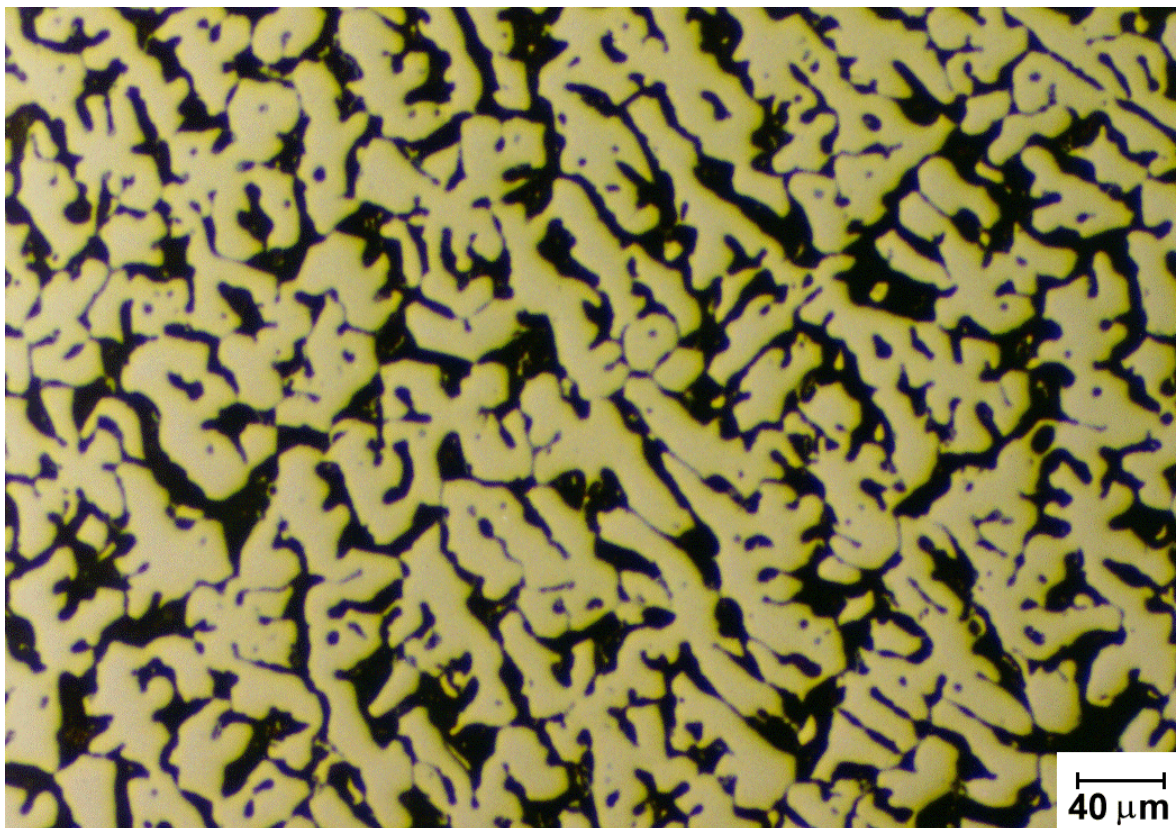


Figura 37. Micrografia da seção transversal da amostra Fe-Er puxada a 30 mm/h.

Análise termomagnética: Nenhuma das amostras apresentou precipitação de fases secundárias. Na figura 38 é mostrada a curva de TMA do monocristal puxado a 10 mm/h. Observa-se a transição apenas da fase Fe_2Er . Esta curva é típica para todas as amostras deste sistema.

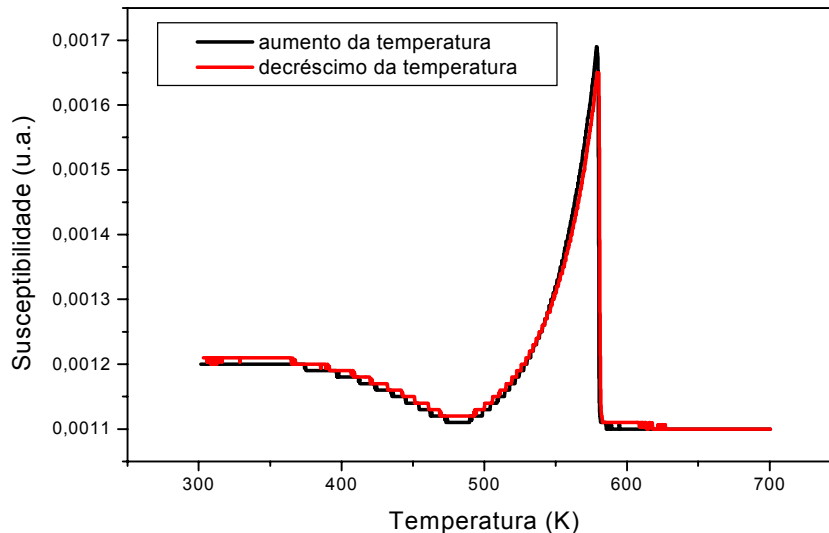


Figura 38. Susceptibilidade ac do monocristal puxado a 10 mm/h.

Magnetoestrição: As medidas de magnetoestrição destas amostras são mostradas na figura 39. Observa-se que a magnetoestrição do monocristal puxado a 1 mm/h, cujo Laue mostrou que cresceu na direção [111], concorda com a curva reportada na literatura [31]. A curva para o monocristal puxado a 10 mm/h mostra uma orientação próxima a direção [111], concordando com a fotografia Laue. O valor da constante λ_{100} para esta fase não é reportado na literatura. Portanto não é possível saber o valor de λ_S . Mas observa-se que, à medida que a velocidade puxamento aumenta, há uma diminuição da magnetoestrição, indicando que a direção preferencial de crescimento desta fase se distancia da direção [111], quando se aumenta a velocidade. Como visto anteriormente, este comportamento é observado também no sistema Fe-Tb, e também em outros sistemas Fe-TR [26].

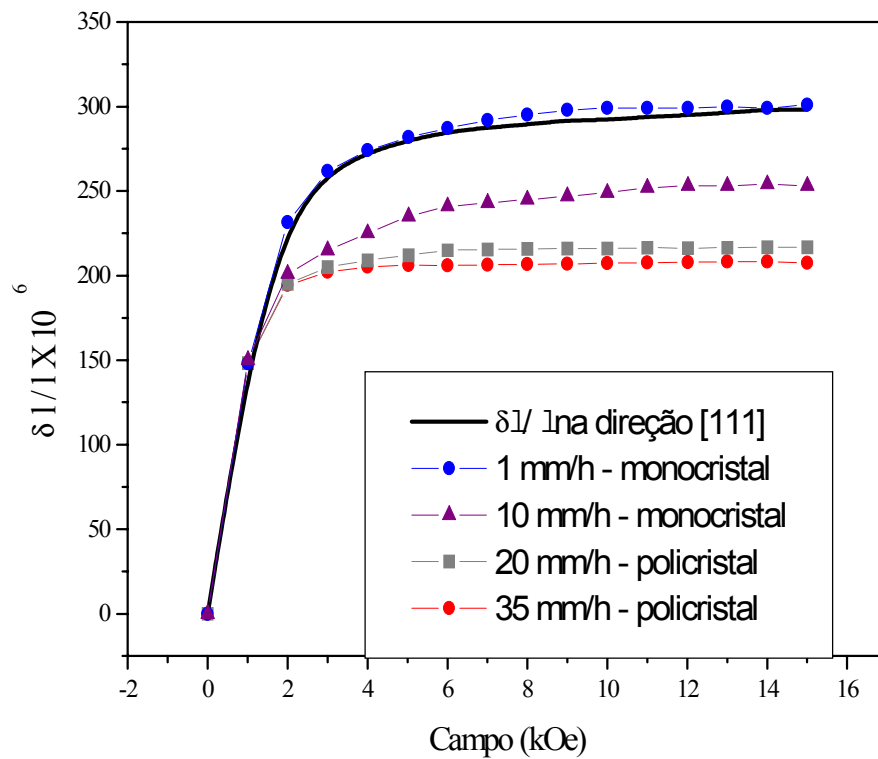


Figura 39. Magnetoestrição das amostras Fe-Er ($\delta l / \ell$ na direção [100] é reportado em [31]).

9. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Deste trabalho as seguintes conclusões são tiradas:

Das medidas de TMA, as composições usadas para preparação do material inicial, para as todas as amostras não mostraram precipitação de outras fases do sistema Fe-TR, sendo então adequadas para experimentos de crescimento das fases Fe_2TR , com $\text{TR} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ e Er .

Amostras monocristalinas foram obtidas apenas para as fases Fe_2Ho e Fe_2Er . Para o sistema Fe-Tb a obtenção de um monocristal não foi possível, devido a não possibilidade de realizar o estrangulamento a um diâmetro de ~ 1 mm, como nas amostras Fe-Ho e Fe-Er. O fato da amostra puxada a 5 mm/h não apresentar estrutura celular ou dendrítica, indica que esta velocidade é apropriada para obtenção de monocristais da fase Fe_2Tb . Em experimentos futuros, será estudado uma maneira para realizar o estrangulamento a diâmetros menores que 1,5 mm.

O extensômetro optoeletrônico se mostra bem adequado para medidas de magnetoestrição. A utilização de dispositivos mais sensíveis está sendo analisada com o objetivo de aumentar a precisão do aparelho.

Propõe-se para trabalhos futuros o estudo das condições de crescimento de monocristais e o estudo das propriedades magnéticas de fases pseudobinárias, substituindo parcialmente o elemento TR por outras TRs, o Fe por outros elementos de transição, trabalhando com compostos na forma $\text{Fe}_{2-x}(\text{TR}_{1y}\text{TR}_{2z})$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] S. Legvold, J. Alstad and J. Rhyne, Physical Review Letters **10**, 509 (1963).
- [02] A.E. Clark, R. Bozorth and B. De Savage, Physics Letters **5**, 100 (1963).
- [03] A.E. Clark, B. De Savage and R. Bozorth, Physics Letters **138**, A216 (1965).
- [04] J. Rhyne and S. Legvold, Physics Letters **138**, A507 (1965).
- [05] N.C. Koon, A.I. Schindler and F.L. Carter, Physics Letters **37**, A413 (1971).
- [06] A.E. Clark and H.S. Belson, AIP Conference Proceedings **5**, 1498 (1972).
- [07] A.E. Clark, J.D. Verhoeven, O.D. McMasters and E.D. Gibson, IEEE Trans. on Magn. MAG-**22**, 973 (1976).
- [08] J.P. Joule, Philosophical Magazine **30**, 76 (1847).
- [09] R. Becker, Zeitschrift für Physik **62**, 253 (1930).
- [10] D.G. Bell, Reviews of Modern Physics **26**, 311 (1954).
- [11] E.R. Callen and H.B. Callen, Physical Review **138**, 507 (1965).
- [12] C. Kittel, Reviews of Modern Physics **21**, 541 (1949).
- [13] N. Tsuya, A.E. Clark and R. Bozorth, Proceedings of International Conference on Magnetism, 250 (1964).
- [14] K. N. R. Taylor and M. I. Darby, Physics of Rare Earth Solids, Chapman and Hall Ltd, 262 (1972)

- [15] A. V. Andreev, Ferromagnetic Materials, vol. 8, ed. E. P. Wohlfarth, North Holland Co., 529 (1995).
- [16] A.E. Clark and H.S. Belson, Physical Review **B5**, 3642 (1972).
- [17] A. E. Clark, Ferromagnetic Materials, vol.1, ed. E. P. Wohlfarth, North Holland Co., 531 (1980).
- [18] D. Jiles, Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman & Hall, 102 (1991).
- [19] J. Czochralski, Z. Physik. Chem. **29**, 219 (1917).
- [20] P.H. Keck and M.J.E. Golay, Physical Review **89**, 1297 (1953).
- [21] O. Kubaschewski, Iron – Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag (1982).
- [22] W.W. Mullins and R.F. Sekerka, J. of Applied Physics **35**, 444 (1964).
- [23] J.W. Rutter and B. Chalmers, Canadian J. of Physics **31**, 15 (1963).
- [24] Y.J. Bi, J.S. Abell and D. Fort, J. of Crystal Growth **166**, 298 (1996).
- [25] A. A. Coelho, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1997).
- [26] W. Mei., N. Yoshizumi, T. Okane and T. Umeda, J. of Alloys and Compounds **258**, 34 (1997).
- [27] J.E. Goldman and R. Smoluchowski, Physical Review **75**, 140 (1949).
- [28] I. Z. Sharipov and Kh. Ya. Mulyukov, Instrumental and Experimental Techniques **39**, n.5, 143 (1996).

- [29] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor and P. D. Desai, Thermophysical Properties of Matter, vol. 12, IFI/PLENUN, (1978).
- [30] E. de Moraes, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1999).
- [31] A.E. Clark and J.R. Cullen, AIP Conference Proceedings **24**, 670 (1974).
- [32] J.B. Milstein, The Rare Earths in Modern Science and Technology, eds. G.J. McCarthy and J.J. Rhyne, 315 (1978).