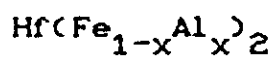


LUIZ CARLOS SAMPAIO LIMA

COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS
COMPOSTOS INTERMETÁLICOS



TESE DE
MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
RIO DE JANEIRO, 03 DE SETEMBRO DE 1990.

A meus pais
e irmãos.

AGRADECIMENTOS

Meus maiores agradecimentos à Prof. Sonia Franco da Cunha, pelos primeiros ensinamentos de laboratório, pela sua orientação e por seu imenso apoio e dedicação no decorrer deste trabalho.

Ao amigo Armando Takeuchi, pela amizade e incentivo no dia a dia do laboratório.

A Divisão de Informática: Geraldo Cernichiaro, Márcio P. de Albuquerque, Marcelo P. de Albuquerque, Gustavo P. de Figueiredo, Marcus P. Rodrigues e Lauro Whately pela informatização do magnetômetro e constante assistência nas horas difíceis.

A Cesar Neto, Alexandre Mello, Ismar Jabur e a todos da oficina mecânica.

A Romeu Abraão, pelos difratogramas de raio-x.

Aos amigos de laboratório Nilton Alves, Hélio Santos e Wilsom Vanoni, pela amizade e companheirismo.

Aos amigos Antônio Lopes, Marcos Almeida e Ricardo Gregório, pelo grande apoio e incentivo recebidos.

A minha namorada Monik Cornelsen, pela paciência e dedicação nos momentos de alegria e de tristeza.

Finalmente, meus agradecimentos vão a todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O comportamento magnético dos compostos intermetálicos pseudo-binários $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ foi estudado por magnetometria. Para isto, fizemos medidas de magnetização em função da temperatura desde 2 K até bem acima da temperatura de Curie e com um baixo campo aplicado (60 Oe), em função do campo magnético aplicado para várias temperaturas, em função do tempo nos ciclos de histerese (para 50 %Al) e susceptibilidade ac (para 40 e 50 %Al).

Alguns efeitos interessantes foram observados. Nas curvas de magnetização em função da temperatura, existe diferença de magnetização quando a amostra é resfriada sem e com campo magnético aplicado. Nas curvas em função do campo, a magnetização é quase constante até um campo crítico (H_p campo de propagação) e em seguida aumenta rapidamente. Estes efeitos são explicados pelo bloqueamento das paredes de domínio magnético e não por efeitos de congelamento como nos sistemas vidro de spin. Também observamos um rápido decréscimo (mais pronunciado nas concentrações de 50 e 55 % Al) do campo coercivo H_C com o aumento de temperatura, que está ligado ao desbloqueamento das paredes por um processo de ativação térmica. O efeito de tempo na região desmagnetizante nos ciclos de histerese foi interpretado pelo surgimento de pequenas deformações nas paredes de domínio.

SUMÁRIO

| | Pág. |
|--|------|
| AGRADECIMENTOS | iii |
| RESUMO | iv |
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE TABELAS | xiv |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| CAPÍTULO 1 - COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS AB_2 , ONDE A = METAL TERRA RARA E/OU ISOELETRÔNICO E B = FERRO E/OU ALUMÍNIO | 4 |
| 1.1 - Introdução | 4 |
| 1.2 - Comportamento Magnético dos Sistemas $R(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (R = Dy, Tb e Er), $(Dy_{1-x}Y_x)B_2$ (B = Fe e Al) e $R'(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (R' = Y e Zr) | 6 |
| 1.2.1 - $R(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (R = Dy, Tb e Er), $(Dy_{1-x}Y_x)B_2$ (B = Fe e Al) | 6 |
| 1.2.2 - $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ | 10 |
| 1.2.3 - $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ | 12 |

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 2 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS ORDENADOS E DE PAREDES DE DOMÍNIO MAGNÉTICO | 16 |
| 2.1 - Introdução | 16 |
| 2.2 - Ordenamento nos Sólidos | 17 |
| 2.2.1 - Ferromagnetismo e outros ordena- mentos | 17 |
| 2.2.2 - Vidros de Spin | 19 |
| 2.3 - Domínios Magnéticos e Paredes de Domínio | 22 |
| 2.3.1 - Origem dos Domínios Magnéticos .. | 22 |
| 2.3.2 - Paredes de Domínios Magnéticos .. | 23 |
| 2.3.3 - Largura e Energia das Paredes de Domínio | 24 |
| 2.3.3.1 - Aproximação para Pa- redes Largas | 26 |
| 2.3.3.2 - Aproximação para Pa- redes Estreitas..... | 28 |
| 2.3.4 - Curvas de Histerese e Irreversi- bilidade | 31 |
| 2.3.5 - Bloqueamento Intrínseco das Paredes de Domínio | 33 |
| 2.3.6 - Efeito de Tempo nas Curvas de Histerese | 36 |

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

| | |
|---|----|
| 3.1 - Introdução | 39 |
| 3.2 - Fases de Laves | 39 |
| 3.3 - Métodos de Preparação e Análise das Amostras | 39 |
| 3.3.1 - Preparação das Amostras | 39 |
| 3.3.2 - Análise das Amostras | 42 |

| | |
|---|---------|
| 3.3.2.1 - Raio - x | 43 |
| 3.4 - Descrição dos Equipamentos de Medida | 46 |
| 3.4.1 - Magnetômetro de Amostra Vibrante. | 46 |
| 3.4.1.1 - Automatização do MAV .. | 48 |
| 3.4.2 - Criostato de He | 51 |
| 3.4.3 - Criostato de N ₂ | 52 |
| 3.4.4 - Forno | 53 |
| 3.4.5 - Medidas de Magnetização a campo alto | 53 |
| 3.5 - Medidas de Magnetização | 58 |
| CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 61 |
| 4.1 - Apresentação dos Resultados | 61 |
| 4.1.1 - Raio - x | 61 |
| 4.1.2 - Medidas de Magnetização em função da temperatura | 62 |
| 4.1.3 - Susceptibilidade ac | 77 |
| 4.1.4 - Medidas de Magnetização em Função do Campo Magnético Aplicado | 78 |
| 4.1.5 - Efeito de Tempo nos Ciclos de Histerese | 93 |
| 4.2 - Discussão dos Resultados | 94 |
| CONCLUSÃO | 108 |
| BIBLIOGRAFIA | 110 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Pág. |
|---|------|
| 1.1.1- M vs. H para $Dy(Fe_{0,7}Al_{0,3})_2$ em T = 4,2 K (x), 10K (), 20K(o), 30K(o) | 8 |
| 1.1.2- M vs. T para $Dy(Fe_{0,7}Al_{0,3})_2$ medida em vários campos | 8 |
| 1.1.3- (a),(b) e (c): campo coercivo a 4,2K e temperatura de Curie para $Dy(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Tb(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e $(Dy_{1-x}Y_x)Fe_2$, respectivamente | 9 |
| 1.1.4- Campo coercivo e temperatura de Curie a 4,2K em função da terra rara para $R(Fe_{1-x}Al_x)_2$ | 10 |
| 1.1.5- Diagrama de Fases para $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ | 11 |
| 1.1.6- Momento, temperatura de Curie e campo hiperfino em função da concentração de Al | 13 |
| 2.2.2.1- Energia do sistema vidro de spin para configurações meta-estáveis | 21 |
| 2.2.2.2- Susceptibilidade dc vs. temperatura para <u>CuMn</u> . As curvas (b) e (d) são ZFC e (a) e (c) são FC | 21 |
| 2.3.1.1- Formação dos domínios e o decréscimo da energia magnetostática (22) | 23 |
| 2.3.2.1- A parede de Bloch | 24 |

| | | |
|------------|---|----|
| 2.3.3.2.1- | Diagrama que mostra a validade de cada aproximação | 29 |
| 2.3.4.1- | Diagrama dos movimentos reversíveis e irreversíveis | 31 |
| 2.3.4.2- | Saltos microscópicos da magnetização - Efeito Barkhausen | 33 |
| 2.3.5.1- | Variação angular dos íons da parede para as configurações de energia mínima(a) e máxima(b) ... | 34 |
| 2.3.5.2- | Diferença de energia das configurações de energia máxima e mínima em função da razão K/w ... | 34 |
| 2.3.5.3- | Contribuições intrínseca (a) e extrínseca (b) do campo coercivo vs. temperatura para $DyAl_2$ | 36 |
| 2.3.6.1- | Deformação da parede de domínio | 38 |
| 3.2.1- | Estruturas cúbica C-15 e hexagonal C-14, AB_2 | 40 |
| 3.3.1- | Forno à arco | 41 |
| 3.3.2.1.1- | Diagrama de fase estrutural para $Hf(Fe_{1-x}Al_x)_2$ | 43 |
| 3.3.2.1.2- | Difratograma de raio-x para 50 % Al | 44 |
| 3.3.2.1.3- | Parâmetros de rede a e c em função da concentração de Al | 46 |
| 3.4.1.1- | Diagrama de bloco do MAV | 48 |
| 3.4.1.1.1- | Diagrama de bloco do sistema de aquisição de dados | 49 |

| | | |
|------------|--|----|
| 3.4.1.1.2- | Três opções do módulo magnetização vs. campo magnético aplicado | 50 |
| 3.4.2.1- | Desenho simplificado do criostato de He | 59 |
| 3.4.2.2- | Posições do sensor de temperatura (1) e da amostra | 52 |
| 3.4.2.3- | Desenho simplificado do criostato de N ₂ | 60 |
| 3.4.5.1- | Esboço do criostato com bobina supercondutora | 54 |
| 3.4.5.2- | Esboço do sistema de controle de temperatura | 55 |
| 3.4.5.3- | Bobina supercondutora e o sistema de proteção | 56 |
| 4.1.2.1- | Magnetização em função da temperatura para Hf(Fe _{0,85} Al _{0,15}) ₂ | 64 |
| 4.1.2.2- | Magnetização em função da temperatura para Hf(Fe _{0,80} Al _{0,20}) ₂ | 65 |
| 4.1.2.3- | Magnetização em função da temperatura para Hf(Fe _{0,75} Al _{0,25}) ₂ | 66 |
| 4.1.2.4- | Magnetização em função da temperatura para Hf(Fe _{0,70} Al _{0,30}) ₂ | 67 |
| 4.1.2.5- | Magnetização em função da temperatura para Hf(Fe _{0,65} Al _{0,35}) ₂ | 68 |
| 4.1.2.6- | Magnetização em função da temperatura para Hf(Fe _{0,60} Al _{0,40}) ₂ | 69 |
| 4.1.2.7- | Magnetização em função da temperatura para | |

| | |
|---|----|
| Hf(Fe _{0,55} Al _{0,45}) ₂ | 70 |
| 4.1.2.8- Magnetização em função da temperatura para Hf(Fe _{0,50} Al _{0,50}) ₂ | 71 |
| 4.1.2.9- Magnetização em função da temperatura para Hf(Fe _{0,45} Al _{0,55}) ₂ | 72 |
| 4.1.2.10- Magnetização em função da temperatura para Hf(Fe _{0,40} Al _{0,60}) ₂ | 73 |
| 4.1.2.11- $\Delta\chi = M/H_{FC}(4,2K) - M/H_{ZFC}(4,2K)$ em função da concentração de Al | 74 |
| 4.1.2.12- (a) e (b)- $\Delta\chi = M/H_{FC}(4,2K) - M/H_{ZFC}(4,2K)$ em função do campo magnético aplicado para 45% Al... .. | 75 |
| 4.1.2.13- Magnetização em função da temperatura para 30, 35, 40, 45, 50, 55 % Al. Todas as curvas estão na mesma escala | 76 |
| 4.1.3.1- Susceptibilidade vs. temperatura para 40% Al, f = 119 Hz | 77 |
| 4.1.3.2- Susceptibilidade vs. temperatura para 50% Al, f = 119 Hz | 78 |
| 4.1.4.1- Magnetização em função do campo magnético aplicado para Hf(Fe _{0,85} Al _{0,15}) ₂ | 80 |
| 4.1.4.2- Magnetização em função do campo magnético aplicado para Hf(Fe _{0,80} Al _{0,20}) ₂ | 81 |
| 4.1.4.3- Magnetização em função do campo magnético aplicado para Hf(Fe _{0,75} Al _{0,25}) ₂ | 82 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 4.1.4.4- | Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,70}\text{Al}_{0,30})_2$ | 83 |
| 4.1.4.5- | Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,65}\text{Al}_{0,35})_2$ | 84 |
| 4.1.4.6- | Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,60}\text{Al}_{0,40})_2$ | 85 |
| 4.1.4.7- | Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,55}\text{Al}_{0,45})_2$ | 86 |
| 4.1.4.8- | Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,50}\text{Al}_{0,50})_2$ | 87 |
| 4.1.4.9- | Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,45}\text{Al}_{0,55})_2$ | 88 |
| 4.1.4.10- | Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,40}\text{Al}_{0,60})_2$ | 89 |
| 4.1.4.11- | Magnetização em função do campo magnético aplicado até 75 kOe de 15 a 45 % Al a 4,2 K | 90 |
| 4.1.4.12- | Magnetização em função do campo magnético aplicado até 75 kOe de 40 a 70 % Al a 4,2 K | 91 |
| 4.1.4.13- | Ciclos de histerese a 2, 3,4, 7,4, 16,5 K para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,50}\text{Al}_{0,50})_2$ | 92 |
| 4.1.5.1- | Magnetização em função do tempo em -25 Oe no ciclo de histerese para várias temperaturas, para 50 %Al | 93 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.1- Magnetização vs campo aplicado para NdNi_5 | 94 |
| 4.2.2- Magnetização vs. temperatura para 45% Al | 96 |
| 4.2.3- Campo coercivo H_C em função da temperatura de 30 a 55 % Al | 99 |
| 4.2.4- Campo coercivo H_C em função da concentração de Al a 4.2 K | 100 |
| 4.2.5- Dependência linear da variação da magnetização com o tempo em função do inverso do campo interno | 103 |
| 4.2.6- Magnetização vs. temperatura para $\text{Zr}(\text{Fe}_{0,68}\text{Al}_{0,32})_2$ | 104 |
| 4.2.7- Momento magnético em função da concentração de Al | 105 |
| 4.2.8- Diagrama de fase magnético do sistema $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ | 106 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela | Pág. |
|--|------|
| 2.3.3.2.1- Distribuição angular da parede usando a aproximação de paredes largas, estreitas e o cálculo numérico | 30 |
| 3.3.2.1.1- Parâmetros de rede a e c | 45 |
| 4.2.1- Campo coercivo H_C , temperatura de Curie T_C , momento do Ferro m_{Fe} , temperatura paramagnética θ_p , momento efetivo p_{ef} , para $Hf(Fe_{1-x}Al_x)_2$ | 107 |

INTRODUÇÃO

Na década de 70 iniciou-se um extenso trabalho na compreensão das propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos $(A_m B_n)$ de metais terra-rara e/ou isoeletrônico (A) e metais de transição 3d (B). Estes compostos oferecem a possibilidade de substituição tanto do metal terra-rara e/ou isoeletrônico (A) quanto do metal de transição (B) (como em $(A_{1-x} A'_x)_m (B_{1-y} B'_y)_n$) sem haver (geralmente) mudança de estrutura cristalina em um grande intervalo de concentração. Esta característica permite um estudo sistemático das propriedades magnéticas, quando por exemplo A' ou B' não possuem momento magnético.

Devido a algumas semelhanças entre os elementos Y, Zr e Hf, os sistemas $Y(Fe_{1-x} Al_x)_2$ e $Zr(Fe_{1-x} Al_x)_2$ são interessantes do ponto de vista magnético para serem comparados com $Hf(Fe_{1-x} Al_x)_2$. O sistema $Y(Fe_{1-x} Al_x)_2$ possui a fase vidro de spin a baixas temperaturas no intervalo de concentração entre 10 e 35 % Al, apresentando então, diferença nas curvas de magnetização quando a amostra é resfriada sem campo magnético aplicado (ZFC) e com campo magnético aplicado (FC), enquanto $Zr(Fe_{1-x} Al_x)_2$ não possui

nenhum efeito de congelamento até a concentração onde é nula a temperatura de Curie T_C , isto é, 55 % Al (1). Embora Y e Zr não possuam, a princípio, momento magnético nos sistemas $A(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ($A = \text{Y}$ e Zr), a diferença de valência do Y(+3) e do Zr(+4) afeta fortemente as propriedades magnéticas destes sistemas (1). Devemos salientar que, tal como Zr, Hf é tetravalente. No sistema com Zr, fizemos medidas de magnetização em função da temperatura em $\text{Zr}(\text{Fe}_{0,68}\text{Al}_{0,32})_2$, e encontramos, discordando da literatura, diferença nas curvas de magnetização ZFC e FC.

Compostos com alta energia de anisotropia, como por exemplo $\text{Re}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ($\text{Re} = \text{Dy}$, Er e Tb) (2), também mostram diferença nas medidas de magnetização quando a amostra é resfriada sem e com campo aplicado. Este comportamento, diferente dos sistemas que têm a fase vidro de spin, está ligado ao bloqueamento do movimento de paredes de domínio por barreiras de energia (conhecidas por potenciais de Peierls) com sua natureza inerente a paredes estreitas.

HfFe_2 é ferromagnético e possui mistura de fases hexagonal C-14 e cúbica C-15. $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ primeiramente estudado por nós (3), mostra um comportamento interessante nas curvas de magnetização. Com o intuito de estudar o bloqueamento de paredes no sistema $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, fizemos um estudo inicial em $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2$ (4).

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento magnético do sistema $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, identificando a estrutura cristalina, caracterizando as fases magnéticas, determinando as temperaturas de Curie T_C e os

momentos magnéticos em função da concentração de Al. Para isto fizemos medidas de magnetização em função da temperatura, do campo magnético aplicado e do tempo. Foram feitas também, comparações com outros sistemas, entre os quais $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$.

No capítulo 1, apresentamos uma introdução ao comportamento magnético de alguns compostos intermetálicos que serão interessantes em futuras discussões.

No capítulo 2, fazemos um estudo das propriedades magnéticas das paredes de domínio, com diferentes abordagens para paredes estreitas e largas.

No capítulo 3, fazemos uma descrição dos métodos experimentais utilizados e de detalhes de fabricação das amostras.

No capítulo 4, estão a apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos.

Finalmente na conclusão, apresentamos de maneira sucinta a interpretação dos resultados, fazemos críticas e sugerimos a continuação deste trabalho.

CAPÍTULO 1

COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS AB_2 ONDE A = METAL TERRA-RARA E/OU ISOELETRÔNICO B = FERRO E/OU ALUMÍNIO

1.1- INTRODUÇÃO (5)

O grupo dos lantanídeos compreende os elementos com número atômico de 57 a 71 da tabela periódica. Os elementos desse grupo são conhecidos como os metais terra-rara. Nestes metais, a distribuição eletrônica dos elétrons mais externos é praticamente a mesma e isto faz com que as suas propriedades químicas sejam semelhantes. Por outro lado, as propriedades físicas são notavelmente diferentes e características de cada elemento; e isto é devido ao preenchimento dos orbitais 4f que são mais internos ao íon.

Nós estamos interessados em estudar compostos metálicos A-B, formado de metais de terra-rara e/ou isoeletrônico (A) e metais de transição (B). Existem três possibilidades para a formação de compostos A-B :

- i) os metais não se misturam no estado sólido, ou seja, A e B ficam em fases separadas.
- ii) os metais formam uma solução sólida. Apesar da estrutura ser cristalina, os metais A e B não possuem um sítio bem definido. Suas propriedades geralmente correspondem a uma interpolação linear das propriedades físicas dos elementos componentes.

iii) os metais se misturam formando um composto intermetálico. Neste caso, os metais A e B são distribuídos em sítios diferentes e a estequiometria bem definida, tal como: AB_3 , AB , AB_2 , AB_5 , A_6B_{23} . Em princípio, as propriedades físicas nada tem em comum com as propriedades dos elementos componentes.

Uma propriedade muito interessante dos compostos intermetálicos binários A_nB_m com n e m inteiros, é que, A e B podem ser parcialmente substituídos por outro A' (terra-rara e/ou isoeletrônico) ou B' (metal de transição) e ainda (geralmente) manter a mesma estrutura cristalina. Podemos ter então compostos $(A_{1-x}A'_x)_n(B_{1-y}B'_y)_m$, que são chamados de pseudo-binários. Esta propriedade nos dá a oportunidade de estudar as três possíveis interações: $4f(A) - 3d(B)$ ($B = Mn, Fe, Co, Ni$), $4f(A) - 4f(A)$ e $3d(B) - 3d(B)$.

A interação $4f - 4f$ é a mais fraca, devido a pequena extensão espacial da função de onda $4f$. Não existe praticamente superposição destas funções de onda e o acoplamento entre os momentos é feito indiretamente através da polarização dos elétrons de condução. Esta polarização é periódica e de amplitude decrescente. Esta interação é conhecida como interação RKKY (Ruderman - Kittel - Kasuya - Yosida).

A interação $3d - 3d$ é a mais forte, devido a superposição da função de onda $3d$. Isto pode ser visto, através das temperaturas de ordenamento nos compostos AFe_2 . Quando A é uma terra-rara e/ou isoeletrônico que não tem, em princípio, momento magnético (La, Lu, Y, Zr, Hf), a

ordem de 600 K. Nos compostos AB_2 onde somente A tem momento (B = Al, por exemplo), esta temperatura é da ordem de 100 K.

A interação 4f - 3d tem intensidade intermediária em relação as anteriores, ou seja, é menor do que 3d - 3d e maior do que 4f - 4f. O acoplamento dos momentos da terra-rara (A) e do ferro (B) em AFe_2 é paralelo se A é uma terra-rara leve ou anti-paralelo se A é uma terra-rara pesada. Por exemplo, para o $GdFe_2$ os coeficientes de campo molecular são $n_{GdGd} = 15,7$, $n_{GdFe} = -138$ e $n_{FeFe} = 315$ e $T_C = 795$ K. Estes coeficientes mostram as intensidades relativas das interações e o acoplamento negativo Gd-Fe.

Resumindo, os sistemas $(A_{1-x}A'_x)(B_{1-y}B'_y)_2$ nos dá a oportunidade de estudar as interações 4f - 4f, 3d - 3d e 3d - 4f, o carácter localizado ou itinerante dos momentos magnéticos, a influência da energia de anisotropia nas propriedades magnéticas, a influência da valência nos sistemas $A(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (A = Y, Zr e Hf) (Y^{+3} , Zr^{+4} e Hf^{+4}), etc. Alguns comentários sobre compostos intermetálicos que possuem propriedades magnéticas interessantes para a discussão dos resultados (Cap. 4), serão feitos a seguir.

1.2- COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS SISTEMAS $R(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (R = Dy, Tb e Er), $(Dy_{1-x}Y_x)B_2$ (B = Fe e Al) e $R'(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (R' = Y e Zr)

1.2.1- $R(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (R = Dy, Tb e Er), $(Dy_{1-x}Y_x)B_2$ (B = Fe, Al)

Todos esses sistemas apresentam uma alta energia de anisotropia. Medidas em monocristais de DyAl_2 (6) e DyFe_2 (7) dão um campo de anisotropia de aproximadamente 20 T. Esta alta energia de anisotropia faz com que as paredes sejam estreitas e bloqueadas por um mecanismo chamado bloqueamento intrínseco. Isto pode ser visto através da relação $H_C \propto e^{-\pi\delta/D}$, onde δ é a largura da parede e D o espaçamento entre dois íons da parede (8). Isto será discutido nos capítulos 2 e 4. Para DyFe_2 a 4,2 K, onde a contribuição é somente intrínseca, o campo coercivo é de 1100 Oe (9). Consequentemente, nestes sistemas as curvas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado apresentam algumas particularidades. Por exemplo, para o $\text{Dy}(\text{Fe}_{0,7}\text{Al}_{0,3})_2$ a baixas temperaturas, as curvas de magnetização em função do campo, quando a amostra é resfriada sem campo aplicado, apresentam um valor baixo e constante seguido de um rápido aumento da magnetização após um campo crítico chamado campo de propagação, que é função da temperatura. Em alguns casos existe uma variação descontínua da magnetização. Ver figura 1.1.1 (2). Nas curvas de magnetização em que a amostra é resfriada sem campo, a curva de magnetização possui um máximo e é diferente da curva resfriada com campo. Ver figura 1.1.2 (2).

Nestes sistemas o campo coercivo depende fortemente da temperatura. Para $\text{Dy}(\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2$ e $(\text{Dy}_{0,2}\text{Y}_{0,8})\text{Fe}_2$ (10,9) o campo coercivo decaí exponencialmente com o aumento de temperatura, enquanto que para $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ Oesterreicher (11) reporta uma outra relação: $H_C^{-1} \propto T$. Existe também a

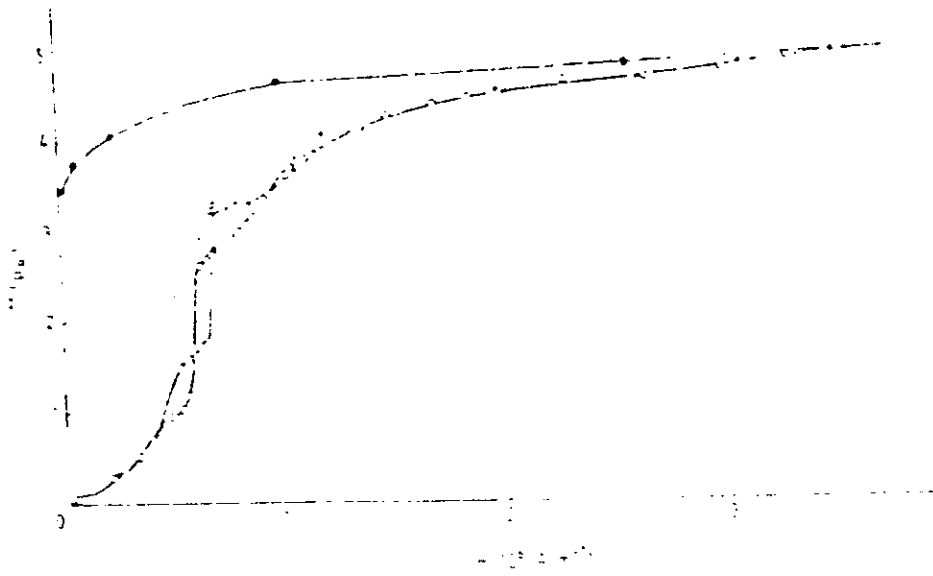


fig.1.1.1- M vs. H para $\text{Dy}(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_2$ em $T = 4,2 \text{ K}$ (x), 10K (Δ), 20K (\circ), 30K (\bullet).

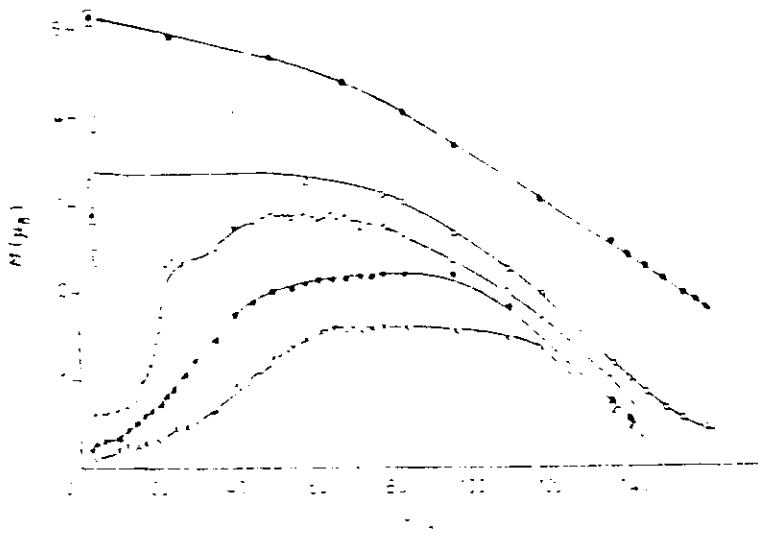


fig.1.1.2- M vs. T para $\text{Dy}(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_2$ medido em vários campos, $1,3 \text{ kOe}$ (x), $2,1 \text{ kOe}$ (\bullet), $3,2 \text{ kOe}$ (+), $5,0 \text{ kOe}$ (\circ), 42 kOe (\bullet). Os pontos nos círculos indicam a magnetização resfriada com campo nos campos respectivos.

dependência do campo coercivo com a concentração. Nestes compostos, ao longo da série, H_C atinge um valor máximo na região intermediária de concentração, ver figura 1.1.3. Segundo Craik (12), quando as paredes são estreitas, estas são muito sensíveis a uma pequena variação da não

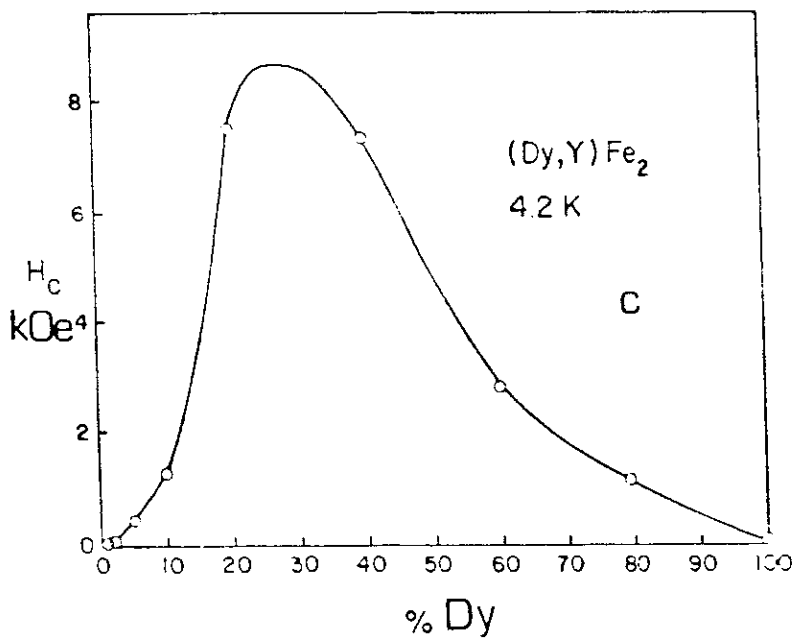
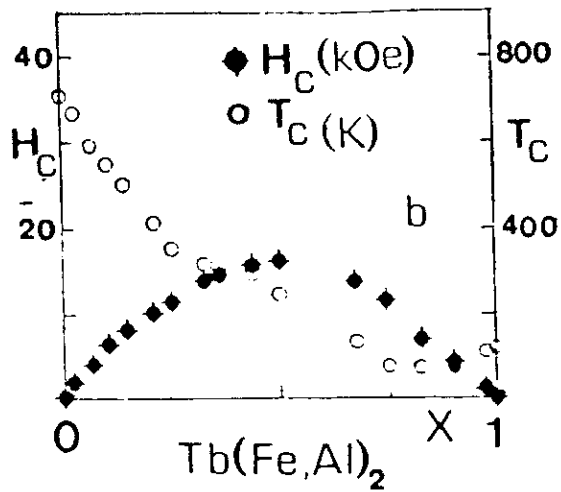
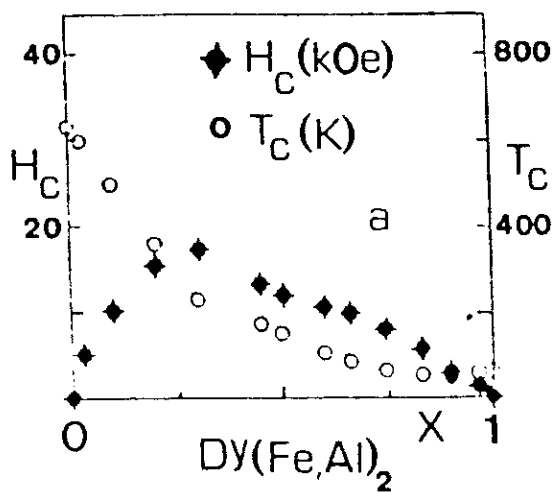
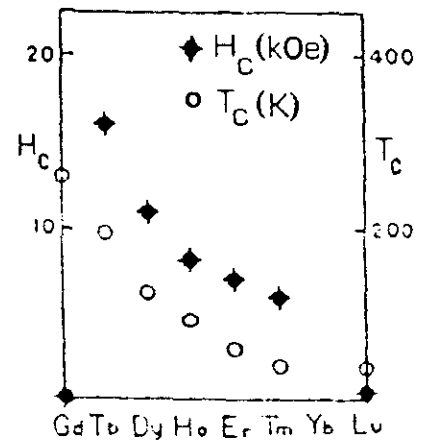


fig.1.1.3- (a), (b) e (c): campo coercivo a 4,2K e temperatura de Curie para $Dy(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Tb(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e $(Dy_xY_{1-x})Fe_2$, respectivamente.

homogeneidade da interação de troca e do campo de anisotropia.

A terra-rara nos compostos $R(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ induz uma alta energia de anisotropia aumentando o valor do campo coercivo e alterando as curvas de magnetização. Isto acontece para os metais terra-rara $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ (13). Ver na figura 1.1.4 para $R(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2$ (11). Notamos que para $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2$ o campo coercivo é nulo, devido ao estado esfericamente simétrico $S (L=0)$ do Gd onde não existe acoplamento L.S.

fig.1.1.4- campo coercivo e temperatura de Curie a 4,2K em função da terra rara para $R(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2$.



1.2.2- $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

YFe_2 é ferromagnético com a temperatura de Curie T_C igual a 540 K e possui a estrutura cúbica C-15. YAl_2 é paramagnético e também possui a estrutura cúbica C-15. Toda a série possui a estrutura cúbica C-15 com exceção intervalo $0,35 < x < 0,50$ que é hexagonal C-14. Para se obter uma única fase estrutural, até 40 %Al as amostras são preparadas fora da estequiometria $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1,8}$, enquanto para $x > 0,40$ as amostras são feitas dentro da estequiometria $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

O sistema $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ apresenta a fase vidro de spin ou mictomagnetismo ("cluster glass"), a baixas temperaturas,

na região entre $0,10 < x < 0,35$, onde a fase é cúbica C-15. Ver figura 1.1.5 (14). A fase vidro de spin é caracterizada, principalmente, pelo máxima na susceptibilidade ac e pelo deslocamento no ciclo de histerese quando a amostra é resfriada com campo aplicado. A perda da ordem se dá em 35% Al. A ordem volta a existir na fase hexagonal C-14, com T_C que depende do tratamento térmico. Para o tratamento térmico com "quenching" o T_C é da ordem de 40 K (15) e com resfriamento lento da ordem de 180 K (1). O resfriamento lento favorece a ocupação preferencial do Al pelo sítio 2a e não pelo outro sítio de simetria diferente, 6h (1).

O sistema $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ apresenta uma grande dependência da vizinhança do Fe. Segundo Besnus (16), usando o modelo de Jaccarino e Walker (17), o número mínimo de primeiros e segundos vizinhos dos íons de Fe, ajustado pelos

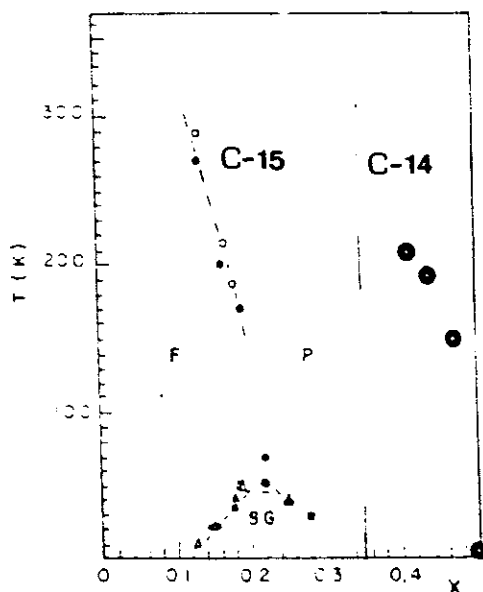


fig. 1.1.5- Diagrama de Fases para $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$. (●) ref. 2.

dados experimentais até 50 %Al, para que o Fe tenha momento, é 15 (o máximo é de 18). Isto quer dizer que as interações são de curto alcance.

Um resultado interessante é que YFe_2 amorfo apresenta a fase vidro de spin com a temperatura de congelamento de 58 K (18).

1.2.3- $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$

$ZrFe_2$ é ferromagnético com a temperatura de Curie $T_C = 620$ K (19) e possui a estrutura cúbica C-15. $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (20) cristaliza na estrutura cúbica C-15 até 25% Al, e na estrutura hexagonal C-14 de 25 a 100% Al, com exceção do intervalo 85 a 95% Al que tem estrutura cúbica C-15. A mudança de estrutura cúbica C-15 para hexagonal C-14 em 25% Al é acompanhada pela descontinuidade do momento magnético, da temperatura de Curie e do campo hiperfino. Isto mostra a influência da estrutura cristalina nas propriedades magnéticas.

A região hexagonal ($0,26 < x < 0,85$) pode ser dividida em duas outras regiões, que são distintas pelas diferentes inclinações de M_S , T_C e H_{hf} (21). Ver figura 1.1.6.

$$1) 0,26 < x < 0,4$$

$$\frac{dM_S}{dx} = - 0,047 \mu_B/\text{Form at \% Al} = - 0,0264 \mu_B/\text{Fe at \% Al}$$

$$\frac{dT_C}{dx} = - 11,4 \text{ K/at \% Al}$$

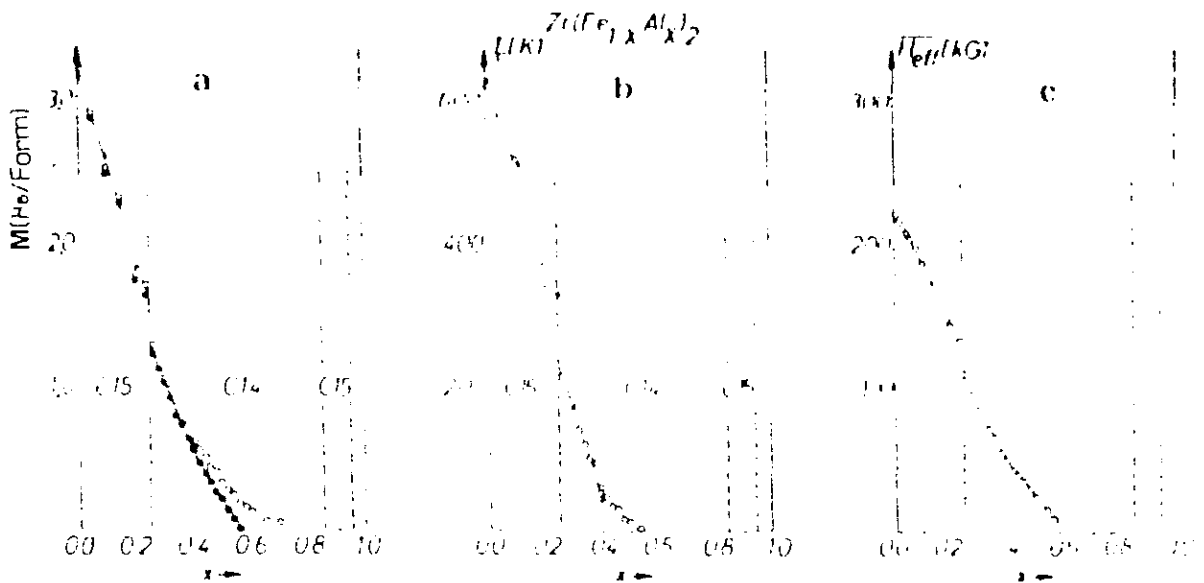


fig.1.1.6- Momento, temperatura de Curie e campo hiperfino em função da concentração de Al.

$$\frac{dH_{hf}}{dx} = - 4,7 \text{ kG} / \text{at \% Al}$$

11) $0,4 < x < 0,55$

$$\frac{dM_S}{dx} = - 0,034 \mu_B / \text{Form at \% Al} = - 0,022 \mu_B / \text{Fe at \% Al}$$

$$\frac{dT_C}{dx} = - 4,6 \text{ K} / \text{at \% Al}$$

$$\frac{dH_{hf}}{dx} = - 2,5 \text{ kG} / \text{at \% Al}$$

A primeira região $0,26 < x < 0,4$ é caracterizada por uma alta energia de anisotropia, tendo um campo de

anisotropia máximo em 32% Al de 10 kOe, aproximadamente. Este resultado é tirado de um ajuste chamado "Law of Approching to Saturation" (22).

Na segunda região $0,4 < x < 0,55$, existe a perda do ordenamento em 55% Al. Segundo Grössinger (21) nesta região é baixa a energia de anisotropia, com campos de anisotropia menores que 2 kOe. Também é reportado no mesmo artigo não existir saturação da magnetização mesmo em um campo de 70 kOe.

A diferença de inclinação nas duas regiões em $M \times \%Al$, $T_C \times \%Al$ e $H_{hf} \times \%Al$ é explicada pelo surgimento de ilhas ou aglomerados magnéticos ("clusters") a medida que a %Al se aproxima da concentração crítica $x_c = 0,55$.

O não aparecimento do efeito de congelamento em $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ pode ser devido ao alto campo aplicado (500 Oe) (Hilscher, 23) e/ou a alta energia de anisotropia que suporta o alinhamento magnético e impede o congelamento das ilhas ("clusters") (22). Grössinger não observou efeitos de congelamento até campos de no mínimo 0,1 kOe (21). Fora da estequiometria, para $Zr(Fe_{0,5}Al_{0,5})_{1,8}$ pequenos picos de congelamento são observados se a amostra é resfriada sem campo magnético aplicado. Nós fizemos medidas de magnetização em função da temperatura em $Zr(Fe_{0,68}Al_{0,32})_2$, onde é máxima neste sistema a energia de anisotropia e constatamos a existência de efeitos de irreversibilidade nas curvas em que a amostra é resfriada sem campo magnético aplicado. Isto será discutido no capítulo 4 na apresentação dos resultados.

Como comparação entre os sistemas $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e

$Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$. segundo Hilscher (2) a diferença entre as propriedades magnéticas destes sistemas é principalmente devido ao maior grau de hibridização da função de onda dos elétrons 4d - Zr com a dos elétrons 3d - Fe do que a dos elétrons 4d - Y com 3d - Fe. Como consequência, o momento do Fe é mais localizado no $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ do que no $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$.

CAPÍTULO 2

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS ORDENADOS E DE PAREDES DE DOMÍNIO

2.1 - Introdução

Pierre Weiss formulou em 1907 a primeira teoria microscópica para explicar o comportamento dos materiais ferromagnéticos (24). Weiss, construiu seu modelo a partir de duas hipóteses:

1) a interação entre os momentos magnéticos pode ser substituída por um campo magnético interno ou campo molecular H_M que atua sobre um momento μ_j , e este campo é proporcional a magnetização da parte do sólido vizinho ao momento μ_j . Ou seja, $H_M = \lambda M_S$ onde λ é o coeficiente de campo molecular. Com este simples modelo, Weiss foi capaz de mostrar a lei de Curie-Weiss $\chi = C / (T - \theta_P)$, onde $C = N g^2 \mu_B^2 j(j+1)$ e θ_P é a temperatura de Curie. O coeficiente de campo molecular λ pode ser obtido de $\theta_P = \lambda C$.

2) a amostra é constituída de regiões que são chamadas de domínios. Dentro de cada domínio a magnetização é saturada e a sua direção de magnetização é em princípio ao acaso.

Desta maneira, Weiss explicou por que na aplicação de campo em um material magnético inicialmente desmagnetizado, a magnetização aumenta rapidamente e para um valor bem mais alto que para um material paramagnético. Assim, com a aplicação de campo sobre uma amostra desmagnetizada, o

aumento da magnetização pode ser imaginado como resultado de dois processos independentes, um na região de campos baixos onde existe um aumento de volume dos domínios que estão orientados na direção do campo e isto acontece com o movimento das paredes de domínio, e outro para campos mais altos onde existe a rotação da direção de magnetização para a direção do campo aplicado.

2.2 - Ordenamento nos Sólidos

2.2.1 - Ferromagnetismo e outros ordenamentos (25)

O ferromagnetismo é um fenômeno coletivo onde os momentos magnéticos se acoplam paralelamente. Este acoplamento pode ser expresso através da hamiltoniana de Heisenberg,

$$H = -2 \sum J_{ij}(r) S_i \cdot S_j \quad \text{com} \quad (2.2.1)$$

$$J_{ij}(r) = \int \psi_i^* \psi_j^* (V_{\text{eletrostático}}) \psi_i \psi_j dV. \quad (2.2.2)$$

onde S_i é o spin do íon i e $J_{ij}(r)$ é a constante de troca. A expressão 2.2.1 descreve um acoplamento direto entre os momentos. $J_{ij}(r)$ tem valor positivo para um material ferromagnético e negativo para ferrimagnético e antiferromagnético. Watson, Freeman e Nesbet em 1962, encontraram J duas vezes menor que o necessário para encontrar a temperatura de Curie medida para o Ni. Assim, parece difícil que a interação direta para momentos localizados explique o magnetismo de metais do grupo Fe.

Quando os elétrons não são localizados, ou seja, suas funções de onda se estendem espacialmente pelos íons vizinhos as propriedades magnéticas são melhor descritas pelo magnetismo de banda, proposto por Stoner. Considera-se que existe um deslocamento de energia ΔE das bandas "up" e "down" que é, em analogia a teoria de campo molecular, proporcional a magnetização,

$$M = (N^+ - N^-)\mu_B, \quad N^\pm = \int N(E) f(E \mp \Delta E) dV, \quad (2.2.3)$$

onde $N(E)$ é a densidade de estados, e $f(E - \Delta E)$ é a função de Fermi-Dirac deslocada de $\Delta E = K_B \theta' \zeta$ (θ' é o parâmetro de campo molecular e ζ a magnetização reduzida).

No antiferromagnetismo os momentos se alinham paralelamente como no ferromagnetismo mas em sentidos opostos e a magnetização é nula. O sistema se mantém ordenado até a temperatura de transição chamada temperatura de Néel T_N e em seguida o sistema se torna desordenado (paramagnético). A curva de magnetização em função da temperatura possui um máximo em T_N . O cristal pode ser dividido em duas sub-redes, em uma sub-rede os íons se alinham em uma direção, na outra os íons se alinham na direção oposta. Usando a teoria de campo molecular como no ferromagnetismo, mas agora com dois campos, um para cada sub-rede: $H_{M,A} = -\lambda M_{S,B}$ e $H_{M,B} = -\lambda M_{S,A}$ deduzimos a lei de Curie-Weiss (com $\theta_p = -T_N$, se consideramos a interação somente entre os primeiros vizinhos).

No ferrimagnetismo os momentos se alinham

antiparalelamente como no antiferromagnetismo mas os momentos possuem diferentes intensidades.

Existem outros tipos de magnetismo onde o alinhamento entre os momentos não é paralelo. Isto acontece em ordenamentos como o helimagnetismo, o sperimagnetismo (spin canted ou ferrimagnetismo canted) e em ordenamentos onde os momentos fazem um ângulo θ diferente de 90° com a direção de fácil magnetização (como em um cone) e as vezes modulado por uma função periódica (senoidal ou quadrada).

2.2.2 - Vidros de Spin (26)

No início dos anos 70, Canella e Mydosh observaram um máximo (uma cúspide) nas medidas de magnetização versus temperatura em uma liga metálica de ferro diluído em ouro. Identificaram a temperatura da cúspide como sendo a temperatura de transição da fase paramagnética para a fase vidro de spin.

Nos sistemas vidro de spin clássico, como por exemplo, CuMn, AgMn e AuFe (onde existe uma pequena porcentagem do íon com momento, Mn e Fe), os íons Mn e Fe se localizam ao acaso na matriz do metal nobre e interagem indiretamente via os elétrons de condução pela interação conhecida como RKKY (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida). Esta interação é expressa por:

$$H = J_{ij}(r) S_i \cdot S_j \quad , \quad J_{ij}(r) = \left[V_0 \frac{\cos(2k_F r_{ij})}{(2k_F r_{ij})^3} \right] \quad (2.2.1)$$

onde k_F é o momento de Fermi. É interessante notar que a constante de acoplamento $J_{ij}(r)$ muda de sinal e decresce com a distância.

Uma característica importante dos sistemas vidros de spin é o chamado efeito de frustração. Um dado íon sente interações positivas e negativas de diferentes intensidades de todos os outros íons e não consegue se alinhar satisfazendo a todas as interações alinhando-se então em uma direção intermediária e minimizando a energia de interação. Em um sistema tri-dimensional existe um grande número de direções em que é mínima a energia de interação. Como cada mínimo corresponde a um estado, existe então um grande número de estados para o sistema, todos eles com energia igual ou próxima (figura 2.2.2.1). Entre estes estados existe uma barreira de energia e o sistema pode mudar de um estado para outro por agitação térmica. Estes estados são considerados como meta-estáveis.

Podemos então explicar a diferença das curvas de magnetização em função da temperatura nos sistemas vidro de spin, quando a amostra é resfriada sem e com campo magnético aplicado (fig. 2.2.2.2). Quando a amostra é resfriada sem campo, o sistema está em um estado com a magnetização em princípio nula. Com aplicação de campo e aumento da temperatura, o sistema passa para outros estados que correspondem a uma maior magnetização, e a magnetização aumenta com o aumento de temperatura até a temperatura de congelamento T_f (ver na figura 2.2.2.2 (b) e (d)). Se em $T \leq T_f$ a amostra é resfriada, o sistema não consegue voltar ao

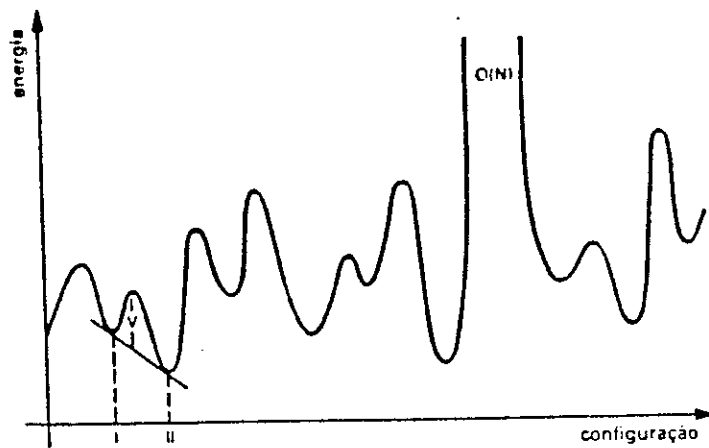


fig.2.2.2.1- energia do sistema vidro de spin para configurações meta-estáveis.

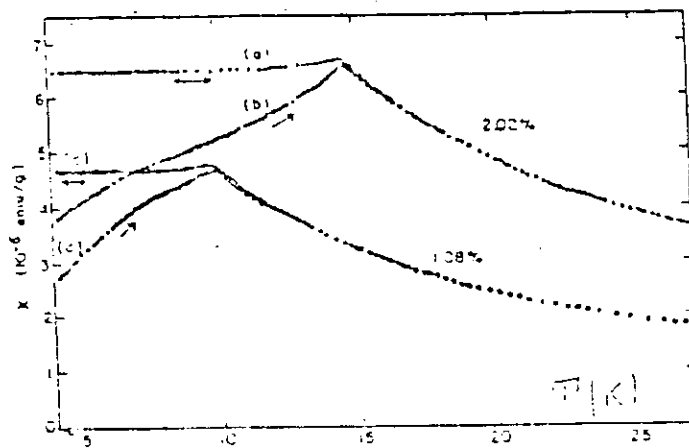


fig.2.2.2.2- Susceptibilidade dc vs. temperatura para CuMn. As curvas (b) e (d) são ZFC e (a) e (c) são FC.

estado (mínimo) inicial devido as barreiras de energia e a magnetização fica constante ((a) e (c)). Existem então duas curvas de características diferentes, a resfriada sem campo que é irreversível e a resfriada com campo que é reversível. Existe também efeito de tempo nas curvas resfriada sem campo (b) e (d) que é devido a mudança de estado (ou mínimo) por ativação térmica.

Outras características dos sistemas vidro de spin são o

deslocamento do ciclo de histerese (em relação a origem) quando a amostra é resfriada com campo aplicado e o deslocamento do pico em T_f para diferentes frequências na susceptibilidade ac.

As propriedades dos vidros de spin não aparecem somente em sistemas diluídos, aparecem também em ligas concentradas, em ligas de metais terra-rara (e não somente para metais de transição), em materiais amorfos e também em materiais isolantes.

Mictomagnetismo ("cluster glass") é a denominação para o congelamento dos momentos dos aglomerados magnéticos ("cluster"). O momentos dos aglomerados coexistem com a matriz vidro de spin. Também possui diferença dos valores de magnetização nas curvas ZFC e FC e o deslocamento dos ciclos de histerese quando a amostra é resfriada com campo magnético aplicado.

2.3 - Domínios Magnéticos e Paredes de Domínio

2.3.1 - Origem dos Domínios Magnéticos

A origem dos domínios está relacionada com o abaixamento da energia magnética do sistema, saindo de uma configuração saturada com alta energia magnética para uma configuração de domínios com menor energia, como mostrado na figura 2.3.1.1 da esquerda para a direita, respectivamente.

Esta energia é a auto-energia do sistema, dada por,

$$E_{\text{mag}} = - \frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_i \quad , \quad \mathbf{H}_i = \mathbf{H}_{\text{ap}} + \mathbf{H}_D \quad (2.3.1)$$

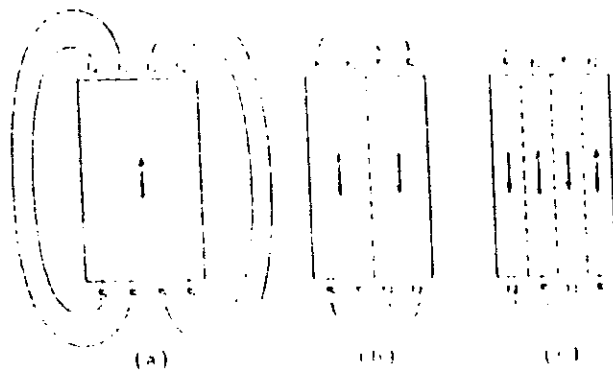


fig.2.3.1.1- Formação dos domínios e o decréscimo da energia magnetostática (24).

onde M é magnetização total, H_i o campo interno, H_{ap} o campo aplicado e $H_p = -DM$ o campo de desmagnetização. O fator $1/2$ surge das interações mútuas entre os momentos. Para um campo aplicado zero, a outo energia fica $E_{mag} = 1/2 D M^2$.

Esta subdivisão em domínios continua, até que, o abaixamento de energia do sistema na criação de um novo domínio seja menor que a energia necessária para criar este novo domínio. Isto porque existe uma energia contida nas paredes dos domínios.

2.3.2 - Parede de Domínio Magnético

Calcularemos a largura e a energia da parede de domínio para paredes largas e estreitas, e em cada caso usaremos uma aproximação diferente.

Parede de domínio é a região de transição que separa domínios adjacentes, magnetizados em direções diferentes. Quando a direção é a mesma e em sentidos opostos a parede é

conhecida como parede de Bloch. Ver figura 2.3.2.1. δ é a largura da parede.

A energia por unidade de área da parede pode ser colocada com boa aproximação como, $\sigma_{\text{parede}} = \sigma_{\text{troca}} + \sigma_{\text{anisotropia}}$. A energia de troca tende a manter os íons alinhados fazendo com que a parede tenha a maior largura possível e a energia de anisotropia tende a fazer a variação angular a mais rápida possível (mantendo-se na direção de fácil magnetização). Ou seja, existem duas tendências, uma devido σ_{troca} que tende a aumentar a largura da parede e a outra, a $\sigma_{\text{anisotropia}}$ que tende a estreitá-la.

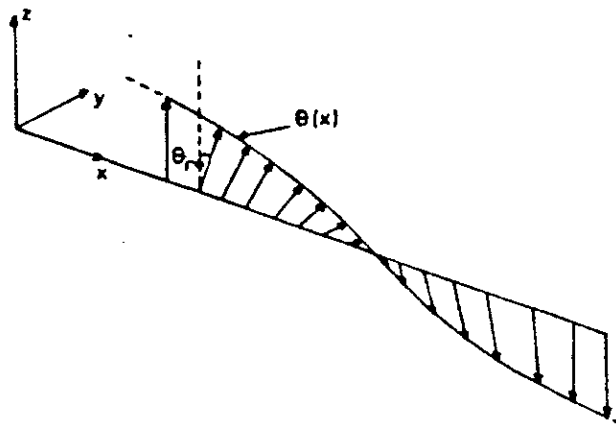


fig.2.3.2.1- A parede de Bloch.

2.3.3 - Largura e Energia da Parede de Domínio (27)

A energia de troca é dada pela hamiltoniana de Heisenberg.

$$H = -2 \sum_{nl} J_{nl}(r) S_n \cdot S_l \quad (2.3.2)$$

por uma questão de simplicidade, consideraremos a interação de um íon n com seus primeiros vizinhos em uma cadeia linear e usaremos o modelo de momentos localizados. Em nada perderemos com estas simplificações. A energia de troca fica

$$\sigma_{troca} = -2 J \sum_{n1} S_n \cdot S_1 \quad (2.3.3)$$

Seja θ_n o ângulo que um dado íon faz com a direção de fácil magnetização. Então a variação da energia de troca, de um íon n com seus primeiros vizinhos $n+1$ e $n-1$, em uma configuração em que os íons são paralelos é:

$$\Delta \sigma_{troca} = 2JS^2 \left(1 - \frac{\cos(\theta_{n+1} - \theta_n) + \cos(\theta_n - \theta_{n-1})}{2} \right) \quad (2.3.4)$$

A energia de anisotropia em um sistema com simetria axial, para um íon n é,

$$\sigma_{n,anisotropia} = K \text{sen}^2 \theta_n \quad (2.3.5)$$

Então a energia da parede por unidade de área fica:

$$\sigma_{parede} = \frac{1}{a} \sum \left(2JS^2 \left(1 - \frac{\cos(\theta_{n+1} - \theta_n) + \cos(\theta_n - \theta_{n-1})}{2} \right) + K \text{sen}^2 \theta_n \right) \quad (2.3.6)$$

minimizando esta energia em relação a θ_n , temos:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \theta_n} =$$

$$= \frac{K}{2JS^2} \sin(2\theta_n) - [\sin(\theta_{n+1} - \theta_n) - \sin(\theta_n - \theta_{n-1})] = 0 \quad (2.3.7)$$

Para calcularmos a largura e a energia da parede de domínio, usaremos duas aproximações. Uma aproximação para paredes largas, onde $\theta_{n+1} - \theta_n \ll \theta_n$ e uma outra para paredes estreitas, onde $\sin \theta_n \cong \theta_n$.

2.3.3.1 - Aproximação para paredes largas

Para paredes largas a variação angular ao longo da parede é pequena, ou seja $|\theta_{n+1} - \theta_n| \ll \theta_n$. Podemos expandir os termos em seno em série de Taylor: $\sin x = x - x^3/6 + \dots$ e como $\theta_{n+1} = \theta_n \pm (d\theta_n/dx)a + \dots$. A expressão 2.3.7 fica (com $W \equiv JS^2$).

$$\frac{K}{2W} \sin 2\theta(x) = a^2 \frac{d^2\theta(x)}{dx^2} \quad (2.3.8)$$

colocando sob uma outra forma ($\theta' \equiv d\theta/dx$) vem,

$$\frac{K}{2W} \sin 2\theta(x) = a^2 \frac{d\theta'(x)}{dx} \quad (2.3.9)$$

multiplicando os dois lados por θ' e integrando em x ,

$$\frac{K}{2W} \int \theta' \sin 2\theta(x) dx = a^2 \int \theta' \left(\frac{d\theta'(x)}{dx} \right) dx \quad (2.3.10)$$

definiremos a largura da parede como,

$$\frac{K}{2W} \int (d \sin^2 \theta(x) / dx) dx = a^2 / 2 \int (d\theta'(x)^2 / dx) dx \quad (2.3.11)$$

$$\frac{K}{2W} \sin^2 \theta(x) = a^2 / 2 \theta'^2(x) \quad (2.3.12)$$

$$\frac{1}{a} \sqrt{K/W} \sin \theta(x) = d\theta(x) / dx \quad (2.3.13)$$

$$\frac{1}{2} \sqrt{K/W} x = \ln (\operatorname{tg} (\theta / 2)) \quad (2.3.14)$$

$$\theta(x) = 2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} (e^{1/a \sqrt{K/W} x}) \quad (2.3.15)$$

Como $\ln (\operatorname{tg} \theta / 2)$ diverge para $\theta \rightarrow 0^\circ$ e para $\theta \rightarrow 180^\circ$, definiremos a largura da parede como,

$$\delta \equiv \pi a \sqrt{W/K} \quad (2.3.16)$$

Desta expressão vemos que a parede é mais larga em sistemas onde é alta a razão W/K . Por exemplo, para SmCo_5 que possui uma alta energia de anisotropia a largura da parede é 26 Å. Para cobalto metálico (hexagonal) que é relativamente anisotrópico $K/W \cong 3 \times 10^{-3}$, a parede tem aproximadamente 200 Å. Já o ferro metálico (bcc), tem uma baixa energia de anisotropia e a parede se estende por aproximadamente 300 Å.

Para calcularmos a energia, integraremos (2.3.6), usando a aproximação contínua; ou seja, $\cos x = 1 - (x^2/2) + \dots$ e $\theta_{n+1} = \theta_n \pm (d\theta_n/dx)a + \dots$. Daí vem:

$$\sigma = 1/a^2 \int (W a^2 (\theta'(x) + \text{sen}^2\theta(x)) dx \quad (2.3.17)$$

Colocando (2.3.13) na expressão anterior, e diferenciando (2.3.14) para colocar dx em função de dθ,

$$\sigma = 1/a^2 \int (W a^2 (\frac{W}{W} \text{sen}^2\theta(x) \frac{1}{a^2} + K \text{sen}^2\theta(x)) a \sqrt{\frac{W}{K}} \frac{1}{\text{sen}\theta(x)} d\theta = \frac{4}{a} \sqrt{W K} \quad (2.3.18)$$

Vemos da expressão anterior que, quanto maiores as constantes de anisotropia e de troca, maior é a energia contida na parede.

2.3.3.2 - Aproximação para paredes estreitas

Para paredes estreitas usaremos a aproximação $\text{sen } \theta_n \cong \theta_n$. Esta aproximação é bastante razoável, pois a variação angular é grande no centro da parede e a maior parte dos íons possui um ângulo θ_n pequeno.

Com esta aproximação a expressão (2.3.6) fica,

$$\frac{K}{2W} (2\theta_n) - [(\theta_{n+1} - \theta_n) - (\theta_n - \theta_{n-1})] = 0 \quad (2.3.19)$$

$$\rho \theta_n = \theta_{n+1} + \theta_{n-1}, \text{ com } \rho = (\frac{K}{W} + 2) \quad (2.3.20)$$

Devemos procurar uma solução para (2.3.20). Com um pouco de atenção, vemos que (2.3.20) é uma propriedade de uma progressão geométrica. E θ_n tem a forma:

$$\theta_n = \theta_0 e^{-n \psi} \quad (2.3.21)$$

onde $e^{-\psi}$ é a razão da progressão geométrica. O centro da parede está entre θ_{-1} e θ_0 e por simetria, basta determinar θ_0, θ_1 e $\theta_2, \dots, \theta_n$, para determinar a distribuição angular da parede. Substituindo $e^{-\psi}$ em (2.3.20), encontramos

$$\psi = \arg \cosh (\rho / 2) \quad (2.3.22)$$

A parede (ou os ângulos θ_n) fica definida com os parâmetros ψ e θ_0 . Para encontrarmos θ_0 , fazemos $n = 0$ em (2.3.7) (e $\theta_{-1} = \pi - \theta_0$). Então temos,

$$(1 - K / 2W) \text{sen } 2\theta_0 = \text{sen} [\theta_0 (1 - e^{-\psi})] \quad (2.3.23)$$

Usando a expansão em série de Taylor, $\text{sen } x \cong x - x^3/6 + \dots$, (2.3.23) fica

$$[4 (K / W - 2) + (1 - e^{-\psi})^3] \theta_0^2 = 6 (K / W - 1 - e^{-\psi}) \quad (2.3.24)$$

e θ_0^2 assume valores positivos se $K/W < 4/3$. Para $K/W \geq 4/3$ a parede possui uma só distância interatômica. Esquematisamos estes resultados na figura 2.3.2.2.1.

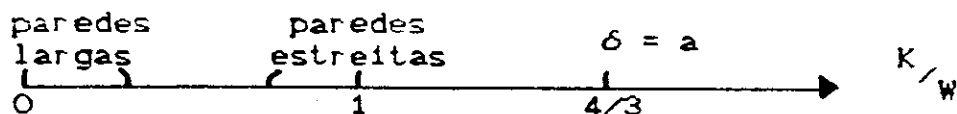


fig.2.3.3.2.1- Diagrama que mostra a validade de cada aproximação

Na região intermediária, devemos resolver numericamente o sistema de equações (2.3.7). Para efeito de

ilustração, mostramos na tabela 2.3.3.1, os ângulos que definem a parede para a razão $K/W = 1$. Vemos que a aproximação para paredes estreitas mostra um bom acordo com o cálculo numérico.

| θ_n | aprox. contínua | aprox. p/ paredes estreitas | calc. numérico |
|------------|-----------------|--------------------------------|----------------|
| θ_0 | 62,4 | 49,6 | 48,2 |
| θ_1 | 25,2 | 20,0 | 18,4 |
| θ_2 | 9,4 | 7,7 | 7,0 |
| θ_3 | 3,5 | 2,9 | 2,7 |

tabela 2.3.3.2.1- Distribuição angular da parede usando a aproximação de paredes largas, estreitas e o cálculo numérico, respectivamente.

As expressões da energia para paredes estreitas e largas não diferem muito. Segundo Hilzinger e Kronmüller (8) a energia da parede fica,

$$\epsilon = \frac{4}{a} \sqrt{WK} \left[1 - \frac{5}{192} \left(\frac{W}{K}\right) a^2 + \dots \right] \quad (2.3.25)$$

Para $W = K = 1$ e $a = 1,5 \text{ \AA}$, a expressão 2.3.25 dá 6% menor do que a expressão da energia para paredes largas. Ou seja, o valor da energia nos dois casos, paredes largas e estreitas, é praticamente a mesma e podemos sempre usar (2.3.18).

2.3.4 - Curvas de Histerese e Irreversibilidade (25)

Quando é aplicado um campo magnético sobre um sistema magnético existe um movimento das paredes tendendo a uma configuração de domínios com menor energia. Devido a imperfeições do cristal e impurezas não-magnéticas, existem barreiras de energia que tendem a bloquear o movimento das paredes. Estas barreiras podem também existir quando o sistema possui paredes estreitas. Isto será visto em 2.3.5.

A parede possui uma energia potencial que está ligada a sua existência (e não localizada sobre ela), como é exemplificado na figura 2.3.4.1. Com a aplicação do campo, os momentos próximos à parede no domínio $-M$ invertem seu sentido para o sentido do campo aplicado, e a parede se desloca para a direita até encontrar a barreira e o movimento é bloqueado.

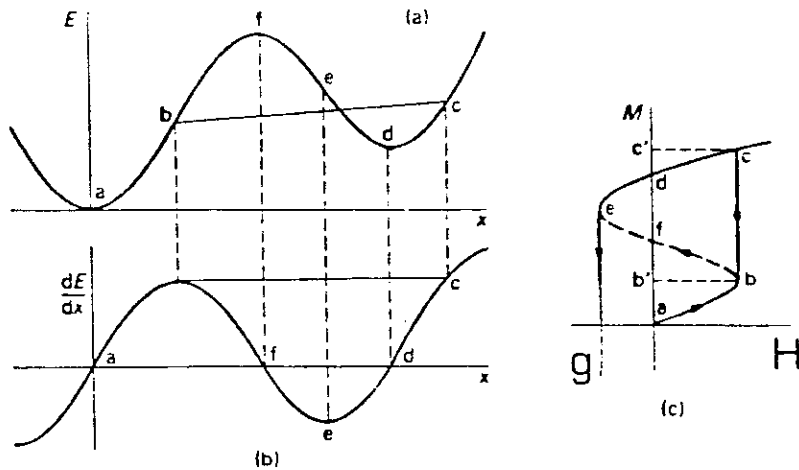


fig.2.3.4.1- Diagrama dos movimentos reversíveis e irreversíveis

A energia do sistema pode ser colocada como:

$$U(x) / A = E(x) - 2 M_S H x \quad (2.3.26)$$

O ponto de equilíbrio segue de,

$$dU(x) / dx = 0 \quad \rightarrow \quad dE(x) / dx = 2M_S H \quad (2.3.27)$$

Para baixo campo aplicado, existe um movimento reversível das paredes (entre a e b). De 2.3.27 tiramos um campo crítico,

$$H_C = 1 / 2M_S \left(dE(x) / dx \right)_{\text{Máx}} \quad (2.3.28)$$

que corresponde ao campo necessário para desbloquear a parede. O ponto de instabilidade b, é o valor de x em que

$$d^2U(x) / dx^2 = d^2E(x) / dx^2 = 0 \quad (2.3.29)$$

Em seguida a barreira salta até o ponto c onde tem o mesmo valor de $dE(x) / dx$ (junto existe um salto na magnetização). Se ao chegar em c o campo magnético é reduzido até zero, a parede volta até d onde $dE(x) / dx = 0$. Seguindo para campos negativos, existe um movimento reversível entre d e e; em seguida como e é um ponto de instabilidade, existe um salto na magnetização até g. Vemos que a irreversibilidade nas curvas de magnetização em função do campo aplicado está

ligada ao bloqueamento do movimento das paredes de domínio pelas barreiras de potencial existentes.

Em uma amostra macroscópica onde existem muitas paredes, existem muitos pequenos saltos na magnetização. Isto é conhecido como efeito Barkhausen. Ver figura 2.3.4.2. Estes saltos também podem ser grandes como acontece em $\text{Sm}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,3})_5$. Segundo Barbara (28) isto é devido ao tunelamento quântico de pequenas porções da parede.

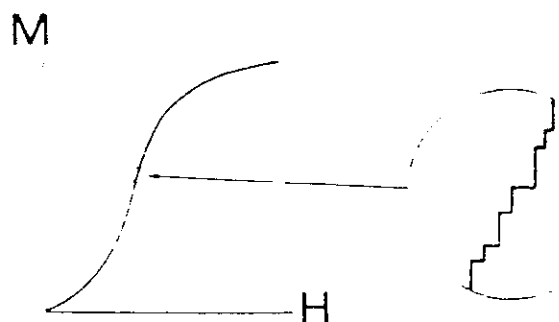


fig.2.3.4.2- Saltos microscópicos da magnetização - Efeito Barkhausen.

2.3.5 - Bloqueamento Intrínseco de Paredes de Domínio (29)

Em um mono-cristal perfeito é necessário um pequeno campo aplicado para movimentar as paredes. No entanto, se consideramos a parede como sendo uma variação angular discreta entre íons vizinhos, existe uma diferença de energia ΔE quando o centro da parede está entre dois íons ou sobre um íon. Esta diferença é mais apreciável quando a parede é estreita, onde o ângulo entre íons vizinhos é grande. Na figura 2.3.5.1 é mostrada a variação angular da parede para as configurações de energia máxima e mínima, respectivamente.

E na figura 2.3.5.2 a diferença ΔE em função da razão K/W . Vemos que, quanto maior K/W (mais estreita é a parede) maior é a diferença de energia ΔE que pode ser pensada como uma

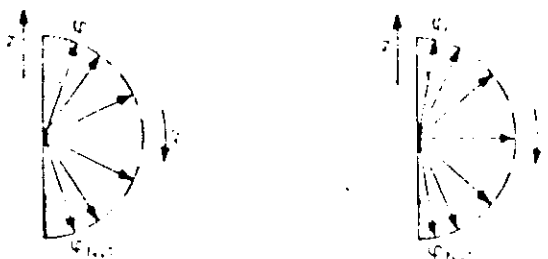


fig.2.3.5.1- Variação angular dos íons da parede para as configurações de energia mínima(a) e máxima(b).

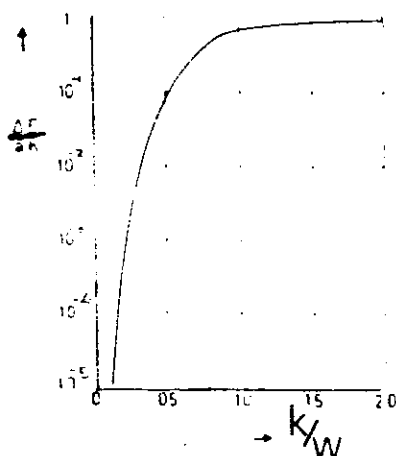


fig.2.3.5.2- Diferença de energia das configurações de energia máxima e mínima em função da razão K/W .

barreira de energia periódica (também conhecida como potenciais de Peierls) que impede o movimento da parede; e pode ser expressa como:

$$V(x) = V_0 + \Delta E \sin^2 \left(\frac{\pi x}{D} \right) \quad (2.3.30)$$

onde V_0 é a energia mínima, D a distância interplanar. ΔE dá origem a um campo coercivo,

$$H_C = 1/2M_S \left(\frac{\partial V(x)}{\partial x} \right)_{\text{máx}} = \pi/2M_S \Delta E/D \quad (2.3.31)$$

Para Dy a largura da parede calculada é de 20 Å ou 7 camadas atômicas e o campo coercivo medido a 4,2 K é 1 KOe (30). ΔE possui uma dependência exponencial com a largura da parede (8),

$$\Delta E = 2W/a \cdot 16 \pi^2 e^{-\pi(\delta/D)} \quad (2.3.32)$$

Substituindo 2.3.32 em 2.3.31,

$$H_C = \text{cte} \frac{W}{a} e^{-\pi(\delta/D)} \quad (2.3.33)$$

Vemos que, quanto mais estreitas são as paredes, maior é a altura das barreiras, e conseqüentemente, o campo coercivo intrínseco (ver 2.3.31). Ou seja, o bloqueamento intrínseco só é apreciável quando as paredes são estreitas.

Dos resultados das seções 2.3.4 e 2.3.5, vemos que o bloqueamento do movimento das paredes de domínio possui duas contribuições: uma devido aos potenciais de Peierls, que é a contribuição intrínseca, e outra devido a impurezas e/ou defeitos da rede, que é a contribuição extrínseca. Como estes efeitos são independentes, podemos desmembrar o campo coercivo (31) em:

$$H_C(T) = H_{int}(T) + H_{ext}(T) \quad (2.3.34)$$

O termo intrínseco depende fortemente da temperatura na região de baixas temperaturas e segundo Küttner (31) a expressão (2.3.33) deve ser multiplicada por $K(T) = [1 + (T/T_p)^2]^{-1}$, onde T_p é um parâmetro a ajustar. A origem de $K(T)$ está ligada ao surgimento de deformações na parede (seção 2.3.6). O termo extrínseco varia pouco com a temperatura. Para $(Dy_x Y_{1-x})Al_2$ (32) H_{ext} é proporcional a $[M_S(T)/M_S(0)]^{4,5}$. Na figura 2.3.5.3 é mostrado para $DyAl_2$ as duas contribuições.

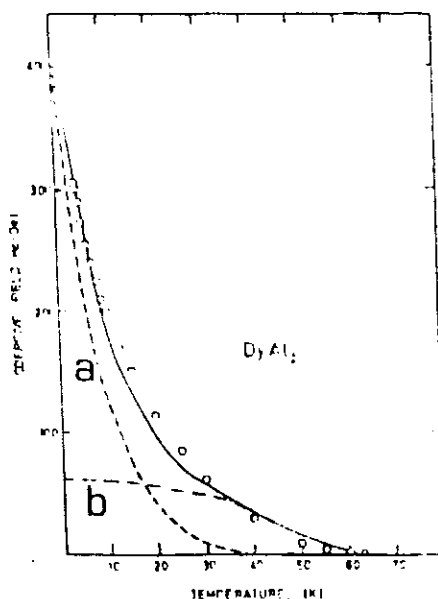


fig.2.3.5.3- Contribuições intrínseca (a) e extrínseca (b) do campo coercivo vs. temperatura para $DyAl_2$.

2.2.6 - Efeito de Tempo nas Curvas de Histerese

Os materiais ferromagnéticos com alta energia de anisotropia mostram efeito de tempo nos ciclos de histerese na região desmagnetizante ($H_C < H < 0$), em temperaturas

abaixo da temperatura de Curie. Este efeito de tempo também é conhecido como "magnetic after effect".

O primeiro a discutir este efeito foi T. Egami em 1973 (33). Na região desmagnetizante, em campos abaixo de H_C , as paredes bloqueadas podem mover-se por ativação térmica com energia cedida por vibrações da rede e/ou ondas de spin. Podemos considerar que formam-se deformações na parede ("kink creation") com uma frequência ou probabilidade dada pela Lei de Arrhenius,

$$p = \text{cte} e^{-\frac{E_a}{K_B T}} \quad , \quad (2.3.35)$$

onde E_a é a energia de ativação. Estas deformações são acompanhadas por uma variação na magnetização, e

$$\frac{dM}{dt} = \text{cte} e^{-\frac{E_a}{K_B T}} \quad (2.3.36)$$

Para deformações cilíndricas (ver figura 2.3.6.1), a variação da energia da parede saltando um espaçamento atômico é

$$E(r) = 2\pi r\sigma - \pi r^2(2M_S H_1) \quad , \quad (2.3.37)$$

onde σ é a energia da deformação por unidade de comprimento, e H_1 o campo interno. Minimizando 2.3.37 encontramos o raio crítico e a energia de ativação,

$$r_c = \frac{\sigma}{2M_S H_1} \quad \text{e} \quad E_a = \frac{\pi \sigma^2}{2M_S H_1} \quad (2.3.38)$$

Substituindo E_a em 2.3.36 encontramos,

$$\ln\left(\frac{dM}{dt}\right) = \text{cte} - \left(\frac{n\sigma^2}{2M_S} \frac{1}{K_B T} \right) \frac{1}{H_1} \quad (2.2.39)$$

Esta dependência é encontrada no Dy (monocristal) (34), Dy₃Al₂ e DyCoNi (35). Também é encontrada em Hf(Fe_{0,5}Al_{0,5})₂ (4).

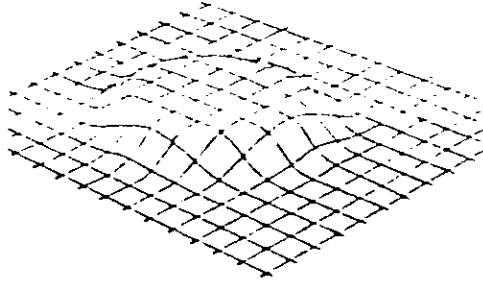


fig. 2.3.6.1- Deformação da parede de domínio

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Introdução

Neste capítulo, descrevemos o método de preparação e análise das amostras do sistema $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ para $x = 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,60, 0,63, 0,70, 0,90$ e $1,00$ e para algumas concentrações abaixo de $x = 0,15$. Foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado, nas concentrações acima de $x = 0,15$. São também descritos os equipamentos e os métodos de medidas.

3.2 - Fases de Laves

As fases de Laves são compostos intermetálicos AB_2 , tendo um dos três tipos de estrutura: MgCu_2 , MgZn_2 e MgNi_2 . As do tipo MgCu_2 (C-15) são cúbicas, as do tipo MgZn_2 (C-14) e MgNi_2 são hexagonais. Na figura 3.2.1 mostramos um esboço das estruturas C-15 (36) e C-14 (37). É interessante notar que na fase hexagonal C-14, os íons B entram em dois sítios com simetrias diferentes, 2a e 6h.

3.3 - Métodos de Preparação e Análise das Amostras

3.3.1 - Preparação das Amostras

As amostras do sistema $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ foram preparadas em um forno à arco. Os metais Hf, Fe e Al, fornecidos pela Johnson Matthey LTD, possuem pureza de 99,9% para o Hf,

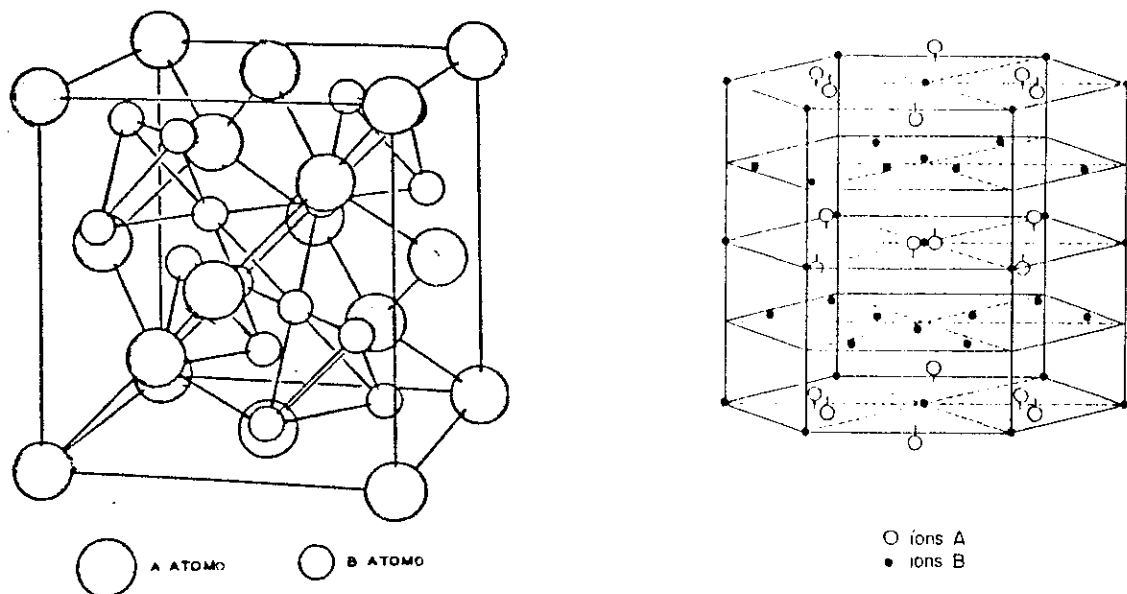
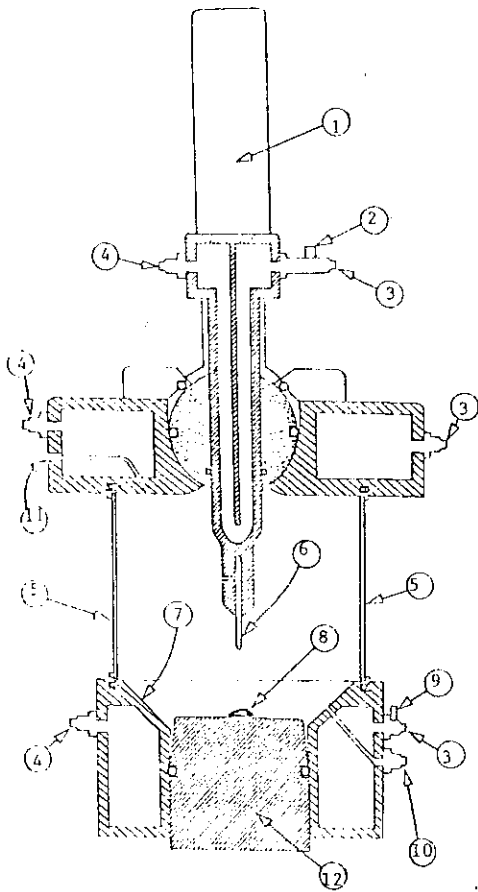


fig.3.2.1- Estruturas cúbica C-15 (a esquerda) e hexagonal C-14 (a direita), AB_2 .

99,999% para o Fe e Al, e foram cortados em proporções estequiométricas.

Na fig. 3.3.1 é mostrado um esboço do forno à arco. Aplicando-se uma diferença de potencial entre a ponta de tungstênio e a base de cobre onde se situam os metais (ou a liga, ver na figura 3.3.1 os itens 6 e 12) ,surge um arco voltaico resultante da ionização do gás Argônio. Estabelecida a corrente, os metais (ou a liga) fundem por efeito Joule. Todo o sistema é refrigerado à água.

Os metais são colocados no interior do forno, em seguida é feito vácuo com uma bomba primária e então colocamos uma atmosfera inerte de gás Argônio (ultra puro). Para evitar qualquer possibilidade de oxidação colocamos gás



- 1- cabo de madeira
- 2- polo negativo
- 3- entrada da água de refrigeração
- 4- saída da água de refrigeração
- 5- vidro pirex
- 6- ponta de tungstênio
- 7- suporte da base de cobre
- 8- posição do material a ser fundido
- 9- polo positivo
- 10- entrada de argônio
- 11- saída de argônio
- 12- base de cobre

fig. 3.3.1- Forno à arco

e fazemos vácuo por duas vezes antes de fundir. Usamos a pressão de $1/3$ de atmosfera de Argônio. Foi usada uma tensão de 50 Volts e uma corrente, inicialmente de 60 Amperes, aumentada a seguir até 100 Amperes. O tempo de cada fusão foi de 15 à 20 segundos. Para garantir uma maior homogeneidade, as ligas foram fundidas três vezes. O lado da liga voltado para a base em uma fusão, na próxima é voltado para cima e então refundida. A liga perdia no máximo 0,5% de massa na primeira fusão. A massa total da liga para as várias amostras ficava entre 800 mg e 1,5 g e sua forma era oval com algumas irregularidades. As amostras de maior massa, acima de 1,0 g, aproximadamente, partiam com muita facilidade durante a fusão. Foi feito tratamento térmico (800° C, 1 semana) no intervalo de concentração de HfFe_2 a $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,85}\text{Al}_{0,15})_2$ e não se conseguiu obter uma fase única, cúbica C-15 ou hexagonal C-14 (38). De $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,85}\text{Al}_{0,15})_2$ a HfAl_2 não foi necessário fazer tratamento térmico, pois obtivemos somente a fase hexagonal C-14. De cada amostra foi cortado um pedaço entre 50 e 150 mg para as medidas de magnetização. Em um outro pedaço foi feito o raio-x.

3.3.2 - Análise das Amostras

A análise das amostras foi feita através do difratograma do espectro de pó do raio-x. Esta análise consta da identificação da fase estrutural existente (se é única ou não), e do(s) parâmetro(s) de rede. Usamos a radiação K_{α} do Cobre que tem um comprimento de onda de 1,5418 Å.

3.3.2.1 - Raio-X

O feixe de raio-x incidente sobre um pó feito do material, é difratado pelos íons do cristal. A radiação difratada pelos vários íons de um plano formam a onda refletida. Quando a diferença de caminho entre as ondas refletidas dos vários planos cristalográficos é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, temos uma interferência construtiva. Esta é conhecida como a lei de Bragg: $2 d \text{ sen}\theta = n \lambda$.

HfFe_2 possui uma estrutura cristalográfica com mistura das fases cúbica C-15 e hexagonal C-14, sendo a primeira predominante. Esta mistura persiste até $x = 0,15$ (38), aproximadamente. Para maiores concentrações de Al ($x \geq 0,15$) é estabilizada a fase hexagonal C-14. Ver figura 3.3.2.1.1.

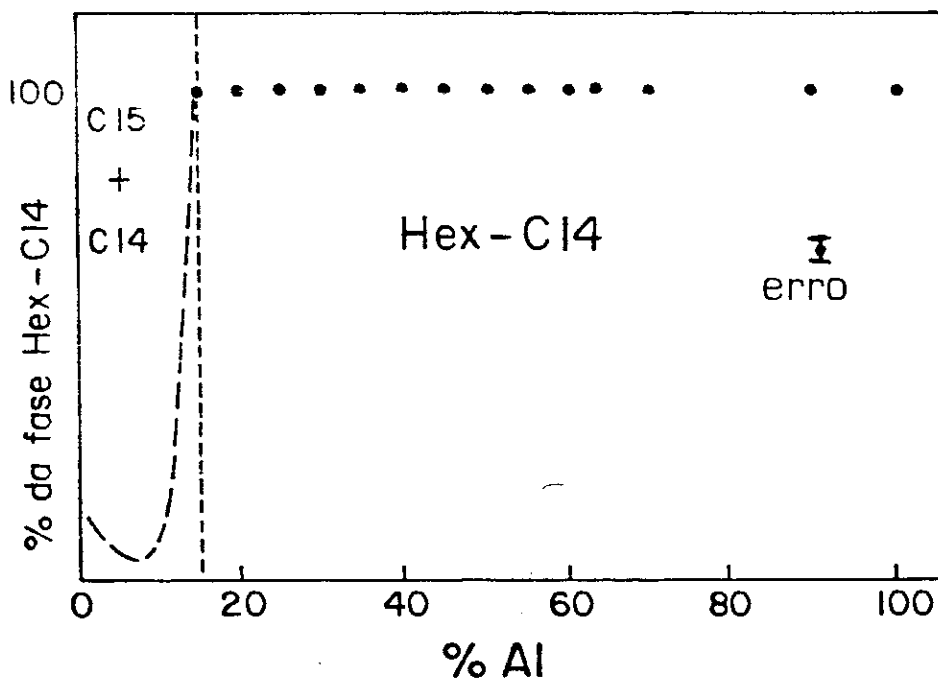


fig.3.3.2.1.1- Diagrama de fases estrutural para $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

Na figura 3.3.2.1.2 mostramos o difratograma de raio-x para amostra de 50 % Al. As amostras na região de concentração entre 15 e 100 % Al, possuem um difratograma semelhante.

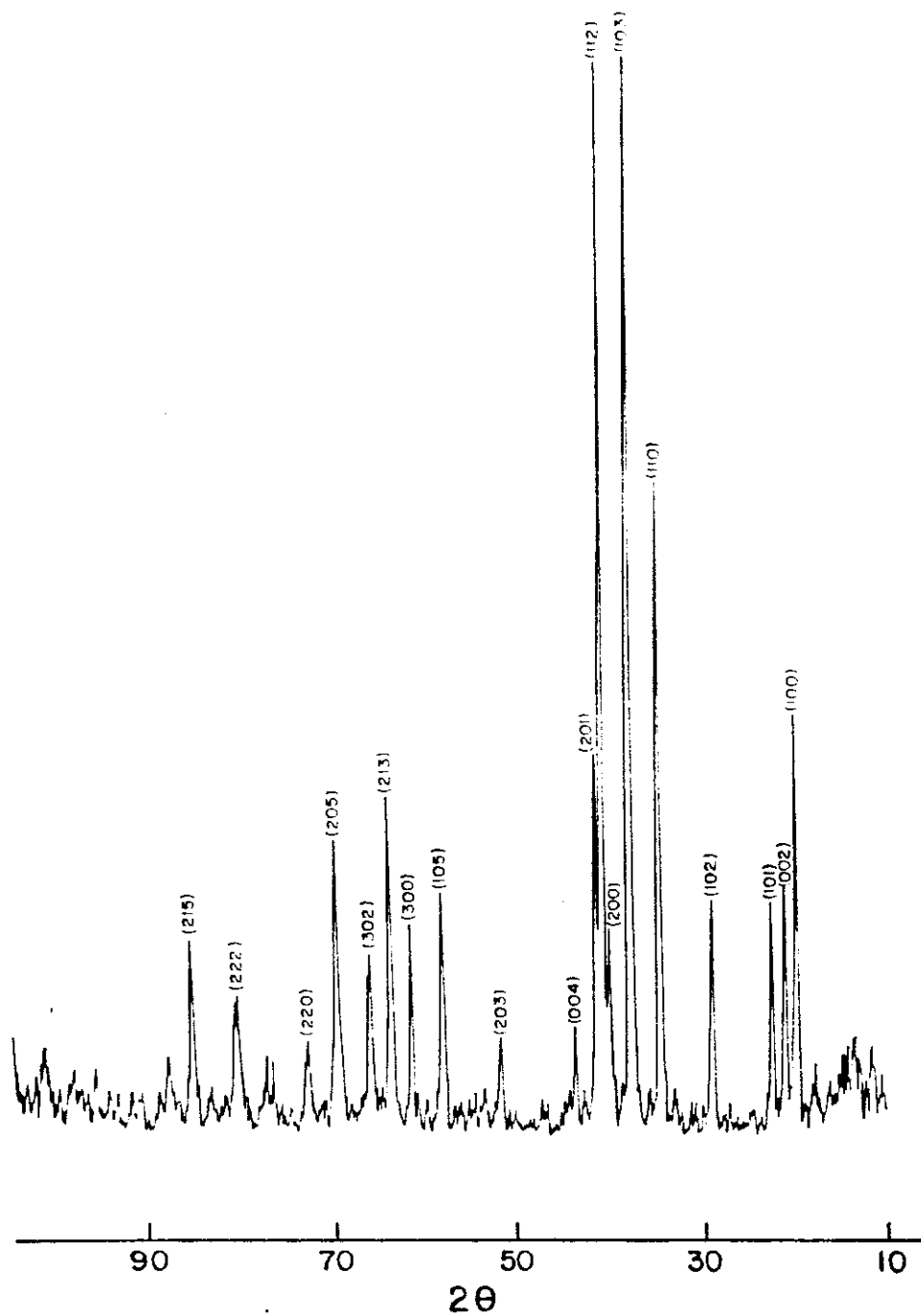


fig. 3.3.2.1.2- Difratograma de raio-x para 50 % Al.

Os parâmetros de rede a e c foram tirados da relação $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} + \frac{c}{2}$ com $d = \frac{\lambda}{\sin \theta}$,

resolvendo-se um sistema de equações pegando dois a dois do conjunto $2\theta, (h, k, l)$, ou seja, $2\theta_1, (h_1, k_1, l_1)$ e $2\theta_{i+1}, (h_{i+1}, k_{i+1}, l_{i+1})$. Com o objetivo de eliminar os efeitos de absorção é feita a média ponderada usando-se a função de Nelson-Riley,

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (3.3.1)$$

e extrapolando por mínimos quadrados para $\theta = \pi/2$.

Na tabela 3.3.2.1.1 e na figura 3.3.2.1.3 mostramos os parâmetros a e c encontrados para $x \geq 0,15$.

| x | a(Å) | c(Å) | c/a |
|------|-------|-------|-------|
| 0 | 7,025 | | |
| 0,15 | 4,984 | 8,138 | 1,633 |
| 0,20 | 5,011 | 8,146 | 1,626 |
| 0,25 | 5,020 | 8,138 | 1,621 |
| 0,30 | 5,050 | 8,169 | 1,617 |
| 0,35 | 5,053 | 8,227 | 1,628 |
| 0,40 | 5,064 | 8,232 | 1,625 |
| 0,45 | 5,088 | 8,276 | 1,627 |
| 0,50 | 5,093 | 8,307 | 1,631 |
| 0,55 | 5,134 | 8,321 | 1,621 |
| 0,60 | 5,141 | 8,312 | 1,617 |
| 0,63 | 5,151 | 8,353 | 1,622 |
| 0,70 | 5,170 | 8,374 | 1,620 |
| 0,90 | 5,226 | 8,456 | 1,635 |
| 1,00 | 5,244 | 8,692 | 1,657 |
| (39) | 5,230 | 8,651 | 1,654 |

Tabela 3.3.2.1.1- Parâmetros de rede a e c em função da concentração de Al.

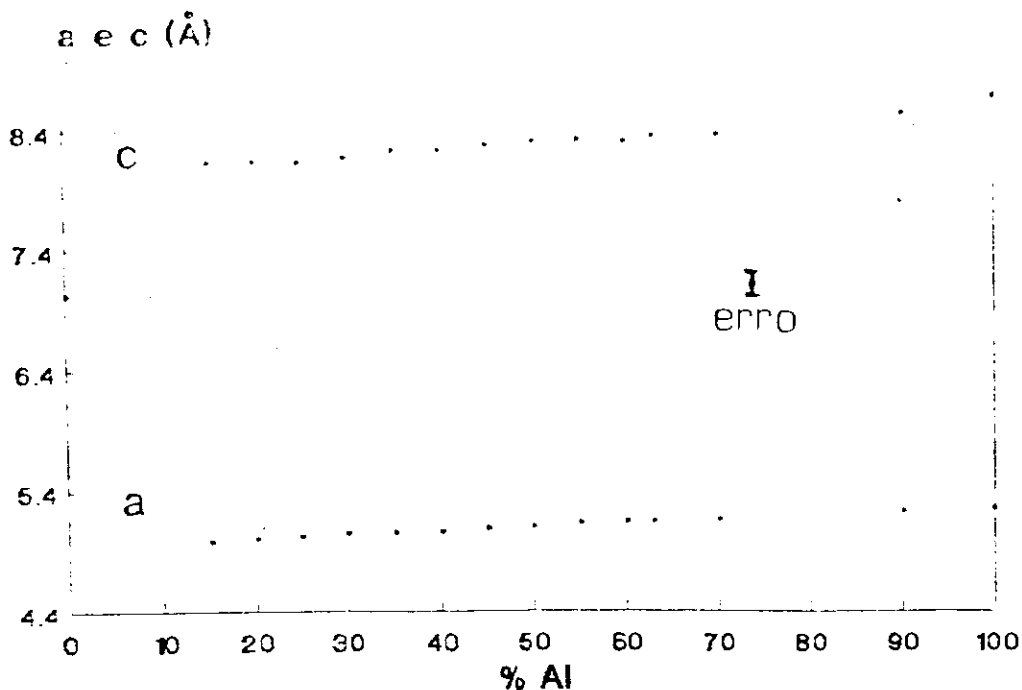


fig.3.3.2.1.3- Parâmetros de rede a e c em função da concentração de Al.

3.4 - Descrição dos Equipamentos de Medida

3.4.1 - Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

As primeiras descrições detalhadas do MAV foram dadas por Simon Foner (1956-1959) (40), seu inventor. As principais características deste sistema são um transdutor mecânico que impõe a amostra um movimento periódico (80 Hz) e estável, e duas bobinas estacionárias de detecção do sinal. Este sistema permite fazer medidas precisas (em um campo magnético uniforme) em função da temperatura, do campo magnético e da orientação cristalográfica (no caso de monocristais).

Na figura 3.4.1.1 mostramos o diagrama de blocos (41) do MAV, modelo PAR-155. Quando um campo magnético uniforme é aplicado sobre uma amostra é induzido um momento de dipolo magnético. Com a vibração da amostra (80 Hz), um campo dependente do tempo gerado pelo momento de dipolo induz uma

força eletromotriz sobre as bobinas de detecção (lei de Faraday). A amplitude desta fem é proporcional ao momento de dipolo, à amplitude e à frequência de vibração da amostra. Por problemas mecânicos existem erros na amplitude e na frequência que afetam este sinal. Para eliminar estes erros, existe um sistema de realimentação com um capacitor (rígido à haste) em que seu sinal é proporcional ao momento da amostra (devido à realimentação), à amplitude e à frequência de vibração. Fazendo a diferença destes dois sinais, o da bobina e o do capacitor, eliminamos os erros de amplitude e de frequência de vibração. Assim a amplitude é somente proporcional ao momento de dipolo da amostra, que é efetivamente o que interessa. Em seguida é feita uma detecção síncrona deste sinal com o sinal do gerador de funções (oscilador que alimenta o vibrador), e temos assim um sinal DC proporcional ao momento de dipolo da amostra. Este sinal é usado tanto para a realimentação do capacitor (na placa móvel) quanto para um multímetro onde é lido um valor DC proporcional à magnetização. A realimentação é necessária para colocar o sinal de referência da mesma ordem de grandeza do sinal das bobinas de detecção. Resumindo, no final temos somente um sinal DC proporcional ao momento magnético, independente da amplitude e da frequência de vibração. A constante de proporcionalidade pode ser tirada fazendo-se uma calibração com uma amostra cuja magnetização seja conhecida. Usamos para isso um pequeno cilindro de níquel de alta pureza e massa igual a 84,6 mg. A sensibilidade do magnetômetro é da ordem 10^{-5} emu.

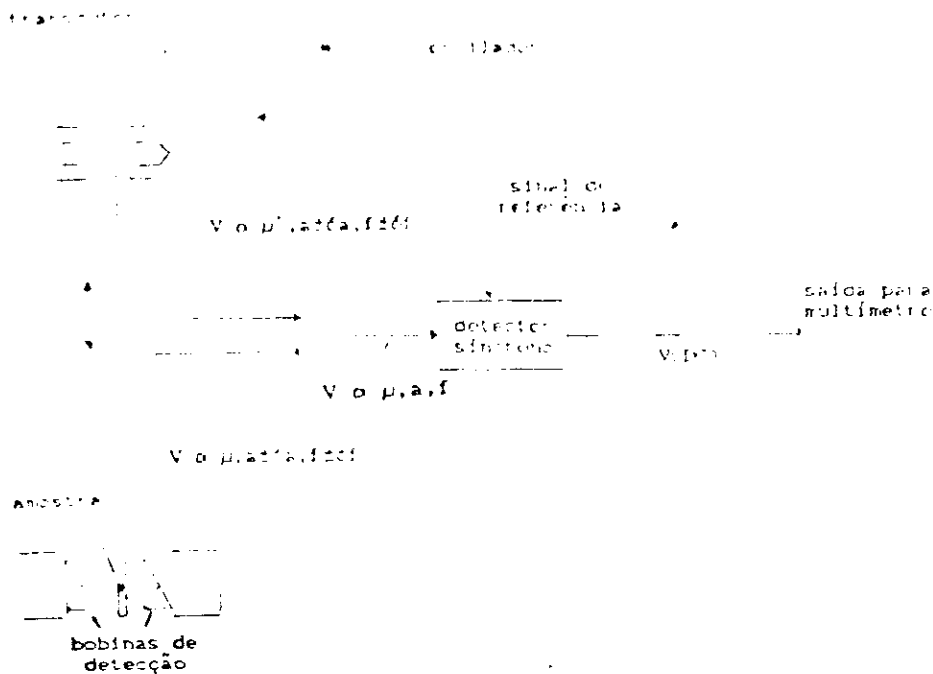


fig. 3.4.1.1- Diagrama de bloco do MAV.

3.4.1.1 - Automatização do MAV (42)

Foi desenvolvido na Divisão de Informática do CBPF um sistema de automatização para o Magnetômetro de Amostra Vibrante. O objetivo do sistema é fazer a aquisição de dados e o controle da experiência - variando e controlando o campo magnético aplicado sobre a amostra e, no futuro, também a temperatura. Fazem parte do sistema dois multímetros Keithley (181 e 195-A, os dois com interface GPIB), um motor de passos, um micro-computador dedicado (Macunaíma II - baseado no padrão IEEE 696 (S-100)) que está ligado via RS232C a um IBM PC/AT. O programa foi desenvolvido na linguagem C.

Na figura 3.4.1.1.1 mostramos o diagrama de bloco do sistema:

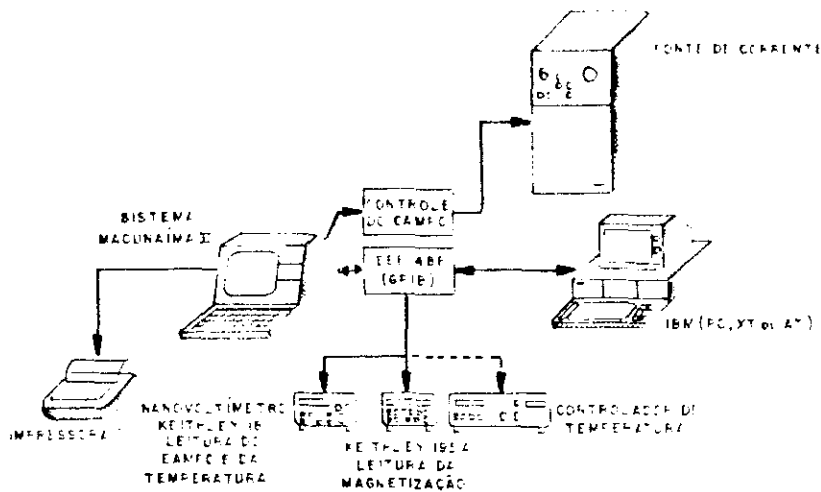


fig 3.4.1.1.1- Diagrama de bloco do sistema de aquisição de dados.

O programa de aquisição e controle é subdividido em três módulos:

1) Magnetização x Temperatura:

São lidos o valor da magnetização no multímetro Keithley-181 e uma tensão correspondente à temperatura no multímetro Keithley-195/A (o programa lê e faz o cálculo da temperatura consultando uma tabela $V(T) \times T$). É escolhido previamente o número de medidas, que varia de 1 a 7. Feito o cálculo do desvio médio da magnetização, o ponto é adquirido se o desvio for menor que um valor aceitável (dado como parâmetro de entrada e da ordem de 1%), se não, é feita uma nova aquisição. São dados como parâmetros de entrada a massa da amostra, o campo magnético aplicado, a escala do magnetômetro, o número de aquisições (do qual a média gera um

ponto). O controle de temperatura ainda é feito manualmente.

11) Magnetização x Campo Magnético Aplicado:

O controle de campo é feito via um motor de passos ligado diretamente ao "dial" da fonte de corrente do ímã resistivo e controlado por software. Podem ser feitas medidas simples ou até ciclos completos de histerese. Os valores de campo, o tipo de experiência (ver figura 3.4.1.1.2), massa da amostra e a escala do magnetômetro são dados como parâmetros de entrada. A magnetização é lida no multímetro Keithley-195/A, e as tensões correspondentes ao campo magnético e a temperatura são lidas no multímetro Keithley-181, cada uma delas em uma escala diferente, mV e V, respectivamente. A mudança de escala no (multímetro 181) é feita por software. O valor de campo magnético em Oe é dado via uma curva de calibração ($1 \mu\text{V} = 0.822 \text{ Oe}$). Se para um dado campo o desvio médio da magnetização é maior que o desvio pré-determinado é feito uma nova aquisição automaticamente.

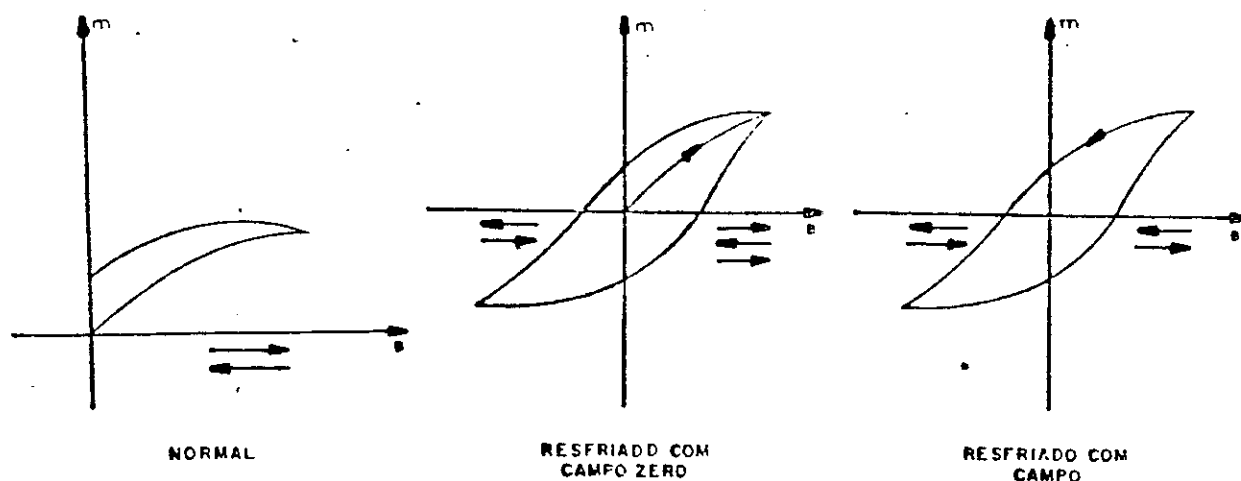


fig.3.4.1.1.2- Três opções do módulo magnetização vs. campo magnético aplicado.

111) Magnetização x Tempo:

Neste módulo é feita a aquisição de valores de magnetização em intervalos iguais de tempo. Este intervalo é dado como parâmetro de entrada e é de no mínimo 1 s (podendo ser diminuído até 100 ms modificando-se o programa), entram também como dados: o número de pontos, a massa, o campo magnético, e a escala do magnetômetro.

Em todos estes módulos os dados são gravados em discos e são transferidos via RS232C para o IBM PC/AT, onde é feito o gráfico.

3.4.2 - Criostato de He

Este é um criostato de fluxo de He da marca Janis mod. 153, especial para medidas de magnetização. Na figura 3.4.2.1 (no final deste capítulo) mostramos seu esquema. Existe uma válvula "one-way" que mantém a pressão constante no tanque de He de 2 psig (2 lib/pol). Dessa maneira o Hélio líquido é forçado a passar através de um capilar em direção à zona da amostra. A quantidade de Hélio que passa pelo capilar e conseqüentemente o fluxo de He que passa na zona da amostra é regulado por uma válvula de agulha, localizada no fundo do tanque de He. Este fluxo de He passa por um aquecedor de 20 Ohm e passando-se mais (ou menos) corrente, o gás é mais (ou menos) aquecido e conseqüentemente a amostra. Esta corrente é regulada por um controlador de temperatura do tipo PID (proporcional - integral - diferencial), que usa um sensor de GaAsAl, localizado na parede da zona da amostra próximo a

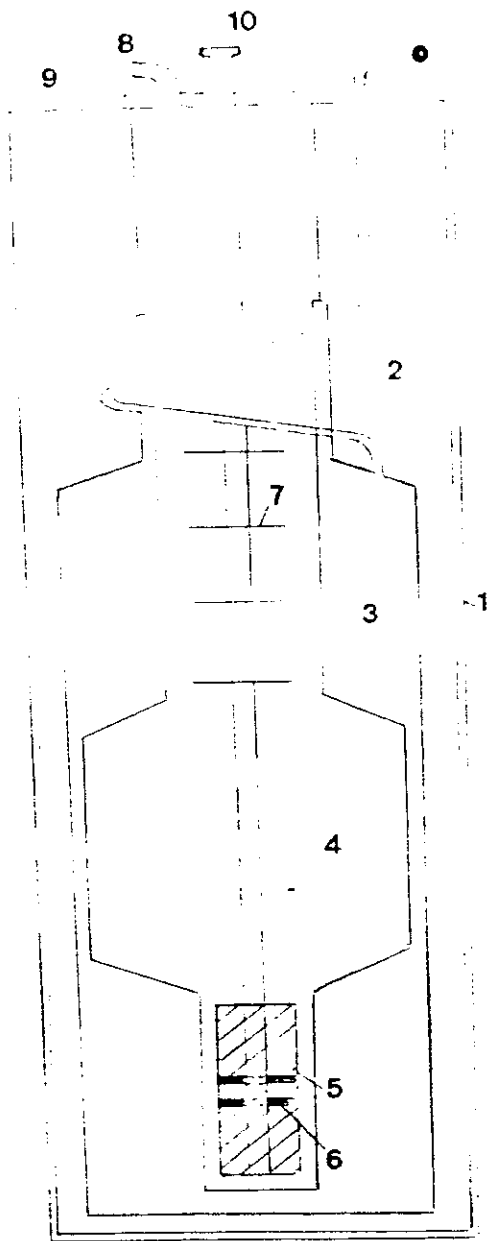
onde se localiza a amostra. A haste é a mesma usada com o criostato de He. As temperaturas de trabalho mínima e máxima são 81 e 300 K, respectivamente. Na fig. 3.4.3.1 (no final deste capítulo) é mostrado o desenho do criostato.

3.4.4 - Forno

Usamos um forno PAR mod. 151, especial para medidas de magnetização acima da temperatura ambiente. As medidas de temperatura foram feitas por um termopar do tipo Cromel-Alumel. Usamos uma fonte de corrente para aquecer a amostra e a máxima potência dissipada é de 6-8 Watts. Trabalhamos sempre com uma atmosfera inerte (de gás He), com uma pressão de 1/3 de atmosfera. Isso para evitar a oxidação da amostra e permitir um melhor contato térmico entre o termopar e a amostra.

3.4.5 - Medidas de Magnetização à Campo Alto

Usamos um criostato com uma bobina super-condutora que fornece um campo de até 80 kOe, aproximadamente. A temperatura mínima de trabalho é de 1,66 K. Na figura 3.4.5.1 mostramos um esboço dos tanques de He e N₂ e na figura 3.4.5.2 o sistema de controle temperatura.



- 1-tanque de N_2 com parede dupla (com alto vácuo)
- 2- N_2 líquido
- 3-tanque de He (alto vácuo)
- 4-He líquido
- 5-bobina super-condutora
- 6-bobina de detecção do sinal
- 7-discos de aço-inox para evitar contato térmico com o ambiente por irradiação e convecção.
- 8-saída de He para a recuperação
- 9-saída de N_2 para a atmosfera
- 10-entrada do sistema de controle de temperatura

fig. 3.4.5.1- Esboço do criostato.

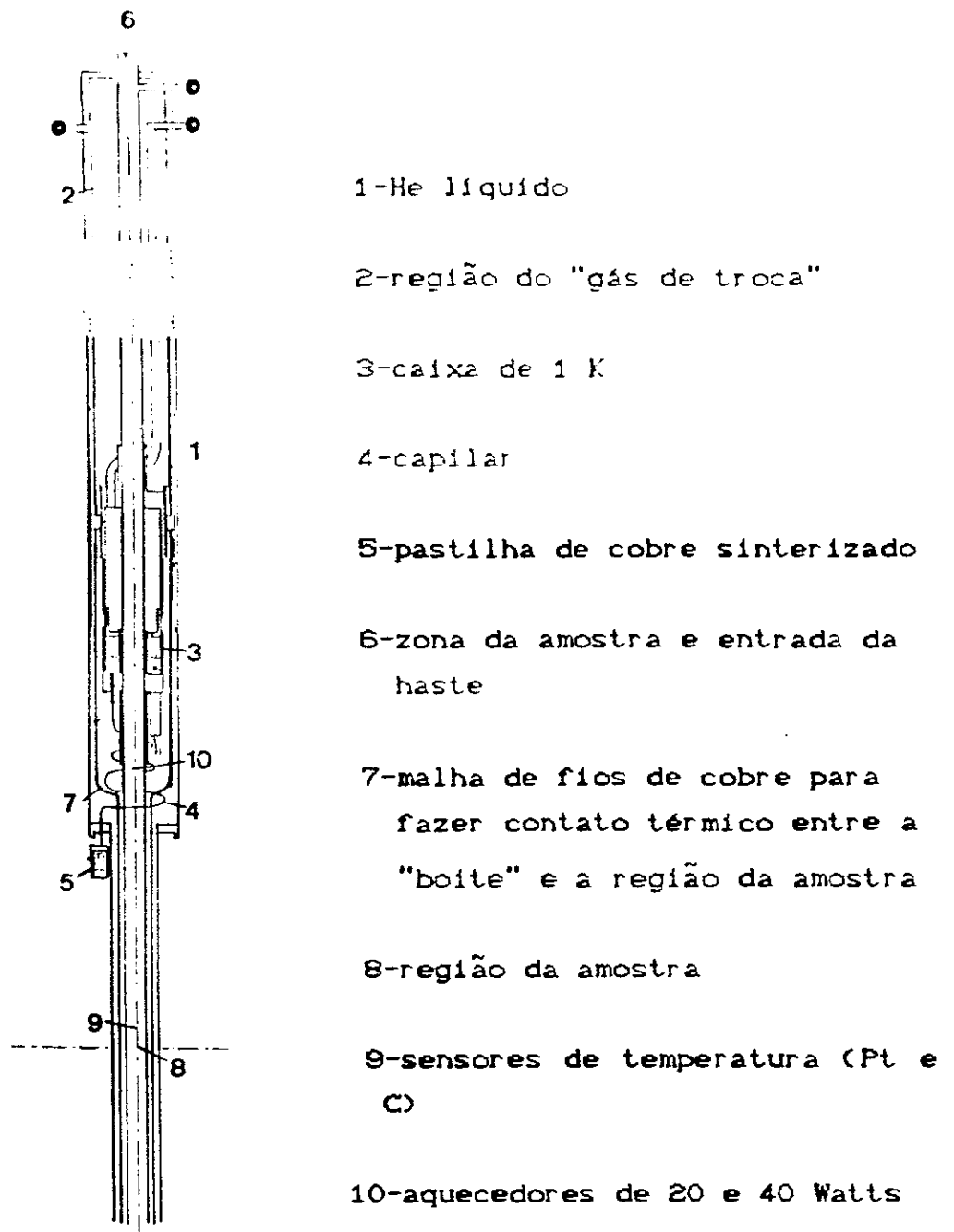


fig.3.4.5.2- Esboço do sistema de controle de temperatura.

Este é um criostato de "gás de troca". Para diminuir o contato térmico entre o He líquido e o ambiente é feito alto vácuo nas regiões 1 e 3, é colocado N_2 líquido na região 2, e

alguns discos de aço-inox no suporte da bobina super-condutora. O N_2 evaporado vai para atmosfera, e o He evaporado vai para a criogenia pela linha de recuperação para ser novamente liquefeito.

A bobina super-condutora é feita de filamentos de NbTi ($T_c=9K$). Cada fio possui 60 filamentos e estão imersos em uma matriz de cobre. A corrente máxima na bobina é de 80 Amperes correspondendo à um campo de 73,68 KOe. Existe um "switch" que é um fio super-condutor que fica em paralelo com a bobina. Ele permite a bobina operar em modo persistente. Existe um aquecedor (≈ 10 Ohms) próximo ao "switch", passando (ou não) corrente, que desliga (ou liga) o "switch", não deixando (ou deixando) a bobina em modo permanente. Existem alguns diodos para proteger a fonte de voltagens reversas (voltagens induzidas na bobina quando se reduz a corrente). Um conjunto de resistores em paralelo à bobina são colocados para dissipar a energia armazenada, caso a bobina fique no estado normal. Ver figura 3.4.5.3.

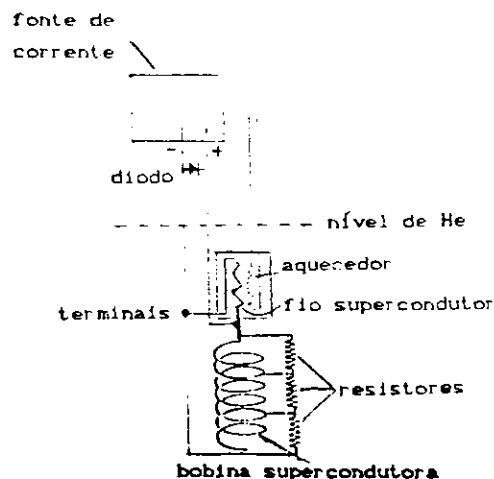


fig.3.4.5.3- Bobina supercondutora e o sistema de proteção.

O sistema de controle de temperatura fica imerso em He líquido. Na região 2 do "gás de troca" é feito alto vácuo ($\approx 2 \times 10^{-6}$ mbar) quando queremos isolar termicamente a região da amostra do He líquido (para medidas em temperaturas acima à 4,2 K) e um bom vácuo ($\approx 10^{-5}$ mbar) quando queremos fazer contato térmico (medidas em temperatura de He(l)). Para medidas acima de 4,2 K é usado um controlador do tipo-PID, que possui dois resistores, um de 20 e um de 40 Ohms. O de 40 Ohms é usado para temperaturas mais altas. Para medidas em temperaturas abaixo de 4,2 K, é diminuída a pressão na caixa 1 K (região 3) com uma bomba vedada para He e esta pressão é monitorada por um pressostato. O conjunto, capilar mais pastilha de cobre sinterizado, possui uma impedância "ideal" que permite ao sistema alcançar uma temperatura mínima de 1,66 K. Existe uma malha de cobre (região 7) fazendo contato térmico entre a caixa e a região da amostra. É possível trocar de amostra várias vezes. Para impedir a entrada de ar e a formação de gelo durante a entrada da haste, é colocado gás de He (na zona da amostra) a uma pressão maior que a atmosférica, fazendo com que um fluxo de gás de He saia para a atmosfera, impedindo a entrada de ar.

A temperatura da amostra é medida com um resistor de Carbono (carbon glass resistor) para baixas temperaturas (1,6 - 45 K) e um resistor de platina de 45 K em diante. As correntes usadas são 10 μ A e 1mA, respectivamente.

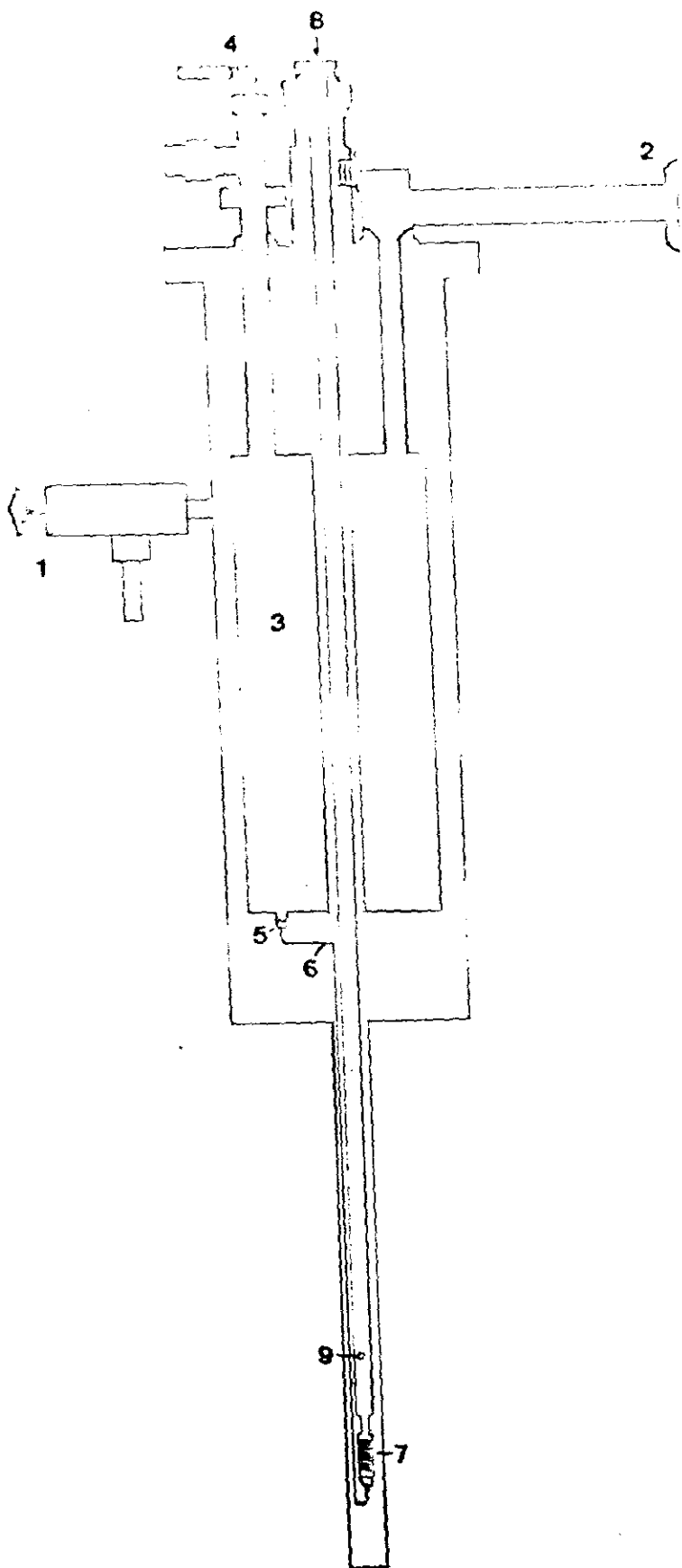
3.5 - Medidas de Magnetização

Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura para um campo magnético aplicado fixo (geralmente 60 Oe), e em função do campo para uma temperatura fixa, em várias temperaturas.

Nas medidas em função da temperatura a amostra é resfriada sem e com campo magnético aplicado(60 Oe).

Nas medidas em função do campo magnético a amostra é resfriada sem campo aplicado. Estas medidas foram feitas até 13 kOe e para várias temperaturas, desde a fase ordenada até a região de temperatura correspondente a fase paramagnética. Também vários ciclos de histerese foram feitos nesta faixa de temperatura. Para fazer estas medidas foram utilizados os criostatos de He e de N₂ e o forno.

No criostato com bobina super-condutora foram feitas medidas em função do campo até 75 kOe à temperatura de 4,2K.



- 1- válvula de vácuo
- 2- entrada do tubo de transferência.
- 3- tanque de He.
- 4- regulador da válvula de agulha.
- 5- válvula de agulha.
- 6- tubo capilar.
- 7- aquecedor.
- 8- região da amostra.
- 9- posição da amostra.

fig. 3.4.2.1- Desenho simplificado do criostato de He.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - Apresentação dos Resultados

4.1.1 - Raio-x

HfFe_2 , um dos extremos da série $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, apresenta uma mistura de fases estruturais, hexagonal C-14 e cúbica C-15, sendo a primeira predominante (44). Foram feitas várias tentativas para estabilizar uma única fase. Segundo Elliott (43), a fase hexagonal pode ser obtida fazendo-se um rápido resfriamento a partir de 1600°C , Nakamichi propôs fundir HfFe_2 fora da estequiometria com 10 % de Fe em excesso (42), e Livi adicionou um terceiro elemento (Si) e com 30 % Si conseguiu estabilizar a fase hexagonal (44). Com a adição de Al, a mistura das fases hexagonal C-14 e cúbica C-15 persiste até $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,85}\text{Al}_{0,15})_2$ (ver fig. 3.3.2.1.2). Notamos que próximo a 8% Al a fase cúbica C-15 é quase estabilizada. Foi feito tratamento térmico (800°C e 1 semana) no intervalo de concentração de HfFe_2 a $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,85}\text{Al}_{0,15})_2$ e não se conseguiu estabilizar uma das fases (38). De $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,85}\text{Al}_{0,15})_2$ a HfAl_2 obtivemos a fase hexagonal C-14 pura, sem tratamento térmico. Na figura 3.3.2.1.3 e na tabela 3.3.2.1.1 foi mostrado o gráfico dos parâmetros de rede a e c em função da concentração de Al e seus valores, respectivamente. Notamos que existe um aumento linear desses valores com o aumento da concentração de Al.

4.1.2 - Medidas de Magnetização em Função da Temperatura

Foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura em um campo magnético aplicado de 60 Oe desde 2 K até acima da temperatura de Curie T_C . Notamos nestas curvas que T_C decresce com o aumento da concentração de Al indo a zero próximo a 63% Al e que existe diferença nos valores de magnetização quando a amostra é resfriada sem (ZFC) e com (FC) campo aplicado (60 Oe). Isto é mostrado nas figuras de 4.1.2.1 a 4.1.2.10 para $x = 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55$ e $0,60$, respectivamente. A curva ZFC possui um pequeno patamar a baixas temperaturas, o qual é mais pronunciado nas concentrações: 40, 45 e 50% Al. Em seguida, a magnetização aumenta rapidamente atingindo um valor máximo que é praticamente o mesmo para as concentrações entre 15 e 50% Al, como é mostrado na figura 4.1.2.1.13. A curva FC, por sua vez, possui um valor máximo a 4,2 K e é sempre decrescente com o aumento de temperatura. Se a curva ZFC é interrompida e a amostra é resfriada (agora com campo aplicado) os valores de magnetização não retornam aos valores anteriores e sim para valores maiores. Assim, a curva ZFC é irreversível em relação a temperatura. Por outro lado, a curva FC é reversível. Este ponto será visto na seção 4.2.

As amostras mais diluídas (de 63 a 100% Al) possuem uma magnetização com um valor da ordem ou abaixo do limite de sensibilidade do magnetômetro, dificultando ou impedindo a medida. As amostras com T_C acima da temperatura ambiente (15, 20 e 25 % Al) não puderam ser resfriadas com campo aplicado até baixas temperaturas, já que medimos acima da temperatura

ambiente com o forno e abaixo com o criostato de He.

Um fato interessante é que a diferença da susceptibilidade dc ($\chi \equiv M/H$) a 4,2 K entre as curvas ZFC e FC $\Delta\chi = M/H_{FC}(4,2K) - M/H_{ZFC}(4,2K)$ depende da concentração de Al, com um máximo em 45% Al (fig. 4.1.2.1.11), aproximadamente, e para uma dada concentração depende fortemente do campo magnético aplicado, diminuindo exponencialmente com o aumento do campo. Ver na fig. 4.1.2.1.12 (a) e (b) para 45% Al.

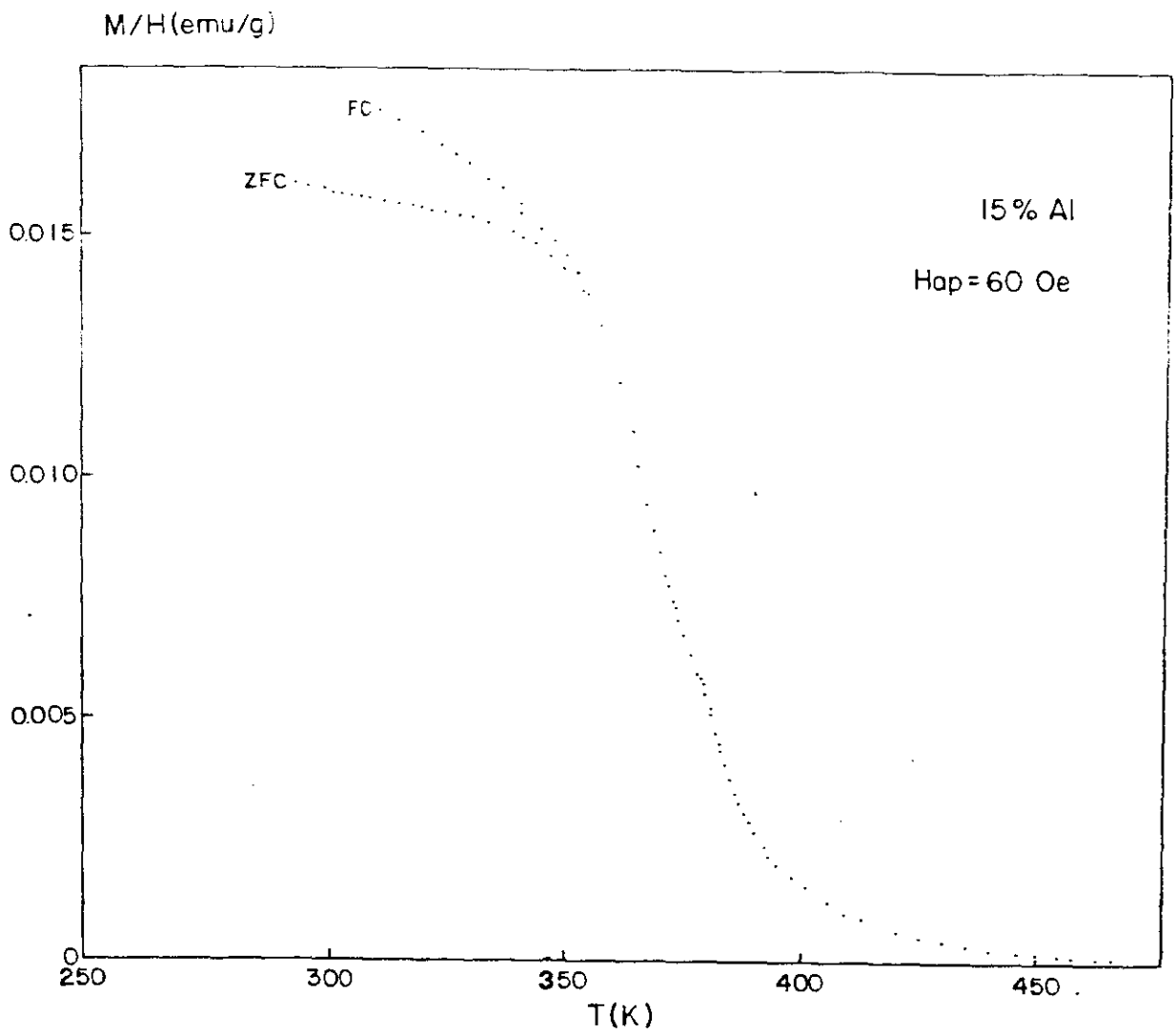


fig. 4.1.2.1.1- Magnetização em função da temperatura para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.85}\text{Al}_{0.15})_2$

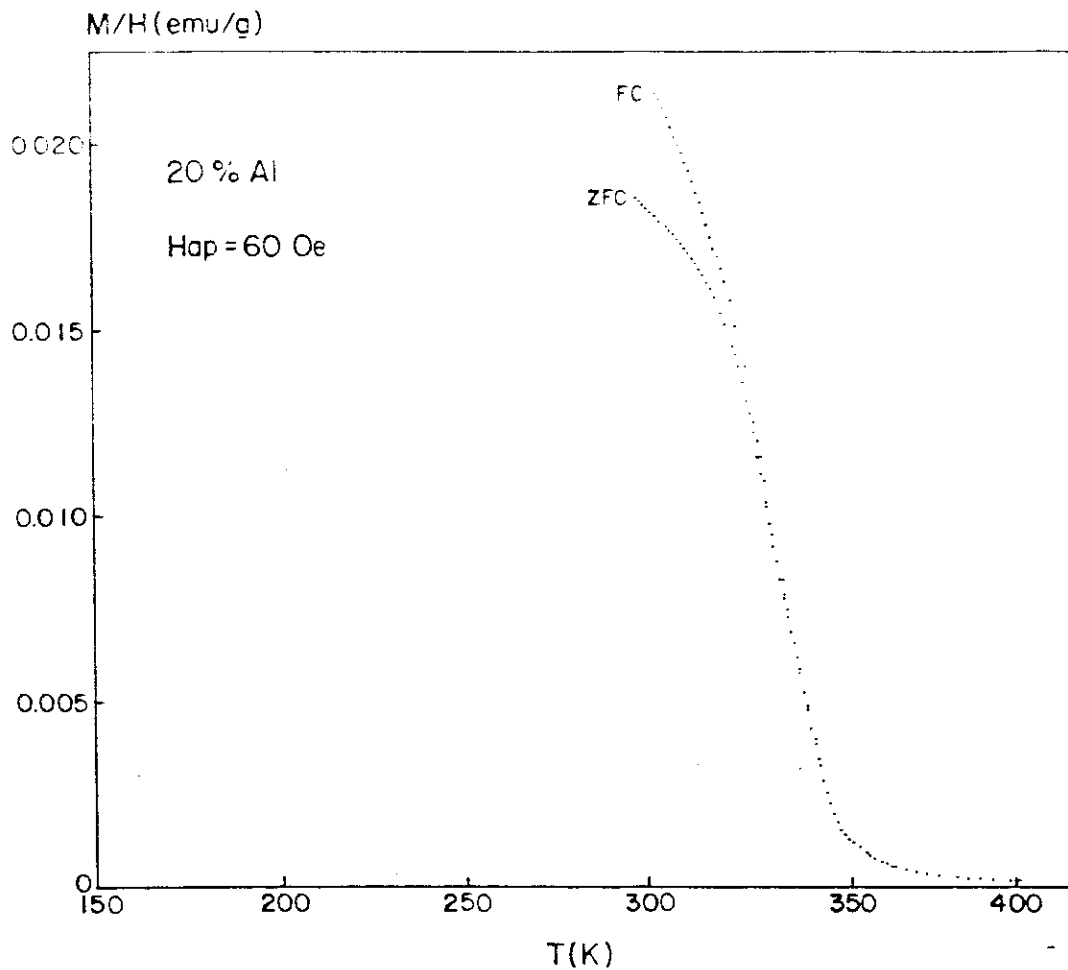


fig. 4.1.2.1.2- Magnetização em função da temperatura para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.80}\text{Al}_{0.20})_2$.

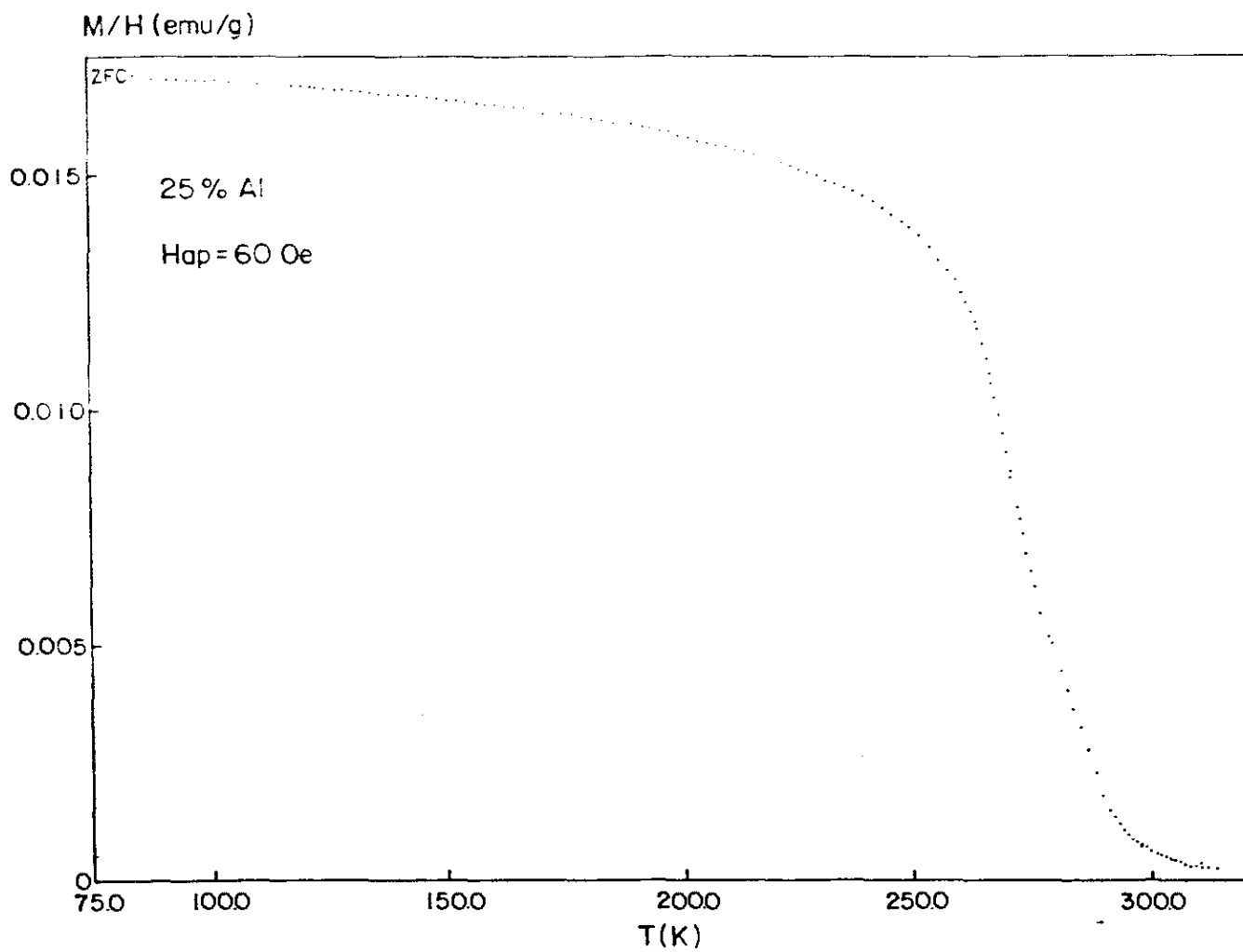


fig. 4.1.2.1.3- Magnetização em função da temperatura para $Hf(Fe_{0.75}Al_{0.25})_2$

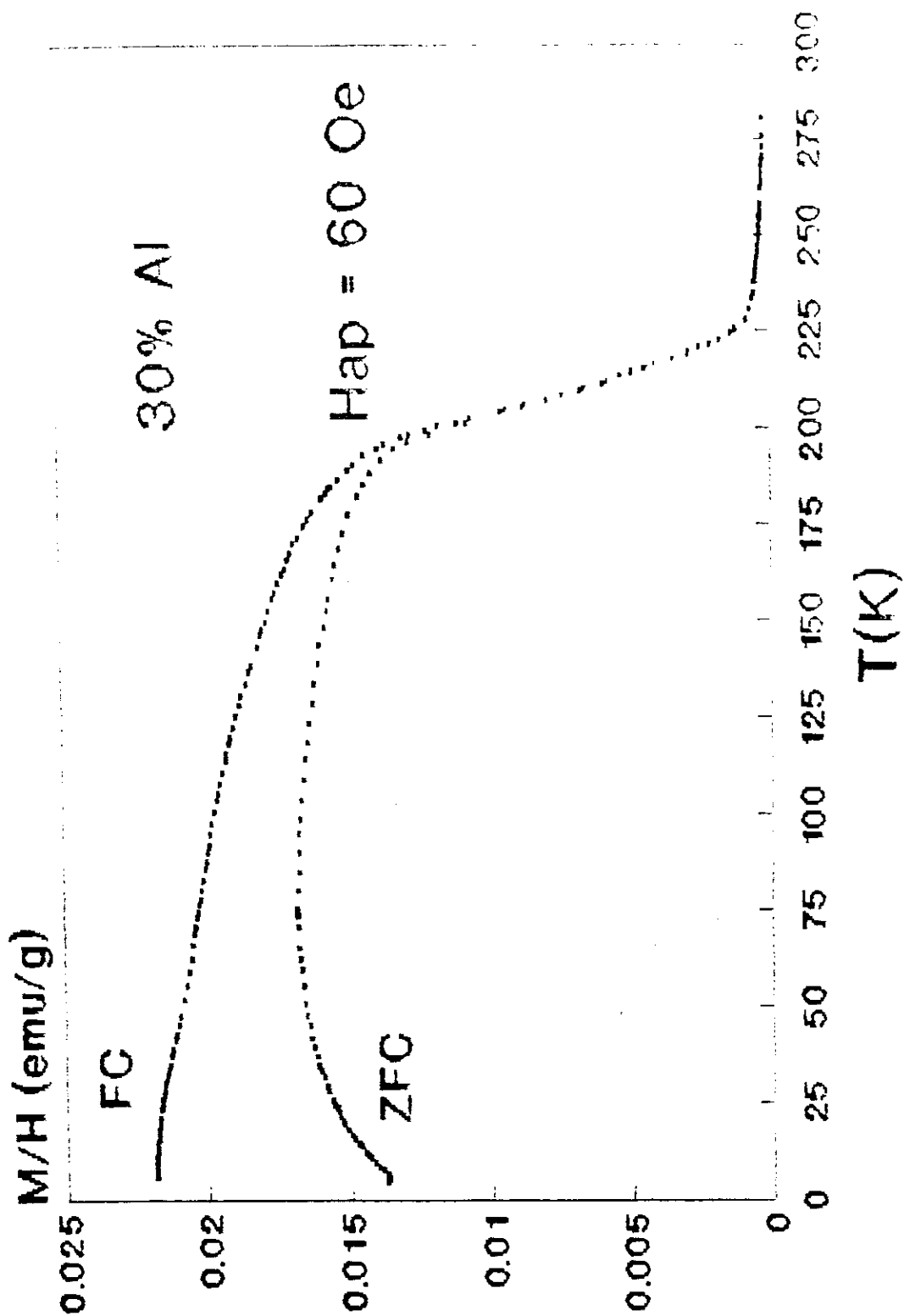


fig.4.1.2.1.4- Magnetização em função da temperatura para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.70}\text{Al}_{0.30})_2$.

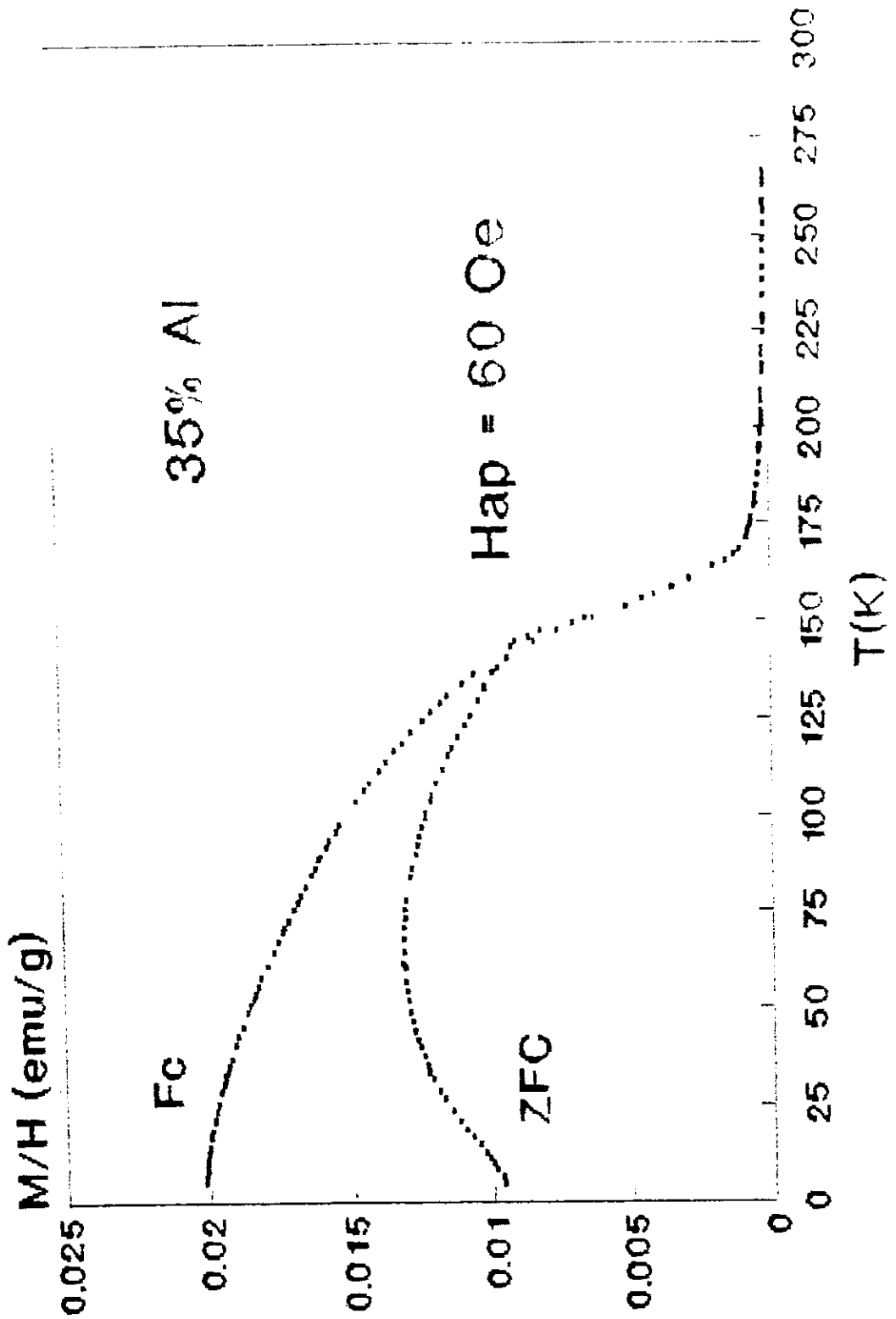


fig. 4.1.2.1.6- Magnetização em função da temperatura para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.35})_2$.

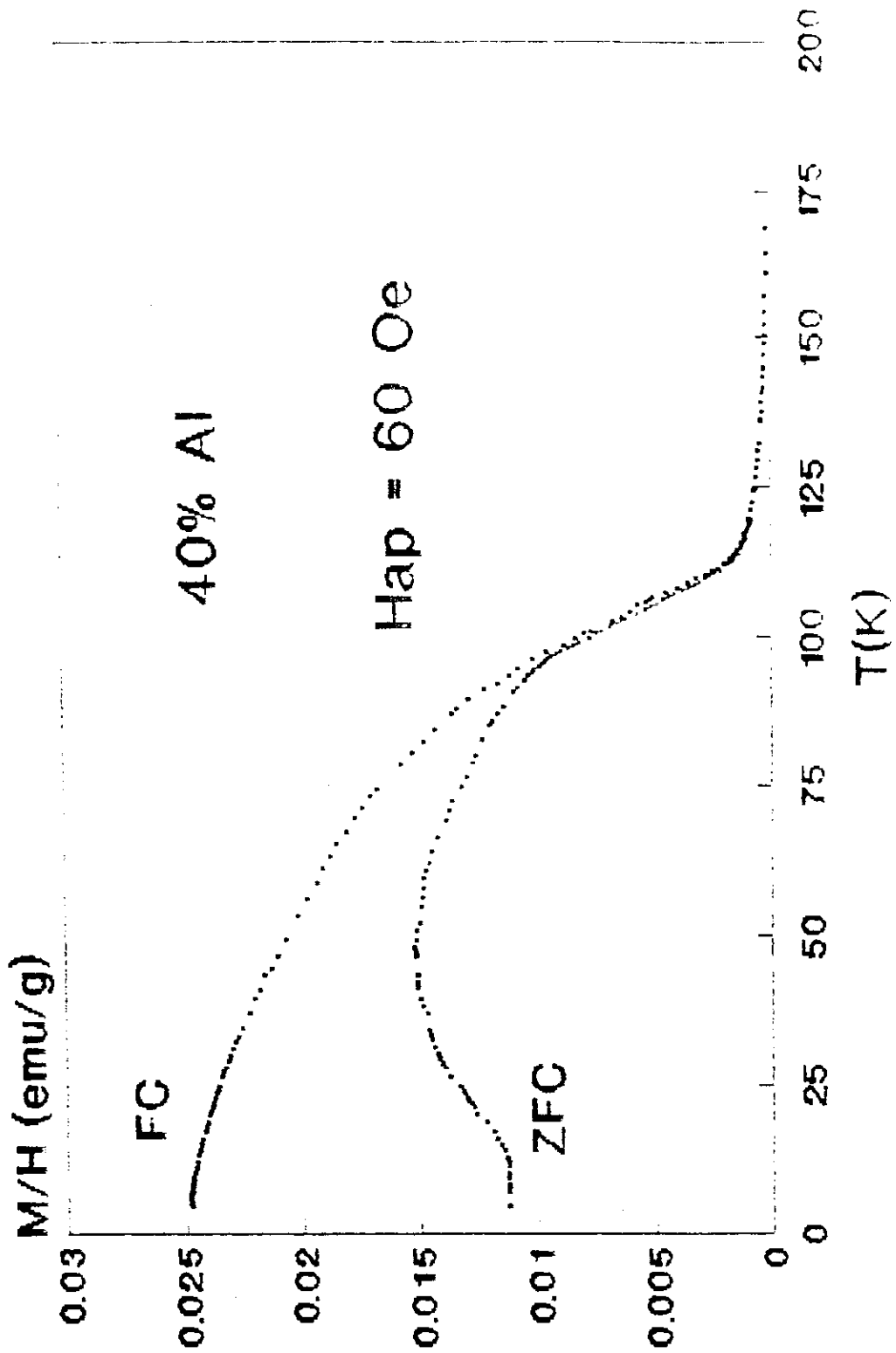


fig. 4.1.2.1.7- Magnetização em função da temperatura para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.60}\text{Al}_{0.40})_2$.

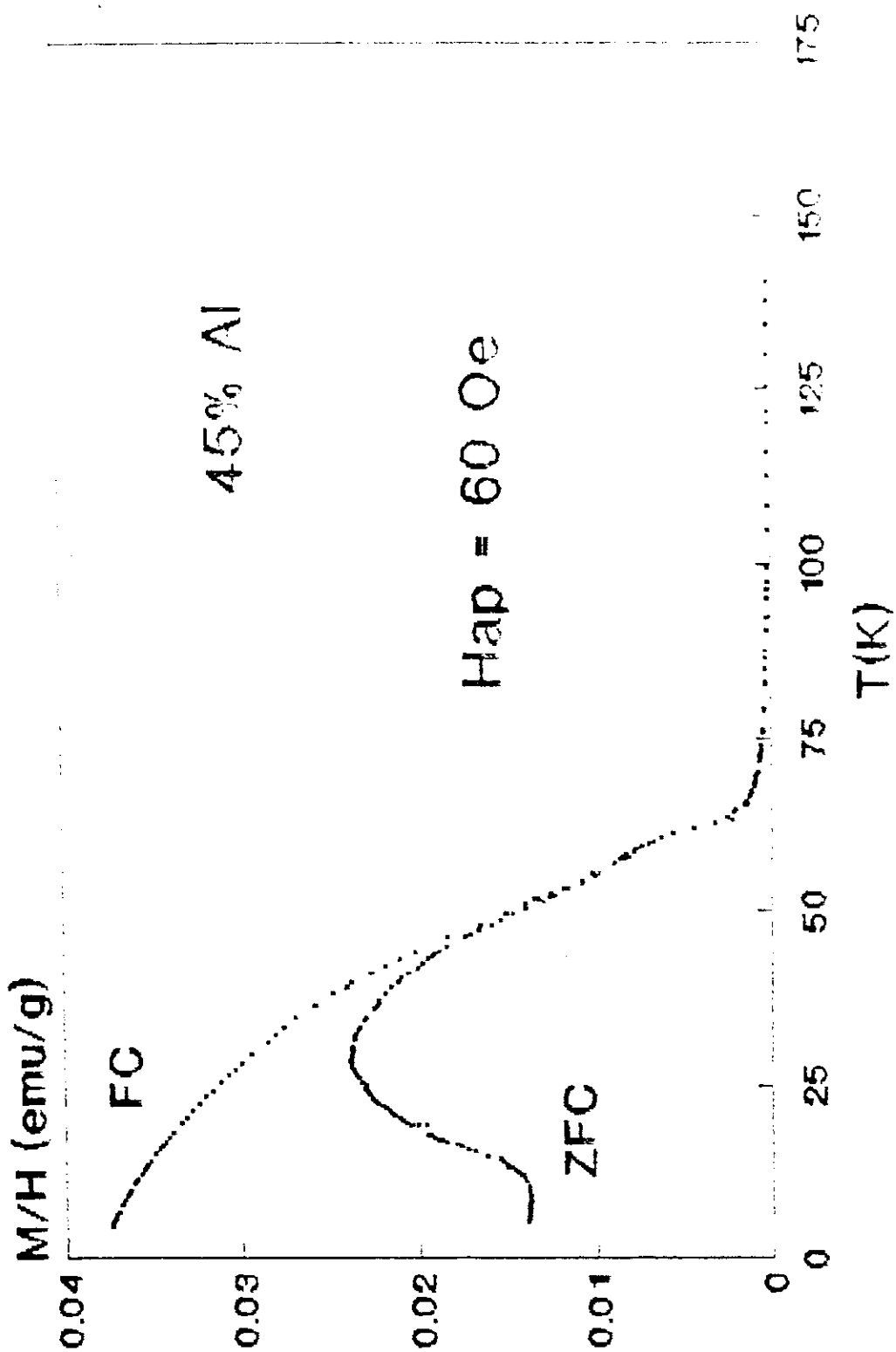


fig. 4.1.2.1.8- Magnetização em função da temperatura para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.55}\text{Al}_{0.45})_2$

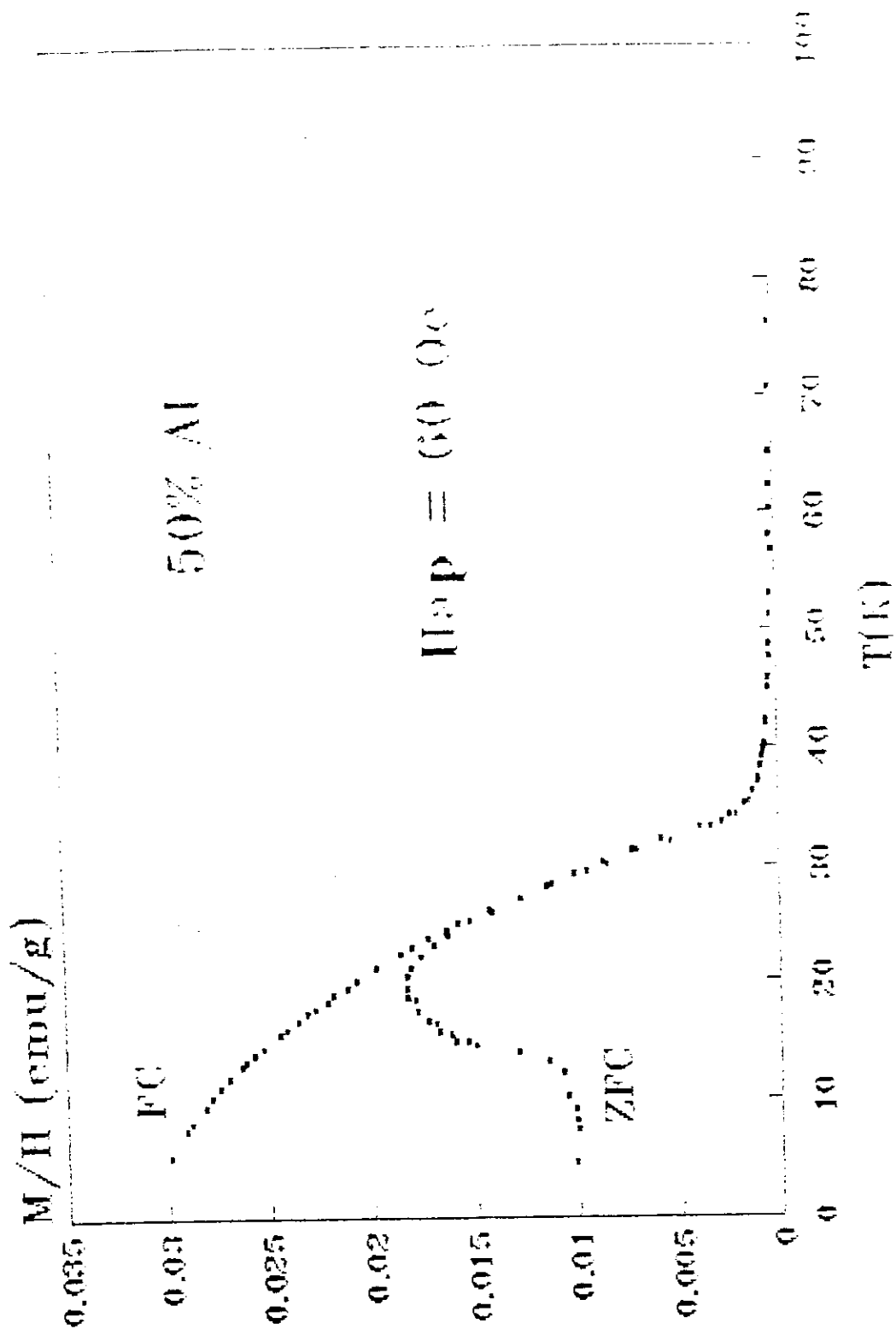


fig.4.1.2.1.8- Magnetização em função da temperatura para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.50}\text{Al}_{0.50})_2$.

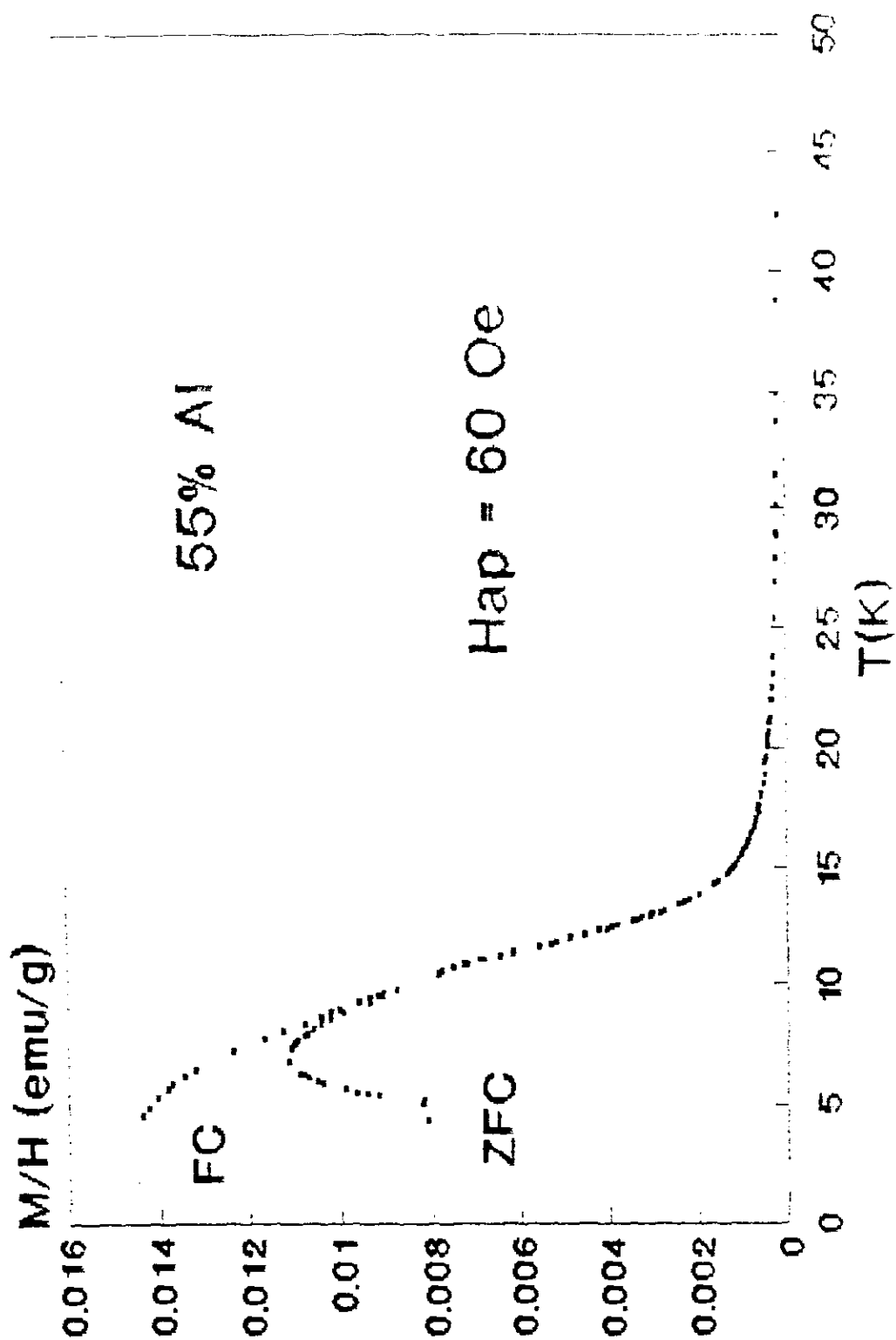


fig. 4.1.2.1.9- Magnetização em função da temperatura para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,45}\text{Al}_{0,55})_2$.

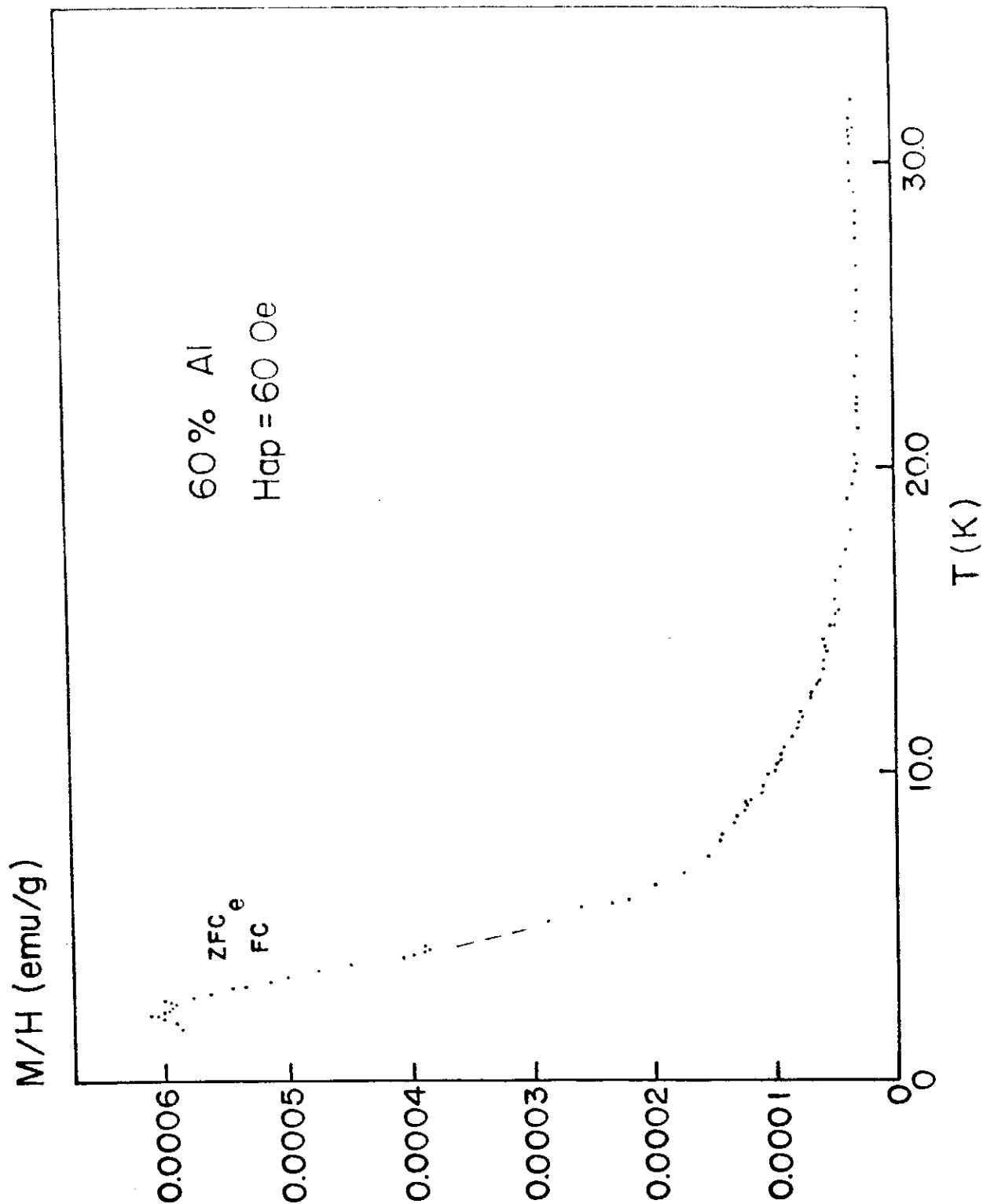


fig. 4.1.2.1.10- Magnetização em função da temperatura para $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,40}\text{Al}_{0,60})_2$.

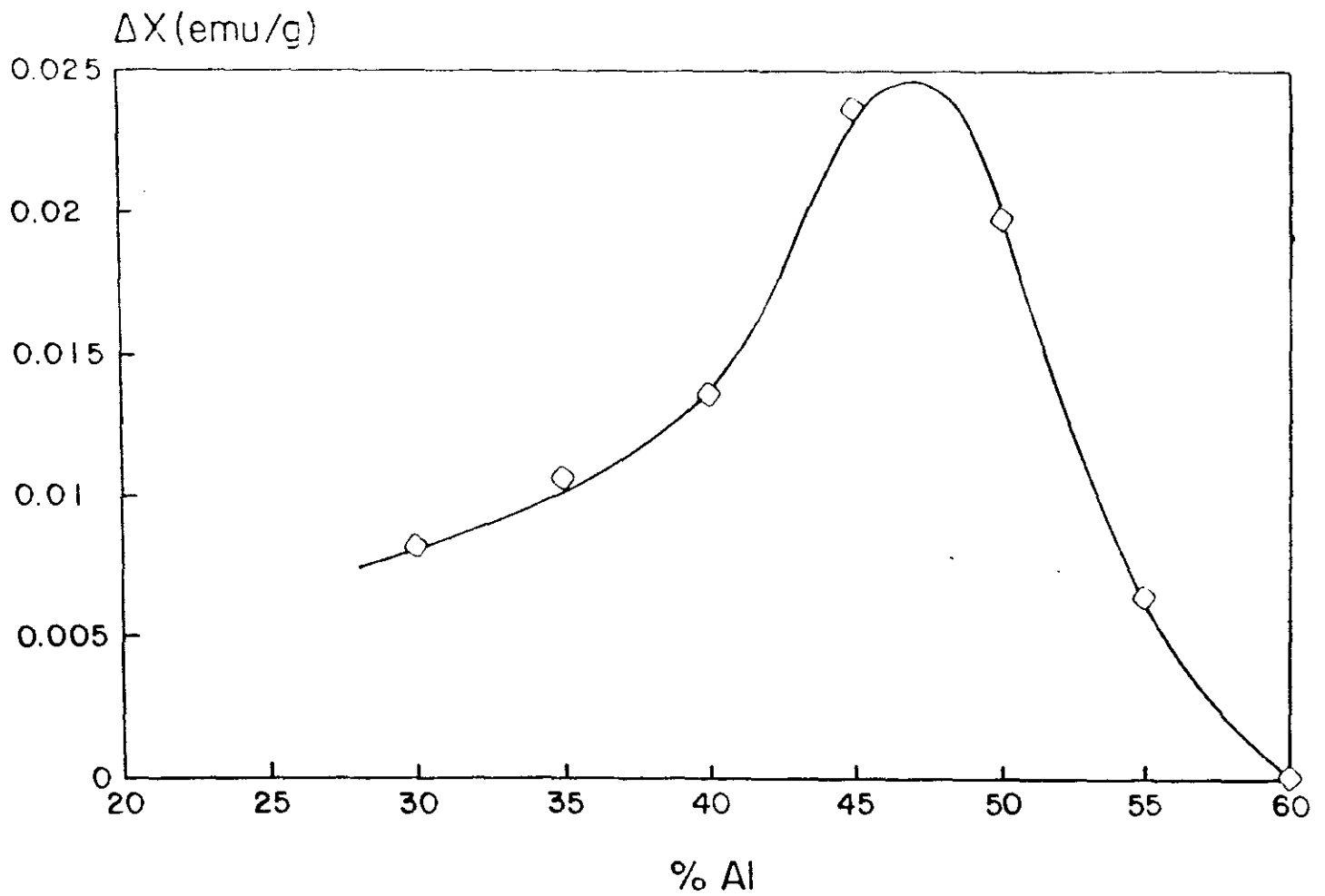


fig. 4.1.2.1.11- $\Delta\chi = M/H_{FC}(4,2K) - M/H_{ZFC}(4,2K)$ em função da concentração de Al.

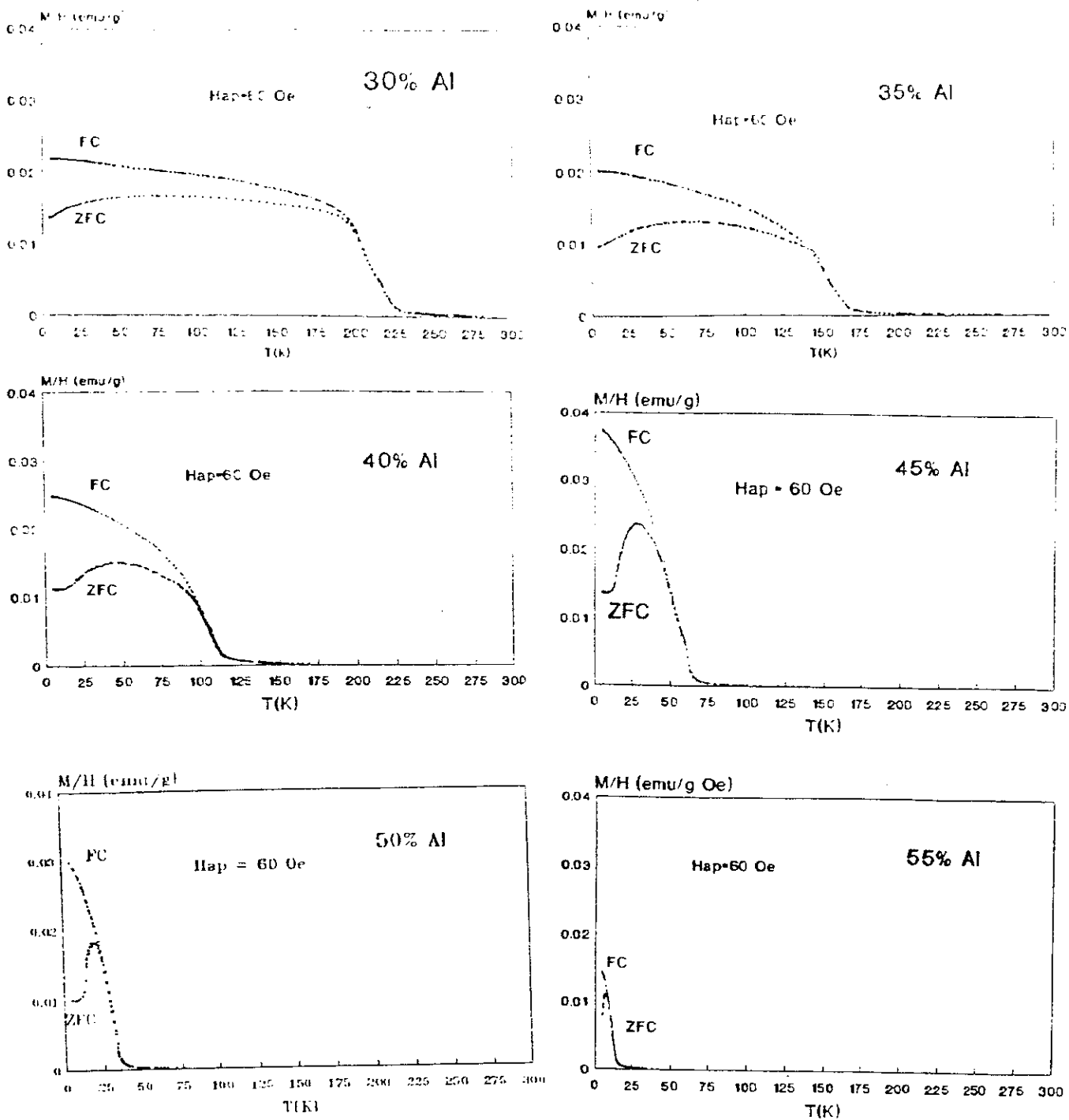


fig.4.1.2.1.13- Magnetização em função da temperatura para 30, 35, 40, 45, 50, 55 % Al. Todas as curvas estão na mesma escala.

4.1.3 - Susceptibilidade ac

Foram feitas medidas de susceptibilidade ac nas amostras de $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,60}\text{Al}_{0,40})_2$ e $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,60}\text{Al}_{0,50})_2$. Estas medidas foram feitas no CRTBT/CNRS - Grenoble por J. L. Tholence (fig.4.1.3.1 e fig.4.1.3.2). Definindo T_C como a temperatura onde é máxima a susceptibilidade, encontramos 110 e 32 K para 40 e 50% Al, respectivamente. Esses valores de T_C são praticamente iguais aos obtidos por extrapolação de $M^2 \times T$ para $M = 0$, que são 110 e 33 K para 40 e 50% Al, respectivamente.

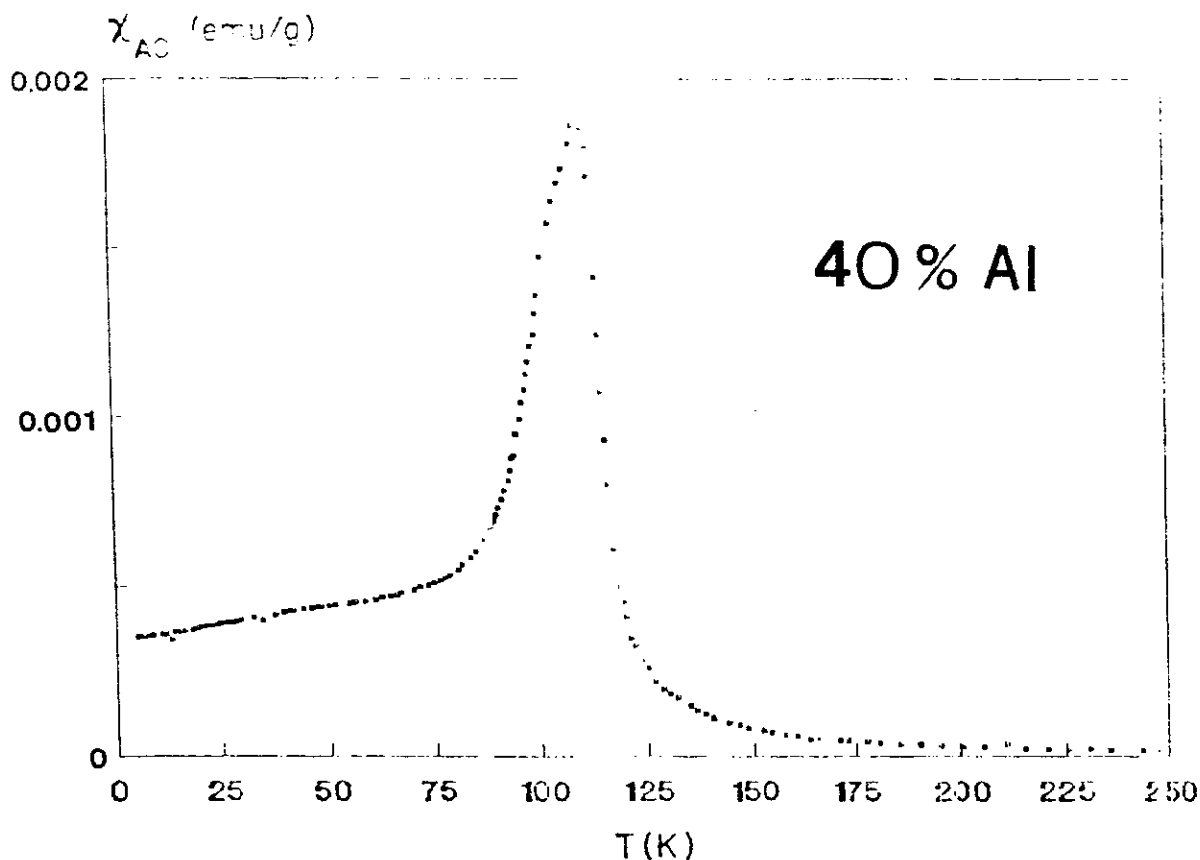


fig.4.1.3.1 - Susceptibilidade vs. temperatura para 40% Al, $f = 119$ Hz.

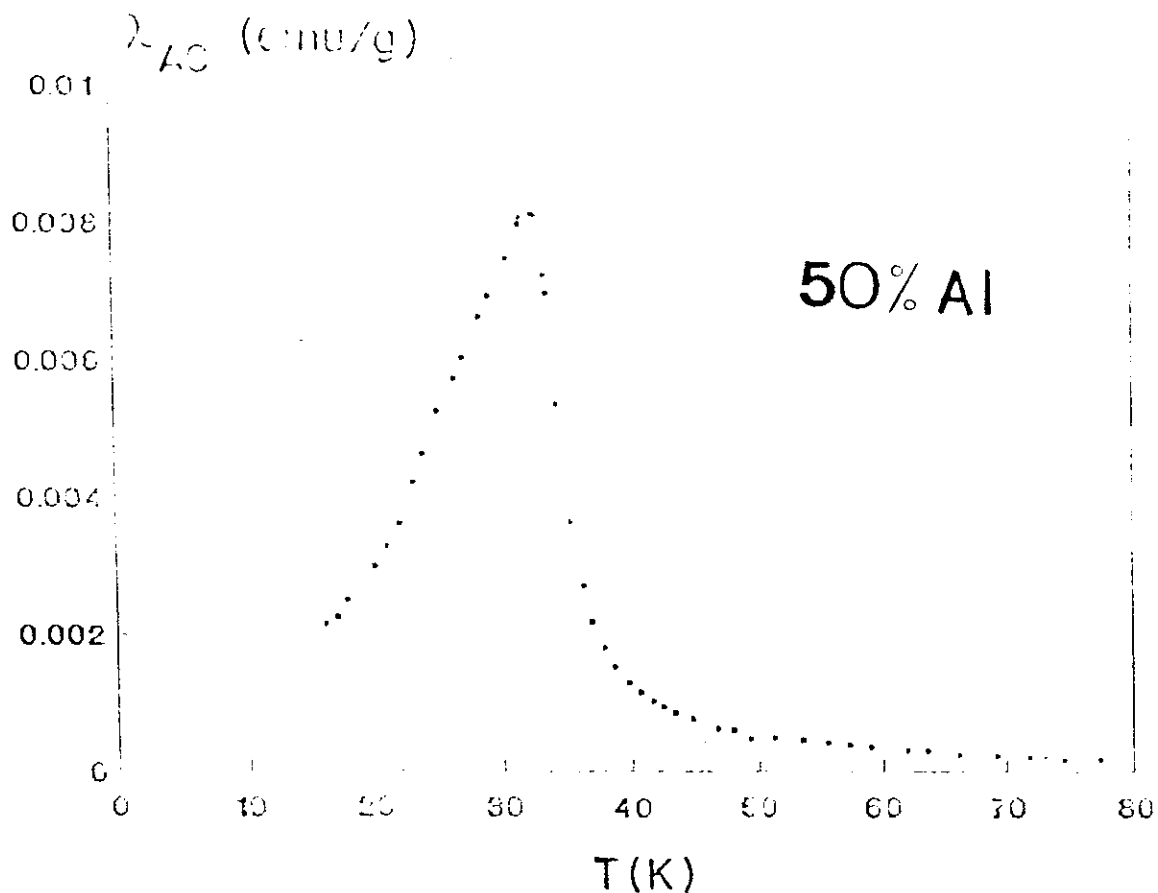


fig.4.1.3.2 - Susceptibilidade vs. temperatura para 50% Al, $f = 119$ Hz.

4.1.4 - Medidas de Magnetização em Função do Campo Magnético Aplicado

Foram feitas medidas de magnetização em função do campo aplicado até 13 kOe para várias temperaturas nas concentrações entre 15 e 60% Al (figuras 4.1.4.1 a 4.1.4.10) e até 70 kOe a 4,2 K entre 15 e 70% Al (figuras 4.1.4.11 e 4.1.4.12). As amostras de 90 e 100% Al ($HfAl_2$) possuem um sinal abaixo do limite de sensibilidade do magnetômetro. Das medidas a campo alto foram tirados os valores de magnetização

de saturação, através da extrapolação de $M \times 1/H$ para $1/H = 0$. Isto supondo que exista saturação quando $H \rightarrow \infty$.

A baixas temperaturas, até 8 K aproximadamente, nas amostras mais concentradas em Al (40,45,50 e 55% Al) os valores de magnetização são aproximadamente constante até um valor crítico de campo (chamado campo de propagação H_p) e em seguida para campos maiores a magnetização aumenta rapidamente. No entanto, a magnetização não alcança a saturação a 13 kOe. Isto é mais evidente, nas amostras mais concentradas em Al, onde a saturação não é alcançada mesmo a 70 kOe.

Existe histerese nas curvas de magnetização, e a área contida no ciclo de histerese decresce rapidamente com o aumento de temperatura (figura 4.1.4.13). Este rápido decrescimento também acontece para o campo coercivo H_C . As curvas de histerese foram medidas com a amostra resfriada sem e com campo aplicado, não existindo diferença entre elas. Devemos chamar atenção para o fato de que apesar de não haver saturação a 13 kOe, e existir efeito de tempo (seção 4.5) na região desmagnetizante (entre 0 e H_C), H_C é definido como o campo necessário para desmagnetizar a amostra.

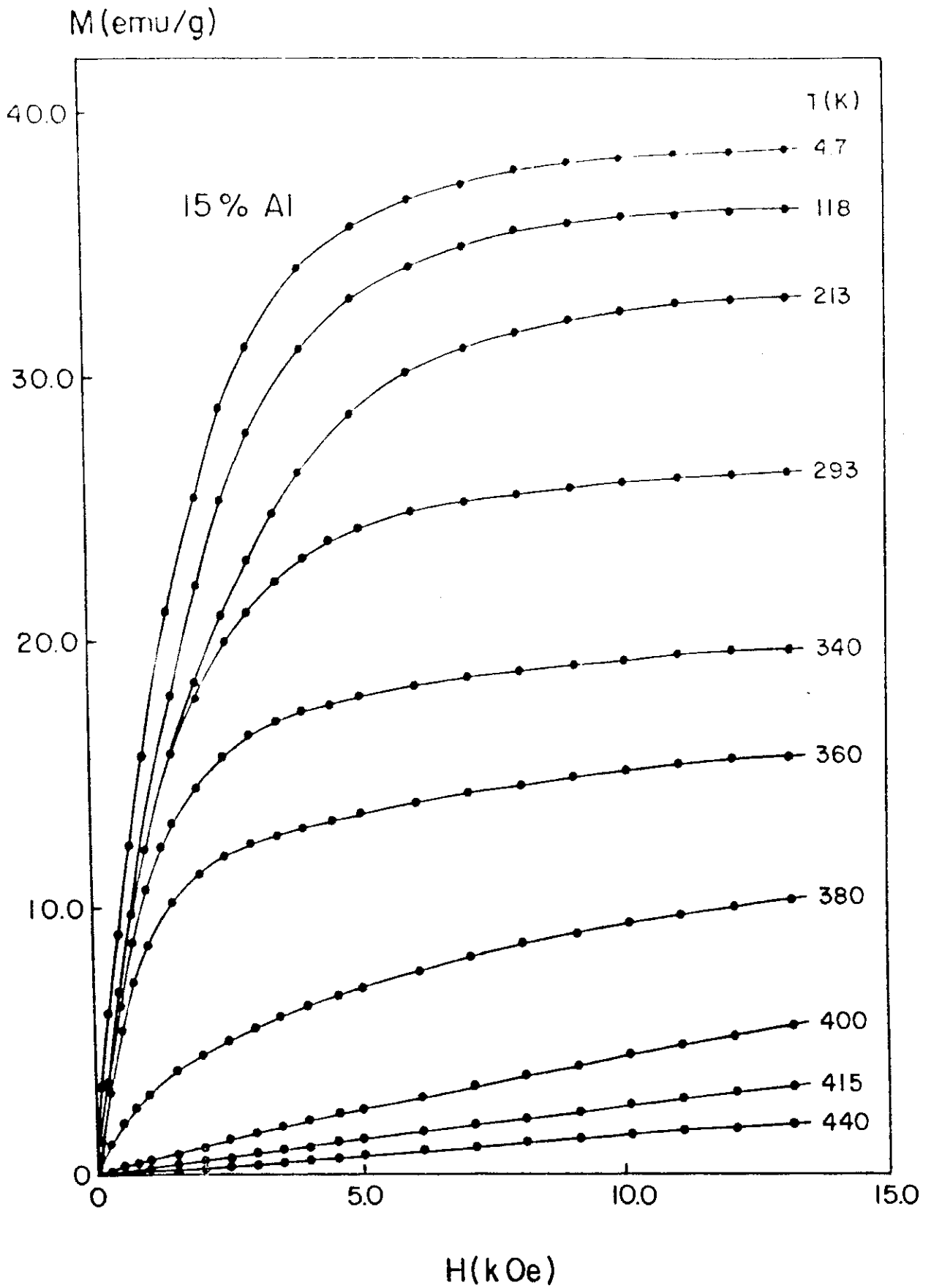


fig. 4.1.4.1- Magnetização em função do campo magnético aplicado $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.85}\text{Al}_{0.15})_2$.

M(emu/g)

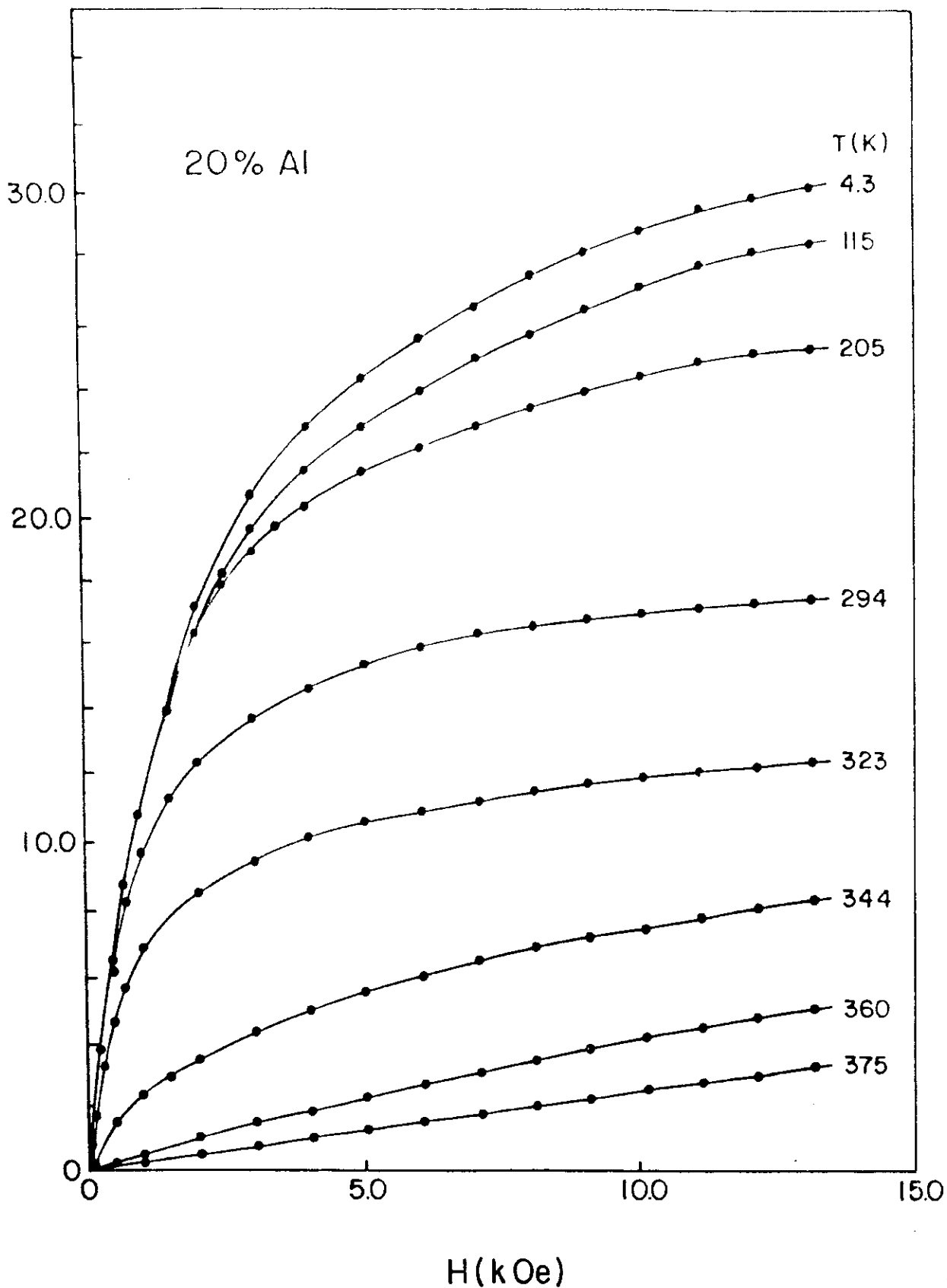


fig. 4.1.4.2- Magnetização em função do campo magnético aplicado $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.80}\text{Al}_{0.20})_2$.

M(emu/g)

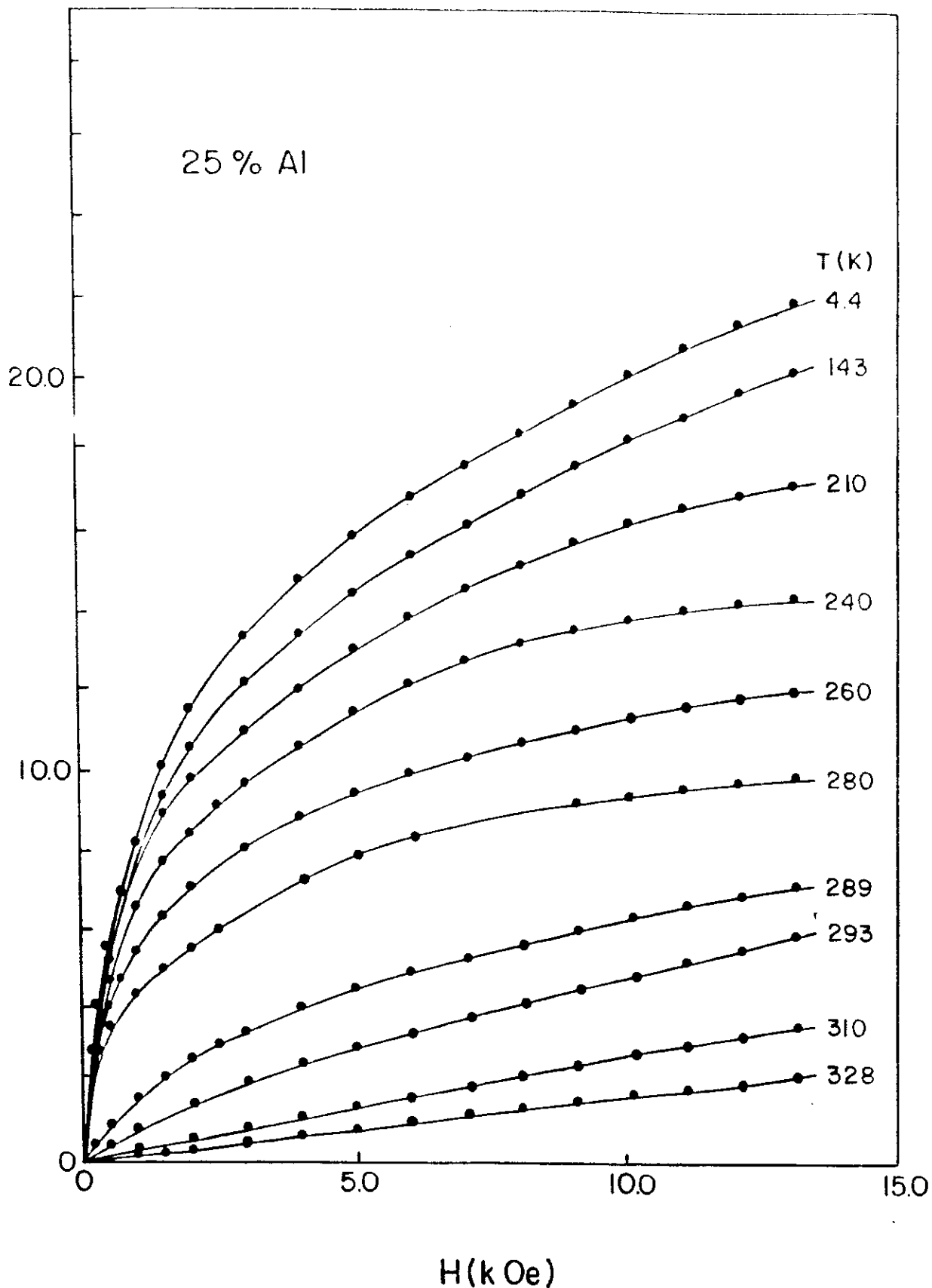


fig. 4.1.4.3- Magnetização em função do campo magnético aplicado $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_2$

M(emu/g)

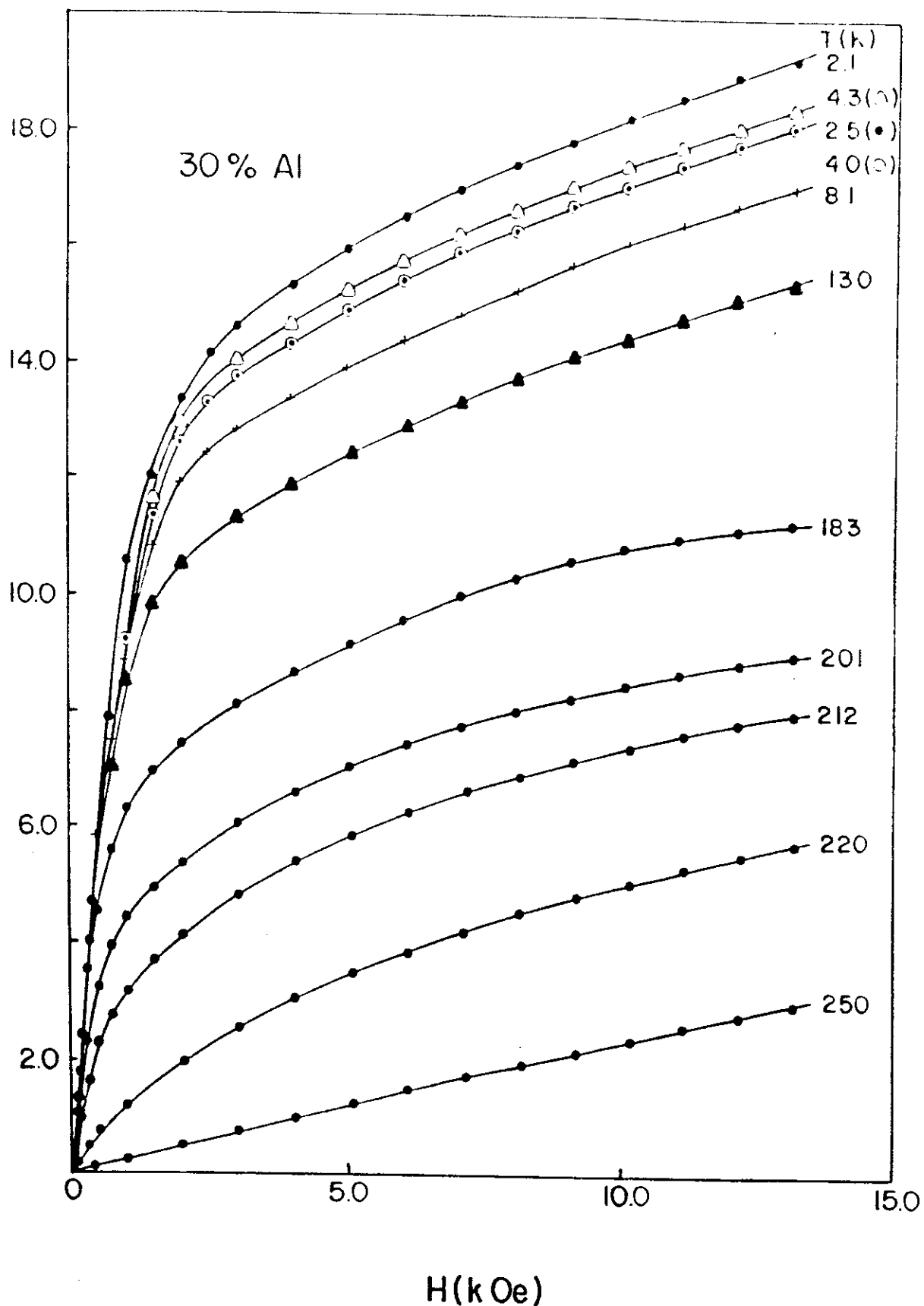


fig.4.1.4.4- Magnetização em função do campo magnético aplicado $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.70}\text{Al}_{0.30})_2$

M(emu/g)

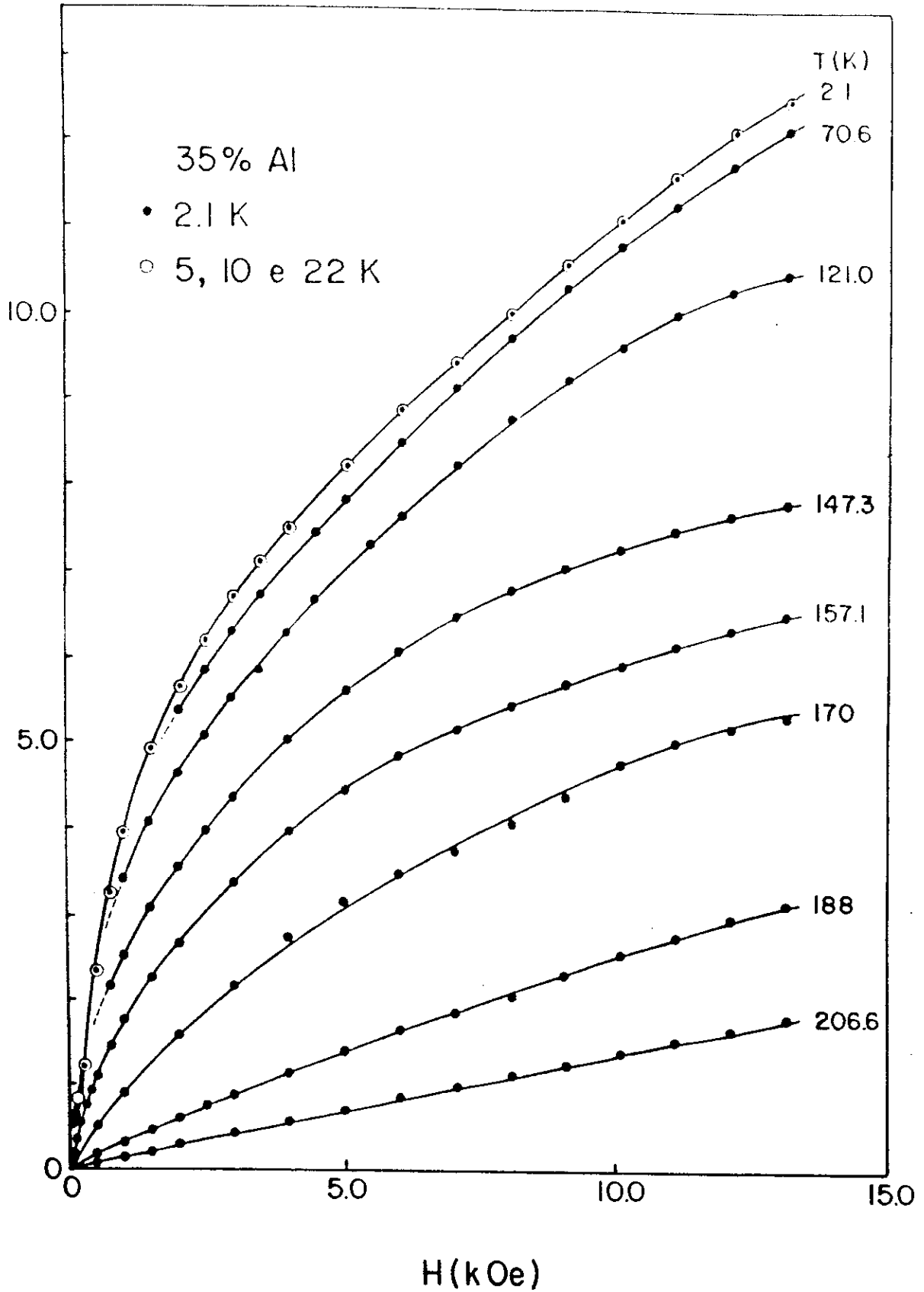


fig. 4.1.4.5- Magnetização em função do campo magnético aplicado $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.35})_2$.

M (emu/g)

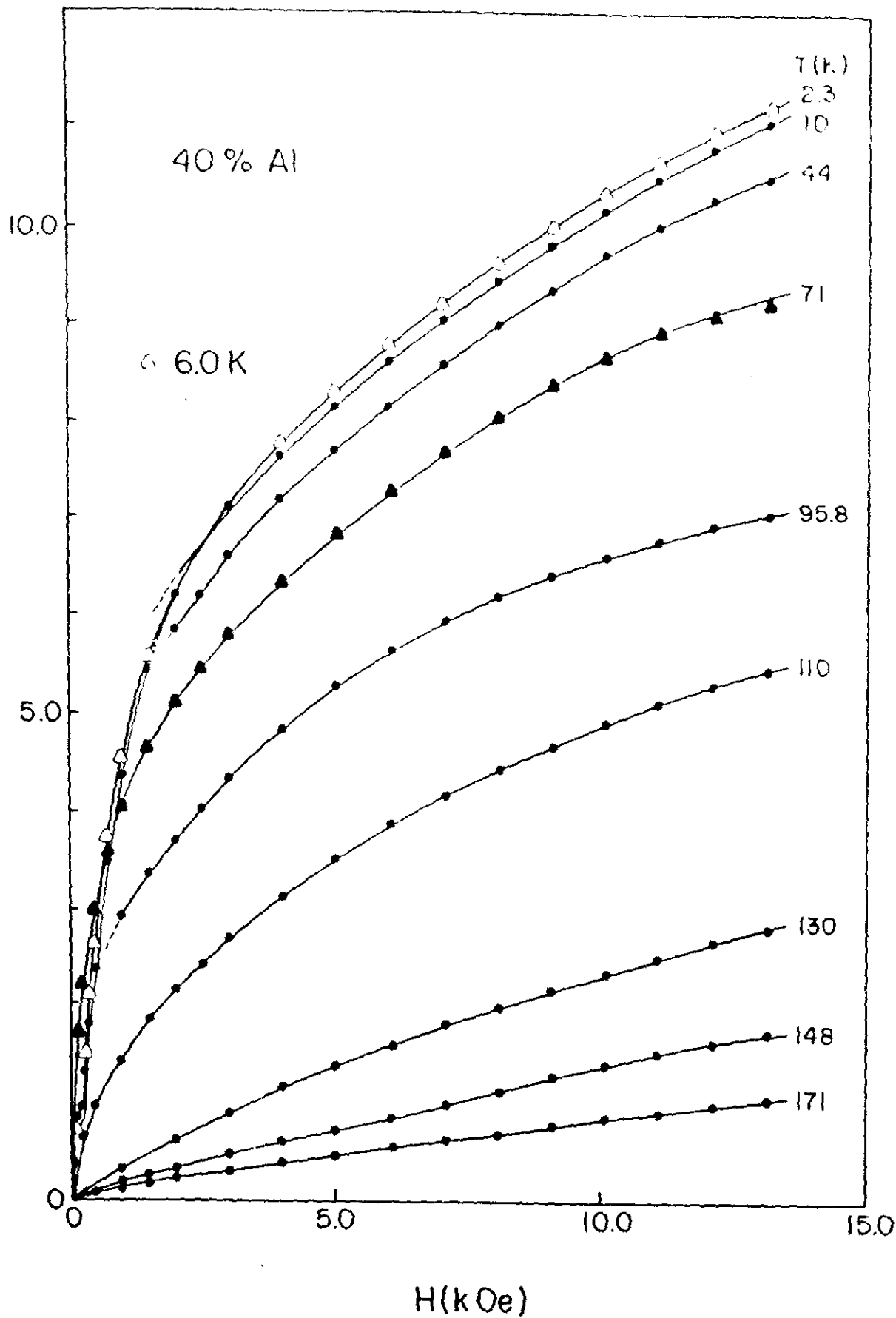


fig. 4.1.4.6- Magnetização em função do campo magnético aplicado $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,60}\text{Al}_{0,40})_2$

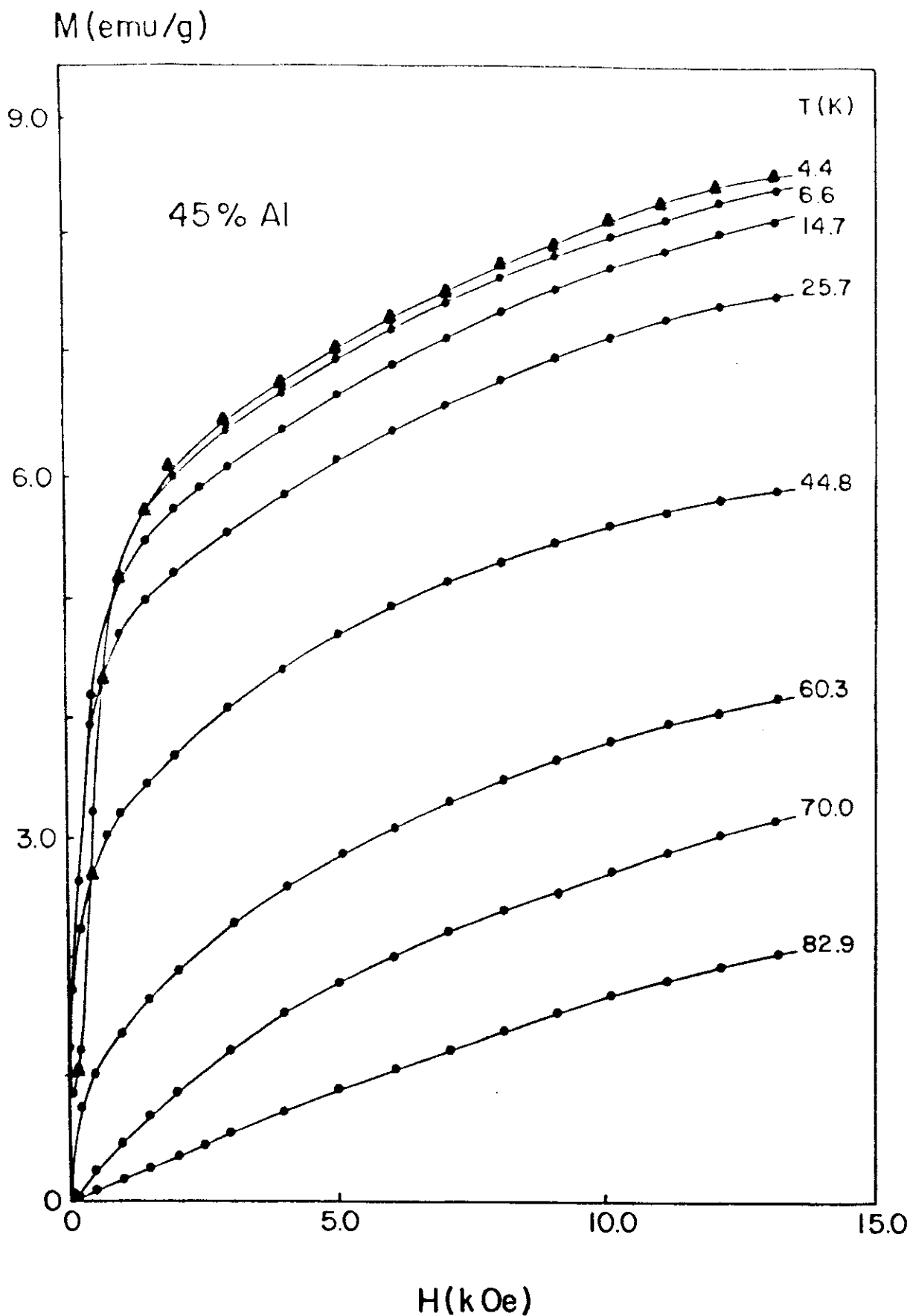


fig. 4.1.4.7- Magnetização em função do campo magnético aplicado $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.55}\text{Al}_{0.45})_2$.

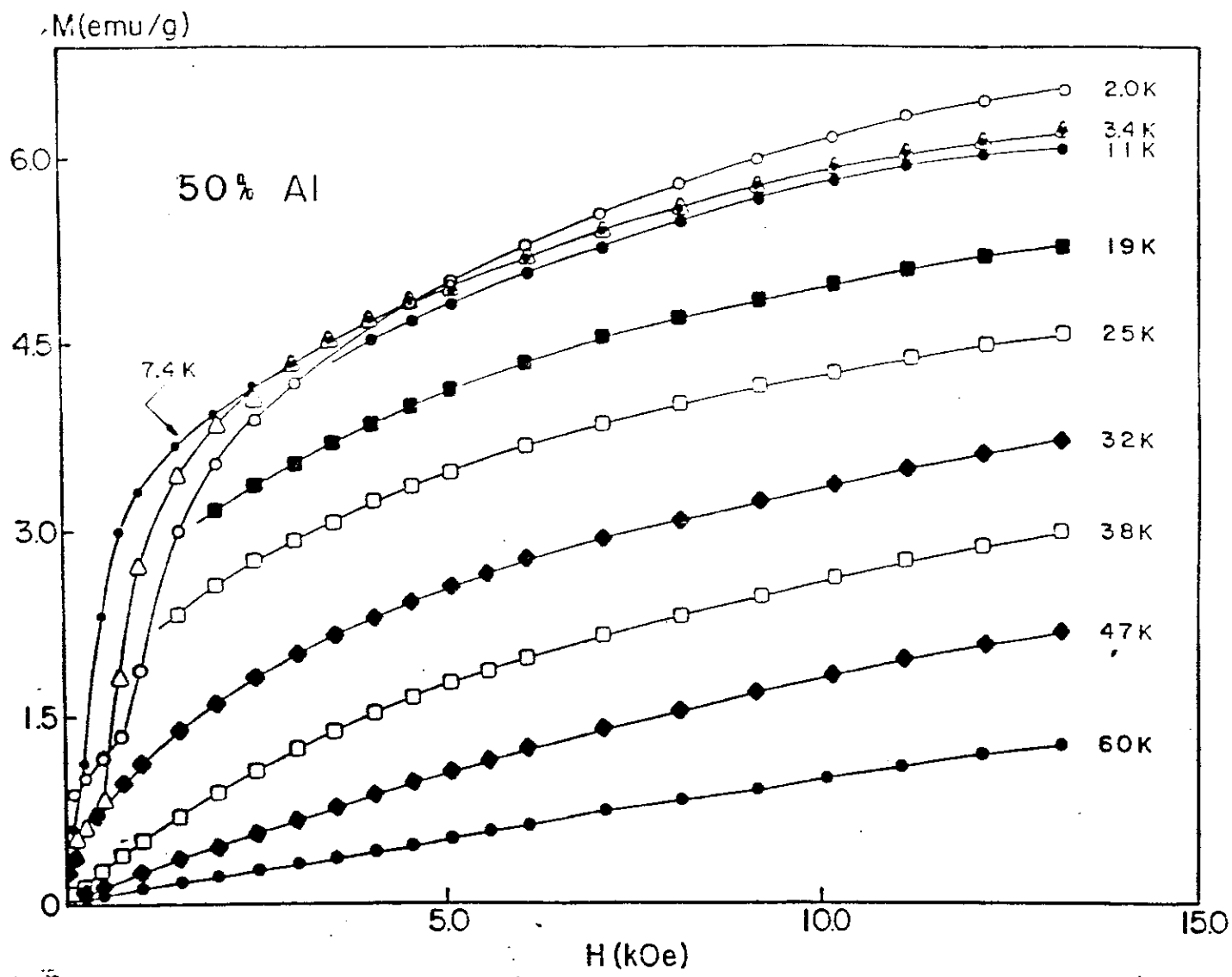


fig. 4.1.4.8- Magnetização em função do campo magnético aplicado $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2$

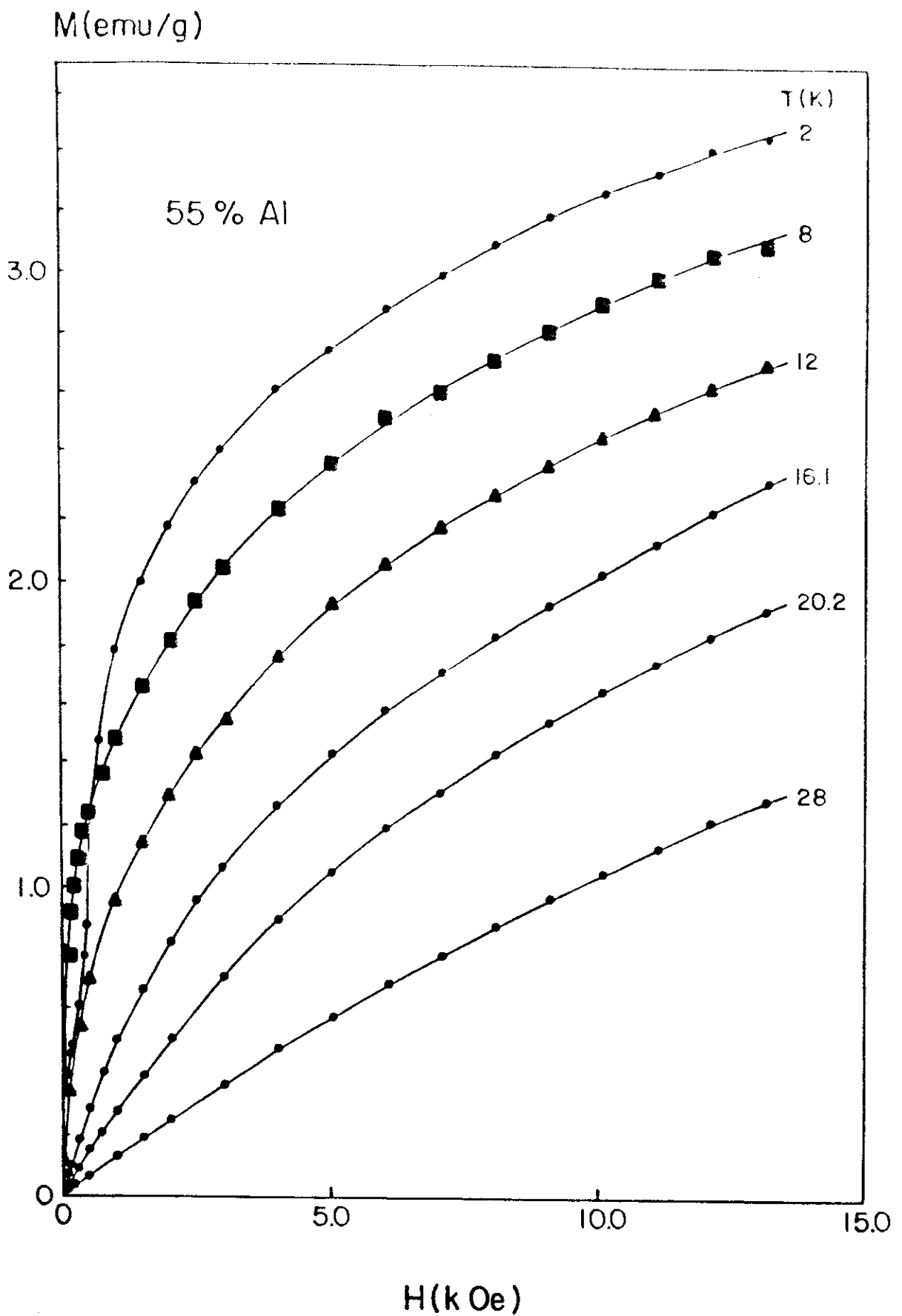


fig.4.1.4.9- Magnetização em função do campo magnético aplicado $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,45}\text{Al}_{0,55})_2$.

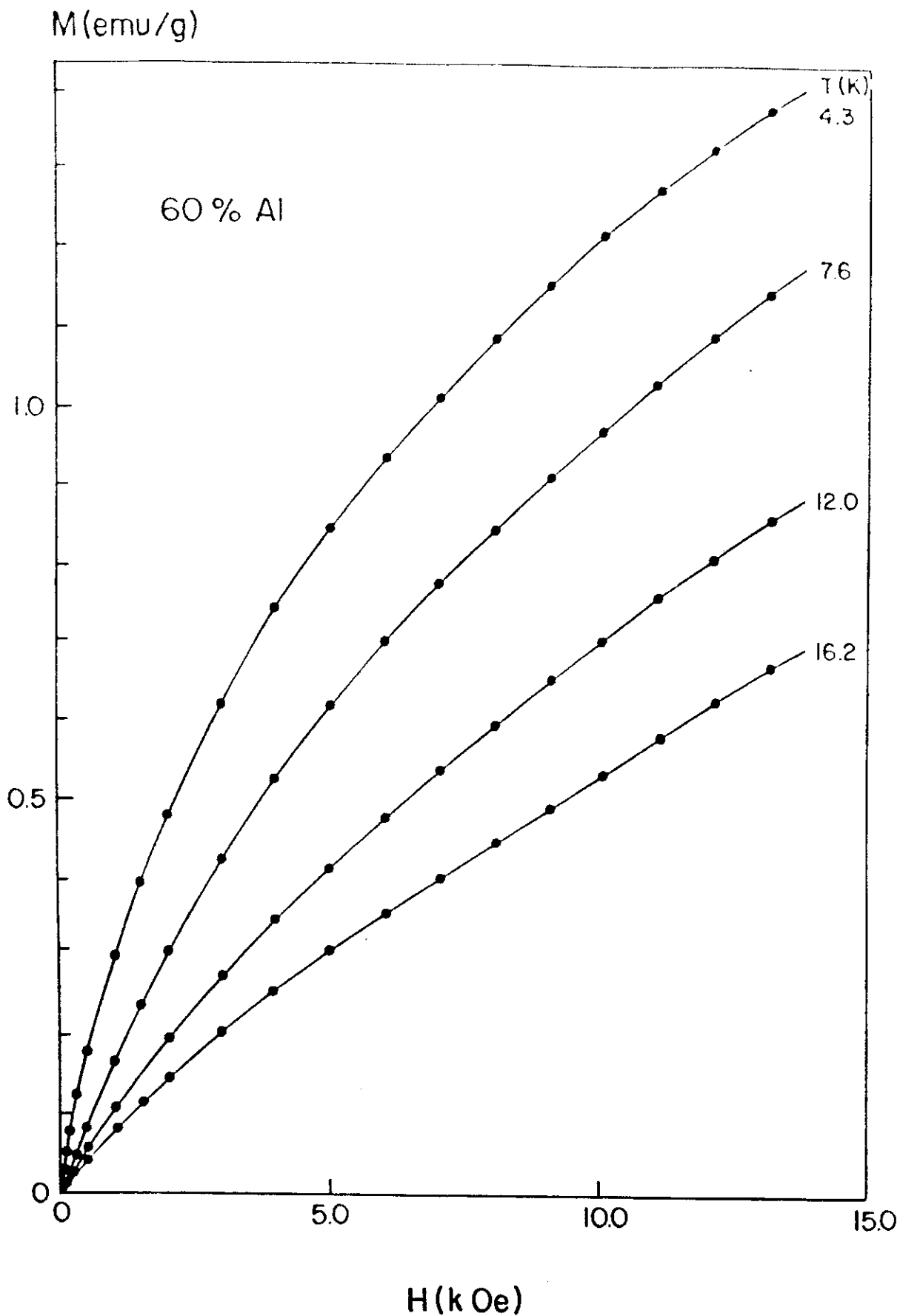


fig.4.1.4.10- Magnetização em função do campo magnético aplicado $\text{Hf}(\text{Fe}_{0.40}\text{Al}_{0.60})_2$.

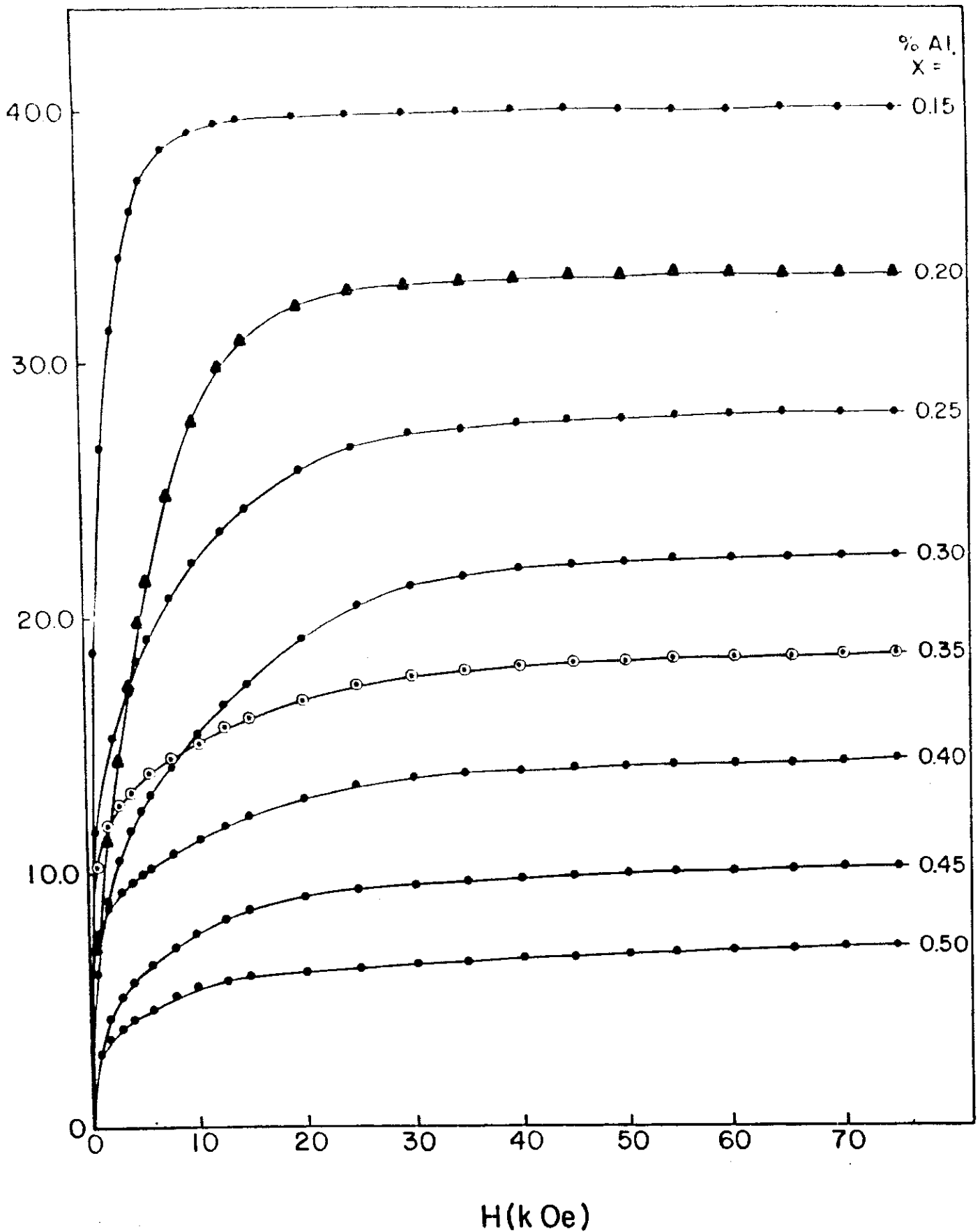


fig. 4.1.4.11- Magnetização em função do campo magnético aplicado até 75 kOe de 15 a 45 % Al a 4,2 K.

M (emu/g)

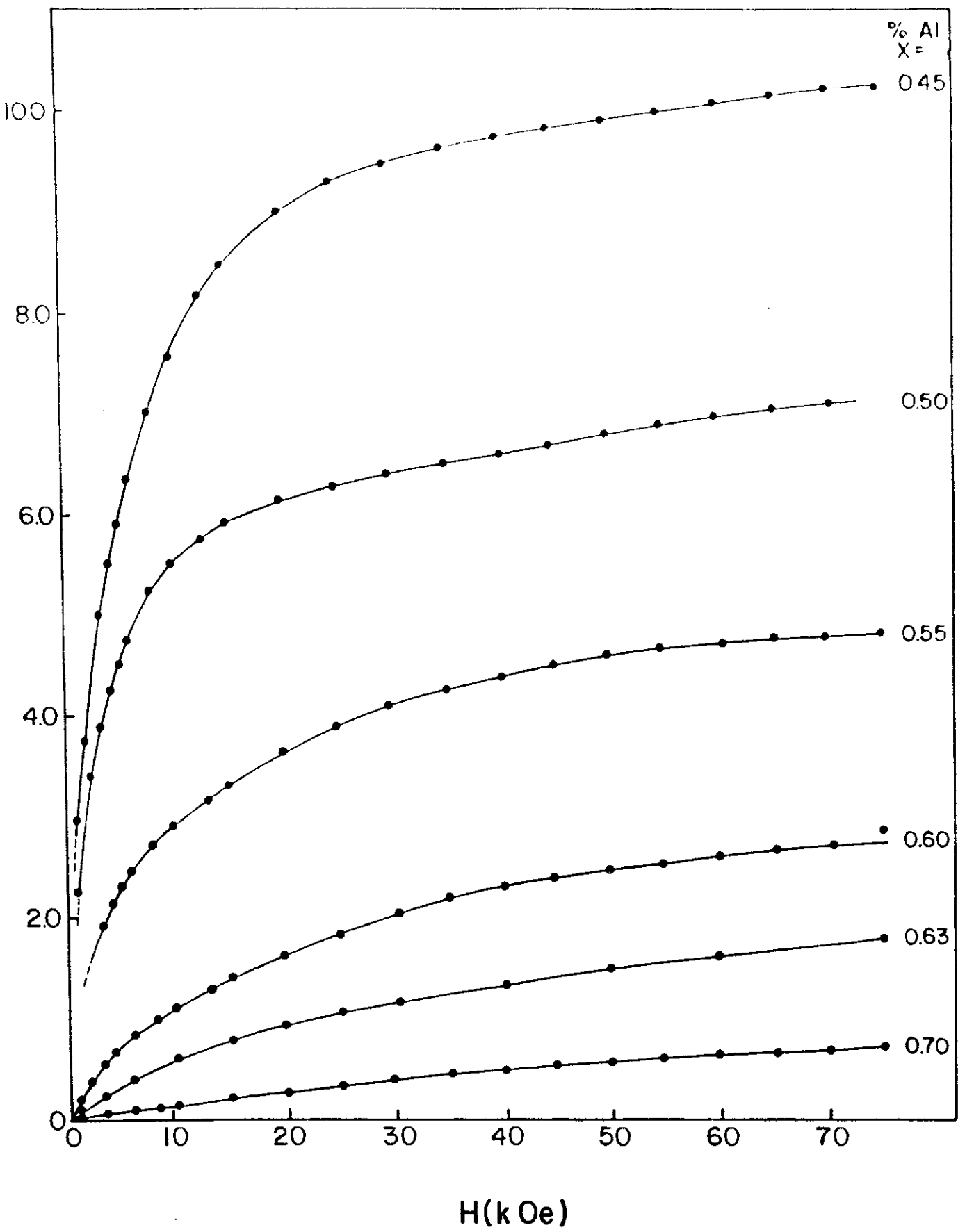


fig.4.1.4.12- Magnetização em função do campo magnético aplicado até 75 kOe de 45 a 70 % Al a 4,2 K.

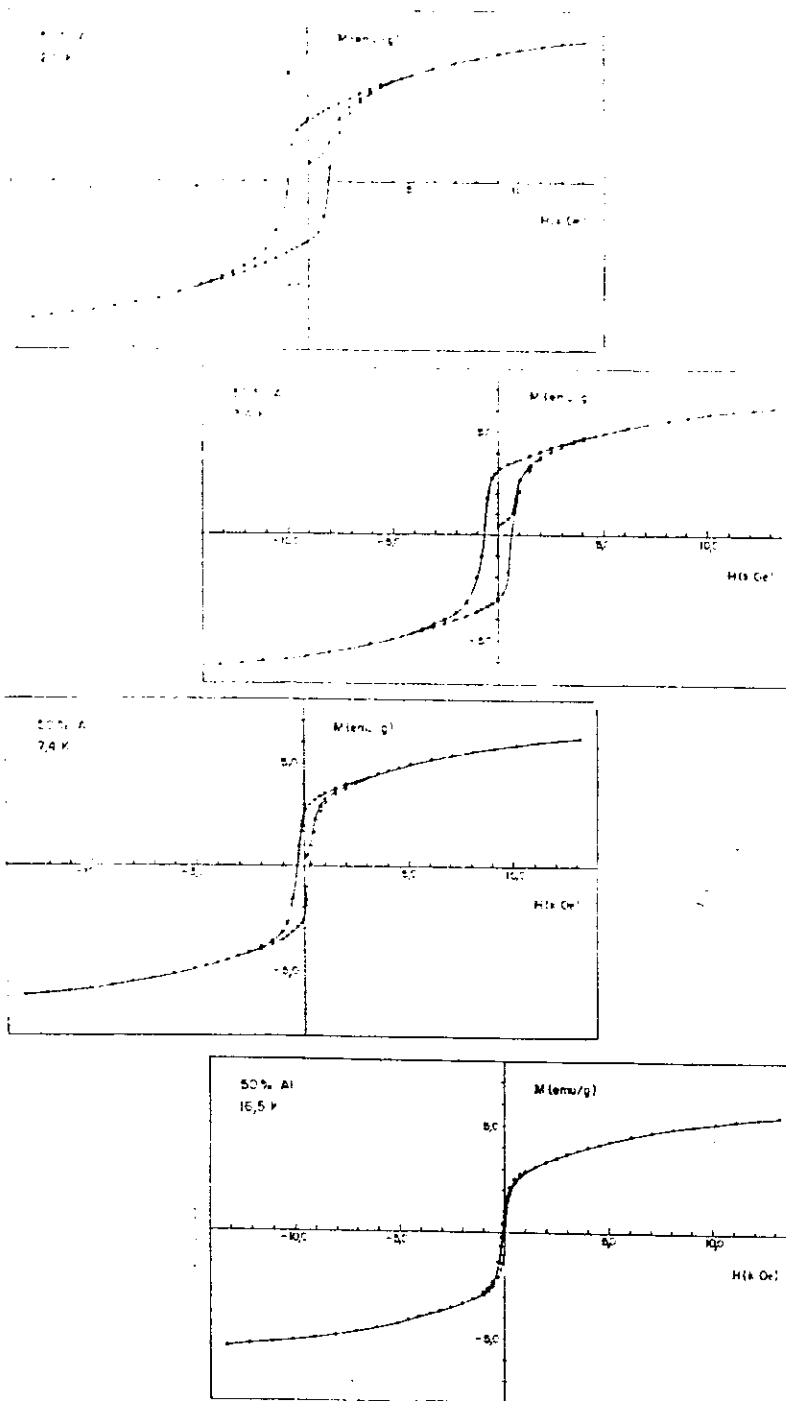


fig.4.1.4.12- Ciclo de histerese a 2, 3.4, 7.4, 16,5 K para 50 % Al.

4.1.5 - Efeito de Tempo nos Ciclos de Histerese

Nos ciclos de histerese, na região desmagnetizante, entre zero e o campo coercivo H_C , existe efeito de tempo. Este efeito foi observado nas concentrações de 15 a 55 % Al o qual é mais intenso na região entre 40 e 50 % Al, e foi caracterizado da seguinte maneira: durante o ciclo de histerese, este foi interrompido em um dado campo aplicado ($H_C < H_{ap} < 0$), e em seguida foram adquiridos valores de magnetização em intervalos de 1 s, durante 120 s. A dependência temporal da magnetização em qualquer $T < T_C$, é sempre dada pela expressão:

$$M(T, t) = M_{T0} - cte \ln t \quad (4.1.1)$$

Na figura 4.1.5.1 é mostrado tal dependência para $H_{ap} = -25$ Oe para 50% Al. Para campos (H_{ap}) mais próximo de H_C , o efeito de tempo é mais pronunciado.

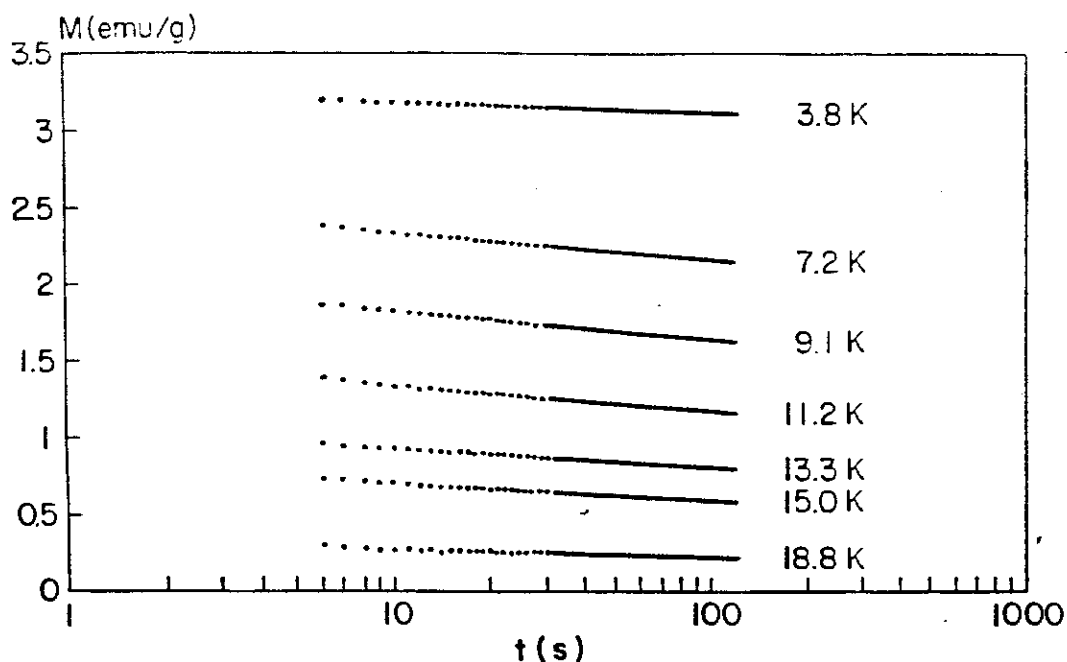


fig.4.1.5.1- Magnetização em função do tempo em -25 Oe no ciclo de histerese para várias temperaturas, para 50 %Al.

4.2 - Discussão dos Resultados

Nas curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, apresentadas na seção 4.1.4, notamos que a baixas temperaturas a magnetização aumenta lentamente e não alcança a saturação. Este comportamento sugere a existência de uma alta energia de anisotropia. Nossos experimentos não foram capazes de medir a energia de anisotropia. Seria necessário medir a magnetização em função do campo nas direções de fácil e difícil magnetização em amostras monocristalinas. Para as amostras de $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ que são policristalinas, as curvas de magnetização são intermediárias entre as curvas de fácil e difícil magnetização. Mostramos as medidas de magnetização em função do campo para SmNi_5 que é fortemente anisotrópico, na

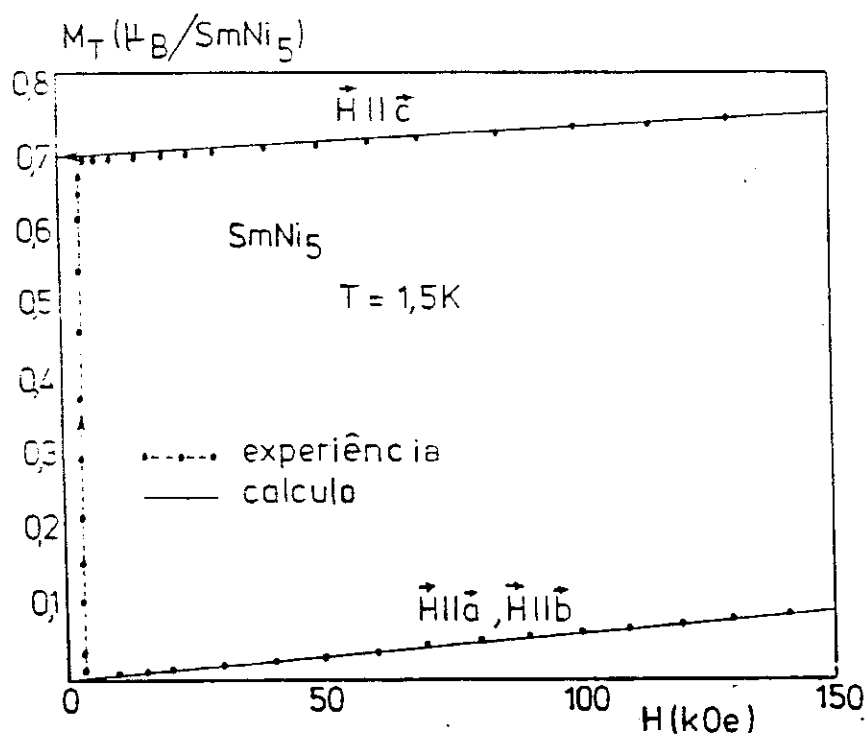


fig. 4.2.1- Magnetização vs campo aplicado para SmNi_5 (46).

figura 4.2.1. Os eixos a e b são os eixos de difícil magnetização e c é o eixo de fácil magnetização.

A largura das paredes de domínio é dada por $\delta = \pi \sqrt{W/K}$, onde W e K são as constantes de troca e de anisotropia. Os materiais que possuem uma alta energia de anisotropia K, tem a parede δ estreita. Quando as paredes são estreitas, surge uma propriedade interessante, a energia da parede é diferente quando o centro da parede está sobre um íon ou entre dois íons (ver: seção 2.3.5). A energia da parede é menor quando seu centro está entre dois íons. A diferença de energia das duas configurações é uma barreira de energia que impede (bloqueia) seu movimento. A energia de bloqueamento ΔE é proporcional a $e^{-\delta}$ (ver expressão 2.3.32), e então, quanto mais estreita for a parede, maior é a energia de bloqueamento ΔE . Este bloqueamento é um bloqueamento intrínseco. O bloqueamento também pode ser devido a impurezas e defeitos da rede cristalina. Este outro tipo de bloqueamento, é um bloqueamento extrínseco.

As curvas de magnetização em função da temperatura foram mostradas na seção 4.1.2. Abaixo da temperatura de Curie T_C , a magnetização é diferente quando a amostra é resfriada sem e com campo magnético aplicado, sendo a curva resfriada sem campo (ZFC) irreversível e a curva resfriada com campo (FC) reversível em relação a temperatura (fig.4.2.2). Este comportamento pode ser entendido da seguinte maneira:

- 1) quando a amostra é resfriada sem campo, os domínios se orientam ao acaso resultando em uma magnetização nula. Com

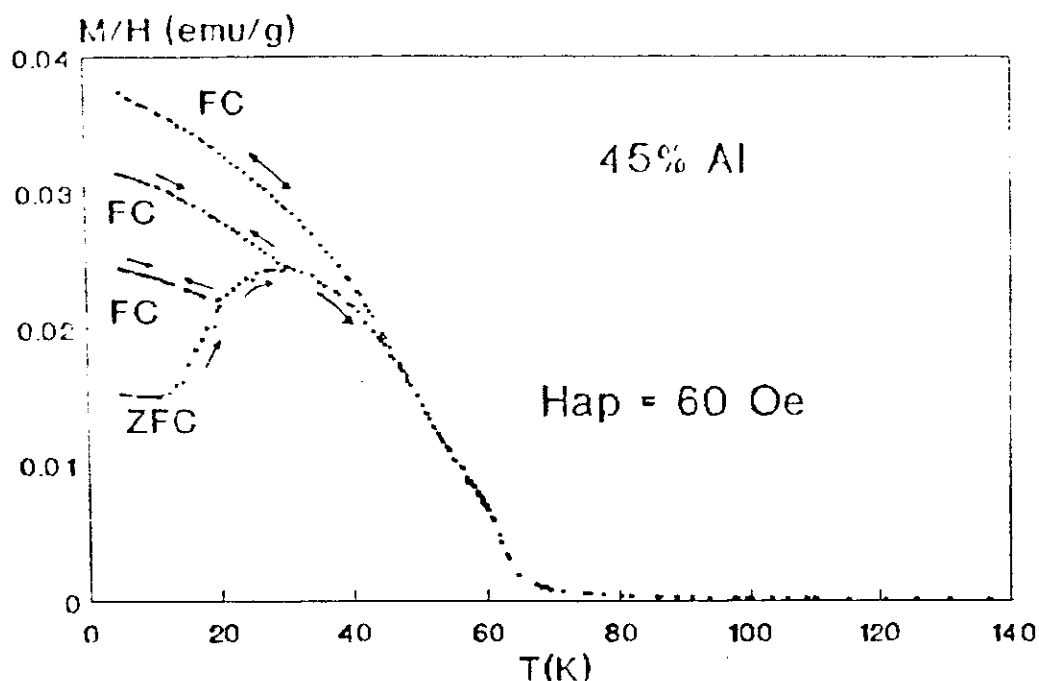


fig.4.2.2- Magnetização vs. temperatura para 45% Al. As curvas ZFC são irreversíveis e FC são reversíveis em relação a temperatura.

a aplicação de campo (60 Oe, por exemplo), as paredes dos domínios se movimentam, aumentando o volume dos domínios magnetizados na direção do campo, aumentando desta maneira a magnetização total. Como existe bloqueamento do movimento das paredes, o aumento da magnetização é reduzido e a configuração de domínios fica "congelada". Com o aumento da temperatura a magnetização permanece constante, até que, a agitação térmica seja suficiente para desbloquear as paredes. Isto é acompanhado por uma mudança na configuração dos domínios e um aumento da

magnetização. Este aumento se dá, até que, a interação entre os momentos diminua mais rapidamente seguindo a curva de Brillouin, em seguida a magnetização diminui. Acima de T_C o estado é desordenado (paramagnético), seguindo a lei de Curie-Weiss.

ii) quando a amostra é resfriada com campo magnético aplicado a partir de uma temperatura acima de T_C , existe a formação de domínios magnéticos em temperaturas logo abaixo de T_C . Como existe bloqueamento do movimento das paredes, a contribuição dos domínios fica "congelada", e portanto, a única contribuição que passa a existir é a da interação entre os momentos magnéticos. A magnetização total é dada por :

$$M = \sum M_{S,i} (T) = \hat{k} M_S (T) \hat{k} \quad (4.2.1)$$

onde $M_{S,i} (T)$ é a magnetização em um domínio i e o somatório é feito sobre todos os domínios (\hat{k} é o vetor unitário na direção do campo aplicado) resultando em uma fração da magnetização espontânea, que naturalmente, segue a curva de Brillouin. O mesmo acontece se a amostra é resfriada com campo aplicado a partir de uma temperatura abaixo de T_C (figura 4.2.2).

As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram mostradas na seção 4.1.4. No intervalo de concentração entre 35 e 55 % Al, a baixas temperaturas, existe um patamar até um campo crítico H_p chamado campo de propagação. Este patamar é devido ao bloqueamento das paredes de domínio. H_p é dado por $H_p = 1/2M_S \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{Max}$, ver

expressão 2.3.28. Em seguida, para campos maiores, há desbloqueamento das paredes, mudança da configuração dos domínios e aumento da magnetização.

A área contida no ciclo de histerese decresce rapidamente com o aumento de temperatura (figura 4.1.4.13). O mesmo acontece com o campo coercivo H_C . Como discutimos na seção 2.3.5, o campo coercivo tem duas contribuições, a intrínseca, inerente a paredes estreitas e a extrínseca, devido a impurezas e defeitos da rede e como são independentes, $H_C(T) = H_{int}(T) + H_{ext}(T)$. Na contribuição intrínseca $H_C(T)$ decresce rapidamente com a temperatura, e na extrínseca $H_C(T)$ decresce lentamente com a temperatura (ver figura 2.3.5.3, para $DyAl_2$). Na figura 4.2.3 mostramos o comportamento de H_C em função da temperatura para as concentrações de 30 a 55 % Al. Nas concentrações de 50 e 55 % Al, o campo coercivo cai rapidamente com a temperatura e é bem ajustado por uma exponencial. Nestas concentrações, existe predominantemente a contribuição intrínseca. O mesmo bom ajuste por uma exponencial não acontece para 40 e 45 % Al, onde já aparece a contribuição extrínseca. Nas concentrações de 30 e 35 % Al, vemos claramente as duas contribuições, $H_{int}(T)$ a mais baixas temperaturas, e a $H_{ext}(T)$ a mais altas temperaturas. O campo coercivo medido a 4,2 K mostra uma dependência com a concentração de Al. Existe um máximo de H_C entre 45 e 50 % Al, figura 4.2.4. Este comportamento também aparece em outros sistemas que possuem alta energia de anisotropia como $(Dy_{1-x}Y_x)Fe_2(9)$, $Tb(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e $Dy(Fe_{1-x}Al_x)_2(13)$, como é mostrado na figura 1.1.3 a, b e c.

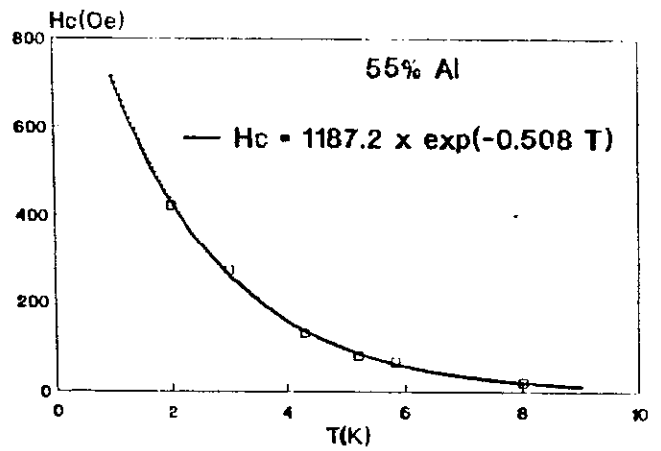
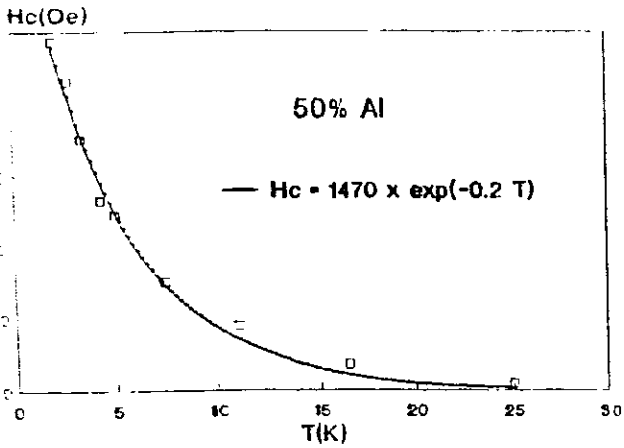
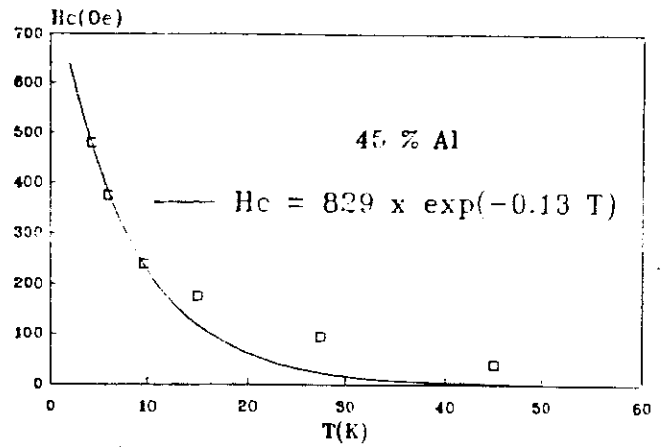
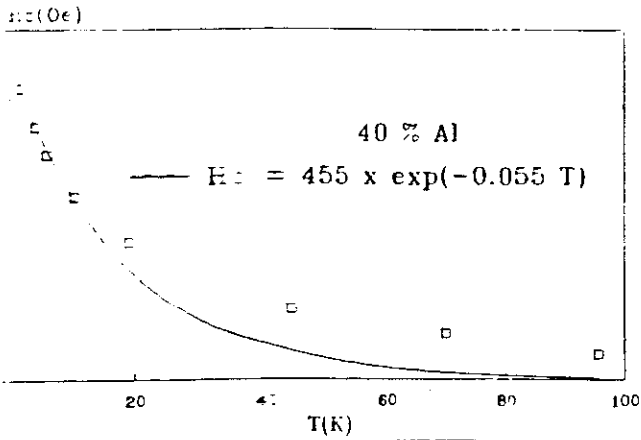
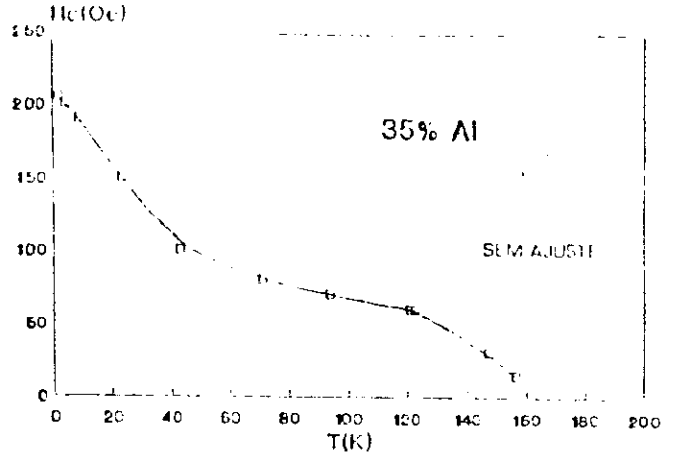
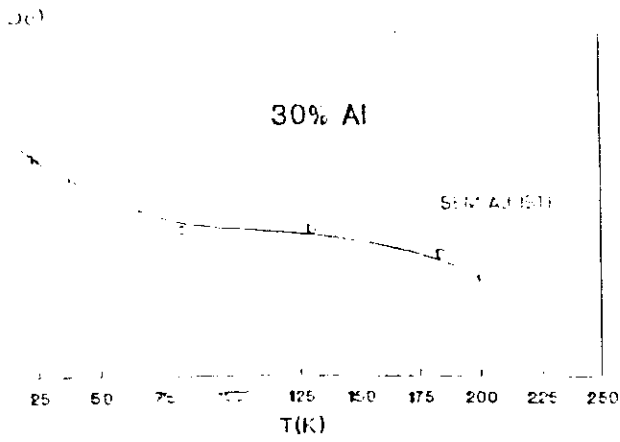


fig. 4.2.3- Campo coercivo H_c em função da temperatura.

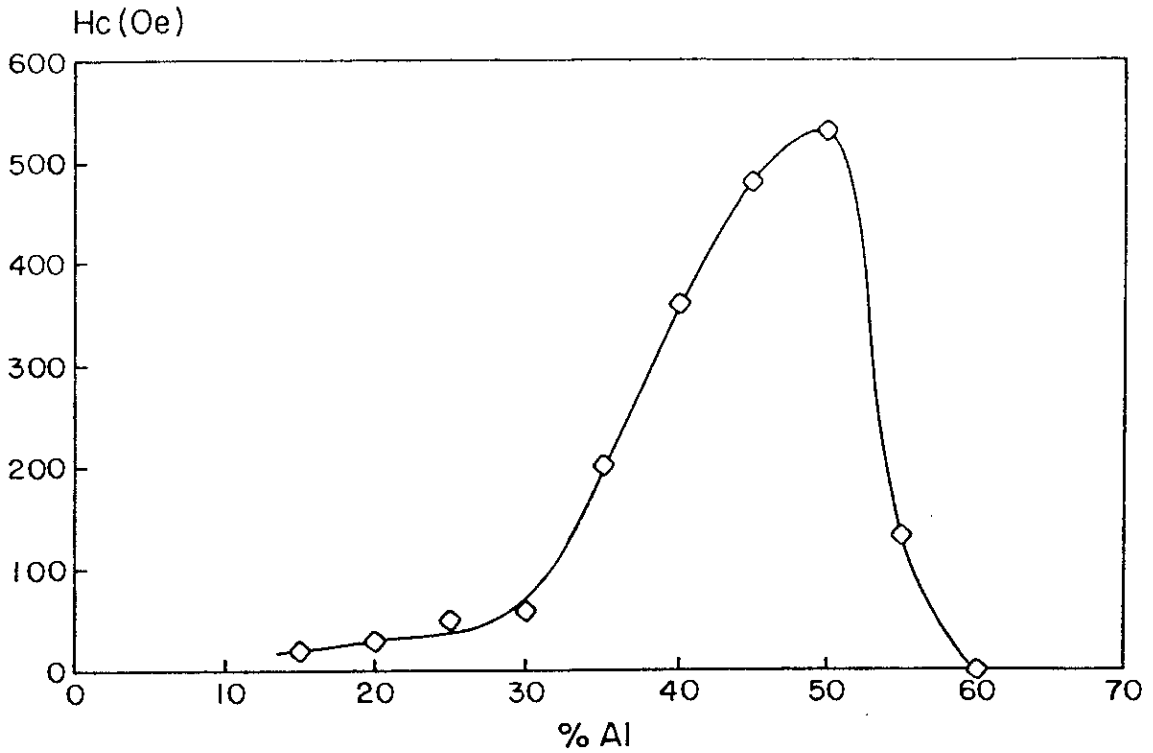


fig.4.2.4- Campo coercivo H_c em função da concentração de Al a 4.2 K.

Nestes sistemas, o máximo valor de H_c corresponde a região central, onde é máxima a não homogeneidade das interações de troca e do campo de anisotropia (12). Nos compostos com Dy, o máximo se desloca para a região rica em Fe no $Dy(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e para a região rica em Dy no $(Dy_{1-x}Y_x)Fe_2$. No $Hf(Fe_{1-x}Al_x)_2$ a curva de $H_c \times \% Al$ é assimétrica, e cai rapidamente devido ao campo coercivo ser nulo em 60 % Al, o que está de acordo com a perda de magnetização em 63 % Al, aproximadamente. A semelhança entre as curvas $H_c \times \% Al$ e $\Delta \times \% Al$ ($\Delta \chi(4,2 K) \equiv (M/H)_{FC} - (M/H)_{ZFC}$, figura 4.1.2.1.11), sugere a existência de uma relação entre o grau de bloqueamento das paredes de domínio (através de H_c) e a diferença Δ da magnetização nas curvas ZFC e FC a 4,2 K. Δ depende fortemente do campo

aplicado, e quanto maior o campo, menor é a diferença Δ . Na figura 4.1.2.1.12 mostramos $\Delta \times H_{ap}$ para 45 % Al, com um bom ajuste exponencial. Devemos salientar que, é necessário aplicar um campo magnético relativamente baixo, para observarmos a diferença das curvas ZFC e FC.

Como vimos na seção 4.1.5, existe efeito de tempo nas curvas de histerese (abaixo de T_C) na região desmagnetizante. A dependência temporal é dada por $M(T,t) = M_{T_0} - \text{cte} \ln t$ (4.1.1). Na seção 2.2.6 relacionamos este efeito de tempo ao surgimento de deformações na parede de domínio ("kink creation", ver figura 2.3.6.1). A probabilidade de ocorrer tal deformação segue uma lei de ativação térmica,

$$p = \text{cte} e^{-E_a / K_B T} \quad (4.2.2)$$

onde E_a é a energia de ativação para iniciar o processo (energia de ativação). Esta probabilidade está relacionada com a taxa de variação temporal da magnetização,

$$\frac{dM}{dT} = \text{cte} e^{-E_a / K_B T} \quad (4.2.3)$$

A energia para uma deformação cilíndrica é,

$$E = 2\pi r \sigma - \pi r^2 (2MH_1) \quad (4.2.4)$$

onde σ é a energia da deformação por unidade de comprimento, e H_1 o campo interno. Usando a condição de equilíbrio temos,

$$r_c = c / 2MH_1 \quad \text{e} \quad E_a = \pi c^2 / 2MH_1 \quad (4.2.5)$$

Substituindo estes valores na expressão da energia, chegamos a seguinte relação :

$$\ln(dM/dT) = \text{cte} - \left(\pi c^2 / 2M \right)^{1/2} \left(1 / K_B T \right)^{1/2} 1 / H_1 \quad (4.2.6)$$

Esta relação linear $\ln(dM/dT) \times 1/H_1$ é verificada como é mostrado na figura 4.2.5 para 50 % Al, demonstrando assim, um bom acordo com os resultados experimentais. Como esta relação é verificada para os sistemas com paredes estreitas (como por exemplo no Dy metálico (34)), acreditamos que a relação 4.2.6 seja também verificada para outras concentrações de Al.

A fim de comparar $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ com $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, fizemos uma amostra na região onde é máxima a energia de anisotropia, 32 % Al (21). O sistema $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ possui diferença nas curvas de magnetização quando a amostra é resfriada sem (ZFC) e com campo (FC) campo aplicado (60 Oe). Isto é mostrado para $\text{Zr}(\text{Fe}_{0,68}\text{Al}_{0,32})_2$ na figura 4.2.6. A diferença nas curvas ZFC e FC não é reportada na literatura. Hilscher (1) pode não tê-la observado devido ao alto campo aplicado (500 Oe, mínimo em seu equipamento). Encontramos para $\text{Zr}(\text{Fe}_{0,68}\text{Al}_{0,32})_2$, T_C igual a 148 K, que está de bom acordo com o encontrado na literatura, 146 K (extrapolado da figura 1, ref. 1).

É interessante notar que nos sistemas $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e

$Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ a irreversibilidade nas curvas ZFC está associada ao bloqueamento intrínseco das paredes de domínio, e não, a vidro de spin ou micromagnetismo, como acontece no sistema $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$, ver seção 1.2. A máxima temperatura de congelamento T_f no sistema $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ é de 50 K para 22 % Al. Já no sistema $Hf(Fe_{1-x}Al_x)_2$ a irreversibilidade se dá mesmo a temperaturas acima da temperatura ambiente, como em $Hf(Fe_{0,75}Al_{0,15})_2$, onde a irreversibilidade existe até 355 K.

Nas figuras 4.2.7 e 4.2.8 são apresentadas as curvas do momento magnético em função da concentração de Al e o diagrama de fase magnético do sistema $Hf(Fe_{1-x}Al_x)_2$. Um decréscimo linear do momento magnético e da temperatura de Curie T_C com o aumento da concentração de Al pode ser observado em duas faixas de concentração diferentes, e a temperatura de Curie T_C vai a zero em 63 % Al, aproximadamente.

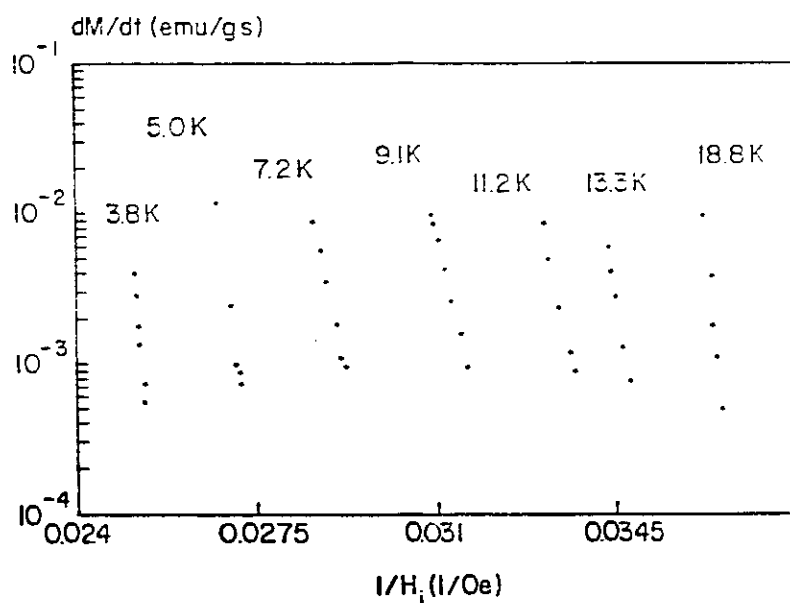


fig. 4.2.5- Dependência linear da variação da magnetização com o tempo em função do inverso do campo interno.

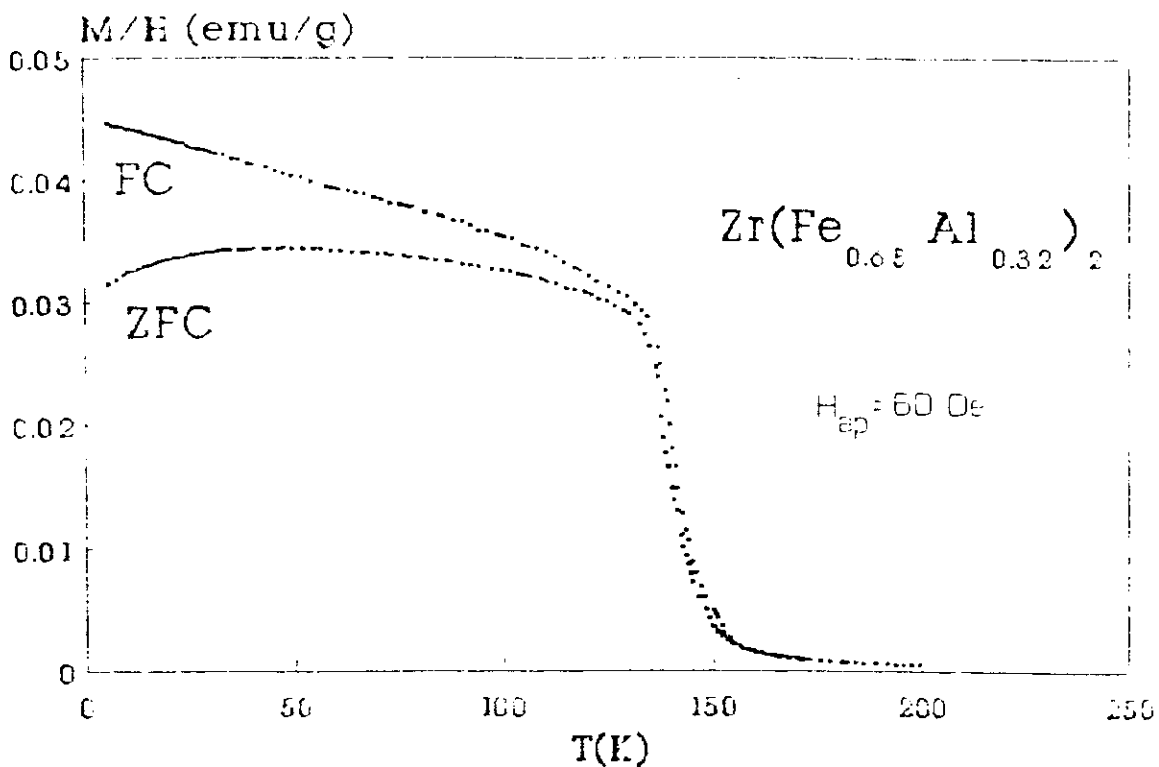
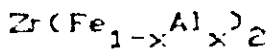


fig. 4.2.6- Magnetização vs. temperatura para $Zr(Fe_{0.68}Al_{0.32})_2$

O sistema $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ também tem o decréscimo linear de M_S e T_C com o aumento da concentração de Al e com duas inclinações diferentes (1). Comparando os dois sistemas :

| | $\frac{dM_S}{dx}$ (μ_B/Fe at %Al) | $\frac{dT_C}{dx}$ (K/at %Al) |
|----------------------|--|------------------------------|
| $Hf(Fe_{1-x}Al_x)_2$ | | |
| I $0.15 < x < 0.45$ | - 0,0258 | - 11,3 |
| II $0.45 < x < 0.63$ | - 0,0169 | - 3,5 |



I 0,26 < x < 0,40 - 0,0264 - 11,4

II 0,40 < x < 0,55 - 0,022 - 4,6

notamos que, na primeira região (I) as inclinações de M_S e T_C nos dois sistemas, $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, são praticamente as mesmas. Já na segunda região (II), as inclinações são maiores no $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$. Segundo Grössinger (21), as duas inclinações no diagrama de fase do composto $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ está associado ao surgimento de aglomerados magnéticos, a medida que a % Al se aproxima da concentração crítica.

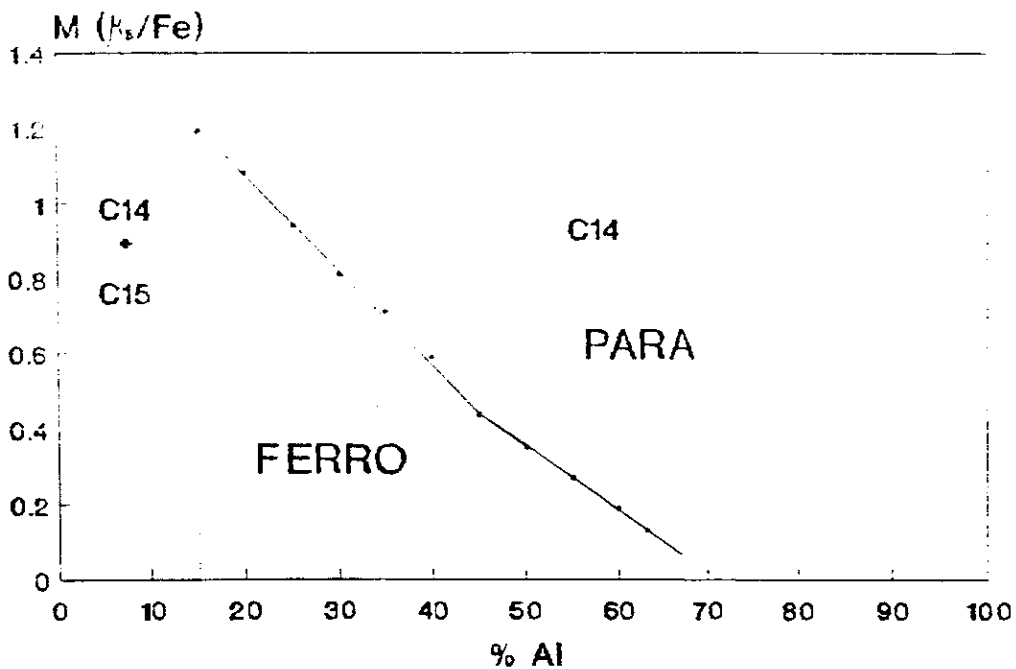


fig.4.2.7- Momento magnético em função da concentração de Al para $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

O mesmo comportamento nas curvas de magnetização em função da temperatura para um baixo campo aplicado e a semelhança entre os diagramas de fase magnético dos sistemas,

$\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ (figura 1.1.6), mostram que estes sistemas são do ponto de vista magnético muito próximos.

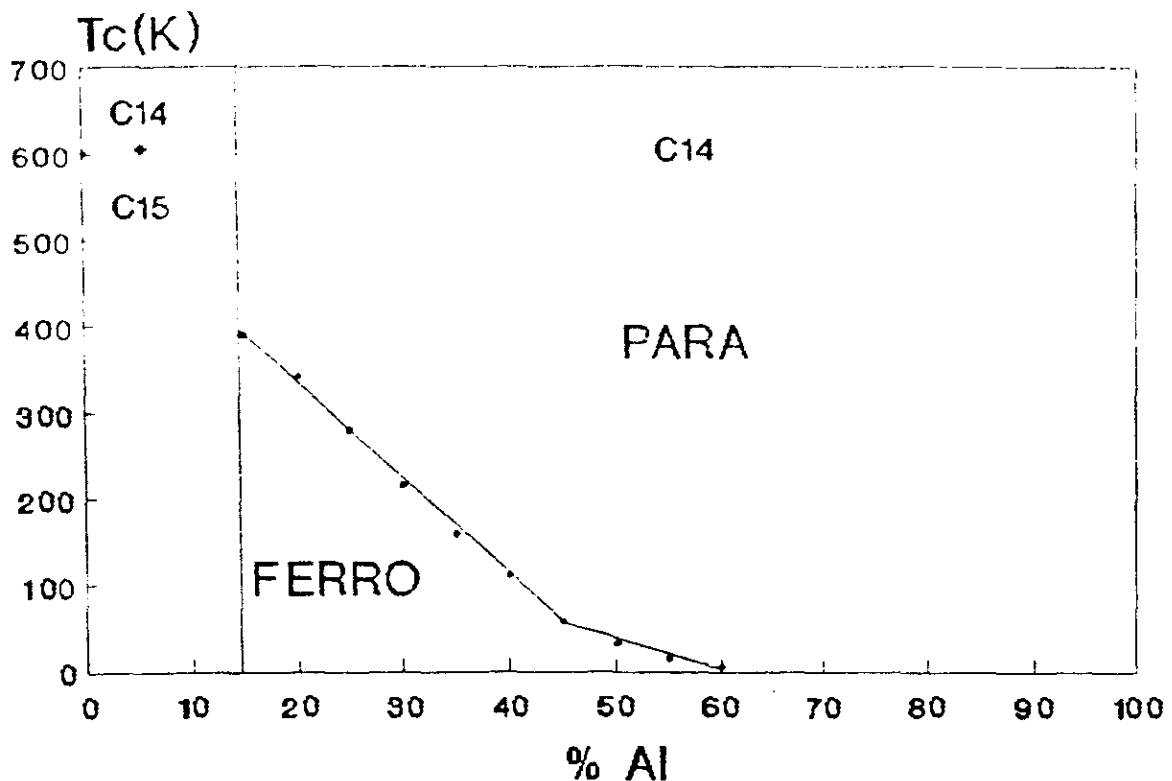


fig.4.2.8- Diagrama de fase magnético do sistema $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

Recentemente, através de cálculo de bandas nos compostos AFe_2 onde $\text{A} = \text{Y}, \text{Zr}$ e Hf (47, 48), foi encontrado momento magnético no sítio A. Yamada calculou o momento do Hf igual a $-0,41 \mu_B$ em HfFe_2 (48). Ritter (49) através de uma experiência usando neutrons polarizados, encontrou no YFe_2 : $m_Y = -0,67 \mu_B$ e $m_{\text{Fe}} = 1,77 \mu_B$. No entanto, existe discordância por outros autores sobre o grau de localização do momento magnético no sítio A.

Na tabela 4.2.1 mostramos o campo coercivo H_C , a temperatura de Curie T_C , o momento de saturação m_{Fe} (tirado

de $M \times H$ a campo alto e supondo que somente o Fe possui momento), a temperatura paramagnética de Curie θ_P , e o momento efetivo p_{ef} . θ_P e p_{ef} foram tirados de $(M/H)^{-1} \times T$ e os valores entre parênteses de $\chi_{ac}^{-1} \times T$. Notamos que os valores de p_{ef} tirados de $(M/H)^{-1} \times T$ são altos e mostram um comportamento incoerente com a concentração de Al. Acreditamos que para $Hf(Fe_{1-x}Al_x)_2$ com um campo aplicado de 60 Oe, não vale a aproximação $\chi \cong M/H$, para usarmos a lei de Curie - Weiss $\chi = C / (T - \theta_P)$. Devemos então, tirar θ_P e p_{ef} de $\chi_{ac}^{-1} \times T$.

| %Al | H_C (Oe) | T_C (K) | m_{Fe} (μ_B) | θ_P (K) | p_{ef} (μ_B/Fe) |
|-----|------------|-----------|----------------------|----------------|-------------------------|
| 15 | 20 | 389 | 1,19 | 415 | 7,4 |
| 20 | 30 | 341 | 1,08 | 348 | 4,9 |
| 25 | 50 | 279 | 0,94 | 291,5 | 2,4 |
| 30 | 60 | 215 | 0,81 | 216 | 3,4 |
| 35 | 200 | 159 | 0,71 | 162 | 3,8 |
| 40 | 360 | 110 | 0,59 | 105,5 (123) | 4,3 (1,7) |
| 45 | 480 | 58 | 0,435 | 63 | 3,2 |
| 50 | 530 | 32 | 0,35 | 31 (41) | 3,34 (1,11) |
| 55 | 130 | 12,8 | 0,27 | 12 | 2,8 |
| 60 | 0 | 5,6 | 0,19 | 5 | 1,4 |
| 63 | - | - | 0,13 | - | - |
| 70 | - | - | - | - | - |
| 90 | - | - | - | - | - |
| 100 | - | - | - | - | - |

Tabela 4.2.1 - Campo coercivo H_C , temperatura de Curie T_C , momento de saturação m_{Fe} , temperatura paramagnética de Curie θ_P , momento de Curie p_{ef} . θ_P e p_{ef} foram tirados de $(M/H)^{-1} \times T$ e os valores entre parênteses de $\chi_{ac}^{-1} \times T$.

CONCLUSÃO

Os compostos intermetálicos $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ possuem uma mistura de fases estruturais, hexagonal C-14 e cúbica C-15 de HfFe_2 a $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,85}\text{Al}_{0,15})_2$ e uma fase única, hexagonal C-14 de $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,85}\text{Al}_{0,15})_2$ a HfAl_2 . Os parâmetros de rede a e c entre $\text{Hf}(\text{Fe}_{0,85}\text{Al}_{0,15})_2$ e HfAl_2 aumentam linearmente com o aumento da concentração de Al.

A adição de Al em HfFe_2 faz decrescer a temperatura de Curie T_C , indo a zero próximo a 60 % Al. O decrescimento de T_C é linear, tendo duas inclinações diferentes, uma entre 15 e 45 % Al e outra entre 45 e 60 % Al. Duas inclinações também aparecem, e nas mesmas regiões de concentração, no decrescimento do momento do Fe com o aumento da concentração de Al.

Através do estudo das curvas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado, compreendemos o comportamento magnético dos compostos $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, como sendo devido ao bloqueamento de paredes de domínio. Observamos nos ciclos de histerese, um rápido decrescimento do campo coercivo H_C . Este decrescimento é bem ajustado por uma exponencial para 50 e 55 % Al, mostrando assim, que o bloqueamento de paredes tem sua origem associada principalmente ao bloqueamento intrínseco. Foi também observado nos ciclos de histerese, um efeito de tempo que é atribuído ao surgimento de pequenas deformações ("kink

creation") na parede de domínio. O surgimento destas deformações é estimulado por um processo de ativação térmica.

Tal como $Hf(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ também apresenta diferença nas curvas de magnetização quando a amostra é resfriada sem e com campo magnético aplicado. Esta diferença é devido ao bloqueamento de paredes de domínio e não a efeitos de congelamento como em $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$.

As amostras mais concentradas, de 63 a 100 % Al, são paramagnéticas e possuem uma magnetização baixa em comparação com a sensibilidade do magnetômetro. Por isso, nesta faixa de concentração, não foi feito um estudo mais detalhado do comportamento magnético.

As curvas de magnetização em função do campo, sugerem a existência de uma alta energia de anisotropia, indicando então, que as paredes de domínio são estreitas. No entanto, seriam necessárias amostras monocristalinas para a medida da energia de anisotropia, constatando assim, que a largura da parede é de apenas alguns espaçamentos atômicos. Vale a pena ressaltar, que a largura da parede assume um papel crítico nas propriedades magnéticas, como por exemplo, $H_C \propto e^{-\delta}$.

Para o prosseguimento deste trabalho, devemos estudar a coexistência das fases estruturais C-14 e C-15 entre 0 e 15 % Al, caracterizar a energia de anisotropia do sistema, e estender o mesmo estudo com outras técnicas como a susceptibilidade ac, resistividade elétrica e espectroscopia Mossbauer, a fim, principalmente, de melhor esclarecer o comportamento magnético para altas concentrações de Al.

Referências

- 1 - G. Hilscher, R. Grossinger, V. Sechovsky F. Nozar - "The Extent of Localization of the Fe Moment in $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ and $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ - A Comparison of the Magnetic Properties" - J. Phys. 12 (1982) 1209 -1226.
- 2 - V. Sîma, R. Grossinger, V. Sechovsky, Z. Smetana, H. Sassik - "The effect of Local Disorder on the Magnetic, Electric and Thermal properties of RE $(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (RE = Gd, Dy)" - J Phys. F : Met. Phys. 14 (1984) 981 - 1004.
- 3 - L.C. Sampaio e S.F. da Cunha - "Magnetic Behavior of the $Hf(Fe_{1-x}Al_x)_2$ System" - J. Appl. Phys. 67(9) (1990) p. 5303.
- 4 - L.C. Sampaio e S.F. da Cunha - "Intrinsic Domain Wall Pinning in $Hf(Fe_{1-x}Al_x)_2$ " - aceito no J. Magn. Magn. Mat.
- 5 - H. R. Kirchmayr e C. A. Poldy - "Magnetism in Rare Earth-3d Intermetallic" - J. Magn. Magn. Mat. 8 (1978) 1-42.
K.H.J. Buschow - "Intermetallic Compounds of Rare-Earth and 3d Transition Metals" - Rep. Prog. Phys. 1977 40 1179-1256.
- 6 - B. Barbara, M.F. Rossignol, H.G. Purwins, E. Walker, 1977 Proc. 2nd Conf. on Crystal Field Effects in Metal and Alloys, p 1448.
- 7 - A.E. Clark, R. Abbundi, W. Gillmore, 1978, IEEE Trans. Magn - 14, 542.
- 8 - H.R. Hilzinger, H. Kronmüller - "Spin Configuration and Intrinsic Coercive Field of Narrow Domain Walls in Co_5R - Compounds" - Phys. Stat. Sol.(b) 54 (1972) 593.
H.R. Hilzinger, H. Kronmüller - "Analytical Derivation of Spin Configuration and Intrinsic Coercive Field of a Narrow Domain Wall" - Phys. Stat. Sol. (b) 59 (1973) 71.
- 9 - K.M.B. Alves - Comunicação Privada.
- 10 - W. Zhong, J. Lan, Z. Liu, G. Li - "Intrinsic Pinning of Domain Walls in $Dy(Fe_{1-x}M_x)_2$ (M = Ga, Al; $x < 0.2$)" - J. Magn. Magn. Mat. 74 (1988) 39 - 42.
- 11 - H. Oesterreicher - "Giant Intrinsic Magnetic Hardness" - Appl. Phys. 15, 341 - 354 (1978).
- 12 - D.J. Craik e E. Hill - "Magnetic Domain Wall Pinning by Regions of Weak Exchange or Anisotropy" - Physics Letters (1974), 48A, 3, 157
D.J. Craik, E. Hill e A.J. Harrison - "Domain Wall

Calculations For SmCo_5 " - IEEE Trans. on Magn., Mag - 11, n^o. 55, 1975.

13 - H. Oesterreicher - "Structural, Magnetic and Neutron Diffraction Studies on TbFe_2 - TbAl_2 , TbCo_2 - TbAl_2 and HoCo_2 - HoAl_2 " - J. Phys Chem. Solids, 1973, 34, 1267 - 1280

H. Oesterreicher - "Structural and Magnetic Studies on ErFe_2 - ErAl_2 " - J. Appl. Phys. 42, 12, (1971), 5137.

14 - S.F. da Cunha, G.P. Souza e A.Y. Takeuchi - "Electrical Resistivity of $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ in The Spin Glass Concentration Range" - J. Magn. Magn. Mat. 73 (1988) 355 - 360.

15 - K.H.J. Buschow, 1975, J. Less Common Met. 40 361 - 3.

16 - M.J. Bernus, P. Bauer e J.M. Genin - "Magnetic and ^{57}Fe Mossbauer Study of $\text{Y}(\text{Fe}_{1-c}\text{Al}_c)_2$ alloys: Local environment effects" - J. Phys. F: Metal Phys., 8, 1 (1978), p. 191.

17 - V. Jaccarino e L.R. Walker - "Discontinuous Occurrence of Localized Moments in Metals" - Phys. Rev. Letters, 15, 6, 258 (1965).

18 - D.W. Forester, N.C. Koon, J.H. Schelleng e J.J. Phyne - "Amorphous YFe_2 - A concentrated Spin Glass" - J. Appl. Phys. 50(11) 1979.

19 - R. Grössinger, G. Hilscher, C. Schmitzer e E.P. Wohlfarth - "Influence of Magnetocrystalline Anisotropy Effects on The Magnetic Isotherms of Hexagonal Laves Phase Materials in The System $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Al})_2$ " - IEEE Trans. on Magn, Mag - 15, n^o. 5 (1979) 1302.

20 - G. Hilscher e R. Grössinger - "Magnetic Investigation of The System: $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ " - J. Magn. Mat. 15 - 18 (1980) 1189.

21 - R. Grössinger, G. Hilscher e G. Wiesinger - "Temperature and Concentration Dependence of Magnetization, Magnetocrystalline Anisotropy and Hyperfine Parameters in $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ " - J. Magn. Magn. Mat. 23 (1981) 47 - 58.

22 - R. Grössinger - "Correlation Between the Inhomogeneity and the Magnetic Anisotropy in Polycrystalline Ferromagnetic Materials" - J. Magn. Magn. Mat. 28 (1982) 137.

23 - G. Hilscher - "Onset of Magnetism in Concentrated Ternary Alloys II" - J. Magn. Magn. Mat., 27 (1982) 1.

24 - C. Kittel - "Physical Theory of Ferromagnetic Domains" - Rev. Mod. Phys. (1949) 21, 4, 541.

- 25 - J. Crangle - "The Magnetic Properties of Solids" - Ed. Arnould.
- 26 - M. Continentino, Ciência Hoje Março/Abril Vol 3 (17) p. 72, 1985.
A. Fert - "Verres de Spin" - II Colóquio-Franco Brasileiro (1982).
- 27 - B. Barbara - "Propriétés de Parois Étroites dans le Substance Ferromagnetiques a Forte Anisotropie" - J. de Phys. 34 (1973) 1039.
- 28 - B. Barbara, M. Uehara, B. Dieny, e P.C.E. Stamp - "Staircase Behaviour in the Magnetization Reversal of a Chemically Disordered Magnet at Low Temperature" - Physics Letters 114A, 1, 23.
- 29 - H. Zijlstra - "Coercivity and Wall Motion" - IEEE Trans. on Magn., Mag-6, n° 2 (1970), 179
J.J. van den Broek e H. Zijlstra - "Calculation of Intrinsic Coercivity of Magnetic Domain Walls in Perfect Crystals" - IEEE Trans. on Magn., Mag-7, n° 2 (1971), 226.
- 30 - T. Egami - "Intrinsic Coercive Force in Dy" - 17th AIP Conf. on Magn. and Magn. Mat. (1971), 1457.
T. Egami e C.D. Graham - "Domain Walls in Ferromagnetic Dy and Tb" - J. Appl. Phys. 42, 4 (1971) 1299.
- 31 - R. Kütterer, H.R. Hilzinger e H. Kronmüller - "The Temperature Dependence of the Coercive Field of Co_5Sm Magnets" - J. Magn. Magn. Mat. 4 (1977) 1 - 7.
- 32 - J.I. Arnaldas, A del Moral, e J.S. Abell - "Intrinsic Coercive Field in Pseudobinary Cubic Intermetallic Compounds I: $(\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_2$ and $\text{Dy}_{1-\delta}\text{Al}_2$ " - J. Magn. Magn. Mat. 61 (1986) 370 - 380.
- 33 - T. Egami - "Theory of Intrinsic Magnetic After-Effect I, Thermally Activated Process" - Phys. Stat. Sol. (a) 19, 747 (1973).
- 34 - R. Herz e H. Kronmüller - "Magnetic After-Effect in Rare-Earth Metals with Narrow Domain Walls" - J. Magn. Magn. Mat. 4 (1977) 36 - 39.
- 35 - B. Barbara, G. Fillion, D. Gingoux and R. Lemaire - "Magnetic After-Effect Associated with Narrow Domain Walls in Some Rare-Earth Based Intermetallic Compounds" - Solid Sta. Comm. 10 (1972) 1149.
- 36 - J.H. Westbrook - "Intermetallic Compounds" - Ed. John Wiley and Sons Inc., N.Y. (1967) cap. 12.
- 37 - K.M.B. Alves - Tese de Doutorado - Universidade de Manchester 1980.

- 38 - Elvio Panaroto - resultado preliminar.
- 39 - K. Schubert - Die Naturwissenschaften 1960, p. 512.
- 40 - S. Foner - "Vibrating Sample Magnetometer" - Rev. Sci. Int. 27 (1956) 548.
S. Foner - "Versatile and Vibrating Sample Magnetometer" - Rev. Sci. Int. 30 (1959) 548.
- 41 - Instruction Manual - Vibrating Sample Magnetometer Mod. 155.
- 42 - M.A. Albuquerque, G.R.C. Cernecchiaro, M.A. Albuquerque e L.L.A. Whately - Notas Técnicas CBPF - NT - 003/89.
- 43 - T. Nakamichi, K. Kai, Y. Aoki e K. Ikeda - "Ferromagnetism in the Laves Phase Compound $\text{Fe}_{2+x}\text{Hf}_{1-x}$ Annealed at 1000 °C" - J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 794.
- 44 - R.P. Elliott - "Constitution of Binary Alloys" - Ed. M. Hansen (Mc. Graw-Hill, N.Y., 1985 p. 661).
- 45 - F.P. Livi - "Stabilization of the Cubic C-15 Phase in the Laves Phases Pseudo-Binary Compounds $\text{HfFe}_{2-x}\text{Si}_x$ " - Solid State Comm. 22 (1977) 107.
- 46 - V. Barthem - Tese de Doutorado - Universidade de Grenoble - 1987.
- 47 - P. Mohn e K. Schawrz - "Binding Mechanics and Itinerant Magnetism of ZrFe_2 e YFe_2 " - Physica 130 B (1986), 26.
- 48 - H. Yamada e M. Shimizu - "Electronic Structure and Magnetic Properties of the Cubic Laves Phase Compounds AFe_2 (A = Zr, Lu e Hf)" - J. Phys. F 16 (1986) 1039.
- 49 - C. Ritter - "Polarised Neutron Study of the Magnetic Ordering in the Simple Alloy YFe_2 " - J. Phys. Condens. Matter 1 (16) 1989, 2765.