

DANTE FERREIRA FRANCESCHINI FILHO

COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS COMPOSTOS

PSEUDO-BINÁRIOS  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

(  $x \leq 0,20$  )

Tese de

Mestrado

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- 1984 -

## A G R A D E C I M E N T O S

- Meus maiores agradecimentos à Profa. Sonia Franco da Cunha , como orientadora , a quem devo os primeiros ensinamentos nas técnicas de medidas magnéticas , e de quem recebi o apoio e o estímulo essenciais para a realização deste trabalho.

- Ao Prof. Affonso Augusto Guidão Gomes , por seu interesse constante , e pelas proveitosas discussões e pelos valiosos ensinamentos no campo do magnetismo.

- Aos Profs. Alberto Passos Guimarães Filho e Ximenes Alexandrino da Silva , pelo conhecimento transmitido no campo do magnetismo das terras raras , em proveitosas discussões.

- A Henrique Duarte da Fonseca e Ivanildo A. de Oliveira , pela dedicação no trabalho de laboratório , sem a qual a realização deste trabalho não teria sido possível.

- A Artur Pestana Ribeiro Costa e Geraldo Roberto Carvalho Cernicchiaro , pelo indispensável apoio na solução dos problemas de eletrônica do equipamento de medida.

- A Alexandre de Paula Melo , pelo importante apoio em projetos e solução de problemas mecânicos.

- A todo o pessoal das divisões de Eletrônica , Informática e Oficina Mecânica , que tornaram possível a realização deste trabalho.

- Ao colega de laboratório Armando Yoshihaki Takeuchi , pelo apoio e estímulo que nunca faltaram no dia a dia do laboratório e na discussão e interpretação dos resultados.

- A todos os colegas de pós-graduação do CBPF , e em particular os colegas dos laboratórios do DME e DMF , pelo apoio recebido.

- A minha esposa Mônica , pela compreensão e pelo estímulo constante , que tornaram possível a realização deste trabalho.

- As instituições que deram suporte material a este trabalho - CBPF , CNPq e CAPES.

- Finalmente estendo meus agradecimentos a todos aqueles que , de alguma forma , colaboraram na realização deste trabalho.

## RESUMO

O comportamento magnético dos compostos intermetálicos pseudo-binários  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$  ( $x \leq 0,20$ ) foi estudado através de medidas de magnetização, pelo método de Foner, em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Os resultados revelaram um comportamento anômalo em relação a outros sistemas  $A(Fe_{1-x}Al_x)_2$  ( $A =$  terra rara ou isoeletrônico sem momento magnético). Além do comportamento usual -- decréscimo nas temperaturas de Curie  $T_C$  e no momento magnético do ferro; aparecimento de comportamento micromagnético -- a substituição de Fe por Al em  $CeFe_2$  provocou o aparecimento de comportamento metamagnético, gerando um diagrama de fases singular.

A existência de mudança de concavidade nas curvas de magnetização em função do campo, e saltos nas curvas de magnetização em função da temperatura caracterizaram o comportamento metamagnético. Estes últimos resultados experimentais foram relacionados com mínimos nas curvas de resistividade elétrica obtidas anteriormente.

## L I S T A . D E F I G U R A S

Fig.	Pág.
1.1.1 - Comportamento paramagnético .....	6
1.1.2 - Paramagnetismo em metais .....	6
1.1.3 - Comportamento ferromagnético .....	10
1.1.4 - Comportamento antiferromagnético .....	10
1.1.5 - Comportamento ferrimagnético .....	10
1.2.1.1 - Função de Brillouin .....	15
1.2.2.1 - Determinação gráfica da magnetização espontânea .....	15
1.2.2.2 - Dependência da magnetização espontânea com a temperatura .....	15
1.2.3.1 - Esquema de bandas de energia no paramagnetismo de Pauli .....	18
1.2.4.1 - Resultados do modelo de Stoner .....	22
1.3.1.1 - Densidade de estados retangular - Hubbard .....	29
1.3.1.2 - Esquema de bandas no modelo de Anderson .....	29
1.3.1.3 - Densidade de estados retangular - Anderson .....	29
1.3.2.1 - Hierarquia das interações .....	31
1.3.2.2 - Dependência $J(r_{ij})$ da interação RKKY .....	31
1.4.2.1 - Susceptibilidade AC. de vidros de spin .....	36
1.4.2.2 - Susceptibilidade DC. de vidros de spin .....	36
1.4.2.3 - Remanência em vidros de spin .....	37
1.4.2.4 - Remanência em função do tempo dos vidros de spin .....	37
1.4.2.5 - Ciclos de histerese de vidros de spin .....	37
1.4.3.1 - Transição ferromagnetismo-vidro de spin em ligas Au-Fe .....	40

1.4.3.2 - Comportamento magnético do sistema Fe-Al .....	40
1.4.3.3 - Diagramas de fases magnéticos para Au-Fe e EuS-GdS ....	40
2.1.1 - Diagramas de fases para Ag-Au e Ce-Fe .....	44
2.1.2 - As fases de Laves .....	46
2.3.1.1 - Diagramas de fase magnéticos de $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e $Sc(Fe_{1-x}Al_x)_2$ .....	51
2.3.2.1 - Diagrama de fase magnético para $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$ .....	54
2.3.2.2 - Diagrama de fase magnético para $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$ .....	54
3.1.1.1 - Forno de arco .....	58
3.1.3.1 - Geometria da difração de raios X .....	62
3.1.3.2 - Esquema de um difratômetro .....	62
3.2.1.1 - Diagrama de blocos do MAV .....	65
3.2.2.1 - Montagem experimental básica .....	67
3.2.3.1 - Criostato de He líquido .....	69
3.2.3.2 - Porta amostra para criostato de He líquido .....	72
3.2.4.1 - Criostato de $N_2$ líquido .....	72
3.2.4.2 - Porta amostras para o criostato de $N_2$ líquido .....	74
4.1.1 - Parametro de rede em função da concentração .....	76
4.2.1.1 - Magnetização em função da temperatura : $x=0,0; H_{ap}=1kOe.$	79
4.2.1.2 - Magnetização em função da temperatura : $x=0,02; H_{ap}=1kOe$	80
4.2.1.3 - Magnetização em função da temperatura : $x=0,02; H_{ap}=10kOe$	81
4.2.1.4 - Magnetização em função da temperatura : $x=0,035 ; H_{ap}=$ $1kOe$ .....	82
4.2.1.5 - Magnetização em função da temperatura : $x=0,035 ; H_{ap}=$ $10kOe$ .....	83
4.2.1.6 - Magnetização em função da temperatura : $x=0,07 ; H_{ap}=$ $1kOe$ .....	84

4.2.1.7 - Magnetização em função da temperatura : $x=0,10$ ; $H_{ap} = 1kOe$ .....	85
4.2.1.8 - Magnetização em função da temperatura: $x=0,125$ ; $H_{ap} = 1kOe$ .....	85
4.2.1.9 - Magnetização em função da temperatura : $x=0,15$ ; $H_{ap} = 1kOe$ .....	86
4.2.1.10- Magnetização em função da temperatura : $x=0,20$ ; $H_{ap} = 1kOe$ .....	86
4.2.1.11- Susceptibilidade em função da temperatura : $x=0,10$ .....	87
4.2.1.12- Susceptibilidade em função da temperatura : $x=0,125$ ...	87
4.2.1.13- Susceptibilidade em função da temperatura : $x=0,15$ ....	88
4.2.1.14- Susceptibilidade em função da temperatura : $x=0,20$ ....	89
4.2.2.1 - Ciclo de histerese a baixa temperatura : $x=0,0$ .....	93
4.2.2.2 - Ciclo de histerese a baixa temperatura : $x=0,02$ .....	94
4.2.2.3 - Ciclo de histerese a baixa temperatura : $x=0,035$ .....	95
4.2.2.4 - Ciclo de histerese a baixa temperatura : $x=0,10$ .....	96
4.2.2.5 - Ciclo de histerese a baixa temperatura : $x=0,125$ .....	97
4.2.2.6 - Ciclo de histerese a baixa temperatura . $x=0,15$ .....	98
4.2.2.7 - Ciclo de histerese a baixa temperatura : $x=0,20$ .....	99
4.2.2.8 - Curvas de $M_g$ vs H a baixa temperatura : $x=0,035$ .....	100
4.2.2.9 - Curvas de $M_g$ vs H a temperatura intermediária : $x=0,0$ .	101
4.2.2.10- Curvas de $M_g$ vs H a temperaturas baixa e intermediária : $x=0,02$ .....	102
4.2.2.11- Curvas de $M_g$ vs H a temperatura intermediária : $x=0,035$	103
4.2.2.12- Curvas de $M_g$ vs H a temperatura intermediária e alta $x=0,07$ .....	104
4.2.2.13- Curvas de $M_g$ vs H a temperatura intermediária e alta $x=0,10$ .....	105

4.2.2.14- Curvas de $M_g$ vs H a temperatura intermediária e alta: x=0,125 .....	106
4.2.2.15- Curvas de $M_g$ vs H a temperatura intermediária e alta : x=0,15 .....	107
4.2.2.16- Curvas de $M_g$ vs H a temperatura intermediária e alta : x=0,20 .....	108
4.3.1.1 - Curvas de $M_g^2$ vs T .....	112
4.3.1.2 - Curvas de $M_g$ vs (1/H) .....	113
4.3.1.3 - Susceptibilidade AC para x = 0,20 .....	113
4.3.2.1 - Curvas de $M_g$ vs H a campo alto para x = 0,15 .....	119
4.3.2.2 - Variação de $H_c$ com a temperatura .....	120
4.3.2.3 - Determinação de $H_c$ .....	120
4.3.3.1 - Análise da curva $M_g$ vs H para x = 0,15 .....	125
4.3.3.2 - Inverso da susceptibilidade para x = 0,07 .....	127
4.3.3.3 - Inverso da susceptibilidade para x = 0,20 .....	127
4.3.3.4 - Inverso da susceptibilidade para x = 0,15 .....	128
4.3.4.1 - Curvas de $M_g$ vs T para x=0,07 .....	129
4.3.4.2 - Diagrama de fases proposto .....	130
4.3.4.3 - Variação de $T_c$ com a concentração .....	131
4.3.4.4 - Variação do momento do ferro com a concentração .....	131



## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS .....	ii
RESUMO .....	iv
LISTA DE FIGURAS .....	viii
INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 1 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS SÓLIDOS .....	4
1.1 - TIPOS BÁSICOS DE ORDEM MAGNÉTICA .....	5
1.2 - MODELOS TEÓRICOS SIMPLES .....	11
1.2.1 - Paramagnetismo Localizado .....	11
1.2.2 - Ferromagnetismo Localizado .....	13
1.2.3 - Paramagnetismo Itinerante .....	16
1.2.4 - Ferromagnetismo Itinerante .....	19
1.3 - MOMENTOS MAGNÉTICOS E INTERAÇÕES .....	23
1.3.1 - Formação de Momentos Magnéticos .....	24
1.3.2 - Interação entre Momentos Magnéticos ....	28
1.4 - VIDROS DE SPIN .....	32
1.4.1 - Definição e Conceitos Básicos .....	32
1.4.2 - Propriedades Magnéticas .....	34

1.4.3 - Sistemas Vidros de Spin e Diagramas de Fase .....	38
1.4.4 - Modelos Teóricos .....	39
CAPÍTULO 2 - COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DE TERRAS RARAS .....	44
2.1 - COMPOSTOS INTERMETÁLICOS .....	44
2.2 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $R_n M_m$ ( R=TERRA RARA , M=METAL DE TRANSIÇÃO OU NORMAL ) .....	45
2.2.1 - Propriedades Magnéticas das Fases de Laves $RB_2$ ( R=terra rara ; B=Al,Co,Fe ) ....	47
2.3 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS PSEUDOBINÁRIOS $A(Fe_{1-x} B_x)_2$ ( A=Y,Zr,Sc ; B=Co,Al ) .....	49
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	56
3.1 - PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS $Ce(Fe_{1-x} Al_x)_2$ .....	56
3.1.1 - O Forno de Arco .....	56
3.1.2 - Fabricação das Amostras .....	59
3.1.3 - Controle e Caracterização Cristalográfica das Amostras .....	60
3.2 - MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO .....	63
3.2.1 - O Magnetômetro de Amostra Vibrante .....	63
3.2.2 - Montagem Experimental Básica .....	66
3.2.3 - Medidas de 2,5 a 80K .....	68
3.2.4 - Medidas no Intervalo de 77 e 300K .....	71
3.2.5 - Desempenho do Sistema .....	71
CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	75

4.1 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	76
4.2 - RESULTADOS DAS MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO .....	77
4.2.1 - Medidas de Magnetização em função da Tem- peratura .....	77
4.2.2 - Medidas de Magnetização em função do Campo	90
4.3 - ANÁLISE DOS RESULTADOS DE MAGNETIZAÇÃO .....	109
4.3.1 - Ferrromagnetismo e Mictomagnetismo .....	110
4.3.2 - Resultados Anômalos .....	115
4.3.3 - Análise dos Resultados de Alta Temperatura	123
4.3.4 - Análise dos Resultados em função da Concen- tração .....	129
CONCLUSÃO .....	132
BIBLIOGRAFIA .....	136

## I N T R O D U Ç Ã O

Os metais de terras raras e os metais de transição isoelétrônicos Y, Zr e Sc formam, com os metais de transição e Al, um grande número de compostos intermetálicos  $RM_2$  com estrutura das fases de Laves (principalmente  $MgCu_2$ ). Estes compostos oferecem a possibilidade de intercambiar em compostos pseudobinários, tanto R como M, com outros elementos, magnéticos ou não, o que permite estudar as interações R - R, M - M, R - M. Nos sistemas pseudobinários podem ser observadas mudanças de estrutura cristalina de C15( $MgCu_2$ ) para C14( $MgZn_2$ ) ao se variar a concentração. As propriedades magnéticas desses compostos e seus pseudobinários foram objeto de vários artigos de revisão (1-4).

Particular interesse tem sido dedicado ao estudo dos compostos  $R(Fe_{1-x}Al_x)_2$  (5). Ao contrário dos compostos  $RCo_2$  e  $RNi_2$ , nos compostos  $RFe_2$  os átomos de Fe possuem momento magnético mesmo quando o momento de R é nulo. Substituindo-se o Fe por Al pode-se estudar o efeito das interações R - Fe e Fe - Fe nas propriedades magnéticas (tipo de ordem, temperatura de ordenamento, momento magnético do Fe, etc.) dos compostos nos quais R possui momento magnético. Quando o momento de R é nulo, a substituição de Fe por Al permite estudar o desaparecimento da ordem magnética de longo alcance, a formação do momento magnético do Fe e a natureza das interações Fe - Fe.

O problema do aparecimento de ordem magnética de longo alcance em compostos pseudobinários  $R(Fe_{1-x}B_x)_2$  - R = Y, Zr e B = Al, Co, Mn - foi recentemente revisto por Hilscher (6). No ca

so de  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$  (7), a passagem de uma ordem ferromagnética de longo alcance a uma situação não magnética, em função da concentração, é intermediada por uma região de comportamento micromagnético, gerando um diagrama de fases magnético T vs x semelhante ao de sistemas qualitativamente diferentes, tais como  $Au_{1-x}Fe_x$  (8) ( $Eu_{1-x}Sr_x$ )S (9). Já em  $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$  (7) ou  $Sc(Fe_{1-x}Al_x)_2$  (10), não foi detectado comportamento micromagnético.

No caso de  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$  apenas estudos preliminares a parecem na literatura. Dwight et al (11) estudaram a estrutura cristalina de vários  $R(Fe_{1-x}Al_x)_2$  fazendo no caso de Ce apenas uma breve menção sobre a baixa solubilidade de Al em  $CeFe_2$ . Takeuchi e da Cunha (12) e da Cunha et al (13) estudaram o sistema para  $x = 0,20$ , tendo sido observado comportamento micromagnético a baixa temperatura e um pico agudo na magnetização a alta temperatura, para o qual não se chegou a uma explicação definitiva. O  $CeFe_2$  é um composto ferromagnético (14) no qual o Ce tem valência igual ou próxima a 4, fazendo então com que o momento magnético do Ce seja nulo, ou seja, todo o magnetismo deve ser atribuído ao Fe. Estas características deveriam fazer com que o sistema  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$  pelo menos na parte rica em ferro, se comportasse de maneira semelhante a outros  $R(Fe_{1-x}Al_x)_2$ .

O objetivo deste trabalho é estudar, através de medidas de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado, as propriedades magnéticas dos compostos  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$  para  $x < 0,20$  e compará-las a de outros  $A(Fe_{1-x}Al_x)_2$ . Mais especificamente, pretendemos estudar os efeitos da substituição gradual do

Fe por Al nas propriedades magnéticas, tais como: mudanças de fases magnéticas, temperaturas críticas, momento magnético do Fe, etc..

No capítulo 1 fazemos uma revisão de alguns conceitos básicos do magnetismo em sólidos.

No capítulo 2 apresentamos uma revisão das propriedades magnéticas de compostos intermetálicos de terras raras, dedicando especial atenção aos compostos pseudobinários  $A(\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x)_2$  ( $A = \text{Y, Zr, Sc}$ ;  $B = \text{Co, Al}$ ).

No capítulo 3 fazemos uma descrição do procedimento experimental adotado na fabricação e na medida de magnetização das amostras.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos.

Na conclusão, sugerimos uma explicação qualitativa dos fenômenos observados, além de criticar globalmente os resultados e sugerir idéias para a continuação deste trabalho.

## CAPÍTULO 1

### PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS SÓLIDOS

Dois conceitos dominam a interpretação dos efeitos magnéticos em sólidos. O primeiro é de que aos íons de um sólido podem ser associados momentos magnéticos discretos sejam espontâneos ou induzidos pela aplicação de um campo magnético. O segundo conceito é o de que esses momentos magnéticos microscópicos não interagem unicamente através de forças dipolo-dipolo. Estas são muito fracas e não são suficientes para explicar fatos como temperaturas de ordenamento ferromagnético de centenas de graus. As interações de troca, resultantes da combinação da interação coulombiana com o princípio de exclusão de Pauli, dominam. As interações de troca dependem da separação entre momentos magnéticos, de seu arranjo geométrico e de outros fatores, como a estrutura eletrônica, e dão origem aos diversos tipos de ordem magnética observados.

A classificação destas variedades de ordem magnética comporta cinco tipos básicos: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo. Além destes cinco tipos básicos, há outras formas de ordenamento, especialmente as que vêm sendo estudadas há pouco mais de uma década, e que estão associadas aos sólidos desordenados e amorfos.

A classificação dos diversos tipos de ordem magnética será feita neste capítulo através da magnetização  $M$  e da susceptibilidade magnética  $\chi$  em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Serão abordados, também, os vários tipos de

interação magnética e modelos simples para o tratamento de para magnetismo e ferromagnetismo de sólidos iônicos e metálicos.

## 1.1 - TIPOS BÁSICOS DE CRDEM MAGNÉTICA

As substâncias diamagnéticas são caracterizadas por uma susceptibilidade fraca, negativa e praticamente independente da temperatura. A susceptibilidade de qualquer sólido tem uma componente diamagnética, embora sua observação seja mascara da pela presença de outros tipos de magnetismo que, geralmente, têm susceptibilidades ordens de grandeza maiores. A exceção a esse fato são os materiais supercondutores, que têm uma forte resposta diamagnética. A origem do diamagnetismo está em momentos magnéticos induzidos pelo campo aplicado, o qual afeta o movimento dos elétrons das camadas mais internas dos ions. As órbitas eletrônicas reagem ao campo magnético como se fossem circuitos de corrente elétrica.

Um material PARAMAGNÉTICO sô se magnetiza na presença de um campo aplicado. A dependência de M com H é linear para campos baixos, encurvando-se e chegando à saturação para campos bem altos. A variação de susceptibilidade magnética se dá segundo a forma:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.1.1)$$

que é a lei de Curie. Esta dependência faz com que o inverso da susceptibilidade varie linearmente com a temperatura. A figura 1.1.1 mostra esquematicamente o comportamento magnético de um material paramagnético. Do ponto de vista microscópico, os momentos magnéticos se orientam aleatoriamente quando o campo a



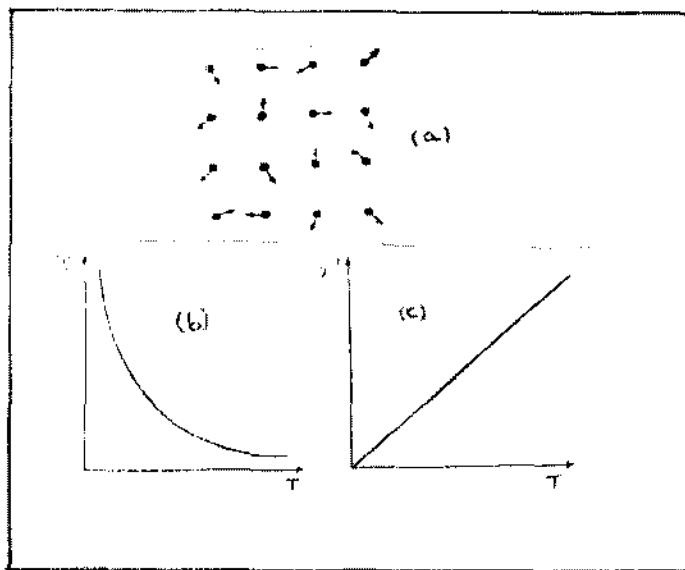


FIG. 1.1.1 - Comportamento paramagnético : (a) estrutura magnética ; (b) suscetibilidade e (c) inverso da suscetibilidade em função da temperatura

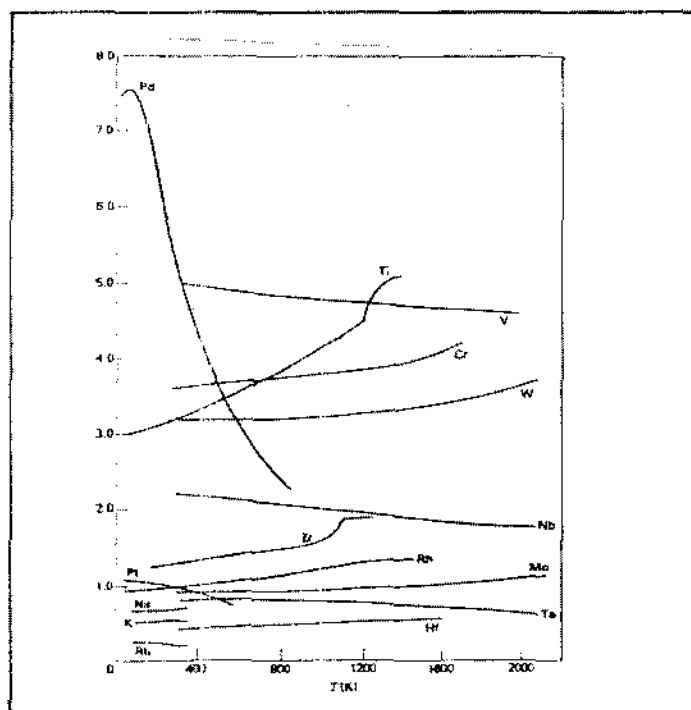


FIG. 1.1.2 - Suscetibilidade magnética de metais paramagnéticos (retirado de C. Kittel - Introduction to Solid State Physics)

plicado é nulo, sendo sujeitos a flutuações térmicas que dependem da temperatura e do campo aplicado.

A susceptibilidade dos metais paramagnéticos não segue a lei de Curie, geralmente variando muito pouco com a temperatura. Este tipo de magnetismo (paramagnetismo de Pauli) está associado ao caráter itinerante dos elétrons de condução nos metais. A figura 1.1.2 mostra a variação  $\chi(T)$  para vários metais.

Os materiais FERROMAGNÉTICOS são caracterizados por sua magnetização espontânea, isto é, estes materiais são magnetizados mesmo na ausência de campo magnético aplicado. A magnetização espontânea, muitas vezes, é difícil de ser observada, uma vez que em uma amostra ferromagnética existem pequenas regiões (domínios magnéticos) cujas magnetizações se opõem entre si podendo, inclusive, anular a magnetização total. Esta configuração de domínios surge de modo a minimizar a energia magnética do material. Do ponto de vista microscópico, os momentos magnéticos em cada domínio são alinhados em uma única direção.

De um modo geral, a curva  $M$  vs  $H$  de um ferromagneto tem o aspecto mostrado na figura 1.1.3. O trecho da curva desenhado em linha interrompida corresponde à medida feita sem que se tenha aplicado previamente um campo magnético no material (curva virgem ou magnetização inicial). A curva virgem tem quatro regiões distintas. A região I corresponde a deslocamentos reversíveis das paredes de Bloch (fronteiras entre os domínios); a região II corresponde a deslocamento de paredes e rotações de domínios, ambos irreversíveis; a região III corresponde a rotações

reversíveis de domínios e a região IV corresponde à saturação, situação em que existe apenas um domínio, cuja magnetização tem a direção do campo aplicado. A histerese ferromagnética surge quando se varia o campo magnético de maneira a que o seu valor máximo esteja situado fora da região I. Para campos saturantes, a curva de histerese tem o aspecto mostrado pela linha cheia da curva M vs H da figura 1.1.3. A magnetização na saturação de um ferromagneto é uma medida da magnetização espontânea e, conseqüentemente, dos momentos magnéticos dos ions. A dependência da magnetização espontânea ( $M_s$ ) com a temperatura está mostrada esquematicamente na figura 1.1.3, onde se pode ver que  $M_s$  se anula para uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie ( $T_C$ ). Para temperaturas acima de  $T_C$  o inverso da susceptibilidade ( $\chi^{-1}$ ) varia linearmente com a temperatura, como nos paramagnetos, sendo que a reta  $\chi^{-1}$  vs T intercepta o eixo de T em uma temperatura  $\theta_p$  não nula e positiva. A dependência da susceptibilidade com a temperatura segue a lei de Curie-Weiss:

$$\chi = C/(T - \theta_p) \quad (1.1.2)$$

Um material ANTIFERROMAGNÉTICO não tem magnetização espontânea, apesar de ser ordenado magneticamente. Isto acontece porque os momentos magnéticos estão alinhados segundo uma direção preferencial, mas com o sentido se opondo alternadamente nos nós da rede cristalina.

Muitas vezes é difícil reconhecer um antiferromagneto através de medidas de magnetização ou de susceptibilidade. Mas, pelo menos, nos casos mais simples, os sólidos iônicos, a

susceptibilidade apresenta um máximo na temperatura de ordenamento, ou temperatura de Néel ( $T_N$ ), como mostra a figura 1.1.4. Para  $T > T_N$  a susceptibilidade segue a lei de Curie-Weiss, sendo que  $\theta_p$  é negativo, fazendo com que a reta  $\chi^{-1}$  vs  $T$  intercepte o eixo  $T$  numa temperatura negativa. Para medidas feitas em monocristais, a susceptibilidade medida com o campo magnético aplicado perpendicularmente ( $\chi_{\perp}$ ) ou paralelamente ( $\chi_{\parallel}$ ) à direção de magnetização, apresenta comportamentos diferentes, como mostra a figura 1.1.4.

Um material FERRIMAGNÉTICO é aquele em que os momentos magnéticos dos átomos de diferentes subredes se opõem como nos antiferromagnetos, mas os átomos que ocupam as duas subredes não são os mesmos ou, sendo os mesmos, estão em estados eletrônicos diferentes, possuindo diferentes momentos magnéticos. Os ferrimagnetos possuem magnetização espontânea, que corresponde à diferença das magnetizações das duas subredes. A curva  $M$  vs  $T$  se assemelha bastante à de um ferromagneto, como mostra a figura 1.1.5. Em alguns casos, a magnetização se anula e depois volta a crescer até se anular subitamente em  $T_C$ . Este ponto de magnetização nula é chamado de ponto de compensação. A dependência de  $\chi^{-1}$  com a temperatura tem a forma:

$$\chi^{-1} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} + \frac{A}{T - \theta_p} \quad (1.1.3)$$

o que faz com que  $\chi^{-1}$  só tenha um comportamento linear em temperaturas muito maiores que  $T_C$ .

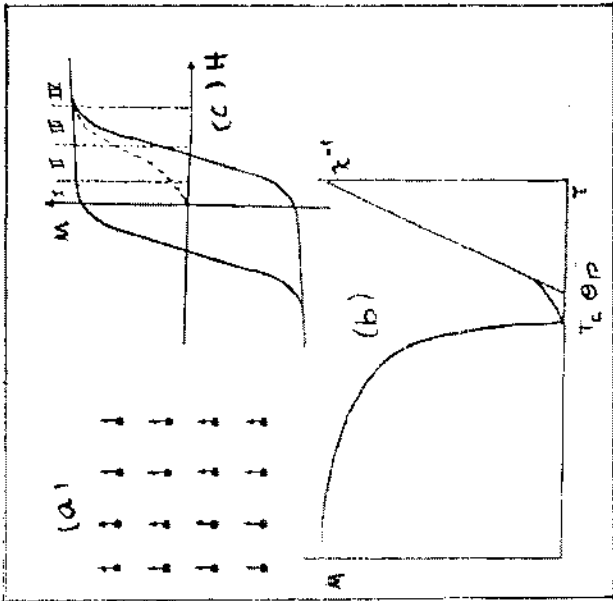


FIG. 1.1.3 - Comportamento ferromagnético ; (a) estrutura magnética , (b) Magnetização espontânea e inverso da susceptibilidade ; (c) curva  $M_g$  vs  $H$ .

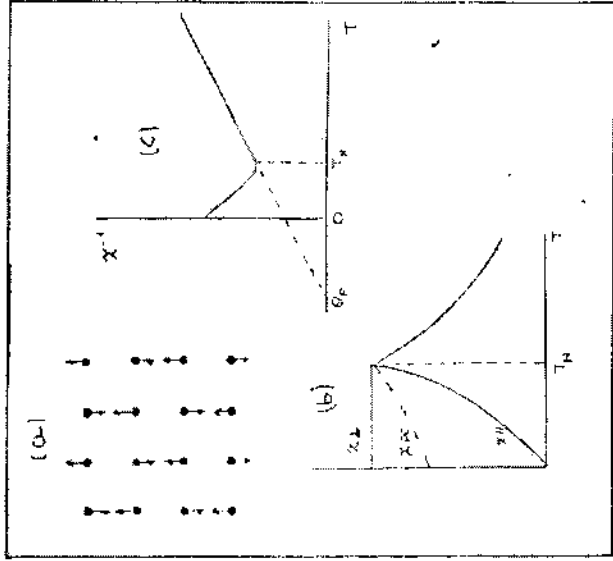


FIG. 1.1.4 - Comportamento antiferromagnético ; (a) estrutura magnética ; (b) Suscetibilidade perpendicular ( $\chi_{\perp}$ ), paralela ( $\chi_{||}$ ) e poliaristalina ( $\chi_{pc}$ ), e (c) seu inverso em função da temperatura.

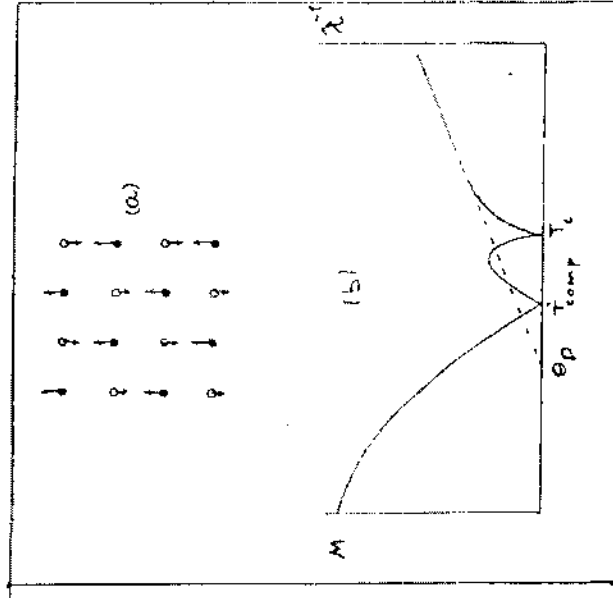


FIG. 1.1.5 - Comportamento ferrimagnético ; (a) estrutura magnética ; (b) Magnetização espontânea e inverso da susceptibilidade.

## 1.2 - MODELOS TEÓRICOS SIMPLES

Nesta seção o paramagnetismo e o ferromagnetismo serão abordados através de um tratamento teórico simples. Os modelos utilizados pressupõem a existência de momentos magnéticos permanentes e interações, sem se preocupar com sua origem, o que será tratado na seção 1.3.

### 1.2.1 - Paramagnetismo Localizado

Do ponto de vista magnético, um sólido iônico pode ser caracterizado por íons isolados, localizados nos nós da rede cristalina. O estado magnético é definido pelo momento angular total  $J$ , determinado pelas regras de Hund. O momento magnético é dado por:

$$\mu^2 = g^2 \mu_B^2 J(J+1) \quad (1.2.1.1)$$

onde  $g$  é o fator de Landé e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr. Os momentos magnéticos não interagem entre si, fazendo-o apenas com o campo aplicado ( $H$ ). A energia de interação é dada por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g \mu_B M_J H \quad (1.2.1.2)$$

onde  $M_J$  é o número quântico associado à projeção  $J$  na direção de quantização. Aplicando-se a estatística de Boltzman, o momento magnético médio será dado pela equação:

$$\langle \mu \rangle = g \mu_B \frac{\sum_{M_J=-J}^J M_J \exp(M_J y / J)}{\sum_{M_J=-J}^J \exp(M_J y / J)} \quad (1.2.1.3)$$

onde  $y = Jg \mu_B H/kT$  e  $k$  é a constante de Boltzman.

Realizando-se as somas em (1.2.1.3), temos:

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle = gJ \mu_B \left\{ (1 + 1/2 J) \coth [(1 + 1/2 J) y] \right. \\ \left. - (1/2 J) \coth (y/2 J) \right\} = gJ \mu_B F(J,y) \end{aligned} \quad (1.2.1.4)$$

onde  $F(J,y)$  é conhecida como função de Brillouin. A figura 1.2.1.1 mostra gráficos de  $F(J,y)$  para alguns valores de  $J$ .

Usualmente, as observações feitas em paramagnetos estão dentro da condição de  $y$  pequeno. Nesta condição, a função de Brillouin  $F(J,y)$  pode ser aproximada por:

$$F(J,y) \approx \left[ \frac{J+1}{3J} \right] y \quad (1.2.1.5)$$

Se tomarmos  $N_g$  como o número de ions magnéticos por grama da amostra, a magnetização por grama será escrita como:

$$M_g = H N_g \mu_B^2 g^2 J(J+1)/3 kT \quad (1.2.1.6)$$

A susceptibilidade por grama será então:

$$\chi_g = N_g p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2 / 3 kT \quad (1.2.1.7)$$

onde  $p_{\text{eff}}^2 = g^2 J(J+1)$ . Esta expressão tem a forma  $C/T$  da lei de Curie, sendo que:

$$C = N_g p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2 / 3 k \quad (1.2.1.B)$$

O número  $p_{\text{eff}}^2$  dá uma informação direta sobre o estado do ion no sólido.

### 1.2.2 - Ferromagnetismo Localizado

Um ferromagneto possui magnetização espontânea, ou seja, uma amostra ferromagnética está magnetizada mesmo na ausência de campo aplicado. Uma maneira de gerar essa situação é considerar que um ferromagneto é constituído de momentos magnéticos isolados sob a ação de um campo interno (campo molecular de Weiss) proporcional à magnetização da amostra, ou seja:

$$H_{\text{total}} = H_{\text{aplicado}} + \lambda M \quad (1.2.2.1)$$

Como se trata de momentos magnéticos localizados, o momento magnético médio  $\langle \mu \rangle$  terá a mesma forma da equação 1.2.1.4:

$$\langle \mu \rangle = g J \mu_B F(J, y') \quad (1.2.2.2)$$

onde:

$$y' = J g \mu_B \lambda (N_g) \langle \mu \rangle + H / kT \quad (1.2.2.3)$$

e  $N_g$  é o número de ions magnéticos por grama. Para efeito do cálculo da magnetização espontânea, faz-se  $H = 0$  na equação (1.2.2.3).

A equação (1.2.2.3) é uma equação cuja incógnita é  $\langle \mu \rangle$ . Esta equação não tem solução analítica, sendo que uma maneira de resolvê-la é graficar a equação (1.2.2.2) em função de  $y'$ , juntamente com a equação (1.2.2.3) escrita na seguinte forma:



$$\frac{\langle \mu \rangle}{J g \mu_B} = \left( \frac{kT}{J^2 g^2 \mu_B^2 N_g \lambda} \right) \quad (1.2.2.4)$$

A cada temperatura a equação (1.2.2.4) gera uma reta que intercepta a curva da função de Brillouin em um ponto, dando uma solução de  $\langle \mu \rangle$ , como mostra a figura 1.2.2.1. Acima de uma certa temperatura ( $T_C$ ) as retas geradas interceptam  $F(J, y')$  apenas na origem, fazendo com que a magnetização espontânea seja nula, como mostra a figura 1.2.2.2, que representa a solução de  $M_g(T)$ . A inclinação inicial de  $F(J, y')$  é igual à da reta definida por  $T_C$ . A relação entre  $T_C$  e  $\lambda$  é, então, dada por:

$$T_C = N_g g^2 \mu_B^2 J(J + 1)\lambda / 3 k \quad (1.2.2.5)$$

Para  $T > T_C$ , a magnetização espontânea se anula. Para se calcular a susceptibilidade, deve-se fazer  $H$  não nulo na equação (1.2.2.3). Como na seção (1.2.1), utiliza-se a aproximação para  $y'$  pequeno. A magnetização fica, então, escrita como:

$$M_g = N_g \langle \mu \rangle = N_g J(J + 1)g^2 \mu_B^2 (H + N_g \lambda \langle \mu \rangle) / 3 kT \quad (1.2.2.6)$$

Resolvendo a equação em  $\langle \mu \rangle$  e dividindo  $M_g$  por  $H$  temos a susceptibilidade:

$$\chi_g = N_g p_{\text{eff}}^2 / (T - N_g \lambda p_{\text{eff}}^2 / 3 k) \quad (1.2.2.7)$$

A relação (1.2.2.7) tem a forma  $C/(T - \theta_p)$  da lei de Curie-Weiss com  $C = N_g p_{\text{eff}}^2 / 3 k$  e  $\theta_p = C\lambda$ . Pode-se observar que  $p_{\text{eff}}^2$  é o mesmo que no caso paramagnético.

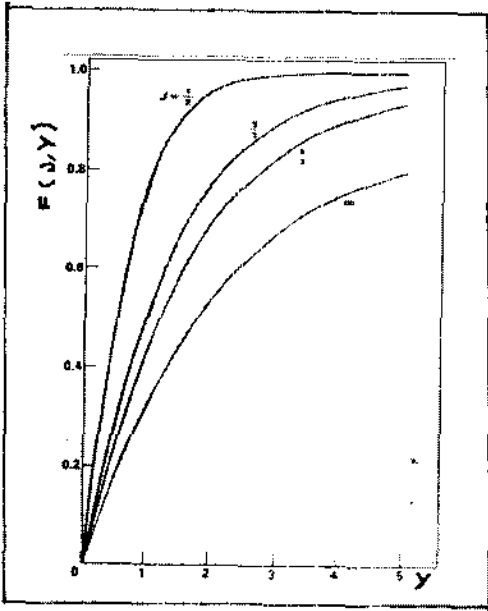


FIG. 1.2.1.1 - Função de Brillouin  $F(J, y)$

FIG. 1.2.2.1 - Determinação da magnetização espontânea

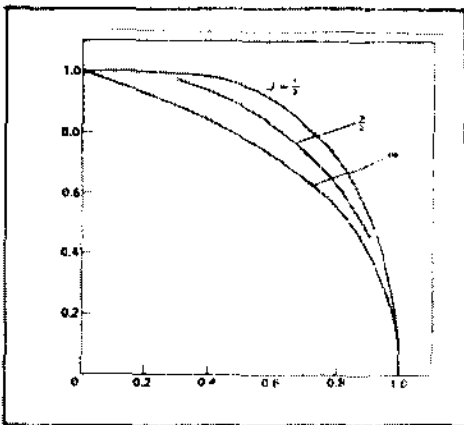
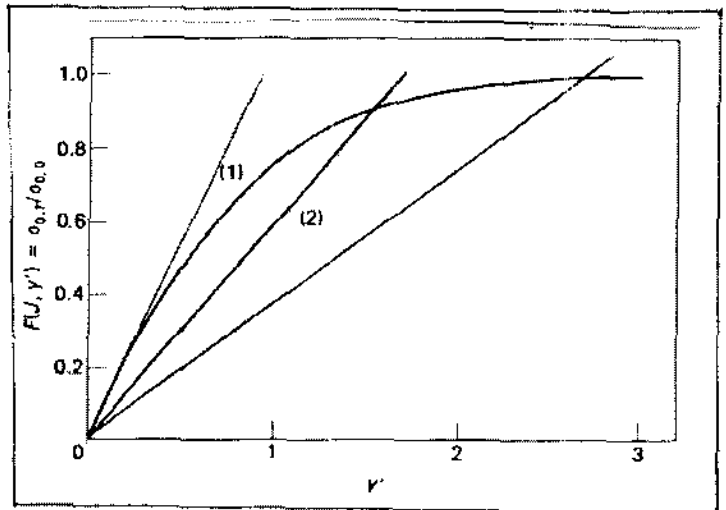


FIG. 1.2.2.2 - Magnetização espontânea

### 1.2.3 - Paramagnetismo Itinerante

Em um metal, as funções de onda de átomos vizinhos se superpõem, de modo a permitir que os elétrons mais externos tenham uma probabilidade não nula de saltar de um átomo para outro. Os estados atômicos desses elétrons passam a ter um tempo de vida finito, fazendo com que os níveis se alarguem, formando bandas de energia. Os elétrons perdem seu caráter localizado e passam a ser melhor caracterizados pelo vetor de onda, ou seja, sua energia será função de  $\vec{k}$ .

Em primeira aproximação, um metal pode ser tratado como um gás de elétrons livres confinados em uma caixa de potencial. Uma vez que as dimensões da caixa são muito maiores que as dimensões atômicas, pode-se considerar que os níveis de energia são muito próximos, formando efetivamente um contínuo. Um tratamento simples mostra que a densidade de estados tem forma parabólica:

$$n_0(E) = \text{cte} \times E^{3/2} \quad (1.2.3.1)$$

Como os elétrons são fermions o número de elétrons por estado para uma direção de spin é dado pela distribuição de Fermi-Dirac  $f(E)$ :

$$f(E) = \left\{ \exp \left[ \frac{(E - \eta)}{kT} \right] + 1 \right\}^{-1} \quad (1.2.3.2)$$

onde  $\eta$  é o potencial químico que a  $T = 0$  é igual à energia de Fermi.

O momento magnético dos elétrons é igual ao magneton de Bohr ( $\mu_B$ ). Então, a energia de interação de um elétron com o campo magnético será dada por:

$$E_{\uparrow\downarrow} = \mp \mu_B H \quad (1.2.3.3)$$

onde o símbolo  $\uparrow(\downarrow)$  significa que o spin do elétron está orientado paralelamente (antiparalelamente) ao campo. Uma vez que os elétrons não interagem entre si a energia total será escrita como:

$$E_{\vec{k}\uparrow\downarrow} = E_{\vec{k}} \mp \mu_B H \quad (1.2.3.4)$$

O efeito da aplicação do campo magnético sobre a densidade de estados será:

$$n_{\uparrow\downarrow}(E) = \sum_{\vec{k}} \delta(E - E_{\vec{k}\uparrow\downarrow}) = \quad (1.2.3.5)$$

$$= \sum_{\vec{k}} \delta[(E - E_{\vec{k}} \pm \mu_B H)] \quad (1.2.3.6)$$

$$= n_0(E \pm \mu_B H) \quad (1.2.3.7)$$

o que equivale a desdobrar a banda original em duas sub-bandas, cujos spins têm orientações opostas, como mostra a figura (1.2.3.1).

O momento magnético por elétron será dado por:

$$M = \mu_B \int_{-\infty}^{\infty} f(E) [n_0(E + \mu_B H) - n_0(E - \mu_B H)] dE \quad (1.2.3.8)$$

A  $T = 0$  o momento magnético será:

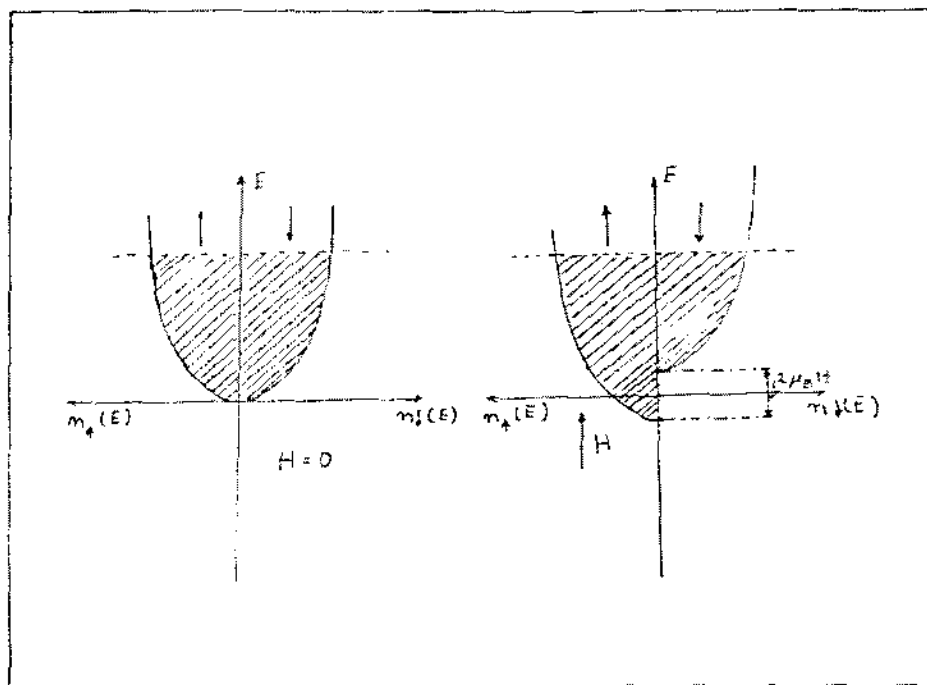


FIG. 1.2.3.1 - Esquema de bandas no Paramagnetismo de Pauli

$$M = \mu_B \int_{-\infty}^{E_F} [n_0(E + \mu_B H) - n_0(E - \mu_B H)] dE \quad (1.2.3.9)$$

a susceptibilidade será:

$$\chi_0 = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} \quad (1.2.3.10)$$

$$= \lim_{H \rightarrow 0} 2\mu_B^2 \int_{-\infty}^{E_F} \frac{[n_0(E + \mu_B H) - n_0(E - \mu_B H)] dE}{2\mu_B H} \quad (1.2.3.11)$$

$$= 2\mu_B^2 \int_{-\infty}^{E_F} \frac{dn_0}{dE} dE = \quad (1.2.3.12)$$

$$= 2\mu_B^2 n_0(E_F) \quad (1.2.3.13)$$

Determinando  $\chi$  para  $T \neq 0$  a partir da equação 1.2.3.8 o resultado será:

$$\chi = \chi_0 \left[ 1 - \left( \frac{\pi^2}{12} \right) \left( \frac{kT}{E_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (1.2.3.14)$$

como  $kT \ll E_F$  nos metais, a susceptibilidade é praticamente independente da temperatura.

#### 1.2.4 - Ferromagnetismo Itinerante

Para tratar o ferromagnetismo associado aos elétrons de condução E.C. Stoner (15) desenvolveu um modelo de campo molecular, com o mesmo espírito do campo molecular de Weiss. Os ingredientes do modelo são os seguintes:

a) A densidade de estados dos elétrons de condução tem a seguinte forma:

$$n(E) = \frac{3}{4} \left( \frac{N}{E_F^{3/2}} \right) E^{1/2} \quad (1.2.4.1)$$

Onde  $N$  é o número total de elétrons e  $E_F$  é a energia de Fermi-

b) A energia de interação é introduzida na forma de um campo molecular proporcional à magnetização, sendo que para spins para-ralelos ( $\uparrow$ ) e antiparalelos ( $\downarrow$ ) à direção de magnetização a energia é dada por:

$$E_{\uparrow\downarrow} = \mp k \theta' \xi \quad (1.2.4.2)$$

onde  $\xi$  é a magnetização reduzida  $M(H,T)/M(0,0)$  e  $k \theta'$  é a constante de campo molecular.

c) A ocupação dos estados eletrônicos na banda em função da temperatura é dada pela distribuição de Fermi-Dirac.

O número de elétrons em cada direção de spin é dado, então, por:

$$N_{\uparrow\downarrow} = \int_0^{\infty} n(E) \left\{ \exp[(E \mp E' - \eta)/kT] + 1 \right\}^{-1} dE \quad (1.2.4.3)$$

onde  $E' = k \theta' \xi + \mu_B H$ , ou seja, o campo aplicado tem a direção da magnetização.

O número total de elétrons e a magnetização podem, então, ser escritos em função de  $N_{\uparrow}$  e  $N_{\downarrow}$ .

$$N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \quad (1.2.4.4)$$

e

$$M = \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \quad (1.2.4.5)$$

Desenvolvendo as equações (1.2.4.4) e (1.2.4.5) temos como resultado:

$$N = \frac{3}{4} N \left( \frac{kT}{E_F} \right)^{3/2} \left[ F_{1/2}(\eta' + \beta + \beta') + F_{1/2}(\eta' - \beta - \beta') \right] \quad (1.2.4.6)$$

$$M = \frac{3}{4} N \mu_B \left( \frac{kT}{E_F} \right)^{3/2} \left[ F_{1/2}(\eta' + \beta + \beta') - F_{1/2}(\eta' - \beta - \beta') \right] \quad (1.2.4.7)$$

onde:

$$F_{1/2}(\epsilon) = \int_0^{\infty} x^{1/2} [\exp(x - \epsilon) + 1]^{-1} dx \quad (1.2.4.8)$$

com  $x = E/kT$ ,  $\beta = \mu_B H/kT$ ,  $\beta' = (\theta'/T)\xi$  e  $\eta' = n/kT$ .

A equação (1.2.4.6) serve para determinar o valor de  $n$ , possibilitando a solução da equação (1.2.4.7).

A figura 1.2.4.1 mostra os resultados obtidos por Stoner após resolver numericamente as equações (1.2.4.6) e (1.2.4.7). A parte a da figura mostra a magnetização reduzida ( $T < T_C$ ) e o inverso da susceptibilidade ( $T > T_C$ ) em função da temperatura para diferentes valores do parâmetro de interação. As curvas de magnetização têm forma semelhante a de um ferromagneto, enquanto o inverso da susceptibilidade mostra alguma curvatura para  $T$  próximo de  $T_C$ , fato que é encontrado experimentalmente. Para alguns valores do parâmetro de interação encontram-



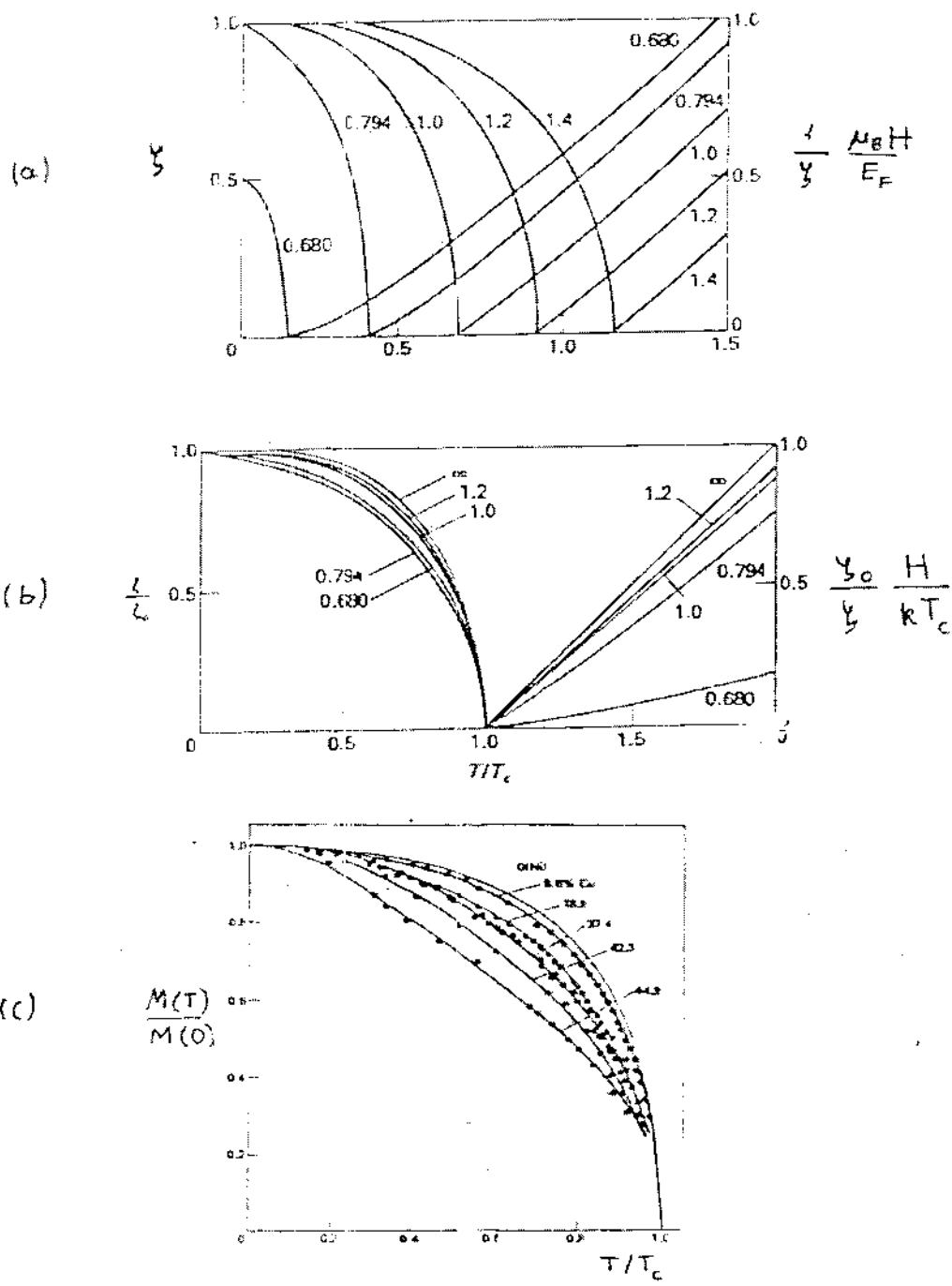


FIG. 1.2.4.1 - Resultado do modelo de Stoner ( ver texto )

se valores de  $\xi(T=0)$  menores que um, o que é difícil de definir experimentalmente. A parte b da figura são as mesmas curvas feitas na escala  $(\xi/\xi(T=0))$  vs  $T/T_C$ . Variando-se a energia de interação, o comportamento muda de maneira análoga ao que acontece em ligas e Ni-Cu, mostradas na parte c da figura.

A utilidade maior desse modelo é mostrar como elétrons itinerantes em bandas de energia podem dar origem à ordem magnética. O modelo também explica momentos magnéticos que não correspondem a um número inteiro de magnetos de Bohr, como acontece nos metais ferromagnéticos.

### 1.3 - MOMENTOS MAGNÉTICOS E INTERAÇÕES

A formação de momentos magnéticos e o acoplamento entre estes são consequência direta da interação eletrostática entre elétrons, ou seja, o elétron é o portador do magnetismo. Quando dois elétrons interagem eletricamente a orientação relativa de seus spins interfere nas suas localizações espaciais, como consequência do princípio da exclusão de Pauli. A energia de interação coulombiana depende da distância entre cargas, o que faz com que a orientação relativa dos spins interfira no valor da energia de repulsão. Em muitos sistemas físicos onde há dois elétrons interagindo (e.g. átomo de He) a energia pode ser escrita como dependendo virtualmente das orientações relativas de spin, assumindo a forma:

$$E = \text{constante} - J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.3.1)$$

onde J é a integral de troca:

$$J = \text{cte} \cdot \int \phi_1^*(\vec{r}_1) \phi_2^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_2(\vec{r}_1) \phi_1(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (1.3.2)$$

Na equação (1.3.2)  $\phi_i$  e  $\vec{r}_i$  são, respectivamente, a função de onda eletrônica não perturbada pela interação elétron - elétron e a posição do elétron  $i$ . Para o caso de muitos elétrons pode-se generalizar a equação (1.3.1) gerando-se o Hamiltoniano:

$$H = - \sum_{ij} J(r_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.3.3)$$

Como veremos a seguir o Hamiltoniano de troca integra qualquer formulação que explique a formação de momentos e suas interações.

### 1.3.1 - Formação de Momentos Magnéticos

Um átomo ou ion isolado tem um momento magnético quando uma camada eletrônica mais interna d ou f está parcialmente vazia, de modo que o spin e o momento angular orbital dos elétrons não se cancelam. Na tabela periódica isto acontece em cinco grupos: no grupo de ferro (3d), no grupo do paládio (4d), no grupo da platina (5d) e nos grupos dos lantanídeos (4f) e actinídeos (5f). O preenchimento dos subníveis de um átomo ou ion isolado é regido pelas regras de Hund, obtendo-se o estado fundamental que pode ou não ser magnético. As regras de Hund podem ser justificadas através da minimização da energia de troca dada pela equação (1.3.3).

Em um sólido isolante, a formação de momentos pode ser vista da mesma forma que em ions ou átomos isolados, a menos da interação entre o ion ou átomo com o campo cristalino. Em um me

tal, os elétrons têm a possibilidade de saltar de um átomo a outro, inviabilizando a aplicação do modelo de íon isolado. Neste caso, há duas situações limites em que se pode visualizar a formação de momentos magnéticos em metais: impurezas magnéticas de caráter d ou f diluídas em matrizes de metais de caráter s ou sp, e metais 3d puros.

A formação dos momentos magnéticos nos metais 3d puros pode ser visualizada através do modelo de Hubbard (16) que propôs o seguinte Hamiltoniano:

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma} + \sum U n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (1.3.1.1)$$

onde  $i$  e  $j$  designam os sítios da rede;  $\sigma$  é o spin eletrônico;  $C_{i\sigma}^{\dagger}$  ( $C_{j\sigma}$ ) é o operador aniquilação (criação) de um elétron de spin  $\sigma$  no sítio  $i$  ( $j$ );  $n_{i\sigma}$  é o operador de ocupação no sítio  $i$  ( $n_{i\sigma} = C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma}$ ) e  $T_{ij}$  é o fator de "salto" eletrônico ( $T_{ij} = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i - i\vec{k} \cdot \vec{R}_j}$ ).

O primeiro termo do Hamiltoniano descreve a propagação dos elétrons de condução no metal. O segundo termo descreve a repulsão coulombiana sentida pelo elétron durante sua estadia em um dado sítio, repulsão esta que depende da orientação relativa dos spins dos elétrons que ocupam o sítio.

Para uma abordagem qualitativa do problema da formação de momentos magnéticos pode-se adotar uma curva de densidade de estados retangular (figura 1.3.1.1), a qual descreve o primeiro termo de  $H$  (termo cinético). Pode-se também considerar os

operadores  $n_{i\sigma}$  como o número de elétrons que ocupa cada sub-banda (spin "para cima" e "para baixo"). Se  $N$  é o número total de elétrons por átomo a situação paramagnética é descrita por:

$$n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = \frac{N}{2} = n_0 \quad (1.3.1.2)$$

Partindo desta situação para chegar a uma solução magnética deve-se transferir  $\delta n$  elétrons da sub-banda ( $\downarrow$ ) para a sub-banda ( $\uparrow$ ). Ao se realizar esta transferência a energia cinética e a energia de interação coulombiana variam da seguinte forma:

$$\delta H_{cin} = d\epsilon \delta n = (d\epsilon)^2 \rho(\epsilon_F) \quad (1.3.1.3)$$

$$\delta H_{int} = U(n_0 + \delta n)(n_0 - \delta n) = U\rho^2(\epsilon_F)(d\epsilon)^2 \quad (1.3.1.4)$$

A variação total de energia deverá ser então:

$$\delta H_{total} = \rho(\epsilon_F)(d\epsilon)^2 [1 - U\rho(\epsilon_F)] \quad (1.3.1.5)$$

Para que a situação magnética seja a solução é preciso satisfazer a condição  $\delta H_{total} < 0$ , ou seja:

$$U\rho(\epsilon_F) > 1 \quad (1.3.1.6)$$

A equação (1.3.1.6) é conhecida como critério de Stoner para o magnetismo itinerante.

A formação de momentos magnéticos em impurezas de caráter d ou f diluídos em matrizes de caráter s pode ser visualizada pelo modelo de Anderson (17), que propôs o seguinte Hamil

toniano:

$$H = H_{\text{matriz}} + H_d + H_{\text{correlação}} + H_{sd} \quad (1.3.1.7)$$

O termo  $H_{\text{matriz}}$  descreve a propagação de elétrons na matriz não perturbada e é escrito como:

$$H_{\text{matriz}} = \sum_{ij\sigma} T_{ij} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} \quad (1.3.1.8)$$

O termo  $H_d$  descreve a introdução de um nível atômico de caráter e energia  $\epsilon_d$  no sítio da impureza:

$$H_d = \sum_{\sigma} \epsilon_d d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \quad (1.3.1.9)$$

O termo  $H_{\text{correlação}}$  representa a repulsão coulombiana no sítio da impureza:

$$H_{\text{corr}} = \sum_{\sigma} U n_{0\sigma} n_{0-\sigma} \quad (1.3.1.10)$$

onde:

$$n_{0\sigma} = d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \quad (1.3.1.11)$$

e  $U$  é a energia de repulsão coulombiana. O termo  $H_{sd}$  descreve a hidridização entre os estados  $\underline{s}$  da matriz e  $\underline{d}$  da impureza:

$$H_{sd} = \sum_{i\sigma} V_{sd} (C_{i\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + d_{0\sigma}^\dagger C_{i\sigma}) \quad (1.3.1.12)$$

Basicamente, o Hamiltoniano de Anderson pode ser entendido da seguinte maneira: um elétron de caráter  $\underline{s}$  que se propaga na matriz é temporariamente capturado pelo nível  $\underline{d}$  da impureza através da hidridização  $\underline{s} - \underline{d}$ ; enquanto permanece no sítio

da impureza o elétron sente a repulsão coulombiana.

Para resolver o problema, Anderson adotou a aproximação de Hartree - Fock, a qual consiste em linearizar a equação (1.3.1.10):

$$H_{\text{corr}} \cong \sum_{\sigma} U \langle n_{0\sigma} \rangle n_{0-\sigma} \quad (1.3.1.13)$$

Na solução do modelo de Anderson o efeito final das diversas contribuições é adicionar "corcovas" Lorentzianas à densidade de estados não perturbada, o que está mostrado na figura 1.3.1.2.

A existência ou não de momentos magnéticos no sítio da impureza pode ser abordada qualitativamente aproximando-se a a densidade de estados Lorentziana por uma densidade retangular, de largura  $\Delta$ , como mostra a figura 1.3.1.3. Aplicando-se o critério de Stoner a esta densidade de estados, temos:

$$U\rho(\epsilon_F) = \frac{U}{\Delta} > 1 \quad (1.3.1.14)$$

A inequação (1.3.1.14) relaciona os parâmetros  $U$ ,  $\rho$ ,  $\Delta$  e  $V_{sd}$  ( $\Delta \cong \pi |V_{sd}|^2$ ) e é um critério para a formação de momentos em ligas diluídas de metais de transição.

### 1.3.2 - Interação entre Momentos Magnéticos

O acoplamento entre momentos magnéticos pode ser descritos metaforicamente de diversas formas, todas elas derivando do princípio de exclusão de Pauli associado à repulsão Coulombiana. Portanto, o Hamiltoniano de troca (equação 1.3.3) serve como uma descrição comum a todos os tipos de interação variando a





penas o parâmetro  $J(r_{ij})$ . A figura 1.3.2.1 mostra esquematicamente a hierarquia das interações magnéticas, que será exposta sumariamente a seguir.

As interações diretas resultam do recobrimento das funções de onda eletrônicas de ions vizinhos, sendo portanto de curto alcance. As interações indiretas são intermediadas por outros portadores que não os ions magnéticos de interesse. No caso dos metais - interação tipo RKKY - os intermediários são os elétrons de condução. No caso dos isolantes, na interação de "superexchange" (18) os intermediários são ions não magnéticos situados entre dois ions magnéticos na rede. As interações indiretas têm alcance relativamente longo.

Na interação RKKY (Ruderman e Kittel (19), Kasuya e Yosida (20) - responsável pelo acoplamento entre ions magnéticos diluídos em metais não magnéticos - o parâmetro  $J(r_{ij})$  é os cillante e é dado por:

$$J(r_{ij}) = \frac{\text{sen}(2k_F r_{ij})}{(k_F r_{ij})^3} \quad (1.3.2.1)$$

cuja forma está representada na figura 1.3.2.2. Esta interação é causada pela polarização dos elétrons de condução na tentativa de "blindar" através de seus spins o momento magnético da impureza. Se considerarmos os elétrons de condução como um gás degenerado de elétrons livres, podemos ter uma visão qualitativa do problema. Ao tentar "blindar" o momento magnético da impureza, as ondas planas que descrevem os elétrons livres terão um  $k$  máximo igual a  $2k_F$  ( $k_F$  é o número de onda de um elétron na

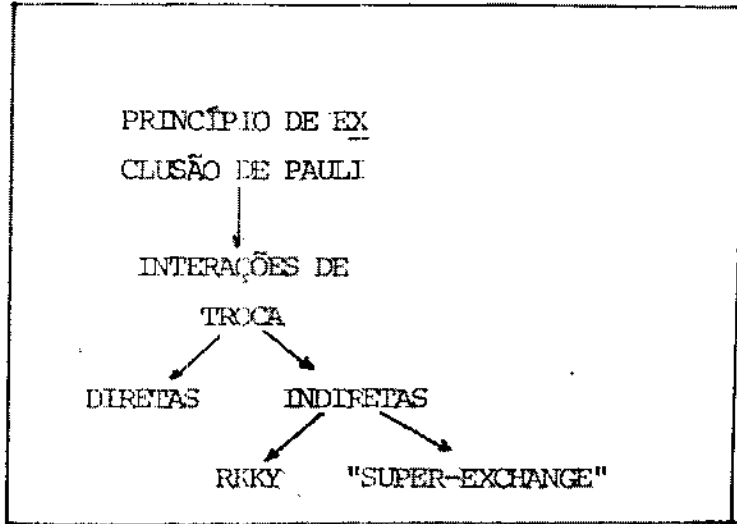


FIG. 1.3.2.1 - Hierarquia das interações de troca.

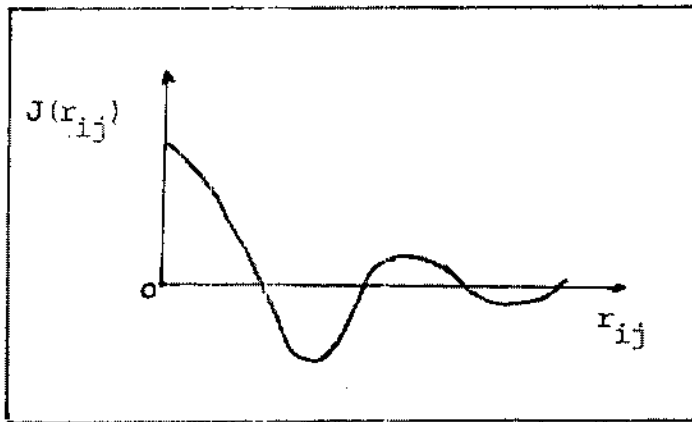


FIG. 1.3.2.2 - Variação do parâmetro de interação no mecanismo RKKY.

superfície de Fermi). Como a função de onda de um elétron de condução é uma combinação linear de ondas planas, a situação é totalmente equivalente a tentar representar uma função não periódica - no caso, o momento magnético da impureza - através de um conjunto incompleto de componentes de Fourier, o que resulta em uma cauda oscilatória na representação da função.

Além das ligas diluídas de metais de transição, os metais e compostos intermetálicos de terras raras também têm o mecanismo RKKY como responsável pelo acoplamento entre os momentos magnéticos. Embora nestes metais e compostos os íons de terras raras sejam concentrados, a pequena extensão das funções de onda eletrônicas 4f gera uma situação análoga à da diluição.

Nos materiais magnéticos o sinal do parâmetro  $J(r_{ij})$  determina o tipo de ordem, ou seja, a orientação relativa dos spins nos diversos sítios. Quando  $J$  é sempre positivo, para satisfazer a mínima energia na equação (1.3.3), os spins devem acoplar-se paralelamente, dando origem ao ferro magnetismo. Quando  $J$  é sempre negativo, a ordem é antiferromagnética. Quando  $J(r_{ij})$  assume valores negativos e positivos que competem, surge o comportamento de vidro de spin ou micromagnetismo, tipo de ordem que vem sendo muito estudado ultimamente, e que será abordado na seção seguinte.

## 1.4 - VIDROS DE SPIN

### 1.4.1 - Definição e Conceitos Básicos

As ligas formadas por metais magnéticos diluídos em

matrizes não magnéticas (e.g. AuFe, CuMn) mostram, a baixas temperaturas, um tipo de magnetismo que tem sido estudado com grande interesse nos últimos quinze anos, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Trata-se do comportamento de vidro de spin, termo criado por Colles (21), para descrever o comportamento de ligas AuCo, fazendo um paralelo com os vidros reais. Embora haja uma grande controvérsia sobre a natureza do fenômeno, inclusive sobre se este seria ou não uma transição de fase, há um conjunto numeroso de propriedades que são comuns a todos os tipos de vidros de spin.

Os vidros de spin chamados ideais são aqueles que se situam no regime de grande diluição magnética das ligas metal nobre-metal de transição (e.g. até 0,5% Fe em AuFe). Neste caso, os ions magnéticos estão bem distantes uns dos outros, interagindo apenas indiretamente, via elétrons de condução (interação RKKY). O caráter oscilatório da interação RKKY faz com que o sinal e o valor do parâmetro de interação entre os ions seja aleatório, uma vez que pelo menos idealmente os ions magnéticos ocupam aleatoriamente os sítios da matriz. A estrutura magnética de um vidro de spin ideal assemelha-se a de um paramagneto, com a diferença de que nos vidros de spin não há flutuação temporal das orientações de cada spin. Os spins podem ser vistos como que bloqueados ou "congelados" em direções aleatórias, sem que haja ordem de longo alcance.

Quando se aumenta a concentração de ions magnéticos, a probabilidade de dois ions magnéticos se encontrarem em posições próximas aumenta dando origem a correlações diretas de cur

to alcance. A este regime dá-se o nome de mictomagnetismo, termo criado por Beck (22). O prefixo grego significa mistura, numa alusão à mistura de ferro e antiferromagnetismo atribuída anteriormente a estes sistemas. No regime mictomagnético, os spins correlacionados se organizam em aglomerados, com uma estrutura semelhante à de um superparamagneto. Estes aglomerados interagem entre si através do mecanismo RKKY, novamente sem que haja ordem magnética a longo alcance.

Os sistemas físicos que exibem comportamento de vidro de spin ou mictomagnético têm sido estudados através de várias técnicas experimentais (23). Particular interesse foi dedicado aos resultados obtidos em medidas de magnetização e susceptibilidade, calor específico, resistividade elétrica e espalhamento de neutrons. O resultado que marcou o início de uma investigação mais aprofundada do comportamento de vidro de spin, foi o pico em forma de cuspide na curva de susceptibilidade AC em função da temperatura, resultado obtido por Cannella e Mydosh (24) em ligas AuFe.

As propriedades magnéticas características do comportamento vidro de spin serão descritas a seguir, através do comportamento da magnetização e da susceptibilidade magnética.

#### 1.4.2 - Propriedades Magnéticas

A susceptibilidade magnética de um vidro de spin a campos alternados (susceptibilidade AC) em função da temperatura apresenta um máximo agudo em  $T_F$ , o qual foi observado pela pri-

meira vez por Cannella e Mydosh (24) em ligas AuFe. Quando a medida é feita com um campo estático superposto, este máximo fica arredondado, como mostra a figura 1.4.2.1. Existem alguns exemplos de sistemas (25) nos quais  $T_F$  depende da frequência.

A magnetização ( $M$ ) e a susceptibilidade ( $\chi$ ) a campos estáticos em função da temperatura também apresentam um máximo agudo em  $T_F$  (26), quando medidas em campos baixos. Quando se aumenta o campo de medida o máximo torna-se arredondado, podendo deslocar-se em temperaturas ou mesmo desaparecer. As medidas de  $\chi$  e  $M$  vs  $T$  apresentam fenômenos irreversíveis, dependendo do campo aplicado durante o resfriamento da amostra até um  $T < T_F$ . A figura 1.4.2.2 mostra medidas de  $M$  vs  $T$  com campo de resfriamento nulo ou igual ao campo de medida, onde se pode observar a diferença de comportamento para  $T < T_F$ . A susceptibilidade medida com resfriamento a campo nulo mostra dependência no tempo, o que não acontece com o resfriamento com campo aplicado.

A remanência em vidros de spin pode ser observada de duas maneiras diferentes. A primeira é a magnetização remanente isotérmica (MRI) que é um efeito de ciclagem de campo. A segunda é a magnetização termo-remanente (MTR), que é um efeito de resfriamento com campo. A MRI é obtida resfriando-se a amostra sem campo aplicado até  $T < T_F$ , e aplicando-se um campo  $H$  que em seguida é lentamente reduzido a zero. A MTR é obtida resfriando-se a amostra em um campo  $H$  até  $T < T_F$  e, a seguir, levando-se o campo a zero. A figura 1.4.2.3 mostra a dependência de MRI e MTR com o campo  $H$ , medidos por Tholence e Tournier

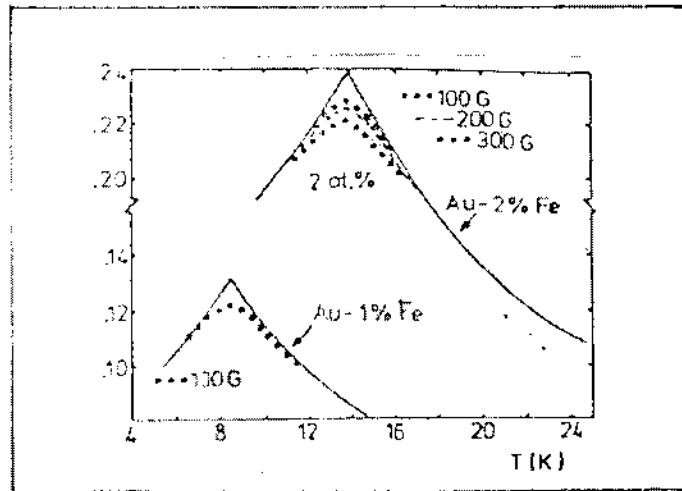


FIG. 1.4.2.1 - Suscetibilidade AC de vidros de spin AuFe.

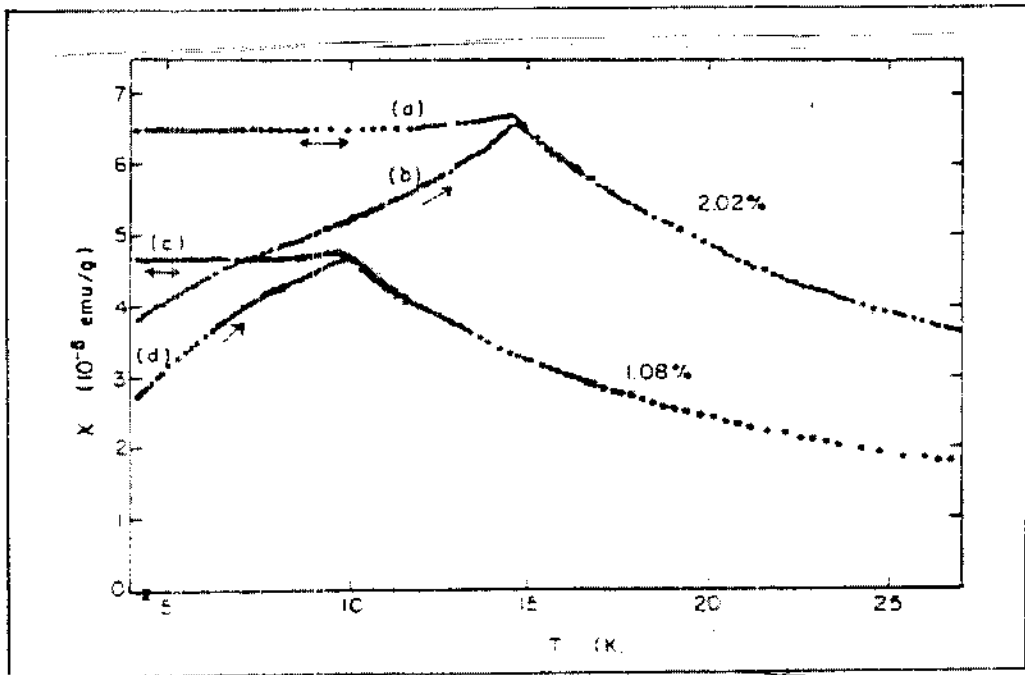


FIG. 1.4.2.2 - Suscetibilidade DC de vidros de spin CuMn.  
(a) e (b) amostra resfriada com campo ; (c) e (d) amostra resfriada sem campo

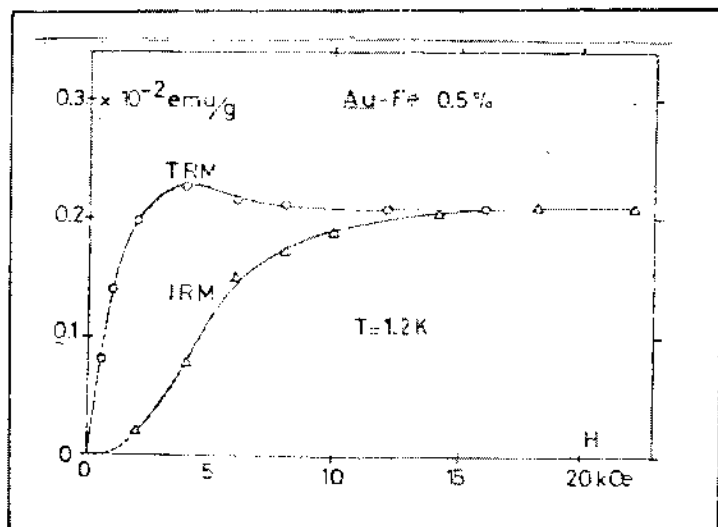


FIG. 1.4.2.3 - MRI e MIR em função do campo.

FIG. 1.4.2.4 - Remanencia em função do tempo.

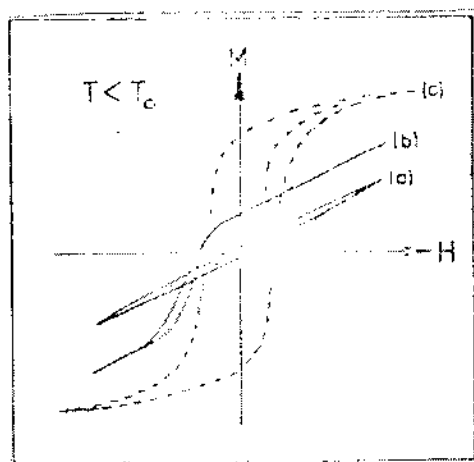
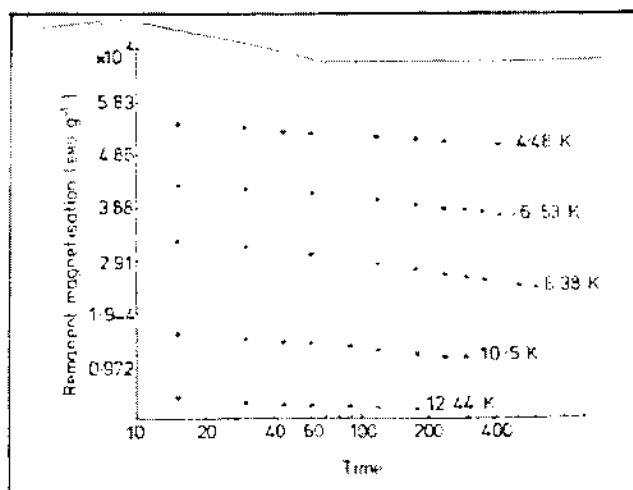


FIG. 1.4.2.5 - Curvas de histerese : (a) vidro de spin , amostra resfriada sem campo ; (b) vidro de spin amostra resfriada com campo ; (c) ferromagneto.



(26) de ligas AuFe. Como se pode observar, a MRI e a MTR têm o mesmo valor na saturação. A magnetização de um vidro de spin depende do tempo, seguindo aproximadamente a forma:

$$\begin{aligned} & \text{MTR} \\ & \text{ou} = M_c - S \ln(t) \\ & \text{MRI} \end{aligned}$$

A figura 1.4.2.4 mostra a variação de MTR com o tempo para ligas AuFe obtida por Guy (27).

A remanência e o comportamento irreversível dos vidros de spin podem ser vistos também através dos ciclos de histerese M vs H. A curva a da figura 1.4.2.5 mostra um ciclo típico para amostra resfriada sem campo, o qual é centrado na origem. A curva b mostra um ciclo típico para amostra resfriada com campo, onde se pode ver o ciclo deslocado e aparecimento de campos onde há uma súbita reversão da magnetização. A curva c mostra um ciclo de histerese típico de um ferromagneto, para efeito de comparação.

#### 1.4.3 - Sistemas Vidros de Spin e Diagramas de Fase

Basicamente qualquer sistema em que exista competição no sinal de interação magnética pode vir a ter comportamento de vidro de spin. Além das ligas diluídas de metais de transição de metais nobres (e.g. CuMn, AuFe, AuMn, etc.) há vários outros tipos de sistema em que este comportamento ocorre (28, 29). Um exemplo são as ligas diluídas de metais de transição magnéticos em metais de transição não magnéticos (e.g. RhFe, PdMn, etc.).

Compostos intermetálicos que são ferromagnéticos quando ordenados, como  $Ni_3Mn$  (30) e  $Fe_3Al$  (31) são micromagnéticos quando desordenados. Impurezas de terras raras em metais não magnéticos também podem ser vidros de spin como  $ScGd$  e  $ScTb$  (32), onde a interação é do tipo RKKY como nos vidros de spin canônicos.

Quando se varia a concentração, aumentando a proporção de átomos magnéticos, pode haver casos em que ocorre uma transição vidro de spin - ferromagnetismo, ao se aumentar a temperatura. A figura 1.4.3.1 mostra como isto ocorre numa curva  $M$  vs  $T$  para uma liga Au-Fe (8). Para certas ligas desordenadas Fe-Al com composições próximas a  $Fe_3Al$  (31), a curva de  $M$  vs  $T$  para temperatura crescente tem um pico de vidro de spin a uma temperatura  $T_F$ , uma transição a uma fase ferromagnética em  $T_C$  e, finalmente, uma transição ferromagnetismo - paramagnetismo em  $T_C$ , como mostra a figura 1.4.3.2. Esta variedade de comportamentos magnéticos em sistemas de vidro de spin pode ser expressa em diagramas de fase magnéticos, em função da temperatura e da concentração. A figura 1.4.3.3 mostra os diagramas de fase dos sistemas Au-Fe e EuS-GdS.

#### 1.4.4 - Modelos Teóricos

Grande esforço tem sido feito no sentido de elaborar teorias que expliquem o comportamento de vidro de spin (33-36). De um modo geral, pode-se discriminar dois tipos de abordagem para o problema. O primeiro consiste em atribuir o pico de susceptibilidade AC a uma transição de fase. O outro se utiliza de um mecanismo de bloqueamento ou congelamento de aglomerados de spin correlacionados.

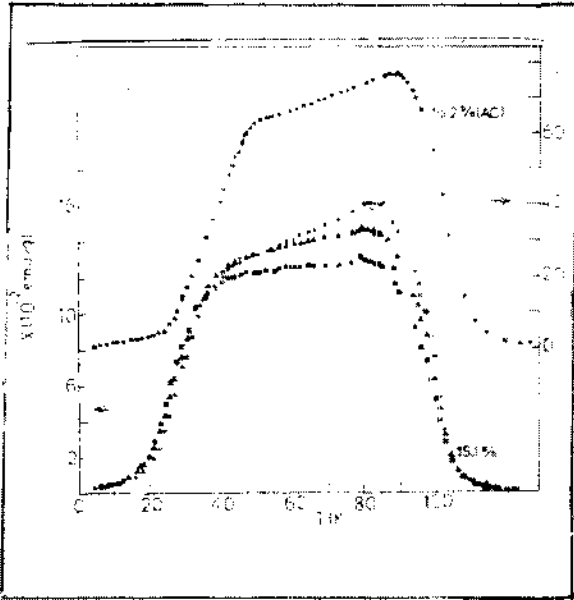


FIG. 1.4.3.1 -transição ferromagnética - vidro de spin em ligas  $\underline{\text{AuFe}}$ .

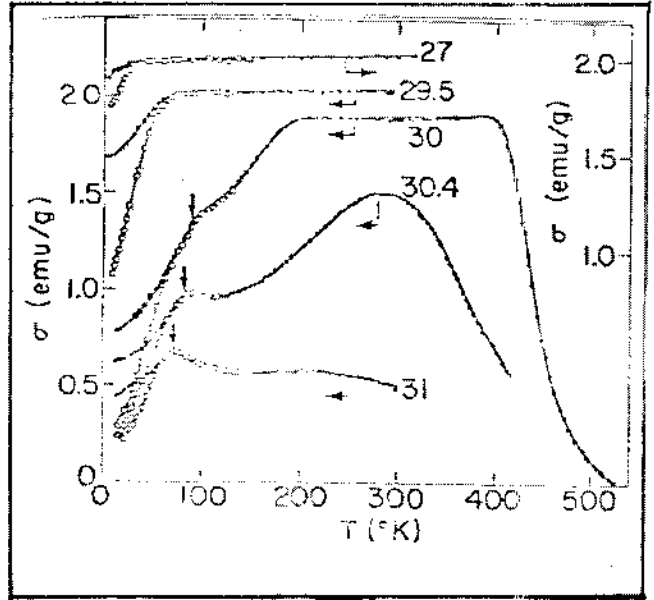


FIG. 1.4.3.2 - Comportamento magnético de ligas  $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$

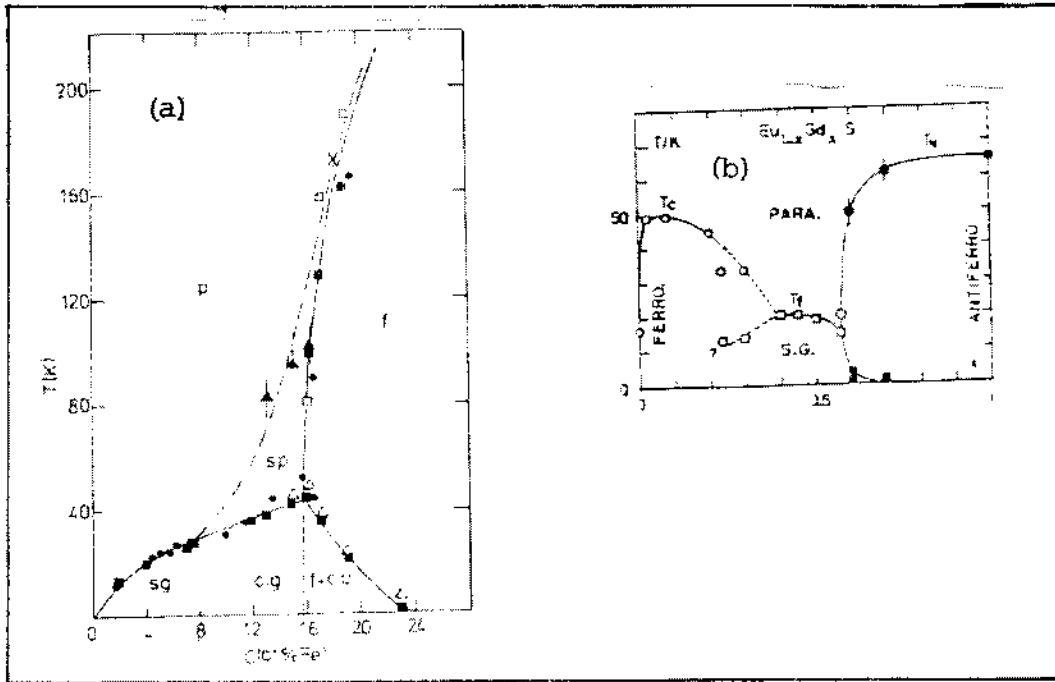


FIG. 1.4.3.3 -diagrama de fases magnético para os sistemas: (a)  $\underline{\text{AuFe}}$ ; (b)  $\text{EuS-GdS}$ .

Dentro da abordagem através de transições de fase, o parâmetro de ordem proposto por Edwards e Anderson (37) foi de grande importância para os desenvolvimentos posteriores. Diferentemente de outros tipos de transição magnética, o parâmetro de ordem de Edwards e Anderson não é a magnetização  $\langle S_z \rangle$  e sim a média quadrática da autocorrelação dos spins em cada sítio:

$$q = \overline{\langle S_i \rangle^2} \quad (1.4.4.1)$$

onde  $\overline{\quad}$  significa a média de todos os sítios. Em um vidro de spin ter-se-ia  $q \neq 0$  para  $T < T_F$  e  $q = 0$  para  $T > T_F$ , sendo  $T_F$  a temperatura crítica. Usando-se essa proposta de parâmetro de ordem, Sherrington e Kirkpatrick ( ) desenvolveram um modelo de campo médio em que o Hamiltoniano tem a forma:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad (1.4.4.2)$$

onde os spins são do tipo Ising, ou seja,  $S_i = \pm 1$ ;  $H$  é o campo aplicado e os parâmetros de interação  $J_{ij}$  são variáveis aleatórias independentes, com uma distribuição Gaussiana de probabilidades. Este modelo tem como resultado picos agudos na susceptibilidade magnética e no calor específico, à temperatura de transição. O pico no calor específico não está em acordo com os resultados experimentais, os quais revelam um máximo largo e suave na região de  $T_F$ .

No outro ponto de vista, Tholence e Tournier (26) desenvolveram um modelo baseado na teoria de Néel para o bloqueamento de partículas superparamagnéticas (38). No modelo de

Tholence e Tournier um vidro de spin é visto como sendo constituído de aglomerados de momentos magnéticos correlacionados, cuja magnetização flutua com um tempo de relaxação  $\tau$  dado por:

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{E_a}{kT} \right) \quad (1.4.4.3)$$

onde  $\tau_0$  é um tempo característico e  $E_a$  uma energia de anisotropia magnética local. Se  $\tau_m$  é o tempo de duração de uma certa medida magnética, os momentos magnéticos dos aglomerados flutuam livremente para  $\tau > \tau_m$  ou terão sua flutuação bloqueada para  $\tau < \tau_m$ . Como  $\tau$  depende da temperatura, a cada aglomerado pode-se atribuir uma temperatura de congelamento:

$$T_F = \frac{E_a}{k \ln \left( \frac{\tau_m}{\tau_0} \right)} \quad (1.4.4.4)$$

Nesta visão, o pico na susceptibilidade corresponderia à temperatura em que os maiores aglomerados começam a congelar. É interessante notar que  $T_F$  depende de  $\tau_m$ , o que pode explicar a dependência, de  $T_F$  com a frequência de medida, encontrada em alguns sistemas vidro de spins. Apesar deste modelo dar uma boa visão qualitativa do problema, os tempos de relaxação obtidos são grandes demais. Recentemente, Souletie (39) propôs um modelo muito mais completo; o qual é um desenvolvimento do de Tholence e Tournier.

## CAPÍTULO 2

### COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS COMPOSTOS

#### INTERMETÁLICOS DE TERRAS RARAS

##### 2.1 - COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Quando se realiza a fusão de dois metais A e B de modo a formar uma liga A-B pode-se obter três tipos de resultados:

a) SOLUÇÃO SÓLIDA: em uma solução sólida  $A_{1-x} B_x$  os  $\bar{a}$ tomos de dois metais A e B se combinam de modo a ocupar aleatoriamente os sítios da rede cristalina. Esta combinação se forma em faixas relativamente largas de concentração, sendo que as propriedades das ligas são, geralmente, uma "interpolação linear" das propriedades dos extremos A e B.

b) COMPOSTO INTERMETÁLICO: diferentemente da solução sólida, um composto intermetálico se forma em uma região bastante estreita de concentração, ou seja, com uma estequiometria bem definida  $A_n B_m$ , com n e m inteiros. Os átomos A e B ocupam sítios bem definidos da rede cristalina e as propriedades do composto são, geralmente, bastante diferentes das dos metais constituintes da liga.

c) MISTURA DE FASES: é a situação em que os dois metais não se combinam, existindo em fases separadas na liga.

A figura 2.1.1 mostra diagramas de fase de concentração versus temperatura para os sistemas binários Ag-Au e Ce-Fe, onde o primeiro forma uma solução sólida em toda a região de concentração e o segundo forma dois compostos intermetálicos.



AS FASES DE LAVES, de estequiometria  $AB_2$ , constituem um grupo de compostos intermetálicos de grande ocorrência, e são caracterizadas por possuírem estruturas cristalinas dos tipos  $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$  ou  $MgNi_2$ . Estes três tipos de estrutura têm como características um alto grau de empacotamento dos átomos e a importância do fator geométrico (razão entre os raios metálicos) na sua formação.

As estruturas de tipo  $MgZn_2$  e  $MgNi_2$  são hexagonais, enquanto a estrutura  $MgCu_2$  é cúbica. A figura 2.1.2 mostra esquematicamente o arranjo dos átomos A e B para cada um dos três tipos de estrutura e a célula unitária da estrutura  $MgCu_2$ . Na estrutura tipo  $MgCu_2$ , que é a estrutura dos compostos estudados neste trabalho, os átomos B se situam nos vértices de tetraedros, cujas arestas se unem continuamente pelos vértices e os átomos A se situam nos espaços não preenchidos pelos tetraedros, formando uma estrutura cúbica de diamante.

## 2.2 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $R_nM_m$ (R = TERRA RARA, M = METAL DE TRANSIÇÃO DO NORMAL)

Os compostos intermediários  $R_nM_m$  têm sido bastante estudados (1 - 4, 40) e algumas de suas principais características magnéticas serão descritas a seguir. De um modo geral, os íons de terras raras estão presentes nos compostos como íons tripositivos, sendo que os elétrons de caráter f guardam suas características atômicas e os elétrons s e d participam dos processos de condução. O momento magnético das terras raras é dado normalmente pelo momento angular total, o qual é determinado pelas regras de Hund.



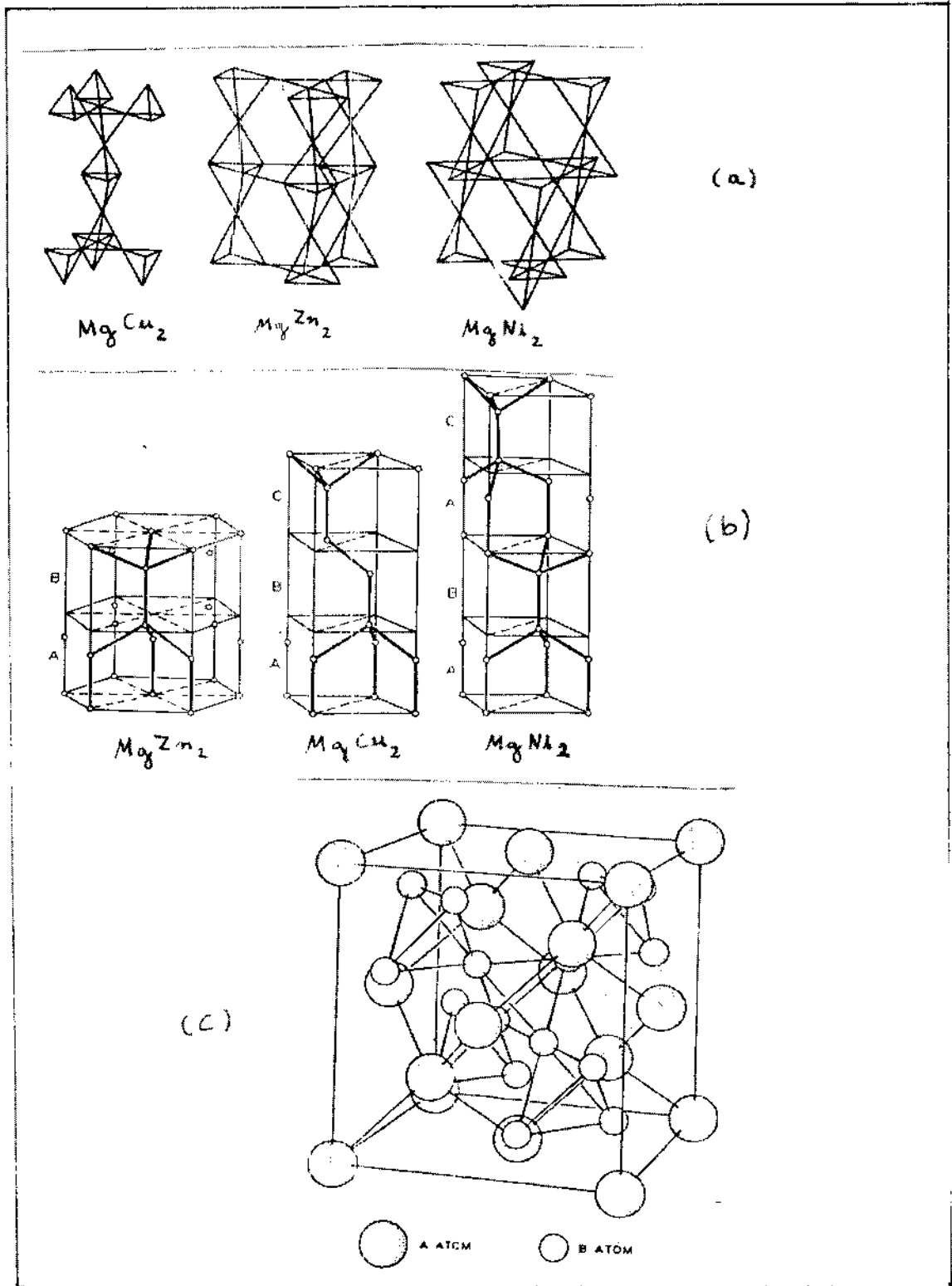


FIG. 2.1.2 - As Fases de Laves : (a) arranjo dos átomos B ; (b) arranjo dos átomos A ; (c) célula unitária da estrutura tipo  $MgCu_2$

As interações magnéticas podem ser de três tipos nos compostos  $R_nM_m$ : R-R, R-M e M-M. Devido à pequena extensão espacial dos orbitais 4f das terras raras, a interação R-R é a mais fraca relativamente. Neste caso, a interação se dá por meio da polarização dos elétrons de condução, através do mecanismo RKKY. A natureza das interações M-M ainda não é completamente compreendida, mas pode ser vista como sendo de caráter itinerante, podendo ser descrita pelo menos a temperatura zero pelo modelo de Stoner (15). A magnitude das interações tipo R-M se situa entre as dos tipos R-R e M-M. A informação retirada da magnetização na saturação de compostos  $R_nM_m$  mostra que quando R é uma terra rara leve (Ce a Eu) os momentos das terras raras geralmente se acoplam paralelamente aos dos átomos M, enquanto que para as terras raras pesadas (Gd a Lu) este acoplamento é geralmente anti-paralelo. Informações detalhadas a respeito da natureza dos momentos e interações nos compostos  $R_nM_m$  podem ser obtidas em (1-4) e nas referências citadas nestes trabalhos.

### 2.2.1 - Propriedades Magnéticas das Fases de Laves $RB_2$ (R = terra rara; B = Al, Co, Fe)

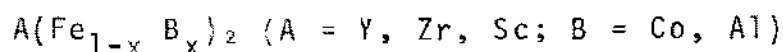
Os compostos intermetálicos de estequiometria  $RB_2$  - onde R é uma terra rara ou isoeletrônico e B é Al ou um metal de transição 3d - oferecem a possibilidade de se estudar o magnetismo de caráter 3d, 4f ou ambos associados. Este fato aliado ao grande número de compostos que se pode obter e à relativa simplicidade da estrutura tipo  $MgCu_2$  - que é a estrutura da maioria dos compostos  $RB_2$  - abre um leque de possibilidades que não é acessível no estudo de metais magnéticos puros.

Muitos estudos magnéticos têm sido realizados nas fases de Laves  $RB_2$  especialmente com  $B = Al, Co, Fe$ . Os compostos  $RAI_2$  são, em geral, ferromagnéticos à exceção de  $CeAl_2$ , que tem uma estrutura magnética modulada senoidalmente, com período incomensurável com a rede. Em todos os  $RAI_2$  a magnetização na saturação indica que o momento magnético por átomo de terra rara é menor que o valor esperado (gJ), com exceção de  $R = Gd$ . Isto se deve ao "quenching" do momento angular orbital (41), causado pelo campo elétrico cristalino. Em  $GdAl_2$ , onde o íon  $Gd^{3+}$  está em um estado S (tem  $L = 0$ ) o campo cristalino não interfere. Os compostos  $RCO_2$  apresentam a particularidade de possuir momento magnético apenas quando R é magnético, ou seja, o momento dos Co é induzido pela interação R-Co (1). No caso de  $YCo_2$  onde os Co não possuem momento, observou-se uma alta suscetibilidade magnética, que foi atribuída a um reforço do paramagnetismo causado pelas interações de troca (42).

Nos compostos  $RFe_2$  os átomos de Fe portam momento magnético mesmo quando R não tem momento. Quando R é uma terra rara pesada (à exceção de Lu) os momentos magnéticos da terra rara e do Fe se acoplam antiparalelamente, o que origina uma estrutura ferrimagnética. Burzo (43) e Ilarraz e Moral (44) analisaram as curvas de magnetização em função da temperatura através do modelo de Néel para o ferrimagnetismo e conseguiram um acordo razoável. Quando R é uma terra rara leve, os momentos da terra rara e do Fe deveriam, em princípio, se acoplar paralelamente, dando origem a uma estrutura ferromagnética, como é o caso de  $NdFe_2$  e  $PrFe_2$  (45). O composto  $SmFe_2$  (46), porém, apresenta uma estrutura ferrimagnética, a qual resulta da mistu-

ra do estado fundamental do ion livre ( $J = \frac{5}{2}$ ) com os estados excitados ( $J = \frac{7}{2}$  e  $\frac{9}{2}$ ) através da interação de campo cristalino. O composto  $CeFe_2$  que é um dos extremos da série de compostos estudada neste trabalho, é uma exceção na série  $RFe_2$ , no que diz respeito à valência da terra rara. Enquanto nos outros compostos a terra rara é tripositiva, em  $CeFe_2$  a valência de Ce é igual ou próxima de 4 (46), o que faz com que o ion Ce tenha momento magnético muito pequeno ou nulo. O  $CeFe_2$  é ferromagnético, sendo todo o magnetismo atribuído ao Fe, assim como em  $LuFe_2$  - o ion  $Lu^{3+}$  tem configuração  $4f^{14}$ , o que resulta em  $J = 0$  - e também nos compostos formados com metais de transição isoeletrônicos com as terras raras (Y, Zr e  $ScFe_2$ ). A tabela 2.2.1.1 mostra os valores de  $T_c$  e  $\mu_{Fe}$  (momento do ferro na saturação) para estes compostos. O momento do Fe em  $CeFe_2$  (1,24) é menor que em  $LuFe_2$  (1,47) e  $YFe_2$  (1,44). Este pequeno valor do momento magnético do Fe em  $CeFe_2$  tem sido atribuído ao elétron extra que o ion  $Ce^{+4}$  fornece à banda de condução, preenchendo-a (47).

### 2.3 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS PSEUDOBINÁRIDOS



Um composto pseudobinário é uma liga ternária formada por dois compostos binários, como se cada um deles fosse um elemento. Os compostos pseudobinários de fases de Laves - denotados pelas fórmulas  $A(B_{1-x} C_x)_2$  e  $(A_{1-x} C_x)B_2$  - oferecem a possibilidade de se estudar o efeito da substituição de uma espécie magnética por outra (magnética ou não magnética) de maneira contínua.

Nos compostos pseudobinários  $A(Fe_{1-x} B_x)_2$  onde A é uma

terra rara ou isoeletrônico sem momento e B é Al ou um metal de transição que no composto  $AB_2$  não tenha momento, é possível se estudar o surgimento do magnetismo.

Muitos estudos têm sido feitos neste assunto, o qual foi recentemente revisto por Hilscher (6, 48) em trabalhos que tratam não só das fases de Laves bem como de compostos pseudo-binários de outras estequiometrias. A seguir faremos uma breve descrição de alguns destes sistemas.

Basicamente, quando se parte do composto ferromagnético  $AFe_2$  e se substitui o Fe por um metal B com as características descritas acima, deve-se esperar que haja uma concentração crítica  $x_c$  em que desapareça o magnetismo. A concentração crítica  $x_c$ , e a maneira pela qual se passa de uma situação magnética a uma não magnética, dependem de A e B. A seguir, faremos uma breve descrição das propriedades magnéticas de compostos pseudobinários  $A(Fe_{1-x} Al_x)_2$  e  $A(Fe_{1-x} Co_x)_2$ .

### 2.3.1 - Propriedades Magnéticas de $A(Fe_{1-x} Al_x)_2$ com $A = Y, Zr, Co$

O sistema  $Y(Fe_{1-x} Al_x)_2$  foi estudado por vários autores (7, 49, 50). Os compostos  $YFe_2$  e  $YAl_2$  possuem estrutura  $MgCu_2$ , mas numa faixa intermediária de concentração o sistema  $Y(Fe_{1-x} Al_x)_2$  possui estrutura hexagonal, do tipo  $MgZn_2$ . Esta mudança de estrutura ocorre em sistemas semelhantes (11), e é atribuída à diferença entre os raios metálicos do Al e do Fe. Quando se substitui Fe por Al a temperatura de Curie  $T_c$  decresce quase linearmente, extrapolando a zero para  $x = 0.25$ , concentração esta que ainda está no limite da fase cúbica. Hilscher et al (7) não detetaram ordem magnética de longo alcance para

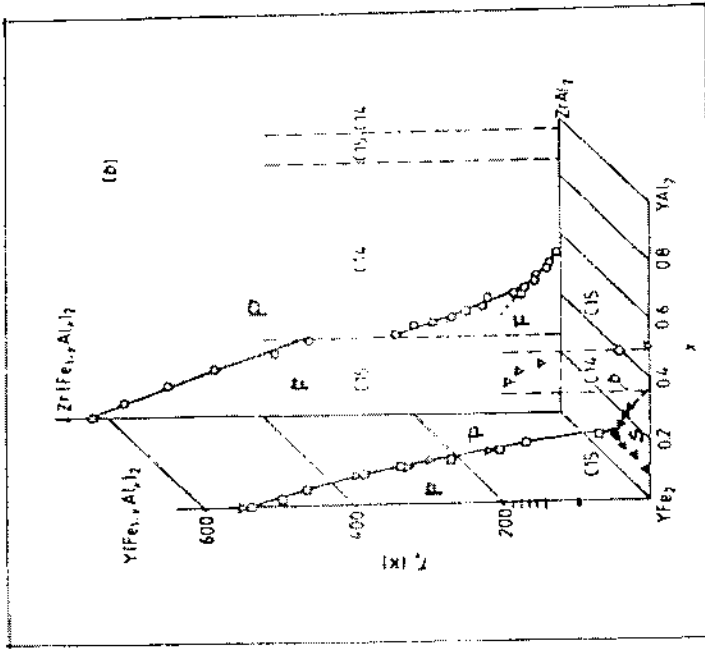


FIG. 2.3.1.1 - Diagrama de fases T vs x para  $Y(Fe,Al)_2$  e  $Zr(Fe,Al)_2$ ; F-ferromagnético; P-paramagnético; S-vidro de spin.

	$T_C$ (K)	$\mu_{Fe}$ ( $\mu_B$ )
ZrFe <sub>2</sub>		
ScFe <sub>2</sub>		
YFe <sub>2</sub>	542	1,45
CeFe <sub>2</sub>	235	1,24
LuFe <sub>2</sub>	596	1,47

Tabela 2.2.1.1 -  $T_C$  e  $\mu_{Fe}$  para os compostos AFe<sub>2</sub>.

$0,25 \leq x \leq 0,35$  e  $x > 0,5$  embora relatem o reaparecimento de ordem magnética para  $0,4 < x < 0,5$ , concentrações estas que se situam na faixa hexagonal. É interessante notar que Hilscher et al e Besnus et al sã conseguiram obter amostras cristalograficamente puras na região rica em ferro, fabricando-as com estequiometria  $Y(Fe, Al)_{1,x}$ . Para  $0,10 < x < 0,35$  tanto em ( 7 ) como em (50) foi detectado comportamento de vidro de spin e/ou micromagnetismo, sendo que em ( 7 ) esse efeito foi estudado sistematicamente. A figura (2.3.1.1) mostra o diagrama de fases T vs x mostrado em 2.17 onde se pode ver as regiões ferromagnética, paramagnética e de vidro de spin.

Em ( 50 ) a parte de campo alto das curvas M vs H foi ajustada de acordo com a lei:

$$M = M_s \left( 1 - \frac{a}{H} \right) + \chi H \quad (2.3.1.1)$$

Determinadas a magnetização na saturação  $M_s$  e a susceptibilidade de alto campo  $\chi$ , estes parâmetros foram analisados no modelo de Jacarino - Walker (51), que considera que um átomo de Fe para ter momento precisa ter um número mínimo  $n_0$  de Fe vizinhos. A distribuição de vizinhos é dada por uma lei binomial que é função da concentração. Besnus et al realizaram ajustes considerando apenas os primeiros, ou primeiros e segundos vizinhos, e conseguiram um bom acordo para o segundo caso encontrando  $n_0 = 18$ .

Em  $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$  Grossinger e colaboradores (52) encontraram para  $x_c$  o valor de 0,55, concentração que se situa na faixa hexagonal. Na passagem da região cúbica para a hexagonal

há uma descontinuidade nas dependências de  $T_c$  (figura 2.3.1.1) e do momento na saturação. Os efeitos de congelamento magnético encontrados em  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$  não foram encontrados para compostos de  $Zr(Fe, Al)_2$  fabricados estequiometricamente.

Sankar e Wallace (10) estudaram o sistema  $Sc(Fe_{1-x}Al_x)_2$  onde o composto  $ScFe_2$  cristaliza-se na estrutura  $MgNi_2$ . Neste sistema, de comportamento semelhante a  $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$  (ver figura 2.3.1.2), a concentração crítica encontrada foi  $x_c = 0,5$ .

### 2.3.2 - Propriedades Magnéticas de $A(Fe_{1-x}Co_x)_2$ com $A = Y$ e $Zr$

Os sistemas  $A(Fe_{1-x}Co_x)_2$  apresentam propriedades bastante semelhantes a  $A(Fe_{1-x}Al_x)_2$  excetuando-se a estrutura cristalina, a qual é sempre do tipo  $MgCu_2$ . Vários autores (5, 53 - 55) estudaram o sistema  $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$ . Quando se substitui Fe por Co em  $YFe_2$ , a princípio a temperatura de Curie e a magnetização na saturação aumentam, começam a cair quando  $x = 0,4$ , sendo que a partir desta concentração o sistema começa a se comportar de maneira análoga aos  $A(Fe, Al)_2$ . Steiner e colaboradores (53) estudaram sistematicamente as concentrações mais próximas de  $x_c = 0,87$  e encontraram comportamento tipo vidro de spin para as concentrações maiores que  $x_c$ . A figura (2.3.2.1) mostra o diagrama de fases proposto para este sistema.

No caso de  $Zr(Fe, Co)_2$ , os estudos realizados por Hilscher e Gmelin (56) e Muraoka et al (57) resultaram em diagramas de fase magnéticas  $T$  vs  $x$  discrepantes, o que foi atribuído a desvios de estequiometria correta na fabricação das amostras. Entretanto, Wiesinger e Hilscher (58) após um estudo sistemático de efeitos introduzidos por desvios da estequiometria correta



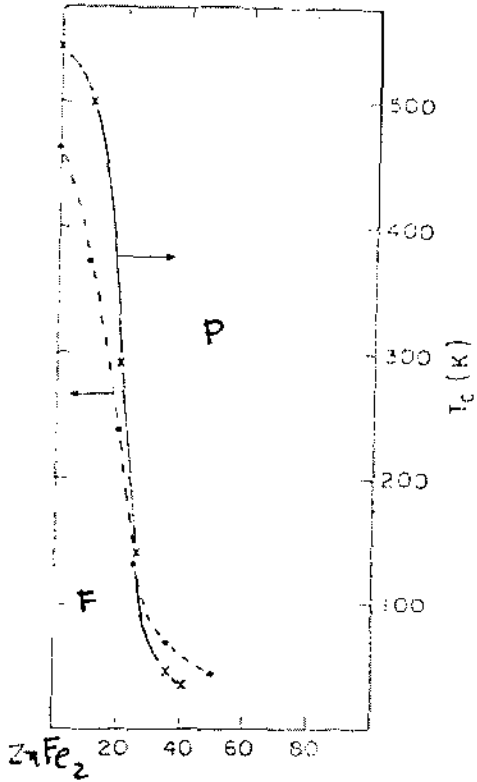


FIG. 2.3.1.2 Diagrama de fases T vs x para o sistema  $Zr(Fe,Al)_2$

FIG. 2.3.2.1 - Diagrama de fas fases T vs x para o sistema  $Y(Fe,Co)_2$

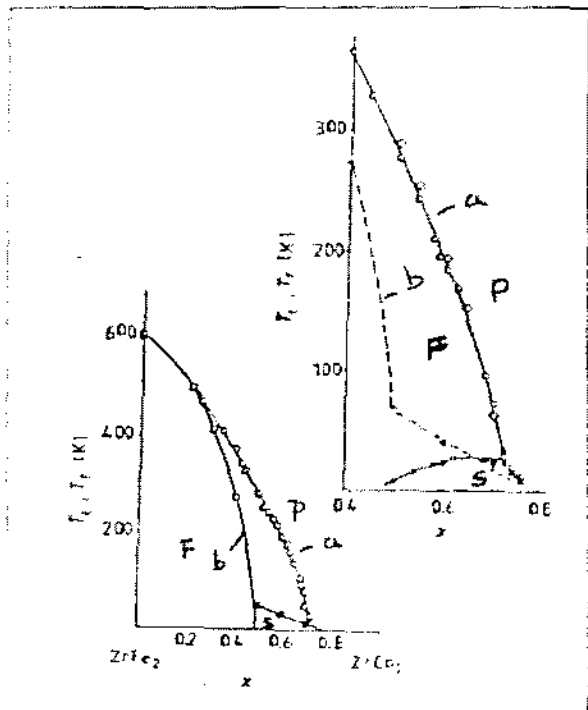
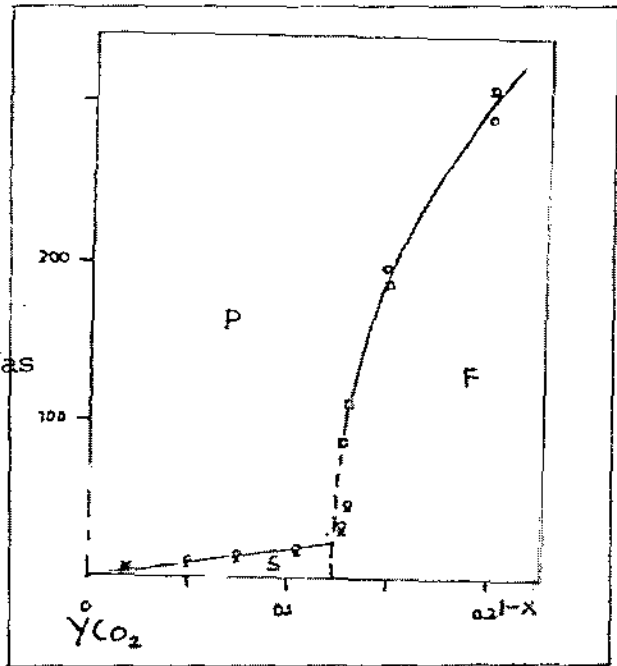


FIG. 2.3.2.2 - Diagramas de fases T vs x para os sistemas  $Zr(Fe,Co)_2$ :  
 (a) amostras sem tratamento tímico  
 (b) amostras tratadas t micamente

e por diferentes tratamentos térmicos e métodos de fabricação de amostras, concluíram que a diferença de tratamentos térmicos (em ( 57 ) as amostras utilizadas foram submetidas a um tratamento térmico) era a principal razão das discrepâncias. Quando as amostras são fabricadas com estequiometria correta e tratamento térmico após a fusão, a concentração crítica de magnetismo  $x_c$  é igual a 0,5, e as ligas de concentração  $0,5 < x < 0,8$  exibem comportamento micromagnético. Este também é o resultado encontrado para as amostras fabricadas com a estequiometria  $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_{1,8}$  e submetidas a posterior tratamento térmico. Quando as amostras são fabricadas com a estequiometria correta, porém sem tratamento térmico, a concentração crítica  $x_c$  é igual a 0,75 e para  $x > x_c$  o comportamento magnético foi caracterizado em ( 58 ) como comportamento de "vidro de aglomerados" (coexistência de aglomerados finitos e infinitos de momentos magnéticos). A figura 2.4.2.2 mostra os diagramas de fase propostos em ( 58 ), incluindo o diagrama de fase determinado em ( 57 ).

## CAPÍTULO 3

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo das propriedades magnéticas dos compostos pseudobinários  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$  ( $x = 0,20$ ) foi feito através de medidas de magnetização utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura de 2,5 a 300 K e com campos magnéticos de até 13 kOe.

Na fabricação das amostras, a obtenção de uma única fase cristalográfica apresenta alguns problemas. Alguns autores relatam a fabricação dos compostos  $R(Fe_{1-x}Al_x)_2$  ( $R =$  terra rara ou isoeletrônico), utilizando a proporção estequiométrica (49) enquanto outros os fabricam fora da estequiometria, colocando excesso de terra rara e.g.  $R(Fe_{1-x}Al_x)_{1,8}$  (50). Neste trabalho as amostras foram preparadas na proporção estequiométrica por fusão em um forno de arco. O controle de qualidade das amostras foi feito através da difração de raios X. Neste capítulo serão descritos em detalhe os métodos utilizados na preparação e controle das amostras bem como nas medidas de magnetização.

#### 3.1 - PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$

##### 3.1.1 - O Forno de Arco

O funcionamento de um forno de arco (59) baseia-se na passagem de um arco elétrico entre dois eletrodos, sendo que o material a ser fundido é colocado sobre o anodo, o qual é refri-

gerado. O fato do anodo ser refrigerado, além de evitar que este funda, faz com que se crie uma grande diferença de temperatura entre o anodo e o material fundente, evitando que haja migração de átomos de um para outro.

O arco é basicamente um pequeno volume de plasma aquecido pela passagem de uma corrente elétrica. A temperatura no interior do plasma varia entre 10.000 K e 30.000 K, o limite inferior colocado pela necessidade da temperatura ser suficiente para ionizar e o superior colocado pela densidade máxima de potência atingida. Na fusão de materiais condutores, que é o nosso caso, o principal mecanismo de aquecimento é a condensação de elétrons no anodo podendo-se atingir intensidades de até 10 kW/cm<sup>2</sup> e potências de até 5-20 W/A. As temperaturas atingidas no metal fundente podem chegar a até 3.000°C.

O forno utilizado é de fabricação da Centorr Associates Inc., e está esquematicamente mostrado na figura 3.1.1.1. Os eletrodos são acoplados a peças de latão, as quais são separadas por um tubo de vidro refratário, o que permite a observação da fusão. O catodo é uma ponteira de tungstênio toriado, a qual é fixada em um suporte de cobre refrigerado pela passagem de água corrente. O suporte de cobre desliza por dentro de uma esfera de aço que por sua vez desliza sobre a peça de latão superior. Esta montagem permite a livre movimentação do catodo através de um manete de madeira. O anodo é um cone truncado de cobre maciço, e é refrigerado pelo contato com a peça de latão inferior, que por sua vez é refrigerada através da passagem de água corrente.

LEGENDA:

- 1-manete de madeira
- 2-negativo
- 3-entrada de água
- 4-saída de água
- 5-vidro refratário
- 6-ponteira de tungstênio
- 7-blindagem
- 8-amostra
- 9-positivo
- 10-entrada de argônio
- 11-saída de argônio
- 12-base de cobre

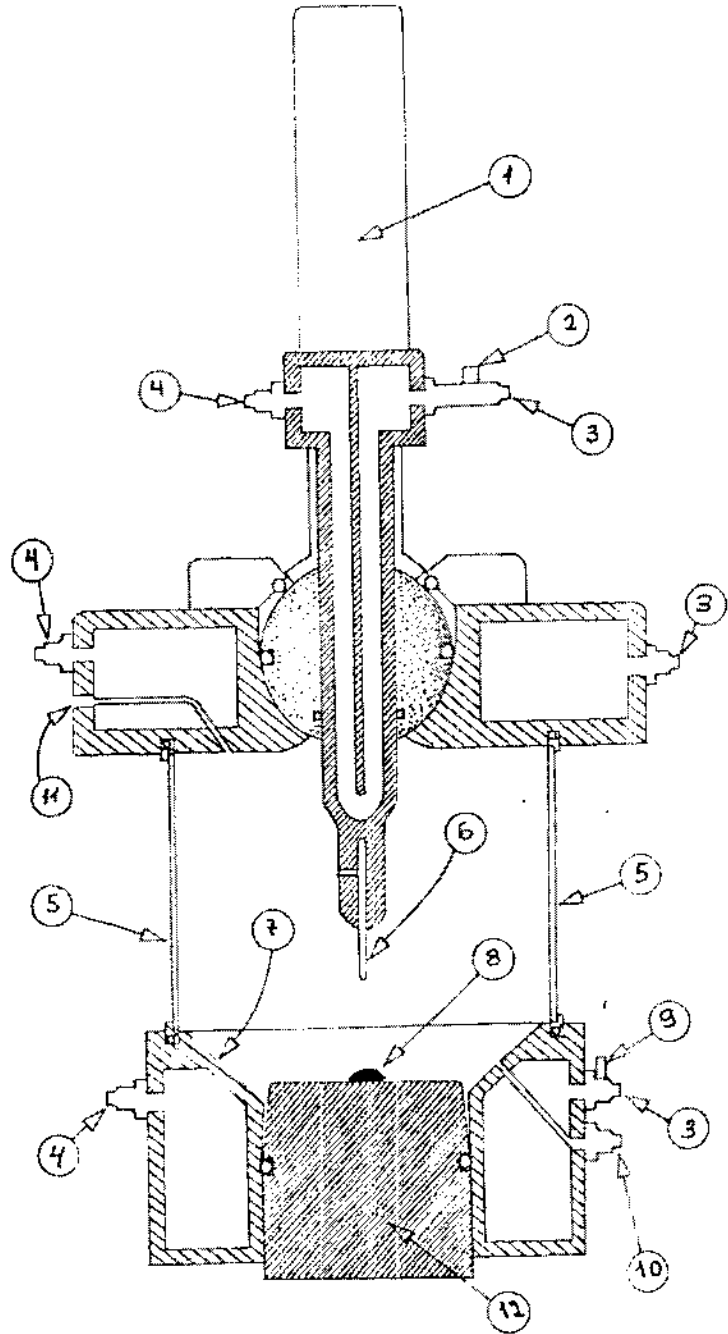


FIG 3.1.1.1 - O forno de arco

Todas as junções e partes móveis do forno são vedadas de modo que se tenha um bom vácuo antes da fusão e impedir a contaminação da atmosfera do forno durante a fusão.

Em nosso forno o arco é formado em argônio de alta pureza (5N), o qual passa pelo forno sob a forma de fluxo durante toda a fusão. A corrente elétrica para o funcionamento do forno é fornecida por um gerador de corrente contínua para solda elétrica. A partida do arco é dada pelo contato elétrico entre o anodo e o catodo, através de um pequeno cilindro de tungstênio colocado sobre o anodo de cobre.

### 3.1.2 - Fabricação das Amostras

Para a fabricação das amostras utilizamos como material inicial metais de alta pureza. O Ce foi fornecido pela Rare Earth Products com 5N de pureza. O Fe e o Al foram fornecidos pela Johnson Mathey Co. com 5N de pureza. As quantidades a serem fundidas foram calculadas estequiometricamente segundo a fórmula  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ . Após serem cortados e pesados (com uma sensibilidade de 0.1 mg) os materiais elementares foram levados imediatamente ao forno de arco, pois o Ce metálico se oxida muito rapidamente. Fez-se, então, uma primeira fusão durante 20 segundos, após que virou-se o botão obtido e repetiu-se a fusão para minorar as inhomogeneidades produzidas pelos grandes gradientes de temperatura que ocorrem durante o resfriamento. Como também havia interesse em medidas de resistividade elétrica, os botões foram refundidos em forma de fio, segundo técnica descrita em (60). Cada amostra assim obtida foi cortada em várias

partes e a seguir colocada em um tubo de quartzo com atmosfera de argônio e recozida a 700<sup>0</sup>C durante uma semana com a finalidade de homogeneizar as amostras. A temperatura deste tratamento térmico foi escolhida de modo a evitar fronteiras com outras fases sólidas ou líquidas, de acordo com o diagrama de fase Ce-Fe. Terminado o recozimento, o tubo de quartzo com a amostra foi rapidamente imerso em nitrogênio líquido, de modo a evitar a segregação ou a recomposição de outras fases que seriam produzidas em um resfriamento lento.

### 3.1.3 - Controle e Caracterização Cristalográfica das Amostras

Após o tratamento térmico, uma pequena parte da amostra foi destinada à análise de difração de raios X. A experiência de difração de raios X, cuja geometria está mostrada na figura 3.1.3.1 consiste em incidir sobre a amostra um feixe monocromático que irá se refletir nos diversos planos cristalinos. Como a estrutura cristalina é periódica, os feixes refletidos sofrerão interferências destrutivas ou construtivas, sendo observadas somente as reflexões dadas pela lei de Bragg:

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1.3.1)$$

onde  $\theta$  e  $d$  estão definidos na figura 3.1.3.1 e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe. No nosso caso a estrutura é cúbica, sendo então o parâmetro de rede definido por:

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2} d \quad (3.1.3.2)$$

onde  $h$ ,  $k$  e  $\ell$  são os índices de Miller para cada plano da rede

cristalina.

O equipamento utilizado na análise de raios X foi um difratômetro, cuja montagem básica está mostrada esquematicamente na figura (3.1.3.2). A amostra, em forma de pó, é colocada sobre uma placa a qual é acoplada mecanicamente a um detetor de raios X, de modo que, quando se gira a placa em relação ao feixe de um ângulo  $\theta$  o detetor desloca-se de  $2\theta$ . Ao se variar  $\theta$  continuamente a uma velocidade constante, ligando-se a saída do sistema de detecção a um registrador x - t obtém-se um gráfico da intensidade refletida em função do ângulo  $\theta$ . Estes gráficos (difratogramas) permitem avaliar a cristalinidade, a pureza e a simetria da fase obtida.

Cada difratograma foi analisado de modo a identificar cada linha obtida com um plano da rede cristalina. Calculou-se então o parâmetro de rede para cada linha e os resultados foram extrapolados linearmente a  $\theta = 90^\circ$ , segundo a função de Nelson-Ryley:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \cdot \cos^2 \theta \left( \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\sin \theta} \right) \quad (3.1.3.3)$$

a qual leva em conta a correção das possíveis fontes de erro. Esta extrapolação é feita porque a incerteza na determinação de  $a_0$  em função do erro  $\theta$  é dada por:

$$\left| \frac{\Delta a_0}{a_0} \right| = \cotg \theta \Delta \theta \quad (3.1.3.4)$$

que dá a menor incerteza em  $a_0$  para  $\theta = 90^\circ$ .



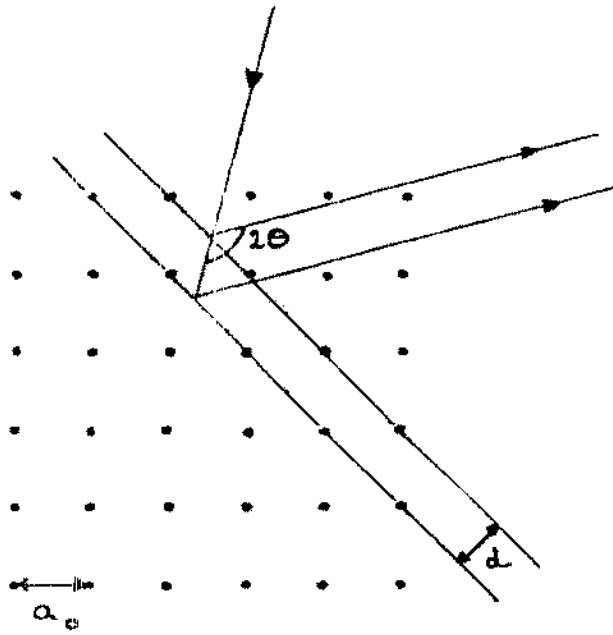


FIG. 3.1.3.1 - Geometria da difração de raios X por um cristal

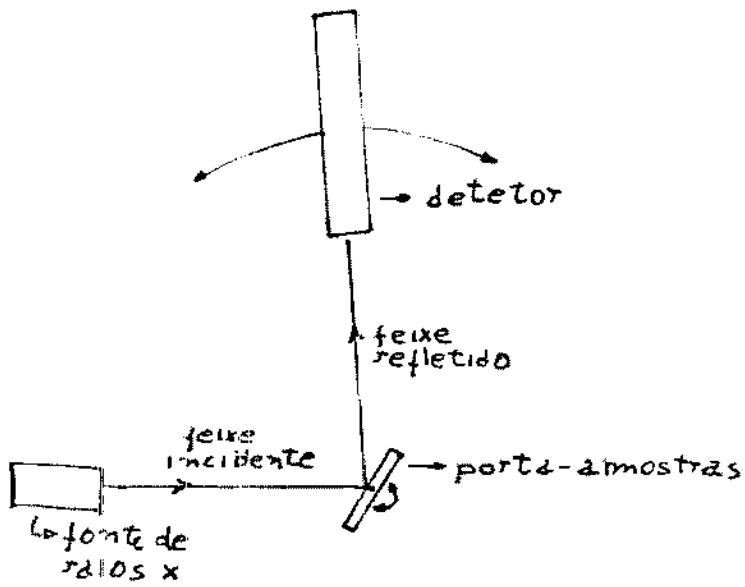


FIG. 3.1.3.2 - Esquema de um difratômetro.

### 3.2 - MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

As medidas de magnetização foram feitas com um magnetômetro de amostra vibrante, fabricado pela PAR. As medidas foram feitas em função da temperatura, para um campo fixo ou em função do campo para um dada temperatura. O campo magnético foi aplicado por meio de um eletroímã da Varian Associates. O eletroímã é alimentado por uma fonte de corrente, que por sua vez é acionada por uma unidade de controle de campo que usa uma sonda de efeito Hall como sensor do campo. Na saída da fonte foi instalada uma chave inversora de corrente, de modo a possibilitar a inversão do campo e a anulação da magnetização remanente do eletroímã, de modo a se obter campos nulos.

#### 3.2.1 - O Magnetômetro de Amostra Vibrante

O magnetômetro de amostra vibrante (MAV) foi idealizado por S. Foner e descrito pela primeira vez em 1959 (61). Desde então se tornou uma das técnicas mais utilizadas para medidas de magnetização, com muitas variações e aperfeiçoamento sendo introduzidos (62 - 65). O princípio de funcionamento do MAV é a indução de um sinal de tensão em um conjunto de bobinas, através da vibração de uma amostra magnetizada em suas proximidades. A tensão induzida será dada pela lei de Faraday:

$$\varepsilon = - \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (3.2.1.1)$$

onde  $\phi$  é o fluxo do campo magnético da amostra nas bobinas. Usando um teorema de reciprocidade do eletromagnetismo a tensão induzida pode ser escrita como:

$$\epsilon = - \frac{\partial}{\partial t} (\vec{m} \cdot \vec{h}) \quad (3.2.1.2)$$

onde  $\vec{m}$  é o momento magnético da amostra e  $\vec{h}$  é o campo magnético que seria produzido pelas bobinas se nelas passasse uma corrente unitária. A relação (3.2.1.2) pode ser desenvolvida e ficar na forma:

$$\epsilon = -(\vec{m} \cdot \frac{\partial \vec{h}}{\partial z}) \frac{\partial z}{\partial t} \quad (3.2.1.3)$$

onde  $z$  é a direção de vibração. Como o movimento é senoidal a tensão induzida terá finalmente a forma:

$$\epsilon = -A \omega \cos \omega t (\vec{m} \cdot \frac{\partial \vec{h}}{\partial z}) \quad (3.2.1.4)$$

onde  $A$  e  $\omega$  são, respectivamente, a amplitude e a frequência de vibração.

A relação (3.2.1.4) mostra que a tensão induzida depende da amplitude e da frequência. Para se ter um sinal que seja proporcional apenas ao momento magnético, compara-se o sinal das bobinas captadoras com um sinal padrão, que no MAV original era gerado pela magnetização de um ímã permanente acoplado mecanicamente à amostra, mas com outro conjunto de bobinas captadoras.

O funcionamento do MAV da PAR está esquematicamente representado na figura 3.2.1.1. O oscilador excita um transdutor eletro-mecânico que transmite à amostra e às placas vibrantes de um capacitor uma vibração senoidal através de uma vara rígida. Os sinais AC das bobinas e do capacitor vibrante são somados em um transformador, na entrada de um amplificador, cuja saída é

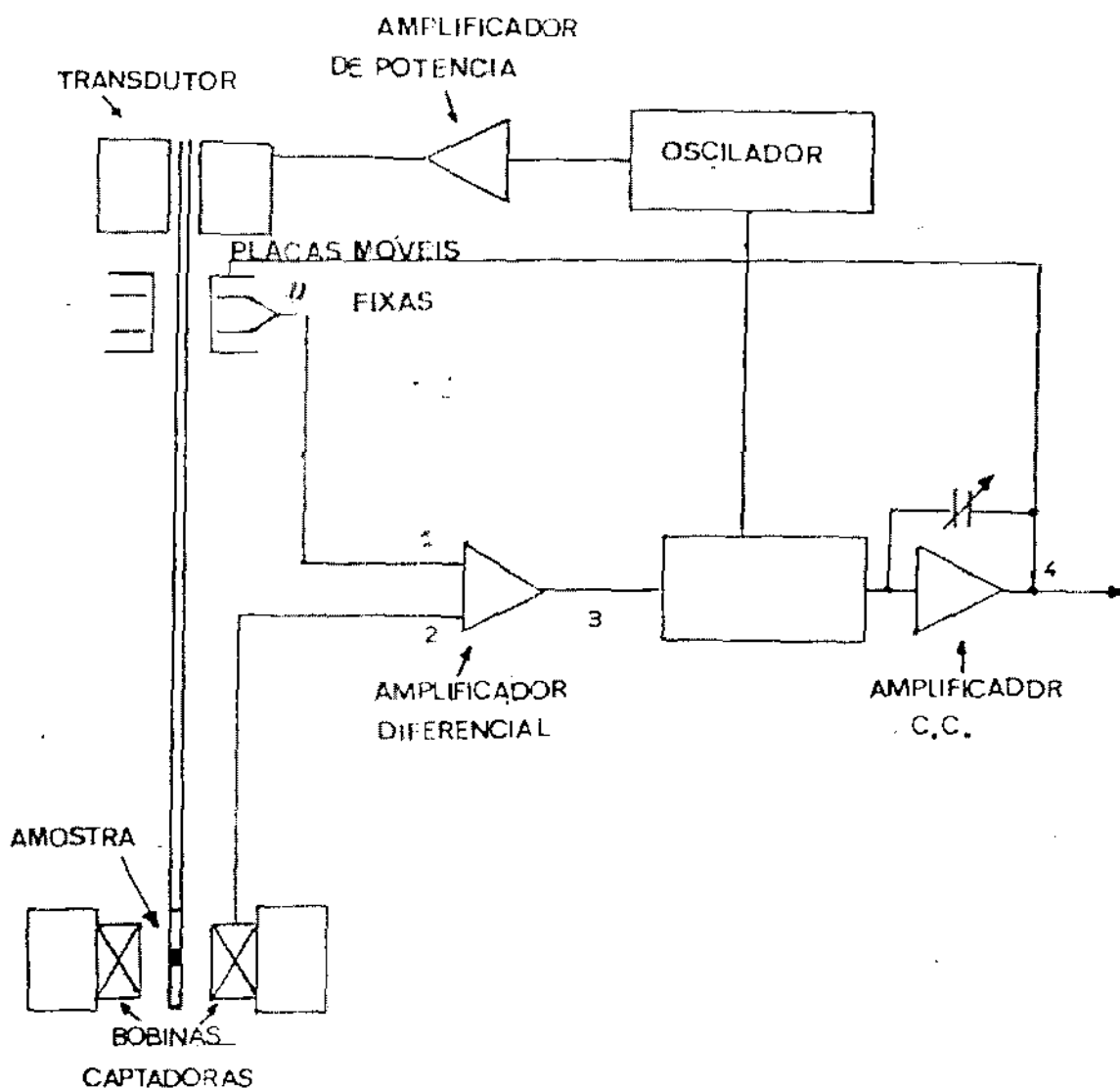


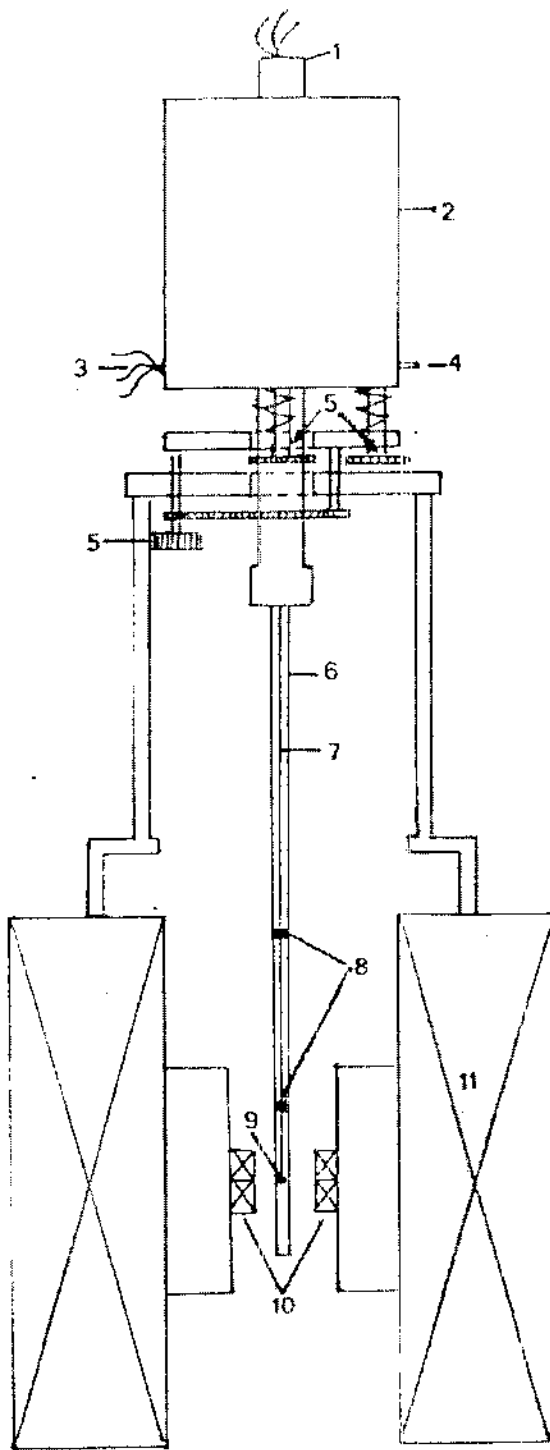
FIG. 3.2.1.1 - Diagrama de blocos do Magnetômetro de amostra Vibrante.

proporcional à diferença dos dois sinais. Este sinal-diferença é detectado sincronicamente, em fase com o sinal do oscilador e a seguir é amplificado e integrado. O sinal de saída do detector síncrono de fase (DSF) é aplicado às placas fixas do capacitor, fechando o ciclo de realimentação. O sistema se estabiliza quando a entrada do amplificador diferencial se anula, ou seja, quando o sinal do capacitor é igual ao das bobinas captadoras. O sinal de saída do DSF é então proporcional apenas ao momento magnético da amostra, ou seja, são eliminadas as dependências com a frequência e a amplitude de vibração. A leitura da voltagem na saída do DSF é feita através de um voltímetro digital e é uma medida do momento magnético da amostra.

### 3.2.2 - Montagem Experimental Básica

O MAV de nosso laboratório está equipado para trabalhar em três faixas de temperatura: de 2,5 a 80 K, de 77 a 300 K e de 300 a 1.000 K. Para baixas temperaturas utiliza-se dois criostatos (um para cada faixa) e para altas temperaturas utiliza-se um forno. A parte da montagem que é comum a todas as faixas de temperatura está representada esquematicamente na figura 3.2.2.1.

A parte fixa do vibrador se apóia na estrutura do eletroímã, sobre amortecedores de borracha, enquanto as bobinas captadoras são presas rigidamente sobre os polos, de modo a evitar sinais espúrios provocados pelo movimento das bobinas em relação ao campo.



LEGENDA:

- 1-Conexão elétrica com a região da amostra
- 2-Vibrador
- 3-Conexão elétrica com a eletrônica
- 4-Saída para vácuo
- 5-Centragem da amostra
- 6-Tubo-guia
- 7-Haste vibrante
- 8-Espaçadores de Teflon
- 9-Amostra
- 10-Bobinas captadoras
- 11-Eletroímã

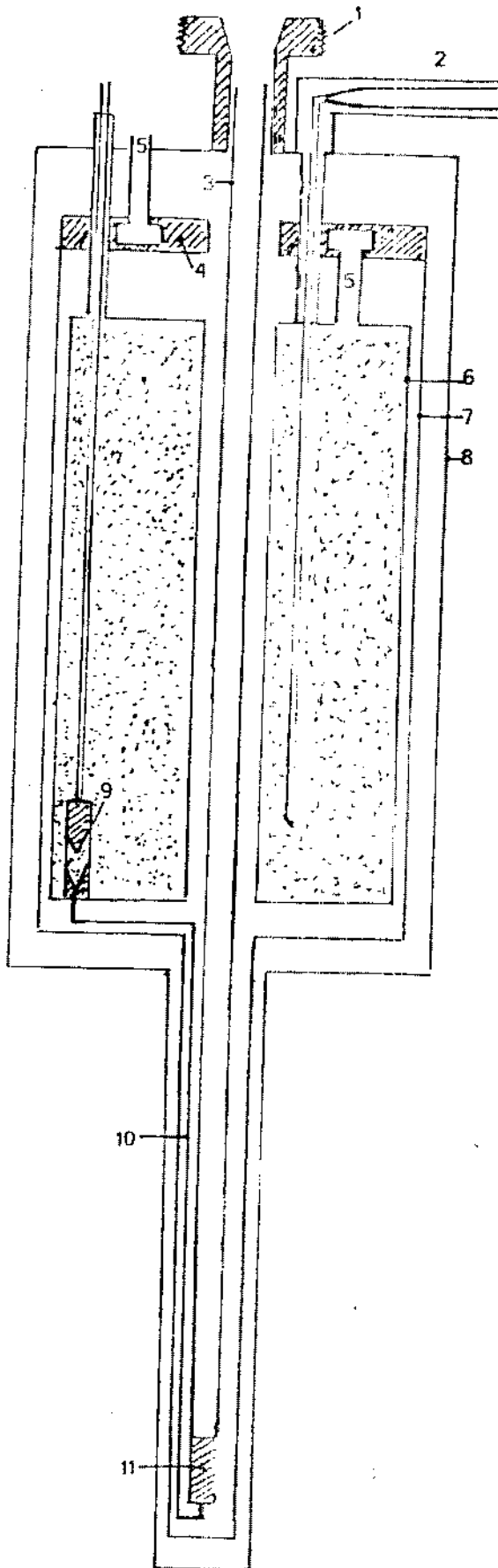
FIG. 3.2.2.1 - Montagem experimental básica

O transdutor do vibrador está montado sobre um sistema de isolamento mecânico, de modo a não acoplar-se mecanicamente à estrutura do eletroímã. A haste vibrante, que é removível, é fixada ao transdutor, passa pelo interior de um tubo rígido (tubo-guia) e tem duas seções. A superior é de latão e acopla-se ao transdutor; a inferior é de quartzo e tem o porta-amostras na extremidade. Espaçadores de teflon são usados para que a haste vibrante se movimente ajustada ao tubo-guia, evitando movimentos transversais. O conjunto do vibrador, haste vibrante e tubo-guia, pode movimentar-se solidariamente em três direções, mediante um sistema de parafusos e engrenagens, permitindo a centragem da amostra em relação às bobinas. Esta centragem é conseguida através da obtenção de sinais máximos ou mínimos de magnetização, dependendo da direção de movimento. As bobinas captadoras, no total de quatro, são as fornecidas pela PAR e conectadas em série e oposição, para compensar os efeitos de inhomogeneidade do campo magnético.

A calibração do MAV é feita com a magnetização na saturação de um padrão de Ni metálico, ou através da susceptibilidade magnética de padrões de Pt ou  $MnF_2$ . A sensibilidade nominal de um MAV da PAR é de  $10^{-5}$  emu, o que corresponde a aproximadamente  $10^{15}$   $\mu_B$  ou à magnetização  $10^{-9}$  g de Fe.

### 3.2.3 - Medidas de 2,5 a 80 K

Neste intervalo de temperaturas o refrigerante utilizado é o He líquido, cujo ponto de ebulição nas condições normais de pressão é de 4,2 K. O criostato utilizado foi fabrica-



LEGENDA:

- 1-encaixe do vibrador
- 2-entrada de He líquido
- 3-tubo-guia
- 4 -trocador de calor da blindagem
- 5-saída do gás de evaporação
- 6-tanque de He líquido
- 7-blindagem de radiação
- 8-parede externa
- 9-válvula de agulha
- 10-tubo capilar
- 11-trocador de calor

FIG. 3.2.3.1-Criostato de He líquido



do pela Janis e fornecido pela PAR para funcionar acoplado ao MAV. É um criostato de fluxo contínuo, em que um fluxo de He líquido ou gasoso resfria diretamente a amostra.

O criostato está mostrado esquematicamente na figura 3.2.3.1. O tubo-guia atravessa todo o corpo do criostato e sua parte inferior se comunica com o fundo do tanque He líquido através de um tubo capilar de aço inox. O tanque de hélio e a parte inferior do tubo-guia são envoltos por uma blindagem de radiação térmica, que é resfriada pelo gás frio da evaporação do tanque e enrolada com várias camadas de um filme de Mylar aluminizado. Em todo o espaço interno do criostato, exceto o tanque de He e o tubo-guia, se faz vácuo para isolar termicamente o exterior.

A temperatura da amostra é variada através do fluxo de He, que pode ser controlado em intensidade através de uma válvula de agulha localizada no fundo do tanque de He e comandada de fora do criostato. O fluxo de hélio pode ser, também, aquecido por meio de um trocador de calor ou resfriado a temperaturas abaixo de 4.2 por meio de bombeamento. O controle de temperatura é feito com um controlador eletrônico Artronix. O controlador utiliza um resistor de carbono como sensor de temperatura e aquece o fluxo de He através de um fio resistivo enrolado em volta do trocador de calor.

Nesta montagem, o suporte da amostra é de nylon e está mostrado esquematicamente na figura 3.2.3.2. A amostra é colocada dentro de um copo com rosca que é atarrachado na extremi

dade do suporte. A medida da temperatura da amostra é feita com um termopar de Chromel-Au (0,07% Fe) fixado no porta-amostras.

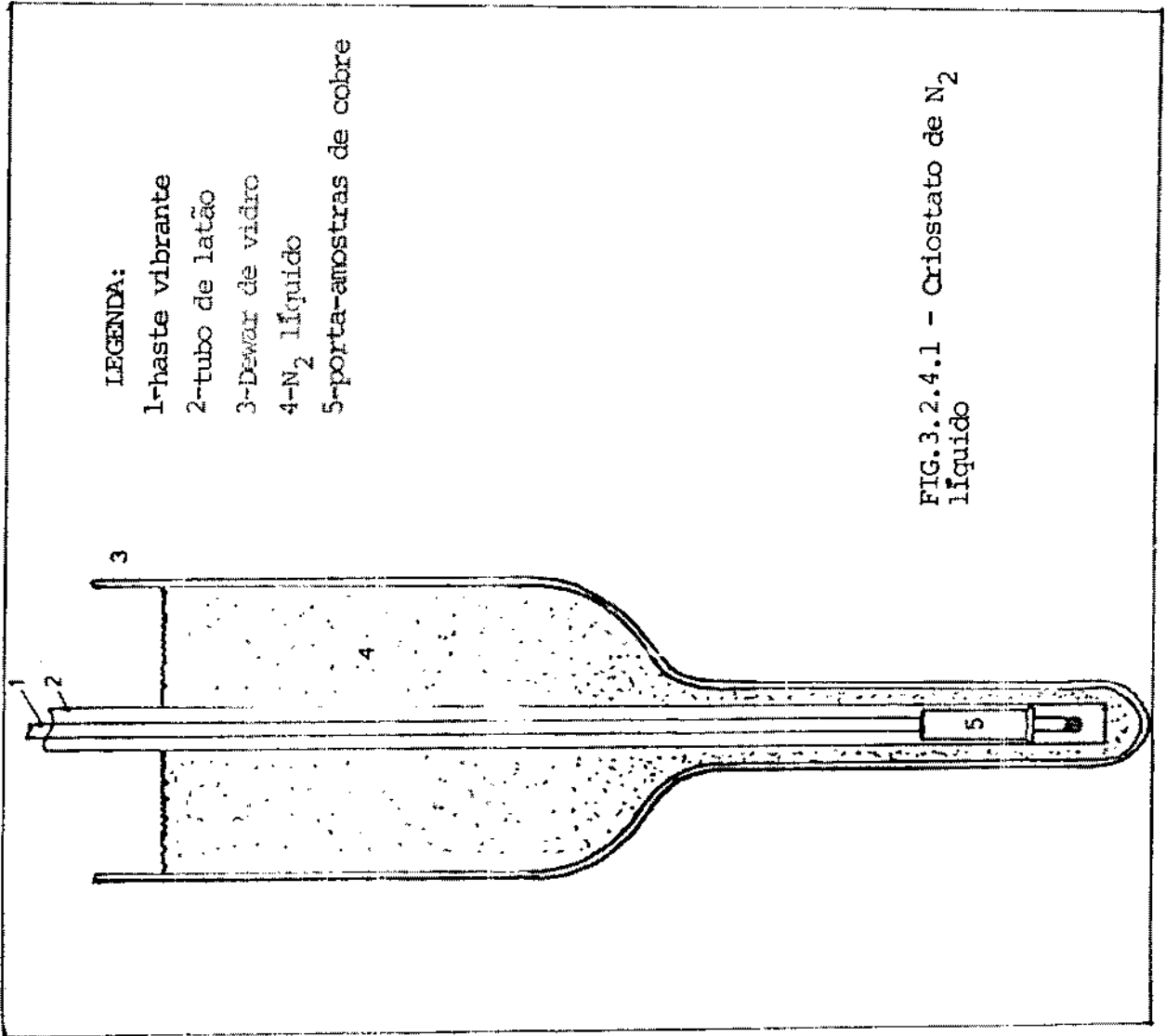
#### 3.2.4 - Medidas no Intervalo de 77 a 300 K

Para este intervalo de temperatura foi construída uma montagem para o uso de  $N_2$  líquido como refrigerante, mostrada esquematicamente na figura 3.2.4.1. A montagem consiste, basicamente, em um Dewar de vidro para o  $N_2$  líquido, onde fica imerso o tubo-guia, tubo este que é o equipamento standard da PAR para medidas à temperatura ambiente.

Para variar a temperatura da amostra projetamos um suporte de cobre, que está mostrado na figura 3.2.4.2. O resfriamento é feito pelo  $N_2$  líquido e o aquecimento é feito através de um fio resistivo enrolado em torno do suporte. O controle de temperatura é feito como descrito na seção 3.2.3, só que utiliza um resistor de platina como sensor de temperatura. A temperatura é medida por um termopar de Cu-Constantan, fixado próximo à amostra, que é colocada na extremidade do suporte com verniz OXFORD para baixas temperaturas.

#### 3.2.5 - Desempenho do Sistema

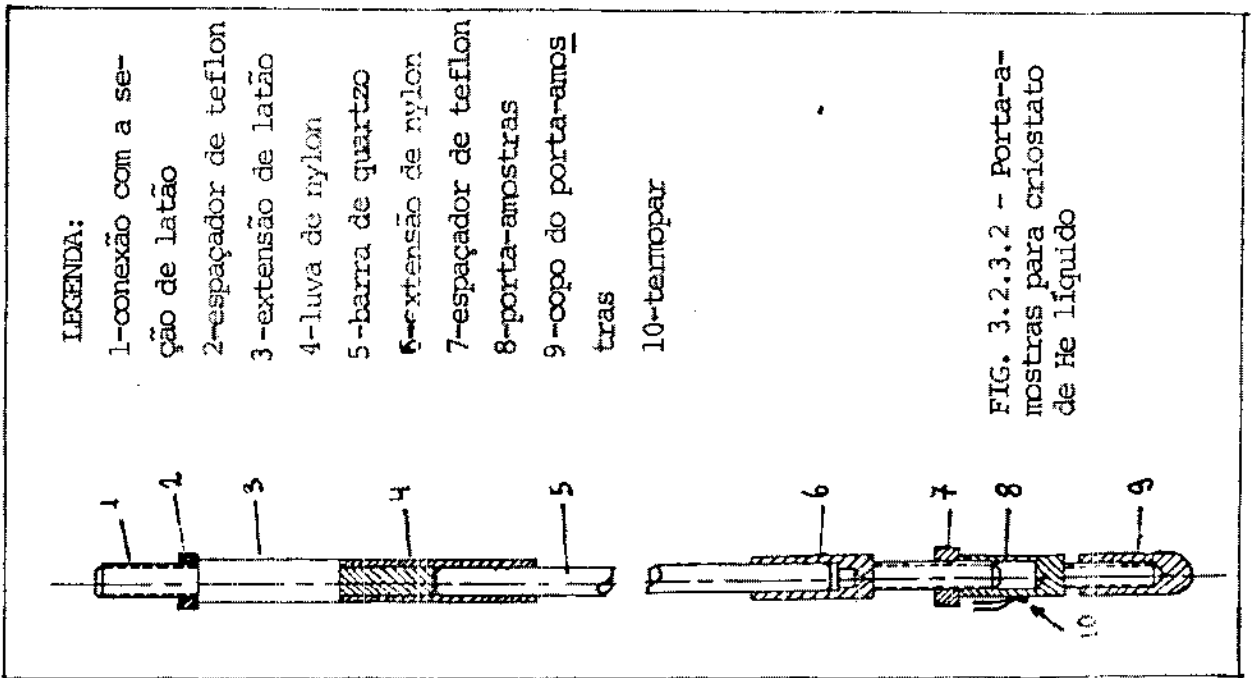
A incerteza nas medidas de magnetização do MAV utilizado varia conforme a magnitude da magnetização. No nosso sistema, na condição menos favorável (magnetização de até  $10^{-2}$  emu) a incerteza é da ordem de  $3 \times 10^{-5}$  emu, o que corresponde a 0,3% do fundo de escala. A reprodutibilidade das medidas pode ser aferida por uma das medidas deste trabalho, que pode ser vista na



LEGENDA:

- 1-haste vibrante
- 2-tubo de latão
- 3-Dewar de vidro
- 4-N<sub>2</sub> líquido
- 5-porta-amostras de cobre

FIG. 3.2.4.1 - Criostato de N<sub>2</sub> líquido



LEGENDA:

- 1-conexão com a seção de latão
- 2-espaciador de teflon
- 3-extensão de latão
- 4-luva de nylon
- 5-barra de quartzo
- 6-extensão de nylon
- 7-espaciador de teflon
- 8-porta-amostras
- 9-copo do porta-amostras
- 10-termopar

FIG. 3.2.3.2 - Porta-amostras para criostato de He líquido

figura 4.2.1.13 do capítulo 4. Vários ciclos de medidas de  $M$  vs  $T$  foram realizados, sendo que as várias curvas ficaram em um intervalo que corresponde a 2,5% do máximo valor medido.

A sensibilidade mínima nas medidas de temperatura com os dois tipos de sensor usados foi de 0,1 K, sendo que em geral a sensibilidade é melhor que isto. Ao se controlar a temperatura em um valor fixo, a variação da temperatura em um intervalo de tempo de 15 minutos é em geral menor que 0,1 K. Para se aferir a exatidão dos dois termômetros usados foram feitas medidas de  $M$  vs  $T$  em amostras de Er e Dy puros. O Er tem uma transição de fase a 20 K, quando passa de uma estrutura magnética em cone (que tem uma componente ferromagnética) para uma estrutura de cone em contra-fase (magnetização espontânea nula). O Dy tem uma transição de uma estrutura ferromagnética a helicoidal a 85 K e de helicoidal a paramagnética a 179 K. As medidas em Er foram feitas no intervalo de temperatura de 4,2 a 30 K com um campo aplicado de 100 Oe. A temperatura de transição foi tirada da extrapolação linear de  $M^2(T)$  a  $M^2 = 0$ , encontrando-se o valor de 20,3 K. As medidas com o Dy foram feitas de 77 a 300 K com um campo aplicado de 1 kOe. A temperatura de transição helicoidal-paramagnética foi determinada pelo máximo da magnetização, sendo que foi encontrado o valor de 180 K. Foi determinado também o  $\theta_p$  da Lei de Curie-Weiss através da curva  $\chi^{-1}$  vs  $T$  e o valor encontrado foi de 159 K (o valor relatado em (66) é de 151K).

Os porta-amostras utilizados, diamagnéticos, possuem uma magnetização que, em determinadas temperaturas, é comparável em valor absoluto a de algumas das amostras medidas. Foram rea

lizadas medidas de  $H$  vs  $T$  para alguns campos aplicados, para que se pudesse descontar a contribuição do porta-amostras nos casos em que fosse necessário.

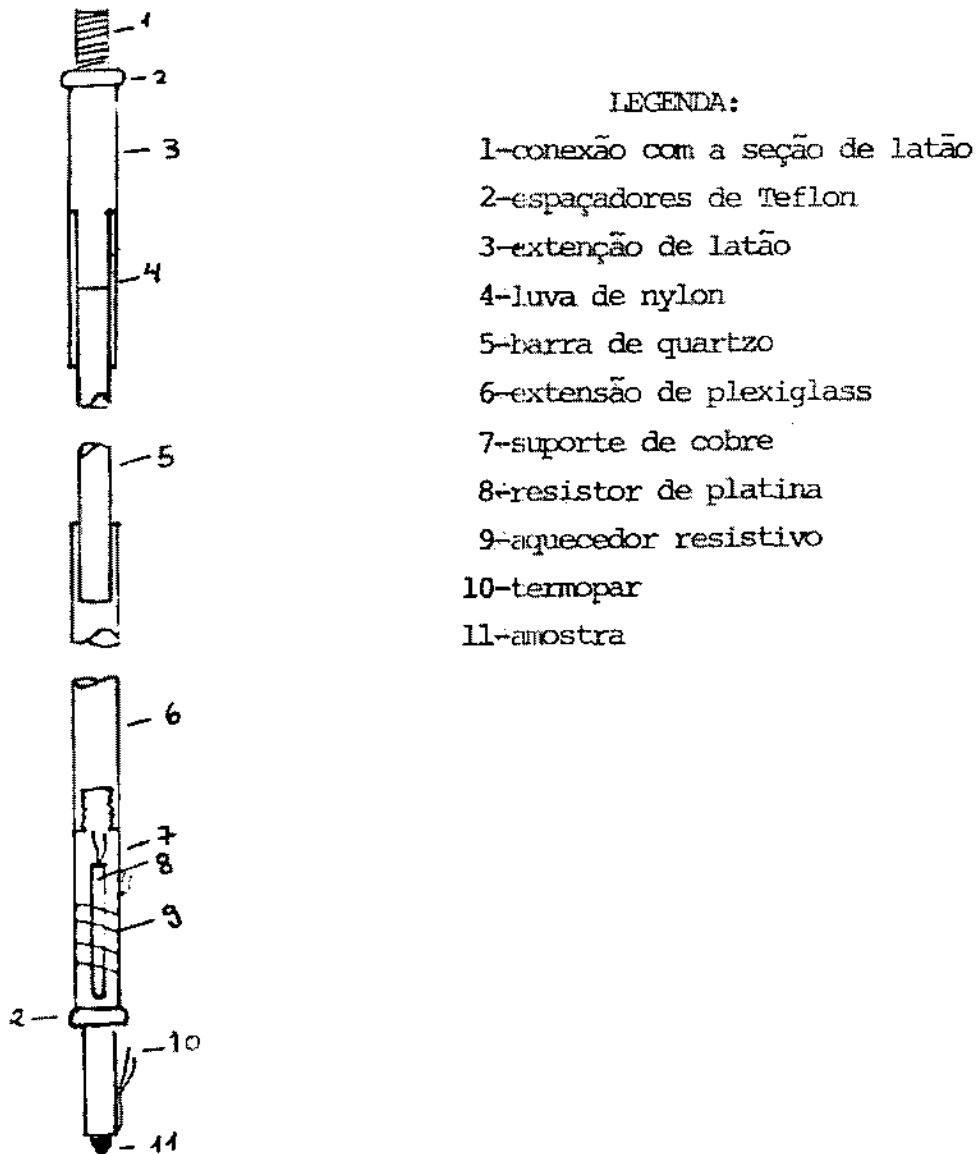


FIG. 3.2.4.2 - porta-amostras para o cristato de  $N_2$  líquido

## CAPÍTULO 4

### APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Uma pequena porção de cada amostra do sistema  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$  ( $x = 0,0, 0,2, 0,035, 0,07, 0,10, 0,125, 0,15, 0,20$ ) foi submetida à análise de difração de raios X. Essencialmente, os difratogramas revelaram que estes compostos cristalizam na estrutura cúbica  $MgCu_2$ , sendo que para  $x > 0,125$  foi observada uma pequena quantidade de outra fase (provavelmente  $CeAl$ ). Foram também observadas, em algumas amostras, linhas de baixa intensidade devidas aos óxidos de Ce, as quais podem significar que, ou realmente estejam presentes óxidos nas amostras ou que se trata da oxidação do pó utilizado na análise de raios X.

O parâmetro de rede foi determinado através da extrapolação de Nelson - Realey, pelo método dos mínimos quadrados. Os parâmetros de rede  $a_0$  obtidos estão listados na tabela 4.1.1 e a curva de  $a_0$  vs  $x$  está mostrada na figura 4.1.1. A dependência de  $a_0$  com a concentração é essencialmente linear para  $x \leq 0,125$ . Para  $x > 0,125$  há uma tendência à saturação do parâmetro de rede, o que pode significar proximidade com o limite de solubilidade da fase cúbica  $MgCu_2$ .

Para efeito de comparação estão mostradas, na figura 4.1.1, as dependências hipotéticas de  $a_0$  em função de  $x$  para os sistemas  $Ce^{3+}Fe_2-CeAl_2$  e  $Ce^{4+}Fe_2-CeAl_2$ . Estas curvas foram baseadas na lei de Vegard - a qual prevê um comportamento linear do parâmetro de rede quando se faz uma solução sólida -, sendo

x	$a_0$ (Å)
0,0	7,296
0,02	7,307
0,035	7,316
0,07	7,327
0,10	7,332
0,125	7,347
0,15	7,348
0,20	7,347

Tabela 4.1.1 - parâmetro de rede

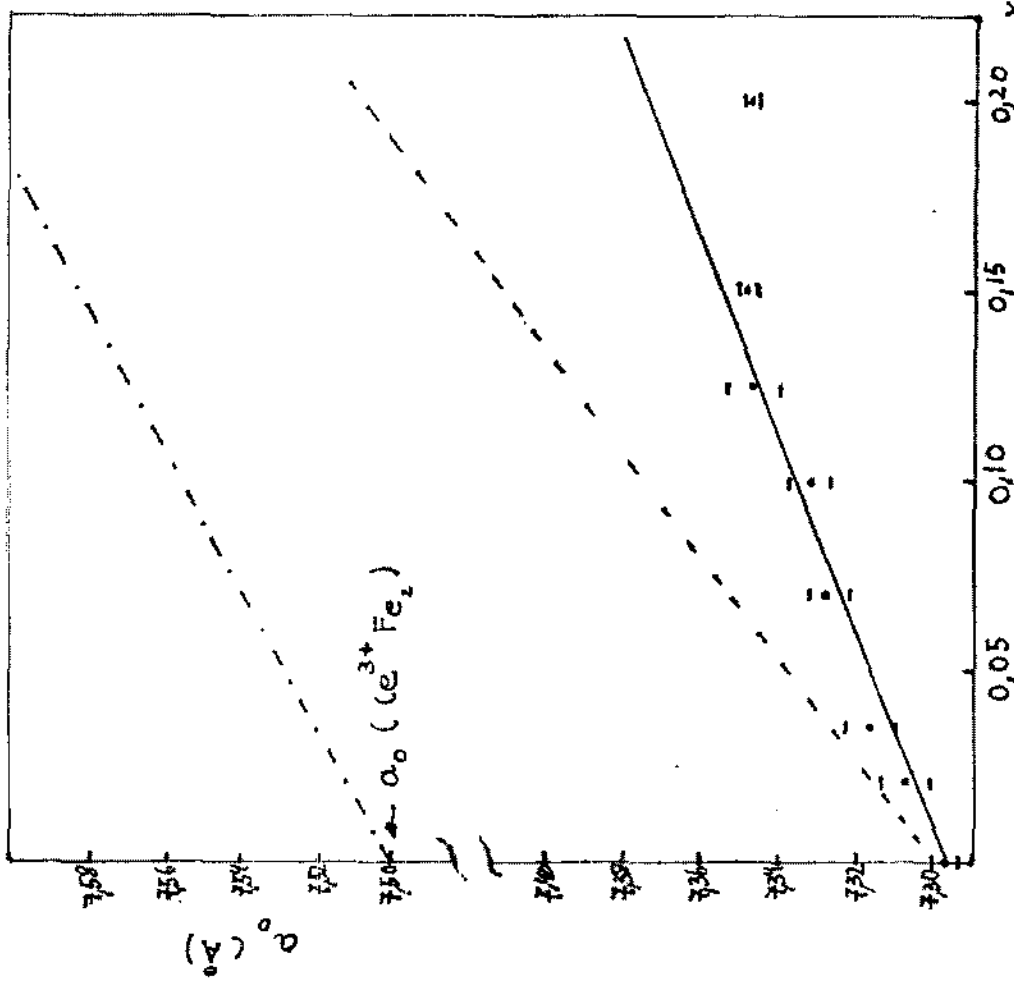


FIG. 4.1.1 - Parâmetro de rede em função da concentração. As retas (- · -) e (- - -) se encontram em  $x = 1,0$ , com  $a_0 = 8,060$ . As barras de erro são obtidas a partir do desvio quadrático médio do ajuste de mínimos quadrados.

que o parâmetro de rede do  $Ce^{3+}Fe_2$  foi determinado através da extrapolação linear da curva  $a_0$  vs  $Z$  (número atômico) a  $Z = Z(Ce)$ , dos compostos  $R^{3+}Fe_2$  ( $R =$  terra rara pesada). Como pode-se ver, embora a dependência de  $a_0$  com  $x$  seja desviada da lei de Vegard para  $Ce^{4+}Fe_2 - CeAl_2$ , não foi observada tendência dos valores obtidos de se aproximar da curva do sistema hipotético  $Ce^{3+}Fe_2 - CeAl_2$ . Este resultado leva à conclusão de que o ion  $Ce$  deve estar em um estado tetravalente.

## 4.2 - RESULTADOS DAS MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

### 4.2.1 - Medidas de Magnetização em Função da Temperatura

As medidas de magnetização em função da temperatura entre 3 e 300K foram feitas com vários campos aplicados (0,3; 1 e 10 kOe). Os fatores que nortearam a escolha dos campos de medida foram a sensibilidade do MAV e a necessidade de verificação da existência de comportamento micromagnético, sugerida por alguns resultados. A caracterização de possível comportamento irreversível também trouxe a necessidade de se fazer medidas com diferentes tratamentos magnéticos durante o resfriamento da amostra. A seguir faremos uma apresentação sumária dos resultados.

Inicialmente temos as medidas de magnetização por grama ( $M_g$ ) em função da temperatura feitas entre 4,2 e 300K (entre 77 e 300K para  $x = 0,0$ ), com campos aplicados  $H_{ap} = 1$  kOe para todas as amostras e  $H_{ap} = 10$  kOe para  $x = 0,02$  e  $0,035$ . Estas medidas estão graficadas nas figuras de 4.2.1.1 a 4.2.1.10. As medidas foram feitas resfriando-se a amostra com  $H_{ap} = 0$  desde a



temperatura ambiente até a temperatura mais baixa atingida (4,2 ou 77K). São apresentadas também algumas medidas realizadas aplicando-se o campo de medida durante o resfriamento, o que está especificado nas legendas das figuras. As amostras de concentrações  $0,0 \leq x \leq 0,035$  apresentam, pelo menos em um intervalo restrito de temperatura, um comportamento tipicamente ferromagnético. Para  $x = 0,0$  ( $\text{CeFe}_2$ ) o comportamento ferromagnético se estende de 4,2K até  $T_C$  (14). Para  $x = 0,02$  (figura 4.2.1.2) há um decréscimo na magnetização, quando se diminui a temperatura, em  $T \approx 50\text{K}$ , juntamente com efeitos de irreversibilidade termomagnética - comportamentos diferentes para amostra resfriada com e sem campo aplicado -, quando a medida é feita com  $H_{ap} = 1\text{kOe}$ . Quando a medida é feita com  $H_{ap} = 10\text{kOe}$  (figura 4.2.1.3) a curva de  $M_g$  vs  $T$  evidencia um comportamento ferromagnético de 4,2K até  $T_C$ . Para  $x = 0,035$  (figuras 4.2.1.4 e 4.2.1.5) o decréscimo da magnetização abaixo de uma certa temperatura é bem mais drástico, sendo que a temperatura em que este ocorre depende do campo aplicado. Nesta amostra os efeitos de irreversibilidade magnética são bem mais sensíveis do que para  $x = 0,02$ .

As curvas de  $M_g$  vs  $T$  com  $H_{ap} = 1\text{kOe}$  para  $0,07 \leq x \leq 0,20$  mostram características bastante diferentes das descritas acima. Em primeiro lugar, a magnetização é bem menor, situando-se numa faixa de 0,25 emu/g ( $x = 0,20$ ) a 10 emu/g ( $x = 0,07$ ) de magnetização máxima, enquanto as outras amostras têm magnetização máxima maior que 30 emu/g. Em segundo lugar, o aspecto das curvas em nada se assemelha ao caso ferromagnético. A baixas temperaturas, para  $x = 0,07$  e  $0,10$  o comportamento da magnetização é monótono e crescente, e para  $x \geq 0,125$  aparece um máximo na mag

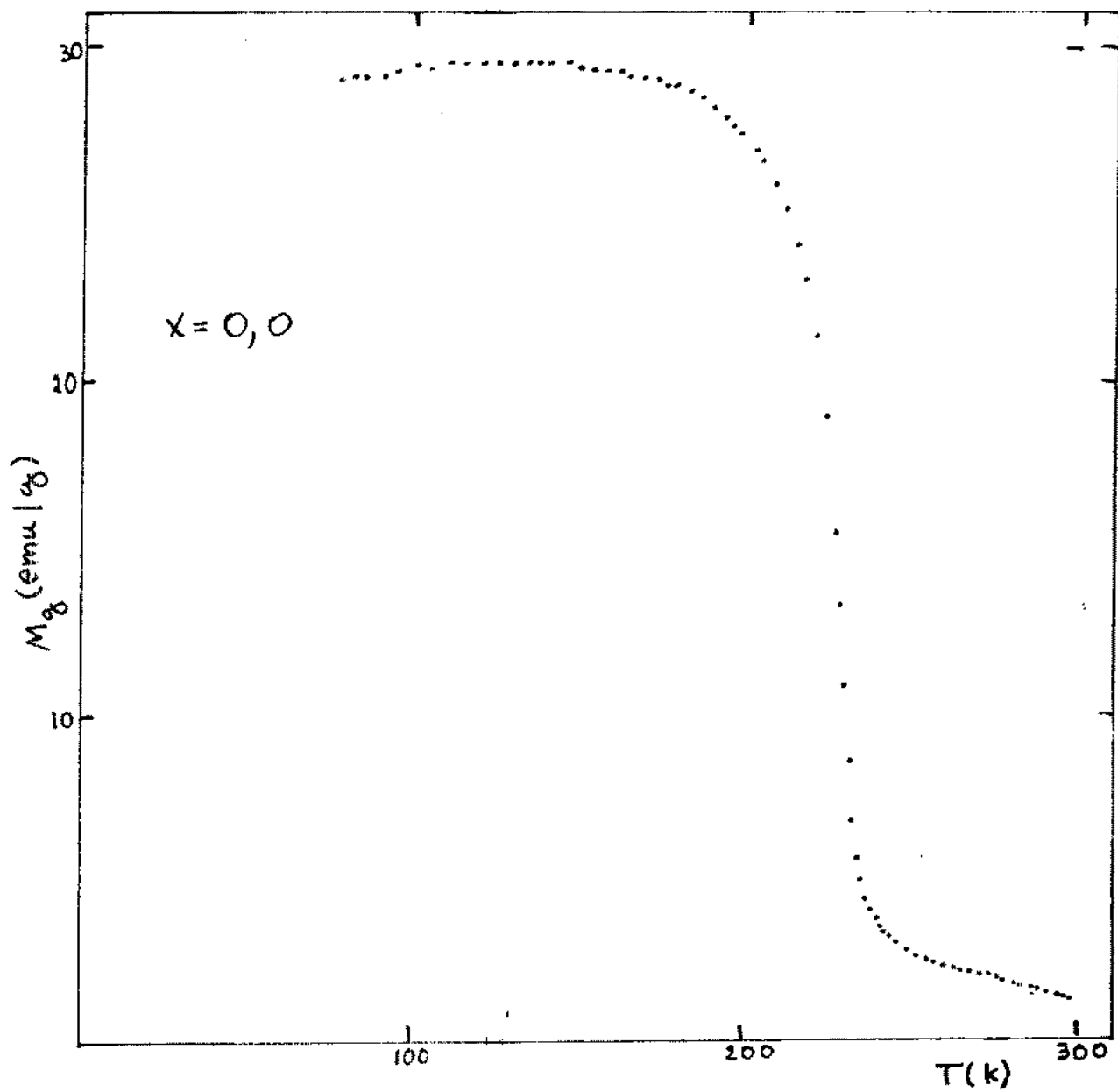


FIG. 4.2.2.1 - Curva de  $M_g$  vs  $T$ ;  $H_{ap} = 1$  kOe

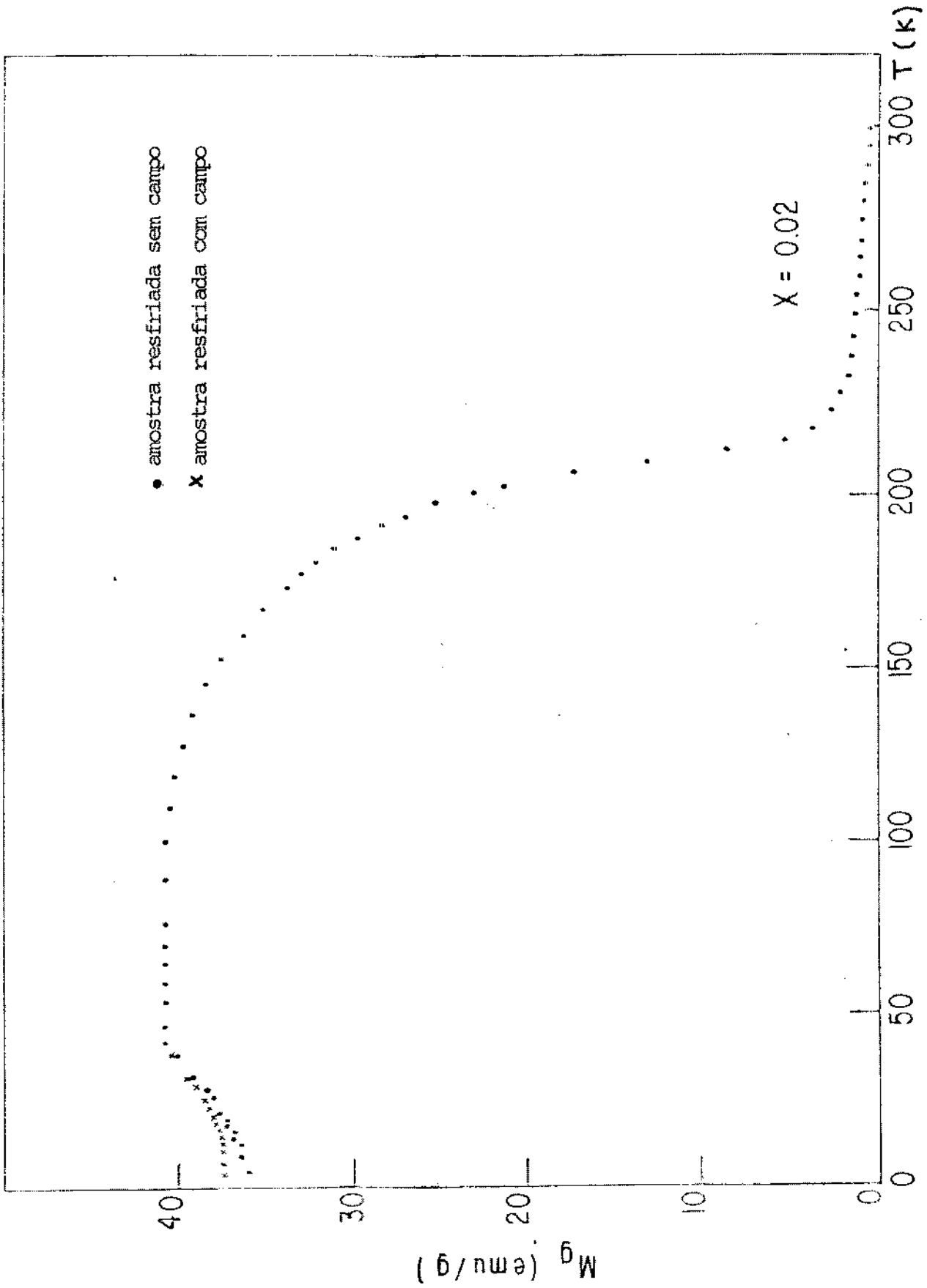


FIG. 4.2.1.2 - Magnetização em função da temperatura,  $H_{ap} = 1$  kOe

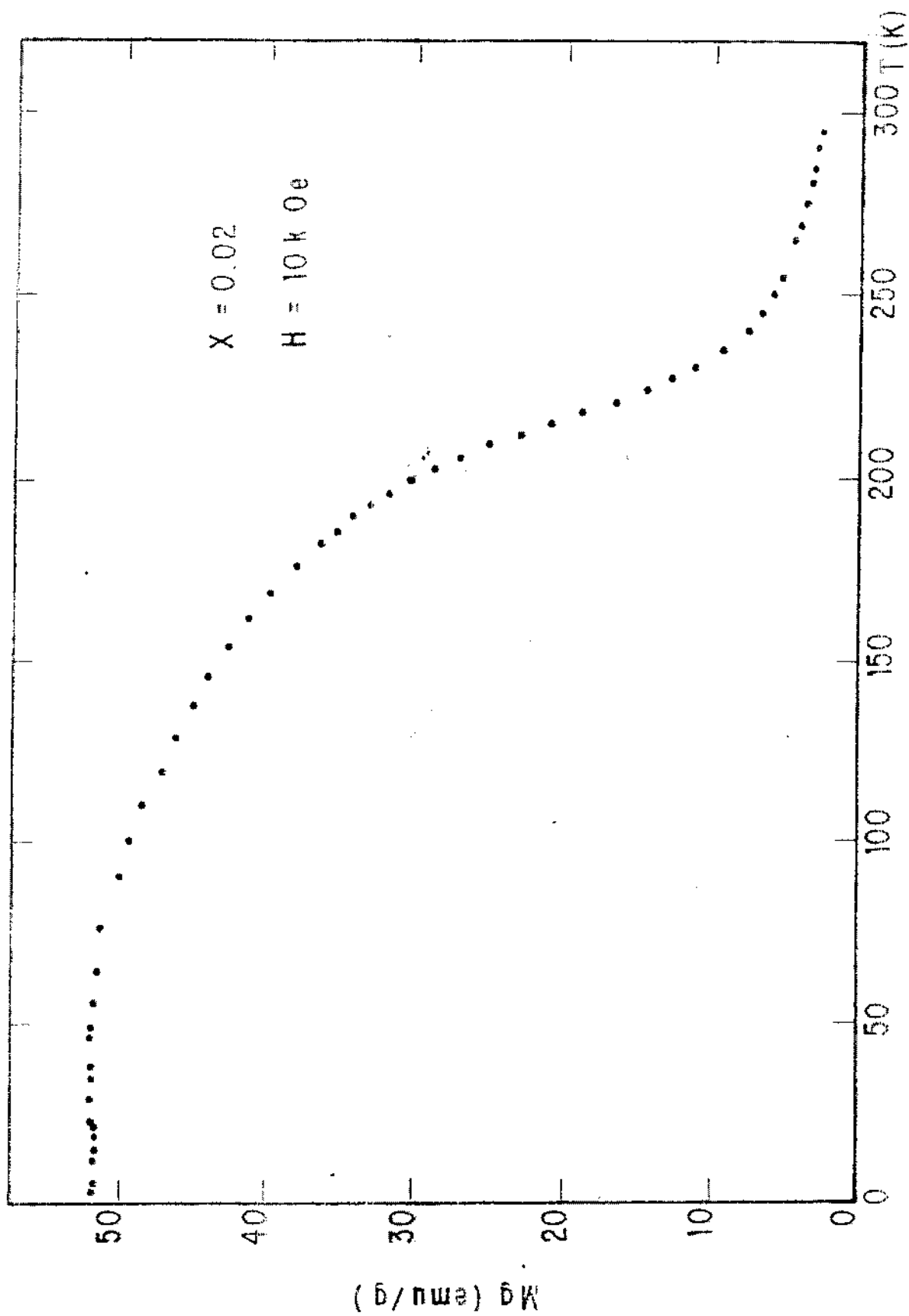


FIG. 4.2.1.3 - Magnetização em função da temperatura

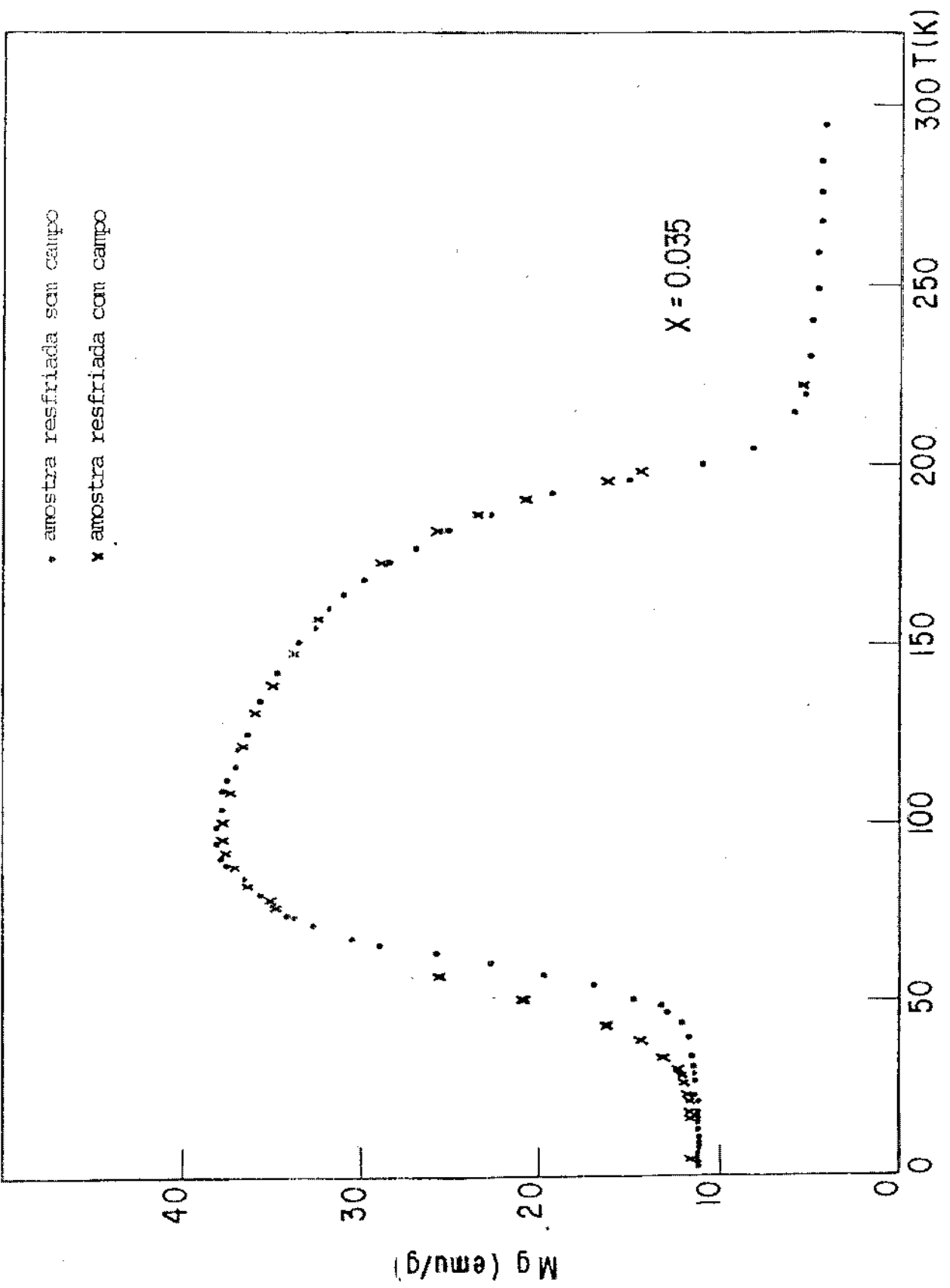


FIG. 4.2.1.4 - Magnetização em função da temperatura ,  $H_{ap} = 1$  kOe

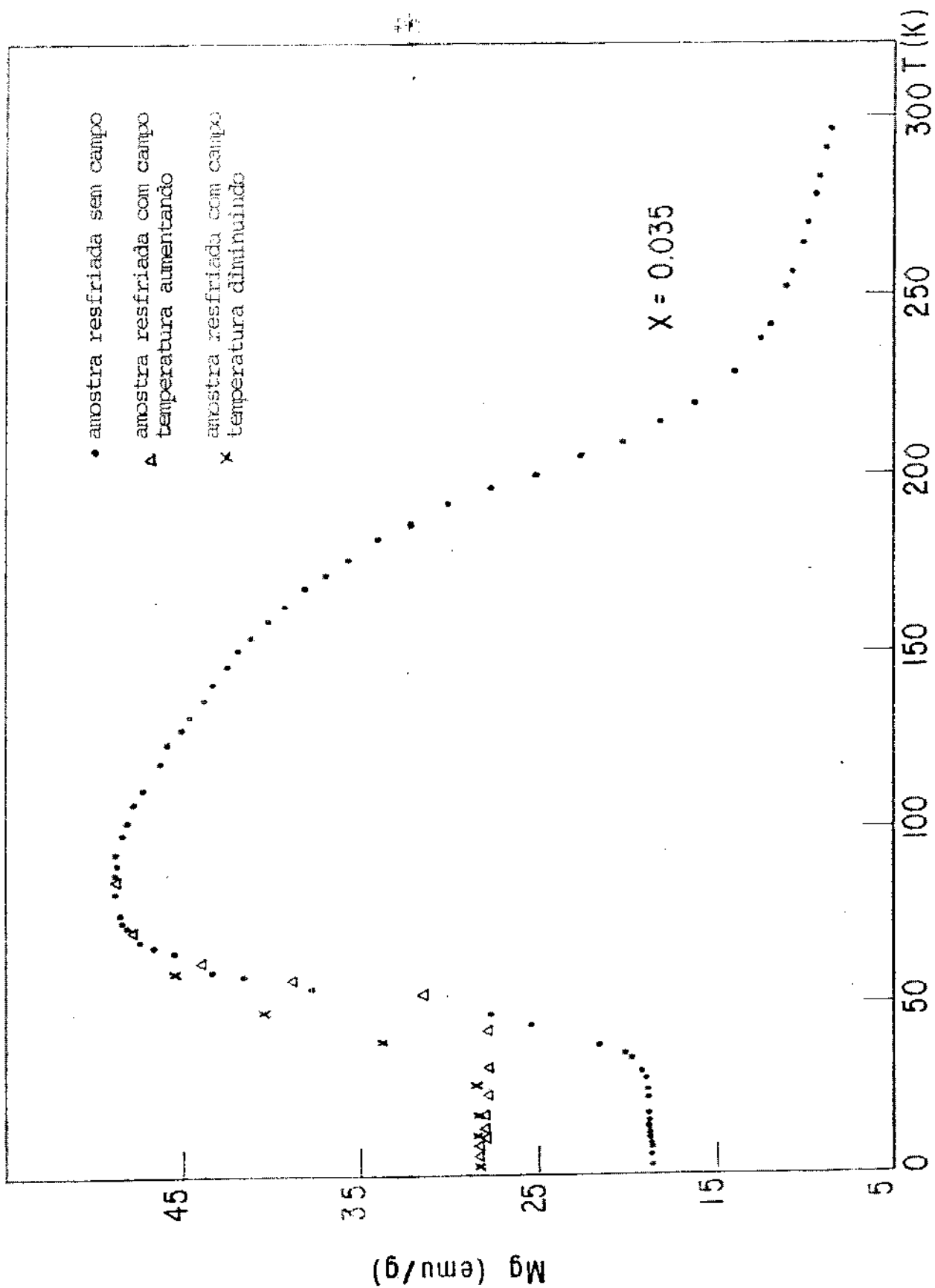


FIG. 4.2.1.5 - Magnetização em função da temperatura,  $H_{ap} = 10$  kOe

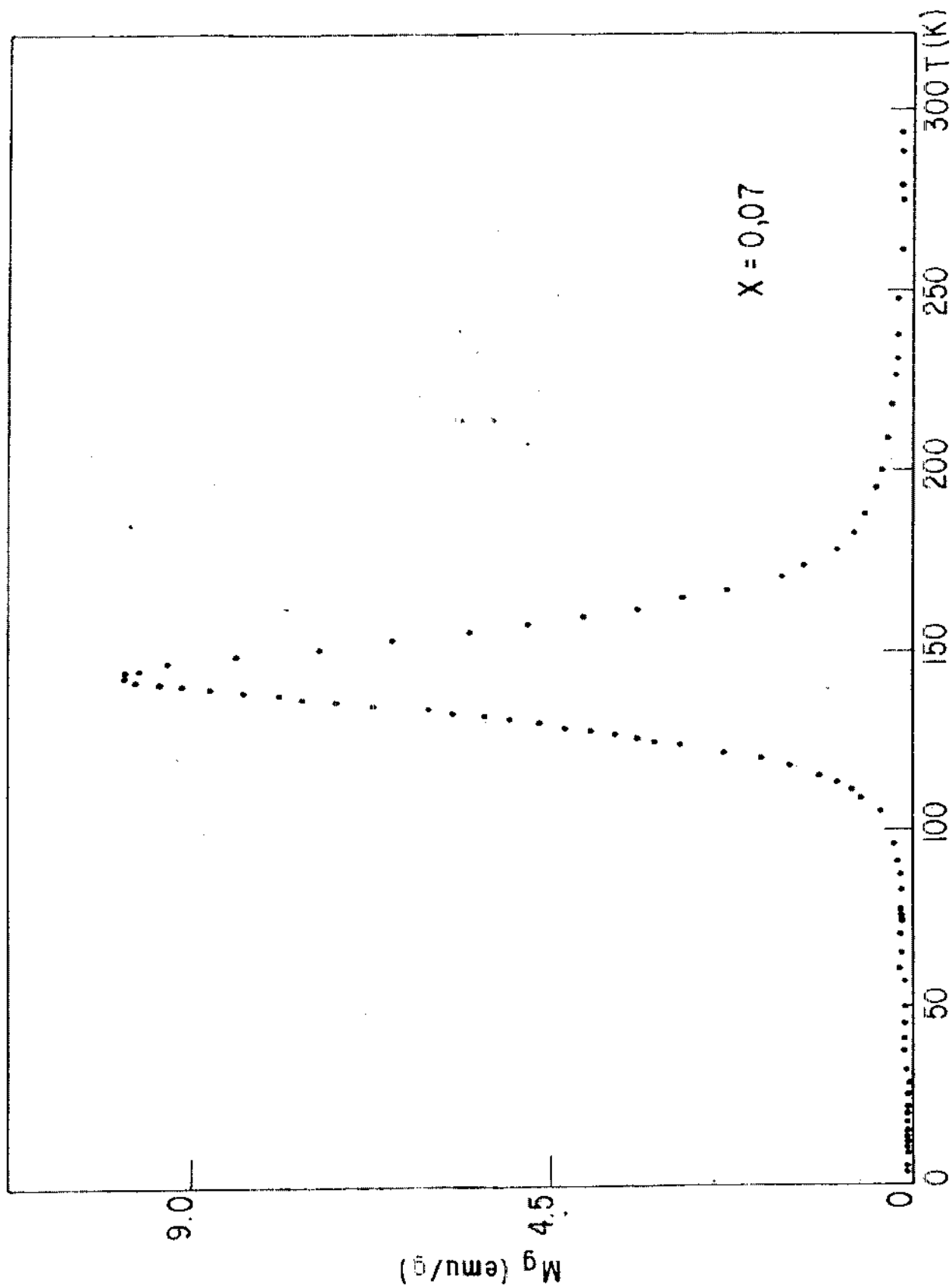


FIG. 4.2.1.7 - Magnetização em função da temperatura,  $H_{ap} = 1$  kOe

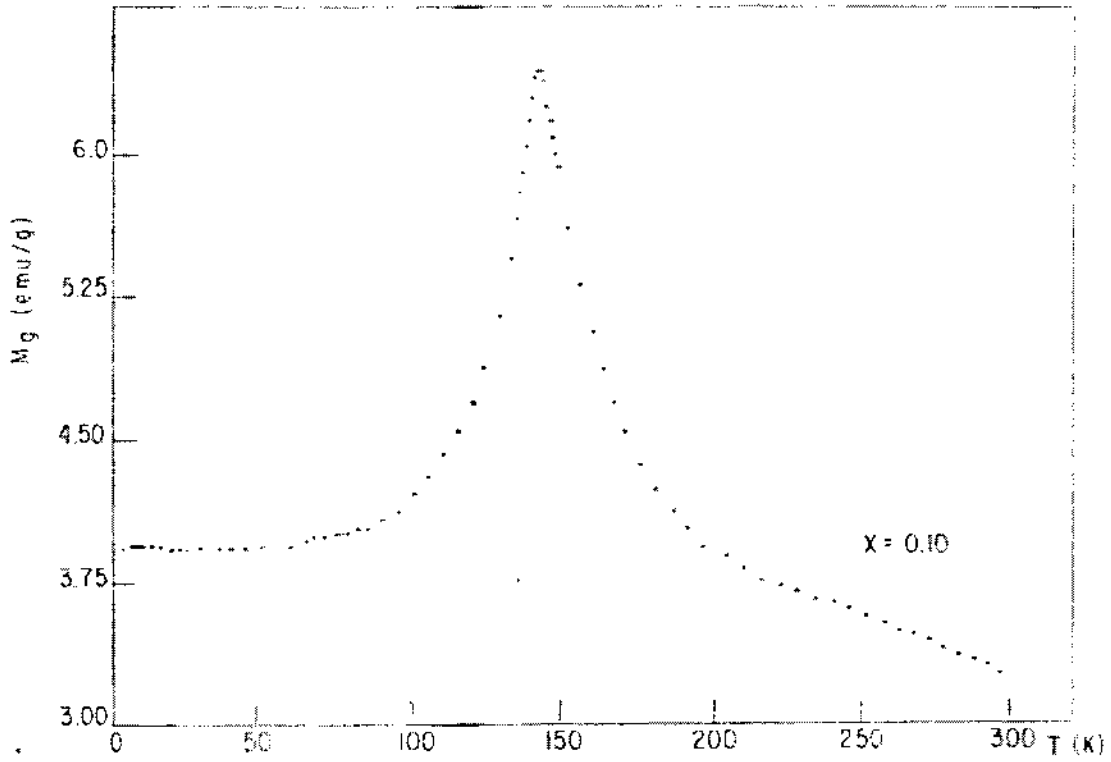


FIG. 4.2.1.7 - Magnetização em função da temperatura ,  
 $H_{ap} = 1 \text{ kOe}$

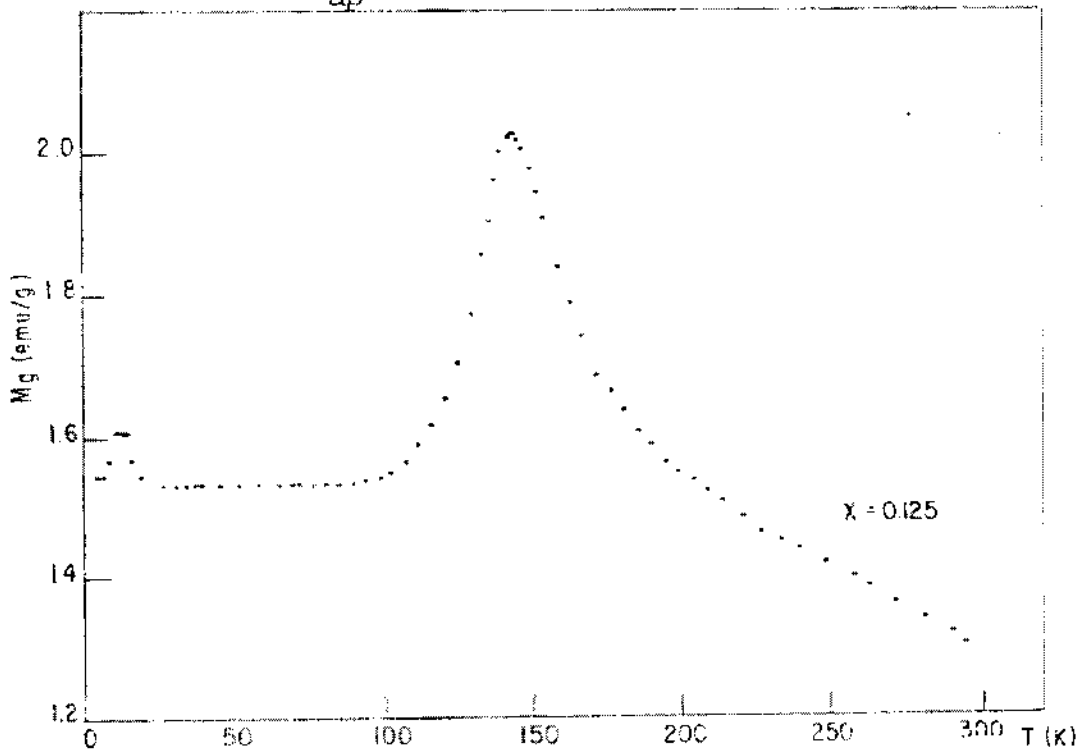


FIG. 4.2.1.8 - Magnetização em função da temperatura ,  
 $H_{ap} = 1 \text{ kOe}$



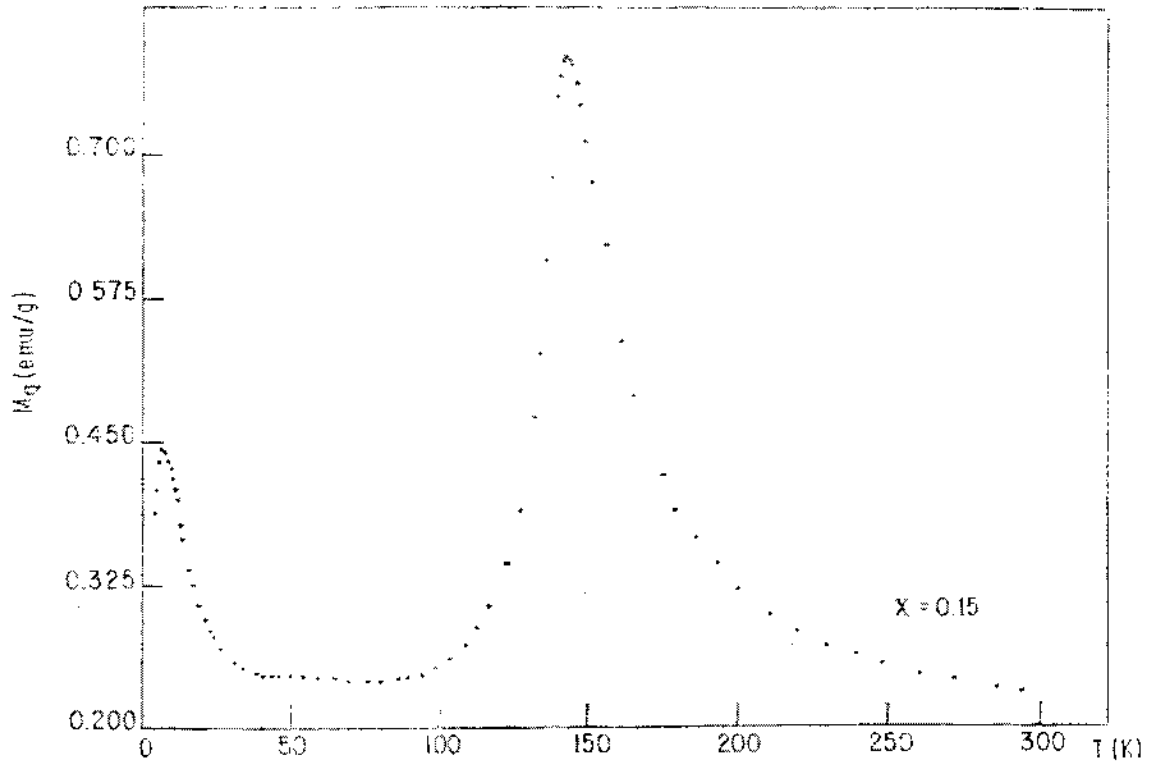


FIG. 4.2.1.9 - Magnetização em função da temperatura ,

$$H_{ap} = 1 \text{ kOe}$$

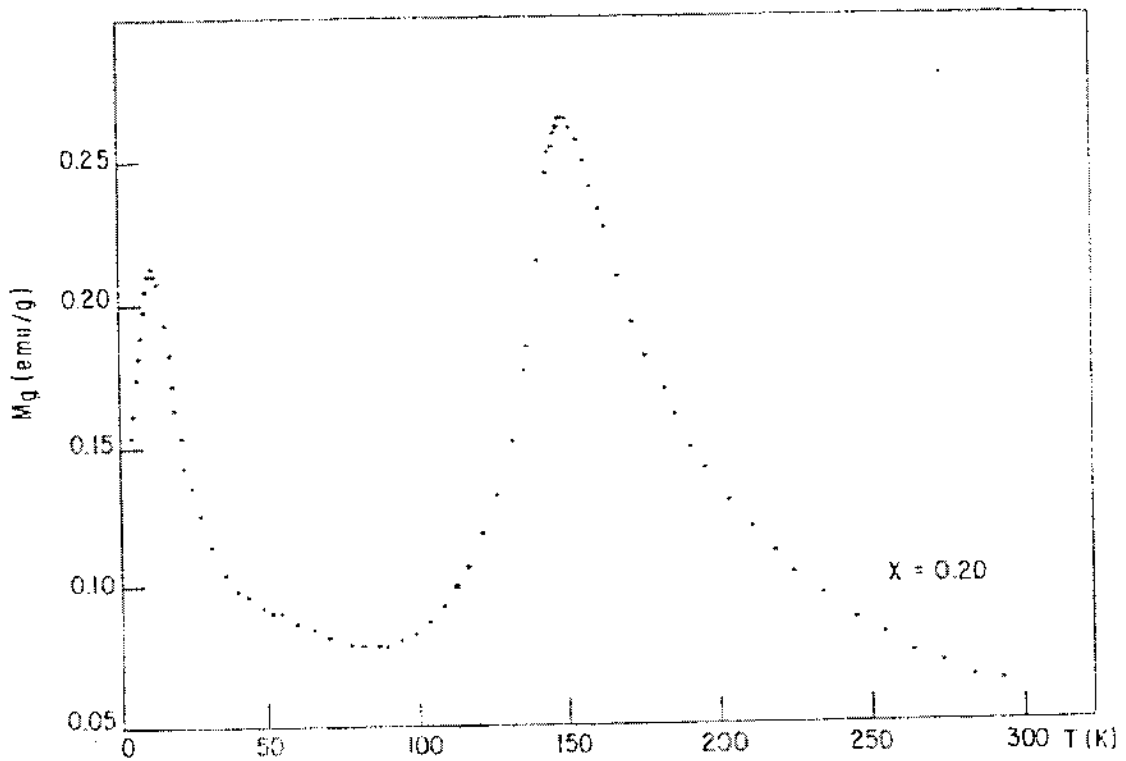


FIG. 4.2.1.10 - Magnetização em função da temperatura,

$$H_{ap} = 1 \text{ kOe}$$

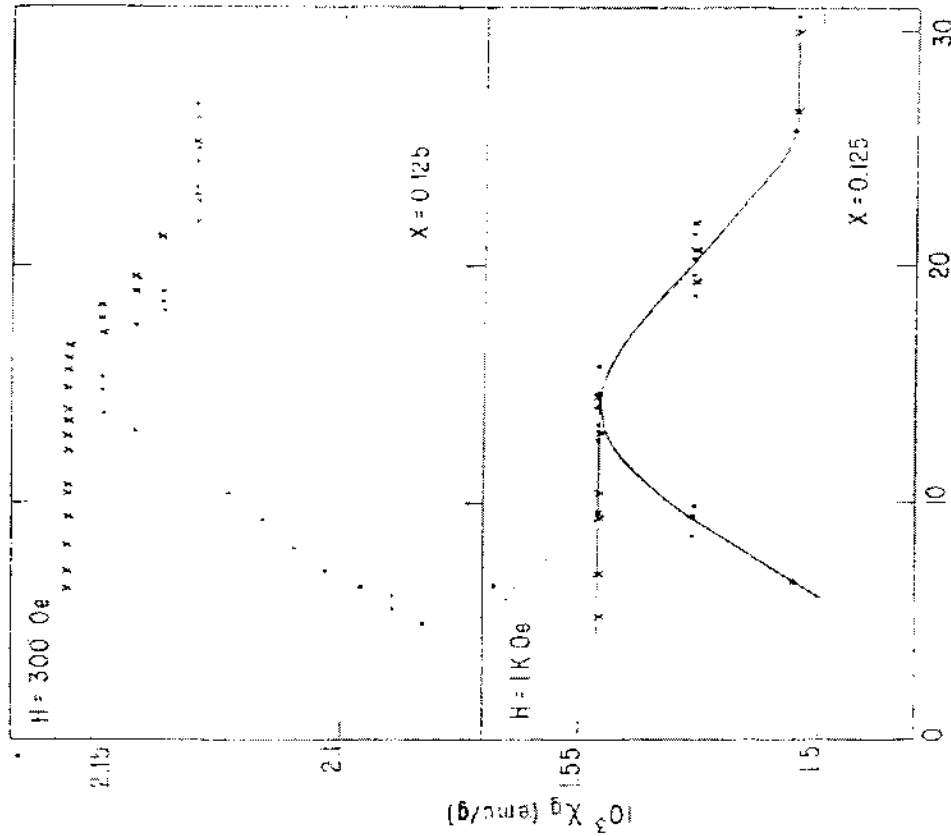


FIG: 4.2.1.12 - Curva  $\chi_g$  vs T : (•) amostra resfriada sem campo , (x) amostra resfriada com campo

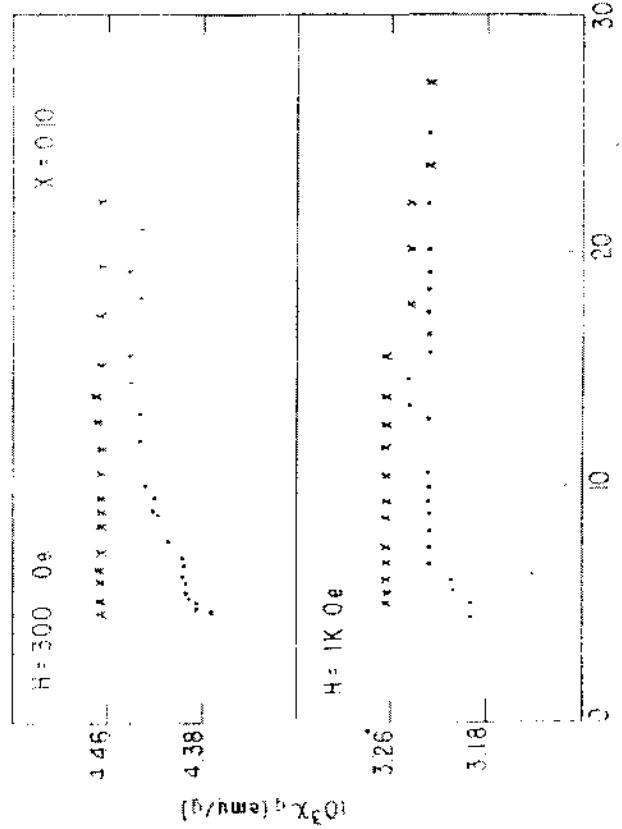


FIG. 4.2.1.11 - Curva  $\chi_g$  vs T : (•) amostra resfriada sem campo , (x) amostra resfriada com campo

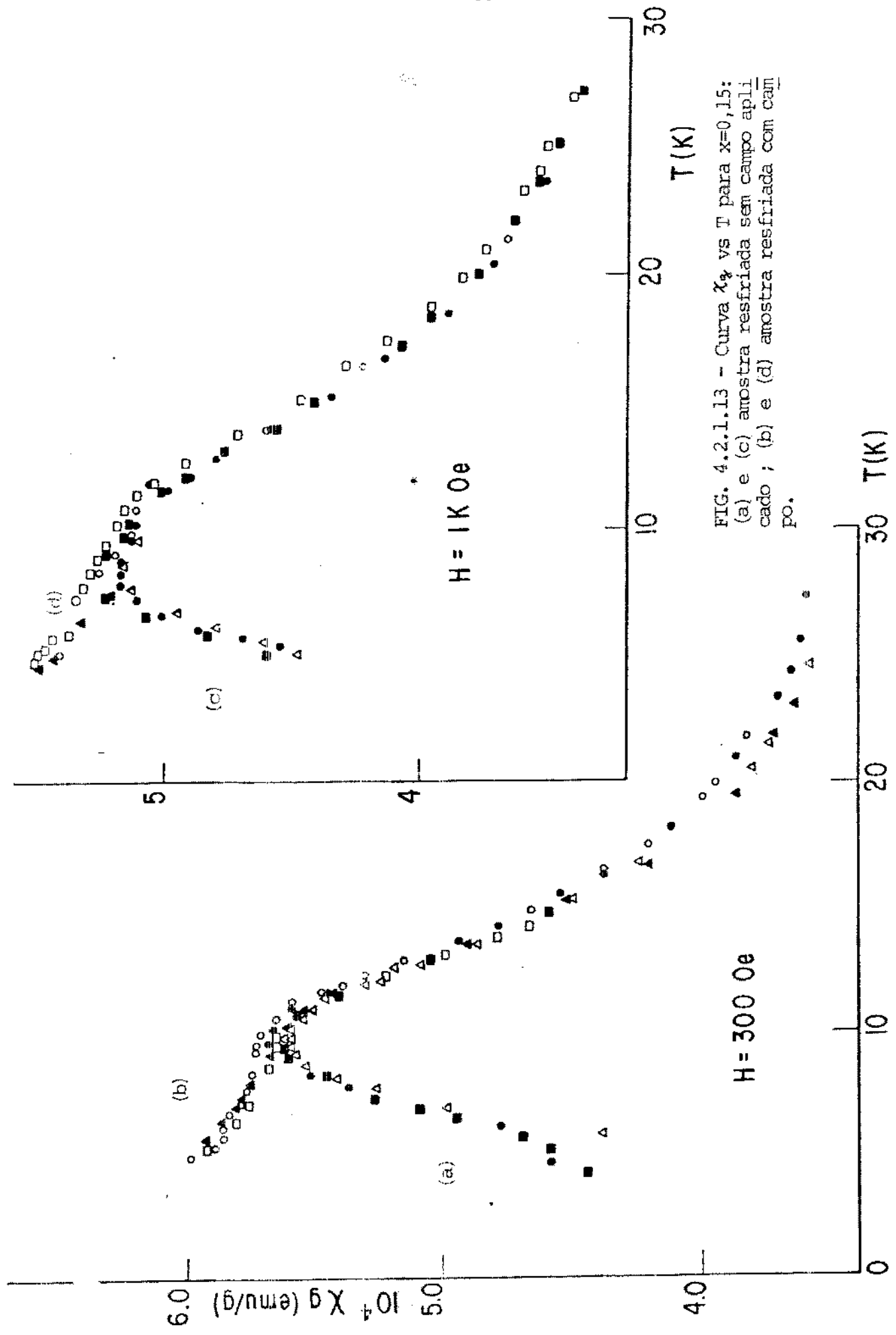


FIG. 4.2.1.13 - Curva  $\chi_g$  vs T para  $x=0,15$ :  
(a) e (c) amostra resfriada sem campo apli-  
cado ; (b) e (d) amostra resfriada com cam-  
po.

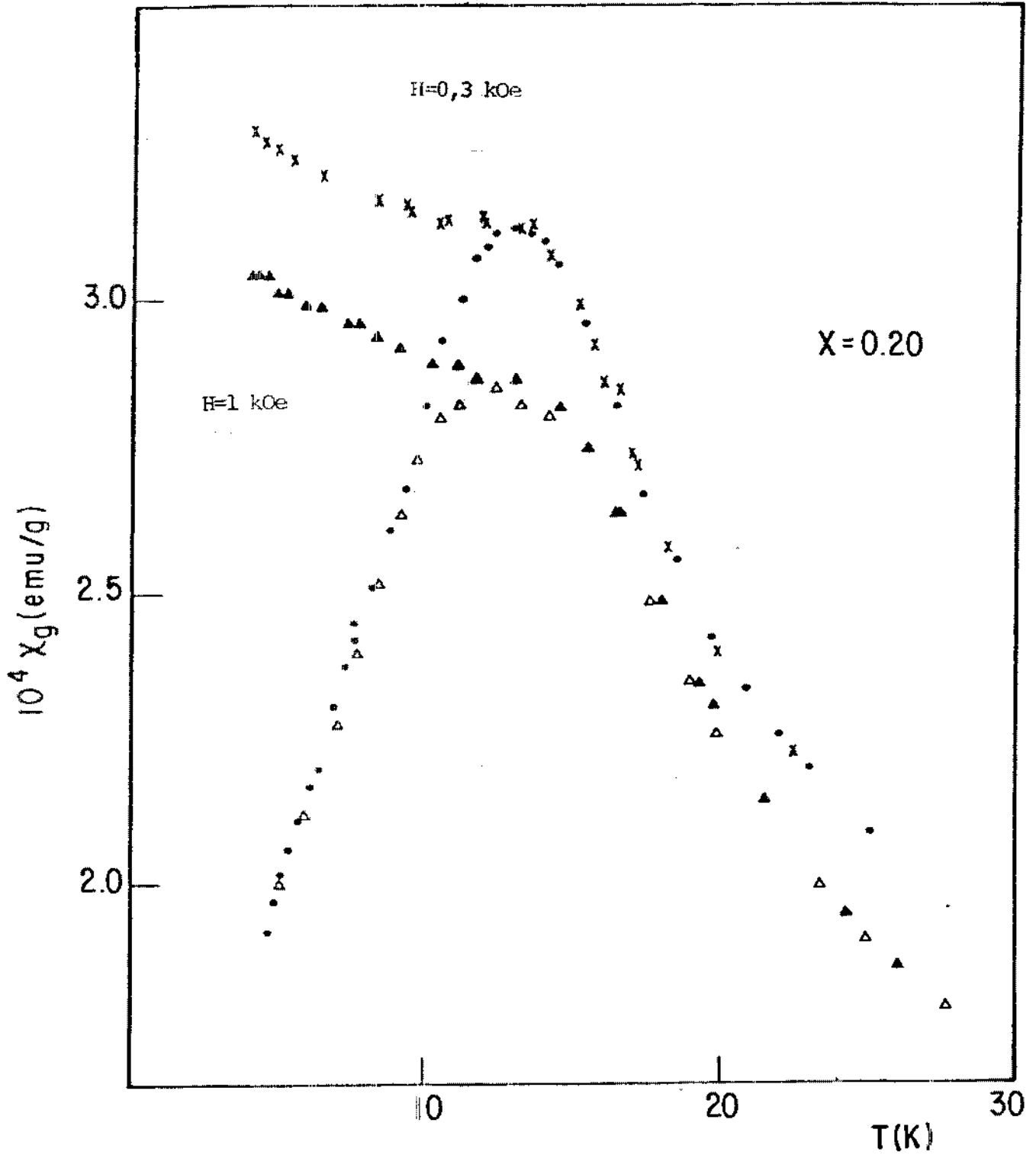


FIG. 4.2.1.14 - Curva  $\chi_g$  vs  $T$  : ( $\bullet$ ) e ( $\Delta$ ) amostra resfriada sem campo ; ( $\times$ ) e ( $\blacktriangle$ ) amostra resfriada com campo

netização. Nesta faixa de temperatura também há irreversibilidade termo-magnética, como veremos a seguir. A temperaturas mais altas, há um segundo máximo na magnetização, bastante agudo, situado em temperaturas que variam entre 143 e 150 K.

Neste segundo grupo de amostras foram feitas medidas de  $M_g$  vs T a baixas temperaturas, resfriando-se as amostras com ou sem campo aplicado, usando-se campos de medida de 0,3 e 1kOe. Os resultados destas medidas (excetuando-se  $x = 0,07$ ) estão mostrados nas figuras 4.2.1.11 a 4.2.1.14 através de gráficos de  $\chi_g$  vs T ( $\chi_g = M_g/H$ ). Em todas estas medidas se obteve um comportamento diferente para amostra resfriada com e sem campo aplicado. Para  $x = 0,10$  a diferença é pouco visível, devido à pequena variação total da susceptibilidade (para  $x = 0,07$  esta diferença é ainda menor, praticamente confundindo-se com a incerteza da medida). Para  $x \geq 0,125$  a irreversibilidade na susceptibilidade acontece para temperaturas abaixo da temperatura do máximo. Nestas amostras, quando se compara as medidas feitas com  $H_{ap} = 0,3$  a 1kOe, vê-se que para  $H = 1kOe$  o pico fica mais arredondado, deslocado para temperaturas mais baixas e com valor menor de susceptibilidade.

#### 4.2.2 - Medidas de Magnetização em Função do Campo

As medidas de magnetização em função do campo foram feitas a várias temperaturas. De modo a facilitar a apresentação e posterior análise dos resultados, dividimos o intervalo de temperatura em que foram feitas as medidas em três regiões. A região de baixa temperatura corresponde aos efeitos de irre-

versibilidade magnética. A região de alta temperatura corresponde às temperaturas acima de  $T_c$  para as amostras ferromagnéticas, ou acima da temperatura onde ocorre o máximo de magnetização para as outras amostras. A região intermediária corresponde ao que resta do intervalo de temperatura. Os resultados obtidos estão mostrados nas figuras 4.2.2.1 a 4.2.2.8 e serão descritos a seguir.

a) curvas de  $M_g$  vs H a baixas temperaturas

Excetuando-se a concentração  $x = 0,07$  foram feitas medidas de ciclo de histerese em temperaturas que variaram de 3 a 5K, dependendo da amostra (figuras 4.2.2.1 a 4.2.2.7). Estes ciclos foram obtidos variando-se o campo entre -13 e 13kOe, sendo que para  $x \geq 0,035$  foram medidos ciclos para amostra resfriada com e sem campo aplicado. Para  $x = 0,035$  obteve-se comportamentos diferentes nos ciclos de histerese para amostra resfriada com  $H = 0$  e  $H = 13kOe$ . Embora essa diferença seja bastante sensível os dois ciclos são centrados na origem. Para  $x = 0,10$  e  $0,125$  o ciclo de histerese é bastante estreito e não há diferenças marcantes (dentro da sensibilidade do equipamento) entre os dois modos de resfriamento da amostra. Para  $x = 0,15$  e  $0,20$  desenvolvem-se ciclos de histerese bastante mais largos que nas outras amostras, com um visível deslocamento do ciclo quando a medida é feita após resfriar a amostra com campo aplicado.

Ainda na região de baixa temperatura, levantamos curvas de  $M_g$  vs H nas amostras com  $x = 0,02$  (somente campo ascendente) e  $x = 0,035$  (campo ascendente e descendente), em várias tem-

peraturas. Para  $x = 0,02$  (figura 4.2.2.10) o aspecto das curvas é semelhante ao de um ferromagneto, com a diferença de que a inclinação inicial das curvas varia bastante com a temperatura. Para  $x = 0,035$  (figura 4.2.2.8) o ciclo de histerese, a princípio, se alarga com o aumento da temperatura e depois se estreita novamente até colapsar na região ferromagnética. É interessante notar que as curvas de histerese desta amostra apresentam concavidade voltada para cima no ramo de campo ascendente, e que o ciclo colapsa para  $H = 0$ .

b) curvas de  $M_g$  vs  $H$  em temperaturas intermediárias

Inicialmente, temos os resultados nas amostras de concentrações  $0 \leq x \leq 0,035$  (figuras 4.2.2.9 a 4.2.2.11). As curvas de  $M_g$  vs  $H$  destas amostras são típicas de ferromagnetos, mostrando tendência à saturação nas temperaturas mais baixas e uma certa curvatura para temperaturas próximas de  $T_C$ .

As curvas de  $M_g$  vs  $H$  para as concentrações  $0,07 \leq x \leq 0,20$  (figuras 4.2.2.12 a 4.2.2.16) se assemelham bastante nesta região de temperatura. Em certas temperaturas, as curvas apresentam concavidade voltada para cima, situação essa que deixa de existir em temperaturas próximas às do segundo máximo de magnetização. É interessante notar que entre 77 e aproximadamente 100 K, algumas amostras apresentam comportamento linear de  $M_g$  vs  $H$  enquanto em outras os gráficos são bastante encurvados.

c) curvas de  $M_g$  vs  $H$  a altas temperaturas

Esta região corresponde a temperaturas acima de  $T_C$  ou

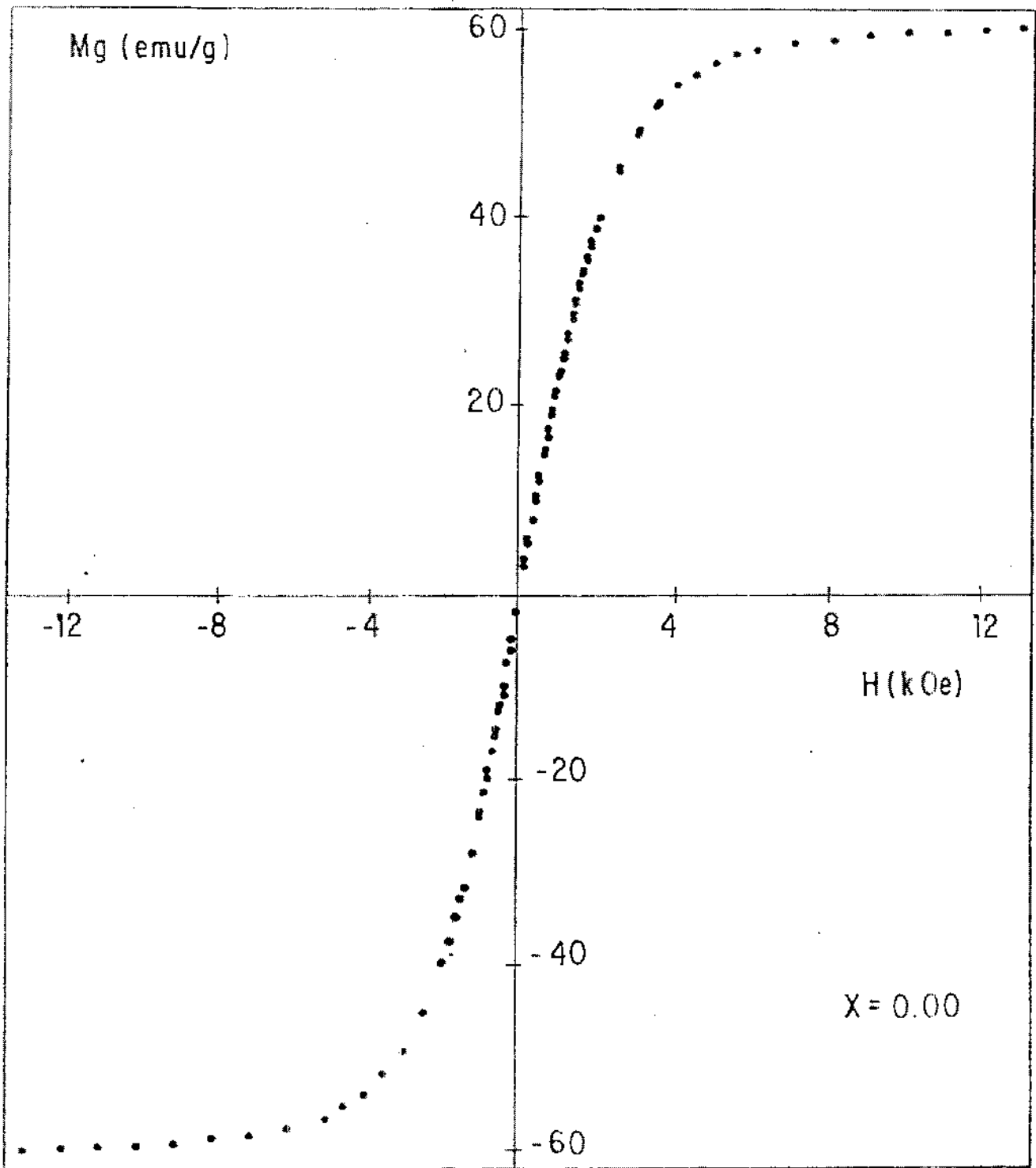


FIG. 4.2.2.1 - Ciclo de histerese ,  $T = 4,2$  K



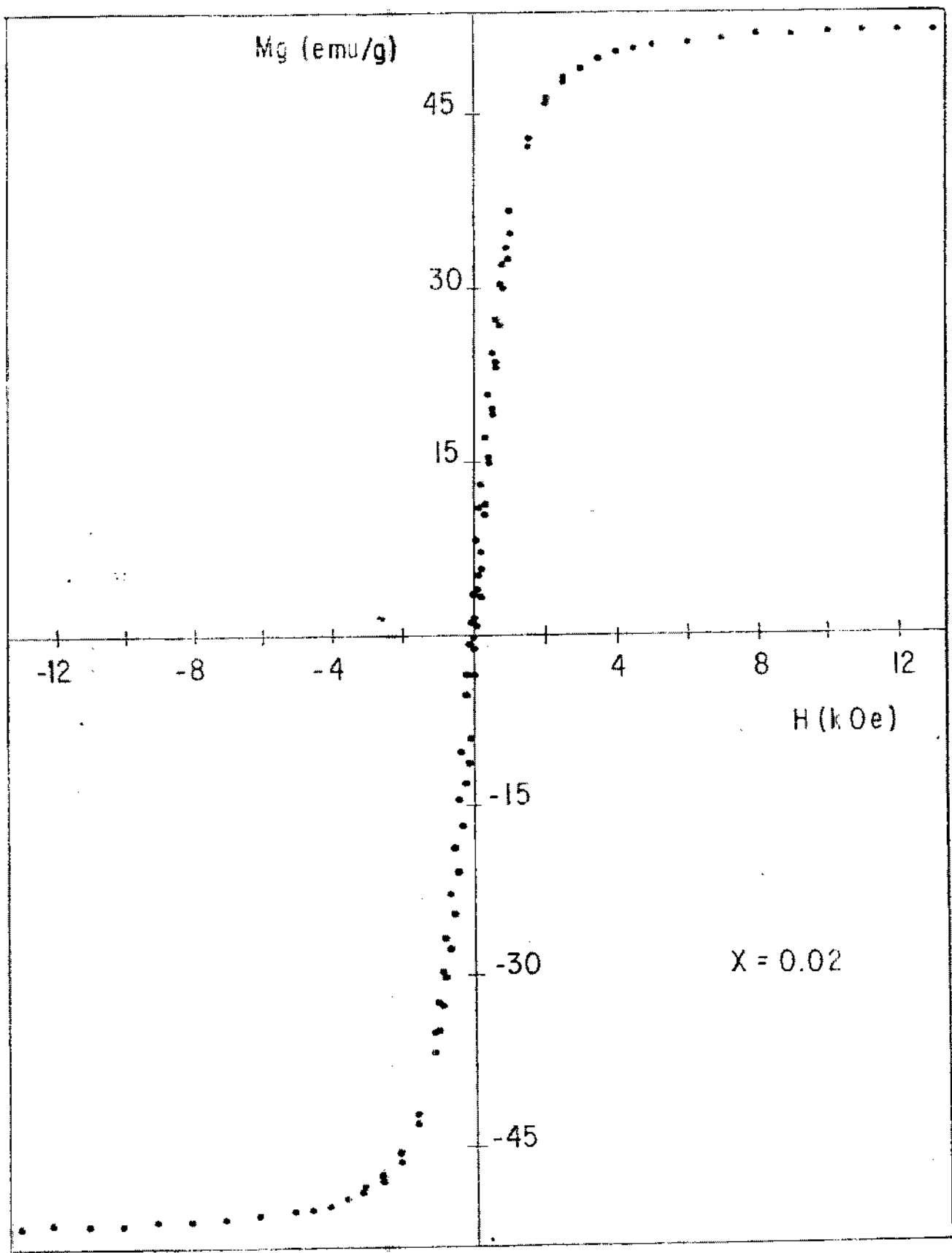


FIG. 4.2.2.2 - Ciclo de histerese , T = 4,2 K

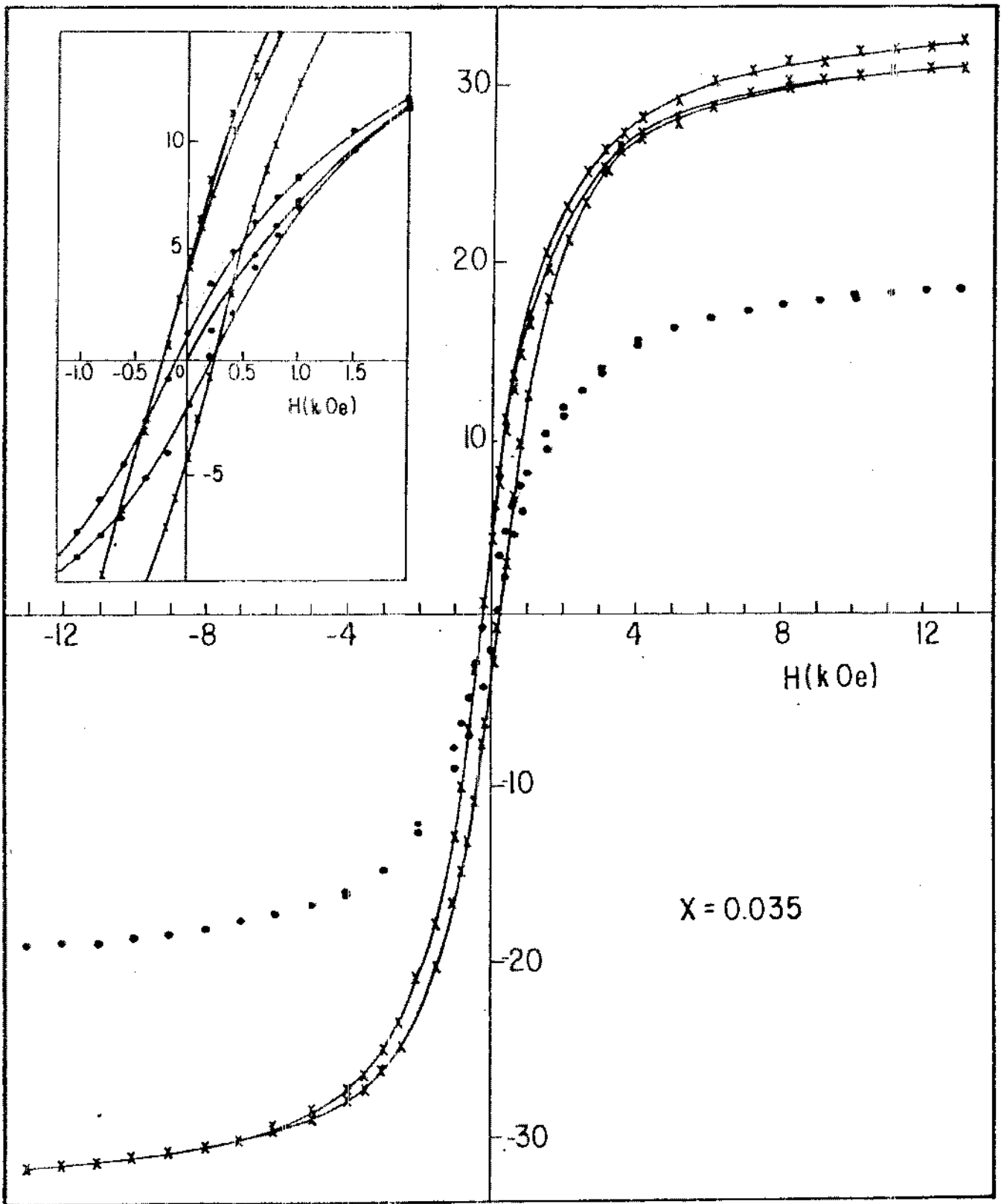


FIG. 4.2.2.3 - Ciclo de histerese,  $T = 3\text{ K}$ : ( $\bullet$ ) amostra resfriada sem campo ;  
( $\times$ ) amostra resfriada com campo

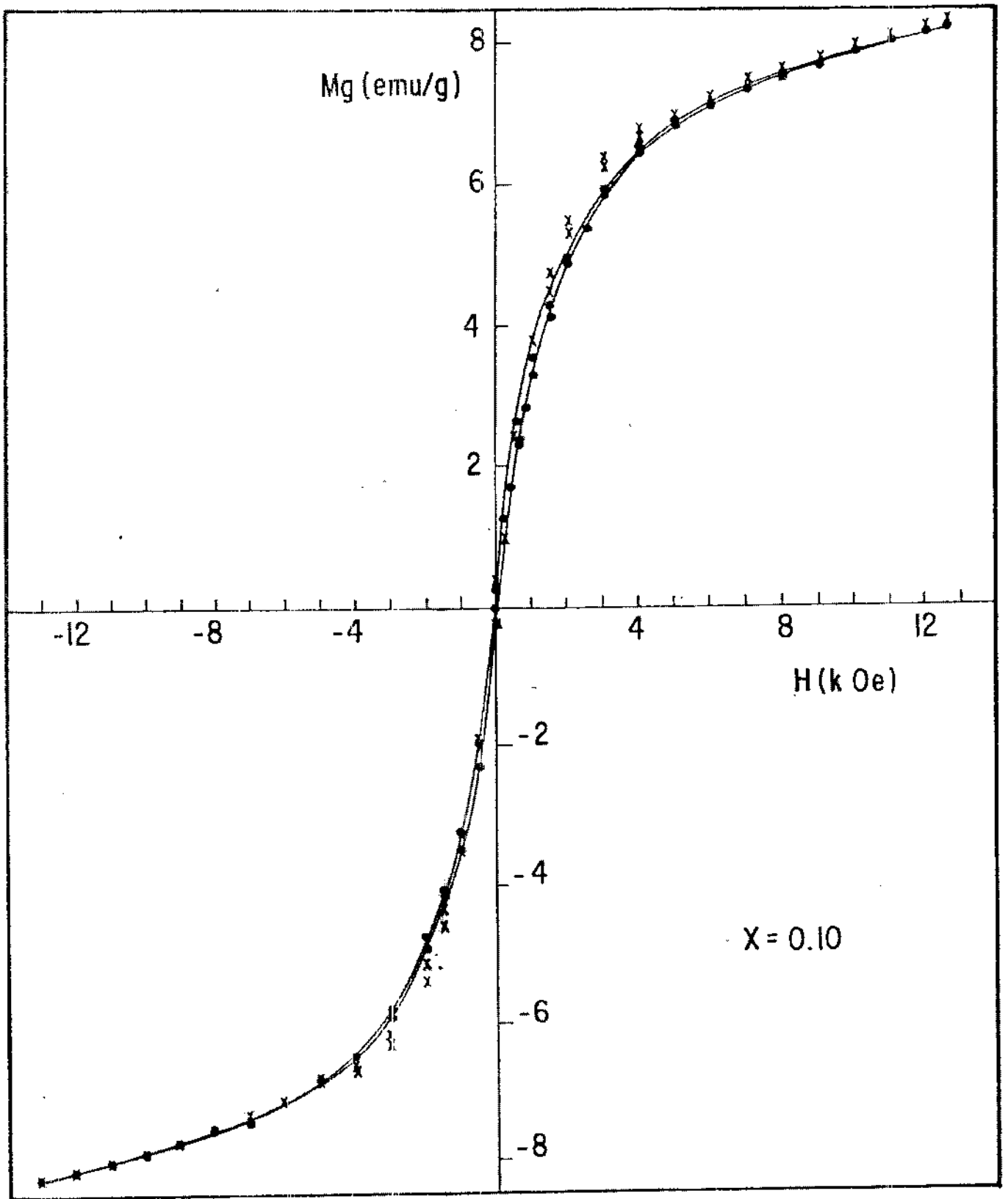


FIG. 4.2.2.4 - Ciclo de Histerese ,  $T = 3$  K ; (•) amostra resfriada sem campo ;  
(×) amostra resfriada com campo

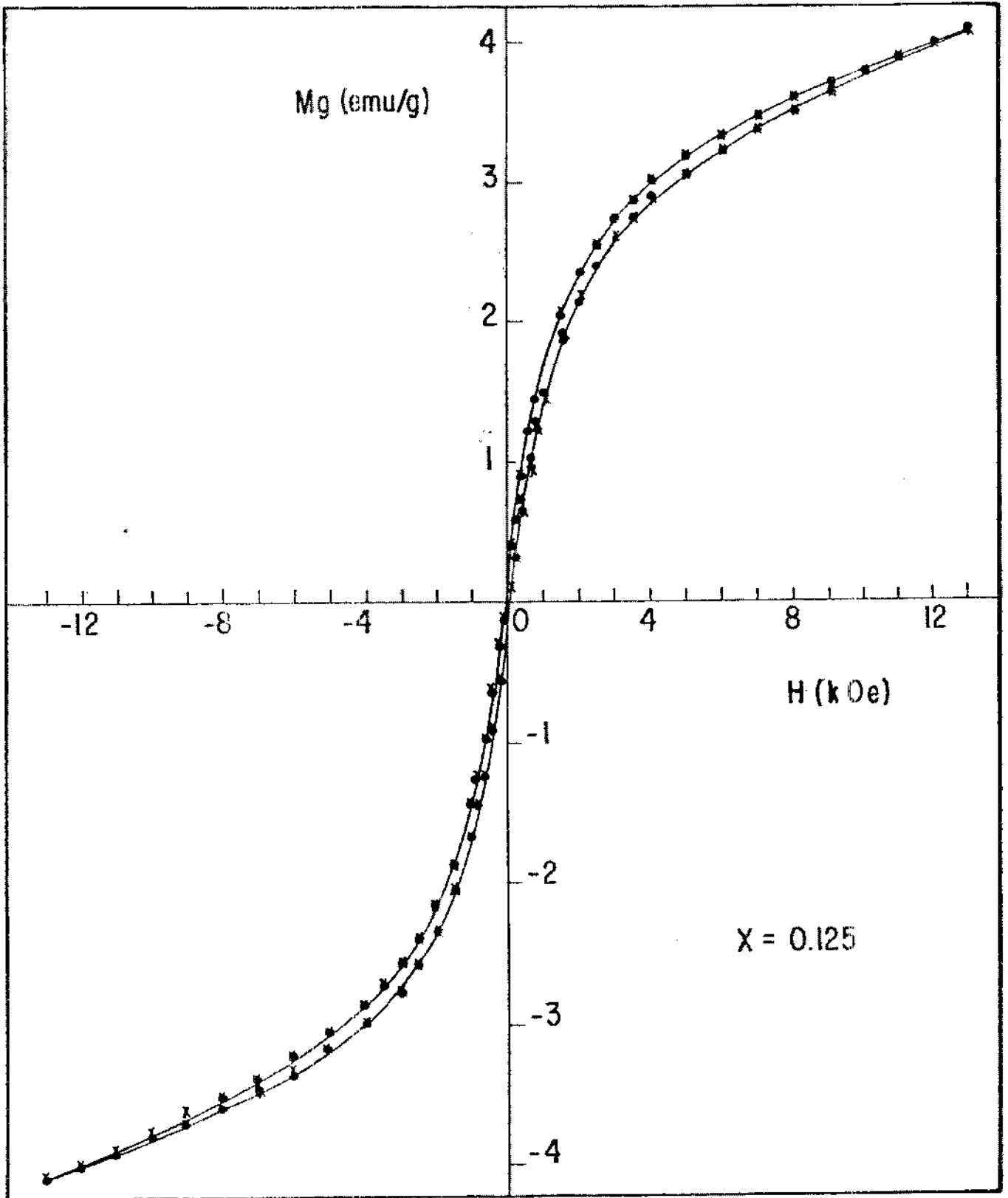


FIG. 4.2.2.5 - Ciclo de histerese ,  $T = 5$  K

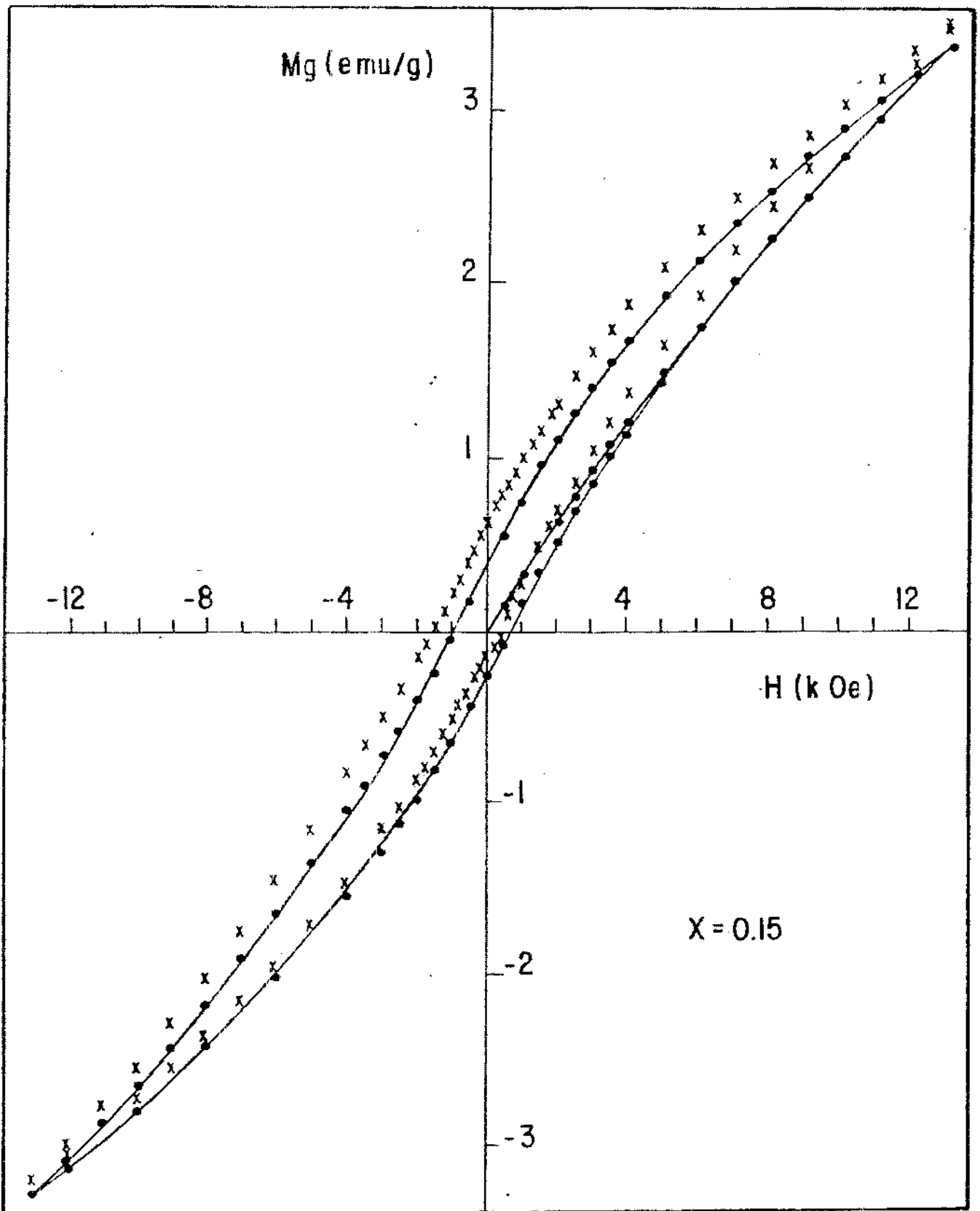


FIG. 4.2.2.6 - Ciclo de histerese ,  $T=4,2K$  : ( ) amostra resfriada sem campo ;  
( ) amostra resfriada com campo.

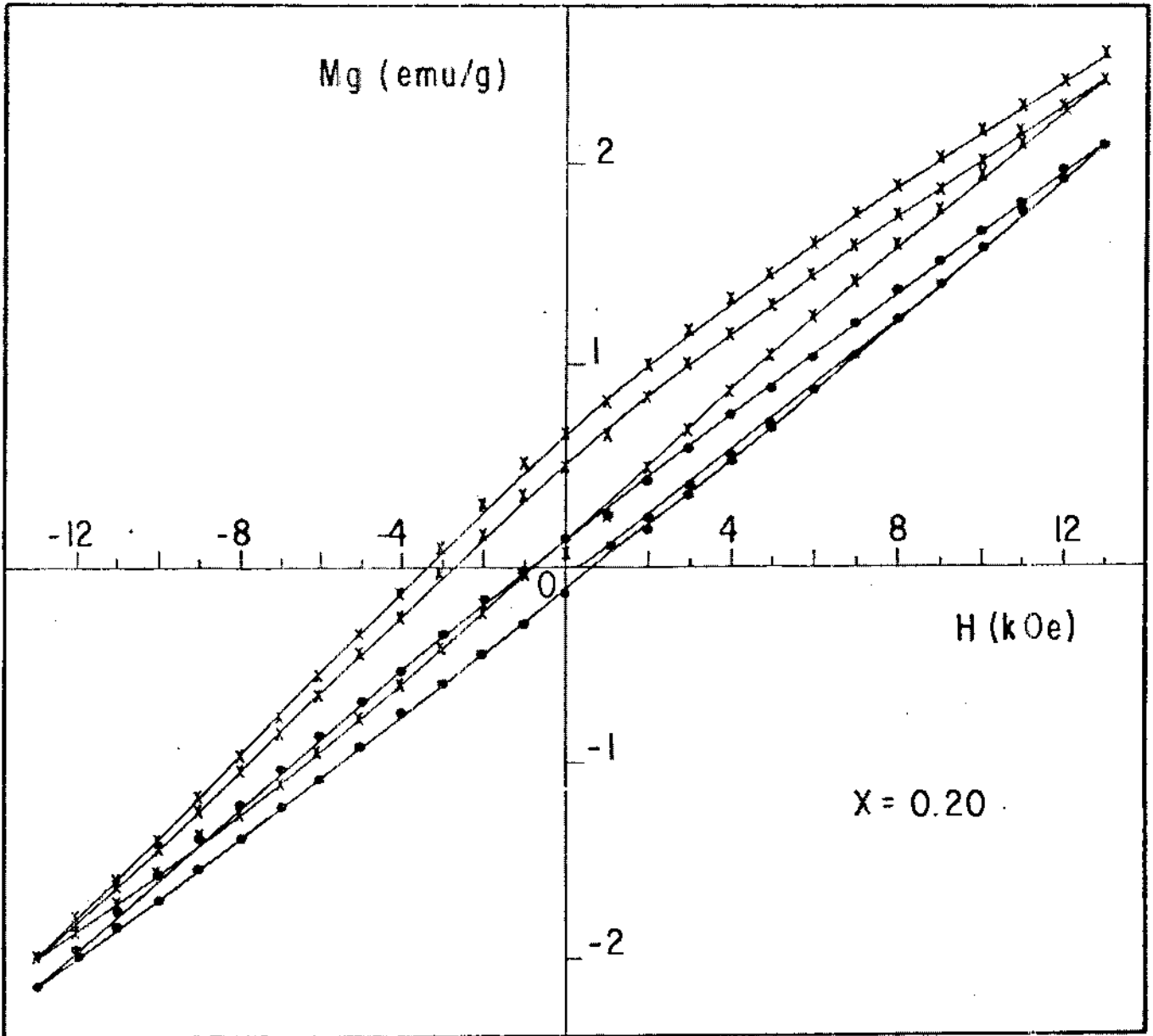


FIG. 4.2.2.7 - Ciclo de histerese ,  $T=3K$  : ( x ) amostra resfriada sem campo ;  
( o ) amostra resfriada com campo.

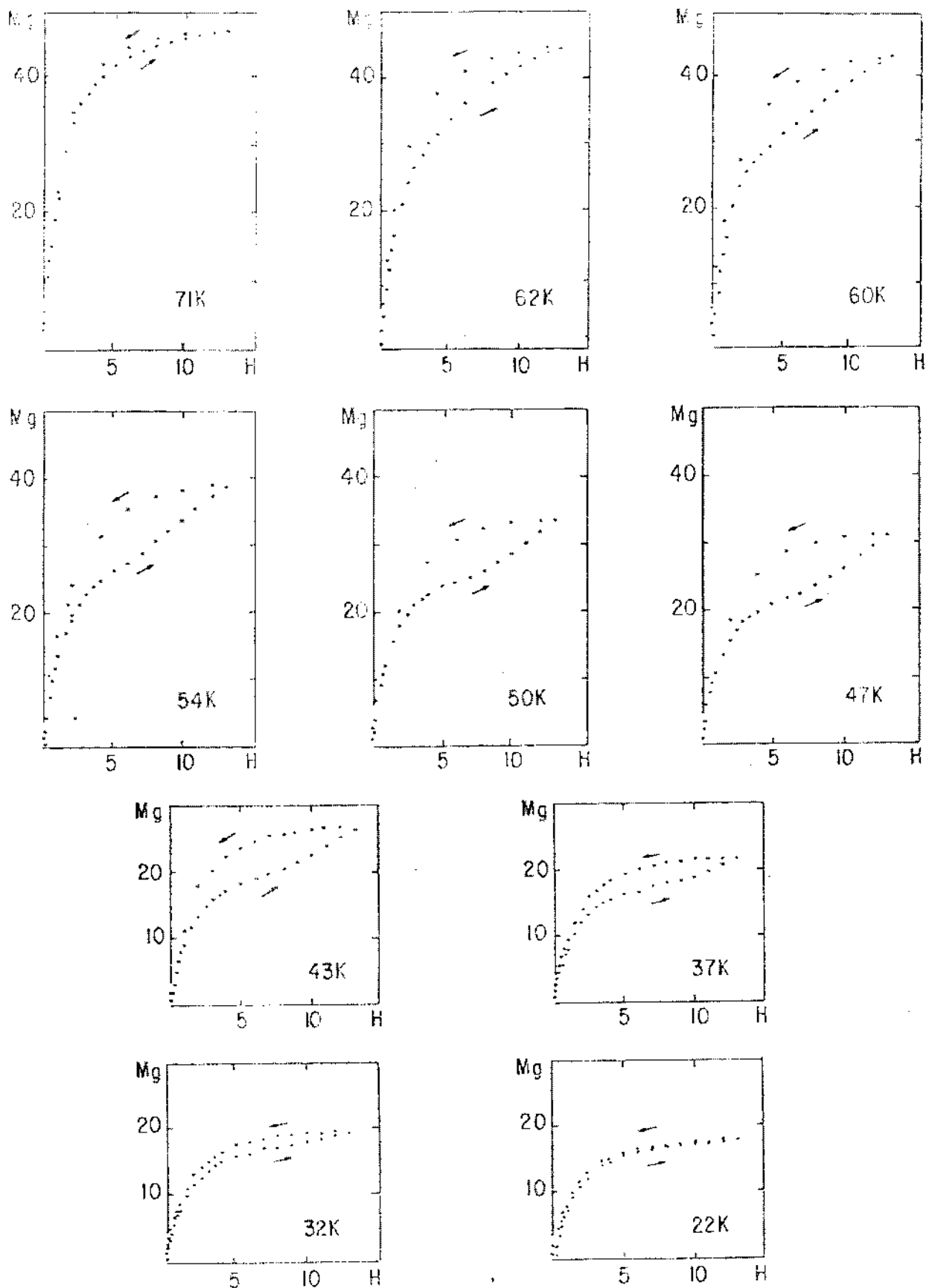


FIG.

FIG. 4.2.2.8 - Curvas de  $M_g$  vs  $H$  a baixa temperatura:  $x=0,035$

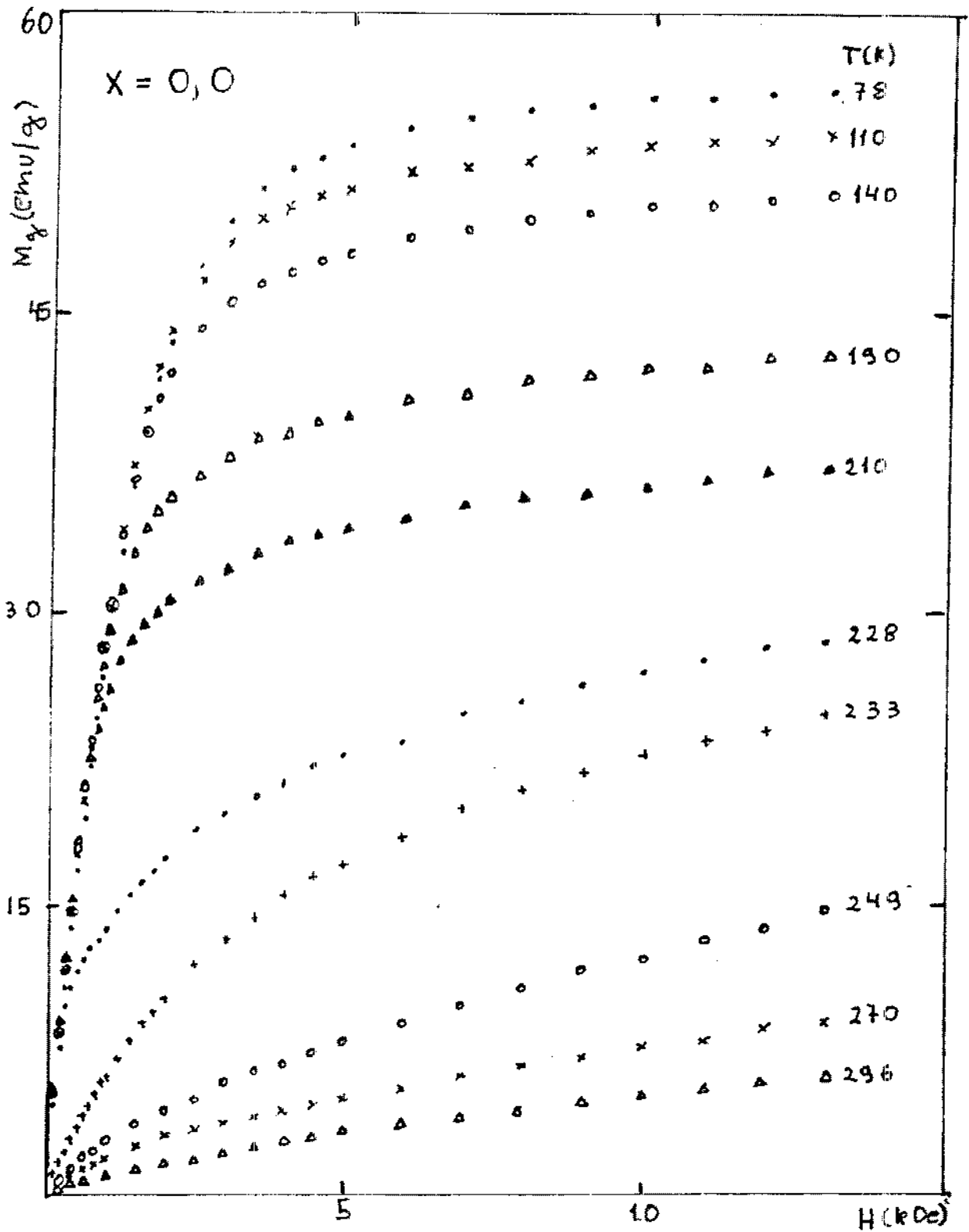


FIG: 4.2.2.9 - Curvas de  $M_g$  vs  $H$ : temperaturas intermediária e alta.



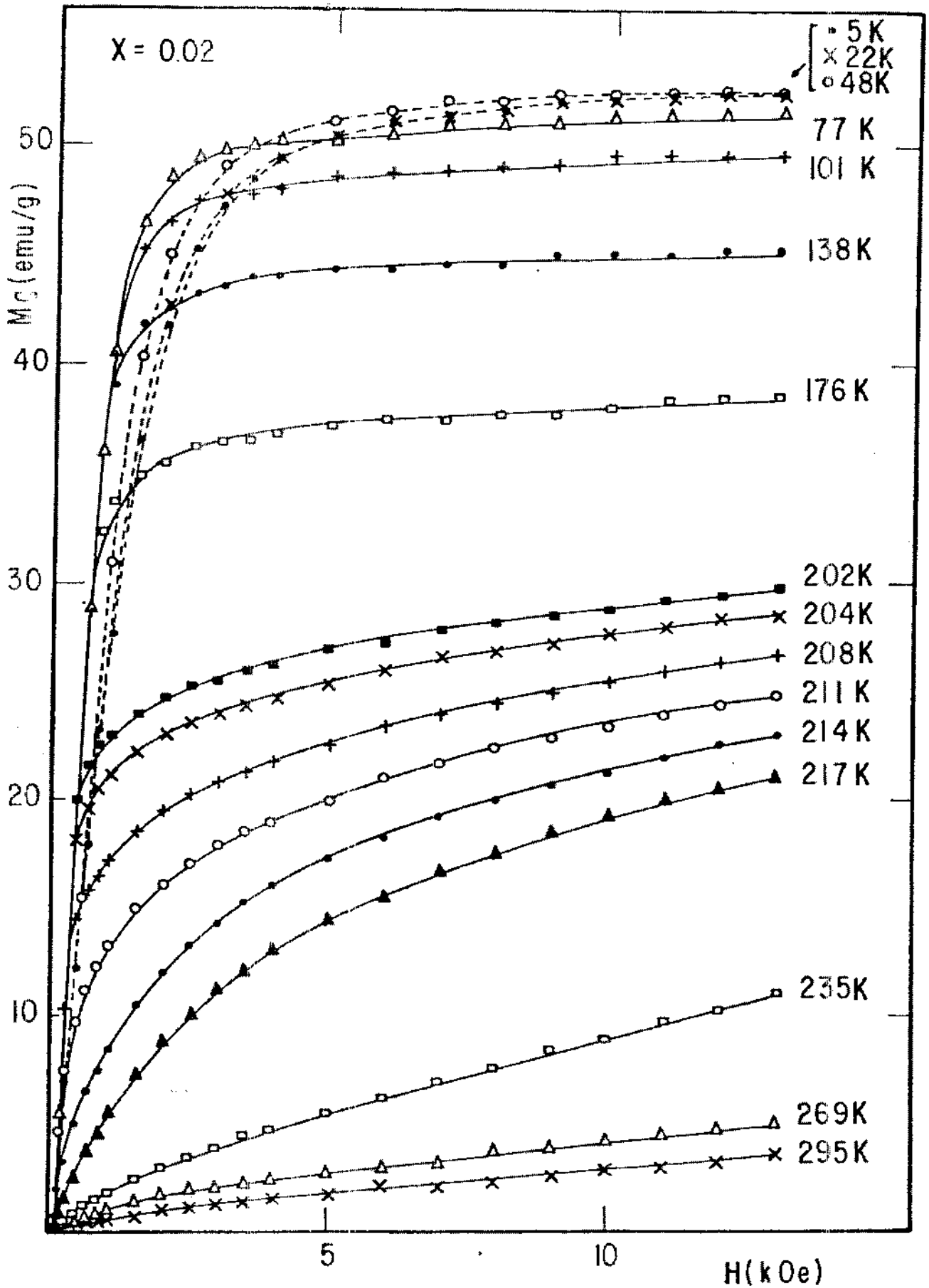


FIG. 4.2.2.10 - curvas de  $M_g$  vs  $H$ , baixa intermediária e alta temperatura.

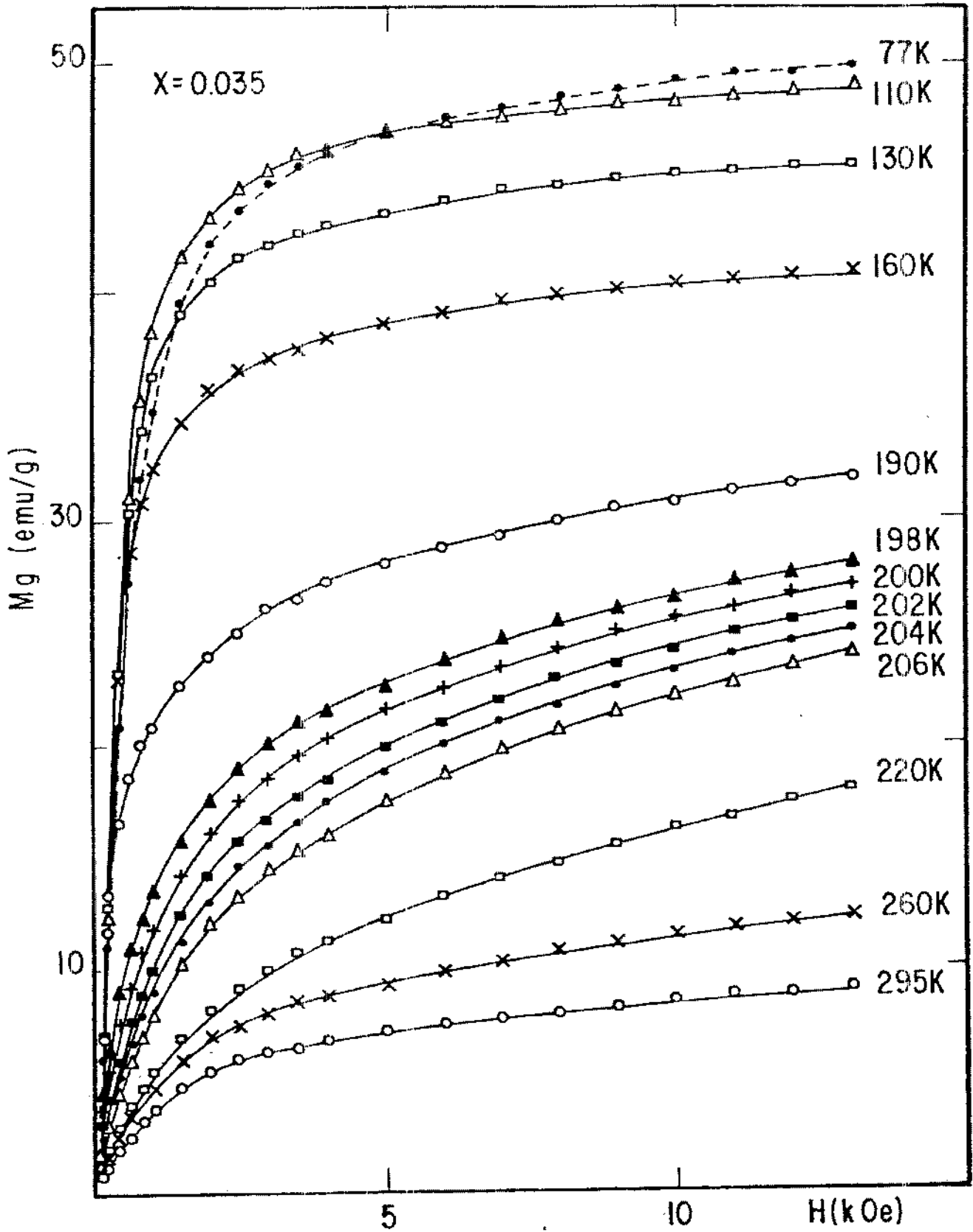


FIG. 4.2.2.11 -Curvas de  $M_g$  vs  $H$ , temperatura intermediária e alta.

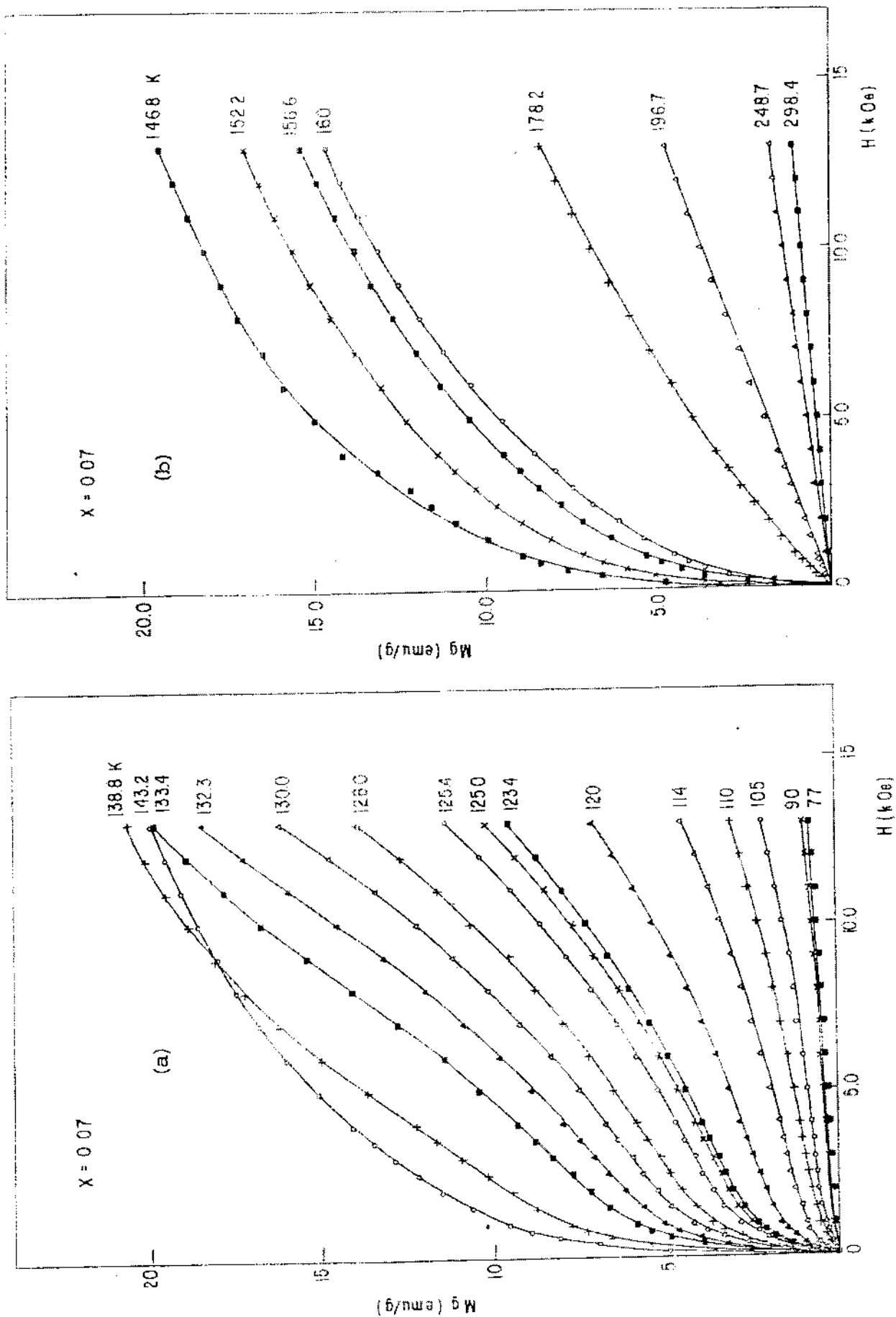


FIG 4.2.2.12 - Curvas de  $M_g$  vs  $H$  : (a) temperatura intermediária ; (b) altatemperatura.

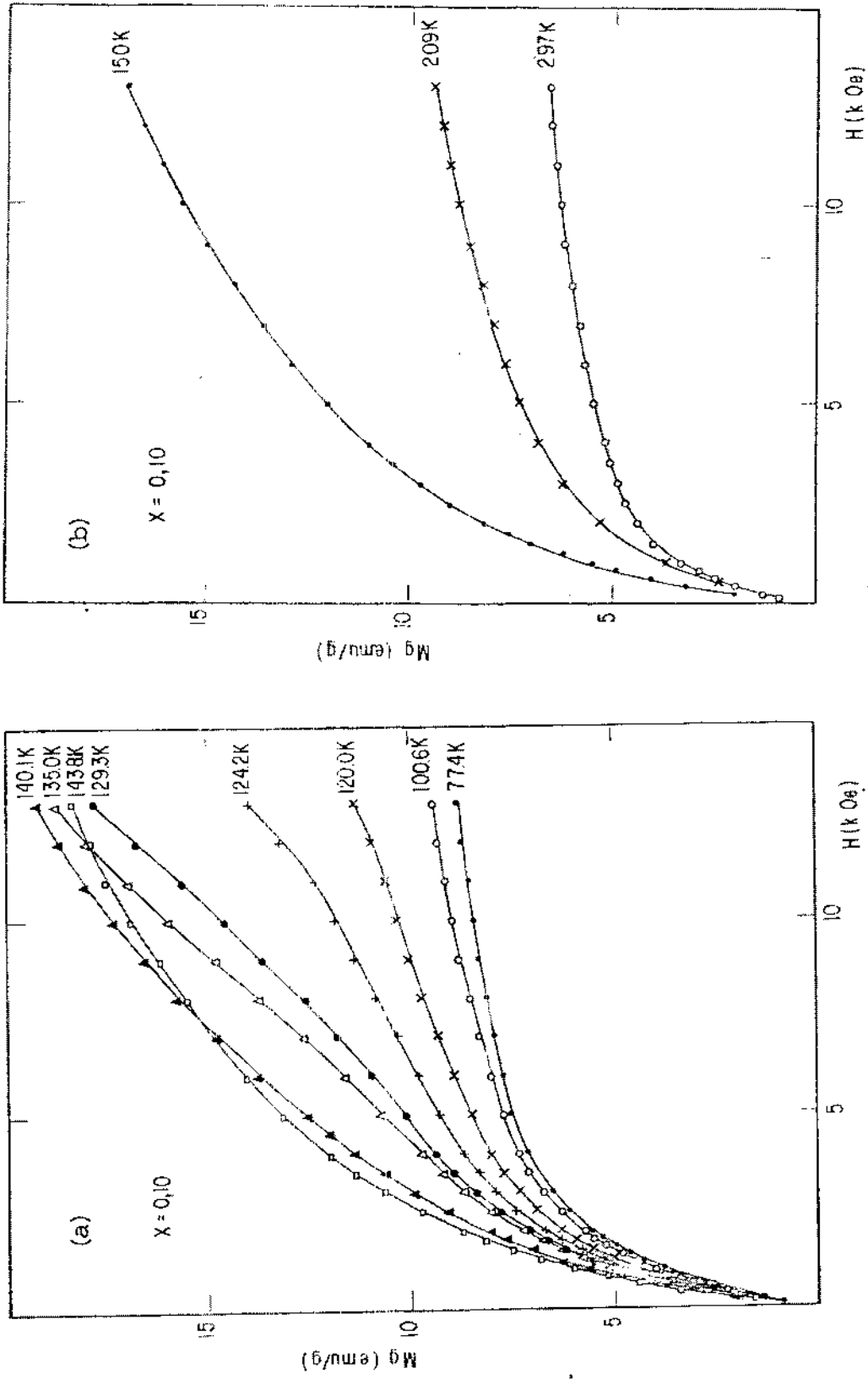


FIG. 4.2.2.13 - Curvas de  $M_g$  vs  $H$  : (a) temperatura intermediária ; (b) alta temperatura.

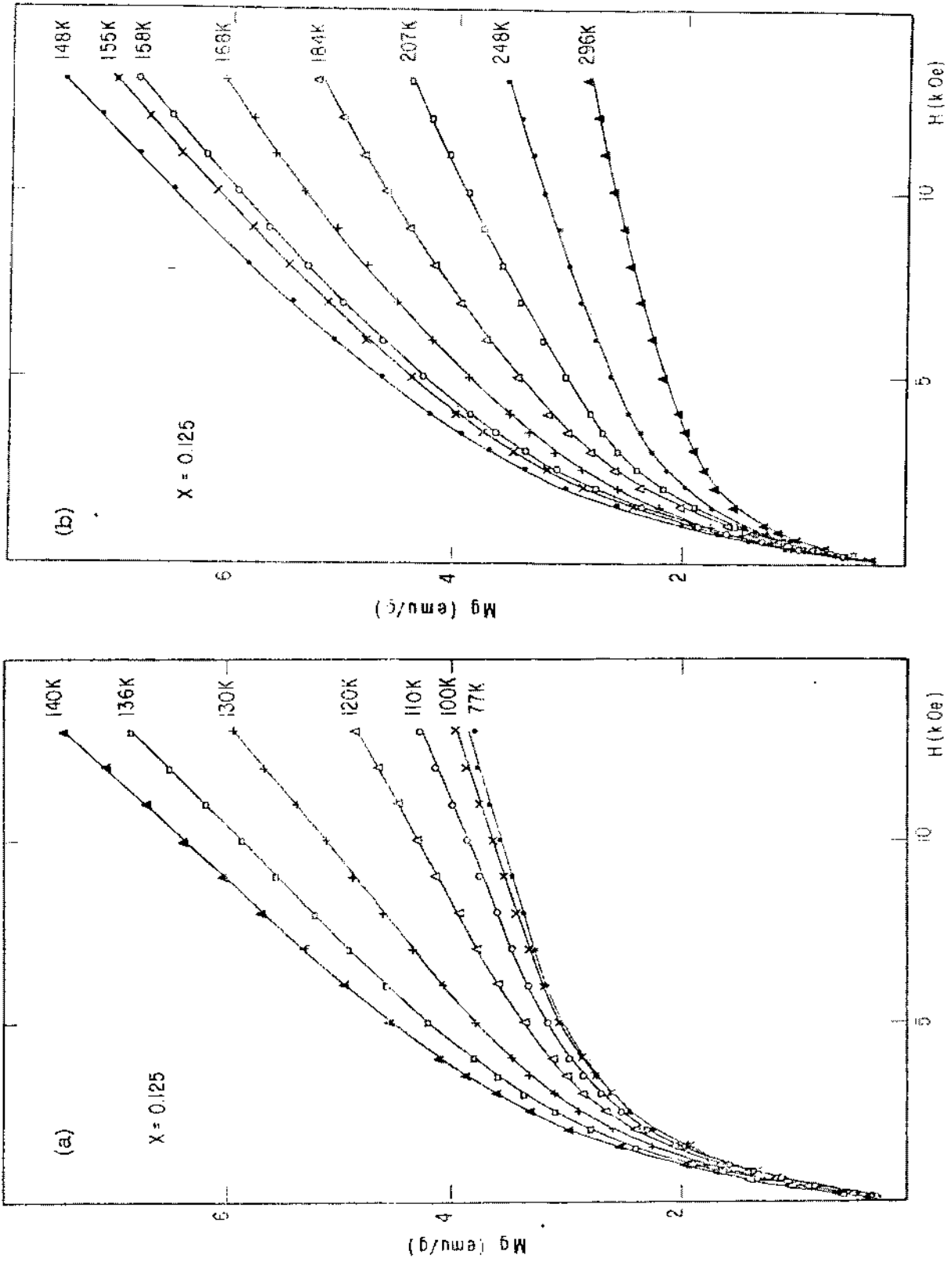


FIG. 4.2.2.14 - Curvas de  $M_g$  vs  $H$  : (a) temperatura intermediária ; (b) alta temperatura

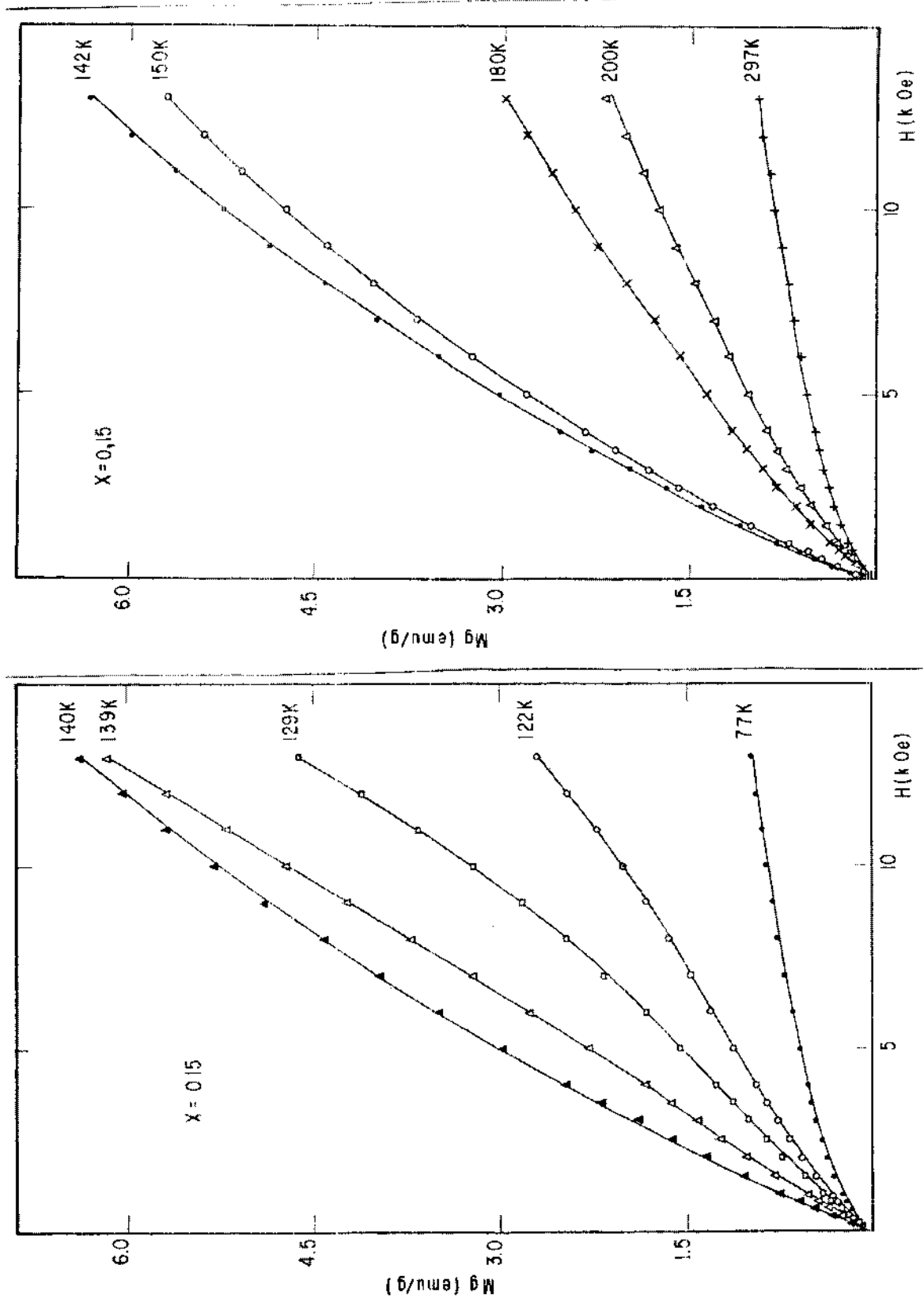


FIG. 4.2.2.15 - curvas de  $M_g$  vs  $H$  : (a) temperatura intermediária ; (b) alta temperatura

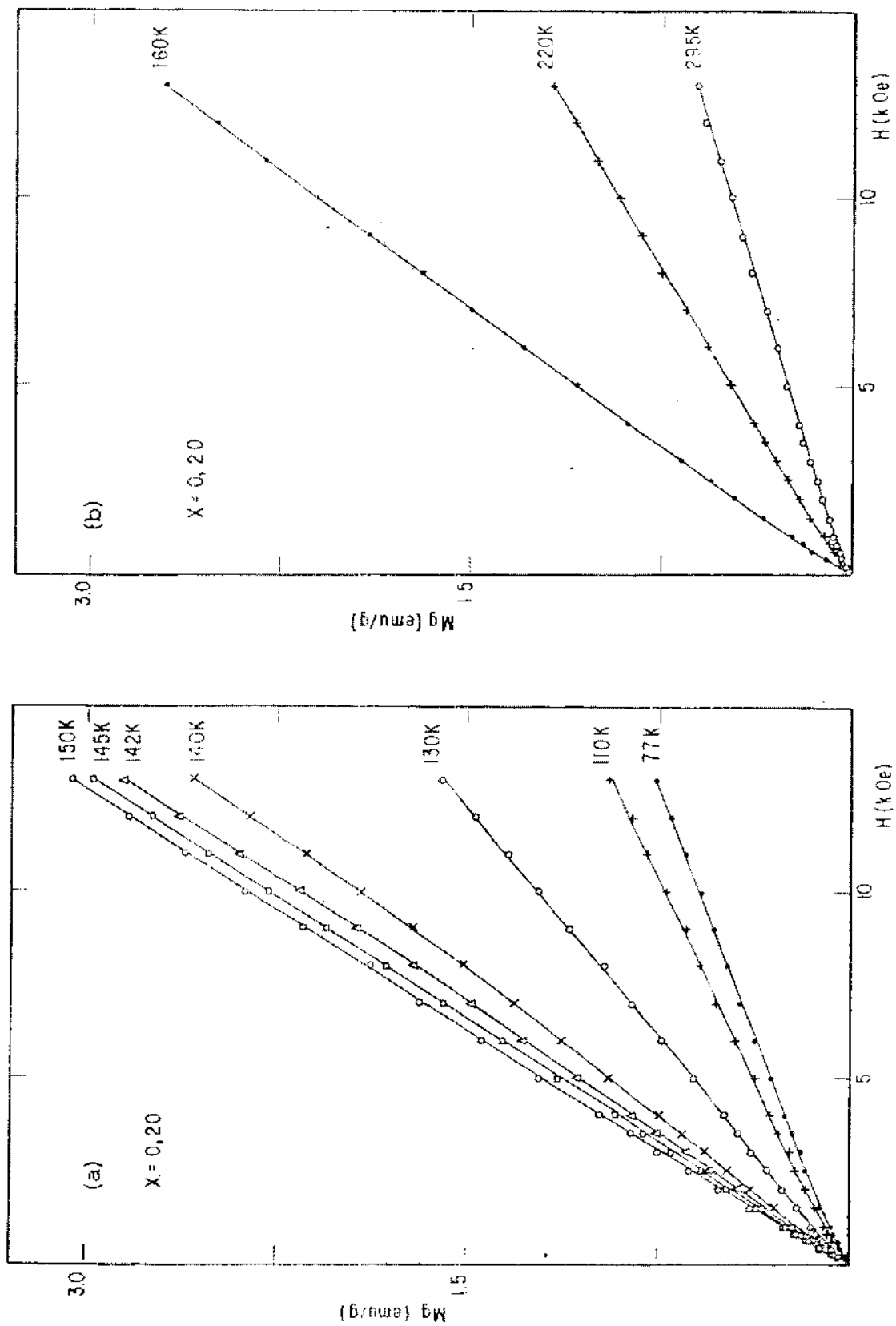


FIG. 4.2.2.16 - Curvas de  $M_g$  vs  $H$  : (a) temperatura intermediária ; (b) alta temperatura.

da temperatura do segundo máximo de magnetização. Por isso, seria de se esperar um comportamento paramagnético, o que acarretaria dependência linear da magnetização com o campo aplicado, pelo menos a temperaturas razoavelmente maiores que  $T_C$  ou  $T_M$ . Entretanto, o resultado obtido mostrou comportamento linear apenas para  $x = 0,07$  e  $0,20$  (figuras 4.2.2.12 e 4.2.2.16). Nas outras amostras os gráficos de  $M_g$  vs  $H$  apresentam sempre alguma curvatura, mesmo à temperatura de 300K. Esta curvatura se manifesta em diferentes graus e não parece haver nenhuma sistemática em função da concentração.

#### 4.3 - ANÁLISE DOS RESULTADOS DE MAGNETIZAÇÃO

Em primeiro lugar, analisaremos os resultados que comportam uma interpretação mais imediata. São eles o comportamento ferromagnético encontrado pelo menos em uma determinada região de temperatura para  $0,0 \leq x \leq 0,035$ , e o comportamento tipicamente micromagnético encontrado a baixas temperatura para  $0,125 \leq x \leq 0,20$ . A seguir faremos a análise dos resultados que se mostraram anômalos em relação ao comportamento de outros sistemas  $A(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ , que são: o decréscimo na magnetização acompanhado de irreversibilidade quando se diminui a temperatura em  $x = 0,02$  e  $0,035$  e o máximo na magnetização a alta temperatura obtido para  $0,07 \leq x \leq 0,20$ . Mais adiante serão tratados os resultados obtidos na região de alta temperatura, incluindo a análise das curvas de  $M_g$  vs  $H$  e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura. Finalmente, será feita uma análise global dos resultados obtidos em função da concentração.



#### 4.3.1 - Ferromagnetismo e Micromagnetismo

O composto  $CeFe_2$  é ferromagnético em toda a região de temperatura até  $T_C$ . Para  $x = 0,02$ , apesar do decréscimo na magnetização a  $T \sim 50K$  com  $H_{ap} = 1kOe$ , as curvas de  $M_g$  vs  $H$  revelam um comportamento ferromagnético. Estas curvas mostram uma razoável variação da inclinação inicial para  $T < 50K$ , o que deve dar origem ao decréscimo na curva  $M_g$  vs  $T$ . Para  $x = 0,035$  o comportamento das curvas de  $M_g$  vs  $H$  é complexo, só se caracterizando como ferromagnético a temperaturas maiores que aproximadamente 70K, fato que impossibilita a determinação do momento magnético na saturação.

A determinação das temperaturas de Curie  $T_C$  para  $0,0 \leq x \leq 0,035$  foi feita através da extrapolação do trecho linear das curvas  $M^2$  vs  $T$  a  $M^2 = 0$  (medidas realizadas com  $H_{ap} = 0,15kOe$ ). Estas curvas estão mostradas na figura 4.3.1.1 e os valores obtidos estão listados na tabela 4.3.1.1. Foram determinadas através da extrapolação linear de curvas de  $M_g$  vs  $(1/H)$  a  $(1/H) = 0$  (ver figura 4.3.1.2), as magnetizações espontâneas  $M_S$  a 4,2K ( $x = 0,0$  e 0,02) e a 77K ( $0,0 \leq x \leq 0,035$ ). Partindo da suposição de que todo magnetismo destes compostos deve ser atribuído ao ferro, determinamos os valores do momento magnético do ferro  $\mu_{Fe}$  a 4,2K (saturado) e a 77K. Os valores de  $M_S$  e  $\mu_{Fe}$  estão também listados na tabela 4.3.1.1. O valor de  $\mu_{Fe}$  para  $x = 0,0$  é discrepante com os valores citados na literatura ( $\sim 1,24$ ), discrepância essa que será abordada na seção 4.3.3. Os valores de  $\mu_{Fe}$  para  $x = 0,02$  e 0,035 são iguais, o que é comum em sistemas semelhantes nesta faixa de concentração.

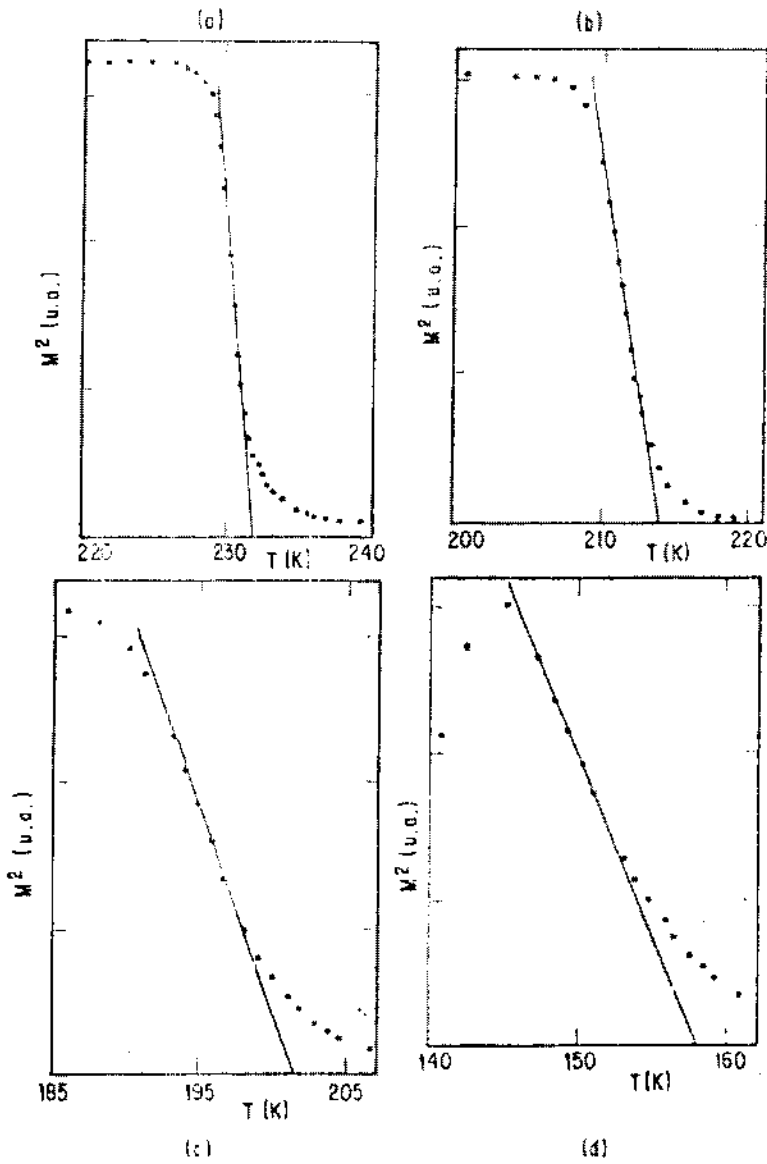


FIG. 4.3.1.1 - Curvas de  $M^2$  vs  $T$ :  $x=0,0$  (a),  $0,02$  (b) e  $0,035$  (c),  $H_{ap} = 0,15\text{kOe}$ ;  $x= 0,07$  (d),  $H_{ap} = 0,20\text{kOe}$ .

$x$	$T_C$ (K)	$M_S(4,2K)$ (emu/g)	$M_S(77K)$ (emu/g)	$\mu_{Fe}(4,2K)$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{Fe}(77K)$ ( $\mu_B$ )
0,00	232,0	61,0	57,3	1,38	1,29
0,02	213,8	53,1	52,8	1,22	1,21
0,035	201,8	-	52,1	-	1,21

Tabela 4.3.1.1 - Valores da temperatura de Curie ( $T_C$ ), da magnetização espontânea ( $M_S$ ) e do momento magnético do ferro ( $\mu_{Fe}$ ).

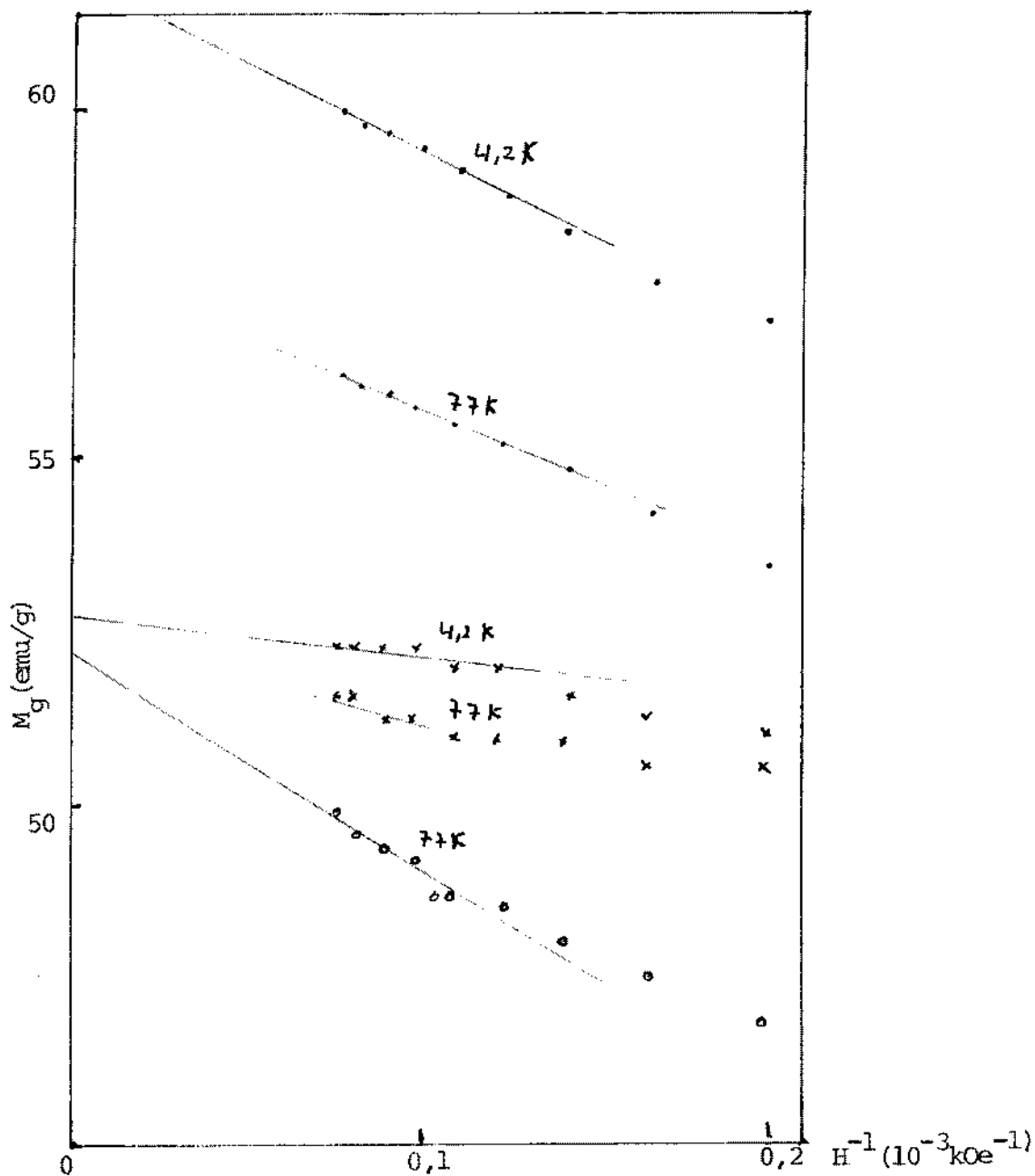


FIG. 4.3.1.2 - curvas de  $M_g$  vs  $(1/H)$ : ( $\bullet$ )  $x=0,0$  ;  
 ( $\times$ )  $x=0,02$  ; ( $\circ$ )  $x=0,035$

x	$T_F$ (0,3kOe) (K)	$T_F$ (2,0kOe) (K)	$\Delta H$ (RCZ) (kOe)	$\Delta H$ (RC) (kOe)	$H_0$ (RCZ) (kOe)	$H_0$ (RC) (kOe)
0,125	15,0	14,0	0,05	0,05	0,0	0,0
0,15	9,8	8,4	1,6	1,9	-0,1	-0,65
0,20	13,0	12,4	1,8	2,2	0,0	-1,7

Tabela 4.3.1.2 - Valores da temperatura do máximo de vidro de spin ( $T_F$ ), largura do ciclo de histerese ( $\Delta H$ ) e posição central do ciclo ( $H_0$ ).  
RCZ = amostra resfriada com campo zero; RC = amostra resfriada com campo.

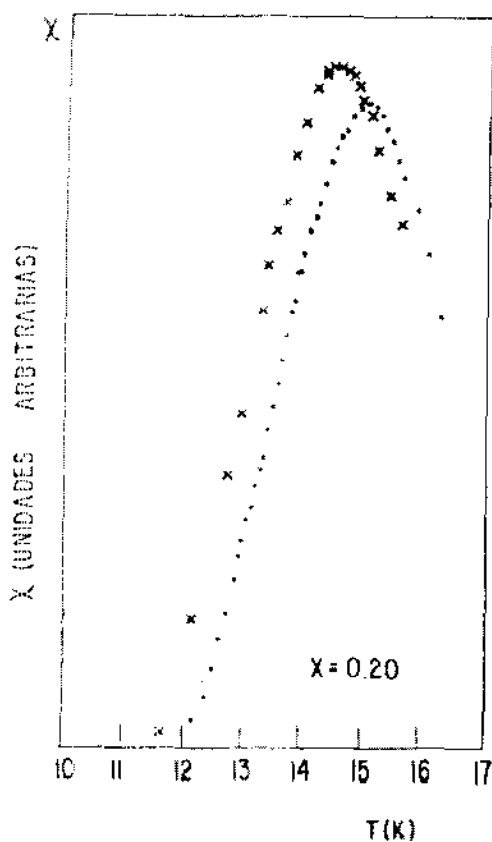


FIG. 4.3.1.3 - Suscetibilidade AC para  $x = 0,20$ :  
(x) 155 Hz ; (.) 1550 Hz.

As curvas de  $M_g$  vs  $T$  na região de concentração  $0,125 \leq x \leq 0,20$  mostram claramente um comportamento micromagnético a baixas temperaturas. As características observadas que levam a essa conclusão são as seguintes:

- i) as curvas de  $\chi_g$  vs  $T$  mostram um máximo a uma temperatura  $T_F$  e comportamento irreversível para  $T < T_F$  quando a medida é realizada após resfriar a amostra com o campo aplicado;
- ii) quando se aplica campos de medidas mais altos (no nosso caso 1kOe) o pico da suscetibilidade se alarga e o máximo se desloca para temperaturas mais baixas;
- iii) as curvas de histerese  $M_g$  vs  $H$  para  $T < T_F$  mostram dependência com a história magnética. O ciclo de histerese obtido após resfriar a amostra até uma temperatura menor que  $T_F$ , com campo aplicado, tem forma diferente e é deslocado em relação ao ciclo obtido resfriando-se a amostra com campo nulo.

A tabela 4.3.1.2 mostra os valores de  $T_F$ , obtidos com  $H_{ap} = 0,3$  e 1kOe, e dos parâmetros retirados das curvas de histerese (largura  $\Delta H$  e posição central do ciclo  $H_0$ ). Embora as curvas de  $\chi_g$  vs  $T$  para  $x = 0,125$  caracterizem um comportamento micromagnético, não se observou qualquer deslocamento do ciclo de histerese, o qual aliás é muito estreito. Este fato, associado à pequena variação de suscetibilidade na região de baixa temperatura, sugere uma possível influência da magnetização de impurezas magnéticas dissolvidas na amostra. Para  $x = 0,20$  temos, co

mo resultado adicional, medidas de suscetibilidade AC em função da temperatura (\*), as quais estão mostradas na figura 4.3.1.2, onde pode-se observar a variação de  $T_F$  quando muda-se a frequência de medida, que vai no sentido observado em outros sistemas mictomagnéticos.

O ciclo de histerese obtido para  $x = 0,20$ , para amostra resfriada com campo aplicado, tem forma diferente da normalmente encontrada em sistemas mictomagnéticos e vidros de spin, uma vez que a curva se fecha após uma ciclagem e meia de campo. Este comportamento é semelhante ao encontrado por Steiner et al (54) no sistema  $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$  para  $x = 0,894$ , o qual também apresenta comportamento mictomagnético.

#### 4.3.2 - Resultados Anômalos

O primeiro resultado experimental anômalo encontrado é o decréscimo na magnetização, quando se diminui a temperatura, obtido nas amostras de concentrações  $x = 0,02$  e  $0,035$ . Uma vez que em amostras de concentrações mais altas de alumínio encontrou-se comportamento mictomagnético, e que em outros sistemas  $A(Fe_{1-x}B_x)_2$  existem regiões de concentração em que ocorrem transições ferromagnetismo - mictomagnetismo, seria razoável admitir que algum mecanismo de congelamento deste tipo estaria causando o decréscimo na magnetização.

As curvas de  $M_3$  vs H a baixas temperaturas não confir

(\*) - As medidas de suscetibilidade AC foram gentilmente realizadas pelo Prof. A. F. Becerra do Instituto de Física da USP.

nam, porém, esta hipótese. Para  $x = 0,02$  estas curvas, embora exibindo anomalias - a inclinação inicial das curvas varia com a temperatura - são típicas de comportamento ferromagnético. A magnetização espontânea obtida a 4,2K, portanto na faixa de temperatura onde ocorre a anomalia, é consistente com a  $CeFe_2$ . Esta anomalia deve então ser atribuída à dificuldade de movimentação das paredes de Bloch, o que explicaria o decréscimo da magnetização, os efeitos de irreversibilidade termo-magnética e as anomalias nas curvas  $M_g$  vs H. Comparando-se os ciclos de histerese obtidos a 4,2K para  $x = 0,0$  e 0,02 pode-se observar que a largura do ciclo de histerese é razoavelmente maior para o 29 composto, indicando maior restrição ao movimento das paredes.

Para  $x = 0,035$  as curvas de  $M_g$  vs H se mostram bastante diferentes quando se resfria a amostra com ou sem campo aplicado, mas não foi notado nenhum deslocamento do ciclo de histerese. A largura e a remanência do ciclo para amostra resfriada com campo aplicado são maiores, fato que deve estar relacionado com os efeitos termo-remanentes observados nas curvas  $M_g$  vs T. Este fato inviabiliza pelo menos parcialmente a hipótese de micromagnetismo para esta concentração.

Outras características das curvas  $M_g$  vs H na região de baixa temperatura para  $x = 0,035$  sugerem uma explicação alternativa. Há duas características marcantes nestas curvas:

- i) a existência, nas curvas de  $M_g$  vs H para temperaturas menores que 70K, de campos de virada  $H_C$ , nos quais a concavidade da curva muda, aos quais se segue o desenvolvimento de histerese;

ii) a grande inclinação inicial destas curvas, mesmo à temperatura mais baixa (3K).

Os campos de virada  $H_C$  decrescem com a temperatura e os ciclos de histerese praticamente colapsam a  $H = 0$ , mostrando uma remanência da mesma magnitude que a encontrada a  $T = 3K$ . A  $T \sim 70K$   $H_C$  se anula e as curvas de  $M_g$  vs  $H$  tornam-se tipicamente ferromagnéticas. Esquecendo momentaneamente a curvatura inicial dos ciclos de histerese, o comportamento descrito acima pode ser atribuído ou a um congelamento das paredes de Bloch - o campo  $H_C$  seria então o campo de propagação das paredes - ou à existência de uma transição metamagnética, de algum tipo de ordem complexo a ferromagnetismo. No primeiro caso estaríamos observando um ciclo menor de histerese (ciclo no qual o campo máximo aplicado é menor que o necessário para atingir a saturação). O valor relativamente baixo do campo magnético que dispomos impossibilita uma definição a respeito das duas hipóteses. Além disso, há um complicador na análise, que é a grande inclinação inicial das curvas de  $M_g$  vs  $H$ . Essa inclinação pode ser devida ou à presença de impurezas magnéticas (o que será analisado na seção 4.3.3) ou à existência de uma componente ferromagnética em uma ordem antiferromagnética complexa. De qualquer forma, os fenômenos a que nos referimos acima - congelamento de paredes e metamagnetismo - freqüentemente aparecem associados em compostos intermetálicos de terras raras (67,68).

O segundo fato anômalo a ser analisado é o máximo de alta temperatura na magnetização observado nos compostos com  $0,07 \leq x \leq 0,20$ . O aparecimento deste máximo está ligado à exis-



tência de pontos de inflexão nas curvas de  $M_g$  vs  $H$  destas amostras. Embora seja impossível uma determinação precisa dos campos de virada ( $H_C$ ), devido ao pequeno valor máximo de campo que dispomos, a análise visual da forma das curvas revela que  $H_C$  depende fortemente da temperatura, sendo que a temperaturas próximas da temperatura do máximo de magnetização,  $H_C$  se anula.

Uma informação adicional que torna mais clara a visualização do processo de magnetização são as medidas de  $M_g$  vs  $H$  em campos de até 150kOe obtidas para  $x = 0,15$  por S. F. da Cunha (\*) no S.N.C.I. em Grenoble (figura 4.3.2.1). Estas curvas também mostram pontos de inflexão, são que caracterizando nitidamente um degrau, sendo que para campos mais altos estas curvas mostram tendência à saturação. Acima do campo de virada  $H_C$ , para as temperaturas mais baixas, estas curvas desenvolvem largos ciclos de histerese ( $\Delta H = 30kOe$  a  $4,2K$ ). Embora a magnetização para campos maiores que  $H_C$  nunca chegue à saturação, a  $4,2 K$  a magnetização a 150kOe é bastante grande (da ordem de  $27emu/g$ ), correspondendo a um valor maior que o esperado considerando-se um decaimento linear do momento magnético médio dos átomos de Fe e concentração crítica de aparecimento de magnetismo  $x_c$  da ordem de 0,25 (valor encontrado no sistema  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ). Este alto valor de magnetização revela que os momentos magnéticos devem acoplar-se paralelamente acima de  $H_C$ . A figura 4.3.2.2 mostra a variação de  $H_C$  com a temperatura, sendo que  $H_C$  foi determinado através de intersecção das seções lineares do degrau de magnetização, conforme está mostrado na figura (4.3.2.3). Na curva de

---

(\*) - S. F. da Cunha - comunicação particular.

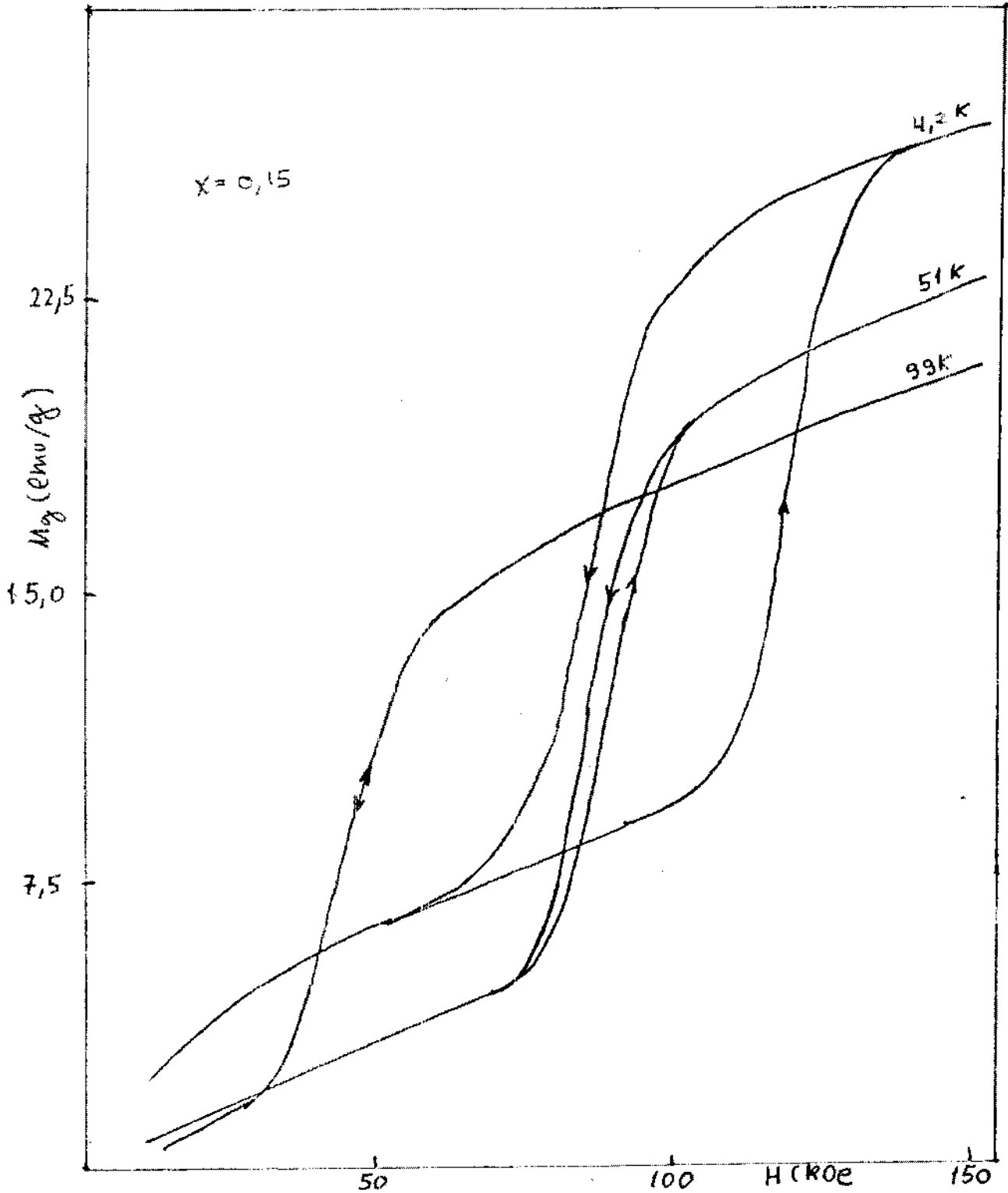


FIG. 4.3.2.1 - Curvas de  $M_g$  vs  $H$  para  $x=0,15$ , com campos de até 150 kOe (algumas temperaturas).

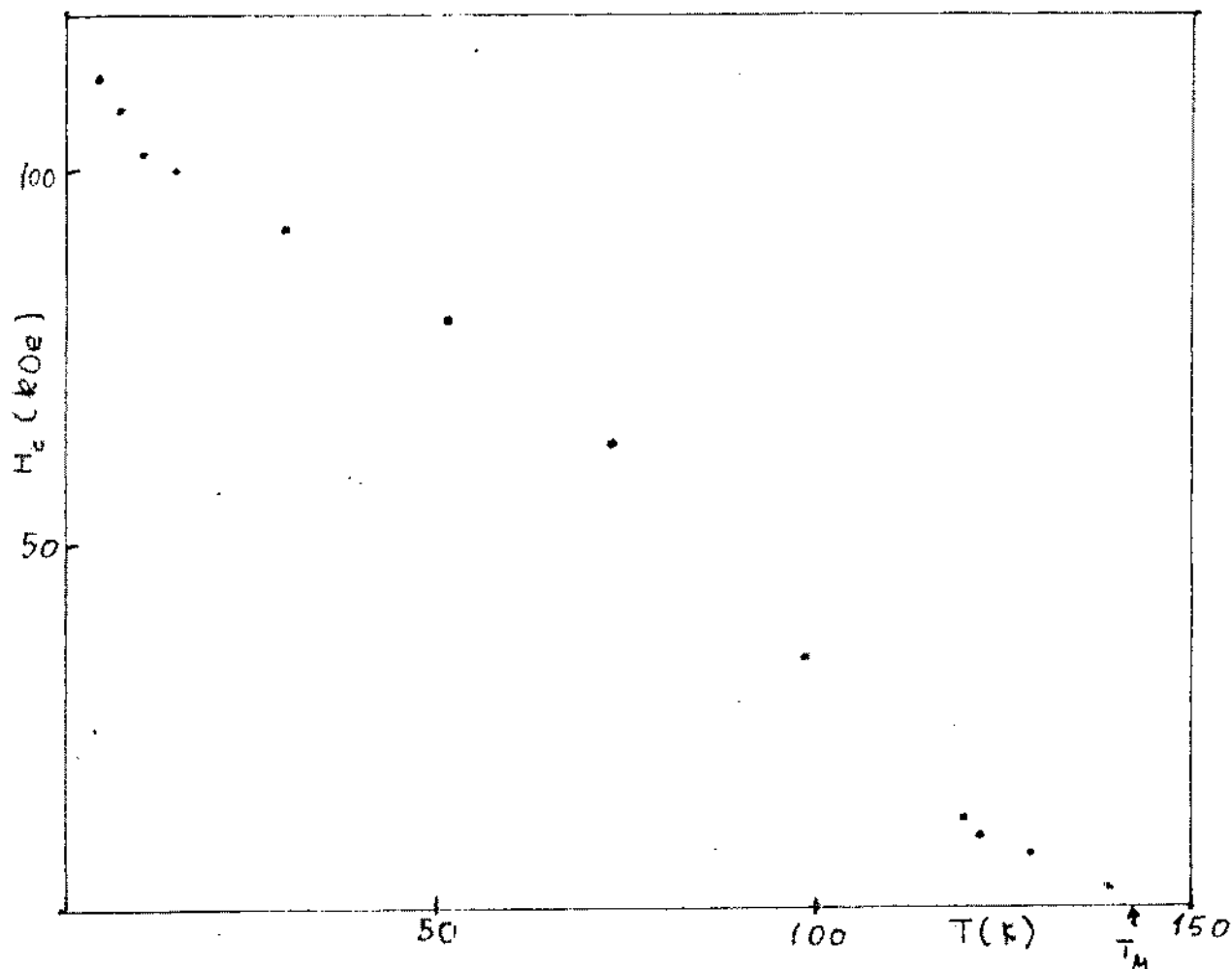


FIG. 4.3.3.2 - Variação de  $H_c$  com a temperatura.  $T_M$  é a temperatura do máximo da magnetização.

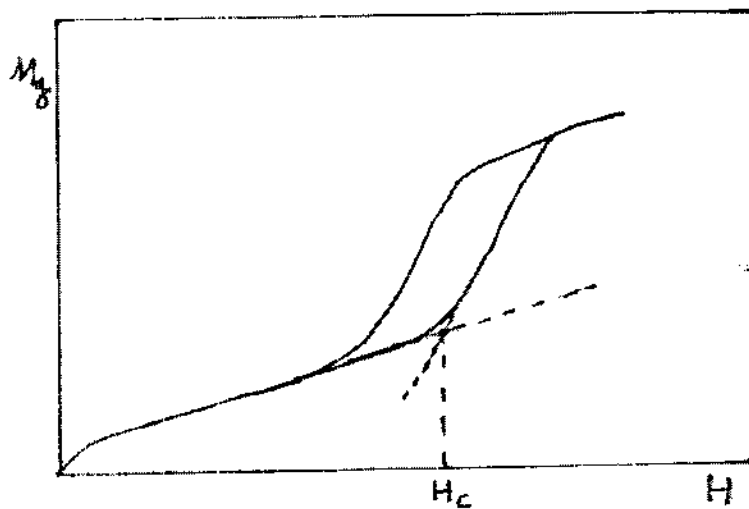


FIG. 4.3.3.3 - Determinação de  $H_c$ .

$H_C$  vs  $T$  está assinalada a temperatura do máximo de magnetização que, como se pode ver, é bastante próxima da temperatura onde  $H_C$  se anula. Estes resultados mostram um comportamento metamagnético, semelhante ao encontro em (67) e (68).

Embora as curvas de  $M_g$  vs  $H$  obtidas em nosso laboratório nunca mostrem tendências à saturação para  $H > H_C$ , a magnetização a campos da ordem de 10kOe para  $x = 0,07$  em temperaturas próximas da temperatura do máximo, atinge valores da ordem de 20 emu/g. Esta ordem de grandeza é a mesma encontrada nas amostras ferromagnéticas ( $0 \leq x \leq 0,035$ ) para temperaturas próximas de  $T_C$ . Nesse mesmo composto mediu-se a magnetização em função da temperatura a campos baixos (0,2kOe) e observou-se que para  $T > T_M$  (temperatura do máximo) a extrapolação linear de  $M^2$  vs  $T$  a  $M^2 = 0$  (figura 4.3.1.1) conduziria a uma temperatura de Curie  $T_C = 158K$ . Este resultado sugere que pelo menos em uma faixa de temperatura os momentos magnéticos devem estar se acoplando ferromagneticamente.

Fazendo um apanhado de todas as informações a respeito das anomalias encontradas pode-se chegar a algumas conclusões:

- i) para  $x = 0,02$  deve haver ordenamento ferromagnético em toda a região de temperatura de 4,2K a  $T_C = 214K$ . As anomalias encontradas devem ser atribuídas à restrição ao movimento das paredes de Bloch;

ii) dentro do que foi possível ser experimentalmente observado, os compostos com  $0,035 \leq x \leq 0,20$  devem possuir o mesmo processo de magnetização, a menos do comportamento micromagnético, encontrado a baixa temperatura nas amostras com  $0,125 \leq x \leq 0,20$ . O decréscimo da magnetização abaixo de uma certa temperatura deve ser atribuído a uma transição a um tipo de ordem com uma forte componente antiferromagnética, dando origem a uma compensação quase total dos momentos magnéticos, causando uma redução substancial na magnetização espontânea. Na faixa de temperatura onde ocorre esta ordem antiferromagnética a aplicação de um campo magnético suficientemente alto ( $H_c$ ) orienta os momentos magnéticos, caracterizando um comportamento metamagnético. No nosso caso, no qual as medidas de magnetização são realizadas com campo aplicado não nulo, os pontos de magnetização nas curvas de  $M_g$  vs  $T$  não correspondem exatamente às temperaturas de transição "anti-ferro"-ferro mas sim a temperatura  $T_0$  em que o campo crítico  $H_c$ , o qual depende da temperatura, se iguala campo de medida  $H_0$ , como mostra a figura 4.3.2.4 esquematicamente. Quando  $T_c$  é razoavelmente maior que  $T_0$ , observa-se um nítido comportamento ferromagnético, como em  $x = 0,035$ . Quando  $T_0$  é muito próximo de  $T_c$  observa-se um máximo agudo na magnetização, como em  $x = 0,07$ . Na figura 4.3.2.4 está mostrado também o comportamento típico da resistividade elétrica observado por Takeuchi ( ). A dependência da resistividade elétrica com a temperatura, apresenta um mínimo a uma temperatura próxima de  $T_0$ , um conseqüente aumento da resistividade de para temperatura decrescente. Es-

te comportamento deve ser atribuído ao aparecimento de mais um canal de espalhamento, associado à desordem dos momentos magnéticos, os quais estão menos alinhados.

A análise das curvas para as concentrações  $0,10 \leq x \leq 0,20$  não revela a existência de  $T_C$ , o que significa que ou não se atinge ordenamento ferromagnético nessas concentrações (com o valor de campo que utilizamos) ou  $T_0$  é tão próximo de  $T_C$  que torna difícil qualquer identificação  $T_C$ .

#### 4.3.3 - Análise dos Resultados de Alta Temperatura

Como foi mencionado na seção 4.2.2, algumas das ligas estudadas neste trabalho apresentam dependências não lineares da

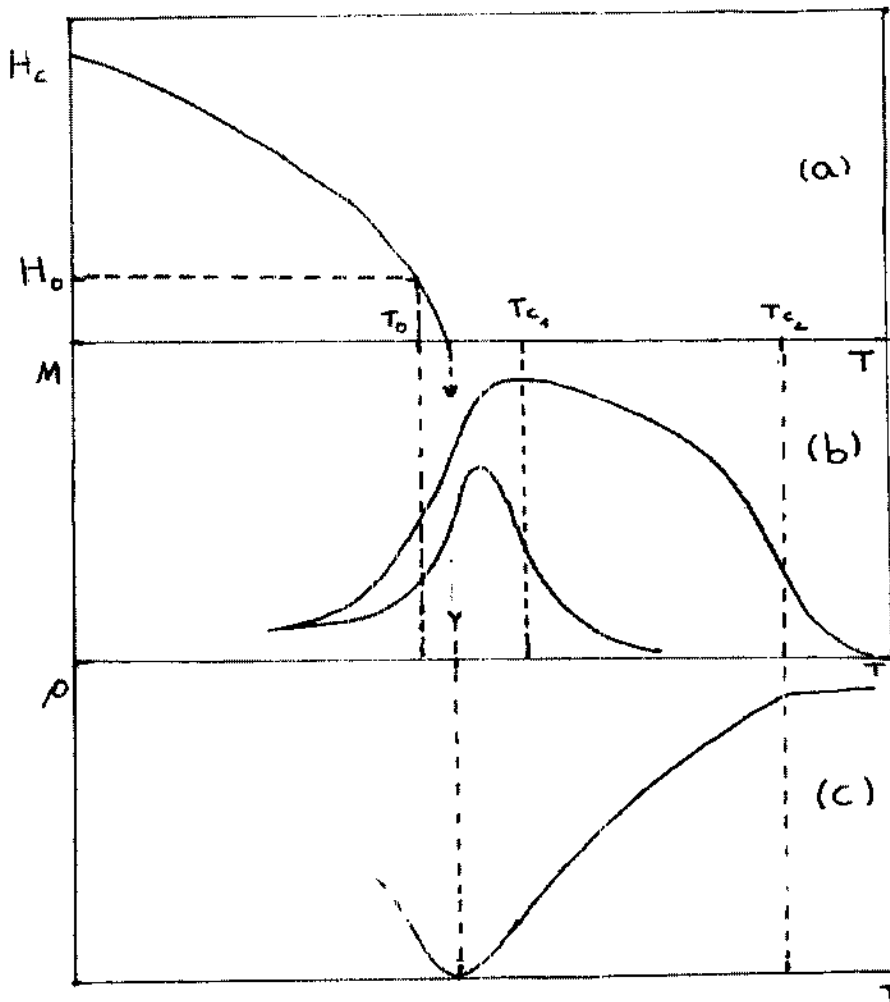


FIGURA 4.3.2.4 - (a) variação do campo crítico com a temperatura; (b) variação da magnetização com a temperatura; (c) variação da resistividade elétrica com a temperatura.

magnetização com o campo aplicado, em temperaturas bem maiores do que  $T_C$  ou  $T_M$  (temperatura do máximo de magnetização). As únicas amostras que apresentam comportamento linear à temperatura ambiente são as de concentrações  $x = 0,07$  e  $0,20$ , sendo que a linearidade ou não das curvas não segue nenhuma sistemática em função da concentração. Esta ausência de sistemática sugere que a não linearidade deva ser atribuída à presença de impurezas magnéticas. Uma outra manifestação da presença de impurezas magnéticas é o fundo de magnetização de valor relativamente alto encontrado nas curvas de  $M_g$  vs  $T$  para  $x = 0,035$ ,  $0,10$  e  $0,125$ . Para  $x = 0,10$  e  $0,125$  pode-se notar também (figuras 4.2.2.11 e 4.2.2.15) um ponto de inflexão nas curvas  $M_g$  vs  $T$  em temperaturas em que esperar-se-ia um comportamento de tipo Curie-Weiss. A presença de impurezas magnéticas em compostos intermetálicos de terras raras com metais de transição foi atribuída em (69) à oxidação da terra rara, a qual acarretaria um excesso de metal de transição na liga.

Uma avaliação de quantidade de impurezas presentes em cada amostra pode ser feita supondo-se que a campos mais altos a magnetização da impureza esteja saturada, fazendo com que a magnetização possa ser escrita a partir de um certo valor de campo como:

$$M_g(H) = M_0 + \chi_R H \quad (4.3.3.1)$$

onde  $M_0$  é a magnetização de saturação da impureza de  $\chi_R$  é a suscetibilidade real do composto. A suscetibilidade  $\chi_R$  é obtida determinando-se a inclinação da porção linear a campo alto da curva  $M_g$  vs  $H$ , e  $M_0$  é determinado extrapolando-se esta porção linear a  $H = 0$ . Conhecidos  $M_g(H)$  e  $\chi_R$  determina-se a diferença:

$$M_I(H) = M_g(H) - \chi_R H \quad (4.3.3.2)$$

e obtêm-se a dependência da magnetização da impureza  $M_I$  com o campo aplicado.

A figura 4.3.3.1 mostra esta análise feita para  $x = 0,15$  e a tabela 4.3.3.1 mostra os resultados obtidos para todas as concentrações.

A presença de impurezas magnéticas, mesmo em pequenas quantidades, prejudica a análise dos resultados, uma vez que, nesta faixa de temperatura, os compostos estudados não apresentam ordem magnética, possuindo então uma magnetização muito baixa comparativamente à da impureza (ver tabela 4.3.3.1). Para se estudar o comportamento da suscetibilidade em função da temperatura deve-se então levar em conta a contribuição da impureza.

Nos compostos com  $x = 0,07$  e  $0,20$  não foi observada a presença de impurezas magnéticas. Portanto, a análise da suscetibilidade pode ser feita diretamente através de curvas  $\chi_g^{-1}$  vs  $T$ . Para as outras composições, a hipótese mais simples que pode-se fazer é de que a magnetização da impureza não depende da temperatura. As curvas de  $\chi_g$  vs  $T$  devem então ser ajustados numericamente com a dependência funcional dada pela equação:

$$\chi_g = \chi_0 + C/(T - \theta_p)$$

onde  $\chi_0$  é a contribuição da impureza e  $C$  e  $\theta_p$  são parâmetros da lei de Curie Weiss. No ajuste,  $\chi_0$ ,  $C$  e  $\theta_p$  são parâmetros que devem ser variados.

Para  $x = 0,10$  e  $0,125$  o procedimento descrito acima não pode ser utilizado, uma vez que estes compostos apresentam pontos de inflexão na curva  $M_g$  vs  $T$ , contrariando a hipótese de magnetização da impureza independente da temperatura. Para  $x = 0,02$  e  $0,035$  o ajuste foi tentado mas não se conseguiu nenhum resultado não ambíguo. No caso de  $x = 0,02$  possivelmente por causa da proximidade de  $T_C$  com a temperatura ambiente, fazendo com que se tenha uma região muito pequena de temperatura seguindo o comportamento Curie-Weiss. No caso de  $x = 0,035$  devido a esta proximidade e ao valor da magnetização de impureza. Para  $x = 0,15$  foi conseguido um ajuste não ambíguo obten-



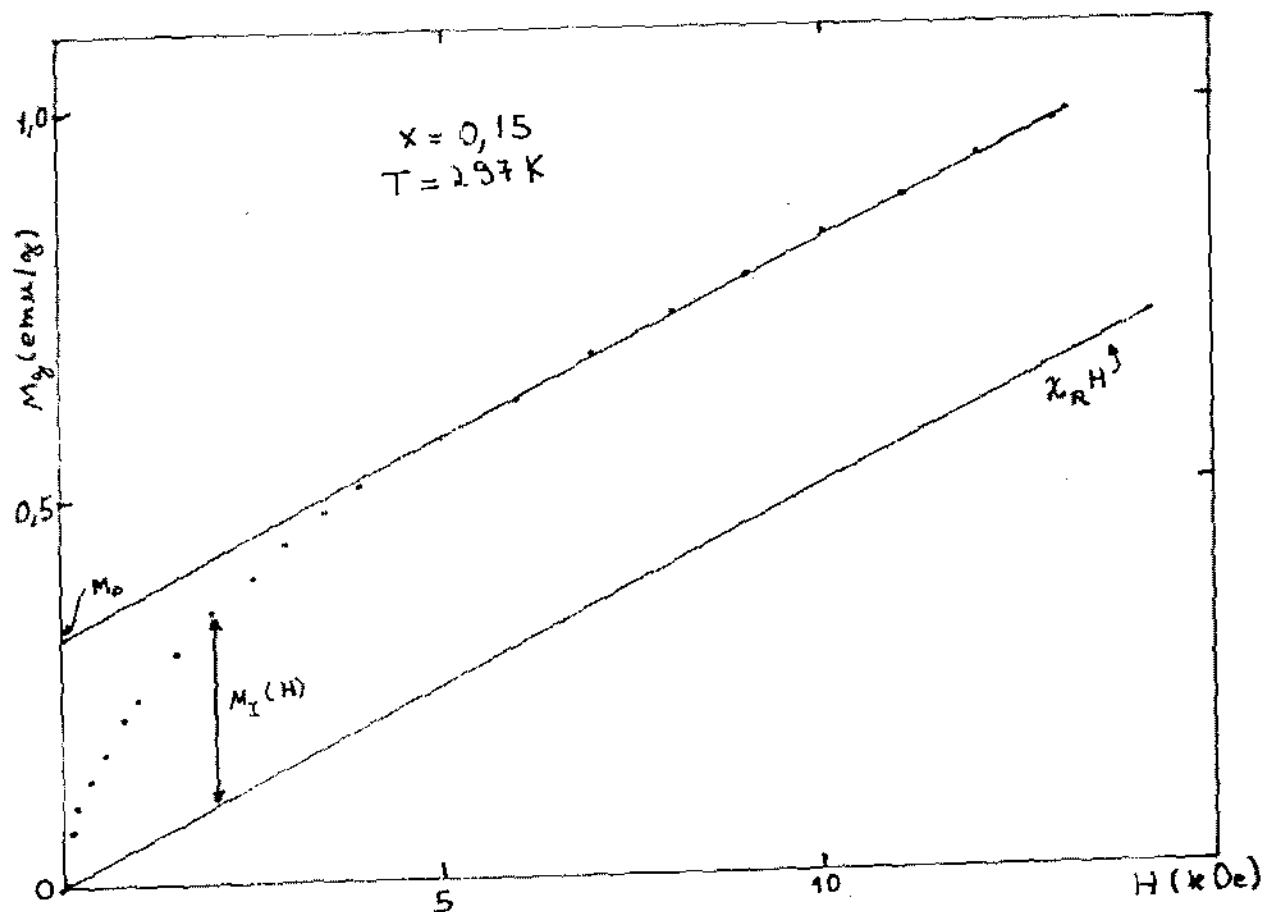


FIG. 4.3.3.1 - Análise da magnetização a temperatura ambiente para  $x = 0,15$ .

x	$M_0$ (emu/g)	$\chi_R$ ( $10^{-4}$ emu/g)	$\chi_O$ ( $10^{-3}$ emu/g)	$\chi_O/\chi_R$
0,0	4,6			
0,02	0,72	2,00	0,38	1,9
0,035	6,27	2,12	3,5	16,5
0,07	0,00	1,00	-	-
0,10	5,10	1,13	3,19	28,2
0,12	1,8	0,89	1,19	13,3
0,15	0,32	0,52	0,184	3,54
0,20	0,00	0,66	-	-

Tabela 4.3.3.1 - Resultados da análise da magnetização da impureza: magnetização na saturação da impureza ( $M_0$ ); suscetibilidade real ( $\chi_R$ ); suscetibilidade da impureza com  $H_{ap} = 1,0 kOe$ .

do-se para  $\chi_0$  o valor de  $0,124 \times 10^{-3}$  emu/g, idêntico ao obtido na análise da curva  $M_g$  vs H a temperatura ambiente. As figuras 4.3.3.2 e 4.3.3.3 mostram respectivamente os gráficos de  $\chi_g$  vs T para  $x = 0,07$  e  $0,20$ . A figura 4.3.3.4 mostra o gráfico de  $(\chi_g - \chi_0)^{-1}$  vs T para  $x = 0,15$ . A tabela 4.3.3.2 mostra os resultados obtidos na análise da suscetibilidade para  $x = 0,07, 0,15$  e  $0,20$ . Os valores de  $\theta_p$  obtidos são, como seria de se esperar, decrescentes com a concentração; e os momentos paramagnéticos médios do ferro são compatíveis com o de  $CeFe_2$  ( ) e não mostram grande variação com a concentração, analogamente ao sistema  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$  ( 7 ) em toda a faixa de  $x = 0$  a  $0,25$ .

Uma vez que foram estimadas as magnetizações de saturação de impureza, pode-se corrigir os valores de  $M_s$  e  $\mu_{Fe}$  obtidos para amostras ferromagnéticas. Os valores corrigidos ( $M_s'$  e  $\mu_{Fe}'$ ) estão listados na tabela 4.3.3.3, onde pode-se ver que o valor do momento do ferro em  $CeFe_2$  está bem mais próximo dos valores relatados na literatura.

As curvas de  $M_g$  vs H obtidas a várias temperaturas podem fornecer também um meio de se obter a suscetibilidade real destes compostos. Realizando medidas com campos suficientemente altos e a intervalos relativamente pequenos de temperatura, pode-se determinar a suscetibilidade através da equação (4.3.3.1), sem que tenha que fazer nenhuma hipótese a respeito da dependência da magnetização da impureza com a temperatura.

É importante ressaltar que apesar da análise realizada não extrai resultados de  $\theta_p$  e  $\mu_{eff}/Fe$  da maioria dos compostos, mostra que os efeitos anômalos encontrados em toda a série estudada não podem ser atribuídos à presença de impurezas magnéticas, uma vez que as amostras sem contaminação magnética mostraram o mesmo tipo de comportamento.

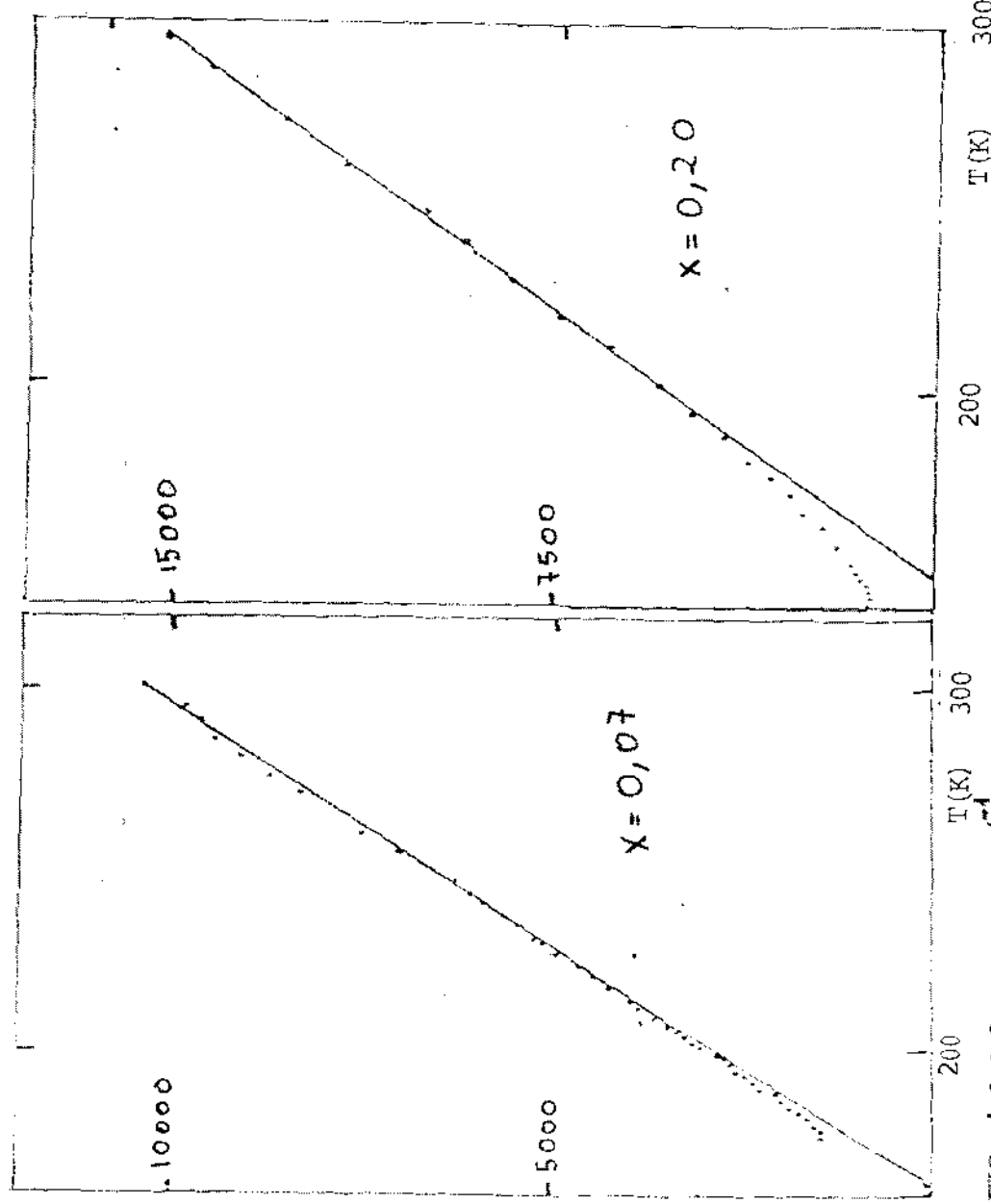


FIG. 4.3.3.2 - Curva de  $\chi_4^{-1}$  vs T.A es-  
cala vertical é  $\chi_4^{-1}$  (g/emu)

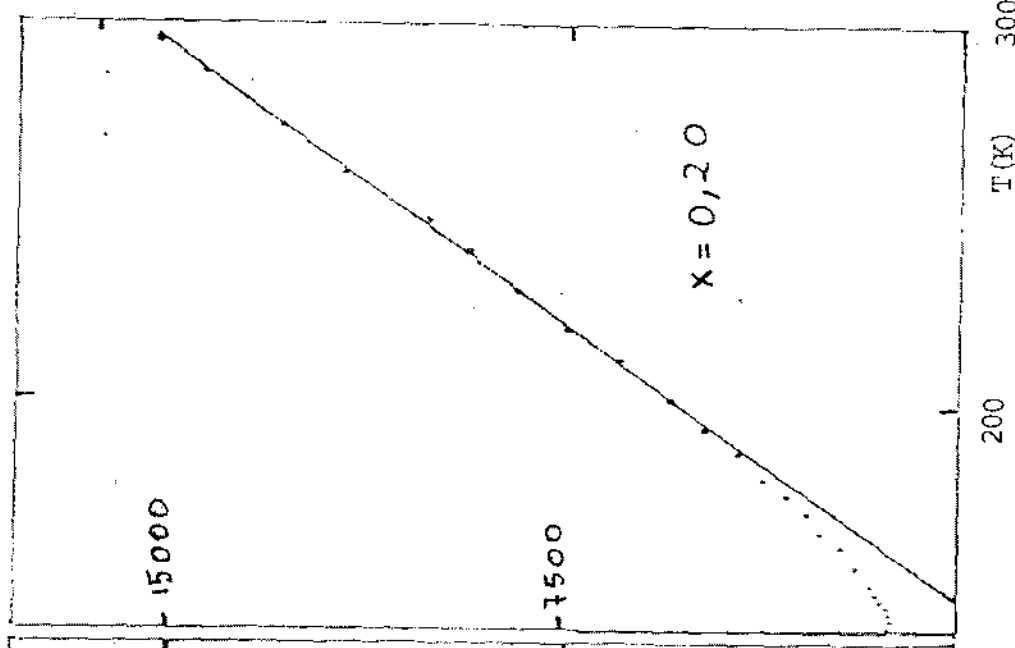


FIG. 4.3.3.3 - Curva de  $\chi_4^{-1}$  vs T.A es-  
cala vertical é  $\chi_4^{-1}$  (g/emu)

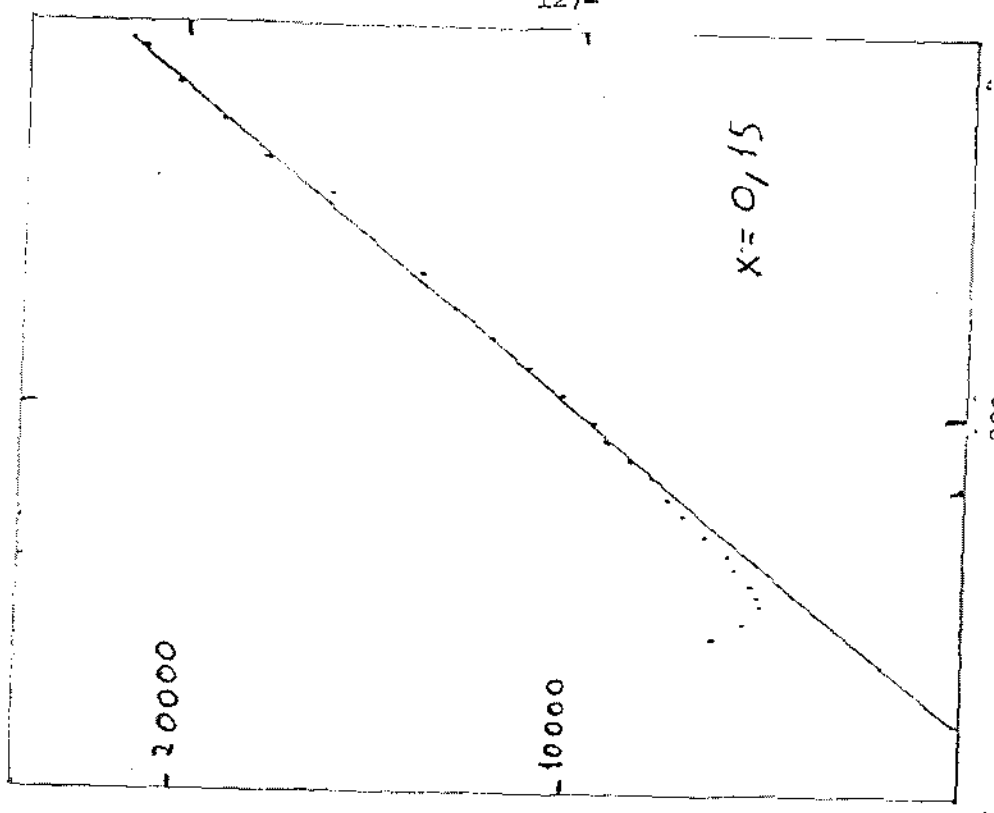


FIG. 4.3.3.4 - Curva de  $\chi_4^{-1}$  vs T.A es-  
cala vertical é  $\chi_4^{-1}$  (g/emu)

x	$\chi_o$ (emu/g)	$\theta_p$ (K)	$10^2 C$ (emu K/g)	$P_{eff}/Fe$
0,07	-	163	1,31	2,74
0,15	$0,184 \times 10^{-3}$	149	0,72	2,20
0,20	-	119	1,10	2,75

Tabela 4.3.3.2 - Resultados da análise da suscetibilidade para  $x = 0,07$  ;  $0,15$  e  $0,20$ .

x	$M_S^i$ (4,2K) (emu/g)	$M_S^i$ (77K) (emu/g)	$\mu_{Fe}^i$ (4,2K) ( $\mu_B$ )	$\mu_{Fe}^i$ (77K) ( $\mu_B$ )
0,0	56,4	52,7	1,27	1,19
0,02	52,4	52,1	1,18	1,17
0,035	-	45,8	-	1,03

Tabela 4.3.3.3 - Valores corrigidos da magnetização espontânea ( $M_S^i$ ) e do momento magnético do ferro ( $\mu_{Fe}^i$ ).

#### 4.3.4 - Análise dos Resultados em Função da Concentração

Partindo-se da constatação de que para  $x = 0,035$  ocorre uma mudança drástica no tipo de ordenamento magnético, seria interessante determinar o diagrama de fases magnético  $T$  vs  $x$  para toda a série. A determinação das temperaturas de transição "antiferromagnetismo"-ferromagnetismo, porém, envolve alguns problemas. Uma vez que a temperatura de transição depende fortemente do campo aplicado - como pode-se deduzir analisando as curvas de  $M_g$  vs  $T$  a vários campos aplicados, para  $x = 0,07$ , entre 77 e 300K, retiradas das curvas de  $M_g$  vs  $H$  - o diagrama de fases determinado não é o ideal (o ideal seria determinado a campo nulo). O critério utilizado para a determinação das temperaturas de transição  $T_A$ , foi identificá-las com a temperatura em que ocorre o ponto de inflexão do salto de magnetização nas curvas  $M_g$  vs  $T$  com  $H_{ap} = 1$  kOe. A tabela 4.3.4.1 mostra os valores de  $T_A$  obtidos desta forma, juntamente com as temperaturas do máximo de magnetização  $T_M$  e do mínimo de resistividade  $T_R$  observado em (60). Na figura 4.3.4.2 estão mostradas, como proposta de diagrama de fases magnético as curvas de  $T_C$ ,  $T_A$  e  $T_F$  vs  $x$ , juntamente com  $T_R$ , para efeito de comparação.

As figuras 4.3.4.3 e 4.3.4.4 mostram respectivamente, a variação de  $T_C(x)/T_C(0)$  e  $\mu_{Fe}(x)/\mu_{Fe}(0)$  para os sistemas  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$  e  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$  (7). Os valores de  $\mu_{Fe}$  (corrigidos) para o sistema com Ce, são os determinados a 4,2K, com exceção de  $x = 0,035$ , cujo  $\mu_{Fe}$  foi determinado a 77 K, o que implica numa relativa subestimação. Como pode-se ver na figura a queda em  $\mu_{Fe}$  e  $T_C$  é bem maior para o caso de Ce do que de Y, mesmo considerando que o valor de  $\mu_{Fe}$  para  $x = 0,035$  em  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$  está subestimado. Isto nos leva a afirmar que a concentração crítica de aparecimento de magnetismo para o sistema com Ce deve ser menor ainda que  $x_C = 0,25$ , valor encontrado para  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ .

x	$T_M$ (K)	$T_A$ (K)	$T_R$ (K)
0,035	-	68	72,0
0,07	144,5	135	130,0
0,10	143,5	141	143,0
0,125	144,5	140	144,5
0,15	143,0	140	143,0
0,20	150,0	145	152,0

Tabela 4.3.4.1 - Valores das temperaturas do máximo na magnetização ( $T_M$ ), da transição "antiferro" - ferro ( $T_A$ ) e do mínimo na resistividade ( $T_R$ ).

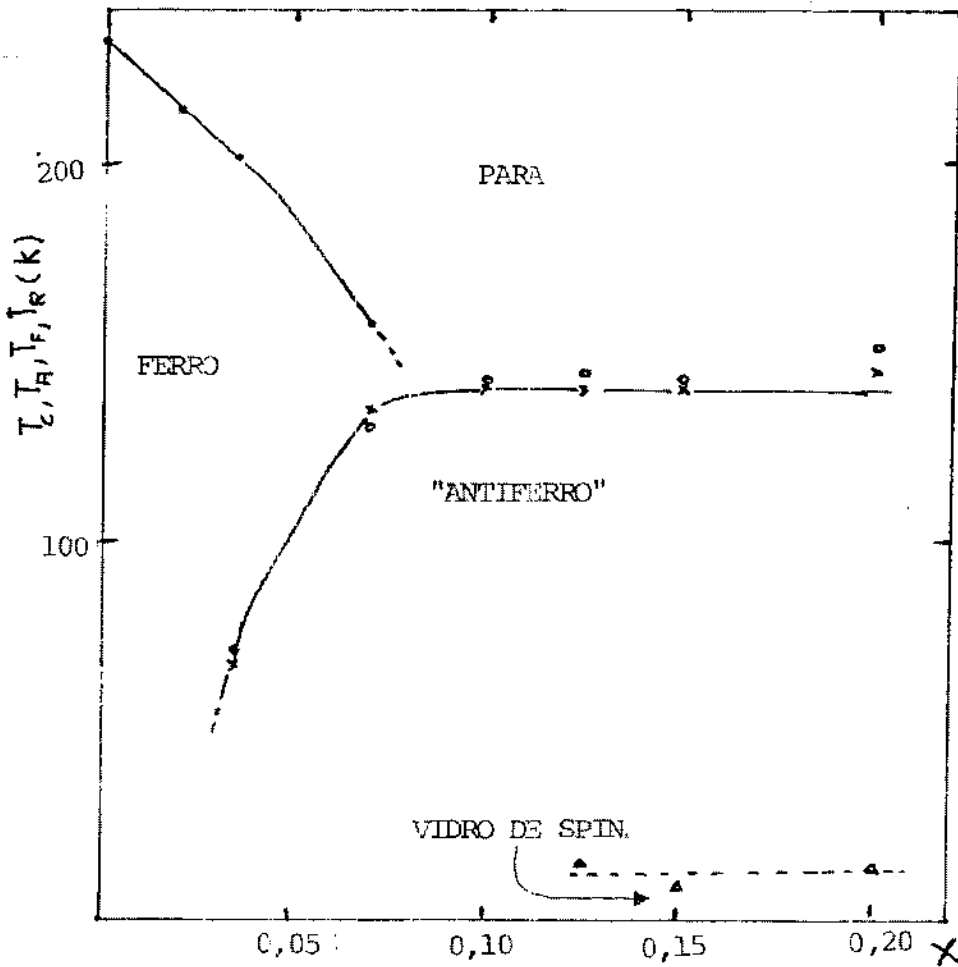


FIG. 4.3.4.1 - Diagrama de fases proposto:  $T_C$  (o),  $T_A$  (x),  $T_R$  (□),  $T_F$  (Δ).

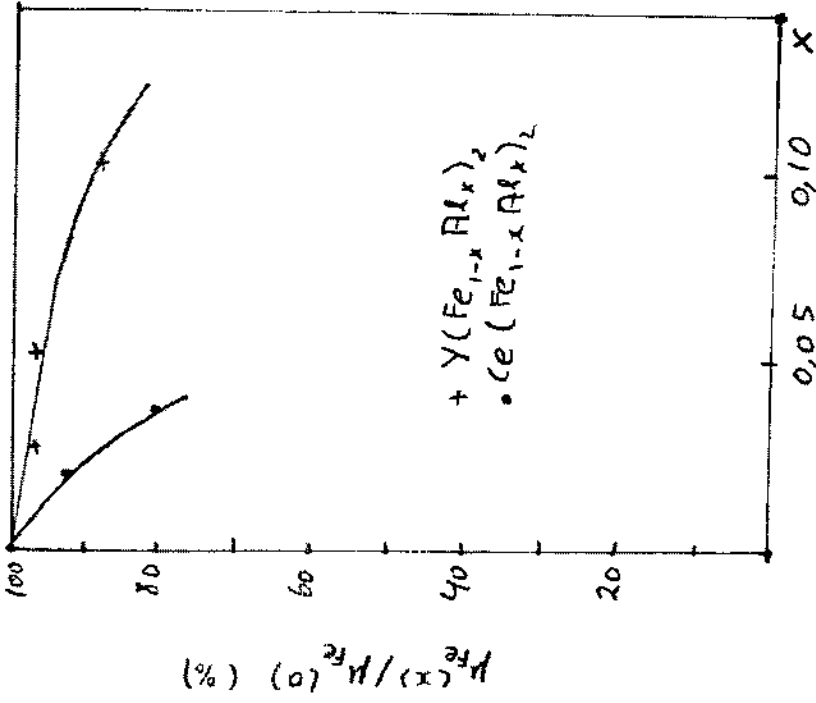


FIG. 4.3.4.3 - Variação de Fe com a concentração.

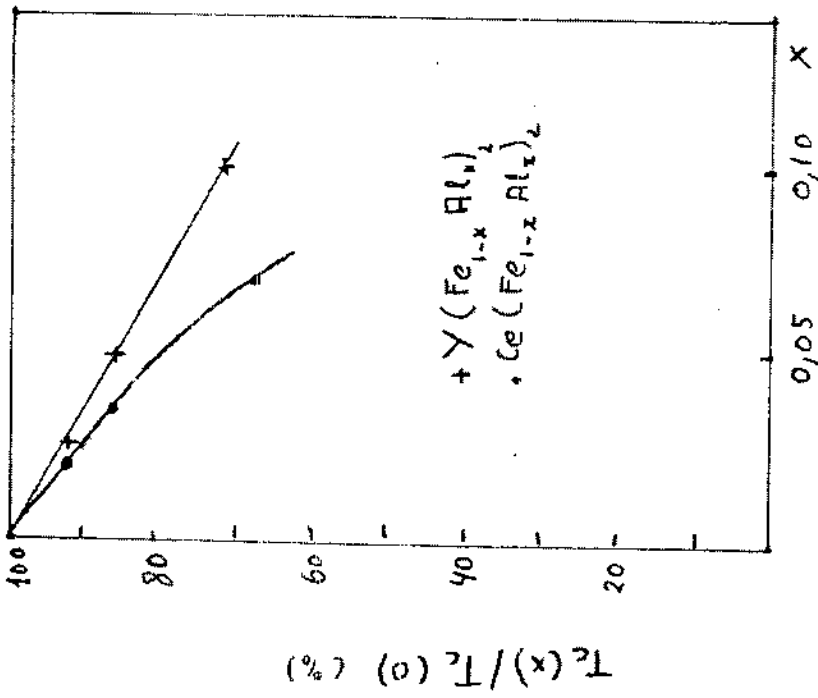


FIG. 4.3.4.2 - Variação de  $T_C$  com a concentração.

## CONCLUSÃO

A análise das curvas de magnetização ( $M_g$ ), em função da temperatura (T) e do campo magnético aplicado (H), dos compostos pseudobinários  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$  ( $x \leq 0,20$ ), indica que a substituição de Fe por Al no composto ferromagnético  $CeFe_2$  provoca uma mudança drástica no tipo de ordenamento magnético. Esta substituição, além de resultar em um enfraquecimento das interações magnéticas - causando a redução do momento magnético do ferro ( $\mu_{Fe}$ ) e da temperatura de ordem ferromagnética  $T_C$  - provoca o surgimento de comportamento metamagnético, ou seja, a transição de uma ordem "antiferromagnética" complexa - onde os momentos magnéticos se compensam pelo menos parcialmente - a uma ordem ferromagnética, quando se varia a temperatura ou o campo aplicado. Além das características acima, o sistema  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$  também mostrou comportamento micromagnético em algumas concentrações, como consequência da desordem nas interações, causada pela substituição de Fe por Al.

Nos resultados obtidos, o comportamento metamagnético foi caracterizado por saltos nas curvas de  $M_g$  vs T - decréscimo para  $x = 0,035$  e pico a alta temperatura para  $x \geq 0,07$  - e curvas de  $M_g$  vs H em que não trechos com concavidade voltada para cima. Para  $x = 0,15$ , concentração em que foram realizadas medidas de  $M_g$  vs H com campos de até 150kOe, as transições de comportamento metamagnético foram nitidamente identificadas através de degraus nas curvas de  $M_g$  vs H. Os saltos na magnetização em função da temperatura e os campos críticos  $H_C$  de transição puderam ser mútua e coerentemente explicados, além de poderem ser identificados com um mínimo na resistividade elétrica observado por Takeuchi (60) nestes compostos. A temperatu-



ra do mínimo na resistividade corresponderia à temperatura em que  $H_C$  se anula ou ao salto na magnetização se a medida fosse realizada a campo zero. A forma das curvas  $M_g$  vs  $T$  pode também ser explicada através do seguinte raciocínio: se a temperatura  $T_0$  na qual o campo crítico  $H_C$  se iguala ao campo de medida é muito menor que  $T_C$ , a curva de  $M_g$  vs  $T$  mostra claramente comportamento ferromagnético em uma certa região de temperatura, como em  $x=0,035$ ; se  $T_0$  é próximo de  $T_C$  a curva de  $M_g$  vs  $T$  deverá mostrar um pico agudo, como observado para  $x=0,07$ .

As variações de  $T_C$  e  $T_A$  ( $T_A$  = temperatura de transição "antiferro" - ferromagnética) e  $T_F$  em função da concentração geram um diagrama de fases magnético singular entre os pertencentes ao grupo de compostos  $A(Fe_{1-x}Al_x)_2$  ( $A$  = terra rara ou isoeletrônico, sem momento magnético). Consideramos que o sistema  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$  pertence a este grupo, uma vez que as evidências reunidas neste trabalho (análise dos parâmetros de rede cristalina, variação de  $T_C$  e  $\mu_{Fe}$  com a concentração) levam à conclusão de que o íon  $Ce$  é sempre tetravalente no sistema  $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ . A variação de  $T_C$  e  $\mu_{Fe}$  em função da concentração mostram uma queda bem mais acentuada que em  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$  por exemplo, fazendo com que a concentração crítica de aparecimento de magnetismo  $x_C$  seja ainda menor que o valor encontrado neste sistema ( $x_C = 0,25$ ). O aparecimento de comportamento micromagnético - caracterizado por máximos na suscetibilidade a uma temperatura  $T_F$ , efeitos de irreversibilidade para  $T < T_F$  e ciclos de histerese deslocados - não é um fato singular entre os sistemas  $A(Fe_{1-x}Al_x)_2$  (7).

Para  $x \geq 0,125$  o comportamento magnético guarda alguma

semelhança com o sistema Fe-Al (31). Neste sistema algumas ligas mostraram curvas de  $M_g$  vs T em que havia um pico de vidro de spin, seguido por uma região plana de magnetização, seguida por sua vez por um máximo de alta temperatura. Esta região intermediária de temperatura foi relacionada com um comportamento "antiferromagnético parasita", o qual não foi explicado a fundo em (31).

O desenvolvimento deste trabalho, em um primeiro momento, deverá ser o de suprir algumas deficiências. Em primeiro lugar, eliminar as impurezas magnéticas que parecem estar presentes em nossas amostras. Algumas poucas tentativas sem sucesso já foram feitas em nosso laboratório - fabricação de ligas fora da estequiometria e tratamentos térmicos diversos - e um esforço razoável deverá ser dispendido nessa direção. Em segundo lugar, deve-se determinar com maior exatidão o limite de solubilidade da fase cúbica  $MgCu_2$  e a possível formação de compostos com estrutura hexagonal  $MgZn_2$  para  $x \geq 0,20$ .

Em um segundo momento deve-se caracterizar mais claramente o comportamento magnético de algumas concentrações, realizando medidas a campos altos, principalmente para  $x = 0,035$ . Esta tarefa poderá ser cumprida brevemente, uma vez que está sendo montado em nosso laboratório um magneto supercondutor que produzirá campos de até 80kOe e funcionará acoplado ao magnetômetro de amostra vibrante.

Finalmente, o papel do Ce nestes compostos deverá ser discutido mais profundamente, uma vez que, em geral, o comportamento magnético observado neste trabalho (metamagnetismo, pare-

des de Bloch congeladas, etc.) geralmente aparecem em compostos com uma grande anisotropia magnética (e.g.  $(Tb_{0,5} Y_{0,5}) Ni$  (68) sendo que nos outros  $A(Fe_{1-x} Al_x)_2$  não são observados estes efeitos.

REFERÊNCIAS

- 1 - K.H.J. Buschow - " Intermetallic Compounds of Rare Earths and 3d metals " - Rep. Prog. Phys. 40 (1979) 1179.
- 2 - K.H.J. Buschow - " Intermetallic Compounds of Rare Earths and non-magnetic metals " - Rep. Prog. Phys. 42 (1979) 1374-1477.
- 3 - H.R. Kirchmayr , C.A. Poldy - " Magnetic Properties of Intermetallic Compounds of Rare Earth Metals " - Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths (1979) cap.14 , editado por K.A. Gschneidner e L. Eyring , Nort-Holland Publishing Company.
- 4 - E. Burzo - " Recent Developments in the study of Rare Earth-Transition Metal Compounds " - Lecture delivered at the Vth School on Theoretical Physics , Silesian University , 18 - 25 sep. 1980.
- 5 - W. Steiner - " Magnetization Processes Caused by Iron substitution in Cubic Laves Phases " - J.Magn. Magn. Mat. 14 (1979) 47-49.
- 6 - G. Hilscher - " Onset of Magnetism in Concentrated Ternary Alloys II " - J. Magn.Magn. Mat. 27 (1982) 1-31.
- 7 - G. Hilscher , R. Grossinger , V. Sechovsky e P. Nozar - "The Extent of Localization in  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$  and  $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$  - a comparison of magnetic properties " - J.Phys. F: Met. Phys. 12 (1982) 1209-26.
- 8 - B.R. Coles , B.V.B. Sarkissian and R.H. Taylor - " The Role of finite Magnetic Clusters in Au-Fe alloys near the Percolation concentration " - Philos. Mag. B , 37 (1978) 489-498.
- 9 - H. Maletta - " Evidence of a Ferromagnet-Spin Glass Transition " J. Appl. Phys. 50 (1979) 7312-13.

- 10 - S.G. Sankar e W.E. Wallace - " Magnetic Properties of  $\text{ScFe}_{2-2x}\text{Al}_{2x}$  " - Magnetism Letters 1 (1976) 3-5.
- 11 - A.E. Dwight , C.W. Kimball , R.S. Preston , S.P. Taneja e L. Weber - " Crystallographic and Mössbauer study of  $(\text{Sc},\text{Y},\text{In})(\text{Fe},\text{Al})_2$  intermetallic compounds " - J. Less Comm. Met. 40 (1975) 285-291.
- 12 - A.Y. Takeuchi e S.F. da Cunha - " Electrical Resistivity of the pseudo-binary compound  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$  " - J. Magn. Magn. Mat. 30 (1982) 135-137,
- 13 - S.F. da Cunha , D.F. Franceschini , S. Senoussi e A.Y. Takeuchi - " Magnetic behaviour of the Intermetallic Compound  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$  " - J. Phys. F: Met. Phys. 12 (1982) 3083-08.
- 14 - K.H.J. Buschow e J.S. van Wieringen - " Crystal Structure and magnetic properties of Cerium - Iron Compounds " - Phys. Stat. Sol. 42 (1970) 231-239.
- 15 - E.C. Stoner - " Collective Electron Ferromagnetism " - Proc. R. Soc. London A 165 (1938) 372-414.
- 16 - J. Hubbard - " Electron Correlations in Narrow Energy bands " -Proc. R.Soc. London A 276 (1963) 238-257.
- 17 - P.W.A. Anderson - " Localized Magnetic States in Metals " - Phys. Rev. 124 (1961) 41-53.
- 18 - C.M. Hurd - " Varieties of Magnetic Order in Solids " - Contemp. Phys. 23 (1982) 469-493.
- 19 - M.A. Ruderman e C. Kittel - " Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons " - Phys. Rev. 96 (1954) 99-102
- 20 - K. Yosida - " Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys " - Phys.rev. 106

(1957) 893-898.

- 21 - Ver M.H. Bancroft - Phys. Rev. B 2 (1970) 2597.
- 22 - P.A. Beck - Met. Trans. 2 (1971) 2015.
- 23 - P.J. Ford - " Spin Glasses " - " Contemp. Phys. 23 (1982) 141-168.
- 24 - V.Cannella e J.A. Mydosh - " Magnetic Ordering in Gold-Iron Alloys"  
- Phys. Rev. B 6 (1972) 4220-4237 .
- 25 - J.L. Tholence - " Frequency Dependence of the Susceptibility of  
Spin Glasses " - J. Appl. Phys. 50 (1979) 7310-7312.
- 26 - J.L. Tholence e R. Tournier - " Susceptibility and Remanent Magneti  
zation of a Spin Glass " - J. Physique Coll. C4 35 (1974) C4 -229.
- 27 - C.N. Guy - " Spin Glasses in Low DC Fields : II. Magnetic Viscosity"  
- J. Phys. F: Met. Phys. 8 (1978) 1309-19.
- 28 - J.A. Mydosh - " Spin Glasses and Mictomagnets " -- A.I.P. Conf. Proc.  
24 (1975) 131-136.
- 29 - J.A. Mydosh - " Spin Glasses - Recent experiments and systems " -  
J. Magn.Magn. Mat. 7 (1978) 237.
- 30 - R.B. Goldfarb e C.E. Patton - " Superparamagnetism and Spin Glass  
freezing in Nickel-Manganese alloys " - Phys. Rev. B 24 (1981)1360.
- 31 - R.D. Shull , H. Okamoto e P.A. Beck - " Transition from Ferromagne  
tism to Mictomagnetism in Fe-Al alloys " - Sol. State Comm. 20  
(1976) 863.
- 32 - B.V.B. Sarkissian - " Low Field Susceptibilities of Rare Earth Spin  
Glass alloys : The role of Single Ion Anisotropy " - J. Phys. F :  
Met. Phys. 7 (1977) 1139-143.
- 33 - G. Heber - " Spin Glasses - Models and Typical Properties " - Appl.

- Phys. 10 (1976) 101-110.
- 34 - A. Blandin - " Theories versus Experiments in the SpinGlass Systems "  
- J. Physique Cl. C 6 39 (1978) 1499.
- 35 - R. Ramal e J. Souletie - " Spin Glasses " - editado pelo C.N.R.S.  
(1981).
- 36 - S.F. Edwards e P.W. Anderson - J. Phys. F: Met. Phys. 5 (1975)  
965.
- 37 - D. Sherrington e S. Kirkpatrick - " Solvable model of a Spin Glass "  
- Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1792 .
- 38 - L. Néel - Comptes Rendus ( Paris ) 228 (1949) 664.
- 39 - J. Souletie - " Hysteresis and after-effects in massive substances  
from Spin - Glasses to the sand hill " - J. Physique 44 (1983) 1095  
1116.
- 40 - A. Iandelli e A. Palenzona - " Crystal Chemistry of Intermetallic  
Compounds " - Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths  
K.A. Gschneidner, Jr e L. Eyring editores , North-Holland Publi-  
shing Co. (1979).
- 41 - C. Kittel - Introduction to the Solid State Physics - Advanced Topic  
M ( J. Wiley ).
- 42 - D. Bloch e R. Lemaire - " Metallic Alloys and Exchange-Enhanced Pa-  
ramagnetism . Application to Rare-Earth-Cobalt Alloys " - Phys. Rev.  
B 2 (1970) 2648-2650.
- 43 - E. Burzo - " Magnetic and Crystallographic Properties of Rare-Earth  
and Yttrium - Iron Laves Phases " - Z. Angew. Phys. 32 (1971) 127  
-132.
- 44 - J. Ilarraz e A del Moral - " Mean Field Exchange Constants in Rare-

- Earth-Fe<sub>2</sub> Laves Phase Compounds " - Phys. Stat. Sol. (a) 57 (1980) 89-98.
- 45 - C. Meyer, F. Hortman - Boutron, Y. Gros, Y. Bertier - " Detailed studie of NdFe<sub>2</sub> and additional results relative to PrFe<sub>2</sub> and Yb-Fe<sub>2</sub> - Comparison with other RE-Fe<sub>2</sub> compounds " - J. Physique 42 (1981) 605.
- 46 - K.H.J. Buschow e A.M. van Diepen - Phys. Rev. B 8 (1973) 5134-5138.
- 47 - U. Atzmony e M.P. Dariel - " Magnetic Anisotropy and Hiperfine Interactions in CeFe<sub>2</sub>, GdFe<sub>2</sub> and LuFe<sub>2</sub> " - Phys. Rev. B 10 (1974) 2060.
- 48 - G. Hilscher - " Onset of Magnetism in Concentrated Ternary Alloys" - J. Magn. Magn. Mat. 25 (1982) 229-250.
- 49 - K.H.J. Buschow - " Crystal Structure and Magnetic Properties of Y(Fe<sub>2x</sub>Al<sub>2-2x</sub>) Compounds " - J. Less Comm. Met. 40 (1975) 361-363.
- 50 - M.J. Besnus, P. Bauer, M. Génin - " Magnetic and <sup>57</sup>Fe Mössbauer Study of Y(Fe<sub>1-c</sub>Al<sub>c</sub>)<sub>2</sub> alloys: Local Environment Effects " - J. Phys. F : Met. Phys. 18 (1978) 191.
- 51 - V. Jaccarino e L.R. Walker - " Discontinuous occurrence of localized moments in metals " - Phys. Rev. Lett. 15 (1965) 258-259.
- 52 - R. Grossinger, G. Hilscher e G. Wiesinger - " Temperature and concentration dependence of Magnetization, Magnetocrystalline Anisotropy and Hyperfine parameters in Zr(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> " - J. Magn.Magn.Mat. 23 (1981) 47-58.
- 53 - W. Steiner, R. Haferl, H. Ortbauer e S. Wolfram - " Magnetic Properties of Y(Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>, x < 0.2 " - J. Magn.Magn. Mat. 15-18 (1980) 1185.
- 54 - E. Burzo - Solid State Comm. - 25 (1978) 525.



- 55 - A. Opelt e K.H.J. Buschow - Phys Rev. B 13 (1976) 4698.
- 56 - G. Hilscher , E. Gmelin - J. Phys. Coll. 39 C6 774-5.
- 57 - Y. Muraoka , M. Shiga e Y. Nakamura - " Magnetic Properties and Mossbauer Effects of  $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$  " - J. Phys. F : Met. Phys. 9 (1979) 1889-1904.
- 58 - G. Wiesinger e G. Hilsher - " Range of Magnetic Order in  $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$  (  $0 \leq x \leq 1$  ,  $1.8 \leq y \leq 2.1$  ) " - J. Phys. F: Met. Phys. 12 (1982) 497.
- 59 - T.B. Reed - " Arc Techniques for Materials Research " -
- 60 - A.Y. Takeuchi - Tese de Mestrado - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (1982).
- 61 - S. Foner - " Versatile and Sensitive Vibrating Sample Magnetometer " - Rev. Sci. Instr. 30 (1959) 548-557.
- 62 - S. Foner - " Further Improvements in Vibrating Sample Magnetometer Sensitivity " - Rev. Sci. Instr. 46 (1975) 1425.
- 63 - C.N. Guy e W. Howarth - " Non-uniform Magnetization and the Vibrating-sample Magnetometer " - J. Phys. C : Sol. State Phys. 11 (1978) 1635-1650.
- 64 - A. Zieba e S. Foner - " Detection coil, Sensitivity function, and Sample Geometry Effects for Vibrating Sample Magnetometers " - Rev. Sci. Instr. 53 (1982) 1344-1354.
- 65 - A.W. Pacyna - " General Theory of Signal Induced in a Vibrating Magnetometer " - J. Phys. E: Sci. Instr.
- 66 - K.N.R. Taylor e M.I. Darby - " Physics of Rare Earth Solids " -

(1972) Chapman and Hall

- 67 - G.J. Primavera e K.N.R. Taylor - " Magnetic Transitions in the Rare Earth Intermetallic Compounds  $R_3Ni$  e  $R_3Co$  " - J. Phys. F : Met. Phys. 2 (1972) 761-770.
- 68 - D. Gignoux e R. Lemaire - " Narrow Domain Wall Propagation and Metamagnetic Properties of a  $Tb_{0.5}Y_{0.5}Ni$  Single Crystal " - Sol. State Comm. 14 (1974) 877-882.
- 69 - E.W. Lee e G.M. Choudhury - " The Oxidation of some Rare-Earth Compounds ,  $RCo_2$  and  $RNi_2$  " - J. Less Comm. Met. 46 (1976) 305-310.

“Comportamento magnético dos compostos  
pseudo- binários Ce  
(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (x ≤ 0,20)”

Dante Ferreira Franceschini Filho

Tese apresentada no Centro Brasileiro de  
Pesquisas Físicas, fazendo parte da Banca  
examinadora os seguintes Professores:

Sonia Franco da Cunha – Presidente/CBPF

Paulo Henrique Porcheto Domingues – UFRJ

Amós Troper – CBPF