

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ALEXANDRO MASIOLI DOS SANTOS

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
MAGNETOCALÓRICAS DO COMPOSTO
LaFe₁₃ COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE
Fe POR Al e/ou Co.**

Vitória

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ALEXANDRO MASIOLI DOS SANTOS

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
MAGNETOCALÓRICAS DO COMPOSTO
LaFe₁₃ COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE
Fe POR Al e/ou Co.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Físicas do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Físicas.

Orientador: Prof. Dr. Edson Passamani Caetano

Co-orientador: Prof. Dr. José Rafael Cápua Proveti

Vitória

2006

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Jeremias e Letre, pelo seu amor e dedicação nesta longa jornada chamada vida.

A meu grande amor, Liliane, pelo seu apoio e compreensão em todos os momentos.

À minha amada irmã Alex Sandra, por sempre estar ao meu lado em todos os grandes momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Edson Passamani Caetano e José Rafael Cápua Proveti, por toda compreensão, conselhos, incentivos e dedicação prestados ao longo de todo o trabalho;

Aos professores Carlos Larica, Evaristo Nunes Filho, Armando Biondo Filho e Armando Takeuchi, pela ajuda e conselhos durante as várias apresentações no LEMAG;

Ao aluno de doutorado Rodrigo Dias Pereira, pelo companheirismo, conselhos e ajudas prestadas durante todas as fases de elaboração deste trabalho;

À todos os colegas do LEMAG (Paulo, Célio, André, Fábio, Breno, Thiago, Aline, Farlei) pelo companheirismo e ajuda, prestados durante os dois anos de convivência;

Ao técnico responsável pelo difratômetro de raio-X, Paulo César Martins.

À CAPES pela ajuda financeira durante 11 meses de realização deste trabalho;

Ao Dr. Ângelo Gomes e ao Dr. Luiz Guivelder pelas medidas de magnetização realizadas no PPMS da UFRJ;

Aos amigos e padrinhos Alex Renã e Paulo Sergio Sagrilo pela amizade e companheirismo durante a longa jornada da graduação e pós-graduação.

RESUMO

A influência da dopagem do Co nas propriedades hiperfinas, estruturais e magnéticas do composto $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$ ($x=0,04, 0,08$ e $0,12$) foram estudadas utilizando-se técnicas de espectroscopia Mössbauer, difração de raios-X e magnetização respectivamente. A estabilização da estrutura NaZn_{13} por átomos de Al e as propriedades magnéticas também foram investigadas em amostras sem dopagem de Co, onde uma alta fração da fase α -Fe segregada é observada para concentrações de Al inferiores a 0,10, indicando um limite de solubilidade para Al. Os espectros Mössbauer indicam que os átomos de Fe encontram-se em um meio desordenado quimicamente, onde esta desordem está relacionada com a substituição de átomos de Al e/ou de Co. A temperatura de ordenamento magnética do composto varia de 195 K a 360 K de acordo com a concentração de Co. Existe também um aumento do momento magnético efetivo do Fe com o aumento da “dopagem” de Co. Campos magnéticos aplicados induzem transições de uma fase antiferromagnética (AFM) para uma ferromagnética (FM), onde o valor do campo magnético crítico depende da concentração de Co, sendo aproximadamente 5 T para $x = 0$ e 0,5 T para $x = 0,04$, no composto $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$. Para $x > 0,04$, os compostos comportam-se como FM para campos de 0,04 T. O efeito magnetocalórico também foi estudado em compostos com Al, o campo induzido obtido a 5 T causa uma máxima variação de entropia magnética que permanece quase constante em torno de -5 J/kgK para valores de x até 0,12, referente a transição FM – PM. Transição metamagnética AFM – FM, observada em compostos de Al livres de Co, produz uma variação de entropia de 13 J/kgK em torno de 11 K.

ABSTRACT

The influence of Co doping on the hyperfine, structural, magnetic properties of $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.88}\text{Al}_{0.12}]_{13}$ ($x = 0, 0.04, 0.08$ and 0.12) compounds was investigated by Mössbauer spectroscopy, x-ray diffraction, magnetization. Stabilization of the NaZn_{13} structure by Al atoms was also investigated in Co undoped samples and a relatively large amount of α -Fe segregated phase was observed for Al content lower than 0.10, which indicate a solubility limit for Al substitution. The Mössbauer spectra indicate that Fe atoms see a chemically disordered environment, which is related to the presence of substitutional Al and/or Co atoms. The compound magnetic ordering temperature varies from 195 to 360 K and can be set according to the Co content. An enhancement of the Fe effective magnetic moment with increasing Co doping has also been observed. The applied magnetic field induces antiferromagnetic (AFM) to ferromagnetic (FM) phase transition, with a field value depending on the Co concentration, and is about 5 T for $x = 0$ and about 0.5 T for $x = 0.04$ in the composition $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.88}\text{Al}_{0.12}]_{13}$. For $x > 0.04$, the compounds behave as FM for measuring field of 0.04 T. Magnetocaloric effect has also been studied: in Al compounds the field-induced maximum magnetic entropy variation obtained at 5 T remains almost constant at about -5 J/kg K for x values up to 0.12. Metamagnetic AFM-FM transition observed in Co free Al compound has entropy variation of 13 J/kg K at about 11 K.

SUMÁRIO

RESUMO.....	5
ABSTRACT	6
SUMÁRIO.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABELAS	14
CAPÍTULO 1	15
INTRODUÇÃO	15
1.1 – OBJETIVOS.....	17
CAPÍTULO 2	19
ESTADO DA ARTE	19
2.1 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	19
2.2 – PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	23
2.2.1 – Composto LaFe ₁₃ “dopado” com Al.....	23
2.3 – EFEITO MAGNETOCALÓRICO	28
2.3.1 – Aspectos Teóricos (EMC)	30
CAPÍTULO 3	36
ASPECTOS EXPERIMENTAIS.....	36
4.1 – CÁLCULO DAS MASSAS.....	38
3.2 – FORNO A ARCO VOLTAICO	40
3.3 – TRATAMENTO TÉRMICO.....	42
3.4 – TÉCNICAS DE ANÁLISE.....	43
3.4.1 – Difração de Raios-X	43
3.4.2 – Cálculo do Parâmetro de Rede	44
3.4.3 – Espectroscopia Mössbauer	47
3.4.4 – Montagem do Espectrômetro	47
3.4.5 – Aquisição de Dados	48
3.4.6 – Medidas Realizadas à Temperatura Ambiente (300K).....	49
3.4.7 – Medidas realizadas em baixas temperaturas ($12 \leq T \leq 330$ K).....	50
3.4.8 – Ajustes dos Espectros (Programa Normos)	51
3.4.9 – Medidas Magnéticas	52

CAPÍTULO 4	53
RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1 – AMOSTRAS $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, ONDE $0,07 \leq x \leq 0,15$	53
4.1.1 – Propriedades Estruturais	53
4.1.2 – Propriedades Hiperfinas	57
4.1.3 – Propriedades Magnéticas	66
4.2 – AMOSTRAS $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{88}\text{Al}_{12}]_{13}$ ONDE, $0 \leq x \leq 0,12$	70
4.2.1 – Propriedades Estruturais	70
4.2.2 – Propriedades Hiperfinas	73
4.2.3 – Propriedades Magnéticas	76
4.2.4 – Propriedades Magnetocalóricas	78
CAPÍTULO 5	81
CONCLUSÃO	81
APÊNDICE A	85
DIFRAÇÃO DE RAIOS – X	85
A.1 – RAIOS – X	85
A.2 – LEI DE BRAGG	85
A.3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS	87
APÊNDICE B	88
EFEITO MÖSSBAUER	88
B.1 – INTERAÇÕES HIPERFINAS	94
B.1.1 – Deslocamento Isomérico (DI ou δ)	95
B.1.2 – Deslocamento Quadrupolar (DQ)	98
B.1.3 – Interação Dipolar Magnética	102
B.3 – Formas Básicas dos Espectros Mössbauer em Átomos ^{57}Fe em Matrizes Cristalinas.	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases em equilíbrio para o sistema La – Fe [Hugh, 1997].....	20
Figura 2 - Arranjo atômico da fase NaZn_{13} , mostrando uma estrutura cúbica com as bolas vermelhas representando Na (La), enquanto as azuis correspondem aos Zn (Fe).....	21
Figura 3 - a) (A esquerda) Dependência do parâmetro de rede em função da concentração de Fe (x) na estrutura $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$; b) (A direita) Distância entre átomos de Fe^I e Fe^{II} [Palstra e col. , 1984].....	22
Figura 4 - Representação dos modelos da estrutura antiferromagnéticas (a) e ferromagnéticas (b) do composto $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$. Cada spin representa o spin total do aglomerado de átomos (c) Fe^I e Fe^{II} [Helmholdt e col., 1986].....	24
Figura 5 - Campo magnético hiperfino (esquerda) e deslocamento isomérico (direita) em função da concentração do composto $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ a temperatura de 4.2 K. [Helmholdt e col., 1986].	24
Figura 6 - Representação do diagrama de fases magnéticas da liga $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ [Palstra, 1985], onde x representa a concentração de Fe.....	26
Figura 7 - Curvas de M(H) obtidas a 4,2 K ((a),(b),(c)) para os três regimes magnéticos da liga $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ (a) comportamento mictomagnético; (b) comportamento ferromagnético; (c) comportamento antiferromagnético; Em (d) o comportamento do momento magnético do Fe em função da concentração de Fe. [Palstra e col., 1985].....	28
Figura 8 - Comportamento da entropia total de um sólido magnético em função da temperatura, para o caso do sólido estar submetido ou não a presença de campos externos (H_{ex}), conforme indicado.....	31
Figura 9 - Curvas de M(H) características de um material magnético a diferentes temperaturas. A temperatura diminui segundo a indicação da seta no canto superior direito.....	34
Figura 10 - Comportamento da entropia magnética de um sólido em função da temperatura. Cada ponto corresponde ao resultado da integração numérica usando a eq. 2.6 entre duas curvas de M(H) obtidas em temperaturas distintas.	35
Figura 11 - Fotografia do forno a arco voltaico em funcionamento no LEMAG. .	40

Figura 12 - Esquema do Difratorômetro de Raios-X RIGAKU utilizado para estudo da amostras.....	44
Figura 13 - Área de trabalho do programa PowderCell versão 2.4, onde é visualizada: Parte inferior: simulação de um difratograma de raios – X obtida a partir do modelo da estrutura $\text{La}[\text{FeAl}]_{13}$. Parte superior: estrutura da célula unitária do composto $\text{La}[\text{FeAl}]_{13}$ [PowderCell versão 2.4, 2000].....	46
Figura 14 - Diagrama de blocos do espectrômetro Mössbauer em funcionamento no LEMAG.	47
Figura 15 - Sistema APD para medidas de Espectroscopia Mössbauer em intervalo de 12K a 330K.	50
Figura 16 - Comparação entre o difratograma de raios – X teórico do composto LaFe_{13} (a) e as amostras Al12 (b) e Al14 (c), onde os símbolos ξ indicam o pico de Bragg em $2\theta \approx 44,7^\circ$	54
Figura 17 - Difratomogramas de raios – X para as amostras $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, onde o símbolo ξ representa a posição angular $44,88^\circ$ referente a um dos picos da fase Fe.....	55
Figura 18 - Parametro de rede (a) em função da concentração de Al para as amostras $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$. A linha vermelha é um simples guia para os olhos.	56
Figura 19 - Espectros Mössbauer dos compostos $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, obtidos à temperatura ambiente.	57
Figura 20 - Área de Fe em função da concentração de Al obtidas a partir dos ajustes das amostras $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, onde a linha presente é apenas um guia para os olhos.....	59
Figura 21 - Deslocamento Isomérico em função da concentração de Al, para as amostras do composto $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ obtidos a temperatura ambiente. A linha vermelha é apenas um guia para os olhos.....	60
Figura 22 - Deslocamento Quadrupolar em função da concentração de Al obtidos a temperatura ambiente. A linha vermelha é apenas um guia para os olhos.....	60
Figura 23 - Esquerda: Espectros Mössbauer dos compostos $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ obtidos a 12 K. Direita: curvas de distribuição de campo magnético hiperfino ($B_{\text{hf}}(\text{T})$).....	62
Figura 24 - Comportamento do campo B_{hf} (valores obtidos em 12 K) em função da concentração de Al para as ligas $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$	63

- Figura 25** - Espectros Mössbauer obtidos a partir da amostra Al12 para a região de temperatura entre 12 a 300 K. Direita: curvas de distribuição de campo magnético hiperfino ($B_{hf}(T)$).....64
- Figura 26** - Comportamento do campo B_{hf} em função da temperatura para a amostra Al12. T_N é definido como a temperatura onde B_{hf} vai a zero ($T_N \sim 200$ K). ..65
- Figura 27** - Curvas de magnetizações em função da temperatura para a amostra Al12 com campo externo aplicado de 0,01T. As curvas de $M(T)$ foram obtidos nos regimes de “Zero field cooling” (ZFC) e “Field Cooling” (FC), conforme indicada pelas setas na figura.67
- Figura 28** - Curvas de magnetizações em função da temperatura (ZFC e FC) da amostra Al12 com campo aplicado de 0,5 T.68
- Figura 29** - Curvas de magnetizações em função da temperatura (ZFC e FC) da amostra Al12 com campo aplicado de 1,0 T.68
- Figura 30** - Curvas de magnetizações (ZFC e FC) em função da temperatura da amostra Al12 com campo aplicado de 5 T.69
- Figura 31** - Comparação entre o difratograma de raios – X simulado para o composto $LaFe_{13}$ (a) e as amostras Co04 e Co08. O símbolo ξ representa a posição angular da fase α – Fe segregada.71
- Figura 32** - Difratogramas de raios – X para as amostras $La[(Fe_{1-x}Co_x)_{88}Al_{12}]_{13}$, onde o símbolo ξ representa a posição angular $44,88^\circ$ referente a um dos picos da fase Fe.....72
- Figura 33** - Parâmetro de rede (a) em função da concentração de Co para as amostras $La[(Fe_{1-x}Co_x)_{88}Al_{12}]_{13}$. A linha vermelha é um simples guia para os olhos.....72
- Figura 34** - Esquerda: Espectros Mössbauer obtidos a 12 K para amostras $La[(Fe_{1-x}Co_x)_{0,88}Al_{0,12}]_{13}$; Direita:Curvas de distribuição de campo magnético hiperfino ($B_{hf}(T)$).....74
- Figura 35** - Comportamento do campo B_{hf} em função da temperatura para os compostos Co00, Co04, Co08 e Co12.....75
- Figura 36** - Comportamento do campo B_{hf} (esquerda) e da temperatura de transição magnética (direita) em função das concentrações de Co, para as amostras $La[(Fe_{1-x}Co_x)_{0,88}Al_{0,12}]_{13}$76

Figura 37 - Curvas de $M(T)$ obtidas para as ligas $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$ em diferentes campos aplicados. As curvas de $M(T)$ obtidas em ZFC foram tomadas com campo de prova de 100 mT, enquanto as FC são tomadas em campos de 5 e 0,5 T para as amostras Co00 e Co04 respectivamente.	77
Figura 38 - Medidas de magnetização da amostra Co12 utilizada para efetuar os cálculos da variação de entropia magnética (ΔS_M).	79
Figura 39 - Variação da entropia magnética (ΔS_M) em função da temperatura para a liga Co00, calculados usando as relações de Maxwell, a partir de curvas de $M(H)$ obtidos em diferentes temperaturas ($H_{\text{ex}} = 5 \text{ T}$).	79
Figura 40 - Variação da entropia magnética (ΔS_M) em função da temperatura para as ligas $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$, calculados usando as relações de Maxwell, a partir de curvas de $M(H)$ obtidos em diferentes temperaturas ($H_{\text{ex}} = 5 \text{ T}$).	80
Figura A1 - Reflexão de Bragg para uma família de planos, que estão separados por uma distância d (no modelo de Bragg os planos são espelhos semi-especulares, refletindo uma fração da radiação incidente [Ashcroft, 1976]).	86
Figura B1 - Representação das posições das energias emitidas e absorvidas de raios gama em átomos livre, fontes e absorvedores.	89
Figura B2 - Distribuição das energias emitidas e absorvidas, quando são consideradas as- larguras naturais (curva tracejada) e os termos de alargamentos térmicos (curva contínua) para átomos fontes e absorvedores.	90
Figura B3 - Representação da distribuição das energias de emissão e absorção, por núcleos de átomos da fonte e absorvedor.	91
Figura B4 - Diagrama dos níveis nucleares da fonte e do absorvedor com configurações eletrônicas diferentes ao redor dos núcleos.	96
Figura B5 - Espectro de absorção mostrando a diferença entre deslocamento isomérico (DI) do absorvedor em relação a fonte.	97
Figura B6 - Formato do núcleo, (i) $Q > 0$, núcleo alongado ao longo do eixo de spin nuclear, (ii) $Q < 0$, núcleo achatado em relação ao eixo de spin nuclear.	99
Figura B7 - Desdobramento dos níveis nucleares devido a interação quadrupolar. Linhas ligando os estados fundamentais e excitados correspondem as possíveis transições permitidas ($\Delta m_i = 0, \pm 1$).	101

- Figura B8** - Desdobramento dos níveis nucleares devido a um campo magnético efetivo agindo no núcleo. Linhas ligando os estados fundamentais e excitados correspondem as possíveis transições permitidas ($\Delta m_l = 0, \pm 1$). 104
- Figura B9** - Representação de um espectro Mössbauer pertencente a um material com GCE e campo B_{hf} nulos. δ corresponde quanto o centro de gravidade esta deslocado com relação ao zero..... 105
- Figura B10** - Representação de um espectro Mössbauer pertencente a um material com B_{hf} nulo e GCE não nulo. δ corresponde quanto o centro de gravidade esta deslocado com relação ao zero..... 106
- Figura B11** - Representação de um espectro Mössbauer pertencente a um material com B_{hf} não nulo, e GCE nulo. δ corresponde quanto o centro de gravidade esta deslocado com relação ao zero..... 107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Representação da fórmula estequiométrica em função da concentração de Al. As amostras foram numeradas de modo à identificá-las ao longo do texto. ...	36
Tabela 2	Representação da fórmula estequiométrica em função da concentração de Co. As amostras foram numeradas de modo à identificá-las ao longo do texto...	37
Tabela 3	Resultados encontrados para a primeira série de amostras (Al).	39
Tabela 4	Resultados encontrados para a segunda série de amostras (Co).	39

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O estudo e o desenvolvimento de novos materiais são de extrema importância para o aprimoramento e produção de tecnologias que ajudem a melhorar a qualidade de vida e diminuir custos de produção. Para esta finalidade são desenvolvidas e aperfeiçoadas técnicas de produção e análise de materiais em laboratórios de diversas áreas com os mais variados objetivos. Uma linha de pesquisa atual nos laboratórios de diversos países é concentrada em produtos que consumam menos energia e que degradem menos a natureza.

O efeito magnetocalórico (EMC), que é definido como a variação de temperatura de um material magnético ao se variar a magnitude (intensidade) do campo magnético externo, é enquadrado perfeitamente neste contexto [Tegus e col., (2002); Von Ranke, (1999)]. A utilização de materiais que apresentem o EMC na produção de refrigeradores magnéticos dispensa o uso de gases nocivos ao meio ambiente, como nos casos de CFC's e HFC's utilizados em refrigeradores convencionais (refrigeradores que operam por compressão deste gás). Esses gases agredem seriamente a camada de ozônio e são um dos responsáveis pelo efeito estufa, além do fato da compressão dos gases ser um processo de grande perda de energia por atrito [Von Ranke, 1999]. Portanto, outro fator positivo atribuído a utilização de refrigeradores magnéticos, em substituição aos refrigeradores convencionais, é o fato de que a perda de energia durante a realização do ciclo de Carnot é menor. Os refrigeradores magnéticos possuem uma eficiência teórica

variando de 50% a 60%, contra os 40% de eficiência, obtidos para o ciclo térmico a gás dos refrigeradores convencionais [Von Ranke, 1999].

O EMC foi primeiro observado e relatado por Warburg em 1881 [Warburg,1881], sendo inerente a todos os materiais magnéticos. Após anos de seu primeiro estudo, o físico Holandês Peter Debye (1884-1966) e o químico norte americano William F. Giaque (1895-1982) desenvolveram uma das primeiras utilizações do efeito, que consiste de um processo que permite reduzir a temperatura de um corpo abaixo de 1K. Na época, só era possível aproximar de valores da ordem de 1,5 K, fazendo bombeamento do Hélio no estado liquefeito. O método proposto não se baseava na compressão e descompressão de um gás, mas na magnetização e desmagnetização adiabática de um sal paramagnético [Giaque, 1927].

Posteriormente, na década de setenta, foi sugerido um protótipo de um refrigerador magnético por G.V. Brown utilizando material a base de Gadolínio (Gd), capaz de funcionar na faixa de temperatura dos refrigeradores comerciais (próxima do ambiente). Esta proposta talvez tenha sido o primeiro passo para a utilização comercial de refrigeradores magnéticos [Brown, 1975].

Atualmente, há publicações de trabalhos relatando uso de outros elementos da série dos terras-raras e suas ligas, além do Gd, para estudo do EMC [Gschneidner e col., 2000]. Como exemplo, são citados as ligas formadas a base do elemento Lantânio e metais de transição $LaMT_{13}$ (MT=Metais de Transição). Estes compostos por apresentarem transições de fase de 1ª ordem (com calor latente), se tornam excelentes candidatos para estudo do EMC, conseqüentemente para serem usados na fabricação de refrigeradores magnéticos. Esta afirmação é baseada no

aumento do poder calorífico observado em sistemas magnéticos com transição de 1ª ordem, por Tegus e col., 2002.

Dentro da classe de materiais lantanídeos, é importante ressaltar o composto $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$. De acordo com a literatura, este composto apresenta um rico diagrama de fases magnéticas e um EMC superior ao das ligas a base de Gd, sendo atribuído a ele a denominação de efeito magnetocalórico “gigante” [Yamada e col., 2004].

Outro fator que o torna mais atrativo para utilização comercial, é o fato de ser possível variar sua temperatura de transição magnética através da substituição de átomos de Fe por átomos de Co, possibilitando sua utilização como refrigerante magnético em refrigeradores convencionais, ou seja, aqueles que irão operar próximo à temperatura ambiente [Proveti e col., 2005; Hu e col., 2001].

1.1 – OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo produzir e caracterizar estrutural e magneticamente compostos do tipo $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$. Além disso, será investigada a influência, sobre as propriedades magnéticas e magnetocalóricas, do composto $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ quando átomos de Fe são parcialmente substituídos por Co. Dentro desta perspectiva, foram empregadas as seguintes técnicas de análise: difração de raios – X, espectroscopia Mössbauer e técnicas de magnetometria, divididos em cinco capítulos e dois apêndices.

O primeiro capítulo tem como objetivo apresentar as idéias que norteiam este trabalho, sendo denominado introdução. O capítulo dois traz as informações básicas a respeito da estrutura cristalina e propriedades magnéticas e hiperfinas dos compostos $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, sendo denominada, “Estado da Arte”. O terceiro capítulo traz informações a respeito dos métodos experimentais adotados para a produção e caracterização dos compostos formados, sendo intitulado aspectos experimentais.

Os dois últimos capítulos trazem a apresentação dos dados obtidos ao longo do trabalho, bem como as respectivas discussões, apresentando por último a conclusões do trabalho. Nos apêndices A e B são dados fundamentos teóricos das técnicas de caracterização disponíveis no LEMAG (Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria).

CAPÍTULO 2

ESTADO DA ARTE

Neste capítulo, serão apresentadas as principais características estruturais e magnéticas do sistema $\text{La}[\text{Fe},\text{Al}]_{13}$, reportadas na literatura. Será mostrado que os compostos se estabilizam em uma estrutura cúbica do tipo NaZn_{13} , para determinadas concentrações de Al. Neste intervalo de concentração de Al, diferentes comportamentos magnéticos das ligas formadas são observados.

2.1 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Os metais de transição (MT) Fe, Co e Ni junto com os de terras-raras (TR) podem formar 45 compostos do tipo $\text{TR}(\text{MT})_{13}$. Entretanto, somente o composto LaCo_{13} se estabiliza com uma estrutura do tipo NaZn_{13} [Kripyakevich, 1968]. Todas as outras combinações da fase possuem entalpia (ΔH) positiva na formação desta estrutura. Particularmente, no caso LaFe_{13} é necessário a substituição de átomos de Fe por átomos do tipo SP (Al ou Si), para se obter uma entalpia negativa [Palstra e col., 1985]. Entretanto, a substituição dos elementos tipo SP tem concentrações limitadas, ou seja, $0,807 < x < 0,885$ para a fórmula estequiométrica $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}]_{13}$ [Palstra e col., 1983] e $0,46 < x \leq 0,92$ para a fórmula estequiométrica $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ [Palstra e col., 1984].

Analisando o diagrama de fases em equilíbrio (DFE) do sistema La-Fe, (Figura 1), é possível notar uma imiscibilidade entre as fases de Fe e La. Existe ainda imiscibilidade mesmo na fase líquida, levando a formação de fases: δ -Fe, γ -Fe, α -Fe para regiões de temperatura, que vão desde à temperatura ambiente até 1600°C; e γ -La e β -La para regiões de temperatura entre 600°C e 920°C. Portanto, a produção do sistema LaFe₁₃, por métodos convencionais (ex: fusão à arco voltaico), é praticamente impossível ($\Delta H > 0$).

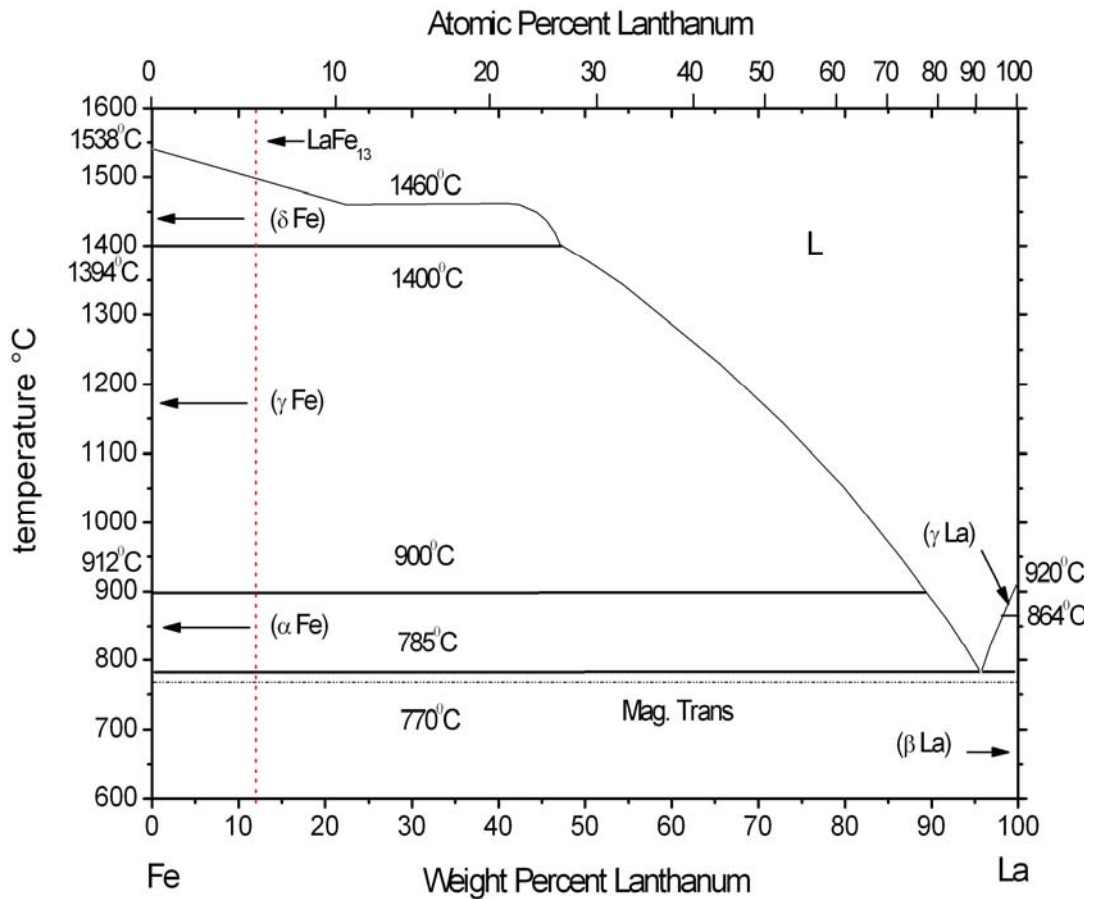


Figura 1 - Diagrama de fases em equilíbrio para o sistema La – Fe [Hugh, 1997]

Hipoteticamente, o sistema LaFe_{13} é estabilizado em uma estrutura do tipo NaZn_{13} Cúbica, pertencente ao grupo espacial $\text{Fm}3\text{c}$ (Figura 2).

Esta estrutura é definida como sendo do tipo NaZn_{13} , onde os átomos de La correspondem aos de Na, enquanto os de Zn correspondem aos de Fe. Dentro desta estrutura, os átomos de ferro ocupam dois diferentes sítios na estrutura cristalina, sendo designados pela notação Fe^{I} e Fe^{II} , tendo a proporção de 1:12, respectivamente (os átomos de Fe^{I} e Fe^{II} próximos formam um aglomerado ferromagnético, que chamaremos de “*cluster*”). Os átomos de Fe^{I} são encontrados, segundo a notação Wjchhoff, no sítio designado por 8(b), enquanto os Fe^{II} estão localizados no sítio 96(i). Os átomos de La ocupam o sítio 8(a) e são rodeados por 24 átomos de Fe^{II} . Os átomos de Fe^{I} têm como seus primeiros vizinhos 12 átomos de Fe^{II} , formando um icosaedro. Cada célula unitária corresponde a oito unidades da fórmula LaFe_{13} , [Moze e col., 2000].

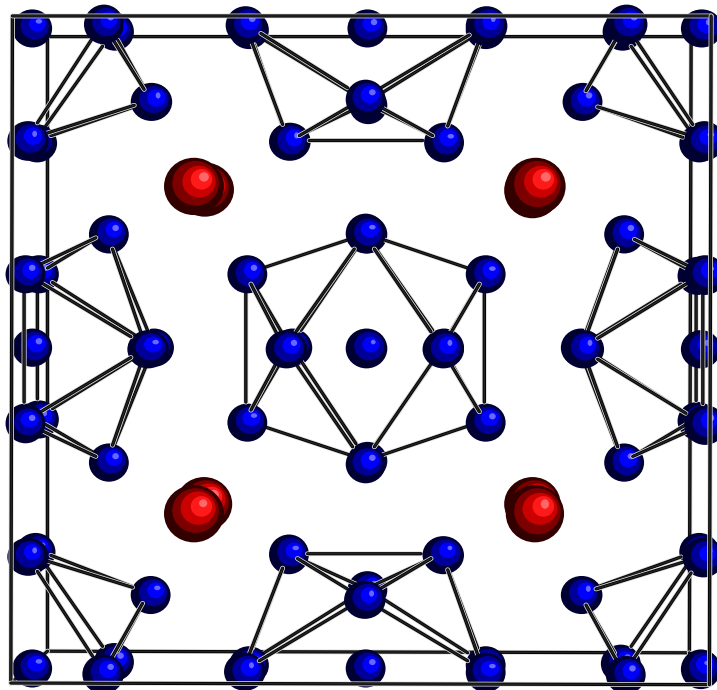


Figura 2 - Arranjo atômico da fase NaZn_{13} , mostrando uma estrutura cúbica com as bolas vermelhas representando Na (La), enquanto as azuis correspondem aos Zn (Fe).

A ocupação dos sítios por átomos de Si é feita aleatoriamente nas posições de Fe^I e Fe^{II}, e na substituição por Al, há uma preferência pelos sítios de Fe^{II} [Moze e col., 2000]. O parâmetro de rede da estrutura cúbica dos compostos está relacionado com a concentração de Al e Si, sendo acrescido para a dopagem com átomos de Al, e reduzida para dopagem com átomos de Si [Hu e col., 2001; Palstra e col., 1984]. Este comportamento para o composto La[Fe_xAl_{1-x}]₁₃ é visualizado na Figura 3 [Palstra e col., 1984]. Portanto, do ponto de vista da espectroscopia Mössbauer, é esperado uma distribuição de sítios de Fe, devido a substituição destes por átomos de Al, por exemplo. Conseqüentemente, os espectros terão linhas de absorção alargadas, tendo assim de serem analisados com uma distribuição ou de gradiente de campo elétrico (≡ fase paramagnética) ou de campo magnético hiperfino (≡ fase magnética), conforme será visto adiante.

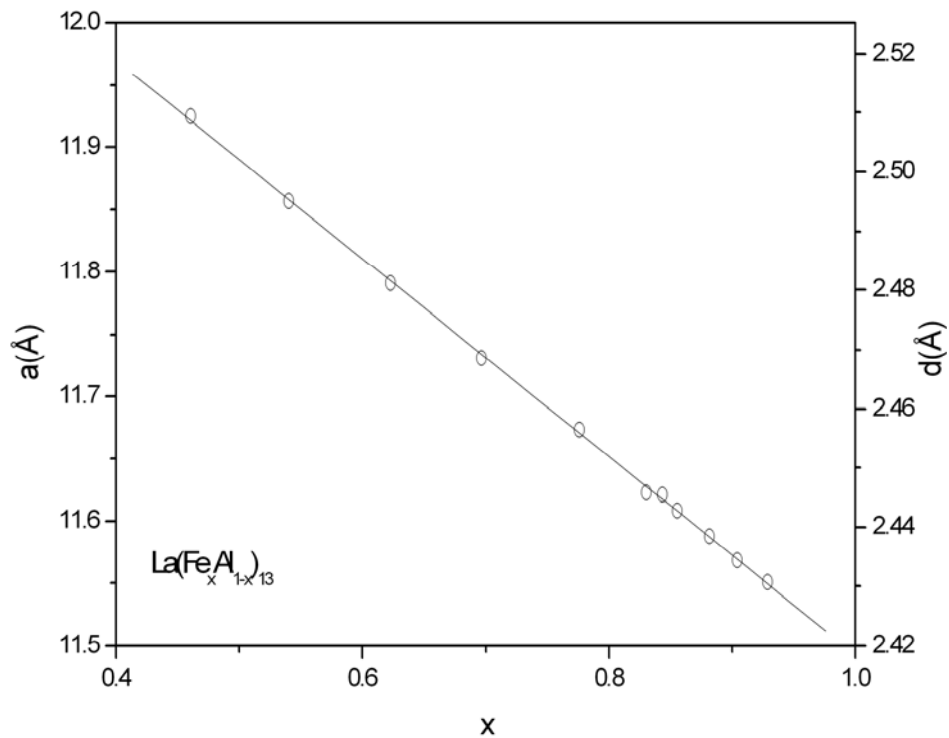


Figura 3 - a) (A esquerda) Dependência do parâmetro de rede em função da concentração de Fe (x) na estrutura $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$; b) (A direita) Distância entre átomos de Fe^I e Fe^{II} [Palstra e col., 1984].

2.2 – PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

O comportamento magnético das ligas $\text{La}[\text{Fe,SP}]_{13}$ ($\text{SP} \equiv \text{Al}$ ou Si) está intimamente ligado a concentração dos elementos SP na estrutura, apresentando um rico diagrama de fases magnéticos para a dopagem de Al [Palstra e col., 1985], e uma única fase magnética para substituição de átomos de Fe por Si [Palstra e col., 1983].

2.2.1 – Composto LaFe_{13} “dopado” com Al

O composto produzido a partir da substituição do Fe por Al, segundo a fórmula estequiométrica $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, apresenta uma região de estabilidade superior ao do Si, variando entre $0,46 < x \leq 0,92$. O magnetismo apresentado pelos compostos $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ é proveniente do acoplamento entre icosaedros formados por átomos de Fe^I e Fe^{II} presentes na estrutura cristalina. É possível dizer que os “clusters” de Fe formam uma estrutura tipo laminar, onde no mesmo plano a interação entre os “clusters” é do tipo ferromagnético (FM), enquanto a interação entre planos adjacentes pode ser do tipo FM ou antiferromagnético (AFM) [Helmholdt e col., 1986]. Estas interações entre os diferentes planos dão origem as fases FM ou AFM do composto, que depende do parâmetro de rede da estrutura cúbica (depende da concentração de Al na fase LaFe_{13}) (Figura 4).

Particularmente, cabe ressaltar que estudos publicados por R.B. Helmholdt e col. [Helmholdt e col., 1986], usando a espectroscopia Mössbauer, mostram a existência de uma descontinuidade no comportamento do campo magnético hiperfino (B_{hf}) em função da concentração de Al, para $x=0,88$ (Figura 5). Entretanto,

este efeito não é visto no comportamento do deslocamento isomérico (DI ou δ) com a concentração de Al. Especificamente, os valores de DI (δ) mantêm a tendência de decréscimo com a concentração de Al [Helmholdt e col., 1986].

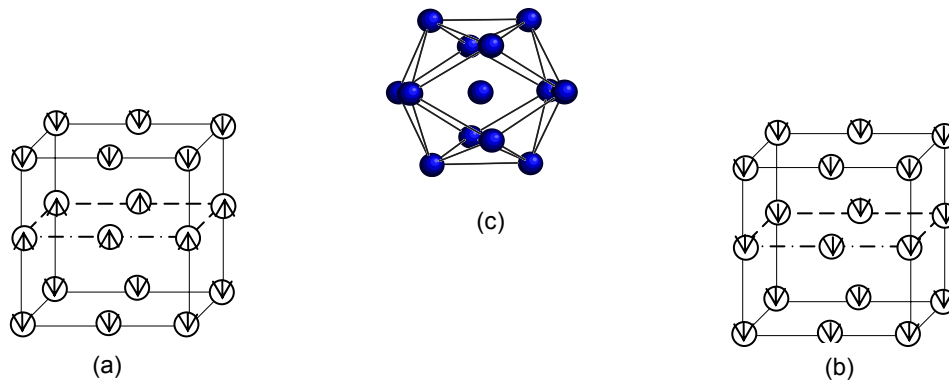


Figura 4 - Representação dos modelos da estrutura antiferromagnéticas (a) e ferromagnéticas (b) do composto $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$. Cada spin representa o spin total do aglomerado de átomos (c) Fe^I e Fe^{II} [Helmholdt e col., 1986].

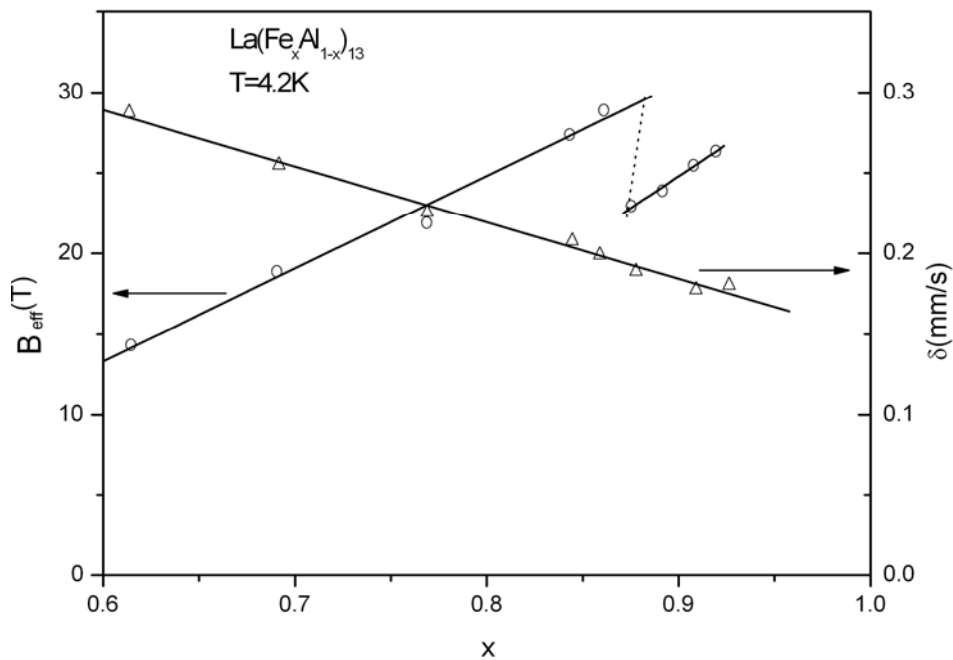


Figura 5 - Campo magnético hiperfino (esquerda) e deslocamento isomérico (direita) em função da concentração do composto $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ a temperatura de 4.2 K. [Helmholdt e col., 1986].

Portanto, a substituição de Al na fase LaFe_{13} induz três regimes magnéticos distintos (Figura 6):

i) Concentrações entre $0,46 < x < 0,62$, apresenta estado magnético denominado mictomagnético (tipo “*cluster-glass*”), caracterizado pela interação entre regiões ferromagnéticas e antiferromagnéticas ou simplesmente por interações magnéticas frustradas entre os “*clusters*” ferromagnéticos.

ii) Concentrações entre $0,62 < x < 0,86$: estado ferromagnético;

iii) Concentrações entre $0,86 < x \leq 0,92$: estado antiferromagnético, onde há relatos de transição metamagnética em campos aplicados da ordem de 5T na concentração de $x = 0,88$ [Palstra e col., 1984];

Analisando a Figura 6 é observado um comportamento parabólico para a temperatura de transição magnética (T_C) em função da concentração de Fe para a região ferromagnética, ou seja, para $0,62 < x \leq 0,72$ existe um aumento, atingindo um valor máximo de 250 K para concentração de $x = 0,75$, e posterior diminuição até o limite de 160 K para a composição de $x = 0,86$. Para o regime antiferromagnético, a temperatura de transição T_N (Temperatura de Néel) aumenta em função de x . Um trabalho recente publicado pelo grupo do LEMAG no composto $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$ (região AFM) dopado com Co, foi mostrado um aumento na temperatura de transição magnética com o aumento da concentração de Co em sua estrutura cristalina [Proveti e col., 2005].

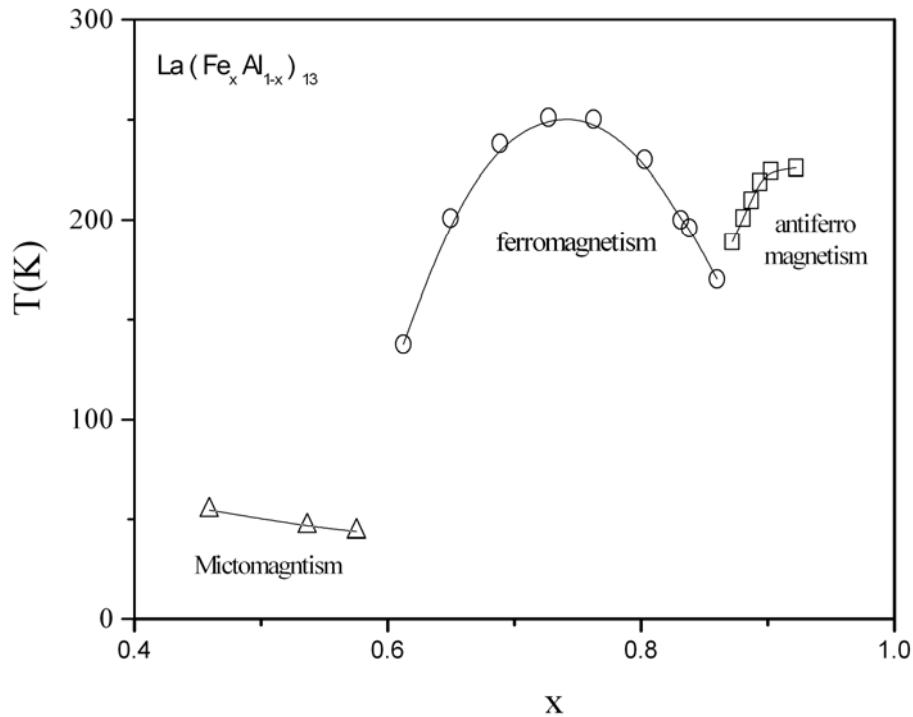


Figura 6 - Representação do diagrama de fases magnéticas da liga La[Fe_xAl_{1-x}]₁₃ [Palstra, 1985], onde x representa a concentração de Fe.

Os comportamentos distintos para as três regiões magnéticas do composto La[Fe_xAl_{1-x}]₁₃ podem ser analisados a partir de curvas de magnetização em função de campos magnéticos aplicados (curva M(H)) para medidas a 4,2 K. Para a região mictomagnética (tipo “*cluster-glass*”), x = 0,58 (Figura 7-a), existe uma “mistura” de estados magnéticos (ou competição entre “*clusters*” FM, gerando um estado frustrado), a saturação da magnetização não é atingida nem para campos magnéticos elevados (~5 T). Assim, os valores obtidos para os momentos magnéticos são relativamente baixos se comparados com os valores obtidos no estado FM (Figura.7-b) A região correspondente ao estado ferromagnético com concentração igual a x = 0,73 (Figura 7-b) necessita de campos magnéticos baixos (< 0,5T) para “saturação” dos momentos magnéticos atômicos. Os valores dos momentos magnéticos aumentam linearmente seus valores à medida que a concentração de Al cresce [Palstra e col., 1985]. Este aumento dos valores dos momentos magnéticos dos Fe se estende até o final do regime

antiferromagnético (Figura 7-d).

Segundo Palstra [Palstra e col., 1985], na região antiferromagnética, o composto com concentração de Fe $x = 0,88$ (Figura 7-c), apresenta uma transição metamagnética para campos magnéticos aplicados da ordem de 4 T, onde os valores da magnetização inicialmente crescem lentamente com o aumento do campo externo aplicado (característica também de um estado AFM), com um salto abrupto nos valores da magnetização em um valor específico de campo H_c (campo crítico da transição metamagnética). Para valores de campos aplicados superiores ao do H_c , a magnetização tem um valor “saturado”. Ao reduzir os valores de campos, os valores das magnetizações são diferentes daqueles valores obtidos com o aumento do campo aplicado, sugerindo uma histerese magnética. Portanto, o crescimento abrupto nos valores das magnetizações para um campo fixo é caracterizado por uma transição metamagnética de um estado AFM para um FM. Esta transição é de 1ª ordem (calor latente \equiv aquecimento do material sem mudança na temperatura). Como toda transição de 1ª, ela também é irreversível (\equiv histeresis magnética). Portanto, essa composição de Al ($x=0,12$) é interessante para se estudar o efeito magnetocalórico (EMC) e será fonte de estudo neste trabalho.

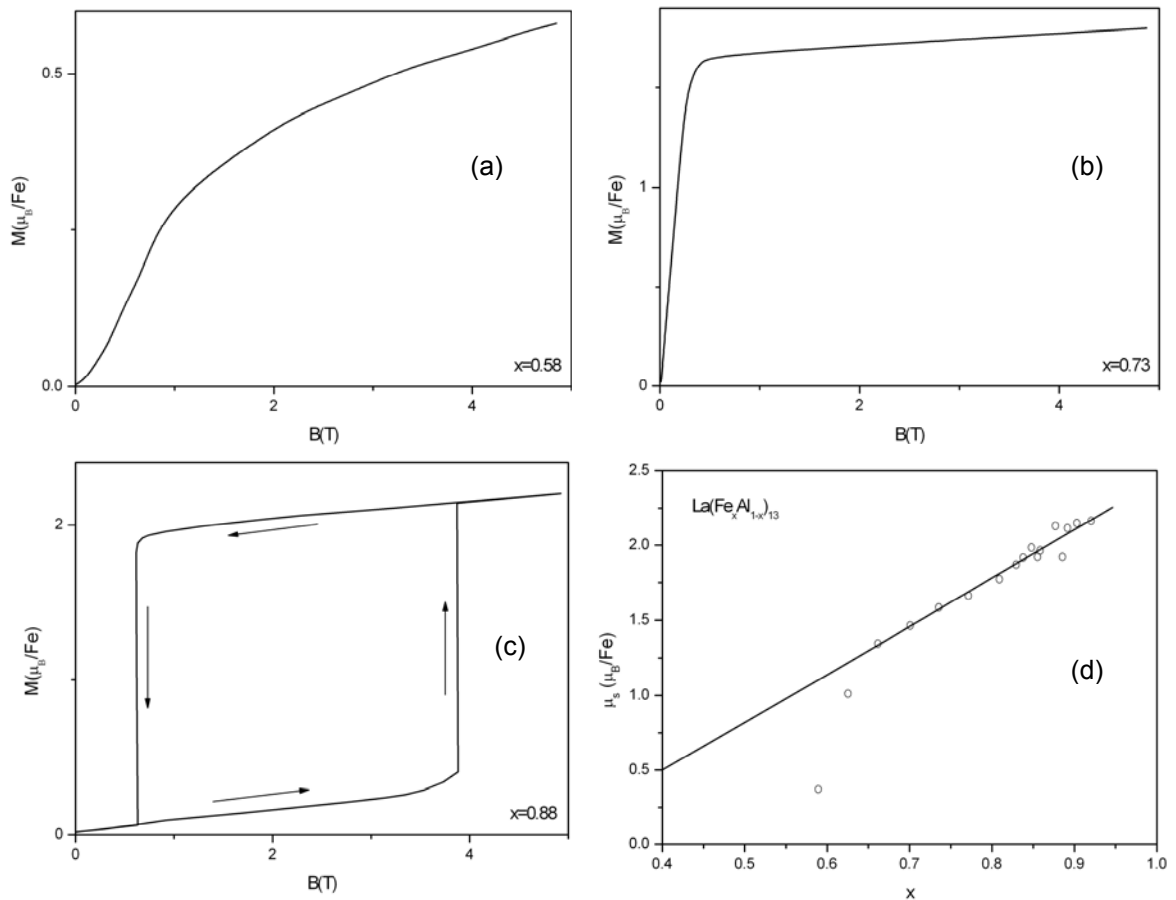


Figura 7 - Curvas de $M(H)$ obtidas a 4,2 K ((a),(b),(c)) para os três regimes magnéticos da liga $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ (a) comportamento micromagnético; (b) comportamento ferromagnético; (c) comportamento antiferromagnético; Em (d) o comportamento do momento magnético do Fe em função da concentração de Fe. [Palstra e col., 1985]

2.3 – EFEITO MAGNETOCALÓRICO

No final do século XX, a busca de novos materiais para a utilização como refrigerantes magnéticos em sistemas de refrigeração cresceu abruptamente, visto o descobrimento de materiais com efeito magnetocalóricos (EMC) em uma ampla faixa de temperatura (inclusive próxima a do ambiente \equiv refrigeradores convencionais) e com valores grandes (maiores ou iguais aos obtidos para o metal Gd que é de 2,9 J/kgK para um campo aplicado de 1T).

Especificamente cabe dizer que no final da década de 90, foi descoberto o EMC gigante no composto $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. O aumento considerável dos valores do EMC neste composto é atribuído/associado a uma transição de fase de 1ª ordem do tipo da transição metamagnética PM-FM, em torno da temperatura T_C [Pecharsky, 1997]. Nos últimos anos vêm sendo estudados novos compostos que possuem variações de entropia magnética (ΔS_M) tão grandes como o do $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}$. Como exemplo, é citado o composto $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$, que também apresenta uma grande variação de entropia magnética, $\Delta S_M = 19,4 \text{ J/kgK}$ a uma temperatura de $T_C = 208 \text{ K}$ (transição metamagnética PM-FM) [Hu e col., 2001; Liu e col., 2004]. Entretanto, as transições de primeira ordem, onde ocorrem os picos de ΔS_M máximos, não são ideais para a utilização efetiva na produção de refrigeradores magnéticos, pois são transições irreversíveis, dificultando a construção de ciclos (refrigeradores são construídos em termos de ciclos de Carnot e tem sua eficiência baseada na reversibilidade do sistema). Especificamente, tem se mostrado na literatura que a fase $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$ é sempre rica em uma fase α -Fe (La,Si) segregada, que atinge até 50% do volume, diminuindo seu potencial de aplicação (50% da capacidade térmica vem do Fe metálico).

Outro composto que vem atraindo a atenção atualmente é o $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, que possui grande variação de ΔS_M , apresentando duas transições magnéticas para o composto $\text{LaFe}_{11,4}\text{Al}_{1,6}$, sendo uma de primeira ordem, à temperatura de 140 K, atribuída a uma transição AFM-FM, que é o responsável pela maior variação de ΔS_M , e outra de segunda ordem, atribuída à uma transição FM-PM, a temperatura de 181 K [Hu e col., 2002]. Portanto, fazendo uma comparação com o metal Gd que possui $|\Delta S_M| \approx 2,9 \text{ J/kgK}$ para um campo aplicado de 1 T, com o composto

$\text{LaFe}_{11,4}\text{Al}_{1,6}$ que apresenta picos de $|\Delta S_M| \approx 3,2 \text{ J/kgK}$ para campos aplicados de 0,5 T, fazendo o mesmo ser um excelente candidato para ser usado como refrigerante magnético.

Entretanto, as temperaturas de transições magnéticas neste composto é bem abaixo da do ambiente, inviabilizando, por exemplo, sua utilização em refrigeradores convencionais (geladeiras, ar-condicionado, etc) se as histereses devido a transição de 1ª ordem fossem controladas e/ou diminuídas. Portanto, baseado neste fato, é proposto substituir parcialmente átomos de Fe por Co na fase $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$, já que a interação FM fortalecida e conseqüentemente à temperatura de ordem magnética será aumentada com o aumento de Co na estrutura. A escolha da composição de 12% atômico de Al foi devido ao fato do composto ter transição metamagnética AFM-FM (1ª ordem) e, que a adição de Co possa mudar/reduzir o campo crítico da transição metamagnética mantendo as propriedades magnetocalóricas suficientemente boas para aplicação destes materiais.

2.3.1 – Aspectos Teóricos (EMC)

O EMC é definido como a variação de temperatura de um material magnético ao se variar um campo magnético externo [Tegus, 2002]. Este efeito é intrínseco a todos os materiais magnéticos e é devido ao acoplamento dos momentos magnéticos do material com o campo magnético aplicado.

Na Figura 8 é representada a entropia total de um sólido para os dois valores de campo magnéticos externos: nulo ($H_{\text{ex}} = 0$) e não nulo ($H_{\text{ex}} \neq 0$).

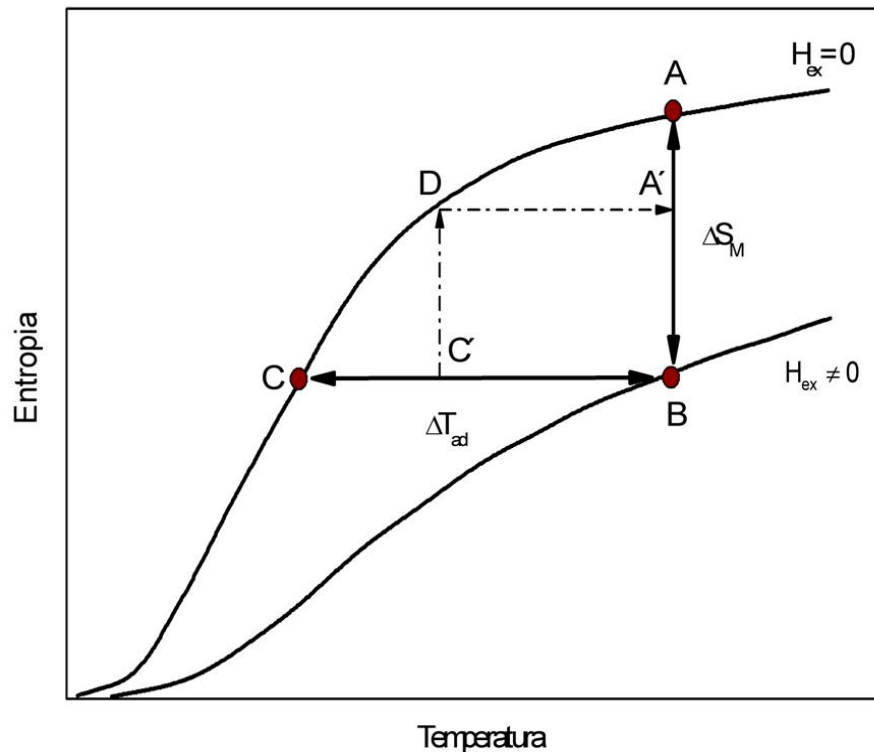


Figura 8 - Comportamento da entropia total de um sólido magnético em função da temperatura, para o caso do sólido estar submetido ou não a presença de campos externos (H_{ex}), conforme indicado.

Se o campo é aplicado adiabaticamente e reversivelmente, ou seja, a variação de temperatura num processo isoentrópico ($\Delta S_S = 0$) a variação de temperatura do sólido (ΔT_{ad}) pode ser visualizada pela seta horizontal da Figura 8. Esta grandeza ΔT_{ad} corresponde ao EMC propriamente dito. Entretanto, há uma outra grandeza relevante, que está intimamente ligada ao EMC, que é a variação da entropia total (ΔS_S), quando o campo é aplicado isotermicamente. Neste caso, ΔS_S está ligada somente a variação na entropia pela presença do campo e é considerada ΔS_M ,

representada na Figura 8 pela seta vertical. Portanto, as grandezas físicas ΔT_{ad} e ΔS_M representam as duas características quantitativas do EMC, sendo ambas dependentes dos valores iniciais da temperatura e da variação de campo ΔH .

A entropia total de um material magnético é dada pela Equação 2.1. [Huang, 2004; Yu, 2003]

$$S = S_r + S_e + S_M \quad (2.1)$$

onde, S_r representa a entropia de rede, S_e a entropia eletrônica e S_M a entropia magnética. Geralmente, a S_e é praticamente constante no caso de materiais submetido a diferença de campos externos. Assim, podem ser tomadas suas diferenças para dois valores distintos de campo como sendo nulas. Entretanto, em materiais com transições metamagnéticas de um estado paramagnético para um ferromagnético (Ex: $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$) existe uma contribuição importante para esse termo. No caso do composto $\text{La}[\text{Fe},\text{Al}]_{13}$, pode ser considerado como fazendo parte do primeiro caso ($\Delta S_e = 0$).

Agora, para calcular efetivamente o EMC é necessário encontrar uma relação matemática que possa ser aplicada aos dados experimentais para obtenção de valores de energia (ΔS_M) e de temperatura (ΔT_{ad}). Portanto, considerando que a entropia é uma função de estado, a diferença da entropia total de um sistema magnético expressado como função da temperatura (T), campo aplicado (H) e pressão (p) pode ser escrita como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH \quad (2.2)$$

Em um processo isobárico ($dp = 0$) e isotérmico ($dT = 0$), a diferencial de entropia é representado como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH \quad (2.3)$$

Substituindo a relação fundamental de Maxwell ($H \rightarrow M$ e $S \rightarrow T$) para a termodinâmica [Callen, 1960] na Equação (2.3):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (2.4)$$

é obtido

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (2.5)$$

Integrando esta última equação em ambos os lados e tomando o caso quando $\Delta T \rightarrow 0$ (utilizando-se a definição de derivada), a expressão final toma a forma:

$$\Delta S(T, \Delta H) = \frac{1}{\Delta T} \int_{H_0}^{H_f} [M(T + \Delta T) - M(T)] dH \quad (2.6)$$

Cabe ressaltar que os melhores valores para ΔS_M é encontrado quando ΔT realmente é pequeno ($< 0,1K$). Entretanto, foi reportado na literatura que valores de ΔT até 2 K pode produzir uma incerteza nos valores de ΔS_S da ordem de 10%. Será usada as variações de $\Delta T = 2$ K próximas às regiões de transição magnética (maior variação de entropia magnética do material) e de $\Delta T \sim 4$ K para regiões longe da transição magnética.

O termo pertencente ao lado direito da Equação (2.6) representa a área entre duas curvas de magnetização consecutivas, representadas pelas linhas vermelhas pertencentes a Figura 9.

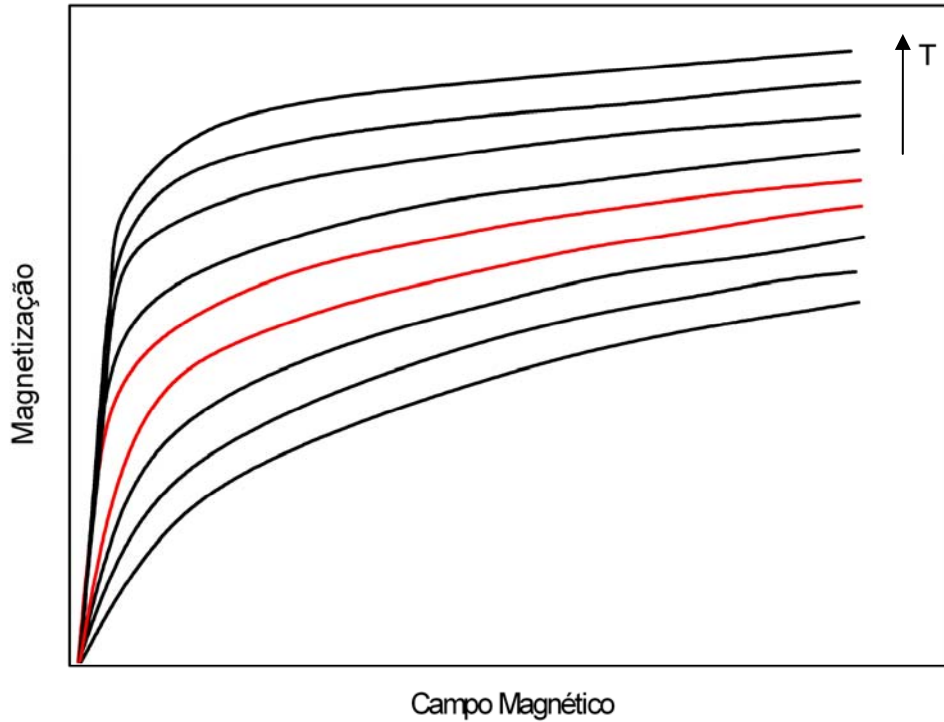


Figura 9 - Curvas de $M(H)$ características de um material magnético a diferentes temperaturas. A temperatura diminui segundo a indicação da seta no canto superior direito.

Assim, após realizar as integrais (cálculo numérico) entre cada duas curvas de $M(H)$ consecutivas (ΔT), é obtida a Figura 10, ou seja, a figura representa os pontos obtidos após os cálculos das áreas e posterior divisão pelas diferenças de temperatura entre curvas consecutivas.

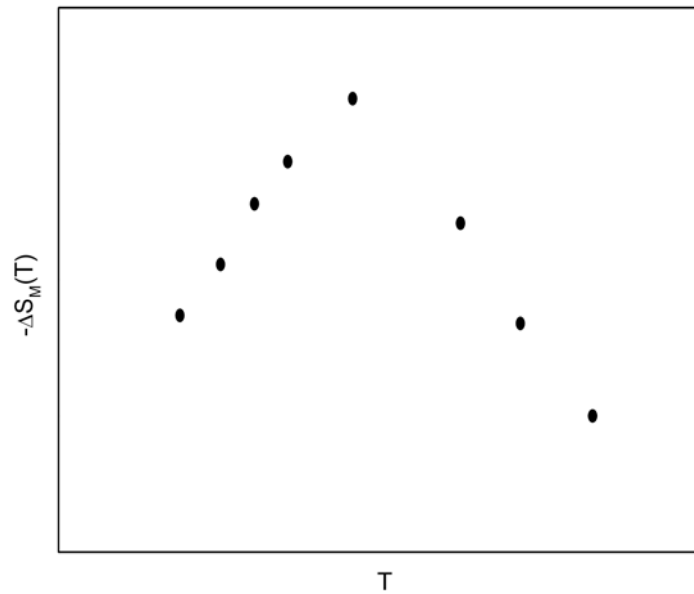


Figura 10 - Comportamento da entropia magnética de um sólido em função da temperatura. Cada ponto corresponde ao resultado da integração numérica usando a eq. 2.6 entre duas curvas de $M(H)$ obtidas em temperaturas distintas.

Portanto, é possível calcular a ΔS_M de um material. Entretanto, para caracterizar um material, segundo seu poder magnetocalórico, é necessário também se obter a ΔT_{ad} . De um modo geral, na literatura científica é discutido basicamente a grandeza ΔS_M , determinada de medidas de curvas de $M(H)$ como escrito acima. Logo, neste trabalho foi estudado o EMC medindo curvas de $M(H)$; conforme descrito anteriormente. A comparação das propriedades magnetocalóricas é feita através de medidas de entropia magnéticas, onde é buscado materiais que tenham valores de ΔS_M grandes.

CAPÍTULO 3

ASPECTOS EXPERIMENTAIS

Inicialmente foi preparada uma série de compostos pseudobinários $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x]_{13}$ com $0,07 \leq x \leq 0,15$, conforme indicada na Tabela 1.

Tabela 1 Representação da fórmula estequiométrica em função da concentração de Al. As amostras foram numeradas de modo à identificá-las ao longo do texto.

Amostra	Concentração de Al	Fórmula Estequiométrica
Al07	0,07	$\text{La}[\text{Fe}_{0,93}\text{Al}_{0,7}]_{13}$
Al08	0,08	$\text{La}[\text{Fe}_{0,92}\text{Al}_{0,8}]_{13}$
Al09	0,09	$\text{La}[\text{Fe}_{0,91}\text{Al}_{0,9}]_{13}$
Al10	0,10	$\text{La}[\text{Fe}_{0,90}\text{Al}_{0,10}]_{13}$
Al11	0,11	$\text{La}[\text{Fe}_{0,89}\text{Al}_{0,11}]_{13}$
Al12	0,12	$\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$
Al13	0,13	$\text{La}[\text{Fe}_{0,87}\text{Al}_{0,13}]_{13}$
Al14	0,14	$\text{La}[\text{Fe}_{0,86}\text{Al}_{0,14}]_{13}$
Al15	0,15	$\text{La}[\text{Fe}_{0,85}\text{Al}_{0,15}]_{13}$

Uma segunda série foi preparada a partir da amostra Al12, substituindo parcialmente átomos de Fe por átomos de Co (máximo de 12% atômico). A nova fórmula estequiométrica é escrita como $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$ ($x \leq 0,12$), conforme Tabela 2.

A base $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$ (Al12) foi utilizada como referência por apresentar características relevantes à proposta de estudo apresentada neste trabalho, como por exemplo, transição metamagnética (AFM-FM) com aplicação de campos da ordem de 5 T [Palstra e col., 1984].

Tabela 2 Representação da fórmula estequiométrica em função da concentração de Co. As amostras foram numeradas de modo à identificá-las ao longo do texto.

Amostra	Concentração de Co	Fórmula Estequiométrica
Al12 = Co00	0,0	$\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$
Co04	0,04	$\text{La}[(\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,4})_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$
Co08	0,08	$\text{La}[(\text{Fe}_{0,92}\text{Co}_{0,8})_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$
Co12	0,12	$\text{La}[(\text{Fe}_{0,88}\text{Co}_{0,12})_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$

As medidas das massas dos metais de La (99,9%, Aldrich), Fe (99,999%, 10-30 mesh, Aldrich), Al (99,9 % ~70 mesh, Laboratório de Ciências dos Materiais, École de Mines, Nancy - França) e Co (99,95 % , Pure Tech) foram realizadas em uma balança analítica digital (OHAUS, modelo AS200), com precisão de 0,0001g. Após as medidas das massas dos metais, estes foram colocados no interior da câmara do forno a arco voltaico para fusão. A fusão foi feita de acordo com os seguintes procedimentos:

Cada material isoladamente foi fundido de 4 a 5 vezes, verificando a perda em massa, que foi compensada com a adição de mais material.

Os materiais, nas devidas proporções, foram fundidos de 4 a 5 vezes para garantir a homogeneização das amostras.

Posteriormente a fusão das amostras, as mesmas foram envolvidas em folhas de Tântalo (Ta) e foram seladas à vácuo em tubo de quartzo, para o tratamento térmico em um forno resistivo.

4.1 – CÁLCULO DAS MASSAS

Para o cálculo das massas foi determinado que a massa total das amostras (M_T) fosse de 1g, onde M_T é definido como:

$$M_T = M_{Al} + M_{Fe} + M_{La} + M_{Co} \quad (3.1)$$

onde, a massa do elemento Co é zero para a primeira série de amostras.

O cálculo da massa atômica das amostras foi realizado a partir da equação abaixo:

$$M_{at} = \frac{1}{14} M_{at-La} + \frac{13}{14} [yM_{at-Al} + (1-x)(1-y)M_{at-Fe} + x.(1-y)M_{at-Co}] \quad (3.2)$$

Onde y e x representam, respectivamente, as concentrações dos elementos Al, Co. M_{at-Al} , M_{at-Fe} , M_{at-La} , M_{at-Co} representam as massas atômicas dos elementos que formam a amostra, sendo que x deve ser considerado igual a zero para o cálculo das massas da primeira série de amostras (série de Al puro).

A constante multiplicativa utilizada para se encontrar a massa de cada elemento será dada por:

$$K = \frac{M_t}{M_{at}} \quad (3.3)$$

Logo, a massa efetiva de cada elemento será dada pela relação:

$$M = f_R M_{at} K \quad (3.4)$$

onde f_R representa a fração relativa.

Nas Tabelas 3 e 4 são mostrados os resultados obtidos após os procedimentos de cálculos e medidas efetuadas, respectivamente, nas primeiras (AI) e segundas (Co) séries de amostras.

Tabela 3 Resultados encontrados para a primeira série de amostras (AI).

	Valores Calculados(mg)			Valores Medidos (mg)		
	M_{La}	M_{Fe}	M_{Al}	M_{La}	M_{Fe}	M_{Al}
AI07	165,7	805,0	29,3	168,1	777,8	28,3
AI08	166,4	800,0	33,6	168,3	770,5	32,2
AI09	167,2	794,8	38,0	168,2	761,4	36,4
AI10	167,9	789,7	42,4	169,5	759,0	40,7
AI11	168,7	784,5	46,8	169,5	750,6	44,8
AI12	169,5	779,2	51,3	170,8	742,3	48,7
AI13	170,3	773,9	55,9	173,9	752,8	54,5
AI14	171,0	768,5	60,4	176,0	753,3	59,2
AI15	171,8	763,1	65,0	178,7	755,9	64,6

Tabela 4 Resultados encontrados para a segunda série de amostras (Co).

	Valores Calculados (mg)				Valores Medidos (mg)			
	M_{La}	M_{Fe}	M_{Al}	M_{Co}	M_{La}	M_{Fe}	M_{Al}	M_{Co}
Co04	169,0	746,9	51,3	32,8	174,0	772,3	53,0	33,9
Co08	168,7	714,6	51,1	65,6	172,9	732,4	52,4	67,2
Co12	168,4	682,3	51,1	98,2	180,2	730,1	54,1	105,1

Em todas as amostras, foi necessário acrescentar um valor de 5% da massa do La. Esse acréscimo foi determinado a partir de um estudo criterioso, onde todos os elementos separadamente passaram, pelo menos, cinco vezes pelo processo de fusão, conforme já mencionado.

Foi observado que nenhum outro metal que forma o composto estudado, com exceção do La, apresentou perda de massa superior a 0,2 %, sendo que para o La houve uma perda da ordem de 5%, após 5 fusões consecutivas. Por isso, o acréscimo de La durante a fusão do composto, ou seja, as massas medidas dos metais (Fe, Al e Co) eram tabelados (Tabelas 3 e 4), mas a massa do metal La foi acrescido de 5% de seu valor medido.

3.2 – FORNO A ARCO VOLTAICO

Para a fusão dos metais foi utilizado o forno a arco voltaico de confecção do próprio LEMAG (figura abaixo).



Figura 11 - Fotografia do forno a arco voltaico em funcionamento no LEMAG.

O forno é constituído por uma câmara de fusão, composta de: (i) uma base (disco) em cobre com orifícios arredondados, onde se deposita os materiais a fundir; (ii) uma tampa (disco) em latão, onde é instalado um eletrodo móvel de tungstênio; (iii) e um cilindro de pirex. A base do cilindro de pirex, que está acoplada a base em Cu, é envolvida uma folha cilíndrica de Cu para evitar superaquecimento do pirex; (iv) um sistema de vácuo (bomba mecânica) e uma linha de gás argônio (comercial e ultra-puro); (v) sistema de válvulas, que permite o bombeamento da câmara e adição do gás de argônio, que será usado para criar o arco voltaico (plasma). A base e o eletrodo móvel são refrigerados a água.

Neste equipamento é possível produzir ligas com pontos de fusão de até 3000 °C, onde todo o procedimento é efetuado em atmosfera controlada, principalmente atmosfera de gás argônio, quando se deseja evitar possíveis oxidações da amostra.

Após o material ser posto na câmara é realizado um número de três a quatro “lavagens”, que consistem no bombeamento a vácuo e posterior inserção do gás argônio comercial. Em seguida é reabastecida a câmara com gás argônio UP (Ultra Puro, argônio 99,999%).

A fusão tem início quando se é acionado um gerador de corrente contínua (marca ESAB – LHE250 utilizada em máquinas de solda convencionais) com uma corrente aproximada de 70 A, fazendo a ignição do arco a partir do contato do eletrodo móvel de ponta de Tungstênio toriado (Thoriated Tungsten-WT, com W 98,0% e ThO₂ 2,0%, Wofram Industrie), com um eletrodo de Tungstênio (de mesma especificação), fixado na base em Cu do forno. Após aberta a chama do arco voltaico, é fundido primeiramente um “getter” (um botão de 10g de Titânio – Ti

99,99%, Tohio Japão, de ponto de fusão aproximadamente de 1680 °C) para absorção de possível oxigênio residual da câmara (teste da atmosfera de trabalho). Em seguida, são realizadas sucessivas fusões das ligas contidas no forno, tendo o cuidado para modificar suas posições de modo a obter uma melhor homogeneização das amostras.

Após o término do processo de fusão das ligas, foi constatada perda de matéria por evaporação não superior a 1% do total de massa.

3.3 – TRATAMENTO TÉRMICO

Devido às tensões, deformações, defeitos pontuais, ocupação de antisítios, etc., gerados durante processo de fusão e solidificação, é necessário efetuar tratamento térmico das ligas. Este processo leva a uma homogeneização das amostras, e possibilita reduzir os problemas acima mencionados.

Inicialmente, as amostras são enroladas em folhas de Tântalo, que funcionam como um absorvedor de oxigênio, de forma a evitar possíveis oxidações das amostras. Posteriormente, foram encapsuladas em ampolas de quartzo, sob um vácuo da ordem de 10^{-3} Pa, produzido em uma estação composta de duas bombas, uma mecânica e outra turbo molecular.

Para o tratamento térmico foi utilizado um forno de resistência elétrica construído nas dependências do Departamento de Física/UFES, cuja temperatura máxima atinge valores próximos 1100 °C.

As amostras permaneceram a aproximadamente 900 °C durante 360 horas dentro do forno, onde estes valores são tomados com base na literatura existente

[Palstra e col., 1985]. Após o período determinado, as amostras são retiradas do forno e imediatamente imersas em água, sofrendo assim um resfriamento rápido, garantindo o congelamento de sua estrutura cristalina encontrada a 900°C.

3.4 – TÉCNICAS DE ANÁLISE

3.4.1 – Difração de Raios-X

Os difratogramas de raio – X foram utilizados para se obter informações a respeito da estrutura cristalina das ligas e das fases estudadas. Para este estudo foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku modelo 4053-A3. O equipamento utilizado para a análise das amostras possui uma lâmpada de Cu (potência máxima de 2 kW, mas operando em 1,5 kW), onde é usada a radiação $Cu-K\bar{\alpha}$ emitida por essa lâmpada, cujo comprimento de onda médio (λ) ($k_{\alpha 1}$; $k_{\alpha 2}$) é 1,5418 Å. As medidas são baseadas no princípio de “reflexão” de radiação pela amostra em pó (método do pó, Apêndice A). Um esquema ilustrando a geometria do sistema é mostrado na Figura 12. Todas as medidas foram efetuadas em uma faixa de varredura de 20° a 70°.

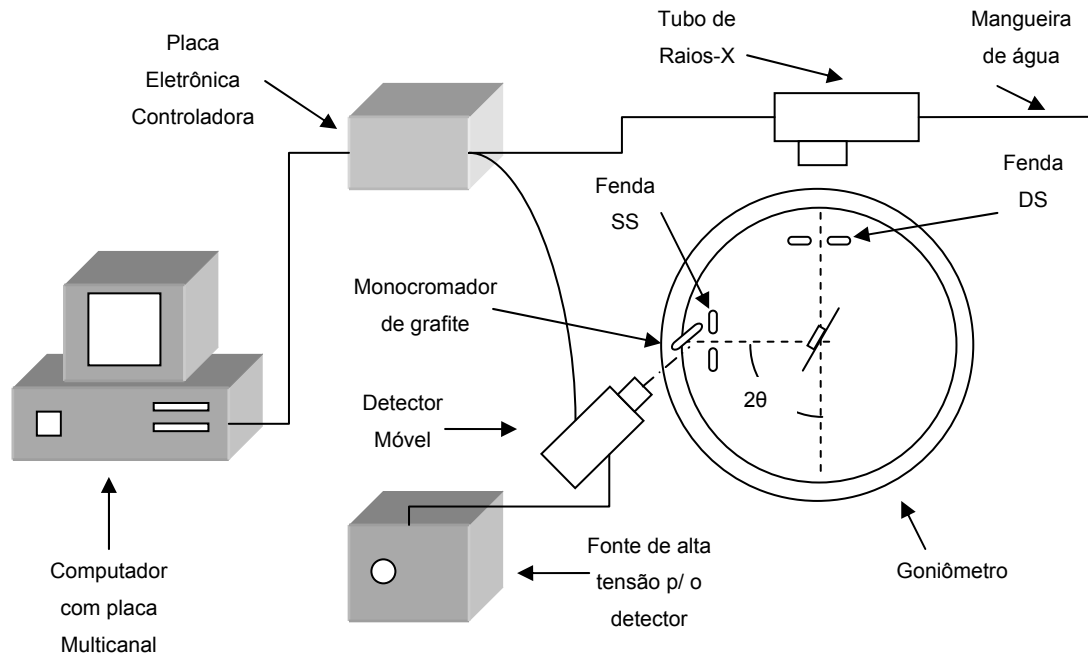


Figura 12 - Esquema do Difratômetro de Raios-X RIGAKU utilizado para estudo da amostras.

3.4.2 – Cálculo do Parâmetro de Rede

O cálculo do parâmetro de rede é efetuado utilizando a lei de Bragg para difração em sólidos (Apêndice A), o conhecimento prévio dos índices de Miller ($h k l$) dos picos e o tipo de rede cristalina a eles associados. Cabe salientar que a estrutura das amostras é do tipo NaZn_{13} (cúbica).

A distância entre os planos ($h k l$) pode ser extraída da lei de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.5)$$

Onde λ é igual a 1,5448 Å correspondente ao comprimento de onda média da transição $k_{\alpha 1}$ e $k_{\alpha 2}$ ($K \rightarrow L_{1/2}; K \rightarrow L_{3/2}$) e θ é a metade do ângulo entre o feixe incidente e o detector no método $\theta - 2\theta$ (θ é dado em graus). De acordo com a literatura, a distância d entre planos consecutivos está associada ao vetor da rede

recíproca (\vec{K}), conforme equação abaixo [Kittel, 1976]:

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{K}|} \quad (3.6)$$

Portanto, para planos principais das redes cúbicas, \vec{K} é sempre dado por:

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{a}[h\hat{a} + k\hat{b} + l\hat{c}] \quad (3.7)$$

onde $(h k l)$ são os índices de Miller, e \hat{a} , \hat{b} e \hat{c} são os vetores unitários da rede direta e a é o parâmetro de rede da célula convencional (cúbica).

logo:

$$\left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 [h^2 + k^2 + l^2] \quad (3.8)$$

ou

$$a = d [h^2 + k^2 + l^2]^{1/2} \quad (3.9)$$

Finalmente,

$$\frac{1,5448}{2\text{sen}\theta_{(hkl)}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.10)$$

onde foi determinado o valor de $n=1$ (1° ordem de difração).

Todo este procedimento para o cálculo de “ a ” (parâmetro de rede) é feito usando o programa de computador PWC (*Software* livre) [PowderCell versão 2.4, 2000]. Este programa necessita, além dos conhecimentos prévios anteriores, informar o grupo espacial à que pertence a rede (simetria da rede de Bravais) e posição relativa dos átomos [Moze, 1999] (fator de estrutura).

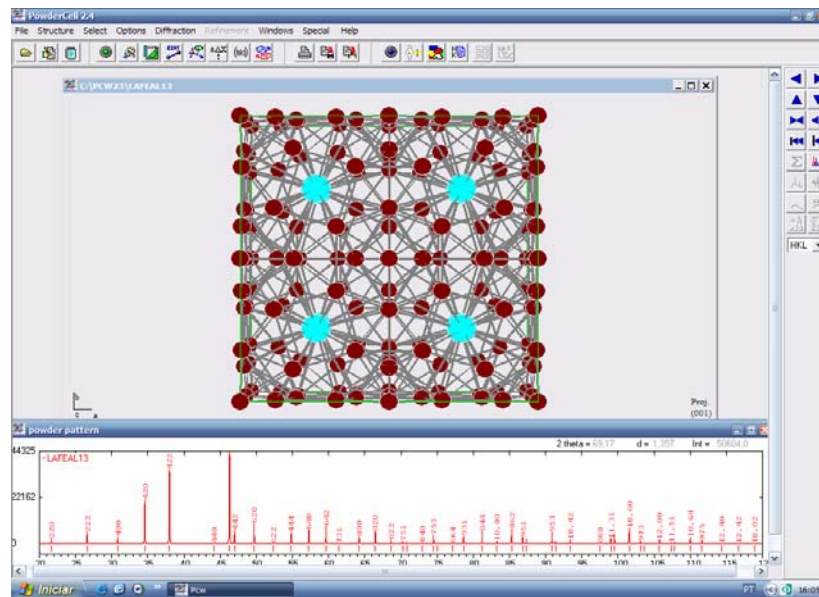


Figura 13 - Área de trabalho do programa PowderCell versão 2.4, onde é visualizada: Parte inferior: simulação de um difratograma de raios – X obtida a partir do modelo da estrutura $\text{La}[\text{FeAl}]_{13}$. Parte superior: estrutura da célula unitária do composto $\text{La}[\text{FeAl}]_{13}$ [PowderCell versão 2.4, 2000].

O método consiste em criar um modelo da estrutura desejada a partir de dados coletados da literatura existente (Figura 13). Posteriormente, fazer a comparação com o difratograma de raios – X obtido experimentalmente.

O programa gera a partir da estrutura cristalina (o modelo proposto), uma simulação do difratograma de raios – X. Este difratograma teórico (simulado) é utilizado para realizar uma comparação com o difratograma experimental, gerando assim um valor para o parâmetro de rede. Este procedimento é repetido várias vezes até haver uma convergência entre as posições angulares do pico de Bragg experimentais e aqueles obtidos pela simulação. Com isso, se determina o parâmetro de rede, neste caso, a . Este valor também foi determinado através de cálculos usando calculadora e a expressão (3.10), sendo observado um bom acordo (<0,1% de diferença entre os valores determinados pelo programa e os “manualmente” calculados).

3.4.3 – Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer (EM) é uma técnica de caracterização não destrutiva, onde possibilita obter informações a respeito das interações hiperfinas, que ocorrem entre a distribuição de carga e de spin nuclear e a distribuição de carga e spin eletrônico dos átomos. Portanto, a EM fornece informações locais como: transferência de carga (deslocamento isomérico δ), gradiente de campo elétrico (desdobramento quadrupolar V_{zz}) e campo magnético hiperfino (B_{hf}), em torno do sítio dos átomos Mössbauer (^{57}Fe).

3.4.4 – Montagem do Espectrômetro

O esquema do espectrômetro Mössbauer, em funcionamento no LEMAG operando com uma fonte radioativa de ^{57}Co em uma matriz de Rh (25mCi), utilizado para efetuar as medidas deste trabalho é montado conforme a Figura 14.

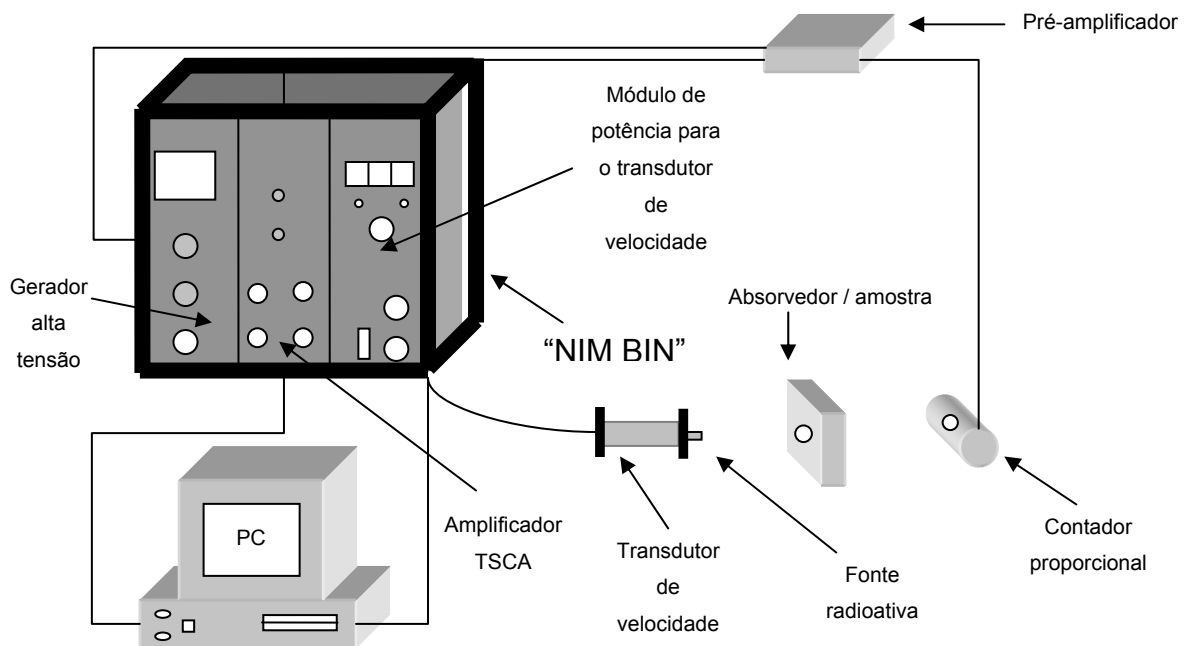


Figura 14 - Diagrama de blocos do espectrômetro Mössbauer em funcionamento no LEMAG.

O “NIM BIN” (NIM – “Nuclear Instruments Module”, BIN – “Box Instruments Nuclear”; marca Oxford, modelo TB3A) fornece corrente para o módulo de potência (modelo S700A da marca Austin Science Associates), a fonte de alta tensão (modelo 556 da marca EG&G ORTEC) e o amplificador linear/TSCA (modelo 590A da marca EG&G ORTEC). No pré-amplificador (modelo 142-IH da marca EG&G ORTEC), a entrada é diretamente conectada ao detector proporcional (contador de Kr a pressão atmosférica, modelo PC Kr-1 da marca Austin Science Associates), através de um cabo de alta tensão. A saída de sinais do pré-amplificador é ligada à entrada de sinais do amplificador linear/TSCA e a entrada de alta tensão estão conectadas ao gerador de alta tensão.

A saída de sinais do amplificador/TSCA é ligada a entrada de dados da placa analisadora multicanal (modelo ACETM-mcs), cuja interface está conectada a entrada “*Bistable*” do módulo de potência que, por sua vez, está conectado ao transdutor de velocidade (motor linear Mössbauer K4 da marca Austin Science Associates), através de cabos coaxiais dos sinais de “*Drive*” e “*Velocity*”.

3.4.5 – Aquisição de Dados

O sistema descrito na Figura 14 opera com o método de varredura temporal, onde o avanço de canal é dado pela placa analisadora multicanal (MSB). É utilizado um número de canais igual a 512, com tempo real por canal de aproximadamente 325 μ s, pois a frequência é de 6 Hz. Enquanto o canal está aberto, ele aceita todos os pulsos do detector. Entre canais, os pulsos enviados pelo detector não são registrados, por isso, existe um tempo morto de 20 ns, para esse sistema. O módulo de potência deve ser acoplado a frequência do avanço de canal, de tal forma que, o

período de um ciclo da onda gerada pelo módulo de potência do transdutor (6 Hz), seja equivalente ao tempo total de varredura dos 512 canais. Maiores informações vide Valberto Pedruzzi Nascimento dissertação de mestrado [Nascimento, 2000].

3.4.6 – Medidas Realizadas à Temperatura Ambiente (300K)

Foram efetuadas medidas à temperatura ambiente para todas as amostras. Após serem cortadas e feitas em pó, as mesmas foram misturadas com grafite (99,9995% de pureza) para posterior colocação em um porta amostra circular de acrílico, constituído de base e tampa. O grafite foi posto para poder melhorar a distribuição do pó da liga dentro da área limitada pelo porta amostra, evitando espaços vazios e ao mesmo tempo melhorar a espessura do absorvedor (aproximar do ideal).

As medidas foram efetuadas com a fonte e o absorvedor mantidos à mesma temperatura. As calibrações das velocidades foram efetuadas com uma folha de $Fe-\alpha$ com alto grau de pureza. Os valores dos deslocamentos isoméricos (δ) das amostras serão dados em relação ao $Fe-\alpha$.

O tempo de permanência das amostras no espectrômetro Mössbauer, variava entre um até dois dias, conforme a razão sinal e ruído dos espectros, ou seja, o tempo era definido em função da dispersão dos dados experimentais ser minimizada.

3.4.7 – Medidas realizadas em baixas temperaturas ($12 \leq T \leq 330 \text{ K}$)

As medidas Mössbauer em baixas temperaturas foram realizadas com o auxílio de um criostato de ciclo fechado de He, de marca APD e modelo DMX20 MÖSSBAUER, num intervalo de temperatura de 12 K a 330 K.

O criostato, como indicado na Figura 15, é constituído de um compressor, um refrigerador DE-202 EXPANDER, um sistema de gás Hélio e um sistema de ultra-alto vácuo. O controle de temperatura é feito por um controlador da marca Nuclear Instruments SI.

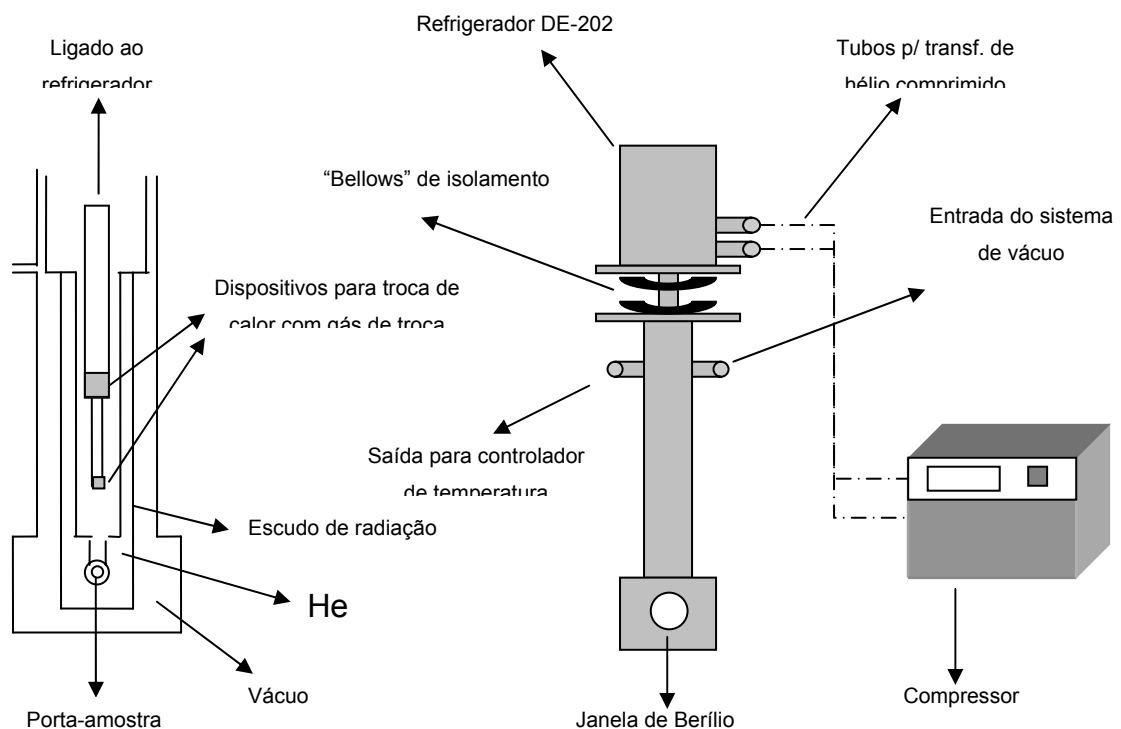


Figura 15 - Sistema APD para medidas de Espectroscopia Mössbauer em intervalo de 12K a 330K.

Neste tipo de medida, a amostra fica submetida a temperaturas variadas (12-330 K) ao passo que a fonte permanece à temperatura ambiente, propiciando a observação do efeito *Doppler* de segunda ordem no Deslocamento Isomérico [Greenwood,1971]. Este efeito deixa o centro de gravidade dos espectros deslocados, para velocidades mais positivas, à medida que temperatura de medida diminui abaixo da do ambiente, pois a fonte é mantida a 300 K.

3.4.8 – Ajustes dos Espectros

Os espectros de Mössbauer foram ajustados utilizando o programa Normos de R. A. Brand [Brand, 1992], que possui duas versões: o programa Normos de sítios cristalinos definidos (SITE) e o programa Normos de distribuições de campos hiperfino (DIST). Foi utilizado, neste estudo, a versão DIST, ou seja, o programa DIST foi utilizado, pois os átomos de Al substituíam aleatoriamente os átomos de Fe (Fe^I e Fe^{II}), gerando um número imprevisível de sítios não equivalentes, com alguma correlação entre seus parâmetros hiperfinos. Para os espectros Mössbauer obtidos em temperaturas acima da de transição magnética (fase paramagnética) foi usado distribuições de gradiente de campos elétricos (GCE), enquanto que no caso dos espectros obtidos a temperaturas de medidas inferiores a temperatura de transição magnética (fase magneticamente ordenada) foi usado a distribuição de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}). Em ambos os casos, algumas vezes foram usados as distribuições (GCE ou B_{hf}) combinados com sítios cristalinos definidos, quando as amostras apresentavam segregações da fase α -Fe.

Para ajustar um determinado espectro é necessário fornecer para o programa DIST dois arquivos:

Arquivo de dados: É um arquivo de texto que contém o registro dos pontos experimentais associados a cada canal especificado no sistema de aquisição de dados. A primeira linha desse arquivo é reservada para comentários e a extensão do arquivo deve ser “.mos”.

Arquivo de controle: É um arquivo de texto que contém as informações referentes ao sistema Mössbauer utilizado, ao formato dos dados no arquivo “.mos” e as variáveis que se deseja empregar no ajuste. Este arquivo recebe a extensão “.job” e tem a função de orientar o programa DIST para o ajuste, dando o modelo físico do problema e os parâmetros iniciais de ajustes, que são controlados.

3.4.9 – Medidas Magnéticas [Physical Properties Measurements System (PPMS) – Quantum Design e Vibrating Sample Magnetometer (VSM)]

Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo e/ou da temperatura ($M(H,T)$) para determinar propriedades magnéticas e magnetocalóricas. As medidas de $M(H,T)$ foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (VSM) e no instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro (PPMS – Quantum Design).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos através das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Serão descritos os comportamentos estruturais e magnéticos referentes as ligas $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ ($0,07 \leq x \leq 0,15$) comparando, quando existirem, com os resultados reportados na literatura. Posteriormente, serão estudados os mesmos comportamentos referentes as ligas formadas a partir do composto $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$, “dopadas” com Co. A palavra “dopadas” deve ser entendida como sendo a substituição parcial de átomos de Fe por átomos de Co, até 12% atômico.

4.1 – AMOSTRAS $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, ONDE $0,07 \leq x \leq 0,15$

4.1.1 – Propriedades Estruturais

Inicialmente são apresentados dois difratogramas experimentais comparados com um difratograma simulado (Figura 16). Assim através da comparação entre os difratogramas de raios – X teórico (obtido a partir do programa PWC (Figura 16-a) que representa o composto LaFe_{13} estabilizado na estrutura NaZn_{13}) com aqueles provenientes das amostras Al12 e Al14 (Figura 16-b e Figura 16-c) é constatado que as posições angulares das amostras produzidas são iguais as teóricas, indicando que a estrutura produzida é do tipo da estrutura cúbica NaZn_{13} .

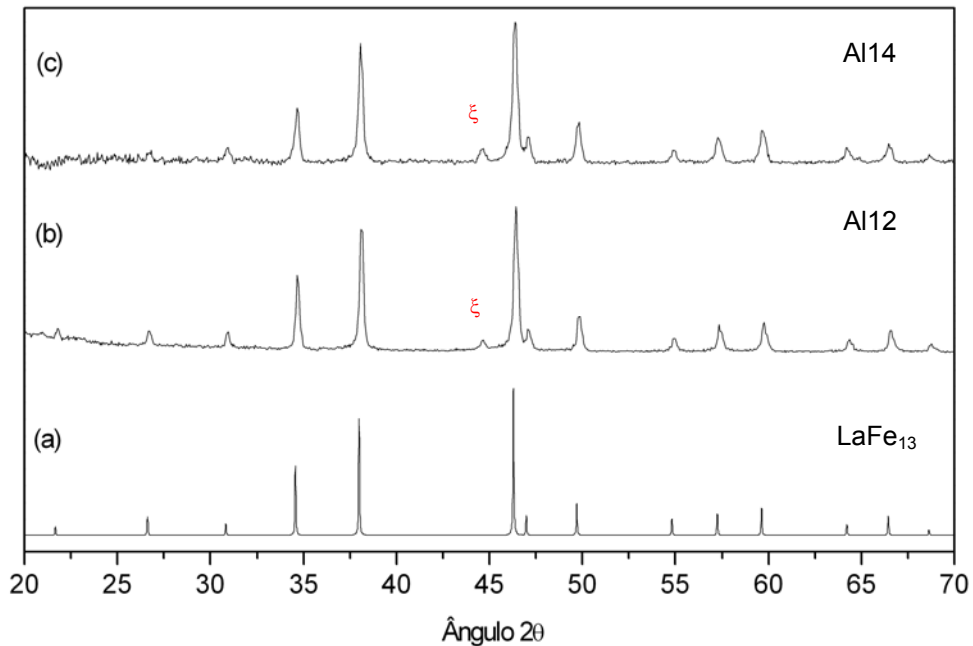


Figura 16 - Comparação entre o difratograma de raios – X teórico do composto LaFe₁₃ (a) e as amostras Al₁₂ (b) e Al₁₄ (c), onde os símbolos ξ indicam o pico de Bragg em $2\theta \approx 44,7^\circ$.

É também possível notar a presença de um pico de Bragg ($2\theta \approx 44,7^\circ$) nos difratogramas experimentais e que não é visto no difratogramas simulado (veja a discussão mais adiante). É importante também observar um deslocamento, para ângulos menores, dos picos de Bragg à medida que a concentração de Al cresce. Este efeito é entendido como aumento do parâmetro de rede da estrutura cúbica, devido o raio atômico do Al ser superior ao do átomo de Fe. Além disso, as larguras dos picos de Bragg estão relativamente estreitas, indicando uma boa cristalinidade (bons tamanhos de grãos cristalinos) de nossas amostras.

Na Figura 17 são mostrados os difratogramas de raios – X (DRX) de toda a série das ligas de Al. O pico de Bragg em $2\theta \approx 44,7^\circ$ é associado à fase de $\alpha\text{-Fe}$ segregada.

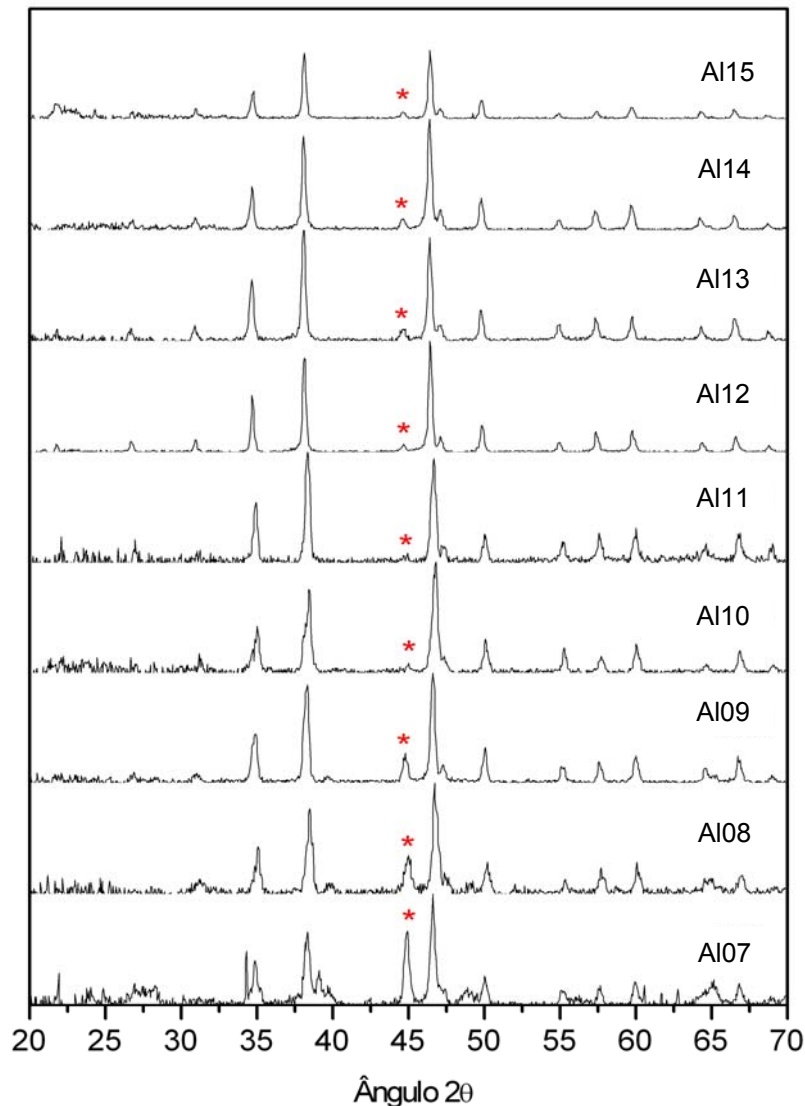


Figura 17 - Difratogramas de raios – X para as amostras $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, onde o símbolo ξ representa a posição angular $44,88^\circ$ referente a um dos picos da fase Fe.

Assim analisando os difratogramas de raios – X (Figura 17) é possível constatar que: (i) todos os difratogramas de raios – X possuem os picos de Bragg da fase NaZn_{13} , com seus picos se deslocando para ângulos menores à medida que a concentração de Al cresce (conforme já discutido anteriormente). (ii) a amplitude do pico de Bragg da fase $\alpha\text{-Fe}$ (indicado pelo símbolo ξ) diminui com o aumento da concentração de Al. Portanto, o aumento da concentração de Al reduz a fase $\alpha\text{-Fe}$ segregado. Este resultado vai ser corroborado com aqueles obtidos por espectroscopia Mössbauer, mais adiante.

A relação entre os parâmetros de rede (a) da estrutura cúbica dos compostos $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, obtida através da utilização do programa PWC, e a concentração de Al é apresentada na Figura 18. É claro desta figura um crescimento do parâmetro de rede com o aumento da concentração de Al, em acordo com resultados reportado na literatura [Palstra e col., 1985].

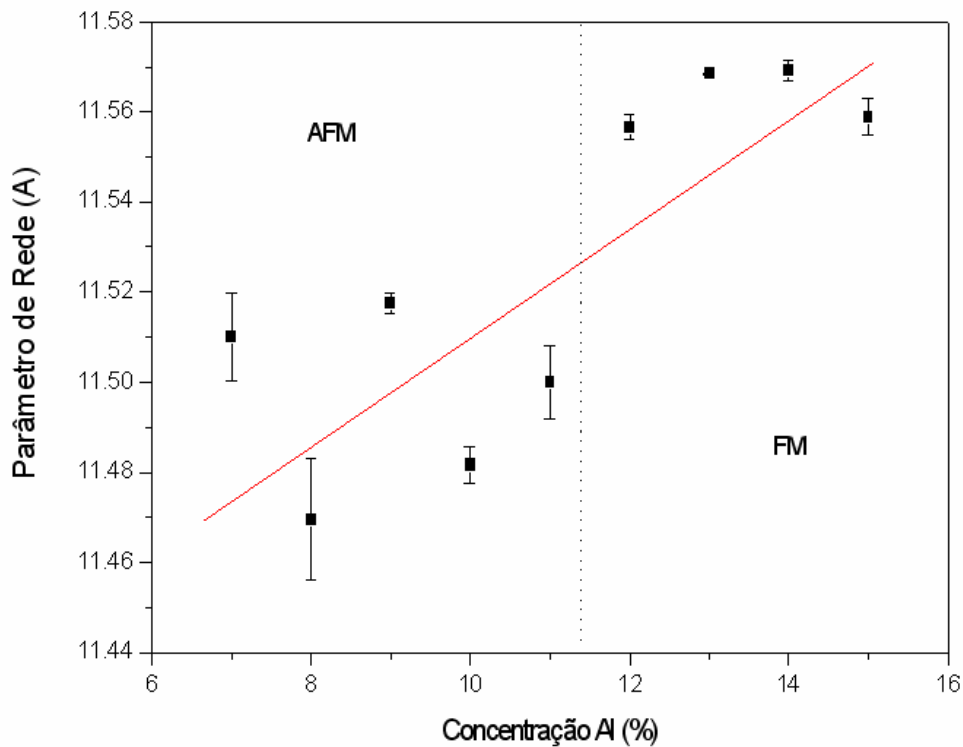


Figura 18 - Parametro de rede (a) em função da concentração de Al para as amostras $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$. A linha vermelha é um simples guia para os olhos.

Assim é possível sugerir que à medida que a concentração de Al cresce (a) há uma maior fração da fase cúbica NaZn_{13} formada (redução da segregação de Fe); (b) há um aumento do parâmetro de rede da fase cúbica. Este último efeito terá influência direta nas propriedades magnéticas das ligas, pois como são formados por planos de “clusters” de Fe e à medida que os planos vão se distanciando a força de troca vai mudando também (vide propriedades magnéticas das ligas $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x]_{13}$ [Palstra e col., 1985].

4.1.2 – Propriedades Hiperfinas

Na Figura 19 é apresentada a seqüência dos espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente a partir dos compostos $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$. Todos estes espectros Mössbauer apresentam dois picos de absorção ressonante, com uma certa assimetria (maior profundidade de absorção) para velocidades negativas.

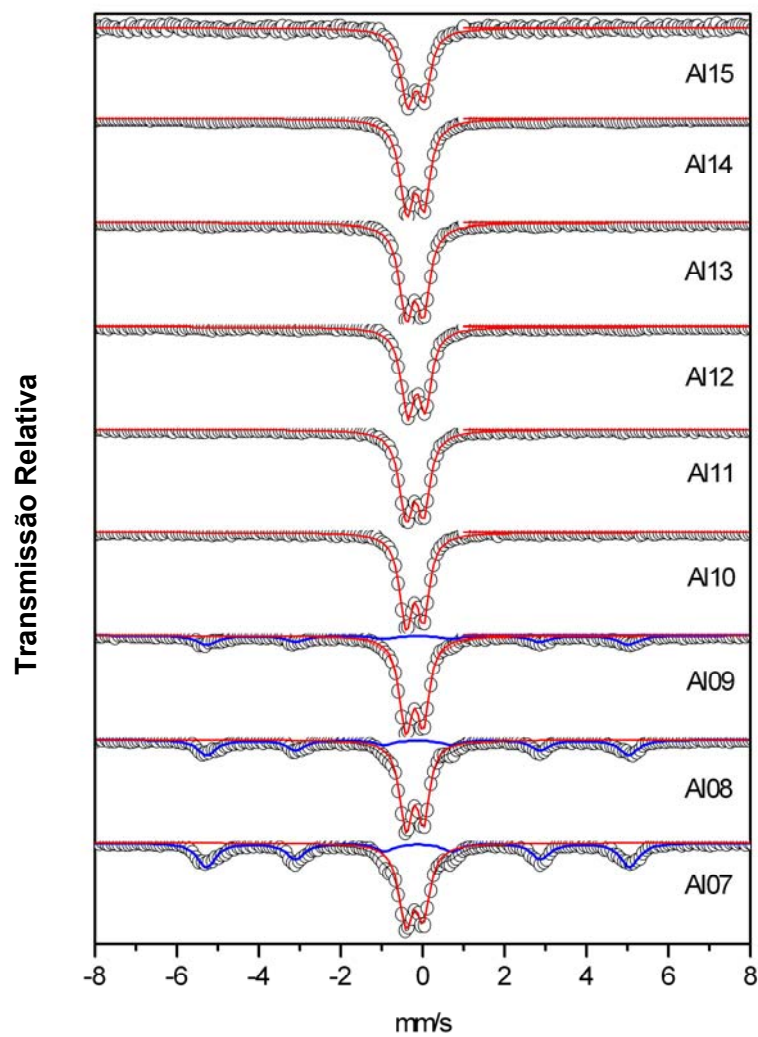


Figura 19 - Espectros Mössbauer dos compostos $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, obtidos à temperatura ambiente.

Este espectro de duas linhas de absorção é característico de uma interação quadrupolar, ou seja, os átomos de Fe estão submetidos a um gradiente de campo elétrico. A assimetria nos picos de absorção é devido ao fato dos valores do gradiente de campo elétrico (V_{zz}) não serem exatamente iguais em todos os sítios de Fe, conseqüentemente produzindo uma distribuição de valores do gradiente de campo elétrico (substituição aleatória de átomos de Fe por de Al). Além disso, as amostras Al07, Al08 e Al09 apresentam claramente, além do dubleto, uma componente magnética (sexteto), também com linhas de absorção relativamente largas (também reflexo de uma distribuição de átomos de Al em uma matriz magnética). Assim, os espectros são ajustados com uma distribuição de gradiente de campo elétrico (dubleto assimétrico) mais um sexteto, com linhas alargadas. A linha sólida, na cor azul, corresponde ao subspectro de uma fase rica em Fe (veja discussão adiante). A maior fração presente nos espectros corresponde a fase dubleto, que representa uma fase paramagnética. É possível observar que a fração correspondente a fase rica em Fe (linha azul) diminui com o aumento da concentração de Al. Este efeito é melhor visualizado na Figura 20, que mostra o comportamento da fração da fase rica em Fe em função da concentração de Al. Este resultado está de acordo com os difratogramas de raios – X apresentados e discutidos na seção anterior (Figura 17). Assim devido a presença de duas fases nos DRX e nos resultados de Mössbauer com diferentes proporções é relativamente simples associar o dubleto assimétrico as ligas $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ com estrutura cristalina do tipo NaZn_{13} e a fase magnética (sexteto) à segregação da fase $\alpha\text{-Fe}$ (La,Al). Ainda na Figura 20 é possível sugerir que para concentrações de Al menores do que 10%, existe uma forte segregação da fase $\alpha\text{-Fe}$ (La,Al), indicando um limite de solubilidade do Al dentro da fase LaFe_{13} .

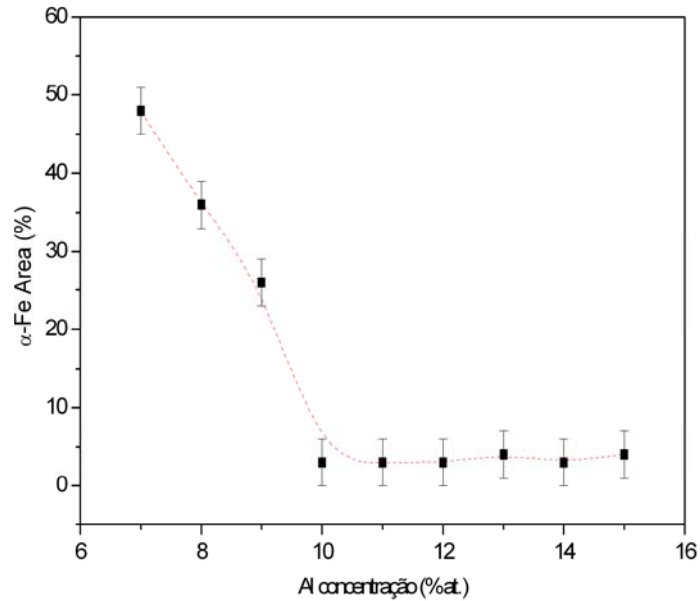


Figura 20 - Área de Fe em função da concentração de Al obtidas a partir dos ajustes das amostras $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, onde a linha presente é apenas um guia para os olhos.

É possível constatar que para regiões de concentração acima de 10% de Al (amostras Al10 até Al15), a fração de α -Fe (La,Al) tem um valor aproximadamente (~5%). Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Palstra e col. [Palstra e col., 1985].

O comportamento do deslocamento isomérico em função da concentração de Al é apresentado na Figura 21, onde o aumento da concentração de Al aparentemente sugere um acréscimo nos valores do deslocamento isomérico. Este comportamento indica um decréscimo da densidade de elétrons s na região nuclear do átomo de Fe (equação B13 do Apêndice B). Cabe ressaltar que para a amostra de 12% de Al (Al12), seu valor de deslocamento isomérico é bastante diferente dos demais valores dos compostos $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$. Este mesmo efeito (“fuga” do comportamento) é também observado no comportamento do deslocamento quadrupolar (gradiente de campo elétrico) em função da concentração de Al (Figura 22), pois enquanto existe uma tendência na redução da assimetria local (menores valores de gradiente de campo elétrico) com aumento da concentração de Al, o valor

de deslocamento quadrupolar (gradiente de campo elétrico) é o maior ao longo de toda a série das ligas $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$.

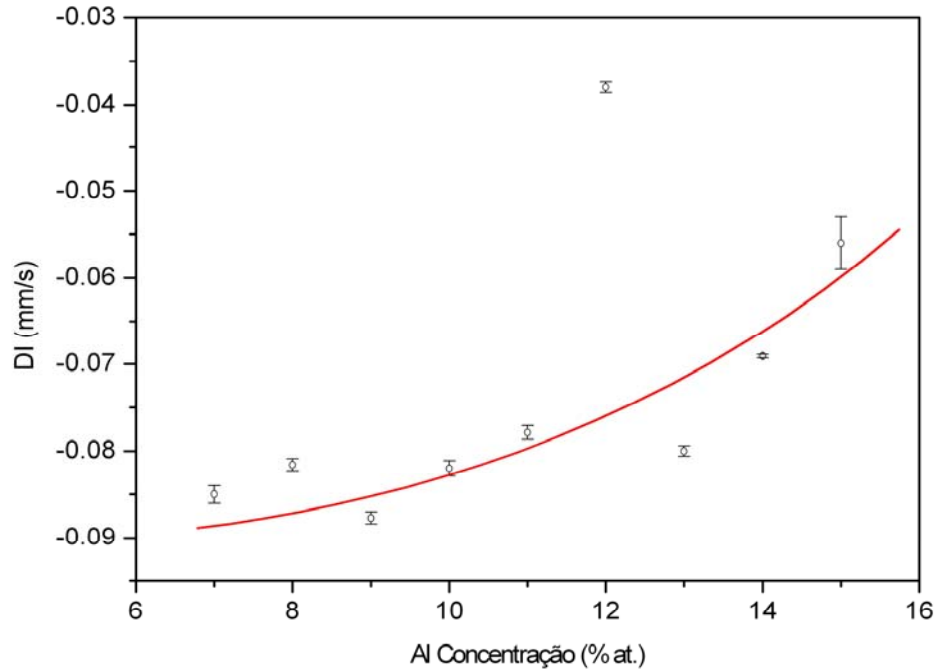


Figura 21 - Deslocamento Isomérico em função da concentração de Al, para as amostras do composto $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ obtidos a temperatura ambiente. A linha vermelha é apenas um guia para os olhos.

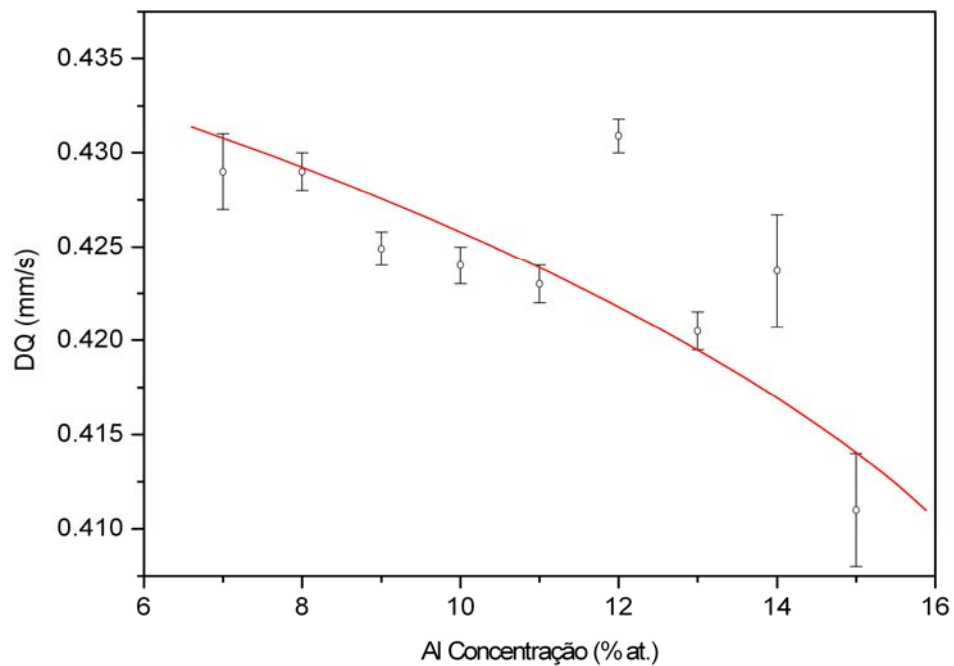


Figura 22 - Deslocamento Quadrupolar em função da concentração de Al obtidos a temperatura ambiente. A linha vermelha é apenas um guia para os olhos.

Os espectros Mössbauer obtidos a 12 K das ligas $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ são mostrados na Figura 23. Todos os espectros apresentam seis picos de absorção ressonantes relativamente largos, se comparados com os picos da fase $\alpha\text{-Fe}$ metálica e cristalina. Estes espectros foram ajustados com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (vide curvas distribuição de campos magnéticos hiperfinos lado direito). Para as amostras Al07, Al08 e Al09, além da distribuição de campos magnéticos hiperfinos, foi adicionado um sexteto associado a fase $\alpha\text{-Fe}$ (La,Al). O comportamento do campo B_{hf} , obtidos à temperatura de 12 K para a série de amostras $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ (Figura 24), apresenta tendências de crescimento lineares dos valores de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) com a redução da concentração de Al nas ligas.

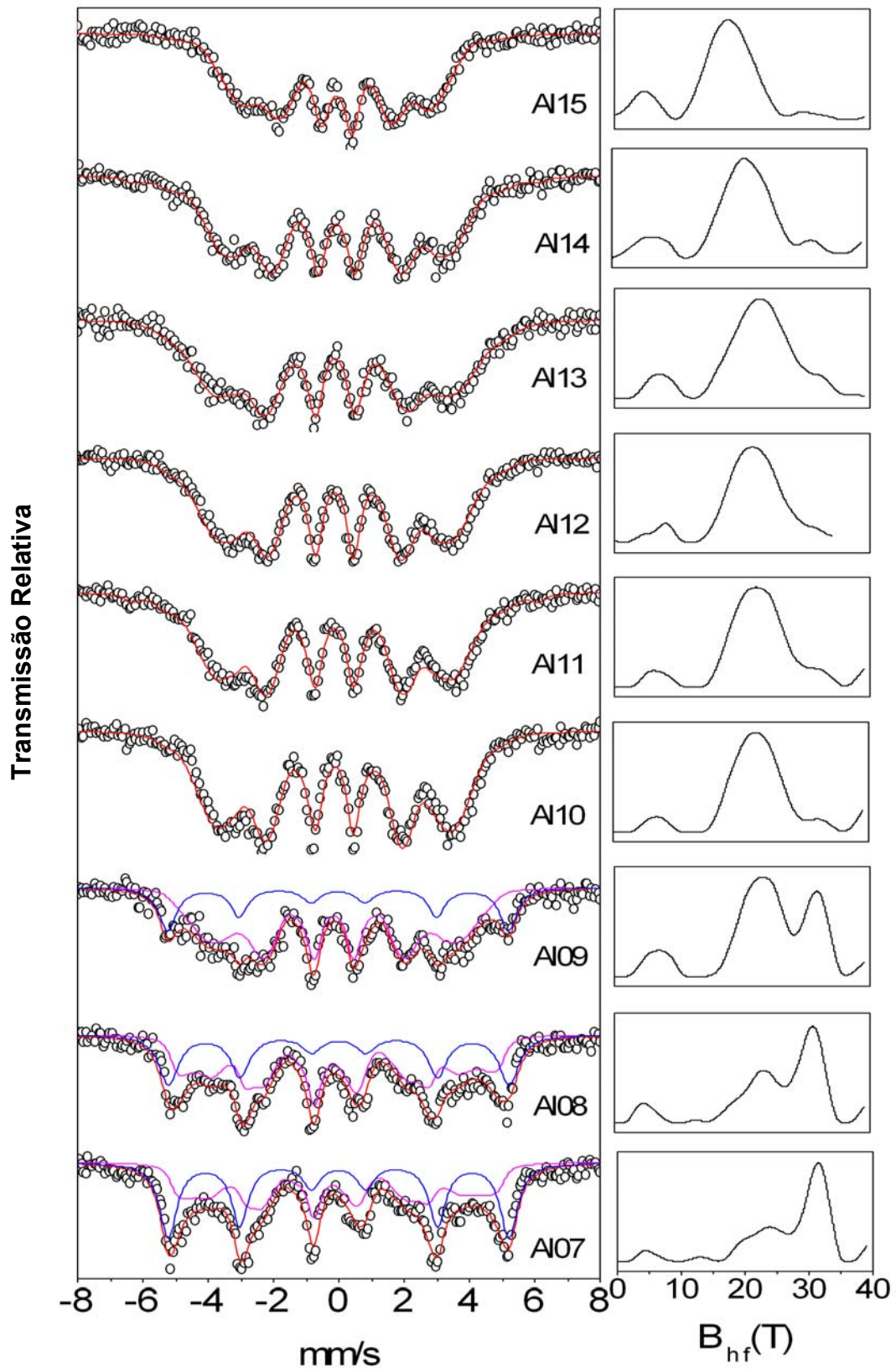


Figura 23 - Esquerda: Espectros Mössbauer dos compostos $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ obtidos a 12 K. Direita: curvas de distribuição de campo magnético hiperfino ($B_{hf}(T)$).

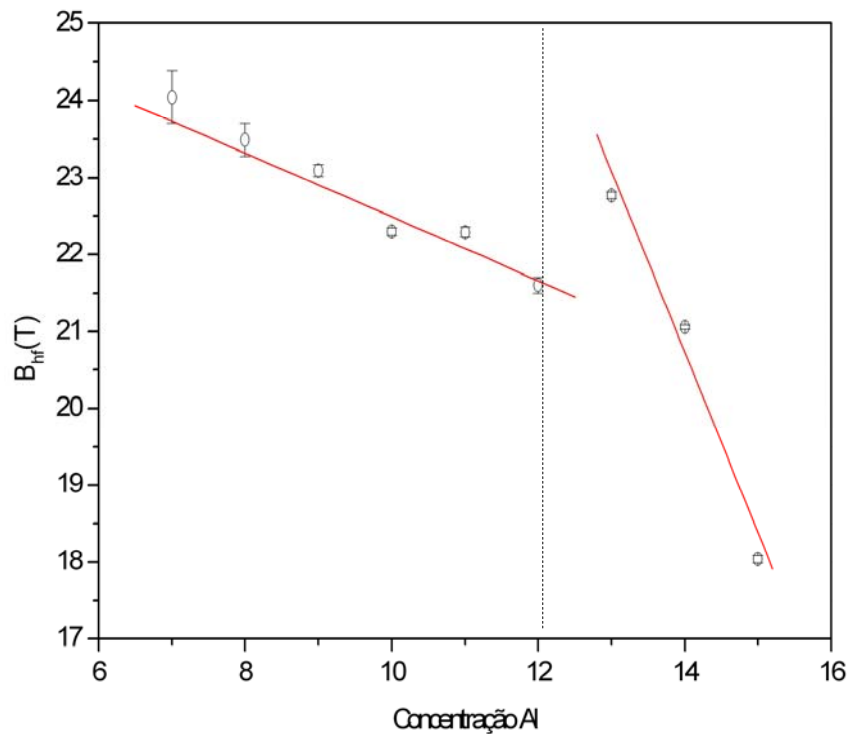


Figura 24 - Comportamento do campo B_{hf} (valores obtidos em 12 K) em função da concentração de Al para as ligas $La[Fe_xAl_{1-x}]_{13}$.

De fato existem duas tendências, com variações distintas, onde a descontinuidade no comportamento de B_{hf} é observada para a liga Al12, similar ao observado para os comportamentos dos DI e DQ.

Esta concentração de Al (12%) marca uma divisão onde as ligas têm um comportamento AFM ($\leq 12\%$) da região onde o comportamento é FM ($\geq 12\%$), conforme sugerido por Palstra e col. (1984 e 1985). Assim, como também é conhecido da literatura que a fase AFM possui transição metamagnética (AFM \rightarrow FM) para as ligas com concentrações próximas de regiões de transição AFM \rightarrow FM, será focalizado o estudo das propriedades da liga Al12. Os espectros Mössbauer em função da temperatura são mostrados na Figura 25. Estes espectros foram ajustados com distribuições de campos. As respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos são mostradas no lado direito da figura.

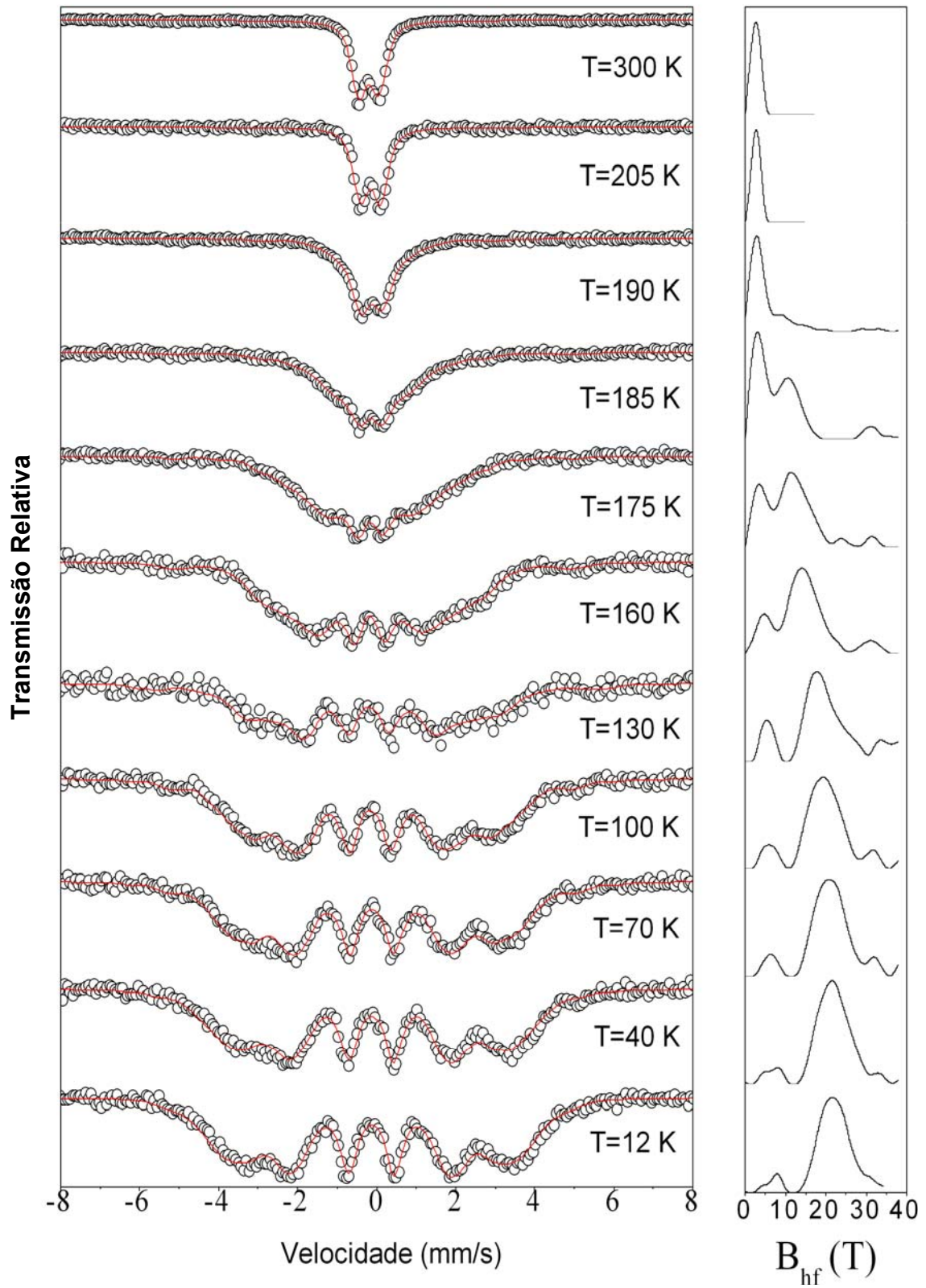


Figura 25 - Espectros Mössbauer obtidos a partir da amostra Al12 para a região de temperatura entre 12 a 300 K. Direita: curvas de distribuição de campo magnético hiperfino ($B_{hf}(T)$).

Os campos B_{hf} , obtidos dos valores médios das curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos da amostra Al12, em função da temperatura são mostrados na Figura 26. Desta figura é notado que o comportamento de B_{hf} segue aquele de um material magnético (tipo Brillouin). A temperatura de ordenamento magnético é tomado quando o valor de B_{hf} , atinge zero, neste caso ~ 200 K.

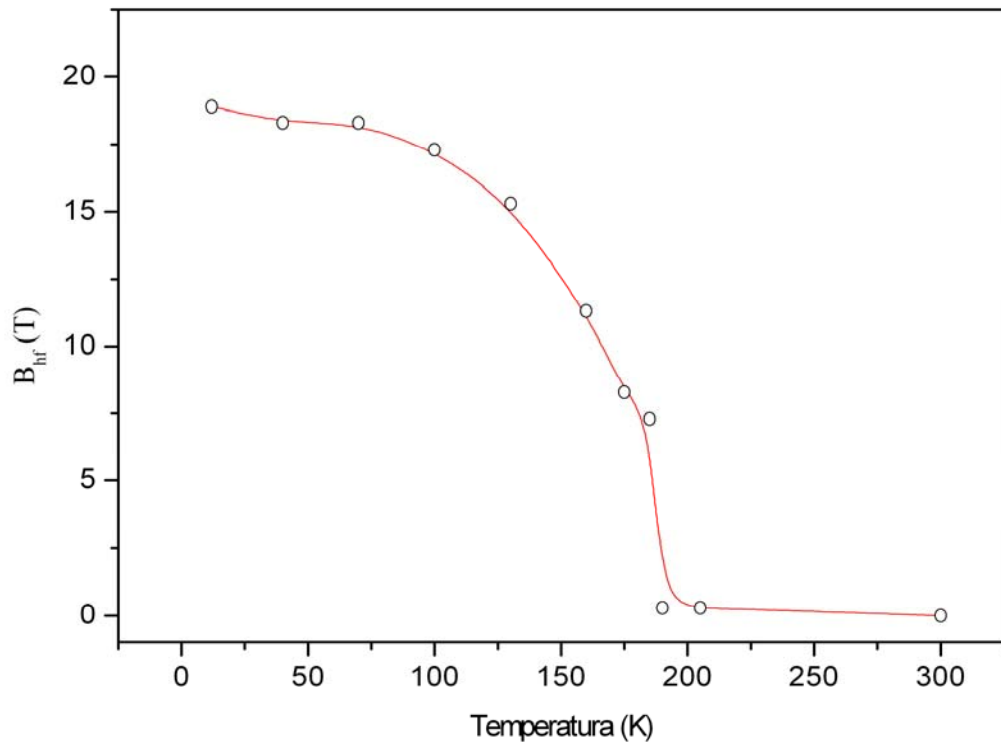


Figura 26 - Comportamento do campo B_{hf} em função da temperatura para a amostra Al12. T_N é definido como a temperatura onde B_{hf} vai a zero ($T_N \sim 200$ K).

4.1.3 – Propriedades Magnéticas

Nas Figuras 27 até 29 são mostradas as curvas de magnetização versus temperatura $M(T)$ da liga Al12, obtidas para diferentes valores de campo externo (0,01 T; 0,5 T; 1,0 T e 5,0 T). Na Figura 27 a curva $M(T)$ (obtida para o campo de 0,01 T) sugere a ocorrência de um ordenamento AFM em torno da temperatura de 194 K, para a medida de $M(T)$ obtida no modo de resfriamento com campo magnética zero (ZFC). Para a curva $M(T)$, obtida com a amostra resfriada de 300 K até 4,2 K na presença de campo externo (FC), é possível notar um certo deslocamento /aumento nos valores de magnetização desde temperaturas menores do que 300 K. Este aumento é mais abrupto para temperatura abaixo daquela onde o material se ordena AFM, na medida de ZFC ($T < 194$ K). Os comportamentos das curvas de magnetização obtidas em ZFC e FC sugerem uma fase magnética do tipo vidro de spin, baseados no valor da magnetização remanente (ΔM_r), cujo valor é aproximadamente de $20 \cdot 10^{-2}$ emu/g. O ΔM_r é definido como sendo a diferença dos valores das curvas de magnetizações ZFC e FC a temperatura de 5 K. Este estado vidro de spin pode ser atribuído a interação magnética entre a fase AFM NaZn_{13} e a fase α -Fe (La,Al) segregado.

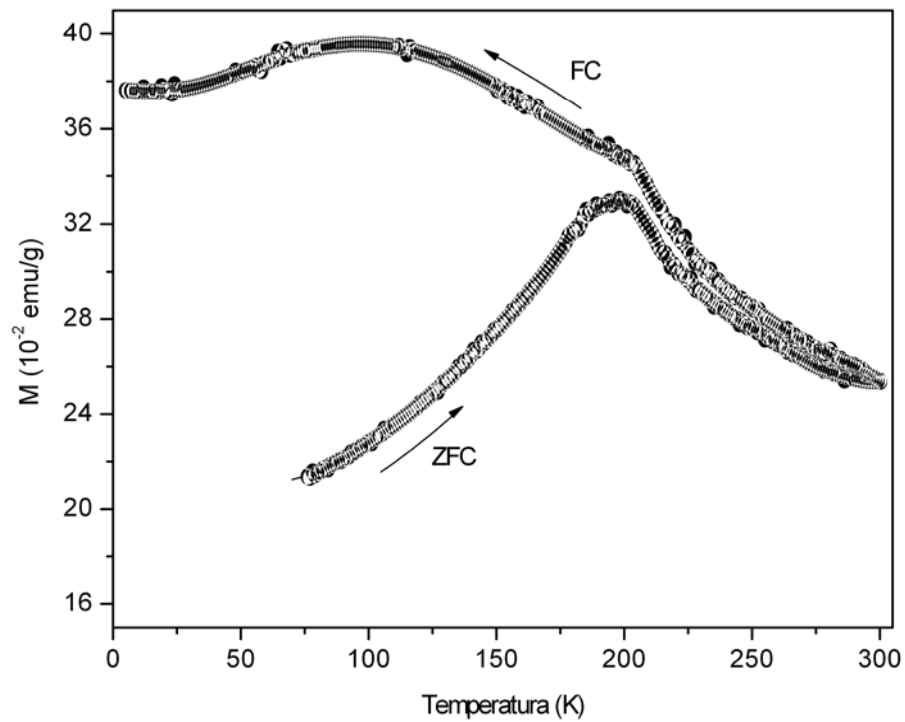


Figura 27 - Curvas de magnetizações em função da temperatura para a amostra Al12 com campo externo aplicado de 0,01T. As curvas de $M(T)$ foram obtidos nos regimes de “Zero field cooling” (ZFC) e “Field Cooling” (FC), conforme indicada pelas setas na figura.

As medidas de $M(T)$ nos modos ZFC e FC para campos externos de 0,5 T e 1,0 T, respectivamente, são mostrados nas Figuras 28 e 29.

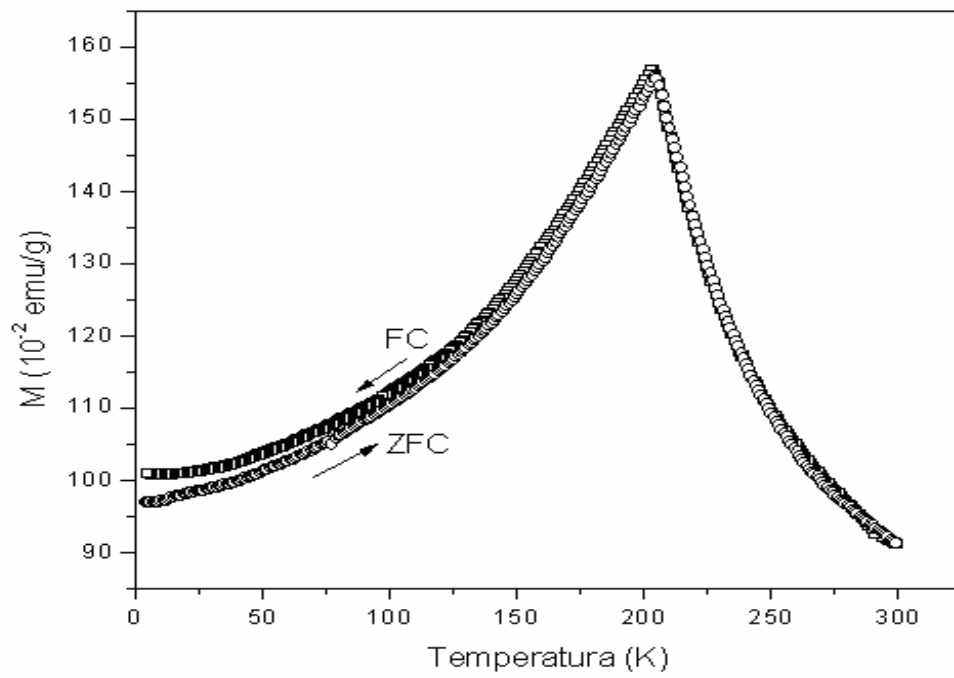


Figura 28 - Curvas de magnetizações em função da temperatura (ZFC e FC) da amostra Al12 com campo aplicado de 0,5 T.

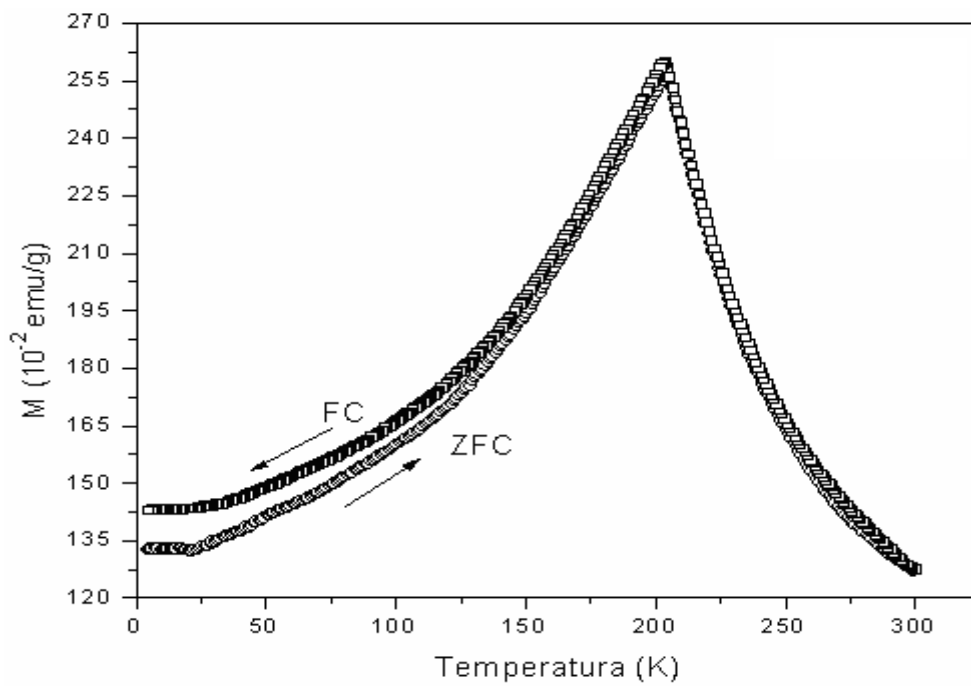


Figura 29 - Curvas de magnetizações em função da temperatura (ZFC e FC) da amostra Al12 com campo aplicado de 1,0 T.

Estas curvas de $M(T)$ (Figuras 28 e 29) sugerem um comportamento permanente AFM, com temperatura de Neél (T_N) ~ 204 K. As medidas de ZFC e FC são reversíveis em torno dos picos associados as transições magnéticas, e irreversíveis abaixo dos picos. O valor da magnetização remanente para ambas as curvas são constantes e da ordem de $7-8 \cdot 10^{-2}$ emu/g, sendo este valor baixo, em comparação com a curva de magnetização com campo aplicado de 0,01 T (Figura 27). Esta “irreversibilidade” da fase NaZn_{13} abaixo de T_N pode sugerir uma modificação na estrutura de domínios das fases AFM e/ou FM ($\alpha\text{-Fe}$) para medidas obtidas com resfriamento com campo externo.

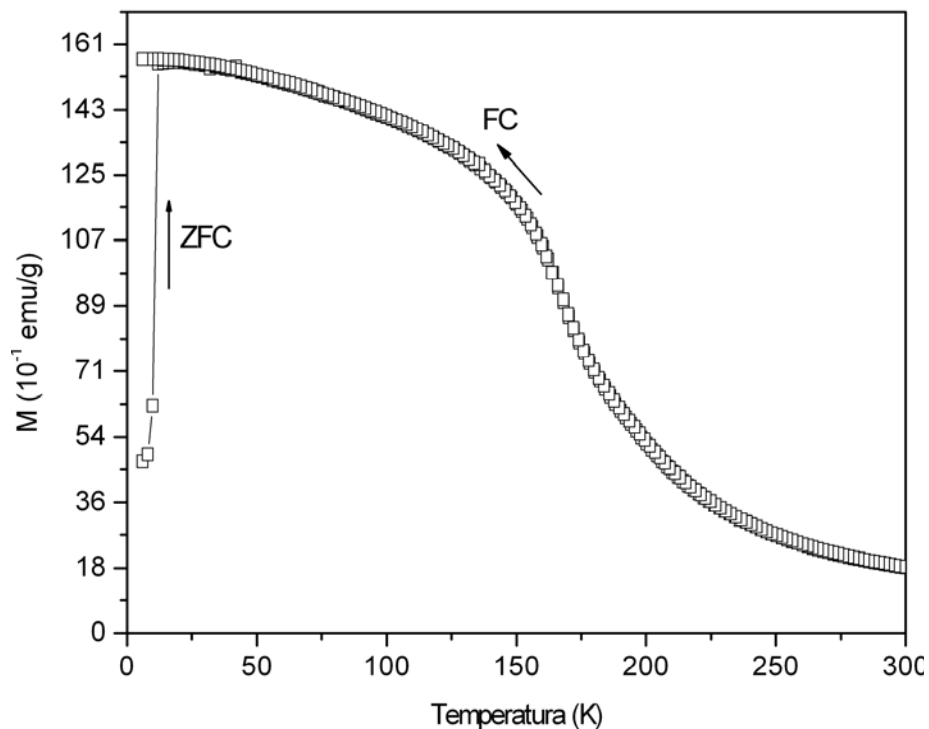


Figura 30 - Curvas de magnetizações (ZFC e FC) em função da temperatura da amostra Al12 com campo aplicado de 5 T.

Na Figura 30 são apresentadas as curvas de $M(T)$ obtidas em ZFC e FC da amostra Al12 com campo aplicado de 5 T. É fácil notar que na curva de $M(T)$ obtida em ZFC, existe um aumento abrupto dos valores da magnetização na região de temperatura entre 6–11 K. Este fenômeno pode ser entendido como uma transição metamagnética (AFM→FM), induzida pelo campo de 5 T, sendo similar ao relatado por Palstra [Palstra e col., 1984]. Depois desta transição as curvas de $M(T)$ (ZFC e FC) apresentam um comportamento tipo de Brillouin para uma fase FM. O valor de T_C (ponto de inflexão da curva de $M(T)$) está por volta de 180 K, abaixo do valor de T_N (~200 K) quando o material era AFM (Figuras 28 e 29).

4.2 – AMOSTRAS $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$ ONDE, $0 \leq x \leq 0,12$

4.2.1 – Propriedades Estruturais

Analisando a Figura 31 é possível observar que mesmo havendo à substituição parcial de átomos de Fe por átomos de Co na estrutura dos compostos pseudobinários $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$ seus picos continuam apresentando posições angulares similares aquelas dos picos do composto simulado LaFe_{13} . Portanto, a substituição parcial ($0 < x \leq 0,12$) de átomos de Co não influencia diretamente a estabilização da fase com estrutura do tipo NaZn_{13} .

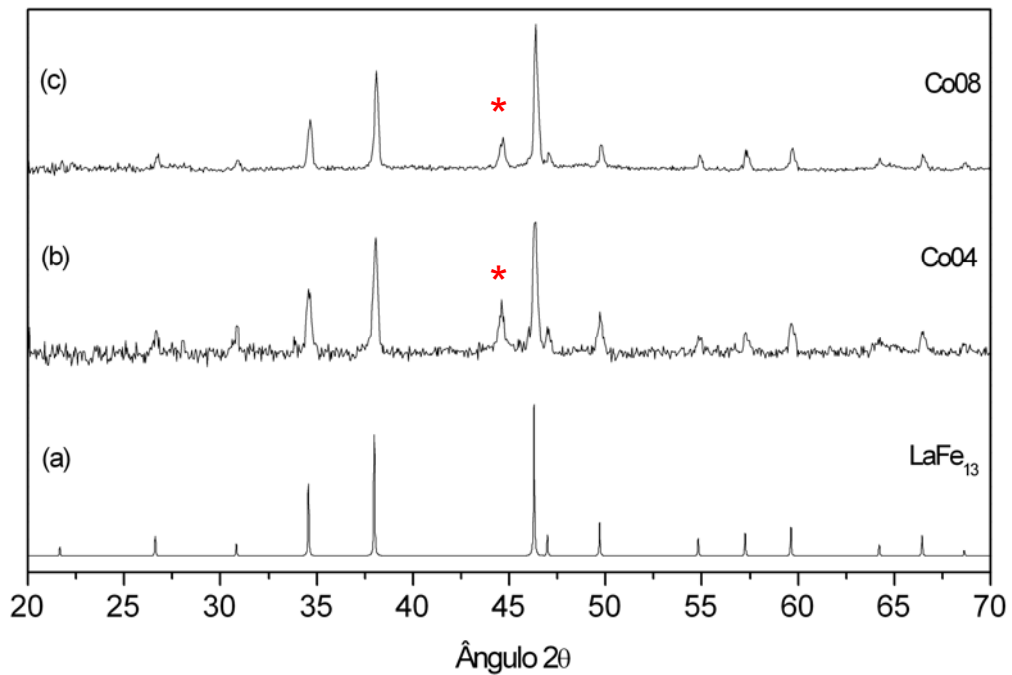


Figura 31 - Comparação entre o difratograma de raios – X simulado para o composto LaFe_{13} (a) e as amostras Co04 e Co08. O símbolo ξ representa a posição angular da fase α – Fe segregada.

É possível notar, através da análise dos DRX apresentados na Figura 32, que à medida que a concentração de Co é aumentada na estrutura do composto, a fase de Fe segregada (representada pelo símbolo ξ) diminui. Este fato pode ser entendido como sendo devido uma entalpia de formação mais negativa entre La e Co, já que o composto LaCo_{13} é o único que se forma com fase NaZn_{13} sem adição de outros elementos, por exemplo, Al no caso da fase LaFe_{13} [Krupyakevich, 1968]. Além disso, é observado um deslocamento, para ângulos menores, dos picos de difração de Bragg da fase NaZn_{13} . Este efeito é entendido como um aumento no parâmetro de rede da fase NaZn_{13} com aumento da concentração de Co. Entretanto, o raio atômico do Co é menor do que do Fe e assim era de se esperar uma redução ao invés do aumento observado no parâmetro de rede da fase cúbica (Figura 33). Este efeito ainda não foi investigado e não é bem entendido.

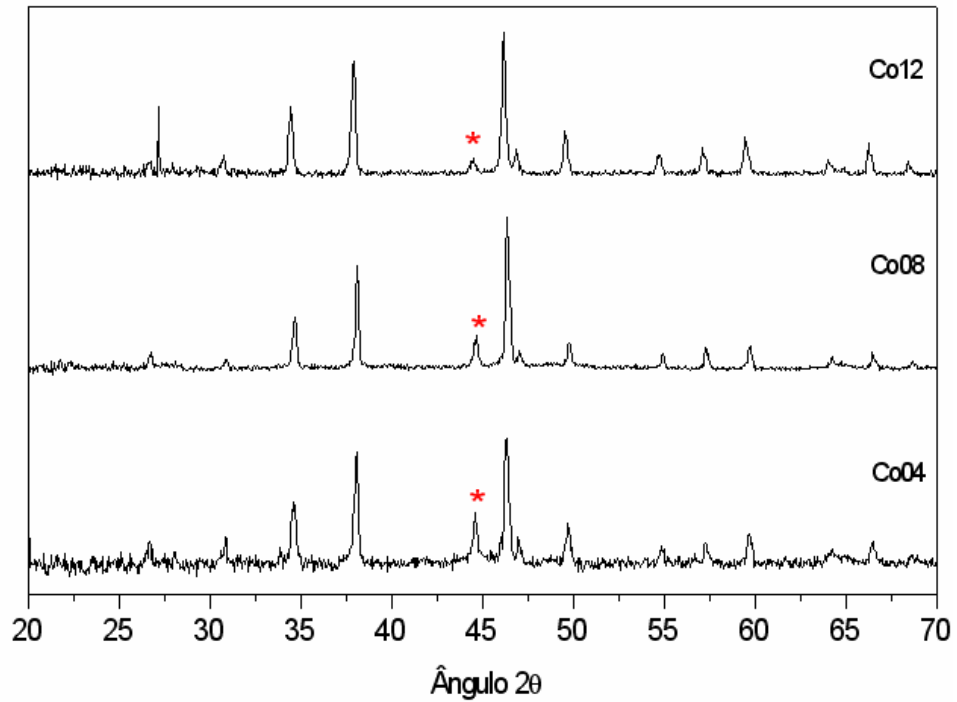


Figura 32 - Difratogramas de raios – X para as amostras $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{88}\text{Al}_{12}]_{13}$, onde o símbolo ξ representa a posição angular $44,88^\circ$ referente a um dos picos da fase Fe.

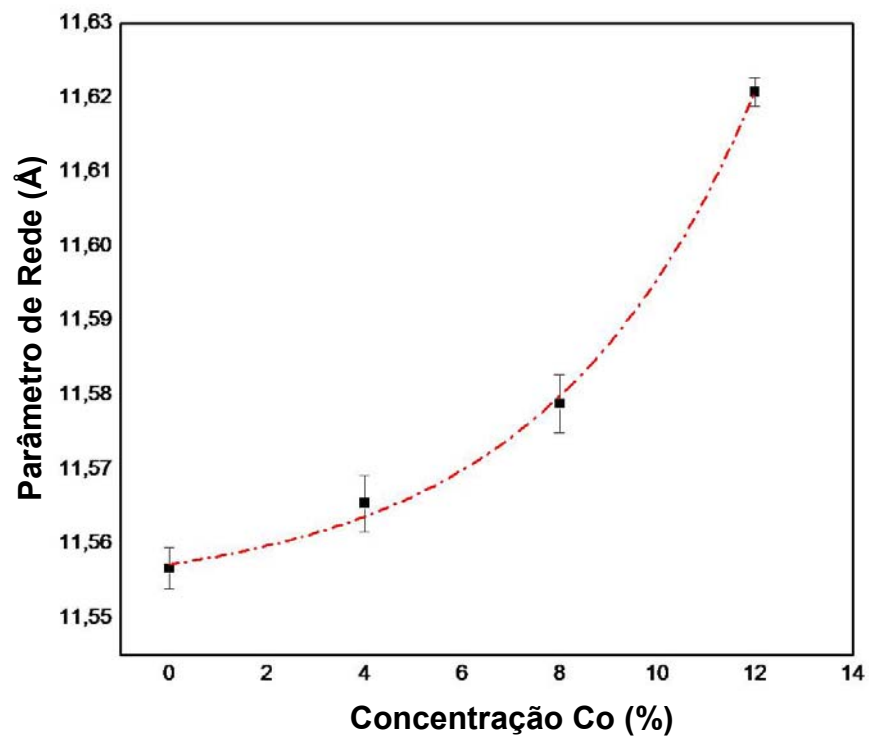


Figura 33 - Parâmetro de rede (a) em função da concentração de Co para as amostras $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{88}\text{Al}_{12}]_{13}$. A linha vermelha é um simples guia para os olhos.

4.2.2 – Propriedades Hiperfinas

Os espectros Mössbauer obtidos a 12 K das ligas $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$ são mostrados na Figura 34. Todos os espectros possuem basicamente seis linhas de absorção ressonantes característica do efeito Zeeman nuclear. Similar ao observado para as ligas sem Co, as linhas /picos de absorção são relativamente largos, devido a substituições aleatórias de Fe por Al e/ou Co. Portanto, estes espectros foram ajustados com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos. É notório que o pico da distribuição (curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos) se desloca para valores de campos superiores com o aumento da concentração de Co, indicando um possível aumento do momento magnético do Fe à medida que átomos de Co são adicionados. Se tomarmos o fato de que o volume da célula aumenta com a concentração de Co, este aumento no momento do Fe pode ser atribuído a um estreitamento da banda 3d dos átomos de Fe.

Foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura nas ligas Co00, Co04, Co08 e Co12. Os comportamentos dos valores de campos em função da temperatura de medida são apresentados na Figura 35. Todos apresentam comportamento praticamente do tipo de Brillouin. É possível notar que:

- (i) Os valores de $B_{\text{hf}} (\propto \mu_{\text{Fe}})$ aumentam com concentração de Co;
- (ii) Os valores de temperatura de transição magnética aumentam com a concentração de Co;

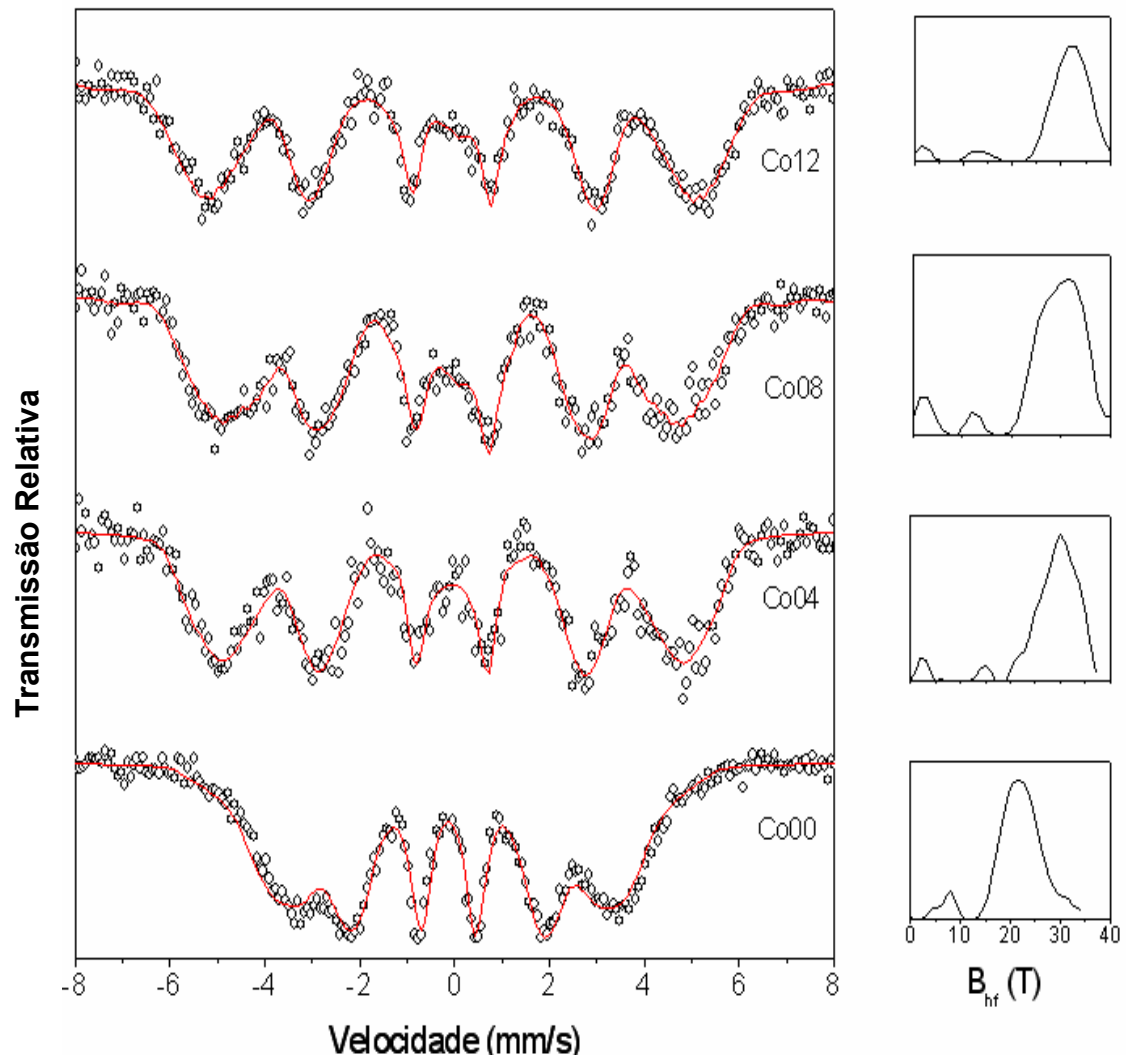


Figura 34 - Esquerda: Espectros Mössbauer obtidos a 12 K para amostras $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.88}\text{Al}_{0.12}]_{13}$; Direita: Curvas de distribuição de campo magnético hiperfino ($B_{\text{hf}}(\text{T})$).

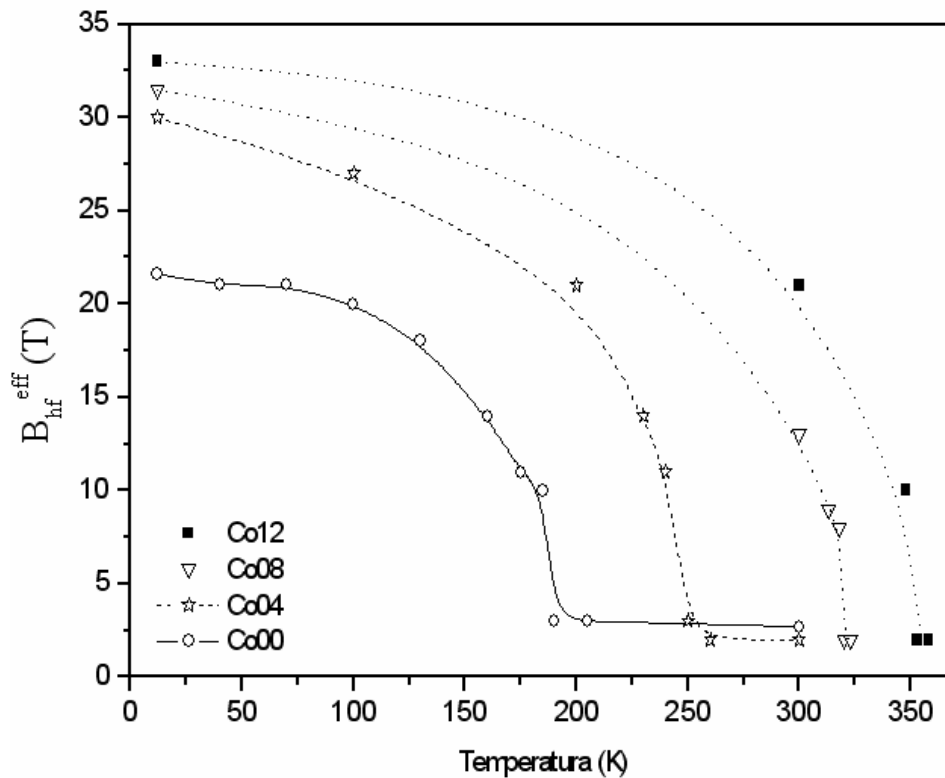


Figura 35 - Comportamento do campo B_{hf} em função da temperatura para os compostos Co00, Co04, Co08 e Co12.

Estes dois efeitos são melhores observados na Figura 36, que representa o comportamento dos campos magnéticos B_{hf} e da temperatura de ordenamento magnético em função da concentração de Co. É possível constatar um aumento linear da temperatura de ordenamento magnética com o aumento da concentração de Co. Por outro lado, existe um aumento nos valores de B_{hf} para concentrações de cobalto menores ou iguais a 8% e depois parece ter atingido um regime saturado.

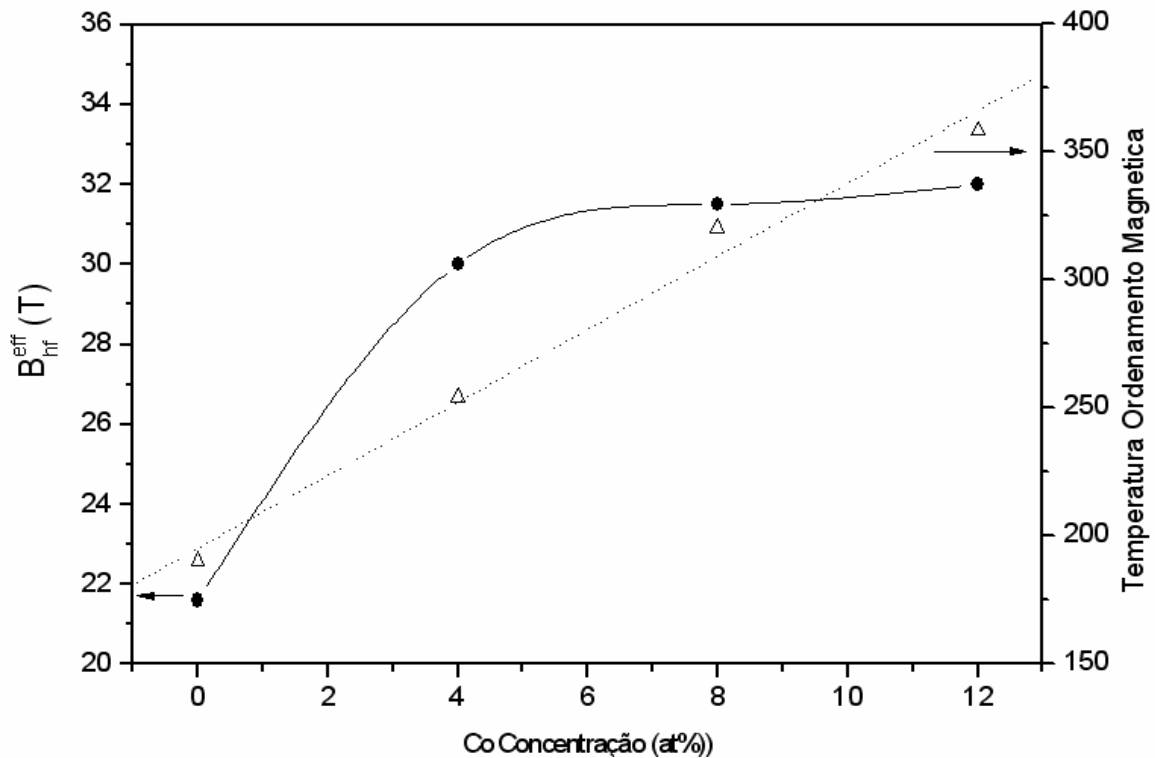


Figura 36 - Comportamento do campo B_{hf} (esquerda) e da temperatura de transição magnética (direita) em função das concentrações de Co, para as amostras $La[(Fe_{1-x}Co_x)_{0,88}Al_{0,12}]_{13}$.

4.2.3 – Propriedades Magnéticas

Curvas de magnetização em função da temperatura ($M(T)$), obtidas para os compostos $La[(Fe_{1-x}Co_x)_{0,88}Al_{0,12}]_{13}$, são apresentadas na Figura 37. É possível notar que as curvas de $M(T)$ apresentam diferentes comportamentos para as diferentes concentrações de Co. Para concentrações de Co até 4 % atômico, as ligas possuem estado fundamental antiferromagnético. Todavia, para concentrações superior de Co o é estado ferromagnético (estado fundamental neste caso obtido para campos baixo (~ 100 mT)). A mudança dos estados magnéticos das ligas é justificada pelo aumento do parâmetro de rede da estrutura cristalina, quando a concentração de Co é aumentada (Figura 33). Este comportamento acima observado nas ligas com Co, é análoga ao que ocorre com quando se aumenta a

concentração de Al na estrutura do composto $\text{La}[(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}]$ [Palstra e col. 1985]. É fundamental ressaltar que o campo crítico (campo que induz a transição metamagnética (AFM \rightarrow FM)) e a temperatura de ordenamento magnético das ligas também são influenciados pela variação da concentração de Co, passando de valores de 5 T (campo crítico) e ~ 200 K (temperatura de transição magnética) para a liga Co00, para campo de 0,5 T e temperatura de 250 K para a liga Co04. Para as outras ligas, com maiores concentrações de Co, não foi detectado a transição metamagnética (AFM-FM).

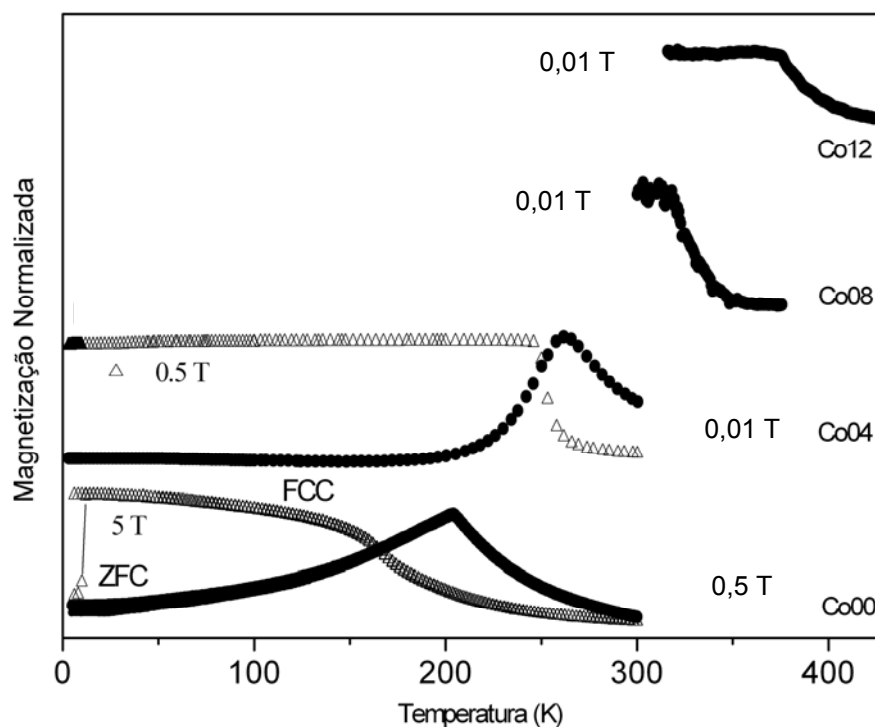


Figura 37 - Curvas de $M(T)$ obtidas para as ligas $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$ em diferentes campos aplicados. As curvas de $M(T)$ obtidas em ZFC foram tomadas com campo de prova de 100 mT, enquanto as FC são tomadas em campos de 5 e 0,5 T para as amostras Co00 e Co04 respectivamente.

4.2.4 – Propriedades Magnetocalóricas

Nas Figuras 39 e 40 são mostrados os comportamentos das variações das entropias magnéticas em função da temperatura ($\Delta S_M(T)$), calculados usando as relações de Maxwell, a partir de curvas de $M(H)$ obtidas em diferentes temperaturas (Figura 38). Serão discutidos as variações máximas de entropia magnética (ΔS_M) devido (i) a transição AFM-FM induzida pelo campo (primeira ordem) e (ii) a transição FM-PM (segunda ordem) no composto sem adição de Co. O valor da máxima ΔS_M é de 13,2 J/kg.K, obtida a baixas temperaturas, associada a transição metamagnética (Figura 39), enquanto que a transição magnética FM-PM gera um valor de ΔS_M da ordem -2,2 J/kg.K, em torno da temperatura de 200 K (Figura 40). Todavia, à medida que se aumenta a concentração de Co na estrutura do composto $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$, é medido um aumento da variação da entropia ΔS_M relacionada a transição de segunda ordem. Este valor é aproximadamente constante e igual a -5,0 J/kg.K, sugerindo que estas ligas podem ser utilizadas para produzir um compósito com mesma capacidade térmica, conseqüentemente ser usado em refrigeradores de Erickson [Gomes e col., 2006]. O aumento nos valores ΔS_M com o aumento da concentração de Co pode ser atribuído ao aumento dos valores da magnetização (vide Figura 36).

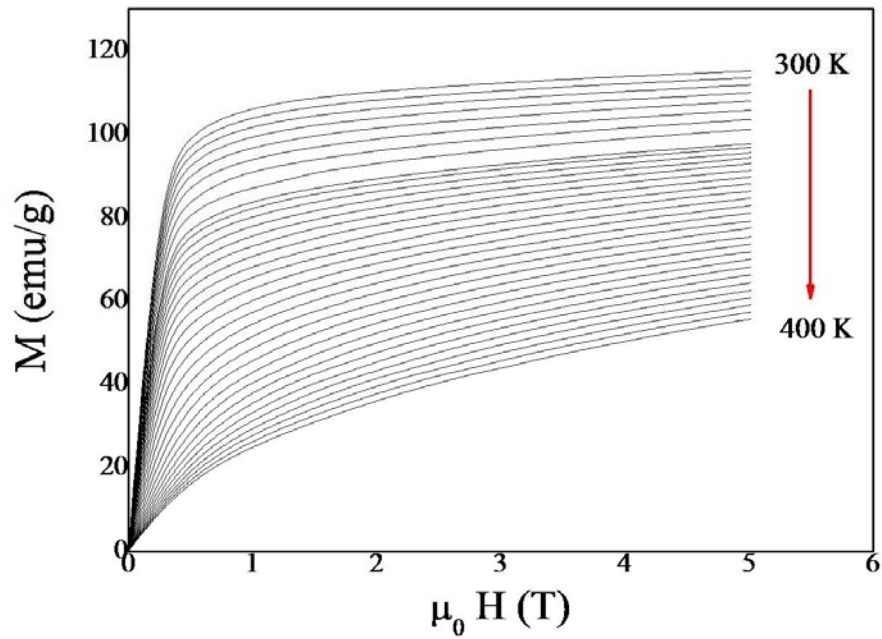


Figura 38 - Medidas de magnetização da amostra Co12 utilizada para efetuar os cálculos da variação de entropia magnética (ΔS_M).

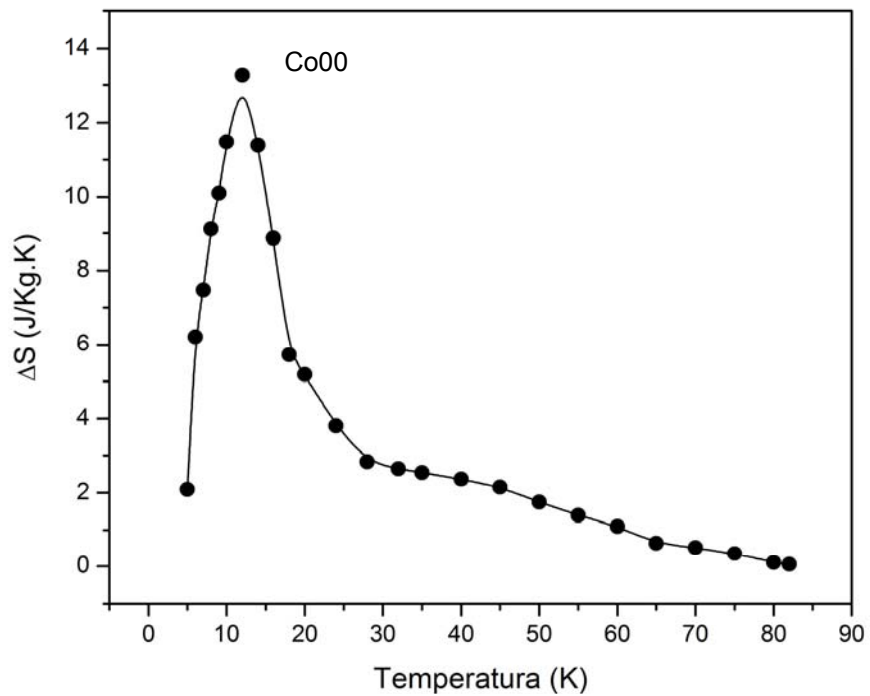


Figura 39 - Variação da entropia magnética (ΔS_M) em função da temperatura para a liga Co00, calculados usando as relações de Maxwell, a partir de curvas de $M(H)$ obtidos em diferentes temperaturas ($H_{ex} = 5$ T).

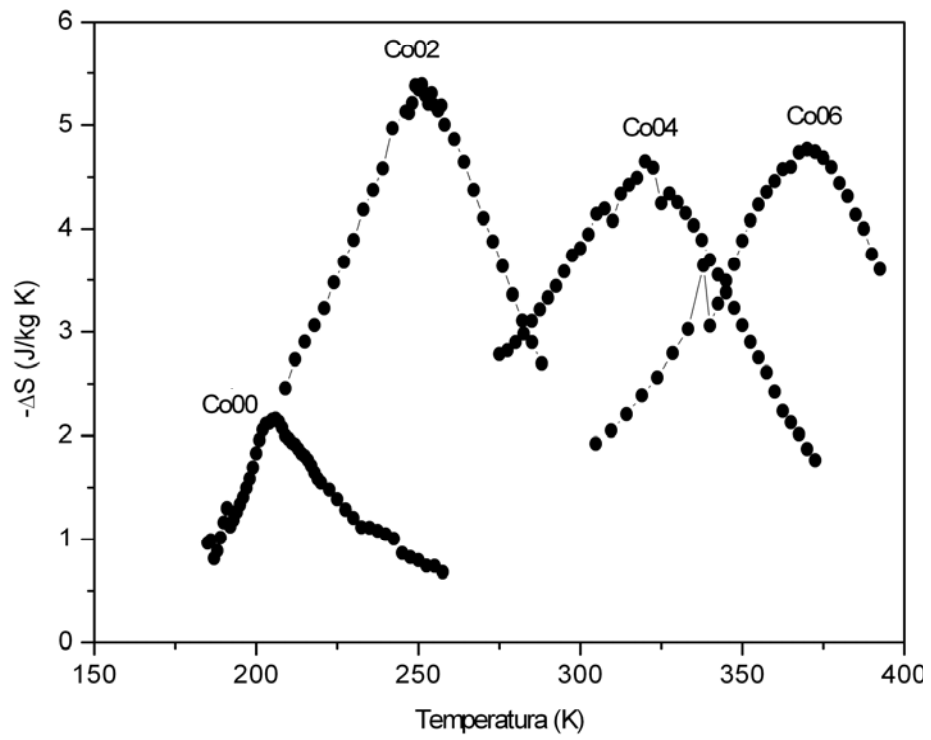


Figura 40 - Variação da entropia magnética (ΔS_M) em função da temperatura para as ligas $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$, calculados usando as relações de Maxwell, a partir de curvas de $M(H)$ obtidos em diferentes temperaturas ($H_{\text{ex}} = 5 \text{ T}$).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades estruturais e magnéticas do composto pseudobinário $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ com $0,07 \leq x \leq 0,15$ e do composto $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$ com substituição de átomos de Fe por Co (concentrações até 12% de Co). A escolha do composto ($\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$), foi feita baseada no fato de ser uma composição na fronteira FM e AFM no diagrama de fase magnético das ligas $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ e ainda por apresentar transição metamagnética (AFM - FM) com campos aplicados da ordem de 5T.

Através da análise dos dados obtidos por difração de raios-X é possível concluir que os compostos $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ e $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$, são estabilizados em uma estrutura cúbica do tipo NaZn_{13} , onde há uma forte segregação de $\alpha\text{-Fe}$ para amostras Al7, Al8 e Al9 em comparação com as amostras Al10, Al11, Al12, Al13, Al14 e Al15. À medida que a concentração de Co é aumentada na estrutura do composto LaFe_{13} , há uma diminuição da fase $\alpha\text{-Fe}$ segregada, onde os parâmetros de rede das estruturas $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ e $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$ aumentam com os aumentos das concentrações de Al e Co, respectivamente.

Analisando os dados obtidos por espectroscopia Mössbauer, é concluído que a série das amostras $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ apresentam elevadas concentrações da fase $\alpha\text{-Fe}$ segregado para as amostras Al7, Al8 e Al9 em comparação com as amostras Al10, Al11, Al12, Al13, Al14 e Al15. Este resultado corrobora com os resultados descritos nas análises dos difratogramas de raios - X, com um possível limite de solubilidade

de Al na fase LaFe_{13} .

Com o aumento da concentração de Al há um acréscimo do deslocamento isomérico, indicando um decréscimo de elétrons s na região nuclear. Por outro lado, existe uma tendência de redução nos valores do deslocamento quadrupolar, sugerindo uma maior simetria em torno dos átomos de Fe nas ligas $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$.

O campo magnético B_{hf} sofre uma descontinuidade no seu comportamento de crescimento linear em função da concentração de Fe na região de concentração próximo a 88%, onde este resultado corrobora com trabalhos publicados por Helmholtz e col. em 1986.

A série de amostras $\text{La}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,88}\text{Al}_{0,12}]_{13}$ apresentam um possível limite de saturação para os campos B_{hf} , a partir da concentração de 4% de Co. Com o aumento da concentração de Co, há um aumento na temperatura de transição magnética, saindo de valores de 190K para a amostra Co00, até valores próximos de 350K para a amostra Co12.

Analisando os dados obtidos pelas técnicas de magnetometria, é concluído que as curvas de magnetização do composto Al12 apresentam comportamentos semelhantes à de uma transição magnética do tipo vidro de spin para medidas efetuadas com campo magnético de 0,01 T. Para campos de medida aplicados entre 0,5 T e 1 T, o comportamento da curva de magnetização é semelhante a de uma transição AFM, conforme a literatura existente. Para campos da ordem de 5 T, o composto apresenta transição metamagnética (AFM-FM) conforme literatura existente.

A serie dos compostos $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$ apresenta um aumento de mais de 100% no valor da variação da entropia magnética (ΔS_M), quando átomos de Fe são substituídos por de Co, (passando do valor de -2,2 J/kgK para o composto Co00, para o valor máximo de -5,4 J/kgK para o composto Co04). Este aumento em ΔS_M é medido para a transição FM – PM, com características de uma transição de 2ª ordem. A transição de 1ª ordem (AFM – FM) produz $\Delta S_M \sim 13$ J/kgK. A substituição de Fe por Co favorece ainda uma mudança do campo magnético crítico da transição metamagnética, passando de um valor de ~ 5 T para o composto Co00 , para o valor de $\sim 0,5$ T para o composto Co04.

Assim devido as propriedades magnéticas do composto $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}]_{13}$, em particular a transição metamagnética observada nos compostos com concentração de 88% de Fe, e das propriedades dos compostos dopados com Co, em elevar os momentos magnéticos associados ao Fe, bem como alterar a temperatura de ordenamento magnético e diminuir o campo critico de valores próximos a 5T para valores de aproximadamente 0,5 T, torna as ligas produzidas LaFe_{13} dopados com Al e Co fortes candidatos na utilização para produção de um material ativo em um refrigerador comercial magnético.

APÊNDICES

APÊNDICE A

DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

A.1 – RAIOS – X

Os raios-X (RX) são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda (λ) da ordem de alguns Angstrom (\AA), sendo que no estudo de materiais os valores de λ usados estão no intervalo entre 0,5 e 2,5 \AA . Estes valores são da ordem do tamanho das células unitárias cristalinas, portanto produzindo difrações quando incididos sobre materiais.

A.2 – LEI DE BRAGG

Analisando o trabalho que, em 1912, Friedrich, Knipping e Laue tinham acabado de publicar, W. L. Bragg chegou à conclusão que os resultados obtidos poderiam ser interpretados de uma forma mais acessível, como correspondentes a reflexões de RX nos diferentes planos atômicos do cristal [Borges, 1996].

Em 1913 W. H. Bragg e W.L. Bragg observaram que em materiais cristalinos, para certos valores de comprimento de onda e direções incidentes dos RX surgiam intensos picos de radiação espalhada. Estes picos, oriundos da difração em sólidos, são conhecidos hoje como picos de Bragg. Considera-se que um sólido é formado de um conjunto de planos paralelos de íons, separados por uma distância d . As condições para o surgimento de picos de intensidades da radiação espalhada são:

(1) Os RX devem ser espalhados por íons em plano paralelos entre si, e (2) Os RX refletidos a partir de planos sucessivos devem interferir construtivamente. Assim, a diferença de caminho entre dois raios consecutivos é igual $2d \sin(\theta)$, onde θ é o ângulo do feixe incidente, Figura A1 [Ashcroft, 1976]

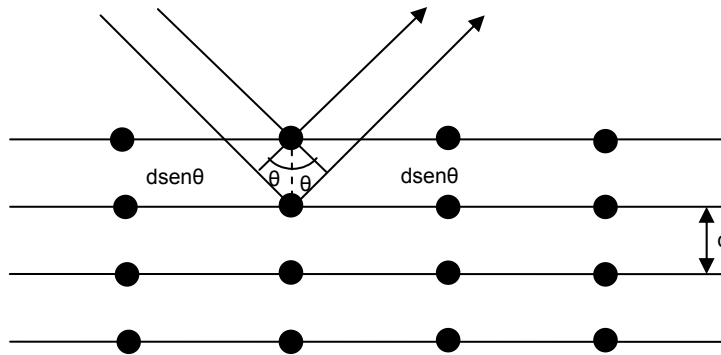


Figura A1 - Reflexão de Bragg para uma família de planos, que estão separados por uma distância d (no modelo de Bragg os planos são espelhos semi-especulares, refletindo uma fração da radiação incidente [Ashcroft, 1976]).

Para os raios interferirem construtivamente, a diferença de caminho deve ser um número inteiro de comprimento de onda, que conduz a conhecida Lei de Bragg para a difração em sólidos:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad \text{A1}$$

onde o inteiro n é conhecido como ordem de difração e d_{hkl} corresponde ao plano, com índices de Miller ($h k l$), perpendicular ao feixe de raios – X incidente.

A.3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Existem diferentes métodos utilizados para obtenção de difratogramas de RX, sendo que todos eles baseiam-se no fato que os picos de Bragg aparecerão quando a condição de Bragg for satisfeita. Para isso, pode-se variar o ângulo de incidência (θ) ou o comprimento de onda dos RX (λ). No caso de amostras policristalinas, o método a ser empregado é o chamado de método de Debye-Scherrer.

Este método foi proposto pelo pesquisador holandês P. Debye e pelo suíço P. Scherrer, em 1916, e independentemente, pelo norte americano A. Hull, em 1917 [Borges, 1996]. O método consiste em utilizar uma amostra reduzida a pó, colocada no centro de uma câmara cilíndrica, no trajeto dos RX “monocromáticos”. Devido a uma distribuição aleatória dos inúmeros pequenos grãos, quando o feixe “monocromático” de RX incide no pó cristalino, qualquer plano reticular assume todas as orientações possíveis, relativamente ao feixe incidente. Desse modo, ocorre sempre uma incidência segundo um ângulo θ que satisfaça a condição de Bragg, produzindo-se assim um pico de difração de Bragg para esta posição angular.

A largura e a amplitude relativa de um dado pico de difração de Bragg estão relacionadas com o tamanho de grão e com o número de planos semelhantes daquela reflexão. Estes aspectos foram abordados no capítulo 4.

APÊNDICE B

EFEITO MÖSSBAUER

Em 1957, o doutorando Rudolf L. Mössbauer descobriu que um fóton de raio γ poderia ser emitido por uma fonte radioativa, e absorvido ressonantemente por núcleos semelhantes sem a ocorrência de recuo, quando o núcleo era incorporado em um sólido, isto é, com a energia integral E_0 . Esta última condição é essencial, pois a emissão sem recuo não ocorre em líquidos ou em gases. Ao fenômeno assim conhecido foi dado o nome de Efeito Mössbauer [Greenwood, 1971].

Nos átomos livres, de acordo com a conservação do momento e da energia, a energia (E_γ^F) do raio γ emitido por um átomo radioativo é diminuída pela energia de recuo (E_R) do átomo emissor, enquanto no átomo absorvedor a energia (E_γ^A) do raio γ é aumentada pelo recuo do átomo absorvedor, como indicado abaixo,

$$E_\gamma^F = E_0 - E_R \quad \text{B1}$$

$$E_\lambda^A = E_0 + E_R \quad \text{B2}$$

Deste modo, o processo de emissão e absorção em átomos livres não pode ocorrer, pois a diferença de energia dos fótons emitido e absorvido é igual a $2E_R$, conforme indica a Figura B1.

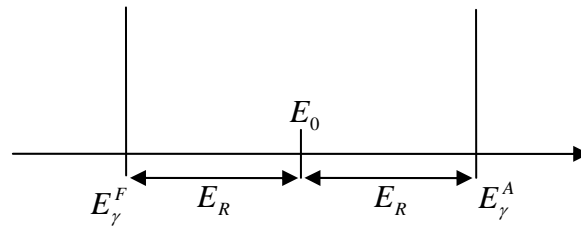


Figura B1 - Representação das posições das energias emitidas e absorvidas de raios gama em átomos livres, fontes e absorvedores.

Devido ao princípio de incerteza de Heisenberg, é introduzido um fator denominado *largura de linha natural*, que é dado por:

$$\Gamma_0 = \frac{\hbar}{\tau} \quad \text{B3}$$

onde, τ é o tempo de vida média do estado excitado nuclear ($\sim 10^{-7}$ s) e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π .

Além disso, devido a contribuições térmicas, é necessário levar também em conta nas equações de energia, um termo referente ao movimento térmico aleatório dos átomos, pois é suposto que são átomos livres [Greenwood, 1971]

$$E_T = \frac{E_\gamma}{c} \sqrt{\frac{k_B T}{M}} \quad \text{B4}$$

onde, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e M é a massa do átomo livre.

Deste modo, as equações de energia para a fonte e o absorvedor, ficam reescritas da seguinte forma:

$$E_{\gamma}^F = E_0 - E_R + E_T \quad \text{B5}$$

$$E_{\lambda}^A = E_0 + E_R + E_T \quad \text{B6}$$

O termo referente ao movimento térmico, conhecido como *alargamento Doppler* ou *alargamento térmico*, é uma distribuição gaussiana centrada em E_{γ}^F para a fonte e em E_{γ}^A para o absorvedor, e tende a alargar a largura natural de linha Γ_0 . Na Figura B2 é apresentada a distribuição de energias da fonte e do absorvedor, levando-se em consideração o alargamento devido ao princípio de incerteza de Heisenberg e o termo referente ao movimento térmico.

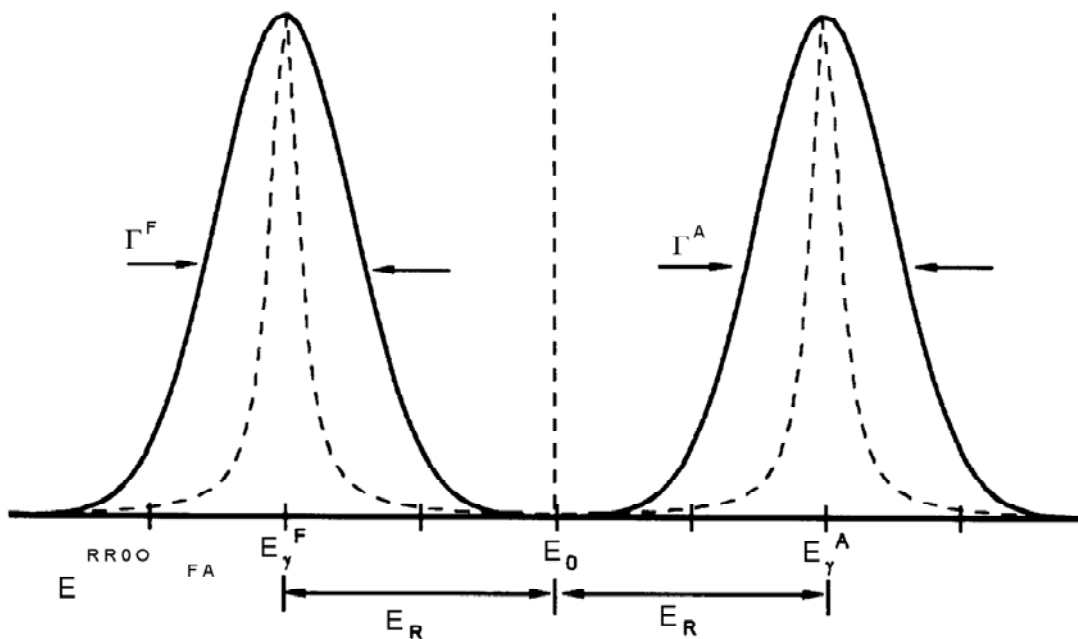


Figura B2 - Distribuição das energias emitidas e absorvidas, quando são consideradas as larguras naturais (curva tracejada) e os termos de alargamentos térmicos (curva contínua) para átomos fontes e absorvedores.

A condição de ressonância (como é representada na Figura B3), é obtida quando ocorre sobreposição das linhas das energias de emissão e absorção, ou seja, um fóton da fonte é absorvido por um átomo no absorvedor. No caso de átomos livres (gás ou líquidos), a probabilidade de superposição das energias da fonte e do absorvedor é muito pequena, pois E_R é, em geral, muito superior ao valor de Γ_0 .

Por outro lado, para se obter a ressonância via alargamento térmico as temperaturas deveriam se altíssimas ($\sim 10^4$).

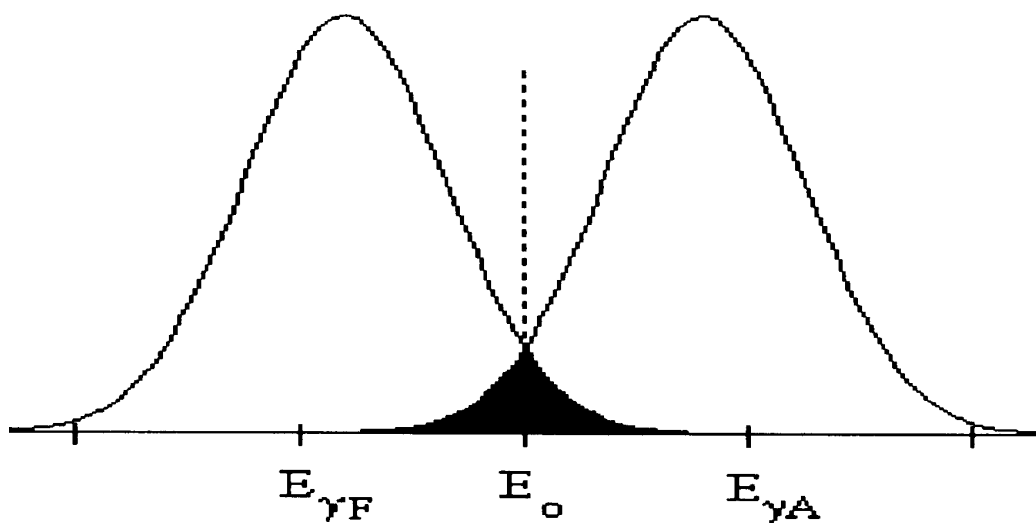


Figura B3 - Representação da distribuição das energias de emissão e absorção, por núcleos de átomos da fonte e absorvedor.

A ressonância nuclear pode ser observada nos sólidos, uma vez que as contribuições das energias E_R e E_T possuem uma dependência de $1/M$. Como o núcleo está incorporado a um sólido e a massa que deve entrar nas equações gerais

é a massa de um cristal ($\sim 10^{23}$ átomo/cm³), tais contribuições são praticamente nulas e, portanto, o momento do fóton pode ser transferido para a rede cristalina, sem perda de energia por recúo (fônon zero).

A emissão sem recúo, é um fenômeno que possui certa probabilidade de ocorrer, dada pela expressão [Greenwood, 1971]:

$$f = \exp\left(-K^2 \langle \bar{x}^2 \rangle\right) \quad \text{B7}$$

Onde K é o vetor de onda do fóton dado por $K = E_0 / \hbar c$, e $\langle \bar{x}^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio do núcleo emissor na direção do fóton emitido. O número definido acima é conhecido como “fração sem recuo”, “fator Lamb-Mössbauer”, ou, simplesmente, “fator f ”. O termo $\langle \bar{x}^2 \rangle$ aumenta com a temperatura, portanto f é uma função decrescente de T , sendo este o motivo pelo qual Mössbauer só observou o efeito a baixas temperaturas.

Mesmo com uma energia de recúo nula é necessário compensar a diferença entre as energias de emissão e absorção, devido a diversos fatores, tais como: diferentes valores das interações hiperfinas e campos externos. Esta compensação de energia é obtida através de movimento relativo entre fonte e absorvedor. A energia para os fótons emitidos E_γ^F , para o caso em que a fonte é movimentada em direção ao absorvedor, é alterada para um valor $E_\gamma^{F'}$, conforme a seguinte equação (efeito Doppler):

$$E_\gamma^{F'} = E_\gamma^F \left(1 + \frac{V}{c}\right) \quad \text{B8}$$

onde, v é a velocidade da fonte e c é a velocidade da luz no vácuo.

Deste modo, em certo valor de velocidade da fonte, será possível a existência de uma absorção ressonante. Portanto, a EM possibilita obter informações precisas sobre três parâmetros hiperfinos que serão discutidos posteriormente:

Deslocamento Isomérico – “DI” ou δ

Desdobramento Quadrupolar – “DQ”

Interações Magnéticas (Zeeman).

A utilização da espectroscopia Mössbauer é importante neste trabalho como é mostrado no capítulo 4. Portanto, será discutido as interações hiperfinas em átomos de Fe.

Um fator de extrema importância em espectroscopia Mössbauer é a precisão do valor da energia a ser detectada. Essa precisão é estimada a partir da razão entre a largura de linha do estado excitado, responsável pela emissão da radiação, e a energia de transição E_0 . O isótopo ^{57}Fe , com abundância relativa de 2,22% [Meyerhof, 1989], tem seu primeiro estado excitado com energia $E_0 = 14,4 \text{ keV}$ e com largura de linha $\Gamma_0 = 4,19 \times 10^{-9} \text{ eV}$ ($\tau = 99,3 \text{ ns}$), o que permite uma precisão de 1 parte em aproximadamente 10^{12} numa medida de energia

$$\left(\frac{\sim 4 \cdot 10^{-19}}{10 \cdot 10^3} \right) \sim (\sim 1 \cdot 10^{-12}).$$

Além disso, a transição do primeiro estado excitado do ^{57}Fe para o estado fundamental é perfeitamente compatível com outros dois requisitos necessários para uma boa observação da ressonância Mössbauer;

$$10 \text{ keV} < E_0 < 100 \text{ keV}$$

$$1 \text{ ns} < \tau < 100 \text{ ns}$$

Uma energia menor que 10 keV leva a uma alta absorção pelo material (produção de raios – X). Por outro lado, se a energia for maior que 100 keV, segundo a equação B7, f será muito pequeno e uma grande parcela de eventos transferirá energia para a rede, restando poucos fótons- γ com energia próxima de E_0 . Da mesma forma, se $\tau \leq 1 \text{ ns}$, a largura de linha se torna grande demais, e isso mascara efeitos químicos hiperfinos. Já no caso de $\tau \geq 100 \text{ ns}$, a largura de linha se torna estreita demais e há problemas na observação da ressonância devido limitações técnicas.

B.1 – INTERAÇÕES HIPERFINAS

Interações hiperfinas são aquelas geradas por interações de cargas nucleares e eletrônicas e seus respectivos momentos magnéticos. Inicialmente, estas interações foram observadas em espectroscopia atômica, mostrando deslocamentos e desdobramentos (estrutura hiperfina) de níveis atômicos. É considerada, de um ponto de vista semelhante, às perturbações causadas pelos elétrons sobre níveis nucleares, e esta é justamente a abordagem que interessa a espectroscopia Mössbauer, podendo utilizar o núcleo Mössbauer como sonda para fornecer informações a respeito de sua vizinhança.

É importante notar que os deslocamentos e desdobramentos hiperfinos são extremamente fracos em comparação com as energias dos níveis nucleares não perturbados, tornando assim o efeito Mössbauer uma ferramenta ideal para o estudo dos mesmos.

B.1.1 – Deslocamento Isomérico (DI ou δ)

O deslocamento isomérico (DI ou δ) resulta do fato dos elétrons s e $p_{1/2}$ apresentarem probabilidade não nula de estarem próximos à região nuclear. Devido à interação coulombiana os acréscimos de energia são diferenciados para o estado fundamental e o estado excitado dos núcleos, pois as funções de onda nucleares são distintas em tais estados. Consequentemente, há uma diferença entre os raios quadráticos médios do estado excitado $\langle r_e^2 \rangle$ e do estado fundamental $\langle r_f^2 \rangle$ dos núcleos.

A diferença de energia entre os estados excitados e o fundamental do núcleo da fonte é dada pela equação: [Greenwood, 1971]

$$E_0^{F'} = E_0^F + \frac{2\pi e^2 Z}{3} |\Psi(0)_F|^2 \left[\langle r_e^2 \rangle_F - \langle r_f^2 \rangle_F \right] \quad \text{B9}$$

onde E_0^F é a diferença de energia sem considerar a interação eletrostática, e define a carga do elétron, Z é o número atômico do átomo da fonte e $|\Psi(0)_F|^2$ é a densidade eletrônica próxima ao núcleo dos átomos da fonte.

De forma análoga é escrita a expressão para o absorvedor:
[Greenwood, 1971]

$$E_0^{A'} = E_0^A + \frac{2\pi e^2 Z}{3} |\Psi(0)_A|^2 \left[\langle r_e^2 \rangle_A - \langle r_F^2 \rangle_A \right] \quad \text{B10}$$

Se a fonte e o absorvedor apresentarem configurações eletrônicas com funções de onda diferentes ($\Psi(0)_F$ e $\Psi(0)_A$), então as energias $E_0^{F'}$ e $E_0^{A'}$ serão diferentes, como indicado na Figura B4:

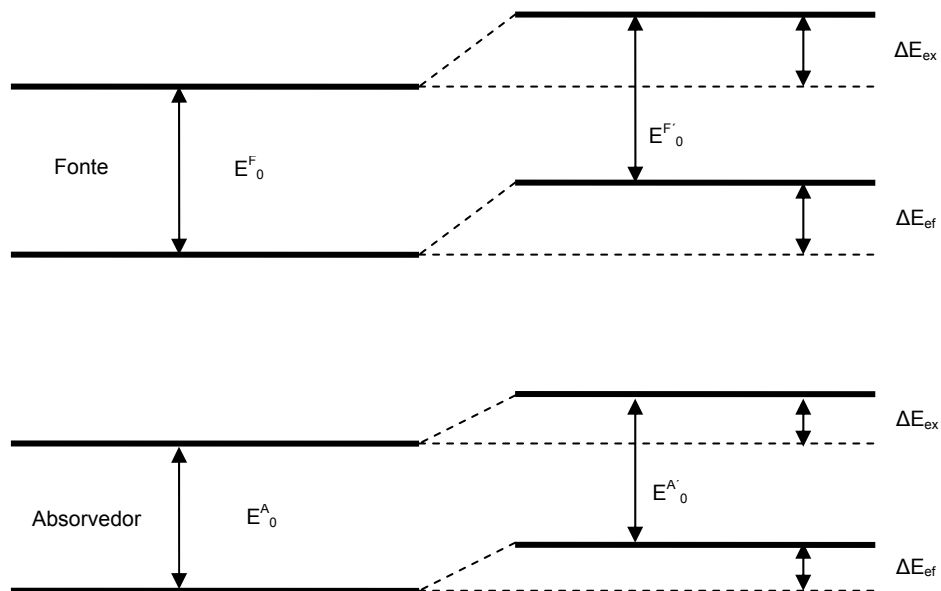


Figura B4 - Diagrama dos níveis nucleares da fonte e do absorvedor com configurações eletrônicas diferentes ao redor dos núcleos.

Para que ocorra a ressonância é necessário deslocar a energia do raio gama emitido em um valor:

$$\delta = E_0^{A'} - E_0^{F'} = \frac{2\pi e^2 Z}{3} \left[|\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_F|^2 \right] \left[\langle r_A^2 \rangle - \langle r_F^2 \rangle \right] \quad \text{B11}$$

onde o deslocamento acima é conhecido como deslocamento isomérico (DI ou δ).

O deslocamento de energia necessário para obter ressonância é conseguido por meio do movimento da fonte em relação ao absorvedor com uma velocidade Doppler (igual ao centro de gravidade do espectro) dada por:

$$V = \frac{c(E_0^{A'} - E_0^{F'})}{E_0^{F'}} = \frac{c\delta}{E_0^{F'}} \quad \text{B12}$$

No caso de um singlete (uma depressão na contagem de fótons em um espectro de transmissão), a velocidade na qual a condição de ressonância é observada é conhecida como deslocamento isomérico (DI), como representado na Figura B5:

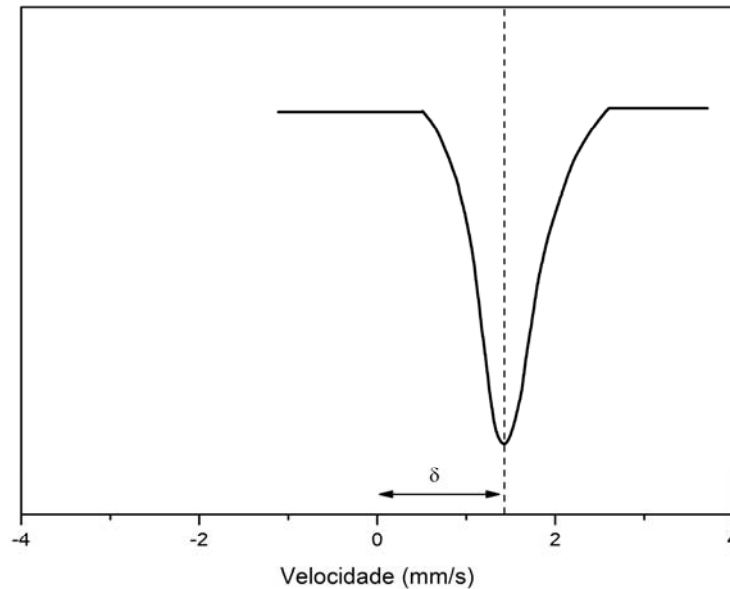


Figura B5 - Espectro de absorção mostrando a diferença entre deslocamento isomérico (DI) do absorvedor em relação a fonte.

O DI pode ser visto como produto de um termo exclusivamente eletrônico por um termo nuclear. Como o estado nuclear é bem conhecido para uma determinada transição, esse termo é considerado constante, e então o DI pode ser escrito como:

$$DI = \text{constante} \cdot \left[|\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_F|^2 \right] \quad \text{B13}$$

Medidas do DI permitem obter informações a respeito da vizinhança dos átomos de Fe. Existe um termo no deslocamento isomérico que varia com a temperatura, sendo este denominado deslocamento isomérico de segunda ordem δ_{DSO} . Este termo que é de natureza relativística só aparece quando fonte e absorvedor se encontram a temperaturas diferentes, tal termo pode ser estimado através do cálculo do valor quadrático médio da velocidade (v) de vibração dos átomos em um sólido descrito pelo modelo de Debye [Greenwood, 1971].

$$\delta = \frac{-\langle v \rangle}{2c} \quad \text{B14}$$

B.1.2 – Deslocamento Quadrupolar (DQ)

Núcleos contendo números quânticos de spin superiores a $\frac{1}{2}$ apresentam uma distribuição de carga com uma simetria não esférica, que se expandida em séries de multipólos contém um termo quadrupolar [Jackson, 1975].

$$eQ = \int \rho r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau \quad \text{B15}$$

onde e é a carga do próton, ρ é a densidade de carga em um elemento de volume $d\tau$, que se encontra a uma distância r do centro do núcleo, e faz um ângulo θ com o eixo de quantização de spin nuclear.

Supondo uma distribuição de carga uniaxial, o momento quadrupolar nuclear pode ser positivo ou negativo, conforme Figura B6.

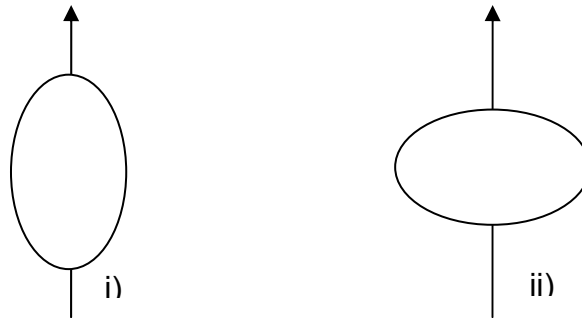


Figura B6 - Formato do núcleo, (i) $Q>0$, núcleo alongado ao longo do eixo de spin nuclear, (ii) $Q<0$, núcleo achatado em relação ao eixo de spin nuclear.

Além disso, a distribuição de carga não esfericamente simétrica (estruturas cristalinas não cúbicas) dos átomos e/ou de suas distribuições eletrônicas produzem um tensor gradiente de campo elétrico (GCE) efetivo não nulo no núcleo, dada por [Collins, 1967].

$$\nabla E_{ij} = -\nabla^2 V_{ij} = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) \quad \text{B16}$$

onde $x_i, x_j = x, y, z$; V é o potencial eletrostático;

O hamiltoniano da interação quadrupolar e o gradiente do campo elétrico, gerado por cargas não simétricas pode ser escrito como [Greenwood, 1971]:

$$H = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{zz} \hat{I}_z^2 + V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2) \quad \text{B17}$$

onde I é o número quântico de spin nuclear e $\hat{I}_z, \hat{I}_x, \hat{I}_y$ são os operadores de spin nuclear.

O traço do tensor gradiente do campo elétrico deve ser nulo, próximo a região nuclear, pois os elétrons s que tem maior probabilidade de serem encontrados nesta região, possuem simetria esférica, assim,

$$V_{zz} + V_{xx} + V_{yy} = 0 \quad \text{B18}$$

Assim, somente dois parâmetros são necessários para especificar completamente o gradiente de campo elétrico. Usualmente, são escolhidos a componente z do tensor gradiente de campo elétrico V_{zz} e o parâmetro de assimetria η que é definido como,

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{B19}$$

onde por convenção temos,

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad \text{B20}$$

de forma que $0 \leq \eta \leq 1$.

O operador hamiltoniano de interação quadrupolar como [Greenwood, 1971]

$$H = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right] \quad \text{B21}$$

No caso onde o gradiente de campo elétrico é considerado como tendo simetria axial ($V_{xx} = V_{yy}$ e $\eta = 0$), os autovalores de energia quadrupolar são dados [Greenwood, 1971]:

$$E = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3m_l - I(I+1) \right] \quad \text{B22}$$

onde $m_l = I, I-1, I-2, \dots, -I$.

É importante ressaltar que no caso do Fe, para a transição 14,4 keV ($I_e = 3/2 \rightarrow I_f = 1/2$) o estado fundamental tem $Q_{I=1/2} = 0$, enquanto o estado excitado ($Q_{I=3/2} \cong 0,2$). Assim, é constatado que a degenerescência do estado excitado do núcleo ($I = 3/2$) não é totalmente levantada, já que a energia quadrupolar depende de m_I^2 , logo $I = 3/2 \rightarrow m_I = \pm 3/2$ e $m_I = \pm 1/2$ e os estados com mesmos valores absolutos de m_I continuam com mesma energia.

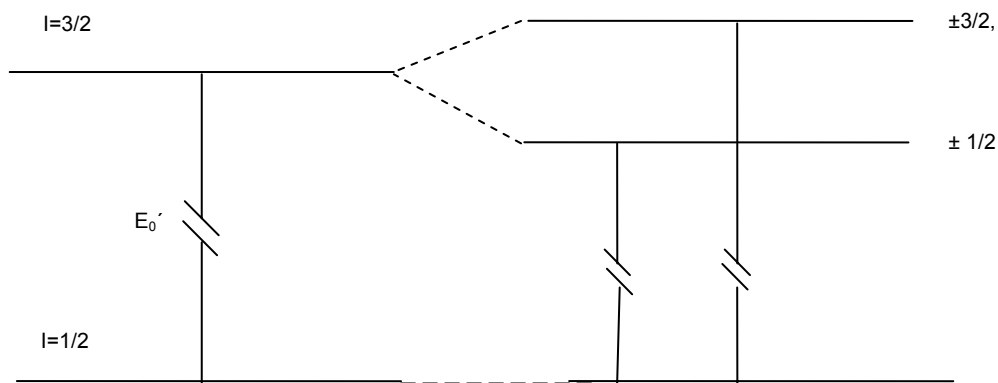


Figura B7 - Desdobramento dos níveis nucleares devido a interação quadrupolar. Linhas ligando os estados fundamentais e excitados correspondem as possíveis transições permitidas ($\Delta m_I = 0, \pm 1$).

B.1.3 – Interação Dipolar Magnética

A interação dipolar magnética ou simplesmente interação Zeeman nuclear, surge da interação entre o momento magnético nuclear ($\vec{\mu}$) e o campo magnético efetivo (\vec{B}_{ef}) presente no núcleo. O hamiltoniano da interação Zeeman é dado por [Goldanski, 1968],

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{ef} = -g\mu_n \vec{I} \cdot \vec{B}_{ef} \quad \text{B23}$$

onde μ_n é o magnéton de Bohr nuclear e g é o fator g nuclear.

O momento $\vec{\mu}$, que está presente em estados nucleares com $I > 0$, pode interagir com campos magnéticos originados do próprio átomo, entre átomos de um cristal através de interações de troca, ou através de uma fonte externa. A expressão geral para o campo magnético presente no núcleo é [Greenwood, 1971]:

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 - D\vec{M} + \frac{4}{3}\pi\vec{M} + \vec{B}_{cf}^{hf} + \vec{B}_L^{hf} + \vec{B}_d^{hf} \quad \text{B24}$$

onde o termo \vec{B}_0 é o campo magnético gerado por uma fonte externa, $D\vec{M}$ é o campo de desmagnetização, $\frac{4}{3}\pi\vec{M}$ é o campo de Lorentz, \vec{B}_{cf}^{hf} é o termo de contato de Fermi proveniente da interação do momento magnético nuclear com a densidade de spin dos elétrons s desbalanceada próximo ao núcleo, \vec{B}_L^{hf} é o termo gerado pelo momento magnético orbital e \vec{B}_d^{hf} é o termo de interação dipolar do núcleo com momento de spin eletrônico.

Os termos \vec{B}_0 , $D\vec{M}$ e $\frac{4}{3}\pi\vec{M}$ ou são nulos ou são pequenos em comparação com outras contribuições, e não fazem parte das consideradas fontes do campo

magnético hiperfino [Greenwood, 1971].

Os termos \vec{B}_{cf}^{hf} , \vec{B}_L^{hf} e \vec{B}_d^{hf} , quando somados representam a maior contribuição para o campo magnético interno, comumente chamado de campo magnético hiperfino (\vec{B}_{ef}). No caso de metais 3d, a contribuição mais importante provém do termo de contato de Fermi (\vec{B}_{cf}^{hf}).

Os autovalores de energia magnética são escritos como:

$$E_M = -\frac{\mu B_{ef} m_l}{I} = g\mu_n B_{ef} m_l \quad \text{B25}$$

com $m_l = |l| - 1, \dots, -|l|$, onde m_l é o número quântico magnético de spin nuclear.

O campo \vec{B}_{ef} desdobra um nível nuclear com $l > 0$ em $2l + 1$ sub-estados não degenerados igualmente espaçados.

Na Figura B8 é representado o desdobramento Zeeman magnético para os estados nucleares 3/2 e 1/2, quando os núcleos Mössbauer estão sujeitos somente a interações magnéticas.

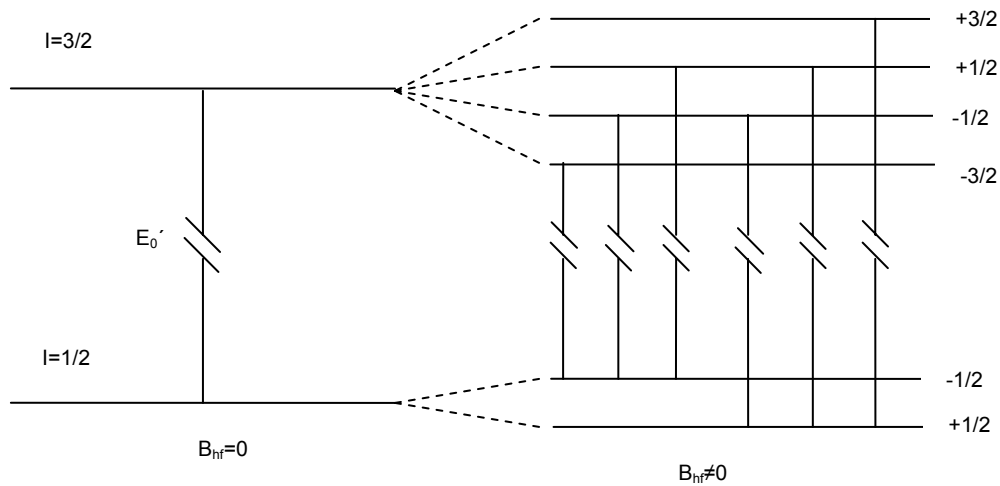


Figura B8 - Desdobramento dos níveis nucleares devido a um campo magnético efetivo agindo no núcleo. Linhas ligando os estados fundamentais e excitados correspondem as possíveis transições permitidas ($\Delta m_I = 0, \pm 1$).

É possível notar nesta figura que a degenerescência é totalmente levantada com a interação Zeeman.

B.3 – Formas Básicas dos Espectros Mössbauer em Átomos ^{57}Fe em Matrizes Cristalinas.

O espectro de um composto à base de Fe pode apresentar uma única linha de ressonância (singleto), duas linhas (dubleto quadrupolar) e seis linhas (sexteto magnético, com ou sem uma pequena interação quadrupolar), conforme esquematizado nas Figuras B7 e B8.

O caso de um espectro de linha única (Figura B9), pode ser atribuído a um material não-magnético, ou seja, com campo magnético hiperfino igual a zero ($B_{hf}=0$) e com gradiente de campo elétrico (GCE) também nulo (por ter simetria cúbica, por

exemplo). Neste caso, não há quebra de degenerescência dos níveis nucleares, mas somente um deslocamento devido aos efeitos combinados do desvio isomérico e do deslocamento Doppler de segunda ordem.

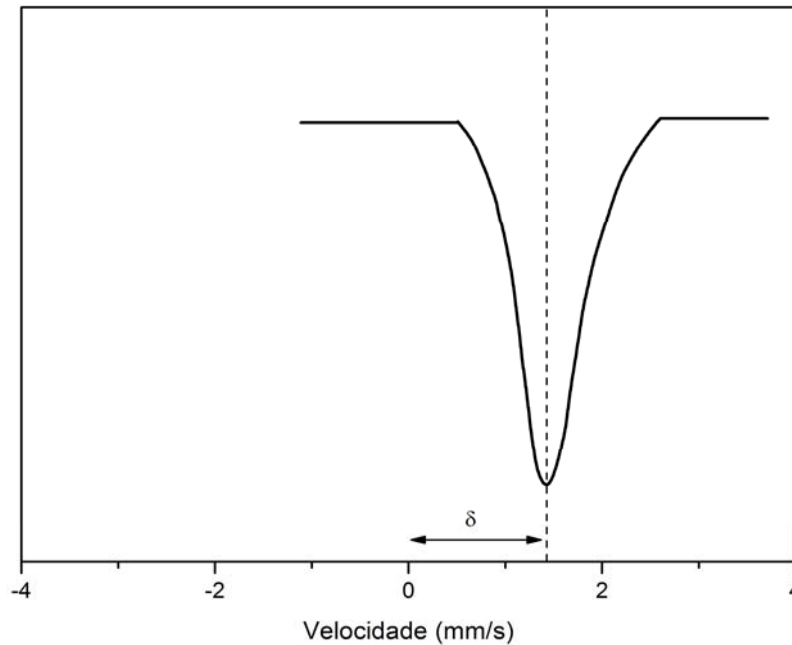


Figura B9 - Representação de um espectro Mössbauer pertencente a um material com GCE e campo B_{hf} nulos. δ corresponde quanto o centro de gravidade está deslocado com relação ao zero.

Supondo agora que o campo magnético hiperfino seja nulo ($B_{hf}=0$), mas com gradiente de campo elétrico diferente de zero ($GCE \neq 0$), o nível fundamental não é afetado ($l = 1/2$), enquanto o primeiro nível excitado ($l = 3/2$) se desdobra em dois níveis. Como há duas possibilidades de ocorrer a ressonância, o espectro resultante é composto de duas linhas, sendo denominado de dubleto (Figura B10).

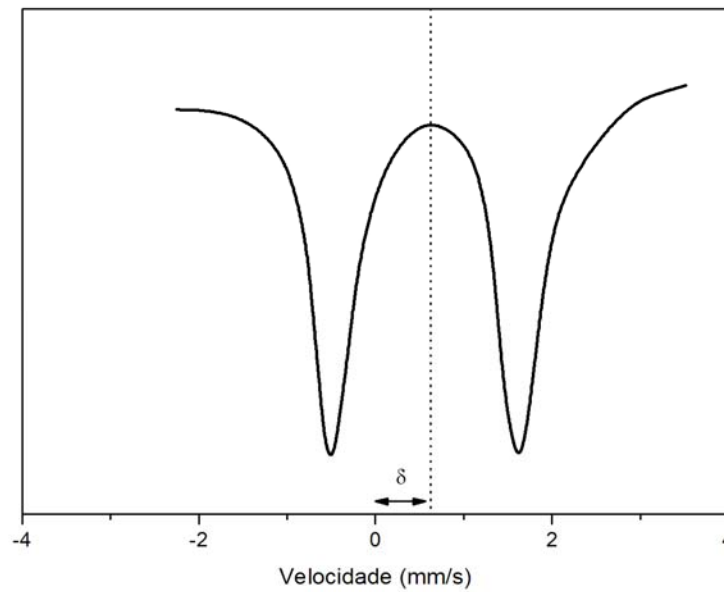


Figura B10 - Representação de um espectro Mössbauer pertencente a um material com B_{hf} nulo e GCE não nulo. δ corresponde quanto o centro de gravidade esta deslocado com relação ao zero.

Para materiais com campos B_{hf} não nulos e GCE nulos, os níveis de energia apresentam configurações conforme a Figura B8. As intensidades relativas das transições são dadas pelas probabilidades de transição, como só é possível obter seis transições (permitidas pelas regras de seleção $\Delta m_i = 0, \pm 1$), o espectro resultante é composto por seis linhas simétricas, conforme indica a Figura B11.

Quando B_{hf} e GCE não são nulos simultaneamente, temos a formação de um espectro de seis linhas não simétricas.

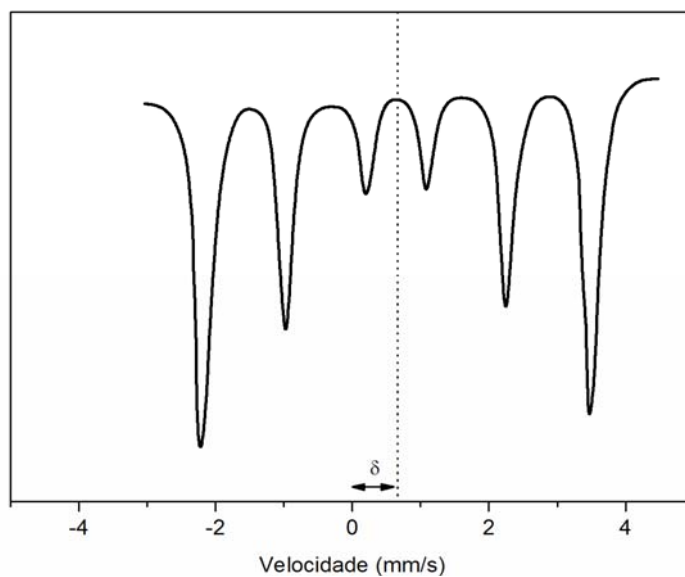


Figura B11 - Representação de um espectro Mössbauer pertencente a um material com B_{hf} não nulo, e GCE nulo. δ corresponde quanto o centro de gravidade esta deslocado com relação ao zero.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASCROFT N.W., MERMIN N.D. Solid State Physics. 2nd Edition. Saunders College Publishing, 1976.

BORGES F.S. Elementos de cristalografia. 2^a edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

BRAND R.A. Normos Programs. 1st Edition. Duisburg, Germany: Laboratorium für Angewandte Physik, 1992.

Brown G.V. 1976 Journal of Applied Physics 47 3673.

CALLEN H B. Thermodynamics 1st Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1960.

COLLINS R.L., TRAVISJ.C. The Electric Field Gradient Tensor, Mössbauer Effect Method. 1st Edition, 1967.

Giauque W.F J. 1927 Amer. Chems. Soc., 49 1864.

GOLDANSKIJ V.I.. Fundamentals of Gamma-Resonance Spectroscopy, Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. 1st Edition. New York: Academic Press, 1968.

Gomes A M, Proveti J R, Takeuchi A Y, Passamani E C, Larica C, Guimarães A P 2006 Journal of Applied Physics 99 116107-1.

GREENWOOD N.N., GIBB T.C. Mössbauer Spectroscopy. 1st Edition. London: Chapman and Hall Ltd, 1971.

Gschneidner K.A, Pecharsky V.K 2000 Annu. Rev. Mater. Sci., 30 387.

Helmholdt R B, Palstra T T M, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, Kraan A M, Buschow K H J 1996 Physics Review B 34 169.

Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng H H, Rao G H, Zhang X X, 2001 Applied Physics Letters 78 3675.

Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H 2001 Physics Review B 64 012409-1.

Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H, Zhang X X 2000 J.Phys. Condens. Matter 12 L691.

Hu F X, Wang G J, Wang J, Sun Z G, Dong C, Chen H, Zhang X X, Sun J R, Cheng Z H, Shen B G 2002 Journal of Applied Physics 91 7836.

Huang W N, Teng C C 2004 Journal of Magnetism and Magnetic Materials 282 311.

HUGH BAKER. Alloy Phase Diagrams. 2nd Edition V.3. Ohio: ASM International, 1997.

JACKSON J.D. Classical Electrodynamics Wiley. 2nd Edition. Rio de Janeiro, Brasil: Guanabara Dois S.A, 1975

KITTEL C. Introduction to Solid State Physics. 5th Edition. Rio de Janeiro, Brasil: Guanabara Dois S.A. 1976.

Kraus W, Nolze G 2000 PowderCell version 2.4,
http://www.chemistry.wustl.edu/~courses/spring_06/465_06.htm#PowderCellSoftware.

Kripyakevich P I, Zarechnyuk O S, Gladyshevsky E I and Bodak O I 1968 Z. Anorg. Chem. 358 90.

Liu X B, Altounian Z and Beath A.D 2004 Journal of Applied Physics 95 6924.

Liu X B, Altounian Z and Beath A.D 2004 Journal of Applied Physics 95 7067.

MEYERHOF W.E. Elements of Nuclear Physics. McGraw-Hill, 1989.

Moze O, Kockelmann W, Liu J P, Boer F R, Buschow K H J 1999 Journal of Magnetism and Magnetic Materials 195 391.

Moze O, Kockelmann W, Liu J P, Boer F R, Buschow K H J 2000 Journal of Applied Physics 87 5284.

NASCIMENTO V P. Tese de Mestrado: Estudo das Propriedades Estrutural e Magnética das Ligas Nanocristalinas Fe_2Co e $(\text{Fe}_2\text{Co})_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$ Obtidas por Moagem de Altas Energias (MAE). Universidade Federal do Espírito Santo 2000 171.

Palstra T T M, Mydosh J A, Nieuwenhuys G J, Kraan A M, Buschow K H J 1983 Journal of Magnetism and Magnetic Materials 36 290.

Palstra T T M, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, Buschow K H J 1984 Journal of Applied Physics 55 2367.

Palstra T T M, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, Buschow K H J 1985 Physics Review B 31 4622.

Palstra T T M, Werij H G C, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, Boer F R, Buschow K H J 1984 J. Phys. F 14 1961.

Pecharsky V K, Gschneidner K A 1997 Physical Review Letters 78 4494.

Pecharsky V.K, Gschneidner K.A, Pecharsky A O, Tishin A M 2001 Physics Review B 64 144406-1.

Proveti J R, Passamani E C, Larica C, Gomes A M, Takeuchi A Y and Masioli A 2005
J. Phys D: Appl. Phys. 38 1.

Tegus O., Bruck E., Zhang L. Dagula, Buschow K H J, Boer F R 2002 Physica B 319
174.

Von Ranke, P.J. 1999 Revista Ciência Hoje 26 34.

Warburg E 1881 Ann. Phys. 13 141.

Yu B F, Gao Q, Zhang B, Meng X Z, Chen Z 2003 International Journal of
Refrigeration 26 622.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)