

Tese de Doutorado

Magnetismo em ligas amorfas e em
nanoestruturas à base de metais de
transição e de terras-raras

Evaristo Nunes Filho

Universidade Federal do Espírito Santo
2005

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

N972m Nunes Filho, Evaristo, 1951-
Magnetismo em ligas amorfas e em nanoestruturas à base de metais
de transição e de terras-raras / Evaristo Nunes Filho. – 2005.
218 f. : il.

Orientador: Edson Caetano Passamani.

Co-Orientador: Carlos Larica.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de
Ciências Exatas.

1. Mecanossíntese. 2. Nanoestrutura. 3. Ligas amorfas. 4. Ligas de
ferro-chumbo. 5. Vidros aluminosilicatos. 6. Nanopartículas de hidróxido
de ferro. I. Passamani, Edson Caetano. II. Larica, Carlos. III. Universidade
Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 53

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	III
Abstract	V
Lista de Figuras.....	VII
Lista de Tabelas	XVII

Introdução.....	1
------------------------	----------

Capítulo 1

As ligas amorfas e nanoestruturadas à base de Fe, Mn e de Co

Investigados	6
1.1- Ligas amorfas e nanoestruturadas. Características e processos de produção	6
As ligas amorfas.....	6
As ligas nanoestruturadas	8
A técnica de mecanossíntese aplicada à formação de ligas amorfas e nanoestruturadas	11
1.2- Ligas amorfas e nanoestruturadas formados com terras-raras e Fe.....	12
1.2.1- Os metais da série de transição 3d.....	12
1.2.2- Os terras-raras.....	14
1.3- Ligas terras-raras com o Fe	17
1.3.1- Compostos intermetálicos terras-raras a base de Fe, com estrutura do tipo fases de Laves C 15.....	17
Formação dos compostos TRFe ₂	17
A estrutura cristalográfica dos compostos tipo fases de Laves.....	18

O magnetismo e as estruturas magnéticas nos compostos TRFe ₂	19
O campo magnético hiperfino nos sistemas TR-Fe	21
A orientação do eixo de fácil magnetização com o gradiente de campo eletrostático	
V _{zz} nos TRFe ₂	25
1.3.2- Estruturas magnéticas das ligas amorfas TRFe ₂	25
Efeitos da desordem atômica na temperatura de transição magnética dos compostos TRFe ₂	25
Efeitos da desordem atômica no campo magnético hiperfino dos compostos TRFe ₂	29
1.4- O sistema Fe-Pb.....	31
O refinamento de partículas de Pb no sistema Fe-Pb e o limite de solubilidade Fe-Pb em estado sólido.....	31
1.5- Os vidros aluminosilicatos de MnO e CoO	33
1.6- O sistema nanoparticulado de hidróxido de Fe(III).....	35

Capítulo 2

Técnicas experimentais utilizadas na preparação e caracterização

das ligas	39
2.1-Técnicas de produção de amostras	39
2.1.1- Fusão.....	39
2.1.2- Mecanosíntese	39
2.1.3- Manipulação das amostras.....	41
2.1.4- Produção dos filmes Fe/Pb	41

2.2- Técnicas de análises das propriedades físicas	42
2.2.1- Difração de raios X.....	42
2.2.2- Espectroscopia Mössbauer	43
2.2.3- Suscetibilidade magnética AC.....	47
2.2.4- Balança magnética	53
2.2.5- Magnetômetro de amostra vibrante	55
2.2.6- Calorimetria Exploratória de varredura.....	56

Capítulo 3

Ligas TRFe₂ formadas por moagem	58
3.1- Propriedades estruturais das ligas formadas por moagem.....	59
3.1.1- Moagem do composto DyFe ₂	59
3.1.2- Moagem da mistura dos pós de Dy e Fe metálicos, na proporção atômica 1:2.....	61
3.1.3- Moagem do composto YFe ₂	63
3.1.4- Moagem do composto ErFe ₂ em atmosferas de Ar e de N ₂	64
3.1.5- Moagem do composto GdFe ₂	68
3.1.6- Moagem do composto ScFe ₂	68
3.2- Propriedades magnéticas das ligas formados por moagem	69
3.2.1- Sistema DyFe ₂	
Moagem do composto DyFe ₂	69
Moagem da mistura dos pós de Dy e Fe metálicos, na proporção atômica 1:2.....	75
3.2.2- O sistema Y/Fe	
Liga obtida a partir da moagem do composto (amostra A)	80
Liga obtida a partir da moagem do composto (amostra B).....	85
3.2.3- O sistema Er/Fe	
Moagem em atmosfera de argônio.....	96
Moagem em atmosfera de nitrogênio	97

Moagem da mistura dos pós de Er e Fe metálicos na composição ErFe_2 , em atmosfera de nitrogênio	102
3.2.4- O sistema GdFe_2	104
3.2.5- O sistema ScFe_2	104
3.3- Análise geral das propriedades físicas das ligas formadas por moagem	105
3.3.1- A ordem química e topológica	105
3.3.2- As estruturas magnéticas	107

Capítulo 4

A solubilidade do sistema Pb-Fe	115
Ligas formadas por mecanossíntese	115
Ligas formadas por codeposição de vapores em substrato frio	116
4.1- As propriedades calorimétricas das ligas formadas a partir da moagem das misturas	
$\text{Pb}_x\text{-Fe}_{1-x}$, $0 \leq x \leq 80$ % at	117
4.1.1- Moagem de Pb metálico puro com esferas e vial de aço	117
4.1.2- Fases nanoestruturadas do Fe e do Pb formadas pela moagem das misturas	
$\text{Pb}_x\text{-Fe}_{1-x}$, $2 \leq x \leq 80$ % at	122
Composição $\text{Pb}_{0,05}\text{-Fe}_{0,95}$	123
Composições $\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x}$, $x \geq 2$ % at	128
4.2- As propriedades estruturais cristalográficas, calorimétricas e magnéticas das ligas	
$\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x}$, $x \leq 10$ % at. formadas por mecanossíntese	131

Composição $Pb_{0,02}-Fe_{0,98}$	131
Composição $Pb_{0,04}-Fe_{0,96}$	133
Composição $Pb_{0,05}Fe_{0,95}$	136
Composição $Pb_{0,07}-Fe_{0,93}$	140
Composição $Pb_{0,10}-Fe_{0,90}$	142
Análise comparativa das propriedades das fases formadas nas ligas Pb_xFe_{1-x} produzidas em longos tempos de moagem	146
Estabilidade térmica da liga $Pb_{0,07}Fe_{0,93}$	147
4.3- O filme $Pb_{0,97}Fe_{0,03}$	151
4.4- Análise final das propriedades cristalográficas, calorimétricas e magnéticas das ligas produzidas por mecanosíntese e deposição de vapores	154
Mecanosíntese.....	154
Codeposição de vapores.....	155
Capítulo 5	
Momentos superparamagnéticos em nanoestruturas amorfas de MnO, CoO e $Fe(OH)_3$	156
5.1- Vidros aluminosilicatos de MnO e CoO	156
5.1.1- Suscetibilidade magnética AC.....	158
5.1.2- A suscetibilidade magnética AC e a distribuição de energias de anisotropias dos domínios magnéticos	162
5.1.3- Suscetibilidade magnética AC com aplicação de campos magnéticos.....	170

5.1.4- As isothermas de magnetização	
Amostra $(\text{MnO})_{0,40}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{SiO}_2)_{0,40}$	173
Amostra $(\text{CoO})_{0,831}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,155}(\text{SiO}_2)_{0,140}$	176
Análise dos resultados.....	178
5.2- Hidróxidos de Fe (III).....	179
5.2.1- Suscetibilidade magnética AC inicial.....	180
5.2.2- Efeitos de relaxação.....	183
5.2.3- Suscetibilidade magnética com campo magnético aplicado.....	186
Análise dos resultados.....	189
Análise das propriedades magnéticas dos sistemas constituídos por nanodomínios magnéticos na matriz aluminossilicato e nanoparticulados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$	190
Conclusão	192
Apêndice	197
Referências	199
Publicações	211

Agradecimentos

Ao Prof. Edson Passamani Caetano pelo incentivo e orientação.

Ao Prof. Carlos Larica pelo incentivo e discussões.

Ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo.

À chefia, professores e funcionários do Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo.

Ao Prof. Jair Carlos Checon de Freitas pelas medidas de calorimetria exploratória de varredura.

Ao Dr. Armando Y. Takeuchi do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

Aos professores Armando Paduan Filho e Hercílio Rodolfo Rechenberg do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Aos professores Carlos A. Argüello e Sérgio Porto (*in memória*) do IFGW da UNICAMP.

Ao Sr. Paulo Cezar Martins, técnico do laboratório de difratometria de raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo.

À Companhia Siderúrgica de Tubarão pelas análises de MEV.

Ao CNPq, CAPES, FINEP e FAPESP pelo apoio.

À minha admirável e amada família, Silvia, Aline, Bárbara, Evaristo, Amenaide e Mary, ausências a serem reparadas.

A todos aqueles que de alguma forma participaram deste trabalho.

A Deus.

À Silvia, Aline e Bárbara

A meus pais Evaristo e Amenaide e à Mary

Resumo

O presente trabalho trata da produção e investigação das propriedades físicas de ligas amorfas e nanoestruturadas à base de elementos de transição e de terras-raras (TR). O primeiro sistema estudado abrange as ligas produzidas fora do equilíbrio termodinâmico, utilizando metais de TR com Fe e de Pb com Fe. A técnica de mecanossíntese em atmosfera inerte é ainda utilizada, à produção de ligas Pb/Fe numa ampla gama de composições e de TRFe na composição 1:2 (TR: Gd, Dy, Y, Er e Sc). Uma liga amorfa Pb/Fe rica em Pb, é também produzida pela técnica de codeposição de vapores em substrato frio, objetivando uma análise complementar àquelas formadas por mecanossíntese. A mecanossíntese é também empregada para a obtenção de nanopartículas de Pb, em ligas Pb_xFe_{1-x} ($0,02 \leq x \leq 1$). O segundo sistema investigado abrange também, o estudo das propriedades magnéticas de materiais nanoestruturados constituídos de domínios magnéticos de MnO, de CoO em matriz aluminossilicato e de nanopartículas de $Fe(OH)_3$. Diferentemente das ligas TR/Fe e Pb/Fe, os vidros aluminossilicatos de MnO e de CoO e as nanopartículas de $Fe(OH)_3$ foram preparados por fusão e processo químico, respectivamente.

Foram empregadas nas investigações dos materiais produzidos por técnicas de difratometria de raios X, calorimetria exploratória de varredura, espectroscopia Mössbauer, suscetibilidade magnética e magnetização.

As ligas amorfas TRFe₂ produzidas por mecanossíntese exibem propriedades físicas consistentes com as reportadas para as ligas amorfas formadas por outras técnicas, apontando para a confiabilidade do método de preparação utilizado e potencializando sua aplicação à produção de materiais fora do equilíbrio termodinâmico. Essa técnica mostrou

ser ainda adequada à preparação de ligas constituídas por nanopartículas de Pb, com elevado nível de refinamento.

Além disso, os resultados apresentados revelam que a aplicação da técnica de mecanossíntese pode conduzir à formação de ligas amorfas no sistema Pb_xFe_{1-x} , com solubilidade máxima em $x=0,11(1)$, nas composições ricas em Fe. Pelo método de deposição de vapores em substrato frio, alcançou-se solubilidade do Fe em Pb de até 3% at. Os resultados reportados na literatura para o sistema Fe/Pb mostram solubilidade nula, no estado sólido, em todo intervalo de composições.

As análises provenientes da aplicação das técnicas de suscetibilidade magnética e de magnetização aos sistemas de nanoaglomerados de MnO e de CoO em vidros aluminossilicatos e nanoparticulados amorfos e cristalizados de $Fe(OH)_3$, realizadas com base no modelo de pequenas partículas de Néel, possibilitaram a determinação dos momentos superparamagnéticos originados nos domínios, da sua temperatura de formação e das distribuições de energias de anisotropias magnéticas, utilizando uma metodologia desenvolvida e apresentada no presente trabalho. Os resultados das discussões indicam ser o modelo utilizado consistente para explicar o magnetismo desses sistemas nanoestruturados.

Abstract

The present work concerns the production and investigation of physical properties of amorphous and nanostructured alloys based on transition elements and rare-earths (RE). The first system comprises alloys of Re/Fe and Pb/Fe produced out of the thermodynamics equilibrium. The Pb/Fe alloys have been produced by mechanosynthesis in a large compositions interval and the RE/Fe alloys in 1:2 composition (RE: Gd, Dy, Y, Er e Sc). For a complementary analysis, the codeposition method on cold substratum is used to form a Pb/Fe amorphous alloy, in the rich Pb composition range. The mechanosynthesis is also employed to produce Pb nanoparticles in the Pb_xFe_{1-x} ($0.02 \leq x \leq 1$) alloys. The second system involves also the study of magnetic properties of nanostructured materials, constituted now by MnO and CoO magnetic domains in an aluminosilicate matrix and by $Fe(OH)_3$ nanoparticles. Differently of the other ones, the MnO and CoO domains in aluminosilicate glasses and the $Fe(OH)_3$ nanoparticles were prepared by arc furnace and chemical processes, respectively.

We employed in the investigations of these systems X ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, differential scanning calorimetry, magnetic susceptibility and magnetization techniques.

The results obtained for amorphous alloys formed by mechanosynthesis are consistent with the observed ones for similar materials produced by other preparation techniques, indicating its strong potential for systematic and massive application to produce materials out of the thermodynamic equilibrium. The high refinement level reached to produce Pb nanoparticles also attests for the quality of this technique.

Besides, the results show that the application of mechanochemical synthesis technique can lead to amorphous alloys in the Pb_xFe_{1-x} system, with a solubility limit of $x=0.11(1)$. For the codeposition method on cold substratum, $x=0.97$. The results reported in the literature reveal null solubility in the Fe/Pb system, in solid state.

From the analysis of magnetic susceptibility and magnetization techniques, applied to the MnO-CoO magnetic domains formed in aluminosilicate glasses and to the $Fe(OH)_3$ nanoparticles, we have determined the superparamagnetic moments, its formation temperature and its magnetic anisotropy energy distributions, with a developed methodology based on Néel's model for small magnetic particles. In this way we were successful in explaining the magnetism of these nanostructured systems.

Lista de Figuras

1.1 - Orientações relativas entre \mathbf{J}_{Tr} e \mathbf{S}_{Fe} para os compostos de TR-Fe com TR_L (a) e TR_P (b)	20
2.1 - Representação esquemática do equipamento utilizado nas medidas de difração de raios X	43
2.2 - Diagrama de blocos do espectrômetro Mössbauer.....	44
2.3a - Diagrama esquemático do suscetômetro AC	49
2.3b - Diagrama esquemático do secundário externo.....	50
2.4 - Circuito esquemático da ponte de impedâncias e da alimentação da bobina de campo aplicado.....	51
2.5 - Diagrama esquemático do suscetômetro AC montado no criostato ciclo fechado de He marca Janis.	53
2.6 - Diagrama esquemático da balança magnética.....	54
2.7 - Diagrama esquemático do magnetômetro de amostra vibrante	56
2.8 - Diagrama esquemático do equipamento de medida de calorimetria exploratória de Varredura	57
3.1 - Difratoformas de raios X do composto intermetálico $DyFe_2$ submetido à moagem.....	60
3.2 - Difratoformas de raios X da mistura dos pós metálicos Dy e Fe na proporção atômica 1:2.....	62
3.3 - Microfotografia da liga $\alpha-Y_{0,37}Fe_{0,63}$ formada com $t_m=50$ h (500x).....	63

3.4 - Difractogramas de raios X do composto YFe_2 e do composto moído por 50 h.....	64
3.5 - Difractogramas de raio X do composto $ErFe_2$ moído em atmosfera de argônio	65
3.6 - Difractogramas de raios X para o composto $ErFe_2$ moído em atmosfera de nitrogênio	66
3.7a - Espectros Mössbauer tomados a 300 K do composto $DyFe_2$ (0h) e do composto submetido a moagem em atmosfera de argônio	70
3.7b. - Espectros Mössbauer tomados a 300 K do composto $DyFe_2$ submetido a moagem em atmosfera de argônio.....	71
3.7c. - Espectro Mössbauer tomado a 135 K do composto $DyFe_2$ moído por 200 horas em atmosfera de argônio.	73
3.8 - Curvas de magnetização versus temperatura obtidas com a balança de Faraday para o composto $DyFe_2$ submetido à moagem nos tempos indicados.....	74
3.9a - Espectros Mössbauer tomados a 300 K para a mistura Dy-Fe na proporção atômica 1:2, submetida a moagem	76
3.9b - Espectro Mössbauer tomado a 135 K para a mistura $DyFe_2$, submetida a 200 h de moagem	77
3.10 - Curvas de magnetização versus temperatura para a mistura dos pós de Dy e Fe metálicos na proporção 1:2, submetida a moagem.....	78
3.11 - Curva de $\chi_{AC}(T)$ em função da temperatura, realizadas à frequência do campo magnético de prova 3,0 kHz, da liga $DyFe_2$ -200 h formada da mistura dos pós-elementares.	79
3.12 - Espectros Mössbauer a 300 K das ligas formadas a partir da moagem do composto YFe_2	80

3.13 - Espectros Mössbauer do composto $\text{YFe}_2\text{-A}$ submetido a 2, 15 e 50 h de moagem	82
3.14 - Espectros Mössbauer do composto $\text{YFe}_2\text{-A}$ submetido a 50 h de moagem, tomados nas temperaturas indicadas	83
3.15 - Curva de χ_{AC} (T) da liga a- YFe_2 , com $t_m=50\text{h}$, à frequência do campo magnético de prova de 129 Hz.....	84
3.16 - Espectros Mössbauer tomados a 4,2 K das amostras YFe_2 série B com $t_m= 80\text{h}$ e 120h.	85
3.17 - Espectros Mössbauer da liga $\text{YFe}_2\text{-B}$ moída por 80 h, tomados às temperaturas indicadas	87
3.18 - EM a 7 K para a liga YFe_2 (amostra B) moída por 80 h, medidos com a aplicação de campos magnéticos externos (intensidades indicadas).....	88
3.19 - Isotermas de magnetização do composto YFe_2 (amostra B) moído por 80 h em função do campo magnético aplicado, nas temperaturas indicadas	89
3.20 - χ_{AC} normalizada a 300 K em função da temperatura para a amostra YFe_2 80 h	90
3.21 - Curvas de magnetização em função da temperatura para a liga $\text{YFe}_2\text{-B}$ moída por 120h obtidas durante o aquecimento (ZFC) e resfriamento (FC) com dois valores de campos magnéticos aplicados: (a) 0,1 kOe e (b) 1 kOe	91
3.22 - Curva $M(T)$ obtida com a balança de Faraday para a liga B moída por 120 h	92
3.23 - Espectros Mössbauer em função da temperatura da liga a- YFe_2 (120 h) e isotermicamente tratada à 523 K por 6 h.....	94
3.24 - Curvas de χ_{AC} (T) a $f=129$ Hz para a amostra a- YFe_2 (120 h) anteriormente ao TT (a) e isotermicamente tratada por 6h a 523 K (b)	95

3.25 - Espectros Mössbauer tomados a 300 K do composto ErFe_2 moído em atmosfera de argônio, nos tm indicados	96
3.26 - Curvas de magnetização obtidas pela balança de Faraday em função da temperatura para o composto ErFe_2 moído por 60 horas, em atmosfera de argônio	97
3.27 - Espectro Mössbauer do composto ErFe_2 moído por tm=60 h em atmosfera de argônio, tomado a 4,2 K	98
3.28 - Curva de suscetibilidade magnética AC versus temperatura à frequência 129 Hz para o composto ErFe_2 submetido a moagem por 60 h em atmosfera de argônio	99
3.29 - Espectros Mössbauer obtidos a 300 K, das amostras moídas a partir do composto ErFe_2 em atmosfera de nitrogênio nos tm indicados	100
3.30 - Curva de magnetização em função da temperatura para a liga formada pela moagem do composto ErFe_2 por 500 h em atmosfera de N_2 , medida com a balança de Faraday	101
3.31 - Espectros Mössbauer tomados a 300 K para a amostra C, obtida da moagem da mistura dos pós de Er e de Fe nas proporções atômicas 1:2, em atmosfera de nitrogênio.....	102
3.32 - Comportamento de T_{ord} na série TRFe_2 para os compostos (\square), ligas amorfas formadas por mecanossíntese (∇) e ligas amorfas produzidas por outras técnicas (O)	108
3.33 - Comportamento dos B_{hf} obtidos por espectroscopia Mössbauer a 4,2 K para os compostos TRFe_2 (O), ligas amorfas TRFe_2 obtidas por mecanossíntese (∇) e ligas amorfas TRFe_2 formadas por outras técnicas (\bullet)	109
4.1 - Curvas de CEV do Pb metálico em pó moído por vial e esferas de aço por: 0,5; 1,5 e 34 h, comparadas com a do pó de Pb anterior a moagem (0h).....	117

4.2 - Curvas de CEV a 20 K/min da amostra constituída pela mistura dos pós de Fe e de Pb metálicos na composição atômica $Pb_{0,05}Fe_{0,95}$ moída por 1,0; 1,5; 3,5 e 4,5 horas, comparadas a do Pb puro (0h), nos aquecimentos 1, 2 e 3 indicados	124
4.3 - Espectro Mössbauer a 300 K da amostra constituída pela mistura dos pós de Fe e de Pb metálicos na composição atômica $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$, moída por 3,5 h.....	125
4.4 - Curvas de CEV da amostra constituída pela mistura dos pós de Fe e de Pb metálicos na composição atômica $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$ moída por 2,5 h, anterior (AT) e posteriormente ao tratamento térmico (TT) a 653 K por duas horas a pressão 5×10^{-3} torr.....	126
4.5 - Curvas de CEV da mistura dos pós de Fe e Pb metálicos na composição $Pb_{0,02}-Fe_{0,98}$ moída por: 0,5; 1,5 e 205 h, comparadas com a do Pb anterior a moagem (0h), nos aquecimentos 1, 2 e 3 indicados	128
4.6 - Curvas de CEV da mistura dos pós de Fe e Pb metálicos na composição $Pb_{0,10}-Fe_{0,90}$ moída por: 8 e 100 h, comparadas com a o Pb anterior a moagem (0h), nos aquecimentos 1, 2 e 3 indicados	128
4.7 - Curvas de CEV da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $Pb_{0,40}-Fe_{0,60}$ moída por 1,0; 4,5 e 84 h, comparadas com a o Pb anterior à moagem (0h), nos aquecimentos 1 e 2	129
4.8 - Curvas de CEV da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $Pb_{0,60}-Fe_{0,40}$ moída por 0,5, 166 e 296 h, nos aquecimentos 1, 2, 3 e 4 indicados.....	129
4.9. Curvas de CEV da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $Pb_{0,60}-Fe_{0,40}$, moída por 166 e 296 h. Incluída a curva de CEV do Pb puro anterior a moagem (Pb)	129
4.10 - Curvas de CEV da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $Pb_{0,80}-Fe_{0,20}$, moída por 298 h nos três aquecimentos 1, 2 e 3 indicados, comparadas com a CEV do Pb puro anterior a moagem (Pb)	129

4.11 - Difractogramas de raios X obtidos para a mistura dos pós de Fe e Pb metálicos na composição atômica $Pb_{0,02}-Fe_{0,98}$ e $t_m=0,5$ h (b), 2 h (c) e 224 h (d), comparadas à mistura dos pós ultrapuros de Fe e de Pb metálicos (a)	132
4.12 - Curvas de calorimetria exploratória de varredura para a mistura dos pós de Fe e Pb metálicos na composição $Pb_{0,02}-Fe_{0,98}$, moída por 224 h (b), comparada a do Pb metálico com 99,999 % de pureza (a), nos aquecimentos 1 e 2, indicados	133
4.13 - Espectro Mössbauer a 300 K da liga $Pb_{0,02}Fe_{0,98}$ formada com $t_m= 400$ h.....	133
4.14 . Difractogramas de raios X obtidos da liga formada com $t_m=700$ h, a partir da mistura Fe-Pb na composição atômica $Pb_{0,04}-Fe_{0,96}$, comparada a mistura dos pós de Fe e Pb metálicos na composição $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$	134
4.15 . Curvas de CEV da liga formada da mistura do Fe com Pb em pós, na composição atômica $Pb_{0,04}-Fe_{0,96}$ com $t_m=700$ h, em dois sucessivos aquecimentos (b) e (c), comparada a do Pb puro metálico (a).....	135
4.16 - Espectro Mössbauer a 300 K para a liga $Pb_{0,04}Fe_{0,96}$ formada com $t_m= 700$ h.....	136
4.17 - Difractogramas de raios X obtidos das amostras constituídas pela mistura dos pós de Fe e Pb na composição atômica $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$, formadas com $t_m=5$ h (b), 20 h (c), 69 h (d), 140 horas (e) e 600 horas (f), comparadas ao da mistura dos pós ultrapuros de Fe e de Pb metálicos na mesma composição (a)	137
4.18 - Curvas de CEV da amostra constituída da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$ moída por 69 h (b), 140 h (c) e 600 h (d), comparada a do Pb puro (a), nos aquecimentos 1, 2, 3 e 4 indicados	138
4.19 - Espectros Mössbauer tomados a 300 K da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$ moídas por 5 h (a), 69 h (b), 140 h (c), 300 h (d) e 600 h (e).....	139

4.20 - Difractogramas de raios X obtidos da liga $Pb_{0,07}Fe_{0,93}$ formada com $t_m = 700$ h (b), comparada a mistura dos pós metálicos ultrapuros de Fe e de Pb (a)	140
4.21 - Curvas de CEV da liga $Pb_{0,07}Fe_{0,93}$ formada com $t_m = 700$ h em três sucessivos aquecimentos 1, 2 e 3, comparada a do Pb puro (0 h).....	141
4.22 - Espectro Mössbauer a 300 K da liga $Pb_{0,07}Fe_{0,93}$ formada com $t_m = 700$ h.....	142
4.23 - Difractogramas de raios X das ligas $Pb_{0,10}Fe_{0,90}$ formadas com $t_m = 312$ h (b) e 460 h (c), comparadas com o da mistura dos pós metálicos ultrapuros de Fe e de Pb (a)	143
4.24 - Curvas de CEV das ligas $Pb_{0,10}Fe_{0,90}$ formadas com $t_m = 312$ h (b), 460 h (c) e 700 h (d), em quatro sucessivos aquecimentos: 1, 2, 3 e 4, comparada à do Pb puro (a)	144
4.25 - Espectro Mössbauer a 300 K, da liga $Pb_{0,10}Fe_{0,90}$ formada com $t_m = 700$ h.....	145
4.26 - Difractogramas de raios X tomados à temperatura ambiente, das ligas Pb_xFe_{1-x} formadas com as composições e $t_m =$ (b) $x = 0,02$ e $t_m = 224$ h, (c) $x = 0,05$ e $t_m = 600$ h, (d) $x = 0,07$ e $t_m = 700$ h e (e) $x = 0,10$ e $t_m = 460$ h e (a) mistura dos pós de Fe e de Pb metálicos ($x = 0,05$).....	146
4.27 - Curvas de CEV das ligas Pb_xFe_{1-x} formadas em longos t_m : (b) $x = 0,05$ e $t_m = 600$ h, (c) $x = 0,07$ e $t_m = 700$ h, (d) $x = 0,10$ e $t_m = 700$ h e (a) $x = 0,05$, mistura dos pós metálicos de Fe e Pb	147
4.28 - Espectros Mössbauer tomados a 300 K das ligas Pb_xFe_{1-x} , nos t_m : (a) $x = 0,10$ e $t_m = 700$ h, (b) $x = 0,07$ e $t_m = 700$ h, (c) $x = 0,05$ e $t_m = 600$ h, (d) $x = 0,04$ e $t_m = 700$ h e (e) $x = 0,02$ e $t_m = 400$ h.....	148
4.29 - Espectros Mössbauer <i>in situ</i> tomados a 300 K da liga $Pb_{0,03}Fe_{0,97}$ produzida com $t_m = 700$ h, termicamente tratada a vácuo (4×10^{-5} torr) por 72 h.....	150
4.30 . EM <i>in situ</i> do filme $Pb_{0,97}Fe_{0,03}$, num ciclo térmico (7 K - 190 K - 7 K - 300 K) que se inicia à 7 K	152

5.1 - Curvas de suscetibilidade magnética inicial inversa em função da temperatura para a série de amostras $(\text{MnO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$	158
5.2 - Curvas de suscetibilidade magnética inicial inversa em função da temperatura para a série de amostras $(\text{CoO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$	159
5.3 - χ_{AC} inicial versus $1/(T-\theta')$ para a amostra Co-3	161
5.4 - χ_{AC} inicial versus $1/(T-\theta')$ para a amostra Mn-3.....	161
5.5 - Suscetibilidade magnética inicial versus temperatura para a amostra Co-1, experimental (\square) e calculada, a 1500 Hz (—)	167
5.6 - Suscetibilidade magnética inicial versus temperatura para a amostra Co-2, experimental (\square) e calculada, a 1500 Hz (—)	167
5.7 - Suscetibilidade magnética inicial versus temperatura para a amostra Mn-1, experimental (O) e calculada, a 1500 Hz (—).....	168
5.8 - Suscetibilidade magnética inicial versus temperatura para a amostra Co-3, experimental (\square) e calculada, a 1500 Hz (—)	168
5.9 - χ_{AC} inicial x H^2 para a amostra Co-3, nas temperaturas indicadas	171
5.10 - χ_{AC} inicial x H^2 para a amostra Mn-3 nas temperaturas indicadas	171
5.11 - Momento superparamagnético médio e densidade de domínios magnéticos em função da temperatura para a amostra Co-3.....	172
5.12 - Momento superparamagnético médio e densidade de domínios magnéticos em função da temperatura para a amostra Mn-3	172
5.13 - Curvas de magnetização em função do campo magnético para a amostra Mn-3, às temperaturas indicadas	173

5.14 - $\chi_{AC}(T)$ à frequência 1500 Hz (O), calculada para momentos iônicos e pela declividade da curva de magnetização para $H > 100$ kOe (\square) para a amostra Mn-3	175
5.15 - Curvas de magnetização em função do campo magnético para a amostra Co-3, às temperaturas indicadas	176
5.16 - χ_{AC} inicial à frequência de 1500 Hz (o), declividade da curva de magnetização acima de 100 kOe versus temperatura (\square), e χ_{AC} calculada para momentos magnéticos iônicos (—) para a amostra Co-3	177
5.17 - Suscetibilidade magnética AC inversa em função da temperatura para as partículas de $Fe(OH)_3$ secas em pó amorfas (1_a) e cristalizadas (1_c) e 2_c no detalhe.....	181
5.18 - Suscetibilidade magnética AC em função do inverso da temperatura para as amostras 1_a , 1_c e 2_c	183
5.19 - Suscetibilidade magnética AC experimental ($\Delta\chi = \chi(T) - \bar{\chi}$) em função da temperatura às frequências de 400 Hz (\square) e 1450 Hz (∇) e χ_{AC} calculada (—), para a amostra 1_a	184
5.20 - Suscetibilidade magnética AC experimental ($\Delta\chi = \chi(T) - \bar{\chi}$) em função da temperatura às frequências de 400 Hz (\square) e 1450 Hz (∇) e χ_{AC} calculada (—), para a amostra 1_c	185
5.21 - χ_{AC} versus H^2 , entre as temperaturas 36,7 e 86,0 K para a amostra 1_a	187
5.22a - χ_{AC} versus H^2 , entre as temperaturas 36,0 e 42,4 K para a amostra 1_c	187
5.22b - χ_{AC} versus H^2 , entre as temperaturas 46,8 e 80,0 K para a amostra 1_c	187
5.22c - χ_{AC} versus H^2 , entre as temperaturas 91,0 e 129,0 K para a amostra 1_c	187
5.23 - $\langle\mu(T)\rangle$ versus T para a amostra 1_a	188
5.24 - $\langle\mu(T)\rangle$ versus T para a amostra 1_c	188

5.25 - Comportamento do momento magnético médio das partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ com a temperatura para a amostra 2 _c	189
5.26 - Magnetização versus campo magnético aplicado medida a 40 K (a) e 50 K (b) para a amostra 1 _c	189

Lista de Tabelas

1.1 - Momentos magnéticos do Fe, Co e Ni, comparados às respectivas contribuições dos elétrons 3d e 4s.....	12
1.2 - Alguns dados característicos para os íons de terras-raras nas suas configurações mais comuns.....	15
1.3 - Alguns dados característicos para as terras-raras pesadas: Tb, Dy, Ho, Er e Tm.....	15
1.4 - Alguns dados característicos das terras-raras em sais.....	16
1.5 - Direções de fácil magnetização para os compostos TRFe ₂ , TR: Sm, Gd, Y, Tb, Dy, Er, Tm e Lu.....	21
4.1 - Diâmetros das nanopartículas de Pb para as composições e tempos de moagem Indicados.....	130
5.1 - Concentração molar percentual de CoO e MnO nas amostras: (MnO) _x (Al ₂ O ₃) _y (SiO ₂) _z e (CoO) _x (Al ₂ O ₃) _y (SiO ₂) _z	157
5.2 - Temperatura limite para a região linear (T _i), constante de Curie (C), momento magnético efetivo (μ_{ef}), temperatura paramagnética de Curie (θ_p) e temperatura de bloqueio (T _B), determinados das curvas $\chi_{AC} \times T$ à frequência de 1500 Hz.....	160
5.3 - Suscetibilidade magnética de saturação $\bar{\chi}$, constante de Curie (C') e temperatura paramagnética de Curie (θ_p') para a região T _B < T < T _i	162
5.4 - Valores mais prováveis de energia (E _{max} (K)=E/k), meias larguras esquerda (σ_e) e direita (σ_d) e tempo de relaxação (τ_0) para os vidros designados.....	169
5.5 - Tamanhos dos aglomerados magnéticos e energias de anisotropias.....	170
5.6 - Composição das partículas de hidróxido de Fe (III).....	180

5.7 - Temperatura de bloqueio à $f=1450$ Hz (T_B), momento magnético efetivo (μ_{ef}), temperatura limite inferior da região linear (T_i), constante de Curie (C) e temperatura paramagnética de Curie (θ), para as amostras designadas (1_a , 1_c e 2_c)	182
5.8 - Parâmetros obtidos das curvas $\chi_{AC} \times (T-\theta)^{-1}$ para $T_B < T < T_i$: constante de Curie (C'), suscetibilidade magnética de saturação ($\bar{\chi}$), temperatura paramagnética de Curie (θ') e temperatura limite para a região linear (T_i), para as amostras designadas (1_a , 1_c e 2_c)	183
5.9 - Tamanhos de partículas ($\langle d \rangle$) para as amostras 1_a , 1_c e 2_c	186

Introdução

Novos materiais, geralmente os produzidos fora das condições de equilíbrio, têm despertado o interesse da comunidade científica, dada a vasta diversidade de fases que podem ser formadas, com distintas e interessantes propriedades físicas. Entre as fases sólidas recentemente estudadas podemos destacar: (i) as com estruturas cristalinas em escalas nanométricas numa ou mais dimensões; (ii) as metaestáveis química e/ou topologicamente desordenadas. Esses materiais são geralmente preparados por técnicas ditas não-convencionais, dentre as quais destacam-se: (i) a de mecanossíntese, comumente conhecida como moagem de altas energias, que possibilita a formação de ligas nanocristalinas e amorfas (Larica e colaboradores (1995), Passamani e colaboradores (1999), Nascimento e colaboradores (2000, 2001)), ((ii) a de produção de filmes finos, onde a dimensão nanométrica é perpendicular ao plano do substrato, que também pode formar ligas amorfas (Passamani e colaboradores (1995)) e (iii) *melt-spinning* (resfriamento rápido), que possibilita a produção de ligas amorfas e nanocompostos ou nanofases, após tratamentos térmicos (Nunes e colaboradores (2002, 2004, 2005)).

De modo geral, as propriedades físicas dos sólidos são fortemente afetadas pela mudança nos seus arranjos atômicos. Quando o alcance dessa ordem se aproxima da escala nanoscópica, os efeitos de superfícies podem ser mais relevantes do que os volumétricos (Luis e colaboradores (2002), Nunes e colaboradores (1988)). Assim, o descobrimento de novos materiais magnéticos constituídos por fases amorfas puras, por fases nanocristalinas e por pequenas partículas livres ou incorporadas em matrizes, tem propiciado novas

perspectivas de investigação dos materiais magnéticos e particularmente, de aplicações tecnológicas.

Este trabalho trata da investigação de materiais metaestáveis, formados por técnicas de mecanossíntese, de produção de filmes finos, de fusão e reação química. A seguir, dar-se-á uma visão do estado da arte de cada um dos sistemas estudados.

Um dos sistemas de particular interesse neste trabalho é o de ligas amorfas TR-Fe (TR: terras-raras). Um fator determinante à produção de ligas amorfas $TR_{1-x}Fe_x$ é a variação do calor de mistura dessas ligas com a mudança do elemento TR na composição (Goncharuk e colaboradores (2001), Buschow e colaboradores (1982)). Por um lado, as ligas amorfas formadas próximas à composição de um átomo de TR para dois de Fe ($TRFe_2$), por técnicas de resfriamento rápido, têm apresentado estruturas magnéticas bastante peculiares, fortemente dependentes do tipo de TR e do nível de desordem atômica atingido (Taylor e colaboradores (1978), Heiman e colaboradores (1979), Wright e colaboradores (1980)). De outro lado, a aplicação da técnica de amorfização pode também, para alguns sistemas, resultar na formação de fases com diferentes níveis de ordem química de curto alcance e distintas propriedades físicas (Rösner e colaboradores (2003), Goswami e colaboradores (1995), Sheng e colaboradores (1995)).

Dentre as diversas técnicas de preparação de ligas amorfas ou nanoestruturadas, elegeu-se a de mecanossíntese em atmosfera controlada, para os estudos das transformações estruturais cristalográficas e magnéticas no sistema $TRFe_2$. Particularmente, essas investigações, que são parte deste trabalho, têm sido realizadas pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) do Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo (Passamani e colaboradores (1999,

1998, 1996), Nunes e colaboradores (1999), Zahnan e colaboradores (1997, 1998), Biondo e colaboradores (1996), Larica e colaboradores (1995)).

No sistema TRFe_2 aqui estudado, a técnica mecanossíntese foi utilizada objetivando a formação de ligas amorfas, seja a partir dos compostos cristalinos ordenados ou das misturas dos pós metálicos dos elementos constituintes. Esse método de preparação permite o acompanhamento das transformações ocorridas durante a formação das ligas e do processo de transformação ordem-desordem, através das técnicas de difratometria de raios X, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia Mössbauer, magnetização e suscetibilidade magnética. O controle dos parâmetros inerentes ao processo de moagem (tempo de moagem, relação entre as massas da ferramenta de moagem e da amostra, atmosfera de moagem, entre outras) pode conduzir a distintos resultados, seja do ponto de vista estrutural cristalográfico como magnético (Larica e colaboradores (1995, 1998), Nunes (1998), Alves e colaboradores (1999), Passamani e colaboradores (1999)).

Um outro sistema de interesse neste trabalho é o Fe-Pb, o qual apresenta imiscibilidade entre seus constituintes, mesmo na fase líquida, com escassos os resultados reportados na literatura (Araki e colaboradores (1963), Weeks e colaboradores (1963)). Essa característica pode ser então utilizada para a produção de partículas ultra-refinadas de Pb, dispersas em matriz de Fe (alta concentração de Fe). Partículas nanométricas têm apresentado propriedades calorimétricas dependentes das suas dimensões e morfologias (Rösner e colaboradores (2003), Sheng e colaboradores (1995, 1996, 1997 e 1998), Ben David e colaboradores (1995)). Além disso, neste trabalho, a técnica de mecanossíntese é aplicada para ampliar, a partir de um valor nulo, no sistema $\text{Fe}_x\text{-Pb}_{1-x}$, a solubilidade entre esses constituintes em estado sólido, conforme já reportado para outros sistemas com calores de mistura positivos (Yavari e colaboradores (1992), Monteiro e colaboradores

(1998), Nascimento e colaboradores (2001)). A aplicação da técnica de mecanossíntese a sistemas com calores de misturas negativos e positivos pode resultar em ligas amorfas e nanoestruturadas, respectivamente, com propriedades físicas dependentes do nível de desordem atômica vigente e das dimensões e morfologias das nanoestruturas formadas.

Finalmente, com intuito de investigar as propriedades magnéticas de materiais constituídos por fases amorfas e cristalinas com dimensões nanométricas, dois outros sistemas são investigados: um é constituído de nanoaglomerados amorfos de MnO e CoO em matriz aluminosilicato e o outro é o formado de nanopartículas amorfas e cristalizadas de Fe(OH)₃.

Como objetivo geral, este trabalho se propôs a contribuir para o entendimento das propriedades físicas das ligas amorfas e nanoestruturadas investigadas.

A estrutura do texto é organizada em cinco capítulos, resumidos a seguir. O texto do Capítulo 1 apresenta algumas propriedades dos sistemas atômicamente desordenados ou nanoestruturados produzidos e estudados, os sistemas TR-Fe, Fe/Pb, vidros aluminosilicatos de MnO e de CoO e nanoparticulados de Fe(OH)₃. No Capítulo 2 apresentam-se as técnicas de produção das amostras e de caracterização das suas propriedades físicas utilizadas. No Capítulo 3, a primeira seção trata das transformações estruturais, do ponto de vista cristalográfico, ocorridas com o tempo de moagem, resultantes da aplicação da técnica de mecanossíntese aos compostos TRFe₂ e às misturas dos pós metálicos de TR e Fe (proporção atômica 1:2). A segunda seção é reservada à caracterização e investigação das propriedades magnéticas das ligas formadas no decorrer do processo de moagem. A seção final é dedicada à discussão das propriedades físicas das ligas amorfas TRFe₂ formadas por mecanossíntese, frente às dos compostos e das ligas amorfas TRFe₂ produzidas por outras técnicas. No Capítulo 4 discorre-se sobre as

alterações das propriedades calorimétricas e estruturais cristalográficas, ocorridas com o refinamento contínuo das partículas de Pb. Nessa etapa do trabalho, as investigações são realizadas durante a moagem das misturas $\text{Fe}_x\text{Pb}_{1-x}$, num amplo intervalo de composições. Ainda neste capítulo são apresentados os resultados provenientes das análises de difratometria de raios X, calorimetria exploratória de varredura e espectroscopia Mössbauer, das soluções sólidas Fe/Pb formadas por mecanossíntese, para longos tempos de moagem. Busca-se atingir nesse caso um limite de solubilidade no sistema Pb-Fe por reação de estado sólido. São incluídos ainda os resultados alcançados para altas concentrações de Pb, utilizando-se a técnica de deposição de vapores em substrato frio. Estabelecem-se então os limites de solubilidades entre os constituintes, seja para as composições ricas em Fe, ou em Pb. Confrontam-se no Capítulo 5 as propriedades magnéticas associadas aos nanoaglomerados amorfos de MnO e CoO em matriz não magnética e amorfa, com as das nanopartículas amorfas e cristalizadas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. As propriedades magnéticas desses sistemas são analisadas a partir dos resultados de aplicação das técnicas de suscetibilidade magnética e de magnetização, com o modelo de pequenas partículas de Néel (Neél (1932, 1949, 1961)).

Capítulo 1

As ligas amorfas e nanoestruturadas à base de Fe, Mn e de Co investigados

Esse capítulo é dedicado na sua parte inicial a uma abordagem às propriedades dos materiais amorfos e nanoestruturados, assim como à descrição das técnicas comumente utilizadas na produção desses materiais. Em seguida, é realizada uma revisão das propriedades físicas dos compostos e das ligas amorfas ou nanoestruturadas produzidas por técnicas de esfriamento rápido. Ao final, é apresentado um resumo das propriedades físicas, como reportadas na literatura, das ligas de interesse no presente trabalho: TRFe₂ (TR: terras-raras), Fe-Pb, vidros aluminosilicatos de MnO e CoO e nanopartículas magnéticas amorfas e cristalizadas de Fe(OH)₃.

1.1- Ligas amorfas e nanoestruturadas. Características e processos de produção

As ligas amorfas

Os compostos são caracterizados pela ocupação ordenada dos átomos na rede cristalina, cada átomo com uma vizinhança local bem definida. As ligas amorfas apresentam um alto nível de desordem química e estrutural.

O desenvolvimento das técnicas de produção de ligas amorfas tem resultado na descoberta e produção de novos e diferentes tipos de ligas, com interessantes propriedades físicas e aplicações tecnológicas.

A primeira liga amorfa foi produzida por condensação de vapores de metais em substrato frio (Buckel e colaboradores (1954)). Alguns anos depois, Klement e colaboradores (1960) solidificaram uma liga amorfa por esfriamento rápido, a partir da mistura dos componentes fundidos.

Até o início da década de 80, as ligas amorfas eram quase que totalmente produzidas por processos de esfriamento rápido. O material fundido era esfriado a temperaturas abaixo da de cristalização com taxas de 10^6 a 10^{10} K/s, ou condensado em substrato frio (Weeber e colaboradores (1988)).

Ligas amorfas formadas por constituintes imiscíveis também foram produzidas pela técnica de condensação de vapores, depositados sobre substratos frios em forma de filmes finos, com espessuras entre 10^2 e 10^4 nm (Chen e colaboradores (1980)). Nesse processo, o controle da difusão atômica, da nucleação e do crescimento das fases cristalinas, realizados por solidificações com altas taxas de resfriamento possibilitaram, como regra geral, a formação de ligas com a configuração estrutural semelhante a da fase líquida ou a de vapor.

Ligas amorfas podem ser também produzidas por reação de estado sólido (RES). Essa técnica possibilitou a produção de uma gama de ligas amorfas, como exemplo, tem-se a formação do $Zr_3RhH_{5,5}$ amorfo, a partir da dissolução de hidrogênio gasoso em Zr_3Rh cristalino (Yeh e colaboradores (1983)). A liga amorfa Rh-Si foi obtida por tratamento térmico da bicamada de silício amorfo e rodio cristalino, (Herd e colaboradores (1983)). Schwartz e colaboradores (1983) produziram uma liga amorfa Au-La por RES, a partir do La e Au policristalinos dispostos em multicamadas, numa reação induzida por aquecimento. Pelo mesmo processo, Aoki e colaboradores (1972) obtiveram sucesso na amorfização do $TbFe_2$, com tratamento térmico, em atmosfera de hidrogênio.

Nas técnicas que utilizam fusão seguida de esfriamento, a fase líquida normalmente experimenta um processo de cristalização, com redução característica do volume ($V(T)$) na temperatura de fusão (T_F). No entanto, essa cristalização pode não ocorrer, seja pela ausência de núcleos de cristalização ou devido a uma cinética de crescimento lenta, se o esfriamento for rápido. O volume do líquido superesfriado continua então a decrescer com a temperatura até $T_g < T_F$, onde a curva $V(T)$ experimenta mudança na inclinação. Abaixo de T_g esse material é descrito como um vidro.

Alguns tipos de materiais formam vidros. O SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 e As_2O_3 são agentes “formadores de vidros”. Os agentes iônicos como Na_2O , K_2O e CaO são os chamados “modificadores de redes”. Embora esses últimos não formem os vidros, eles são responsáveis pelo enfraquecimento das ligações químicas, quando incorporados à rede. O Al_2O_3 caracteriza-se por ser um formador de rede do tipo intermediário.

Nos vidros, as estruturas da fase líquida e cristalina são incompatíveis, as barreiras de energias a serem vencidas para a nucleação e o crescimento de fases cristalinas são muito elevadas, tornando a fase termicamente estável, em tempos de laboratório.

Os vidros são estruturas atômicamente desordenadas, geralmente produzidas por esfriamento rápido, após fusão dos seus componentes.

As ligas nanoestruturadas

Um material nanoestruturado pode ser caracterizado pela sua constituição em grãos ou partículas nanométricas. Em geral, esses grãos se encontram separados entre si por uma fase de baixa densidade atômica, conhecida por contorno de grão (Gleiter e colaboradores (1981), Cahn e colaboradores (1990)). Enquanto o difratograma de raios X de uma fase

amorfa se apresenta contendo um máximo alargado, o de um cristal é constituído por picos de Bragg estreitos. O difratograma de raios X típico de uma fase nanoestruturada é dominado pelos picos de difração de Bragg alargados e algumas vezes deslocados, relativamente aos esperados para uma estrutura cristalina de longo alcance.

Um outro tipo de materiais nanoestruturados são os formados a partir de constituintes imiscíveis. Essas ligas podem conter uma fase nanocristalina com a estrutura cristalina de cada um dos componentes A e B. Ela pode ainda apresentar fases associadas às soluções sólidas metaestáveis A/B e/ou B/A, nos contornos desses nanocristalites. Um exemplo desse tipo de liga é a Ag-30% at. de Fe (Herr e colaboradores (1990)).

Os materiais nanoestruturados têm sido, ao longo do tempo, produzidos por várias técnicas: a) *sputtering* (Fayet e colaboradores (1986)); b) *melt-spinning* (Jing e colaboradores (1989)); c) condensação de gás inerte (Yatsuya e colaboradores (1986)); d) por produção de monômeros por aquecimento (Siegel e colaboradores (1987), Averbach e colaboradores (1989)); e) ablação por Laser (Liu e colaboradores (1986), Morse e colaboradores (1986), LaiHing e colaboradores (1987) e Rohlfin e colaboradores (1984)); f) pirólise (Rice e colaboradores (1988), Cauchetier e colaboradores (1987)); g) hidrólise com chama (Wagner e colaboradores (1960)); h) deposição de átomos de metais em solventes orgânicos à baixas temperaturas (suspensões coloidais) ((Lin e colaboradores (1986)); i) erosão por descargas elétricas (Berkowitz e colaboradores (1987)), j) precipitação de aglomerados em matrizes (Traeger e colaboradores (1986), Bourdin e colaboradores (1980)); k) utilização de vidros silicatos como matriz para as sínteses à altas temperaturas de aglomerados (Borrelli e colaboradores (1987), (Rossetti e colaboradores (1984)); l) reações hidrotérmicas de precipitação e oxidação (Kriechbaum e colaboradores (1989)). A técnica de deformação por alta pressão é caracterizada pelo extremo refinamento

dos tamanhos de grãos (Valiev e colaboradores (1990, 1991)). Nessa classe de materiais, as incrustações em matrizes porosas ou interfaces de substratos (Unruh e colaboradores (1993), Goswami e colaboradores (1995,1994), Rosner e colaboradores (2003)) também tem sido uma técnica utilizada para a produção de nanopartículas.

È possível ainda, produzir ligas nanoestruturadas através de ataques químicos nas superfícies de cristalites. Cristais nanométricos de Al oxidados formam Al_2O_3 superficiais, que consolidados resultam em cristalites de Al com Al_2O_3 em contornos de grãos.

As propriedades magnéticas de superfície de óxidos nanocristalinos como o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são particularmente interessantes e diferem das amostras maciças (van der Kran (1973)). As nanopartículas (≈ 5 nm) de hidróxido de Fe (III) em soluções coloidais (dispersões coloidais refinadas) (Joeke e colaboradores (1981), Jafelicci e colaboradores (1987)) também apresentam um magnetismo peculiar (Conforto e colaboradores (1986), Nunes (1987) e colaboradores). Um interesse particular surge da comparação entre as propriedades magnéticas dessas nanopartículas amorfas com as da liga formada com a compactação dessas partículas. Particularmente para este sistema, Jing e colaboradores (1989) reportaram a redução da componente superparamagnética no espectro Mössbauer para a amostra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ compactada, atribuída à uma contribuição adicional à energia de anisotropia magnética, originada nas interfaces na amostra compactada. Os efeitos de superfícies foram também observados através da relaxação superparamagnética de camadas de óxidos de Fe com estruturas de spins não colineares, produzidas por oxidação de pequenas partículas de Fe (Linderot e colaboradores (1993)).

Alguns tipos de fases nanoparticuladas podem ser formadas também entre multicamadas. Esses sistemas nanoparticulados apresentam propriedades físicas

dependentes da morfologia da partícula e das interfaces formadas (Ben David e colaboradores (1995)).

A técnica de mecanossíntese aplicada à formação de ligas amorfas e nanoestruturadas

A mecanossíntese se constitui numa importante técnica para produção de ligas amorfas ou nanoestruturadas. Através dela, Benjamin e colaboradores (1976) obtiveram, pela primeira vez, uma solução sólida amorfa Ni-Cr com diluição em nível atômico. Os resultados obtidos por vários investigadores mostraram ser essa, uma técnica apropriada à preparação de materiais nanoestruturados (Le Caër e colaboradores (1994), Koch e colaboradores (1993), Fecht e colaboradores (1992), Fecht e colaboradores (1989)), ou amorfos (Nunes e colaboradores (2002), Passamani e colaboradores (1995, 1999), (Larica e colaboradores (1995, 1997, 1998))).

O processo de desordenamento estrutural inerente a essa técnica, passa pela produção de defeitos, de vacâncias e inclusões atômicas na rede, ocasionados pelas energias de impacto das ferramentas com a amostra. Nas redes cristalinas monoatômicas a energia de moagem provoca, no início, alterações nos ângulos das ligações e nas distâncias interatômicas, causando uma desordem de ligações. A desordem topológica é alcançada quando a distorção na rede é suficientemente forte para alterar o número de primeiros vizinhos de cada um dos átomos, nas ligas poliatômicas. Atinge-se a desordem de natureza química, pelo drástico reposicionamento dos átomos, relativamente à estrutura cristalina original do sólido.

1.2-Ligas amorfas e nanoestruturadas formados com terras-raras e Fe

1.2.1- Os metais da série de transição 3d

O Fe é um dos metais de transição 3d de maior interesse neste trabalho. À temperatura ambiente, ele se cristaliza numa estrutura cúbica de corpo centrado (fase α), com parâmetro de rede 2,87 Å. À altas temperaturas (1185 K e 1667 K) transforma-se na γ (fcc e δ (bcc) entre 1667 K e 1811 K. O Fe possui raio atômico 1,40 Å e temperatura de fusão em T=1811 K. A configuração eletrônica do átomo isolado no estado fundamental é: [Ar] 3d⁶ 4s² (Ar: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶) (Cotton e colaboradores (1962), Seaborg e colaboradores (1963)).

As propriedades magnéticas dos metais do grupo do Fe são predominantemente devidas aos elétrons 3d, como se observa pelos valores da Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Momentos magnéticos do Fe, Co e Ni, comparados às respectivas contribuições dos elétrons 3d e 4s (Wohlfarth (1979), Guimarães (1996)).

	Fe (μ_B)	Co (μ_B)	Ni (μ_B)
Momento magnético total	2,22	1,72	0,616
Momento magnético dos elétrons 3d	2,39	1,99	0,620
Momento magnético dos elétrons 4s	-0,21	-0,28	-0,105

Como geralmente há “perda” os elétrons 4s em ligações (2 ou 1 elétrons), há uma redução da blindagem eletrônica da banda 3d, resultando em efeitos do campo cristalino em sólidos iônicos, mais intensos que os observados, por exemplo, nos metais terras-raras (TR).

O ferromagnetismo do Fe, do Co e do Ni e o antiferromagnetismo do Cr e do Mn metálicos foram explicados pelos comportamentos das integrais de troca J com r_{ab}/r_{3d} na curva de Bethe-Slater (Bethe (1933)), onde r_{ab} é a distância interatômica e r_{3d} o raio da banda 3d não totalmente preenchida.

Em nível atômico, o momento magnético pode ser determinado por um modelo que considere como principal contribuição, a dos elétrons de uma banda incompleta.

O momento magnético é então o proveniente da contribuição orbital e de spin dos elétrons desemparelhados

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J} \quad (1.1)$$

onde γ é o fator giromagnético

com $\gamma = -e/2m$, considerando-se o momento orbital puro ou $\gamma = -e/m$ para o momento de spin puro.

Então, em termos do fator de Landé:

$$\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B \mathbf{J} \quad (1.2)$$

onde
$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Considera-se $g=1$ para o momento orbital puro e $g=2$ para o momento de spin puro.

Tem sido observado dos resultados experimentais nos metais da série 3d, é que os valores de $\boldsymbol{\mu}$ (\mathbf{J}) para os sólidos diferem dos obtidos para os respectivos átomos livres, enquanto que os valores experimentais concordam com os dos íons livres, para a série dos lantanídeos. Não é justificável, portanto, a aplicação do modelo de magnetismo localizado para os metais 3d, consistente que é com o magnetismo originado dos elétrons da banda 4f, dos metais lantanídeos.

Na série dos metais 3d, onde os elétrons de subcamadas mais externas não se encontram fortemente ligados aos átomos, o modelo de elétrons itinerantes tem revelado um razoável sucesso na descrição do comportamento magnético de metais.

Os elétrons mais internos do átomo se encontram localizados, com energias e funções de onda muito próximas as dos átomos isolados. Para esse caso Friedel (1958), em estudos de espalhamentos de elétrons em metais, encontrou o que definiu como *estados virtuais de ligação*. O estado de *ligação real* ocorre quando o elétron se encontra fracamente ligado aos íons da rede, embora ainda mantidas as características de íon livre. Os elétrons nesse estado, quase livres (uma característica de metais), são responsáveis pela maioria das propriedades coletivas da rede, contribuindo ainda para a ligação entre os íons que compõem a estrutura cristalina da liga.

Os resultados experimentais para os momentos efetivos da série dos íons de transição 3d mostram um razoável acordo com os determinados por $\mu_{\text{ef}} = g[S(S+1)]^{1/2}$ ($J=S$, $L=0$), para $g=2$. Os sais desses íons, em geral, obedecem a lei de Curie ou Curie-Weiss (Kido e colaboradores (1959)), sendo observados alguns desvios atribuídos a efeitos do campo cristalino. Uma característica geral é a forte anisotropia em cristais, mais intensa para o Co^{2+} e o Fe^{2+} (Bose e colaboradores (1948), Guha e colaboradores (1959), Jackson e colaboradores (1959)) e menor para o Ni^{2+} (Jackson e colaboradores (1933), Haseda e colaboradores (1959), Lasheen e colaboradores (1958), Bose (1958)).

1.2.2- As terras-raras

As terras-raras compreendem a série formada pelo grupo dos lantanídeos, somadas ao Sc, Y e La. Eles diferem entre si, principalmente, pelo crescente preenchimento da

camada eletrônica 4f, a partir do La ($4f^0$) até o Lu ($4f^{14}$) (Tabela 1.2). Os valores dos raios iônicos decrescem com o aumento da população da camada 4f.

Verifica-se ainda, entre os terras-raras pesados Tb e o Tm na Tabela 1.3, o aumento na densidade, acompanhado da redução dos parâmetros de rede nas direções a e c .

Tabela 1.2. Alguns dados característicos para os íons de terras-raras nas suas configurações mais comuns. (Cotton (1962), Seaborg (1963), Moorjani (1984).

Elemento	Valência	$4f^n$	L	S	J	g_J (μ_B)	Raio iônico (Å)	$(g-1)^2J(J+1)$
La	3^+	0	0	0	0	-	1,14	-
Eu	2^+	7	0	$7/2$	$7/2$	7,00	1,09	15,75
Pr	3^+	2	5	1	4	3,20	1,06	0,80
Nd	3^+	3	6	$3/2$	$9/2$	3,27	1,04	1,84
Sm	3^+	5	5	$5/2$	$5/2$	0,71	1,00	4,46
Ce	4^+	0	0	0	0	-	0,94	-
Gd	3^+	7	0	$7/2$	$7/2$	7,00	0,94	15,75
Tb	3^+	8	3	3	6	9,00	0,93	10,50
Y	3^+	-				(*)	0,92	-
Dy	3^+	9	5	$5/2$	$15/2$	10,00	0,92	7,08
Ho	3^+	10	6	2	8	10,00	0,91	4,50
Er	3^+	11	6	$3/2$	$15/2$	9,00	0,89	2,55
Tm	3^+	12	5	1	6	7,00	0,87	1,17
Yb	3^+	13	3	$1/2$	$7/2$	4,00	0,86	0,32
Lu	3^+	14	0	0	0	-	0,85	-

(*) Não magnético, com a mesma estrutura eletrônica externa dos terras-raras magnéticos. $(g-1)^2J(J+1)$ é o fator de de Gennes.

Tabela 1.3. Alguns dados característicos para os terras-raras pesados: Tb, Dy, Ho, Er e Tm.

Elemento	Densidade (g/cm^3)	a (Å)	c (Å)	c/a
Tb	8,230	3,605	5,697	1,580
Dy	8,551	3,591	5,650	1,573
Ho	8,785	3,578	5,618	1,570
Er	9,066	3,559	5,585	1,569
Tm	9,321	3,537	5,554	1,570

Dentre os TR, os com subcamada 4f preenchida a menos da metade são conhecidos como terras-raras leves (TR_L), os demais são os terras-raras pesados (TR_P).

Como norma têm-se a proximidade entre $\mu_{\text{Calc.}}=g[J(J+1)]^{1/2}$ e $\mu_{\text{Exp.}}=(3\chi kT)^{1/2}/\mu_B$ para toda a série dos íons TR. Os resultados reportados na literatura (Gorter e colaboradores (1932), Cabrera e colaboradores (1937), Klemm e colaboradores (1937)), atestam a proximidade entre os momentos efetivos calculados para os íons trivalentes com os experimentais, de acordo com a Tabela 1.4 (exceção ao Sm²⁺ e ao Eu³⁺).

Tabela 1.4. Alguns dados característicos dos terras-raras em sais (Gorter (1932), Cabrera (1937), Klemm(1937) e colaboradores).

TR	Valência	μ (μ_B) Calc.	μ (μ_B) Exp.
La	3 ⁺	0	-
Ce	3 ⁺	2,54	2,4
Pr	4 ⁺	2,54	2,4
Pr	3 ⁺	3,58	3,6
Nd	3 ⁺	3,62	3,6
Pm	3 ⁺	2,68	-
Sm	3 ⁺	1,6	1,5
Eu	3 ⁺	0	3,6
Sm	2 ⁺	0	3,6
Gd	3 ⁺	7,94	8,0
Eu	2 ⁺	7,94	7,94
Tb	3 ⁺	9,72	9,6
Dy	3 ⁺	10,63	10,6
Ho	3 ⁺	10,60	10,4
Er	3 ⁺	9,59	9,4
Tu	3 ⁺	7,57	7,3
Yb	3 ⁺	4,54	4,5
Lu	3 ⁺	0	0
Yb	2 ⁺	0	0

Em primeira aproximação, os terras-raras podem ser considerados como um conjunto de íons trivalentes, com momentos magnéticos oriundos dos elétrons 4f (Gorter e

colaboradores (1932), Cabrera (1937), Klemm e colaboradores (1937)). As exceções são o Ce (4^+), Yb (2^+) e o Eu (2^+).

As diferenças encontradas entre os valores dos momentos magnéticos do átomo livre e em metais da série 3d, contrastam com a proximidade observada para os 4f da série dos lantanídeos. Esse resultado pode ser compreendido pelo fato dos elétrons da subcamada 4f estarem situados mais internamente no átomo e se encontrarem então blindados pelas subcamadas completas 5s, 5p e 6s. As suas energias e funções de ondas são assim muito próximas as de átomos isolados. Esse efeito faz com que os valores dos momentos magnéticos dos átomos isolados e nos metais se encontrem muito próximos, na série dos lantanídeos. Esta blindagem é a razão da semelhança entre as propriedades químicas dos lantanídeos.

O Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} e o Er^{3+} obedecem à lei de Curie (Cooke e colaboradores (1959)). O Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , seguem a lei de Curie-Weiss (Hudson e colaboradores (1961), Hellwege e colaboradores (1962), Coehn e colaboradores (1959)).

1.3- Ligas de terras-raras com o Fe

1.3.1 -Compostos intermetálicos terras-raras à base de Fe, com estrutura do tipo fases de Laves C 15

Formação dos compostos $TRFe_2$

Um total de quarenta e oito compostos TR-Fe podem ser formados, porém, com estequiometrias limitadas. Desses, doze possuem a composição $TRFe_2$, nove $TRFe_3$ e TR_6Fe_{23} . A estequiometria do TR_2Fe_{17} surge em todos os sistemas em que o composto pode ser produzido. Dezoito compostos tiveram as entalpias de formação determinadas

experimentalmente (Goncharuk e colaboradores (2001)). No sistema Sm-Fe até três composições podem ser estabelecidas. Já o processo de formação do Yb-Fe ainda não foi bem compreendido (Goncharuk e colaboradores (2001)). Não foram constatados compostos únicos nos sistemas Fe-La e Fe-Eu.

Esses resultados, na série dos compostos TR-Fe, são atribuídos à dependência do calor de formação do composto (ΔH) com o tipo do TR. O ΔH mais positivo é encontrado para as ligas formadas com TR_L , enquanto há um decréscimo, atingindo valores de ΔH negativos, no sentido do Lu (Miedema e colaboradores (1973), Goncharuk e colaboradores (2001)). Então, os valores da entalpia de formação sugerem compostos $TRFe_2$ mais estáveis para o lado dos TR_P (Selhaoui e colaboradores (1993), Savchenkova e colaboradores (1984), Subramanian e colaboradores (1984), Sidorov e colaboradores (1989), Bär e colaboradores (1995), Zhenping e colaboradores (1989), Hennermann e colaboradores (1993), Colinet e colaboradores (1987), Deodhar e colaboradores (1975) e Norgren e colaboradores (1998)).

A estrutura cristalográfica dos compostos tipo fases de Laves

Os compostos intermetálicos tipo fases de Laves $TRFe_2$ compreendem três tipos de estruturas cristalinas: a) hexagonal, C14 ($MgZn_2$), b) hexagonal C36 ($MgNi_2$) e c) cúbica C15 ($MgCu_2$).

O primeiro trabalho identificando fases de Laves foi realizado por Friaut (1927) no sistema Mg-Zn. Fases de Laves com terras-raras foram obtidas por Klemm e colaboradores (1943). Posteriormente, Compton e colaboradores (1959) identificaram fases de Laves com metais de transição, metais nobres e com o alumínio (Wernich e colaboradores (1960, 1961 e 1962)).

A estrutura cristalográfica do tipo fases de Laves é caracterizada pela forma compacta como os átomos são acomodados na rede cristalina (Guimarães (1971)). A razão ideal entre os diâmetros dos átomos constituintes é 1,225, havendo entretanto alguns casos em que ela pode atingir o valor 1,68 (Dwight (1961)).

Dentre as estruturas de fases de Laves mais investigadas, encontram-se as cúbicas do tipo C15 (Buschow (1977)). A estrutura cristalográfica C15 é composta pela interpenetração de duas sub-estruturas (Wernick (1967)). A primeira corresponde a um conjunto de tetraedros regulares unidos pelos vértices, onde estão posicionados os átomos de Fe. A outra sub-estrutura é a cúbica do diamante, com 24 átomos por célula unitária e 7,2 Å de aresta.

Os diagramas de fases em equilíbrio TR-Fe para TR= Er, Dy, Y e Gd são reportados por Buschow (1969), van der Goot (1970) e Kubaschewski (1982), respectivamente.

O magnetismo e as estruturas magnéticas nos compostos TRFe₂

O momento magnético dos compostos TR-Fe é originado do acoplamento entre o magnetismo itinerante do Fe (elétrons 3d) com o localizado do TR (elétrons 4f). Como os elétrons 4f dos TR ($4f_{TR}$) apresentam um magnetismo localizado, as interações dos elétrons dos TR com os 3d são realizadas indiretamente, intermediadas pelos elétrons 5d dos TR.

Nas ligas de metais de transição com TR_P ($J=L+S$) o acoplamento entre J_{TR} e S_{Fe} é antiparalelo, como se observa na Figura 1.1. Para TR_L, $J=L-S$ e o acoplamento é paralelo (Taylor (1971)).

Os compostos cristalinos TRFe₂, com estrutura fases de Laves C15, apresentam intensa magnetização à temperaturas superiores à ambiente. As temperaturas de Curie nessa

composição são as mais altas, com destaque para o GdFe_2 ($T_C \approx 790$ K) (Cochrane e colaboradores (1978)).

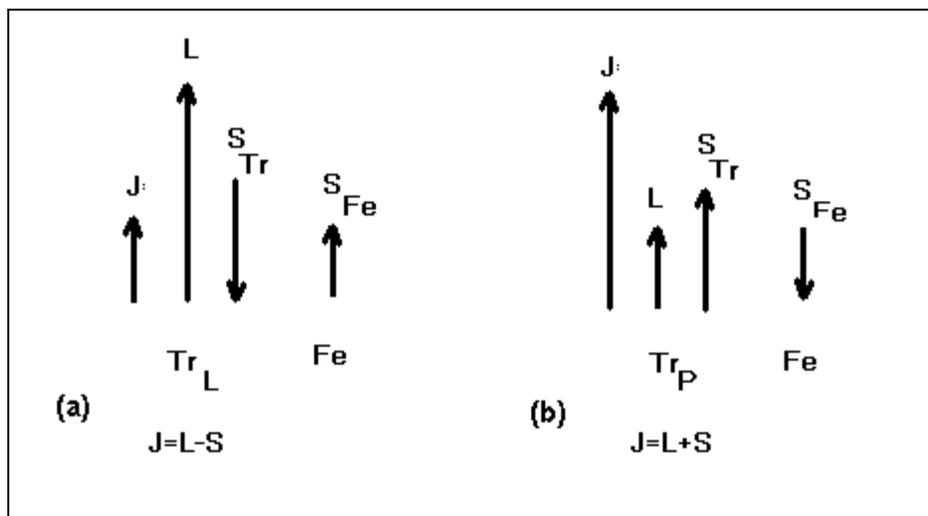


Figura 1.1. Orientações relativas entre J_{Tr} e S_{Fe} para os compostos de TR-Fe com TR_L (a) e TR_P (b).

Os estudos de espectroscopia Mössbauer, de ressonância magnética nuclear e de magnetização em monocristais de TRFe_2 revelaram ainda intensa anisotropia magnética. O TbFe_2 é o que possui a maior magnetostricção e anisotropia magnética à temperaturas próximas à ambiente e campo magnético hiperfino (B_{hf}) inferior apenas ao do GdFe_2 . Para efeito de comparação, o TbFe_2 (eixo de fácil magnetização paralelo à direção [111]), desenvolve tensão de $\Delta L/L = 4 \times 10^{-3}$ a 4.2 K, enquanto o DyFe_2 , (eixo de fácil magnetização à [100]), apresenta o valor 6×10^{-5} a 4.2 K (Cullen e colaboradores (1977)), embora apresentem B_{hf} muito próximos (Guimarães e colaboradores (1971), Buschow e colaboradores (1977), Heiman e colaboradores (1979)). As medidas de magnetização em função da temperatura para o TbFe_2 cristalino e amorfo (Rhyne e colaboradores (1974)),

revelaram que a contribuição dominante em todas as temperaturas é o intenso momento magnético da subrede do Tb.

Os resultados experimentais em TbFe₂ mostraram que um campo magnético de 13 T aplicado segundo a direção [100] não é suficientemente forte para saturar a magnetização, mas sim quando aplicado na direção [110]. Essas duas propriedades, a magnetostricção e a anisotropia magnética, são inerentes aos TRFe₂ em geral, embora tendam a ser menos proeminentes ou a desaparecer para o YFe₂ e GdFe₂, segundo Cullen e colaboradores (1977), Clark e colaboradores (1974), por não possuírem contribuição orbital ao momento magnético.

A Tabela 1.5 apresenta as direções de fácil magnetização para os compostos YFe₂, TbFe₂, GdFe₂, DyFe₂ e ErFe₂, LuFe₂, SmFe₂ e TmFe₂.

Tabela 1.5. Direções de fácil magnetização para os compostos TRFe₂, TR: Sm, Gd, Y, Tb, Dy, Er, Tm e Lu (Raj e colaboradores (1980) (Guimarães e colaboradores (1971), Wertheim e colaboradores (1964)).

Composto	Direção do eixo de fácil magnetização (T=4,2 K e 300,0 K)
SmFe ₂	[101]
GdFe ₂	complexo
YFe ₂	[111]
TbFe ₂	[111]
DyFe ₂	[100]
ErFe ₂	[111]
TmFe ₂	[111]
LuFe ₂	[101]

O campo magnético hiperfino nos sistemas TR-Fe

O núcleo atômico é composto por Z prótons e A nucleons (prótons + nêutrons). Os estados nucleares são caracterizados pela soma dos momentos angulares orbital e de spin de cada nucleon, ou seja:

$$\mathbf{I} = \sum_{k=1}^A (\mathbf{I}_k + \mathbf{S}_k) \quad (1.3)$$

O acoplamento entre os momentos angulares dos nucleons produz um momento angular total nulo, nos casos em que Z e $A-Z$ são ambos pares (Guimarães (1996)). Nos outros casos $\mathbf{I} \neq 0$, sendo ou inteiro (múltiplo de \hbar) quando A for par (por exemplo para o ${}^4\text{He}$ $\mathbf{I}=0_z$, para o ${}^6\text{Li}$ $\mathbf{I}=1_z$ e para o ${}^{50}\text{V}$ $\mathbf{I}=6_z$) ou semi-inteiro (múltiplo de $1/2\hbar$) quando A for ímpar (${}^{55}\text{Mn}$ $\mathbf{I}=5/2_z$, ${}^{89}\text{Y}$ $\mathbf{I}=1/2_z$) (Oliveira (2000), Freitas e colaboradores (1999)).

O momento de dipolo magnético associado a um núcleo com $\mathbf{I} \neq 0$ é dado por:

$$\boldsymbol{\mu} = g_{\mathbf{I}} \mu_N \mathbf{I} \quad (1.4)$$

onde $g_{\mathbf{I}}$ é o fator giromagnético e μ_N o magneton nuclear:

$$\mu_N = -e\hbar/2m_p \quad (1.5)$$

As interações hiperfinas são as interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons na sua vizinhança.

O campo magnético hiperfino de um íon livre provém do acoplamento do momento de dipolo nuclear magnético com os momentos magnéticos orbitais e de spins dos elétrons em torno do núcleo.

Para os íons 3d, Freeman (1960), Watson (1961) e colaboradores reportaram um conjunto de cálculos de campos de contato, assumindo que os dois elétrons de uma mesma subcamada s possam ter diferentes funções de ondas, devido às distintas interações de troca com os elétrons da subcamada incompleta 3d. Esse fenômeno produz então uma diferença entre as densidades dos spins na subcamada, orientados em sentidos opostos ($s\uparrow$ e $s\downarrow$). Essa diferença nas distribuições radiais é responsável pelas distintas densidades de spins s no

núcleo $|\psi_{\uparrow}(0)|^2 \neq |\psi_{\downarrow}(0)|^2$, as quais contribuem ao campo magnético hiperfino pela interação de contato de Fermi:

$$\vec{B}_C = -\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_i \left[|\psi_{i\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{i\downarrow}(0)|^2 \right] \vec{k}_i \quad (1.6)$$

A principal contribuição a essa expressão provém da magnetização iônica diferente de zero nos íons da camada incompleta, a conseqüente polarização dos elétrons *s* (e portanto $|\psi_{\uparrow}(0)|^2 \neq |\psi_{\downarrow}(0)|^2$), somada a probabilidade não nula de elétrons *s* no núcleo (já que os elétrons *s* possuem $|\psi(0)|^2 \neq 0$ na origem, onde as funções de onda *p*, *d* e *f* se anulam).

A polarização das subcamadas *s* resulta então numa magnetização que interage com o momento nuclear pela interação de contato de Fermi, gerando uma contribuição total ao B_{hf} antiparalela ao spin eletrônico total do íon, a principal nos íons 3d (Freeman e colaboradores (1960)). Como ilustração, para o íon $3d^5 \text{Mn}^{2+}$ esse efeito é visto ser mais intenso para os elétrons 2s ($\Delta B_{\text{hf}}(2s\uparrow, 2s\downarrow) = -141 \text{ T}$) que para os 3s ($\Delta B_{\text{hf}}(3s\uparrow, 3s\downarrow) = 74 \text{ T}$) e os 1s ($\Delta B_{\text{hf}}(1s\uparrow, 1s\downarrow) = -3 \text{ T}$, pela maior superposição das funções de onda 2s com as dos elétrons 3d (Watson e colaboradores (1961), Rechenberg (1995)).

Nos íons lantanídeos com $L \neq 0$, a principal contribuição ao campo magnético hiperfino é a interação direta dos elétrons 4f (B_{4f}), onde o termo orbital é o mais importante.

Uma segunda contribuição ao campo magnético hiperfino nos íons TR é a proveniente da interação de contato com as subcamadas mais internas e completas do átomo, polarizadas pelos próprios elétrons 4f, a chamada polarização de *core* ($B_C < 0$) (polarização do caroço, um efeito localizado).

Nos sistemas de TR metálicos há também uma contribuição de contato causada por elétrons de condução polarizados pela própria subcamada 4f do átomo ($B_{ec} > 0$). Os íons vizinhos ao átomo também podem gerar uma contribuição ao campo magnético hiperfino, através dos elétrons de condução (B_i). Outros termos menos importantes são os efeitos de vizinhanças (B_j) (ligações covalentes e superposição direta das funções de onda 4f). A título de ilustração, para o Gd metálico ($L=0$), $B_{4f} \approx 0$, $B_C = -32$ T, $B_{ec} = 23$ T e $B_i + B_j = -28$ T (Guimarães (1971)).

Nas TR com $L \neq 0$ o campo magnético hiperfino pode alcançar centenas de Teslas. Para o íon livre Dy a 4,2 K, o campo magnético hiperfino é 635 T e o campo devido à polarização de caroço é -15 T. Nas TR não magnéticas ($L=S=0$) o campo magnético hiperfino atinge valores muito inferiores. O valor do campo magnético hiperfino do Gd ($L=0$) é bem menos intenso que os dos íons TR com $S \neq 0$, mas é maior que os dos íons 3d, tais como: Fe e Co (-33,0 T e -21,5 T, respectivamente) de acordo com Guimarães e colaboradores (1996).

Nas ligas ou compostos intermetálicos, o estado eletrônico do Fe é alterado relativamente ao íon livre. De forma geral, os elétrons 4s nos metais, pelo seu caráter delocalizado e por pertencerem à banda de condução, são mais facilmente polarizados pelos spins dos átomos magnéticos vizinhos. Por outro lado, a contribuição de contato de Fermi B_C (proveniente dos elétrons 4f), permanece a mesma em metais e em compostos de TR com estruturas do tipo fases de Laves, ambos proporcionais a $\langle J \rangle$. A contribuição de contato causada pelos elétrons de condução, polarizados pela subcamada 4f do próprio íon, não é muito importante nesses sistemas. O único termo que muda drasticamente do metal TR para o composto $TRFe_2$, é o devido à contribuição dos átomos magnéticos vizinhos à

TR. A contribuição da TR à polarização dos elétrons de condução difere para cada TR e de metais para os compostos (Guimarães (1971)).

A orientação do eixo de fácil magnetização com o gradiente de campo eletrostático V_{zz} nos $TRFe_2$

Na estrutura dos compostos $TRFe_2$ formados com fase de Laves C15, todos os sítios do Fe são química e cristalograficamente equivalentes, mas dependendo da direção do eixo de fácil magnetização e da componente z do gradiente de campo elétrico (V_{zz}), pode não ocorrer a equivalência total entre os sítios do Fe. As direções relativas de V_{zz} com o eixo de fácil magnetização para os diferentes compostos $TRFe_2$ (Tabela 1.5) são observadas indiretamente no espectro Mössbauer desses sistemas, pelos subspectros magnéticos superpostos, associados a cada sítio magnético não equivalente do Fe, como será discutido no Capítulo 3 (Blow e colaboradores (1970)).

1.3.2 - Estruturas magnéticas das ligas amorfas $TRFe_2$

Efeitos da desordem atômica na temperatura de transição magnética dos compostos $TRFe_2$

Como anteriormente mencionado, nos compostos ordenados os átomos estão localizados em posições bem definidas nos sítios cristalográficos, ao contrário do que ocorre nas ligas amorfas. É de se esperar que as propriedades magnéticas sejam fortemente afetadas pela mudança da estrutura química e topológica nos compostos. Esse resultado é verificado, por exemplo, através da redução da magnetização e da temperatura de Curie para a liga amorfa $TbFe_2$, comparativamente a do composto ferrimagnético. As medidas de magnetização para a liga amorfa ($a-TbFe_2$) revelaram ainda a ausência de saturação na

magnetização para campos magnéticos de até 18 kOe e alta coercividade à baixas temperaturas.

Como regra geral tem-se, para toda a série TRFe₂, a redução na temperatura de transição magnética da liga amorfa (T_{ord}), relativamente ao composto (T_C). É observada ainda, a tendência de incremento do $\langle B_{hf} \rangle$ para a série de ligas amorfas do Lu ao La, mais proeminente entre o Gd e o La, com o aumento do nível de desordem atômica (Xia e colaboradores (1996), Buschow e colaboradores (1977-1981), Wright e colaboradores (1980), Heiman e colaboradores e colaboradores (1976), Rhyne e colaboradores (1976), Orehotzky e colaboradores (1972)). Os valores encontrados para as temperaturas de transição magnética dos compostos e das ligas amorfas TRFe₂, ao longo da série dos TR, seguem o fator de de Gennes (Rhyne (1976), (1971) e colaboradores), de acordo com os valores da Tabela 1.2.

Nas ligas a-TRFe₂ formadas com terras-raras pesados (Tr_p), a tendência de estabelecimento de estruturas magnéticas randômicas seria responsável não somente pela redução de T_{ord} , mas também pelo pequeno aumento ou manutenção dos $\langle B_{hf} \rangle$ para a série de ligas amorfas, relativamente aos dos compostos (Buschow e colaboradores (1981), Wright e colaboradores (1980), Alperin e colaboradores (1977)).

Um reforço à aceitação do modelo de eixos de anisotropias magnéticas locais aleatórias nas ligas TRFe₂ amorfas é, por exemplo, a identificação de ordem magnética não colinear na liga a-ErCo₂, observada por experimentos de espalhamento de nêutrons polarizados (Wright (1980), Boucher (1979) e colaboradores). Os autores consideraram que esse comportamento deva ser mantido para a série com TR_p.

Os trabalhos reportados por Alperin e colaboradores (1977), Cullen e colaboradores (1978), Hadjipanayis e colaboradores (1980), Buschow e colaboradores (1981), também

sugerem que o comportamento do campo magnético hiperfino das ligas a-TRFe₂, comparativamente aos compostos, esteja intimamente associado aos níveis de desordem estrutural e magnética atingidos. Os resultados experimentais mostram que os efeitos da mudança da anisotropia local podem produzir estruturas magnéticas não colineares e aumento da força coercitiva, mas geram pouco efeito no campo magnético hiperfino das ligas a-TR_pFe₂.

Um modelo teórico baseado na anisotropia magnética aleatória foi proposto por Harris, Plishke e Zucckermann (1973). Os autores adicionaram à interação de troca, termos associados ao parâmetro de anisotropia uniaxial D_i , para direções de fácil magnetização aleatoriamente orientadas (n_i).

O Hamiltoniano proposto pelos investigadores é dado por:

$$H_{HPZ} = -\sum_{i>j} J_{i,j} J_i \cdot J_j - \sum_i D_i (n_i \cdot J_i)^2 - \sum_i g \mu_B J_{iz} H \quad (1.7)$$

O comportamento da magnetização com o campo magnético, de acordo com os cálculos, apresentou-se dependente da distribuição angular dos momentos magnéticos. Com o aumento da magnitude do campo magnético, a magnetização evoluiu a valores que foram associados a uma distribuição angular de momentos magnéticos mais estreita, direcionada à do campo aplicado.

Os cálculos envolvendo a aproximação de campo molecular (Callen e colaboradores (1977), Cochrane e colaboradores (1978), Harris e colaboradores (1973)), utilizando o Hamiltoniano HPZ de anisotropia magnética aleatória, permitiram determinar o comportamento da magnetização, suscetibilidade magnética, calor específico e entropia por átomo.

Os resultados mostraram-se compatíveis com as temperaturas de ordenamento magnético, na ausência de anisotropia magnética (Patterson (1978), Chi (1977), Binder (1978)).

Por outro lado, Heiman e colaboradores (1975-1976), através de cálculos envolvendo o modelo de campo médio, determinaram os valores da temperatura de transição (T_{ord}) para a série a-TRFe₂, a partir de um campo magnético interno, representado pelas equações:

$$\mathbf{B}_i = 348 - [(1-x)] [745-148 (g-1) \mathbf{J}] \quad (1.8)$$

$$\mathbf{B}_i = 348 - [(1-x)/x] [507-111 (g-1) \mathbf{J}] \quad (1.9)$$

onde x é a concentração atômica de Fe, g é o fator g de Landè do TR e \mathbf{J} o momento

angular total do TR.

Os autores reescreveram as equações (1.8) e (1.9) em termos dos spins do Fe na forma:

$$\mathbf{S}_{Fe} = 1,1 - (1-x) [2,3 - 0,47 (g-1) \mathbf{J}] \quad (1.10)$$

$$\mathbf{S}_{Fe} = 0,5 \{ 2,2 - \{(1-x)/x\} [3,2 - 0,70 (g-1) \mathbf{J}] \} \quad (1.11)$$

Os resultados permitiram concluir que a mudança dos valores da T_{ord} com a composição, na série amorfa, deva ser função da variação do spin do Fe (equações 1.10-11).

O modelo utilizado por Heiman e colaboradores (1976) resultou em valores de T_{ord} com razoável concordância com os experimentais, determinados para os a-Tr_xFe_{1-x} (TR: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb), com concentrações atômicas de Fe entre 50 e 100 %.

Por outro lado, o comportamento dos valores esperados para o spin do TR: $(g-1)\mathbf{J}$ (onde $(g-1)\mathbf{J}$ é o valor esperado da projeção de \mathbf{S} sobre \mathbf{J}) com o B_{hf} para as ligas amorfas $TR_{0,60}Fe_{0,40}$ (TR: Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Lu), indicaram que a expressão de S_{Fe} não é suficiente para descrever satisfatoriamente o comportamento do campo magnético hiperfino nas ligas concentradas em TR, como discutido adiante (Buschow e colaboradores (1981)).

Efeitos da desordem atômica no campo magnético hiperfino dos compostos $TRFe_2$

O comportamento dos campos magnéticos hiperfinos médios das ligas a- $TRFe_2$, com TR situados entre o Lu e o La e no sentido do Lu para o La, obedecem a uma tendência de alinhamento colinear dos momentos magnéticos (Heiman e colaboradores (1979)).

O decréscimo menos proeminente do $\langle B_{hf} \rangle$, entre os compostos e as ligas amorfas, observado na série dos TR_P do Dy ao Lu, (Alperin e colaboradores (1977), Cullen e colaboradores (1978), Heiman e colaboradores (1979), Wright e colaboradores (1980), Hadjipanayis e colaboradores (1979, 1980), Chappert e colaboradores (1981)), indica ser a amorfização mais efetiva no sentido de reduzir a temperatura de transição do composto TR_PFe_2 que à mudança do $\langle B_{hf} \rangle$.

Pela semelhança entre os campos magnéticos hiperfinos encontrados para o composto ordenado e a correspondente liga amorfa nos sistemas YFe_2 e $LuFe_2$, Heiman e colaboradores (1979) sugeriram momentos magnéticos atômicos similares para ambos, com acoplamentos magnéticos tais que conduziriam a uma estrutura magnética não colinear na liga amorfa e flutuações nos campos de troca magnéticas Fe-Fe.

Buschow (1981) propôs que a diminuição do momento magnético e do acoplamento Fe-Fe nas ligas amorfas TR-Fe, do La ao Lu, fosse devida às mudanças no calor de mistura na série, conforme determinadas por Selhaoui e colaboradores (1993), Savchenkova e colaboradores (1984), Subramanian e colaboradores (1984), Sidorov e colaboradores (1989), Bär e colaboradores (1995), Zhenping e colaboradores (1989), Hennermann e colaboradores (1993), Colinet e colaboradores (1987), Deodhar e colaboradores (1975) e Norgren e colaboradores (1998).

O calor de mistura é visto decrescer ao longo da série $TRFe_2$, de valores positivos para o TR: La, a negativos quando o TR é o Lu (Miedema e colaboradores (1973, 1976), Buschow (1981)).

Esse comportamento para o B_{hf} pode ser melhor entendido ao serem consideradas as mudanças nas interações Fe-Fe das ligas amorfas com composições $TRFe_2$ (TR: La, Y e Lu), onde somente as interações Fe-Fe e o número de primeiros vizinhos dos átomos de Fe são importantes (Heiman (1979) e colaboradores). Segundo os autores, a liga amorfa $LaFe_2$ (ferromagnética e com calor de mistura positivo) apresentou o maior campo magnético hiperfino da série amorfa, onde o menos intenso é o do $a-LuFe_2$ (vidro de spins).

Como consequência do comportamento do calor de mistura na série $TRFe_2$, do La ao Lu, os átomos de TR_P e os de Fe ($\Delta H < 0$) tendem a se atrair, enquanto que os de TR_L e os de Fe experimentam repulsão ($\Delta H > 0$). Este efeito torna a interação Fe-Fe mais efetiva nos sistemas amorfos TR_L-Fe (Buschow (1981)). Então, se o número de contatos entre os átomos TR_L-Fe tornar-se menor, privilegiará os Fe-Fe, favorecendo uma estrutura magnética colinear para as ligas amorfas TR_LFe_2 e não colinear para os TR_PFe_2 , de acordo com Wright e colaboradores (1980), Taylor e colaboradores (1978), Pickart e

colaboradores (1975), Orehotzky e colaboradores (1972), Rhyne e colaboradores (1974), Heiman e colaboradores (1979), Yano e colaboradores (2000).

As ligas a-TRFe₂ formadas em filmes finos têm produzido estruturas magnéticas muito interessantes, que em última análise podem ser atribuídas ao nível de desordem atômica da liga e refletem a hipótese de Buschow (1981).

A aplicação da técnica de mecanossíntese aos compostos TRFe₂ ou às misturas dos pós de Fe e de TR na proporção atômica 1:2, permite não somente avaliar a eficácia dessa técnica à produção de ligas TRFe₂ amorfas, como investigar a consistência entre as propriedades magnéticas das ligas produzidas, com as das formadas por outras técnicas de preparação.

1.4- O sistema Fe-Pb

O refinamento de partículas de Pb no sistema Fe-Pb e o limite de solubilidade Fe-Pb em estado sólido

A aplicação de técnicas de preparação de ligas metaestáveis (fora do equilíbrio) em sistemas com calor de mistura positivo permitiram a sintetização de soluções sólidas com algum nível de diluição ou num significativo aumento da solubilidade desses sistemas.

Experimentos de evaporação térmica e sputtering (Kataoka e colaboradores (1985), Chien e colaboradores (1986)) foram responsáveis por um aumento na solubilidade de ligas constituídas por elementos imiscíveis e conseqüente formação de fases metaestáveis (fases fora do equilíbrio).

Nos anos 90, a técnica de reação de estado sólido (RES) por mecanossíntese foi utilizada para formar fases nanoestruturadas e amorfas, a partir de constituintes insolúveis, no diagrama de fases em equilíbrio (Hellstern e colaboradores (1986), Yavari e

colaboradores (1992), Monteiro e colaboradores (1998), Nascimento e colaboradores (2001)).

Dentre os sistemas imiscíveis destaca-se o Fe-Pb.

O Fe e o Pb possuem diferentes estruturas cristalográficas, cúbica de corpo centrado (bcc) e cúbica de face centrada (fcc), respectivamente. Os parâmetros de rede são muito distintos: 2,87 Å para o Fe e 4,95 Å para o Pb e é marcante a diferença nas temperaturas e nos calores de fusão: 1810 K e 14,90 kJ mol⁻¹ para o Fe e 603 K e 5,12 kJ mol⁻¹ para o Pb.

Os resultados da literatura mostram solubilidade do Fe em Pb líquido: $2,7 \times 10^{-4}$ % at. a 873 K (Araki (1963)) e do Pb em Fe líquido: 0,05% at., entre 1823 K e 1873 K (Weeks e colaboradores (1963)).

A imiscibilidade do sistema Fe-Pb pode ser utilizada como um importante recurso, aliado à técnica de moagem, para a formação de fases nanoparticuladas de Pb. Partículas ultrafinas têm sido obtidas por incrustações em matrizes, por moagem à temperatura ambiente ((Rösner e colaboradores (2003)) e a baixas temperaturas (Farghalli e colaboradores (2003)).

Por outro lado, é crescente o interesse na produção e investigação de sistemas nanoestruturados, como demonstram os trabalhos recentemente realizados (Rosner e colaboradores (2003), Farghalli e colaboradores (2003), Sheng e colaboradores (1998), Zhang e colaboradores (2000), Helstern e colaboradores (1986), Sheng e colaboradores (1995), Goswami e colaboradores (1995), Unruk e colaboradores (1993)).

Não bastassem esses argumentos para eleger o sistema Fe-Pb como um forte candidato a ser estudado, a sua escolha pode ser ainda reforçada pelo fato do Pb exibir fusão de superfície (Ben David e colaboradores (1995)) e interessantes propriedades

calorimétricas, as quais associam a mudança da temperatura de fusão com o diâmetro de partículas, ou às interfaces formadas entre estas partículas e a matriz, em sistemas binários.

Além das investigações das propriedades das fases nanoestruturadas produzidas, a técnica de mecanossíntese pode ser aplicada ao sistema Fe-Pb, numa perspectiva principal de estabelecer um limite de solubilidade entre os componentes, em estado sólido.

1.5- Os vidros aluminosilicatos de MnO e CoO

Os esforços empreendidos na investigação das propriedades físicas dos vidros datam da década de 50.

A partir dos trabalhos de Verebeichik e colaboradores (1959), em propriedades elétricas de vidros aluminosilicatos de Na, intensificaram-se as pesquisas em diversos sistemas de vidros como: de cromo fosfato (Schinkel (1965), (Landry (1967) e colaboradores); fosfato de vanádio, ferro e manganês (Egami (1962), Friebele (1973) e colaboradores); Y e Fe (Schuele (1963) e vidros aluminosilicatos de Fe (Ito (1982) e colaboradores), paládio e manganês (Zweers e colaboradores (1977)).

As pesquisas em vidros aluminosilicatos de óxido de manganês e de cobalto se iniciaram em 1975, e avançaram nos anos 80 (Wenger e colaboradores (1980)).

Dentre esses sistemas, os vidros aluminosilicatos de MnO e CoO se destacam por algumas propriedades físicas peculiares, fortemente dependentes da presença de aglomerados de MnO e de CoO, na matriz aluminosilicato (Moran e colaboradores (1975)).

O comportamento magnético desses vidros aluminosilicatos de MnO e de CoO tem revelado que, acima de uma temperatura característica, a suscetibilidade magnética inversa apresenta um comportamento linear, não se observando a baixas temperaturas qualquer

anomalia que indique uma transição de fase magnética. Para os vidros MnO-P₂O₅, essa temperatura limite é a de Néel (Fowlis e colaboradores (1969), Friebele (1974)). Para esses sistemas, o modelo de Simpson (1970) previu uma temperatura crítica proporcional à raiz quadrada do número médio de primeiros vizinhos.

Desde o primeiro trabalho realizado nos vidros aluminosilicatos de MnO e CoO (Verhelst e colaboradores (1975)) e em vários outros posteriores (Kline e colaboradores (1976), Wenger e colaboradores (1977), Bieman e colaboradores (1977), Bieman e colaboradores (1978)), um modelo análogo ao do magnetismo de pequenas partículas foi adotado para a interpretação dos resultados experimentais. Ele consiste basicamente em se considerar o sistema como um conjunto de domínios magnéticos, formados da intensificação das correlações magnéticas entre spins, abaixo de uma determinada temperatura. Esses domínios magnéticos, com eixos de anisotropias magnéticas locais, são separados entre si por regiões menos concentradas de íons magnéticos, desenvolvendo um momento magnético resultante.

Um conjunto de resultados, como os de medidas de capacidade calorífica (Kline e colaboradores (1976)), velocidade do som (Moran e colaboradores (1975)), espectroscopia Mössbauer (Bieman e colaboradores (1976)), magnetização (Mydosh e colaboradores (1977)), suscetibilidade magnética (Huang e colaboradores (1978), Itoh e colaboradores (1982)) e espalhamento de neutrons (Nagele e colaboradores (1978)), também contribuíram à aceitação do modelo superparamagnético para o sistema de vidros aluminosilicatos de MnO e CoO.

A investigação das propriedades magnéticas dos aglomerados de MnO e de CoO em vidros aluminosilicatos é uma oportunidade para a compreensão do magnetismo de um sistema constituído por momentos superparamagnéticos originados de ordem magnética

não colinear, estabelecida em domínios magnéticos amorfos, em matriz não magnética e amorfa.

1.6- O sistema nanoparticulado de hidróxido de Fe(III)

O interesse em investigações de sistemas constituídos por pequenas partículas ferro e ferrimagnéticas, em matrizes sólidas (Dormann e colaboradores (1983), Fiorani e colaboradores (1986), Dormann e colaboradores (1988) (1991)) ou como ferrofluidos (El-Hilo e colaboradores (1990) (1991), Chantrell e colaboradores (1991)), é crescente desde a década de 80.

Vários trabalhos têm sido reportados nos últimos anos em sistemas nanoparticulados de Fe, (podemos citar os de Ernult e colaboradores (2004), Rakhimov e colaboradores (2004), Kumar e colaboradores (2001)).

Recentemente, Tartaj e colaboradores (2004) investigaram o comportamento magnético de nanocristalites de Fe ($\approx 4-7$ nm), observando por medidas de espectroscopia Mössbauer um comportamento magnético justificado como resultante da competição entre a energia de anisotropia magnética interna das partículas e as interações magnéticas entre partículas. Os resultados encontrados indicaram ser a magnetização uma função dos tamanhos das nanopartículas de Fe, com constantes de anisotropia magnéticas dependentes da natureza das suas superfícies.

De modo geral, os valores das energias de anisotropia magnética de sistemas particulados têm se apresentado superiores às encontradas para as amostras volumétricas (Bodker e colaboradores (1994), Chen e colaboradores (1995)). No entanto, os efeitos de superfície em nanoestruturas magnéticas têm resultado tanto na diminuição do momento

magnético por partícula (Leeuwen e colaboradores (1994), Kodama e colaboradores (1996) e colaboradores) como no aumento, conforme reportado por Linderoth e colaboradores (1992), Billas e colaboradores (1994) em sistemas de partículas de Fe, Co e Ni. As estruturas magnéticas e elétricas desses sistemas, também têm mostrado ser dependentes do número de vizinhos atômicos e das interações desses átomos com os da matriz em que se encontram dispersos (Hendriksen e colaboradores (1992), Reddy e colaboradores (1993), Pastor e colaboradores (1995)). Investigando sistemas semelhantes, Chandrell e colaboradores (1991) sugeriram um modelo de momentos superparamagnéticos, em contraposição a uma transição de fase magnética.

Embora o comportamento magnético de um conjunto de pequenas partículas independentes seja bem conhecido, ele se torna complexo quando são consideradas as interações entre partículas.

Algumas propriedades magnéticas dependentes do tempo, encontradas para sistemas do tipo vidros de spins, podem ser atribuídas a um sistema de pequenas partículas interagentes (Dormann e colaboradores (1983)).

Bitoh e colaboradores (1999) estabeleceram um critério para a distinção entre os sistemas do tipo vidro de spins e superparamagnético. O critério considera o comportamento da suscetibilidade magnética não linear χ_2 com a temperatura, o termo de terceira ordem na expansão $M = \chi_0 H + \chi_1 H^2 + \chi_2 H^3 + \dots$. O modelo de bloqueio de momentos magnéticos, com uma distribuição de volumes, não explica a divergência em χ_2 . A origem dessa divergência em vidros de spins é atribuída à frustração nas interações de troca magnética (Suzuki e colaboradores (1977), Fujiki e colaboradores (1981)).

As propriedades magnéticas do óxido de Fe (III), em particular, têm sido muito estudadas nos últimos anos (van der Giessen e colaboradores (1967), Mathalone e colaboradores (1970), Coey e colaboradores (1973), Okamoto e colaboradores (1979), Rodmacq e colaboradores (1984), Yeung e colaboradores (1984), (Zheng e colaboradores (2004)).

A temperatura de ordenamento magnético do sistema nanoparticulado amorfo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ foi estimada através de medidas de espectroscopia Mössbauer e magnetização (Coey e colaboradores (1973)) em $\approx 100\text{K}$, embora prejudicadas pela sua constituição particulada e ainda por apresentar o sistema amorfo um caráter metaestável, onde o hidróxido de ferro tende a estabilizar óxidos cristalinos.

As análises de difração de raios X têm sido também muito dificultadas devido às dimensões dos nanocristalites. Nas medidas de magnetização, o caráter dominante do superparamagnetismo dos micro-cristais antiferromagnéticos $\alpha\text{-FeOOH}$ tende a predominar sobre a magnetização da fase amorfa, impossibilitando a determinação dos momentos magnéticos das partículas.

Assim como noutros sistemas particulados, as propriedades físicas do sistema nanoparticulado $\text{Fe}(\text{OH})_3$ estão intimamente relacionadas às dimensões e aos efeitos de superfície das partículas.

Em partículas amorfas ou com dimensões muito reduzidas, as distorções estruturais localizadas tendem a causar uma distribuição angular de momentos magnéticos iônicos (Grinstaff e colaboradores (1993), Veintemillas e colaboradores (1993)). Nessa estrutura magnética, diferentemente do paramagnetismo, os momentos magnéticos se encontram congelados em direções preferenciais (eixos de anisotropia locais) abaixo de uma

temperatura definida, desenvolvendo um momento magnético total diferente de zero. Abaixo dessa temperatura esses momentos superparamagnéticos passam então a desempenhar um importante papel nas propriedades magnéticas do sistema.

O estudo do magnetismo proveniente de sistemas nanoparticulados amorfos de hidróxido de Fe e de nanoaglomerados magnéticos amorfos de MnO e de CoO em vidros aluminosilicatos é um passo importante para o entendimento do magnetismo não colinear proveniente de dois sistemas nanoestruturados, de diferentes naturezas.

Capítulo 2

Técnicas experimentais utilizadas na preparação e caracterização das ligas

2.1-Técnicas de produção de amostras

2.1.1-Fusão

Os compostos intermetálicos TRFe₂ foram produzidos a partir da fusão da mistura estequiométrica dos metais puros (TR:99,9% e Fe:99,99%), num forno de fusão a arco voltaico instalado no Laboratório de Magnetometria e Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Física da UFES (LEMAG). A fusão foi realizada numa câmara com atmosfera de argônio (5N), por um arco voltaico produzido entre o eletrodo de tungstênio (Thoriated Tunsten-WT, W 98% e ThO₂ 2%, Wolfran Ind.) e a base de cobre, ambos refrigerados a água.

A atmosfera experimental de argônio foi purificada com o acionamento prévio de um *getter* de Ti (99,99%). Dois *cold traps* a nitrogênio líquido, foram colocados na linha de vácuo e de argônio para a condensação de gases e vapores residuais.

A fusão foi repetida por pelo menos três vezes, antes da retirada da amostra da câmara de fusão. Posteriormente, as amostras foram envolvidas em folha de tântalo e seladas em tubos de quartzo a vácuo para tratamento térmico, visando a homogeneização da liga e o relaxamento das tensões estruturais.

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno resistivo tubular, a 850 °C por 90 horas.

2.1.2 – Mecanossíntese

Moinho tipo comercial

As ligas a-TRFe₂ foram produzidas com um moinho do tipo mesa vibrante marca Renard MPV-1, instalado no LEMAG. As moagens foram efetuadas num recipiente (vial) hermeticamente fechado em atmosfera de argônio ultrapuro (5N), com dureza 65 HRc. Utilizou-se como ferramenta de moagem um cilindro maciço do mesmo material do vial, com 0,040 m de altura e 0,072 m de diâmetro. Em alguns casos, o gás ambiente foi alterado para o nitrogênio, conforme descrito adiante, no texto específico de discussão de cada liga. O moinho de mesa vibratória é descrito em detalhes por Biondo (1995).

As amostras resultantes do processo de fusão em forno a arco voltaico e termicamente tratadas apresentaram massas de 13 g para o composto YFe₂ e de 9 g para os compostos DyFe₂ e ErFe₂, respectivamente. As massas das misturas dos pós metálicos de TR com o Fe (TR: Dy e Er), na proporção atômica 1:2, foram de 9 g.

Estas amostras, seladas num recipiente (vial) de aço, junto à ferramenta de moagem, foram então submetidas à moagem em atmosfera de argônio.

Esse moinho foi também utilizado para produzir as ligas Fe/Pb, a partir de um conjunto de amostras constituídas pelas misturas dos pós de Pb e Fe metálicos, com concentrações entre 2 e 10 % at. de Pb em Fe. Essas ligas, formadas em tempos de moagens superiores a 600 horas, possuíam massas de 10 g.

Moinho Mixer-Mill SPEX 8000 com esferas e vial de aço ou de carbeto de tungstênio

Algumas amostras do sistema Fe-Pb foram produzidas a partir da mistura dos pós dos metais ultrapuros (99,99%) em atmosfera de argônio (5N), utilizando-se um moedor Mixer-Mill SPEX 8000, instalado no LEMAG. As moagens foram efetuadas ou com um vial e duas esferas de aço de 9 mm de diâmetro (65 HRC), ou com um vial e duas esferas de carbeto de tungstênio de igual diâmetro, conforme designado adiante para o sistema específico. Foi utilizado o argônio como atmosfera de moagem. As massas das amostras constituídas das misturas dos pós de Pb com os de Fe metálicos, produzidas em tempos de moagens curtos (< 300 horas), foram de 10 g. Esse sistema de moagem completo é descrito em detalhes por Nascimento (2000).

2.1.3 – Manipulação das amostras

O manuseio das amostras foi efetuado em caixa de luvas, em atmosfera inerte. Inicialmente, procedemos a lavagem da caixa de luvas através do bombeamento sucessivo do ar da atmosfera de trabalho e injeção de nitrogênio. No passo seguinte, a lavagem foi realizada com argônio comercial e finalizando, com o argônio ultrapuro. A presença de O₂ foi testada acionando-se um ignitor de chamas (isqueiro industrial), no interior da caixa de luvas.

2.1.4 – Produção dos filmes Fe/Pb.

O filme fino de Fe/Pb foi produzida no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pelo prof. Edson Passamani Caetano, por evaporação térmica dos elementos ultrapuros num criostato Störn. Os vapores foram co-depositados num substrato mantido a 20 K. A pressão

do criostato antes da evaporação era 6×10^{-9} torr e 5×10^{-8} torr durante a deposição, quando o criostato estava abastecido com He líquido. O controle da taxa de deposição e a determinação da composição foi efetuada pelo monitoramento da frequência de quatro osciladores de quartzo ($f_{\text{ressonância}} = 5$ MHz). A espessura do filme obtido é da ordem de 200 nm.

Os espectros Mössbauer foram tomados *in situ*, numa ampla faixa de temperaturas (7 – 300 K). Os detalhes do criostato/evaporador são reportados por Passamani (1996).

2.2 - Técnicas de análises das propriedades físicas

2.2.1 - Difração de raios X

Utilizamos para a caracterização cristalográfica das amostras, um difratômetro universal marca Rigaku modelo 4053A3 instalado no Depto de Física da UFES e esquematizado na Figura 2.1. A radiação foi colimada por duas fendas, uma com abertura 2° , à saída do tubo de raios X e outra situada entre o porta-amostras e o monocromador, com abertura $0,6^\circ$, conforme a Figura 2.1.

Um monocristal monocromador (LiF) foi utilizado para difratar as radiações K_α e K_β , com detecção das radiações efetuada pelo cintilador Rigaku Cat. 5737B2. A radiação utilizada nas medidas foi a K_α do Cu, com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

As medidas são efetuadas girando-se de θ o porta-amostras e de 2θ o conjunto detector-colimador, relativamente ao feixe incidente, determinando-se as intensidades dos feixes difratados.

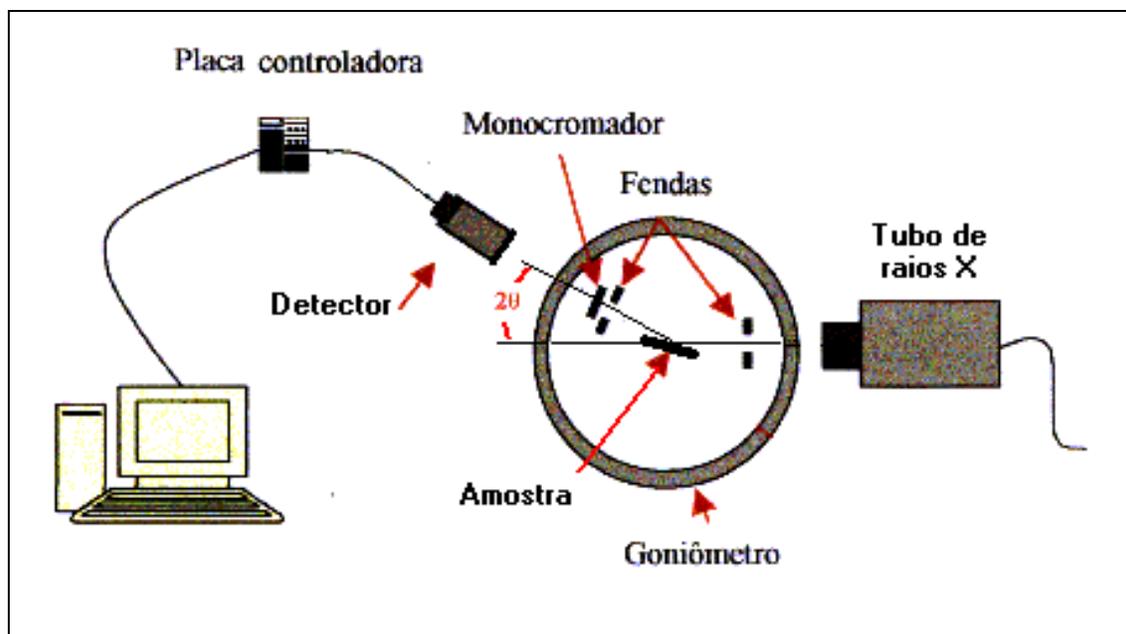


Figura. 2.1. Representação esquemática do equipamento utilizado nas medidas de difração de raios X.

Foram realizadas também medidas de difração de raios X em função da temperatura *in situ*, com a radiação síncrotron (linha SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS), com comprimento de onda $1,7570 \text{ \AA}$, à taxas: 2 e 20 K/min, entre 300 K e 673 K (Freitas e colaboradores (2002)).

2.2.2 - Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica que permite detectar e medir as interações hiperfinas, ou seja, as interações eletromagnéticas entre as distribuições de carga eletrônicas e as nucleares. Essas interações provocam alterações nos níveis de energia nucleares, sejam elas pelas densidades de elétrons que transitam no núcleo (DI), por um gradiente de campo elétrico devido à distribuição assimétrica de cargas eletrônicas em torno do núcleo (DQ) ou pela ação de campos magnéticos (B_{hf}).

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram efetuadas com um espectrômetro convencional no Laboratório de Magnetometria e Espectroscopia Mössbauer do Depto de Física da UFES, em modo de aceleração constante e geometria de transmissão. Utilizou-se fontes de $^{57}\text{Co:Rh}$ ou $^{57}\text{Co:Pd}$, com intensidades ≈ 25 mCi. Os deslocamentos isoméricos foram determinados relativamente ao α -Fe a 300 K, ou especificados quando a temperatura da fonte foi mantida em diferentes valores.

A Figura 2.2 apresenta o diagrama de blocos do sistema de medidas de espectroscopia Mössbauer.

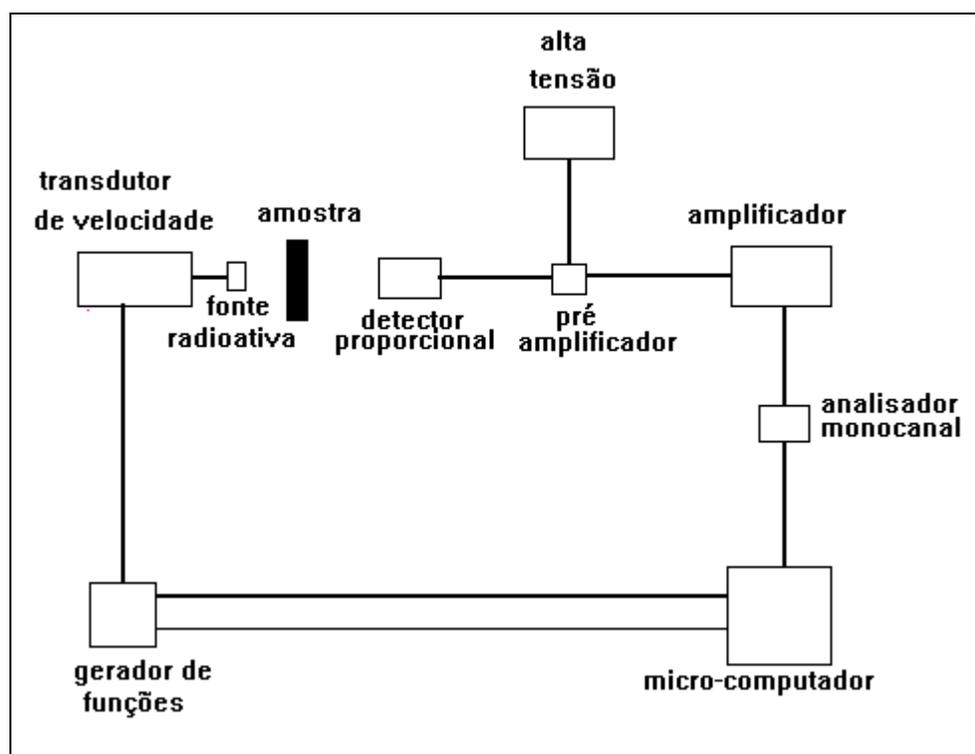


Figura. 2.2. Diagrama de blocos do espectrômetro Mössbauer.

Nas medidas à baixas temperaturas (≈ 12 K), utilizamos um refrigerador a hélio de ciclo fechado da APD Cryogenics Inc. modelo 9620-R-1-1. As medidas a altas temperaturas foram efetuadas sob pressão 7×10^{-7} torr, com a amostra situada em forno

resistivo marca Austin Science Associates, colocado entre a fonte e o detector. A temperatura foi monitorada com um controlador MFD-9600.

Operação do equipamento

A alimentação do módulo de potência, do gerador de alta tensão e do amplificador linear (Amp/SCA) é feita pela fonte do NIM-BIM (*Nuclear Instrument Modules/Box for Instruments*). O pré-amplificador possui três terminais, um é conectado ao detector proporcional (HV-out), outro ligado à fonte de alta tensão (HV-in) e o outro é a saída de pulsos para o amplificador e analisador monocanal (Amp/TSCA). Os pulsos provenientes do Amp/TSCA são enviados à entrada de dados da placa analisadora multicanal ACETm-mcs, cuja interface está conectada à entrada *Bistable* do módulo de potência, que alimenta o transdutor de velocidade com uma fem triangular com frequência 6 Hz, através da entrada do transdutor (driver). O sinal de retorno produzido por uma bobina sensora do transdutor, para correção da velocidade, é enviado ao módulo de potência pela saída Velocity do transdutor.

A aquisição dos dados experimentais

A fonte radioativa é fixada ao eixo móvel do transdutor, produzindo o movimento relativo fonte-absorvedor. A radiação gama não absorvida pela amostra incide no detector proporcional, ionizando os átomos de Kr e produzindo um efeito cascata.

Os elétrons são então acelerados no sentido de um filamento, mantido a um potencial positivo por uma ddp de 1,8 kV. Esses pulsos de corrente, pré-amplificados e enviados ao amplificador Amp/TSCA, são monitorados com um osciloscópio. Os pulsos de energia referentes aos fótons com $E\gamma=14,4$ keV são selecionados através de uma janela

discriminadora de energia do amplificador analisador temporal monocanal e então enviados à placa analisadora multicanal (entrada Data in).

Na placa analisadora multicanal, cada canal corresponde a uma velocidade do transdutor (fonte). O período de oscilação $T=1/6$ s ($f=6$ Hz) é dividido por 512 canais, ou seja $325 \mu\text{s}$ para a abertura de cada canal, quando são contados os pulsos. Entre a abertura dos canais, o tempo morto de 20 ns não permite o registro de pulsos.

No modo simétrico com 512 canais, quando a placa analisadora multicanal recebe o pulso do canal 255 proveniente do Amp/TSCA, é enviado um pulso de aviso do canal central (Midpass Out) ao módulo de potência (entrada Bistable) mantido durante o segundo meio ciclo. A ausência deste sinal durante o meio ciclo inicial corresponde ao tempo de varredura da primeira metade dos 512 canais.

Como a amplitude de oscilação da fem da fonte é dividida em canais, cada um deles está associado a uma velocidade do eixo do transdutor (onde está situada a fonte de ^{57}Co). Cada canal acumula a contagem dos fótons da radiação gama que atinge o detector proporcional. Obtemos deste modo, um conjunto de pontos experimentais relacionando o número de pulsos detectados pelo detector proporcional versus velocidade da fonte. O resultado final é um gráfico de contagem versus velocidade do transdutor, o espectro Mössbauer.

Nos ajustes dos espectros Mössbauer utilizamos o programa Normos de Brand (1994).

2.2.3 - Suscetibilidade magnética AC

As medidas de suscetibilidade magnética AC foram realizadas através de três estações. Uma delas construída durante o trabalho de investigação dos sistemas de vidros aluminosilicatos de MnO e de CoO e partículas de hidróxido de Fe (III) no Instituto de Física da USP e duas montadas no LEMAG, para o estudo das ligas TRFe₂ e Fe-Pb.

O sistema de detecção do sinal magnético proveniente da amostra é constituído basicamente por um conjunto de bobinas de McKin e colaboradores (1957) modificado. Este conjunto é formado por um par de bobinas secundárias internas ao primário, enroladas em oposição e balanceadas, de forma a anular a mútua indutância do conjunto. Acrescentamos ainda um segundo secundário externo ao primário para a realização de medidas à fase constante e com campo magnético aplicado paralelamente ao campo de prova produzido pelo primário.

Como a variação da indutância mútua do sistema devido à introdução da amostra no centro de uma das bobinas secundárias é:

$$\Delta M = M_1 - M_0 = M_0 - M_2 \quad (2.1)$$

onde M_1 e M_2 são os valores medidos com a amostra posicionada no secundário superior e inferior, respectivamente, então:

$$2\Delta M = M_1 - M_2 \quad (2.2)$$

O método adotado possui as vantagens: a) da independência da medida com a mútua indutância do conjunto de bobinas; b) de dobrar a sensibilidade das medidas e c) permitir medidas com baixas escalas de tensão, por operar centrado no valor nulo de força eletromotriz.

O segundo secundário, mantido a temperatura constante durante as medidas, tem a mútua indutância compensada pela inclusão de duas bobinas, ambas enroladas em oposição à central, situadas uma em cada extremidade do carretel. Esse segundo sistema permite realizar a medida de χ_{AC} a fase constante e numa região de campo magnético homogêneo, aplicado paralelamente ao campo de prova. A amplitude do campo magnético alternado produzido pelo primário é 5 Oe.

A bobina primária é constituída por um carretel de fenolite com $8,2 \times 10^{-2}$ m de comprimento e 3×10^{-2} m de diâmetro, confeccionada com fio de cobre esmaltado AWG 38 em 9831 espiras. O secundário interno ao primário é formado por dois enrolamentos de fio AWG 40 com 1100 espiras cada e $2 \times 8 \times 10^{-2}$ m de comprimento. O secundário externo também é construído em fenolite, com um carretel central de 2280 espiras de fio de cobre AWG 42 e dois enrolamentos de compensação, com 1140 espiras.

Todo o sistema é envolvido por um *coil-foil* de fios de cobre AWG 42, com a função de homogeneizar a temperatura no espaço experimental e minimizar os efeitos das correntes de Foucault. Em contato com o *coil-foil*, as resistências de carvão e de platina permitem a medida da temperatura. Esse conjunto é acoplado à ponta de um canudo de material termicamente isolante (fenolite), de acordo com os diagramas nas Figuras 2.3a-b.

Para o aquecimento do espaço experimental usamos um fio de manganina envolvendo o *coil-foil*, alimentado por uma fonte de corrente controlada. A temperatura da amostra é mantida pela fonte de corrente estabilizada, construída especificamente para esse sistema. No controle de temperatura, a referência de temperatura é o sinal de desequilíbrio de uma ponte de impedâncias, tendo como elementos constituintes o resistor de carvão ou

de platina, utilizados nas medidas das temperaturas.

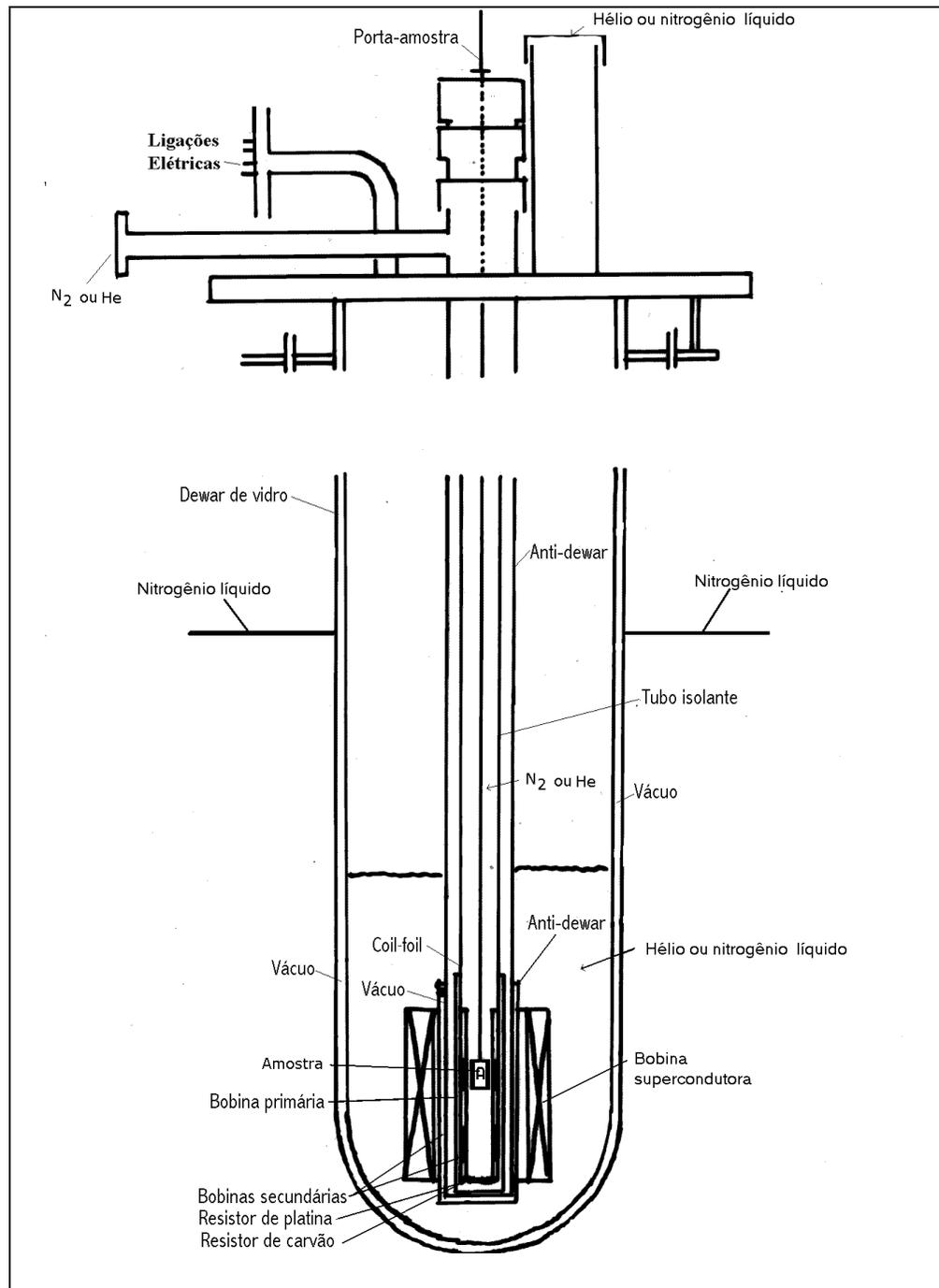


Figura 2.3a. Diagrama esquemático do suscetômetro AC.

Um anti-dewar, composto basicamente por um dewar com comprimento pouco maior que o espaço experimental encontra-se posicionado entre o banho de hélio e o

conjunto de secundários internos ao primário.

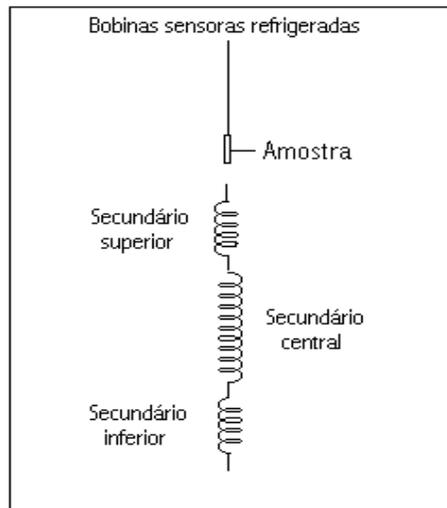


Figura 2.3b. Diagrama esquemático do secundário externo (b).

Esta montagem é idealizada para isolar termicamente a bobina supercondutora e o secundário externo, nas medidas realizadas a temperaturas superiores a 4,2 K. Todo o conjunto é ainda termicamente isolado por um banho externo de nitrogênio líquido, nas medidas efetuadas entre 1,5 K e 130 K.

Temperaturas de medidas inferiores a 4,2 K puderam ser obtidas bombeando-se o banho de He no espaço experimental, determinadas pelas medidas das pressões de vapor do gás.

A ponte de impedâncias utilizada nas medidas das indutâncias mútuas, esquematizada na Figura 2.4, era alimentada por um sinal de referência fornecido por um amplificador detector em fase *lock-in* e amplificado, permitindo medidas de suscetibilidade magnética entre frequências de 50 Hz a 5000 Hz.

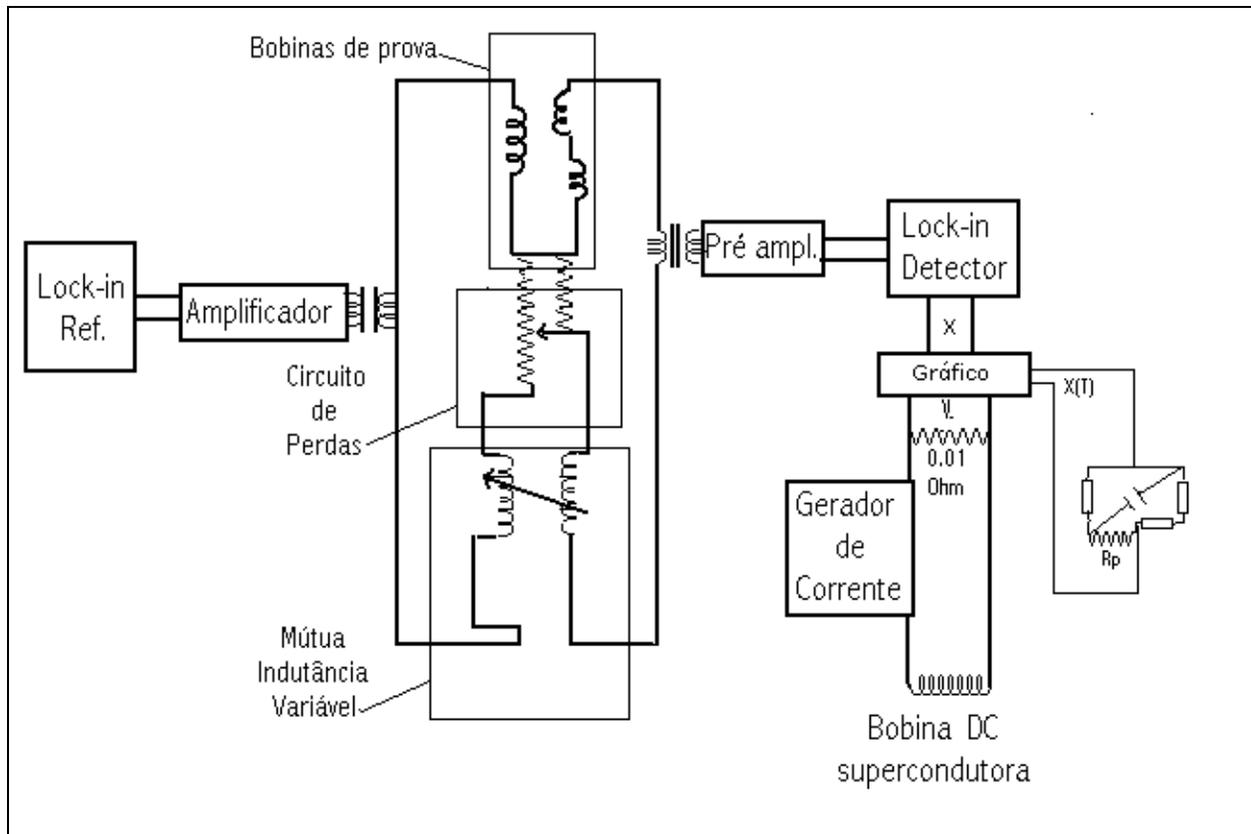


Figura 2.4. Circuito esquemático da ponte de impedâncias e da alimentação da bobina de campo aplicado.

Um circuito possibilitou a compensação separada dos sinais em fase e em quadratura.

A rotina de medidas consistiu em posicionar a amostra no centro de cada um dos secundários e medir a variação na indutância mútua, pelo re-equilíbrio da ponte. A suscetibilidade magnética em uem/g foi obtida por uma experiência de calibração com um sal paramagnético padrão, com a determinação e ajuste do ângulo de fase determinado a cada frequência, por meio do re-equilíbrio da ponte de resistências.

Nas medidas das temperaturas entre 4,2 K e 30 K usamos uma resistência de carvão e acima um bulbo de platina. O desvio em temperatura na região do hélio líquido foi de 0,01 K e acima atingiu o limite máximo de 0,2 K. A incerteza máxima na suscetibilidade magnética foi 5%.

O suscetômetro foi calibrado com o sal paramagnético $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pela determinação de uma constante, relacionando a constante de Curie calculada e a determinada em unidades da ponte de impedâncias:

$$\chi = \frac{N\mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3kT} \quad (2.4)$$

Para as medidas de suscetibilidade magnética AC entre 76,6 K e 300 K, foi construído no LEMAG um segundo suscetômetro, similar ao anteriormente mencionado na Figura 2.3a, utilizado em medidas a fase constante.

Um terceiro suscetômetro, também montado no LEMAG, foi utilizado para medidas de suscetibilidade magnética AC entre 18 K e 300 K, com frequências do campo de prova entre 100 Hz e 1500 Hz. Com esse objetivo foi inserido um conjunto de bobinas de campo e sensoras, num criostato de refrigeração em ciclo de He fechado Janis CS-850. Neste sistema, esquematizado na Figura 2.5, o circuito primário é alimentado com uma fem senoidal com amplitude 5 Oe.

A χ_{AC} é então medida pela determinação dos sinais em fase e em quadratura provenientes dos secundários, por um amplificador *lock-in* Oxford. O aquecimento do espaço experimental é realizado pela corrente elétrica, num enrolamento aquecedor situado em torno do espaço experimental. Como sensor de temperatura utilizamos um diodo de silício. O controle e medida da temperatura foram efetuados com um controlador e estabilizador de temperaturas Lake Shore.

Um programa especificamente desenvolvido para esse sistema, operando com o *lock-in* e o estabilizador de temperaturas Lake Shore, permitiu a variação e estabilização da temperatura, o controle do sistema pneumático de posicionamento da amostra nas bobinas e a leitura dos sinais provenientes do *lock-in*.

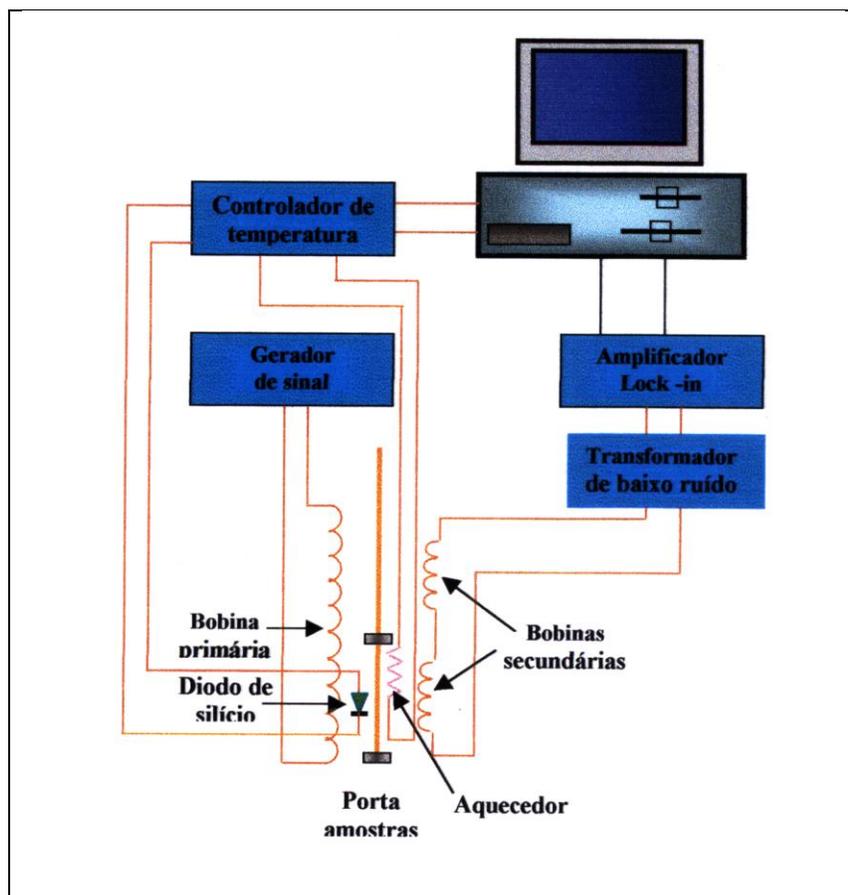


Figura 2.5. Diagrama esquemático do suscetômetro AC montado no criostato ciclo fechado de He.

2.2.4 – Balança magnética

As medidas de magnetização foram realizadas pelo método de Faraday, com uma balança da Cahn Instruments do LEMAG, conforme diagrama esquemático da Figura 2.6.

O equipamento original foi alterado com a finalidade de realizar medidas entre a temperatura ambiente e 1100 K. Com esse objetivo construímos um forno, adaptado à montagem original, constituído basicamente por um enrolamento de fio de Ni-Cr num tubo de quartzo ($R=4,8$ ohm), eletricamente isolado e alimentado por uma fonte de corrente. Um termopar permitiu a leitura da temperatura da amostra.

A medida é efetuada com a amostra colocada num cadinho de quartzo, sustentado por um fino fio também de quartzo, apoiado num dos braços da balança. Na outra extremidade desta é adicionado um corpo de equilíbrio.

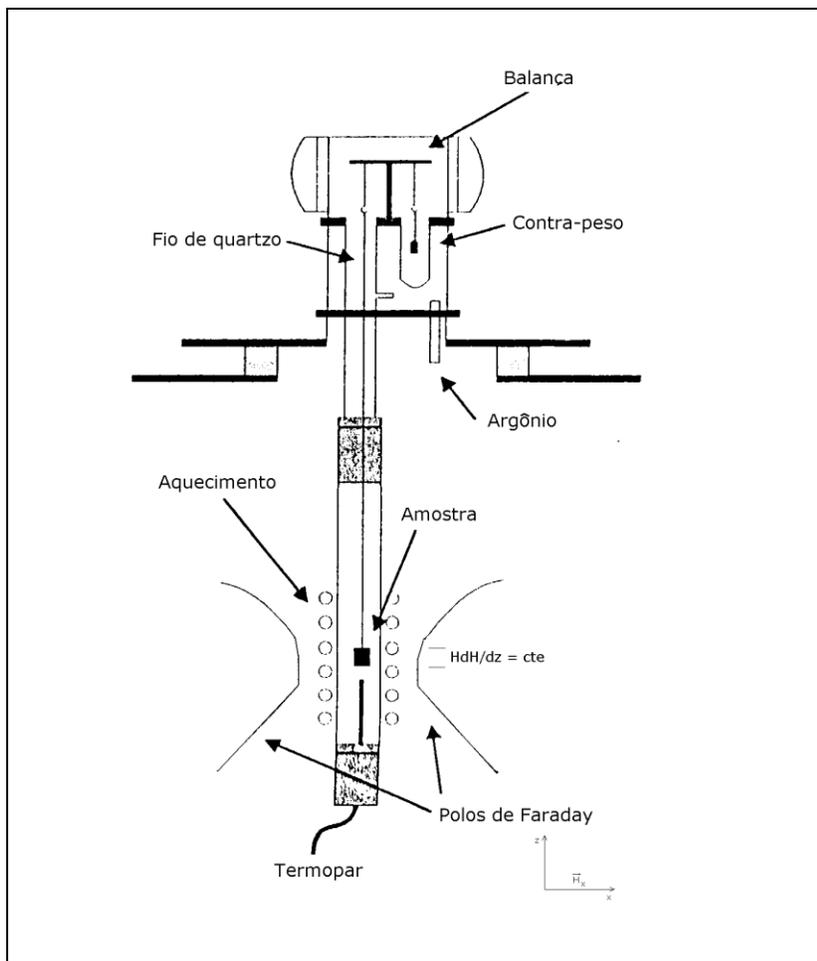


Figura 2.6. Diagrama esquemático da balança magnética.

A balança trabalha sempre na posição de equilíbrio, através do acionamento automático de uma força de re-equilíbrio proveniente da bobina móvel, ativada eletronicamente por uma fotocélula.

O aquecimento e o controle da taxa de aquecimento são realizados através do ajuste da corrente elétrica no aquecedor, por uma placa de potência acoplada a um

microcomputador, acionada por um programa especificamente elaborado para controle e aquisição dos dados.

As medidas de magnetização ou da variação da massa da amostra com a temperatura são então obtidas pela medida da força de re-equilíbrio, por um sinal elétrico proporcional a corrente na bobina móvel. O experimento consistiu basicamente da aplicação de um campo magnético na direção x (ver Figura 2.6) e da medida da força na amostra, originada pelo gradiente de campo magnético produzido pelos pólos do magneto de Faraday.

Esta força adicional na direção z é dada por (Cullity (1972)):

$$F_z = -\mu_0 v M dH / dz \quad (2.5)$$

onde M é a magnetização e v o volume da amostra.

Todas as medidas foram efetuadas em atmosfera de argônio ultrapuro à taxa de aquecimento de 10 K/min, com a amostra posicionada na região experimental, onde H e dH/dz é constante.

2.2.5 – Magnetômetro de amostra vibrante

O método de medida da magnetização com o magnetômetro de amostra vibrante, é baseado na determinação da fem induzida pela variação do fluxo de campo magnético, através das bobinas detectoras. Esse fluxo surge da movimentação da amostra magnetizada, em movimento oscilatório controlado.

Utilizamos para a realização das medidas um magnetômetro de amostra vibrante PAR, modelo 155 entre 4,2 K e 300 K, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), cuja representação esquemática encontra-se no diagrama da Figura 2.7.

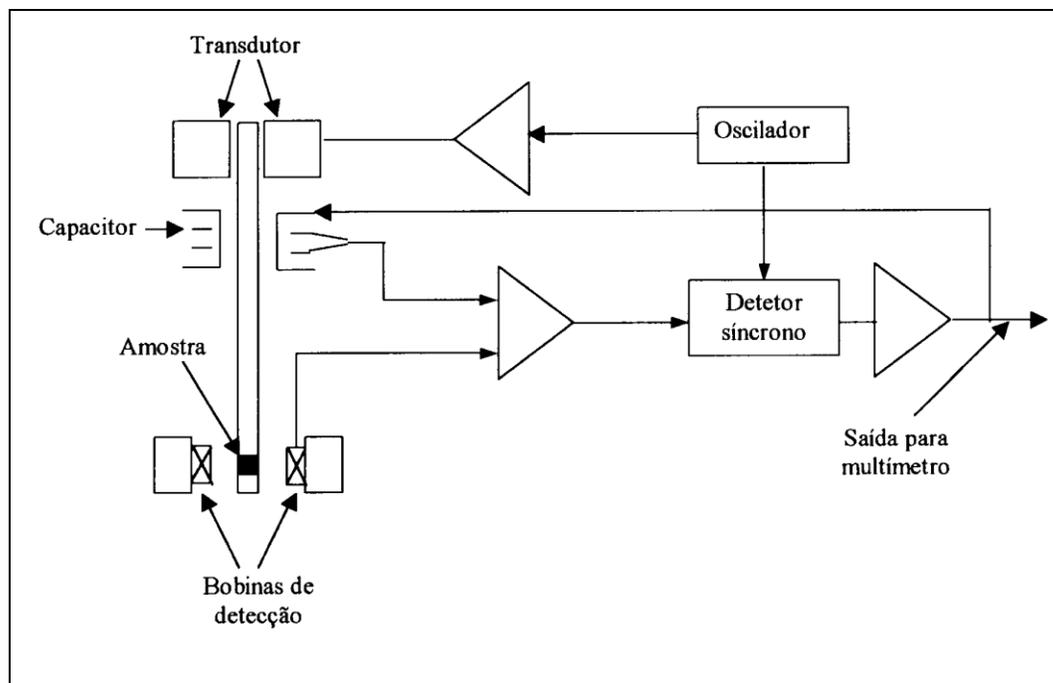


Figura 2.7. Diagrama esquemático do magnetômetro de amostra vibrante do CBPF.

A frequência de oscilação da amostra foi de 80 Hz com amplitude $0,1 \times 10^{-3}$ m. Na calibração do magnetômetro foram utilizadas 85×10^{-3} kg de Ni metálico.

2.2.6 – Calorimetria exploratória de diferencial

A técnica de calorimetria exploratória diferencial permite a determinação da diferença entre os fluxos de calor para a amostra de referência (R) e de medida (A), ambas mantidas num forno. Obtém-se o fluxo de calor absorvido ou liberado pela amostra de medida com o aumento da temperatura do forno, pela determinação da diferença de temperatura entre as mesmas ($T_R - T_A$).

As curvas de calorimetria exploratória diferencial foram obtidas, entre 300 K e 900 K, com um equipamento Shimadzu DSC-50 do Laboratório de Materiais Carbonosos do departamento de Física da UFES (LMC). O procedimento de medida consistiu em

acondicionar as amostras com massas=10 mg num cadinho de alumínio encoberto por uma tampa de mesmo material no forno.

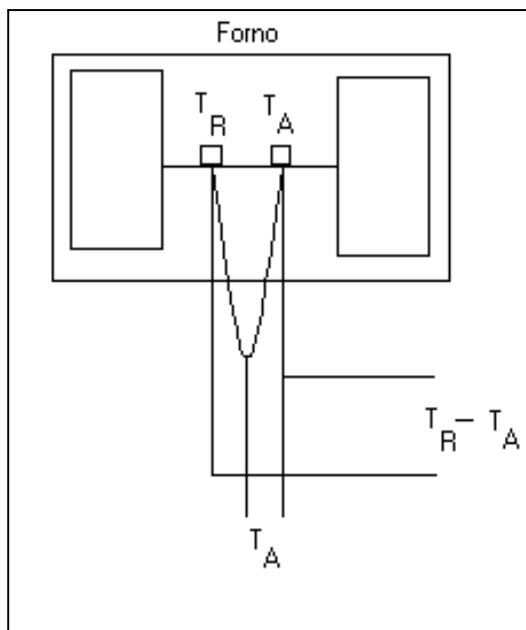


Figura 2.8. Diagrama esquemático do equipamento de medida de calorimetria exploratória diferencial. T_R é a temperatura da amostra de referência e T_A a da amostra.

O sinal é medido em rampas de aquecimento a diferentes taxas, sob um fluxo de argônio de 30 ml/min. O equipamento foi previamente calibrado através da medida do calor e da temperatura de fusão do Pb em pó (99,999%).

Capítulo 3

Ligas TRFe₂ formadas por moagem

Apresentamos neste capítulo os resultados da aplicação da técnica de mecanossíntese a compostos formados com fases de Laves C15 TRFe₂ e às misturas dos pós dos metais TR com Fe, na proporção 1:2.

As primeiras seções são dedicadas à discussão das propriedades físicas das ligas formadas pela aplicação da técnica de mecanossíntese a: (i) compostos TRFe₂ (TR=Dy, Y e Er) e (ii) misturas TR-Fe (TR=Dy e Er), na proporção 1:2. Essas análises são estendidas para as ligas amorfas produzidas pela moagem dos compostos GdFe₂ (Biondo (1997) e colaboradores) e ScFe₂ (Passamani e colaboradores (1995), Xia e colaboradores (1996)), apresentados individualmente em trabalhos anteriores, numa visão global.

Discutimos assim as transformações das propriedades estruturais dos sistemas TRFe₂ (TR: Dy, Y, Er, Gd e Sc), do ponto de vista cristalográfico e em seguida, magnético, com o acréscimo do tempo de moagem. Posteriormente, a partir das análises e dos resultados reportados na literatura, é apresentada uma discussão geral, envolvendo as estruturas magnéticas das ligas amorfas TRFe₂ formadas pela técnica de mecanossíntese e pelas outras técnicas de produção de ligas amorfas, comparadas às dos respectivos compostos ordenados.

3.1- Propriedades estruturais das ligas formadas por moagem

3.1.1-Moagem do composto DyFe₂

Os resultados de difratometria de raios X em função do tempo de moagem (tm) para o composto intermetálico DyFe₂, são apresentados na Figura 3.1.

O difratograma de raios X (DRX) da amostra inicial (0h), revela os picos de difração de Bragg (PDB) às posições angulares esperadas para o composto DyFe₂. A partir de 0,5 h de moagem observa-se o alargamento nos PDB, indicando redução nos tamanhos dos cristalites e/ou aumento das tensões e deformações estruturais da rede. Esse alargamento é visto ser progressivo até 10 h de moagem. A partir de tm=10 h identificam-se duas novas fases. Uma fase bcc associada ao α -Fe e a outra com PDB às posições angulares de uma estrutura fcc do DyN, formado pela atmosfera residual de moagem (Natl. Bur. Stand. (US) (1966)).

Os PDB associados a essas novas fases mostram-se alargados, indicando também a redução dos tamanhos de grãos. Através da expressão de Scherrer (Klug (1974)) o tamanho médio dos grãos foi calculado em ≈ 4 nm para o DyN e ≈ 3 nm para o α -Fe. Esses valores são subestimados, pois os alargamentos dos PDB não foram corrigidos para defeitos da rede e alargamento instrumental.

O aparecimento dos PDB associados a essas fases é consistente com a segregação parcial dos constituintes do composto DyFe₂ e está de acordo com os resultados encontrados para outros sistemas TRFe₂, como observado após 1 h de moagem para o composto GdFe₂ (Biondo e colaboradores (1997)) e durante a moagem do composto ErFe₂ em distintas atmosferas (argônio e nitrogênio), adiante discutidos.

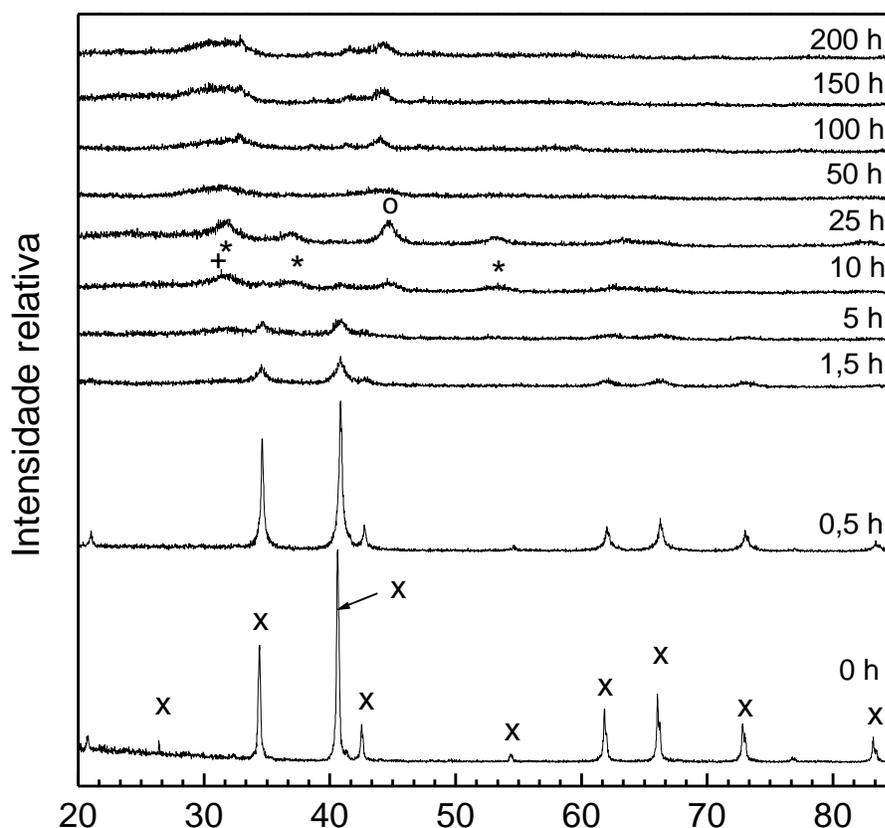


Figura 3.1. Difratogramas de raios X do composto intermetálico DyFe_2 submetido a moagem conforme os tempos indicados. O símbolo (x) corresponde aos PDB do composto, (*) ao DyN , (o) ao $\alpha\text{-Fe}$ e (+) ao Dy.

No sistema DyFe_2 a segregação aparenta ser mais pronunciada para tempos de moagem (t_m) superiores a 10 h, de acordo com o observado para o composto ErFe_2 moído em atmosfera de nitrogênio (Passamani e colaboradores (1999)). Os difratogramas das amostras obtidas com $t_m > 50$ h são compostos por PDB mais alargados do que os observados em t_m inferiores a 50 h, relativos às fases do $\alpha\text{-Fe}$ e do DyN . Além disso, esses PDB se encontram deslocados para a região de menores ângulos. Observa-se ainda nesse intervalo de t_m o aumento da área relativa do PDB associado à fase do $\alpha\text{-Fe}$.

As análises de DRX mostram, a $t_m=200$ h, das fases nanocristalinas DyN e do α -Fe. No entanto, além dos nanocristalites de DyN e do α -Fe, o DRX da amostra com $t_m=50$ h já revela a presença de uma fase amorfa, que possivelmente se encontra presente na liga formada com $t_m=200$ h, de acordo com os resultados de espectroscopia Mössbauer adiante apresentados (Zahnan e colaboradores (1997, 1998)).

3.1.2-Moagem da mistura dos pós de Dy e Fe metálicos, na proporção atômica 1:2

São apresentados na Figura 3.2, os DRX da mistura dos pós metálicos Dy e Fe na proporção atômica 1:2, submetida à moagem por até 200 h.

O DRX da liga formada após 25 h é composto por PDB muito alargados, às posições angulares $2\theta\approx 34,6^\circ$; $41,0^\circ$; $62,0^\circ$ e $65,8^\circ$, similares aos principais PDB do composto DyFe₂. O caráter nanocristalino desta fase (n-DyFe₂) pode ser verificado pelos tamanhos de grãos determinados através da expressão de Scherrer, (≈ 3 nm). Verifica-se ainda no mesmo DRX, indícios da presença de α -Fe ($2\theta\approx 44,6^\circ$) não combinado.

Considerando-se os aspectos alargados dos PDB, é possível se inferir a presença de uma fase amorfa Dy/Fe. A presença dessas fases é discutida à frente, junto com medidas de espectroscopia Mössbauer.

O aumento do t_m faz surgirem novos PDB também largos no DRX. Após $t_m=50$ h eles são identificados com posições angulares próximas às da fase do DyN ($2\theta\approx 31,6^\circ$, $2\theta\approx 36,7^\circ$, $2\theta\approx 52,8^\circ$ e $2\theta\approx 62,8^\circ$) (Natl. Bur. Stand. (US) Monogr 25, 4 (1966) 53). Verifica-se no intervalo $100\leq t_m\leq 150$ h um alargamento do PDB principal ($2\theta\approx 40,8^\circ$), anteriormente associado à fase nanocristalina DyFe₂, mantidos os da fase DyN.

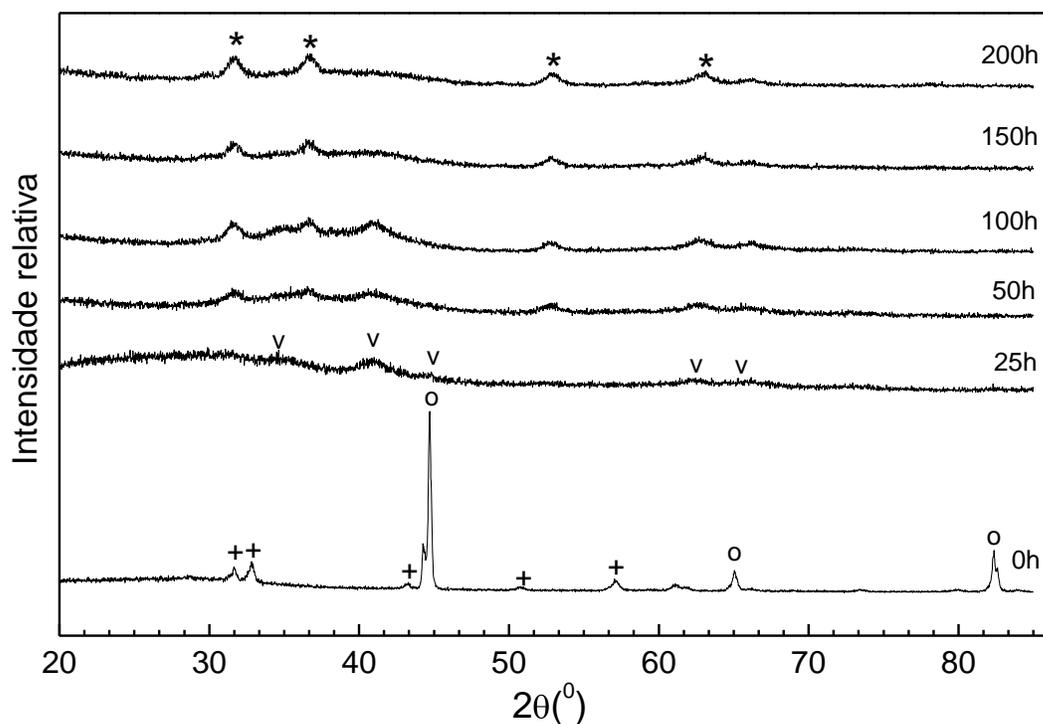


Figura 3.2. Difratogramas de raios X da mistura dos pós metálicos Dy e Fe na proporção atômica 1:2, nos tempos de moagens indicados. Os símbolos (+) e (o) correspondem aos PDB do Dy e Fe, respectivamente, (v) da fase n -DyFe₂ e (*) do DyN.

A amostra final ($t_m = 200$ h) não apresenta os PDB referentes aos componentes iniciais da mistura, indicando a constituição de duas fases: uma amorfa DyFe₂ (a-DyFe₂) e uma nanocristalina DyN (n-DyN).

Considerando-se que a fase do DyN surgiu por contaminação da atmosfera residual de N₂, a fase amorfa (a-DyFe₂) deve ter composição próxima à do composto DyFe₂. Esta suposição é reforçada pelo valor do campo magnético hiperfino, conforme discutido na seção reservada aos resultados de espectroscopia Mössbauer.

3.1.3-Moagem do composto YFe_2

Foram preparadas duas amostras, a partir do composto YFe_2 , denominadas: A (tm máximo 50 h) e B (tm máximo 120 h), ambas similares do ponto de vista cristalográfico e magnético.

A morfologia das partículas da liga formada com $tm=50$ h (amostra A) é mostrada na microfotografia da Figura 3.3. É interessante notar a existência de pequenas partículas esféricas, alinhadas pela aplicação de um pequeno campo magnético. Esse resultado é consistente com a presença de partículas magneticamente ordenadas na amostra.

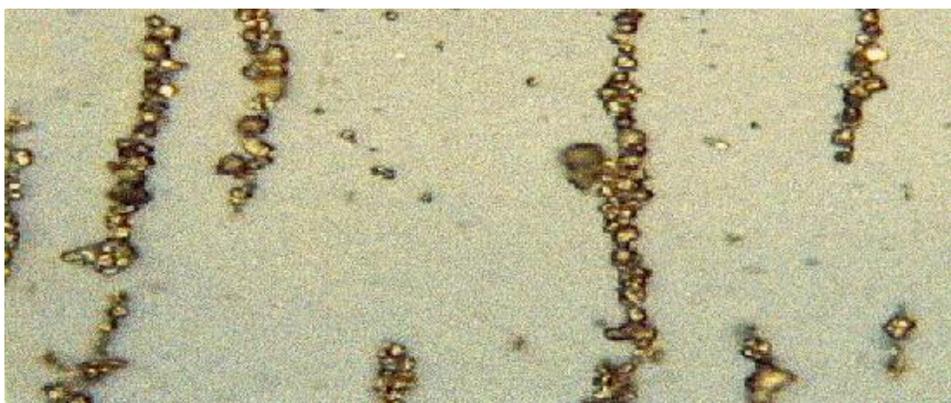


Figura 3.3. Microfotografia da liga $a-Y_{0,37}Fe_{0,63}$ formada com $tm=50$ h (500x).

O DRX da liga A ($tm= 50$ h) na Figura 3.4 é apresentado com o do composto YFe_2 (0 h). O DRX do composto mostra os PDB relativos à fase de Laves C15. A liga submetida à moagem por 50 h apresenta apenas um máximo bastante alargado centrado em torno de $2\theta \approx 37,8^\circ$.

Pelo difratograma de raios X da amostra A, podemos concluir que a liga formada após $tm=50$ h é constituída por uma fase única, química e topologicamente desordenada, ou seja, uma fase amorfa ($a-YFe_2$).

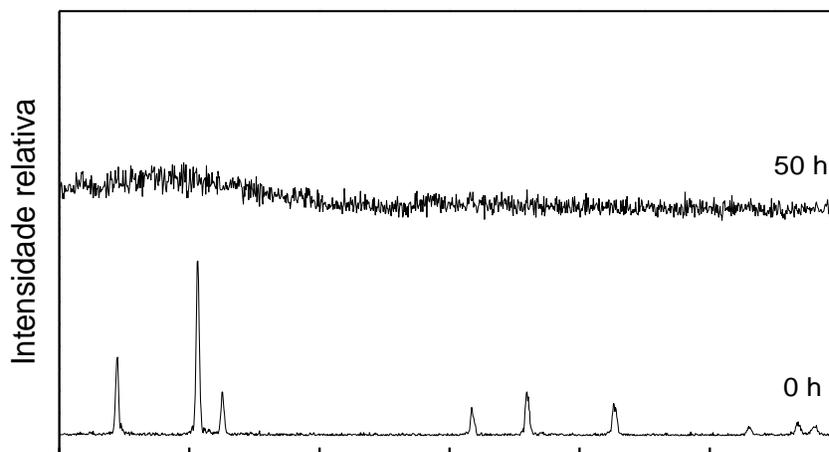


Figura 3.4. Difratogramas de raios X do composto YFe_2 e do composto moído por 50 h (amostra A).

Os resultados de DRX obtidos para a moagem do composto YFe_2 são similares aos reportados por Xia e colaboradores (1996), Passamani e colaboradores (1996), na investigação do sistema ScFe_2 . Os autores também observaram que a moagem de compostos TRFe_2 pode conduzir, como para o YFe_2 , à formação de uma fase amorfa ScFe_2 (a-ScFe_2), sem segregação dos componentes, diferentemente do ocorrido na moagem do composto DyFe_2 .

Os efeitos de segregação em sistemas TRFe_2 são discutidos adiante, pela investigação da influência da atmosfera na estabilidade química das ligas formadas pela moagem (Passamani e colaboradores (1999), Nunes e colaboradores (1999)).

3.1.4-Moagem do composto ErFe_2 em atmosfera de argônio e nitrogênio

As Figuras 3.5-6 apresentam os difratogramas de raios X para o composto intermetálico ErFe_2 , moído em atmosferas de argônio e de nitrogênio, designadas como amostras A e B, respectivamente. Estas amostras foram preparadas nas mesmas condições experimentais, exceto a atmosfera de moagem.

O DRX da amostra inicial (0 h) revela os PDB às posições angulares da estrutura do composto ErFe_2 (Natl. Bur. Stand. (US) (1982)).

O aumento do tempo de moagem, no intervalo entre 1 h e 2 h para o composto moído em atmosfera de argônio (Figura 3.5), mostra o alargamento dos PDB anteriormente identificados. Os tênues PDB surgidos para 2θ superiores a 10 h sugerem a formação de novas fases cristalinas. Os localizados a $2\theta = 44,7^\circ$, $65,1^\circ$ e $82,4^\circ$, correspondem à estrutura cristalográfica bcc do Fe, com parâmetro de rede $2,87 \text{ \AA}$. O segundo conjunto, com $2\theta = 32,5^\circ$, $2\theta = 37,2^\circ$ e $2\theta = 53,8^\circ$, à uma estrutura com parâmetro de rede $4,84 \text{ \AA}$, indicando a estabilização da fase fcc do ErN (Klemm e colaboradores (1956)).

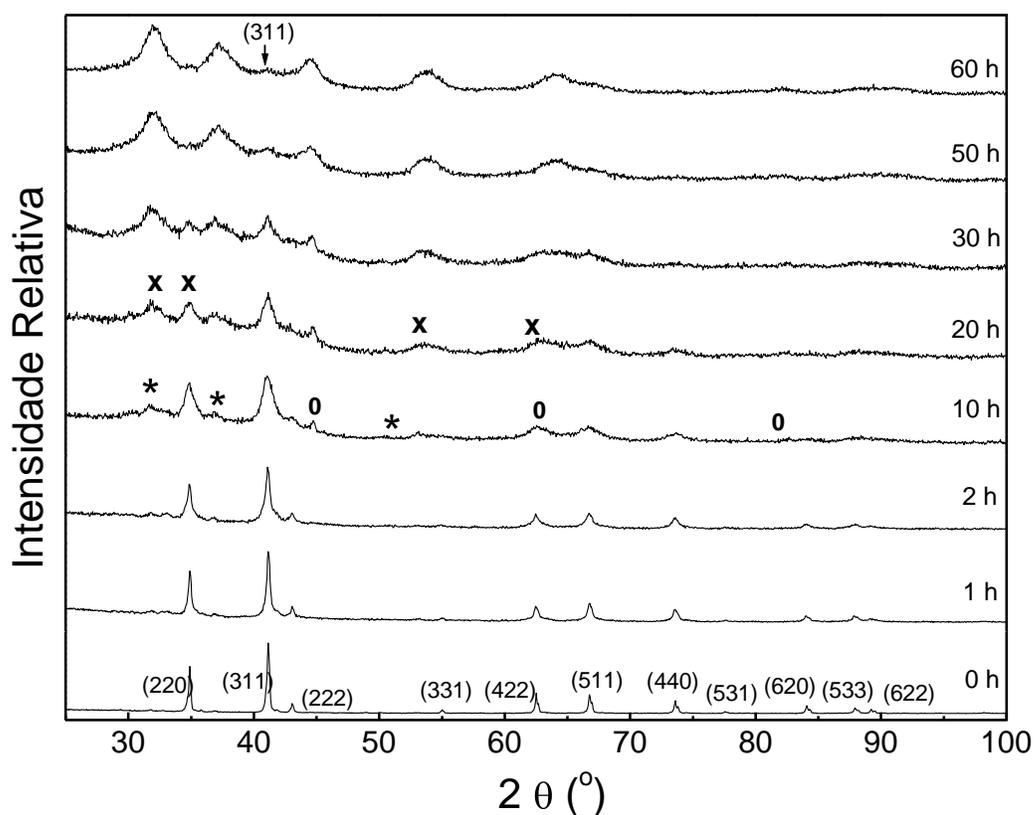


Figura 3.5. Difratomogramas de raios X do composto ErFe_2 moído em atmosfera de argônio (amostra A) nos tm indicados. (*) Er, (o) α -Fe e (x) ErN.

Entre $t_m=20$ h e 50 h verifica-se a diminuição das áreas dos PDB associados ao composto, concomitantemente com o aumento da área dos PDB das novas fases, identificadas como sendo do α -Fe e do ErN. Ao final de 60 h de moagem ainda persiste um PDB alargado associado à reflexão (311) do composto, com área bastante reduzida, junto aos PDB também largos da fase ErN. Os resultados de espectroscopia Mössbauer adiante apresentados estão de acordo com a formação de uma fase amorfa para $t_m=60$ h (Passamani e colaboradores (1999)).

O difratograma de raios X para a amostra B, formada com $t_m=10$ h na Figura 3.6, é constituído pelos PDB correspondentes às fases ErN e α -Fe, relativamente mais intensos que os observados para a amostra A formada no mesmo t_m , junto aos PDB alargados do composto.

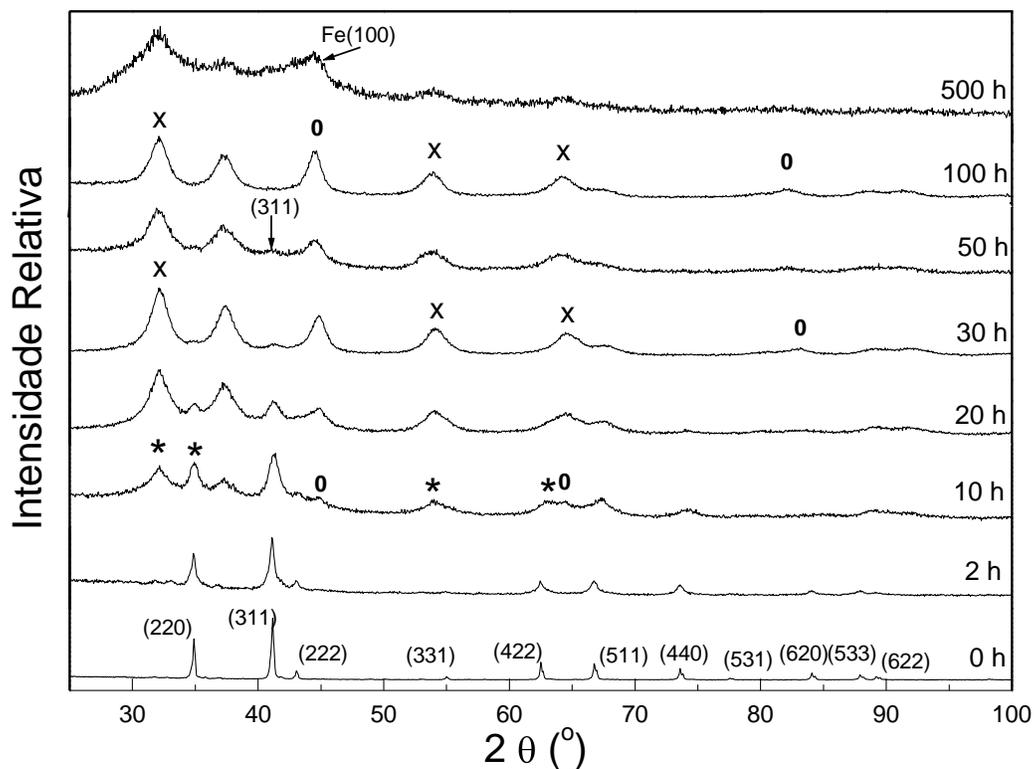


Figura 3.6. Difratogramas de raios X para o composto ErFe_2 moído em atmosfera de nitrogênio (amostra B) nos t_m indicados. (*) Er, (o) α -Fe e (x) ErN.

Entre $t_m=10$ e 30 h verifica-se a redução das intensidades dos PDB do composto e o contínuo aumento das áreas dos PDB associados à fase do α -Fe e do ErN. O DRX da liga formada com $t_m=30$ h ainda apresenta um PDB muito alargado referente à posição da reflexão do composto (311). O DRX da liga formada após $t_m=50$ h é formado pelos PDB alargados associados ao ErN e ao α -Fe, mantidos para a liga com $t_m=100$ h. Não se observam os PDB associados ao composto para $t_m=50$ h.

Verificam-se na amostra formada com $t_m= 500$ h os PDB alargados às posições angulares próximas às da fase ErN, superpostos a um máximo alargado, característico de uma terceira fase com ordem cristalográfica de curto alcance. Os PDB do α -Fe encontram-se com intensidades próximas a da resolução do equipamento. Esses resultados são consistentes com a recombinação dos elementos segregados formando uma fase amorfa Fe-Er-N, constituinte predominante da liga final.

Os resultados de DRX para as amostras A e B mostram que a moagem do composto conduz à segregação dos componentes em ambas atmosferas. A formação da fase ErN durante a moagem em atmosfera de argônio é resultante da contaminação por N_2 residual, durante a lavagem preliminar da caixa de luvas, no processo de manipulação da amostra. Pela quantidade de nitrogênio, a desestabilização estrutural do composto neste sistema pode ser creditada primordialmente aos efeitos da moagem.

Ambas as amostras revelaram fases nanoestruturadas, observadas por PDB alargados do ErN e do Fe metálico, em t_m intermediários.

As Figuras 3.5 e 3.6 mostram que a moagem realizada em atmosfera de N_2 conduz a segregação mais intensa dos constituintes da amostra e em tempos mais curtos que para a realizada em atmosfera de argônio. Esse efeito aponta para a importância do papel do

nitrogênio no processo de desestabilização estrutural do composto, como reportado na moagem de metais terras raras por Alonso e colaboradores (1991, 1992) e também observado por Biondo e colaboradores (1997) na moagem do composto $GdFe_2$.

Esses resultados são complementados e discutidos junto aos de espectroscopia Mössbauer (EM), na subseção posterior.

3.1.5-Moagem do composto $GdFe_2$

Como reportado anteriormente por Biondo e colaboradores (1997), com 1 h de moagem foi observada a segregação dos elementos constituintes do composto $GdFe_2$. O aumento do tempo de moagem conduziu a recombinação das fases segregadas, resultando na formação de uma liga amorfa $a-Gd/Fe$ com 62 at.% de Fe, após 100 horas de moagem, de acordo com resultados de DRX e EM.

3.1.6-Moagem do composto $ScFe_2$

Os resultados reportados por Passamani e colaboradores (1995), Xia e colaboradores (1996) para a moagem do composto $ScFe_2$ indicaram a formação, com $t_m=166$ horas, de uma fase amorfa $a-ScFe_2$ predominante, identificada no DRX por um máximo alargado, centrado na posição angular $2\theta \approx 44^\circ$. A formação da liga amorfa ocorreu sem segregação.

Os resultados de DRX apresentados são complementados com os de espectroscopia Mössbauer, suscetibilidade magnética e magnetização e analisados adiante em conjunto, com os provenientes das ligas amorfas $TRFe_2$ formadas por distintas técnicas.

3.2 – Propriedades magnéticas das ligas formadas por moagem

3.2.1- Sistema DyFe₂

i) Moagem do composto intermetálico DyFe₂

Os espectros Mössbauer obtidos a 300 K para o composto DyFe₂ moído em atmosfera de argônio até $t_m=200$ h são apresentados nas figuras 3.7a ($t_m \leq 10$ h) e 3.7b ($10 \text{ h} \leq t_m \leq 200$ h).

O espectro Mössbauer (EM) tomado para o composto (0h) foi ajustado com um sexteto, com os parâmetros hiperfinos do DyFe₂ (Guimarães (1971)).

Com 0,5 h de moagem, embora não se observem alterações no difratograma de raios X dessa amostra, o EM sugere, devido a assimetria observada no espectro, a presença de duas componentes magnéticas. Desta forma, esse EM foi ajustado com dois sextetos. Os subspectros revelaram parâmetros hiperfinos com valores muito próximos ($DI=-0,28$ (3) e $-0,29$ (3) mm/s, $B_{hf}=19,6$ (2) e $20,8$ (2) T), indicando manutenção da vizinhança local do Fe. A razão entre as áreas relativas (AR) dos dois subspectros é de aproximadamente 3:1.

Como é conhecido da literatura, o composto DyFe₂ possui eixo de fácil magnetização direcionado no sentido [100] (Blow (1970), Guimarães (1971)). A subestrutura do Fe na estrutura de fases de Laves C15 corresponde a um arranjo tetraedral unido pelos vértices, onde se encontram os átomos de Fe. A direção [111] é perpendicular à base do tetraedro, passando pelo átomo de Fe compartilhado com o tetraedro adjacente. Quando a direção do eixo de fácil magnetização é a [100], todos os sítios magnéticos são magneticamente equivalentes.

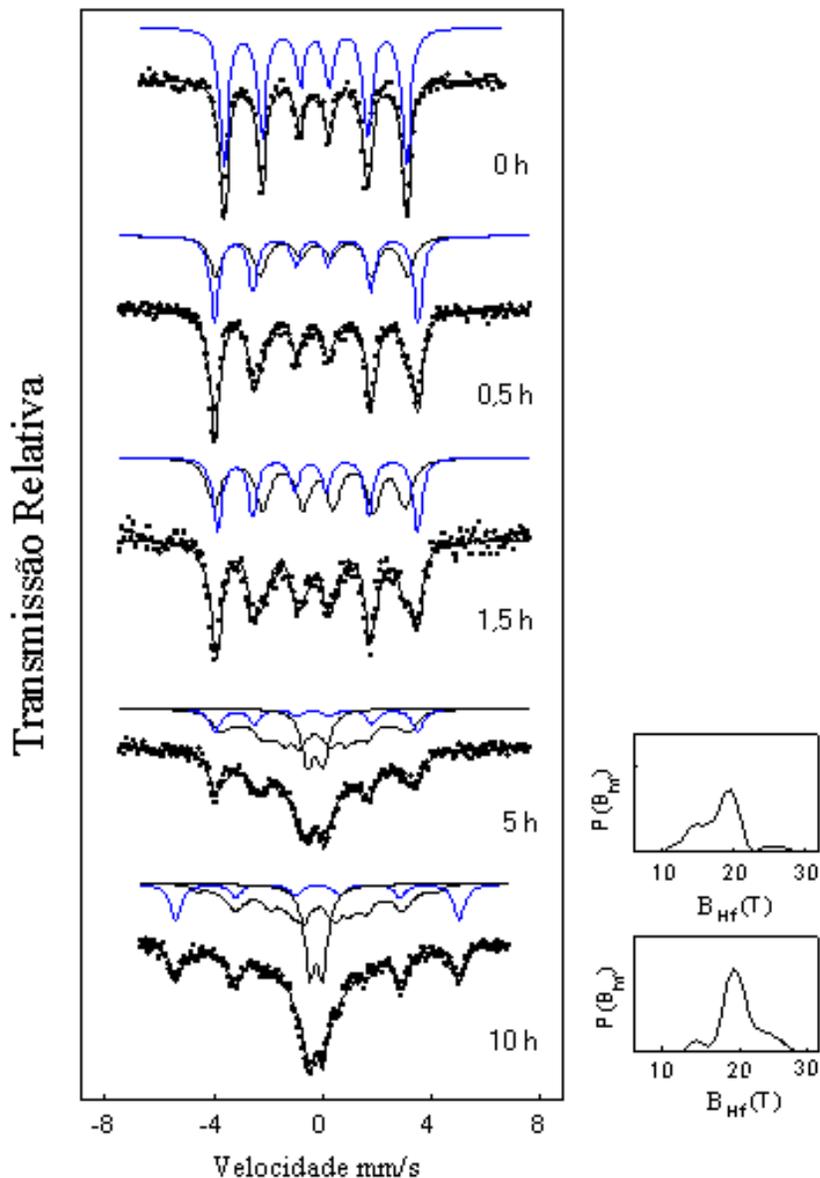


Figura 3.7a. Espectros Mössbauer tomados a 300 K, do composto DyFe_2 (0h) e do composto submetido a moagem em atmosfera de argônio, nos tm indicados. Ao lado direito dos espectros encontram-se as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos.

Nesta situação, os ângulos entre os gradientes de campos elétricos (V_{zz}) nos núcleos dos átomos de Fe, devido a distribuição de cargas elétricas no seu entorno e a direção do eixo de fácil magnetização coincidem ($\theta=54,44^\circ$) para os quatro átomos de Fe (Guimarães (1971)).

Conseqüentemente, o espectro Mössbauer é constituído por um único subspectro magnético correspondente. Um exemplo desse comportamento é o observado também para o HoFe_2 (Bowden e colaboradores (1968)), diferentemente de outros compostos TRFe_2 como, por exemplo, o ErFe_2 , YFe_2 , ZrFe_2 , TbFe_2 , HfFe_2 e TmFe_2 (Guimarães (1971)).

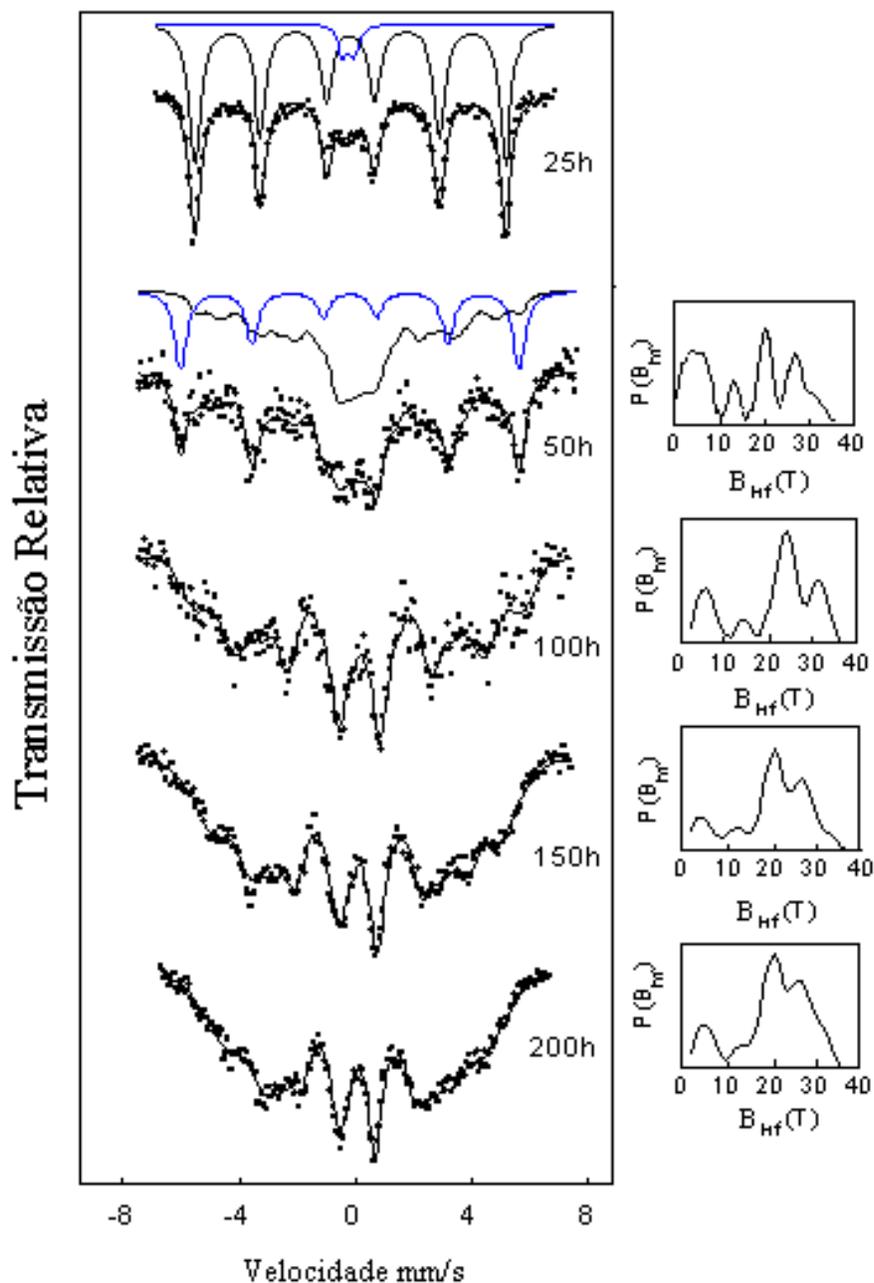


Figura 3.7b. Espectros Mössbauer tomados a 300 K, do composto DyFe_2 submetido a moagem em atmosfera de argônio, nos tempos indicados. Ao lado direito dos espectros encontram-se as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos.

Como para estes últimos a direção do eixo de fácil magnetização é a [111], os ângulos formados com V_{zz} para os três átomos Fe da base do tetraedro são iguais ($\theta=70,32^\circ$). Para o quarto átomo $\theta=0$ (Guimarães e colaboradores (1973)). O espectro Mössbauer é então formado pela superposição de dois subspectros magnéticos, com razão entre as áreas 3:1 (Bowden e colaboradores (1968)).

Conclui-se então que a moagem do $DyFe_2$ conduz, em curtos tm, a uma reorientação magnética, com mudança do eixo de fácil magnetização de [100] para a [111] (Zahnan e colaboradores (1999, 1998, 1987)).

Os dois subspectros estão ainda bem definidos na amostra formada com $tm=1,5$ h. Entretanto, é possível notar o alargamento das linhas de absorção. Em $tm=5$ h, o EM ainda apresenta o sexteto com linhas alargadas associado à fase ordenada do $DyFe_2$, superposta a duas novas componentes. Uma delas foi ajustada com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (DCMH), com valor mais provável de B_{hf} (VMP) em torno do B_{hf} do composto $DyFe_2$ (≈ 19 T). A segunda, ajustada com um dubleto com $AR \approx 29\%$, tem a sua fração relativa aumentada para a liga com $tm=10$ h (50 %). Particularmente, para essa última liga, é formado um novo sexteto no EM, com os parâmetros hiperfinos do α -Fe, de acordo com o DRX anteriormente discutido.

O EM da liga formada com $tm=25$ h na Figura 3.7b é composto basicamente pela fração do α -Fe.

Em $tm > 25$ h surge uma nova componente no subspectro magnético, ajustada com uma DCMH e com valores distintos da observada a tm mais curtos. Esta componente magnética apresenta AR crescente com o aumento do tm , em prejuízo da fração do α -Fe.

A liga formada com $t_m=200$ h revela um EM ajustado por DCMH com VMP de $B_{hf} \approx 21$ T e ≈ 28 T e AR 46 % e 54 %, respectivamente.

Objetivando distinguir essas componentes, realizou-se medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra moída por 200 h, à temperatura 135 K.

O resultado apresentado na Figura 3.7c mostra nitidamente dois picos na DCMH com $VMP \approx 23$ T e ≈ 33 T.

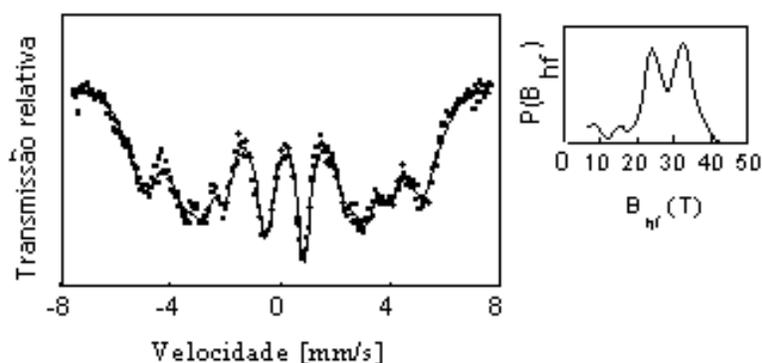


Figura 3.7c. Espectro Mössbauer tomado a 135 K, do composto $DyFe_2$ moído por 200 horas em atmosfera de argônio. Fonte a 300 K. Ao lado direito do espectro encontra-se a distribuição de campos magnéticos hiperfinos.

O VMP B_{hf} do máximo à posição mais inferior na DCMH é próximo do reportado por Cochrane (1978), Rhyne (1979) e colaboradores (22,5 T a 4,2 K) para a liga a- $DyFe_2$.

Dos resultados apresentados podemos concluir que a liga formada com $t_m=200$ h é composta por duas fases magnéticas: uma amorfa $DyFe_2$ e outra do Fe metálico, de acordo com os resultados de DRX e EM.

São apresentadas na Figura. 3.8 as curvas de magnetização em função da temperatura ($M(T)$), medidas com a balança de Faraday em processo de aquecimento, para o composto $DyFe_2$ submetido a moagem por 5, 10, 50 e 200 h.

Os resultados complementam os de espectroscopia Mössbauer. Pode-se observar que a amostra moída por 5 h apresenta uma curva $M(T)$ característica de um ferromagneto convencional, com T_C da ordem de 800 K (T_C definido a partir do valor máximo de dM/dT).

Este valor de T_C é superior ao reportado para o composto (≈ 638 K) por Alperin e colaboradores (1976).

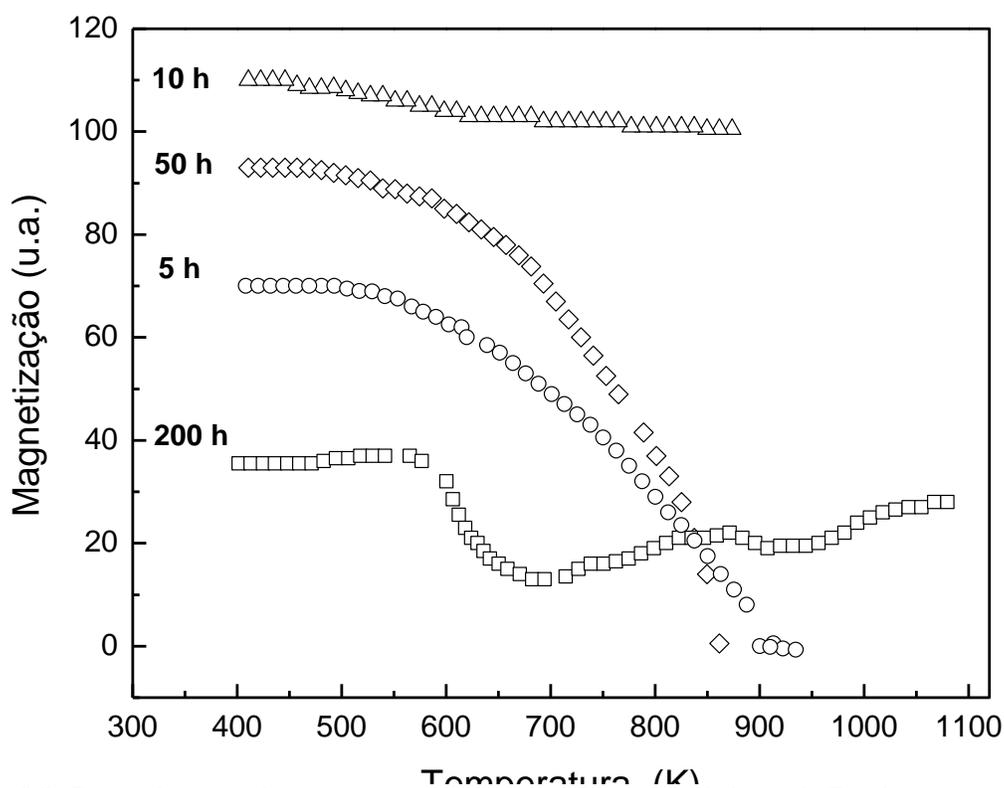


Figura. 3.8. Curvas de magnetização versus temperatura obtidas com a balança de Faraday para o composto $DyFe_2$ submetido à moagem nos tempos indicados. Temperatura crescente.

A forma de $M(T)$ para a amostra com $t_m=10$ h é consistente com T_C acima de 900 K. Como anteriormente mostrado pelos resultados de EM e de DRX, esse comportamento pode ser atribuído à segregação do α -Fe.

Para $t_m=50$ h, a curva $M(T)$ torna a exibir, entre 300 K e 900 K, um comportamento decrescente, com $T_C \approx 730$ K, consistente com a recombinação dos constituintes anteriormente segregados, de acordo com o EM e DRX.

A curva de magnetização da amostra moída por 200 h revela a presença de duas fases: uma com T_C da ordem de 600 K e uma segunda com T_C acima de 1100 K. O valor encontrado para T_C (≈ 600 K) pode indicar a cristalização da fase α - $DyFe_2$ ocorrida por aquecimento, de acordo com Cochrane e colaboradores (1978).

Os resultados da moagem do composto $DyFe_2$ resultaram inicialmente (0,5 h) no alargamento dos PDB do composto no DRX e reorientação do eixo de fácil magnetização da direção [100] para a [111], de acordo com o EM. A continuidade do processo de moagem revelou a ocorrência de um processo de segregação dos constituintes do composto e formação de uma liga com os parâmetros hiperfinos próximos aos da respectiva liga amorfa $DyFe_2$. Além disso, identifica-se ainda as fases nanocristalinas do Fe e do DyN.

ii) Moagem da mistura dos pós de Dy e Fe, na proporção atômica 1:2 ($DyFe_2$)

São apresentados na Figura 3.9a, os espectros Mössbauer obtidos a 300 K, das ligas resultantes da moagem da mistura dos pós de α -Dy e de α -Fe na proporção atômica 1:2 nos t_m indicados.

O EM da amostra anterior à moagem corresponde a um sexteto do α -Fe ($B_{hf} \approx 33$ T, $DI \approx 0$ mm/s e largura de linha (Γ) $\approx 0,27$ mm/s).

Para t_m entre 50 e 100 h, os EM mostram-se similares. O VMP do B_{hf} na DCMH é reduzido e a curva de DCMH mostra-se mais simétrica com o aumento do t_m , indicando a formação de uma fase homogênea. Observa-se ainda a diminuição do VMP do B_{hf} e da

largura da DCMH das ligas obtidas entre $t_m=150h$ e $200 h$. O aspecto da DCMH da liga formada com $t_m=200 h$ é consistente com a formação de uma liga mais homogênea que a produzida através da moagem do composto $DyFe_2$.

As ligas formadas entre 25 e 200 h de moagem não mostraram indícios de segregação do Fe, de acordo com o DRX e o EM.

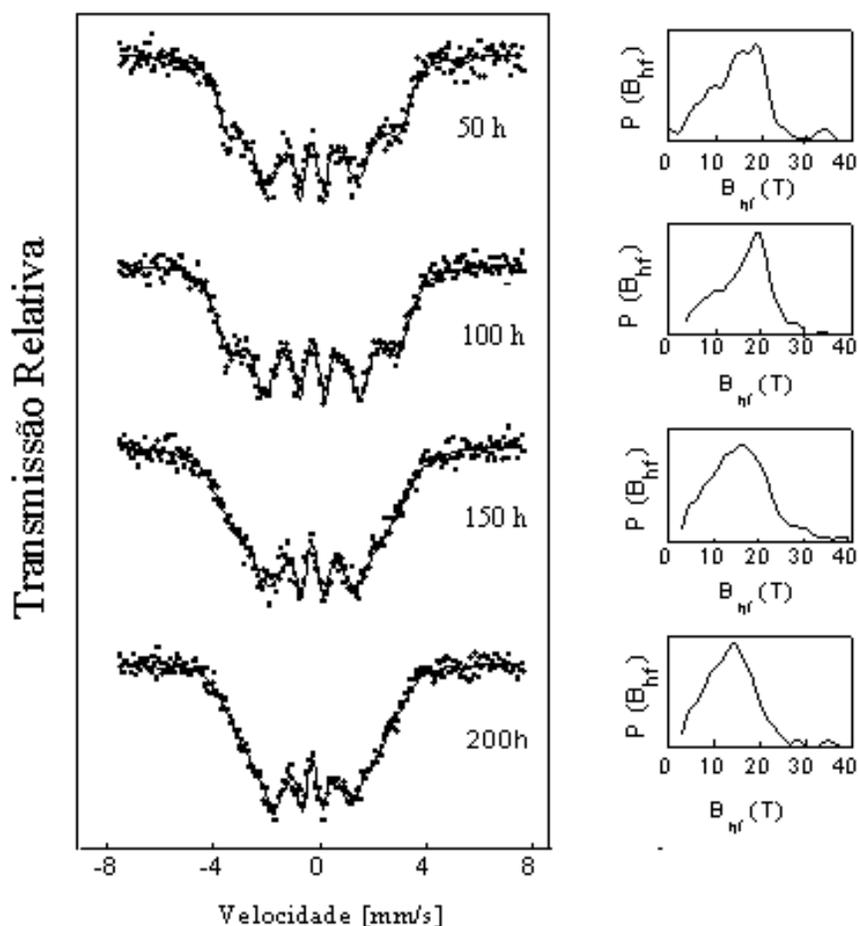


Figura 3.9a. Espectros Mössbauer tomados a 300 K para a mistura Dy-Fe na proporção atômica 1:2, submetida a moagem nos tempos indicados. Ao lado direito do espectro encontram-se as distribuições de campos magnéticos hiperfinos.

O espectro Mössbauer tomado a 135 K para a liga moída por 200 h, apresentado na Figura 3.9b, foi ajustado por uma DCMH com $\langle B_{hf} \rangle = 22,8 (3) T$.

O valor encontrado para o $\langle B_{hf} \rangle$ a 135 K é consistente com a formação de uma liga amorfa $DyFe_2$ de acordo com o reportado por Cochrane e colaboradores (1978), Rhyne e colaboradores (1979) para ligas amorfas $DyFe_2$ formadas por outras técnicas.

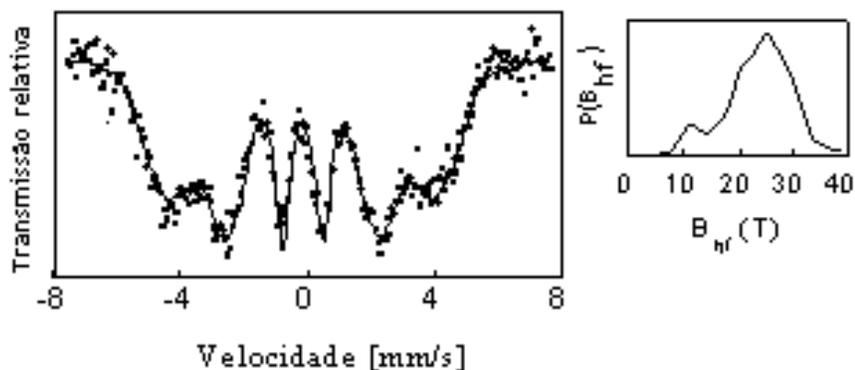


Figura 3.9b. Espectro Mössbauer tomado a 135 K para a mistura $DyFe_2$, submetida a 200 h de moagem. Fonte a 300 K. Ao lado direito do espectro encontra-se a distribuição de campos magnéticos hiperfinos.

Apresentam-se na Figura 3.10 as curvas de magnetização em função da temperatura da liga $DyFe_2$ obtida por moagem, a partir da mistura dos pós de α -Dy e α -Fe na proporção atômica 1:2, entre $t_m = 50$ h e 200 h.

As medidas foram realizadas com a balança de Faraday, nos processos de aquecimento e esfriamento (indicados pelas setas).

A curva $M(T)$ para a amostra moída por 50 h (Figura 3.10), mostra um comportamento típico de um ferromagneto convencional para temperaturas de até ≈ 570 K. Subitamente o sinal aumenta de intensidade com a temperatura. Esse comportamento é mais pronunciado para a amostra moída por 200 h (aumento de $\approx 150\%$).

Além da intensificação da magnetização para $T > 570$ K, a curva $M(T)$, em processo de aquecimento para amostra moída por 200 h, apresenta um decréscimo do sinal à

temperatura próxima de 320 K. Acima de 800 K, o valor da magnetização tende a se estabilizar.

O crescimento de $M(T)$ acima de ≈ 570 K pode ser atribuído ao processo de cristalização da fase amorfa $DyFe_2$. O valor da magnetização permanece praticamente inalterado durante o esfriamento da amostra.

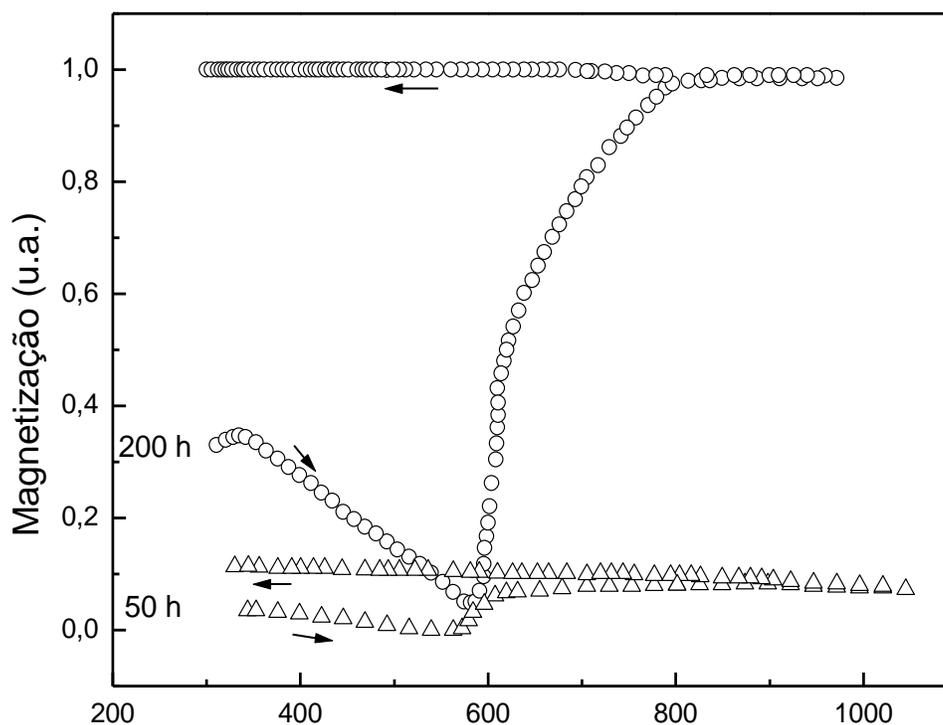


Figura 3.10. Curvas de magnetização versus temperatura para a mistura dos pós de Dy e Fe metálicos na proporção 1:2, submetida a moagem nos tempos indicados. As setas indicam o sentido de aquecimento-resfriamento.

As medidas de suscetibilidade magnética AC (χ_{AC}) realizadas para a amostra moída por 200 h mostradas na Figura 3.11 revelam dois picos alargados a ≈ 115 K e ≈ 315 K.

O pico na $\chi_{AC}(T)$, posicionado a ≈ 115 K, pode ser atribuído à presença residual das fases Dy ou DyN (Morrish (1965)). O pico situado a ≈ 315 K é atribuído à transição

magnética da fase α - DyFe_2 , consistente com os resultados de EM e DRX para a mesma amostra (Figuras 3.9 a e b).

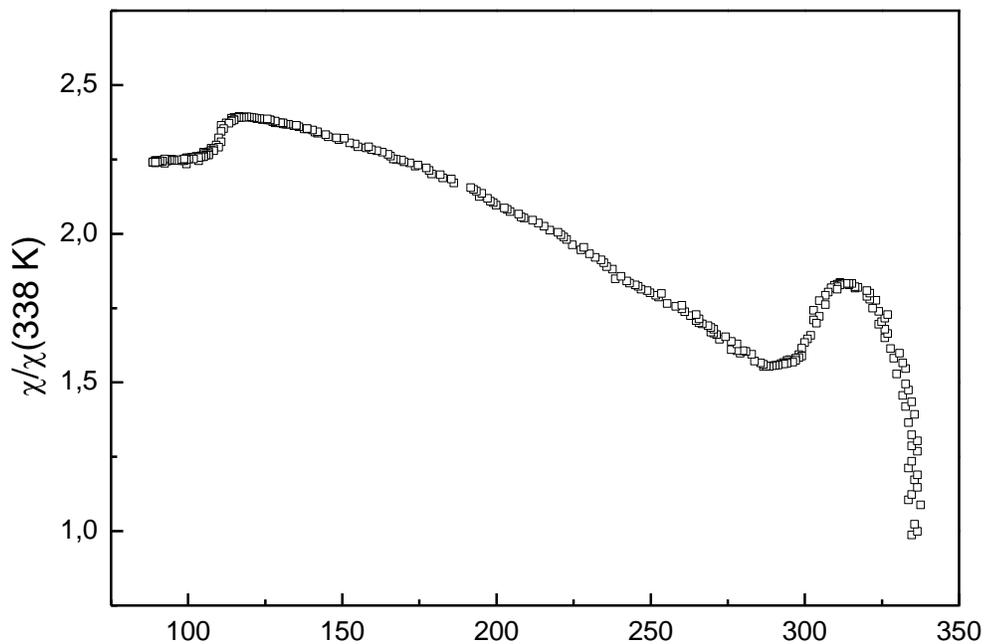


Figura 3.11. Curva de $\chi_{AC}(T)$ em função da temperatura, realizadas á freqüência do campo magnético de prova 3,0 kHz, da liga DyFe_2 -200 h formada da mistura dos pós de Dy e Fé metálicos.

Esse valor está de acordo ainda com o reportado por Cochrane e colaboradores (1978), Heiman e colaboradores (1976) para as ligas amorfas formadas em filmes finos na composição DyFe_2 ($\approx 315 \text{ K}$).

3.2.2-O sistema YFe_2

i) Liga obtida a partir da moagem do composto (amostra A)

São apresentados na Figura 3.12 os espectros Mössbauer a 300 K da liga A em função do tempo de moagem.

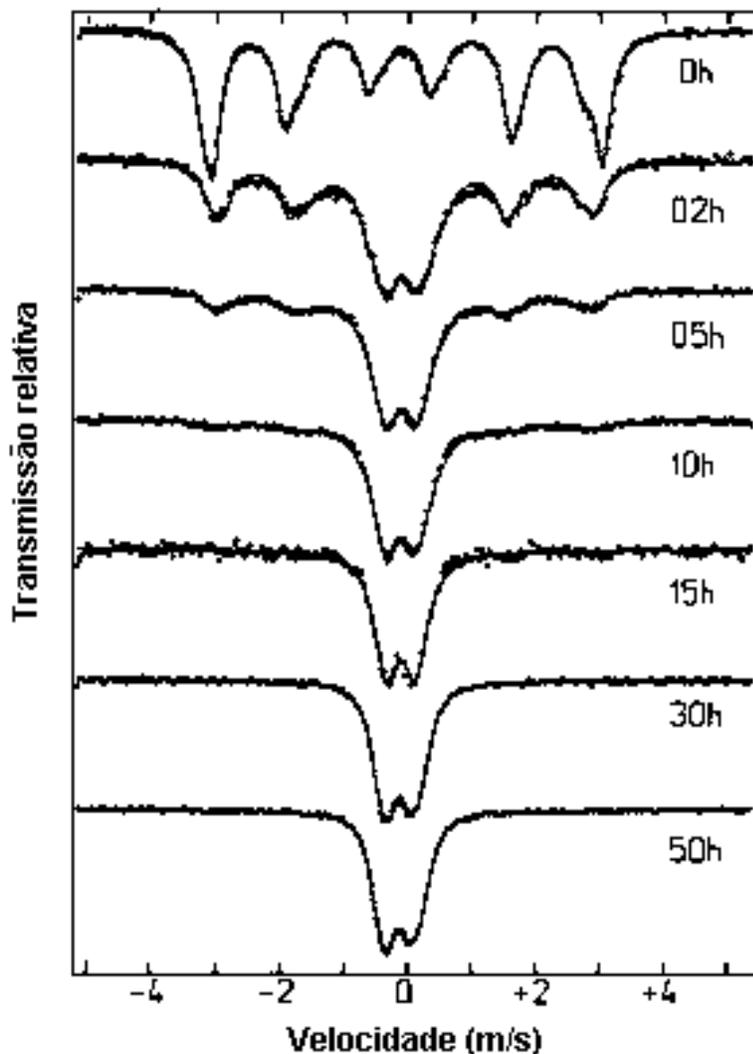


Figura 3.12. Espectros Mössbauer a 300 K das ligas formadas a partir da moagem do composto YFe_2 , nos tm indicados (liga A).

Como reportado na literatura e anteriormente discutido, o eixo de fácil magnetização no composto YFe_2 ordenado está orientado na direção [111] (Guimarães

(1971)). Assim, o ângulo formado entre V_{zz} e o campo magnético hiperfino para os três átomos de Fe da base do tetraedro, correspondente à subestrutura do Fe na estrutura de fase de Laves C15, são coincidentes, diferentemente do quarto átomo ($\theta=0$). Como consequência, o espectro Mössbauer é composto por dois sextetos (Bowden e colaboradores (1968)).

O EM do composto ordenado mostrado na Figura 3.12 (0 h) foi então ajustado com os parâmetros hiperfinos: $DI = -0,09$ (1) mm/s, $DQ=0,16$ (1) mm/s, $B_{hf}=18,9$ (2) T e $DI=-0,10$ (1) mm/s, $DQ=-0,40$ (1) mm/s, $B_{hf}=18,4$ (2) T, com áreas relativas de 71% e 29%, respectivamente.

Ainda na mesma figura, verifica-se o aumento gradativo da área de uma componente paramagnética com o tm, presente no EM para $tm \geq 2h$. O EM da liga formada com $tm \geq 30$ h é dominado por essa componente paramagnética, ajustada por uma distribuição de dubletos, com desdobramento quadrupolar médio $\langle DQ \rangle = 0,48$ (1) mm/s e deslocamento isomérico médio $\langle DI \rangle = -0,12$ (1) mm/s.

Apresentam-se na Figura 3.13 os EM tomados a 4,2 K das ligas formadas com $tm = 2, 15$ e 50 h de moagem. Pode-se observar o alargamento das curvas de DCMH (à direita da Figura 3.13) com o acréscimo do tm, consistente com o aumento da desordem atômica na amostra.

Na Figura 3.14 são apresentados os EM obtidos a diferentes temperaturas (indicadas na figura) para a liga α -YFe₂ (50 h). À temperatura ambiente, o subspectro alargado e assimétrico no EM, ajustado por uma distribuição de dubletos, é um indicativo de um material magneticamente desordenado (paramagnético). À temperatura de 125 K, as linhas

do EM se apresentam mais alargadas, indicando a proximidade da temperatura de ordenamento magnético da liga.

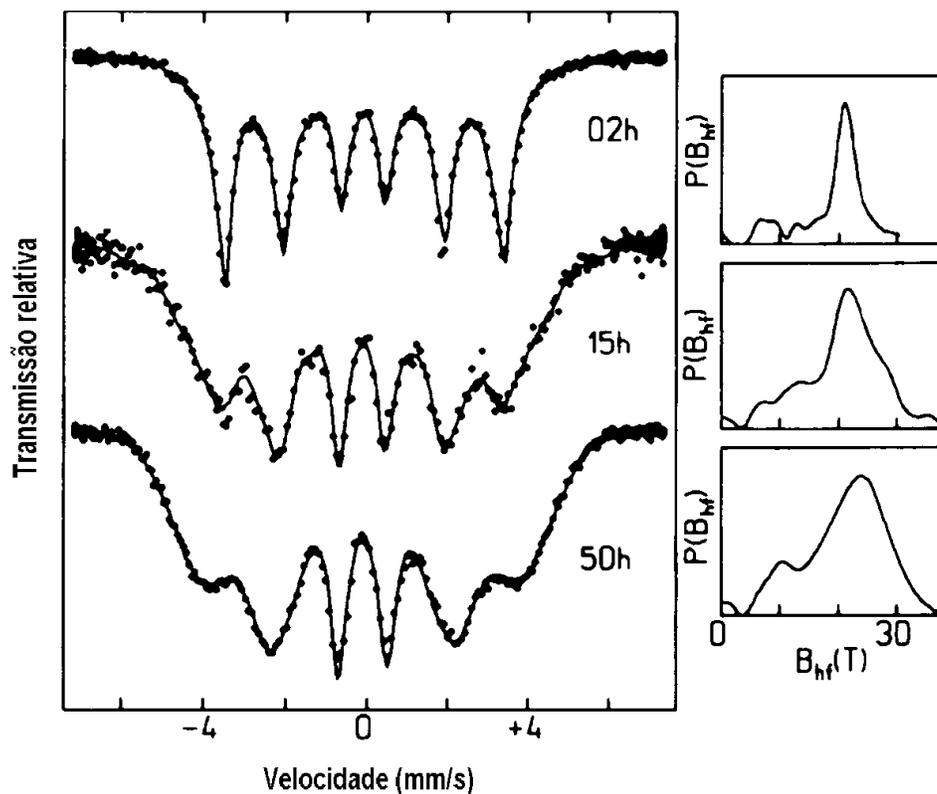


Figura 3.13. Espectros Mössbauer do composto YFe_2-A submetido a 2, 15 e 50 h de moagem, tomados a 4,2 K, com a fonte mantida a 300 K. Ao lado direito dos espectros encontram-se as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos.

O EM a 4,2 K mostra estar a amostra magneticamente ordenada, tendo sido então ajustado com uma DCMH com parâmetros hiperfinos: $\langle DQ \rangle \approx -0,02$ mm/s, $\langle DI \rangle \approx -0,09$ mm/s e $\langle B_{hf} \rangle \approx 22,1$ T.

Os resultados de medidas de espectroscopia Mössbauer, de difratometria de raios X e ainda a similaridade entre o EM obtido para a amostra moída por 50 h com os de Chappert e colaboradores (1981) para o filme amorfo $Y_{0,29}Fe_{0,71}$ obtido por *sputtering*,

indicam ter, a amostra moída por 50 h, atingido um elevado nível de desordem topológica e química (Larica e colaboradores (1997, 1998)).

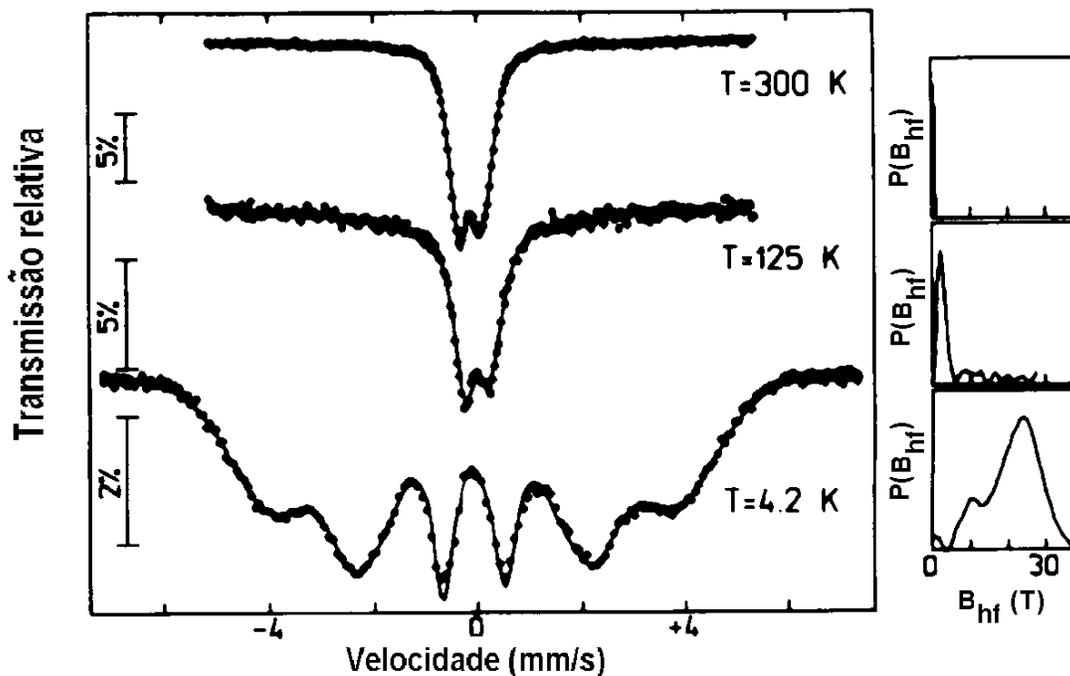


Figura 3.14. Espectros Mössbauer do composto YFe_2-A submetido a 50 h de moagem, tomados nas temperaturas indicadas, com a fonte mantida a 300 K. Ao lado direito dos espectros encontram-se as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos.

Pode-se concluir portanto, que a liga formada com $t_m=50$ h se apresenta monofásica e com o arranjo atômico de um amorfo ($a-YFe_2$).

A curva de suscetibilidade AC ($\chi_{AC}(T)$) da liga $a-YFe_2$, apresentada na Figura 3.15 mostra um máximo alargado, centrado em torno de 85 K.

O pico na curva $\chi_{AC}(T)$, associado aos resultados de EM anteriormente apresentados, indicam a redução da temperatura de ordenamento magnético do composto, de $T_C=543$ K (Givord e colaboradores (1971)) para $T_f \approx 85$ K (liga $a-YFe_2$).

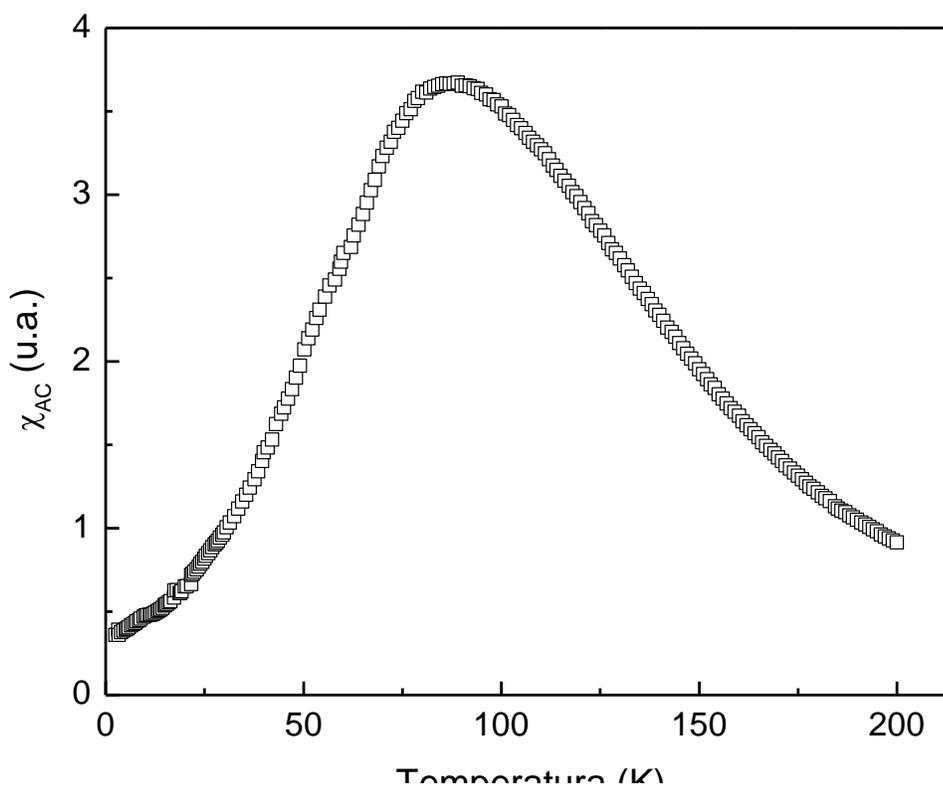


Figura 3.15. Curva de χ_{AC} (T) da liga $a\text{-YFe}_2$, com $t_m=50$ h, à frequência do campo magnético de prova de 129 Hz.

Esse valor está compreendido no intervalo de temperaturas de transição magnética observadas nos filmes amorfos YFe_2 (67 K) e YFe_3 (89 K), produzidos por *sputtering* (Coey e colaboradores (1981)) e é também consistente com o valor obtido para a liga amorfa YFe_2 formada por moagem, conforme reportado por Venskutonis e colaboradores (1998).

A redução da temperatura de ordenamento magnético da liga amorfa relativamente ao correspondente composto é um comportamento geral observado no sistema TRFe_2 (Cochrane e colaboradores (1978)). Ele será discutido adiante, junto com as análises efetuadas para a amostra $\text{YFe}_2\text{-B}$.

ii) Liga obtida a partir da moagem do composto (amostra B)

Objetivando realizar um estudo detalhado das propriedades magnéticas e da estabilidade térmica da liga α -YFe₂, procedemos à moagem de uma segunda série de amostras, designada série B.

As amostras YFe₂-B foram preparadas de modo similar ao da série A.

São apresentados na Figura 3.16 os espectros Mössbauer tomados a 4,2 K para as amostras da série B formadas com $t_m=80$ e 120 h.

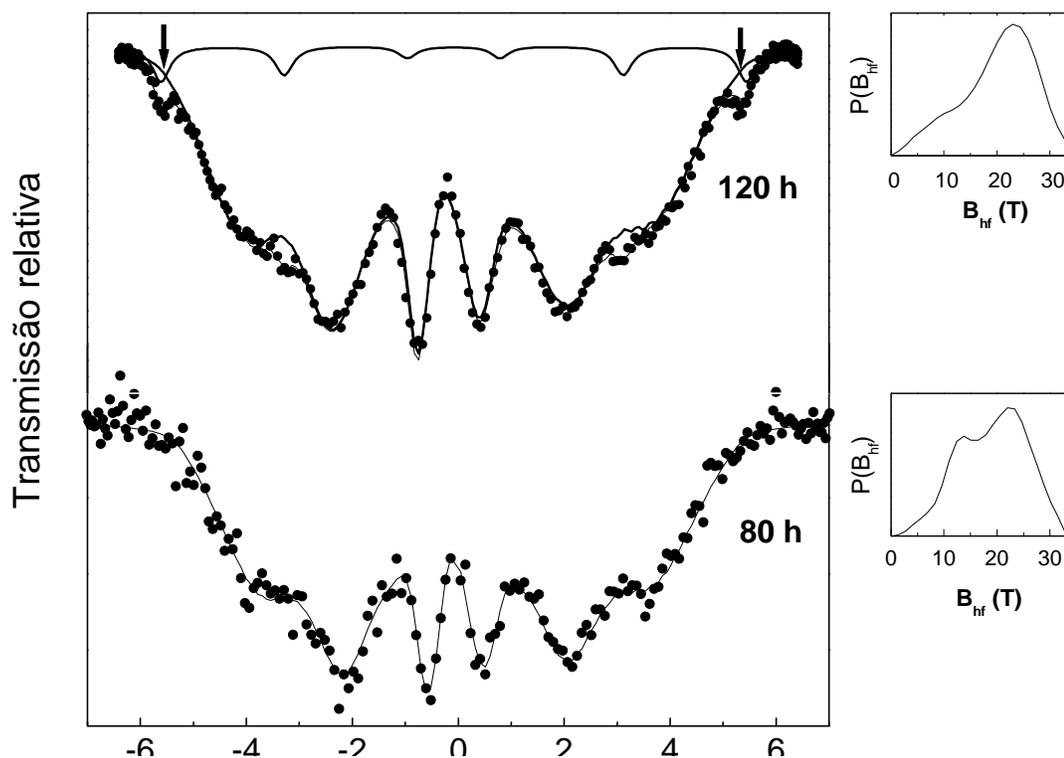


Figura 3.16. Espectros Mössbauer tomados a 4,2 K das amostras YFe₂ série B com $t_m=80$ h e 120 h. Ao lado direito dos espectros encontram-se as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos.

Na amostra com $t_m=120$ h a fonte de ⁵⁷Co foi mantida na mesma temperatura da amostra (4,2 K), enquanto que na amostra moída por 80 h a fonte estava a 300 K (devido ao

uso de diferentes criostatos). O espectro Mössbauer foi afetado então, nesse último caso, pela contribuição de segunda ordem do deslocamento isomérico.

De acordo com o discutido para a liga A, os EM das ligas B foram ajustados com DCMH, cujas curvas de DCMH se encontram no lado direito de cada espectro. Como se observa na Figura 3.16, as DCMH das duas ligas da série B (80 h e 120 h) são semelhantes à da amostra 50 h da série A (Figura 3.13). No entanto, a DCMH do composto moído por 120 h apresenta-se mais simétrica, um indicativo de maior homogeneidade.

Um sexteto localizado a posição $v = \pm 5,1$ mm/s, indicado por setas na mesma figura e área de absorção relativa 6%, encontra-se presente somente no EM da amostra final (120 h). Esta componente, com parâmetros hiperfinos próximos aos do Fe metálico, é atribuída à fase α -Fe.

Os EM da amostra a-YFe₂ com 80 h de moagem a várias temperaturas, são apresentados na Figura 3.17.

O EM a 300 K foi ajustado com uma distribuição de dubletos com $\langle DI \rangle \approx -0,12$ mm/s e $\langle DQ \rangle \approx 0,48$ mm/s, de acordo com o discutido anteriormente para a amostra 50 h. Para $T \leq 70$ K, o EM revela a presença de uma componente magnética alargada ajustada com uma DCMH, cujo valor mais provável do B_{hf} a 4,2 K é 23,0 (4) T. Esse valor é 15% superior ao correspondente para o composto intermetálico (18,6 (2) T). Esse efeito também foi observado para a liga amorfa ScFe₂ (Xia e colaboradores (1996), Passamani e colaboradores (1995)).

A temperatura de transição magnética $T_f = (85 \pm 5)$ K foi determinada da evolução do B_{hf} com a temperatura. Este resultado está de acordo com o observado para filmes Y-Fe em composição atômica similar (Zhou e colaboradores (1994)).

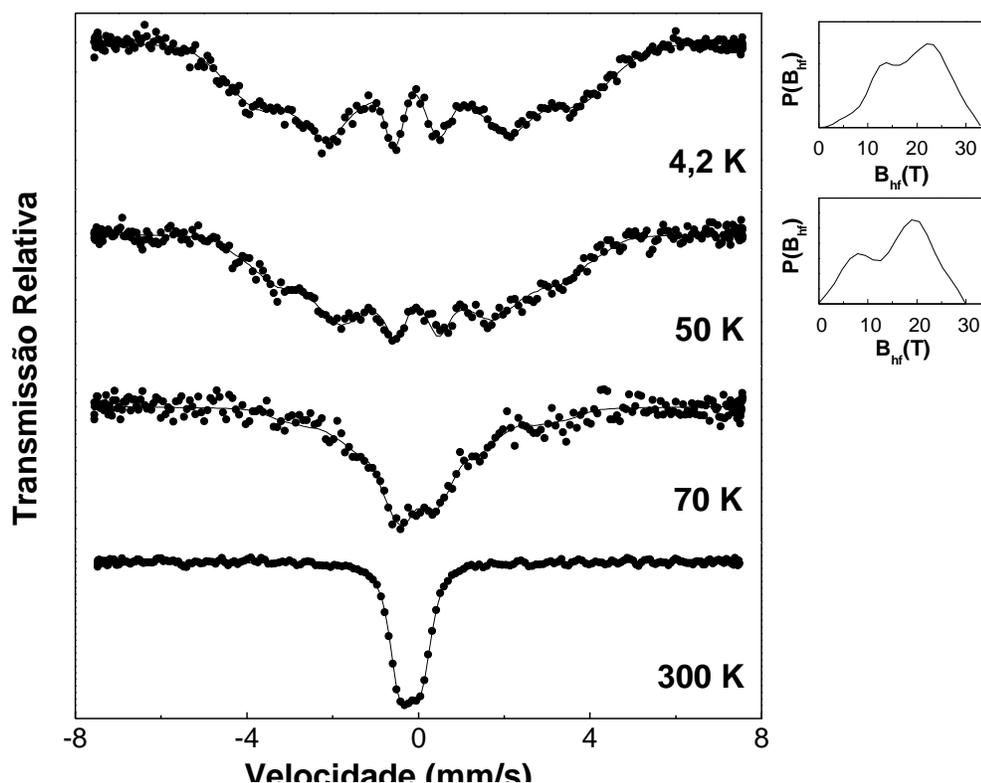


Figura 3.17. Espectros Mössbauer da liga $\text{YFe}_2\text{-B}$ moída por 80 h, tomados às temperaturas indicadas. Ao lado direito dos espectros encontram-se as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos.

Os mesmos autores verificaram ainda, a presença de interações magnéticas de curto alcance no EM, acima de 300 K.

Com o objetivo de investigar o tipo de ordem magnética presente na liga $\alpha\text{-YFe}_2$, realizamos medidas de EM a 7 K, com a aplicação de campos magnéticos (H_{ext}).

Os resultados de EM na ausência de campo magnético, anteriormente e posteriormente ao experimento (a e d), são comparados com os obtidos com a aplicação de $H_{\text{ext}} = 2,0 \text{ T}$ (b) e $5,0 \text{ T}$ (c) para a amostra 80 h na Figura 3.18. Ao lado dos espectros apresentamos as correspondentes curvas de DCMH.

Observa-se pelos EM, a redução nas intensidades das linhas 2 e 5 com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado (Figuras 3.18a, b e c).

A orientação dos momentos magnéticos do Fe é função dos valores das intensidades relativas das linhas 2 e 5 observadas nos EM, referentes à transição nuclear com $\Delta m = 0$. A intensidade relativa das linhas 2 e 5 é dada por $I_{2,5} = 4 \sin^2\Theta / (1 + \cos^2\Theta)$, onde Θ é o ângulo formado pelos momentos magnéticos do Fe e a direção de propagação da radiação (no nosso caso paralela ao campo magnético aplicado).

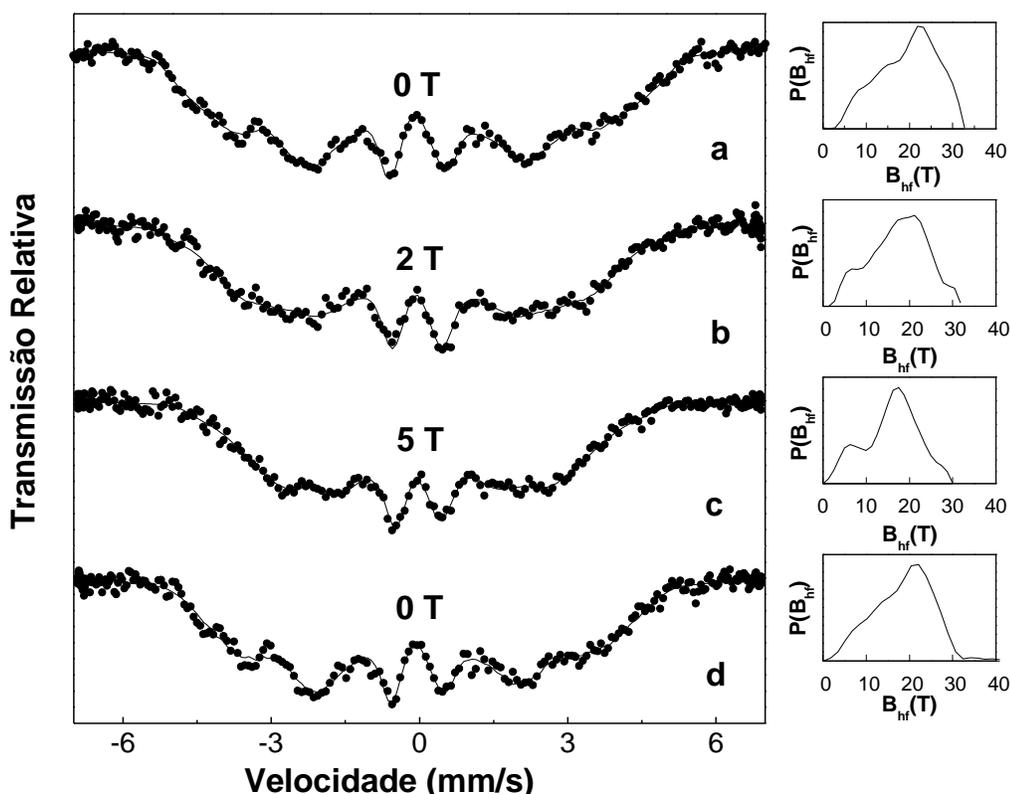


Figura 3.18. EM a 7 K para a liga YFe_2 (amostra B) moída por 80 h, medidos com a aplicação de campos magnéticos externos (intensidades indicadas). (a) é o EM tomado a campo magnético nulo no início do experimento e (d) após a aplicação de H_{ext} . Ao lado direito dos espectros encontram-se as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos.

Como se observa na Figura 3.18, a aplicação do campo magnético externo reduz o valor médio de Θ e assim o valor de $I_{2,5}$.

Além disso, o aumento no valor do campo magnético promove um deslocamento do máximo situado a $B_{\text{hf}} \approx 22$ T para a região de campos magnéticos hiperfinos inferiores

(Figura 3.18b e c). A redução do valor mais provável do B_{hf} , com a aplicação do campo magnético, é um indicativo de orientação dos momentos magnéticos atômicos com o H_{ext} .

O valor mais provável do B_{hf} identificado na DCMH, referente ao espectro obtido posteriormente às aplicações dos H_{ext} (d), é inferior ao da medida inicial também efetuada a campo nulo (a) e pode ser justificado por um efeito de remanência na liga. A persistência das linhas 2 e 5 no EM tomado com $H_{ext}=5$ T indica a ausência de saturação da magnetização da amostra.

As curvas isotérmicas de magnetização em função do campo magnético aplicado, (Figuras 3.19) para o $a\text{-YFe}_2$ moído por 80 h, exibem um comportamento não linear com H , mais pronunciado para $H < 7$ kOe.

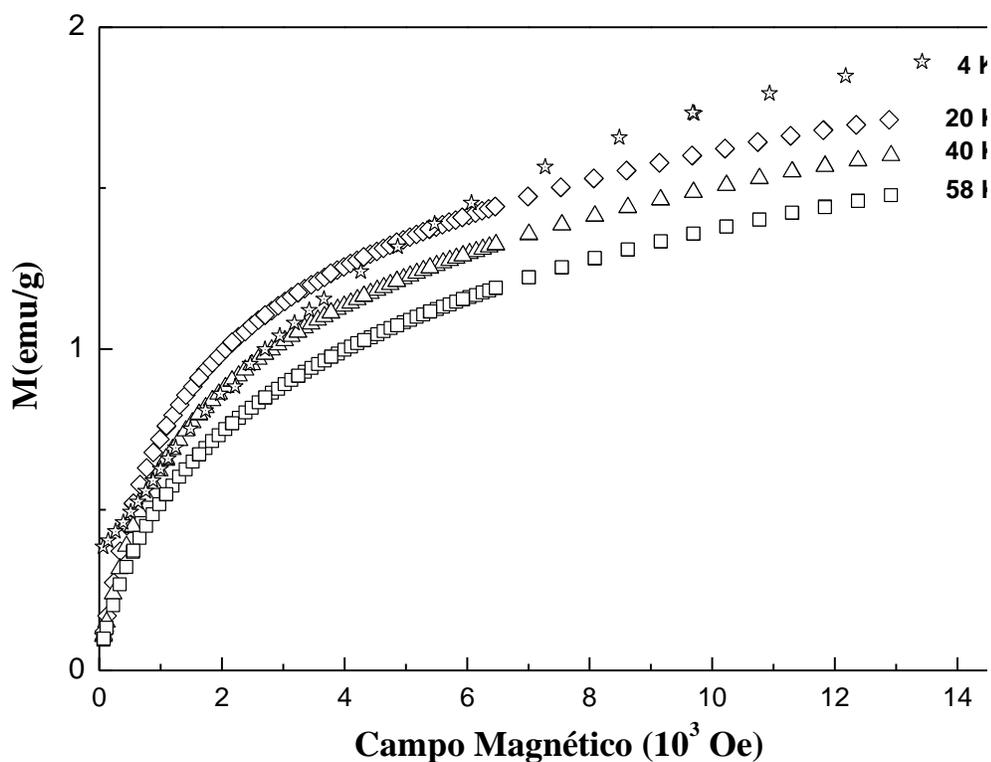


Figura 3.19. Isotermas de magnetização do composto YFe_2 (amostra B) moído por 80 h em função do campo magnético aplicado, nas temperaturas indicadas.

Não se observa a saturação da magnetização para todo o intervalo de temperaturas de medidas, em campos magnéticos de até 14 kOe. Esse resultado está de acordo com os de EM obtidos com a aplicação de campo magnético, apresentados na Figura 3.18.

Medidas de suscetibilidade magnética AC versus temperatura para a amostra a-YFe₂ 80 h, à diferentes frequências do campo magnético de prova, são apresentadas na Figura 3.20.

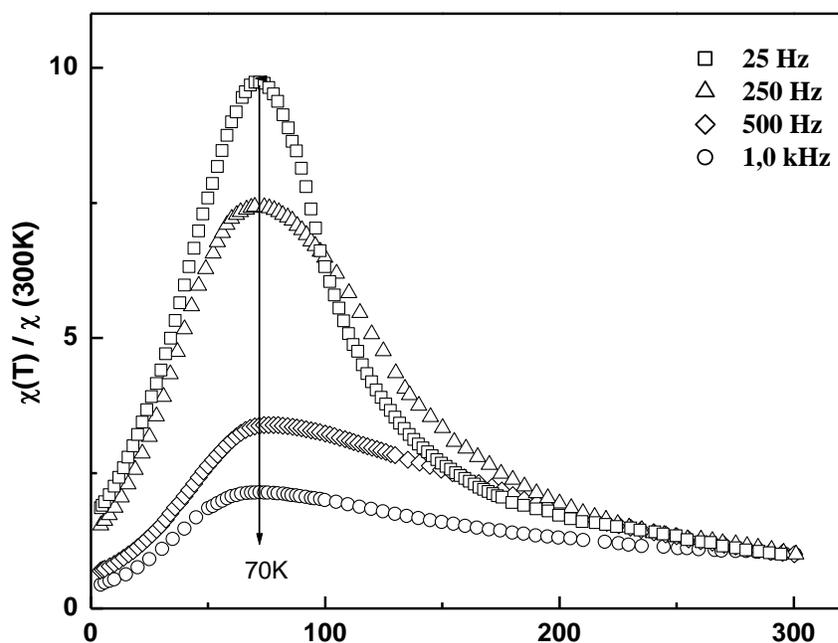


Figura 3.20. χ_{AC} normalizada a 300 K em função da temperatura para a amostra YFe₂ 80 h. As frequências do campo de prova são indicadas na mesma figura.

Observa-se que a χ_{AC} , normalizada a 300 K para as diversas frequências, apresenta um máximo alargado centrado em torno de $T_f \approx 70$ K. O pequeno deslocamento do pico de $\chi_{AC}(T_f)$ ($\Delta T_f = 2$ K) para temperaturas mais baixas, com o aumento da frequência do campo magnético de prova, pode ser explicado pela fraca dependência com a frequência, exibida por sistemas do tipo vidros de spins, (Tholence e colaboradores (1980)).

As medidas de magnetização apresentadas na Figura 3.21 foram realizadas em regime de resfriamento a campo magnético nulo e em processo de aquecimento (ZFC) e resfriamento (FC), com a aplicação de campos magnéticos. As intensidades dos campos magnéticos foram $H_{\text{ext}}=0,1$ kOe (a) e 1,0 kOe (b).

Observa-se a irreversibilidade nas curvas $M \times T$ (Figura 3.21), abaixo de uma temperatura dependente do H_{ext} (T_L).

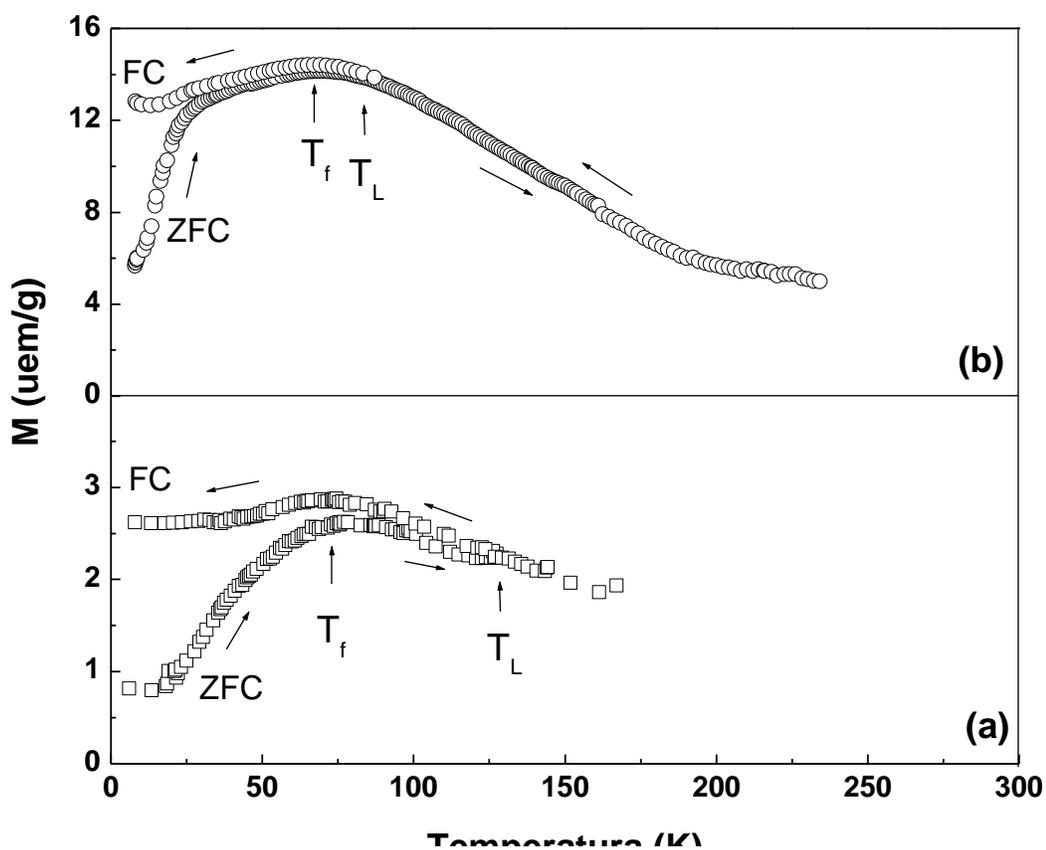


Figura 3.21. Curvas de magnetização em função da temperatura para a liga YFe_2-B moída por 120 h, obtidas durante o aquecimento (ZFC) e resfriamento (FC), com dois valores de campos magnéticos aplicados: (a) 0,1 kOe e (b) 1 kOe.

O valor inferior da magnetização ZFC relativamente a FC a 4,2 K, em ambas as curvas, é consistente com um estado caracterizado por uma distribuição de eixos de anisotropia magnética. A aplicação do campo magnético com intensidade de 1,0 kOe a

4,2 K, não é suficientemente forte para modificar esse estado, como se verifica nas Figuras 3.21 (a) e (b).

Observa-se ainda o aumento dos valores da magnetização ZFC com o acréscimo da temperatura, causa da progressiva orientação dos momentos magnéticos na direção do H_{ext} , induzida pela crescente agitação térmica e culminando a T_f . Acima de T_f , a curva de magnetização é governada pelos efeitos da agitação térmica e conseqüente aumento da desordem magnética. O comportamento de $M(T)$ nas medidas ZFC e FC apresenta-se similar acima de T_L . Nas medidas realizadas com $H_{\text{ext}}=0,1$ kOe $T_L \approx 130$ K, alcançando $T_L \approx 90$ K quando $H_{\text{ext}}=1,0$ kOe.

As medidas de magnetização efetuadas através da balança de Faraday, mostradas na Figura 3.22, foram realizadas entre 307 K e 880 K para a liga amorfa (amostra B) com $t_m=120$ h.

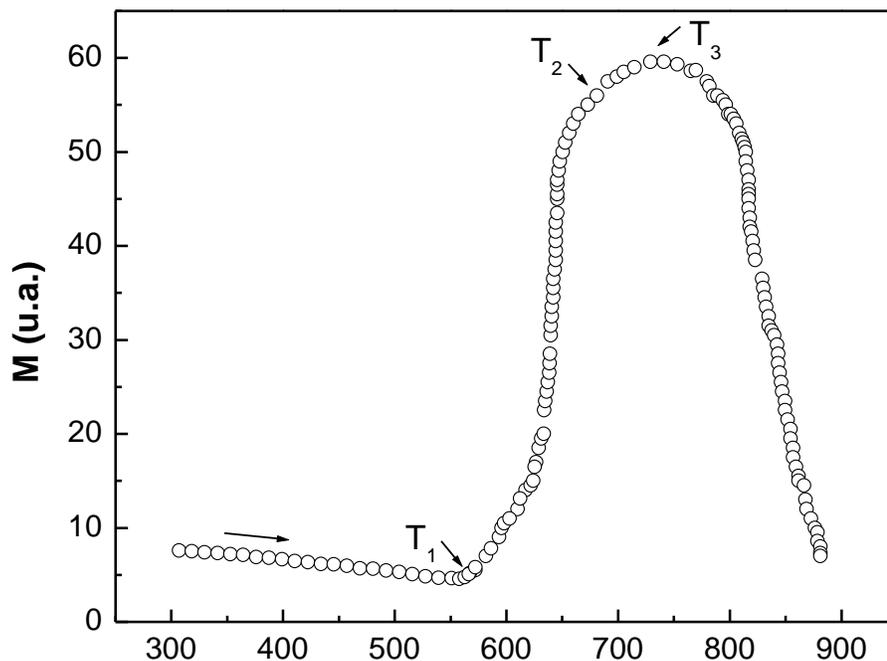


Figura 3.22. Curva $M(T)$ obtida com a balança de Faraday para a liga B moída por 120 h. As setas mostram o sentido do aquecimento.

Observa-se um comportamento decrescente monótono do sinal acima de 307 K e o seu crescimento a partir de $T_1 \approx 565$ K. Após $T_2 \approx 681$ K há uma redução na sua taxa de crescimento e um decréscimo acentuado, com início após $T_3 \approx 741$ K. A curva $M(T)$ é consistente com a cristalização parcial da liga a- YFe_2 a ≈ 573 K, de acordo com Kilcoyne e colaboradores (2001), Al-Jawad e colaboradores (2004). Os resultados indicaram ainda a cristalização total da amostra a $T_2 \approx 663$ K, de acordo com o reportado pelos autores. As consistências entre os valores do B_{hf} na DCMH a 4,2 K (Heiman e colaboradores (1979), de T_f para a liga amorfa formada por moagem e por esfriamento rápido (Cochrane e colaboradores (1978), Coey e colaboradores (1981), Forester e colaboradores (1977)), conforme mencionado e os resultados de DRX, apontam para a constituição de uma liga amorfa YFe_2 , formada pela moagem do composto.

Complementando os resultados, realizamos o tratamento térmico (TT) da amostra 120 h em atmosfera de argônio por 6 h, a temperatura de 523 K. Os resultados de espectroscopia Mössbauer entre as temperaturas 4,2 K e 300 K para a amostra a- YFe_2 , série B, moída por 120 h e termicamente tratada, são apresentados na Figura 3.23.

Verifica-se no EM a 4,2 K a ausência do sexteto magnético atribuído ao α -Fe, identificado para a amostra 120 h, anteriormente ao TT. O estreitamento do máximo na curva de χ_{AC} , mostrado na Figura 3.24 para a amostra termicamente tratada, indica que o TT realizado produziu uma liga magneticamente mais homogênea. A ausência da fase do α -Fe no EM é consistente com um processo de difusão dos átomos de Fe para a fase amorfa, por aquecimento.

Esse efeito é corroborado pelas medidas de χ_{AC} anteriores e posteriores ao tratamento térmico na Figura 3.24, pelo deslocamento da temperatura de transição magnética para valores mais altos.

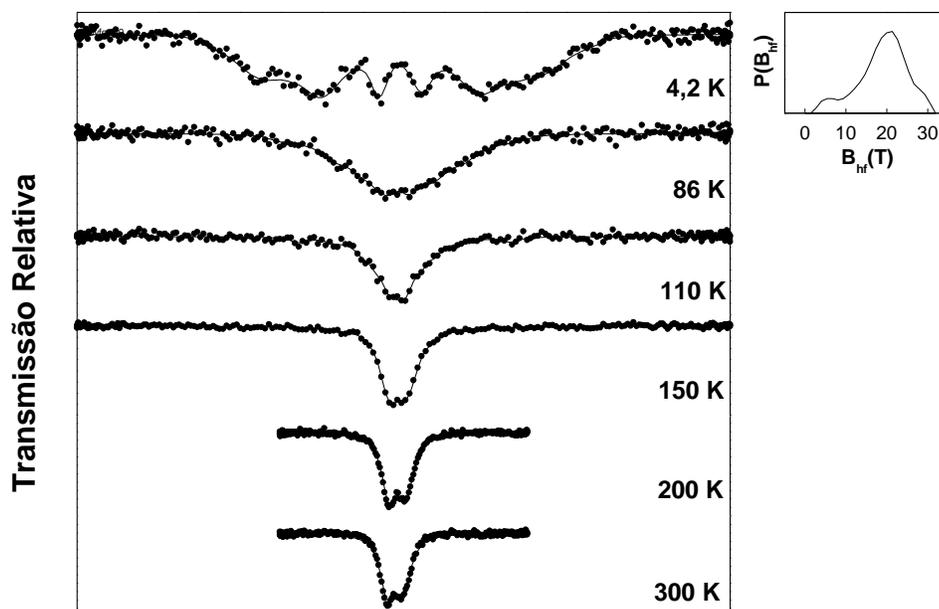


Figura 3.23. Espectros Mössbauer em função da temperatura da liga a-YFe₂-120 h isotermicamente tratada à 523 K por 6 h. A linha cheia é o resultado do ajuste. No lado superior direito a curva de DCMH para a medida a 4,2 K.

O conjunto de resultados apresentados é consistente com a formação de uma liga amorfa na composição próxima a do YFe₂, com temperatura de transição magnética reduzida relativamente ao composto (de $T_C=543$ K para $T_f < 100$ K), de acordo com o reportado na literatura (Buschow e colaboradores (1977), Rhyne e colaboradores (1976), Heiman e colaboradores (1976, 1979), Hadjipanayis e colaboradores (1989), Xia e colaboradores (1996), Nunes e colaboradores (1995), Passamani e colaboradores (1999)).

Conforme discutido, as medidas de EM com a aplicação de H_{ext} indicam o estabelecimento de uma estrutura magnética com uma distribuição de eixos de anisotropia locais, na liga a-YFe₂.

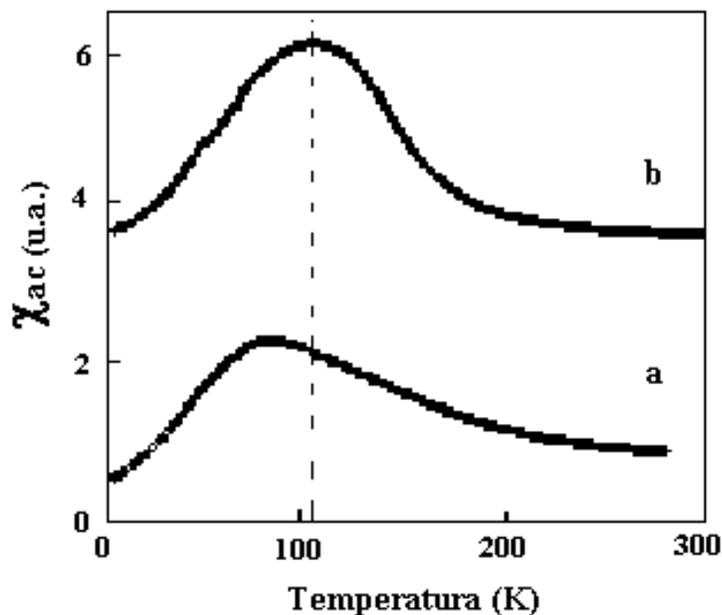


Figura 3.24. Curvas de $\chi_{AC}(T)$ a $f=129$ Hz para a amostra a-YFe₂ (120 h) anteriormente ao TT (a) e isotermicamente tratada por 6h a 523 K (b).

O comportamento da DCMH e da relação entre as intensidades das linhas $I_{2,5}$ com o $H_{ext.}$, na curva de magnetização com o campo magnético aplicado, o aspecto alargado do EM, associados aos resultados de Coey e colaboradores (1981) em filmes amorfos Y-Fe obtidos por “sputtering”, indicam a formação, após $t_m = 80$ h, de uma liga a-YFe₂ com estrutura magnética não colinear, em consonância com o reportado por Chappert e colaboradores (1981). Essa estrutura magnética pode admitir magnetização resultante não nula, mas reduzida comparativamente a colinear, como resultado de uma distribuição angular de momentos magnéticos atômicos.

Os argumentos conduzem, portanto, à adoção do modelo de estrutura magnética do tipo vidro de spin para a liga amorfa YFe₂ formada por mecanossíntese (Larica e colaboradores (1998)).

3.2.3- Sistema ErFe₂

i) Moagem em atmosfera de argônio

São apresentados na Figura 3.25 os EM do composto ErFe₂ submetido a moagem em atmosfera de argônio entre 2 h e 600 h, a 300 K.

Observa-se para $t_m \geq 10$ h a presença de uma componente quadrupolar, ajustada com uma distribuição de gradientes de campos elétricos. Os valores médios de DI e DQ são – 0,14 e 0,44 mm/s, respectivamente. Estes valores estão próximos dos reportados por Ghafari e colaboradores (1994) para a liga amorfa Er/Fe formada em filmes finos, com composição próxima de 1:2.

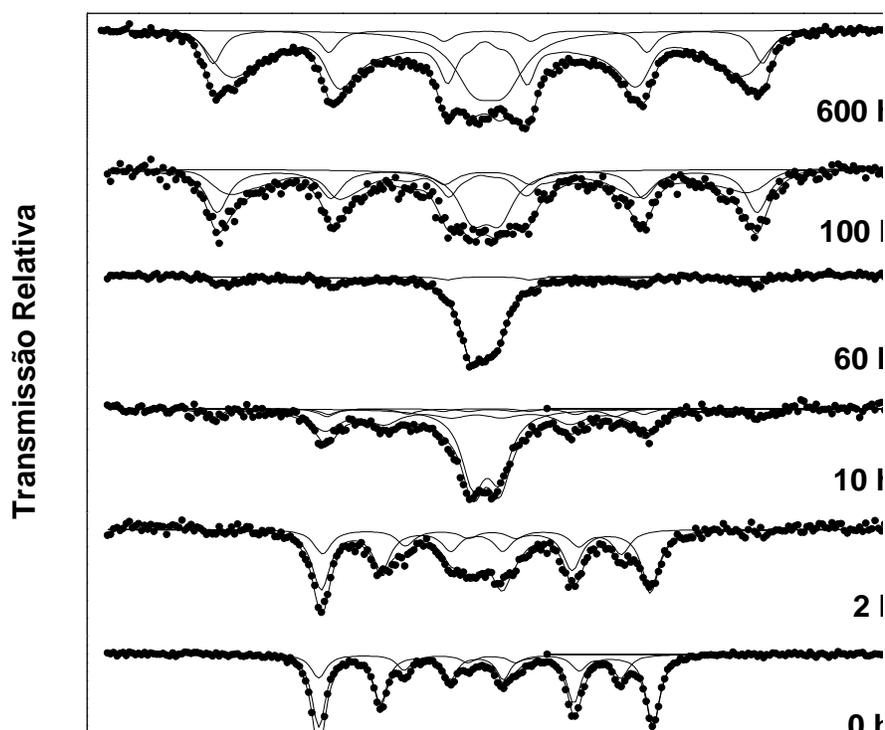


Figura 3.25. Espectros Mössbauer tomados a 300 K, do composto ErFe₂ moído em atmosfera de argônio, nos t_m indicados. As linhas cheias representam os subspectros ajustados.

Na amostra com $t_m=60$ h, o dubleto (α -ErFe₂) atingiu a fração volumétrica máxima 88 %, coexistente com a fase α -Fe, já identificada em $t_m=2$ h.

Os EM das ligas com $t_m \geq 100$ h são formados pelas fases α -ErFe₂, do Fe metálico e por uma terceira fase rica em Fe, com $\langle B_{hf} \rangle = 25,0$ T. Essa última é possivelmente formada da combinação da fase α -Fe com a do ErN.

A curva de magnetização $M(T)$, obtida com a balança de Faraday para a amostra de ErFe₂ moída por 60 h, é mostrada na Figura 3.26.

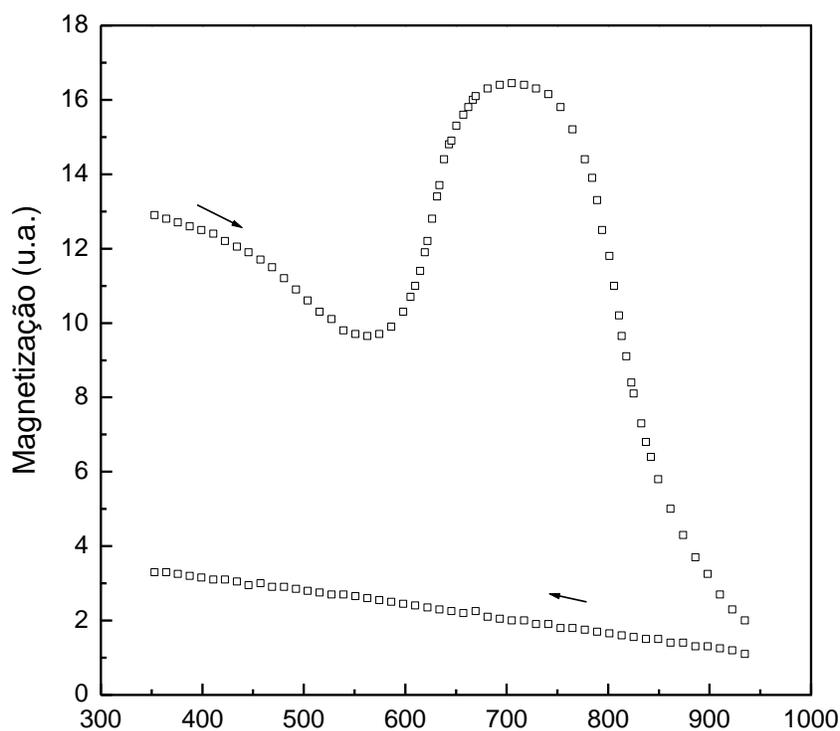


Figura 3.26. Curvas de magnetização obtidas pela balança de Faraday em função da temperatura para o composto ErFe₂ moído por 60 horas, em atmosfera de argônio. O símbolo (→) indica processo de aquecimento e (←) esfriamento.

Abaixo de ≈ 600 K, o comportamento da curva $M(T)$ se aproxima à de um ferromagneto convencional. Todavia, acima de 600 K observa-se um aumento pronunciado

nos valores da magnetização, gerando um pico alargado com máximo em torno de 720 K. A curva obtida durante o esfriamento da amostra apresenta valores de magnetização inferiores aos do aquecimento, indicando estar associado o máximo formado a 720 K a um processo irreversível, possivelmente à cristalização da fase α -ErFe₂.

O EM a 4,2 K obtido para o composto moído por 60 h em atmosfera de argônio, na Figura 3.27, apresenta duas componentes magnéticas: uma cristalina superposta a uma DCMH alargada. O sexteto cristalino foi ajustado com $B_{hf} = 34,5 (3) \text{ T}$, associado ao Fe metálico. A segunda fase, identificada pelo dubleto presente no EM a 300 K, apresentou $\langle B_{hf} \rangle = 23,0 (2) \text{ T}$ e valor mais provável 26,0 (2) T.

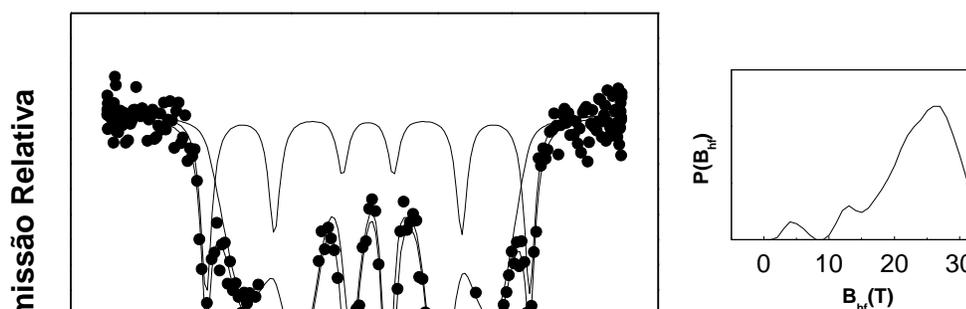


Figura 3.27. Espectro Mössbauer do composto ErFe₂ moído por $t_m=60$ h em atmosfera de argônio, tomado a 4,2 K (fonte à 300 K). Ao lado direito do espectro a distribuição de campos magnéticos hiperfinos.

Os resultados de medidas de suscetibilidade magnética AC versus temperatura para a amostra obtida com $t_m=60$ h são apresentados na Figura 3.28. A temperatura do pico na $\chi_{AC}(T)$ e os resultados de EM a 4,2 K estão de acordo com a temperatura de ordenamento magnético da liga amorfa α -ErFe₂ em torno de 190 K, como reportado por Cochrane e colaboradores (1978), para a liga amorfa formada de filmes.

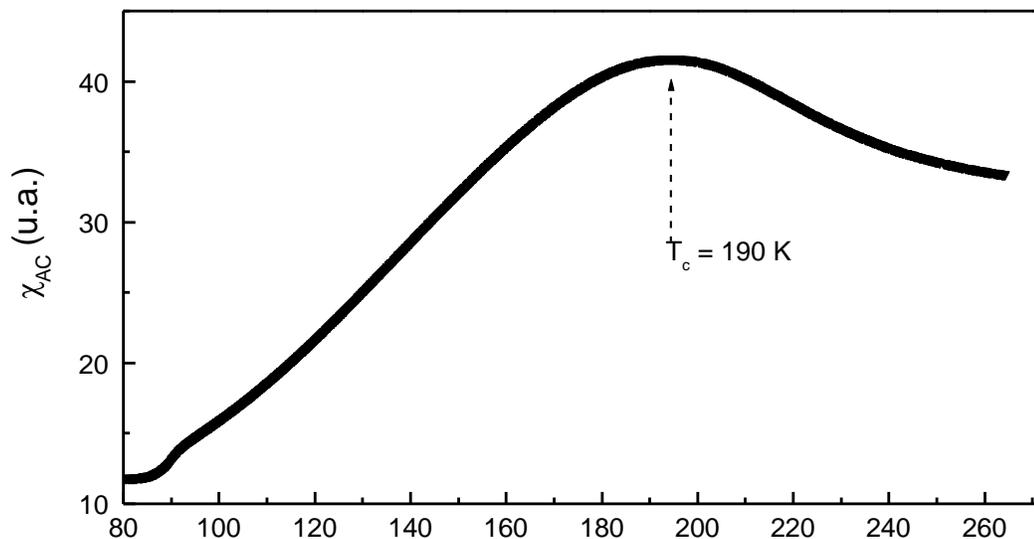


Figura 3.28. Curva de suscetibilidade magnética AC versus temperatura, à frequência 129 Hz, para o composto ErFe_2 submetido a moagem por 60 h em atmosfera de argônio.

ii) Moagem em atmosfera de nitrogênio (Amostra B)

O espectro Mössbauer da liga formada pela moagem do composto ErFe_2 em atmosfera de nitrogênio apresenta para $t_m=2$ h (Figura 3.29), uma componente quadrupolar com parâmetros hiperfinos similares aos observados para a amostra A, associada à fase $\alpha\text{-ErFe}_2$. A área relativa máxima desta fase é atingida com $t_m=20$ h (AR=56 %). Para a liga A, conforme discutido anteriormente, a fase $\alpha\text{-ErFe}_2$ compreendeu 88% do espectro total, em $t_m=60$ h.

Assim como observado para a amostra A, a fase $\alpha\text{-Fe}$ é identificada no DRX e no EM da liga B para $t_m>10$ h. O efeito de segregação do $\alpha\text{-Fe}$ é visto atingir um valor máximo, para a amostra B, em $t_m=50$ h, com 50% do volume total do Fe da liga, (Passamani e colaboradores (1999)).

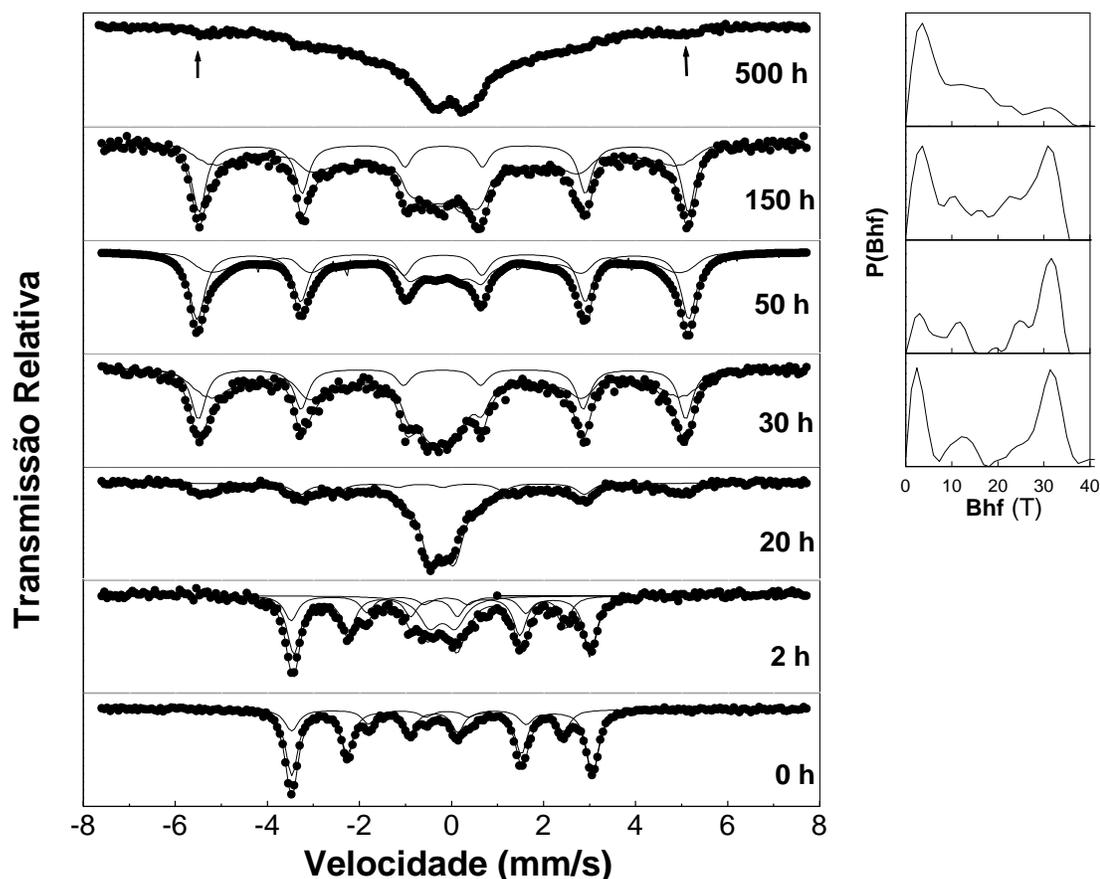


Figura 3.29. Espectros Mössbauer obtidos a 300 K, das amostras moídas a partir do composto ErFe_2 moído em atmosfera de nitrogênio, nos tm indicados. As linhas cheias representam os subspectros ajustados. Ao lado direito dos espectros encontram-se as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos.

Nas ligas formadas com $t_m \geq 30$ h, observa-se no EM uma fase identificada por uma distribuição de B_{hf} alargada, com VMP de parâmetros hiperfinos: $DI \approx 0,10$ mm/s e $B_{\text{hf}} \approx 31,5$ T. Esta fase é provavelmente constituída por átomos de Er e N incorporados na matriz do Fe. O alargamento da DCMH e a redução do VMP do B_{hf} com o aumento do t_m , indicam a difusão de átomos de Er e de N na matriz do Fe, formando uma liga Er-N-Fe.

O EM da amostra final tomado a 300 K (liga com $t_m = 500$ h), revela duas fases: uma do Fe metálico resultante do processo de segregação dos elementos constituintes do composto submetido à moagem, associada a um sexteto com valor mais provável de

$B_{hf} \approx 31,6$ T (indicado por setas na figura) e outra identificada por uma distribuição de doubletos, dominante no EM, atribuída a uma fase atômicamente desordenada Er-Fe-N. O subspectro alargado associado a esta última fase, sugere que a temperatura de ordenamento magnético esteja situada pouco acima de 300 K.

A curva $M(T)$ da amostra B (500 h) é apresentada na Figura 3.30. A dependência de $M(T)$ para $T > 500$ K é a esperada para uma material magnético com temperatura de transição ≈ 410 K (máximo de dM/dT).

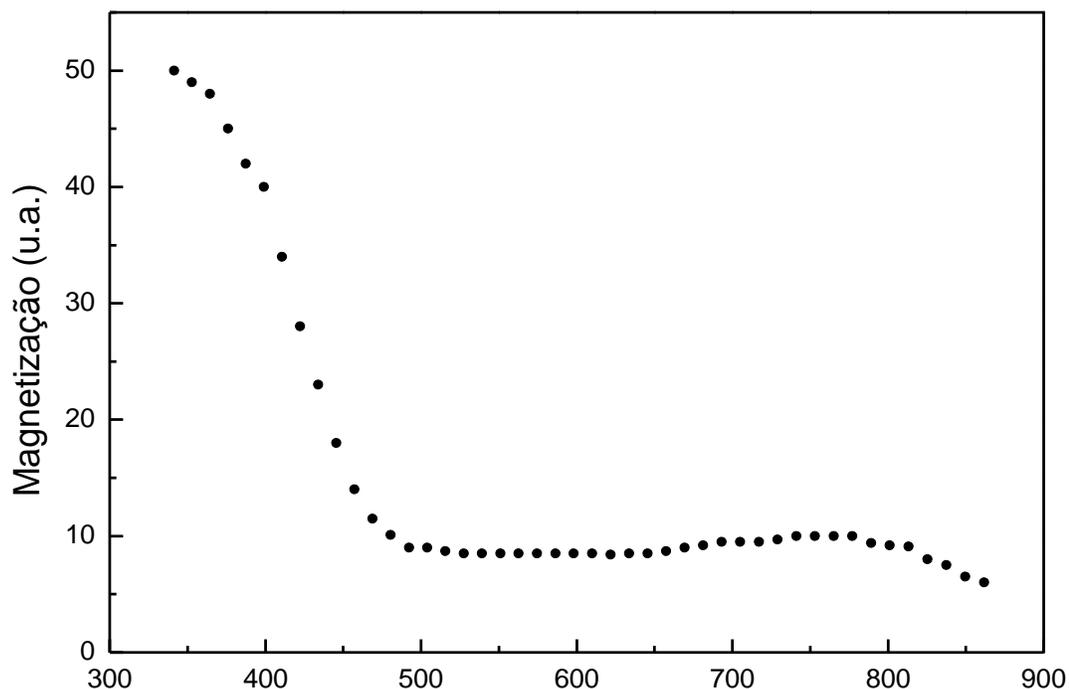


Figura 3.30. Curva de magnetização em função da temperatura para a liga formada pela moagem do composto ErFe_2 por 500 h em atmosfera de N_2 , medida com a balança de Faraday.

Essa fase possui então T_C superior à da $\alpha\text{-ErFe}_2$ (190 K). O máximo alargado entre 660 K e 870 K pode ser atribuído à cristalização da fase $\alpha\text{-Er-N-Fe}$.

iii) Moagem da mistura dos pós de Er e Fe na composição ErFe_2 , em atmosfera de nitrogênio (Amostra C)

Os espectros Mössbauer das amostras obtidas a partir da moagem dos pós de Er e de Fe metálicos, na proporção atômica 1:2 em atmosfera de N_2 , são apresentados na Figura 3.31.

Os EM das ligas produzidas entre $t_m=24$ e 68 h mostram a redução da área relativa da fase $\alpha\text{-Fe}$, concomitantemente com o aumento da participação de uma componente quadrupolar, com parâmetros hiperfinos similares aos da já mencionada fase $\alpha\text{-ErFe}_2$.

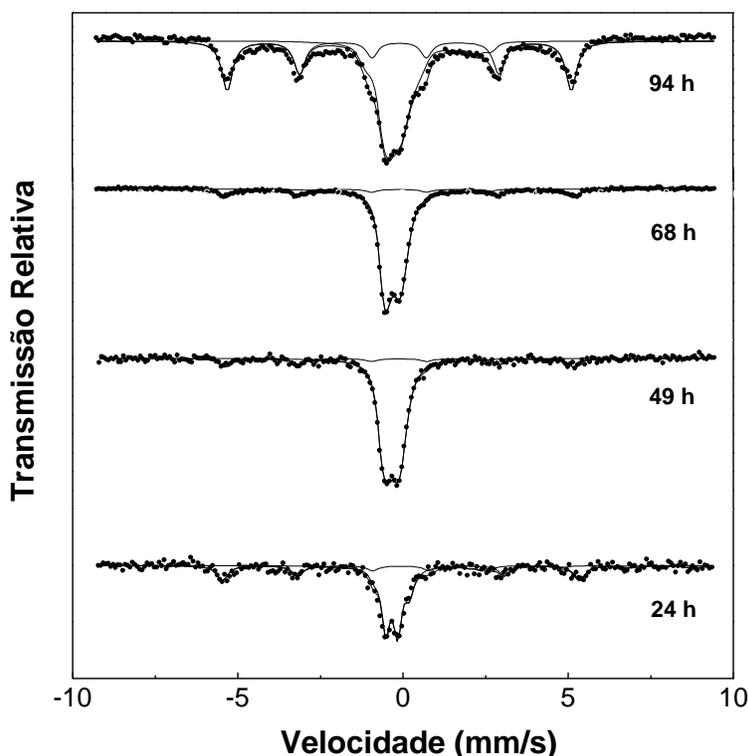


Figura 3.31. Espectros Mössbauer tomados a 300 K para a amostra C, obtida da moagem da mistura dos pós de Er e de Fe nas proporções atômicas 1:2, em atmosfera de nitrogênio e nos t_m indicados. As linhas cheias representam os subspectros ajustados.

Esta componente amorfa atinge área relativa máxima 87 % em $t_m=68$ h. Os EM mostram ainda um aumento na contribuição relativa da componente do $\alpha\text{-Fe}$ de 20 % a

cerca de 40% entre $t_m=68$ e 94 h. Esse efeito indica um processo cíclico de segregação durante a moagem.

Resumindo, os resultados de espectroscopia Mössbauer, suscetibilidade magnética, magnetização e DRX, revelam que as moagens realizadas a partir do composto ErFe_2 e da mistura dos pós de $\alpha\text{-Er}$ e de $\alpha\text{-Fe}$ (proporção 1:2), em atmosferas de argônio e nitrogênio, produzem:

a) Fases amorfas Er/Fe. A fase a- ErFe_2 observada por um dubleto nos EM à temperatura ambiente, apresenta temperatura de transição magnética (≈ 190 K) inferior à do composto cristalino ($T_C \approx 596$ K, Connolly e colaboradores (1972) e $T_C \approx 575$ K, Cochrane e colaboradores (1978), Rhyne e colaboradores (1976)), evidenciada por um máximo alargado na curva $\chi_{AC}(T)$ para a liga produzida com $t_m=60$ h (Figura 3.29). Os resultados reportados por Rhyne e colaboradores (1976) para a liga amorfa a- ErFe_2 formada em filmes finos indicam $T_C=135$ K e por Cochrane e colaboradores (1978) ≈ 165 K

b) A precipitação da fase $\alpha\text{-Fe}$ é mais pronunciada e ocorre com tempo de moagem menor, quando a moagem é realizada em atmosfera de nitrogênio;

c) A fase a- ErFe_2 é obtida em t_m mais curtos quando a moagem é realizada em atmosfera de argônio. A presença residual de N_2 produz uma fase do ErN após a segregação dos constituintes do composto;

d) A fase amorfa do Er-Fe-N, formada com $t_m=500$ h, por recombinação das fases segregadas na moagem do composto em atmosfera de nitrogênio (Figura 3.30), possui temperatura de ordenamento magnético em torno de 410 K.

3.2.4-Sistema GdFe₂

Os resultados de DRX e EM para a moagem do composto GdFe₂ em atmosfera de argônio (Biondo e colaboradores (1977)), revelaram um drástico processo de segregação iniciando-se a $t_m=1$ h. A contribuição máxima da fase do α -Fe segregado foi observada em $t_m=25$ h (69% do volume total de Fe). Os resultados de DRX e EM sugeriram ter o processo de segregação formado uma fase do α -Fe contendo átomos de Gd incorporados.

O aumento do t_m conduziu à reação dos componentes segregados. O EM obtido para a liga produzida com $t_m=276$ h foi ajustado por uma DCMH alargada, indicando a formação de uma liga amorfa GdFe₂ com, $\langle B_{hf} \rangle \approx 26,3$ T (4,2 K) e $T_{ord} > 300$ K. Esse valor de $\langle B_{hf} \rangle$ é superior ao obtido para o composto GdFe₂ ($\approx 21,5$ T e $\approx 20,4$ T a 4,2 K) e próximo ao da liga amorfa GdFe₂ formada em filmes finos (25 (9) T) (Cochrane e colaboradores (1978) e Forester e colaboradores (1976)).

3.2.5-Sistema ScFe₂

A moagem do composto ScFe₂ foi efetuada em t_m de até 116 h (Passamani e colaboradores (1995), Xia e colaboradores (1996)). O EM para essa amostra foi ajustado com os parâmetros hiperfinos $\langle DI \rangle \approx -0,15$ mm/s e $\langle DQ \rangle \approx 0,4$ mm/s, atribuídos a uma fase amorfa a-ScFe₂. O $\langle B_{hf} \rangle$ dessa fase, obtido por medidas de EM a 4,2 K ($\langle B_{hf} \rangle \approx 18$ T), apresentou-se com um valor superior ao do composto cristalino ($B_{hf} \approx 16$ T).

As medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas com a aplicação de campo magnético entre 1 T e 5 T para a liga com $t_m=116$ h, mostraram a redução do VMP do B_{hf} na DCMH e das intensidades relativas das linhas 2 e 5 ($I_{2,5}$), até valores nulos com o aumento do H_{ext} . Esses resultados indicam serem de natureza ferromagnética as interações

predominantes na liga a-ScFe₂, diferentemente do observado no sistema a-YFe₂. O T_C medido para a liga a-ScFe₂ (≈250 K), é inferior ao do composto ordenado (≈540 K). O valor da magnetização de saturação da liga amorfa, superior à do composto, é compatível com uma estrutura magnética com intensidades das interações de trocas magnéticas superiores ao do composto, na liga a-ScFe₂.

3.3- Análise geral das propriedades físicas das ligas formadas por moagem

3.3.1- A ordem química e topológica

Os resultados das investigações realizadas nos sistemas formados por mecanossíntese apresentadas neste capítulo, permitiram avaliar a eficiência da aplicação desta técnica aos compostos TRFe₂ (TR: Gd, Dy, Y e Er) e ScFe₂, ou às misturas desses componentes na proporção atômica 1:2, à formação das respectivas ligas amorfas.

As análises dos resultados experimentais da liga a-YFe₂, obtida a partir da moagem do respectivo composto, são consistentes com a formação de uma liga amorfa monofásica na composição do YFe₂, sem segregação dos componentes.

A liga amorfa a-Gd/Fe foi produzida da recombinação dos constituintes do composto após segregação, com 62 at % de Fe, em t_m=276 h.

A constituição da fase amorfa a-ErFe₂ pela moagem do composto ErFe₂ em atmosfera de nitrogênio ocorreu a partir de t_m=2h, com a segregação dos componentes do composto e formação do ErN, como observado pelo DRX e EM. A posterior recombinação dos elementos segregados conduziu a uma fase amorfa Er-Fe-N em longos t_m (500 h), de acordo com o EM.

A moagem do composto ErFe_2 em atmosfera de argônio também resultou na formação da fase amorfa $a\text{-ErFe}_2$, com área relativa máxima no EM para $t_m=60$ h. O aumento do t_m , após a constituição da fase amorfa $a\text{-ErFe}_2$, conduziu à segregação dos constituintes. A partir de então, verificou-se até $t_m=600$ h, a redução da área relativa dos componentes segregados com o acréscimo do t_m , em favor de uma fase desordenada rica em Fe.

A moagem dos pós de Er e Fe metálicos na composição do ErFe_2 , em atmosfera de nitrogênio, resultou numa liga formada por uma fase amorfa $a\text{-ErFe}_2$, com segregação dos componentes dessa fase, mais pronunciada para $t_m \geq 68$ h.

A moagem do composto DyFe_2 também resultou na segregação dos componentes e na formação das fases $\alpha\text{-Fe}$ e DyN . O aumento do t_m acima de 10 h, conduziu à formação de uma fase amorfa $a\text{-DyFe}_2$ e fases nanocristalinas do DyN e do $\alpha\text{-Fe}$.

A aplicação da técnica de mecanossíntese à mistura dos pós de Dy e Fe metálicos resultou, entre outras, numa fase nanocristalina do DyN . A liga formada com $t_m=200$ h mostrou-se composta por uma fase amorfa $a\text{-DyFe}_2$, de acordo com o DRX e EM. A fase amorfa mais homogênea no sistema DyFe_2 foi a formada pela moagem da mistura dos pós metálicos, de acordo com os resultados de EM.

Nas moagens efetuadas em atmosfera de nitrogênio, o processo de segregação, induzido pela presença dos átomos de nitrogênio na estrutura dos compostos ErFe_2 e DyFe_2 , propiciou a formação das fases ErN e DyN , respectivamente. Posteriormente, a recombinação das fases segregadas conduziu a uma fase amorfa em ambos os sistemas.

Portanto, podemos inferir que:

a) É possível a formação de fases amorfas TRFe_2 pela aplicação da técnica de mecanossíntese aos compostos e misturas na composição TR_pFe_2 ;

b) As fases a- ErFe_2 e a- DyFe_2 apresentam-se mais homogêneas, quando a moagem é realizada a partir das misturas dos pós dos componentes (68 h e 200 h, respectivamente), sem importante segregação dos constituintes;

c) Os compostos TRFe_2 (TR: Gd, Dy e Er) são aparentemente mais susceptíveis à segregação dos componentes durante a moagem, do que aqueles formados com pseudo-terras-raras (Y,Sc).

Verifica-se de modo geral, portanto, a real possibilidade de produção de ligas amorfas TRFe_2 , pela aplicação da técnica de mecanossíntese aos compostos TRFe_2 , ou às misturas dos pós metálicos correspondentes, na proporção do composto, em diferentes atmosferas de moagem.

3.3.2- As estruturas magnéticas

Apresentamos na Figura 3.32 as temperaturas de transição magnéticas dos compostos (T_C) e das ligas amorfas TRFe_2 (T_{ord}), produzidas por diversas técnicas (Guimarães e colaboradores (1971), Buschow e colaboradores (1977), Heiman e colaboradores (1976), Rhyne e colaboradores (1976), Heiman e colaboradores (1979), Hadjipanayis e colaboradores (1989)).

São incluídas para comparação as T_{ord} das ligas a- TRFe_2 preparadas por mecanossíntese (Larica e colaboradores (1995), Nunes e colaboradores (1995), Passamani e colaboradores (1995, 1998, 1999), Xia e colaboradores (1996), Biondo (1997)).

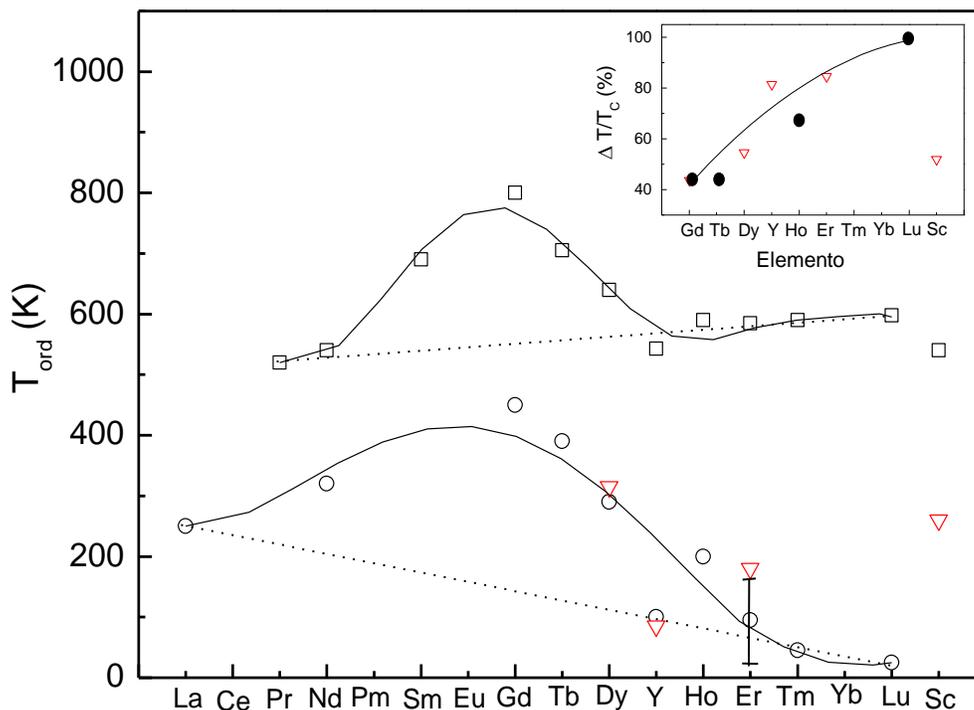


Figura 3.32. Comportamento de T_{ord} na série $TRFe_2$ para os compostos (\square), ligas amorfas formadas por mecanossíntese (∇) e ligas amorfas produzidas por outras técnicas (O). No detalhe as variações $\Delta T/T_C$ ($\Delta T = T_C - T_{ord}$) para a série amorfa produzida por moagem (∇) e por outras técnicas (\bullet). As linhas são guias para orientação visual.

No detalhe da Figura 3.32, observamos as variações relativas $\Delta T/T_C$ ($\Delta T = T_C - T_{ord}$), onde T_C é a temperatura de Curie do composto $TRFe_2$ e T_{ord} a de transição magnética da correspondente liga amorfa).

Com o mesmo objetivo, incluímos os valores dos $\langle B_{hf} \rangle$ das ligas a- $TRFe_2$ produzidas por mecanossíntese (Nunes e colaboradores (1995), Larica e colaboradores (1995), Passamani e colaboradores (1995), Xia e colaboradores (1996), Biondo e colaboradores (1997), Zahnan e colaboradores (1998), Passamani e colaboradores (1998, 1999)) na Figura 3.33, junto aos dos compostos $TRFe_2$ e aos das ligas amorfas $TRFe_2$ formadas por outras técnicas (Rhyne e colaboradores (1979), Alperin e colaboradores

(1974, 1977, 1978), Cullen e colaboradores (1978), Heiman e colaboradores (1979), Wright e colaboradores (1980), Hadjipanayis e colaboradores (1980), Chappert e colaboradores (1981)). Os $\langle B_{hf} \rangle$ foram medidos por espectroscopia Mössbauer a 4,2 K.

As variações relativas $\Delta B_{hf}/B_{hf}$, onde $\Delta B_{hf}/B_{hf} = [B_{hf}(\text{composto}) - B_{hf}(\text{amorfo})]/B_{hf}(\text{composto})$ (composto) encontram-se no detalhe da Figura 3.33.

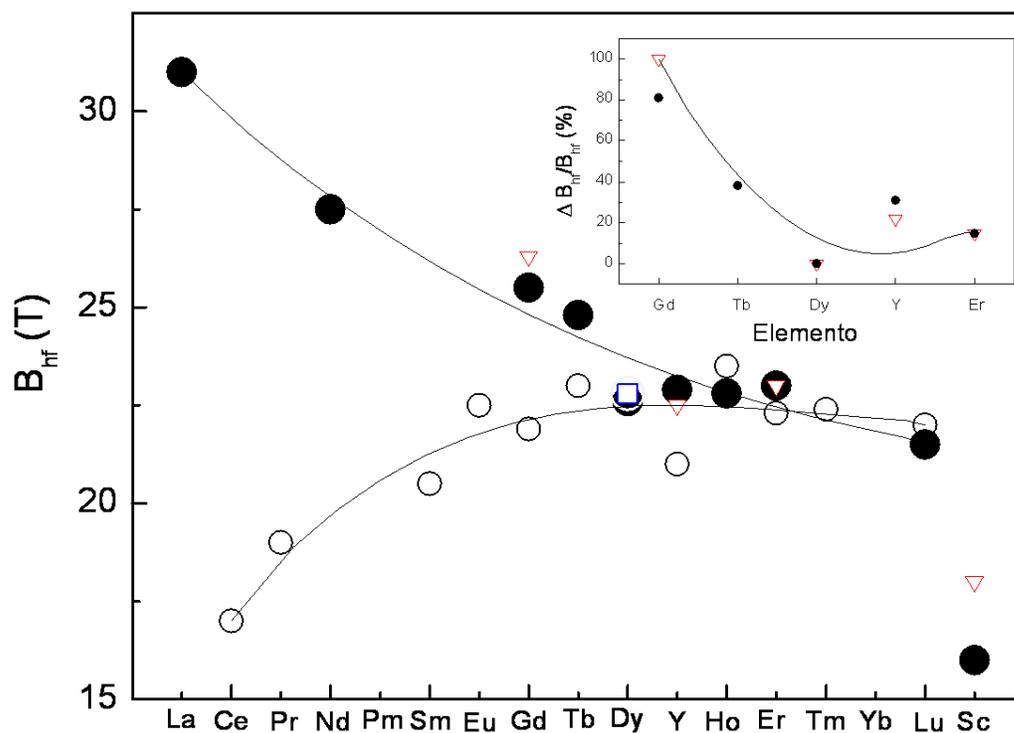


Figura 3.33. Comportamento dos B_{hf} obtidos por espectroscopia Mössbauer a 4,2 K para os compostos $TRFe_2$ (O), ligas amorfas $TRFe_2$ obtidas por mecanossíntese (V) e ligas amorfas $TRFe_2$ formadas por outras técnicas (●). O B_{hf} para a liga a-DyFe₂ formada por moagem foi obtido a 135 K (□). No detalhe, o comportamento dos $\Delta B_{hf}/B_{hf}$ na série TR_pFe_2 , onde $\Delta B_{hf}/B_{hf} = [B_{hf}(\text{amorfo}) - B_{hf}(\text{composto})]/B_{hf}(\text{composto})$ na série dos TR_pFe_2 . As linhas são guias para a orientação visual.

Verifica-se preliminarmente no gráfico da Figura 3.32 um valor máximo na T_{ord} em cada uma das curvas para o composto $GdFe_2$ e a sua correspondente liga amorfa.

A redução da temperatura de transição magnética das ligas amorfas, relativamente aos respectivos compostos, é um comportamento geral. Entretanto, observa-se no detalhe

da mesma figura, que $\Delta T/T_C$ experimenta um crescimento na série dos TR do a-GdFe₂ ao a-LuFe₂

Especificamente para a série dos compostos com TR não magnéticos La, Y e Lu identifica-se uma tendência de aumento de T_{ord} do La ao Lu e o oposto na série amorfa.

De acordo com a Figura 3.33, os valores dos B_{hf} mostram uma tendência crescente na série dos compostos TR_LFe₂, a partir do La. Após o TbFe₂, os valores do B_{hf} experimentam um decréscimo suave na série do TR_PFe₂, até o LuFe₂.

Os valores dos B_{hf} se apresentam com uma acentuada e contínua redução na série amorfa, desde valores pouco inferiores ao do α -Fe para o a-LaFe₂ (31 T) até o a-LuFe₂. Verifica-se ainda uma tendência de aumento do B_{hf} com a amorfização, de modo geral, para as ligas TRFe₂ com TR posicionados à esquerda do Tb. Para o lado dos TR_PFe₂, do Gd ao Er, constata-se a redução do $\Delta B_{hf}/B_{hf}$, de acordo com o gráfico em detalhe, na Figura 3.33.

De forma geral, os gráficos das Figuras 3.32 e 33 mostram a proximidade dos valores das T_{ord} e os dos $\langle B_{hf} \rangle$ das ligas amorfas produzidas por mecanossíntese com os das formadas por outras técnicas, exceção ao a-ScFe₂.

Conforme anteriormente mencionado, as estruturas cristalinas e as propriedades magnéticas das ligas amorfas podem se apresentar dependentes da técnica e das condições de preparação da liga. Como exemplo, por técnicas de *melt-spinning* a liga amorfa YFe₂ mostrou-se ferromagnética com $T_C \approx 270$ K, enquanto que por evaporação térmica e *sputtering* ela se apresentou com uma estrutura do tipo vidro de spins, $T_{ord} \approx 55-70$ K (Murani e colaboradores (1982), Chappert e colaboradores (1981), Coey e colaboradores (1981), Kazama e colaboradores (1980), Heiman e colaboradores (1979), Pickart e colaboradores (1974)).

De acordo com Buschow e colaboradores (1981), as ligas amorfas TRFe_2 não devem ser entendidas como sendo formadas necessariamente por um arranjo atômico perfeitamente aleatório. Dependendo da técnica de produção utilizada e dos elementos constituintes, elas podem ser produzidas com diferentes composições locais e algum nível de ordem de curto alcance (ordem composicional de curto alcance - CSRO).

Considerando-se o comportamento da entalpia de formação dos compostos TRFe_2 na série completa (Miedema (1973, 1976)), é esperado que a mudança do TR no composto TRFe_2 conduza à formação de ligas amorfas com diferentes níveis de CSRO.

O fato do calor de mistura encontrado ser mais positivo para o lado do La, na série TRFe_2 , propicia a formação de pares Fe-Fe na liga amorfa. Esse efeito pode privilegiar o estabelecimento de estruturas magnéticas colineares nas ligas a- TR_LFe_2 e pode ser a razão para a tendência de aumento do $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ na série amorfa entre os TR: Lu e La (Figura 3.33). Assim, a relação entre o raio atômico e o B_{hf} , na série das ligas amorfas TRFe_2 , não deve implicar numa dependência direta do momento magnético do Fe com o tamanho do TR, mas sim do B_{hf} com o μ_{Fe} , de acordo com o reportado por Heiman e colaboradores (1979) para o LuFe_2 , YFe_2 e LaFe_2 e por Buschow (1981) para a liga amorfa $\text{Er}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}$.

O comportamento da CSRO na série dos compostos TRFe_2 acaba por exercer indiretamente uma importante influência no tipo de estrutura magnética estabelecida na correspondente liga amorfa. Essas mudanças de estruturas magnéticas são refletidas pelo parâmetro $\delta = \Delta/J$, onde $\delta \approx 0,8$ é o divisor entre os estados ferromagnético e vidro de spins (Heiman e colaboradores (1979)).

Nas ligas amorfas formadas com terras-raras leves e portanto com os calores de misturas mais positivos, é de se esperar o aumento da interação de troca $J_{\text{Fe-Fe}}$. É o que

ocorre para a liga a-La_{0,31}Fe_{0,69}, onde a formação de pares Fe-Fe conduzem a valores de δ inferiores a 0,8 (Heiman e colaboradores (1979)). No entanto, na liga amorfa produzida em filmes finos a-Y_{0,33}Fe_{0,67} (calor de mistura mais negativo que a a-LaFe₂), as flutuações no campo de troca magnética são fortes (Heiman e colaboradores (1979) (estrutura do tipo vidro de spins). Como o calor de mistura negativo nas ligas TR_P-Fe favorece a formação de pares TR-Fe, esta pode ser a razão da liga a-YFe₂ atingir $\delta \approx 0,9$ e se formar numa estrutura com flutuações no campo de troca magnético (ΔJ).

As flutuações em J , mais intensas para a liga com estrutura do tipo vidro de spins a-LuFe₂ que para a a-YFe₂ (Heiman e colaboradores (1979)), justificam então o maior valor de $\Delta T/T_C$ na série dos a-TRFe₂. De fato, os resultados de medidas de magnetização e de EM reportados (Heiman e colaboradores (1979)) para a liga a-LuFe₂, revelaram valores de T_C e B_{hf} inferiores aos obtidos para a a-YFe₂.

O aumento do B_{hf} observado na série amorfa TRFe₂, do Lu ao La, pode estar associado então à tendência de formação de pares Fe-Fe para as ligas a-TR_LFe₂. Além disso, esse comportamento, observado para o B_{hf} das ligas TRFe₂ amorfas relativamente aos compostos, também é consistente com a redução das distâncias interatômicas Fe-Fe na liga amorfa. Essa redução é mais efetiva para as ligas TR_LFe₂, provavelmente devido ao maior raio atômico dos TR_L comparativamente aos dos TR_P (Cargill e colaboradores (1975), Heiman e colaboradores (1979)). De acordo com Buschow e colaboradores (1981), a forte variação do B_{hf} com o TR na série a-TRFe₂ reflete principalmente a evolução dos momentos magnéticos do Fe na liga.

Os resultados reportados na literatura revelam a tendência de formação de estruturas magnéticas com distribuição de eixos de anisotropias locais em ligas a-TR_PFe₂, como se

observa pelos trabalhos realizados por Taylor e colaboradores (1978), Tappert e colaboradores (1996), Szimanski e colaboradores (2002), Rhyne e colaboradores (1974), Pickart e colaboradores (1974) Heiman e colaboradores (1979), Wright e colaboradores (1980), Chappert e colaboradores (1981), Perera e colaboradores (1996), Fleury-Frenette e colaboradores (2000) e apresentados no Apêndice. As frustrações nas interações de trocas magnéticas, oriundas da desordem atômica estabelecida pela moagem (Mydosh (1996)), favorecem o aumento de δ e a redução da temperatura de transição magnética. O comportamento de δ é refletido na variação do $\Delta T/T_c$ na Figura 3.32.

Uma das exceções na série TR_pFe_2 é a liga com maior T_{ord} (a liga a-GdFe₂), a qual tem se apresentado com estrutura magnética colinear em filmes (Yano e colaboradores (2000), Wright e colaboradores (1980), Taylor e colaboradores (1978), Pickart e colaboradores (1975), Orehotzky e colaboradores (1972)), Edwards e colaboradores (1976), Rhyne e colaboradores (1974)). Esta estrutura magnética é consistente com o maior valor do $\Delta B_{hf}/B_{hf}$ e o menor valor de $\Delta T/T_c$ da série TR_pFe_2 (junto ao da liga ferrimagnética TbFe₂ (Rhyne e colaboradores (1976))). Contrastam ambos os valores mencionados, com os obtidos para as ligas formadas com estruturas magnéticas não colineares (Dy, Y, Er e Lu), como se observa nas Figuras 3.32-33.

O ScFe₂ exibe um comportamento similar ao $Zr_{1-x}Fe_x$ de acordo com Ghafari e colaboradores (1988). Os resultados são consistente com a tendência de formação de CSRO e estrutura do tipo vidro de spins para $x \approx 0,9$ e ferromagnética para $0,4 < x < 0,8$ (Moorjani e colaboradores (1984)). A liga amorfa ScFe₂ ferromagnética produzida por mecanossíntese apresentou um aumento do B_{hf} , de 16 T para 18 T, relativamente ao composto. No entanto, este valor é inferior ao observado para a liga a-LaFe₂ (31 T). Esse resultado e a

magnetização de saturação mais intensa na liga amorfa, indicam um aumento nas interações de trocas magnéticas, relativamente ao composto.

Os resultados apresentados neste capítulo permitem-nos concluir que, embora as ligas amorfas TR_pFe_2 sejam formadas com B_{hf} próximo ao do composto TR_pFe_2 , o nível de desordem atômica atingido com a aplicação da técnica de amorfização tende a desfavorecer a orientação paralela dos momentos magnéticos nestes sistemas. Este efeito resulta no aumento das flutuações das interações de trocas magnéticas e na redução mais efetiva na temperatura relativa de ordem magnética ($\Delta T/T_C$) para as ligas amorfas $TRFe_2$ formadas com TR_p que para as com TR_L . Nas ligas $a-TR_LFe_2$ a atração Fe-Fe justifica os altos valores dos campos magnéticos hiperfinos. Nas ligas TR_pFe_2 , o valor de ΔH e a tendência de formação de pares TR-Fe resulta no estabelecimento de estruturas magnéticas não colineares, com flutuações nos campos magnéticos de troca, quando a estrutura for química e topologicamente desordenada.

Capítulo 4

A solubilidade do sistema Pb-Fe

Apresentamos, neste capítulo, os resultados das investigações realizadas durante o processo de produção da liga Pb_xFe_{1-x} , por meio das técnicas de mecanossíntese e de condensação dos vapores de Fe e de Pb em substrato frio.

Ligas formadas por mecanossíntese

As amostras foram produzidas a partir da mistura dos pós ultrapuros (99,999%) de Pb e de Fe metálicos nas proporções requeridas, através da aplicação da técnica de mecanossíntese, em atmosfera de argônio e com dois tipos de moinhos.

Nas moagens realizadas em tempos curtos, investigamos as propriedades calorimétricas do sistema Fe/Pb, num amplo intervalo de composições: Pb_x-Fe_{1-x} ($0,02 \leq x \leq 1$).

As amostras desta série foram produzidas com um moinho SPEX 8000, utilizando-se como ferramenta de moagem duas esferas de aço de alta dureza e razão entre as massas das esferas e da amostra 7:1. Excepcionalmente, uma das amostras de Pb puro foi moída num vial com duas esferas, ambos de carbeto de tungstênio e relação entre as massas das esferas e da amostra 6:1

As moagens em tempos longos ($t_m > 600$ h) foram efetuadas por um moinho Renard MPV-1, com um cilindro de aço como ferramenta. Foram mantidas as relações entre a massa do cilindro e das amostras em 20:1.

Para a caracterização e a investigação das propriedades das amostras originadas da moagem foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X, de calorimetria

exploratória diferencial (DSC), de suscetibilidade magnética AC e de espectroscopia Mössbauer, instalados nos LEMAG.

As ligas formadas em tempos de moagem longos foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X com energia dispersiva. Os resultados indicaram, dentro da resolução da técnica, a presença do Fe e do Pb nas concentrações desejadas.

Os tratamentos térmicos efetuados às temperaturas e atmosferas requeridas são, caso a caso, descritos no texto.

Ligas formadas por codeposição de vapores em substrato frio

As ligas Fe/Pb obtidas por evaporação foram produzidas através de um programa de colaboração, no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

A codeposição foi realizada no interior de um criostato de He, por evaporação térmica do Fe (enriquecido em 90% por ^{57}Fe) e do Pb (99,999% de pureza). A espessura do filme obtido foi menor ou igual a 200 nm. Os detalhes do aparato experimental são reportados por Passamani e colaboradores (1996).

Os filmes foram analisados *in situ* por espectroscopia Mössbauer em geometria de transmissão, no intervalo de temperaturas entre 7 K e 300 K, com uma fonte ^{57}Co em matriz de Rh com 50 mCi.

4.1-As propriedades calorimétricas das ligas formadas a partir da moagem das misturas Pb_x-Fe_{1-x} , $0,02 \leq x \leq 1$.

4.1.1 – Moagem do Pb metálico puro com esferas e vial de aço

Com o objetivo de investigar o efeito do tempo de moagem no refinamento de partículas do Pb, procedemos inicialmente a moagem do pó de Pb metálico ultrapuro (99,999%).

São apresentadas na Figura 4.1 as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a amostra constituída pelo pó de Pb metálico, moída por esferas em vial de aço, nos tempos de moagem indicados e à taxa de aquecimento 20 K/min.

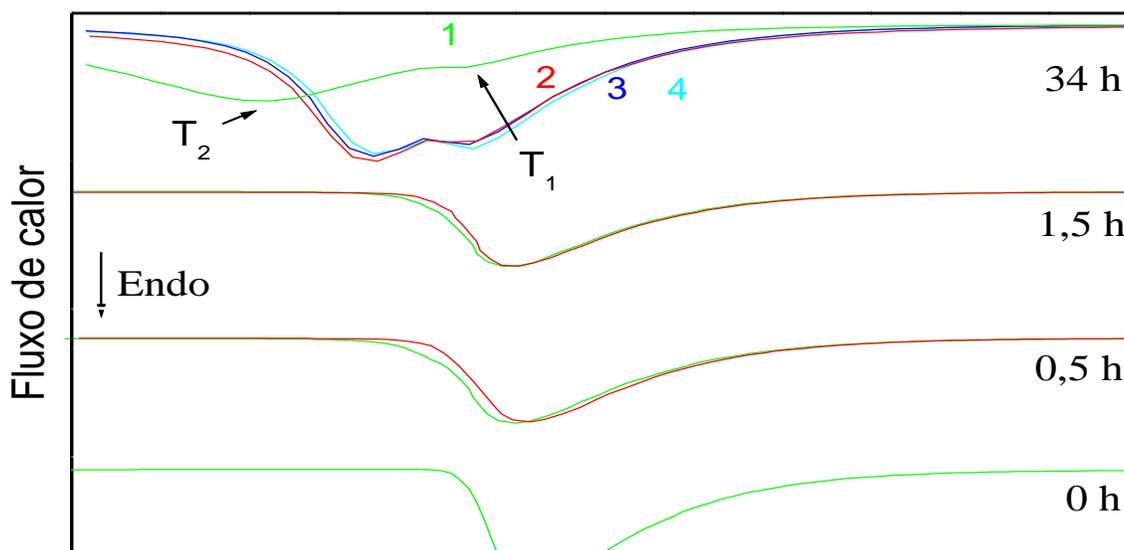


Figura 4.1. Curvas de DSC do Pb metálico em pó moído por vial e esferas de aço por: 0,5; 1,5 e 34 h, comparadas com a do pó de Pb anterior a moagem (0h). As medidas foram efetuadas entre 300 K e 773 K nos aquecimentos subsequentes: 1, 2, 3 e 4 indicados, à taxa de aquecimento 20 K/min. T₁ e T₂ são os valores mais prováveis (VMP) das temperaturas dos dois máximos de fusão.

A curva de DSC para a amostra formada com $t_m=0,5$ h, mostra o pico endotérmico de fusão à temperatura pouco inferior a do Pb metálico (T_1), durante a primeira varredura ($T_1=602,0$ (3) K). Após o segundo aquecimento a temperatura deste máximo sofreu um pequeno deslocamento para a região de altas temperaturas, mantendo-se ainda centrado a temperatura pouco inferior a de fusão do Pb metálico. Um comportamento similar é observado na medida de DSC para a amostra com 1,5 h de moagem.

A DSC para a amostra com $t_m=34$ h é composta por dois máximos também alargados: o primeiro centrado à $T_1=601,3$ (3) K (pico Pb_1) e o segundo a $T_2=595,0$ (3) K (pico Pb_2). O pico situado à temperatura inferior sofre um estreitamento e deslocamento mais efetivo para temperaturas mais elevadas, no segundo aquecimento. Nas medidas efetuadas nos dois aquecimentos subsequentes, estes se mantem com o mesmo aspecto e temperaturas muito próximas. As temperaturas de fusão de ambos os picos são ainda inferiores ao do Pb metálico, sugerindo a formação de fases do Pb termicamente estáveis.

O difratograma de raios X e o espectro Mössbauer para os pós de Pb moídos por 34 h, revelaram, respectivamente, os picos de difração de Bragg alargados da fase bcc do Fe e uma componente magnética ajustada por um sexteto, com os parâmetros hiperfinos do α -Fe. Esses resultados são consistentes com a contaminação da amostra pela ferramenta de moagem. As análises de DRX dessa amostra não revelaram a formação de óxidos.

As curvas de DSC provenientes da amostra produzida pela moagem do Pb em vial com esferas, ambos de carbeto de tungstênio, mostraram somente um único pico de fusão do Pb alargado, reversível com o reaquecimento. Os difratogramas de raios X eram constituídos apenas pelos PDB da estrutura fcc do Pb.

A observada dependência da temperatura de fusão das partículas de Pb com o t_m é consistente com a redução dos tamanhos de partículas e tem sido investigada a partir da década de 50 (Tagagi (1954), Blackman (1959), Wronski (1967), Coombes (1972), Buffat (1976) e colaboradores).

Uma relação aceita para a dependência do raio (R) da partícula livre com a temperatura de fusão foi estabelecida por Pawlow (1909), conhecida como Efeito Termodinâmico de Tamanho:

$$\frac{T_B - T_F}{T_B} = \frac{2}{\rho_S L R} \left[\gamma_{SV} - \gamma_{LV} \left(\frac{\rho_S}{\rho_L} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (4.1)$$

Na expressão (4.1), T_B é a temperatura de fusão da partícula macroscópica ou do sólido, ρ é a densidade, L é o calor latente, R o raio da partícula, γ_{SV} e γ_{LV} são respectivamente, as energias de superfícies da partícula nos estados sólido e líquido.

Os trabalhos reportados por Ben David e colaboradores (1995) apontaram para a ocorrência de temperaturas de fusão do Pb iniciando desde 600,5 K para partículas com $R \approx 50$ nm, e redução a até 410 K, com a diminuição dos tamanhos de partículas

De modo geral, essa redução da temperatura de fusão com R , em sistemas compostos por nanopartículas livres (Tagagi e colaboradores (1954), Hasegawa e colaboradores (1980), Jiang e colaboradores (1998), Morishige e colaboradores (1999)), vem acompanhada da diminuição da sua entalpia de fusão (Unruh e colaboradores (1993, 1994)).

Além do efeito de tamanho, outros fatores são considerados no estabelecimento da temperatura de fusão de pequenas partículas. Lereah e colaboradores (1990), Cheyssac e

colaboradores (1988), Kofman e colaboradores (1994) realizaram estudos da fusão de sistemas constituídos por pequenas partículas não esféricas de Pb, revelando a presença de uma camada superficial de Pb, fundindo-se a temperaturas inferiores à de fusão do seu núcleo. Ben David e colaboradores (1995) também constataram que partículas pequenas de Pb podem apresentar uma camada líquida envolvente, à temperaturas inferiores a da fusão completa, cuja espessura é dependente da curvatura da sua superfície e da temperatura da partícula.

Por outro lado, considerando-se as temperaturas de fusão de nanopartículas formadas em matrizes, estas podem se apresentar tanto superiores como inferiores ao do material *bulk* (volumétrico), dependendo das estruturas interfaciais (Chattopadhyay e colaboradores (1997), Goswami e colaboradores (1993), Sheng e colaboradores (1996, 1997)). As investigações desses sistemas têm mostrado que as incrustações de nanopartículas de In, Sn, Cd e Pb por moagem com Al, podem apresentar temperaturas de fusão mais altas, como nos sistemas com In e Pb (Sazaki e colaboradores (1991), Saka e colaboradores (1988), Zhang e colaboradores (1991), Gräbaek e colaboradores (1990)), ou inalteradas, como para o Sn e o Cd (Kin e colaboradores (1992), Zhang e colaboradores (1991)).

Os sistemas nanoparticulados de Pb formados em Al (por técnicas de moagem e de *melt-spinnig*), com diferentes estruturas interfaciais, mostraram-se responsáveis pelos distintos comportamentos calorimétricos (Sheng e colaboradores (1998)). As nanopartículas com interfaces epitaxiais revelam superfusão e as com interfaces incoerentes, a redução da temperatura de fusão. As nanopartículas de Pb em matriz de Al, com mesmas dimensões, mas com diferentes morfologias, também têm apresentado distintas temperaturas de fusão (Rösner e colaboradores (2003)). As não facetadas exibiram

redução da temperatura de fusão e as facetadas a elevação. Em sistemas formados por solidificação rápida com baixas concentrações de Pb Al-1,4% at.de Pb, Cu- 2% at.de Pb e Ni-3% at. de Pb, Goswami e colaboradores (1995) verificaram superfusão somente para as partículas Pb incrustadas em Al e Cu, também justificadas pela morfologia das nanopartículas de Pb.

Portanto, a temperatura de fusão da nanopartícula é função não somente da sua dimensão, mas também da espessura da sua camada líquida superficial. Embora isso possa ser verdade ao se considerar sistemas de nanopartículas livres, formados por nanopartículas em sólidos, algumas propriedades da matriz podem influenciar as propriedades calorimétricas da partícula, pelo tipo de interfaces formadas.

Os resultados reportados na literatura estabelecem assim, uma forte vinculação entre as propriedades calorimétricas das partículas com os efeitos de contato entre as superfícies.

Esses efeitos foram considerados no modelo de Ben David e colaboradores (1995). Segundo os autores, a fusão das partículas de Pb é um processo contínuo originado numa camada superficial envolvendo a partícula, cuja espessura aumenta com o acréscimo da temperatura, até a fusão do seu núcleo como um todo. O modelo proposto engloba esses efeitos, através de uma contribuição de energias de superfícies (Broughton e colaboradores (1983)).

O resultado é uma expressão para a temperatura de fusão, a qual relaciona e reflete a correlação existente entre os tamanhos de partículas obtidos por microscopia eletrônica, com a sua temperatura de fusão:

$$\frac{T_B - T_F}{T_B} = \frac{(2\gamma_{SL}/R)[1 - \exp(-\delta/\xi)] + \{[\gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL}(1 - \delta/R)^2]/\xi\} \exp(-\delta/\xi)}{\rho L(1 - \delta/R)^2} \quad (4.2)$$

Foram considerados nos cálculos os valores para o Pb volumétrico: calor latente=22990 J/kg, densidade=10950 kg/m³, energias de superfícies: $\gamma_{LV}=0,48$ J/m², $\gamma_{SV}=0,61$ J/m² definidos pela equação (4.1) e energia de interface sólido-líquido $\gamma_{SL}=0,05$ J/m². O alcance da interação entre as interfaces líquido-líquido é ξ (6,3 Å) e δ é a espessura da camada líquida. A concordância entre os dados experimentais e teóricos de Ben David é superior aos de Pawlow e é atribuída à influência da camada líquida que envolve a partícula no processo de fusão.

De modo geral, o que se observa nas curvas de DSC da Figura 4.1 é que o aumento do t_m tende a reduzir as áreas dos picos de fusão do Pb, como resultado da diminuição do tamanho das partículas de Pb e da sua entalpia de fusão. O aumento das respectivas temperaturas de fusão com o reaquecimento é consequência direta do crescimento dos tamanhos das partículas. Os valores finais das temperaturas de fusão após o reaquecimento, a dimensões ainda inferiores às do Pb volumétrico, são consistentes com a ocorrência de uma transformação irreversível, possivelmente ocorrida pela presença do Fe, de acordo com os resultados de EM.

Os resultados apresentados indicam que a amostra produzida com $t_m=34$ h é constituída por duas fases particuladas do Pb, junto a uma terceira nanoestruturada do Fe, identificada por DRX.

4.1.2 - Fases nanoestruturadas do Fe e do Pb, formadas pela moagem das misturas Pb_x-Fe_{1-x} , $2 \geq x \leq 80$ % at.

Visando estudar os efeitos da presença do Fe nas propriedades físicas do Pb, como um procedimento de investigação preliminar à produção de uma fase Fe/Pb com o desejado

nível de solubilidade, procedemos as moagens das misturas dos pós de Pb e de Fe metálicos, num amplo intervalo de composições Pb_xFe_{1-x} , desde $x=2$ a 80 % at.

Apresentamos a seguir, de forma detalhada, os resultados da moagem da mistura na composição $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$, seguidos de algumas observações importantes para as restantes.

Composição $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$

As curvas de DSC tomadas à taxa 20 K/min, das amostras resultantes das moagens das misturas dos pós de Pb e de Fe metálicos na composição atômica $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$ e nos aquecimentos indicados, são apresentadas na Figura 4.2.

Observa-se pela Figura 4.2, a progressiva redução da temperatura e área do pico de fusão com o aumento do t_m , para as curvas obtidas em primeiro aquecimento. Esse resultado é consistente com um contínuo refinamento das partículas de Pb.

Nas amostras produzidas com $t_m > 1,5$ h, os dois picos de fusão Pb_1 e Pb_2 encontram-se bem definidos. O máximo a $T_1 = 601,9$ (2) K, na amostra com $t_m = 3,5$ h, é associado a uma fase de partículas de Pb com dimensões superiores (VMP) à observada em $t_m = 1,5$ h, no primeiro aquecimento. No entanto, esse VMP de temperatura de fusão é ainda inferior a do Pb volumétrico. Essa fase coexiste com uma segunda, identificada pelo máximo de fusão à temperatura inferior. O desdobramento do pico de fusão na DSC, entre $t_m = 1,5$ h e 3,5 h, é consistente com a formação de duas fases particuladas, com duas distintas distribuições de tamanhos de partículas de Pb.

A presença de dois picos de fusão na DSC foi também reportada por Unruk e colaboradores (1993), em sistemas de nanopartículas de In metálico. Os autores identificaram dois máximos endotérmicos de fusão, atribuídos ao In metálico incrustado em vidros porosos, com diâmetros variando entre 4 e 141 nm. Um segundo pico foi

encontrado na DSC à temperatura inferior ao do In metálico, com temperatura de fusão decrescente com a redução dos tamanhos das porosidades dos vidros.

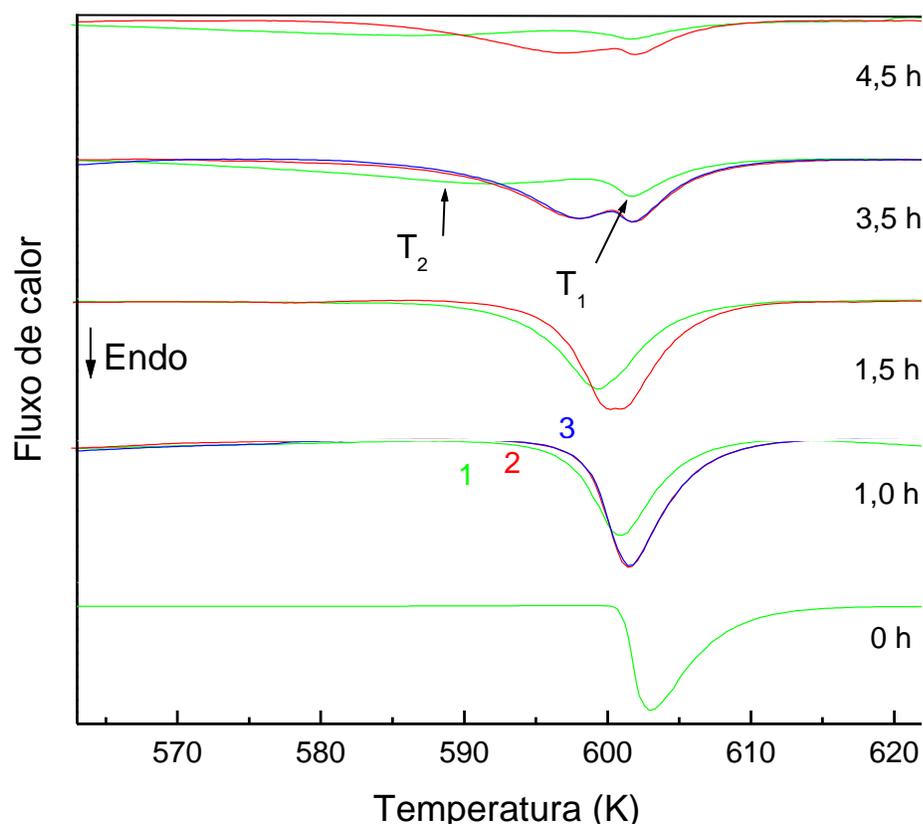


Figura 4.2. Curvas de DSC à taxa 20 K/min, da amostra constituída pela mistura dos pós de Fe e de Pb metálicos na composição atômica $Pb_{0,05}Fe_{0,95}$, moída por 1,0; 1,5; 3,5 e 4,5 horas, comparadas a do Pb puro (0h). Aquecimentos 1, 2 e 3 indicados.

A formação do pico de fusão do Pb à temperatura mais baixa (T_2) na amostra com $t_m=3,5$ h, é então associada a partículas de Pb com VMP de tamanhos inferior as da amostra com $t_m=1,5$ h.

Entre $t_m=3,5$ e 4,5 h observa-se o alargamento e o deslocamento do máximo Pb_2 para a região de baixas temperaturas, atingindo $T_2=583,5$ (4) K após $t_m=4,5$ h. Esses resultados são consistentes com a formação de uma fase nanoparticulada do Pb com VMP de tamanhos inferior ao da amostra 3,5 h e distribuição de tamanhos de partículas mais

larga.

O espectro Mössbauer da amostra formada com $t_m=3,5$ h (Figura 4.3) não apresenta vestígios de óxidos de Fe na amostra. O EM foi ajustado com um sexteto com linhas alargadas e B_{hf} do α -Fe (33,0 (3) T).

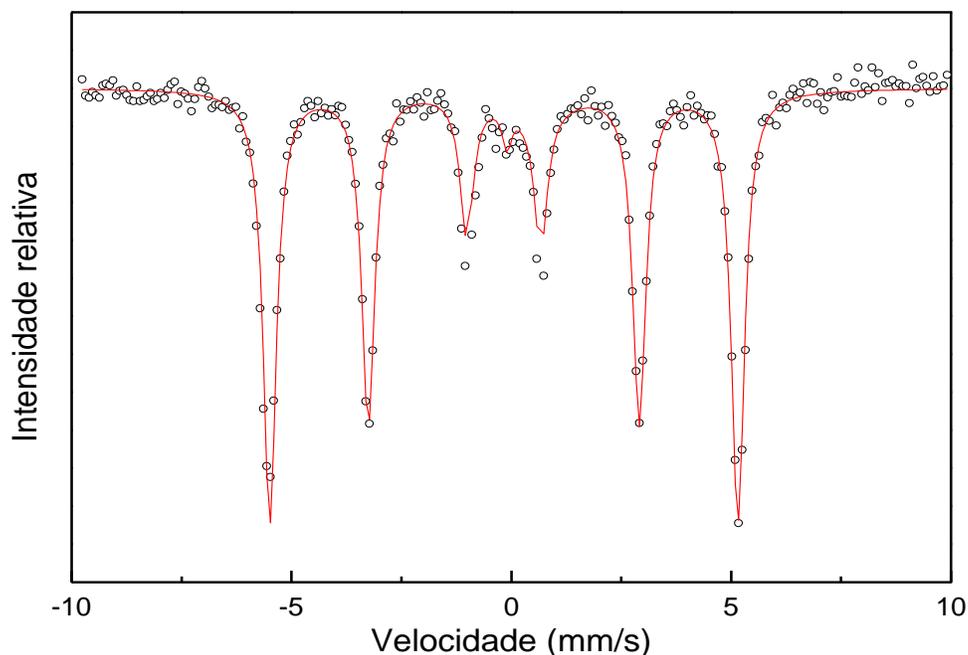


Figura 4.3. Espectro Mössbauer a 300 K, da amostra constituída pela mistura dos pós de Fe e de Pb metálicos na composição atômica $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$, moída por 3,5 h.

Os reaquecimentos das amostras conduziram, em geral, aos estreitamentos dos picos de fusão e o deslocamento do pico Pb_2 para temperaturas superiores. O terceiro aquecimento não causou maiores alterações nas curvas de DSC, como se observa para a amostra com $t_m=3,5$ h.

A diminuição da área do pico Pb_1 relativamente ao Pb_2 , entre $t_m=3,5$ e 4,5 h, indica uma tendência de predominância da fase do Pb_2 com o aumento do t_m . Esse resultado é acompanhado ainda, como um comportamento geral para todas as amostras, da redução nos tamanhos dos cristalites do Pb e aumento do parâmetro de rede da estrutura bcc com o

acréscimo do t_m , conforme adiante mostrado por medidas de DRX.

O efeito do tratamento térmico (TT) nos máximos de fusão pode ser observado por medidas de DSC da amostra com $t_m=2,5$ h na Figura 4.4. A Figura 4.4 mostra as curvas de DSC da amostra moída por 2,5 h e TT a vácuo a 653 K. O DRX dessa amostra não revelou oxidação do Pb.

Verifica-se pela Figura 4.4 que o TT propicia o aumento de T_2 de 595,5 (4) K a 598,0 (3) K e o estreitamento do pico Pb_2 , sem alteração significativa de T_1 .

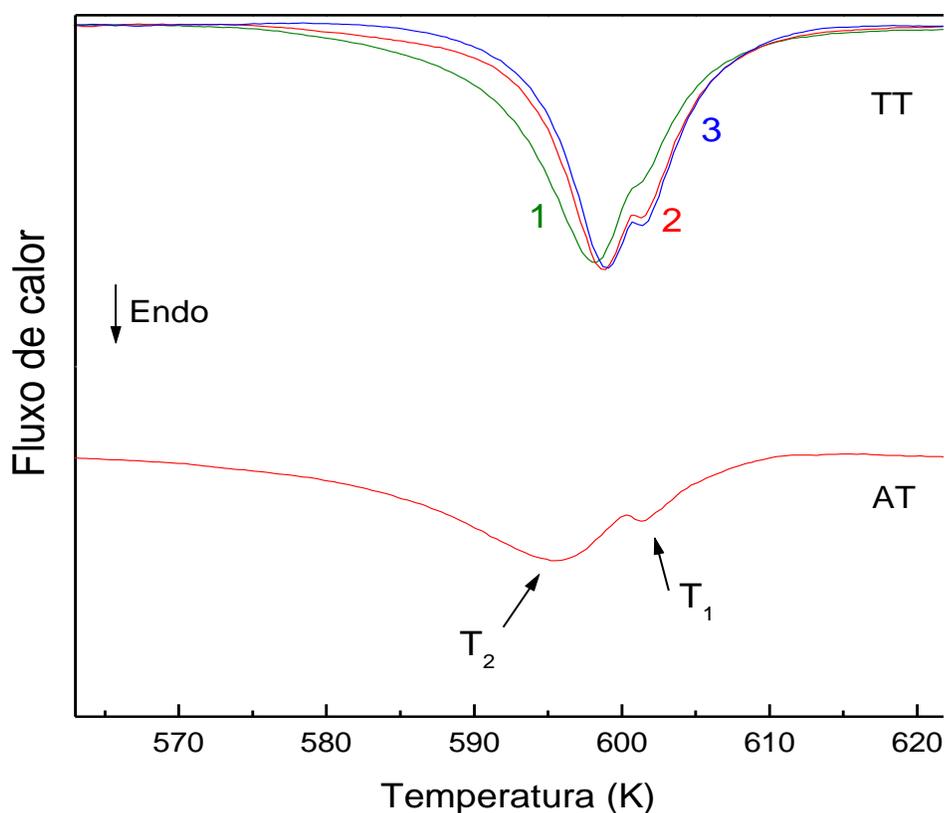


Figura 4.4. Curvas de DSC da amostra constituída pela mistura dos pós de Fe e de Pb metálicos na composição atômica $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$ moída por 2,5 h, anterior (AT) e posteriormente ao tratamento térmico (TT) a 653 K por duas horas a pressão: 5×10^{-3} torr., Aquecimentos 1, 2 e 3 indicados.

Persiste o pico de fusão Pb_2 após os TT. Entretanto, este pico se encontra mais estreito e com área reduzida relativamente à do Pb_1 , indicando o aumento de participação da fase do α -Pb na DSC.

Os resultados apresentados apontam para a formação de uma fase nanoparticulada do Pb termicamente mais estável, associada ao pico Pb_2 . Esse efeito é observado pela irreversibilidade de uma transformação, que resultou numa fase do Pb com temperatura de fusão inferior ao do Pb volumétrico.

Em resumo, os resultados de medidas de DSC para a moagem da mistura $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$, associados aos de DRX e EM e aos reportados na literatura, permitem-nos identificar durante o processo de moagem, as seguintes fases (Nunes e colaboradores (2002, 2003, 2004, 2005)):

a) Nanoestruturada do Fe, observada por um sexteto com linhas alargadas e parâmetros hiperfinos do α -Fe no EM e pelos PDB também alargados e angularmente deslocados no DRX;

b) Composta por partículas de Pb presentes com dimensões inferiores ao da fase do Pb metálico anterior a moagem, uma fase com propriedades calorimétricas reversíveis com o reaquecimento;

c) Constituída, após 3,5 h de moagem, por uma distribuição alargada de nanopartículas de Pb, atingindo valor mais provável ≈ 16 nm para a amostra com $t_m=4,5$ h (Ben David e colaboradores (1995). Esta fase nanoparticulada do Pb (pico de fusão T_2) é composta por nanocristalites de Scherrer com valores estimados em 6 nm, conforme PDB no DRX. O verificado aumento na temperatura de fusão dessa fase e os estreitamentos dos PDB da estrutura fcc no DRX com o TT, indicam o crescimento nos valores mais prováveis de tamanhos de partículas (29 nm) e de grãos de Scherrer (>12 nm).

A drástica redução da temperatura de fusão da fase associada ao pico Pb_2 , observada para a amostra com $t_m=4,5$ h (19,4 K), é consistente com a formação de uma fase

nanoparticulada do Pb. O seu comportamento com o aquecimento pode estar apontando para a formação de uma fase do Pb na matriz do Fe. Essa hipótese encontra respaldo nos resultados de DRX, DSC e EM, obtidos para amostras formadas em tm longos, apresentados na seção seguinte.

Composições Pb_xFe_{1-x} , $x \geq 2$ % at.

As curvas de DSC tomadas entre 300 K e 773 K para as amostras resultantes das moagens das misturas dos pós de Fe e de Pb metálicos, nas composições atômicas Pb_x-Fe_{1-x} ($0,02 \leq x \leq 0,80$), são apresentadas nas Figuras 4.5-4.10.

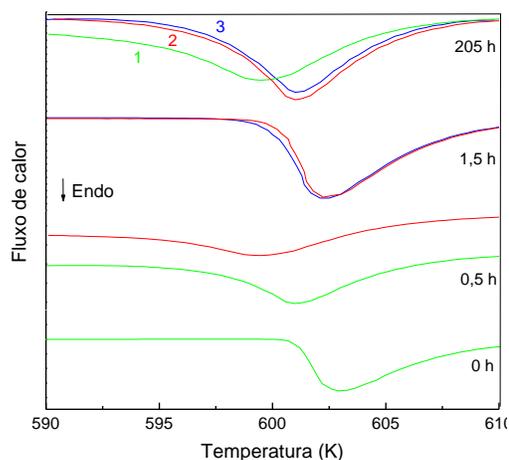


Figura 4.5. Curvas de DSC da mistura dos pós de Fe e Pb metálicos na composição $Pb_{0,02}-Fe_{0,98}$ moída por: 0,5; 1,5 e 205 h, comparadas com a do Pb anterior à moagem (0h), nos aquecimentos 1, 2 e 3 indicados.

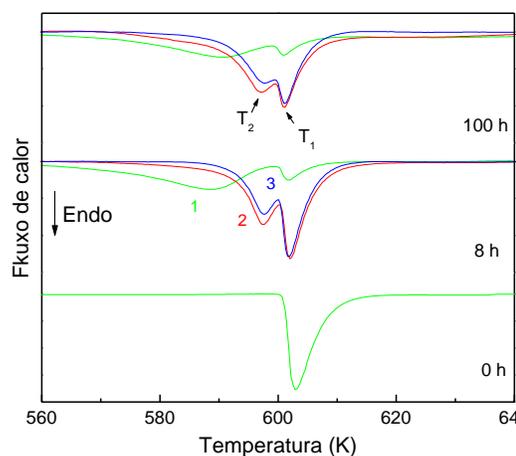


Figura 4.6. Curvas de DSC da mistura dos pós de Fe e Pb metálicos na composição $Pb_{0,10}-Fe_{0,90}$ moída por: 8 e 100 h, comparadas com a o Pb anterior à moagem (0h), nos aquecimentos 1, 2 e 3 indicados.

À exceção das amostras com concentrações atômicas 2, 80 e 100 % de Pb, as curvas apresentaram, de modo geral, os picos de fusão das fases Pb_1 e Pb_2 .

Verifica-se ainda, que o aumento do tm tende a reduzir a temperatura de fusão T_2 de forma mais efetiva para as misturas com percentagens de Pb entre 5 e 10 % at.

Para efeito comparativo, são apresentadas na Tabela 4.1 as temperaturas de fusão

das nanopartículas de Pb nas composições indicadas e os tamanhos de partículas a elas associadas.

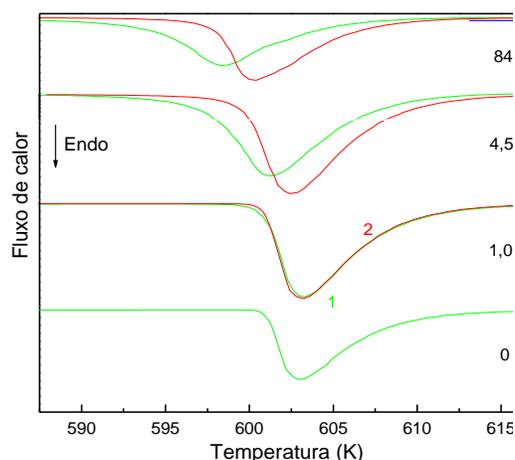


Figura 4.7. Curvas de DSC da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $Pb_{0,40}-Fe_{0,60}$ moída por 1,0; 4,5 e 84 h, comparadas com a do Pb anterior à moagem (0h), nos aquecimentos 1 e 2 indicados.

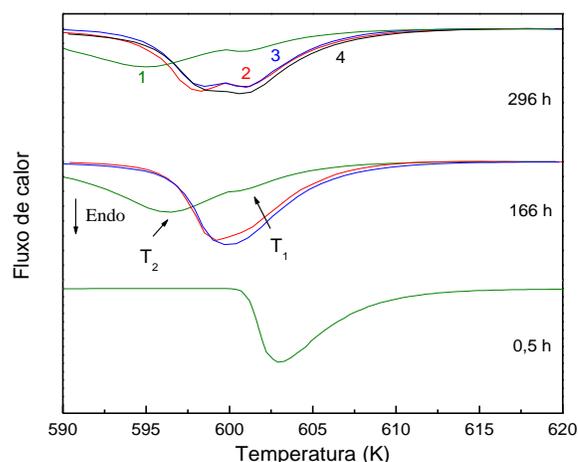


Figura 4.8. Curvas de DSC da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $Pb_{0,60}-Fe_{0,40}$ moída por 0,5, 166 e 296 h, nos aquecimentos 1, 2, 3 e 4 indicados.

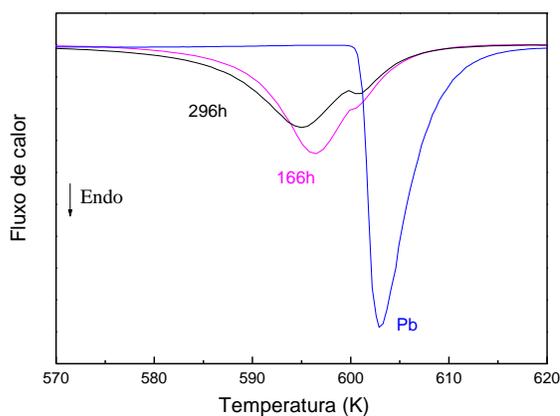


Figura 4.9. Curvas de DSC da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $Pb_{0,60}-Fe_{0,40}$, moída por 166 e 296 h. Incluída a curva de DSC do Pb puro anterior a moagem (Pb). Primeiro aquecimento.

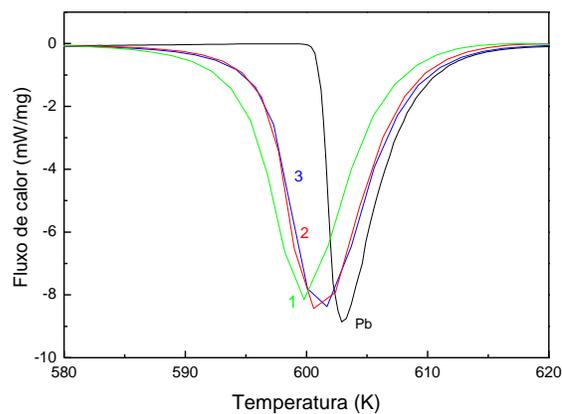


Figura 4.10. Curvas de DSC da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $Pb_{0,80}-Fe_{0,20}$, moída por 298 h nos três aquecimentos 1, 2 e 3 indicados, comparadas com a DSC do Pb puro anterior a moagem (Pb).

Excepcionalmente, algumas misturas mais concentradas em Pb foram moídas por

tempos mais longos.

Tabela 4.1 Diâmetros das nanopartículas de Pb nas composições e tempos de moagem indicados (primeiro aquecimento).

Composição (% at.)	T _m (h)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	d ₂ (nm)
Pb	34	601,3 (3)	598,6 (3)	> 50
Pb _{0,05} Fe _{0,95}	4,5	602,0 (3)	583,5 (4)	16
Pb _{0,10} Fe _{0,90}	8	601,6 (3)	587,2 (3)	19
Pb _{0,40} Fe _{0,60}	84	602,3 (3)	598,3 (3)	≈ 50
Pb _{0,60} Fe _{0,40}	296	601,0 (3)	595,0 (3)	≈ 50

Via de regra, as curvas de DSC das misturas nas composições investigadas, mostraram:

a) Um deslocamento do pico de fusão da fase nanoparticulada do Pb para baixas temperaturas, e o seu alargamento com o aumento do t_m;

b) A manutenção do pico de fusão da fase nanoparticulada do Pb, à temperaturas inferiores à da fase particulada do Pb e de fusão do Pb volumétrico, após tratamento térmico;

c) Um estreitamento e um aumento da temperatura do pico de fusão da fase nanoparticulada do Pb, mais efetivo no primeiro aquecimento;

d) Que a redução da temperatura de fusão não é somente função do tempo de moagem. Os resultados indicaram que a concentração de Fe na amostra também exerce um papel importante à eficiência do processo de refinamento das partículas de Pb;

e) A diminuição da área do pico de fusão do Pb com o aumento do t_m;

Então, os resultados obtidos pela aplicação da técnica de mecanossíntese para o conjunto de composições são consistentes com a formação de uma fase particulada do Pb, junto a constituída por uma distribuição de partículas ultra-refinadas de Pb. A persistência do pico associado à fase nanoparticulada do Pb, à temperatura de fusão inferior ao do Pb

volumétrico após o tratamento térmico e a sua presença nas amostras formadas com o Fe, indicam que essa fase nanoparticulada do Pb não deve ser constituída por partículas isoladas. Os resultados apontam para uma configuração onde os efeitos de superfícies, associados às interfaces partículas-partículas, exercem um papel relevante.

Os resultados são consistentes ainda com um nível de refinamento mais efetivo, quando a moagem é efetuada a partir de misturas Fé-Pb com 5 e 10 % at.de Pb.

4.2–As propriedades estruturais cristalográficas, calorimétricas e magnéticas das ligas Pb_xFe_{1-x} , $x \leq 0,1$, formadas por mecanossíntese

A composição $Pb_{0,02}-Fe_{0,98}$.

São apresentados na Figura 4.11 os DRX obtidos para a amostra constituída da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $Pb_{0,02}-Fe_{0,98}$, formadas com $t_m=0,5$ h (b), 2 h (c) e 224 h (d). Para comparação, insere-se o DRX da mistura dos pós ultrapuros de Fe e de Pb metálicos anteriormente à moagem (a), na composição atômica $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$. São destacados na Figura 4.11(a) os picos de difração de Bragg das estruturas bcc do α -Fe e fcc do α -Pb.

De modo geral, os DRX mostram:

a) Os alargamentos dos PDB das fases bcc e fcc, com o aumento do t_m . Esses alargamentos indicam a ocorrência de um processo de refinamento de grãos e desorganização estrutural;

b) O deslocamento dos PDB associados à fase bcc para ângulos menores. Os novos posicionamentos dos PDB da fase do Fe refletem um aumento do parâmetro de rede da fase bcc;

c) A ausência dos PDB da fase fcc na amostra com $t_m=224$ h (d).

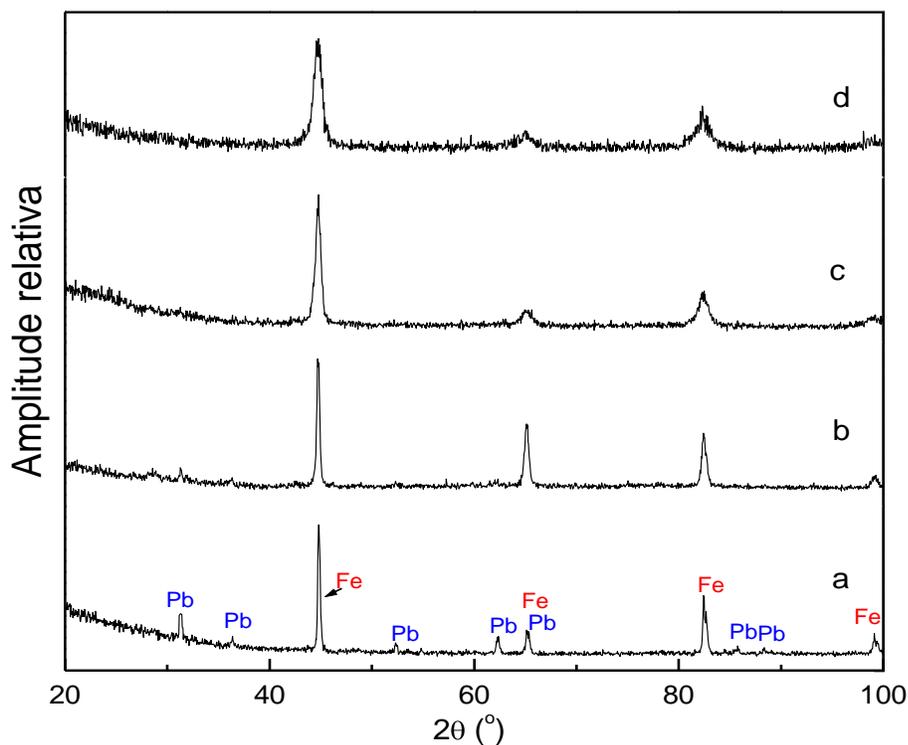


Figura 4.11. DRX da mistura dos pós de Fe e Pb metálicos na composição atômica $Pb_{0,02}-Fe_{0,98}$ e $t_m=0,5$ h (b), 2 h (c) e 224 h (d), comparados ao da mistura dos pós ultrapuros de Fe e de Pb metálicos (a). São designados os picos de difração de Bragg do α -Pb e α -Fe.

Não se observa também, a presença do pico de fusão do Pb na curva de DSC realizada entre 300 K e 773 K, à taxa de 20 K/min (Figura 4.12), para mistura $Pb_{0,02}-Fe_{0,98}$ moída em $t_m \geq 224$ h.

O EM tomado a 300 K para a liga $Pb_{0,02}Fe_{0,98}$ moída por 400 h (Figura 4.13) é composto por um sexteto alargado com os parâmetros hiperfinos do α -Fe e um subspectro ajustado com uma DCMH, apresentando valor mais provável do B_{hf} inferior ao do Fe metálico ($B_{hf}=31,5$ T). Esse resultado é discutido posteriormente, junto com os das ligas formadas com diferentes composições da mistura Fe-Pb.

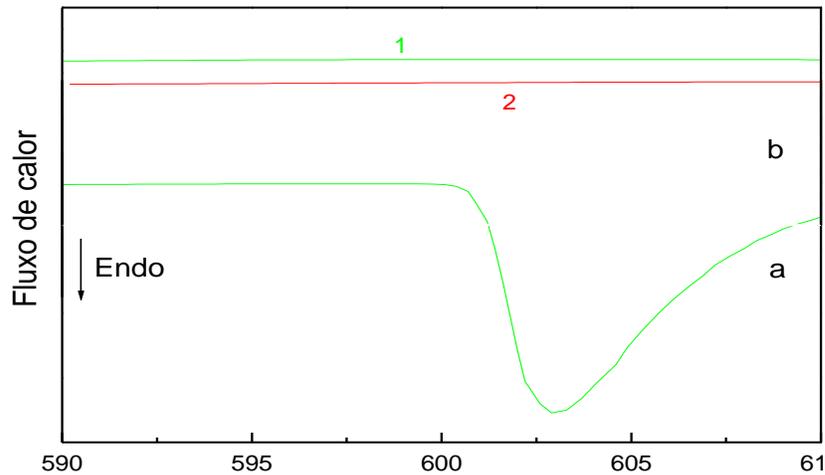


Figura 4.12. Curvas de calorimetria exploratória diferencial para a mistura dos pós de Fe e Pb metálicos na composição $Pb_{0,02}-Fe_{0,98}$, moída por 224 h (b), comparada a do Pb metálico com 99,999 % de pureza (a). Aquecimentos: 1 e 2, indicados. Taxa de aquecimento: 20K/min.

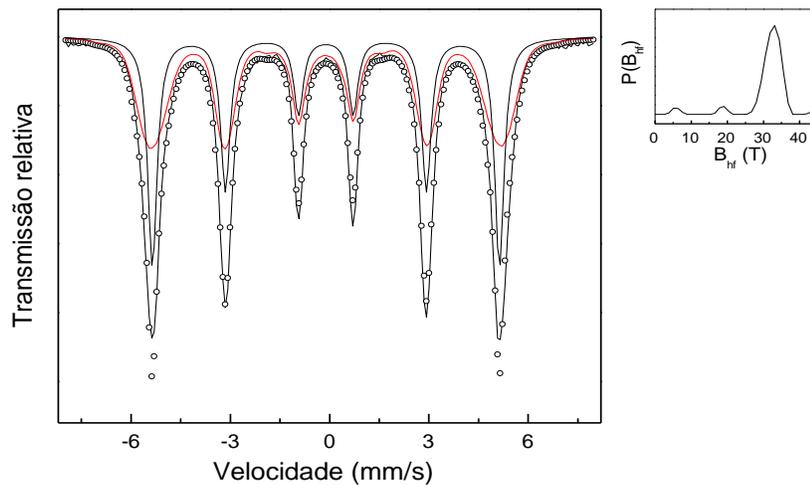


Figura 4.13. Espectro Mössbauer à 300 K da liga $Pb_{0,02}Fe_{0,98}$ formada com $t_m = 400$ h. Ao lado direito do espectro encontra-se a distribuição de campos magnéticos hiperfinos.

A composição $Pb_{0,04}-Fe_{0,96}$

O DRX da liga formada pela moagem da mistura dos pós de Pb e de Fe, na composição atômica 4 % at. de Pb ($Pb_{0,04}-Fe_{0,96}$) por 700 h na Figura 4.14 (b), é composto pelos PDB associados à estrutura cristalográfica bcc. Eles se encontram visivelmente

alargados e reposicionados para ângulos inferiores, comparativamente ao DRX de referência composto pela mistura dos pós de Pb e Fe na composição $\text{Pb}_{0,05}\text{-Fe}_{0,95}$, na mesma figura (a). O tamanho dos grãos de Scherrer, obtidos das larguras dos PDB da fase do Fe, na liga formada após 700 h de moagem, atingiu ≈ 10 nm.

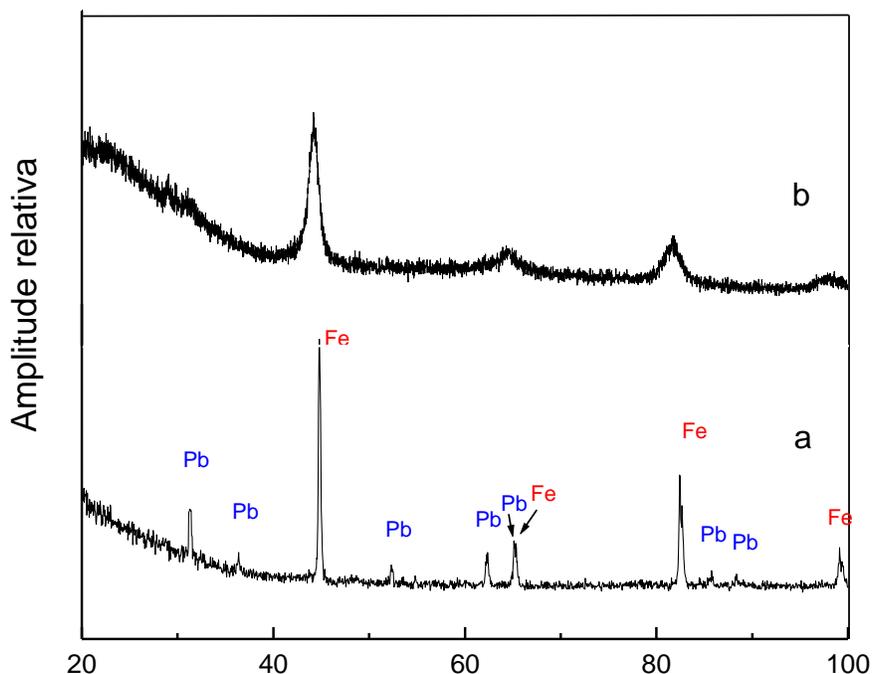


Figura 4.14. DRX da liga formada com $t_m=700$ h, a partir da mistura Fe-Pb na composição atômica $\text{Pb}_{0,04}\text{-Fe}_{0,96}$, comparado ao da mistura dos pós de Fe e Pb metálicos na composição $\text{Pb}_{0,05}\text{-Fe}_{0,95}$ (a). São designados os picos de difração de Bragg do α -Pb e α -Fe.

São apresentadas na Figura 4.15 as curvas de DSC para a liga formada da mistura dos pós de Fe e de Pb na composição atômica $\text{Pb}_{0,04}\text{-Fe}_{0,96}$ formada com $t_m=700$ h, em dois aquecimentos sucessivos (b) e (c), comparada a DSC do Pb metálico (a).

A curva de DSC em primeiro aquecimento (b) mostra um aumento do fluxo de calor com a temperatura a partir de ≈ 320 K, que pode estar associado a um processo de relaxação estrutural. O pico exotérmico situado a ≈ 660 K indica provavelmente a cristalização e precipitação de uma fase, por se tratar de um processo irreversível.

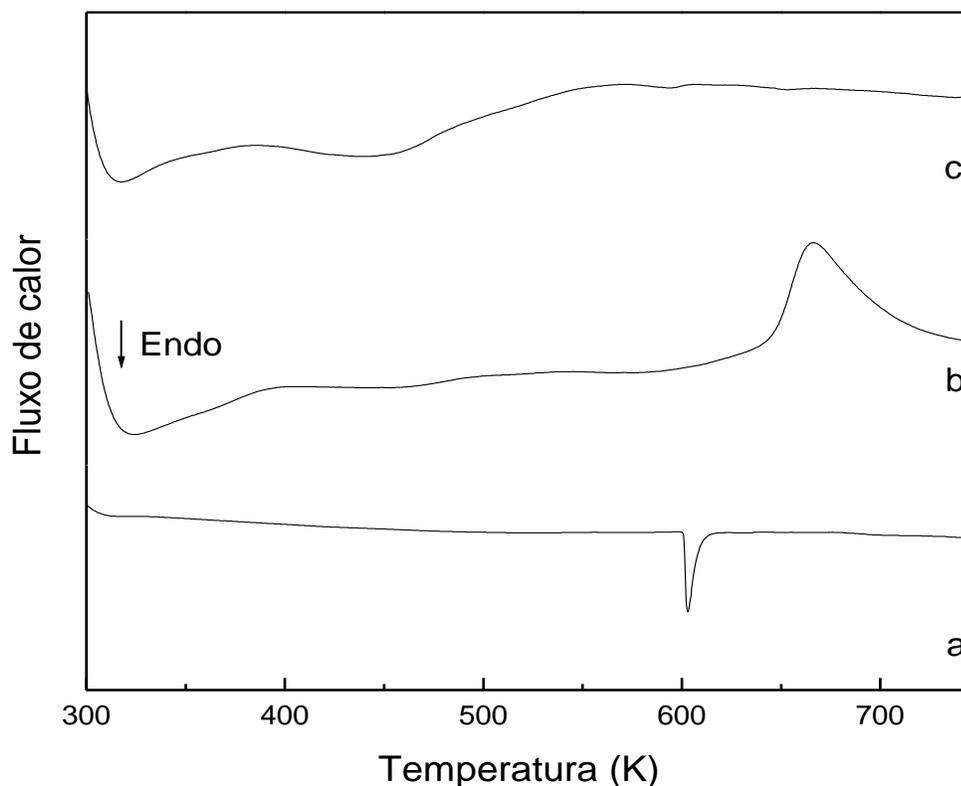


Figura 4.15. Curvas de DSC da liga formada da mistura do Fé-Pb em pós na composição atômica $Pb_{0,04}Fe_{0,96}$ com $t_m=700$ h em dois sucessivos aquecimentos (b) e (c), comparada a do Pb puro metálico (a). Taxa de aquecimento: 20K/min.

O EM obtido para a liga formada com 700 h (Figura 4.16) foi ajustado com dois subspectros. Um sexteto magnético com linhas alargadas e parâmetros hiperfinos em torno aos do α -Fe, consistente com uma fase nanoestruturada do Fe. Um segundo subspectro foi ajustado com uma DCMH com VMP do $B_{hf}=31,5$ T.

A ausência do máximo de fusão nas curvas de DSC, dos PDB da estrutura fcc no DRX e o subspectro ajustado por uma DCMH com $B_{hf}=31,5$ T, indicam a formação de uma fase Pb/Fe na liga $Pb_{0,04}Fe_{0,96}$ resultante da moagem por 700 h.

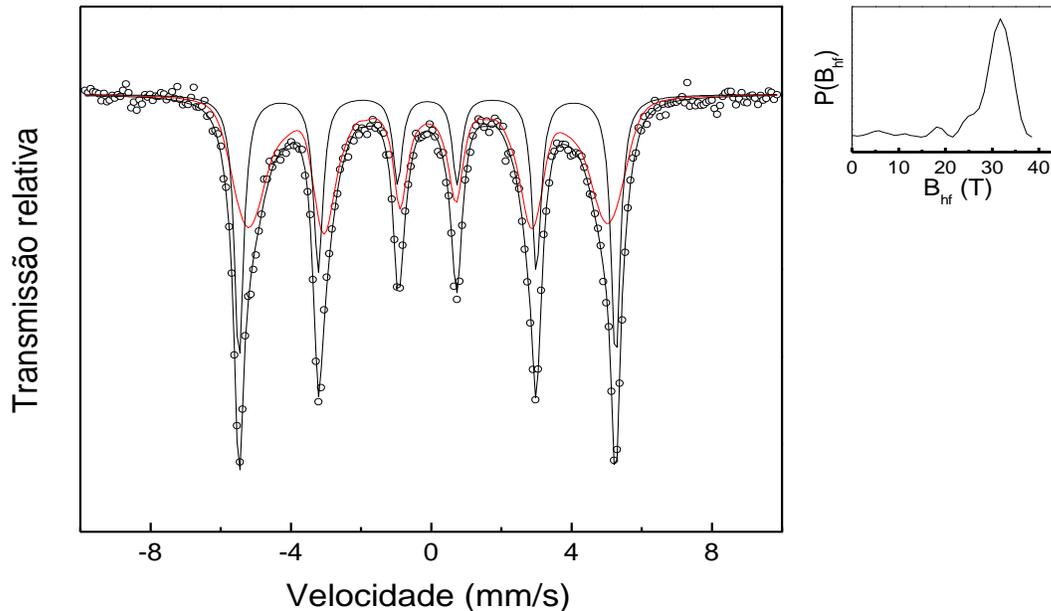


Figura 4.16. Espectro Mössbauer à 300 K da liga $Pb_{0,04}Fe_{0,96}$ formada com $t_m=700$ h. Ao lado direito do espectro encontra-se a distribuição de campos magnéticos hiperfinos.

A composição $Pb_{0,05}Fe_{0,95}$

Apresentam-se na Figura 4.17, os DRX da liga formada pela moagem da mistura dos pós de Fe e Pb metálicos, na composição atômica $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$, produzidas entre $t_m=5$ h e 600 h.

O comportamento dos PDB com o aumento do t_m no DRX (Figura 4.17) é consistente com um processo contínuo de refinamento de grãos e de desorganização estrutural, iniciando-se em curtos tempos de moagem (5 h).

Na amostra formada com $t_m=5$ h (b), os PDB da estrutura do Pb já experimentam uma forte redução de área, relativamente aos do Fe. Esse efeito é pronunciado com o aumento do t_m até 600 h. O DRX da liga formada com $t_m=600$ h mostra os PDB alargados e deslocados da fase do Fe, junto a um tênue máximo alargado, centrado a $2\theta < 31^\circ$, próximo ao PDB do Fe_3O_4 (Novosadova e colaboradores (1986)).

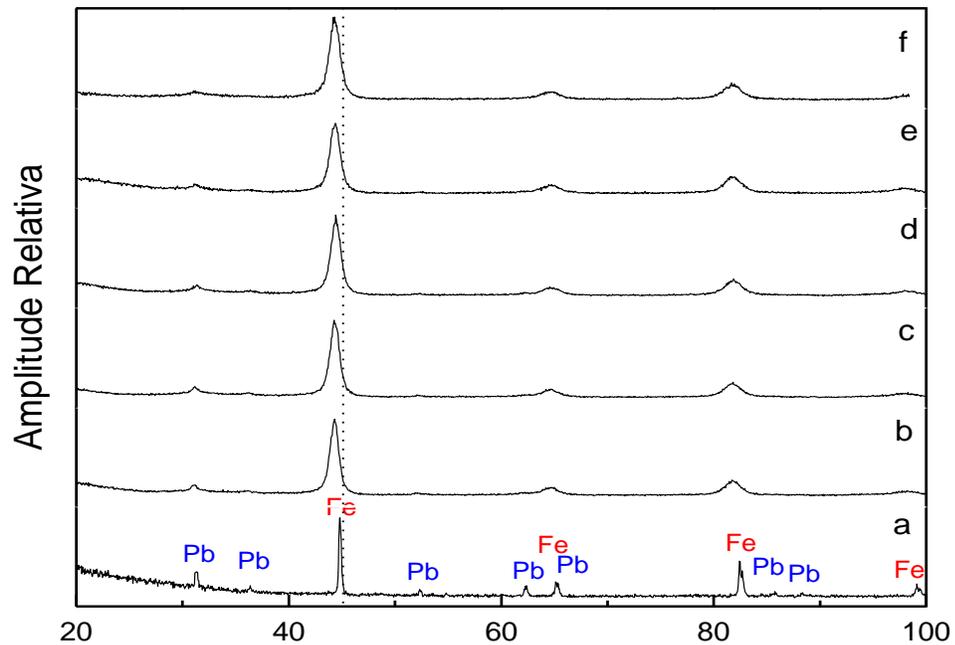


Figura 4.17. DRX das amostras constituídas pela mistura dos pós de Fe e Pb na composição atômica $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$, formadas com $t_m=5$ h (b), 20 h (c), 69 h (d), 140 horas (e) e 600 horas (f), comparadas ao da mistura dos pós ultrapuros de Fe e de Pb metálicos na mesma composição (a). São designados no DRX, os picos de difração de Bragg do α -Pb e α -Fe.

O tamanho de grãos de Scherrer determinado pelas larguras dos PDB da fase do Fe é de aproximadamente 6 nm para a amostra com $t_m=600$ h.

As curvas de DSC para essa mistura submetida aos distintos t_m (Figura 4.18), revelam uma drástica diminuição da área do máximo de fusão do Pb e o seu deslocamento à ≈ 598 K, após $t_m=69$ h. Não se observam alterações substanciais na curva de DSC com o reaquecimento.

O máximo de fusão é visto se alargar ainda mais na curva obtida para a amostra com $t_m=140$ h, culminado com a ausência do pico de fusão do Pb para a liga formada com $t_m=600$ h, inexistente nos quatro aquecimentos subsequentes.

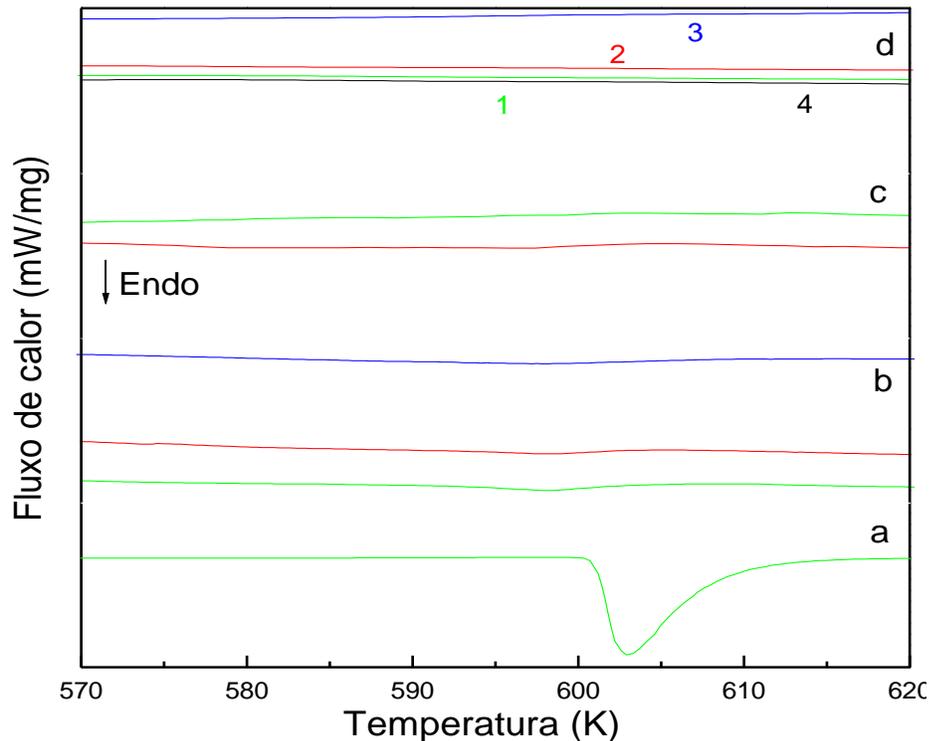


Figura 4.18. Curvas de DSC da amostra constituída da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$ moída por: 69 h (b), 140 h (c) e 600 h (d), comparada a do Pb puro (a), nos aquecimentos: 1, 2, 3 e 4 indicados. Taxa de aquecimento: 20K/min.

Os espectros Mössbauer tomados à temperatura ambiente, das ligas $Pb_{0,05}-Fe_{0,95}$ formadas, nos tm indicados, são apresentados na Figura 4.19.

Todos os espectros foram ajustados com duas componentes. Uma atribuída a um subspectro cristalino (S_1), com parâmetros hiperfinos (PH) próximos aos do α -Fe. Outra mais alargada (S_2), com uma DCMH e valor mais provável do B_{hf} inferior ao do α -Fe. Após 600 h de moagem, os PH obtidos dos ajustes, para a primeira componente, apresentaram os valores: $B_{hf}=33$ (1) T, deslocamento isomérico relativo ao α -Fe (DI) 0,03 (2) mm/s e largura de linha (Γ) 0,44 (2) mm/s.

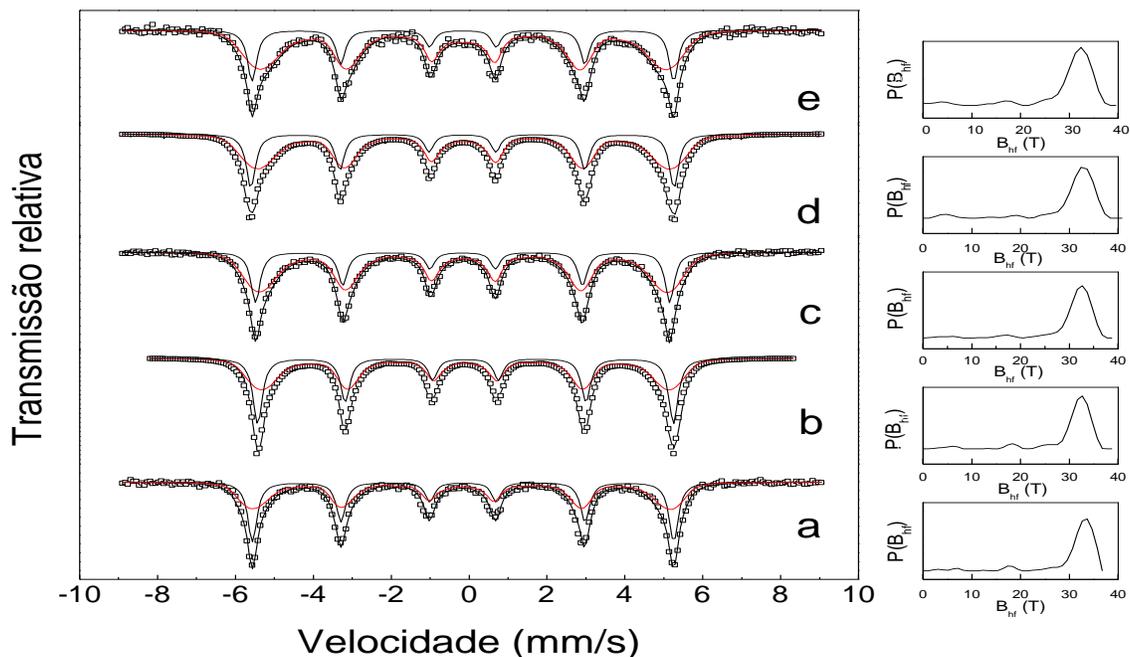


Figura 4.19. Espectros Mössbauer tomados a 300 K da mistura dos pós de Fe e Pb na composição $\text{Pb}_{0,05}\text{-Fe}_{0,95}$ moída por: 5 h (a), 69 h (b), 140 h (c), 300 h (d) e 600 h (e). Ao lado direito dos espectros encontram-se as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos.

É observada a redução contínua do VMP do B_{hf} do subspectro associado à fase S_2 com o aumento do tm, até 600 h. Em $t_m=600$ h esse valor atingiu 31,5 (1) T. Verifica-se ainda a redução da área do subspectro (S_1) em relação ao S_2 , com o aumento do tm.

Os resultados de DRX e de DSC são consistentes com um processo contínuo de redução de tamanhos de grãos cristalinos, de partículas de Pb e aumento do parâmetro de rede da estrutura bcc, com o acréscimo do tm. A amostra final, formada com $t_m=600$ h, é composta então por duas fases do Fe: uma nanoestruturada bcc e outra amorfa/desordenada. Esta última fase é identificada pelo sexteto S_2 com B_{hf} inferior ao do $\alpha\text{-Fe}$ no EM, uma fase Fe/Pb, rica em Fe.

A composição $\text{Pb}_{0,07}\text{-Fe}_{0,93}$

São apresentados na Figura 4.20 os DRX da liga formada a partir da mistura dos pós de Fe e de Pb na composição atômica $\text{Pb}_{0,07}\text{-Fe}_{0,93}$, moída por 700 h.

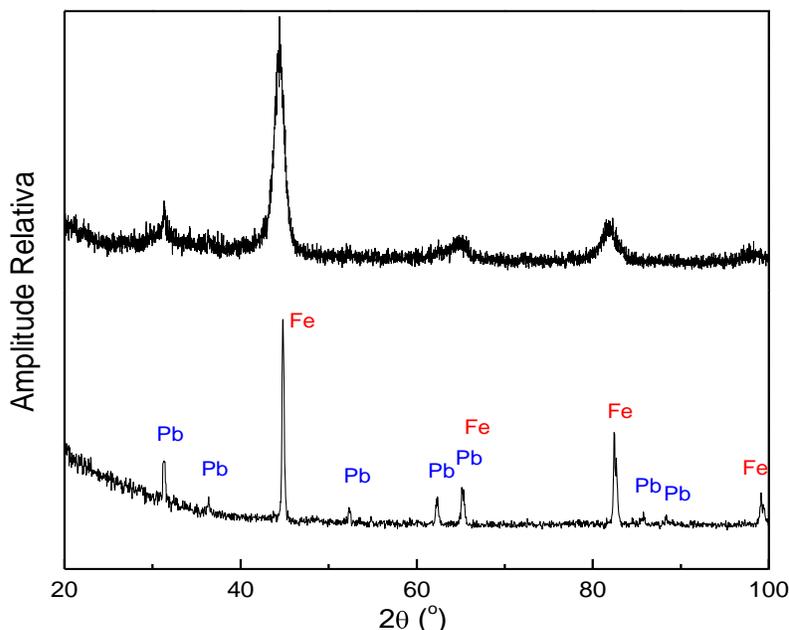


Figura 4.20. DRX da liga $\text{Pb}_{0,07}\text{Fe}_{0,93}$ formada com $t_m=700$ h (b), comparado ao da mistura dos pós metálicos ultrapuros de Fe e de Pb (a). São designados no DRX, os picos de difração de Bragg do $\alpha\text{-Pb}$ e $\alpha\text{-Fe}$, na composição $\text{Pb}_{0,05}\text{-Fe}_{0,95}$.

O DRX da solução sólida formada a partir da mistura dos pós de Fe e de Pb na composição atômica $\text{Pb}_{0,07}\text{-Fe}_{0,93}$, produzida com $t_m=700$ h, exibe os PDB alargados e angularmente deslocados da estrutura bcc do $\alpha\text{-Fe}$. O PDB alargado a $2\theta \approx 31,3^\circ$ aponta para resquícios de uma fase nanoestruturada do Pb presente com a do Fe, com tamanhos de grãos de Scherrer em torno de 13 nm e 7 nm, respectivamente.

A curva de DSC para a liga $\text{Pb}_{0,07}\text{Fe}_{0,93}$ moída por 700 h em primeiro aquecimento (Figura 4.21), mostra dois picos endotérmicos. O primeiro com valor mais provável $T_1 \approx 601,9$ K, junto a um pico mais alargado a $T_2 \approx 592,6$ K.

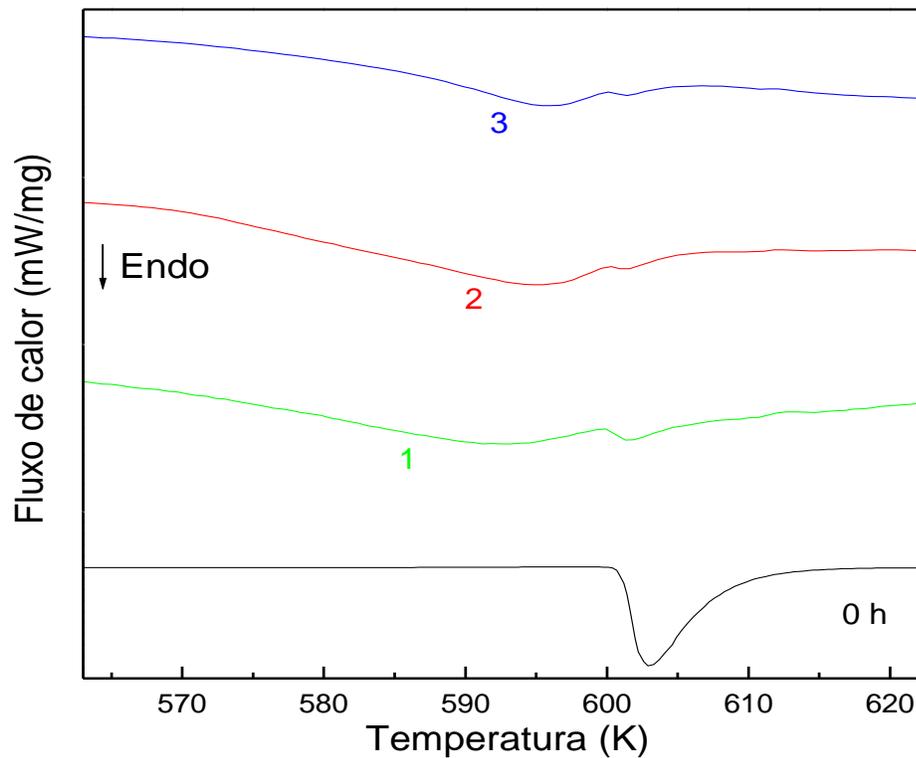


Figura 4.21. Curvas de DSC da liga $\text{Pb}_{0,07}\text{Fe}_{0,93}$ formada com $t_m=700$ h em três sucessivos aquecimentos 1, 2 e 3, comparada a do Pb puro (0 h). Taxa de aquecimento: 20K/min.

Verifica-se após os aquecimentos subsequentes, os estreitamentos de ambos os picos. O situado à temperatura mais alta não experimenta mudança significativa de posição, enquanto o segundo se desloca a $T_2 \approx 596,0$ K após o terceiro aquecimento. Esse resultado mostra que a moagem conduziu à formação de uma liga composta por duas fases particuladas do Pb, com tamanhos de partículas atingindo até ≈ 16 nm, de acordo com Ben David e colaboradores (1995).

O EM a 300 K, da liga $\text{Pb}_{0,07}\text{Fe}_{0,93}$ formada com $t_m=700$ h, apresentado na Figura 4.22, é composto pelas duas componentes S_1 e S_2 , anteriormente citadas. A S_2 é associada a

um subspectro ajustado por uma DCMH com VMP do B_{hf} , inferior ao do α -Fe ($\approx 31,5$ T). A componente com linhas alargadas S_1 possui os PH do α -Fe.

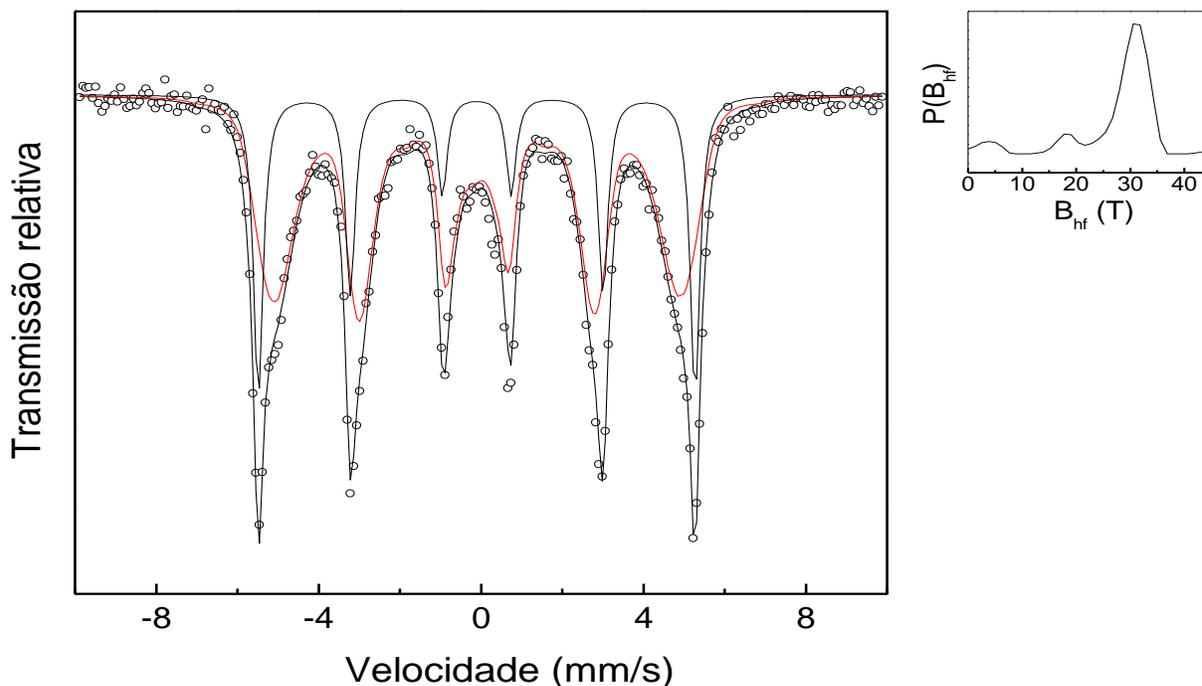


Figura 4.22. Espectro Mössbauer à 300 K da liga $Pb_{0,07}Fe_{0,93}$ formada com $t_m=700$ h. Ao lado direito do espectro encontra-se a distribuição de campos magnéticos hiperfinos.

Os resultados de DRX, DSC e EM sugerem então a formação em $t_m=700$ h, de uma solução sólida composta por: a) duas fases particuladas do Pb; b) uma fase nanoestruturada do Fe e c) uma fase Pb/Fe com B_{hf} inferior ao do α -Fe.

A composição $Pb_{0,10}-Fe_{0,90}$

São apresentados na Figura 4.23, os DRX da mistura dos pós de Fe e de Pb metálicos (0 h) e das ligas resultantes da moagem desses pós na composição $Pb_{0,10}-Fe_{0,90}$, formadas com $t_m=312$ h (b) e 460 h (c).

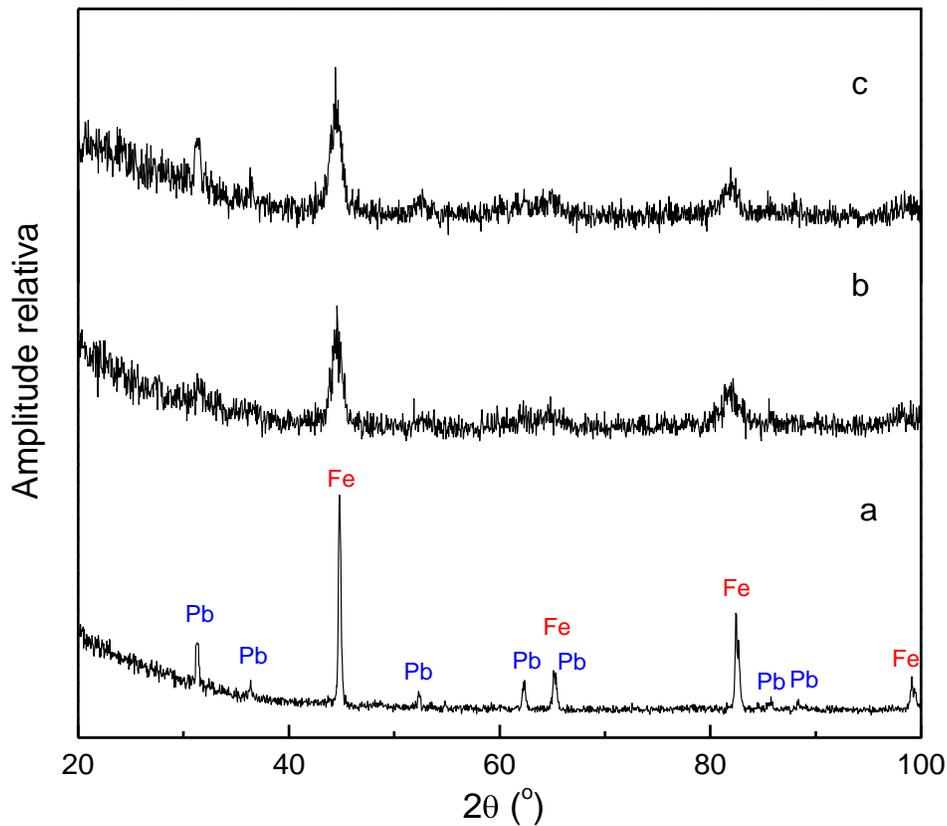


Figura 4.23. DRX das ligas $Pb_{0,10}Fe_{0,90}$ formadas com $t_m=312$ h (b) e 460 h (c), comparadas com o da mistura dos pós metálicos ultrapuros de Fe e de Pb (a). São designados no DRX, os picos de difração de Bragg do α -Pb e α -Fe.

O DRX da liga formada com $t_m=312$ h mostra os PDB alargados e deslocados da estrutura cristalográfica bcc do α -Fe. Os tamanhos dos cristalites de Scherrer dessa estrutura, da ordem de 6 nm., foram determinados da largura dos PDB no DRX.

O aspecto geral do DRX é mantido para a amostra formada com $t_m=460$ h.

As curvas de DSC na Figura 4.24, da liga moída por 312 horas (b) em sucessivos aquecimentos, são constituídas por dois máximos endotérmicos situados a temperaturas inferiores à de fusão do Pb metálico, inserido na mesma figura como referência (a).

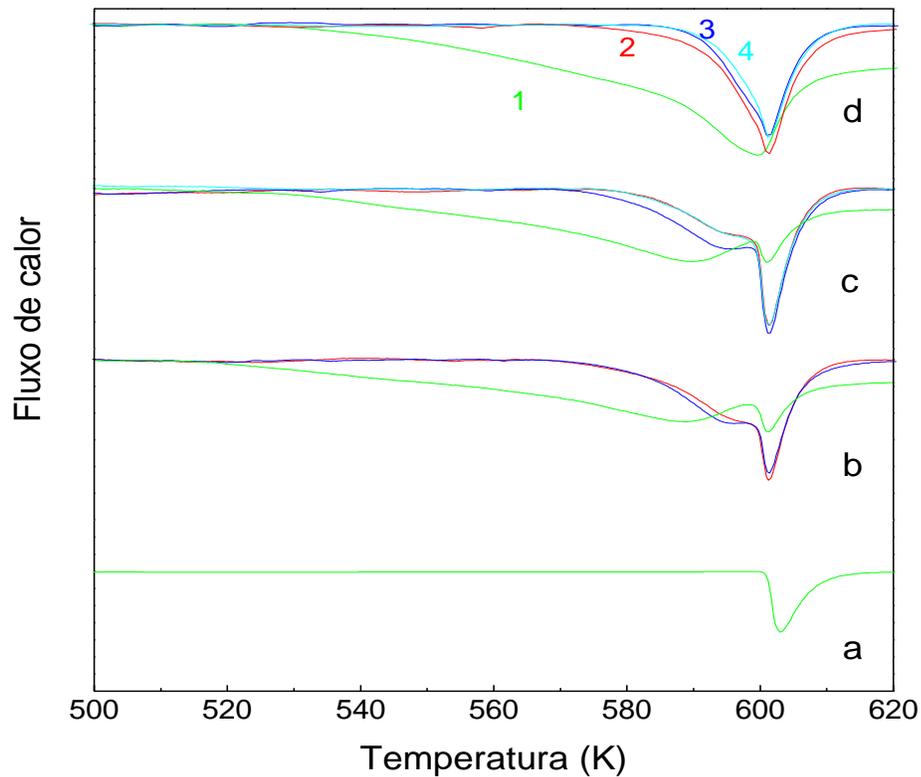


Figura 4.24. Curvas de DSC das ligas $Pb_{0,10}Fe_{0,90}$ formadas com $t_m= 312$ h (b), 460 h (c) e 700 h (d), em quatro sucessivos aquecimentos: 1, 2, 3 e 4, comparadas à do Pb puro (a). Taxa de aquecimento: 20K/min.

O primeiro pico, o mais estreito e assimétrico, está posicionado a $T_1 \approx 601$ K (fase Pb_1) e o segundo alargado, compreendendo temperaturas que variam entre ≈ 560 K e ≈ 597 K, apresenta VMP $T_2 \approx 588$ K (Pb_2). As medidas realizadas nos processos de reaquecimento, mostram o aumento da temperatura de fusão do pico Pb_2 e da área relativa do pico da fase Pb_1 . Não se verificam alterações significativas na posição do pico da fase Pb_1 com o aquecimento, mantendo-se este com valor mais provável $T_1 \approx 601,6$ K, após o segundo e terceiro aquecimentos.

As curvas de DSC para a liga produzida com $t_m=460$ h revelam a redução da área relativa do pico da fase Pb_2 com o segundo e terceiro aquecimentos, mantidas as

temperaturas de fusão próximas a da liga com $t_m=312$ h. Não são notadas alterações importantes na DSC entre os aquecimentos 3 e 4.

A distribuição de tamanhos de partículas da liga formada com $t_m=700$ h se apresentou aparentemente única, pelo largo pico de fusão na curva de DSC.

O EM da solução sólida formada com $t_m=700$ h na Figura 4.25 mostra duas componentes magnéticas. A S_1 associada à fase nanoestruturada do α -Fe e a S_2 representada por um subspectro alargado, ajustada com DCMH com valor mais provável de $B_{hf} \approx 31,5$ T.

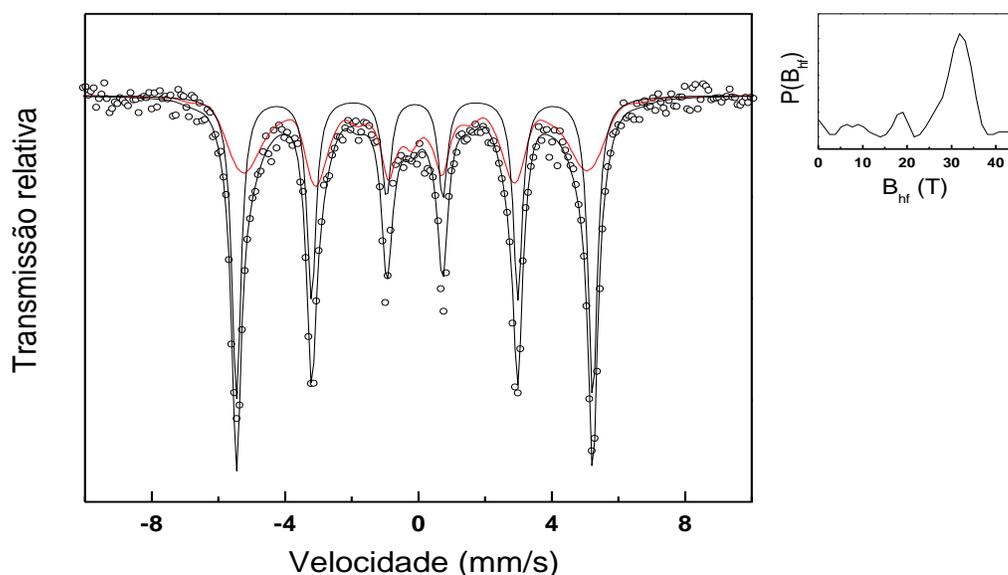


Figura 4.25. Espectro Mössbauer a 300 K, da liga $Pb_{0,10}Fe_{0,90}$ formada com $t_m= 700$ h. Ao lado direito do espectro encontra-se a distribuição de campos magnéticos hiperfinos.

Os resultados de DRX, DSC e EM são consistentes com a formação de uma solução sólida $Pb_{0,10}Fe_{0,90}$ composta pelas fases: a) nanocristalina do Fe, com diâmetros de cristalites de Scherrer da ordem de 6 nm; b) particulada do Pb com temperatura inferior à do Pb metálico; c) nanoparticulada do Pb com VMP de tamanhos de partículas da ordem

de 19 nm e d) uma fase Pb/Fe associada à componente S_2 , com B_{hf} inferior ao do α -Fe.

Para a liga formada com $t_m=700$ h a fase do Pb se apresentou com uma distribuição de partículas muito larga, onde não se distingue claramente as fases particulada e nanoparticulada do Pb.

Análise comparativa das propriedades das fases formadas nas ligas Pb_xFe_{1-x} produzidas em longos tempos de moagem

São apresentados na Figura 4.26, os DRX das ligas Pb_xFe_{1-x} ($x = 0,02; 0,05; 0,07; e 0,10$), formadas nos t_m indicados, comparados ao da mistura dos pós de Fe e de Pb metálicos na composição $Pb_{0,05}Fe_{0,95}$.

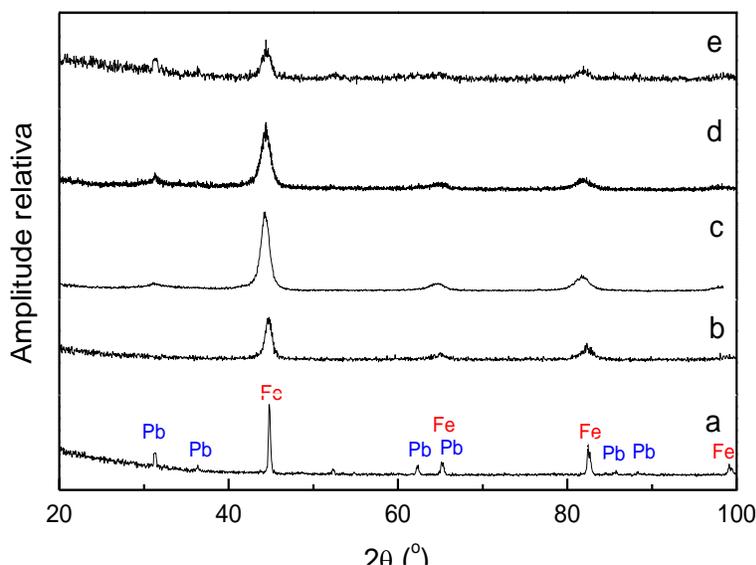


Figura 4.26. DRX das ligas Pb_xFe_{1-x} formadas com as composições e t_m =(b) $x = 0,02$ e $t_m= 224$ h, (c) $x = 0,05$ e $t_m = 600$ h, (d) $x = 0,07$ e $t_m= 700$ h e (e) $x = 0,10$ e $t_m= 460$ h e (a) mistura dos pós de Fe e de Pb metálicos ($x= 0,05$).

Os comportamentos dos PDB nos DRX na Figura 4.26 são compatíveis com o refinamento dos grãos de ambas as estruturas e aumento do parâmetro da rede da estrutura bcc, com o t_m . Os resultados de DRX mostram que as soluções sólidas formadas em longos

tm são compostas predominantemente pelas fases bcc ricas em Fe, com PDB alargados.

As curvas de DSC são apresentadas em primeiro aquecimento e em conjunto, para a série de amostras formadas em longos tm, na Figura 4.27.

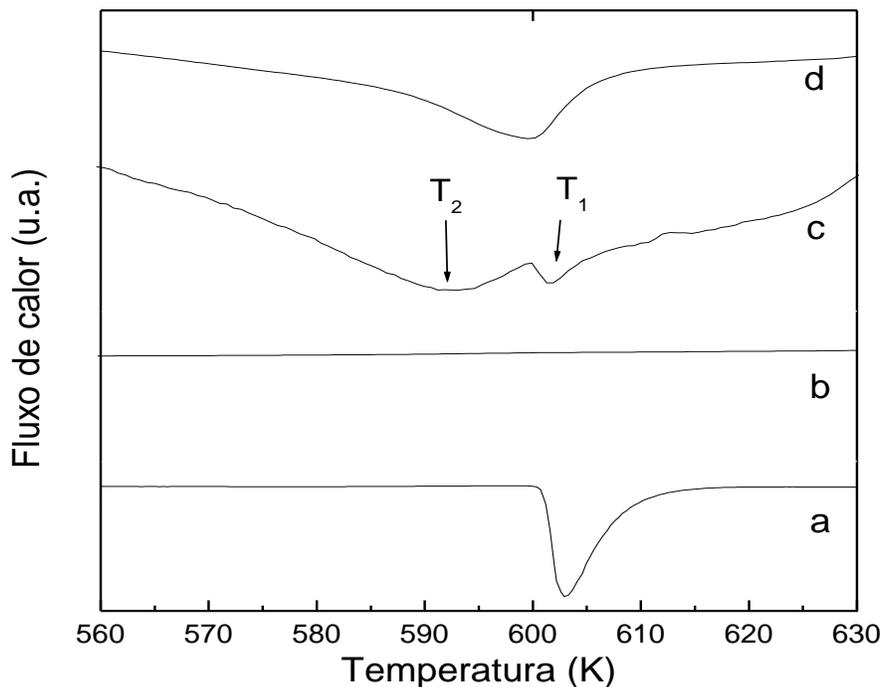


Figura 4.27. Curvas de DSC das ligas Pb_xFe_{1-x} formadas em longos tm: (b) $x=0,05$ e $tm=600$ h, (c) $x=0,07$ e $tm=700$ h, (d) $x=0,10$ e $tm=700$ h e (a) $x=0,05$, mistura dos pós metálicos de Fe e Pb. Taxa de aquecimento: 20K/min.

A curva de DSC da solução sólida $Pb_{0,10}Fe_{0,90}$ -700h (d), mostra o pico endotérmico assimétrico alargado à temperatura inferior à do Pb metálico, como discutido na subseção anterior. A DSC da liga com concentração atômica de Fe inferior ($x=0,07$ at. %) e $tm=700$ h (c) exhibe dois picos endotérmicos a $T_1 \approx 601,3$ K e $T_2 \approx 592,0$ K, definindo as duas fases particuladas do Pb. Não são visualizados os máximos de fusão do Pb nas curvas de DSC para a amostra com 5 % at. de Pb e $tm=600$ h (b).

Os EM tomados a 300 K para as ligas Pb_xFe_{1-x} ($x=0,02$; 0,04; 0,05; 0,07; e 0,10) na Figura 4.28, são compostos pelas duas componentes magnéticas citadas, (Nunes e

colaboradores (2002, 2005)). As componentes S_1 foram ajustadas com parâmetros hiperfinos próximos aos do α -Fe e largura de linha superior em 15 % ao do espectro da mistura dos pós de Fe com Pb anterior à moagem, tomada como referência.

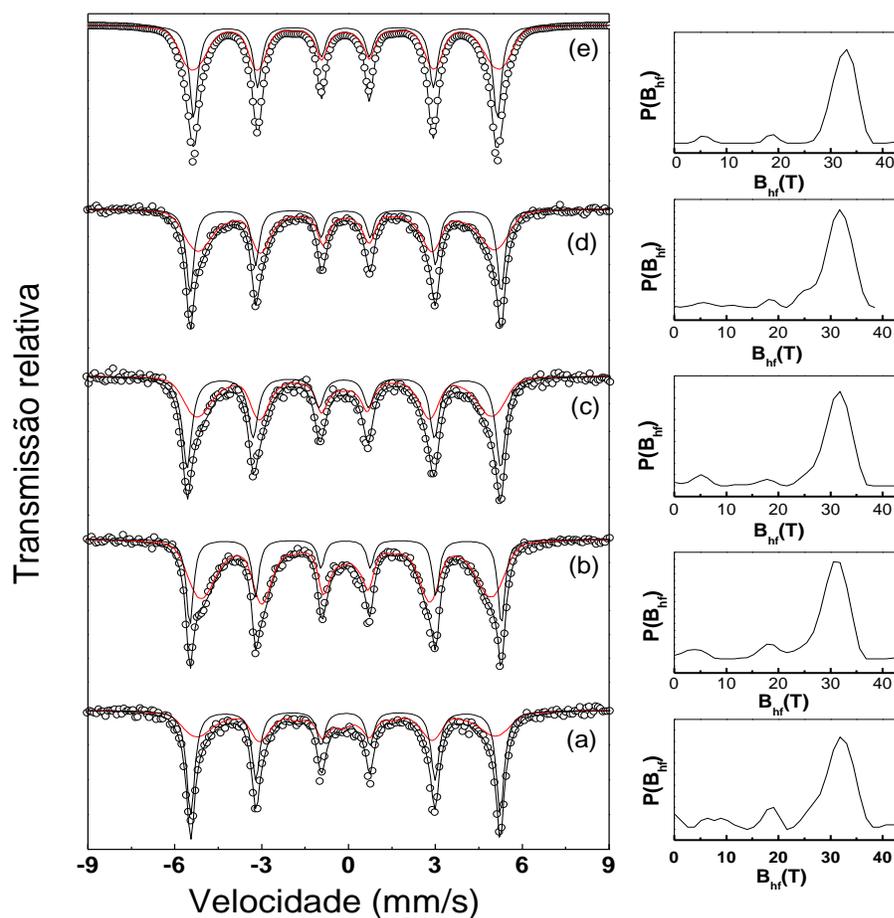


Figura 4.28. Espectros Mössbauer tomados à 300 K das ligas Pb_xFe_{1-x} , nos tm: (a) $x=0,10$ e $tm=700$ h, (b) $x=0,07$ e $tm=700$ h, (c) $x=0,05$ e $tm=600$ h, (d) $x=0,04$ e $tm=700$ h e (e) $x=0,02$ e $tm=400$ h. Ao lado direito dos espectros encontram-se as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos.

O aspecto alargado da componente S_1 é atribuído ao aumento de defeitos, a presença de vacâncias na rede do Fe, e/ou à incorporação de átomos de Pb à matriz bcc.

Observa-se na mesma figura, para todas as ligas, a componente magnética S_2 , ajustada com DCMH e VMP de $DI=0,06$ (2) mm/s e do $B_{hf}=31,5$ (5) T. Essa componente

atinge a área relativa máxima no EM da liga $\text{Fe}_{0,93}\text{Pb}_{0,07}$. No entanto, os resultados de DSC mostram ainda os picos de fusão do Pb e os PDB da estrutura [111] ($2\theta \approx 31,6^\circ$) no DRX.

As curvas de DSC e o EM da série de ligas nas Figuras 4.27 e 4.28, indicam a existência de uma concentração atômica de Pb limite à sua absorção pela matriz do Fe. A presença da componente S_1 e do pico de fusão do Pb na liga com composição $\text{Pb}_{0,07}\text{Fe}_{0,93}$, são indicativos da ultrapassagem dessa fronteira.

Considerando-se as ausências: a) do pico de fusão do Pb na curva de DSC e b) dos PDB da fase fcc no DRX da liga $\text{Pb}_{0,05}\text{-Fe}_{0,95}$ moída por 600 h, podemos então inferir que o limite de concentração para a absorção total dos átomos de Pb pela matriz do Fe na liga esteja entre 5 e 7 % at. de Pb (Nunes e colaboradores (2005)). Assumimos que o alargamento do subspectro S_1 seja devido somente a defeitos na rede cristalina bcc e/ou redução de tamanhos de grãos e que todos os átomos de Pb estejam incorporados à fase associada ao subspectro S_2 . A solução sólida amorfa formada pela moagem da mistura $\text{Pb}_{0,05}\text{-Fe}_{0,95}$ moída por 600 h apresentou a composição $\text{Pb}_{0,11}\text{Fe}_{0,89}$.

Estabilidade térmica das ligas $\text{Pb}_{0,07}\text{Fe}_{0,93}$.

Com o objetivo de melhor compreender o processo de difusão atômica, realizamos tratamentos térmicos à pressão 4×10^{-5} torr por 72 horas, com medidas de espectroscopia Mössbauer à 300 K, da liga $\text{Pb}_{0,07}\text{Fe}_{0,93}$ formada com $t_m=700$ h. Os resultados encontram-se na Figura 4.29.

O EM tomado para a liga anteriormente ao tratamento térmico (AT), foi ajustado com os dois subspectros magnéticos anteriormente discutidos e um dubleto com pequena participação no espectro total.

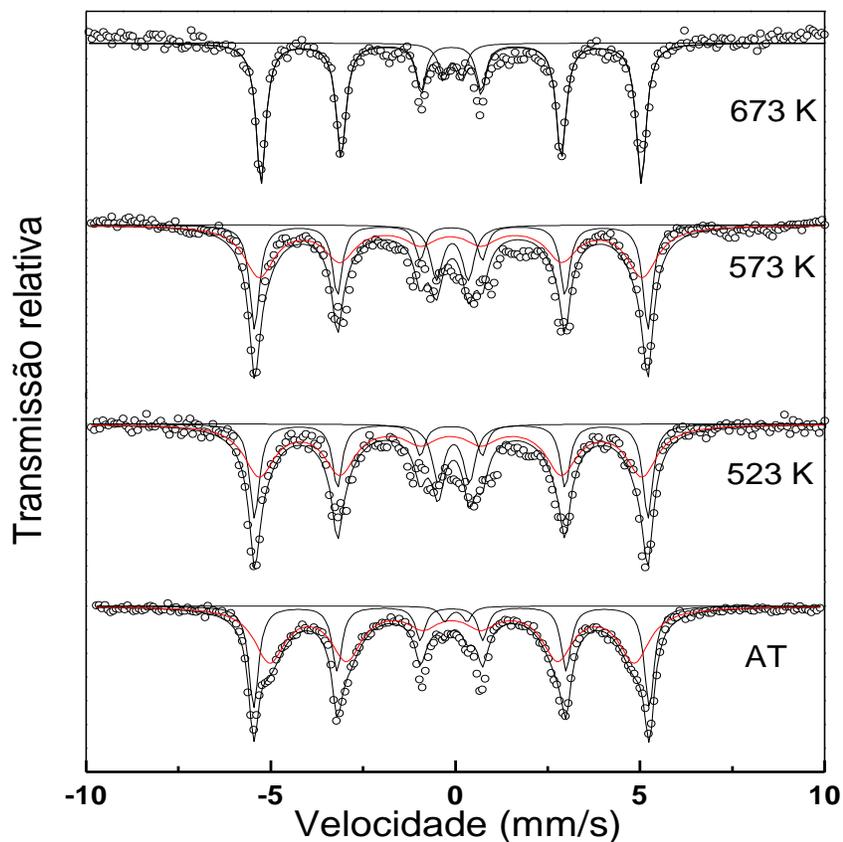


Figura 4.29. Espectros Mössbauer tomados a 300 K da liga $\text{Pb}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}$ produzida com $t_m=700$ h, termicamente tratada a vácuo (4×10^{-5} torr) por 72 h. As temperaturas de tratamento térmico estão indicadas nas figuras. AT designa o EM obtido para a amostra anteriormente ao tratamento térmico.

Esta componente, presente somente para esta amostra, possui PH similares aos observados em filmes Fe/Pb (Nunes (2001, 2002, 2003, 2005) e colaboradores) e é associada à uma fase de pequenos aglomerados de átomos de Fe em contornos de grãos remanescentes do Pb, ou à uma fase do Pb contendo átomos de Fe diluídos.

O tratamento térmico realizado permite visualizar as alterações nas frações relativas do subspectro S_2 com a temperatura de TT. Para a amostra termicamente tratada à temperatura de 523 K, o EM mostra a presença de uma nova componente paramagnética (D_2), cujos PH permitem identificar a presença de óxido de Fe. Não se observa no entanto, o aumento da área relativa da componente D_2 com a elevação da temperatura de TT. Esse

resultado indica que a oxidação ocorre somente no primeiro estágio do tratamento térmico. A presença do óxido de Fe pode ser entendida então, pela oxidação da fração das partículas ultrapequenas, mais sensíveis à atmosfera residual no forno.

Não se observa o duplete D_2 no espectro da amostra TT a 673 K, o que pode ser entendido pela formação de uma componente magnética associada às partículas de óxido de Fe, com dimensões aumentadas pelo efeito do TT. Possivelmente, as linhas de absorção dessa fase encontram-se dispersas no ruído do EM.

Após o TT a 673 K não se verifica a componente S_2 no EM e o DRX torna a apresentar os PDB alargados da fase fcc. Esse resultado é consistente com a formação de uma fase Fe/Pb termicamente instável. O duplete $D1$ presente no espectro da amostra TT a 673 K indica a presença de pequenos aglomerados de átomos de Fe, em contornos de grãos do Pb, como discutido adiante.

4.3 – O filme $Pb_{0,97}Fe_{0,03}$

Como mencionado, a aplicação da técnica de moagem resultou numa liga amorfa com solubilidade do Pb no Fe, atingido numa região de concentração atômica rica em Fe. Nesta subseção, discutimos os resultados da aplicação da técnica de codeposição de vapores de Pb e de Fe em substrato frio, na região de composições atômicas concentradas em Pb.

Os espectros Mössbauer do filme $Pb_{0,97}Fe_{0,03}$, preparado por codeposição de vapores do Fe e do Pb em substrato mantido a 20 K e tomados *in situ* entre 7 e 300 K, são apresentados na Figura 4.30.

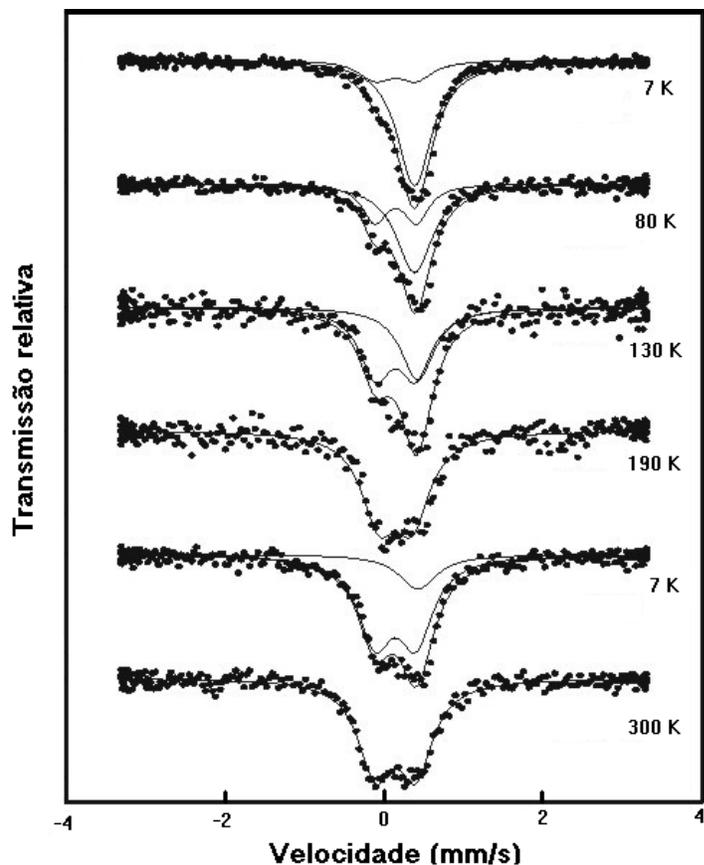


Figura 4.30. EM *in situ* do filme $\text{Pb}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}$, num ciclo térmico (7 K - 190 K - 7 K - 300 K) que se inicia com o EM a 7 K, situado na parte superior da figura.

O EM a 7 K, tomado numa escala de velocidades mais alta (não mostrado), não revela a presença de componentes magnéticas, indicando que: a) os átomos de Fe estão totalmente dissolvidos na matriz do Pb e b) as fases do Fe presentes não estão magneticamente ordenadas a essa temperatura.

O EM medido *in situ* a 7 K mostra um subspectro paramagnético assimétrico alargado, ajustado com duas componentes paramagnéticas: um singleto (S) ($\text{DI}=0,54$ (1) mm/s e $\Gamma=0,52$ mm/s) e um dubleto ($\text{DI}=0,142$ (3) e $\Gamma=0,61$ mm/s) com áreas relativas (AR): 85 % e 15 %, respectivamente.

Entre as temperaturas 7 e 190 K, observa-se a área do dubleto aumentar

relativamente a do singleto. O EM a 190 K é formado basicamente pelo dubleto, indicando o final da transformação.

O EM tomado a 7 K, após a medida efetuada a 190 K, volta a apresentar as duas componentes. No entanto, comparando-se com o EM à mesma temperatura tomado anteriormente, observa-se uma alteração nas suas frações relativas do singleto e do dubleto. O aumento da área relativa da área do dubleto (D), concomitantemente com a redução da associada ao singleto com a elevação da temperatura de TT, é consistente com a transformação da componente S na componente D.

O aparecimento do singleto residual na segunda medida a 7 K e a sua ausência a 190 K indica a presença na solução sólida de uma fase do Fe com temperatura de Debye reduzida. Esse singleto pode estar associado a uma fase de átomos de Fe na matriz do Pb com temperatura de Debye menor que 150 K, de acordo com Sielemann e colaboradores (1993).

Considerando-se os resultados apresentados e os reportados por Sielemann e colaboradores (1993) em experimentos de implantação de Fe na matriz do Pb, podemos associar o singleto a uma fase de átomos de Fe intersticialmente localizados nos sítios do Pb. A fase identificada pelo dubleto é associada a pequenos aglomerados de átomos de Fe, resultante do processo de difusão atômica, provavelmente localizados em contornos de grãos do Pb.

Os resultados de EM *in situ*, obtidos para filmes Fe/Pb com concentrações de 5 a 20 % at. de Fe revelaram as duas componentes citadas, acrescida de um subspectro com os PH do α -Fe. Os EM para os filmes Fe/Pb formados com 40 % at. de Fe indicaram a presença de pequenas partículas de Fe (Passamani e colaboradores (1995)).

Os resultados apresentados indicam a extensão da solubilidade do sistema Fe-Pb para o lado rico em Pb no diagrama de fases em equilíbrio, com a formação de uma liga amorfa Fe/Pb, apresentando 3 % at.de Fe em Pb.

4.4 - Análise final das propriedades cristalográficas, calorimétricas e magnéticas, das ligas produzidas por mecanosíntese e deposição de vapores

Mecanosíntese

Os resultados de DSC apresentados para as amostras constituídas da mistura dos pós de Fe e de Pb metálicos, submetidas a tempos curtos de moagem, num amplo intervalo de concentrações atômicas de Fe em Pb, são consistentes com a formação de duas fases do Pb. Uma fase particulada com temperatura de fusão próxima a do Pb metálico junto a uma segunda, identificada pela reduzida temperatura de fusão, associada a uma distribuição de nanopartículas de Pb. O valor mais provável de tamanhos de partículas da fase nanoparticulada do Pb mostrou-se dependente do tempo de moagem e da composição de Fe na mistura. Essa fase nanoparticulada do Pb foi vista ser resultante de uma transformação irreversível, como observada pelos sucessivos aquecimentos em atmosfera de argônio, até 773 K. As fases nanoparticuladas do Pb, identificadas nas amostras formadas a partir da moagem das misturas com concentrações de Fe entre 5 e 10 % at. apresentaram as menores temperaturas de fusão do Pb na DSC. Foi observada ainda por DRX e EM, uma fase nanoestruturada do Fe nas ligas produzidas.

Nas ligas obtidas através da moagem em tempos longos, a ausência do pico de fusão do Pb nas curvas de DSC, dos PDB da fase fcc no DRX e a identificação de um sexteto alargado no EM, esse último com B_{hf} inferior ao do Fe metálico, são consistentes com a

formação de uma liga Fe/Pb, obtida por reação de estado sólido. As fases amorfas Pb_xFe_{1-x} obtidas após 400 h e 700 h, a partir das moagens das misturas Pb_x-Fe_{1-x} com $x= 0,02$ e $0,04$ apresentaram concentrações 4% at. e 7% at. de Pb, respectivamente. A fase amorfa formada através da moagem da mistura Pb_x-Fe_{1-x} com $t_m=600$ h apresentou composição $Pb_{0,11}Fe_{0,89}$.

Codeposição de vapores

Os resultados de espectroscopia Mössbauer *in situ*, dos filmes finos formados pela codeposição dos vapores de Fe e de Pb em substrato frio, são consistentes com a formação de uma liga Fe/Pb. O singlete observado no EM a 7 K indica a formação de uma fase de átomos de Fe localizados em interstícios dos sítios de Pb.

O tratamento térmico efetuado a temperaturas superiores a 7 K conduziu à formação de pequenos aglomerados de átomos de Fe, (dímeros, trímeros... associados ao dubleto observado nos EM), localizados possivelmente nos contornos de grãos do Pb.

A técnica de codeposição de vapores conduziu à formação de uma liga Fe/Pb com de 3 % at. de Fe em Pb.

Capítulo 5

Momentos superparamagnéticos em nanoestruturas de MnO, CoO e Fe(OH)₃

Apresentamos neste capítulo o estudo das propriedades magnéticas de sistemas constituídos por domínios magnéticos de MnO e de CoO em matriz aluminossilicato e nanoparticulados de Fe(OH)₃.

As investigações são realizadas a partir dos resultados de medidas de suscetibilidade magnética AC com a temperatura, com a frequência do campo de prova e a aplicação de campo magnético DC. Os momentos magnéticos das partículas e dos domínios magnéticos são determinados através desses dados experimentais com um modelo fenomenológico, o qual possibilita avaliar as suas respectivas temperaturas de ordenamento magnético. As distribuições de energia de anisotropia dos nanoaglomerados e das nanopartículas são determinadas a partir das curvas de suscetibilidade magnética AC. Esses resultados são utilizados ainda na determinação e interpretação das curvas de magnetização, em isotermas entre 4,2 K e 136 K, para campos magnéticos aplicados de até 152 kOe. São comparadas e discutidas as propriedades magnéticas das nanoestruturas amorfas e cristalizadas.

5.1-Vidros aluminossilicatos de MnO e CoO

Os vidros aluminossilicatos de óxidos de manganês e de cobalto foram preparados através da fusão em forno a arco voltaico, da mistura de óxido de alumínio, sílica pura e carbonato de cobalto ou carbonato de manganês. As amostras, em formato de paralelepípedo com aproximadamente 0,004 m de lado, foram esfriadas em atmosfera

ambiente. Os tratamentos térmicos efetuados à temperatura de 823 K, por tempos superiores a 12 h, não mostraram alterações nas propriedades magnéticas. O processo de preparação é descrito em detalhes por Moran e colaboradores (1975).

As composições e as designações das amostras: $(\text{MnO})_x (\text{Al}_2 \text{O}_3)_y (\text{SiO}_2)_z$ e $(\text{CoO})_x (\text{Al}_2 \text{O}_3)_y (\text{SiO}_2)_z$ são apresentadas na Tabela 5.1

Tabela 5.1. Concentração molar percentual de CoO e MnO nas amostras: $(\text{MnO})_x (\text{Al}_2 \text{O}_3)_y (\text{SiO}_2)_z$ e $(\text{CoO})_x (\text{Al}_2 \text{O}_3)_y (\text{SiO}_2)_z$.

Amostra	CoO _x (mol %)	MnO _x (mol %)	(Al ₂ O ₃) _y (mol %)	SiO ₂ z (mol %)
Co-1	40,0		10,0	50,0
Co-2	40,0		20,0	40,0
Co-3	83,1		15,5	1,4
Mn-1		50,0	10,0	40,0
Mn-2		40,0	10,0	50,0
Mn-3		40,0	20,0	40,0

As análises de difratometria de raios X não revelaram picos de Bragg e portanto, a inexistência de cristalização de alguma fase. Os resultados de microscopia eletrônica mostraram a inhomogeneidade da amostra sólida. As investigações realizadas indicaram serem esses materiais amorfos e não homogêneos (Moran e colaboradores (1975)).

5.1.1-Suscetibilidade magnética AC

As medidas de suscetibilidade inicial AC inversa (χ_{AC}^{-1}) versus temperatura, à frequência do campo de prova 1500 Hz e amplitude 5 Oe para a série de vidros aluminosilicatos de óxidos de manganês e cobalto, são apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2.

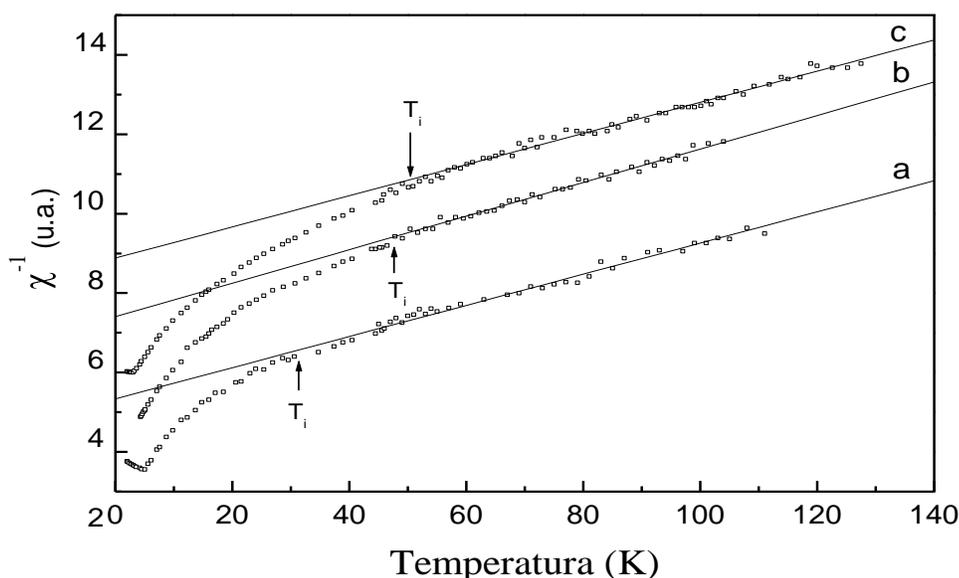


Figura 5.1. Curvas de suscetibilidade magnética inicial inversa em função da temperatura para a série de amostras $(\text{MnO})_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_y (\text{SiO}_2)_z$ designadas: Mn-1 (a), Mn-2 (b) e Mn-3 (c), de acordo com a Tabela 5.1. T_i indica a temperatura limite inferior para a região linear de χ_{AC}^{-1} .

Os aspectos das curvas de suscetibilidade magnética inicial inversa (Figuras 5.1 e 5.2), permitem a sua divisão em duas regiões:

- a) Região linear, acima de uma determinada temperatura limite (T_i);

Acima de T_i , as medidas de suscetibilidade magnética inicial inversa (χ_{AC}^{-1}) exibem um comportamento linear do tipo lei de Curie-Weiss. A extrapolação da reta ajustada para $T > T_i$ intercepta o eixo de temperaturas na sua parte negativa ($\theta < 0$). Os valores de θ na Tabela 5.2 sugerem, para todas as amostras, fortes interações de troca magnéticas negativas

entre os momentos iônicos, particularmente para os vidros de MnO. Observa-se a diminuição de θ com o aumento da concentração de Co nos vidros de CoO.

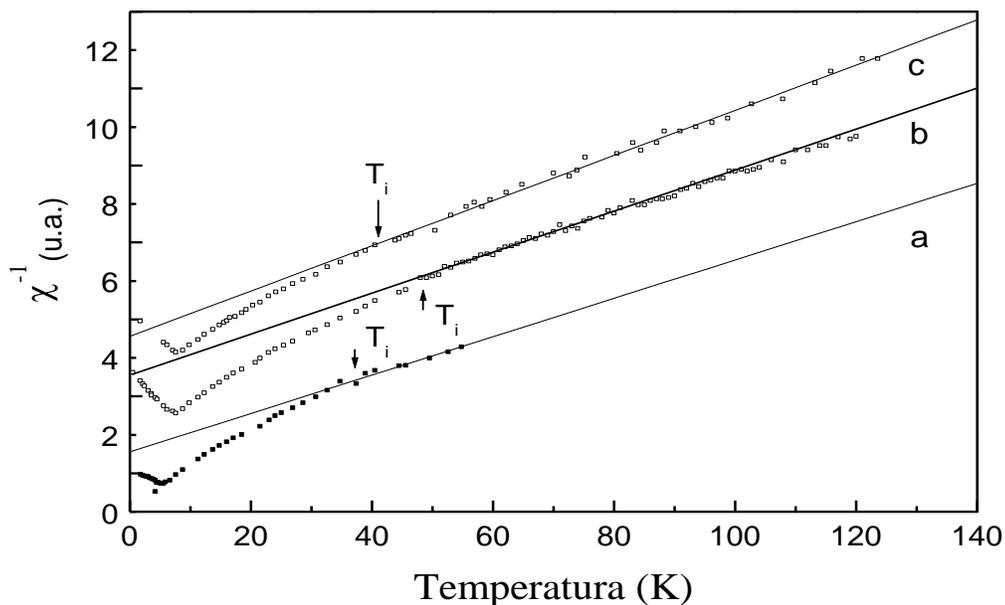


Figura 5.2. Curvas de suscetibilidade magnética inicial inversa em função da temperatura para a série de amostras $(\text{CoO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$ designadas: Co-2 (a), Co-1 (b) e Co-3 (c), de acordo com a Tabela 5.1. T_i indica a temperatura limite inferior para a região linear de χ_{AC}^{-1} .

Verifica-se o menor valor do momento efetivo iônico e de θ , dentre todas as amostras, para a amostra mais concentrada em cobalto.

Apesar dos altos valores de θ , os momentos magnéticos efetivos obtidos experimentalmente para os vidros de manganês encontram-se próximos do valor calculado para o íon $3d^5$ $\mu_{ef} = 5,92 \mu_B$ ($L=0$ então $S=J$, $\mu_{ef}=g[S(S+1)]^{1/2}$). Verifica-se também a proximidade entre o μ_{ef} experimental e o determinado por $\mu_{ef}=g[S(S+1)]^{1/2}$ ($3,87 \mu_B$) para o vidro mais concentrado em Co e com menor valor de θ (Co-3).

Tabela 5.2. Temperatura limite para a região linear (T_i), constante de Curie (C), momento magnético efetivo (μ_{ef}), temperatura paramagnética de Curie (θ_p) e temperatura de bloqueio (T_B), determinados das curvas $\chi_{AC} \times T$ à frequência de 1500 Hz.

Amostra	T_i (K)	C (10^{-3} uemK / g)	θ (K)	μ_{ef} (μ_B)	T_B (K)
Co-1	50,0	19,7 (2)	-55 (1)	5,26 (2)	7,0 (1)
Co-2	40,0	18,1 (3)	-41 (3)	5,18 (3)	4,5 (1)
Co-3	43,0	17,2 (2)	-36 (2)	3,61 (3)	7,8 (1)
Mn-1	30,0	25,5 (5)	-85 (3)	5,33 (5)	5,0 (1)
Mn-2	50,0	23,8 (6)	-92 (4)	5,72 (7)	4,2 (1)
Mn-3	46,0	24,9 (5)	-94 (1)	6,02 (6)	2,8 (1)

b) Região não linear.

Abaixo de T_i , observa-se um desvio no comportamento linear de χ_{AC}^{-1} , prosseguindo à formação de um pico à T_B .

Na discussão da suscetibilidade magnética abaixo de T_i , consideramos o modelo de pequenas partículas de Néel (1961), o qual tem sido utilizado na interpretação dos resultados experimentais desses sistemas, desde as primeiras investigações (Kline e colaboradores (1976), Wenger e colaboradores (1977), Bieman e colaboradores (1977, 1978)). Os resultados de medidas de suscetibilidade magnética a diferentes frequências sugerem que o pico à T_B tenha surgido como resultado do bloqueio de momentos superparamagnéticos. Esses momentos magnéticos gigantes resultam dos acoplamentos

magnéticos entre os momentos iônicos, num domínio magnético.

A dependência da suscetibilidade magnética inicial com a temperatura, na região não linear, é descrita pela expressão (Néel (1961)):

$$\chi_0 = \frac{C'}{(T - \theta')} + \chi_s \quad (5.1)$$

onde $C' = N \langle \mu \rangle^2 / 3k$ e a interação entre partículas é considerada pelo parâmetro θ' .

O primeiro termo $C'/(T-\theta')$, é associado à suscetibilidade superparamagnética dos momentos magnéticos originados dos domínios magnéticos (μ), desenvolvidos em domínios magnéticos, da imperfeita compensação dos momentos iônicos, como dito.

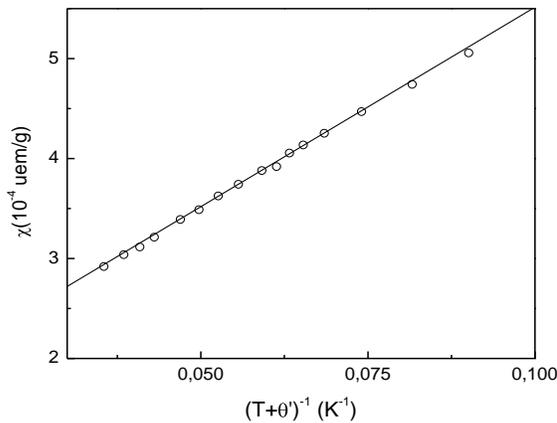


Figura 5.3. χ_{AC} inicial versus $1/(T-\theta')$ para a amostra Co-3.

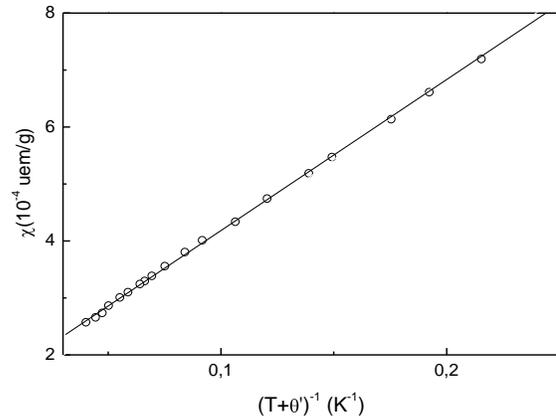


Figura 5.4. χ_{AC} inicial versus $1/(T-\theta')$ para a amostra Mn-3.

Segundo Néel (1961), μ é proporcional a $N^{1/2}$, onde N é o número de momentos iônicos.

O segundo termo ($\bar{\chi}$) corresponde a suscetibilidade magnética de saturação, obtida por extrapolação a altas temperaturas ou seja, a suscetibilidade magnética para $T > T_i$.

Os parâmetros $\bar{\chi}$ e θ' da expressão (5.1) foram determinados através de ajustes dos

dados experimentais, conforme os gráficos das Figuras 5.3 e 5.4 e encontram-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Suscetibilidade magnética de saturação $\bar{\chi}$, constante de Curie (C') e temperatura paramagnética de Curie (θ') para a região $T_B < T < T_i$.

Amostra	$\bar{\chi} 10^{-6} \text{uem/g}$	$C' (10^{-3} \text{uemK/g})$	$\theta' \text{ (K)}$
Co-1	101 (30)	5,20 (1)	-2,4
Co-2	222 (40)	2,95 (4)	1,8
Co-3	158 (20)	4,00 (2)	-0,2
Mn-1	122 (30)	3,45 (6)	-3,2
Mn-2	138 (50)	1,99 (8)	2,7
Mn-3	140 (40)	3,02 (4)	-0,4

De forma geral, verifica-se pelos dados da Tabela 5.3 os baixos valores de θ' , um indicativo de fracas interações de trocas magnéticas entre os momentos magnéticos dos domínios.

5.1.2-A suscetibilidade magnética AC e a distribuição de energia de anisotropia dos domínios magnéticos

Os efeitos de relaxação nos vidros aluminosilicatos foram observados por medidas do tempo de decaimento da magnetização em temperaturas da ordem de 4,2 K, após o rápido desligamento do campo magnético aplicado (Rechenberg (1979)) e pela dependência do pico na suscetibilidade magnética inicial AC com a frequência do campo

magnético de prova (Huang e colaboradores (1978)).

O comportamento magnético de um sistema constituído por domínios magnéticos com fracas interações de trocas magnéticas, com a temperatura, pode ser compreendido em termos da competição entre as energias térmica e de anisotropia magnética, onde o sistema tende a alcançar o equilíbrio num tempo $\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{kT}}$ (tempo de relaxação). A redução da temperatura aumenta o tempo de relaxação, ao ponto em que ocorre o bloqueio de μ . A temperatura em que esse fenómeno ocorre é função do volume do domínio magnético e é comumente chamada temperatura de bloqueio (T_B).

A magnetização de um sistema de partículas magnéticas, submetidas a um campo magnético dependente do tempo e com amplitude H , é descrita pela expressão (Gittelman e colaboradores (1974)):

$$M(t) = H [\chi_0 - (\chi_0 - \chi_1)e^{-\frac{t}{\tau}}] \quad (5.2)$$

Observa-se que a magnetização tende rapidamente ($t < \tau$) a $M = \chi_1 H$, sob a ação de um campo magnético, relaxando via flutuações térmicas, a um estado de equilíbrio. De acordo com os autores, $\chi_1 = 0$ pressupõe a inexistência de bloqueio.

Podemos descrever fenomenologicamente o comportamento temporal da magnetização desse sistema, adicionando-se a magnetização instantânea M_1 à equação de Bloch (1946), na forma (Morrish (1965)):

$$\frac{dM}{dt} = \frac{M_0 - M}{\tau} + \chi_1 \frac{dH}{dt} \quad (5.3)$$

então

$$\frac{dM}{dH} = \chi_1 \frac{dH}{dt} - \frac{(M - \chi_0 H)}{\tau} \quad (5.4)$$

Com um campo magnético oscilante da forma $H = H_0 e^{i\omega t}$:

$$\chi(\omega) = \left(\frac{(\chi_0 + \omega^2 \tau^2 \chi_1) + i\omega\tau(\chi_1 - \chi_0)}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (5.5)$$

onde a parte real e em fase é:

$$\chi_E(\omega, T)_{H=0} = (\chi_0 + \omega^2 \tau^2 \chi_1) / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (5.6)$$

Da expressão (5.6):

$$\begin{aligned} & \omega\tau \ll 1 \\ \text{a) } & \tau \ll \frac{1}{\omega} \quad (\text{equilíbrio, altas temperaturas}) \quad \chi'(\omega) = \chi_0 \\ & \omega\tau \ll 1 \\ \text{b) } & \tau \ll \frac{1}{\omega} \quad (\text{bloqueio, baixas temperaturas}) \quad \chi'(\omega) = \chi_1 \end{aligned}$$

A altas temperaturas (região de equilíbrio), a suscetibilidade é independente da frequência e o tempo de relaxação é menor que o tempo de medida. Diminuindo-se a temperatura ($\tau \gg t$), os domínios magnéticos com volumes maiores começam a apresentar $\omega\tau > 1$, deixando de contribuir à suscetibilidade magnética.

Atingida a temperatura de bloqueio a suscetibilidade magnética decresce, devido ao progressivo congelamento dos momentos magnéticos no tempo $2\pi/\omega$. Esta é, em princípio, a razão da dependência da temperatura do pico na suscetibilidade magnética AC, com a frequência do campo magnético de prova.

Assim, para um sistema constituído por uma distribuição de volumes de partículas estreita, espera-se que a temperatura de bloqueio ocorra com um pico também estreito na

curva de $\chi_{AC}(T)$. Portanto, a largura do máximo na curva $\chi_{AC}(T)$ deve estar vinculada à distribuição de tamanhos de aglomerados magnéticos.

A suscetibilidade magnética de N partículas superparamagnéticas pode então ser escrita, em termos de uma distribuição de energias (P(E)), na forma (Gittleman (1974), Rechenberg (1979), Curimbaba (1978), Nunes (1982,1983) e colaboradores):

$$\chi_0(\omega, T) = \int_0^{\infty} \chi_E(\omega, T) P(E) dE \quad (5.7)$$

com (5.6):

$$\chi_{H=0}(\omega, T) = \int \frac{\chi_0 - \chi_1}{1 + \omega^2 \tau^2} P(E) dE + \int \chi_1 P(E) dE \quad (5.8)$$

Para altas temperaturas (equilíbrio, $\omega\tau \ll 1$):

$$\chi_0 = N\mu^2(E) / 3k(T - \theta) \quad (5.9)$$

A baixas temperaturas ($\omega\tau \ll 1$), o regime bloqueado, a contribuição dominante à suscetibilidade magnética é (Rechenberg (1979)):

$$\chi_1 = N\mu^2(E) / 3E \quad (5.10)$$

onde N é o número de domínios magnéticos.

Como mencionado, μ^2 é proporcional a N e portanto ao volume e assim à energia de anisotropia magnética do domínio magnético (Néel (1932)):

$$\mu^2 = \langle \mu^2 \rangle \frac{E}{\langle E \rangle}$$

A suscetibilidade magnética inicial é:

$$\chi_{H=0}(\omega, T) = \frac{N \langle \mu^2 \rangle}{3k(T - \theta')} \int \frac{EP(E)dE}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{N \langle \mu^2 \rangle}{3 \langle E \rangle} \int \left(1 - \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}\right) P(E)dE \quad (5.11)$$

A essa expressão adicionamos ainda $\bar{\chi}$, obtida com a expressão (5.1), de acordo com os valores da Tabela 5.3.

A temperatura de pico contribuiu para a determinação da energia mais provável da distribuição $P(E)$, avaliada pelo aspecto da curva χ_{AC} x T . Os valores de T_B , T_i e $\bar{\chi}$, permitiram obter as distribuições de energias de anisotropia magnética das amostras.

Os resultados dos cálculos efetuados para as amostras Co-1, Co-2, Co-3 e Mn-1 encontram-se nas figuras 5.5-8. Nelas, as linhas sólidas representam as suscetibilidades magnéticas determinadas pela expressão (5.11), com as funções:

$$P(E) = A \exp\left[-\frac{(E - E_{\max})^2}{2\sigma_e^2}\right] \quad 0 < E \leq E_{\max} \quad (5.12)$$

$$P(E) = B \exp\left[-\frac{(E - E_{\max})^2}{2\sigma_d^2}\right] \quad E > E_{\max}$$

apresentadas nas mesmas figuras.

Os parâmetros obtidos das curvas de distribuição encontram-se na tabela 5.4.

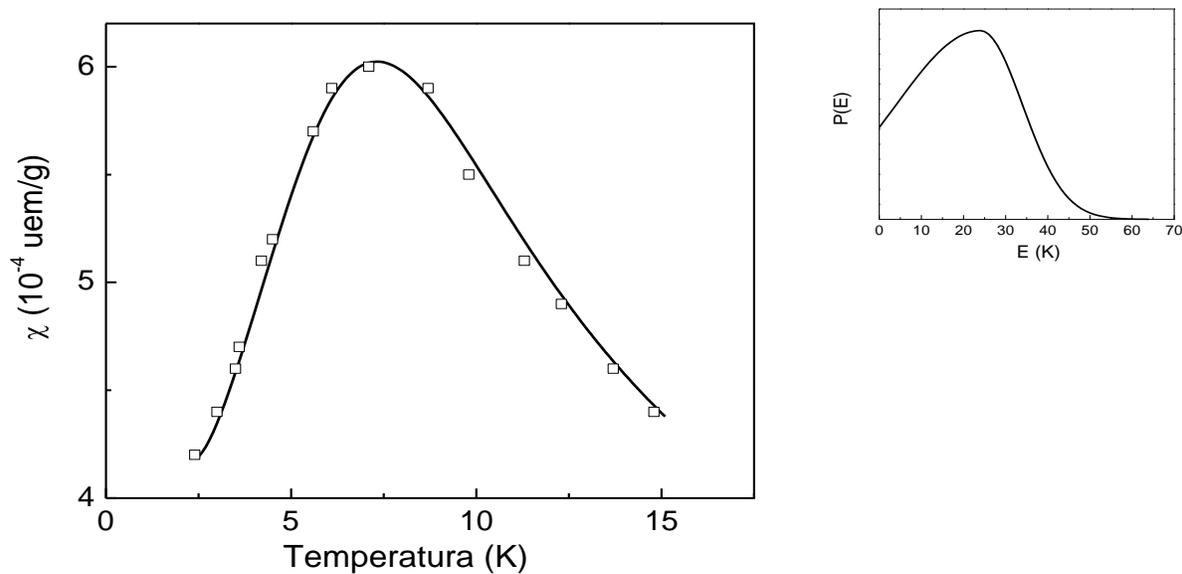


Figura 5.5. Suscetibilidade magnética inicial versus temperatura para a amostra Co-1, experimental (\square) e calculada, a 1500 Hz (—). À direita a função distribuição $P(E)$ determinada.

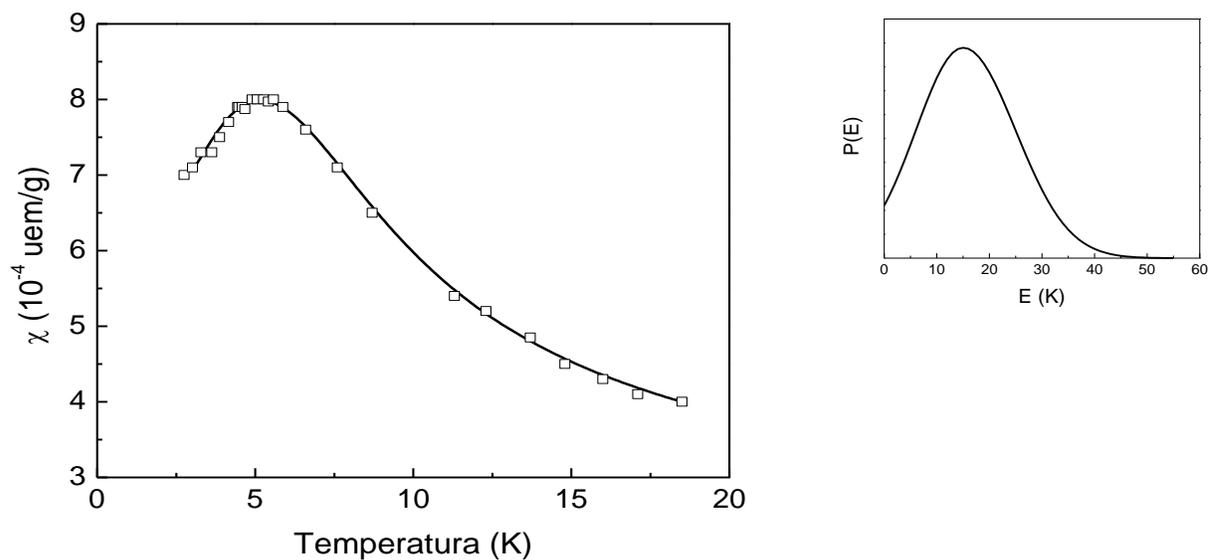


Figura 5.6. Suscetibilidade magnética inicial versus temperatura para a amostra Co-2, experimental (\square) e calculada, a 1500 Hz (—). À direita a função distribuição $P(E)$ determinada.

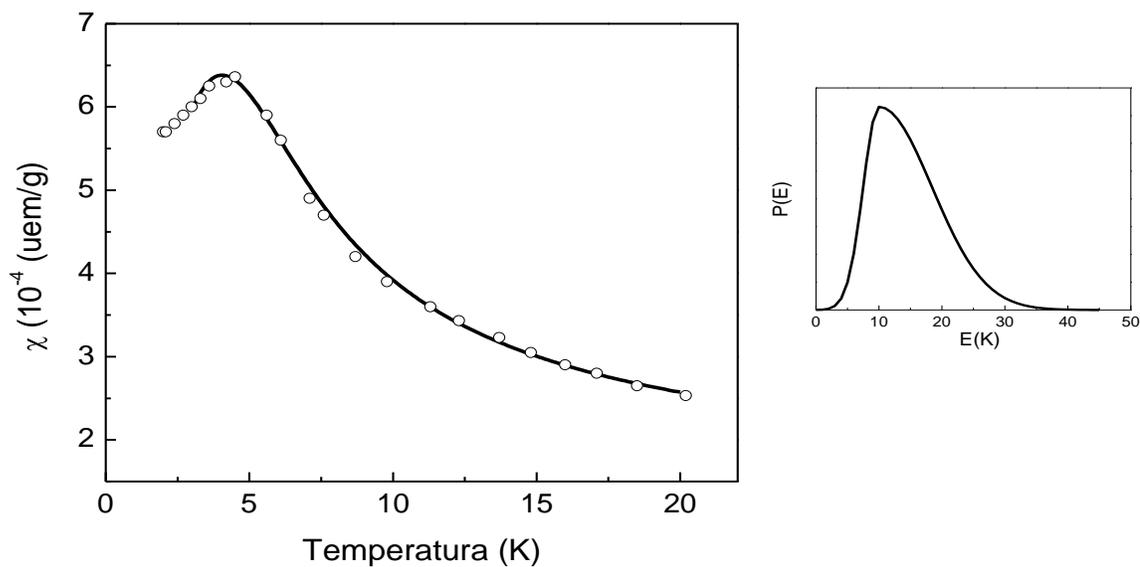


Figura 5.7. Suscetibilidade magnética inicial versus temperatura para a amostra Mn-1, experimental (O) e calculada, a 1500 Hz (—). À direita a função distribuição $P(E)$ determinada.

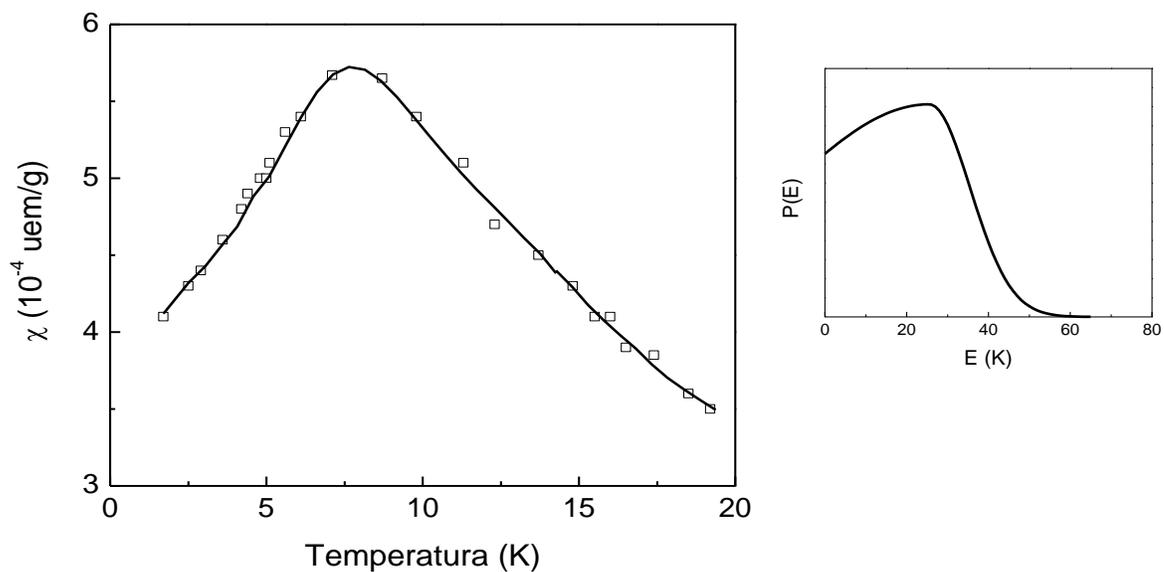


Figura 5.8. Suscetibilidade magnética inicial versus temperatura para a amostra Co-3, experimental (\square) e calculada, a 1500 Hz (—). À direita a função distribuição $P(E)$ determinada.

Tabela 5.4. Valores mais prováveis de energia ($E_{\max}(K)=E/k$), meias larguras à esquerda (σ_e), à direita (σ_d) e tempo de relaxação (τ_0) para os vidros designados.

	E_{\max} (K)	σ_e (K)	σ_d (K)	τ_0 (10^{-6} s)
Co-1	24,0	20,0	10,0	1,0
Co-2	18,0	9,0	10,0	1,1
Co-3	28,0	35,0	10,0	1,0
Mn-1	10,0	2,5	8,4	1,1

Considerando-se a expressão de Gittleman e colaboradores (1974):

$$kT_B = \alpha \frac{K \langle V \rangle}{|\ln(\omega\tau_0)|} \quad (5.13)$$

onde α é da ordem de 1, é possível fazer uma avaliação de $K\langle V \rangle$, comparando com os resultados diretos provenientes das curvas de distribuição de energias de anisotropias. Assumindo-se um valor de constante de anisotropia volumétrica típica para materiais similares: 4×10^4 J/m³ (Gittleman e colaboradores (1974)) e os resultados experimentais, podemos ainda estimar os tamanhos dos aglomerados de MnO e CoO com a expressão (5.13), confrontados com os determinados a partir dos dados das curvas P(E) na Tabela 5.4, apresentados na Tabela 5.5.

Para nanopartículas esféricas considera-se a proporcionalidade: $E=KV$ (Jonhson e colaboradores (1997)).

Como se observa pelas figuras, o modelo é consistente com um pico na suscetibilidade magnética, com temperatura de bloqueio dependente da frequência do campo de prova.

Tabela 5.5. Tamanhos dos aglomerados magnéticos e energias de anisotropias.

Amostra	KV (10^{-22} J) ⁽¹⁾	$\langle V \rangle$ (nm^3) ⁽¹⁾	kE_{max} (10^{-22} J) ⁽²⁾	$\langle V \rangle$ (nm^3) ⁽²⁾
Co-1	4,5	11,3	3,3	8,3
Co-2	2,9	7,3	2,5	6,3
Co-3	5,0	12,5	3,9	9,8
Mn-1	3,2	8,0	1,4	3,5

(1) Com a expressão (5.13)

(2) A partir dos resultados da Tabela 5.4.

Os resultados revelam ainda, uma distribuição de domínios magnéticos mais estreita e com menor valor mais provável de energia de anisotropia magnética para a amostra Mn-1, a mais concentrada em MnO. Dentre os vidros de CoO, o que detém a maior concentração do íon magnético, apresenta o maior valor esperado para o volume dos domínios, com distribuição de energia de anisotropia mais larga. Para as amostras com 40 % mol de CoO o aumento de $\langle V \rangle$ segue a variação da concentração de SiO₂.

5.1.3-Suscetibilidade magnética AC com aplicação de campos magnéticos

A magnetização do sistema de domínios superparamagnéticos de MnO e CoO pode ser descrita através da função de Langevin, na aproximação de campo molecular:

$$M = N\mu B_s(x) \cong N\mu L(x) \quad (5.14)$$

onde $L(x) \approx \coth(x) - 1/x$

$$H^* = H + \frac{\theta'}{C'} M ; \quad x = \mu H^* / kT \quad (5.15)$$

para $x \ll 1$:

$$L(x) \approx x/3 - (1/45) x^3 + \dots$$

e expandindo-se a magnetização em potências de H:

$$\chi = \chi(0) - \chi_2 H^2 + \dots$$

$$\chi = \frac{C'}{T - \theta'} \left\{ 1 - \frac{1}{5} [\langle \mu \rangle H / k]^2 \left[\frac{T}{(T - \theta')^3} \right] \right\} \quad (5.16)$$

onde μ é o momento magnético do domínio, $C' = N\mu^2/3k$ e $\chi_2 = N\mu^4 / 15kT^3$ ($\theta' \approx 0$).

Então o momento magnético médio dos domínios pode ser determinado de (5.16)

por:

$$\langle \mu \rangle = \left\{ \frac{[5k^2(-\Delta\chi/H^2)(T - \theta')^3/T]}{\chi_{H=0}} \right\}^{1/2} \quad (5.17)$$

onde $N = 3k(T - \theta')\chi/\mu^2$ é o número de domínios magnéticos.

A expressão (5.17) permite então determinar os valores dos momentos magnéticos médios dos domínios, pelos resultados dos ajustes dos gráficos $\chi_{AC} \times H^2$ (Nunes e colaboradores (1982-1983)).

São apresentadas nas Figuras 5.9-10 as medidas de suscetibilidade magnética AC em função do campo magnético aplicado, superposto e paralelo ao campo de prova, para as amostras Co-3 e Mn-3, na região superparamagnética ($T_B < T < T_i$).

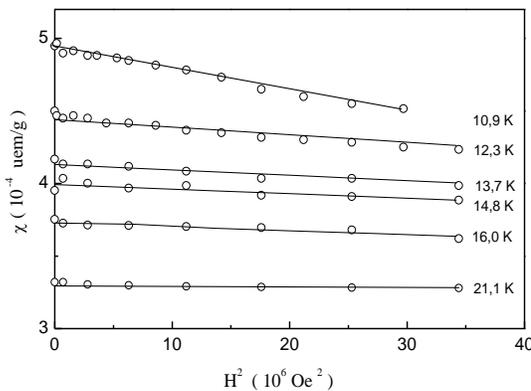


Figura 5.9. χ_{AC} inicial $\times H^2$ para a amostra Co-3 nas temperaturas indicadas. As linhas sólidas representam o ajuste linear a cada temperatura.

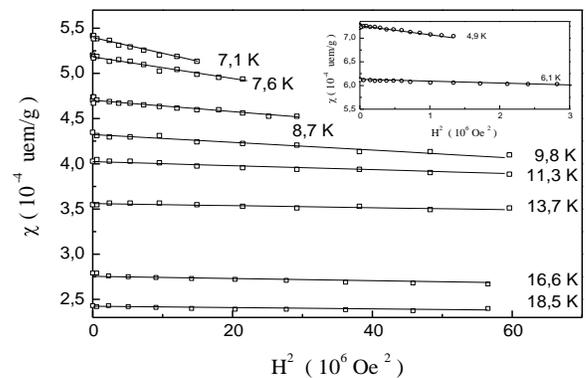


Figura 5.10. χ_{AC} inicial $\times H^2$ para a amostra Mn-3 nas temperaturas indicadas. As linhas sólidas representam o ajuste linear a cada temperatura.

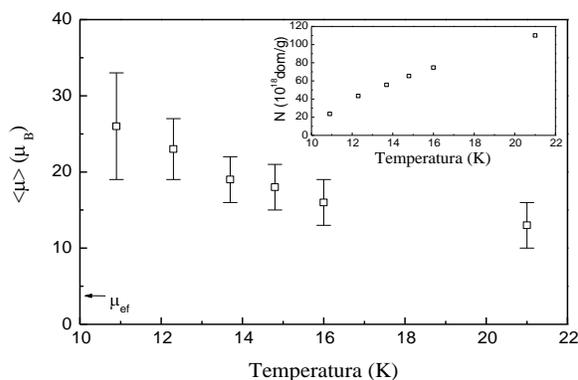


Figura 5.11. Momento superparamagnético médio e densidade de domínios magnéticos (detalhe) em função da temperatura para a amostra Co-3. $N = 3k(T-\theta)\chi/\mu^2$.

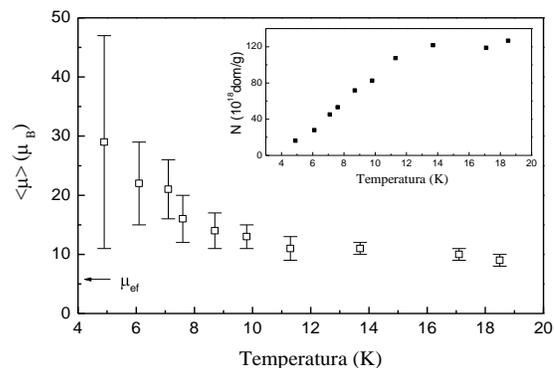


Figura 5.12. Momento superparamagnético médio e densidade de domínios magnéticos (detalhe) em função da temperatura para a amostra Mn-3. $N = 3k(T-\theta)\chi/\mu^2$.

Os momentos magnéticos médios dos domínios magnéticos às diferentes temperaturas, determinados por (5.17), para as amostras Co-3 e Mn-3, encontram-se nas Figuras 5.11-12.

O comportamento dos valores dos momentos magnéticos médios obtidos é consistente com a sua tendência ao momento iônico, com o aumento da temperatura. Esses resultados preconizam o estabelecimento de uma temperatura, abaixo da qual os momentos iônicos experimentam fortes correlações magnéticas de curto alcance, de acordo com experimentos de μ^+ (Bieman e colaboradores (1978)). Esse argumento é suportado ainda, pela inexistência de ordem magnética de longo alcance a baixas temperaturas, reportada para esses vidros, por experimentos de espalhamento de nêutrons (Nägele e colaboradores (1978)).

O comportamento de $\langle \mu(T) \rangle \times T$ para todas as amostras, sugere que T_i deva ser a temperatura de formação dos momentos superparamagnéticos.

5.1.4 – As isotermas de magnetização $M(H)$

Amostra $(\text{MnO})_{0,40}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{SiO}_2)_{0,40}$ (Mn-3)

Visando complementar o estudo do magnetismo dos vidros magnéticos, realizamos medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado até 152 kOe. As isotermas $M(H)$ entre 4.2 K e 136 K, medidas no laboratório do Service National de Champs Intenses, Grenoble, França, são apresentadas na Figura 5.13 para a amostra Mn-3.

Para temperaturas inferiores a T_i , as curvas de magnetização apresentam duas regiões, com distintos comportamentos: a) acima de $H \approx 50$ kOe, a curva $M(H)$ mostra uma dependência aproximadamente linear com o campo magnético; b) abaixo de $H \approx 50$ kOe, observa-se o aumento da declividade $\Delta M/\Delta H$, a medida que é reduzida a temperatura.

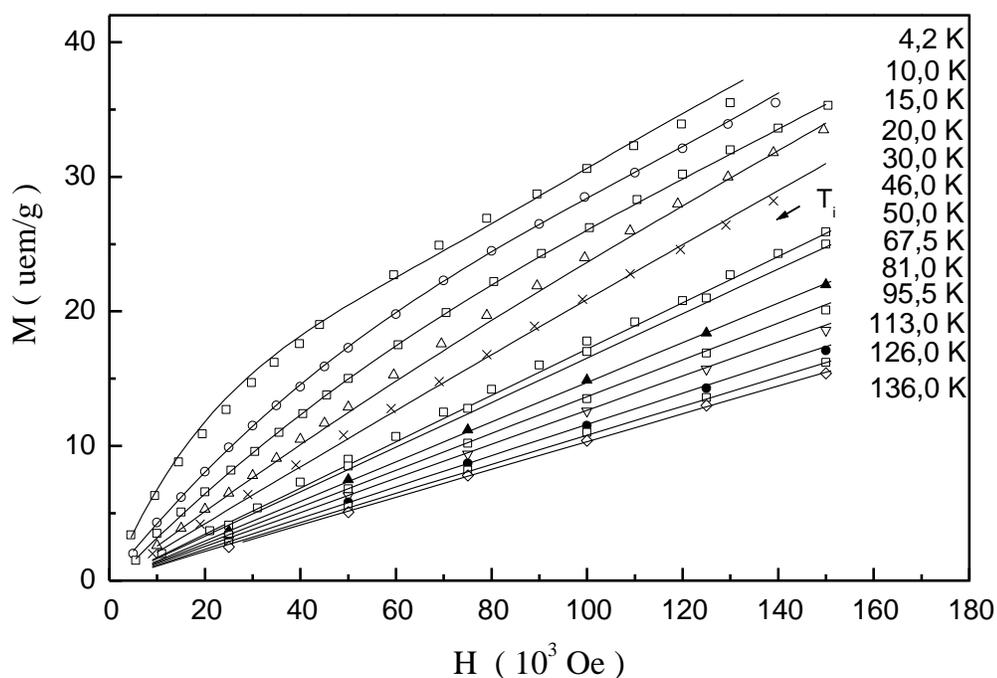


Figura 5.13. Curvas de magnetização em função do campo magnético para a amostra Mn-3, às temperaturas indicadas. A seta indica a temperatura T_i .

Para $T > T_i$, a magnetização evolui linearmente com o campo magnético aplicado.

As linhas sólidas nos gráficos da Figura 5.13 representam os resultados dos cálculos da magnetização. Eles foram efetuados através das funções de Brillouin para momentos magnéticos iônicos a $T > T_i$ e de Langevin considerando-se os momentos superparamagnéticos a $T < T_i$, na aproximação de campo molecular.

Os parâmetros utilizados nos cálculos foram os experimentais anteriormente determinados por medidas de $\chi_{AC} \times T$, conforme tabelas 5.2 e 5.3, com os momentos magnéticos médios dos domínios experimentais determinados pela expressão 5.17.

A altas temperaturas a magnetização é então descrita por:

$$M = N\mu B_J[\mu(H + \lambda M)/kT] \quad (5.18)$$

onde:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left[\left(\frac{2J+1}{2j}\right)x\right] - \frac{1}{2J} \coth\left[\frac{1}{2J}x\right] \quad (5.19)$$

é a função de Brillouin, $\mu = g\mu_B S$ com $S = 5/2$ para o Mn^{2+} , o parâmetro de campo molecular é $\lambda = \theta/C$, $N = 0,4 N_0/MM$ e $C = Ng^2\mu_B^2 S(S+1)/3k$.

Para baixas temperaturas:

$$M = N \langle \mu(T) \rangle L(\langle \mu(T) H^* / kT \rangle + \bar{\chi} H) \quad (5.20)$$

$L(x)$ é a função de Langevin:

$$L(x) = \coth(x) - 1/x, H^* = H + \lambda' M \quad (5.21)$$

$\langle \mu(T) \rangle$ é o momento médio dos domínios magnéticos, N o número de domínios magnéticos por grama e $\lambda' = \theta'/C'$.

As curvas de magnetização (Figura 5.13), mostram que a contribuição dos momentos magnéticos originados dos domínios é saturada a campos magnéticos baixos. Esse resultado está de acordo com os valores de θ_p' obtidos, apresentados na Tabela 5.3.

A declividade da curva $M \times H$, para $H > 100$ kOe (χ_{DC}) é comparada com a calculada e com a suscetibilidade magnética AC à $f=1500$ Hz na Figura 5.14.

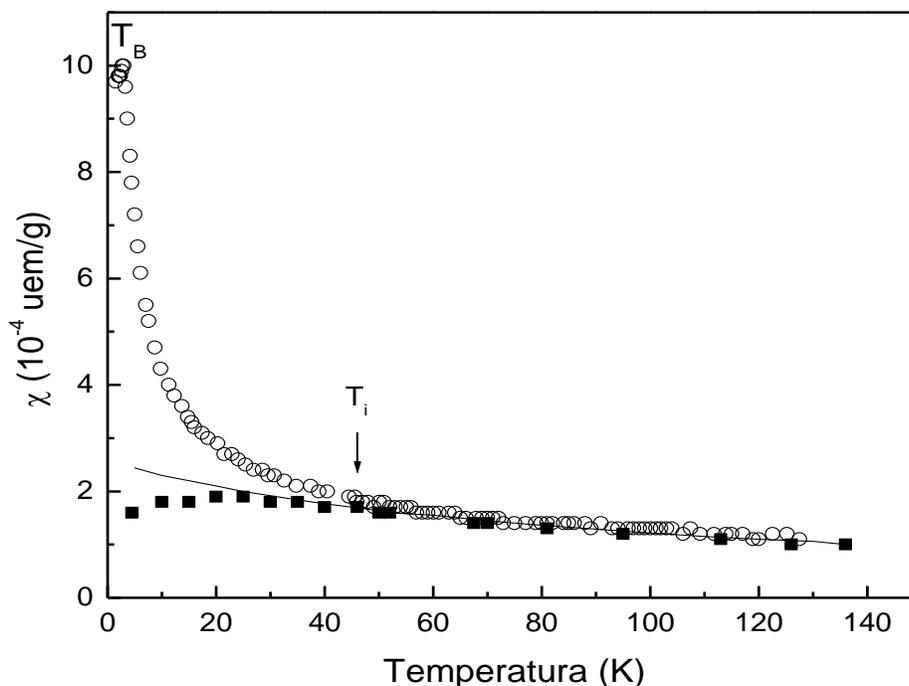


Figura 5.14. $\chi_{AC}(T)$ à frequência 1500 Hz (O), calculada para momentos iônicos (—) e pela declividade da curva de magnetização para $H > 100$ kOe (□) para a amostra Mn-3.

Verifica-se entre 136 K e T_i a proximidade entre χ_{AC} experimental com o valor calculado e com χ_{DC} . A coincidência entre esses resultados indica ser esta a suscetibilidade paramagnética, predominantemente atribuída aos momentos magnéticos iônicos, com interações de troca negativas acima de T_i ($\theta < 0$).

A diferença entre os valores calculados e experimentais de χ_{AC} abaixo de T_i , pode

ser creditada à ausência da contribuição dos momentos superparamagnéticos no cálculo. O menor valor de χ_{DC} relativamente a χ_{AC} para $T < T_i$, indica ser χ_{DC} a suscetibilidade magnética dos momentos magnéticos remanescentes, não orientados na direção de H ($H > 100$ kOe). A suscetibilidade antiferromagnética $\bar{\chi}$, subtraída da suscetibilidade total para a determinação da contribuição dos momentos superparamagnéticos, apresenta um comportamento monótono abaixo de T_i , consistente com a teoria de campo molecular de Simpson (1970), para sistemas amorfos.

Amostra $(\text{CoO})_{0,831}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,155}(\text{SiO}_2)_{0,140}$ (Co-3)

Apresentam-se na Figura 5.15, as curvas de magnetização em função do campo magnético para a amostra Co-3.

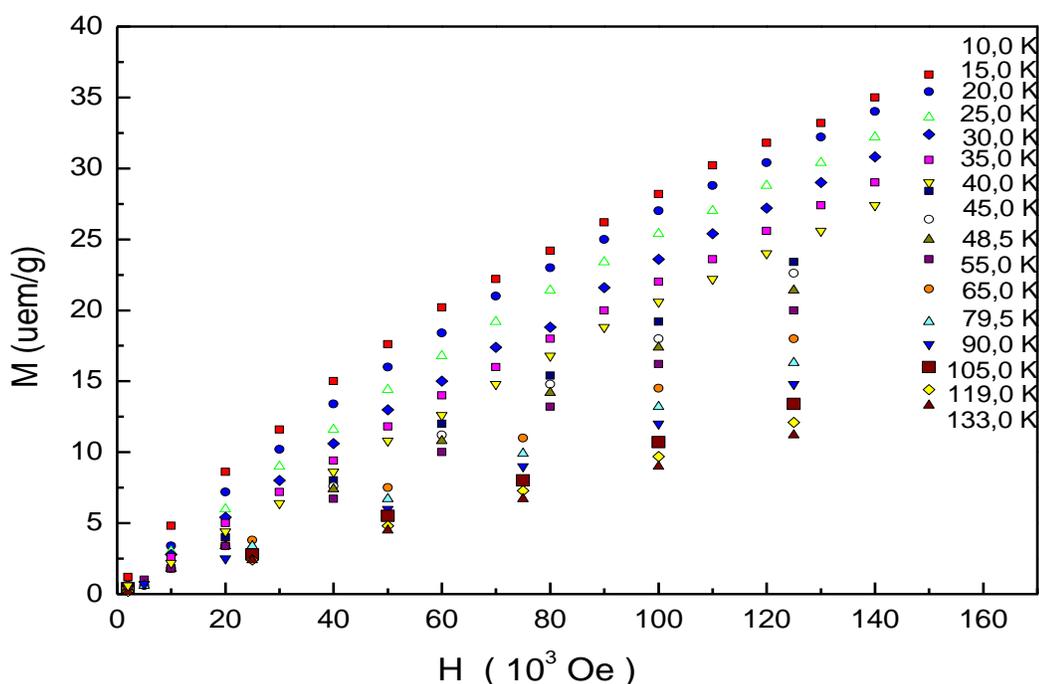


Figura 5.15. Curvas de magnetização em função do campo magnético para a amostra Co-3, às temperaturas indicadas.

O comportamento das curvas $M(H)$ é similar ao da amostra Mn-3. Do mesmo modo

que para a amostra Mn-3, não se observa a saturação da magnetização para todas as temperaturas, na curva $M(H)$. Os resultados da Figura 5.15 são consistentes com um processo de contínua orientação dos momentos magnéticos dos domínios, acompanhado dos iônicos, na direção do campo magnético aplicado.

Acima de $T_i \approx 45$ K, a magnetização evolui de forma aproximadamente linear com H , de acordo com os resultados da Figura 5.2. O comportamento da magnetização com a temperatura está de acordo com momentos magnéticos de domínios já formados a 21 K, conforme os resultados experimentais na Figura 5.11. O valor de T_i é ainda consistente com a temperatura de desvio entre os resultados experimentais e os provenientes dos cálculos de χ_{AC} através da função de Brillouin, com $S=3/2$, $\mu_{ef}=3/2 \mu_B$ e $\theta_p=-36$ K na Figura 5.16 (≈ 55 K).

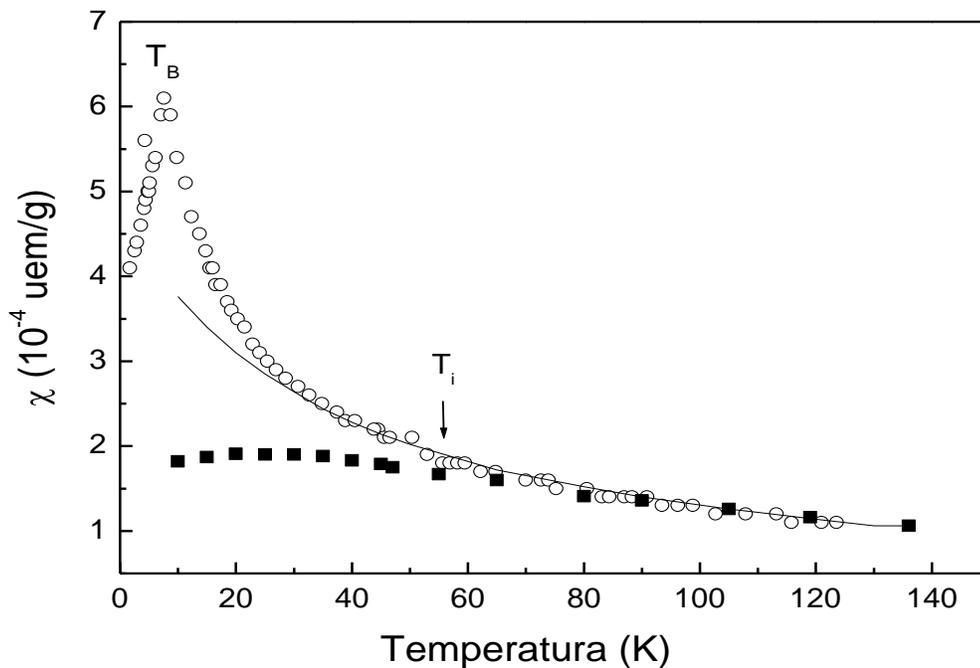


Figura 5.16. χ_{AC} inicial à frequência de 1500 Hz (O), declividade da curva de magnetização acima de 100 kOe versus temperatura (□), e χ_{AC} calculada para momentos magnéticos iônicos (—) para a amostra Co-3.

O desvio entre os valores calculados e experimentais de χ_{AC} abaixo de T_i reflete o início dos efeitos de relaxação. O aumento de χ_{AC} relativamente a χ_{DC} para $T < T_i$, é consistente com a orientação dos momentos magnéticos na direção de H ($H > 100$ kOe), na curva $\chi_{DC}(T)$.

Análise dos resultados

Os resultados apresentados para o conjunto de vidros aluminosilicatos de MnO e de CoO, indicaram serem as suas propriedades magnéticas dominadas pelo magnetismo dos momentos magnéticos iônicos acima de T_i e pelo de momentos superparamagnéticos, à temperaturas inferiores.

O aumento dos valores da χ_{AC} com o decréscimo da temperatura surgiu então como resultado das alterações dos alcances das interações de trocas magnéticas iônicas, iniciando-se a T_i . Os momentos superparamagnéticos originados da imperfeita compensação dos momentos iônicos, nos domínios magnéticos, experimentaram um bloqueio progressivo das suas orientações com o campo magnético alternado, quando a temperatura é reduzida. Esse efeito é responsável pelo pico em χ_{AC} . As medidas de χ_{AC} indicaram ser esse sistema formado com uma distribuição de energias de anisotropia magnéticas e então por momentos magnéticos com diferentes tempos de relaxação, os quais refletem a inhomogeneidade do material. Essa distribuição de energias de anisotropias, em sistemas de pequenos domínios magnéticos, se revela na forma do pico na curva de suscetibilidade magnética AC, como resultado de uma distribuição de volumes e efeitos de superfícies (Luis e colaboradores (2002)).

A ausência de saturação nas curvas $M(T) \times H$ mostrou que campos magnéticos da ordem de 152 kOe não foram suficientemente fortes para orientar completamente os momentos magnéticos na direção de H , apontando ainda para a existência de uma suscetibilidade magnética de saturação. Acima de T_i , a magnetização apresentou um comportamento linear com H , característica de um paramagneto de Brillouin.

O comportamento de $\langle \mu \rangle$ com a temperatura sugere que os momentos superparamagnéticos nos vidros aluminossilicatos de MnO e de CoO, devam ser entendidos como originados de domínios magnéticos delimitados pelos alcances das interações de troca magnéticas iônicas. Essas interações experimentam intensificação com o decréscimo da temperatura, abaixo de T_i e conduzem ao bloqueio dos momentos superparamagnéticos na escala de tempo de medida, à T_B .

5.2- Hidróxidos de Fe (III)

Apresentamos nesta seção os resultados de medidas de suscetibilidade magnética inicial AC em função da temperatura e de magnetização, para o sistema nanoparticulado de hidróxido de ferro (III).

As amostras de hidróxido de ferro foram preparadas por oxidação de $Fe(CO)_5$ em solução etanólica em excesso de H_2O_2 e secas à vácuo à temperatura ambiente (Jafelicci (1987), Conforto e colaboradores (1986)).

A amostra 1_c é resultante da 1_a submetida à redispersão em água, como forma de induzir a cristalização. Não foram observados indícios de cristalização no espectro de difração de raios X da amostra 1_a .

Conforme os resultados de espectroscopia do infravermelho e Mössbauer (Conforto e colaboradores (1986)), somente a amostra 1_a revelou-se totalmente amorfa, apresentando a 1_c pequenos cristais de α -FeOOH.

O espectro Mössbauer de uma terceira amostra (2_c), tomado a 80 K, mostrou tênues linhas de um sexteto magnético coexistente com um forte dubleto quadrupolar, evidência de cristalização (Nunes e colaboradores (1987)). As composições das amostras encontram-se na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Composição das partículas de hidróxido de Fe (III).

Amostra		Concentração de Fe
1 _a	Fe(OH) ₃	51,0 % at.
1 _c	Fe(OH) ₃	51,0 % at.
2 _c	Fe(OH) ₃	43,8 % at.

Como mencionado, a amostra 1_a é amorfa e a 1_c é a mesma 1_a propositalmente cristalizada. A 2_c é uma segunda amostra cristalina.

5.2.1-Suscetibilidade magnética AC inicial

As medidas de suscetibilidade AC à frequência do campo de prova 1450 kHz e amplitude 5 Oe para o conjunto de hidróxidos foram tomadas entre 4,2 e 120 K e são apresentadas na Figura 5.17.

Os resultados de medidas de χ_{AC}^{-1} para as três amostras revelam, acima de uma determinada temperatura T_i, um comportamento linear do tipo Curie-Weiss. Os parâmetros relevantes determinados das curvas encontram-se na Tabela 5.7.

O valor de θ determinado para a amostra 1_a (≈ -194 K) é compatível com os obtidos para óxidos de Fe amorfos (≈ -200 K) e muito maior que os encontrados para os cristalinos (van Diepen e colaboradores (1976)).

Os resultados da Figura 5.17 e da Tabela 5.7 mostram ainda, que as amostras 1_c e 2_c apresentam temperaturas paramagnéticas de Curie também negativas e com valores muito inferiores ao da amostra 1_a . Os momentos efetivos iônicos, calculados através das constantes de Curie (C) experimentais para as amostras 1_c e 2_c , são muito menores que os observados para o íon Fe^{3+} ($5,92 \mu_B$).

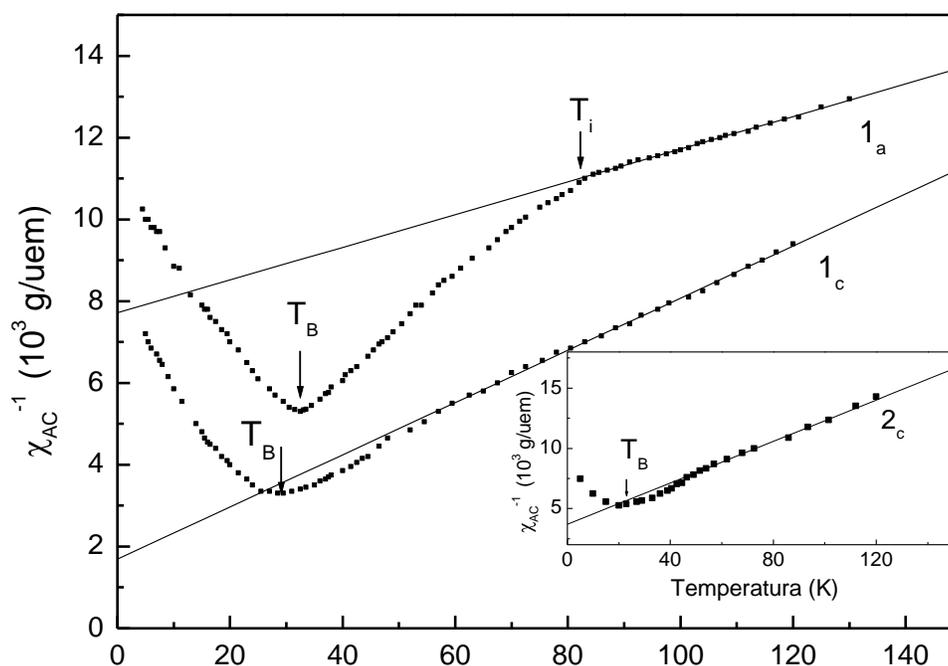


Figura 5.17. Suscetibilidade magnética AC inversa em função da temperatura para as partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ secas e em pó amorfas (1_a) e cristalizadas (1_c) e 2_c no detalhe.

Acima de T_i , as suscetibilidades magnéticas são independentes da frequência (regime de relaxação, $\omega\tau \ll 1$), como adiante exposto e discutido. Abaixo de T_i ($\omega\tau > 1$), num comportamento similar ao observado para os vidros aluminosilicatos de MnO e CoO,

verifica-se o desvio à lei de Curie-Weiss, seguido de um progressivo aumento na χ_{AC} , mais acentuado para a amostra composta por partículas amorfas. A temperaturas mais baixas, a formação de um pico em T_B . O comportamento com a frequência desse máximo, nas medidas efetuadas entre $f=145$ Hz e 1450 Hz, é característico de sistemas que apresentam efeitos de relaxação (Nunes e colaboradores (1987)).

Tabela 5.7. Temperatura de bloqueio à $f=1450$ Hz (T_B), momento magnético efetivo (μ_{ef}), temperatura limite inferior da região linear (T_i), constante de Curie (C) e temperatura paramagnética de Curie (θ), para as amostras designadas.

Amostra	T_B (K)	μ_{ef} (μ_B)	T_i (K)	C (10^{-3} uemK / g)	θ (K)
1 _a	33,0 (5)	4,68 (9)	85,0	2,50 (7)	-194 (8)
1 _c	29,0 (5)	3,77 (2)	55,0	1,62 (1)	-29 (1)
2 _c	22,5 (5)	3,26 (2)	55,0	1,21 (1)	-49 (1)

Os ajustes lineares de χ_{AC} versus $1/(T-\theta')$ foram efetuados para as três amostras com a expressão (5.1), de acordo com o discutido na subseção anterior (Figura 5.18).

Os resultados experimentais apresentados são claramente consistentes com a existência de uma temperatura de desvio do comportamento de χ_{AC} a T_i para a amostra 1_a. Esse efeito não é evidente para as amostras cristalinas. As $\chi_{AC}(T)$ das amostras 1_c e 2_c são aparentemente dominadas pelo superparamagnetismo de nanocristalites de α -FeOOH com T_C superior a 120 K (van der Woude (1966), Nunes (1988) e colaboradores). Portanto, as constantes de Curie e os valores de θ foram possivelmente subestimados para as amostras cristalinas.

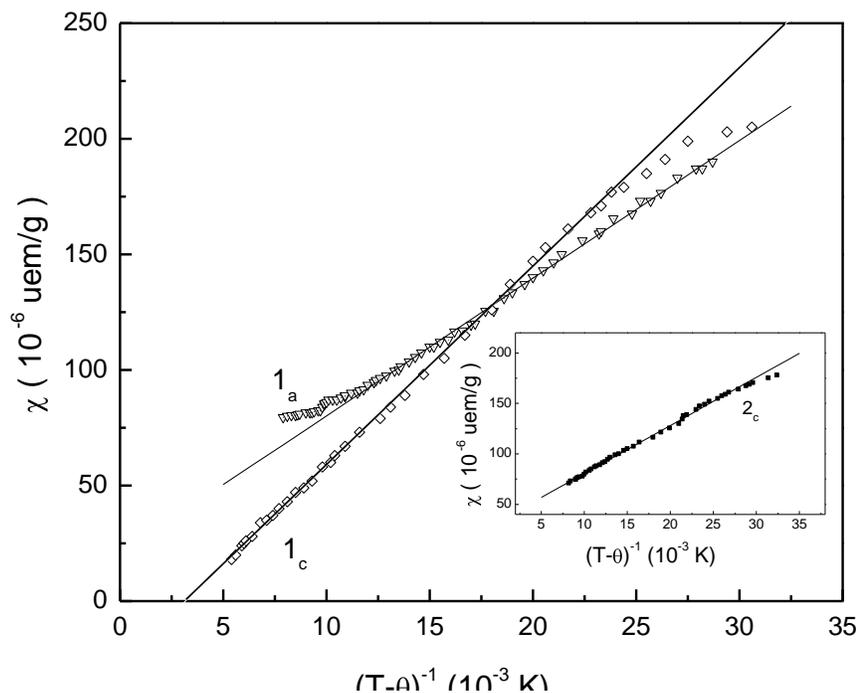


Figura 5.18. Suscetibilidade magnética AC em função do inverso da temperatura para as amostras 1_a, 1_c e 2_c.

Os parâmetros provenientes dos ajustes são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Parâmetros obtidos das curvas $\chi_{AC} \times (T-\theta)^{-1}$ para $T_B < T < T_i$: constante de Curie (C'), suscetibilidade magnética de saturação ($\bar{\chi}$), temperatura paramagnética de Curie (θ') e temperatura limite para a região linear (T_i), para as amostras designadas.

Amostra	θ' (K)	$\bar{\chi}$ (10^{-5} uem/g)	C' (10^{-3} uemK/g)	T_i (K)
1 _a	-2,2	2,33 (2)	5,58 (3)	85,0
1 _c	0,8	3,45 (2)	8,65 (3)	55,0
2 _c	-1,1	3,40 (2)	4,60 (2)	55,0

5.2.2-Efeitos de relaxação

Os resultados de medidas de χ_{AC} versus T para as amostras 1_a, 1_c e 2_c, às diferentes frequências do campo magnético de prova, são apresentadas nas Figuras 5.19 e 5.20. Eles são consistentes com o início de efeitos de relaxação a temperaturas próximas de T_B para as

amostras 1_a e 1_c. Na amostra cristalina 2_c a dependência de χ_{AC} com a frequência se inicia a uma temperatura superior, a cerca de 13 K acima de T_B .

Os valores de $\chi_{AC}(T)$ às frequências de 400 e 1450 Hz foram calculados através do modelo apresentado na seção 5.1 e são apresentados nas Figuras 5.19 e 5.20, juntamente com os resultados experimentais, para as amostras 1_a e 1_c. Os parâmetros experimentais provenientes das medidas de $\chi_{AC}(T)$, ou seja T_B , T_i , C , θ , C' , θ' e $\bar{\chi}$, foram utilizados na avaliação da distribuição $P(E)$.

Pelo apresentado nas Figuras 5.19 e 5.20, verifica-se uma razoável concordância entre os valores calculados e os experimentais.

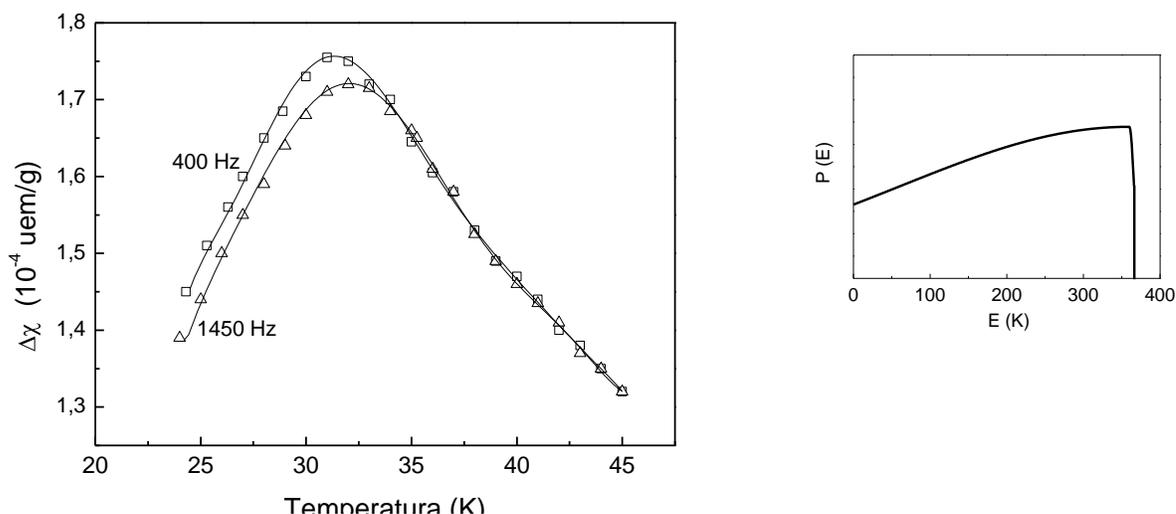


Figura 5.19. Suscetibilidade magnética AC experimental ($\Delta\chi = \chi(T) - \bar{\chi}$) em função da temperatura, às frequências de 400 Hz (\square) e 1450 Hz (∇) e χ_{AC} calculadas (—), para a amostra 1_a. O gráfico à direita representa a função distribuição $P(E) \times E$, determinada.

As distribuições $P(E)$ obtidas para as amostras 1_a e 1_c (ao lado direito das Figuras 5.19 e 5.20, mostram-se semelhantes na forma e com valores mais prováveis de energia muito próximos. Esse resultado indica que o processo de cristalização não produziu alterações muito significativas nas distribuições de tamanhos de partículas.

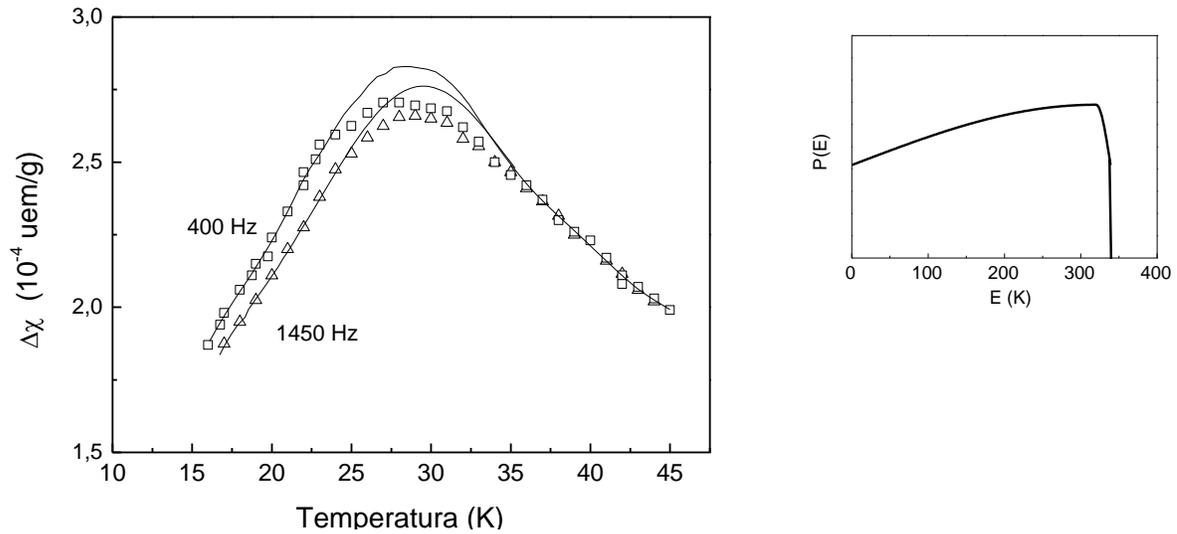


Figura 5.20. Suscetibilidade magnética AC experimental ($\Delta\chi = \chi(T) - \bar{\chi}$) em função da temperatura às frequências de 400 Hz (\square) e 1450 Hz (∇) e χ_{AC} calculadas (---), para a amostra 1_c. O gráfico à direita representa a função distribuição $P(E) \times E$ determinada.

A partir dos resultados experimentais obtidos pelas medidas de $\chi_{AC} \times T$, nas Tabelas 5.7-8 e considerando-se ainda a expressão (Gittelmann (1974)):

$$kT_B = \alpha \frac{K\bar{V}}{\ln|\omega\tau_0|} \quad (5.13)$$

e assumindo-se um valor de constante de anisotropia típica $K=5 \times 10^4$ J/m³, $\tau_0=10^{-9}$ s,

(Mathalone (1970), Coey (1973), Nunes e colaboradores (1988)), obtivemos uma estimativa dos valores médios de diâmetros das partículas, conforme Tabela 5.9.

Os resultados são comparados na mesma tabela, com os determinados através dos valores mais prováveis de energias de anisotropia, das distribuições nas Figuras 5.19 e 5.20.

Tabela 5.9. Tamanhos de partículas ($\langle d \rangle$) para as amostras 1_a e 1_c.

Amostra	$\langle d \rangle$ (nm) ^(a)	$\langle d \rangle$ (nm) ^(b)
1 _a	4,8	4,6
1 _c	4,7	4,6

(a) Com a expressão (5.13)

(b) Através dos VMP de energias das distribuições P(E)

5.2.3-Suscetibilidade magnética com campo magnético aplicado

Objetivando estudar o comportamento dos momentos magnéticos das nanopartículas de hidróxido de Fe (III) amorfas e cristalizadas com a temperatura, realizamos medidas de suscetibilidade magnética com campos magnéticos aplicados de até 3 kOe.

Como discutido na seção anterior é possível, através da combinação dos coeficientes $\chi(0)$ e χ_2 da suscetibilidade magnética:

$$\chi(H) = \chi(0) - \chi_2 H^2 + \dots \quad (5.14)$$

determinamos os valores dos momentos superparamagnéticos médios das partículas, em função da temperatura.

Os resultados de medidas de suscetibilidade magnética AC ($f=1450$ Hz) com a aplicação de campo magnético paralelo ao campo magnético de prova para os sistemas nanoparticulados amorfo e cristalizado 1_a e 1_c respectivamente, são apresentados nas Figuras 5.21 e 5.22.

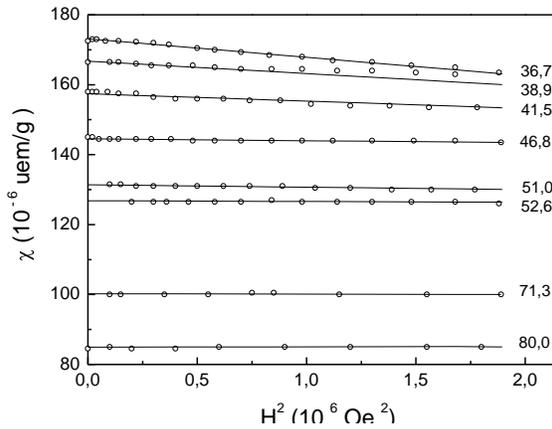


Figura 5.21. χ_{AC} versus H^2 , entre as temperaturas: 36,7 e 86,0 K, para a amostra 1_a .

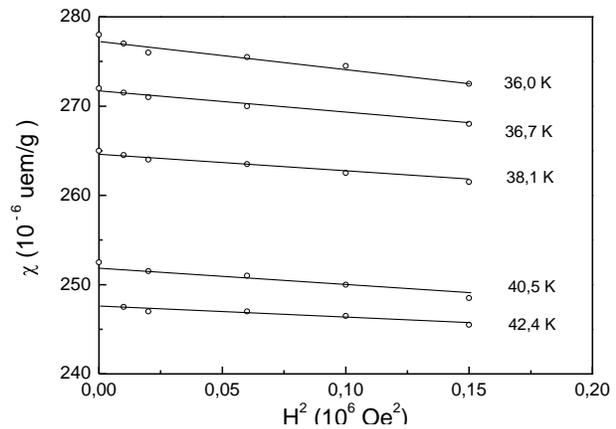


Figura 5.22a. χ_{AC} versus H^2 , entre as temperaturas: 36,0 e 42,4 K, para a amostra 1_c .

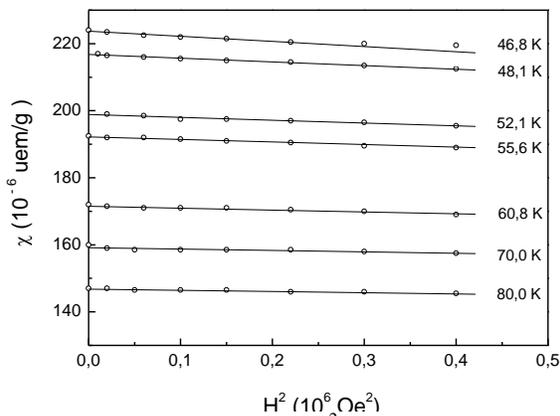


Figura 5.22b. χ_{AC} versus H^2 , entre as temperaturas: 46,8 e 80,0 K, para a amostra 1_c .

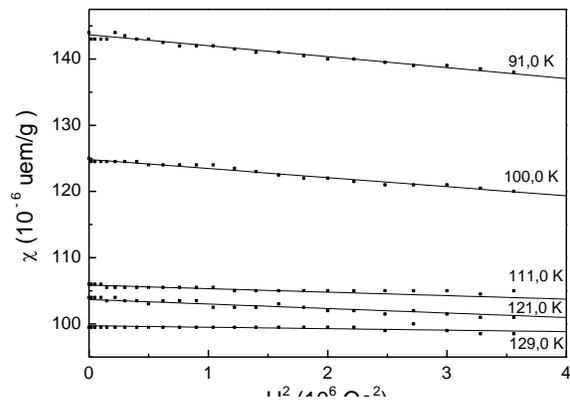


Figura 5.22c. χ_{AC} versus H^2 , entre as temperaturas: 91,0 e 129,0 K, para a amostra 1_c .

Dos resultados provenientes das medidas de susceptibilidade magnética com a aplicação de campos magnéticos e com a expressão (5.17), determinamos os valores dos momentos superparamagnéticos médios das nanopartículas ($\langle\mu(T)\rangle$) para os sistemas de partículas amorfas e cristalizadas, apresentados nas Figuras 5.23 - 25.

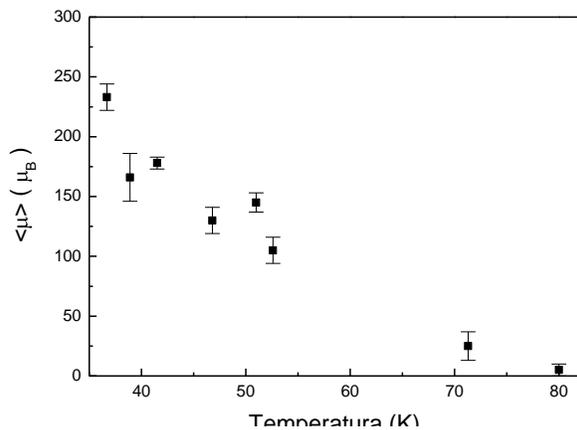


Figura 5.23. $\langle \mu(T) \rangle$ versus T para a amostra 1_a.

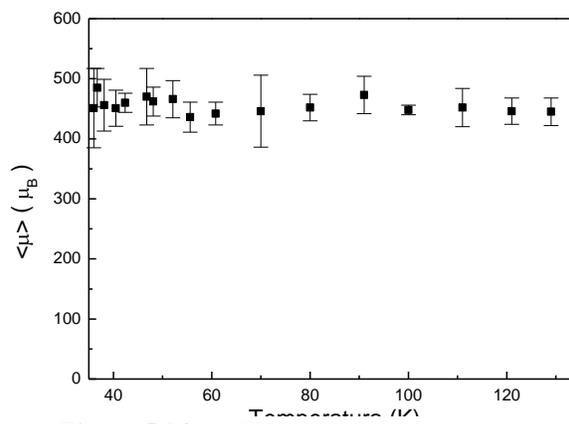


Figura 5.24. $\langle \mu(T) \rangle$ versus T para a amostra 1_c.

O comportamento de $\langle \mu(T) \rangle$ para a amostra 1_a na Figura 5.23 mostra a consistência entre a temperatura de ordenamento magnético das partículas e o valor de T_i determinado por medidas de χ_{AC} conforme a Figura 5.17. Observa-se pelas Figuras 5.24 e 5.25 que as amostras constituídas por partículas cristalinas não apresentaram dependências importantes de $\langle \mu(T) \rangle$ com a temperatura, no intervalo de medidas considerado.

A evolução da magnetização com o campo magnético aplicado para a amostra 1_c mostra ainda, de acordo com os resultados da Figura 5.26, a contínua orientação dos momentos magnéticos das partículas com o campo magnético aplicado, até 152 kOe.

Embora os resultados experimentais para as amostras 1_c e 2_c tenham sido ajustados com a expressão (5.1), nota-se dos dados experimentais da Figura 5.17 e 5.18, como mencionado, a dificuldade de delimitar claramente para elas, uma temperatura limítrofe entre as regiões superparamagnética e paramagnética. Nas amostras constituídas por partículas cristalinas, os resultados experimentais e em particular a independência do momento magnético das partículas com a temperatura, indicam que os momentos magnéticos das partículas já se encontram formados a temperaturas de 130 K. Os resultados experimentais para as amostras 1_c e 2_c devem refletir predominantemente então o

superparamagnetismo de nanocristalites antiferromagnéticos, com efeitos de superfícies associados as suas dimensões, como reportado por Luis e colaboradores (2002) em sistemas similares.

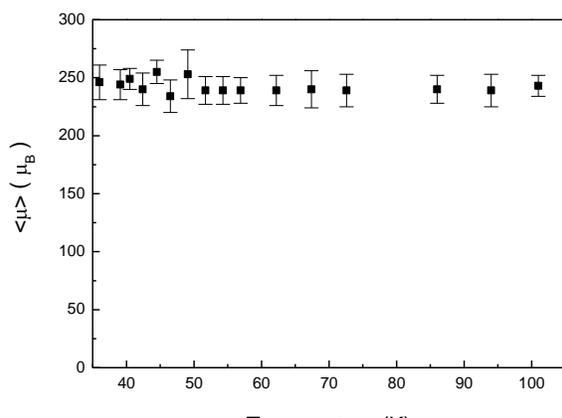


Figura 5.25. Comportamento do momento magnético médio das partículas de $Fe(OH)_3$ com a temperatura para a amostra 2_c .

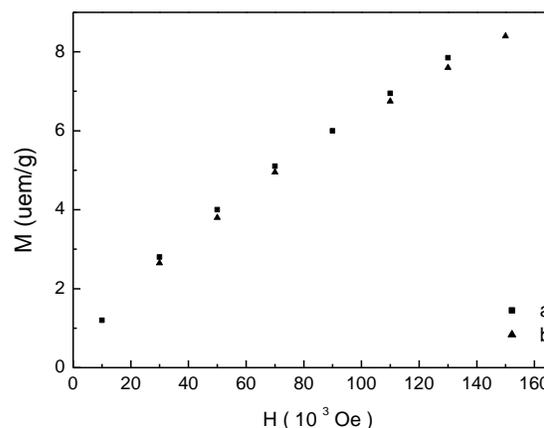


Figura 5.26. Curvas de $M(H)$ medidas a 40 K (a) e 50 K (b) para a amostra 1_c .

Análise dos resultados

O comportamento da suscetibilidade magnética AC com a temperatura pode ser considerado, como descrito anteriormente, por duas regiões:

a) Acima de T_i , a suscetibilidade magnética AC inversa do sistema nanoparticulado amorfo apresentou um comportamento linear do tipo Curie-Weiss, com momento magnético efetivo inferior ao do íon livre e elevada temperatura paramagnética de Curie. Esses resultados são similares aos de alguns óxidos de Fe amorfos (Moorjani e colaboradores (1984)). Verifica-se que o valor de θ (-194 K) obtido para a amostra 1a é comparável à do filme fino amorfo Fe_2O_3 ($\theta_P = -200$ K) (van Diepen e colaboradores (1976)) com $T_N \approx 80$ K.

b) Para temperaturas inferiores a T_i , a $\chi_{AC}(T)$ do sistema nanoparticulado amorfo experimentou um aumento de intensidade, como consequência da intensificação dos acoplamentos magnéticos entre os momentos magnéticos iônicos nas partículas. A

suscetibilidade magnética entre T_B e T_i apresentou um comportamento do tipo Curie-Weiss ($C'=5,58 \times 10^{-3}$ uemK e $\theta \approx -2,2$ K), associado ao superparamagnetismo das partículas amorfas. O pico na χ_{AC} , com temperatura dependente da frequência do campo magnético de prova, surgiu então como resultado de efeitos de relaxação dos momentos magnéticos originados das partículas. A distribuição destes momentos magnéticos, resultantes da imperfeita compensação dos momentos iônicos, é refletida na distribuição de energias de anisotropia magnética do sistema. As medidas de χ_{AC} versus T, combinadas com os valores dos momentos magnéticos das partículas, determinados de medidas de χ_{AC} com campo magnético aplicado, apontaram para uma temperatura de ordenamento magnético em torno de 85 K, para o sistema 1_a (Nunes e colaboradores (1988)).

Análise das propriedades magnéticas dos sistemas constituídos por nanodomínios magnéticos na matriz aluminossilicato e nanoparticulados de Fe(OH)₃

Os resultados apresentados neste capítulo apresentaram a investigação do magnetismo originado de sistemas constituídos por nanoaglomerados amorfos de CoO e MnO em matriz amorfa não magnética e nanoparticulados de hidróxido de Fe(III), amorfos e cristalinos.

A metodologia utilizada possibilitou a avaliação da temperatura de formação dos momentos superparamagnéticos nestes dois sistemas, que surgem a partir das intensas interações de troca magnética iônicas negativas. Os parâmetros experimentais, determinados por medidas de suscetibilidade magnética AC inicial e com a aplicação de campo magnético, mostraram-se consistentes com os obtidos por medidas de magnetização, assumindo-se o modelo de domínios ou partículas superparamagnéticas.

A aplicação do modelo de domínios superparamagnéticos de Néel possibilitou a descrição da suscetibilidade magnética AC em torno da temperatura de bloqueio, como função das distribuições de energias de anisotropias magnéticas.

Conclui-se que, embora sejam sistemas de diferentes naturezas, as propriedades magnéticas dos vidros aluminosilicatos de MnO e de CoO e de Fe(OH)₃ puderam ser satisfatoriamente explicadas pela formação de momentos superparamagnéticos, originados de domínios magnéticos e de nanopartículas com estrutura magnética não colinear e fraca interação magnética de troca, abaixo de uma temperatura característica T_i .

O sistema constituído por nanopartículas amorfas investigado apresentou, como consequência do magnetismo não colinear estabelecido, a redução na temperatura de transição magnética e o aumento do momento magnético, relativamente ao respectivo sistema cristalino.

Conclusão

Ligas a-TRFe₂

A caracterização estrutural e magnética das ligas amorfas TRFe₂, produzidas pela aplicação da técnica de mecanossíntese aos compostos intermetálicos ou às misturas dos pós elementares na mesma composição do composto, possibilitou acompanhar as transformações ordem-desordem química e topológica, que resultaram em propriedades magnéticas similares às das fases produzidas por métodos de deposição (filmes finos), ou congelamento ultra-rápido do líquido (*melt-spinning*). Especificamente, o comportamento do $\langle B_{hf} \rangle$ das ligas amorfas TRFe₂ (a-TRFe₂) produzidas neste trabalho, relativamente aos dos respectivos compostos ($\Delta B_{hf}/B_{hf}$), está de acordo com a tendência observada para as ligas amorfas TRFe₂ formadas por outras técnicas (*sputtering, melt-spinning, etc*), ou seja, esse valor diminui à medida que se desloca na série dos TR, do Gd ao Er. Este resultado é acompanhado também do aumento progressivo da temperatura de transição magnética relativa ($\Delta T/T_C$). Estes efeitos estão associados à tendência de formação de pares TR-Fe para as ligas amorfas formadas com TR_P e Fe-Fe para as com TR_L, refletindo a variação do calor de formação do composto TRFe₂, na série dos TR. Como consequência tem-se então um acréscimo nas flutuações dos campos de trocas magnéticas, mais importante para as ligas amorfas TR_PFe₂. A redução das distâncias interatômicas Fe-Fe nas ligas amorfas, relativamente ao composto, é também observada com o crescimento do raio atômico do TR e tem justificado a variação do $\langle B_{hf} \rangle$ das ligas amorfas TRFe₂, do Lu ao La (Cargill e colaboradores (1975), Heiman e colaboradores (1979)).

Em suma, os comportamentos da T_{ord} e do B_{hf} , na transformação cristalino-amorfa são resultantes, por um lado, do estabelecimento de estruturas magnéticas com distribuição de eixos de anisotropia magnética locais nas ligas amorfas $TRFe_2$, com TR posicionados entre o Gd e o Lu e de estruturas magnéticas colineares para as ligas amorfas TR_LFe_2 . Por esta tendência, a liga amorfa $TRFe_2$ preparada com átomos de Y se comporta como sendo um TR_P (magnetismo não-colinear), enquanto a liga com o Sc como do tipo TR_L (magnetismo colinear).

Além disso, os resultados indicam que a transformação cristalino-amorfa dos compostos é dependente da atmosfera residual do processo de moagem, visto que o N_2 induz a segregação dos elementos Fe e nitretos de terras-raras. Entretanto, os resultados mostraram que a aplicação da técnica de mecanossíntese aos compostos ou às misturas TR_PFe_2 , em atmosfera controlada, pode resultar em ligas amorfas, com propriedades físicas semelhantes às das formadas por outras técnicas.

Ligas Fe_xPb_{1-x}

O principal objetivo de aplicação da técnica de mecanossíntese às misturas Pb_x-Fe_{1-x} , foi o de formar uma liga Fe/Pb e estabelecer um limite de solubilidade fora das condições de equilíbrio e no estado sólido, já que no diagrama de fase em equilíbrio a solubilidade desse sistema é nula. Entretanto, durante o estudo do sistema Fe/Pb, num amplo intervalo de composições e curtos tempos de moagem, observou-se a importância da concentração relativa desses componentes para se atingir um refinamento extremo de partículas de Pb. Esta transformação foi identificada pela forte redução na temperatura de fusão das partículas de Pb, mais efetiva durante a moagem de determinadas composições Fe_x-Pb_{1-x} .

Os refinamentos de grãos e de partículas, observados pelos alargamentos dos picos de difração de Bragg e pelas reduções das temperaturas de fusão do Pb nas curvas de CEV, respectivamente, indicaram que o intervalo de composições para refinamento de partículas de Pb mais efetivo estava situado entre 5 e 10% at. de Pb em Fe. Os resultados de EM apontaram também para a formação de uma fase nanoestruturada do Fe, nessas ligas.

Para as ligas formadas em longos tempos de moagem (≥ 600 h), observou-se a formação de uma fase amorfa Fe/Pb por reação de estado sólido, apresentando limite de solubilidade em 11(1)% at. de Pb em Fe. A aplicação da técnica de mecanossíntese não foi suficientemente eficiente para a produção de ligas em concentrações ricas em Pb. Assim, para essas concentrações, o limite de solubilidade foi investigado através da técnica de formação de filmes finos, depositados sobre substratos frios.

As análises de espectroscopia Mössbauer *in situ*, para a liga Fe/Pb concentrada em Pb produzida por codeposição de vapores de Fe e de Pb em substrato frio, permitiram constatar a formação de uma liga Fe/Pb, com solubilidade de 3% de Fe em Pb. Os parâmetros hiperfinos no EM evidenciaram ser esta fase constituída por átomos de Fe posicionados intersticialmente na matriz do Pb, similarmente aos resultados reportados Sielemann e colaboradores (1993), em implantações de Fe na matriz de Pb.

Os resultados apresentados indicaram que a técnica de mecanossíntese aplicada ao sistema imiscível Fe/Pb, a partir de misturas ricas em Fe, pode resultar, dependendo do tempo de moagem e da concentração de Fe, numa fase nanoparticulada do Pb, ou numa fase amorfa com solubilidade do Pb no Fe, em estado sólido. Para altas concentrações de Pb, a técnica de codeposição de Fe e de Pb em substrato frio propiciou a formação de uma fase amorfa metaestável Fe/Pb. Os limites de solubilidade, que se situavam em $2,7 \times 10^{-4}\%$

at. de Fe em Pb e 0,05% at. de Pb em Fe no estado líquido, foram estendidos para 3% at. de Fe em Pb e em 11(1)% at. de Pb em Fe, em estado sólido.

Vidros aluminosilicatos de MnO e CoO e nanopartículas de Fe(OH)₃

As técnicas de medidas de suscetibilidade magnética AC e de magnetização, aplicadas aos sistemas de domínios magnéticos de MnO e CoO em matriz aluminosilicato e de nanopartículas amorfas e cristalizadas de Fe(OH)₃, possibilitaram a investigação do magnetismo desses materiais, com base no modelo de pequenas partículas de Neél.

Medidas de χ_{AC} com campo magnético aplicado possibilitaram determinar o comportamento dos momentos superparamagnéticos dos domínios magnéticos de MnO e de CoO e das nanopartículas de Fe(OH)₃ com a temperatura. Os resultados apontaram para a constituição de momentos superparamagnéticos originados da interação de troca magnética negativa entre os momentos iônicos, independentemente se formados em partículas amorfas de Fe(OH)₃, ou em nanoaglomerados de MnO e CoO em matriz aluminosilicato, abaixo de uma certa temperatura. A metodologia utilizada possibilitou determinar não somente as temperaturas de formação destes domínios superparamagnéticos, como a suscetibilidade antiferromagnética $\bar{\chi}$. As análises provenientes das curvas $\chi_{AC}(T,\omega)$, junto a uma metodologia desenvolvida, permitiram avaliar as funções distribuição de energia de anisotropia dos sistemas estudados, as quais refletem a distribuição de tamanhos das nanoestruturas.

Particularmente, os resultados apresentados para os sistemas de domínios magnéticos em vidros aluminosilicatos e de nanopartículas amorfas de Fe(OH)₃, em geral, mostram que as propriedades magnéticas desses sistemas são dominadas por esses

momentos superparamagnéticos, com diferentes distribuições de energias de anisotropia magnética, as quais influenciam na forma da curva de $\chi_{AC}(T,\omega)$. Eles também indicam a tendência de aumento dos momentos superparamagnéticos com o decréscimo da temperatura, a partir de uma temperatura crítica T_i . Abaixo de T_i eles experimentam efeitos de relaxação e um bloqueio das suas orientações, no referencial do campo magnético de prova alternado.

Nos sistemas nanoparticulados $Fe(OH)_3$, uma contribuição ao momento superparamagnético pode ter surgido também, da imperfeita compensação dos momentos iônicos por efeitos de superfície na partícula, principalmente nas cristalinas, conduzindo ao aumento da constante de anisotropia magnética de superfície (Luis e colaboradores (2002)).

Nas nanopartículas amorfas de $Fe(OH)_3$, a dependência do momento superparamagnético com a temperatura indica a existência e o predomínio de um mecanismo de correlação magnética dependente da temperatura. Nos sistemas constituídos por nanodomínios magnéticos, os resultados mostraram que o superparamagnetismo se revelou como resultado da forte interação de troca magnética negativa entre os momentos iônicos, distribuídos com eixos de anisotropia magnética locais, na matriz aluminossilicato amorfa.

Apêndice

Estruturas magnéticas sugeridas para as ligas amorfas TRFe₂

Tabela A.1. Estruturas magnéticas e temperaturas de transição magnéticas para as ligas TRFe₂ amorfas maciças obtidas pela técnica de moagem (*), junto as produzidas em filmes finos por técnicas convencionais (**).

Liga amorfa	Estrutura magnética	T _C (K)	Referências
La _{0,24} Fe _{0,76} (**)	Ferromagnética $\delta < 0,8$	275	Heiman e colaboradores (1979)
Nd _{0,33} Fe _{0,67} (**)	Esperimagnética Distribuição de μ_{Tr} e μ_{Fe} no mesmo sentido. $J_{Fe-Fe} > J_{Nd-Nd}$ Distribuição alargada de J_{Nd-Nd} Ferrimagnética.	320	Pickart (1986), Alperin (1979), Alperin (1978), Taylor (1978) e colaboradores
Gd _{0,33} Fe _{0,67} (*)(**)	Ferrimagnética O maior $\Delta B_{hf} / B_{hf}$ e o menor $\Delta T / T_C$ (44 %) da série TR _P Fe ₂	500	Lee (1975), Larica (1998), Biondo (1997), Wright (1980), Taylor (1978), Pickart (1975), Orehotzky (1972)), Rhyne (1974), Yano (2000) e colaboradores.
Tb _{0,33} Fe _{0,67} (**)	Ferrimagnética $\Delta B_{hf} / B_{hf}$ da ordem do Gd _P Fe ₂ $\Delta T / T_C \approx 45$ %	409	Pickart (1974), Rhyne (1974) e colaboradores.

Tabela A.2. Estruturas magnéticas sugeridas e temperaturas de transição magnéticas para as ligas TRFe₂ amorfas maciças obtidas pela técnica de moagem (*), junto as produzidas em filmes finos por técnicas convencionais (**).

Liga amorfa	Estrutura magnética	T _C (K)	Referências
Dy _{0,33} Fe _{0,67} (* (**))	Esperimagnética $\Delta T/T_C \approx 55$ % intermediário ao GdFe ₂ e YFe ₂ na série TR _p Fe ₂ $\Delta B_{hf}/B_{hf} \approx 0$ Distribuição alargada de μ_{Dy}	315	Fleury-Frenette (2000), Zahan (1998), Tappert (1996), Taylor (1978), e colaboradores.
Y _{0,33} Fe _{0,67} (* (**))	Vidro de spins Asperomagnética Distribuição alargada de J_{Fe-Fe} $\delta > 0,8$	85	Larica (1998), Nunes (1995), Heiman (1979) Pickart (1977), Rhyne (1974) e colaboradores.
Ho _{0,33} Fe _{0,67} (**)	Ferrimagnética	260	Pickart (1986), Pickart (1979), Pickart (1975), Cochrane (1978), Wright (1980) e colaboradores.
Er _{0,33} Fe _{0,67} (* (**))	Esperimagnética $\Delta T/T_C \approx 85$ % pouco inferior apenas ao do Lu _{0,38} Fe _{0,62} e da ordem do Y _{0,33} Fe _{0,67} $\Delta B_{hf}/B_{hf} \approx 0$	190	Szymanski (2002), Passamani (1999), Garcia (1996), Wright (1980), Boucher (1979) e colaboradores.
Tm _{0,33} Fe _{0,67} (**)	Correlações antiferromagnéticas de curto alcance.	45	Rhyne (1978), Wright (1980) e colaboradores
Lu _{0,38} Fe _{0,62} (**)	Vidro de spins Asperomagnética Máximo $\Delta T/T_C$. Redução de J_{Fe-Fe} Intenso valor de δ ($\delta > 0,8$)	55	Heiman (1979) e colaboradores
Sc _{0,33} Fe _{0,67} (*)	Ferrromagnética $\Delta B_{hf}/B_{hf}$, inferior apenas ao do GdFe ₂ . Entre os menores valores de $\Delta T/T_C$ (≈ 53 %) da série TR _p Fe ₂	250	Goncharuk (2001), Passamani (1995), Xia (1996), e colaboradores.

Referências

1. -Al-Jawad M., Kilcoyne H., J. Magn. Magn. Mat. 272-276 (2004) 806.
2. -Alonso T., Liu Y., Parks T.C., McCormick P.G., Scr. Metall. Mater. 26 (1992) 1931.
3. -Alperin H.A., Pickart S.J., Rhyne, J., Appl. Cryst. 11 (1978) 648.
4. -Alperin H.A., Rhyne, J., Pickart S.J., Proc. Int. Conf. Magnetism, Nauka, Moscow, 4 (1974) 358.
5. -Alperin H.A., Cullen J.R., Clark A.E., Callen E., Physica 86-88B (1977) 767.
6. -Alperin H.A., Cullen J.R., Clark A.E., AIP Conf. Proc. 29 (1976) 186.
7. -Alperin H.A., Pickart S.J., Rhyne, J., Appl Phys. 50 (1979) 1958.
8. -Alves K.M.B., Zahnan R., Nunes E., Larica C., Passamani E.C. 54^o Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, S.P. Brasil (1999) 25.
9. -Aoky K., Li X.G., Masumoto T., Mat. Sci. Forum, 88 (1972) 439.
10. -Araki T., Trans. Natl. Res. Inst. Metals, Tokyo 5 (1963) 91.
11. -Arrese-Boggiano R., Chappert J., Coey J.M.D., Liénard A., Rebouillat J. P., J. Physique, 37 (1976) C6-771.
12. -Averback R.S., Hahn H., Hoefler H.J., Logas J.L., Shen T.C., Mater. Res. Soc. Symp., 153 (1989) 3.
13. -Bär S., Schaler H.J., Z. Metallk. 86, 6 (1995) 388.
14. -Ben David T., Lereah Y., Deutscher G., Kofman R. e Cheyssac P., Phil. Mag. A. 71 (1995) 1135.
15. -Benjamin J.S., Sci. Am. 40 (1976) 234.
16. -Berkowitz A. E., Walter J.L., J. Mater. Res. 2 (1987) 277.
17. -Bethe H., Handb. d. Phys., 24 (1933) 595.
18. -Bieman L.H., Kinealy P.F., de Graaf A.M., “Magnetism and Magnetic Materials” (1976), AIP Conf. Proc. 34 ed. J. J. Becker, G. H. Lauder, Am. Inst. of Phys. N.Y. (1976) 364; L. H. Bieman, P. F. Kinealy, A. M. De Graaf, Proc. 2nd Int. Symp. on Amorphous.
19. -Bieman L.H., Kenealy P.F., de Graaf A.M.: AIP Conf. Proc. 34, 364 (1976); *Amorphous Magnetism II*, 587 (1977).
20. -Bieman L.H. Hyperfine Interactions 4, 862 (1978).
21. -Billas M.L., Chatelain A., de Heer W.A., Science 265 (1994) 1682.
22. -Binder K., (Ed.) *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Springer, Berlin, 1978.
23. -Biondo A., Dissertação de Mestrado, UFES (1995).
24. -Biondo A., Larica C., Alves K.M.B., Guimarães A.P., Baggio-Saitovitch E., J. Magn. Magn. Mater. 176 (1997) 272.
25. -Bitoh T., Ohba K., Takamatsu M., Shirane T., Chikazawa S., J. Magn. Magn. Mat. 154 (1996) 59.
26. -Blackman M., Curzon A.E., Structure and Properties of Thin Films, New York: John Wiley & Sons, (1959) 217.
27. -Bleaney B., Rare Earth Intermetallics, Academic, New York (1973) 186.
28. -Bloch F., Phys. Rev. 70 (1946) 460.
29. -Blow S., J. Phys. C., Solid St. Phys., 3 (1970) 835.
30. -Bodker F., Morup S., Linderoth S., Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 282.

31. -Borrelli N.F., Hall D.W., Holland H.J., Smith D.W., J. Appl. Phys. 61 (1987) 5399.
32. -Bose A., Indian J. Phys.22 (1948) 74, 195, 276, 483.
33. -Bose A., Mitra S.C., Datta S.K., Proc. Roy. Soc. A-248 (1958) 153.
34. -Boucher R., Liènard A., Rebouillat J. P., Schweizer J, J. Phys., F 9 (1979) 1421.
35. -Boucher R., Liènard A., Rebouillat J. P., Schweizer J, J. Phys., F 9 (1979) 1433.
36. -Bourdin J. Growth and Properties of Metal Clusters, Elsevier, Amsterdam (1980).
37. -Bowden J.G. ,Bunbury D.S.P., Guimarães AP, Snyder RE, J. Phys., C (Proc. Phys. Soc.), 1 (1968) 1376.
38. -Brand R.A., Duisburg University (versão 1994).
39. -Broughton J.Q., Gilmer G.H., Acta. Metall. 31 (1983)164.
40. -Buckel W., Hilsch R., Z. Phys 138 (1954) 109.
41. -Buffat P. H., Borel J. P., Phys. Rev. A, 13 (1976) 2287.
42. -Buschow K.H.J., J. Appl. Phys.53 (1982) 7713.
43. -Buschow K.H.J., van der Goot A.S., Phys. Status Solidi, 35 (1969) 515.
44. -Buschow K.H.J., van der Kraan A.M., J. Magn. Mater.22 (1981) 220.
45. -Buschow K.H.J., Rep. Prog. Phys., 40 (1977) 1179.
46. -Cabrera M.B., Compt Rend. (Paris) 205 (1937) 400.
47. -Callen R.E., Liu Y.J., Cullen J.R., Phys. Rev. B 16 (1977) 263.
48. -Cahn W.R., Nature 348 (1990) 389.
49. -Cargill G. S.,III, em *Solid State Physics*, ed. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich (Acad. Press, N.Y.) 30 (1975) 225.
50. -Cargill G. S.,III, AIP Conf. Proc., 18 (1974) 631.
51. -Cargill G. S, Solid State Physics, 30 ed. Ehrenreich, F. Seitz, Turnbull, Acad. Press., N.Y., (1975) 227.
52. -Cauchetier M., Croix O., Luce M., Michon M., Paris J., Tistchenko S., Ceram. Int. 11 (1987) 13.
53. -Chantrell R.W., El-Hillo M., O' Grady K., IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3570.
54. -Chapert J., Coey J.M.D., Liènard A., Rebouillat J.P., J. Phys. F: Met. Phys. 11 (1981)2727.
55. -Chappert J., Coey J.M.D., Liènard A., Rebouillat J.P., Buschow K. H..J., J. Phys., F 11 (1981) 2707.
56. -Chattopadhyay K., Goswami R., Prog. Mater. Sci., 42,287 (1997)
57. -Chen J.P., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C., Phys. Rev. B 51, 11 (1995) 527.
58. -Chen H.S., Rep. Prog. Phys. 43 (1980) 353.
59. -Cheyssac P., Kofman R., Garrigos R., Phys. Scripta, 38 (1988) 164.
60. -Chi M.C., Alben R., J. Appl. Phys., 48 (1977) 2987.
61. -Chien C.L., Liou L.H., Kofalt D., Yu D.W., Egami F., McGuirre T. R., Phys. Rev. B 33 (1986) 3247.
62. -Clark A. E., AIP Conf. Proc. 18 (1974) 1015.
63. -Cochrane R.W., Harris R., Zuckermann M. J., Phys. Reports, 48 (1978) 1.
64. -Coehn J., Ducloz J., J. Phys. Radium 20 (1959) 402.
65. -Coey J. M. D., Readman P. W., Earth Planet. Sci. Lett. 21 (1973) 45.
66. -Coey J. M. D., Readman P. W., Nature 246 (1973) 476.
67. -Coey J.M.D., Chappert J., Rebouillat J. P., Wang, T.S., Phys. Rev. Lett., 36 (1976) 1061.
68. -Coey J.M.D., Givord D., Liènard A., Rebouillat J. P., J. Phys. F., 11 (1981) 2707.

69. -Colinet C., Pasturel A., Buschow H., *Met. Trans. A* 18A, 5, 903 (1987).
70. -Colinet C., Pasturel A., *J. Less-Common Met.*, 119 167 (1986).
71. -Collins R.L., Travis J.C., *The Electrical Field Gradient Tensor, Mössbauer Effect Method 3* (1967) 123.
72. -Compton V.B., Matthias B.T., *Acta Cryst.*12 (1959) 651-54.
73. -Conforto E., Rechenberg H. R., Jafelicci, Jr M., *J. Phys. Chem. Sol.* 47 (1986) 1179.
74. -Connolly T.F., Copenhaver E.D., *Solid State Physics Literature Guide-Bibliography of Materials and Tabulation of Magnetic Transition Temperatures* (New York: IFI-Plenum) 8 (1972).
75. -Cooke A.H, Edmonds D.T., McKin F.K., Wolf W.P., *Proc. Roy. Soc. (London)* A252, (1959) 246.
76. -Coombes C. J., *J. Phys. F* 2 (1972) 441.
77. -Cotton J.A., Wilkison G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, New York (1962).
78. -Cullen J.R., Breising G., Rinaldi S., Callen E., *J. Magn. Magn. Mat.*, 7 (1978)160.
79. -Cullen J.R., Clark A. E., *Phys. Rev. B*15 (1977) 4510.
80. -Cullity B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison Wesley, N.Y., 2nd ed. (1978).
81. -Cullity B. D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, London, 2nd ed (1972).
82. -Curimbaba M.C., *Dissertação de Mestrado, IFUSP, USP* (1978).
83. -Desré P.J., Yavari A.R., *Phys. Rev. Lett.*,64, 1533 (1980).
84. -Deodhar S.S., Ficalora P.J., *Met. Trans.* 10 (1975) 1909.
85. -Dilixiati M., Kanda K., Ishikawa K., Aoki K., *J. Alloys and Compounds*, 337, 128 (2002).
86. -Dixmier J., Doi K., *Compt. Rend.* 237 (1963) 2451.
87. -Dormann J.L., Beesis J., Fiorani D., *J. Phys.C* 21 (1988) 2015.
88. -Dormann J.L., Fiorani D., Tollence J.L., Cella C., *J. Magn. Magn. Mater.*35 (1983) 117.
89. -Dormann J.L., Fiorani D., Tronc E., *Adv. Chem. Phys.* 98 (1997) 283.
90. -Duwez P., *Trans. Amer. Soc. Metals* 60 (1967) 67.
91. -Dwight A.E., *Trans. ASM*, 53 (1961) 479.
92. -Edwards S. F., Anderson P. W., *J. Phys F* 10 (1976) 1927.
93. -Egami T., *J. Phys. C* 5 (1962), 1261.
94. -El-Hillo M., O' Grady K., *IEEE Trans. Magn.* 26 (1980) 1807.
95. -El-Hillo M., O' Grady K., Poppleweel J., *J. Appl. Phys.* 69 (1991).
96. -Elliott J.F., Legvold S., Spedding F.H., *Phys. Rev.* 100, (1955) 1595.
97. -Ernult F., Yamane K., Mitani S., *Appl. Phys. Lett* 84 (16) (2004) 3106.
98. -Fargalli A., Mohamed A., Yuwei X., *Mat. Sc. Eng.A* (2003).
99. -Fayet P., Woeste L., *Z. Phys. D*3 (1986) 177.
100. -Fecht H.J., *NanoStruct Mater.* 1 (1992) 125.
101. -Fecht H.J., Hellstern E., Fu Z., Johnson em *Advances in Powder Metallurgy - Metal Powder Industries Federation*, Princeton vl. 1-3, 111-122 (1989).
102. -Fleury-Frenette K., Dhesi S.S., van der Laan G., Strivay D., Webber G., Delwiche, *J. Magn. Magn. Mat.* 220 (2000) 45.

103. -Fleury-Frenette G., Delwiche, Grandjean F., Vandormael D., Long J. G., *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1934.
104. -Forester D.W., *A.I.P. Conf. Proc.* 31 (1976) 384.
105. -Forester D.W., Pala W., Segnan R., *Amorphous Magnetism II*, ed. Levy R., Hasegawa R. (Plenum, N.Y.) (1977) 135.
106. -Fowles D.C., Stager C.V., *Canad. J. Phys.* 47 (1969) 371.
107. -Freeman A.J., Watson R.E., *Phys. Rev. Lett.* 5, 11 (1960) 498.
108. -Freitas J.C.C., Nunes E., Passamani E.C., Kellermann G., Craievich A.F., *Activity Report 2002, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas-SP-Brazil*, 19, (2002).
109. -Freitas J.C.C., Bonagamba T.J., *Os Núcleos Atômicos e a RMN*, Rio de Janeiro: Associação dos Usuários de Ressonância Magnética Nuclear (1999) 94.
110. -Friebele E. J., Kon N. C., Wilson L. K., Kinser D. L., *J. Amer. Cer. Soc.* 57 6 (1974) 237.
111. -Friebele E. J., Wilson L. K., Kinser D. L., "Amorphous Magnetism" H. O. Hooper and A. M. de Graaf, Plenum Press, N.Y. (1973).
112. -Friedel J., *Adv. Phys.*, 12 (1958) 446, *Nuovo Cimento, Supp.* 7, 287.
113. -Fiorani D., Tollence J. L., Dormann J. L., *J. Phys.C* (1986) 5495.
114. -Ford P., *Contemp. Phys.*, 23 (1982) 141.
115. -Friaut J.B., *Phys. Rev.*, 29 (1927) 34.
116. -Fujiki S., Katsura S., *Prog. Theor. Phys.* 65 (1981) 1130.
117. -Garcia L.M., Pizzini S., Reff J.P., Vogel J., Galera R.M., Fontaine A., Kappler J.P., Krill G., Goedkoop J., *J. Appl. Phys.* 79 (8) (1996) 6497.
118. -Ghafari N., Nakamura Y., Fukamichi K., Matura M., *Hiperfine Interact.* 83 (1994) 261.
119. -Ghafari N., Day R.K., Dunlop J.B., Keune W., McGrath A.C., *Trans. JIM*, 29 (1988) 375.
120. -Giessen B.C., Wagner C.N.J., *Liquid Metals*, ed. S.Z. Beer, Marcel Dekker, N.Y. (1972) 633.
121. -Gittelmann J. I., Abeles B., Bozowski S., *Phys. Rev. B* 9 (1974) 3891.
122. -Givord D., Givord F., Lemaire R., *J. Physique*, 32 (1971) C1-668.
123. -Gleiter H., em *Deformation of Polycrystals*, N. Hansen, A. Horseweel, T. Leffers, H. Litholt, ed., 15, *Proc. Second Riso Int. Symp. Metallurgy and Materials Science*, Roskilde, Denmark (1981).
124. -Goncharuk L.V., Sidorko V.R., *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 40 7-8 (2001) 354.
125. -Gorter C.J., *Arch. Mus. Tryler* 7 (1932).
126. -Goswami R., Chattopadhyay K., *Acta Metall. Mater* 43 (1995) 2837.
127. -Goswami R., Chattopadhyay K., *Phil. Mag. Lett.*, 68, 215 (1993) 215.
128. -Gräbaek L., Bohr J., Johnson E., Joahensen A., Saholt-Kristensen L., Anderson H. H., *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 934.
129. -Greenwood N.N, Earnshaw A. em *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth, UK, (1997).
130. -Greenwood N.N. e Gibb T.C., *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltda, London (1971).
131. -Guha B.C., *Nature* 184 (1959) 50.

132. -Guimarães A.P., Oliveira I.S. em Introduction to Magnetism and Magnetic Resonance in Solids, CBPF, Rio de Janeiro, Brazil (1996).
133. -Guimarães A.P., Bunbury D.S.P., J. Phys. F, Metal Phys. 3 (1973) 885.
134. -Guimarães A.P., Tese de doutoramento: Hyperfine Interactions in Laves Phases Formed with the Rare Earths, Univ. of Manchester, England, (1971).
135. -Grinstaff M.W., Salamon M.B., Phys. Rev. B 48 (1) (1993) 269.
136. -Hadjipanayis G.C., Cornelison S.G., Gerber J.A., Selmyer D.J., J. Magn. Magn. Mater., 21 (1980)101.
137. -Hadjipanayis G.C., Tsoukatos A., Strzeszewski J. J. Magn. Magn. Matt, 78, 1 (1989) L1-L5.
138. -Harris. R., Plischke M., Zuckermann M.J., Phys. Rev. Lett., 31 (1973) 160.
139. -Haseda T., Kobayashi H., Date M., J. Phys. Soc. Japan 14 (1959) 1724.
140. -Hasegawa M, Hoshino K, Watabe M, J. Phys. : Met Phys. 10, (1980) 619.
141. -Heiman N., Kazama N., Phys. Rev. B 19 (1979)1623.
142. -Heiman N., Lee K., Potter R. I., AIP Conf. Proc., 29 (1976) 130.
143. -Heiman N., Lee K., Potter R.I., J. Appl. Phys. 47 (1976) 2634.
144. -Heiman N., Lee K., Phys. Lett. A 55 (1975) 297.
145. -Hellstern E., Schultz L., Appl. Phys. Lett. 48 124 (1986).
146. -Hellwege K.H., Kusan S.H., Lange H., Rummel W., Schembs W., Schneider B., Z. Physik 167 (1962) 487.
147. -Hellwege K.H., Schembs W., Schneider B., Z. Physik 167 (1962) 477.
148. -Hendriksen P. V., Linderoth S., Lindgarg P.A., J. Man. Magn. Mater. 104-107 (1992) 1577.
149. -Hennermann K., Lucas H.L., Shaler H.J., Z. Metallk, 84 (1993) 668.
150. -Herd S., Tu K.N., Ahn K.Y., Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 597.
151. -Herr U., Jing J., Gonser U., Gleiter H., Solid State Commun. 76 197 (1990).
152. -Highmore R.J., Greer A. L., Leake J.A., Evetts J.E., Mater. Lett., 6, 401 (1988).
153. -Huang F. S., Bieman L. H., de Graaf A. M., Rechenberg H. R., J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 11 (1978) L271.
154. -Hudson R.P., Hosler W.R., Phys. Rev. 122(1961) 1417.
155. -Ito A., Torikai E., Yamauchi H., Siono Y., J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 15 (1982) 2759.
156. -Itoh M., Machida K., Yamamoto M., Hirose K., Adachi G.Y., J. Alloys and Compounds 364 (1982) 208.
157. -Jackson L.C., Phil. Mag. 4 (1959) 269.
158. -Jackson L.C., Proc.. Roy. Soc. A-140 (1933) 695.
159. -Jackson J.D., Classical Electrodynamics, Wiley, 2 ed. (1975).
160. -Jafelicci Jr M., Conforto E., Galembek F., Colloid Surfaces, 23 (1987) 69.
161. -Jang J.S.C., Koch C.C., J. Mater. Res. 5 (1990) 498.
162. -Jing J., Krämer A., Birringer R., Gleiter H., Gonser U., J. Non-Cryst. Solids 113 (1989)167.
163. -Jiang Q., Tong H, Hsu D.T., Okuyama K., Shi F.G., Thin Solids Films, 312, 357 (1998).
164. -Jiang, W., Nadeau, G., Zaghbi, K., Kinoshita, K. Thermochemica Acta 351 (2000) 85.
165. -Joekes I., Galembek F., Santos H.S., Jafelicci J., M. Colloid Interface Sci. 84 278 (1981).

166. -Jonsson T., Mattson J., Nordblat P., Svedlindh P., *J. Magn. Magn. Mater.* 168 (1997) 269.
167. -Kataoka N., Summiyama K. e Nakamura Y., *J. Phys. F: Metal Physics* 15 (1985) 1405.
168. -Kazama N.S., Fujimori H., Watanabe H., *J. Magn. Magn. Mater.* 15 (1980) 1423.
169. -Kido K., Watanabe T., *J. Phys. Soc. Japan*, 16, (1959) 1217.
170. -Kilcoyne S.H., Manuel P., Ritter C., *J. Phys. Condens. Mat.* 13 (22) (2001) 5241.
171. -Klement W., Willens R.H., Duwez P., *Nature* 187 (1960) 869.
172. -Klemm W., Bommer H., Endter F., Krose E., *Zeits. An. Chimie*, 252 (1943) 67 (1943).
173. -Klemm W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 288 (1956) 87.
174. -Klemm W., Bommer H., *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.* 231 (1937) 138.
175. -Kline R. W., de Graaf A. M., Wenger L. E. P., Keeson H., *AIP Conf. Proc.* 29 (1976) 169.
176. -Klug H. P., Alexander L.E., *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed. Wiley, New York (1974).
177. -Koch C.C., *NanoStruct. Mater.* 2 (1993) 109.
178. -Kofman R., Cheyssac P., Garrigos R., Lerah Y., Deutscher, G., *Physica A*, 154 (1994) 631.
179. -Kofman R., Cheyssac P., Aquai A., Lerah Y., Deutscher, G., Ben David, Penisson J.M., Bourret A., *Surf. Sci.* 303 (1994) 231.
180. -Kriechbaum G.W., Kleinschmit P., *Adv. Mater.* 10 (1989) 330.
181. -Kubashewski A., *33 Iron Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, New York 38 (1982).
182. -Kumar D., Narayan J., Kvit A.V., Sharma A.K., Sankar J., *J. Magn. Magn. Mat.* 232 (2001) 161.
183. -LaiHing K., Wheeler R.G., Wilson W.L., Duncan M.A., *J. Vhem. Phys.* 87 (1987) 3401.
184. -Landry R J., Fournier J. T., Young C. G., *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 1285.
185. -Larica C., Baggio-Saitovitch E. and Xia S. K., *J. Magn. Magn. Mater.* 110 (1992) 106.
186. -Larica C., Alves K.M.B., Baggio-Saitovitch E., Guimarães A.P., *J. Magn. Magn. Mater.* 145, (1995) 306.
187. -Larica C., Passamani E.C., Nunes E., Orlando M.T.D., Alves K.M.B., Baggio-Saitovitch E., *Journal of Alloys and Compounds*, 274, 23 (1998).
188. -Larica C., Passamani E.C., Nunes E., Dazeredo M.T., Alves K.M.B, Baggio-Saitovitch E.: *Anais da International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect - ICAME, Magnetism and Magnetic Materials*, TU.T8.P07, R.J. Brazil (1997).
189. -Lasheen M.A., van der Broek J., Gorter C.J., *Physica* 24 (1958) 1061.
190. -Le Caër G., Matteazzi P., *Hyp. Interact* 90 (1994) 229.
191. -Leeuwen D.A., van Ruitenbeck L.J., Jongh L.J., Ceriotti A., Pacchioni G., Hüberlen O. D., Rösch N., *Phys. Ver. Lett* 73 (1994) 1432.
192. -Lee K, Heiman K., *AIP Conf. Proc.*, 24, 108 (1975).
193. -Lereah Y., Deutscher G., Cheyssac P. Kofma R., *Europhys. Lett.* 8, 53; *Ibid.*, 12, (1990) 709.
194. -Lin S.T., Franking M.T., Klabunde K.J., *Langmuir* 2 (1986) 259.

195. -Linderoth S., Khanna S.N., *J. Magn. Magn. Mater.* 104-107 (1992) 1574.
196. -Linderot S., Bentson M.D., Morup S., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 76 173 (1993).
197. -Liu Y., Zhang O.L., Tittel F.K., Curl R.F., Smalley R.E., *J. Chem. Phys.* 87 (1986) 7434.
198. -Luis F., Torres J.M., Garcia L.M., Bartolomé J., Stankiweics J., Petroff F., Fetta F., Maurice J.L., Vaures A., *Phys. Rev. B* 65 (2002) 4409.
199. -Mathalone Z., Ron M., Biran A., *Solid. Stat. Comum.* 8 (1970) 333.
200. -McKin F. R., Wolf P., *J. Sci. Instr.* 34 (1957) 64.
201. -McGuire R.C., Gambino R., Taylor R.J., *J. Appl. Phys.* 48 2965 (1977).
202. -McGuire R.C., Gambino R., *IEEE Trans. Magn.* 14 (1978) 838.
203. -Meng W.J., Nieh C.W., Johnson W.L., *J. Appl. Phys.*, 51, 1967 (1987).
204. -Miedema A.R., *J. Less-Common. Metals* 32 (1973) 117.
205. -Miedema A.R., *J. Less-Common. Metals* 46 (1976). 67.
206. -Monteiro D. W. M., Larica C., Passamani E. C., Nunes E., Alves K.M.B., *Hyperfine Interactions: Proceedings of ICAME'97, Rio de Janeiro, Brazil* (1998) 17.
207. -Moorjani K., Coey J. M. D., *Magnetic Glasses*, Elsevier, Amsterdam (1984).
208. -Moorjani K., Coey J. M. D., *Magnetic Glasses*, Elsevier, Amsterdam (1984) 89.
209. -Moran T., Batra J., Verhest R.A., de Graaf A. M., *Phys. Rev. B* 11 (1975) 4436.
210. -Morrish A. H., *Physical Principles of Magnetism*, ed. Morrish A.H., New York, John Wiley & Sons, Inc. (1965) 87.
211. -Morse M.D., *Chem. Rev.* 86 (1986) 1049.
212. -Murani A.P., Rebouillat J.P., *J. Phys. F* 12 (1982) 1427.
213. -Mydosh J. A., *Proc. 2nd Int. Symp. on Amorphous Magnetism, Troy* (1976) Plenum Press, N.Y. (1977).
214. -Mydosh J.A., Nieuwenhuys G.J., em: Wolfarth, E.P., *Ferromagnetic Materials, North-Holland, Amsterdam, Cap. 2, 71* (1980).
215. -Mydosh J.A., *J. Magn. Magn. Mater.*, 157/158 (1996) 606.
216. -Nägele W., Knorr K., Prandl W., Convert P., Buevoz I. L., *J. Phys. C.: Sol. Stat. Phys.* 11 (1978) 3295.
217. -Nascimento V.P., *Dissertação de Mestrado UFES* (2000).
218. -Nascimento V. P., Passamani E. C., Takeuchi A. Y., Larica C., Nunes E., *J. Phys. :Condens. Matter* 13 (2001) 665.
219. -Natl. Bur. Stand (US) *Monogr* 25, 4 (1966) 53.
220. -Natl. Bur. Stand (US) *Monogr* 25, 19 (1982) 42.
221. -Néel L., *Ann. Phys. Paris* 17 (1932) 64.
222. -Néel L., *Ann. Geophysique*, 5 (1949) 99.
223. -Néel L., *Comp. Rend. Acad. Sci.* 252 (1961) 4075.
224. -Néel L., *C.R. Acad. Sci. Paris*, 253, 9 (1961); *ibid* 253 (1961) 203.
225. -Norgren S., Hodadj F., Azay P., Colinet C., *Met. Mat. Trans. A*, 29, 5 (1998) 1374.
226. -Novosadova E., *Ukr Khim Zh (Russ Ed)* 52 (1986) 704.
227. -Nunes E., Rechenberg H.R., *Ciência e Cultura*, 34, 301, 49 D.1-4, Campinas, S.P. (1982).
228. -Nunes E., Conforto E., Rechenberg H.R., *Ciência e Cultura*, 35, 291, 137-D.1.4 (1983).

229. -Nunes E., Conforto E., Rechenberg H.R., *Ciência e Cultura*, 35, 292, 138-D.1.4 (1983).
230. -Nunes E., Rechenberg H.R., Relatório-Depto de Física e Química, UFES (1984).
231. -Nunes E., Conforto E. Rechenberg H.R., *J. Magn. Magn. Mat.*, 74, 370-376 (1987).
232. -Nunes E., Orlando M.T.D., Larica C., Alves K.M.B., Baggio-Saitovitch E., Anais do IV Seminário de Metalurgia do Pó, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, ABM, São Paulo, S.P., (1995).
233. -Nunes E., Passamani E.C., Larica C., Santos W.R., Alves K.M.B., Biondo A., *Revista de Engenharia Ciência e Tecnologia*, UFES, 5, Vitória, Brasil (1998) 12.
234. -Nunes E., Alves K.M.B., Larica C., Passamani E.C., 54^o Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, ABM, SP, Brazil 25-28/1999, 23, 778 (1999).
235. -Nunes E., Larica C., Passamani E.C., Fernandes A.A.R. *Physica B*, 320 (2002) 278.
236. -Nunes E., Freitas J.C.C, Pereira R.D., Takeuchi A.Y., Larica C., Passamani E.C., Fernandes A.A.R. , *J. of Alloys and Compounds* 369 (2004) 131.
237. -Nunes E., Freitas J.C.C, Pereira R.D., Takeuchi A.Y., Larica C., Passamani E.C., Fernandes A.A.R. , aceite para publicação no *J. of Materials Science* (2005) .
238. -Nunes E., Passamani E.C., Freitas J.C.C., Larica C., Takeuchi A.Y., Anais do XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 196, 7-11/5, Caxambu, M.G. (2002).
239. -Nunes E., Passamani E.C., Larica C., Freitas J.C.C.,Takeuchi A. Y., *J. Alloys Compounds* 345 (2002) 116.
240. -Nunes E., Freitas J.C.C., Passamani E.C., Anais do XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 309, 6-10/5, Caxambu, M.G. (2003).
241. -Nunes E., Passamani E.C., Larica C., Freitas J.C.C., Takeuchi A., Baggio-Saitovitch E., Doriguetto A.C., Fernandes A.A.R., *Materials Science and Engineering A* 390 (2005) 13-18.
242. -Okamoto S., Zekizawa H., *J. de Phys.* 40 (1979) C2-137.
243. -Oliveira I.S., Guimarães A.P., *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22, 3 (2000) 353.
244. -Orehotzky J., Schroder K., *J. Appl. Phys.*,43 (1972) 2413.
245. -Ortrud Kubashevsky (ed.) *Iron-Binary Diagrams*, Springer, Berlin (1982) 131.
246. -Passamani E.C., Tese de Doutorado (1996).
247. -Passamani E. C., Baggio-Saitovitch E., Xia S. K. e Larica C., *J. Phys.: C* 7 (1995) 8437.
248. -Passamani E.C., Larica C., Santos W.R., Alves K.M.B., Biondo A., Nunes E., *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999)1147.
249. -Passamani E.C., Peña V.A.R., Xia S.C., Ghafari M., Bud`ko S.L., Baggio-Saitovitch E., *J. Magn. Magn. Mater.* 140 (1995) 2197.
250. -Passamani E.C., Larica C., Santos W., Alves K.M.B., Biondo A., Nunes E., *J. LACAME-98*, 6^o Conferência Latino-americana sobre Aplicações do Efeito Mössbauer, A27-T12-P, Cartagena, Colômbia (1998).
251. -Passamani E.C., Larica C., Santos W., Alves K.M.B., Biondo A., Nunes E., *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 1147.

252. -Pastor G.M., Dorantes-Dávila J., Pick S., Dreissé H., Phys. Ver. Lett., 75 (1995) 326.
253. -Patterson J.D., Gruzalski G.R., Selmyier D.J., Phys. Rev. B 18 (1978) 1377.
254. -Pawlow P., J. Phys. Chem. 65 (1909) 545.
255. -Perera P., Oshea M.J., Hamdeh H.H., J. Magn. Magn. Mater., 162, (1996) 183.
256. -Pickart S.J., Amorphous Magnetism II ed. Levy R.A., Hasegawa (Plenum Press, New York, (1977) 479.
257. -Pickart S.J., Rhyne J.J., Alperin H.A., AIP Conf. Proc., 24 (1975) 117.
258. -Pickart S.J., Rhyne J.J., Alperin H.A., Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 424.
259. -Pickart S.J., Rhyne J.J., Alperin H.A., Phys. Rev. Lett.,29 (1972) 1562.
260. -Pickart S.J., Rhyne J.J., Alperin H.A., Phys. Rev. Lett.,33 (1982) 424.
261. -Pickart S.J., Rhyne J.J., Alperin H.A., AIP Conf. Proc. 24 (1975) 117.
262. -Pickart S.J., Amorphous Magnetism II ed. R.A. Levy e R. Hasegawa, Plenum Press, N.Y. (1977) 479.
263. -Pickart S.J., Hasanain S., Shiranc, Majkrzak C.F.,J. Magn. Magn. Mat., 58 (1986) 83
264. -Pillinger W. L., Jastram P. S., Daunt G. J., Rev. Sci. Instr. 29 (1958) 159.
265. -Raj P., Kulshreshtha S.K., J. Physique 41 (1980) 1487.
266. -Rakhimov R.R., Jackson E.M., Hwang J.S., J. Appl. Phys 95 (11) 7133 (2004).
267. -Rammal R., Souletie J. em: Cyrot, M. (Ed.), Magnetism of Metals and Alloys, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, (1982).
268. -Rechenberg H.R., Introdução à Espectroscopia Mössbauer, Notas de Curso, USP, IFUSP (1995).
269. -Rechenberg H.R., tese de Livre Docência, IFUSP, USP (1979).
270. -Reddy B.V., Khanna S. N., Dunlap B.I., Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3323.
271. -Rhyne J.J., Pickart S.J., Alperin H.A., AIP Conf. Proc., 18 (1974) 563.
272. -Rhyne J.J., Pickart S.J., Alperin H.A., AIP Phys. Rev. Lett., 29 (1972) 27.
273. -Rhyne J.J., Price D.I., Mook H.A., AIP Conf. Proc. 24 (1975) 121.
274. -Rhyne J.J., AIP Conf. Proc., 29 (1976)128.
275. -Rhyne J.J., AIP Conf. Proc., 29 (1976)182.
276. -Rhyne J.J., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Gschneider K.A., Eyring L, (Eds.) North-Holland, Amsterdam, 1978, Chap. 16.
277. -Rhyne J.J., Pickart S.J., Alperin H.A., J. Appl. Phys. 49 (1978) 1691.
278. -Rhyne J.J., Scelleng J.H., Koon N.C., Phys. Rev. B, 10 (1974) 4672.
279. -Rhyne J.J., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 2, ed. K.A. Gschneider e L. Eyring (North Holland, Amsterdam, Cap. 16 (1979)
280. -Rice G.W., Woodin R.L., J. Am. Soc. 71 (1988) C181.
281. -Rodmacq B., J. Phys. Chem. Solids 45 (1984) 1119.
282. -Rohlfing E.A., Cox D.M., Petrovik-Luton R., Kaldor A., J. Phys. Chem. 88 (1984) 6227.
283. -Rösner H., Scheer P., Weissmüller J., Wilde G., Phil. Mag. Lett. 83, 8 (2003) 511.
284. -Rossetti R., Ellison J.L., Gibson H.M., Brus L.E., J. Chem. Phys. 80 (1984) 4464.
285. -Saka H., Nishikawa Y., Imura T., Phil. Mag. A 57 (1988) 895.
286. -Savchenkova A.P., Sirotina R.A., Busnacheva V.V., Kudryasheva N.S., Izv. Nauk. SSSR., Neorgan. Materialy, 20, 9 (1984) 1510.
287. -Sazaki K., Saka H., Phil. Mag. A, 63 (1991) 1207.

288. -Selahoui N., Kleppa O.J., *J. Alloys Comp.* 191, 1, (1993) 145.
289. -Schinkel C.J., Rathenau G.W., *Physics of Non-Crystalline Solids North-Holland, Amsterdam* (1965).
290. -Schuele W. J., Deetsceek J. D., *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 1136.
291. -Schwarz R.B., Johnson W.L., *Phys. Rev. Lett.* 51, (1983) 415.
292. -Seaborg G.T., *Man. Made Transuranic Elements*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1963).
293. -Semenchenko, V. K., *Surface Phenomena in Metals and Alloys* (Oxford; Pergamon) 281 (1961).
294. -Sheffield, Professional Edition: *Crystal Structures*, The University of Sheffield (2004).
295. -Sheng H. W., Xu J., Sun X.K., Lu K., Hu Z.Q, Lu K., *J. Mater. Res.* 12, 119 (1997).
296. -Sheng H. W., Xu J., Sun X.K., Lu K., Hu Z.Q, Lu K., *Phil. Mag. Lett.* 73, 179 (1996).
297. -Sheng H. W, Lu K., Ma E., *Nanostructured Materials* 10, 5 (1998) 865.
298. -Sheng H. W., Xu J., Sun X.K., Lu K., Hu Z.Q, *Nanostructured Materials* 6 (1995) 420.
299. -Siegel R. W., Hahn H., em *Current Trends in Physics of Materials*, M. Yussouff, ed., 403, World Scientific Publ., Singapore (1987).
300. -Sidorov O.Y., Valishev M.G., Ermakov A. F., *Zhurn. Fiz. Khim.* 63, 4 (1989) 1123.
301. -Sielemann R., *Hyp. Int.* 80 (1993)1239.
302. -Simpson A. W., *Phys. Stat. Sol.* 40 (1970) 207.
303. -Subramanian P.R., Smith J.F., *CALPHAD*, 8, 4 (1984) 295.
304. -Suzuki M., *Prog. Theor. Phys.* 58 (1977) 1151.
305. -Szymanski K., Kalska B., Satula D., Dobrzynski L., Broddefalk A., Wäppling R., Nordblad P., *J. Magn. Magn. Mat.* 251 (2002) 271.
306. -Tagagi M., *J. Phys. Soc. Japan* 9 (1954) 359.
307. -Takayama S., *J. Mater. Sci.*, 11, 164 (1976).
308. -Tappert J., Keune W., Brand R.A., Vulliet P., Sanchez J.P., Schinjo T., *J. Appl. Phys.* 80, (1996) 4503.
309. -Tartaj P., Gonzalez-Carreño O., Bornati-Miguel, Sena C.J., Bonville P., *Phys. Rev. B* 69 (9) (2004) 94401.
310. -Taylor K.N.R., *Adv. Phys.*20 (1971) 551.
311. -Taylor R.C., McGuire T.R., Coey J.M.D., Gangulee A., *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 2885.
312. -Taylor K.N.R., *Intermetallic Rare-Earth Compounds*, University of Durham, Durham (1971).
313. -Tholence J. L., *Solid. State Commun.* 35 (1980)113.
314. -Traeger F., Pulitz G., *Metal Clusters*, 112 Springer-Verlag, Berlin (1986).
315. -Unruh K M., Huber T. E., Huber C. A., *Phys. Rev. B* 48 (1993) 9021.
316. -Unruh K M., Sheehan J. F., *Nanophase Materials*, Kluwer, Dordrecht (1994) 341.
317. -Valiev R.Z., Vishnyakov Y.D., Mulyukov R.R., Fainstein G.S., *Phys. Status Solidi A*117 (1990) 549.
318. -Valiev R.Z., Vishnyakov Y.D., Mulyukov R.R., Fainstein G.S., *Mat. Sci. Eng.* A137 (1991) 35.

319. -van der Giessen A. A., *J.Phys. Chem. Sol.* 28 (1967) 343.
320. -van der Goot A..S., Buschow K.H.J., *J. Less Common Met* 21 (1970) 1151.
321. -van der Woude F., Dekker A. *J. Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 247.
322. -van Diepen A. M., Popma T. J. A., *J.de Phys.* 37 (1976) C6-755.
323. -Verhelst R.A., Kline R.W., de Graaf A., *Phys. Rev. B*, 11 (1975) 4427.
324. -Venkustonis A., Aubertin F., Breme J., *Hyperfine Interactions*, 112 (1-4) (1998) 151.
325. -Verebeichik N. M., Odelevskii V.I., *Soviet Physics-Technical Physics* 1 (8) (1959) 1647.
326. -Wada H., Schiga M., *Nucl. Instr. and Meth.* 76 (1983) 301.
327. -Wada K., Takayama H., *Prog. Theor. Phys.* 64 (1980) 327.
328. -Wagner E., Brunner H., *Angew. Chem.* 72 (1960) 744.
329. -Watson R.E., Freeman A.J., *J. Appl. Phys.* 32 (3) (1961) S118.
330. -Weeber A.W., Bakker H., *Physica B*, 153 (1988) 93.
331. -Weeks J R, NASA (Natl. Aeron. Space Admin.) Special publication NASA-SP 41 (1963) 21.
332. -Wenger L.E., Keeson P.H., *Amorphous Magnetism II*, 577 (1977).
333. -Wenger L. E., DeGraaf A.M., Mulder C. A. M., *Bulletin of the American Physical Society*, 25 (3) (1980) 177.
334. -Wernich J.H., Geller S., *Trans. AIME*, 218 (1960) 866.
335. -Wernich J.H., Haszko S.E, Dorzi D., *J. Phys. Chem. Sol.* 23 (1962) 567.
336. -Wernich J.H., Haszko S.E., *J. Phys. Chem. Sol.* 18 (1961) 207.
337. -Wernick J.H., "Topological Close-Packet Structures", em J.H. Westbrook, *Intermetallic Compounds*" Ed. John Willey and Sons Inc., NY, Cap. 12 (1967).
338. -Wohlfarth E.P., *Phys. Lett. A* 70 (1979) 489.
339. -Wohlfarth E.P., *Band Magnetism and Applications*, em *Magnetism – Selected Topics*, Ed. S. Foner, Gordon and Breach New York (1976) 59.
340. -Wright A.C., *J. Non-Cryst. Solids* 40 (1980) 325.
341. -Wronski C.R.M., *J. Appl. Phys* 18 (1967) 1731.
342. -Xia S.K., Baggio-Saitovitch E., Rodrigues V.A., Passamani E.C., Takeuchi A.Y., Ghafari M., Avillez R.R., Rizzo F.C., Assunção J., *J. Alloys and Compounds* 85 (1996) 242.
343. -Yano K., Akiyama Y., Tokumitsu K., Kita E., Ino H., *J. Magn. Magn. Mat.* 214 (2000) 217.
344. -Yatsuya S., Kamakura T., Yamauchi R., Mihama K., *Jpn. J. Appl. Phys.* 25 L42 (1986).
345. -Yavari A.R., Dere P.J., Benameur T., *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 2235.
346. -Yavari A.R., Desré P.J., *Phys. Rev. Lett.*, 65, 2571 (1990).
347. -Yeh X.I., Sawmer K., Johnson W.L., *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983) 242.
348. -Yeung S.C.F., Dénès G., Greedan J.E., Eaton D. R., Birchall T., *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1513.
349. -Zahnan R., Alves K.M.B., Larica C., Nunes E., Passamani E.C., *Hyperfine Interact.* 3 (1998) 217.
350. -Zahnan R., Alves K.M.B., Larica C., Nunes E., Passamani E.C., *XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, SBF, Caxambú, M.G.* (1997).

351. -Zahnan R., Alves K.M.B., Larica C., Nunes E., Passamani E.C., *Anais da International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect - ICAME, Magnetism and Magnetic Materials*, R.J. Brazil, TU.T8.P16 (1997).
352. -Zhang D., Cantor B., *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 1595.
353. -Zhang X., Wang H., Narayan J., Koch C.C., *Acta Mater* 49 (2001) 1519.
354. -Zhang, J. C. Li, Q. Jiang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 2653.
355. -Zheng R. K., Wen G.H., Fung K.K., Zhang, X,X, *Phys. Rev. B* 69 (21) (2004) 4431.
356. -Zhengping X., Chunlin S., *Nonferrous Metals*, 41, 4 (1989) 68.
357. -Zhou G.F., Bakker H., *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 2290.
358. -Zhou G.F., Bakker H., *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 344.
359. -Zweers H. A., Pelt W., Nieuwenhuys G. J., Mydosh J. A., *Physica* 86-88B (1977) 837.

Publicações

Trabalhos e resumos publicados, relacionados ao conteúdo desta tese.

Trabalhos completos.

- 1-“Extended solubility in non-equilibrium Pb/Fe system”, **E. Nunes**, E.C. Passamani, C. Larica, J.C.C de Freitas A. Y. Takeuchi, E. Baggio-Saitovitch , A. C. Doriguetto , A. A. R.Fernandes, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A* 390 (2005) 13-18.
- 2-“Melting behavior of Pb nanocrystals produced by milling Fe and Pb powders”, Freitas, J.C.C., **Nunes E.**, Passamani E.C., Larica C., submetido em 2005 à Acta Materialia (Elsevier).
- 3- “Solubility study of Fe_{0.95}Pb_{0.05} alloy prepared by high energy ball milling “, **E. Nunes**, E.C. Passamani, C. Larica, J. C. C. Freitas, A.Y. Takeuchi, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 345/1-2, 116.(2002).
- 4-“Efeitos da Moagem de Altas Energias nas Propriedades Estruturais e Hiperfinas do Composto Intermetálico DyFe₂” , K.M.B. Alves, R. Zahnan, **E. Nunes**, C. Larica e E.C. Passamani, *54^o CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS*, SP, Brasil, 799, (1999) 25.
- 5-“Amorphization of the ErFe₂ obtained by milling in different atmospheres”, E.C. Passamani, C. Larica, W.R. Santos, K.M.B. Alves, A. Biondo e **E. Nunes**, *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED. MATTER*, 11, 1147, (1999).
- 6-“Desestabilização do composto ErFe₂ pelo processo de moagem de altas energias sob atmosfera de argônio” **E. Nunes**, E.C. Passamani, C. Larica, W.R. Santos, K.M.B. Alves, A. Biondo; *REVISTA DE ENGENHARIA. CIÊNCIA E TECNOLOGIA*, UFES, **5**, 12, Vitória, Brasil, (1998).
- 7-“Magnetic properties of amorphous YFe₂ obtained by milling”, C. Larica, E. C. Passamani, **E. Nunes**, M.T.D. Orlando, K.M.B. Alves, E. Baggio-Saitovitch, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 274, 23 (1998).
- 8-"Effects of high energy milling on the properties of DyFe₂", R. Zahnan, K. M. B.Alves, C. Larica, **E. Nunes**, E. C. Passamani, *HYPERFINE INTERACTIONS*, ICAME, C, 3,221, Rio de Janeiro, Brazil, (1998).
- 9-“Magnetic Ordering Transition in Amorphous Fe(III) Hydroxide”, **E. Nunes**, H.R. Rechenberg, E. Conforto, *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, 74, 370 (1987).

Resumos em congressos e encontros.

1-“Fusão e solidificação de nanocristais de Pb e Zn investigados por DSC e XRD *in situ*”, Teixeira A.A., Fidelis G.M., Freitas J.C.C., Nunes E., Passamani E.C., Kellermann G., Craievich A.F., Anais do *XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, XXVIII ENFMC, 458, 10 a 14/5, Santos, S.P. (2005).

2-“Estudo do Comportamento da Fusão de Nanopartículas de Pb e Zn Preparadas por Moagem de Altas Energias”, A. A. Teixeira, R. D. Pereira, Jair C.C. de Freitas, **E. Nunes**, E. P. Caetano, Anais do *XXVII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, XXVIII ENFMC 110, 4-8/5, Poços de Caldas, M.G. (2004).

3-“Extensão do Limite de Solubilidade do Sistema Fe/Pb”, E. Nunes, A.A.R. Fernandes, J.C.C. de Freitas, E.C. Passamani, A.Y. Takeuchi, C. Larica e E. Baggio-Saitovitch, Anais do *XIII ENCONTRO JAQUES DANON DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER*, 10-13/11/2003, Maringá, 22, (2003).

4-“Formação de nanocristais de Pb durante a moagem do sistema Fe-Pb”, J.C.C. Freitas, **E. Nunes E.**, E.C. Passamani, Anais do *XXVI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, 309, 6-10/5, Caxambu, M.G. (2003).

5-“Formação das ligas Fe/Pb através da técnica de moagem de altas energias utilizando dois tipos de ferramentas”, **E. Nunes**, E.C. Passamani, J.C.C. Freitas, C. Larica e A. Y. Takeuchi, anais do *XXV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, 196, 7-11/5, Caxambu, M.G. (2002).

6- “Formation of Pb nanocrystals during the millig of the Fe-Pb system”; J. C.C. Freitas, **E. Nunes**, E.C. Passamani, G. Kellermann, A.F. Craievich, ACTIVITY REPORT 2002 – *LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SINCROTRON – LNLS* Campus, Campinas-SP-Brazil, 19, (2002).

7-“Formação da liga Fe/Pb através da técnica de moagem”, **E. Nunes**, E. C. Passamani, C. Larica, J. C. C. de Freitas, anais do *XIII ENCONTRO NACIONAL “JAQUES DANON DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER”*, Ouro Preto, M.G. (2001).

8-“Solubility Study of the Fe_{0.95}Pb_{0.05} Alloy Obtained by High Energy Ball Milling”, **E. Nunes**, E. C. Passamani, C. Larica, J. C. C. de Freitas, anais do *XXIV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, 187, 15-19/5, São Lourenço, M.G. (2001).

9-“Amorphization of the ErFe₂ obtained by milling under different local atmosferes” E.C. Passamani, C. Larica, W.R. Santos, K.M.B. Alves, A. Biondo e **E. Nunes**; anais do LACAME-98 - *6ª CONFERÊNCIA LATINO-AMERICANA SOBRE APLICAÇÕES DO EFEITO MÖSSBAUER*, A27-T12-P, Cartagena, Colômbia (1998).

- 10-"Effects of high energy milling on the properties of DyFe₂", R. Zahnan, K. M. B. Alves, C. Larica, **E. Nunes**, E. C. Passamani, *HYPERFINE INTERACTIONS*, ICAME, C, 3,221, Rio de Janeiro, Brazil, (1998).
- 11-"Structural and magnetic studies of milled DyFe₂", R. Zahnan, K. M. B. Alves, C. Larica, **E. Nunes**, E. C. Passamani; Anais da *INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT* - ICAME, Magnetism and Magnetic Materials, TU.T8.P16, R.J. Brazil (1997).
- 12-"Efeito da moagem severa sobre as propriedades do DyFe₂": R Zahnan, K. M. B. Alves, C. Larica, **E. Nunes**, E. P. Caetano; *XX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, SBF, Caxambú, M.G. (1997).
- 13-"Effects of high energy milling on the properties of DyFe₂": R. Zahnan, K. M. B. Alves, C. Larica, **E. Nunes**, E. C. Passamani; Anais DA *INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT* - ICAME, R.J. Brazil (1997).
- 14-"Magnetic properties of amorphous YFe₂ obtained by milling", C. Larica, E.C. Passamani, **E. Nunes**, M.T.D'azeredo, K.M.B. Alves e E. Baggio-Saitovitch: Anais da *INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT* - ICAME, Magnetism and Magnetic Materials, TU.T8.P07, R.J. Brazil (1997).
- 15-"Propriedades magnéticas do amorfo YFe₂ obtido por moagem", C. Larica, E.C. Passamani, **E. Nunes**, M.T. D'Azeredo, K.M.B. Alves, E. Baggio Saitovitch: *X ENCONTRO NACIONAL "JAQUES DANON" DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER*, UFCE, Fortaleza, Ceará (1997).
- 16-"Momentos Superparamagnéticos em Vidros Aluminosilicatos de Manganês e Cobalto", **E. Nunes**, H.R.Rechenberg, *SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DOS SISTEMAS AMORFOS*, UFF, R.J. (1984).
- 17-"Propriedades Magnéticas e Interações Hiperfinas em Hidróxido de Ferro (III)", **E. Nunes**, E. Conforto, H.R. Rechenberg, *CIÊNCIA E CULTURA*, 35, 291, 137-D.1.4, (1983).
- 18-"Estudo dos Momentos Superparamagnéticos em Vidros Aluminosilicatos de Manganês e Cobalto", **E. Nunes**, H.R. Rechenberg, *CIÊNCIA E CULTURA*, 35, 292, 138-D.1.4 (1983).
- 19-"Um Método para Determinar o Momento Magnético de Pequenas Partículas", **E. Nunes**, H.R. Rechenberg, *CIÊNCIA E CULTURA*, 34, 301, 49-D.1.4, (1982).

Outros trabalhos completos e resumos publicados no período.

Trabalhos completos.

- 1-“Thermal stability and Magnetic Properties of FeSiB Amorphous Alloy”, **E. Nunes**, A.A.R. Fernandes, R.D. Pereira, J.C.C. de Freitas, E.C. Passamani, A.Y. Takeuchi e C. Larica, aceito para publicação no *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, (2005).
- 2-“Cristalização da liga amorfa $Fe_{84}B_{14}Si_3C_2$ ”, E. Nunes, J. C. C. de Freitas, C. Larica E. P. Caetano e A. A. R. Fernandes, anais do 59º *CONGRESSO ANUAL DA ABM*, 19 a 22 de julho de 2004, 1680, São Paulo – SP (2004).
- 3-“Phase transformation in iron/cobalt-based amorphous alloys revealed by thermal and magnetic techniques”; **E. Nunes**, J.C.C. Freitas, R. D. Pereira, A. Y. Takeuchi, C. Larica, E. C. Passamani, A.A.R. Fernandes, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 369 (2004) 131.
- 4-“Characterization of a natural magnetite “: A.C. Doriguetto, N.G. Fernandes, A.I.C. Persiano, **E. Nunes**, J.M. Grenèche, J.D. Fabris, *PHYSICS AND CHEMICAL OF MINERALS*, 30(5) 249 (2003).
- 5-“Transformações Estruturais e Hiperfinas na Liga Amorfa FeSiB”, **E. Nunes**, R.D. Pereira, A.A.R. Fernandes, J.C.C Freitas, E. P. Caetano e C. Larica, 58º *CONGRESSO ANUAL DA ABM*, 21-24/7/03, 2149, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2003).
- 6-“Transformação Estrutural, Propriedades Calorimétricas e Hiperfinas na Liga Amorfa FeNiMoB”, **E. Nunes**, A.A.R. Fernandes, J.C.C Freitas, E. P. Caetano e C. Larica, 58º *CONGRESSO ANUAL DA ABM*, 21-24/7/03, 2157, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2003).
- 7-“Magnetic and magnetotransport properties of nanocrystalline $(Fe_2B)_{0.20}X_{0.80}$ (X = Ag or Cu) alloys prepared by mechanical alloying” E.C. Passamani, J. R. B. Tagarro, **E. Nunes**, A. Y. Takeuchi, *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, 247, 191 (2002).
- 8-“Crystallization kinetics of the $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ amorphous alloys”, **E. Nunes**, C. Larica, E. P. Caetano e A.A.R. Fernandes, *PHYSICA B* 320 278 (2002) .
- 9-“Single magnetic domain precipitates of Fe/Co and Fe and Co in Cu matrix produced from (Fe-Co)Cu metastable alloys”, V.P. Nascimento, E.C. Passamani, A.Y. Takeuchi, C. Larica, **E. Nunes**, *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*, 4, 665 (2001).
- 10-“Structural and magnetic studies of nanocrystalline $(Fe_2Co)_{30}Cu_{70}$ alloys” , V.P. Nascimento, E.C. Passamani, A.Y. Takeuchi, C. Larica, **E. Nunes**, K.M.B. Alves, *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, 226, 1493 (2001).

11-“Structural and magnetic studies of nanocrystalline $(\text{Fe}_2\text{Co})_{30}\text{Cu}_{70}$ ALLOYS”, V.P. Nascimento, E.C. Passamani, A Y. Takeuchi, C. Larica, **E. Nunes**, K.M.B. Alves, *INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM 2000*, ICM²⁰⁰⁰, Recife, Brazil (2000).

12-“Low field magnetic studies of some $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x$ alloys”, C. Larica, **E. Nunes** e J. C. Freitas, *JOURNAL OF PHISICS: CONDENSED MATTER*, 11, 821 (1999).

13-“Magnetic and structural properties of the Cu/Fe alloys obtained by milling”, D.W.L. Monteiro, C. Larica, **E. Nunes**, E.C. Passamani, K.M.B. Alves; *HYPERFINE INTERACTIONS*, ICAME, C, 3,17, Rio de Janeiro, Brazil, (1998).

Resumos em congressos e encontros.

1-“Evolução Estrutural em Amostras de Grafite Submetidas à Moagem em Altas Energias”, Angelita A. Teixeira, Carlos M. A. Girelli, **Evaristo Nunes**, Jair C. C. de Freitas e Francisco G. Emmerich, *II CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO-CARBONO 2004*, P30, 58, Vitória, E.S. (2004).

2-“Cristalização da liga amorfa $\text{Fe}_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_3\text{C}_2$ ”, **E. Nunes**, J. C. C. de Freitas, C. Larica E. P. Caetano e A. A. R. Fernandes, *anais do 59º CONGRESSO ANUAL DA ABM*, 19 a 22 de julho de 2004, 1680, São Paulo, SP (2004).

3-“Estudo da cinética de cristalização do vidro metálico $\text{Fe}_4\text{Co}_{65}\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_{14}$ em condições isotérmicas e não isotérmicas”, **Evaristo Nunes**, R. D. Pereira, J.C.C. de Freitas, E. C. Passamani, C. Larica, A. A. R Fernandes. ; *Anais do XXVI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, 181, 6-10/5, Caxambu, M.G. (2003).

4-“Thermal stability and Magnetic Properties of FeSiB Amorphous Alloy”, **E. Nunes**, A.A.R. Fernandes, R.D. Pereira, J.C.C. de Freitas, E.C. Passamani, A.Y. Takeuchi e C. Larica, *Anais do XIII ENCONTRO JAQUES DANON DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER*, 10-13/11/2003, Maringá, 18, (2003).

5-“Transformações Estruturais e Hiperfinas na Liga Amorfa FeSiB”, **E. Nunes**, R.D. Pereira, A.A.R. Fernandes, J.C.C Freitas, E. P. Caetano e C. Larica, *58º CONGRESSO ANUAL DA ABM*, 21-24/7/03, 2149, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2003).

6-“Transformação Estrutural, Propriedades Calorimétricas e Hiperfinas na Liga Amorfa FeNiMoB”, **E. Nunes**, A.A.R. Fernandes, J.C.C Freitas, E. P. Caetano e C. Larica, *58º CONGRESSO ANUAL DA ABM*, 21-24/7/03, 2157, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2003).

7-“Crystallization kinetic of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_{14}\text{B}_{18}$ amorphous alloy”, **E. Nunes**, C. Larica, E. Passamani, A.A.R. Fernandes; *Physica B, Condensed Matter*, 320 278-280, 1-4, July II, North-Holland, 2002; *Proceedings of the FIFTH LATIN AMERICAN WORKSHOP ON MAGNETISM, MAGNETIC MATERIALS AND THEIR*

APPLICATIONS, V LAW3M, 320 Nos 1-4, July II , 2002, Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche, Argentina (2002).

8-“Análises térmicas, magnéticas e estruturais na liga FeCoBSi (Metglass 2605Co)”; **E. Nunes**, Isaias Martins Junior, J.C.C. Freitas, E.C. Passamani, C. Larica E A. A. R. Fernandes, anais do *XXV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, 334, 7-11/5, CAXAMBU, M.G. (2002).

9-“Synthesis and characterization of titanomacnetites”; C.M. Gonçalves, J. D. Fabris, W. N. Mussel, **E. Nunes Filho**, ICAME 2001, *INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE APPLICATION OF MÖSSBAUER EFFECT*, anais do ICAME 2001, *INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE APPLICATION OF MÖSSBAUER EFFECT*, T5/14, 70, september, 2 – 7, Institute of Physics, Oxford UK, Oxford, (2002).

10-“Crystallization kinetic of the Fe₄₀Ni₃₈Mo₁₄B₁₈ amorphous alloy”, **E. Nunes**, C. Larica, E. Passamani, A.A.R. Fernandes; Anais do *FIFTH LATIN AMERICAN WORKSHOP ON MAGNETISM, MAGNETIC MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS*, V LAW3M 2001,112, september 3-7, 2001, Centro Atómico Bariloche & Instituto Balseiro, San Carlos de Bariloche, Argentina (2001).

11-“Investigações sobre a cinética de cristalização de vidros metálicos”, **Evaristo Nunes**, Antônio Alberto R. Fernandes, Edson C. Passamani e Carlos Larica, anais do *XIII ENCONTRO NACIONAL “JAQUES DANON DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER*, Ouro Preto, M.G. (2001).

12-“Cinética de cristalização da liga Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₆, **Evaristo Nunes**, Antônio Alberto R. Fernandes, anais do *XXIV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, 247, 15-19/5, São Lourenço, M.G. (2001).

13-“Structural and magnetic studies of Fe/Co and (Fe/Co)/Cu nanostructured alloy obtained by milling”, Valberto Pedruzzi Nascimento, Edson Caetano Passamani, Armando Yoshihaki Takeuchi, Carlos Larica, **Evaristo Nunes**, anais da *INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM 2000*, 4P 03, 112, Recife, Brasil (2000).

14-“Low fields magnetic studies of some Gd_(1-x)La_x alloys, Carlos Larica, **Evaristo Nunes**, Jair C.C. Freitas, Klinger M.B. Alves, anais da *INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM 2000*, 1T 03, 43, Recife, Brasil (2000).

15-“Synthesis and characterization of titanomagnetites”; C. M. Gonçalves, J. D. Fabris, W. N. Mussel, **E. Nunes Filho**, anais da SEVENTH LATIN AMERICAN CONFERENCE AND APPLICATION OF MÖSSBAUER EFFECT, TU.T1.P03, november, 12th – 17th, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Facultad de Ingenieria, Caracas, Venezuela (2000).

16-“Chemical and physical characterization of a natural magnetite”, A. C. Doriguetto, N. G. Fernandes, A. I. C. Perciano, **E. Nunes Filho**³, Jean-Marc Grenèche⁴, José D. Fabris¹; anais da *SEVENTH LATIN AMERICAN CONFERENCE AND APPLICATION OF*

MÖSSBAUER EFFECT, TU.T1.P02, november, 12th – 17th, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Facultad de Ingenieria, Caracas, Venezuela (2000).

17-“Magnetic studies of Cu-Mn alloys produced by high energy milling”, R.S.S. Michuy, C. Larica, E. C. Passamani, A. Y. Takeuchi, **E. Nunes**, K.M.B. Alves, *XXIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, 172, 9-13/5/2000, São Lourenço, M.G. (2000)

18-“Structural and magnetic studies of the Fe-Co and (Fe-Co)Cu nanostructured alloys obtained by milling”, V. P. Nascimento, E. C. Passamani, C. Larica, **E. Nunes**, A. Y. Takeuchi; *XXIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, 173, 9-13/5/2000, São Lourenço, M.G. (2000).

19-“Synthesis and characterization of titanomagnetite”; C.M. Gonçalves, J.D. Fabris, W.M. Mussel, **E. Nunes Filho**; *WORKSHOP ON APPLICATIONS OF SYNCHROTRON LIGHT TO MAGNETIC MATERIALS (WASLMM)*, 16-18/8/2000 (2000).

20-“Structural and magnetic studies of Fe/Co and (Fe/Co)/Cu nanostructured alloy obtained by milling”, V. P. Nascimento, E. C. Passamani, A. Y. Takeuchi, C. Larica, **E. Nunes**, anais da *INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM 2000*, 4P 03, 112, Recife, Brasil (2000).

21-“Magnetic studies of Cu-Mn alloys produced by high energy milling”, R.S.S. Michuy, C. Larica, E. C. Passamani, A. Y. Takeuchi, **E. Nunes**, K.M.B. Alves; *XXIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, 172, 9-13/5/2000, São Lourenço, M.G., (2000).

22-“Structural and magnetic studies of the Fe-Co and (Fe-Co)Cu nanostructured alloys obtained by milling”, V. P. Nascimento, E. C. Passamani, C. Larica, **E. Nunes**, A. Y. Takeuchi; *XXIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*, 173, 9-13/5/2000, São Lourenço, M.G. (2000).

23-“Low fields magnetic studies of some $Gd_{(1-x)}La_x$ alloys, C. Larica, **E. Nunes**, Jair C.C. Freitas, K.M.B. Alves, anais da *INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM 2000*, 1T 03, 43, Recife, Brasil (2000).

24-“Synthesis and characterization of titanomagnetite”; C.M. Gonçalves, J.D. Fabris, W.M. Mussel, **E. Nunes Filho**; *WORKSHOP ON APPLICATIONS OF SYNCHROTRON LIGHT TO MAGNETIC MATERIALS (WASLMM)*, 16-18/8/2000.

25-“Synthesis and characterization of titanomagnetites”, C. M. Gonçalves, J. D. Fabris, W. N. Mussel, **E. Nunes**, LACAME 2000, anais da *SEVENTH LATIN AMERICAN CONFERENCE AND APPLICATION OF MÖSSBAUER EFFECT*, TU.T1.P03, november, 12th – 17th, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Facultad de Ingenieria, Caracas, Venezuela (2000).

26-“Chemical and physical characterization of a natural magnetite”, Antonio C. Doriguetto, Nelson G. Fernandes, A. I. C. Perciano, **Evaristo Nunes Filho**, Jean-Marc Grenèche, José D. Fabris, *LACAME 2000, anais da SEVENTH LATIN AMERICAN CONFERENCE AND APPLICATION OF MÖSSBAUER EFFECT*, TU.T1.P02, november, 12th – 17th, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Facultad de Ingeniería, Caracas, Venezuela (2000).

27-“Fase $(\text{Fe}_2\text{Co})_{0.30}\text{Cu}_{0.70}$ nanoestruturada obtida por síntese mecânica de altas energias”, V. P. Nascimento, E. C. Passamani, C. Larica, A. Y. Takeuchi e **E. Nunes**, *XI ENCONTRO NACIONAL “JAQUES DANON DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER*, 59, UFES, Vitória, E.S., (1999).

28-“Magnetic and structural properties of the Cu/Fe alloys obtained by milling”, D.W.L. Monteiro, C. Larica, **E. Nunes**, E.C. Passamani, K.M.B. Alves; *HYPERFINE INTERACTIONS*, ICAME, C, 3,17, Rio de Janeiro, Brazil, (1998).

29-“Magnetic and electric properties of Gd-La alloys”: C. Larica, **E. Nunes**, J.C.C. de Freitas; anais do *FOURTH LATIN AMERICAN WORKSHOP ON MAGNETISM, MAGNETIC MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS*, IFUSP, USP, São Paulo, SP, Brazil (1998).

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](#)