



*UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA*

Mislayne Oliveira da Veiga

**Estudo das Propriedades Magnéticas e Hiperfinas
de Compostos $\text{NdFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Si}_2$**

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Coorientador: Dr. Reginaldo Barco

Maringá – PR

2014



*UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA*

Mislayne Oliveira da Veiga

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá como
requisito para a obtenção do título de Mestre
em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Coorientador: Dr. Reginaldo Barco

Maringá – PR

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

V426e Veiga, Mislayne Oliveira da
Estudo das propriedades magnéticas e hiperfinas de compostos NdFe₂-xCrxSi₂ / Mislayne Oliveira da Veiga. -- Maringá, 2014.
88 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.
Coorientador: Prof. Dr. Reginaldo Barco.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.

1. Compostos intermetálicos. 2. Pseudoternários. 3. Mössbauer. 4. Magnetização. 5. Difração de raios X. I. Paesano Júnior, Andrea, orient. II. III. Barco, Reginaldo, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 21.ed. 530.413

ECSL- 001870

“Mesmo que eu possua o dom de profecia e
conheça todos os mistérios e toda a ciência,
e ainda tenha uma fé capaz de mover
montanhas, se não tiver amor, nada serei.”

I Coríntios 13:2

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, por ter me dado vida, força, sabedoria e saúde. Por ter me confortado nos momentos mais difíceis.

A toda minha família, em especial meus pais, Sebastião e Euza, que sempre me ensinaram a ser uma pessoa melhor. Por todas as orações, educação, carinho, amor e puxões de orelha nas horas que precisei. A minha irmã e meu cunhado que mesmo tão distantes fisicamente (do outro lado do mundo) nunca deixaram de acreditar em mim, me apoiar e me alegrar.

Ao meu esposo, que sempre esteve ao meu lado desde a época de graduação, sempre acreditando nos meus sonhos, me apoiando, me ouvindo, sempre com um ombro amigo a me esperar.

Ao meu orientador, professor Dr. Andrea Paesano Jr., pela valiosa orientação, pela confiança e dedicação, sem os quais, nada disso seria possível.

Ao meu coorientador, Dr. Reginaldo Barco, pela paciência, dedicação e pelos conhecimentos transmitidos.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Especiais, em especial a amiga Lilian que sempre esteve me auxiliando e me dando conselhos.

Ao Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN) da Universidade Federal do Paraná, em especial ao professor Dr. Dante Homero Mosca Jr. pelo valioso auxílio com as medidas de magnetização.

Ao professor Dr. Renio Mendes dos Santos, pelos conselhos, apoio e incentivo desde a graduação.

A todos os colegas, professores, estudantes e funcionários do DFI, em especial a Mônica e Akiko.

A Fundação Araucária e ao CNPq por meio do PRONEX, pelo financiamento parcial do presente projeto de pesquisa.

A Capes pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

RESUMO

Compostos intermetálicos do tipo $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$, para $0 \leq x \leq 1,75$, foram preparados por fusão em forno a arco e tratamento térmico subsequente. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, técnicas de magnetização e espectroscopia Mössbauer, incluindo medidas em baixas temperaturas para as duas últimas técnicas. Os resultados revelaram amostras monofásicas, ou com fases secundárias em quantidades traço, com correlações antiferromagnéticas no estado paramagnético. Para $x = 0$ e $x = 0,75$ foram identificadas transições magnéticas, para a ordem AFM e tipo vidro de spin, respectivamente. As outras amostras não revelaram transições até a mais baixa temperatura de medida (10 K). Com exceção do composto que apresentou comportamento de vidro de spin e forte coercividade em baixas temperaturas, todos os outros revelaram comportamento metamagnético, ou de *spin flop*, sob aplicação de campos magnéticos intensos. Os espectros Mössbauer revelaram campos magnéticos hiperfinos muito baixos em todo o intervalo de temperatura de medida, que foram atribuídos aos elétrons de condução em torno dos átomos de ferro, polarizados por interação RKKY gerada pelos momentos dos átomos de neodímio.

Palavras-chaves: Compostos Intermetálicos, Pseudoternários, Mössbauer, Magnetização, Difração de Raios X.

ABSTRACT

Intermetallic compounds $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$ -type, with $0 \leq x \leq 1.75$, were prepared by arc melting and subsequent heat treatment. The samples were characterized by X-ray diffraction, magnetization and Mössbauer spectroscopy techniques, including measurements at low temperatures for the last two techniques. The results showed single-phase samples, or secondary phases in trace amounts, and antiferromagnetic correlations in the paramagnetic state. For $x = 0$ and $x = 0.75$, magnetic transitions to the AFM order or to a spin glass state, respectively, have been identified. Other samples showed no transitions to the lowest measured temperature (10 K). With the exception of the compound showing spin glass and strong coercivity behavior at low temperatures, all other revealed metamagnetic or spin flop behavior under the application of intense magnetic fields. The Mössbauer spectra revealed very low hyperfine magnetic fields throughout the temperature range of measurement, which were attributed to the conduction electrons around the iron atoms, polarized by RKKY interaction generated by moments of neodymium atoms.

Keywords: Intermetallic Compounds, Pseudo-ternaries, Mössbauer, Magnetization, X-Ray Diffraction.

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – COMPOSTOS INTERMETÁLICOS RT_2X_2	13
2.1	– Introdução	13
2.2	– Compostos Intermetálicos	13
2.3	– O Sistema RT_2X_2	14
2.4	– A Literatura Revisitada	17
3	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	35
3.1	– Introdução	35
3.2	– Preparação das Amostras	35
3.3	– Técnicas de Caracterização	38
3.3.1	– Difração de Raios X	38
3.3.2	– Magnetização	39
3.3.3	– Espectroscopia Mössbauer	40
4.	RESULTADOS E ANÁLISES	42
4.1	– Difração de Raios X.....	42
4.2	– Magnetização.....	49

<i>NdFe₂Si₂</i>	49
<i>NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si₂</i>	51
<i>NdFeCrSi₂</i>	54
<i>NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si₂</i>	56
4.3 – Espectroscopia Mössbauer	59
5 CONCLUSÕES	75
APÊNDICE	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos materiais utilizados na indústria metalúrgica são as ligas metálicas. Considera-se uma liga metálica a mistura de dois ou mais elementos de transição da tabela periódica, que apresentam propriedades metálicas similares ou afins. A vantagem em se utilizar uma liga, ao invés de elementos metálicos puros deve-se ao fato de se possuir melhor controle sobre propriedades físicas e químicas desejáveis, como é o caso da resistência à corrosão, facilidade de conformação, dureza e propriedades magnéticas, entre outras.

Uma forma de se conseguir uma liga metálica é por meio de soluções sólidas, intersticiais ou substitucionais. As intersticiais são assim conhecidas por possuir átomos de tamanhos distintos, dissolvidos na estrutura cristalina da matriz. As soluções substitucionais, por sua vez, são formadas pela substituição de parte da matriz cristalina pelo elemento soluto.

Outro caso particular de liga metálica, com propriedades bem diferenciadas é o de compostos intermetálicos que apresentam fórmula estequiométrica, como os óxidos e outros compostos iônicos, porém com propriedades gerais semelhantes à dos metais (1). Os compostos intermetálicos fundamentais são sistemas binários, sendo, na maioria dos casos, do tipo “compostos-linha”, ou seja, de uma configuração estequiométrica particular que permite a sua formação. Deste modo, nem toda liga é um intermetálico. Uma das exigências para se obter um composto intermetálico diz respeito à eletronegatividade dos elementos precursores: quanto maior a diferença entre as eletronegatividades de cada elemento, maior a possibilidade de precipitação do composto (2).

Tanto a dureza, quanto a fragilidade na estrutura dos compostos intermetálicos deve-se à sua organização estrutural bem definida, com arranjos organizados de longo alcance. O arranjo atômico, nos intermetálicos, possui forte ligação entre seus átomos constituintes, chegando a ser superior àquela necessária para se manter a estrutura

de um metal puro. Na maioria dos casos, a célula unitária possui formato de tetraedro, porém, outras configurações também são possíveis (3).

Os compostos intermetálicos são conhecidos desde tempos remotos da história e possuem uma gama de aplicações, como é o caso da utilização dos compostos $Ag_2Hg_3+Sn_6Hg$, desde o século VI, para restauração odontológica, ou $CuZn$ como moedas e ornamentos desde 100 AC; ou, ainda, $SmCo_5$, utilizado desde 1967 como magneto permanente. Os ímãs de alto desempenho utilizados em HD's, como o $Nd_2Fe_{14}B$, também são exemplos de compostos intermetálicos. Estudos recentes indicam os compostos intermetálicos como excelente opção para o revestimento de metais que operam em alta temperatura, evitando sua oxidação (4). Aluminetos (Fe_3Al ; Ni_3Al), por exemplo, têm sido utilizados para melhorar a dureza, as propriedades eletroquímicas e reduzir a corrosão de aços austeníticos (5).

Um tipo particular de composto intermetálico pesquisado há várias décadas é a estrutura conhecida como 1:2:2, derivado do composto $BaAl_4$, que possui célula unitária com estrutura tetragonal. As estruturas cristalinas que se configuram como tetragonal primitiva são regidas pelo composto $CaBe_2Ge_2$, enquanto que, as estruturas do tipo $ThCr_2Si_2$ se configuram como tetragonal de corpo centrado (6).

Outro estudo de interesse neste tipo de material está relacionado às propriedades magnéticas que, em geral, possuem transição de fase para-antiferromagnética em baixas temperaturas. Alguns compostos apresentam ainda, transição supercondutora em baixíssimas temperaturas, como é o caso do composto $CeCu_2Si_2$ (7). Deve-se ressaltar, entretanto, que, a maioria das estruturas tipo $ThCr_2Si_2$ são marcadas por forte anisotropia magnética, de modo que, em alguns casos, ocorre alinhamento ferromagnético fraco na direção do eixo de simetria c , enquanto que, no plano ab , os spins alinham-se antiferromagneticamente (8).

Nesta dissertação, propomo-nos produzir a família de compostos intermetálicos tipo $ThCr_2Si_2$: a série $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$, para $0 \leq x \leq 1,75$. As amostras foram estruturalmente e magneticamente caracterizadas, em uma ampla faixa de temperatura.

No intuito de fundamentar as razões que levaram à escolha desta pesquisa, o Capítulo 2 apresenta um apanhado histórico sobre os estudos cristalográficos e magnéticos que foram feitos sobre este sistema intermetálico e, ainda, questões não respondidas que motivaram o presente trabalho.

O capítulo 3 apresenta as especificações dos precursores, as amostras preparadas e as técnicas empregadas na caracterização estrutural e magnética da referida família de compostos.

No capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos e as respectivas análises.

O capítulo 5 expõe as conclusões que pudemos extrair a partir das análises realizadas.

Um anexo conclui a dissertação, contendo espectros Mössbauer que, por motivos de simplicidade na apresentação dos resultados, não constam no corpo do capítulo 4.

Por fim, a lista de referências adotadas nesta dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – COMPOSTOS INTERMETÁLICOS RT_2X_2

2.1 – Introdução

Compostos intermetálicos são ligas metálicas com estequiometria específica, apresentando propriedades físicas particulares. Este tipo de liga possui similaridades tanto com os materiais cerâmicos quanto com os metais e, por este motivo, são denominados intermetálicos. Em geral, a estrutura cristalina é bem conhecida, tornando este tipo de estrutura digno de interesse pela Metalurgia e, ainda, com propriedades magnéticas importantes, que despertam o interesse dos pesquisadores da área de Física. Neste capítulo, será feita uma revisão geral das propriedades estruturais e magnéticas de compostos intermetálicos da família RT_2X_2 , da qual este trabalho tem seu foco norteador.

2.2 – Compostos Intermetálicos

A formação de um composto intermetálico depende de diversos fatores, como os elementos utilizados na composição da liga e a temperatura de tratamento térmico para estabilização da fase. Um dos ingredientes básicos para a formação de um intermetálico diz respeito à eletronegatividade dos elementos constituintes. Quanto mais eletronegativo for um elemento e mais eletropositivo for o outro, maior a probabilidade da produção do composto intermetálico, ao invés de uma solução sólida substitucional (2).

Os compostos intermetálicos mais comuns são conhecidos como compostos intermetálicos “ordenados”, contendo dois elementos

estequiometricamente selecionados; possuem alta estabilidade e, em geral, possuem ordem de longo alcance na estrutura cristalina, exibindo forte ligação entre os átomos diferentes quando comparados aos átomos iguais no sistema (3).

Apesar de sua fragilidade, os compostos intermetálicos são amplamente utilizados em diversos setores da indústria, como a produção de espelhos, amálgama de uso odontológico, células solares e magnetos de alto desempenho (1). Esses materiais apresentam ótima resistência à corrosão e à oxidação, além de serem constituídos por elementos que podem ser relativamente baratos. Porém, a aplicação desses materiais a altas temperaturas é dificultada pela alta fragilidade intrínseca e a baixa tenacidade (9).

Há alguns anos, a pesquisa nessa área tem se destacado do ponto de vista das aplicações tecnológicas, em particular, no campo de magnetos permanentes, materiais magnetostrictivos, ímãs e vidros de spin (10). Há enorme interesse, em particular no magnetismo desses materiais, por apresentarem propriedades magnéticas com, eventualmente, grande potencial de aplicação.

2.3 – O Sistema RT_2X_2

No sistema RT_2X_2 , em geral R são metais terras raras, T são metais de transição e X metais com elétrons p. A família dos compostos com estequiometria 1:2:2 contêm duas estruturas básicas, tipo $BaAl_4$ e a tipo RAI_2Si_2 :

- Estrutura $BaAl_4$ tetragonal: cristaliza numa estrutura tetragonal primitiva de grupo espacial $P4nmm$ (tipo $CaBe_2Ge_2$) e também na estrutura tetragonal de corpo centrado de grupo espacial $I4/mmm$ (tipo $ThCr_2Si_2$). As duas estruturas cristalinas são mostradas na figura 2.1. A estrutura atômica do tipo $ThCr_2Si_2$ pode ser, alternativamente, exibida como uma sequência de planos dos

mesmos átomos: R-X-T-X-R-X-T-X-R. A segunda estrutura atômica, do tipo $CaBe_2Ge_2$ consiste de camadas atômicas perpendiculares ao eixo c empilhadas com uma sequência R-T-X-T-R-X-T-X-R. A estrutura em camadas dos cristais desses compostos são fortemente refletidas nas suas propriedades magnéticas (7).

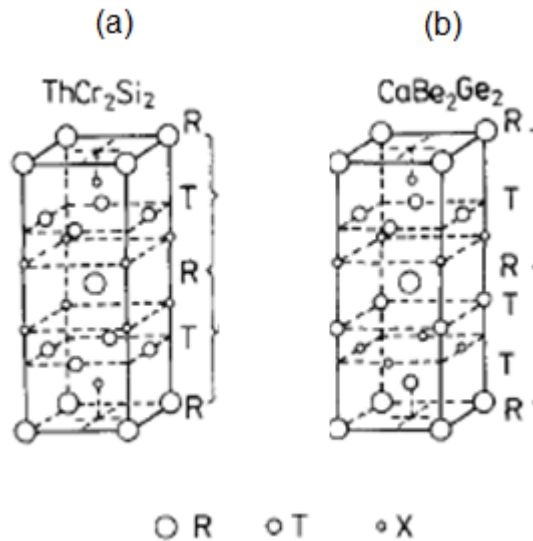


Figura 2.1: A estrutura cristalina de (a) $ThCr_2Si_2$ ($I4/mmm$) e (b) $CaBe_2Ge_2$ ($P4/nmm$). As camadas atômicas são marcadas (7).

- Estrutura RAI_2Si_2 cristaliza numa estrutura hexagonal de grupo espacial $P3m1$ (tipo $CeAl_2Si_2$).

Dentre os sistemas intermetálicos, os compostos que apresentaram o tipo de estrutura $BaAl_4$ tetragonal é o que gerou maior interesse dentre os pesquisadores, por terem propriedades magnéticas bastante interessantes por suas mudanças de comportamento magnético (7).

A maioria dos compostos RT_2X_2 apresenta a estrutura tipo $ThCr_2Si_2$. Esta rede pode ser vista como um conjunto de camadas empilhadas ao longo de um eixo tetragonal, sendo edificado pelos átomos X com um átomo de transição em seu interior. A célula unitária do tipo $ThCr_2Si_2$ é mostrada na figura 2.2 (11).

As distâncias X – X são geralmente próximas à soma dos raios dos átomos covalentes X. Portanto, interações químicas fortes são esperadas dentro das camadas compostas de 4X tetraedros. Os comprimentos de ligação são criticamente dependentes da magnitude do parâmetro z (i.e., a posição relativa na direção de c) e a proporção c/a (a, c são as constantes na rede) (12).

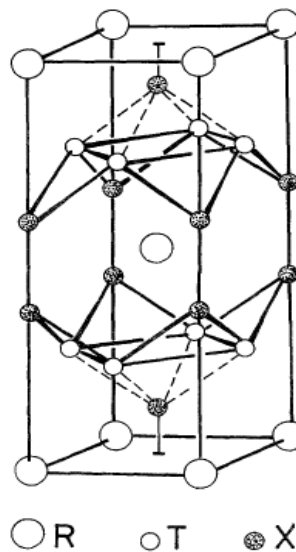


Figura 2.2: Estrutura cristalina do composto RT_2X_2 do tipo $ThCr_2Si_2$ (12).

Existem algumas razões para que esses compostos tenham tanto interesse de estudos:

- apresentam estabilidade ao longo de um amplo intervalo de temperatura;
- apresentam simplicidade em sua estrutura cristalina, com c/a de aproximadamente 2,5 em todos os casos, portanto, espera-se uma grande anisotropia de propriedades físicas;
- alguns compostos apresentam supercondutividade em baixas temperaturas;
- $CeCu_2Si_2$ e $CeRu_2Si_2$ foram estudados para serem sistemas de férmions pesados;

- apresentam, na maioria das vezes, propriedades magnéticas diferenciadas (12).

2.4 – A Literatura Revisitada

Em 1965, Z. Ban e M. Sikirica (13) foram os pioneiros a pesquisar a estrutura do composto ternário ThM_2Si_2 , com $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ e Cu . A técnica aplicada nesse trabalho é a difração de raios X, e os autores reportaram os parâmetros de rede das células unitárias dos compostos.

Em 1972, I. Mayer e J. Cohen (14) pesquisaram o sistema MAg_2Si_2 , sendo $M = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ e Eu , enfatizando na pesquisa dos parâmetros de rede dos referidos compostos. O trabalho reportou pioneiramente um espectro Mössbauer no isótopo ^{151}Eu da amostra $EuAg_2Si_2$, mas sem maiores informações sobre seus parâmetros hiperfinos.

No ano seguinte, em 1973, I. Mayer e col. (15) apresentaram os resultados nos compostos MAu_2Si_2 , com $M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy$ e Er . Nesse trabalho são apresentados os dados dos parâmetros de rede através da difração de raios X.

Os autores I. Felner e I. Mayer (16) foram os primeiros a pesquisarem a família de compostos RFe_2Si_2 , com $R = Nd, Eu$ e Dy , estudando a resistividade elétrica em função da variação de temperatura de 100 a 300 K. Com isso, os autores verificaram que a resistividade elétrica cresce com o aumento da temperatura, conforme mostra a figura 2.3.

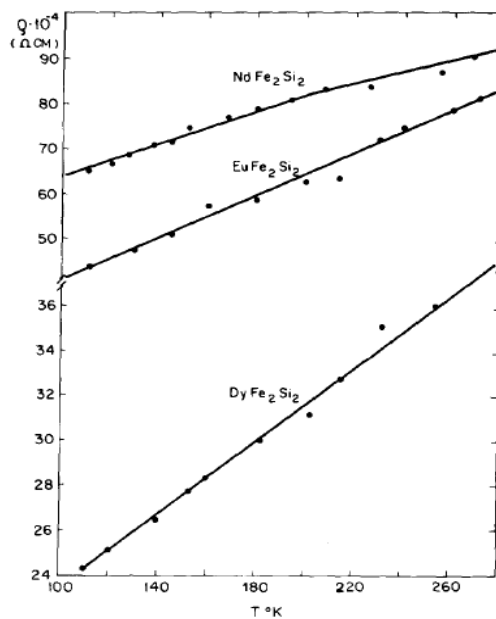


Figura 2.3: Resistividade elétrica vs. temperatura absoluta dos compostos RFe_2Si_2 (16).

I. Felner e col. (17) foram os pioneiros na pesquisa dos compostos RFe_2X_2 com $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$ e Dy e $X = Si$ e Ge . Através do gráfico da magnetização *versus* temperatura, foram identificadas as temperaturas de Néel, como sendo 11 K / 7 K para o neodímio / gadolínio, com $X = Si$ (figura 2.4), e 13 K / 11 K, com $X = Ge$. Nesse trabalho, ainda foram obtidos curvas de magnetização *versus* campo magnético, medidas em 4,2 K para alguns compostos dessa família (figura 2.5). O $NdFe_2Si_2$ revela o início de uma transição *spin-flop*, em 11 kOe.

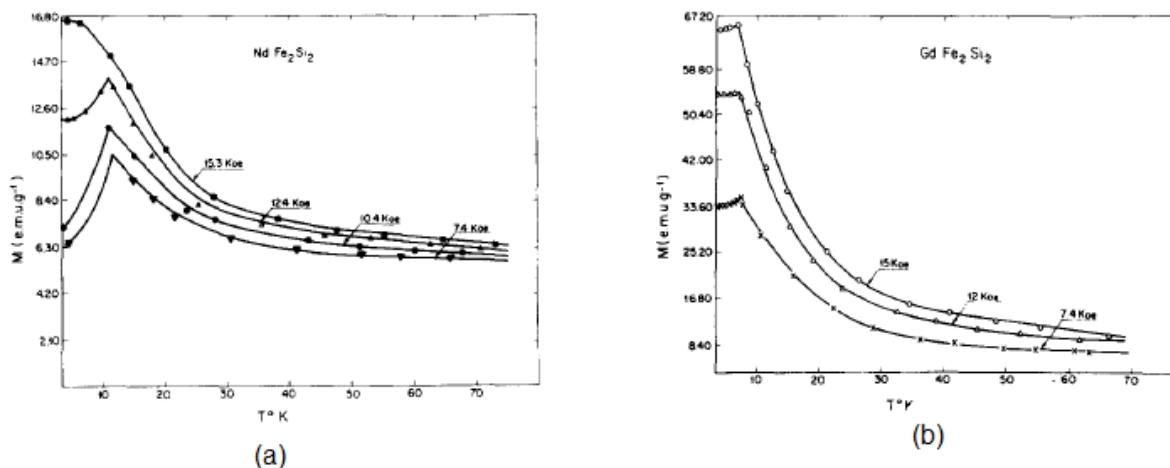


Figura 2.4: Magnetização vs. temperatura para (a) NdFe_2Si_2 e (b) GdFe_2Si_2 (17).

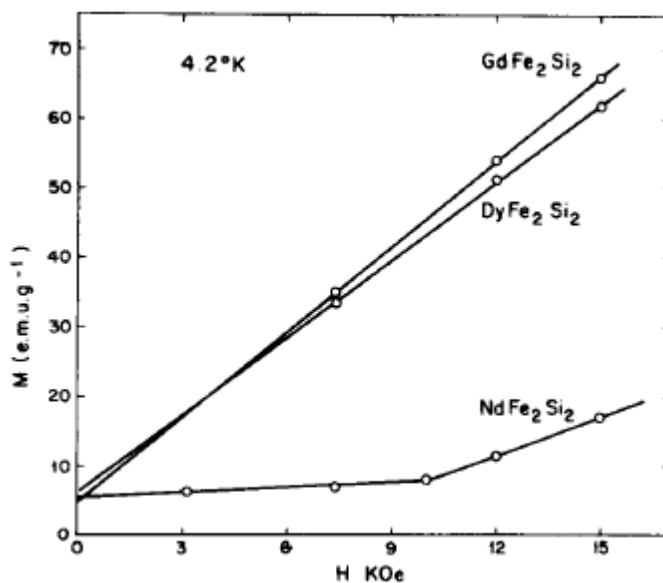


Figura 2.5: Magnetização vs. campo magnético aplicado, para RFe_2Si_2 (para $R = \text{Nd}, \text{Dy}$ e Gd . Transição “spin-flop” a 4,2 K somente para NdFe_2Si_2 (17).

Noakes e col. (18) estudaram as temperaturas de transição magnética através da técnica de efeito Mössbauer em amostras do tipo REFe_2Si_2 , com $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb},$ e Lu . Nesse trabalho, os autores mostram alguns espectros Mössbauer no ^{57}Fe (14,4 keV) do DyFe_2Si_2 a 300 K e 4,2 K, no ^{155}Gd (86,5 keV) do GdFe_2Si_2 a 11,8 K e

4,2 K, no ^{166}Er (80,6 keV) do ErFe_2Si_2 a 4,2 K, 3,0 K e 2,5 K e no ^{170}Yb (84,3 keV) do YbFe_2Si_2 a 4,2 K. Na tabela 2.1 estão os parâmetros hiperfinos para o ^{57}Fe - variando os elementos terras raras - e os gráficos das temperaturas de transição magnética medidas pelo campo hiperfino de cada terra rara (figura 2.6) e pela susceptibilidade AC (figura 2.7).

Tabela 2.1: Parâmetros hiperfinos do ^{57}Fe para REFe_2Si_2 , obtidos a 300 K (18).

RE	Deslocamento Isomérico ($\pm 0,02\text{mm/s}$)	Desdobramento Quadrupolar ($\pm 0,02\text{mm/s}$)
La	0,21	0,02
Ce	0,17	0,10
Nd	0,20	0,04
Gd	0,19	0,00
Tb	0,19	0,00
Dy	0,18	0,00
Ho	0,18	0,00
Er	0,18	0,00
Tm	0,18	0,00
Yb	0,18	0,04
Lu	0,18	0,05

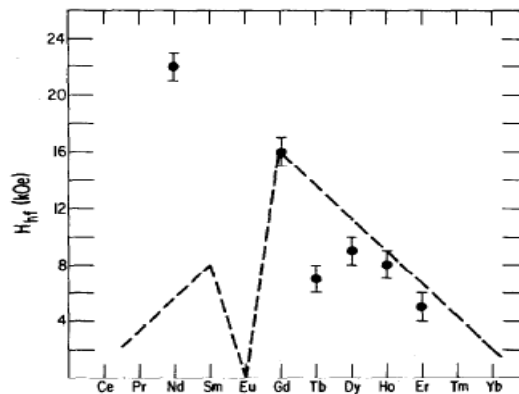


Figura 2.6: Campo magnético hiperfino no ^{57}Fe para compostos REFe_2Si_2 medidos a 4,2 K (18).

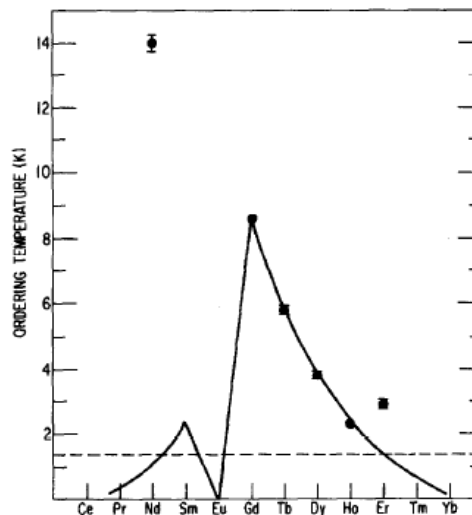


Figura 2.7: Temperaturas de transição magnética dos compostos REFe_2Si_2 , medidas pela susceptibilidade AC (18).

Umarji e col. (19) mostram dados estruturais (tabela 2.2), nos compostos REFe_2Si_2 (RE = La, Ce, Nd, Gd, Er) e espectros do efeito Mössbauer (figura 2.8) nos compostos RE = Nd e Gd. Os autores afirmam que em todos estes compostos há apenas um tipo de átomo de ferro sem momento magnético. A fase antiferromagnética dos compostos com neodímio, gadolínio e érbio produz campos magnéticos hiperfinos em metade dos sítios de ferro e nenhum campo na outra metade (figura 2.9). Isso permite prever a estrutura antiferromagnética.

Já os compostos de lantânio e cério mostram um comportamento paramagnético fraco. Além disso, os compostos mostram fase de transição magnética a altas temperaturas. Os átomos das terras raras mostram antiferromagnetismo a baixas temperaturas. Os autores ainda afirmam que o composto $NdFe_2Si_2$ tem uma ordem magnética para os átomos de neodímio abaixo de $T_N=15,6$ K e ordem nos átomos de gadolínio em $GdFe_2Si_2$ abaixo de 9,6 K.

Tabela 2.2: Parâmetros de rede das fases $REFe_2Si_2$ (19).

Compostos	Parâmetros de rede		
	a (Å)	c (Å)	c/a
$LaFe_2Si_2$	4,06	10,15	2,500
$CeFe_2Si_2$	4,00	9,87	2,468
$NdFe_2Si_2$	4,00	10,04	2,510
$GdFe_2Si_2$	3,94	10,03	2,546
$ErFe_2Si_2$	3,90	9,92	2,544

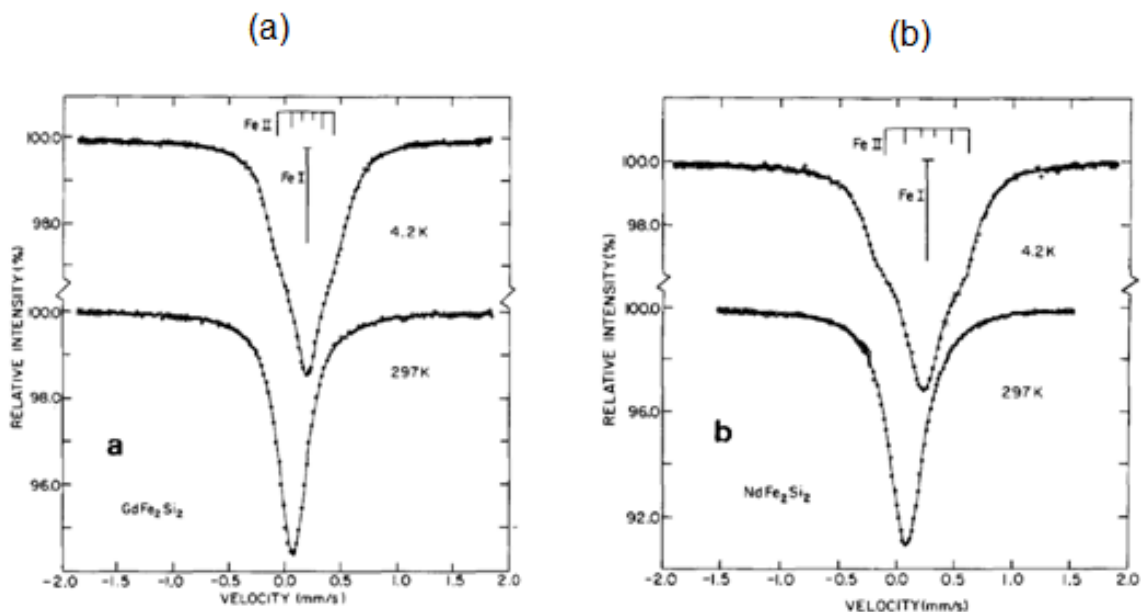


Figura 2.8: Espectros Mössbauer no ^{57}Fe para (a) GdFe_2Si_2 (297 K e 4,2 K) e para (b) NdFe_2Si_2 (297 K e 4,2 K) (19).

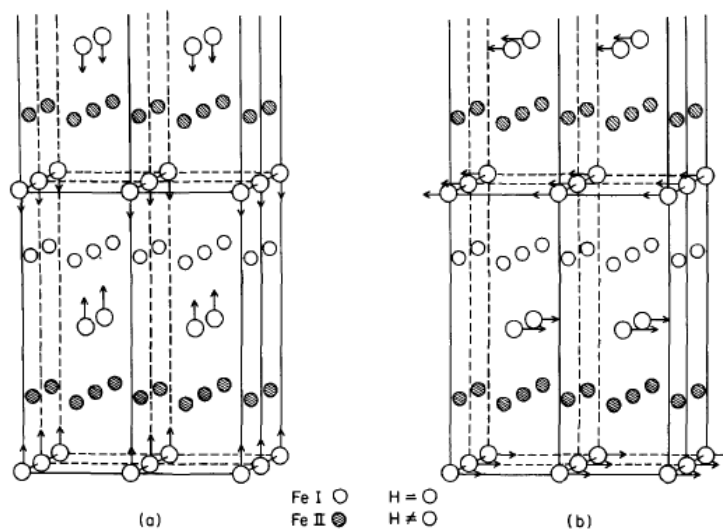


Figura 2.9: Ordenamento antiferromagnético (a) NdFe_2Si_2 e (b) GdFe_2Si_2 (19).

Bara e col. (20) investigaram os compostos intermetálicos $R\text{Fe}_2\text{Si}_2$ e $R\text{Fe}_2\text{Ge}_2$, (com R sendo elementos terras raras) por difração de raios X, trazendo informações sobre os seus parâmetros de rede e comparando com outros autores que também pesquisaram os referidos

compostos. Obtiveram dados sobre a espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe , informando os valores do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar a temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, comparando seus resultados com os encontrados por Noakes e col. (18). Os resultados são apresentados nas tabelas 2.3 e 2.4. Os autores mostram que tanto os primeiros vizinhos (silício ou germânio) quanto os segundos vizinhos R do sítio do ferro formam um tetraedro levemente distorcido, o que é responsável por um gradiente de campo elétrico e, conseqüentemente, um pequeno desdobramento quadrupolar no espectro Mössbauer.

Tabela 2.3: Parâmetros de rede dos compostos $R\text{Fe}_2\text{X}_2$ para R = Nd e Gd e X = Si e Ge (20).

Composto	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
NdFe_2Si_2	3,997(1)	10,039(3)	2,511	160,38(13)
GdFe_2Si_2	3,936(1)	9,971(4)	2,533	154,48(13)
NdFe_2Ge_2	4,038(6)	10,511(9)	2,603	171,35(69)
GdFe_2Ge_2	4,002(3)	10,491(7)	2,621	168,07(32)

Tabela 2.4: Valores do deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (QS) para RFe_2X_2 (R = Nd e Gd e X = Si e Ge) derivados dos espectros de absorção Mössbauer no ^{57}Fe em temperaturas ambiente (RT) e nitrogênio líquido (LN) (20).

R	RFe_2Si_2				RFe_2Ge_2			
	IS (mm s ⁻¹)		QS (mm s ⁻¹)		IS (mm s ⁻¹)		QS (mm s ⁻¹)	
	RT	LN	RT	LN	RT	LN	RT	LN
Nd	0,19	0,31	0,09	0,14	0,32	0,44	0,17	0,16
Gd	0,17	0,30	0,12	0,12	0,34	0,43	0,14	0,13

De modo pioneiro, em 1979, Obermyer e col. (21) estudaram o sistema pseudoternário $Nd(Mn_{1-x}Cr_x)_2Si_2$, para $0 < x < 0,6$. O composto cristaliza-se na estrutura primária tipo tetragonal $ThCr_2Si_2$. As propriedades magnéticas do sistema foram analisadas entre 4,2 K e 400 K em campo aplicado de 20 kOe. Investigaram os parâmetros de rede e a temperatura de Néel para cada composto (tabela 2.5). Observaram que o composto $NdCr_2Si_2$ não cristaliza na estrutura $BaAl_4$, e que, em geral, o volume da célula unitária aumenta com a adição de cromo.

Os resultados das medidas magnéticas são mostrados nas figuras 2.10, 2.11 e 2.12. A variação do momento magnético de saturação com o aumento da concentração de cromo indica que a adição desse metal dilui o magnetismo presente no composto. A amostra $x = 0,6$, a 4,2 K, apresenta comportamento paramagnético, enquanto que para $x = 0; 0,2$ e $0,3$ mostraram um comportamento antiferromagnético a 380 K, 260 K e 200 K, respectivamente. A subrede do manganês parece ordenar antiferromagneticamente a essas temperaturas. Em baixas temperaturas, a subrede do neodímio ordena magneticamente a temperaturas menores de 100 K.

Tabela 2.5: Parâmetros de rede e propriedades magnéticas do $Nd(Mn_{1-x}Cr_x)_2Si_2$ (21).

Compostos	c (Å)	a (Å)	T _N (K)
$NdMn_2Si_2$	4,012	10,549	380
$NdMn_{1,8}Cr_{0,2}Si_2$	4,023	10,534	325
$NdMn_{1,6}Cr_{0,4}Si_2$	4,021	10,575	260
$NdMn_{1,4}Cr_{0,6}Si_2$	4,036	10,595	200
$NdMn_{1,2}Cr_{0,8}Si_2$	4,031	10,606	---
$NdMn_{0,8}Cr_{1,2}Si_2$	4,038	10,658	---

As figuras 2.11 e 2.12 mostram a variação de magnetização em função da temperatura em baixo e alto campo externo. Os compostos $x = 0,2$; $0,3$; e $0,4$ mostram um aumento na medida de magnetização à medida que a temperatura aumenta a partir de 4,2 K em áreas de baixo campo externo (figura 2.11). Obermyer e col. explicam a ocorrência das transições nos compostos através de um modelo em que a energia de anisotropia é muito mais forte do que a energia de troca. Essa é mais fraca devido à adição do cromo, que é magneticamente fraco. No entanto, a energia de anisotropia, cuja origem pode ser atribuída pela influência de uma interação de campo cristalino forte do íon terra rara, não é enfraquecido.

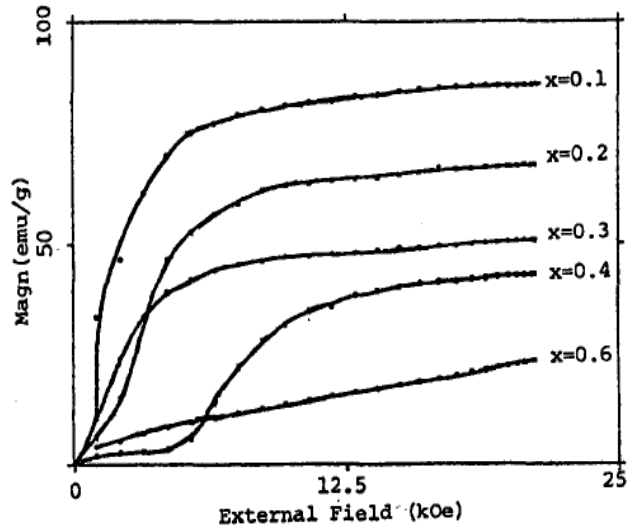


Figura 2.10: Magnetização em função do campo aplicado , medida a 4,2 K para o $Nd(Mn_{1-x}Cr_x)_2Si_2$ (21).

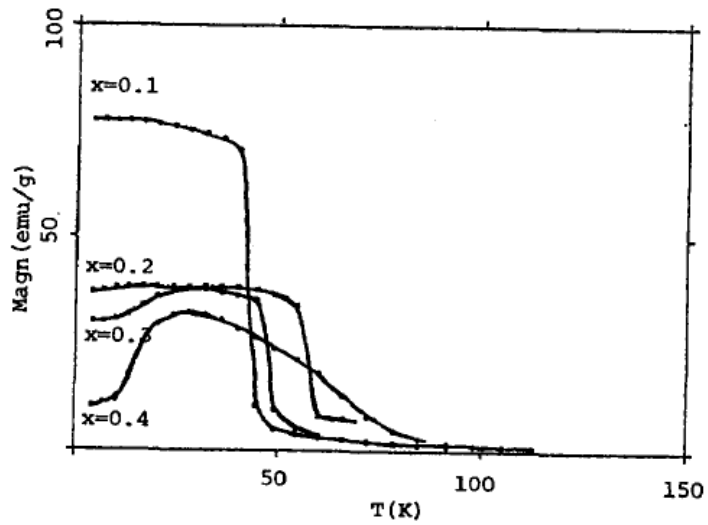


Figura 2.11: Magnetização em função da temperatura em “baixo” campo externo, para o $Nd(Mn_{1-x}Cr_x)_2Si_2$ (21).

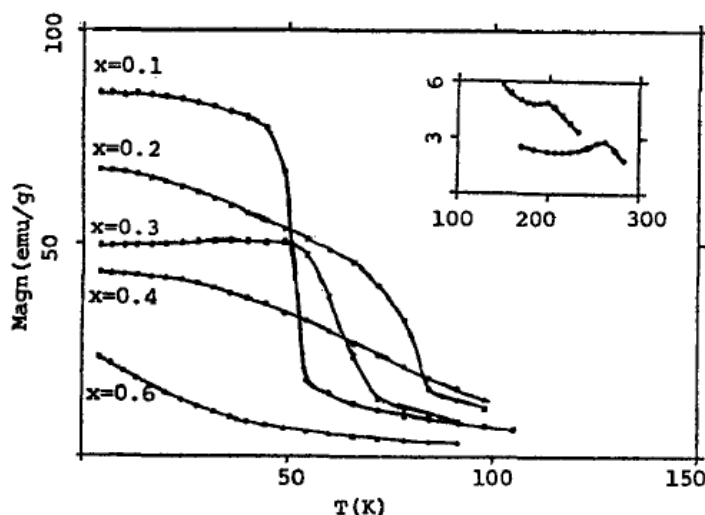


Figura 2.12: Magnetização vs. temperatura, com campo aplicado de ~21 kOe, para o $Nd(Mn_{1-x}Cr_x)_2Si_2$ (21).

Em 1998, I. Ijjaali e col. (22) realizaram um extensivo estudo magnético no composto pseudoternário $RFe_{2-x}Cr_xSi_2$ ($R = Y, La, Nd, Tb$; $0,25 \leq x \leq 1,75$), no qual o átomo de cromo compartilha com o átomo de ferro o sítio do metal de transição. Nesse trabalho, são reportados dados de cristalografia e das propriedades magnéticas dos compostos $RFe_{2-x}Cr_xSi_2$. Os parâmetros de rede para as amostras de $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$ são apresentados na tabela 2.6. Observa-se que o parâmetro a não sofre grandes mudanças com a adição do cromo. Com a substituição de ferro por cromo, primeiro tem-se uma ligeira redução no parâmetro de rede a seguida por um ligeiro aumento na concentração de cromo. O mesmo não acontece com o parâmetro c , pois cresce significativamente com o acréscimo de cromo. Observa-se também o aumento do volume da célula unitária quando se tem mais cromo. A figura 2.13 mostra as curvas de variação dos parâmetros da célula unitária em função do acréscimo de cromo para cada elemento R .

Tabela 2.6: Parâmetros de rede para o composto $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$ (22).

Composto	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a
$NdFe_{1,75}Cr_{0,25}Si_2$	3,989(1)	10,132(4)	161,18(14)	2,540
$NdFe_{1,50}Cr_{0,50}Si_2$	3,987(1)	10,251(4)	162,92(15)	2,571
$NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$	3,985(1)	10,328(4)	163,98(15)	2,592
$NdFe_{1,00}Cr_{1,00}Si_2$	3,985(1)	10,431(4)	165,61(15)	2,618
$NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si_2$	3,988(1)	10,532(2)	167,49(10)	2,641
$NdFe_{0,50}Cr_{1,50}Si_2$	3,989(1)	10,590(6)	168,49(19)	2,654
$NdFe_{0,25}Cr_{1,75}Si_2$	3,996(1)	10,648(6)	169,99(18)	2,665

Ijjaali e col. mostram tabelas com os dados da magnetização de cada composto com suas concentrações. Os dados do composto tipo $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$ são apresentados na tabela 2.7. O fato dos momentos efetivos serem significativamente mais elevados do que o valor dos íons livres do neodímio indica a ocorrência de um momento magnético na subrede do metal de transição, de acordo com os autores. Há ainda uma comparação entre as temperaturas de Curie e Néel entre os compostos $RFe_{2-x}Cr_xSi_2$ com R = Nd, Y e La. Os autores mostram que as temperaturas de Curie – i.e para os diferentes x - são maiores para o neodímio do que as medidas para os compostos com ítrio e lantânio, o que se explicaria pela contribuição da subrede de neodímio, sugerindo uma interação ferromagnética no plano (0 0 1) dominante para este último. As temperaturas de Néel para o neodímio têm valores intermediários entre os valores para os compostos com ítrio e lantânio, confirmando assim o efeito do tamanho do átomo R sobre estes valores.

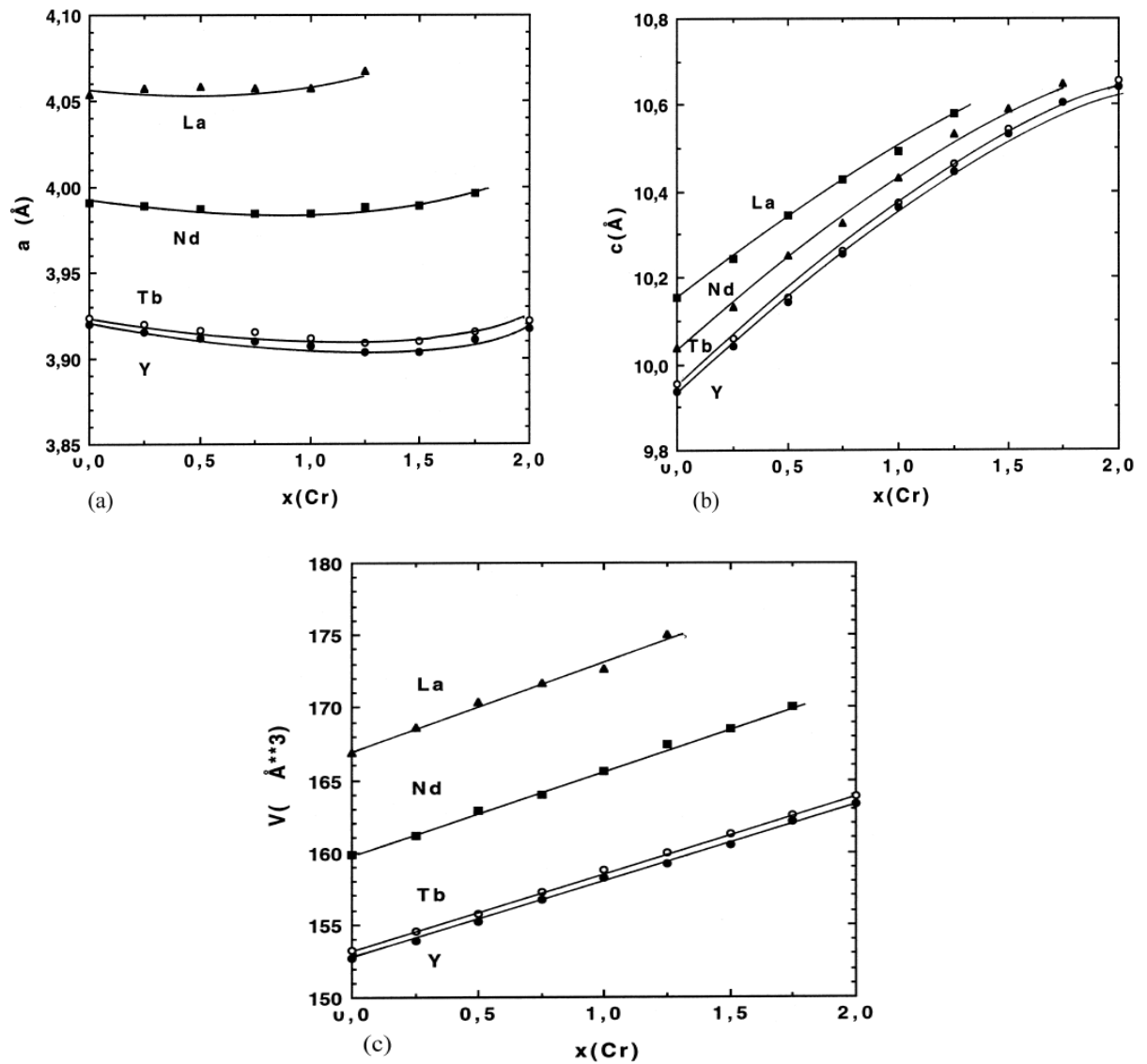


Figura 2.13: (a, b, c) Parâmetros de rede em função do teor de cromo no $\text{YFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Si}_2$, $\text{TbFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Si}_2$, $\text{NdFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Si}_2$, $\text{LaFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Si}_2$ (22).

Tabela 2.7: Dados magnéticos dos compostos $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$ (22).

Compostos	θ_P (K)	T_N (K)	T_C (K)	H_c (kOe)	H_{crit} (kOe)
$NdFe_{1,75}Cr_{0,25}Si_2$	- 35	---	16	2.3	0
$NdFe_{1,50}Cr_{0,50}Si_2$	- 17	---	24	8.5	0
$NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$	+ 10	96	24	7.1	0
$NdFe_{1,00}Cr_{1,00}Si_2$	+ 3	217	14	---	11,2
$NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si_2$	- 5	438	---	---	---
$NdFe_{0,50}Cr_{1,50}Si_2$	- 45	559	---	---	---
$NdFe_{0,25}Cr_{1,75}Si_2$	---	717	---	---	---

A figura 2.14 mostra as curvas de magnetização em função da temperatura.

Para $0,25 \leq x \leq 0,75$, tem-se um forte aumento na magnetização conforme vai diminuindo a temperatura, o que indica um ordenamento ferromagnético na subrede do Nd. Os ciclos de histerese mostrados na figura 2.15 indicam uma anisotropia magnetocristalina forte caracterizada por campos coercivos de até 8,5 kOe (tabela 2.7).

No caso do $NdFeCrSi_2$, o comportamento ferromagnético é observado apenas para $H_{aplicado} > 12$ kOe, sugerindo, assim, um comportamento metamagnético (figura 2.14). A 4,2 K, a isoterma é caracterizada por uma diminuição da magnetização em campos decrescentes (figura 2.15). Os autores acreditam que esta observação deve estar relacionada com o comportamento metamagnético deste composto ($H_c = 11,2$ kOe).

Para concentrações $1,25 \leq x \leq 1,75$, o sistema $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$ é caracterizado por um campo linear dependente da magnetização,

indicando agora, um comportamento antiferromagnético ou paramagnético (figura 2.15). No entanto, não foi possível detectar qualquer ponto de ordenamento da subrede do Nd para estes compostos (figura 2.14).

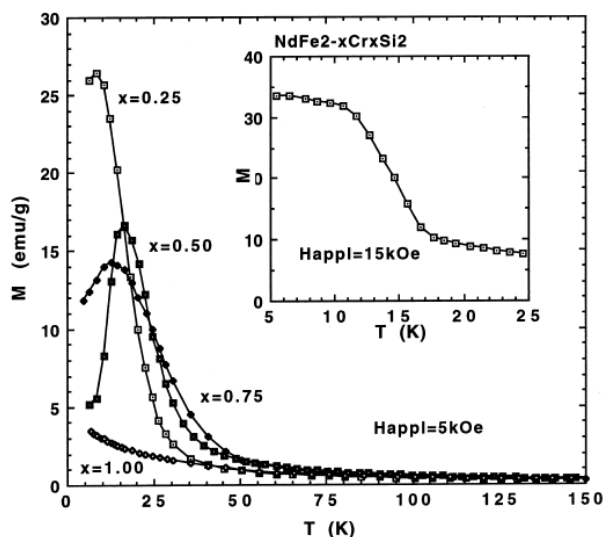


Figura 2.14: Magnetização em função da temperatura para compostos $\text{NdFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Si}_2$ ($H_{\text{aplicado}} = 5 \text{ kOe}$). (O gráfico inserido mostra a magnetização do NdFeCrSi_2 com o campo aplicado de 15 kOe) (22).

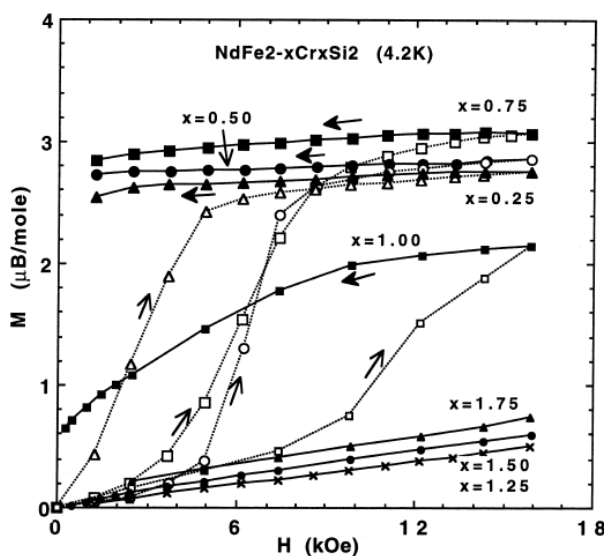


Figura 2.15: Magnetização em função de campo aplicado, para compostos $\text{NdFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Si}_2$ medidos a 4,2 K (22).

Para a formação de fase do composto $NdFe_2Si_2$, Salamakha e col. (23) apresentam o diagrama ternário de fases para o Nd – Fe – Si, na temperatura de 870 K, apresentado na figura 2.16. De acordo com Rogl (24), quando o composto $NdFe_2Si_2$ é aquecido acima de 700°C, o resultado é uma mistura de Nd_5Si_4 e Fe_3Si .

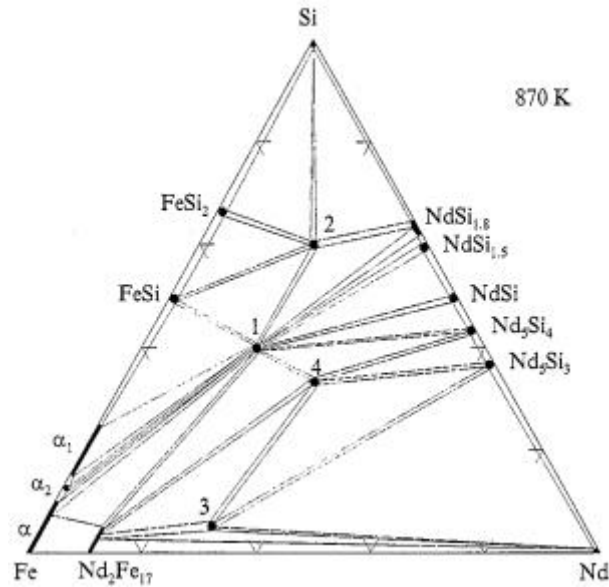


Figura 2.16: Diagrama ternário de fases Nd-Fe-Si, em 870 K. O ponto 1 no diagrama representa a fase do composto $NdFe_2Si_2$ (23).

...

A partir da revisão bibliográfica apresentada anteriormente, pode-se observar que os compostos intermetálicos RT_2X_2 há muito tempo vêm sendo estudados quanto às propriedades elétricas, magnéticas e estruturais. De fato, estudos em torno da família RFe_2Si_2 revelaram algumas de suas propriedades elétricas, como a resistividade elétrica em diferentes temperaturas, para diferentes elementos R. Algumas pesquisas abrangeram as propriedades magnéticas, analisando o comportamento magnético quando a temperatura e o campo aplicado

variam. Também foram estudados propriedades estruturais da rede cristalina, os parâmetros de rede e suas relações.

Neste trabalho, foi escolhido estudar a família de pseudoternários do tipo $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$, com $0 \leq x \leq 1,75$, pois os resultados anteriores sobre estes compostos, ao mesmo tempo em que dão indícios de um sistema magnético muito interessante (p.ex., com metamagnetismo e parâmetros magnéticos com dependência sobre o teor de cromo), não descrevem suficientemente bem o sistema. A literatura não apresenta difratogramas de raios X e para as curvas de magnetização apresentadas não são informados os procedimentos metodológicos, i.e., se são ZFC ou FC. Além disso, não foram feitas medidas de espectroscopia Mössbauer (técnica que dispomos localmente). Assim, elegeu-se estudar o sistema com estas técnicas de caracterização. O objetivo é unir resultados obtidos através dessas técnicas, correlacionando, quando possível, os dados encontrados.

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 – Introdução

Neste capítulo são apresentadas as amostras preparadas, as técnicas de síntese e os equipamentos empregados nas caracterizações das mesmas.

3.2 – Preparação das Amostras

Para preparar os compostos intermetálicos do tipo $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$ foram utilizados precursores metálicos (como-recebidos, todos em pequenos pedaços) cujas marcas e purezas são: Fe = Alfa-Aesar / 99,97+%; Cr = Alfa-Aesar / 99,995%; Si = Alfa-Aesar / 99,9999%, Nd = Alfa-Aesar / 99,9%.

As massas dos precursores foram estequiometricamente calculadas e medidas individualmente em uma balança mecânica com 10^{-4} g de precisão. Uma vez estabelecidas as massas, os precursores foram fundidos individualmente em forno a arco voltaico, com fluxo de argônio de alta pureza, mostrado na figura 3.1. O forno é equipado com eletrodo não consumível de tungstênio e um cadinho de cobre refrigerado com um sistema de fluxo contínuo de água à temperatura ambiente. Ao cabo das fusões individuais, as massas foram aferidas para cada um dos precursores. Verificou-se que no processo inicial de fusão alguns dos metais perderam massa, o que foi corrigido pela incorporação de mais material.

Logo após, os elementos foram agregados um a um, até chegar ao composto final. Cada composto ainda foi refundido por duas vezes, no intuito de melhorar a homogeneização da liga. Em cada processo,

mediu-se as massas das amostras. Em seguida, foi realizado um tratamento térmico em um forno tubular em atmosfera de argônio (figura 3.2), à temperatura de 600°C, durante 22 horas, para completar a homogeneização e aliviar o estresse da rede. Após este período, a amostra foi retirada da zona quente, para resfriamento rápido até temperatura ambiente.

Por fim, as amostras foram cuidadosamente pulverizadas em pilão de ágata, para imediata caracterização.

Na tabela 3.1 podem-se encontrar as amostras obtidas neste trabalho, que serão alvo dos nossos estudos.

Tabela 3.1: Amostras obtidas estudadas neste trabalho.

Amostras
$NdFe_2Si_2$
$NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$
$NdFeCrSi_2$
$NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si_2$
$NdFe_{0,50}Cr_{1,50}Si_2$
$NdFe_{0,25}Cr_{1,75}Si_2$

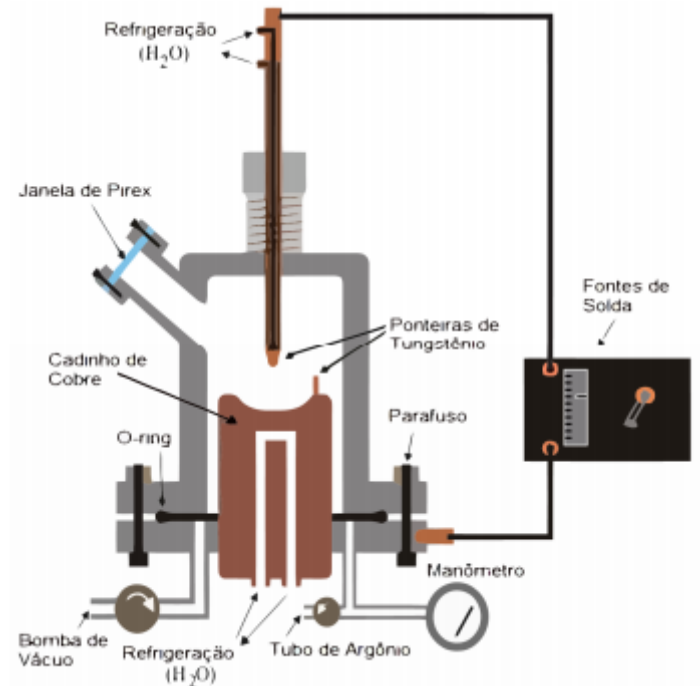


Figura 3.1: Representação esquemática do forno a arco voltaico.

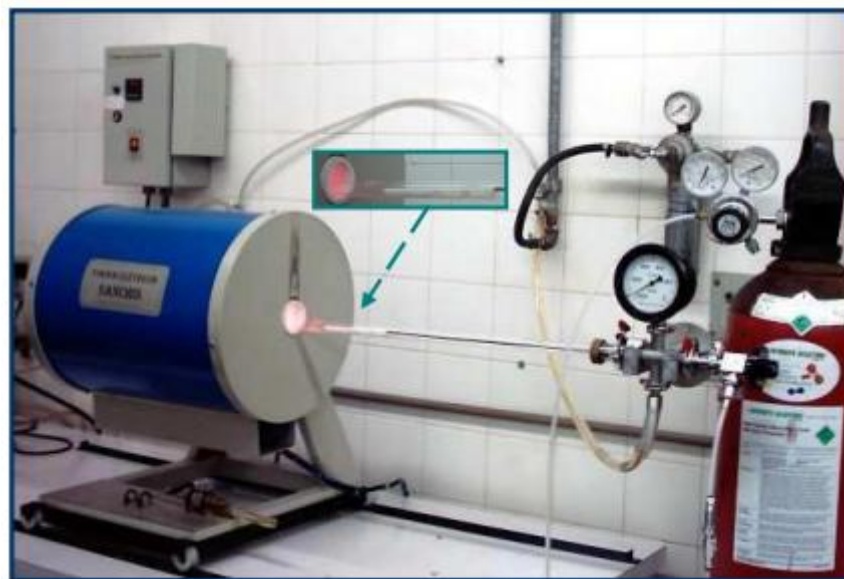


Figura 3.2: Forno tubular em atmosfera de argônio.

3.3 – Técnicas de Caracterização

As principais técnicas de análise empregadas neste trabalho foram a difração de raios X (para todas as amostras), a espectroscopia Mössbauer e a magnetização (para algumas amostras selecionadas).

Uma breve apresentação das técnicas utilizadas é feita a seguir.

3.3.1 – Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro da marca Shimadzu (modelo XRD-6000), em temperatura ambiente, na geometria convencional do método do pó ($\theta - 2\theta$) e radiação K_{α} do cobre ($\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados no intervalo de 10° a 80° , com passo de $0,02^{\circ}$.

As fases foram identificadas com o uso do programa X'Pert Highscore, da PANalytical B.V, utilizando o banco de dados do JCPDS PDF (25). Na tabela 3.2 seguem as fichas utilizadas para identificação das fases dos compostos estudados.

Tabela 3.2: Fichas do JCPDS utilizadas para identificar os compostos intermetálicos.

Composto	Ficha
$NdCr_2Si_2$	03-065-0956
$NdFe_2Si_2$	00-048-1316
$NdFeSi_2$	01-079-1878
Cr	01-089-2871

3.3.2 – Magnetização

Para a caracterização das propriedades magnéticas das amostras, foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante, em um equipamento PPMS (*Physical Properties Measurement System*) fabricado pela Quantum Design (modelo Evercool II), instalado no laboratório de nanoestrutura para sensores (LANSEN) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

A magnetização foi obtida em dois regimes: curvas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$), onde foram utilizados dois procedimentos: aquecimento aplicando um campo magnético (FC – Field Cooling) e resfriamento sem aplicar o campo magnético (ZFC – Zero Field Cooling), e curvas de magnetização inicial em função do campo aplicado ($M \times H$), onde se variou o campo aplicado em intervalo de 0 a 70 kOe em isotermas entre 10 K a 300 K dependendo da amostra estudada. Foram realizadas, ainda, ciclos de magnetização em função de campo aplicado máximo entre - 20 a 20 kOe, dependendo da amostra estudada em temperaturas específicas.

A tabela 3.3 mostra informações para cada uma das medidas.

Tabela 3.3: Tipos de medidas de magnetização realizadas nos sistemas estudados.

Amostra	M x T		M x H		Ciclo de M	
	Intervalo	H fixos entre	Intervalo	Isotermas entre	Intervalo	Isotermas de
$NdFe_2Si_2$	10 K a 300 K	10 Oe a 10 kOe	0 a 70 kOe	10 K a 150 K	-13 kOe a 13 kOe	10 K e 50 K
$NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$	10 K a 300 K	10 Oe a 10 kOe	0 a 70 kOe	10 K a 250 K	-20 kOe a 20 kOe	10 K, 15 K, 150 K
$NdFeCrSi_2$	10 K a 300 K	100 Oe a 1 kOe	0 a 70 kOe	10 K a 300 K	-10 kOe a 10 kOe	10 K, 50 K, 100 K, 150 K
$NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si_2$	10 K a 350 K	100 Oe a 20 kOe	0 a 70 kOe	10 K a 300 K	-20 kOe a 20 kOe	10 K, 100 K, 150 K, 300 K

3.3.3 – Espectroscopia Mössbauer

Para as medidas de espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe , utilizou-se um espectrômetro convencional, operando na geometria de transmissão, com raios gama de 14,4 keV energia provenientes de fonte radioativa de ^{57}Co (Rh). As amostras foram medidas de temperatura ambiente a 297 K; e em alguns casos, também em temperaturas acima da ambiente e a baixas temperaturas. Para os procedimentos em baixas temperaturas, utilizou-se um criostato de ciclo fechado de hélio. O programa de computador utilizado para a análise dos dados foi o aplicativo NORMOS (34), cujo tratamento

numérico para ajuste emprega o critério dos mínimos quadrados. Neste trabalho, o deslocamento isomérico (IS) é dado relativo ao α -Fe, em temperatura ambiente.

Os ajustes numéricos foram feitos, todos, com distribuição de campo magnético, onde a largura de linha foi mantida constante (i.e., $\Gamma = 0,28$ mm/s). Os valores para os campos magnético hiperfinos expressos neste trabalho correspondem ao campo médio ponderado pela distribuição de probabilidades. Para estimar um possível alargamento de linha devido à vibração do criostato, ou da bomba de vácuo conectada ao mesmo, já que o sistema operou com vácuo dinâmico, algumas medidas em temperatura ambiente foram repetidas com o criostato (e bomba de vácuo) desligado(s).

Para otimizar as medidas, a massa de cada composto foi de aproximadamente 0,007 g.

A tabela 3.4 apresenta, para cada amostra, as temperaturas que foram escolhidas para a realização das medidas.

Tabela 3.4: Temperaturas escolhidas para os sistemas estudados.

Amostra	Temperatura (K)
$NdFe_2Si_2$	13, 20, 50, 100, 150, 200, 298
$NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$	13, 20, 25, 30, 50, 75, 90, 100, 125, 150, 200, 225, 250, 297, 310, 320
$NdFeCrSi_2$	14, 50, 75, 100, 125, 175, 210, 240, 285, 297, 310
$NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si_2$	11, 50, 100, 160, 230, 260, 297, 315, 400

4. RESULTADOS E ANÁLISES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados experimentais referentes às técnicas de caracterização, isto é, difração de raios X, magnetização e espectroscopia Mössbauer. Na sequência, será desenvolvida uma discussão acerca dos resultados.

4.1 – Difração de Raios X

As figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 mostram os difratogramas referentes aos compostos intermetálicos obtidos neste trabalho. Os difratogramas mostram que a fase majoritária formada cristalizou com estrutura tetragonal, de grupo espacial $I4/mmm$, como esperado para os compostos $NdFe_2Si_2$ e $NdCr_2Si_2$. Entretanto, apenas as amostras $NdFe_2Si_2$ (figura 4.1) e $NdFeCrSi_2$ (figura 4.3) apresentam fase única, sendo que as restantes apresentam fases secundárias.

Na figura 4.1, do composto $NdFe_2Si_2$, podem ser observadas diferenças nas intensidades dos picos, com relação às intensidades constantes na ficha JCPDS 00-048-1316. Por outro lado, há uma excelente coincidência na posição dos picos, ainda comparando com os resultados dessa ficha. Diferentemente, no difratograma da amostra $NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$ (figura 4.2) observa-se claramente um deslocamento dos picos, além de uma fase minoritária identificada como sendo o composto $NdFeSi_2$. Traços dessa mesma fase podem ser identificados nos difratogramas das figuras 4.4, 4.5 e 4.6. E, além da fase $NdFeSi_2$, a amostra $NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si_2$ (figura 4.4) apresenta traços do cromo metálico.

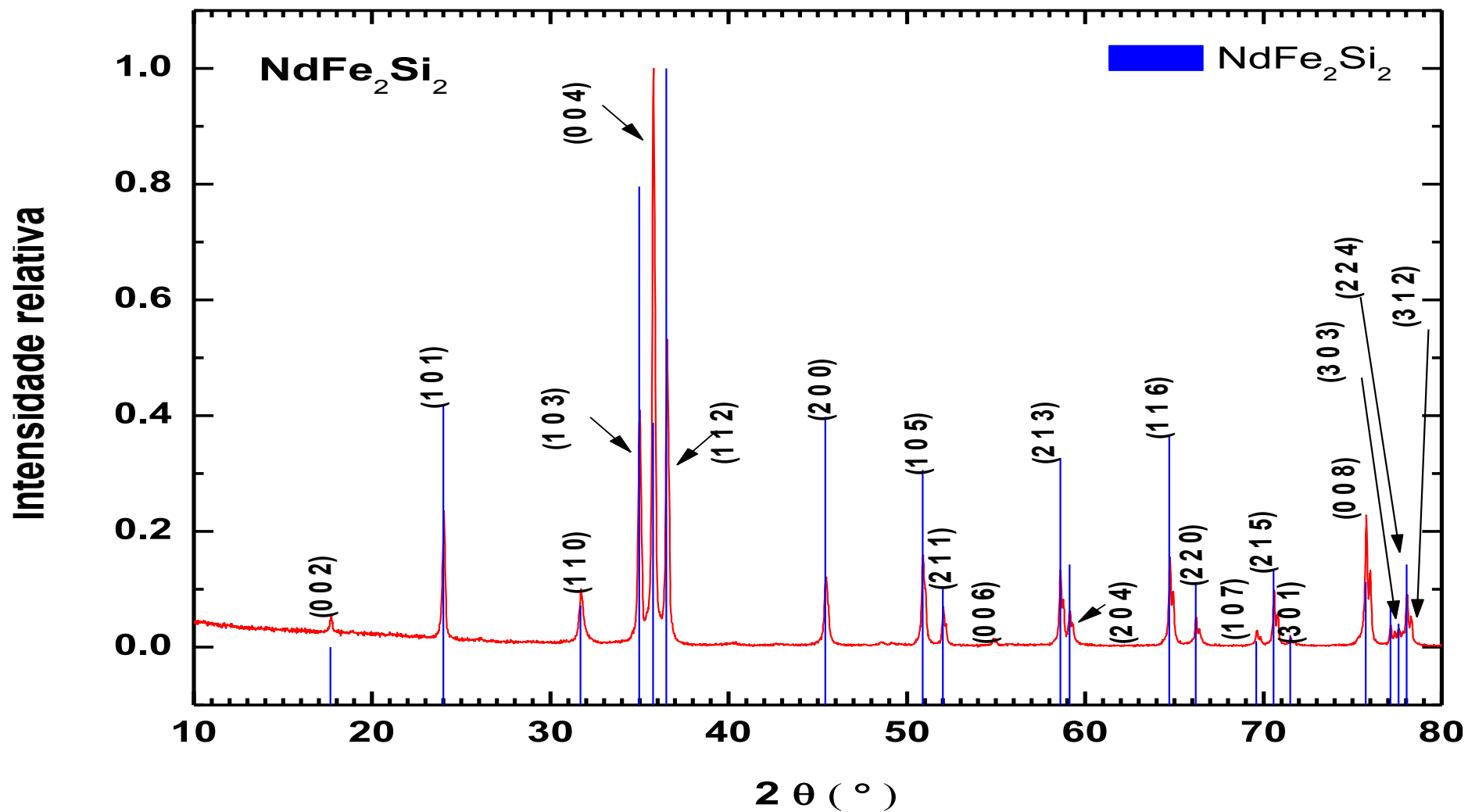


Figura 4.1: Difratoograma da amostra $NdFe_2Si_2$.

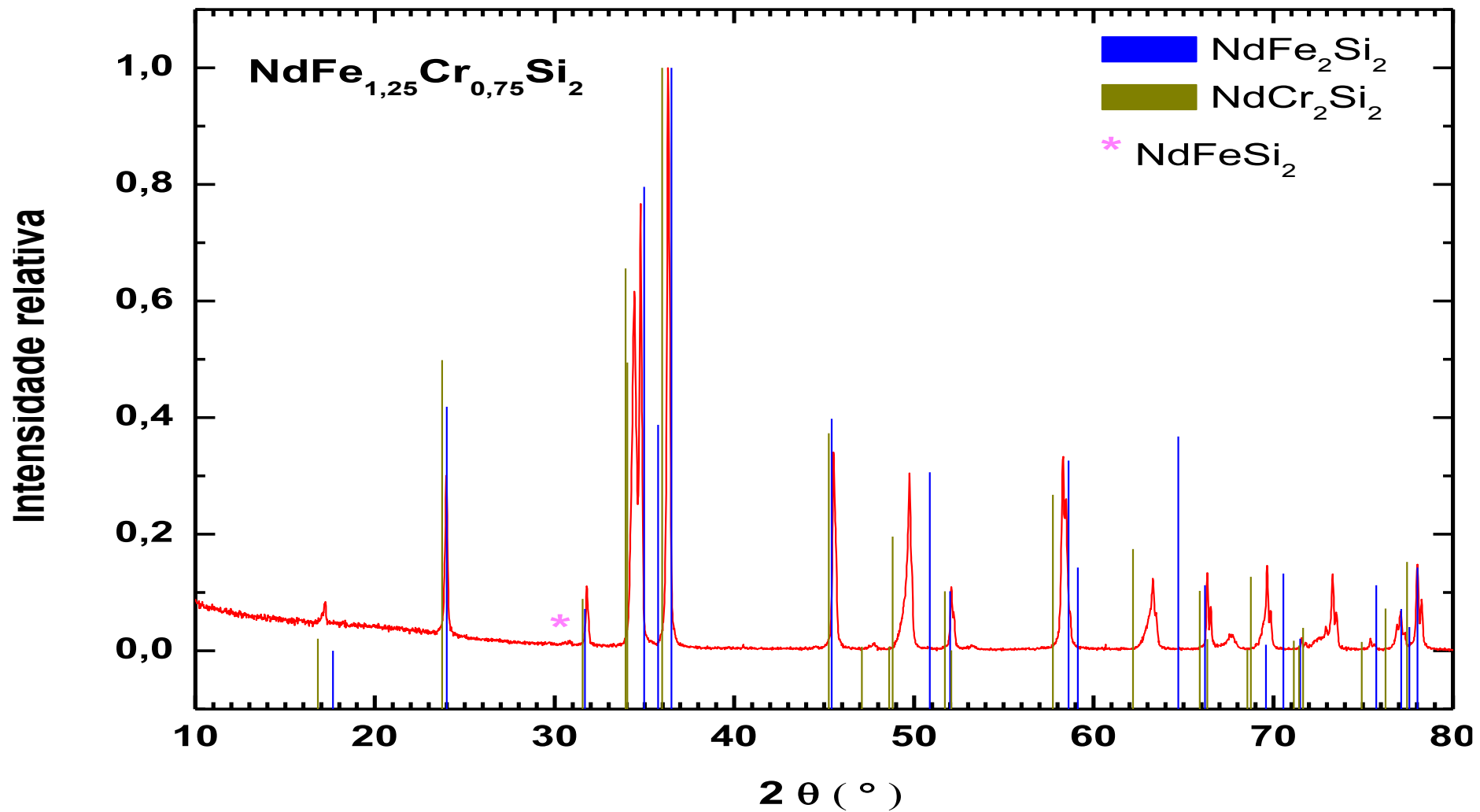


Figura 4.2: Difratoograma da amostra $NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$.

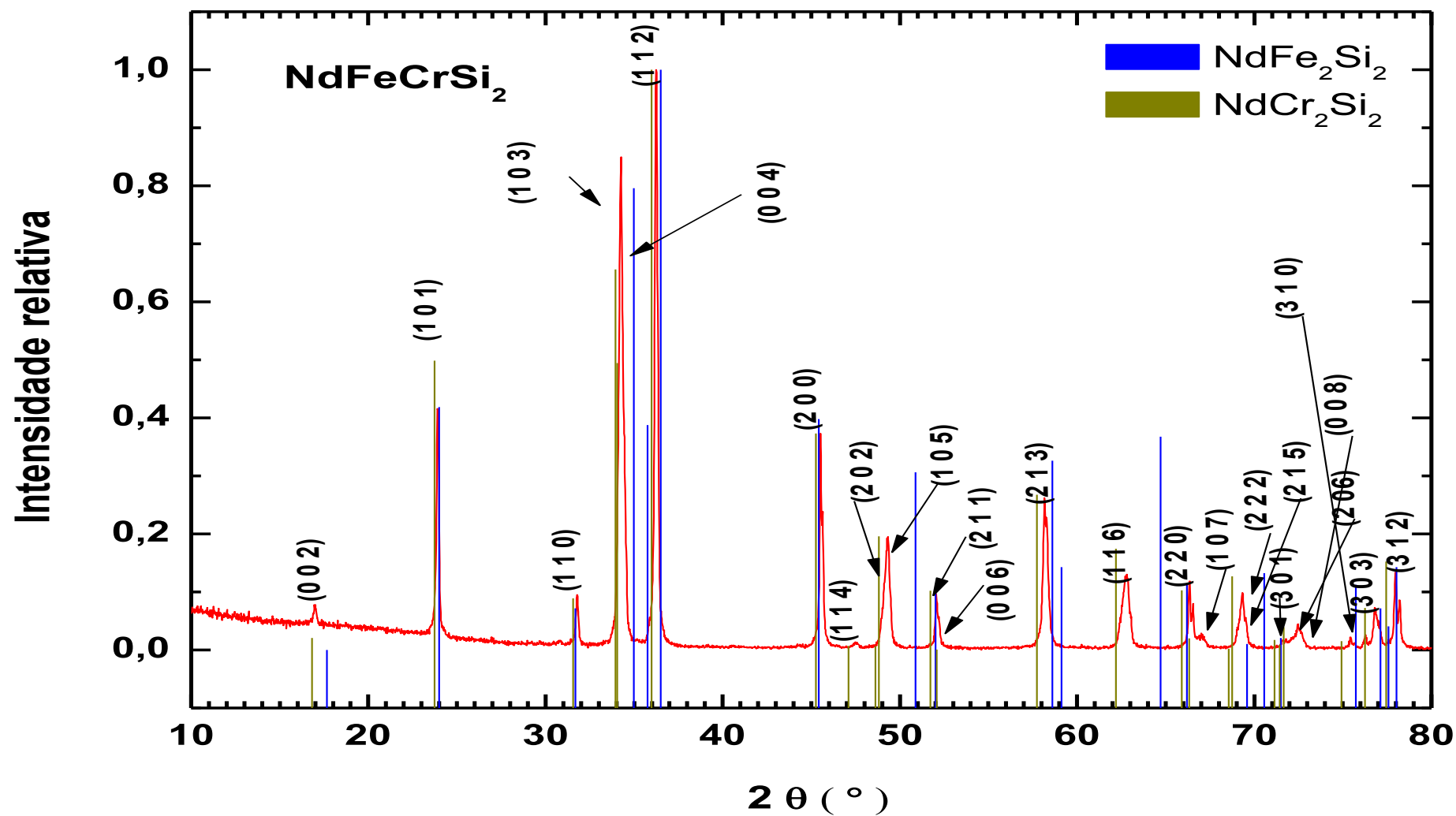


Figura 4.3: Difratoograma da amostra $NdFeCrSi_2$.

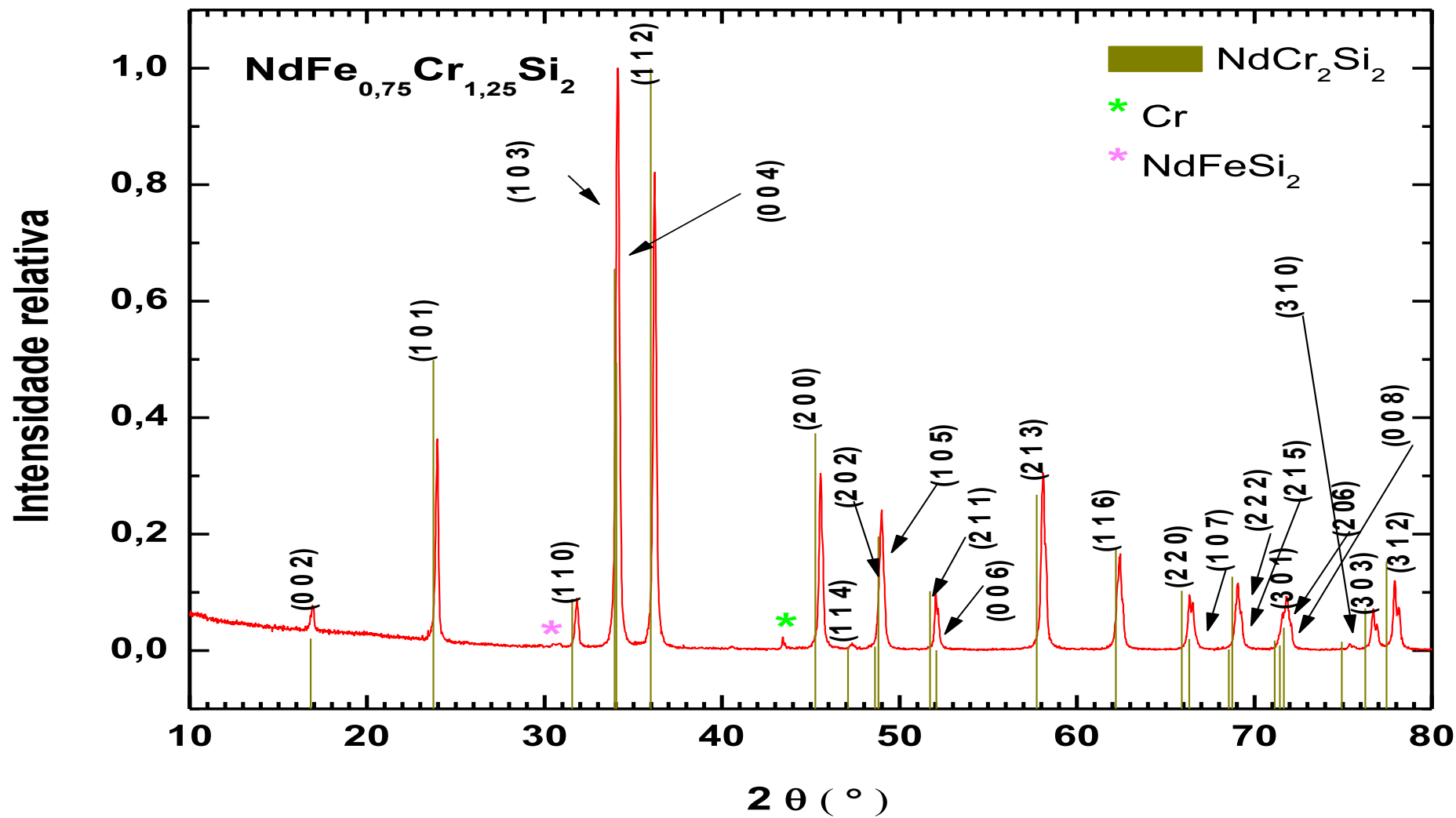


Figura 4.4: Difratoograma da amostra $NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si_2$.

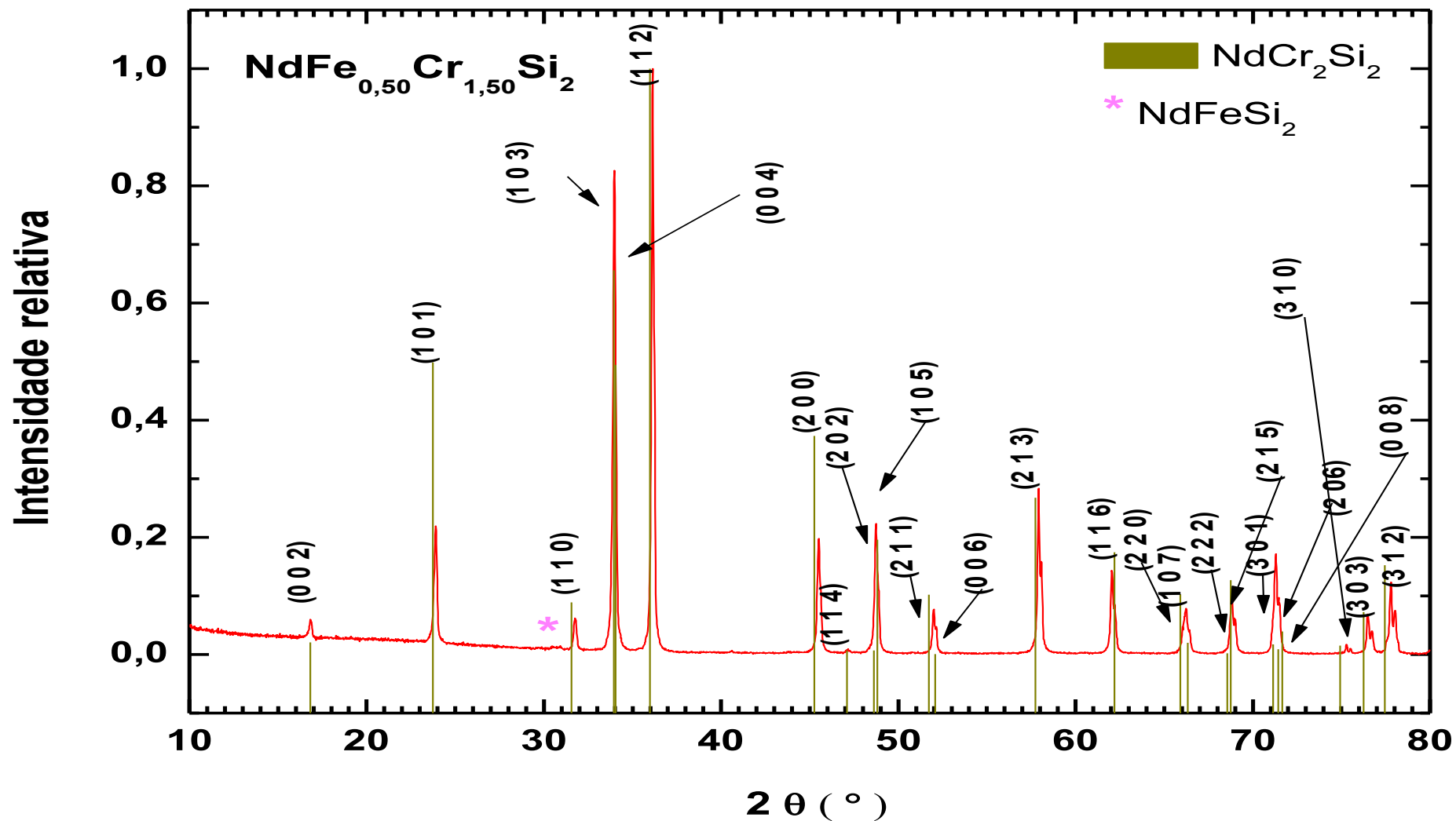


Figura 4.5: Difratoograma da amostra $NdFe_{0,50}Cr_{1,50}Si_2$.

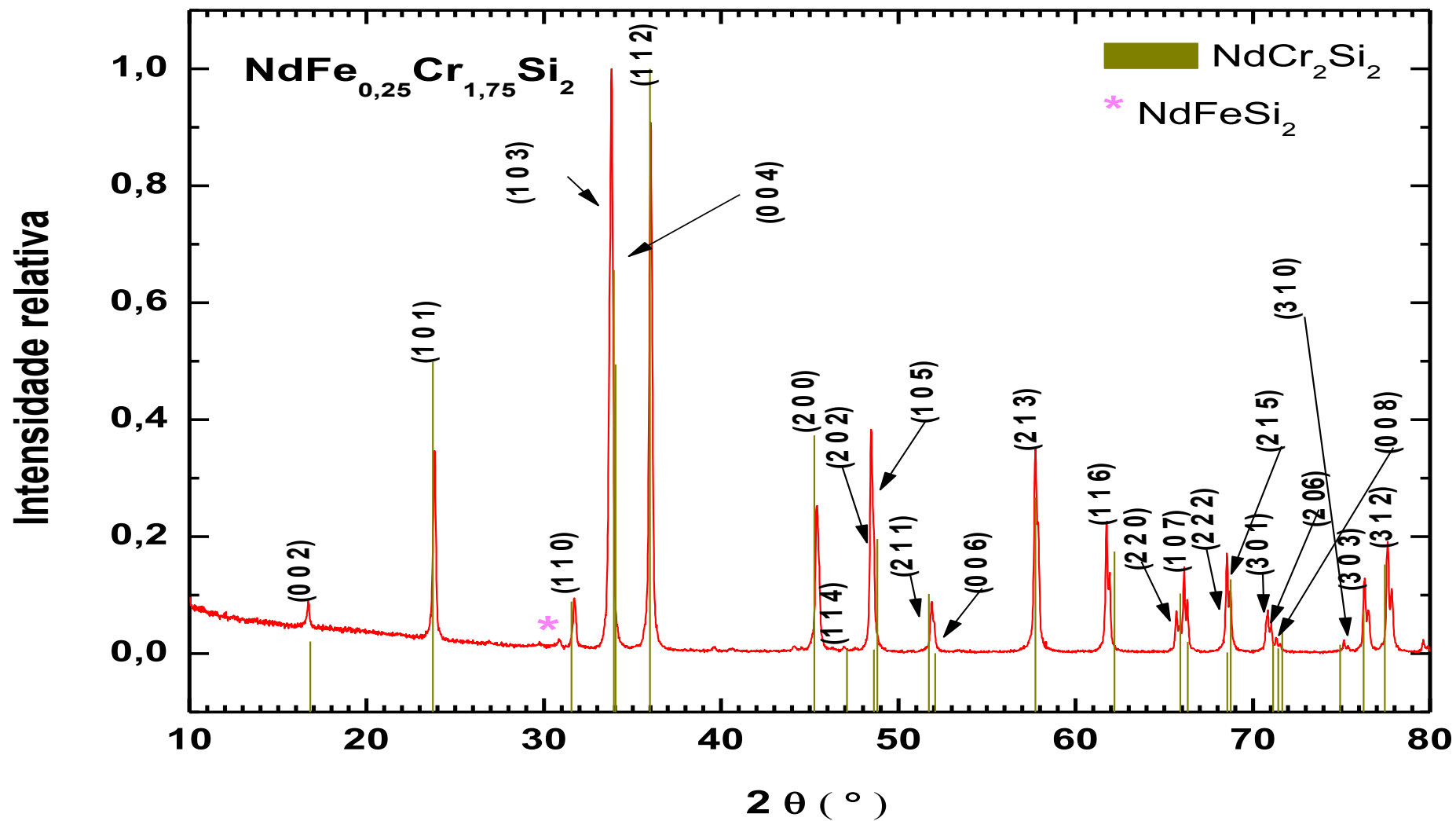


Figura 4.6: Difratoograma da amostra $NdFe_{0,25}Cr_{1,75}Si_2$.

4.2 – Magnetização

$NdFe_2Si_2$

A figura 4.7 apresenta as curvas de magnetização *versus* temperatura para a amostra $NdFe_2Si_2$, utilizando os procedimentos FC e ZFC (descritos anteriormente), com diferentes campos magnéticos aplicados. É possível observar que a magnetização é aproximadamente constante para cada campo magnético aplicado, até cerca de 50 K, quando começa o aumento da magnetização com a redução da temperatura. Por volta de 14 K ocorre uma queda (forte para $H = 10$ kOe), tanto no procedimento ZFC quanto no FC, indicando uma transição magnética do tipo AFM, em acordo com a literatura (24).

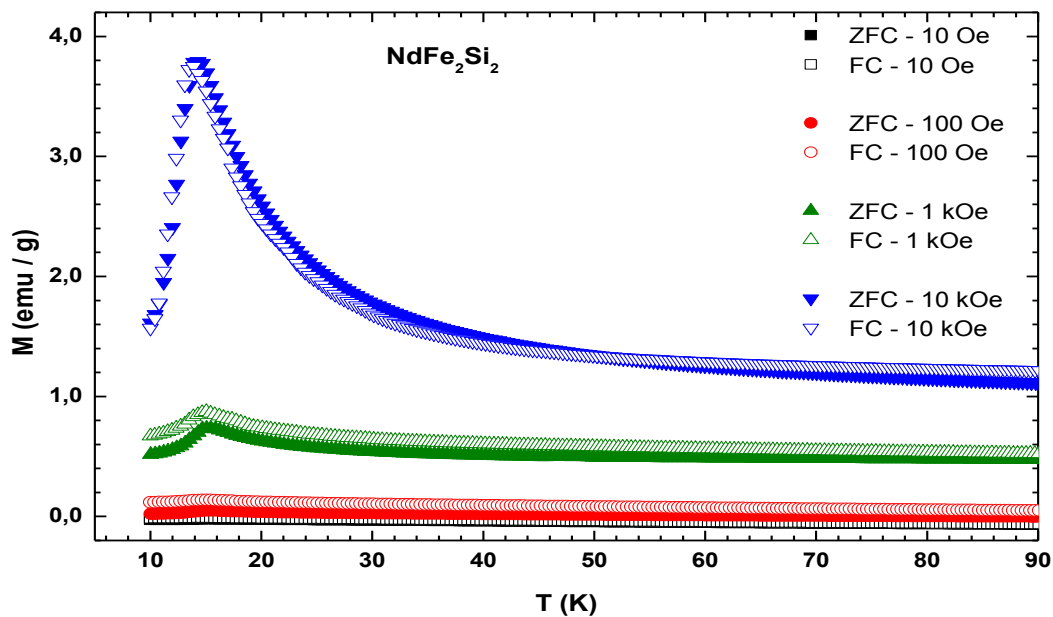


Figura 4.7: Curvas de magnetização vs. temperatura, observando-se os procedimentos ZFC-FC, obtidas com diferentes campos magnéticos aplicados, para a amostra $NdFe_2Si_2$.

Observa-se, ainda, que a irreversibilidade dos procedimentos ZFC e FC depende do campo aplicado. Se para o campo aplicado de 10 kOe

o sistema é reversível, para os demais campos diferentes graus de irreversibilidade são observados, indicando uma magnetização não trivial deste sistema.

Curvas do inverso da susceptibilidade são mostradas na Figura 4.8. Para quaisquer dos campos aplicados nota-se dois regimes com a variação da temperatura. Em altas temperaturas, i.e., acima de 70 K, a variação aproximadamente linear de M indica um comportamento tipo Curie-Weiss. Abaixo de 50 K, um decréscimo assintótico lembra o comportamento típico de correlações ferrimagnéticas, com convergência para uma temperatura aproximada de 14 K, no caso da curva de 10 kOe.

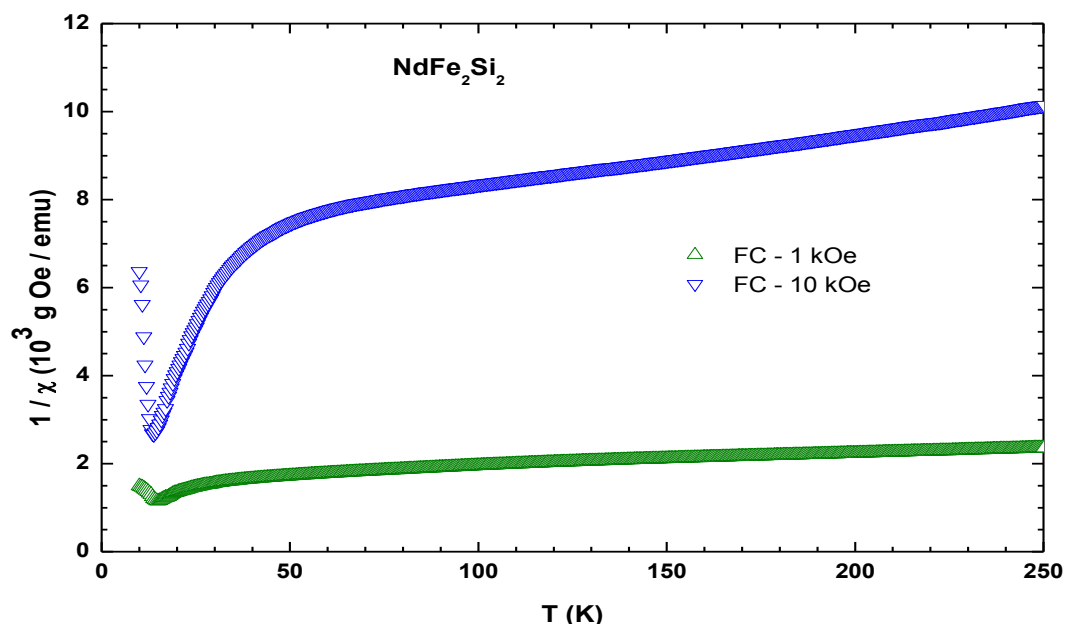


Figura 4.8: Inverso da susceptibilidade vs. temperatura (para as curvas FC), para os campos aplicados de 1 e 10 kOe, para a amostra NdFe_2Si_2 .

A figura 4.9 mostra curvas da magnetização inicial para algumas isotermas. Ao reduzir a temperatura, nota-se uma mudança qualitativa brusca da isoterma de 15 K para a de 10 K. Evidencia-se para 13 K e 10 K um comportamento de *spin-flop* ou típico de sistemas metamagnéticos, isto é, de materiais AFM com anisotropia magnetocristalina muito forte (26), para os campos de 6 kOe e 12 kOe,

respectivamente. As demais curvas não apresentam tal comportamento, uma vez que, acima de 15 K, a amostra é regida pelo estado paramagnético, conforme observado nas curvas em função da temperatura (figuras 4.7 e 4.8).

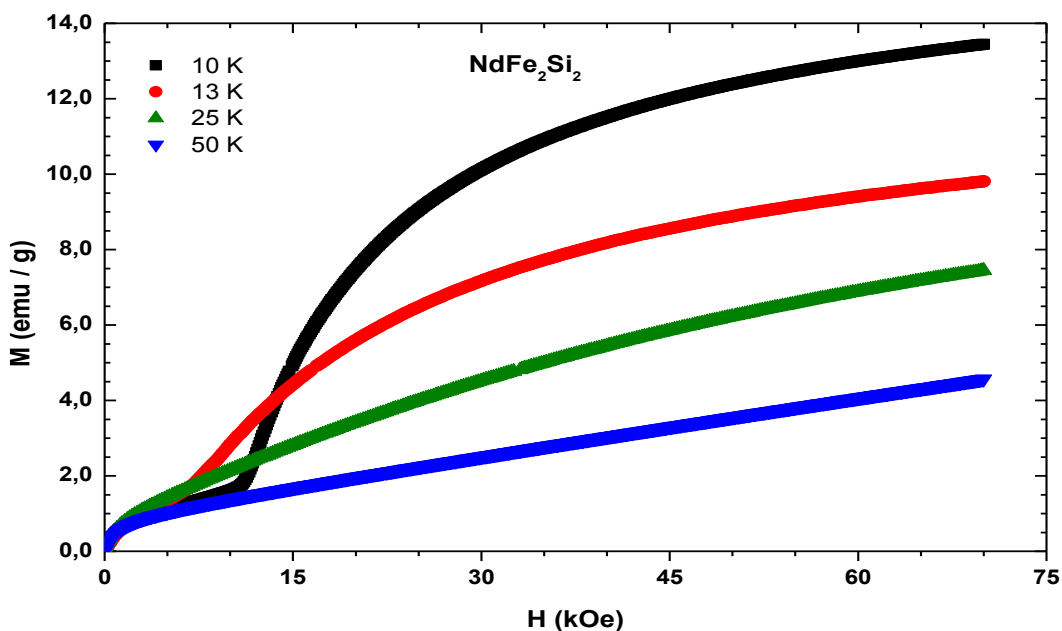


Figura 4.9: Isotermas da magnetização inicial vs. campo magnético aplicado para a amostra $NdFe_2Si_2$.

$NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$

Na figura 4.10 são apresentadas as curvas de magnetização *versus* temperatura (FC e ZFC), obtidas com diferentes campos magnéticos aplicados, para a amostra $NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$.

Diferentemente do caso anterior, esta amostra apresenta uma resposta tipo vidro de spin, com irreversibilidade marcante entre os procedimentos ZFC-FC (26) para temperaturas abaixo de 25 K. Na medida de 10 kOe, particularmente, observa-se uma tendência ao alinhamento paralelo dos momentos magnéticos com o campo magnético aplicado desde temperaturas de 100 K. A irreversibilidade é mínima, indicando que este campo é suficiente para iniciar os

processos de saturação da magnetização. Efeitos similares foram observados por Ijjaali e col. (22), que propuseram uma transição ferro-antiferro em 24 K e, ainda, outra transição antiferro-paramagnética em 96 K, subindo-se a temperatura para esta mesma amostra.

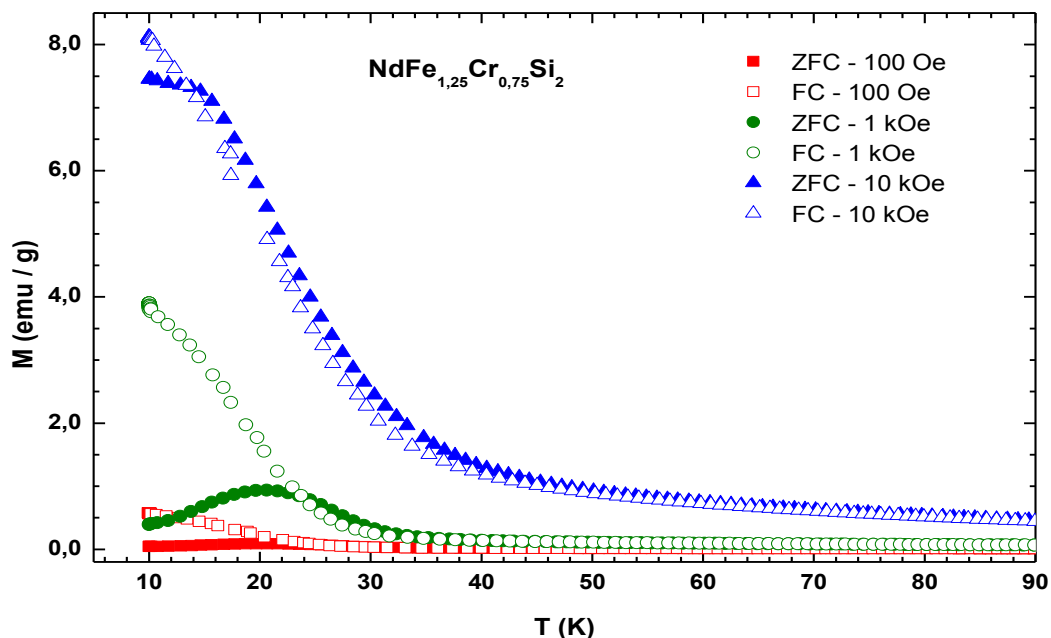


Figura 4.10 - Curvas de magnetização vs. temperatura, obtidas com diferentes campos magnéticos aplicados, para a amostra $NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$.

A figura 4.11 mostra as respectivas curvas do inverso da susceptibilidade (procedimento FC) em função da temperatura. Acima de 50 K, para campos mais intensos, observa-se um regime similar ao comportamento de Curie-Weiss. Uma mudança de regime é percebida entre 50 K e 25 K, abaixo do que $1/\chi$ converge a zero. Tal comportamento é típico de materiais que passam por uma transição para-tipo ferro-vidro de spin (27).

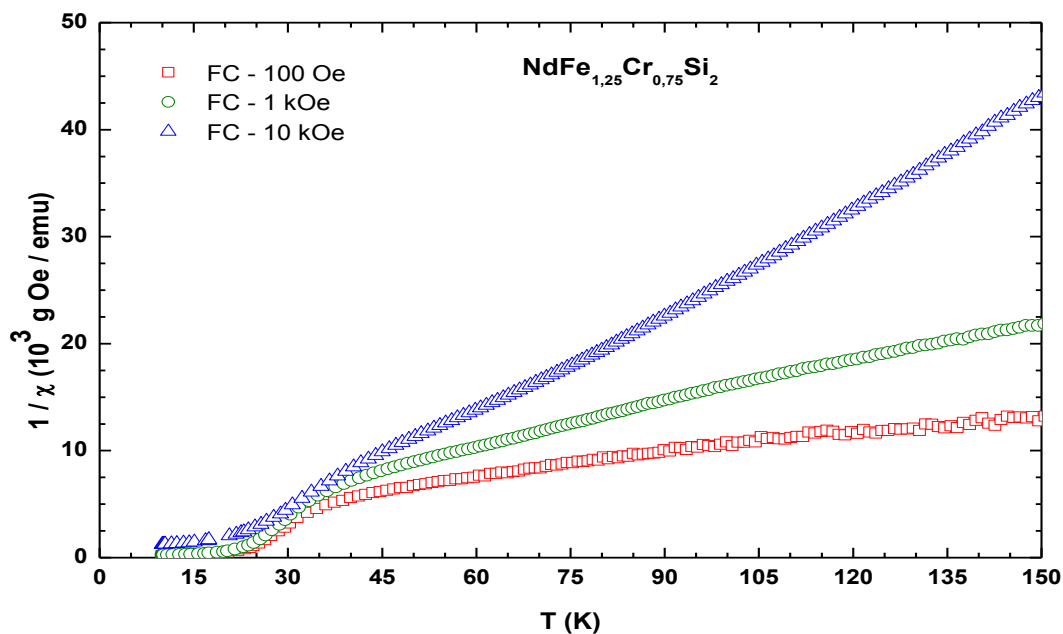


Figura 4.11 - Inverso da susceptibilidade vs. temperatura (curvas FC), para a amostra $\text{NdFe}_{1,25}\text{Cr}_{0,75}\text{Si}_2$.

As isotermas da magnetização inicial em função do campo magnético aplicado são mostradas na figura 4.12.

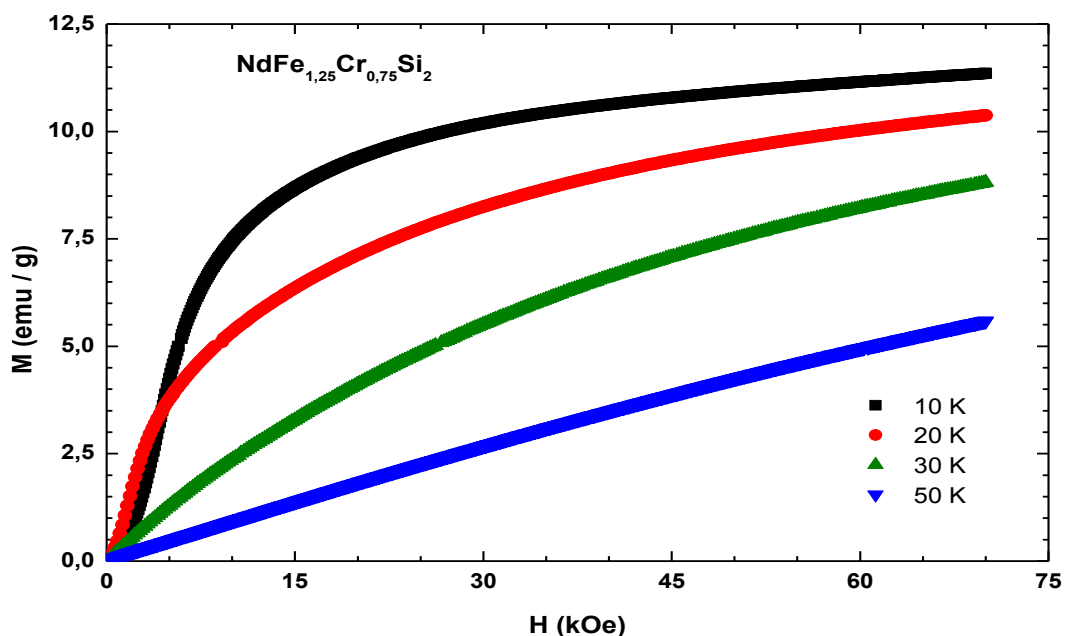


Figura 4.12: Isotermas da magnetização inicial vs. campo magnético aplicado, para a amostra $\text{NdFe}_{1,25}\text{Cr}_{0,75}\text{Si}_2$.

Esta figura sugere um estado de vidro de spin existente em baixas temperaturas, como observado nas figuras anteriores (figuras 4.10 e 4.11). O processo de linearização das isotermas com o aumento da temperatura permite compreender que ocorre uma transição de fase vidro de spin \rightarrow paramagnético.

NdFeCrSi₂

A figura 4.13 apresenta as curvas de magnetização *versus* temperatura (FC e ZFC), obtidas com diferentes campos magnéticos aplicados, para a amostra *NdFeCrSi₂*. A curva para o campo de 10 Oe é insuficiente para observar qualquer efeito, uma vez que a magnetização é praticamente nula em todo o intervalo de temperatura.

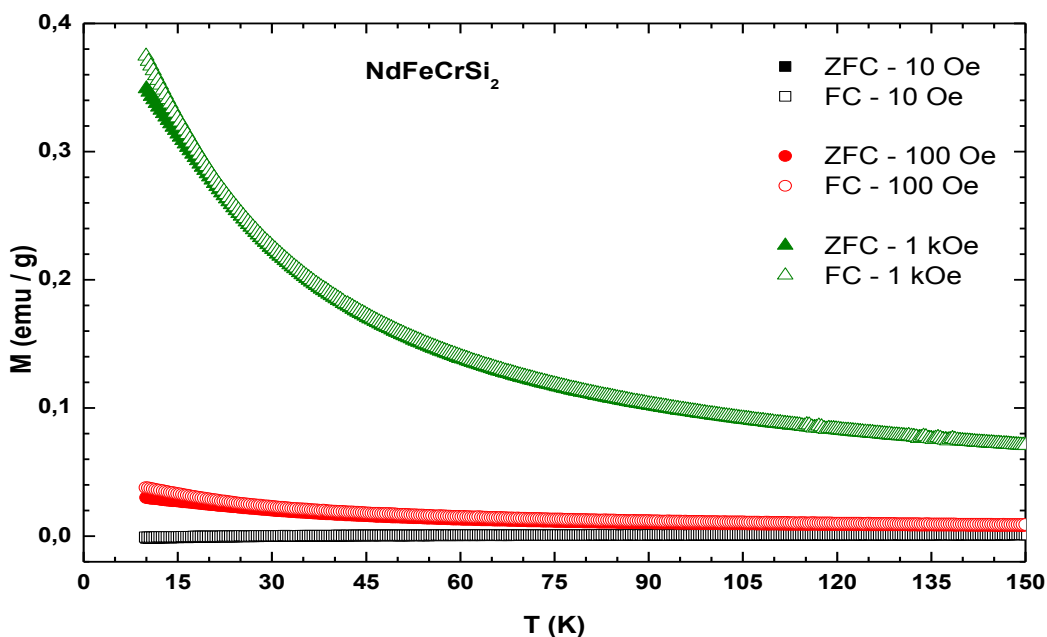


Figura 4.13: Curvas de magnetização vs. temperatura, obtidas com diferentes campos magnéticos aplicados, para a amostra *NdFeCrSi₂*.

Para o campo de 100 Oe, apesar de uma reduzida magnetização é possível verificar uma pequena irreversibilidade entre as curvas ZFC-FC. Para o campo magnético aplicado de 1 kOe a amostra apresenta

uma tendência de os momentos magnéticos alinharem-se com o campo magnético aplicado desde temperaturas muito próximas da temperatura ambiente. Em seu artigo, Ijjaali (22), afirma que este sistema possui transição ferro-antiferro em 14 K, e ainda, antiferro-para em 217 K.

Na figura 4.14 são apresentadas as curvas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para esta amostra, com campos aplicados de 100 Oe e 1 kOe, a partir do procedimento FC. Se para o campo aplicado de 1 kOe nota-se – com algum desvio - um comportamento de Curie-Weiss, a curva medida para o campo de 100 Oe mostra uma mudança de regime significativa em torno de 100 K. No entanto, ambas as curvas mostram correlações antiferromagnéticas, em todo o intervalo de temperatura.

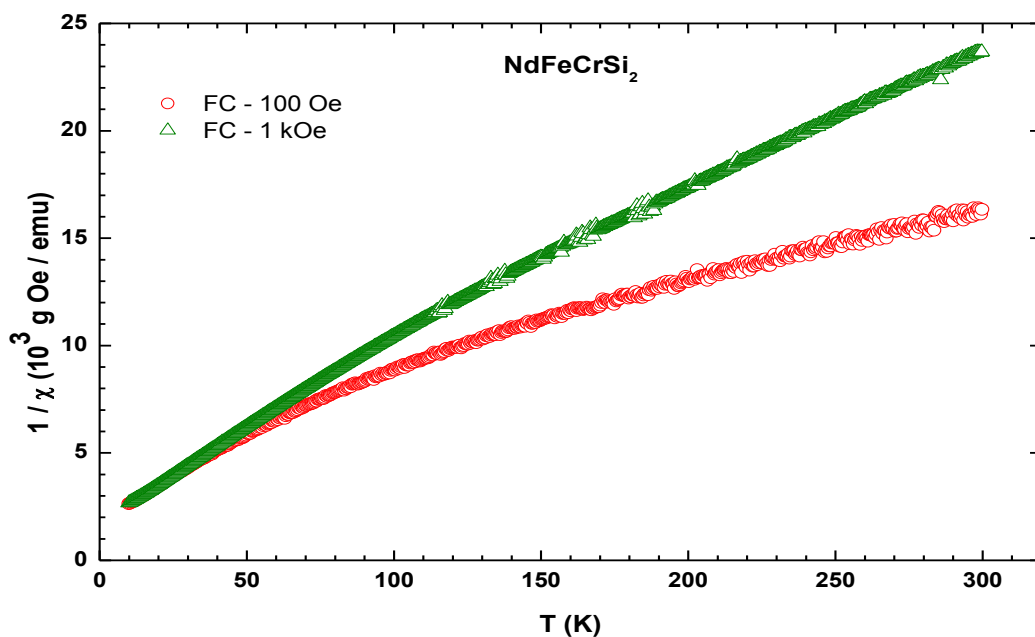


Figura 4.14: Inverso da susceptibilidade vs. temperatura (curvas FC), para a amostra *NdFeCrSi₂*.

A figura 4.15 mostra as curvas de magnetização *versus* campo aplicado para algumas isothermas específicas. As curvas apontam um comportamento bastante peculiar nas isothermas entre 10 e 20 K. Uma tendência linear em baixos campos e uma mudança brusca de regime em campos superiores. Ao campo que dispara esta mudança de regime

é dado o nome de campo crítico. Tal comportamento é típico de materiais metamagnéticos com anisotropia forte (26), de forma semelhante ao demonstrado para a amostra $NdFeCrSi_2$. Nota-se que o valor do campo crítico cresce à medida que a temperatura aumenta. A isoterma de 75 K, porém, possui comportamento linear por toda a região de campo investigada, indicando um estado paramagnético, diferentemente do proposto por Ijjaali e col. (22).

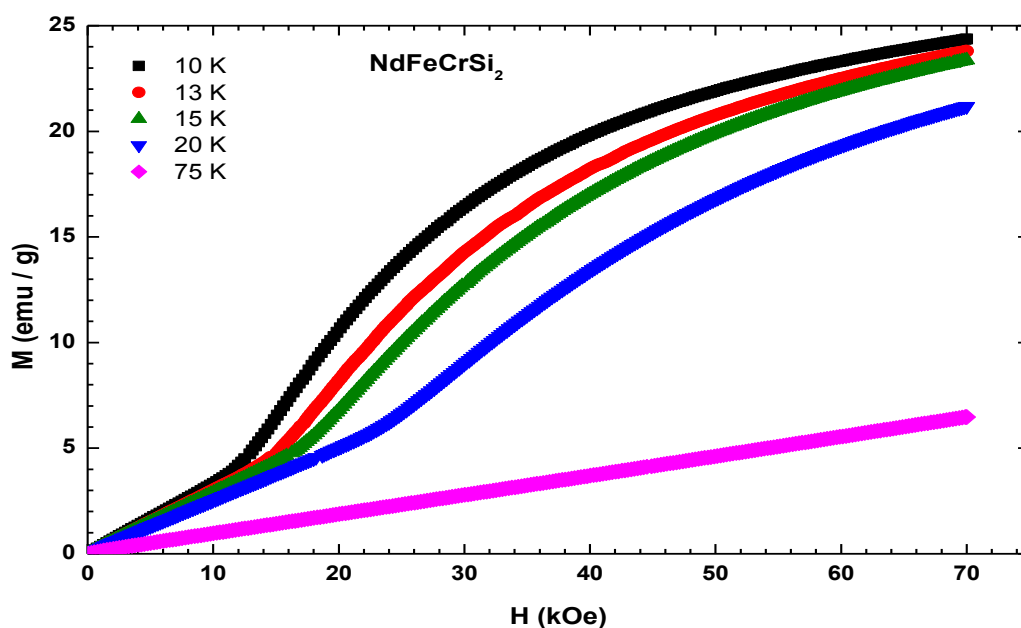


Figura 4.15 – Isotermas de magnetização inicial vs. campo magnético aplicado, para a amostra $NdFeCrSi_2$.

$NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si_2$

A figura 4.16 apresenta as curvas da magnetização *versus* temperatura, obtidas com diferentes campos magnéticos aplicados, para a liga $NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si_2$. Neste sistema, não se observa qualquer irreversibilidade nos procedimentos ZFC-FC para os campos magnéticos aplicados, de modo que somente para os campos de 1 kOe e 20 kOe são possíveis de observar algum princípio de alinhamento dos momentos magnéticos.

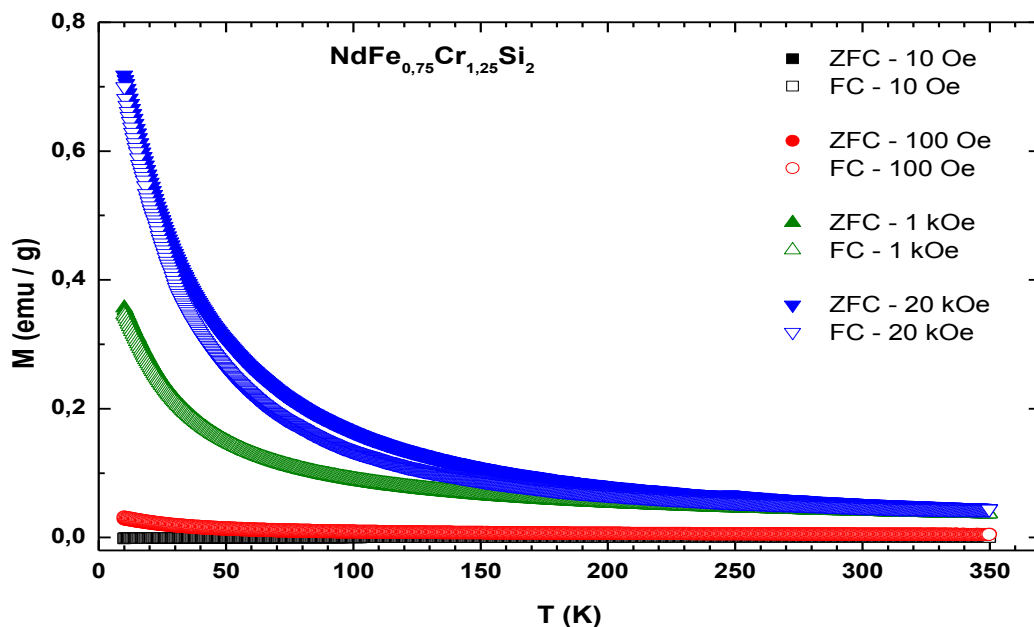


Figura 4.16: Curvas de magnetização vs. temperatura, obtidas com diferentes campos magnéticos aplicados, para a amostra $\text{NdFe}_{0,75}\text{Cr}_{1,25}\text{Si}_2$.

Na figura 4.17 tem-se a confirmação de correlações antiferromagnéticas nesta liga, assim com um comportamento de Curie-Weiss, pois o crescimento do inverso da susceptibilidade com o aumento da temperatura é aproximadamente linear. Entretanto, a curva de 20 kOe, em temperaturas superiores a 300 K nota-se uma mudança no regime, entretanto, por limitações experimentais não é possível obter qualquer conclusão.

A figura 4.18 apresenta as curvas da magnetização inicial em função do campo magnético aplicado, em isotermas entre 10 e 50 K, para a amostra $\text{NdFe}_{0,75}\text{Cr}_{1,25}\text{Si}_2$. Nestas curvas também se notam o comportamento metamagnético, entretanto, em campos aplicados elevados, acima de 30 kOe para a temperatura de 10 K.

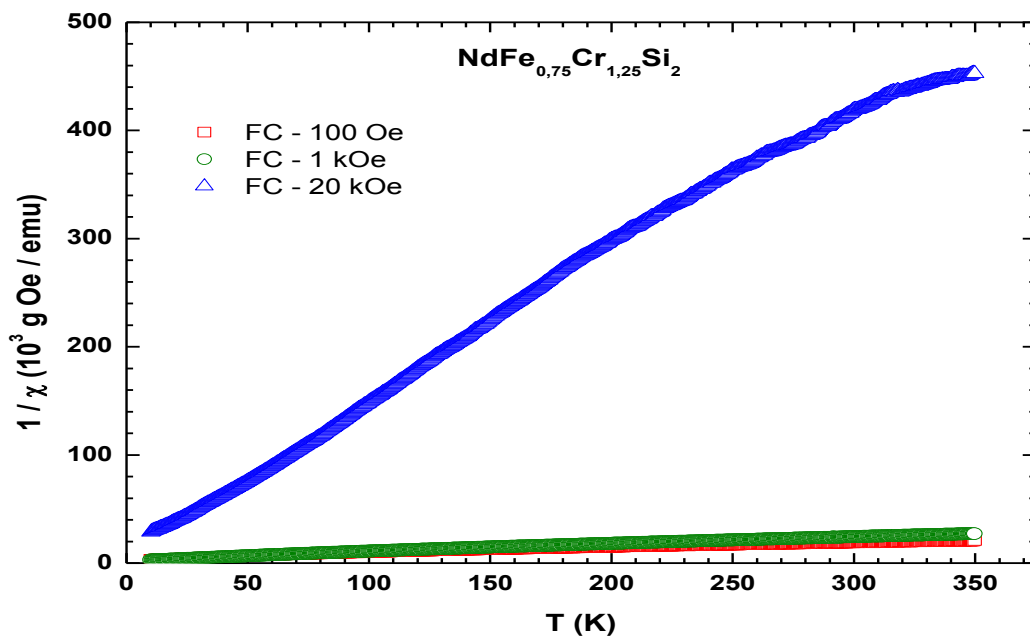


Figura 4.17: Inverso da susceptibilidade vs. temperatura (curvas FC), para a amostra $\text{NdFe}_{0.75}\text{Cr}_{1.25}\text{Si}_2$.

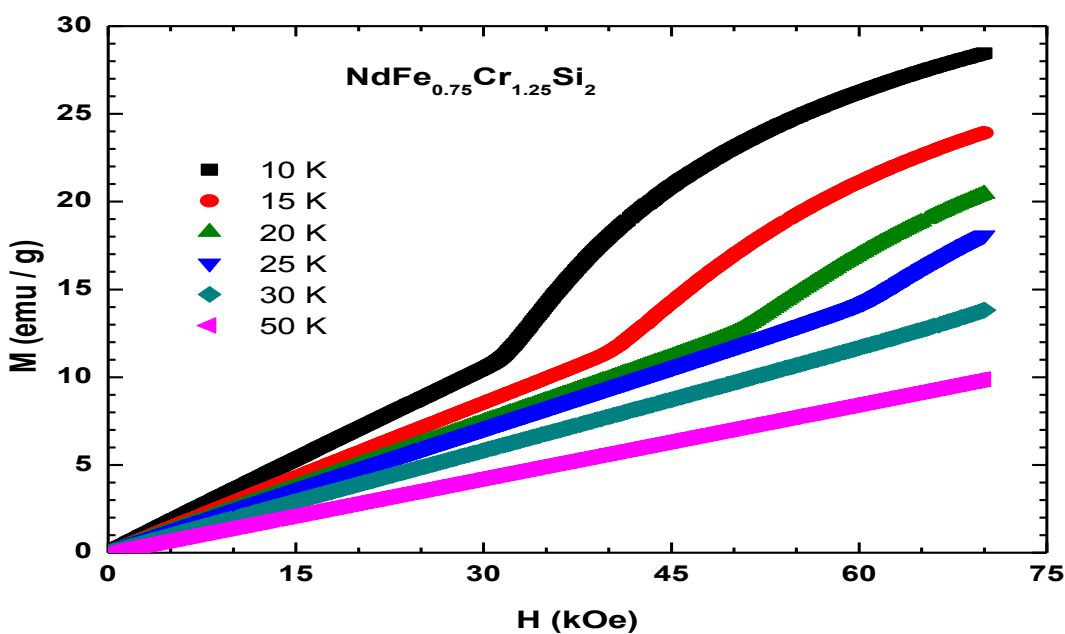


Figura 4.18: Curvas da magnetização inicial versus campo magnético aplicado, para algumas isothermas, avaliando-se a amostra $\text{NdFe}_{0.75}\text{Cr}_{1.25}\text{Si}_2$.

4.3 – Espectroscopia Mössbauer

Espectros Mössbauer selecionados da amostra $NdFe_2Si_2$, tomados em diferentes temperaturas, são apresentados na figura 4.19, com as respectivas distribuições de campo magnético hiperfino ao lado. Os outros espectros desta amostra estão reunidos no Apêndice 1. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros hiperfinos dessa e de outras amostras medidas no presente trabalho.

Analisando a figura, é perceptível um alargamento do espectro à medida que a temperatura diminui, o que se reflete na forma da distribuição. O deslocamento isomérico (δ) aumenta à medida que a temperatura diminui (ver Tabela 4.1), sendo seu valor de 0,19 mm/s para a amostra em temperatura ambiente e 0,32 mm/s em temperatura de 13 K. Comportamento similar se repete para todas as amostras. O desdobramento quadrupolar (Δ) é muito pequeno (i.e., 0,13 mm/s) – o que é compatível com a simetria cúbica do sítio do ferro na rede - e diminui ainda mais com a temperatura (-0,015 mm/s em 13 K). Este comportamento se repete na amostra $NdFeCrSi_2$, sendo que nas demais amostras o desdobramento quadrupolar aumenta quando a temperatura diminui (ver Tabela 4.1).

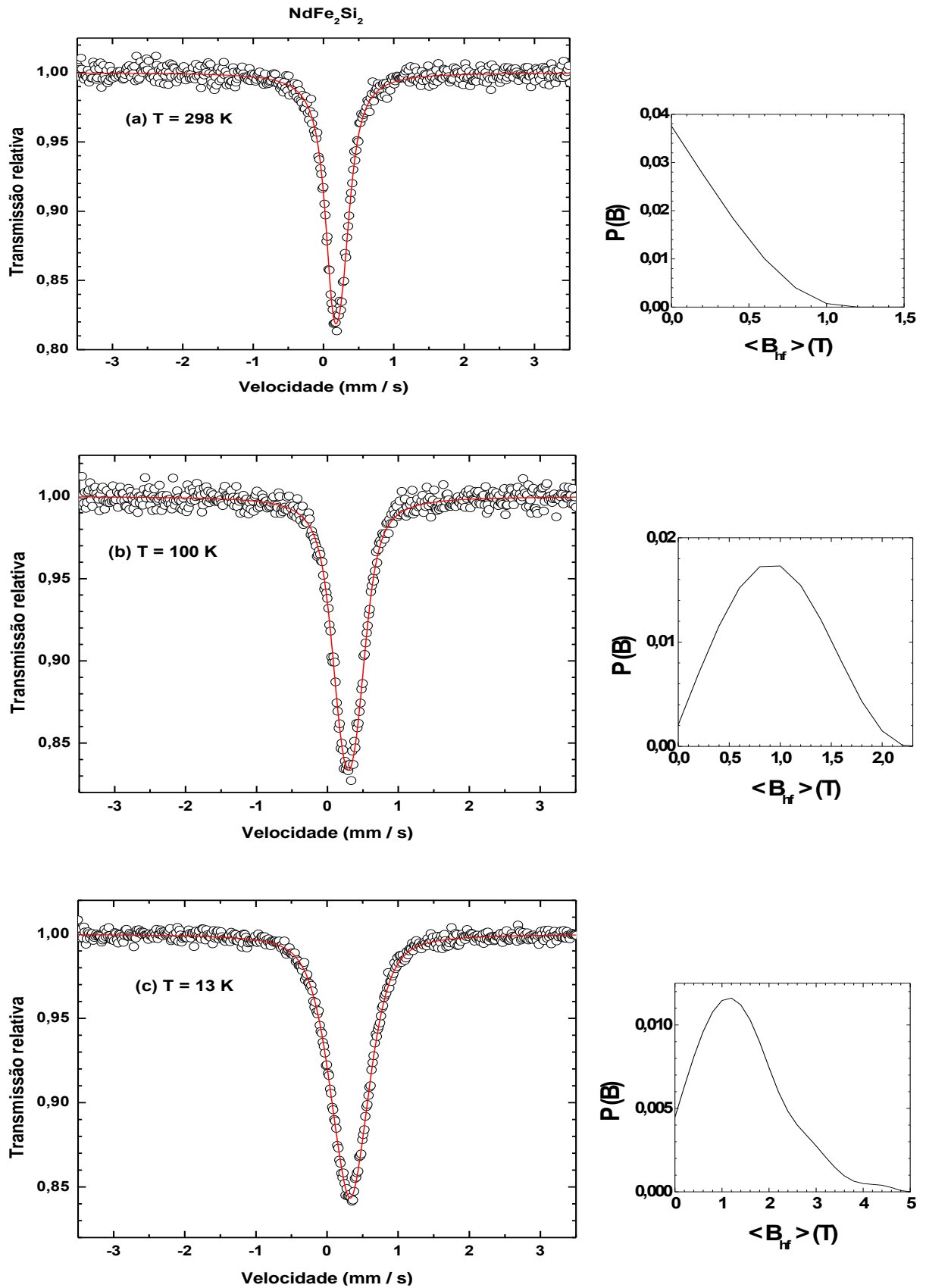


Figura 4.19: Espectros Mössbauer para a amostra $NdFe_2Si_2$, obtidos nas temperaturas de 298 K (a) 100 K (b) e 13 K (c)

A figura 4.20 mostra o gráfico do campo magnético hiperfino em função da temperatura de medida. Em temperatura ambiente este campo é muito pequeno, o que, dado que a largura de linha foi fixada no ajuste, é consistente com o estado paramagnético da amostra nesta temperatura, como revelado pela análise magnética (figura 4.7). Entre as temperaturas 150 K e 20 K observa-se uma tendência de constância no valor do campo que, muito embora, não é nulo como se espera de uma amostra paramagnética. Este comportamento pode ser atribuído a pequenas vibrações no criostato, difíceis de serem totalmente eliminadas e que criam um artefato de medida. Este artefato manifesta-se no aumento da largura de linha (28) a qual, tomada como constante nos ajustes numéricos, propaga um erro para o campo hiperfino, aumentando-o artificialmente. No entanto, é um erro sistemático, que não oculta tendências como à revelada pela medida a 13 K, a qual evidencia um crescimento “abrupto” do campo. Este aumento é consistente com a curva de magnetização desta amostra, que revelou (figura 4.8) uma transição de ordem (AFM) em ~ 14 K.

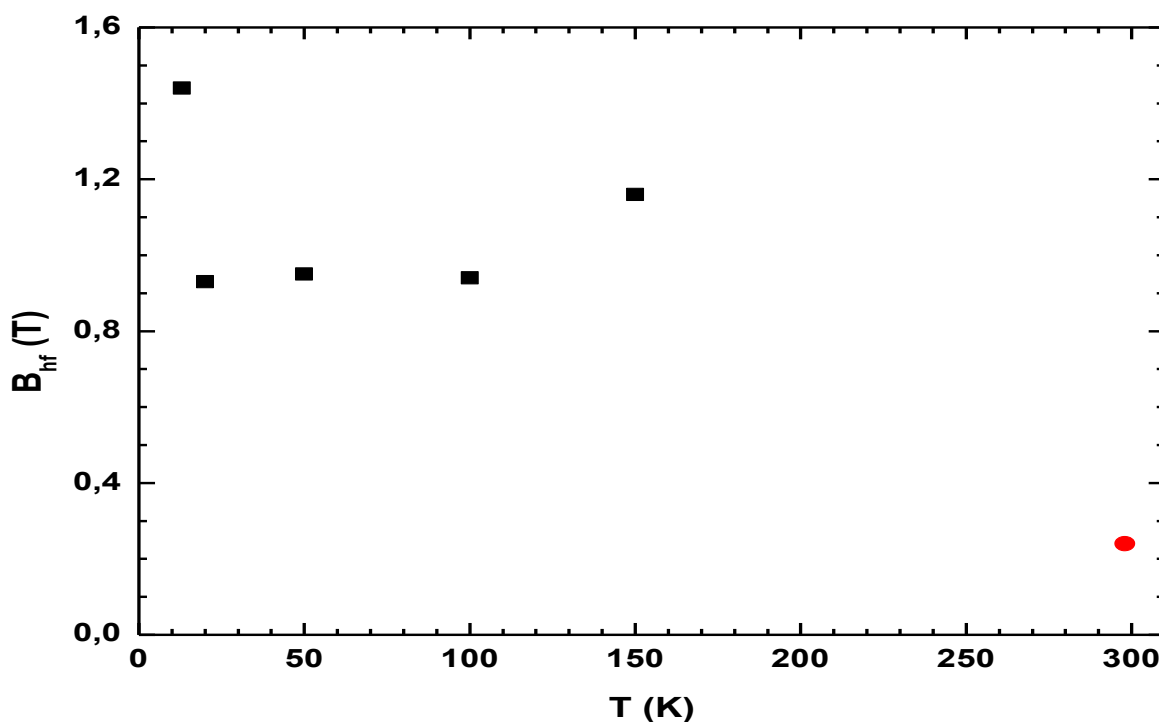


Figura 4.20: Campo magnético hiperfino em função da temperatura, para a amostra $NdFe_2Si_2$. O ponto vermelho indica que a medida em temperatura ambiente foi realizada com o criostato desligado.

Espectros Mössbauer selecionados da amostra $NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$ são apresentados na figura 4.21. Mais uma vez, percebe-se um alargamento do espectro quando a temperatura diminui, mostrando um aumento do campo magnético hiperfino.

Para esta amostra, foram feitas medidas em temperaturas acima da ambiente e a evolução de B_{hf} com a temperatura é mostrada na Figura 4.22. De forma similar ao que acontece com a amostra anterior, o campo magnético oscila em torno de um certo valor, no caso, em torno de 1,2 T, para depois subir rapidamente quando a temperatura desce por abaixo de um limite, aqui em 13 K.

Assim, o gráfico revela que a substituição de ferro por cromo altera as propriedades hiperfinas (magnéticas) do composto, antecipando a transição de ordem da rede do ferro para uma temperatura mais elevada, como revelado pelo crescimento repentino do campo em ~50 K. Além disto, o campo hiperfino na temperatura mais baixa é ~65% maior para a amostra com cromo, quando comparado com o composto estequiométrico anterior. Apesar do desvio de campo nulo, erro sistemático que ocorre em função da vibração do sistema de medida, a mudança de regime na curva é clara e, de novo, consistente com a medida de magnetização em função da temperatura para esta amostra.

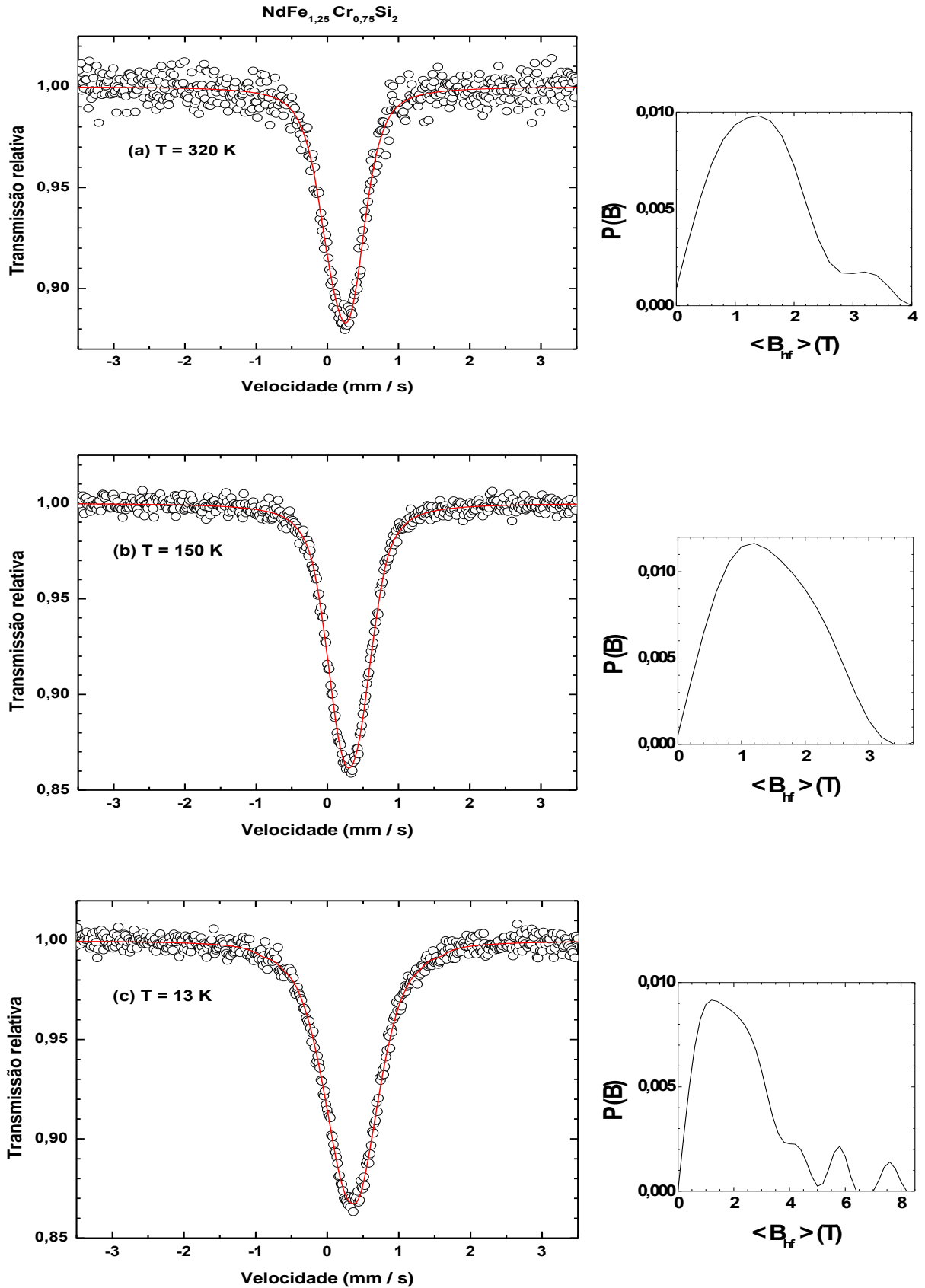


Figura 4.21: Espectros Mössbauer para a amostra $\text{NdFe}_{1,25}\text{Cr}_{0,75}\text{Si}_2$, obtidos nas temperaturas de 320 K (a) 150 K (b) e 13 K (c).

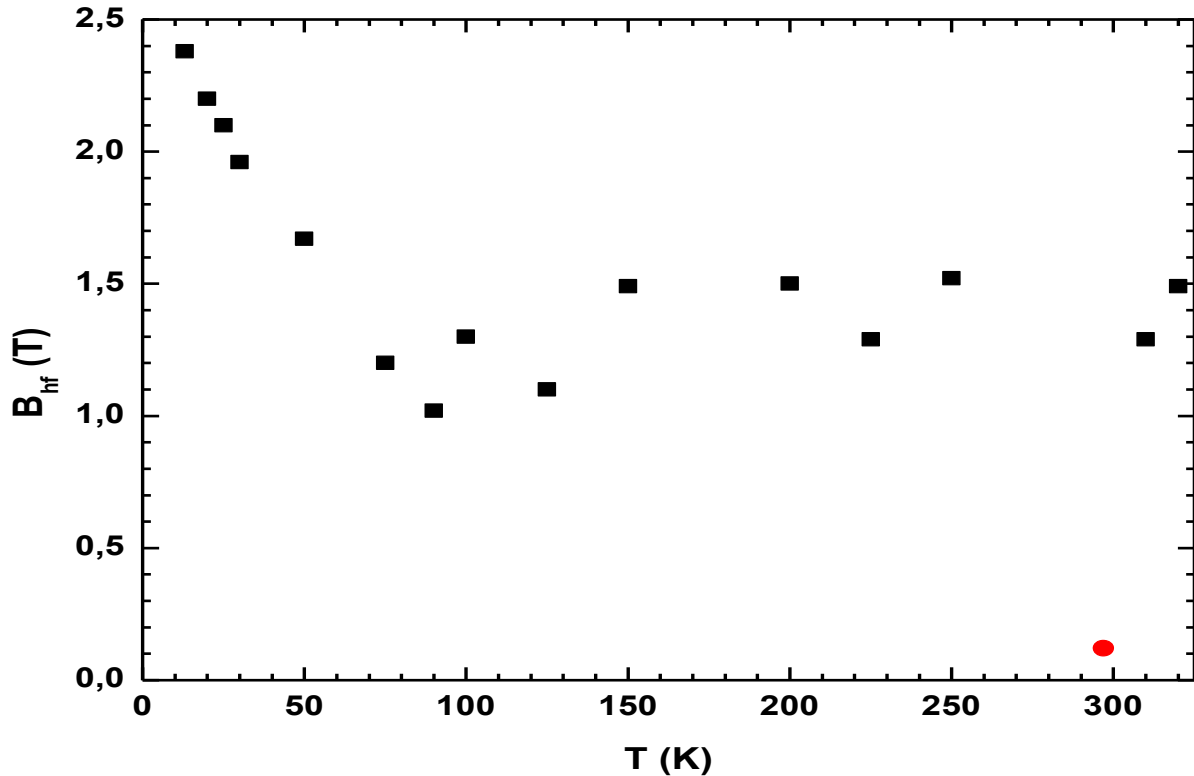


Figura 4.22: Campo magnético hiperfino em função da temperatura, para a amostra $NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$. O ponto vermelho indica que a medida em temperatura ambiente foi realizada com o criostato desligado.

A figura 4.23 apresenta espectros da amostra $NdFeCrSi_2$, os quais reproduzem os comportamentos anteriores, no que toca à evolução com a temperatura.

A variação do campo magnético hiperfino é mostrada na figura 4.24 e indica que a temperatura de transição de ordem eleva-se mais ainda com o aumento do teor de cromo. Como nos casos anteriores, um rápido aumento (quase linear) de B_{hf} ocorre abaixo de uma temperatura (~ 200 K).

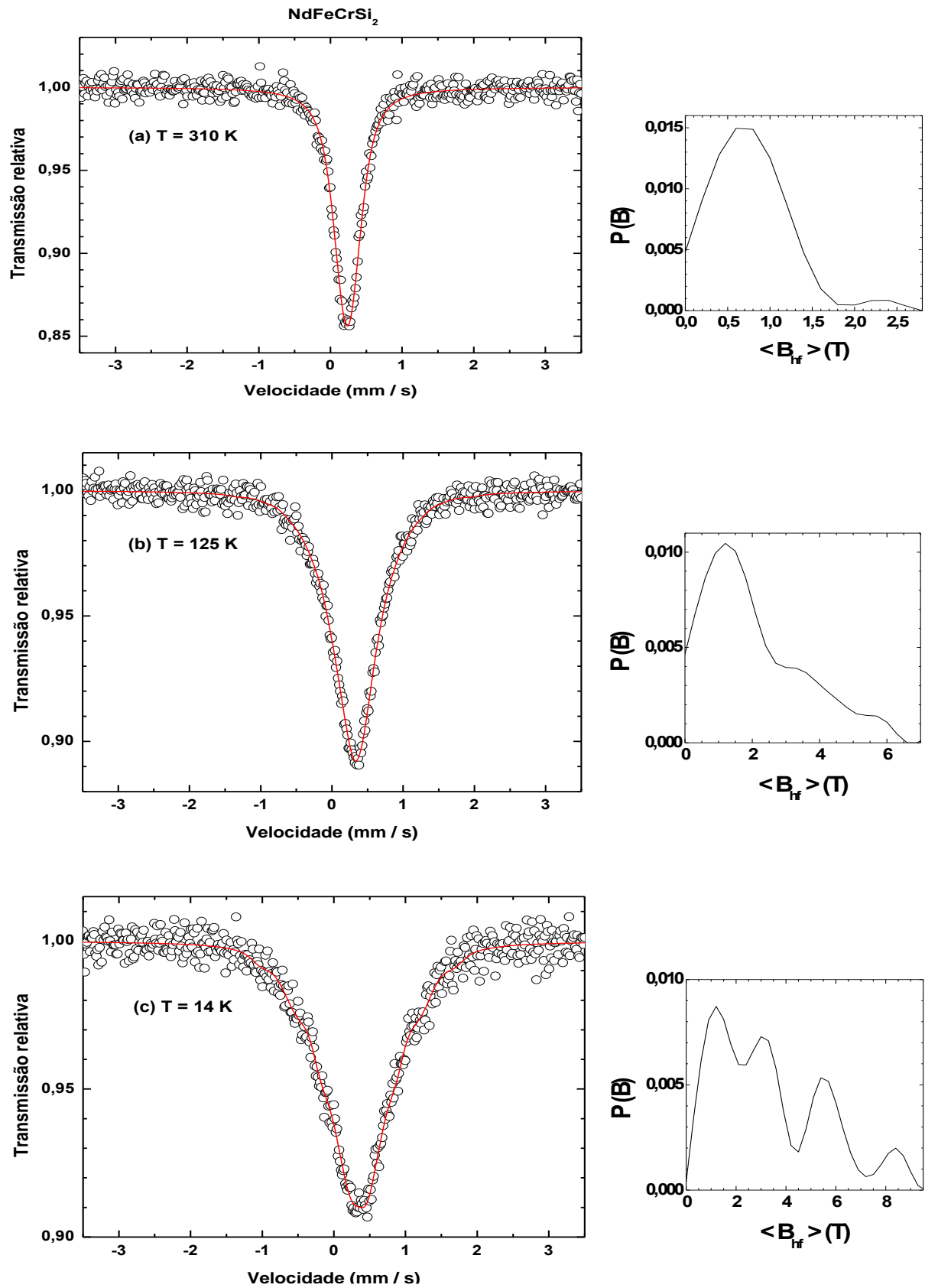


Figura 4.23: Espectros Mössbauer para a amostra *NdFeCrSi₂*, obtidos nas temperaturas de 310 K (a) 125 K (b) e 14 K (c).

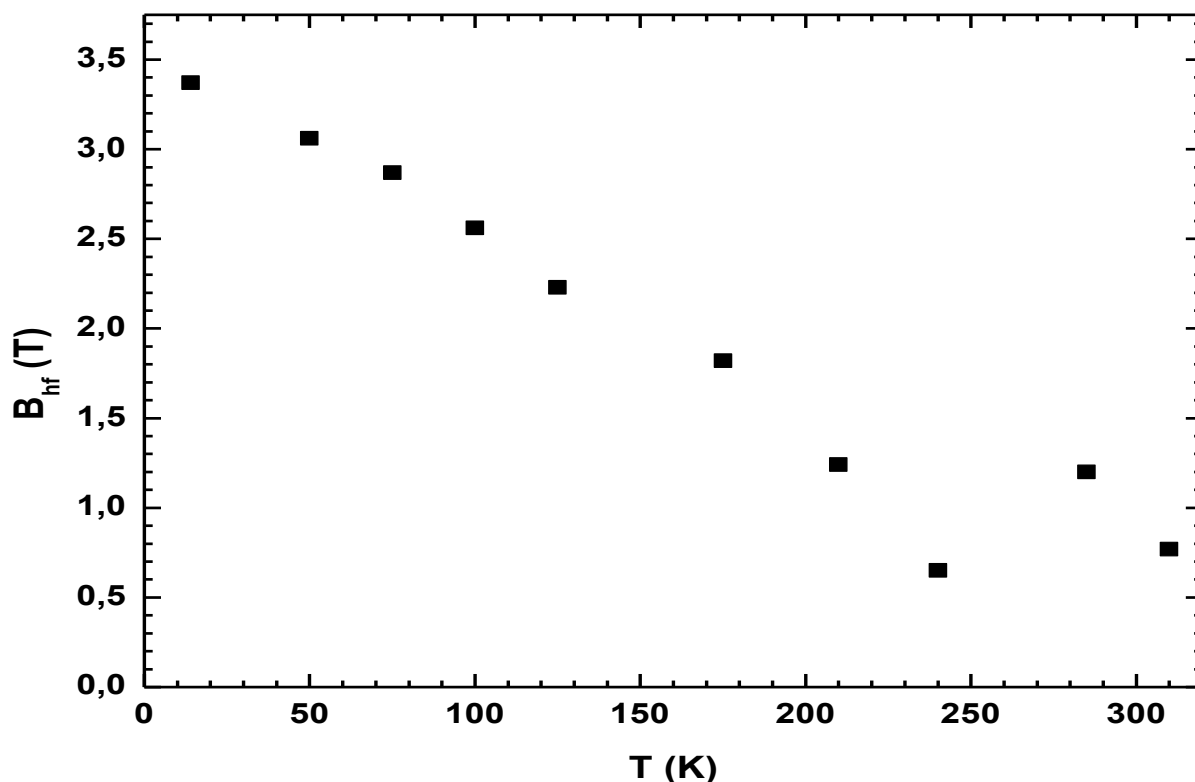


Figura 4.24: Campo magnético hiperfino em função da temperatura, para a amostra $NdFeCrSi_2$.

Espectros Mössbauer da amostra $NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si_2$ são apresentados na figura 4.25. Observando o gráfico, enxerga-se uma evolução semelhante às demais amostras. A figura 4.26 mostra a variação do campo magnético hiperfino que indica que o campo cresce com a diminuição da temperatura e mostra também um aumento no valor do campo magnético hiperfino em função do acréscimo de cromo. O aumento do B_{hf} é linear em todo intervalo de temperatura das medidas.

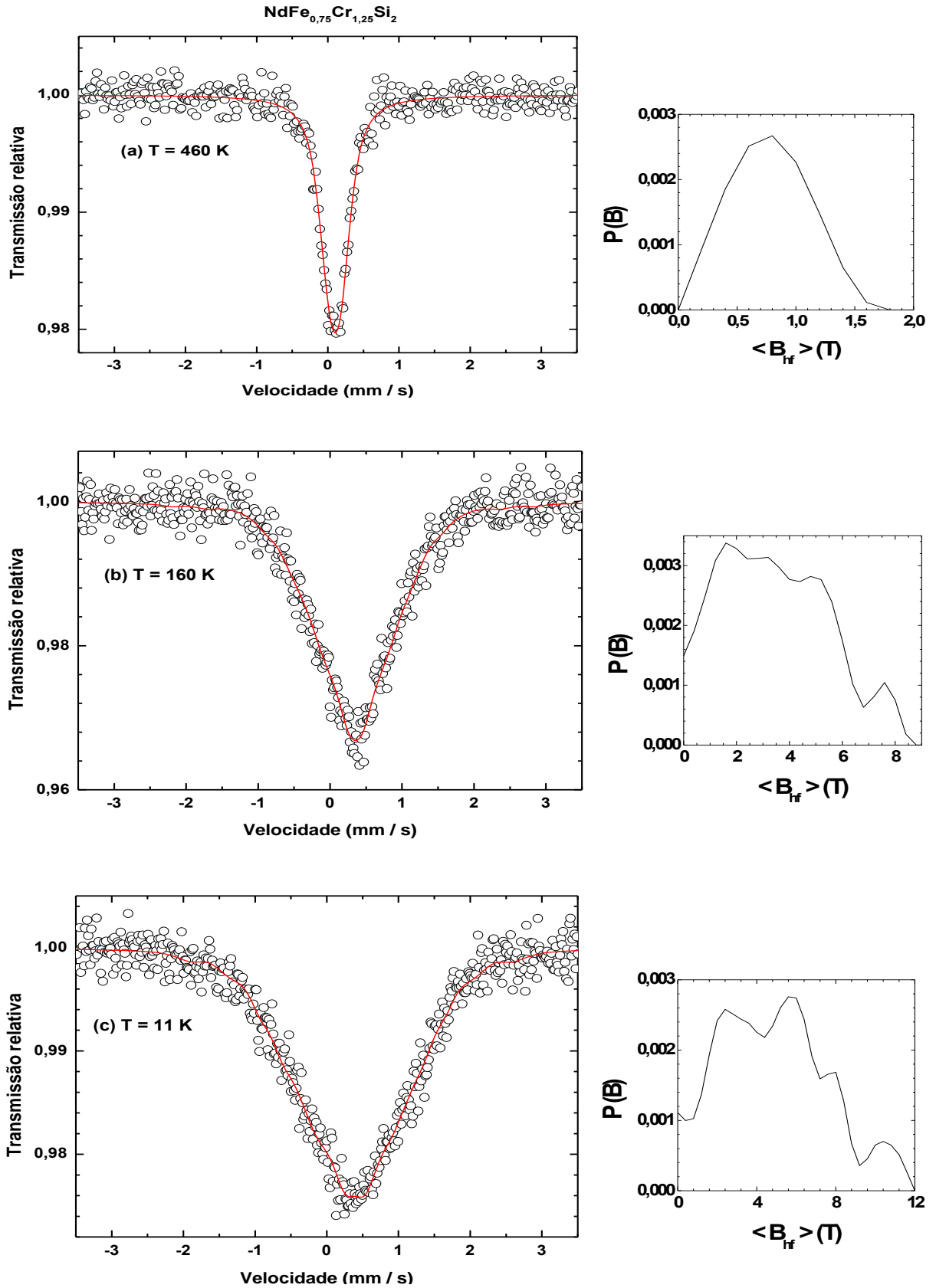


Figura 4.25: Espectros Mössbauer para a amostra $\text{NdFe}_{0,75}\text{Cr}_{1,25}\text{Si}_2$, obtidos nas temperaturas de 460 K (a) 160 K (b) e 11 K (c).

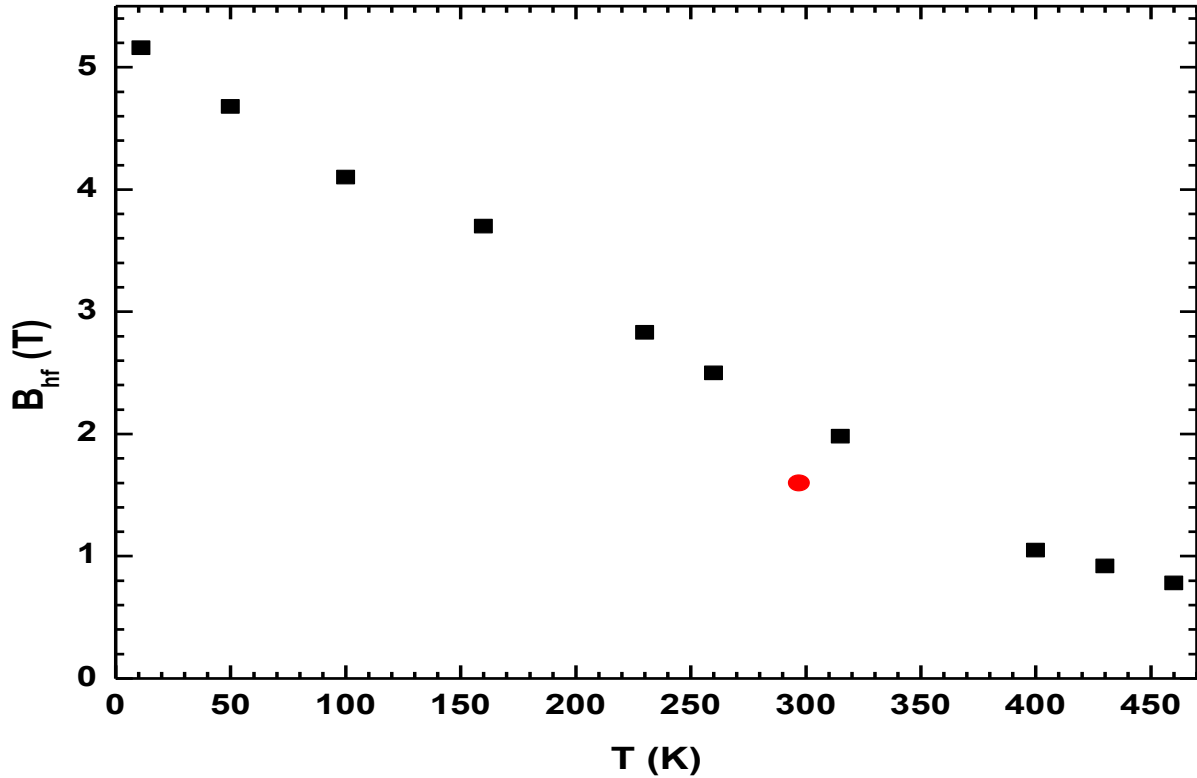


Figura 4.26: Campo magnético hiperfino em função da temperatura, para a amostra $NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si_2$. O ponto vermelho indica que a medida em temperatura ambiente foi realizada com o criostato desligado.

Tabela 4.1: Parâmetros hiperfinos para as amostras $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$.

Amostra	Temperatura (K)	δ (mm / s)	Δ (mm / s)	B _{hf} (T)
$NdFe_2Si_2$	298	0,19	0,13	0,24
	150	0,28	0,02	1,16
	100	0,30	0,00	0,94
	50	0,30	0,00	0,95
	20	0,30	0,02	0,93
	13	0,32	0,00	1,44

Tabela 4.1 (continuação).

Amostra	Temperatura (K)	δ (mm / s)	Δ (mm / s)	B_{hf} (T)
$NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$	320	0,22	- 0,03	1,49
	310	0,23	- 0,05	1,29
	298	0,21	0,13	0,12
	250	0,26	0,00	1,52
	225	0,27	0,01	1,29
	200	0,28	0,00	1,5
	150	0,31	0,00	1,49
	125	0,32	0,00	1,1
	100	0,33	0,00	1,3
	90	0,33	0,00	1,02
	75	0,33	0,02	1,2
	50	0,33	- 0,01	1,67
	30	0,34	- 0,00	1,96
	25	0,34	0,00	2,1
	20	0,34	- 0,01	2,2
	13	0,34	- 0,01	2,38

Tabela 4.1 (continuação).

Amostra	Temperatura (K)	δ (mm / s)	Δ (mm / s)	B_{hf} (T)
<i>NdFeCrSi₂</i>	310	0,24	0,00	0,77
	285	0,26	0,16	1,2
	240	0,28	0,16	0,65
	210	0,29	- 0,01	1,24
	175	0,30	- 0,03	1,82
	125	0,32	- 0,02	2,23
	100	0,33	- 0,05	2,56
	75	0,34	- 0,02	2,87
	50	0,36	0,00	3,06
	14	0,34	- 0,02	3,37
<i>NdFe_{0,75}Cr_{1,25}Si₂</i>	460	0,10	- 0,01	0,78
	430	0,13	- 0,02	0,92
	400	0,17	- 0,01	1,05
	315	0,24	- 0,05	1,98
	298	0,23	- 0,07	1,6
	260	0,27	- 0,03	2,5
	230	0,30	- 0,01	2,83
	160	0,34	- 0,03	3,7
	100	0,35	- 0,02	4,1
	50	0,36	- 0,04	4,68
	11	0,36	- 0,04	5,16

Discussão

Reunindo os resultados até aqui apresentados verifica-se, primeiramente, que a síntese dos compostos $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$ foi bem sucedida, pois as amostras são praticamente monofásicas. Fases secundárias, quando detectadas, apareceram em quantidades mínimas. As distâncias interplanares aumentaram de forma não trivial com o teor de cromo nas amostras (cf. fig. 4.27). Isto indica um aumento do parâmetro c ou, possivelmente, dos parâmetros de rede a e c . Percebe-se pela figura 4.27 que, além do deslocamento dos picos, há uma sobreposição progressiva dos picos (1 0 3) e (0 0 4). Para a amostra $NdFeCrSi_2$ os picos referentes a estes planos já estão totalmente sobrepostos, revelando que, apesar da pequena diferença entre os raios atômicos do ferro e do cromo, algumas distâncias na célula unitária sofrem mudanças significativas com a variação dos teores desses elementos.

O conjunto das amostras revelou-se como um sistema magnético complexo, de cujas caracterizações só se podem extrair algumas informações mais gerais e cuja elucidação exige um número maior de medidas e a aplicação de outras técnicas envolvendo magnetização.

Foi possível perceber que o estado magnético das amostras depende fundamentalmente da concentração de cromo e da temperatura.

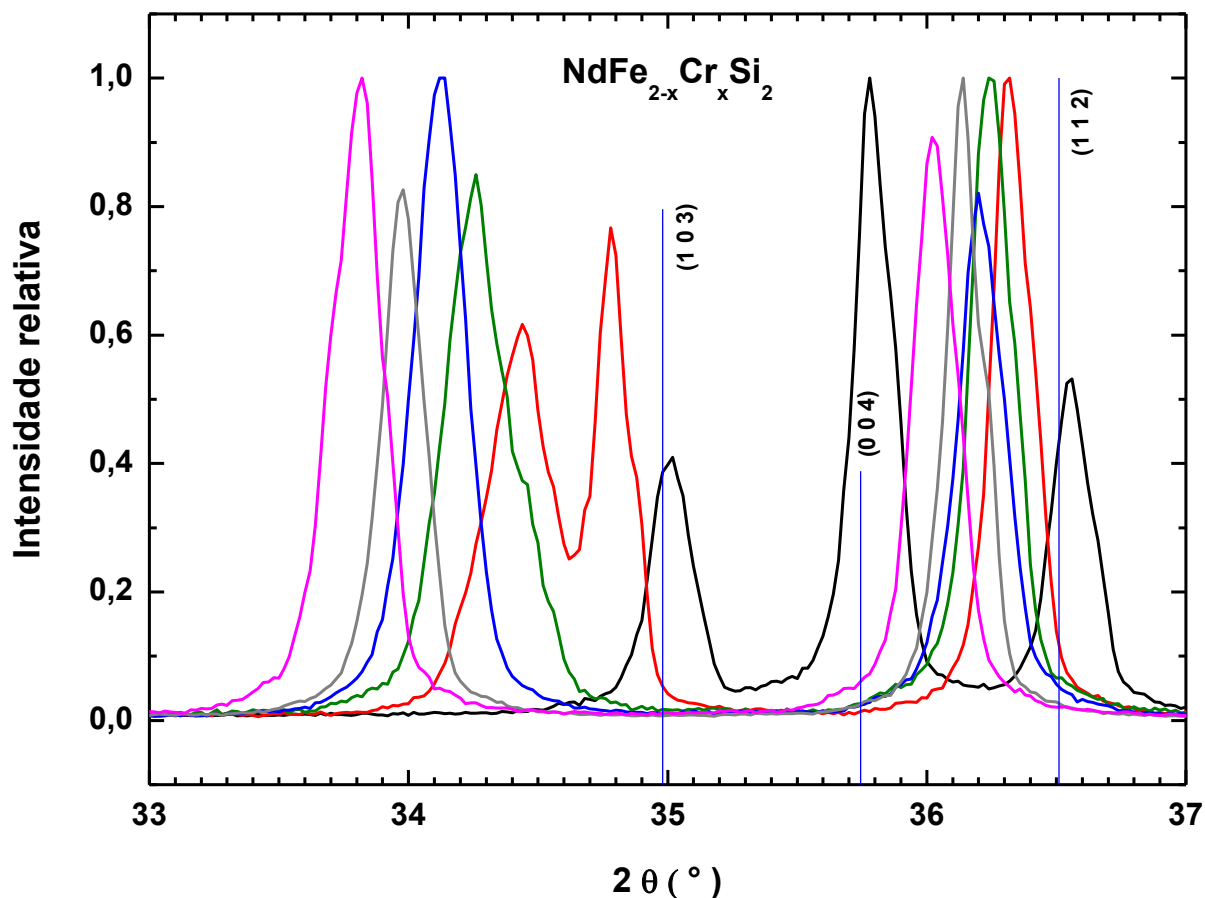


Figura 4.27: Varredura no intervalo angular $32^{\circ},5 - 37^{\circ},5$ do perfil difratométrico das amostras $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$. — $x = 0$; — $x = 0,75$; — $x = 1$, — $x = 1,25$; — $x = 1,50$; — $x = 1,75$.

A amostra $NdFe_2Si_2$ revelou-se claramente AFM, como já reportado por Felner e col. (17), com temperatura de transição bem determinada e consistente com a apontada por Felner e col. (17) e Noakes e col. (18) No entanto, o comportamento de *spin-flop* (ou metamagnetismo) foi muito melhor caracterizado no presente trabalho, embora já tenha sido sugerido por Felner (17). Ao substituir parte do ferro por cromo ocorre, possivelmente, a maior novidade deste trabalho – no que toca a propriedades magnéticas do sistema $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$ – que é a identificação de um comportamento tipo vidro de spin para a amostra $NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$. A figura 4.28 apresenta as curvas de magnetização *versus* campo aplicado para as amostras com $x = 0$; 0,75; 1 e 1,25,

obtidas a 10 K. É possível observar a robusta histerese obtida para a amostra $x = 0,75$, cuja existência é característica de sistemas vidro de spin (27).

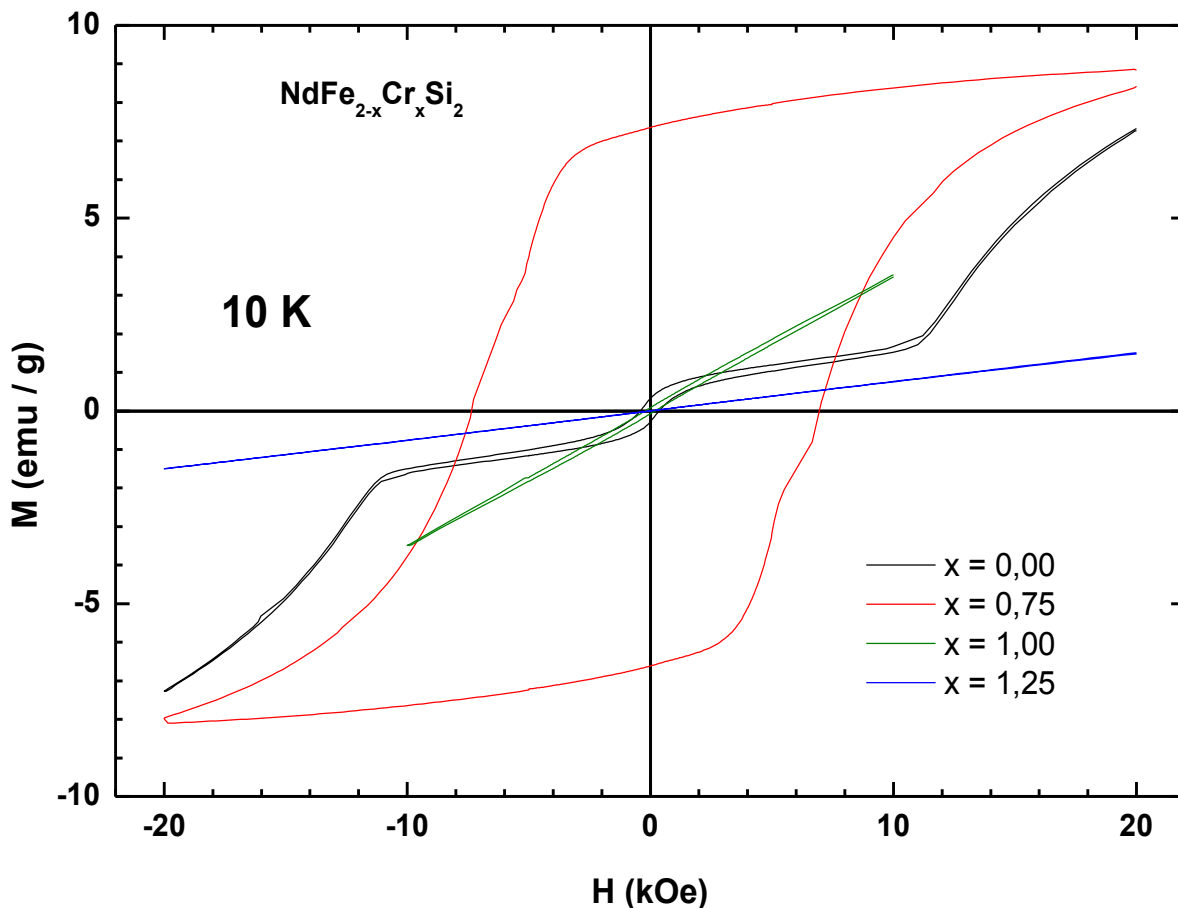


Figura 4.28: Ciclos de magnetização obtidas para algumas amostras na temperatura de 10 K do sistema $\text{NdFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Si}_2$.

Na verdade, é possível que haja um intervalo de concentração de cromo – em torno de $x = 0,75$ - para o qual o sistema pode ser um vidro de spin a baixas temperaturas. No entanto, ficou evidente que para teores de cromo $x \geq 1$ o sistema volta ser AFM, como bem o revelam as figuras 4.13 a 4.18.

Quanto aos resultados de espectroscopia Mössbauer, pode-se afirmar que foram decisivos para começar a compreender o sistema

$NdFe_{2-x}C_xSi_2$, do ponto de vista das propriedades magnéticas macroscópicas. A inexistência de altos campos hiperfinos – i.e., da ordem daquele encontrado para o ferro metálico (~ 33 T) - para todas as amostras e todas as temperaturas – independentemente, de eventuais artefatos de medida – revela um magnetismo menos dependente de bandas e mais devido aos momentos localizados do neodímio. É plausível afirmar que o campo hiperfino no ferro é devido à interação RKKY e, desta forma, depende indiretamente, e de alguma forma não completamente estabelecida, da ordem magnética apresentada pelos momentos do neodímio. As temperaturas em que o campo magnético mostrou crescer coincidem em algum grau com a temperatura de transição para as amostras $NdFe_2Si_2$ e $NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$ (i.e., ~ 14 K e ~ 50 K, respectivamente). Para as outras amostras, não há como comparar pois as curvas de magnetização não oferecem evidências de transições. É fato, no entanto, que pela variação do campo hiperfino a temperatura de transição subiu, a ponto de estar acima da temperatura ambiente para a amostra $NdFe_{0,25}Cr_{1,75}Si_2$. Eventuais diferenças na temperatura de transição como, dada pela magnetização e pela espectroscopia Mössbauer, podem ser explicadas pela diferença nas escalas de tempo de medida entre ambas as técnicas. Como o efeito Mössbauer detecta mais rapidamente o campo magnético (sobre o núcleo) de um momento magnético flutuante é usual que a espectroscopia aponte temperaturas mais altas para transições de ordem (28). No entanto, não acreditamos que seja este caso para as amostras com $x > 0,75$, devendo-se a aparente inexistência de transições nas curvas de magnetização (*versus* temperatura) explicável pela não aplicação de campos mais intensos.

5 CONCLUSÕES

1. Compostos intermetálicos do tipo $NdFe_{2-x}Cr_xSi_2$, com $0 \leq x \leq 1,75$, cristalizam com estrutura tetragonal, de grupo espacial $I4/mmm$;
2. As distâncias interplanares para cada composto aumentaram com o teor de cromo (x) do composto;
3. No estado paramagnético todos os compostos apresentam correlações antiferromagnéticas;
4. O composto $NdFe_2Si_2$ é antiferromagnético em temperaturas abaixo de 14 K;
5. O composto $NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$ tem comportamento vidro de spin para temperaturas < 25 K.
6. À exceção de $NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$, os compostos apresentam um comportamento de *spin-flop* (ou de metamagnetismo) sob aplicação de campos intensos;
7. O campo magnético hiperfino no ferro é um campo transferido pelos momentos localizados do neodímio, através dos elétrons de condução;

8. Para as amostras $NdFe_2Si_2$ e $NdFe_{1,25}Cr_{0,75}Si_2$ o campo magnético hiperfino mostrou um crescimento disparado em temperaturas que coincidem com a temperatura de transição magnética destes compostos; para as outras amostras, não houve semelhante correlação, com o campo hiperfino crescendo com a diminuição da temperatura, em todo o intervalo de medida.

APÊNDICE

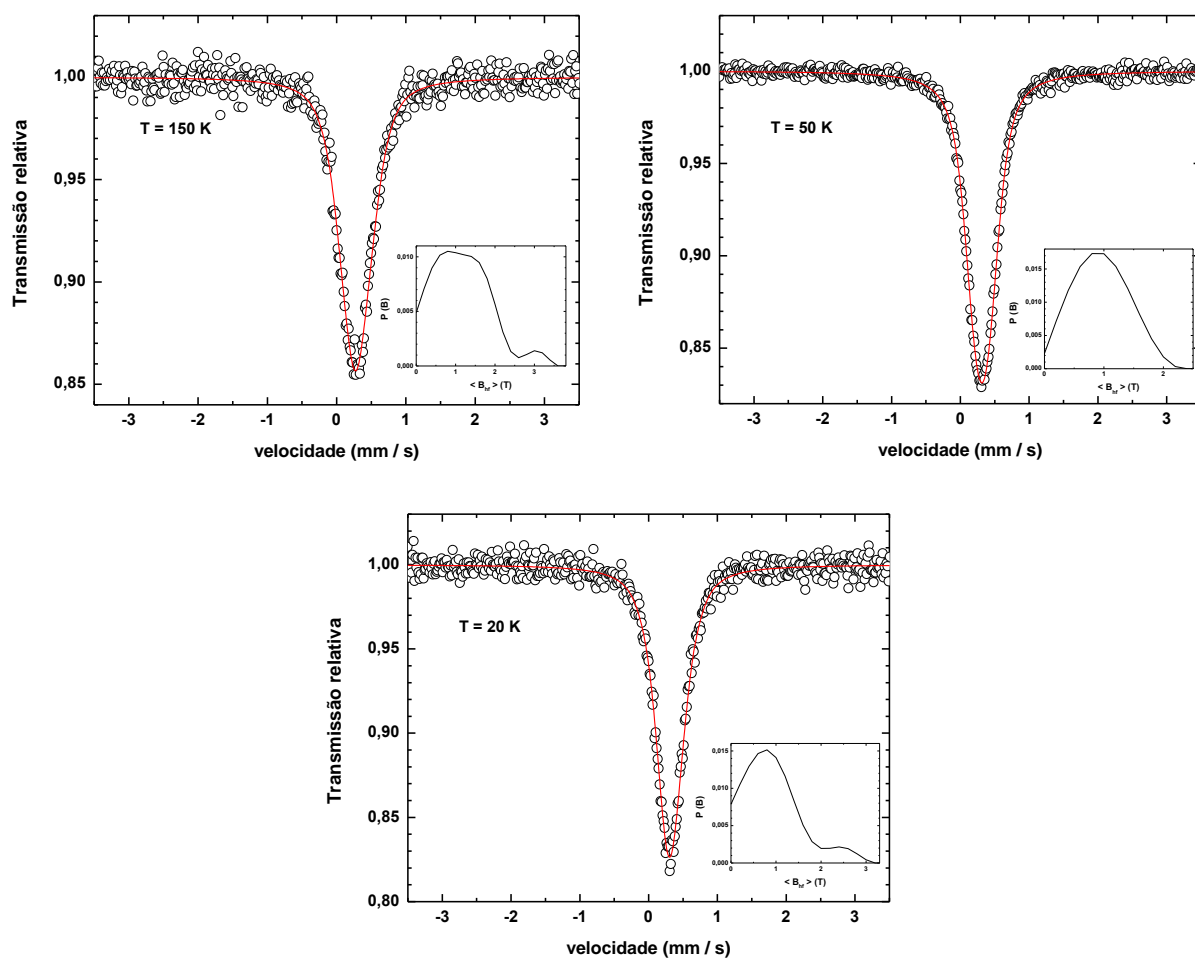
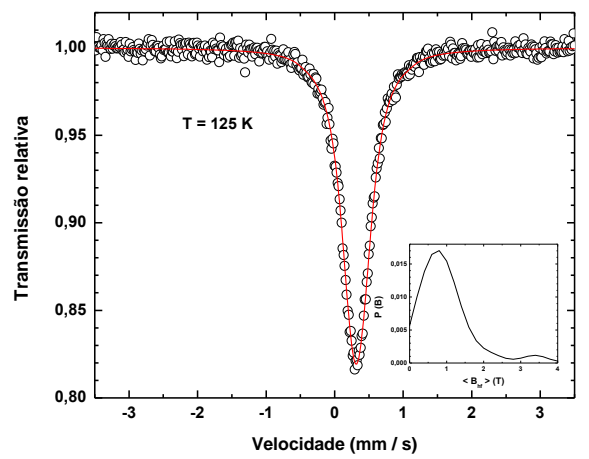
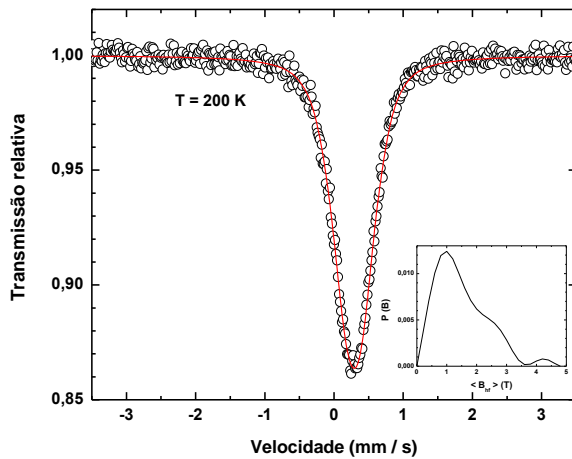
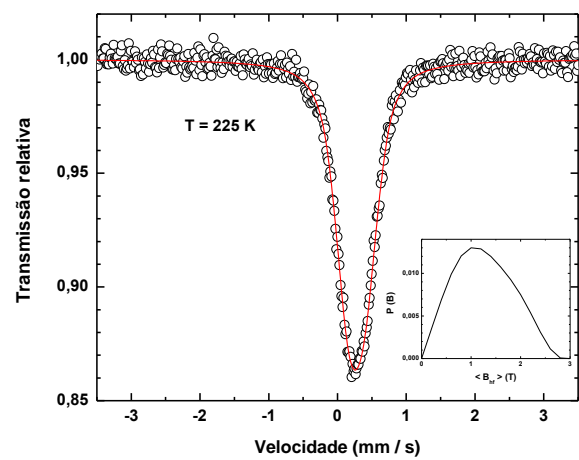
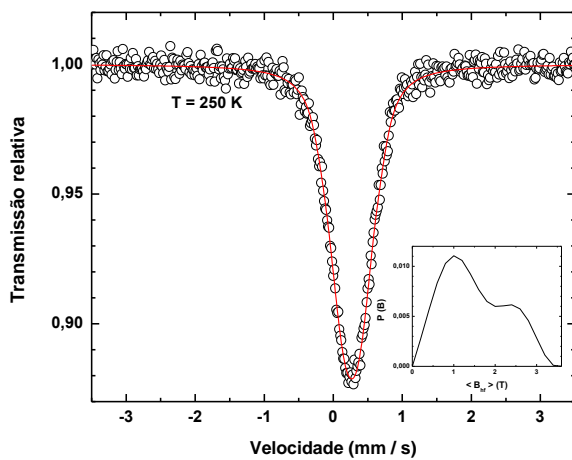
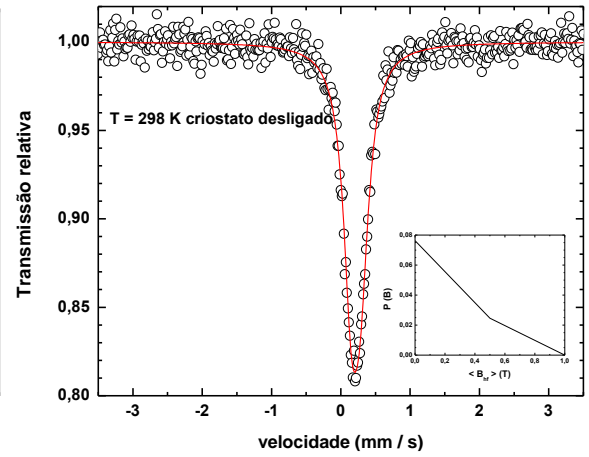
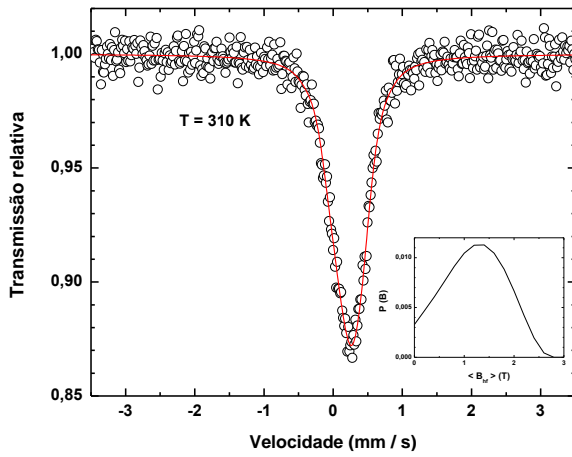
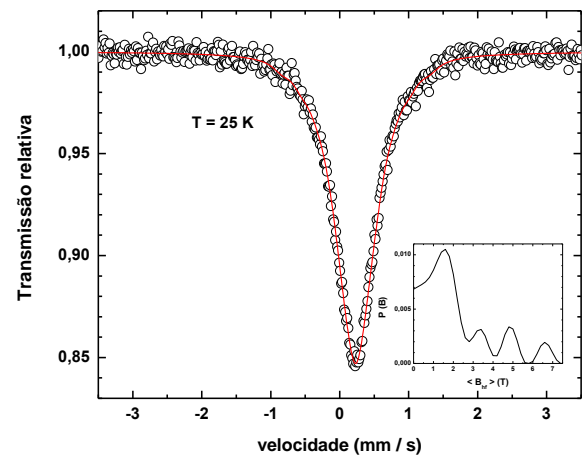
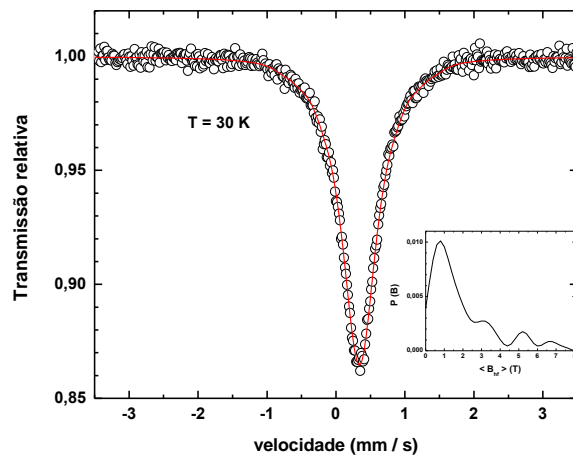
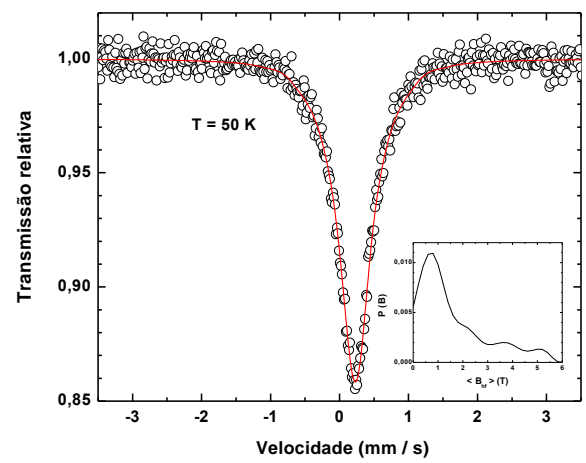
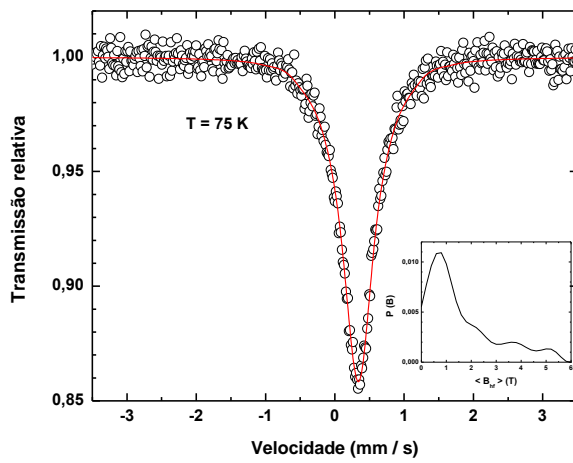
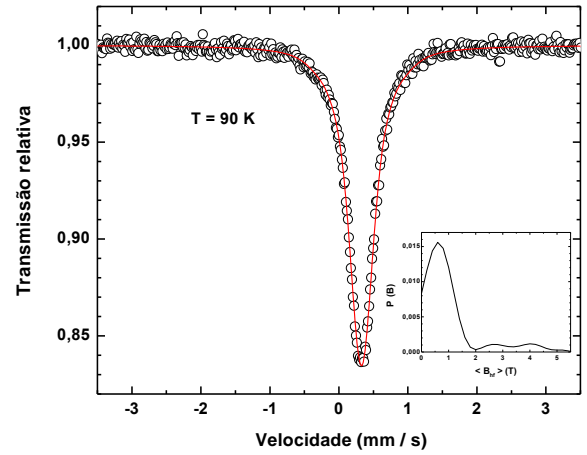
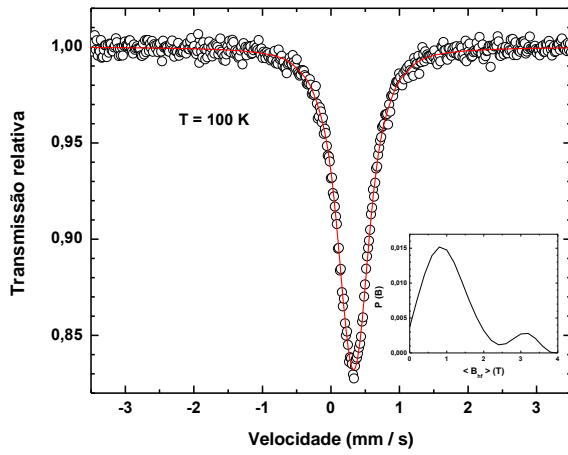


Figura Ap. 1.1: Espectros Mössbauer para a amostra $NdFe_2Si_2$ nas várias temperaturas medidas..





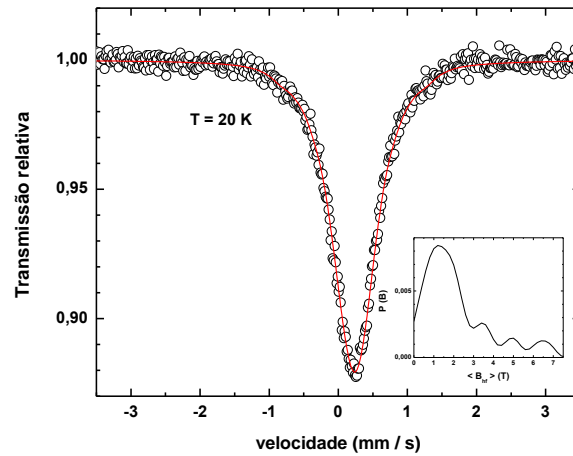
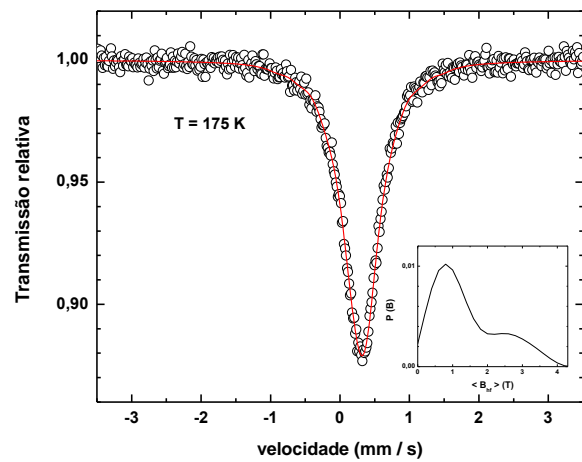
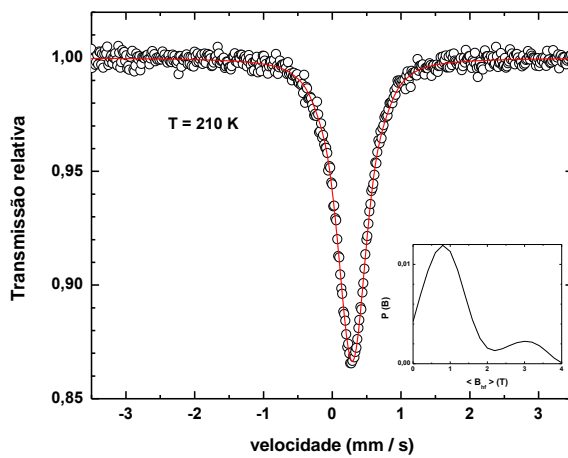
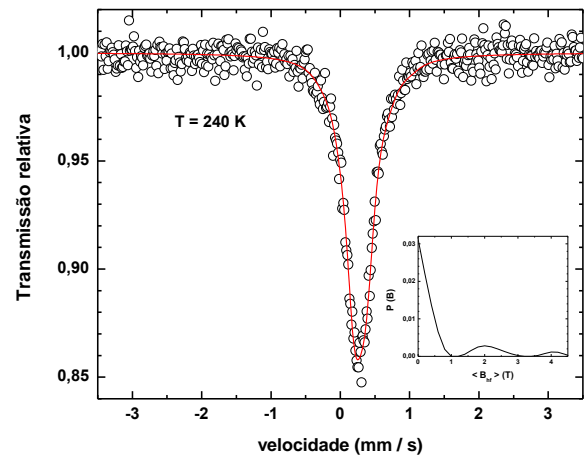
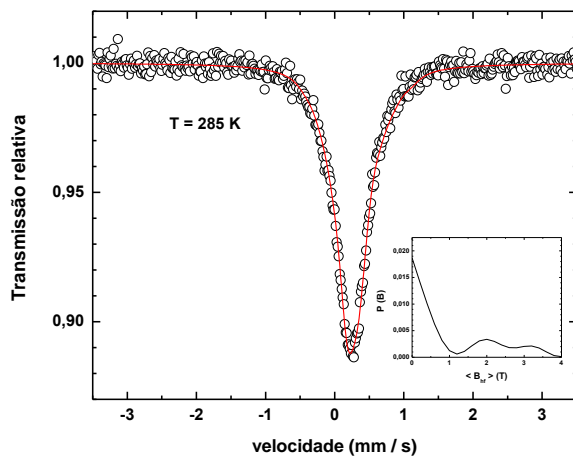


Figura Ap. 1.2: Espectros Mössbauer para a amostra $\text{NdFe}_{1,25}\text{Cr}_{0,75}\text{Si}_2$ nas várias temperaturas medidas..



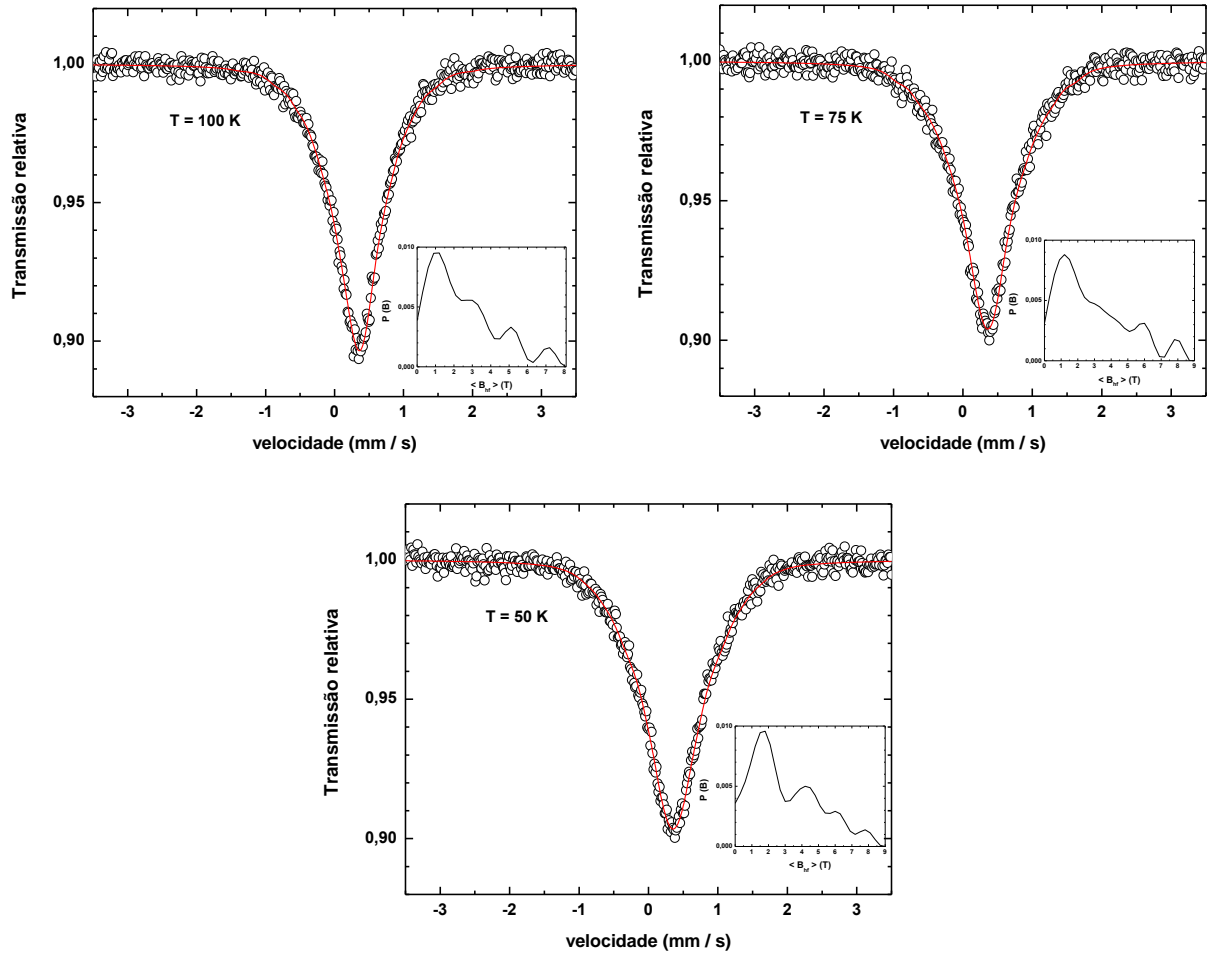
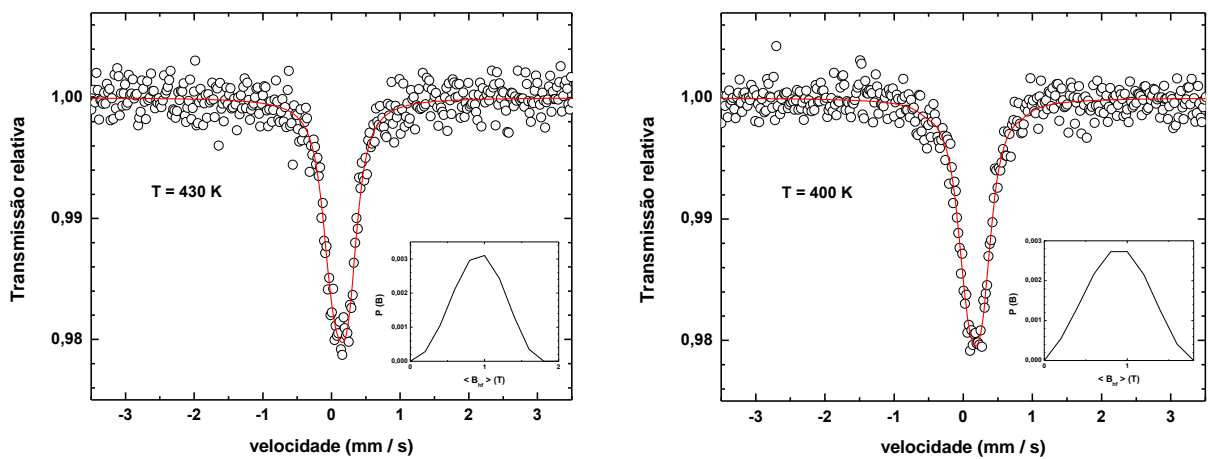


Figura Ap. 1.3: Espectros Mössbauer para a amostra $NdFeCrSi_2$ nas várias temperaturas medidas.



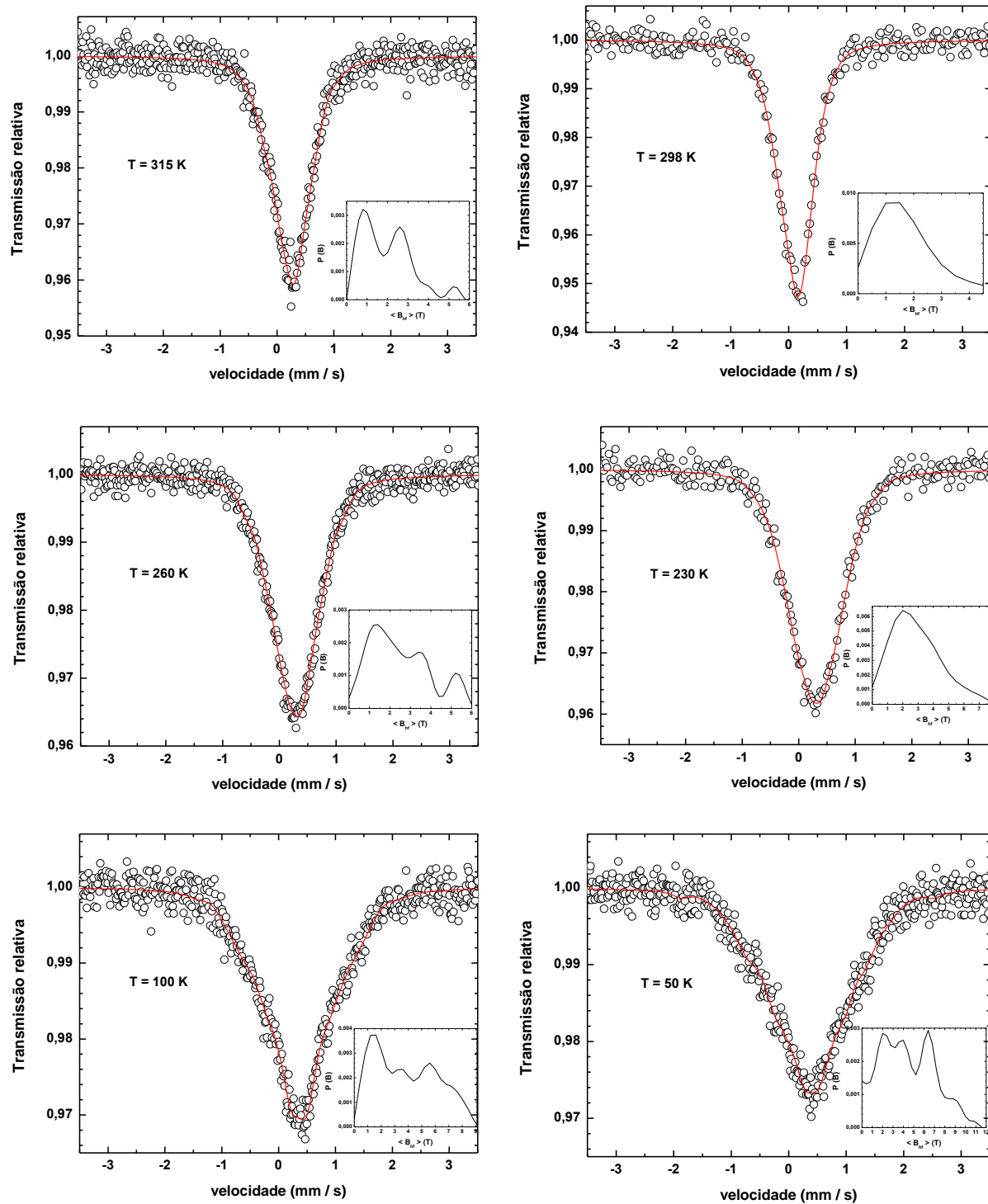


Figura Ap. 1.4: Espectros Mössbauer para a amostra $NdFe_{0.75}Cr_{1.25}Si_2$ nas várias temperaturas medidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Santos, Maria Elenice.** Síntese e Caracterização de Intermetálicos ordenados binários de Ouro: Potenciais eletrocatalizadores de reações em células a combustível. *Dissertação de mestrado*. Bauru : UNESP, 2010.

2. **Callister Jr., William D.** *Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução*. [trad.] Sergio Murilo Stamile Soares. 7a Edição. Rio de Janeiro : LTC Editora, 2008.

3. **Fiamoncini, F., Da Costa, C. E. e Folgueras, M. V.** *Síntese do intermetálico Fe₃Al por moagem de alta energia*. 2007. 8º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ENGENHARIA MECÂNICA.

4. **Kumar, S. e V., Selvarajan.** In-flight Formation and Characterization of Nickel Aluminide Powders in a dc Thermal Plasma Jet. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2006, Vol. 45, 12, pp. 1029 - 1035.

5. **Balaji, S., Vijay, P. e Upadhyaya, A.** Effect of Sintering Temperature on the Electrochemical, Hardness and Tribological Properties of Aluminide-Reinforced Austenitic Stainless Steel. *Scripta Materialia*. 2007, Vol. 66, 12, pp. 1063 - 1066.

6. **Parthé, E e Chabot, B.** Crystal Structures and Crystal Chemistry of Ternary Rare Earth-Transition Metal Borides, Silicides and Homologues. [A. do livro] K. A. Gschneidner Jr. e Eyring L. *Handbook*

on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1984, Vol. 6, 48, pp. 213-ss.

7. **Szytula, A.** Magnetic properties of ternary intermetallic rare-earth compounds. [A. do livro] K.H.J. Buschow. *Handbook of Magnetic Materials*. s.l. : Elsevier, 1991, Vol. 6, 2, pp. 85-180.

8. **Baranov, N.V., Gerasimov, E.G. e Mushnikov, N.V.** Magnetism of Compounds with a Layered Crystal Structure. *The Physics of Metals and Metallography*. 2011, Vol. 112, 7, pp. 711-744.

9. **Bose, A.** Intermetallic Compounds. *Advances in Particulate Materials*. s.l. : Newton, Butterworth-Heinemann, 1995, pp. 214-271.

10. **Gignoux, D. e Schmitt, D.** Magnetic properties of intermetallic compounds. [ed.] K.A. Gschneidner Jr. e L. Eyring. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. s.l. : Elsevier Science B.V, 1995, Vol. 20, 138, pp. 293-424.

11. **Bazela, W.** The influence of the crystal structure on the magnetic ordering in RT_2X_2 and RTX_3 compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, Vol. 442, pp. 132-135.

12. **Szytula, A. e Leciejewicz, J.** Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the RT_2X_2 type. [A. do livro] Jr., L. Eyring K.A. Gschneidner. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. s.l. : Elsevier, 1989, Vol. 12, 83, pp. 133-211.

13. **Ban, M. Z. e Sikirica, M.** The crystal structure of ternary silicides ThM_2Si_2 ($\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ and Cu). *Acta Crystallographica*. 1965, Vol. 18, pp. 594 - 599.

14. **Mayer, I. e Cohen, J.** MAg_2Si_2 compounds of the rare-earth metals. *Journal of the Less-Common Metals*. 1972, Vol. 29, pp. 221 - 222.

15. **Mayer, I., Cohen, J. e Felner, I.** The crystal structure of the MAu_2Si_2 rare earth compounds. *Journal of the Less-Common Metals*. 1973, Vol. 30, pp. 181 - 184.

16. **Felner, I. e Mayer, I.** The electrical resistivity of RFe_2Si_2 type rare earth silicides. *Materials Research Bulletin*. 1973, Vol. 8, pp. 1317 - 1320.

17. **Felner, I, Mayer, I., Grill, A. e Schieber, M.** Magnetic ordering in rare earth iron silicides and germanides of the RFe_2X_2 type. *Solid State Communications*. 1975, Vol. 16, pp. 1005 - 1009.

18. **Noakes, D.R, Umarji, A.M. e Shenoy, G.K.** Mössbauer studies of REFe_2Si_2 ($\text{RE} = \text{Gd} - \text{Lu}$) compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1983, Vol. 39, pp. 309 - 316.

19. **Umarji, A.M., Noakes, D.R., Viccaro, P.J., Shenoy, G.K., Aldred, A.T., Niarchos, D.** Magnetic properties of REFe_2Si_2 compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1983, Vol. 36, pp. 61 - 65.

20. **Bara, J.J., Hryniewicz, H.U., Milos, A., Szytula, A.** Investigation of the crystal properties of RFe_2Si_2 and RFe_2Ge_2 by x-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Journal of the Less-Common Metals*. 1990, Vol. 161, pp. 185 - 192.

21. **Obermyer, R., Sankar, S.G., Rao, V.U.S.** Magnetic properties of pseudo-ternaries of the composition $Nd(Mn_{1-x}Cr_x)_2Si_2$. *Journal of Applied Physics*. 1979, Vol. 50, 3, pp. 2312 - 2314.

22. **Ijjaali, I, Venturini, G. e Malamam, B.** Evidence of a magnetic moment on the transition metal sublattice in $RFe_{2-x}Cr_xSi_2$ compounds ($R = Y, La, Nd, Tb; 0.25 \leq x \leq 1.75$). *Journal of Alloys and Compounds*. 1998, Vol. 297, pp. 102 - 109.

23. **Salamakha, P.S., Stepen-Damm, J. e Bodak, O.** Isothermal section of the Nd-Fe-Si system at 870 K. *Journal of Alloys and Compounds*. 1996, Vol. 242, pp. L1-L2.

24. **Rogl, P.** Phase equilibria in ternary and higher order systems with rare earth elements and silicon. [A. do livro] Jr K.A. Gschneidner e L. Eyring. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. s.l. : Elsevier Science Publishers, 1984, Vol. 7, 51.

25. **(JCPDS), Joint Committee on Powder Diffraction Standards.** International Centre for Diffraction Data (ICDD). *PCPDFWin DataBase 1.30*. 2004.

26. **Cullity, B. D. e Graham, C. D.** *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. 2ª Edição. New Jersey : John Wiley & Sons, 2009.

27. **Gabay, M. e Toulouse, G.** Coexistence of spin-glass and ferromagnetic orderings. *Physical review letters*. 3, 1981, Vol. 47.

28. **Herber, R.H. e Goldanskii, V.I.** *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. s.l. : Academic Press, 1968.

29. **Zhuang, Y.H.** The isothermal section of the Gd–Fe–Ge ternary system at 773 K. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, Vol. 467, pp. 251-256.

30. **Spaldin, N.A.** *Magnetic Materials - Fundamentals and Applications*. 2ª Edição. New York : Cambridge University Press , 2011.

31. **Padilha, A.F.** *Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedades*. s.l. : Hemus, 2000.

32. **Ivashita, Flávio Francisco.** Síntese e caracterização de perovskitas do tipo TR(FexV1-x)O3 (TR=La - Er, Y). *Tese de doutorado*. 2010.

33. **Iandelli, A. e Palenzona, A.** Crystal chemistry of intermetallic compounds. [ed.] K.A. Gschneider Jr. e L. Eying. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. s.l. : North-Holland Publishing Company, 1979, Vol. 2: Alloys and intermetallics, 13, pp. 1-54.

34. **Buschow, K.H.J. e De Boer, F.R.** *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York : Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003.

35. **Brand, R.A.** Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package. s.l. : Universität Duisburg: Laboratorium für Angewandte Physik, 1994.

36. **Bittar, Eduardo Matzenbacher.** Estudo das propriedades magnéticas de novos compostos intermetálicos de terras raras. *Dissertação de mestrado.* Campinas : s.n., 28 de Março de 2006.

37. **Stephen, B.** *Magnetism in Condensed Matter.* s.l. : Oxford University Press Inc., New York, 2001.

38. **Ivanov, V. e Szytula, A.** Magnetic and electrical resistivity of RT_2X_2 , RTX_2 and RTX intermetallic compounds. *Journal of Alloys and Compounds.* 1997, Vols. 262-263, pp. 253-257.