

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

ANDRÉ LUÍZ ALVES

A INFLUÊNCIA DA MECANOSSÍNTESE NA  
ESTABILIZAÇÃO DA FASE TIPO  $\text{NaZn}_{13}$   
NOS COMPOSTOS

$[\text{La}_{0,95}(\text{RE})_{0,05}]\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  (RE = Y OU Gd)

Vitória  
2007

ANDRÉ LUÍZ ALVES

A INFLUÊNCIA DA MECANOSSÍNTESE NA  
ESTABILIZAÇÃO DA FASE TIPO  $\text{NaZn}_{13}$   
NOS COMPOSTOS

$[\text{La}_{0,95}(\text{RE})_{0,05}]\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  (RE = Y OU Gd)

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Passamani Caetano

Vitória

2007

## DEDICATÓRIA

***Em especial, dedico esse trabalho a minha mãe Alaíde Cândida por todo apoio concedido.***

***À toda minha família.***

***Aos amigos do laboratório que tanto contribuíram nesse período de trabalho.***

## AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus por me conceder força de vontade, persistência e entendimento em todos esses anos de estudo de Física.

À minha mãe, Alaíde Cândida, que tudo fez, durante minha graduação e término dessa pós-graduação, permitindo assim que tudo ocorresse da melhor forma possível.

Ao meu orientador, Edson Passamani Caetano, pelos incentivos, atenção e dedicação durante esses dois anos de pesquisa e pelos cursos ministrados durante a pós-graduação.

Ao professor José Rafael, que contribuiu durante o primeiro ano dessa pesquisa, instruindo-me com dedicação na preparação e caracterização das amostras, e passando boa parte de seu conhecimento adquirido no laboratório.

Ao professor Emmanuel Favre-Nicolin, que contribuiu em boa parte do segundo ano dessa pesquisa, dando bons conselhos e sugestões passando dessa forma, seu conhecimento, durante a interpretação dos resultados obtidos.

Aos professores Armando Yoshihaki Takeuchi e Carlos Larica por passar parte de seus vastos conhecimentos em laboratórios de pesquisa em magnetismo e materiais magnéticos.

Ao professor Evaristo Nunes Filho por algumas discussões em Espectroscopia Mössbauer, e ao professor Alfredo Cunha Gonçalves por sua grande capacidade em física experimental, dando conselhos na utilização de equipamentos.

Ao meu amigo Rodrigo Dias Pereira, por seus conselhos e grande ajuda, desde minha iniciação científica no laboratório até o fim dessa dissertação.

Aos meus amigos Fábio, Farley, Paulo, Breno e minha amiga Aline, pelos conselhos, companheirismo e entretenimento, por fim, por serem grandes amigos, contribuindo assim de forma direta e indireta para conclusão desse trabalho.

Ao técnico de raios – X, Paulo César Martins, pelas medidas de DRX.

Ao meu amigo Carlos Irapuã pelas medidas de DRX e por passar instruções durante as medidas de EDS no microscópio eletrônico de varredura.

Ao senhor Magno Luíz Ciciliotti Pires, pelo reparo, manutenção e produção de

alguns equipamentos do laboratório, contribuindo de forma direta com essa pesquisa.

À Capes pelo apoio financeiro concedido (bolsa de estudos), à FAPES, FINEP, CNPq e UFES pelas bolsas de estudos concedidas ao programa de pós graduação em física e pelos patrocínios na compra de equipamentos de alta utilidade para a pesquisa em diversas áreas dessa universidade.

## RESUMO

Neste trabalho foi estudada a estabilização da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  no composto intermetálico  $\text{LaFe}_{11,4}\text{sp}_{1,6}$  ( $\text{sp} = \text{Si}, \text{Al}$ ). Essa estabilização foi investigada através da substituição parcial de átomos de Fe por átomos de Al e Si, além da substituição parcial de La por Y ou Gd, que são “terras-raras” com contribuição orbital nula para o momento magnético. Particularmente, foram escolhidos os compostos com fórmula estequiométrica  $\text{La}[\text{Fe}_y\text{sp}_{1-y}]_{13}$ , com  $y = 0,88$ , devido seu caráter metamagnético. Foi inicialmente estudada a formação da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$ , nos compostos mistos  $\text{LaFe}_{11,4}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,6}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), através da fusão em arco voltaico. Esses compostos foram caracterizados pelas técnicas experimentais de: espectroscopia Mössbauer, difração de raios-X e espectroscopia por dispersão de energia. Em algumas regiões de composição, os compostos mistos apresentam a fase  $\text{NaZn}_{13}$  majoritária. Em outras regiões de composição, a quantidade da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  é relativamente pequena, se comparado com as demais fases formadas nos processos de segregação. Em seguida, foi investigada a substituição parcial de La por átomos de Y e Gd, ou seja, foram estudados os compostos  $\text{La}_{1-x}(\text{RE})_x\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  ( $\text{RE} = \text{Y}$  ou  $\text{Gd}$ ) com  $x = 5\%$ . Os resultados sugerem que esta substituição não provoca mudança significativa na estabilização da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  nos compostos a base de Si, ou seja, independentemente do “dopante” a fração das fases segregadas ricas em Fe é de aproximadamente 50%. Finalmente, foi usada a técnica de mecanossíntese (ou moagem em altas energias) para propiciar a estabilização de uma maior fração da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$ , nos compostos a base de Si, já que estes apresentam maiores segregações de Fe e possuem grande potencial para aplicação tecnológica em refrigeradores que usam o efeito magnetocalórico. Assim, as amostras foram fundidas e submetidas à mecanossíntese por 0,5 - 1 hora em um moinho da marca SPEX8000 e depois tratada termicamente. Os resultados estão mostrando significativa redução da fase bcc-Fe segregada, conseqüentemente um aumento da fração da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$ .

## ABSTRACT

We have studied the stabilization of  $\text{NaZn}_{13}$  phase in the intermetallic compound of generic composition  $\text{LaFe}_{11,4}\text{sp}_{1,6}$  ( $\text{sp} = \text{Si}, \text{Al}$ ). This stabilization was investigated through the partial substitution of Fe by atoms of Al and Si, and through the substitution of La by Y or Gd, which are rare earths elements with no orbital contribution to the magnetic moments. We have chosen to study the compounds with stoichiometry  $\text{LaFe}_{11,4}\text{sp}_{1,6}$  ( $\text{sp} = \text{Al}, \text{Si}$ ), with  $y = 0,88$ , for which compounds are metamagnetic. We firstly studied  $\text{NaZn}_{13}$  phase formation in some mixed compounds of composition  $\text{LaFe}_{11,4}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,6}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), prepared using an electric arc furnace. The compounds were characterized by Mössbauer Spectroscopy, X – Rays Diffraction and Energy Dispersive X – Ray Spectroscopy. Some compositions have a predominant  $\text{NaZn}_{13}$  phase, while in other regions the fraction of the  $\text{NaZn}_{13}$  phase is relative small due to the presence of other phases formed by segregation. We have also investigated the partial substitution of La atoms by atoms of Y and Gd, in the following compounds  $\text{La}_{1-x}(\text{RE})_x\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  ( $\text{RE} = \text{Gd}$  or  $\text{Y}$ ), with  $x = 5\%$ . This substitution doesn't modify significantly the stabilization of the  $\text{NaZn}_{13}$  phase compared to the non-substituted compound and the fraction of the segregated  $\alpha$ -Fe phase is maintained around 50%. We have used a new procedure using the mechanical alloying to prepare  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  compounds. It consists in submitting the melted sample to a 0.5 to 1 hour long high energy ball milling process and then in annealing the sample. The process induced a significant reduction of the rich-Fe phase formation compared to a conventional process. Therefore, the process allows to obtain samples with a higher fraction of the desired  $\text{NaZn}_{13}$  phase. Therefore, the process allows obtaining samples with a higher fraction of the desired  $\text{NaZn}_{13}$  phase.

# SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	2
AGRADECIMENTOS.....	3
RESUMO.....	5
ABSTRACT.....	6
SUMÁRIO.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS.....	10
ÍNDICE DE TABELAS.....	15
CAPÍTULO 1.....	16
INTRODUÇÃO.....	16
CAPÍTULO 2.....	20
O SISTEMA $\text{LaFe}_{13}$ .....	20
2.1 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	20
2.2 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS COMPOSTOS $\text{La}(\text{Fe},\text{sp})_{13}$ [sp=Si,Al].....	24
2.2.1 - SUBSTITUIÇÃO POR SILÍCIO (Si).....	24
2.2.2 - SUBSTITUIÇÃO POR ALUMÍNIO (Al).....	28
2.3 - SUBSTITUIÇÃO DO Fe POR OUTRO ELEMENTO DE TRANSIÇÃO Co.....	33
2.4 - ASPECTOS TEÓRICOS DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO.....	36
CAPÍTULO 3.....	41
ASPETOS EXPERIMENTAIS.....	41
3.1 – FORNO A ARCO VOLTAICO.....	44

3.2 – MANIPULAÇÃO DOS PÓS-ELEMENTARES.....	45
3.2.1 - CAIXA DE LUVAS.....	45
3.2.2 – MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS.....	46
3.3 - TRATAMENTO TÉMICO.....	48
3.4 - TÉCNICAS DE ANÁLISE.....	48
3.4.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX).....	49
CÁLCULO DO PARÂMETRO DE REDE.....	50
3.4.2 – ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	51
3.4.3 – MONTAGEM DO ESPECTRÔMETRO.....	52
3.4.4 – MEDIDAS REALIZADAS EM BAIXAS TEMPERATURAS.....	54
3.4.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	55
CAPÍTULO 4.....	57
ANÁLISE E DISCUSSÕES.....	57
4.1 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS $\text{LaFe}_{11,4}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,6}$ $0 \leq x \leq 1$ .....	57
4.1.1 – ESPECTROSCOPIA POR DISPERÇÃO DE ENERGIA (EDS).....	57
4.1.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X.....	61
4.1.3 – ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	64
4.2 – COMPOSTO $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ .....	71
4.2.1 – COMPOSTO $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ OBTIDA POR MOAGEM DOS PÓS ELEMENTARES.....	71
4.2.2 – COMPOSTO $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ FUNDIDO, MOÍDO E TRATADO TERMICAMENTE.....	74

4.2.2.1 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	74
4.2.2.2 – PROPRIEDADES HIPERFINAS.....	76
4.2.2.3 – MEDIDAS MÖSSBAUER EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	81
4.3 – COMPOSTOS $(La_{0,95}Y_{0,05})Fe_{11,4}Si_{1,6}$ E $(La_{0,95}Gd_{0,05})Fe_{11,4}Si_{1,6}$ .....	84
4.3.1 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	84
4.3.2 - PROPRIEDADES HIPERFINAS.....	86
4.3.3 - MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DOS COMPOSTOS $(La_{0,95}Y_{0,05})Fe_{11,4}Si_{1,6}$ E $(La_{0,95}Y_{0,05})Fe_{11,4}Si_{1,6}$ .....	88
CAPÍTULO 5.....	90
CONCLUSÕES.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Diagrama de fases em equilíbrio para o sistema La–Fe [Hugh, 1997].....21
- Figura 2.2 – Arranjo atômico da fase  $\text{NaZn}_{13}$ , mostrando uma estrutura cúbica com as bolas vermelhas representando Na (La), enquanto as azuis correspondem aos Zn (Fe) [Mose e cols., 2000].....22
- Figura 2.3 – Comportamento do parâmetro de rede (esquerda) para o composto  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  com o aumento na concentração de átomos de Fe. A direita temos a distância entre átomos de  $\text{Fe}^I$  e  $\text{Fe}^{II}$  [Palstra e cols., 1985].....23
- Figura 2.4 - Dependência da magnetização com a temperatura para as amostras  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ , com  $x = 0,84, 0,86$  e  $0,88$  [Fujita e cols., 2001].....25
- Figura 2.5 - Diagrama de fase magnético para o composto  $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{1,6}$  obtido através de medidas de magnetização [Liu e cols., 2004].....26
- Figura 2.6 - Dependência no campo magnético do comprimento do composto  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  a 200K. A magnetoestricção  $\lambda_{//} - \lambda_{\perp}$  do composto  $\text{TbFe}_2$  é mostrada para comparação [Fujita e cols., 1999].....28
- Figura 2.7 - Dependência na temperatura da susceptibilidade magnética  $\chi_c$ , em baixos campos para o composto  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ . (a) Regime mictomagnético; (b) Transição ferromagnética; (c) Comportamento antiferromagnético. A inserção em (b), são desvios do estado ferromagnético mole a baixas temperaturas [Palstra e cols., 1985].....29
- Figura 2.8 - (a) Diagrama de fase magnético para o composto  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{13}$ . O pico agudo na temperatura é indicado por  $\Delta$  (mictomagnetismo), a temperatura de Curie por  $\circ$  (ferromagnetismo), e a temperatura de Néel por  $\square$  (antiferromagnetismo). (b) Momento magnético de saturação, em função da composição  $x$  [Palstra e cols., 1985].....30
- Figura 2.9 - Curvas de magnetização em função do campo magnético, para os estados magnéticos (a) mictomagnético, (b) ferromagnéticos, (c) e antiferromagnético possíveis no composto  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ . [Palstra e cols., 1985].....31
- Figura 2.10 - Cluster individual do composto  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ , mostrando o acoplamento paralelo entre seus spins [O. Moze e cols., 2000].....32
- Figura 2.11 - Ao Alto acoplamento ferromagnético entre os átomos de Fe que formam o icosaedro. Abaixo ilustrações dos quatro (a, b, c e d) modelos de estruturais antiferromagnéticas do  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ . Cada spin representa o spin total do icosaedro de

Fe. As linhas pontilhadas são guias para os olhos enquanto as sólidas indicam a célula unitária magnética. [Helmholdt e cols., 1986].....	33
Figura 2.12 - Variação de entropia magnética de $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11,83}\text{Al}_{1,17}$ ( $x = 0,06$ e $0,08$ ), comparado com o Gd, para campos de 2 e 5 T. As linhas sólidas são resultados teóricos obtidos da aproximação do campo molecular, para campos de 5T [Hu e cols., 2000].....	35
Figura 2.13 – Comportamento da entropia magnética de $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11,83}\text{Al}_{1,17}$ ( $x = 0,06$ e $0,08$ ), comparado com o Gd, para campos de 2 e 5 T. As linhas sólidas são resultados teóricos obtidos da aproximação do campo molecular, para campos de 5T [Hu e cols., 2000].....	36
Figura 2.14 – Curvas de $M(H)$ características de um material magnético a diferentes temperaturas. A temperatura diminui segundo a indicação da seta no canto superior direito.....	39
Figura 2.15 – Comportamento da entropia magnética de um sólido em função da temperatura. Cada ponto corresponde ao resultado da integração numérica usando a eq. 2.6 entre duas curvas de $M(H)$ obtidas em temperaturas distintas.....	40
Figura 3.1 - (a) Fotografia do forno arco voltaico em funcionamento no LEMAG (b) Foto ampliada da câmara de fusão.....	44
Figura 3.2 - Caixa de luvas para manipulação dos pós-elementares.....	46
Figura 3.3 - Recipiente utilizado na mecanossíntese (Vial).....	47
Figura 3.4 - Esquema do Difratorômetro de Raios-X RIGAKU utilizado para estudo da amostras.....	49
Figura 3.5 - Área de trabalho do programa PowderCell versão 2.4, onde é visualizada: Parte inferior: simulação de um difratograma de raios – X obtida a partir do modelo da estrutura $\text{La}[\text{FeAlSi}]_{13}$ . Parte superior: estrutura da célula unitária do composto hipotético $\text{NaZn}_{13}$ [PowderCell versão 2.4, 2000].....	50
Figura 3.6 - Esquema de funcionamento do espectrômetro mössbauer operando no modo de aceleração constante e de geometria de transmissão no LEMAG.....	52
Figura 3.7 - Sistema APD para medidas de Espectroscopia Mössbauer em intervalo de 12K a 300K.....	54
Figura 4.1 – Micrografias, com ampliações entre 2000 e 3000 vezes, obtidas no MEV para amostras dos compostos $\text{LaFe}_{11,4}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,6}$ . As composições nominais de Al nas amostras são (a) $x = 30\%$ ; (b) $x = 50\%$ ; (c) $x = 70\%$ e (d) $x = 100\%$ . As fases presentes nas amostras são indicadas através de números nas suas respectivas	

micrografias.....58

Figura 4.2 - Difratoograma de raios-X para as amostras de fórmula  $\text{LaFe}_{11,4}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,6}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Os símbolos (\*), ( $\alpha$ ) e (o) identificam as fases  $\text{NaZn}_{13}$ ,  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si},\text{Al})$  e a fase  $\text{LaFe}_2\text{Si}$  (com picos quase idênticos ao da fase  $\text{LaFeSi}$ ), respectivamente.....62

Figura 4.3 - Parâmetro de rede da fase  $\text{NaZn}_{13}$  em função da composição de Al. As setas em  $x = 80\%$  e  $90\%$  indicam que nessas composições, não foi possível calcular o parâmetro de rede da fase  $\text{NaZn}_{13}$  na amostra, devido à pequena quantidade encontrada dessa fase. A linha passando pelos pontos experimentais serve como guia para os olhos. As incertezas nos parâmetros de rede são aproximadamente do tamanho dos símbolos.....63

Figura 4.4 - (a) Espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, para os compostos  $\text{LaFe}_{11,4}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,6}$ . A composição de Al é mostrada na figura. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas pretas (ajuste), azul ( $\alpha\text{-Fe}(\text{Si},\text{Al})$ ), magenta ( $\text{NaZn}_{13}$ ) e vermelha ( $\text{La}_m\text{Fe}_n\text{Si}_p$ ) representam os ajustes do programa; (b) Distribuição de campos magnéticos hiperfinos (DCMH) ( $x = 0$  a  $95\%$ ) ou distribuição de gradiente de campos elétricos (DGCE) ( $x = 100\%$ ).....64

Figura 4.5 - Desdobramento quadrupolar elétrico (QUA) em função da composição de Al para os compostos  $\text{LaFe}_{11,4}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,6}$ . Os pontos marcados por uma linha tracejada, indicam que nessa região coexistem fases paramagnéticas do tipo  $\text{Fe}_m\text{Si}_n$  e  $\text{NaZn}_{13}$ . As incertezas nos valores de desdobramentos quadrupolares são menores do que os pontos experimentais. A linha passando pelos pontos experimentais serve como guia para os olhos.....67

Figura 4.6 - Deslocamento isomérico em função da composição de Al para os compostos  $\text{LaFe}_{11,4}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,6}$ . Nas composições de  $x = 0\%$ ,  $5\%$ ,  $10\%$ ,  $50\%$ ,  $70\%$ ,  $100\%$ , a presença de fase  $\text{NaZn}_{13}$  é única. Fora dessa região, é provável a coexistência de fases paramagnéticas do tipo  $\text{Fe}_m\text{Si}_n$  e  $\text{NaZn}_{13}$ . A linha passando pelos pontos experimentais serve de guia para os olhos.....68

Figura 4.7 - Área relativa de cada subespectro Mössbauer, indicando a fração relativa de cada fase formada nos compostos de fórmula  $\text{LaFe}_{11,4}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,6}$ . Os quadrados azuis correspondem à fase  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si},\text{Al})$ , os triângulos magenta à fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  e os círculos vermelhos correspondem à fase tipo  $\text{La}_m\text{Fe}_n\text{Si}_p$ . As linhas passando nos pontos experimentais servem de guia para os olhos.....69

Figura 4.8 - Campo magnético hiperfino ( $B_{\text{hf}}$ ) em função da temperatura para os compostos  $\text{LaFe}_{11,4}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,6}$ , nas composições de  $x = 50\%$ ,  $70\%$  e  $100\%$ . As incertezas nos valores de campos magnéticos são inferiores aos pontos experimentais mostrados na figura. As linhas passando nos pontos experimentais servem de guia para os olhos. ....70

- Figura 4.9 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente das amostras preparadas da moagem dos pós elementares na proporção  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ . Os tempos de moagem estão definidos nessa Figura. Do lado direito dessa Figura, encontram-se as distribuições de campo magnético hiperfino.....72
- Figura 4.10 - Difratoograma de raios-X da amostra  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  obtida a partir da moagem por 100 h dos pós-elementares.....73
- Figura 4.11 - Espectro Mössbauer (a) e difratograma de raios-X ( b ) da amostra da moagem dos pós-elementares, na proporção  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ , moída por 100 horas e tratado termicamente a 1223 K.....73
- Figura 4.12 - Difratoograma de raios-X da amostra  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  (a) simulação de  $\text{LaFe}_{13}$ ; (b) amostra pulverizada; (c) amostra moída por 1 hora; (d) amostra moída por 2 horas e (e) amostra moída por 3 horas. Os círculos correspondem à fase tipo hexagonal  $\text{LaFeSi}$ , os asteriscos à fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  e os  $\alpha^s$  às fases segregadas  $\alpha - \text{Fe}(\text{Si})$ .....75
- Figura 4.13 - Difratoograma de raios-X simulado do composto  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ . (a) Composto simulado  $\text{LaFe}_{13}$ ; (b) fundido e tratado termicamente; (c) fundido, moído e tratado termicamente. Os círculos correspondem à fase tipo hexagonal  $\text{LaFeSi}$ , os asteriscos à fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  e os  $\alpha^s$  às fases segregadas  $\alpha - \text{Fe}(\text{Si})$ .....76
- Figura 4.14 - Espectros Mössbauer das amostras  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  pulverizadas (a) e das amostras moídas por até 49 horas. Os subespectros usados para ajustar os espectros Mössbauer são mostrados na figura e correspondem: fase  $\text{NaZn}_{13}$  (linha magenta); fase  $\alpha - \text{Fe}(\text{Si})$  (linha azul) e fase tipo  $\text{La}_m\text{Fe}_n\text{Si}_p$  (linha vermelha). As respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos são apresentadas do lado direito desta figura. ....77
- Figura 4.15 - Fração relativa da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  em função do tempo de moagem para amostras moídas do composto  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ . A linha serve passando pelos pontos de guia para os olhos.....78
- Figura 4.16 - Figura 4.16 – Comportamento do desdobramento quadrupolar em função do tempo de moagem aplicado no composto  $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,6}$  fundido. A linha serve de guia para os olhos.....79

Figura 4.17 - Espectro Mössbauer das amostras do composto  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  fundido e tratado termicamente (b) e fundido, moído por 1 hora e tratado termicamente por 10 dias a 1223 K (ambas amostras foram tratados a mesma temperatura e mesmo tempo). Do lado direito é mostrado às curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos associados aos subespectros com linhas vermelhas.....80

Figura 4.18 – Espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para a amostra moída por 1 hora e tratada termicamente a 1223 K. Os espectros foram obtidos resfriando a amostra de 300K a 180 K. Do lado direito são mostradas as curvas das DCMH.....81

Figura 4.19 - Espectros Mössbauer como função da temperatura obtidos da amostra  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  moída por 1 hora e tratada termicamente a 1223 K. Os espectros foram obtidos aquecendo a amostra de 160 K a 230 K. As curvas das DCMH são mostradas do lado direito da figura.....82

Figura 4.20 - Comportamento do campo magnético hiperfino em função da temperatura de medida da amostra  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  moída por 1 hora e tratada termicamente. Os pontos vermelhos indicam que as medidas foram obtidas com o resfriamento da amostra, enquanto que os pontos verdes indicam um aquecimento da amostra. As linhas servem de guias para os olhos.....83

Figura 4.21 - Difractogramas de raios-X para as amostras  $(\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05})\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  (a) e  $(\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05})\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  (b) fundidas e tratadas termicamente por 14 dias a 1223 K. O DRX simulado para a fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  também foi inserido na figura. Os círculos correspondem à fase tipo hexagonal  $\text{LaFeSi}$ , os asteriscos à fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  e os  $\alpha^s$  às fases segregadas  $\alpha - \text{Fe}$  (Si).....85

Figura 4.22 - Difractogramas de raios-X para as amostras  $(\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05})\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  (a) e  $(\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05})\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  (b) fundidas, moídas por 20 minutos e tratadas termicamente por 10 dias a 1223 K. O DRX simulado para a fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  também foi inserido na figura. Os círculos correspondem à fase tipo hexagonal  $\text{LaFeSi}$ , os asteriscos à fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  e os  $\alpha^s$  às fases segregadas  $\alpha - \text{Fe}$  (Si).....85

Figura 4.23 - Espectros Mössbauer dos compostos  $(\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05})\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  (a) e  $(\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05})\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  (b) fundidos e tratados termicamente por 10 dias a 1223 K. As curvas das DCMH são mostradas do lado direito da figura. ....86

Figura 4.24 - Espectros Mössbauer dos  $(\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05})\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  e  $(\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05})\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  fundidas, moídas e tratadas termicamente por 10 dias a 1223K. As curvas das DCMH são mostradas do lado direito da figura. ....87

Figura 4.25 - Medida de magnetização em função da temperatura para os compostos  $(\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05})\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  (a) e  $(\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05})\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  (b) fundidos, e tratados termicamente por 10 dias a 1223 K. O campo de medida foi de 500 Oe.....88

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Representação da fórmula estequiométrica em função da concentração de Al. As amostras foram numeradas de modo a identificá-las ao longo do texto .....	42
Tabela 4.1 - Identificação das fases observadas por EDS das amostras de composição em Al ( x ) iguais a 30%; 50%; 70% e 100%.....	59
Tabela 4.2 - Valores da temperatura de transição magnética para os compostos “dopados” com Y (a) e Gd (b) e do composto $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ não dopado. Esses de valores $T_C$ , foram tomados dos compostos dopados, fundidos e tratados termicamente, e que não passaram pelo processo da mecanossíntese.....	89