

Estudo dos efeitos de processamento
sobre o comportamento estrutural e
magnético do composto intermetálico
 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$

Pierre-Louis de Assis

Março de 2007

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Estudo dos efeitos de processamento sobre o comportamento estrutural e magnético do composto intermetálico $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$

Dissertação de mestrado submetida ao Colegiado de Pós-Graduação do Departamento de Física da UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS como requerimento parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Área de concentração: MATERIAIS MAGNÉTICOS

Aluno: Pierre-Louis de Assis (UFMG)

Orientador: Prof. Dr. Aba Israel Cohen Persiano (UFMG)

Departamento de Física - ICEx - UFMG

2007

A mon père, qui nous a quitté trop tôt,

*Pour m'avoir appris que le bon
chercheur n'est pas celui qui trouve les bonnes
réponses, mais celui qui pose les bonnes questions*

Agradecimentos

Começo pedindo desculpas pelas poucas palavras sobre cada um. Embora todos mereçam várias páginas de agradecimentos sinceros, fico restrito a apenas uma. Sintam-se à vontade para preencher as entrelinhas com os agradecimentos que vocês sabem que são merecidos.

Agradeço primeiramente à minha família; minha mãe, Ludovica, meu pai, Luiz Fernando, minha irmã Eleonora e a todos os tios, tias, primos e primas, avôs e avós. Sem o amor e apoio de todos, mesmo que implícito, não estaria escrevendo estas linhas.

Gostaria também de agradecer a todo o carinho e apoio daqueles que também considero como minha família; Gilda, Luciano, todos os membros das famílias Coelho Caldeira e Ramos. Graças a vocês tenho hoje a Viviane ao meu lado, uma companheira para a vida toda, que me ajudou nessa jornada de dois anos com todo o amor, carinho, atenção e broncas necessários para que eu chegasse até o fim, mesmo sem eu poder retribuir enquanto escrevia. Por questões de espaço resumo todo o resto dizendo apenas Supercallifragilisticexpialidocious.

Não poderia deixar de agradecer a todos os amigos, dentro e fora da Física, por toda a paciência nos momentos de cansaço e pela companhia, ainda que eletrônica, nas longas noites. Nominalmente agradeço ao Fred por toda a ajuda com a parte de cristalografia, à Ju, pela profunda amizade ao longo desses já seis anos e aos amigos agora distantes, Elton, Marcella, Catão, Sílvia e, ainda sobre amigos distantes, agradeço à Luana, ao Alexandre e ao Daniel, do Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais, sem os quais grande parte deste trabalho não teria acontecido.

Agradeço também a todo o pessoal técnico envolvido direta ou indiretamente neste trabalho, em especial ao Willian, Garcia e Ana, além de colegas de laboratório, profissionais excepcionais e verdadeiros amigos.

Dentre os amigos de fora, que felizmente não são poucos, agradeço a todos os que conseguir lembrar e peço desculpas aos que esquecer... Jerônimo, Gustavo, Bernardo(s), Danilo, Ed, Ana, Kobold, Lígia, Fred, Marco Túlio, Dudu, Rafael, Poliana, Raquel, Ani, Ju, Carol...

Não poderia deixar de agradecer ao Aba, a quem tomo a liberdade de chamar pelo primeiro nome depois de seis anos de convivência, por todos os conselhos e lições que não serão desperdiçados e por todo o apoio, dentro e fora da vida acadêmica.

Ao Prof. Dr. Sérgio Gama, por todo o apoio ao longo deste trabalho, bem como pelas discussões enriquecedoras. Continuando com as discussões enriquecedoras agradeço à Profa. Dra. Karla Balzuweit, pelas inúmeras discussões de corredor, também ao longo de vários anos.

Aproveito para agradecer também aos heróis desconhecidos, como os inventores das bebidas ricas em cafeína, do formato MP3, aos programadores do programa de automatização de referências bibliográficas no Word e também a Jorge Cham, criador do PHD Comics, por alegrar um pouco a vida acadêmica.

Por último, mas certamente não menos importante, agradeço a Deus por ter feito a natureza tão rica em mistérios e ao mesmo tempo previsível o suficiente para que nós físicos tenhamos um emprego.

Resumo

O presente trabalho realiza uma análise das relações existentes entre a estrutura cristalina, a composição química e o comportamento magnético em compostos da família $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ no intervalo $0,11 < x < 0,14$ e como estas são afetadas pela sinterização. Mostramos que a estequiometria nominal não corresponde à que de fato se forma quando ocorre a formação concomitante de $\alpha\text{-Fe}$ e que a sinterização influi sobre o comportamento magnético do material, alterando sua temperatura de transição e possivelmente seu efeito magnetocalórico. Justificativas para tal alteração são apresentadas, tendo por base o que se conhece sobre a origem do efeito magnetocalórico no composto estudado.

Abstract

In the present work we conduct an analysis of the relations between the crystal structure, chemical composition and magnetic behavior in intermetallic compounds of the $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ family in the range $0,11 < x < 0,14$ and how they are affected by sintering. We show that the nominal stoichiometry does not correspond to that observed in the intermetallic phase when α -Fe is simultaneously formed. We also correlate the effects of sintering to the magnetic behavior of the material by altering its transition temperature and possibly its magnetocaloric effect. Possible mechanisms for this are discussed in terms of the present knowledge regarding the origins of the magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ compounds.

Sumário

INTRODUÇÃO	4
O EFEITO MAGNETOCALÓRICO, REFRIGERAÇÃO MAGNÉTICA E OS COMPOSTOS DA FAMÍLIA $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$.....	7
2.1 – O EFEITO MAGNETOCALÓRICO	7
2.1.1 – <i>Histórico</i>	7
2.1.2 – <i>Descrição termodinâmica</i>	9
2.1.3 – <i>Considerações sobre medidas experimentais de ΔT_{ad} e ΔS_{iso}</i>	13
2.2 – A FAMÍLIA DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$	16
2.2.1 – <i>Características microestruturais</i>	17
2.2.2 – <i>Método de síntese</i>	19
2.2.3 – <i>Comportamento magnético</i>	19
TÉCNICAS DE PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS.....	28
3.1 – SINTERIZAÇÃO	28
3.1.1 – <i>Definições</i>	28
3.1.2 – <i>Mecanismos de transporte de massa</i>	29
3.1.3 – <i>Microestrutura e sinterização</i>	35
3.2 – MICROANÁLISE POR SONDA DE ELÉTRONS (EPMA) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	36
3.2.1 – <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	36
3.2.2 – <i>EPMA</i>	40
3.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	48
3.3.1 – <i>Refinamento Rietveld</i>	50
3.4 – MEDIDAS DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	52
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E RESULTADOS.....	55
4.1 – SÍNTESE DO MATERIAL DE PARTIDA	55
4.2 – SINTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS.....	58
4.3 – ANÁLISE MICROESTRUTURAL	60
4.3.1 – <i>Difração de raios X</i>	60
4.3.2 – <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	67
4.4 – ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA.....	77
4.5 – COMPORTAMENTO MAGNÉTICO	79
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	95
5.1 – ESTRUTURA CRISTALINA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	95
5.2 – MICROESTRUTURA E SINTERIZAÇÃO	100
5.3 – CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS	101
CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	106
6.1 – CONCLUSÕES	106
6.2 – PROPOSTAS	108
APÊNDICE A	110
A-1: CÓDIGO PARA CÁLCULO DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO IMPLEMENTADO NO SOFTWARE <i>MATHEMATICA</i>	110
A-2 ROTINA DE CÁLCULO DA INCERTEZA NO CÁLCULO DE $-\Delta S_{isoT}$	113

Capítulo 1

Introdução

“Por natureza, todo homem deseja conhecer”

Aristóteles, Metafísica, Livro I, Capítulo I

A refrigeração tem sido uma preocupação humana desde a antiguidade, especialmente ligada à preservação de alimentos e bebidas. Com o desenvolvimento industrial no século XIX, juntamente com a Termodinâmica, surgiram os primeiros refrigeradores que faziam uso de ciclos de compressão de fluidos refrigerantes. Em sua maioria, tais fluidos eram nocivos, como a amônia e o éter. Ainda assim, já no princípio do século XX, foram lançados os primeiros modelos compactos para serem utilizados em residências.

Nas décadas que se seguiram a pesquisa em refrigeração continuou, com a criação de fluidos refrigerantes seguros para uso doméstico, como é o caso do CFC. Este, contudo, mostrou-se nocivo ao ambiente, levando a uma nova busca por alternativas. Mesmo não utilizando mais o CFC como gás refrigerante os refrigeradores ainda são grandes fontes de impacto ambientais, inclusive pelo seu consumo elétrico, que indiretamente gera gases do efeito estufa, especialmente em países onde a matriz energética é mais dependente de combustíveis fósseis.

Desde a proposta de aplicação do efeito magnetocalórico, princípio físico responsável pelo funcionamento da desmagnetização paramagnética adiabática, em temperaturas próximas da ambiente por Brown em 1976[1], diversos materiais foram estudados em busca de grandes variações de entropia e temperatura e T_C próximos da temperatura ambiente. Dentre os compostos que apresentam efeito magnetocalórico, a família de intermetálicos $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ se situa na classe dos materiais com efeito magnetocalórico

gigante, devido ao forte acoplamento da rede cristalina com campos magnéticos externos.

Este acoplamento, freqüente em sistemas terra-rara/metál de transição é responsável também pela magnetostricção observada nos compostos da família $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$. Dessa forma, devido à relação íntima entre a rede cristalina e o comportamento magnético, caracterizaremos o material não somente por meio de magnetometria, mas também por meio da difração de raios X e, devido à forte relação entre a rede cristalina, o comportamento magnético e a estequiometria da fase, utilizaremos também a microanálise por sonda de elétrons.

Finalmente, por se tratar de um estudo de pastilhas sinterizadas, não poderíamos deixar de observar o progresso de tal processo por meio de microscopia eletrônica de varredura. A análise das imagens, contudo, será apenas em caráter qualitativo, já que não disporemos de uma grande gama de amostras com parâmetros diferentes de sinterização.

Nos capítulos 2 e 3 veremos uma revisão da literatura sobre a teoria do efeito magnetocalórico, sobre os compostos $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ (capítulo 2) e sobre as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho (capítulo 3). O estudo de materiais é uma área que necessita de diversas técnicas de caracterização, já que os efeitos estudados são dependentes de características microscópicas e macroscópicas do sistema, especialmente no magnetismo.

Assim, tentaremos entrar apenas nos detalhes mais relevantes para a caracterização do material estudado, pois seria fácil nos perdermos em discussões sobre as minúcias de cada uma das cinco técnicas utilizadas na preparação e caracterização das amostras. Da mesma forma, a descrição da teoria do efeito magnetocalórico irá se focar mais nos aspectos relevantes para a interpretação dos dados.

O capítulo 4 se dedicará à exposição dos resultados, organizados de acordo com a técnica experimental utilizada e, dentro de cada seção, destacando as possíveis diferenças entre amostras. Trataremos também de dificuldades experimentais surgidas ao longo do trabalho, dando ênfase às escolhas feitas para se buscar o melhor resultado,

tendo como apoio o fato de utilizarmos diversas técnicas interligadas, como a microanálise e a difração de raios X.

Finalmente, no capítulo 5 discutiremos os resultados, cruzando os dados vindos das diferentes técnicas de caracterização e tecendo conclusões sobre o efeito da sinterização sobre o comportamento magnético das amostras. Daremos especial atenção à importância da microanálise como técnica complementar à caracterização cristalográfica. Praticamente toda a literatura caracterizando os compostos $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ trata apenas em termos de composições nominais e não dá atenção a questões importantes no caso de um composto com possibilidade de aplicações comerciais, como as variações estequiométricas durante o processamento.

Seguiremos, no capítulo 6, apresentando as conclusões e também opções para a continuidade do estudo do efeito das condições de processamento sobre os compostos da família $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$, já que a otimização do efeito magnetocalórico via processos de manipulação macroscópica são importantes para melhorar as características comerciais do composto. Além disso, garantir que o composto é estável sob determinadas condições de processamento é importante não somente para a fabricação como para a sua utilização posterior.

Referências Bibliográficas

1. Brown, G.V., *Magnetic heat pumping near room temperature*. J. Appl. Phys., 1976. **47**(8): p. 3673-3680.

Capítulo 2

O Efeito Magnetocalórico, refrigeração magnética e os compostos da família $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$

*“Deep in the human unconscious is a pervasive need
for a logical Universe that makes sense.
But the real Universe is always one step beyond logic”*
Frank Herbert, Dune

2.1 – O Efeito Magnetocalórico

2.1.1 – Histórico

Alguns materiais, quando submetidos a um campo magnético, apresentam uma variação de temperatura facilmente mensurável. Esse fenômeno, chamado atualmente de **Efeito Magnetocalórico (EMC)**, foi primeiramente observado em 1881 por Warburg [1], em uma amostra de Fe. Medidas posteriores, de 1934, mostraram que este material apresenta uma variação de temperatura de aproximadamente 1 a 2K quando submetido a variações de campo da ordem de 1 a 2T [2].

Apesar de descoberto ainda no século XIX, um modelo para o fenômeno só foi proposto na década de 1920, por P. Debye [3] e W. F. Giaque [4], de maneira independente. Ambos propuseram também uma aplicação, sugerindo que o fenômeno fosse utilizado para trazer o He liquefeito abaixo da barreira tecnológica de 1K, imposta pelos processos de resfriamento mecânico disponíveis até então. O modelo proposto para o efeito magnetocalórico é interessante principalmente por ser possível estabelecer uma analogia com os processos de resfriamento utilizados nos ciclos de compressão e expansão dos gases.

Aproximadamente seis anos após a publicação de seu artigo teórico de 1927, o próprio Giauque, juntamente com D. P. MacDougall, obteve temperaturas abaixo de 1K por meio da desmagnetização adiabática do sal paramagnético $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [5]. Tal processo é utilizado até hoje em aplicações que necessitam de He liquefeito em temperaturas abaixo de 1K, bem como em liquefatores de ciclo fechado para fornecer He liquefeito a equipamentos.

Contudo, mesmo tendo sucesso em baixas temperaturas, o uso da refrigeração por efeito magnetocalórico em temperatura ambiente só foi proposto em 1976, por G. V. Brown [6]. Nas décadas seguintes, o efeito magnetocalórico foi identificado em diversos outros materiais, sendo o mais notável deles o gadolínio, utilizado até hoje como referência em termos de valores para as quantidades magnetocalóricas, que definiremos na seção 2.1.2.

Em 1997, V. K. Pecharsky e K. A. Gshneidner Jr. [7] observaram em amostras de $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ uma variação de entropia dez vezes maior que as observadas até então, capaz de produzir variações de temperatura da ordem de 15°C . A esse fenômeno deram o nome de **Efeito Magnetocalórico Gigante**. Esta descoberta deu início a uma corrida em busca de materiais para aplicações tecnológicas, como a refrigeração magnética em temperaturas próximas da ambiente.

Mais recentemente, em 2004, S. Gama e colaboradores [8] observaram um efeito magnetocalórico ainda maior em amostras de MnAs sob pressão (2,23 kbar) tendo reportado uma variação de entropia muito superior à observada no sistema $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ e aproximadamente uma ordem de grandeza superior à observada em outros materiais que apresentam EMC gigante. Este efeito foi batizado pelo grupo como **Efeito Magnetocalórico Colossal**. Uma descrição completa do efeito magnetocalórico colossal ainda não foi alcançada, embora grupos teóricos colaboradores do grupo de S. Gama tenham proposto modelos [9].

Assim como no caso do EMC gigante, o modelo proposto para o EMC colossal supõe uma transição de fase magnética acoplada a uma transição de fase cristalográfica para explicar a maior variação da entropia. O processo pelo qual as transições de fase

proporcionam um aumento na variação da entropia será discutido em maior detalhe na seção 2.1.2.

2.1.2 – Descrição termodinâmica

Para entender o efeito magnetocalórico no âmbito dos processos termodinâmicos envolvidos, devemos inicialmente considerar a entropia de materiais que se acoplam a um campo magnético externo (H).

Utilizando a propriedade aditiva da entropia, podemos escrevê-la como a soma de três contribuições distintas: S_L , correspondente à rede cristalina, S_E , correspondente aos elétrons e S_M , que é a entropia associada à subrede magnética. Assim, a entropia total do sistema é escrita como:

$$S(H, T) = S_L(T) + S_E(T) + S_M(H, T) \quad (2.1.1)$$

Embora o modelo acima seja uma simplificação, ele é adequado ao caso de paramagnetos, por exemplo. Já no caso de materiais que apresentam magnetismo itinerante, por exemplo, a entropia associada aos elétrons também dependerá do campo magnético. Contudo, sempre será possível separar a entropia em uma parte que depende de H e outra que depende apenas da temperatura.

Uma vez estabelecida a possibilidade de se separar a entropia em duas componentes, sendo apenas uma dependente do campo magnético, consideremos dois processos termodinâmicos que são fundamentais para o entendimento do efeito magnetocalórico: a magnetização (ou desmagnetização) isotérmica e a magnetização (ou desmagnetização) adiabática.

Na magnetização adiabática um campo magnético é aplicado sobre a amostra sem que haja transferência de calor. Assim, a entropia total do sistema se conserva e temos:

$$\begin{aligned} (a) \Delta S &= \Delta(S_L + S_E) + \Delta S_M = 0 \\ (b) \Delta(S_L + S_E) &= -\Delta S_M \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

Como a entropia magnética de um sistema diminui com o aumento da magnetização a entropia associada à rede cristalina e aos elétrons deve aumentar. A entropia, na termodinâmica, é definida como uma função estritamente positiva e, como o teorema de Nernst exige que $S(T=0) = 0$, vemos que para que o termo à esquerda na equação 2.1.2.b aumente, é preciso que a temperatura aumente.

Este aumento da temperatura foi observado por Warburg em 1881, como já mencionado na seção 2.1.1. É fácil perceber que em uma desmagnetização o inverso ocorre, com a entropia magnética aumentando e a temperatura do sistema diminuindo. Este fenômeno, juntamente com o que descreveremos a seguir, constitui o cerne da técnica de resfriamento por desmagnetização adiabática.

Na magnetização isotérmica o sistema é magnetizado em contato com um reservatório térmico, de forma que os termos da entropia total que dependem somente da temperatura se mantêm constantes. Assim, ocorre uma variação de entropia que depende exclusivamente do termo magnético. O efeito magnetocalórico é usualmente caracterizado em termos de uma ou das duas quantidades apresentadas acima: uma variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} ou uma variação isotérmica da entropia ΔS_{iso} .

É possível escrever tanto ΔS_{iso} quanto ΔT_{ad} em mais detalhes lançando mão das relações termodinâmicas de Maxwell. Desejamos, mais especificamente, escrever equações que dependam da magnetização e da variação do campo magnético aplicado. Assim, é natural que utilizemos a seguinte relação¹:

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (2.1.3)$$

Usando a relação 2.1.3, podemos reescrever ΔS_{iso} :

¹ A relação 2.1.3 pode ser obtida como uma relação de Maxwell a partir da energia livre de Gibbs $\Phi(S, V, M)$. Para uma dedução completa, ver [10].

$$\begin{aligned}
\Delta S_{iso} &= \int_{H_0}^{H_f} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \\
&= \int_{H_0}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH
\end{aligned} \tag{2.1.4}$$

Para escrever ΔT_{ad} em termos de M e H é preciso um pouco mais de manipulação. Primeiramente devemos escrever a derivada parcial da temperatura em função do campo, a entropia constante, de forma a forçar o aparecimento do termo à direita na relação 2.1.3. Assim, temos:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S &= - \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_H \\
C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H &\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \tag{2.1.5} \\
&\Downarrow \\
\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S &= - \left(\frac{T}{C_H} \right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H
\end{aligned}$$

Fazendo uso do resultado obtido em 2.1.5, onde C_H é a capacidade térmica a campo constante, temos então:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_0}^{H_f} \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \tag{2.1.6}$$

Note que todos os termos dentro da integral da equação 2.1.6 podem ser funções explícitas do campo magnético aplicado. De fato, como veremos a seguir, tanto para sistemas paramagnéticos quanto para sistemas ferromagnéticos a magnetização é sempre uma função explícita do campo aplicado.

Antes de passarmos a uma análise mais detalhada do comportamento da magnetização em sistemas paramagnéticos e ferromagnéticos, podemos extrair alguma informação das

equações 2.1.4 e 2.1.6. Primeiramente observamos que, no caso de uma capacidade térmica C_H independente do campo aplicado, temos:

$$\Delta T_{ad} = -\frac{T}{C_H} \Delta S_{iso} \quad (2.1.7)$$

mostrando a ligação intrínseca entre as duas quantidades utilizadas para caracterizar o efeito magnetocalórico.

A equação 2.1.7 é tentadoramente simples e, de fato, foi proposta mais de uma vez (referências 17-19 e 23 em [10]). Contudo, Pecharsky e Gschneidner [10] demonstraram que ela se contradiz por princípio e que o método correto para o cálculo de ΔT_{ad} é o da equação 2.1.6.

Aplicaremos as definições apresentadas acima ao caso dos ferromagnetos, dando especial atenção à transição de fase magnética. Devido ao fato de a magnetização $M(H,T)$ em ferromagnetos ser dada, de forma geral, por uma equação transcendente [11] um tratamento em termos da magnetização seria pouco proveitoso e muito complicado. Assim, é mais interessante trabalhar em termos de transições de fase.

Assim, dividiremos o tratamento dado aos ferromagnetos em dois sub-grupos, relativos às transições de primeira e segunda ordem. A principal vantagem dessa classificação é que a principal diferença entre os grupos está justamente no comportamento de $M(H,T)$ e de sua derivada. A transição de fase de primeira ordem se caracteriza por uma descontinuidade na magnetização. Já na transição de segunda ordem esta varia de forma contínua.

Uma transição de fase puramente magnética é sempre de segunda ordem. Para que um sistema sofra uma transição de primeira ordem as duas fases devem ter a mesma energia livre de Gibbs na temperatura de transição. A energia livre de Gibbs de uma fase ferromagnética não é igual à da fase paramagnética se considerarmos que todos os outros termos da energia livre são iguais nas duas fases, como seria de se esperar de uma transição de fase puramente magnética. Assim, a maioria dos modelos teóricos sobre o magnetismo trata de transições de fase de segunda ordem.

Para que seja possível uma transição magnética de primeira ordem, ela não pode ser originada apenas da contribuição relativa ao acoplamento magnético entre o sistema e o campo externo na energia livre de Gibbs. Ao admitirmos a possibilidade de uma segunda transição de fase em uma temperatura próxima, podemos encontrar casos em que uma fase paramagnética e uma fase ferromagnética tenham a mesma energia livre de Gibbs.

De fato, o que se observa em compostos magnéticos que apresentam transições de fase de primeira ordem, é a associação de uma transição de fase estrutural ocorrendo simultaneamente à transição de fase magnética. Esta transição de fase magneto-estrutural é de primeira ordem. Os modelos que descrevam transições de fase magneto-estruturais, tanto nas abordagens microscópicas quanto nas macroscópicas, são essencialmente fenomenológicos e específicos para cada material. Discutiremos, brevemente, na seção 2.2.3 um modelo macroscópico para o comportamento magnético do $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$.

2.1.3 – Considerações sobre medidas experimentais de ΔT_{ad} e ΔS_{iso}

Há duas opções para se medir ΔT_{ad} e ΔS_{iso} experimentalmente. A primeira é proceder com medidas diretas das duas quantidades, ou seja, medindo o valor da temperatura a cada incremento de campo magnético entre H_i e H_f . Esta abordagem, embora pareça ser a mais adequada, incorre em erros experimentais muito maiores do que os métodos indiretos [10].

Na categoria de medidas indiretas do EMC temos as medidas de magnetização em função do campo aplicado a temperatura constante para diferentes temperaturas e as medidas de calor específico a campo constante. Concentraremos nossa discussão nos métodos indiretos, mais especificamente no método que faz uso apenas da magnetometria, uma vez que esta é a técnica utilizada ao longo deste trabalho.

Para que se possa caracterizar o efeito magnetocalórico a partir de medidas de magnetização da amostra, o melhor caminho pareceria realizar medidas de $M \times T$ a campo constante para vários campos e resolver numericamente a equação 2.1.4.

Contudo, a estabilização da temperatura é o processo mais demorado em medidas de magnetização. Dessa forma, realizar medidas de $M \times H$ a temperatura constante é o meio mais eficiente para a caracterização do efeito magnetocalórico via magnetometria.

O caminho seguido para o cálculo do EMC, utilizando-se curvas isotérmicas de $M \times H$, é analisado em detalhe por V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. em [10]. A seguir discutiremos os passos principais do processo de análise dos dados.

Em todo o processo de medida do efeito, deve-se levar em consideração o erro associado às medidas e como este será transferido ao efeito magnetocalórico calculado numericamente. Para chegar ao valor do erro trazido ao EMC calculado pelas escolhas feitas durante as medidas experimentais, veremos primeiramente como $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ pode ser calculado a partir de duas isotermas.

Neste caso, o valor calculado será $\Delta S_M(T_{\text{méd}})_{\Delta H}$ para a temperatura média entre as duas isotermas, $T_{\text{méd}} = (T_1 + T_2)/2$. A variação de campo magnético é a mesma nas duas amostras (ΔH) e o incremento no campo magnético durante a medida das curvas é o mesmo, δH .

$$\Delta S_M(T_{\text{méd}})_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(H)_{T_{\text{méd}}}}{\partial T} \right) dH \quad (2.1.12)$$

Na integração numérica, utilizando-se a regra do trapézio para n intervalos de campo δH , temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M}{\partial T} &\rightarrow \frac{\delta M}{\delta T}; dH \rightarrow \delta H \\ &\Downarrow \\ \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(H)_{T_{\text{méd}}}}{\partial T} \right) dH &\rightarrow \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \left[\frac{\delta M_1 + \delta M_n}{\delta T} \delta H + 2 \left(\frac{\delta M_k}{\delta T} \right) \delta H \right] \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

Na equação 2.1.13, o fator $\frac{1}{2}$ aparece devido à regra do trapézio e o fator 2 que multiplica todos os termos exceto δM_1 e δM_n surge devido à dupla contagem que surge

ao se colocar n trapézios lado a lado na integração. Como δH e δT são constantes devido à definição de como foi realizada a medida, podemos reescrever 2.1.13 como:

$$\Delta S_M(T_{méd})_{\Delta H} = \frac{\delta H}{2\delta T} \left[(\delta M_1 + \delta M_n) + \sum_{k=1}^n 2(\delta M_k) \right] \quad (2.1.14)$$

A partir da equação 2.1.14, partiremos para calcular o erro acumulado durante a integração numérica. De acordo com [10] o erro acumulado pode ser calculado utilizando-se:

$$\sigma |\Delta S_M(T_{méd})_{\Delta H}| = \frac{1}{2\delta T} \left\{ \left| \delta H \right| \times \left(\sigma M_1 + \sigma M_n + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \sigma M_k \right) + \right. \\ \left. \left(|\delta M_1| \sigma H_1 + |\delta M_n| \sigma H_n + 2 \sum_{k=2}^{n-1} |\delta M_k| \sigma H_k \right) \right. \\ \left. + 2 |\Delta S_M(T_{méd})_{\Delta H}| \times (\sigma T_1 + \sigma T_2) \right\} \quad (2.1.15)$$

A expressão 2.1.15 mostra a clara influência da escolha dos valores de δH e δT no erro acumulado após a integração numérica. Valores muito pequenos para δT causarão um aumento generalizado no erro, devido ao termo $1/2\delta T$ que multiplica toda a expressão. No caso do segundo termo na soma o aumento em δT seria compensado por uma diminuição em δM . Já para variações em δH , o principal efeito seria no segundo termo, uma vez que a diminuição de δH acarreta um aumento em n e, dessa maneira, na soma dos erros presente no segundo termo.

Embora seja aparentemente desejável que tanto δT quanto δH sejam grandes, estes não podem ser tão grandes que a aproximação da integral pelo somatório da equação 2.1.13 não seja mais válida. Assim, é preciso encontrar um equilíbrio entre a validade da aproximação e o aumento do erro acumulado no cálculo de $\Delta S_M(T_{méd})_{\Delta H}$.

2.2 – A família de compostos intermetálicos $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$

A família de compostos $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$, bem como a de compostos do tipo $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ surgiu do desejo de se obter um composto com alta densidade de átomos de Fe na estrutura NaZn_{13} (grupo de espaço $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$) e foi primeiramente estudada em [14]. A possibilidade de se obter o composto binário intermetálico LaCo_{13} , o único binário de terra rara e metal de transição estável que possui o grupo de espaço desejado, inspirou a busca do LaFe_{13} .

Contudo, tal composto não é estável, como pode ser observado na presença de um gap de miscibilidade no diagrama de fase binário La-Fe, mostrado na figura 2.2.1. Uma justificativa formal para a instabilidade intrínseca do composto LaFe_{13} foi apresentada por Chang *et al.* em [15].

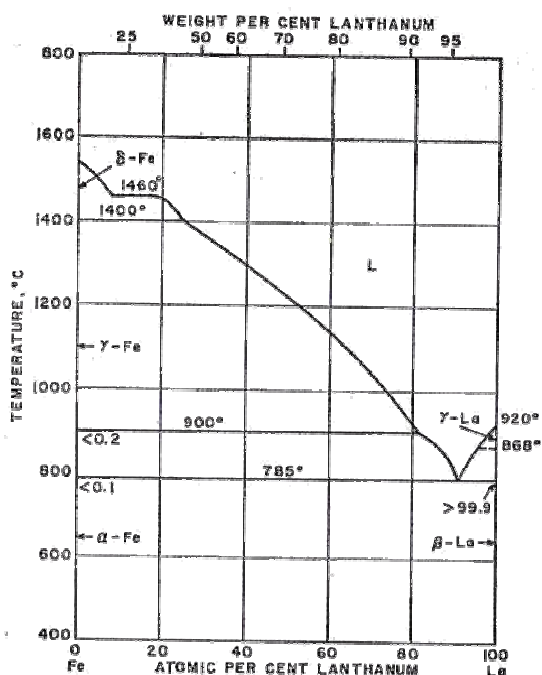


Fig 2.2.1 – Diagrama de fases do binário La-Fe, de [16]

2.2.1 – Características microestruturais

Como vimos, o sistema RT_{13} não é estável para qualquer combinação exceto $R = \text{La}$ e $T = \text{Co}$. O sistema quase-binário $\text{La}(\text{T}_x\text{M}_{1-x})_{13}$, sendo $T = \text{Co}$ ou Fe e $M = \text{Al}$ ou Si , contudo, é estável em duas estruturas cristalinas diferentes: $\text{Fm}\bar{3}c$, cúbica, e $I4/mcm$, tetragonal [15], dependendo da concentração de Al ou Si presente. De acordo com a referência [10] em [15] para $0,80 \leq x \leq 0,89$ a estrutura estável é a $\text{Fm}\bar{3}c$ e para $0,62 \leq x \leq 0,75$ a estrutura em que o sistema se cristaliza é a $I4/mcm$. Este fato indica que os átomos M não apenas estabilizam o composto quase-binário como também influenciam suas propriedades físicas, uma vez que são fatores determinantes não apenas no grupo de espaço da estrutura cristalina mais estável como também no parâmetro de rede desta (referência) e inclusive no tipo de comportamento magnético assumido pelo composto.

No caso dos compostos $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ os átomos de Si ocupam preferencialmente o sítio 96i. Chang *et al.* [15] argumentam que esta preferência está intrinsecamente ligada à estabilidade do composto. O sítio 8b é o único da estrutura que não tem nenhum vizinho ocupando um sítio 8a, que é ocupado pelos átomos de La .

Dessa forma, os átomos de Fe que ocupam o sítio 8b, identificados como Fe_I são cercados, em média, por $11+x$ átomos de Fe ocupando o sítio 96i e identificados como Fe_{II} . Essa coordenação é a responsável pelo comportamento ferromagnético da amostra.

Como o potencial de ligação entre La e Si é muito mais favorável que o Fe-Si e principalmente La-Fe , os átomos de Si ocupam sítios onde possam estar próximos de átomos de La . Cada átomo em um sítio 96i tem como vizinhos 9 átomos de sítios 96i, 1 átomo no sítio 8b e 2 átomos no sítio 8a, fazendo deste o sítio com mais átomos de La como primeiros vizinhos [15].

A adição de átomos de Si no sítio 96i provoca uma diminuição no parâmetro de rede do composto, ocasionada pela aproximação entre os icosaedros em cujos vértices estão os sítios 96i. Tal aproximação é devida ao fato de que na junção de um grupo de quatro icosaedros se encontra um átomo de La , no sítio 8a, como mostra a Fig. 2.2.1.

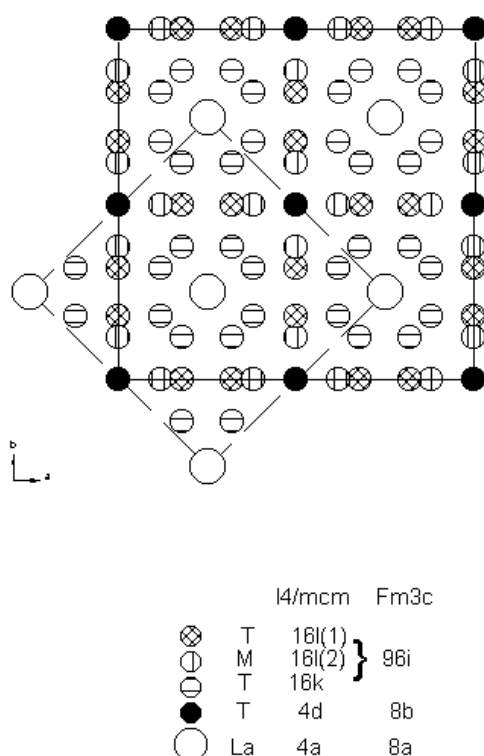


Fig. 2.2.1 – Representação esquemática das estruturas $Fm\bar{3}c$ e $I4/mcm$, de [15]

A entalpia de mistura (referência [16] em [17]) entre La e Si é de -58 kJ mol^{-1} [17] enquanto para Fe-Si ela vale -34 kJ mol^{-1} [17]. Assim, a aproximação dos átomos de Si em direção aos átomos de La é mais favorável.

Contudo, como cada icosaedro está cercado por 4 átomos de La, a distância entre o centro do icosaedro, onde se situa o sítio 8b, e os vértices aumenta, como é de fato observado experimentalmente [17]. A mudança na distância média entre átomos de Fe_I - Fe_{II} , como mostrada acima, terá reflexos no comportamento magnético do composto, como veremos na seção 2.2.3.

A variação observada no parâmetro de rede para diferentes concentrações de Si foi de $0,022 \text{ \AA}$ para uma variação de $(1-x) = 0,12$ para $0,2$. Já a mudança na distância entre os átomos do sítio 8b e os do sítio 96i foi de $0,03 \text{ \AA}$ para a mesma variação na concentração de Si [17]. A aparente contradição de um aumento na distância entre os sítios 8b e 96i maior que a diminuição do parâmetro de rede pode ser facilmente entendida. O parâmetro de rede na estrutura $NaZn_{13}$ corresponde ao dobro da menor

distância entre dois sítios 8b. Assim, a variação de parâmetro de rede aproxima os sítios de apenas 0,011 Å. A variação na distância entre os sítios 8b e 96i, contudo, permanece a mesma, já que cada sítio 8b é cercado por 12 sítios 96i. Contudo, o raio da esfera que circunscreve o icosaedro em cujos vértices se encontram os sítios 96i vale menos da metade da distância entre dois sítios 8b, tanto antes quanto depois da contração da rede. Dessa forma, não há nenhum problema na expansão dos icosaedros formados pelos sítios 96i ao mesmo tempo que a rede se contrai.

2.2.2 – Método de síntese

O composto quase-binário $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ é sintetizado a partir da fusão de seus elementos constituintes em alta temperatura e em atmosfera controlada, geralmente em fornos a arco. Uma atmosfera livre de oxigênio é especialmente importante devido à facilidade com que todos os componentes do intermetálico oxidam. Contudo, mesmo em amostras feitas em atmosfera controlada há a presença de outras fases, especialmente do tipo La-Si e Fe-Si, uma vez que a entalpia de formação de fases La-Fe é desfavorável (como já mencionado na justificativa para a não existência de uma fase LaFe_{13}).

Tal fato é observado freqüentemente em difratogramas de amostras de compostos $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$, como por exemplo em [18], e para eliminar tais fases espúrias é comum que o material seja submetido a um tratamento térmico com o objetivo de promover a homogeneização de todo o material na fase intermetálica desejada inicialmente.

2.2.3 – Comportamento magnético

Os compostos da família $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ apresentam comportamento ferromagnético com transição para uma fase paramagnética em uma grande faixa de temperaturas [14, 17-21]. A temperatura desta transição de fase, como veremos, é fortemente influenciada pela concentração de Si no composto.

O ferromagnetismo em sólidos pode ter duas origens. O chamado ferromagnetismo localizado origina-se das interações de troca entre spins fixos nos átomos da rede cristalina. Já o ferromagnetismo chamado itinerante origina-se da interação entre os spins dos elétrons livres das bandas de valência em ligas e compostos intermetálicos, como é o caso dos compostos estudados neste trabalho.

A largura W das bandas de valência nestes compostos, de acordo com os cálculos de Heine ([22] *apud* [23]) segue uma relação do tipo W (proporcional) r^{-5} , sendo r a separação entre os átomos da rede. Tal relação implicará em uma dependência entre o magnetismo e a estrutura cristalina, como veremos mais adiante. Discutiremos agora o caso dos metais 3d, como é o caso do Fe, seguindo o desenvolvimento feito por Buschow e de Boer [24].

Primeiramente modelamos um sólido com bandas retangulares, de forma que a densidade de estados $N(E)$ seja constante ao longo da largura de banda W . No caso da maioria dos elementos 3d as bandas não estão completamente cheias. Contudo, *a priori* não há preferência entre spins no estado $|+\rangle$ e spins no estado $|-\rangle$ na ocupação da banda. Dessa forma, as sub-bandas correspondentes aos dois estados de spin têm ocupações iguais.

É possível, contudo, definir uma interação de troca efetiva para os elétrons na banda. Surge então uma competição entre o ganho de energia causado pela mudança na ocupação de uma das sub-bandas e a diminuição na energia ocasionada pelo alinhamento paralelo dos spins eletrônicos. O fator determinante nessa competição é a magnitude da energia de interação efetiva U_{ef} .

Caso a n_+ elétrons ocupem a sub-banda do estado correspondente e n_- ocupem a outra sub-banda, a energia resultante da interação efetiva entre os elétrons será dada por $U_{ef}n_+n_-$. Evidentemente o estado de menor energia será aquele que tiver o menor valor para o produto $n_+ n_-$.

A energia magnética é reduzida de um dado ΔE ao se deslocar elétrons de uma banda para a outra. Este valor corresponde, considerando que a banda que recebeu elétrons tem n_1 elétrons a ocupando e a banda que doou elétrons ficou com n_2 :

$$\begin{aligned}\Delta E &= U_{ef} n_1 n_2 - U_{ef} \frac{1}{4} n^2 \\ &= U_{ef} \frac{1}{2} n(1+2p) \frac{1}{2} (1-2p) - U_{ef} \frac{1}{4} n^2 \quad (2.2.1) \\ &= -U_{ef} n^2 p^2\end{aligned}$$

Na equação 2.2.1 p é a fração de elétrons transferidos de uma sub-banda para a outra, de forma que, sendo n_1 o número de elétrons da sub-banda mais ocupada e n_2 o da menos ocupada, temos:

$$2pn = n_1 - n_2 \quad (2.2.2)$$

O fator 2 surge porque a diferença entre o número de elétrons nas sub-bandas após a transferência é o dobro do número de elétrons transferidos de uma para a outra.

A energia de troca é sempre favorável à transferência de elétrons de uma sub-banda para a outra. O alinhamento de todos os spins eletrônicos só não ocorre porque o aumento na ocupação de uma sub-banda provoca um aumento na energia do sistema. No caso do preenchimento até uma nova energia δE pouco maior que a energia de Fermi pelos elétrons que se deslocam de uma banda para a outra, a banda que recebeu elétrons terá energia $n_1(E_F + \delta E)$ e a que perdeu elétrons $n_2(E_F - \delta E)$.

A diferença de energia, dada por $\delta E(n_1 - n_2)$ é o dobro da energia gasta para deslocar os elétrons acima da energia de Fermi na banda receptora. A quantidade $\frac{1}{2} (n_1 - n_2)$ que surge na perda de energia para se transferir elétrons de uma banda à outra é exatamente a quantidade de elétrons transferidos.

A variação total de energia será então a soma das contribuições da interação de troca e da energia associada à mudança de sub-banda. O resultado é a equação 2.2.3:

$$\Delta E = \Delta E_C + \Delta E_M = \frac{n^2 p^2}{N(E_F)} [1 - U_{ef} N(E_F)] \quad (2.2.3)$$

Vemos então que, para que o valor de ΔE seja o mínimo há duas opções. Caso $U_{ef}N(E_F)$ seja menor que 1, o mínimo será para o caso $p = 0$. Quando $U_{ef}N(E_F) > 1$, o mínimo será para o maior valor possível de p . Este é o chamado critério de Stoner, que condiciona o aparecimento de ferromagnetismo à inequação $U_{ef}N(E_F) > 1$ ser satisfeita pelo material.

No modelo de bandas quadradas, a fração de elétrons transferidos será aquela que preenche completamente a sub-banda receptora (no caso de $n > 5$ em elementos do grupo 3d) ou esvazia completamente a sub-banda doadora (no caso de elementos do grupo 3d com $n < 5$). Este modelo não é capaz de prever, contudo, o caso do ferromagnetismo fraco. Neste tipo de ferromagnetismo p nem todos os elétrons passam de uma banda para a outra mesmo quando a banda receptora ainda pode aceitar mais elétrons. Tal fato só pode ser explicado quando se admite que $N(E_F)$ não é constante ao longo da banda e que pode haver um ponto em que o critério de Stoner não é mais satisfeito.

Veremos a seguir o efeito que a adição de elementos do grupo das terras raras, chamados também de elementos 4f, tem sobre o comportamento do magnetismo itinerante dos metais de transição 3d. Segundo Buschow e de Boer [24] a adição de uma sub-rede de elementos 4f confere aos materiais propriedades interessantes, como alta anisotropia magneto-cristalina e alta magnetostrição.

No caso dos compostos que estudaremos temos também uma grande densidade de momentos magnéticos, uma vez que a estrutura $Fm\bar{3}c$ comporta 8 fórmulas unitárias de $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ por célula unitária. No caso de $x = 0,13$ isso significa 90,48 átomos de Fe em um volume de aproximadamente $131,5 \text{ \AA}^3$ ou 0,69 átomo de Fe por $\text{\AA}^3$ contra 0,24 átomo de Fe por $\text{\AA}^3$ na estrutura cristalina do α -Fe.

Estes se combinam a características dos materiais compostos de elementos 3d, como alta temperatura de ordenamento ferromagnético. De fato, a combinação de grande magnetostrição, alta temperatura de ordenamento e grandes densidades de momento

magnético é extremamente favorável ao aparecimento de um grande efeito magnetocalórico.

Analisaremos então as condições que permitem o acoplamento entre o magnetismo itinerante dos elementos 3d ao magnetismo localizado das terras raras 4f. Para tanto, seguiremos o tratamento dado por Brooks e Johansson [26].

Nas terras raras há a formação de uma banda 5d estreita que, ao contrário da banda 3d dos metais de transição, não satisfaz o critério de Stoner. Dessa forma, a banda 5d não possui momento magnético próprio. Ela, contudo, interage tanto com a banda 3d do metal de transição quanto com os níveis 4f dos átomos de terra rara. No sólido ocorre a ocupação de níveis da banda 3d por elétrons originários da banda 5d e vice-versa devido à hibridização dos níveis.

Esta ocupação, contudo, não é uniforme entre as duas sub-bandas de spin devido à assimetria causada pela interação de troca na banda 3d, causando uma ocupação maior de uma das duas sub-bandas por elétrons originários da outra sub-banda 3d e deixando menos espaço para elétrons originários da banda 5d. O inverso ocorre na ocupação da banda 5d por elétrons da banda, fazendo com que haja o aparecimento de um momento magnético antiparalelo ao da banda 3d na banda 5d.

No caso específico de um sistema onde o acoplamento é entre La e Fe, ocorre uma redução do momento magnético total em relação ao momento magnético da banda 3d do Fe. Isso porque o La não apresenta momento magnético na banda 4f, que é vazia.

Sabe-se que os compostos intermetálicos $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$, assim como o $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{x1-x}\text{Si}_x)_4$ e outros compostos que apresentam transição de fase magnética de primeira ordem, sofre uma transição estrutural em uma temperatura próxima daquela da transição magnética, ocasionando assim uma transição magneto-estrutural. Como já discutido acima, na seção 2.1.2, é esta junção de duas transições de fase que tornam a transição magnética de ferro para paramagneto uma transição de primeira ordem.

No caso do $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ há uma contração da rede cristalina acima de uma determinada temperatura. Como discutido em [27], essa contração proporciona uma

variação adicional de entropia e a combinação das variações da entropia magnética e da entropia estrutural é a quantidade efetivamente observada.

Além de apresentarem magnetismo itinerante, os compostos $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ também apresentam metamagnetismo, ou seja, passam por uma transição de fase magnética induzida por campo, em vez de temperatura. Esta transição está associada ao duplo mínimo na energia livre de Gibbs para o composto, relativos às fases ferro e paramagnéticas. Tanto a temperatura quanto o campo magnético são capazes de tornar um dos mínimos o mínimo global, ocasionando uma transição de fase. Uma discussão mais profunda do metamagnetismo dos compostos $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ pode ser encontrada em [19, 20].

Referências bibliográficas

1. Warburg, E., *Magnetische untersuchungen*. Ann. Phys., 1881. **13**: p. 141.
2. Potter, H.H., *The Magneto-caloric effect and other magnetic phenomena in iron*. Proc. Roy. Soc., 1934. **146**: p. 362-387.
3. Debye, P., Ann. Phys. (Leipzig), 1926: p. 1154.
4. Giauque, W.F., *A thermodynamic treatment to certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute*. J. Am. Chem. Soc., 1927. **49**(8): p. 1864-1870.
5. Giauque, W.F. and D.P. MacDougall, *Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$* . Phys. Rev., 1933. **43**: p. 768.
6. Brown, G.V., *Magnetic heat pumping near room temperature*. J. Appl. Phys., 1976. **47**(8): p. 3673-3680.
7. Pecharsky, V.K. and K.A.G. Jr., *Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$* . Phys. Rev. Lett., 1997. **78**(239): p. 4494-4497.
8. Gama, S., et al., *Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs*. Phys. Rev. Lett., 2004. **93**: p. 237202.
9. Ranke, P.J.v., et al., *Analytical model to understand the colossal magnetocaloric effect*. Phys. Rev. B, 2005. **71**: p. 054410.
10. Pecharsky, V.K. and K.A.G. Jr., *Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity*. J. App. Phys., 1999. **86**(1): p. 565-575.
11. Buschow, K.H. and F.R.d. Boer, 4.2 - *Ferromagnetism*, in *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, Kluwer Academic Publishers. p. 22-24.
12. Callen, H.B., 10.3 - *Order parameters and critical exponents*, in *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. 1985, John Wiley & Sons: New York Chichester Brisbane Toronto Singapore. p. 264.
13. Callen, H.B., 10.4 - *Classical theory in the critical region - Landau theory*, in *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. 1985, John Wiley & Sons: New York Chichester Brisbane Toronto Singapore. p. 268.
14. Palstra, T.T.M., et al., *Study of the critical behaviour of the magnetization and electrical resistivity in cubic $La(Fe, Si)_{13}$ compounds*. J. Magn. Magn. Mater., 1983. **36**(3): p. 290-296.

15. Chang, H., et al., *Theoretical study of phase forming of NaZn13-type rare-earth intermetallics*. J. Phys.: Condens. Matter, 2003. **15**: p. 109–120.
16. Elliot, R. P., *Constitution of binary alloys, 1st supplement*. 1965, McGraw-Hill Book Company: New York Saint Louis San Francisco Toronto London Sidney. p. 417-418.
17. Liu, X.B., Z. Altounian, and D.H. Ryan, *Structure and magnetic transition of LaFe_{13-x}Si_x compounds*. J. Phys. Cond. Mat., 2003. **15**: p. 7385-7394.
18. Rocco, D.L., *Síntese e Avaliação do Efeito Magnetocalórico de Cerâmicas Manganitas e do Sistema La-Fe-Si.*, in *Departamento de Física Aplicada*. 2006, Unicamp: Campinas.
19. Fujita, A., Y. Akamatsu, and K. Fukamichi, *Itinerant electron metamagnetic transition in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ intermetallic compounds*. J. App. Phys., 1999. **85**(8): p. 4756-4758.
20. Fujita, A., et al., *Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ compounds*. Phys. Rev. B., 2001. **65**: p. 01410-1-6.
21. Zhao-hua, C., et al., *Mössbauer effect probe of field-induced magnetic transition in LaFe_{13-x}Si_x intermetallic compounds*. App. Phys. Lett., 2004. **85**(10): p. 1745-1747.
22. Heine, V., Phys. Rev., 1967. **153**: p. 637.
23. Buschow, K.H.J. and F.R. deBoer, 7- *Itinerant-Electron Magnetism*, in *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, Kluwer Academic Publishers: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. p. 73.
24. Buschow, K.H.J. and F.R. deBoer, 7 - *Itinerant-Electron Magnetism*, in *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, Kluwer Academic Publishers: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. p. 63-73.
25. Buschow, K.H.J. and F.R.d. Boer, 7.4 - *Intersublattice coupling in alloys of Rare Earths and 3d metals*, in *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, Kluwer Academic Publishers. p. 70-73.
26. Brooks, M.S.S., O. Eriksson, and B. Johansson, *3d-5d band magnetism in rare earth transition metal intermetallics: LuFe₂*. J. Phys.: Condens. Matter, 1989. **1**: p. 5861-5874.

27. Jia, L., *et al.*, *Entropy changes associated with the first-order magnetic transition in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$* . J. Appl. Phys., 2006. **100**: p. 123404.

Capítulo 3

Técnicas de produção e caracterização de amostras

“By far the best proof is experience”
Sir Francis Bacon

Neste capítulo faremos uma revisão da teoria envolvida nas técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Daremos especial atenção aos aspectos mais relevantes de cada técnica para a caracterização dos compostos da família $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$.

3.1 – Sinterização

A discussão aqui apresentada sobre os processos envolvidos na sinterização de pós é baseada no livro *SINTERING THEORY AND PRACTICE* de R. M. German, publicado em 1996 pela editora Wiley & Sons.

3.1.1 – Definições

O processo de sinterização ocorre normalmente a temperaturas acima da metade do valor da temperatura absoluta de fusão de um material e é caracterizado pela formação de ligações entre as partículas de um pó compactado, formando um corpo rígido. Tal processo é largamente utilizado na indústria para criar peças, sejam elas metálicas, cerâmicas ou até mesmo plásticos, com formatos e propriedades físicas adequadas à aplicação desejada. Dentre as propriedades alteradas durante a sinterização, temos especial interesse em observar a variação do comportamento magnético de compostos $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$.

Os principais parâmetros relacionados ao processo de sinterização são a razão entre a densidade do material e a densidade teórica, denominado fração volumétrica sólida e

representado como $V_S = \rho/\rho_T$, a fração volumétrica de poros, também chamada de porosidade e representada como $V_P = 1-V_S$, e o tamanho relativo do pescoço (nome dado à região de ligação entre duas partículas aproximadamente esféricas) definido como X/D , sendo X o diâmetro do pescoço e D o diâmetro médio das partículas.

Há também outras quantidades importantes, como o volume “verde” da peça a ser sinterizada, ou seja, o seu volume antes da sinterização. Este é utilizado para se medir a densificação da peça, dada por:

$$\psi = \frac{V_S - V_G}{1 - V_G} \quad (3.1.1)$$

Outra quantidade importante é a variação na área de superfície da amostra. Isso porque a sinterização tende a sempre minimizar a razão entre a superfície e o volume da peça, como explicaremos na próxima seção. Esta variação na área total de superfície é dada pelo número adimensional $\Delta S/S_0 = 1 - S/S_0$, sendo S a área de superfície em um dado momento e S_0 é a área de superfície inicial.

3.1.2 – Mecanismos de transporte de massa

A principal força motriz do processo de sinterização é a energia armazenada nas partículas de pó compactado devido à sua grande relação Superfície / Volume. Mais especificamente, pequenas partículas têm forças de tensão em sua superfície que são responsáveis pela grande energia associada à sua forma. Os processos de transporte de massa durante a sinterização tentam, portanto, minimizar a energia de superfície, provocando o aumento no volume das partículas e a suavização das superfícies.

Para entendermos melhor a força de tensão na superfície das partículas. Esta é dada pela equação de Laplace para a tensão em uma superfície curvada:

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.1.2)$$

Na equação 3.1.2 R_1 e R_2 são os raios principais de curvatura da superfície (ilustrados na Fig. 3.1.1) e γ é a energia de superfície. Para o caso específico de uma partícula

esférica, $R_1 = R_2$ e temos que $\sigma \propto R^{-1}$, de forma que quanto menor for a partícula, maior será a tensão em sua superfície. No processo de sinterização essa tensão é chamada de tensão de sinterização.

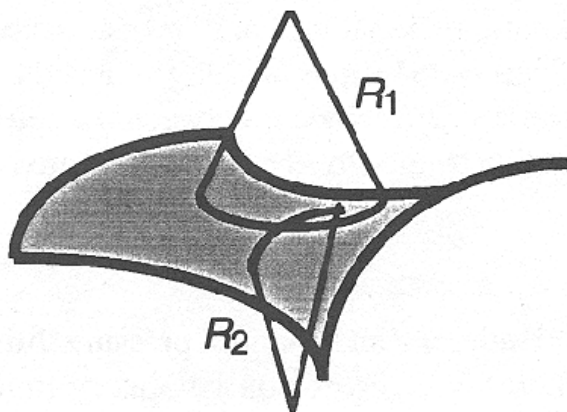


Fig. 3.1.1 – Raios principais de curvatura de uma superfície [1]

No caso de uma configuração de duas partículas ligadas por um pescoço, como a mostrada na figura 3.1.2, temos os raios de curvatura na região do pescoço definidos como: $R_1 = X/2$ e $R_2 = -X^2/4D$. O valor negativo para o segundo raio de curvatura vem da convenção de considerar negativos os raios que se situam fora da matéria. Como a superfície de um pescoço é curvada como um ponto de sela, um dos raios é positivo e o outro negativo.

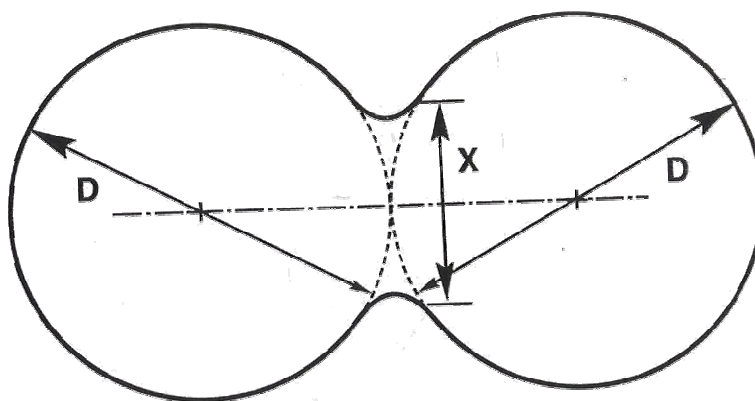


Fig. 3.1.2 – Imagem esquemática de duas esferas durante o processo de sinterização, adaptada da Fig. 3.8 em [2].

Dessa forma, a expressão para a tensão na superfície do pescoço se torna:

$$\sigma = \gamma \left(\frac{2}{X} - \frac{4D}{X^2} \right) \quad (3.1.3)$$

Vemos então que a minimização na força de tensão na região do pescoço se dá pelo crescimento do seu diâmetro, de forma que quando $X = 2D$ a tensão sobre a sua superfície é nula. O transporte de massa que proporciona tal crescimento é devido à existência de um gradiente de tensão entre a superfície longe do pescoço e a superfície daquele. Como dito anteriormente, para uma esfera $R_1 = R_2 = D/2$, de forma que em uma esfera e de forma aproximada para a superfície de uma partícula esférica ligada a outra por um pescoço, mas longe deste, o módulo da tensão será $\sigma = 4\gamma/D$, menor, portanto, que o valor da tensão no pescoço.

Este gradiente pode ser muito grande quando o valor de X ainda é pequeno, de forma que o crescimento do diâmetro dos pescoços ocorre inicialmente de forma rápida e à medida que este cresce sua velocidade de crescimento diminui. Já nos estágios finais da sinterização, a tensão se concentra nas paredes dos poros e a diminuição do tamanho destas é que acarreta uma diminuição na energia de superfície.

Estimativas do valor da tensão de sinterização variam de 0.05 a 60 MPa, sendo maiores para poros e partículas pequenas. O fato de a tensão ser medida em unidades de pressão não deve ser surpreendente, devido a γ ter unidades de energia por unidade de área (J/m^2) e o termo envolvendo os raios de curvatura ter unidades de m^{-1} , de forma que σ é de fato uma pressão (N/m^2).

Inicialmente desejávamos entender o processo de minimização da energia de superfície das partículas e terminamos por trabalhar com uma pressão que depende desta mesma energia. Embora possa parecer que nos desviamos do nosso intuito inicial, é importante lembrarmos que a energia de superfície é originada de ligações atômicas faltantes e que, à medida que a superfície se torna mais plana, este termo deverá também diminuir.

Outro fator que contribui para a diminuição de γ é a diminuição dos poros ou a coalescência destes em poros maiores, pelos processos de densificação e “coarsening”.

O último consiste do crescimento dos grãos e poros por aglutinamento, de forma que é possível que haja crescimento de grãos sem que haja densificação.

Uma vez que já conhecemos a causa do processo de transporte de massa, podemos passar à descrição destes. Primeiramente podemos distinguir duas classes de processos de transporte de massa durante a sinterização: o transporte de superfície e o transporte de bulk. Dentro da primeira classe de processos temos a evaporação seguida de condensação, a difusão pela superfície e o fluxo no volume imediatamente abaixo da superfície. Já na segunda classe, encontramos o fluxo plástico, a difusão ao longo de fronteiras de grão e também a difusão ao longo do volume, mas em regiões mais profundas.

Cada um dos processos mencionados acima domina a sinterização em uma determinada faixa de temperaturas, ligada à cinética do processo. De forma geral, processos de transporte de superfície são dominantes a baixas temperaturas e os processos de transporte de bulk são dominantes em temperaturas mais altas. A exceção é o caso do fluxo plástico que, por representar o movimento de deslocamentos ao longo do material, termina assim que as deslocamentos são eliminadas da estrutura cristalina durante o aquecimento. Descreveremos a seguir os principais processos de transporte de massa que ocorrem no caso de nossas amostras, ou seja, no caso de compactos puramente sólidos em atmosfera inerte.

3.1.2.a – Difusão superficial:

Este processo, que geralmente domina o crescimento do pescoço em temperaturas mais baixas (em relação à temperatura de fusão), se deve ao deslocamento de átomos ao longo da superfície do material. Para tanto deve-se atingir uma temperatura de ativação, que varia para cada superfície, de forma a criar uma população de átomos livres sobre a superfície que podem então se deslocar até encontrarem imperfeições, sejam elas buracos ou degraus.

O fato de a difusão superficial terminar rapidamente se deve à facilidade dos átomos para encontrar e eliminar as imperfeições, de forma a tornar o processo menos significativo em temperaturas mais altas e após algum tempo de sinterização.

3.1.2.b – Evaporação-condensação:

Alguns átomos, especialmente no caso de compostos mais voláteis, se desprendem da superfície e podem se transportar através da atmosfera de sinterização até sítios mais distantes, também eliminando imperfeições na superfície. Assim como no caso da difusão superficial, regiões convexas atuam como fontes de átomos e regiões côncavas como sumidouros. Dessa forma, o pescoço entre as partículas é uma área de deposição de átomos, já que é muito côncavo, especialmente no começo da sinterização.

Este mecanismo de transporte depende fundamentalmente da pressão de vapor dos sólidos presentes no compacto, uma vez que apenas quando esta é superada os átomos começam a se desprender da superfície.

A pressão de vapor de um sólido pode ser expressa como função da temperatura na forma $P = P_0 \exp(-Q/k_B T)$, sendo Q a energia de ativação. Dessa forma vemos que quanto maior a temperatura, menor a pressão de vapor e, portanto, mais facilmente ocorrerá o transporte por evaporação. A energia de ativação, contudo, limita esse processo em muitos casos, de forma a tornar a contribuição da evaporação menos importante ou até mesmo insignificante.

3.1.2.c – Difusão no volume:

Pode-se entender a difusão no volume como o movimento de vacâncias ao longo da rede cristalina de forma a atingir uma concentração de equilíbrio, determinada pela temperatura. Deve-se considerar também, no caso da difusão próxima à superfície, a curvatura da mesma. Nesse caso pode-se expressar a concentração de vacâncias em função da temperatura como sendo:

$$C = C_0 \left[1 - \frac{\gamma \Omega}{k_B T} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \quad (3.1.4)$$

onde C_0 é a concentração de equilíbrio, γ é a energia de superfície, Ω é o volume atômico, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Novamente R_1 e R_2 são os raios de curvatura principais da superfície.

A expressão 3.1.4 também nos indica que a região de ligação entre duas partículas é uma área com grande concentração de vacâncias, de forma a ocorrer um fluxo de matéria na direção do pescoço. Assim como nos processos anteriores, a difusão no volume também será controlada pela temperatura, já que a mobilidade das vacâncias aumenta com a temperatura. Outra fonte de vacâncias são as deslocções, frequentes em pós compactados.

Na maioria dos casos, contudo, o processo de difusão no volume não é o dominante, já que frequentemente a difusão de superfície e a difusão através de fronteiras de grão têm energias de ativação menores.

3.1.2.d – Difusão em fronteiras de grão:

Em compactos formados por partículas cristalinas, como é o caso de ligas metálicas, é comum ocorrer o encontro e junção de cristalitos de forma que seus planos não fiquem perfeitamente alinhados. Este desalinhamento torna possível o movimento de átomos ao longo da fronteira de grão até encontrar uma superfície livre. De forma geral, a energia de ativação deste tipo de difusão é menor que a da difusão no volume, mas maior que a da difusão na superfície. Assim, é comum que à medida que a superfície tem sua energia diminuída o transporte ao longo das fronteiras de grão passe a dominar sobre o transporte na superfície.

3.1.2.e – Fluxo plástico:

Chama-se de fluxo plástico o movimento de deslocções no volume do material. Ao interagir com as vacâncias “emitidas”² pelos poros, as deslocções se movem pelo material, provocando um fluxo de matéria. No caso de materiais trabalhados a frio, há

² O termo vacância emitida se refere ao movimento de massa descrito dando ênfase aos espaços vazios na rede. Na realidade, o que ocorre é o deslocamento sequencial de átomos no caminho oposto ao percorrido pela vacância “emitida”.

uma grande concentração inicial de deslocamentos, que serão gradualmente removidas da estrutura cristalina por meio do processo de tratamento térmico que ocorre nos grãos simultaneamente à sinterização. A grande tensão de sinterização no pescoço entre duas partículas atua de forma a favorecer o fluxo plástico naquela região, embora esta tensão diminua à medida que o pescoço cresce.

Evidências experimentais apontam para o fato de que a contribuição das deslocamentos para a sinterização ocorre apenas nos estágios iniciais e é favorecida por um aquecimento rápido do compacto. De fato, tempos mais longos de aquecimento favoreceriam a eliminação das deslocamentos por tratamento térmico a temperaturas que não seriam suficientes para lhes dar grande mobilidade.

3.1.3 – Microestrutura e sinterização

A microestrutura do compacto a ser sinterizado está intimamente ligada à evolução da sinterização, tanto antes do aquecimento quanto durante o processo. Um pó maleável compactado em altas pressões irá acumular deslocamentos e defeitos, bem como terá um número de coordenação maior para as partículas do que um pó mais resistente à compressão.

Durante o processo de sinterização a evolução das fronteiras de grão, característica do material que está submetido à sinterização, torna-se fator determinante à medida que o transporte de matéria passa a ocorrer principalmente através da fronteira dos grãos. É importante também conhecer a distribuição dos poros dentro do material e, no caso de compactos formados por mais de uma fase, como estas se distribuem, já que todos estes fatores influenciam a velocidade de sinterização e os processos de transporte de massa predominantes em cada região de uma amostra microestruturalmente heterogênea. Para tanto utilizaremos as técnicas descritas na seção seguinte, 3.2

3.2 – Microanálise por sonda de elétrons (EPMA) e microscopia eletrônica de varredura

3.2.1 – Microscopia eletrônica de varredura

A idéia de se utilizar elétrons para gerar imagens surgiu no início do século XX, na mesma época em que tomavam força a mecânica quântica e, mais especificamente, a idéia de que partículas de matéria também se comportavam como ondas. A principal vantagem da microscopia eletrônica sobre a microscopia óptica vem do fato de os elétrons possibilitam uma maior resolução máxima, definida como a menor distância entre dois objetos para que estes possam ser vistos como entes distintos, e determinada pelo critério de Rayleigh:

$$r = \frac{0,61 \cdot \lambda}{\mu \sin \alpha} \quad (3.2.1)$$

sendo λ o comprimento de onda, μ o índice de refração e α o semi-ângulo da abertura como definido na Fig. 3.2.1.

Vemos então que quanto menor o λ da onda difratada, maior a resolução máxima imposta pela difração. Sendo o comprimento de onda da luz da ordem de centenas de nanômetros, o valor de r fica limitado a aproximadamente 80nm quando se utilizando luz ultravioleta de 200nm e supondo um valor para $\mu \sin \alpha$ de 1,6. A constante $\mu \sin \alpha$ é chamada de abertura numérica. O comprimento de onda associado aos elétrons é dado pela equação de de Broglie corrigida pelo fator relativístico γ :

$$\lambda = \frac{h}{\gamma \cdot p} \quad (3.2.2)$$

Após substituir as constantes na equação 3.2.2 pelos seus valores numéricos e realizar algumas manipulações algébricas [3] obtemos a seguinte expressão para o comprimento de onda associado aos elétrons:

$$\lambda = \left(\frac{1,5}{V + 10^{-6} V^2} \right)^{1/2} \text{ nm} \quad (3.2.3)$$

Vemos então que para tensões de aceleração da ordem de 20 keV, como as utilizadas neste trabalho, λ é da ordem de 0,009 nm. Nessa faixa de tensões, a correção relativística introduzida com a constante γ não é importante, embora para aplicações em tensões mais elevadas, comuns em microscopia de transmissão, ela deva ser levada em conta.

Para que se possa utilizar elétrons para gerar imagens é preciso que existam três aparatos: uma fonte de elétrons, um conjunto de lentes que sejam capazes de defletir os elétrons de maneira semelhante ao que fazem as lentes de um microscópio óptico com a luz e, finalmente, um sistema que permita aos elétrons formarem uma imagem que possa ser observada.

O modelo mais simples de microscópio eletrônico seria, então, semelhante em princípio aos atuais microscópios eletrônicos de transmissão, compostos dos três aparatos citados acima, porém com muito mais refinamento do que os microscópios do começo do século XX.

A fonte de elétrons mais simples utilizada atualmente é um filamento de tungstênio pelo qual se passa uma corrente elétrica ao mesmo tempo que é gerada uma diferença de potencial entre o filamento e uma grade colocada a uma certa distância deste, como pode ser observado na Fig. 3.2.3. A corrente elétrica aquece o filamento de forma que elétrons possam ser arrancados do filamento pela diferença de potencial, chamada de tensão de aceleração, ao superarem a função trabalho do material e enviados em uma trajetória descendente por uma coluna evacuada.

Há também os canhões por emissão de campo (field emission guns), que utilizam uma ponta fina (geralmente menor que 100 nm em diâmetro) como fontes de elétrons, podendo ser utilizados tanto filamentos de tungstênio quanto cristais de LaB_6 [4]. Neles um campo elétrico é utilizado para diminuir a barreira de potencial dos elétrons no cristal de forma que estes possam tunelar para fora da estrutura cristalina e formar um feixe com brilho muito superior ao dos canhões que utilizam filamentos de tungstênio ou cristais de LaB_6 para emissão termo-iônica.

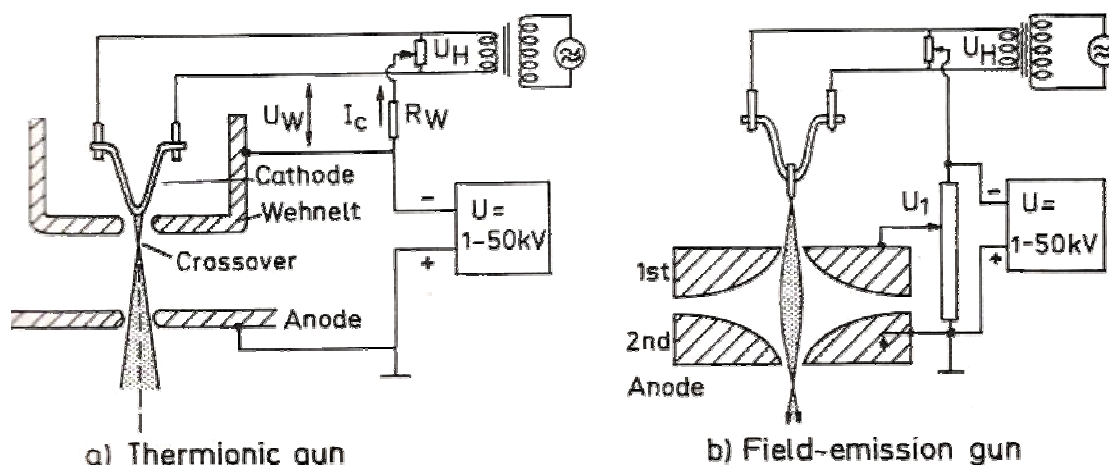


Fig 3.2.3 – Diagramas de canhões de elétrons por emissão termo-iônica e por emissão de campo, de [4]

Um vácuo de boa qualidade (geralmente inferior a 10^{-7} torr) é importante para que os elétrons do feixe gerado na fonte não sejam espalhados ao longo do caminho, embora existam atualmente microscópios capazes de operar em condições de baixo vácuo.

Para defletir os elétrons em seu caminho ao longo da coluna utilizam-se campos elétricos e magnéticos gerados em configurações de multipólos especificamente desenhadas para focalizar o feixe sobre a amostra e permitir que uma imagem nítida se forme.

Na microscopia eletrônica de transmissão o feixe permanece sempre na mesma posição, embora seja possível deslocar a amostra para se observar diferentes regiões da mesma. Já na microscopia eletrônica de varredura o feixe é deslocado pelo campo magnético gerado por bobinas específicas de forma a varrer a superfície da amostra em um campo

condizente com a ampliação escolhida. Quanto maior a ampliação, menor o campo varrido pelo feixe.

De fato, a ampliação da imagem em um microscópio eletrônico de varredura não se dá utilizando lentes, mas através da varredura sincronizada da amostra e do monitor CRT ou então do armazenamento digital da informação de intensidade. A relação de aumento será dada pela razão entre a área varrida na amostra e a área da imagem exibida, uma vez que a informação de intensidade será transportada da amostra para a imagem em uma razão de 1:1 ponto/pixel.

Na microscopia eletrônica de varredura, os elétrons que atingem a superfície da amostra são espalhados elástica e inelasticamente e coletados por dispositivos específicos para a energia com que deixam a amostra, como veremos a seguir. Os elétrons que saem da amostra com baixa energia não são necessariamente provenientes do feixe primário e podem se originar da interação destes com a matéria, através de espalhamentos múltiplos. Estes recebem o nome de elétrons secundários e são emitidos em maior número que os que saem com energia próxima à do feixe incidente, aos quais se dá o nome de elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários são utilizados principalmente para fornecer imagens da superfície de uma amostra, e trazem informações sobre o relevo da mesma. Já os retroespalhados, devido à natureza do seu espalhamento, fornecem informações sobre a massa dos elementos espalhadores.

Imagens de elétrons retroespalhados apresentam tonalidades de cinza proporcionais à massa dos átomos presentes naquela região. Átomos com números atômicos mais elevados geram mais elétrons retroespalhados e, portanto, regiões ricas em átomos de maior número atômico apresentam-se mais claras do que regiões compostas por átomos mais “leves”.

É importante ressaltar que a contagem dos elétrons retroespalhados depende fortemente da topografia da amostra. Assim, para que se possa ter uma imagem que realmente retrate as diferenças de massa atômica dos constituintes da amostra é importante que a superfície observada seja o mais plana possível. Há também casos em que elementos de

número atômico próximo apresentam contraste invertido, ou seja, o mais leve mostra-se mais brilhante que o mais pesado. A orientação cristalina de um determinado grão também pode influenciar mais ou menos fortemente no seu tom de cinza, num efeito conhecido como *channeling*.

Outro fator que influi a qualidade das imagens compostas a partir de elétrons retroespalhados é a distância entre a amostra e o detector, pois a geração de elétrons retroespalhados é menos eficiente do que a geração de elétrons secundários. Devido ao posicionamento usual do detector de elétrons retroespalhados diretamente abaixo da abertura da lente objetiva uma distância de trabalho menor aumentará consideravelmente a contagem de elétrons retroespalhados, permitindo melhor discriminação de regiões com diferenças sutis de composição.

Os detectores de elétrons secundários consistem de grades metálicas submetidas a um potencial positivo em relação à amostra, utilizadas para atrair os elétrons em direção a um cintilador. Como os elétrons secundários possuem baixa energia, estes são acelerados entre a grade e o cintilador. Um tubo fotomultiplicador então converte o sinal de contagem de elétrons em um sinal elétrico e o amplifica. Este sinal é então tratado e gera uma imagem que pode ser analógica, no caso dos microscópios mais antigos, ou digital. A imagem analógica é gerada em um tubo de raios catódicos (CRT) de forma muito semelhante à imagem gerada em um monitor de televisão.

A detecção de elétrons retroespalhados se faz usualmente por meio de sensores de estado sólido. Ao serem atingidos por elétrons estes geram o sinal utilizado para gerar a imagem, atribuindo tons de cinza proporcionais à intensidade do sinal no detector. Contudo, detectores de estado sólido têm um tempo de resposta inferior ao dos cintiladores e, portanto, exigem uma varredura mais lenta da amostra.

3.2.2 – EPMA

A microanálise por sonda de elétrons consiste em utilizar um feixe de elétrons para excitar a amostra e extrair desta informação sobre sua composição química por meio dos raios X característicos emitidos. Para tanto, os equipamentos projetados para

realizar EPMA são dotados de detectores que não só contam a intensidade dos raios X incidentes mas também a sua energia. Existem dois tipos principais de técnicas de microanálise: a espectroscopia por dispersão de energia e a espectroscopia por dispersão de comprimento de onda, EDS e WDS respectivamente.

A espectroscopia por dispersão de energia, EDS, faz uso de um detector de estado sólido para medir a energia dos raios X característicos emitidos por uma amostra excitada por um feixe de elétrons. Como a energia das transições eletrônicas dos elementos químicos é uma característica particular destes, é possível identificar os elementos presentes na amostra através dessa “assinatura”.

Na EDS os raios X incidem sobre um semicondutor e excitam pares elétrons-buraco em número proporcional à sua energia. Cada par elétron-buraco, tem sua energia bem definida para o semicondutor em questão fazendo com que o número de pares gerado seja o maior múltiplo inteiro da energia de um par que se aproxime da energia do raio X incidente.

O detector para EDS utilizado no presente trabalho é um cristal de Si dopado com Li e colocado entre folhas de Au para criar uma configuração p-i-n. Essa configuração serve, na verdade, para melhorar o sinal obtido, uma vez que utilizar Si puro não seria tão eficiente. O conjunto inteiro é então resfriado à temperatura do nitrogênio líquido, para diminuir o ruído térmico. No Si dopado com Li utilizado no detector, a energia de uma excitação é de 3,8 eV. Assim, raios X com energias que diferem por menos que 3,8 eV aparecerão como tendo a mesma energia.

A técnica de WDS consiste em coletar os raios X emitidos pela amostra fazendo um cristal com distâncias interplanares bem conhecidas varrer uma um círculo característico sobre o qual o foco dos raios X é o melhor sobre o detector, chamado círculo de Rowland. Em cada ponto deste círculo um determinado comprimento de onda satisfaz a condição de Bragg. A figura 3.2.4 exemplifica o arranjo do cristal analisador, da amostra e do detector dentro de um espectrômetro WDS.

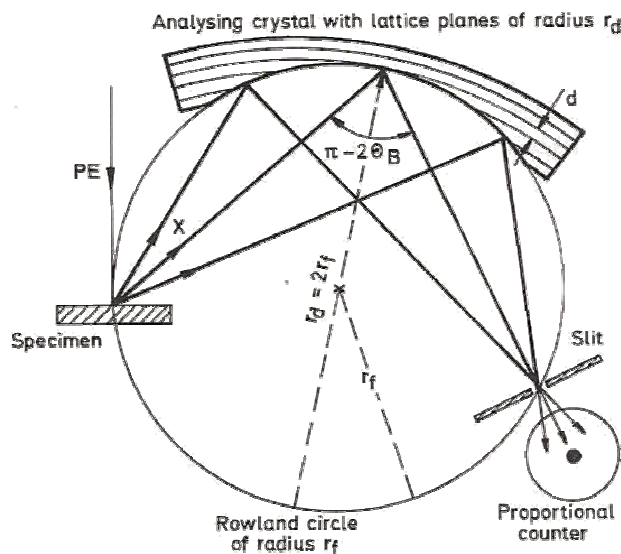


Fig. 3.2.4 – Arranjo dos elementos em um espectrômetro WDS, ao redor do círculo de Rowland, em [5]

Para que a amostra satisfaça a condição de Rowland, é preciso que a superfície esteja o mais plana possível e no plano focal do feixe de elétrons. Por esse motivo a preparação das amostras para microanálise é de grande importância, já que amostras com grandes irregularidades em sua superfície certamente darão origem a resultados com maior incerteza.

Considerando diversas limitações associadas à técnica EDS, começando pelos degraus de 3,8eV mencionados acima, passando por limitações dos contadores multicanal utilizados, questões relacionadas a fatores dependentes da temperatura e geométricos, dentre outros, muito mais críticos do que as limitações do WDS, é possível alcançar uma resolução uma ordem de grandeza superior, quando usamos esta última técnica em lugar da EDS.

Isso ocorre porque não há, em teoria, um valor mínimo para a diferença de energia entre duas energias medidas, como ocorre no EDS. Na prática, o passo do motor que move o cristal analisador e as restrições quanto à digitalização do sinal limitam a resolução do WDS.

Essa resolução é importante porque muitos elementos têm linhas de emissão com energias muito próximas às de outros. Sem a resolução superior do WDS, a análise quantitativa de elementos que apresentam linhas próximas por EDS torna-se muito mais difícil. Paga-se um preço, entretanto, por um aumento na resolução das energias detectadas. O tempo de medida utilizando-se o WDS é consideravelmente superior ao do EDS, por envolver a necessidade de movimentar o cristal analisador e também pela necessidade de um tempo de contagem maior.

A análise química qualitativa, como vimos, depende apenas de se detectar os raios X característicos e associá-los corretamente aos elementos correspondentes. Para uma análise quantitativa, contudo, é necessário um processo mais elaborado.

Poderia-se supor que as intensidades das linhas de emissão características de cada elemento são diretamente proporcionais à concentração de cada um. Essa suposição, embora seja realmente válida para amostras na forma de filmes muito finos, não leva em conta dois processos fundamentais que ocorrem dentro de um material espesso: a absorção de raios X e a fluorescência.

Ao incidir em uma amostra espessa o feixe de elétrons interage com um volume proporcional à energia do feixe, como exemplifica a Fig. 3.2.5 (a) e (b), feita utilizando-se o programa de simulação Casino [6]. A maioria dos raios X produzidos nesse volume terá, portanto, que atravessar uma quantidade significativa de matéria antes de chegar à superfície e poder ser detectada.

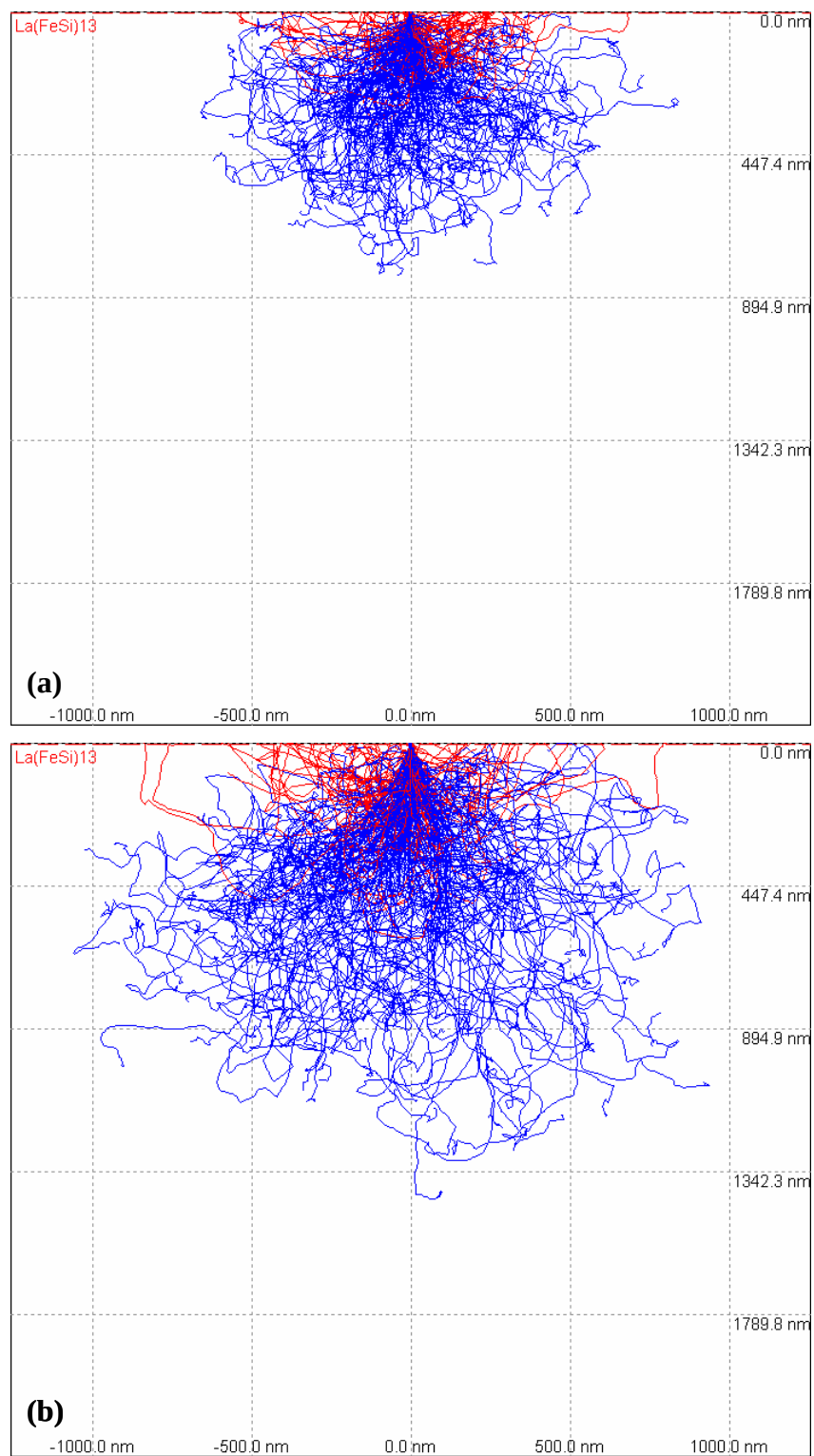


Fig. 3.2.5 – Simulações de Monte Carlo de feixes de elétrons com energias (a) 15keV e (b) 20keV interagindo com um substrato de $\text{La}(\text{Fe}_{0,875}\text{Si}_{0,125})_{13}$

Durante esse caminho, parte dos fótons será reabsorvida por outros átomos. Dessa forma a quantidade de fótons observados não corresponderá à de fótons emitidos,

prejudicando a suposição de que a intensidade observada é proporcional à concentração do elemento emissor na amostra.

É possível também que os raios X emitidos por um elemento sejam usados por outro elemento para estimular a emissão de raios X de outro comprimento de onda. O processo de fluorescência ocorre quando átomos absorvem raios X de alta energia, provocando uma excitação nas camadas mais internas. Esta é seguida pelo decaimento de um elétron de uma camada mais externa para preencher a vacância gerada, emitindo um fóton, de energia igual à da diferença entre os níveis eletrônicos envolvidos na transição. Este fóton, no caso da fluorescência, terá energia inferior ao fóton incidente.

Dentro de um material espesso é possível que ocorram processos mais complexos que a absorção e fluorescência simples. Cadeias de absorções e fluorescências tornam ainda mais complexo o espectro de raios X que chega à superfície da amostra. Felizmente, os raios X gerados por fluorescência têm intensidade muito menor que os raios X primários, gerados pela excitação causada pelo feixe de elétrons. Assim, embora normalmente não gere sinais espúrios, este processo interfere de forma significativa na intensidade dos raios X principais.

Dois métodos de correção são utilizados simultaneamente para a análise química quantitativa. O primeiro é o uso de um padrão de calibração para o equipamento. Este padrão deve consistir de uma amostra com composição conhecida e o mais semelhante possível à amostra que se deseja analisar. O outro método de correção consiste em utilizar modelos matemáticos de absorção, fluorescência e correção da eficiência da emissão de raios X característicos em função do número atômico do elemento. Tais modelos são normalmente incorporados ao *software* dos equipamentos de microanálise.

O modelo de correção mais utilizado é o chamado ZAF, que leva em conta os parâmetros Z (número atômico), Absorção e Fluorescência dos diversos elementos constituintes de uma dada fase sob análise, para calcular de modo iterativo as respectivas quantidades tendo por base as intensidades espectrais relativas e as diversas interações da radiação com a matéria. Como veremos a seguir, o modelo depende intrinsecamente do conhecimento da composição da amostra. Essa auto-consistência é

resolvida utilizando-se uma solução de partida e refinando-se a correção em múltiplas iterações.

A correção da eficiência de emissão pelo número atômico ocorre para compensar o fato de elementos mais pesados terem uma probabilidade maior de espalhar os elétrons elasticamente, gerando elétrons retroespalhados em vez de raios X de alta energia.

Para se chegar ao fator Z, duas correções são combinadas:

$$\begin{aligned}
 Z &= F_b \times F_s \\
 F_b &= \frac{1}{1-r} \\
 F_s &= \frac{S_{amostra}}{S_{padrão}}; \quad (3.2.4) \\
 S &= k \left(\frac{Z}{A} \right) \ln \left[1,166 \left(\frac{E}{J} \right) \right] \\
 E &= \frac{E_0 + E_c}{2}
 \end{aligned}$$

Na correção F_b , r é a fração de elétrons retroespalhados em relação ao total de elétrons incidentes. Dessa forma é fácil ver que o valor de F_b é maior que 1 e será tanto maior quanto mais elétrons retroespalhados forem gerados pelo elemento, compensando dessa forma a perda de intensidade.

A função S é o poder de paragem (*stopping-power*), que mostra quão eficiente é o átomo para capturar os elétrons do feixe e produzir raios X. Essa função está relacionada com o fato de átomos leves terem maior raio atômico e, portanto, uma maior seção de choque. A fração Z/A é a razão entre número e massa atômica, E_0 corresponde à energia do feixe de elétrons e E_c é o potencial de excitação do átomo em questão. Como S é uma função específica para cada átomo, a correção para a amostra será dada por:

$$\bar{S} = \sum_i C_i S_i \quad (3.2.5)$$

sendo C_i a concentração estimada de cada elemento na amostra. Este é um fator que mostra a necessidade do processo de correção ser realizado de forma iterativa.

A correção da absorção, dada pela equação de Philibert-Duncumb-Heinrick (Eq. 3.2.6), leva em consideração o ângulo em que os raios X saem da amostra, ϕ , o fator de absorção por massa, μ , bem como o número e massas atômicos dos elementos que compõem a amostra, a energia do feixe e o potencial de excitação dos átomos.

$$F_A = \left(1 - \frac{\chi}{\sigma}\right) \left[1 + \frac{h}{1+h} \left(\frac{\chi}{\sigma}\right)\right];$$

$$\chi = \mu \cos \sec \phi$$

$$h = 1,2 \left(\frac{A}{Z^2}\right) \quad (3.2.6)$$

$$\sigma = \frac{4,5 \times 10^5}{(E_0^{1,65} - E_c^{1,65})}$$

Assim como na equação 3.2.4, a função h é específica para cada elemento e, portanto, uma função média deve ser calculada seguindo o mesmo procedimento da equação 3.2.5.

Finalmente, a correção devido à fluorescência é dada por:

$$F = \frac{1}{1 + 0,5C_b\omega_b} \quad (3.2.7)$$

Novamente o fator de correção depende da concentração do elemento na amostra e ω é o fator de rendimento para fluorescência, que depende fortemente do número atômico, sendo maior para átomos mais pesados. Ao contrário da correção para a absorção, a correção para a fluorescência é sempre um número menor que a unidade, de forma a diminuir a intensidade observada para compensar os raios X emitidos por fluorescência.

Após calcular cada fator de correção, a fração de cada elemento na amostra é calculada a partir das intensidades corrigidas. A concentração de cada elemento será dada por:

$$C_{elemento} = k \times Z \times F_A \times F$$

$$k = \frac{I_{amostra}}{I_{padrão}} \quad (3.2.8)$$

O método ZAF, contudo, não é adequado a todo tipo de amostra. Elementos muito leves ou em pequenas concentrações na amostra tornam as correções pouco confiáveis e, mesmo na melhor das condições, com um padrão de calibração adequado e uma amostra contendo elementos que se adequem bem ao modelo de correção ZAF, a concentração de um determinado elemento pode ser estimada dentro de 2% de incerteza no caso da técnica WDS ou então de 6% no caso da EDS [7].

3.3 – Difração de raios X

Apesar dos raios X terem sido descobertos em 1895 por W. C. Röntgen, apenas em 1912 Max von Laue os utilizou para experimentos de difração. Devido ao seu pequeno comprimento de onda, até esta época não estava confirmada a natureza ondulatória dos raios produzidos por Röntgen.

A maneira mais simples e mais difundida de se produzir raios X consiste em atingir um alvo, geralmente metálico, com um feixe de elétrons. O feixe interage com os átomos do alvo arrancando elétrons das camadas mais internas (geralmente K e L) de forma a provocar a emissão de radiação eletromagnética quando elétrons de camadas mais externas perdem energia para ocupar as camadas que perderam elétrons. Esse mecanismo pode ser visto na figura 3.3.1.

Os raios X produzidos dessa forma são emitidos com energias bem definidas, de acordo com o elemento que constitui o alvo. Caso apenas essa radiação fosse emitida no processo, o feixe seria naturalmente monocromático ou teria alguns poucos comprimentos de onda, já que normalmente ocorre emissão das linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$. As linhas de emissão são definidas pelas regras de seleção de momento angular, de forma

que apenas alguns decaimentos são possíveis, mais especificamente aqueles que obedecem as seguintes relações:

$$\begin{aligned} (a) \Delta n &\geq 1 \\ (b) \Delta l &= 1 \\ (c) \Delta J &= \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

Na relação 3.3.1.c, J é o momento angular total $l+s$. As linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ mencionadas acima correspondem às transições $(2,1,+1/2) \rightarrow (1,0,+1/2)$ e $(2,1,-1/2) \rightarrow (1,0,+1/2)$ respectivamente sendo cada estado representado pelos números quânticos (n,l,s) . Para um alvo de cobre, como o utilizado no presente trabalho, as energias das linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ são, respectivamente, 8,045 eV e 8,025 eV, correspondendo a comprimentos de onda de 1,5406 Å e 1,5444 Å.

Contudo, outro mecanismo ocorre simultaneamente e provoca o aparecimento de uma radiação de fundo policromática. Ao serem espalhados pelo alvo, os elétrons do feixe são acelerados e, portanto, emitem radiação que, devido à natureza estatística do espalhamento, se distribui ao longo de um contínuo, com intensidade crescente para menores comprimentos de onda.

A intensidade do contínuo de radiação emitido pelos elétrons em função do comprimento de onda emitido é dada pela relação de Kramers [8]:

$$\begin{aligned} I_{(\lambda)} d\lambda &= \frac{KiZ(\lambda_{\min} - 1)}{\lambda^2} d\lambda \\ \lambda_{\min} &\cong \frac{12,398}{V} \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

Na relação 3.3.2, K é uma constante, Z é o número atômico do elemento alvo, i é a corrente do feixe de elétrons e $\lambda_{\min}$ é o comprimento de onda mínimo emitido, como definido em função do potencial de aceleração V .

Em virtude do contínuo emitido juntamente com as linhas características do material, é preciso que os difratômetros utilizem monocromadores para melhorar a qualidade das medidas, por razões que ficarão mais evidentes a seguir.

Ao incidir sobre um arranjo periódico de átomos com espaçamentos da ordem de grandeza do seu comprimento de onda os raios X se difratam seguindo a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.3.3)$$

Na equação 3.3.3 d_{hkl} é a distância entre planos com os mesmos índices de Miller. No caso de estruturas cúbicas como as tratadas neste trabalho, d_{hkl} pode ser escrito como $a_0/(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$, sendo a_0 o parâmetro de rede da estrutura.

Vemos também que o mesmo plano cristalográfico irá, para um mesmo comprimento de onda, apresentar difrações múltiplas, indicadas pelo número de ordem n . Estas têm intensidade decrescente com o aumento da ordem da difração e são espaçadas de $\theta = [\arcsen(n_2\lambda/2d_{hkl}) - \arcsen(n_1\lambda/2d_{hkl})]$.

Como vemos, para uma distância interplanar fixa, cada comprimento de onda irá difratar em ângulos diferentes. Assim, utilizar uma fonte de radiação policromática implicaria em difratogramas apresentando os mesmos planos multiplas vezes. A solução para tal problema é o uso de filtros monocromadores, que nada mais são do que cristais ajustados de tal forma que apenas um comprimento de onda consiga difratar e prosseguir em seu caminho rumo à amostra.

3.3.1 – Refinamento Rietveld

O método Rietveld de refinamento de padrões de difração foi inicialmente proposto em três textos seminais de H. M. Rietveld em 1967 [9] 1969 ([10] e [11]). Sua aplicação inicial foi na difração de nêutrons em amostras de pó. Atualmente, devido à sua qualidade como método matemático, ele é utilizado em padrões de difração também de raios X.

O método Rietveld se baseia no chamado método dos mínimos quadrados. É definida uma função resíduo, Eq. 3.3.4, que mostra o quão distante da curva observada está a curva calculada com parâmetros iniciais dados. Veremos a seguir que o refinamento Rietveld, em cada iteração, considera o padrão por inteiro.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{Ci})^2 \quad (3.3.4)$$

Na definição do resíduo temos que y_i é o valor da intensidade em cada passo da medida, no caso de uma geometria θ - 2θ o passo é o incremento em 2θ feito pelo difratômetro entre cada medida, $w_i = 1/y_i$ e y_{Ci} é a intensidade calculada para cada passo i da medida.

O cálculo da função y_{Ci} é dado pela Eq. 3.3.4. Nela s é um fator de escala, L_K é uma função dos fatores de Lorentz, polarização e da multiplicidade, F_K é o fator de estrutura para os índices de Miller h, k, l (representados abreviadamente por K), ϕ é uma função de ajuste do perfil, geralmente uma função do tipo gaussiana, lorentziana ou pseudo-Voigt, P_K é uma função que corrige as alterações de intensidade causadas pela existência de orientações preferenciais nos cristaltos do pó analisado, A é um fator de absorção que, na geometria θ - 2θ é considerado constante e, finalmente, y_{bi} é uma função de ajuste do background.

$$y_{Ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (3.3.5)$$

O fator de estrutura depende das posições atômicas, do fator de espalhamento dos átomos presentes em cada sítio, da ocupância de cada sítio e também é influenciado pelo deslocamento térmico dos átomos em torno de sua posição de equilíbrio. Todos esses fatores são parâmetros que devem ser fornecidos ao início do processo. Assim, deve-se conhecer de antemão a posição dos átomos na estrutura para que se possa proceder com um refinamento Rietveld.

O processo de minimização do resíduo gera uma matriz $m \times m$, sendo m o número de parâmetros a serem refinados e o elemento de matriz M_{jk} definido de acordo com a Eq. 3.3.6, sendo x_j e x_k parâmetros que estão sendo refinados.

$$M_{jk} = -\sum 2w_i \left[(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (3.3.6)$$

Devido à não linearidade da função resíduo, o processo de refinamento deve ser feito em iterações. A partir de um conjunto inicial de parâmetros, cada iteração modifica cada parâmetro de um incremento Δx_k dado pela equação 3.3.7, que levará a uma diminuição da função resíduo na próxima iteração.

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (3.3.7)$$

Deve-se ter cuidado, contudo, com a forma como os parâmetros iniciais são definidos. Devido à característica não linear do resíduo parâmetros iniciais muito distantes dos corretos podem fazer a minimização divergir ou então convergir para um mínimo local, em vez do mínimo global (referência). Dessa forma, embora resulte em bons ajustes, um refinamento feito sem a devida atenção aos parâmetros iniciais pode resultar em valores incorretos.

Uma das vantagens do método é que várias fases podem ser refinadas simultaneamente e uma análise quantitativa da composição da amostra pode ser feita ao se comparar os fatores de escala para cada fase. É possível também, refinando-se a ocupação dos sítios atômicos, determinar a estequiometria do composto. Estes dados, além da informação sobre o parâmetro de rede, são importantes numa análise da microestrutura do composto que estudaremos deste trabalho e sua relação com o processamento ao qual ele foi submetido.

3.4 – Medidas de propriedades magnéticas

Para realizar as medidas de magnetização desde estudo utilizamos dois tipos diferentes de magnetômetro: um MPMS (Magnetic Properties Measurement System) com sensor SQUID e um PPMS (Physical Properties Measurement System). Os dois equipamentos,

embora forneçam resultados com precisão semelhante, são baseados em princípios físicos fundamentalmente diferentes.

O funcionamento dos sensores SQUID é baseado no efeito quântico conhecido como efeito Josephson e é descrito em detalhe em [12] e [13] *apud* [14]. Já o PPMS utiliza bobinas coletoras para captar o sinal da magnetização através da indução magnética clássica. Para tanto, faz uso do processo de extração, que consiste em mover a amostra que se encontra inicialmente dentro das bobinas em uma só direção. O processo de extração também é utilizado no MPMS, passando a amostra por sobre o sensor SQUID e originando um sinal com forma senoidal.

Ambos os magnetômetros operam com bobinas supercondutoras resfriadas em ^4He e têm a capacidade de aquecer a amostra até temperatura ambiente sem problemas.

Referências bibliográficas

1. Boal, D. *Size Limits of Very Small Microorganisms* - <http://www7.national-academies.org/ssb/nanopanel1boal.html>. 2006 [cited 2006 09/02/2006].
2. German, R.M., *Sintering Theory and Practice*. 1996, Wiley & Sons. p. 77.
3. Goodhew, P.J. and F.J. Humphreys, 2.2 - *Electrons*, in *Electron Microscopy and Analysis*. 1997, Taylor & Francis: London. p. 23.
4. Reimer, L., 2.1 - *Electron Guns*, in *Scanning Electron Microscopy*. 1985, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg. p. 13-18.
5. Reimer, L., 5.4 - *Spectrometers and Detectors for X-Rays and Light Quanta*. 1985, Springer -Verlag: Berlin Heidelberg. p. 200.
6. Couture, A.R., et al., *CASINO - monte CARlo Simulation of electroN trajectory in sOlids*. 2001, Université de Sherbrooke: Sherbrooke, CA.
7. Goodhew, P.J. and F.J. Humphreys, 6.5.2 - *Quantitative analysis of bulk specimens*, in *Electron Microscopy and Analysis*. 1997, Taylor & Francis: London. p. 190.
8. Kramers, H.A., *On the theory of X-ray absorption and on the continuous X-ray spectrum*. *Phylos. Mag.*, 1923. **46**: p. 836-871.
9. Rietveld, H.M., *Acta Crystallogr.*, 1967. **22**: p. 151-152.
10. Rietveld, H.M., *J. App. Crystallogr.*, 1966. **2**: p. 65-71.
11. Rietveld, H.M., *Research Report RCN-104*. 1969, Reactor Centrum Nederland.
12. Clarke, J., in *Superconductor applications: SQUIDS and machines*, B.B. Schwartz and S. Foner, Editors. 1977, Plenum Press: New York.
13. Duzer, T.v. and C.W. Turner, *Principles of superconductive devices and circuits*. 1981, New York: Elsevier.
14. Buschow, K.H.J. and F.R. deBoer, 9.4 - *The SQUID Magnetometer*, in *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, Kluwer Academic Publishers: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow p. 89.

Capítulo 4

Produção e caracterização das amostras e resultados

“The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not ‘Eureka!’, but ‘That’s funny...’”

Isaac Asimov

Descreveremos a seguir o processo de produção das amostras e os resultados da caracterização estrutural e magnética das mesmas. Utilizou-se a difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microanálise por sonda eletrônica e magnetometria para tal caracterização.

As medidas de magnetometria, bem como a síntese das amostras, foi feita em colaboração com o Prof. Dr. Sérgio Gama, coordenador da Rede Nacional de Pesquisa de Materiais Magnetocalóricos e Refrigeração Magnética, da qual o Grupo do Prof. Dr. Aba I. C. Persiano, orientador deste trabalho, é parte integrante. Já as medidas de microanálise e difratometria de raios-X foram realizadas no Laboratório de Microanálises da UFMG, coordenado pelo Prof. Dr. Aba I. C. Persiano e no Laboratório de Cristalografia, coordenado pelo Prof. Dr. Nivaldo Speziali, ambos localizados no Departamento de Física da UFMG

4.1 – Síntese do material de partida

O material de partida para as amostras utilizadas neste trabalho foi sintetizado pela fusão em forno a arco dos elementos primários constituintes do composto intermetálico. Os elementos utilizados, fornecidos pela empresa Aldrich, tinham grau de pureza comercial: La 99,9% puro, Fe 99,98% puro e Si com pureza para uso em aplicações em semicondutores.

Após pesagem dos elementos correspondendo à estequiometria desejada, os elementos foram colocados no forno a arco disponível no Laboratório de Baixas Temperaturas da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Um forno a arco consiste de um anodo de tungstênio e um cadinho de cobre refrigerado internamente, que atua como catodo. Dentro do forno é feito vácuo e em seguida injetado argônio, com o intuito de reduzir o risco de oxidação e também de servir como elemento ionizante utilizado no processo de fusão.

O forno utilizado, diferentemente dos modelos mais comuns em forma de campana, consiste de um cilindro contendo em seu eixo o controle da ponta de tungstênio usada como anodo e é capaz de girar em torno de seu eixo, possibilitando a movimentação do líquido durante a fusão para garantir melhor homogeneidade. Foram realizadas quatro fusões do mesmo botão (que era virado a cada interrupção), para mais uma vez melhorar a homogeneidade do material.

Foram preparados dois conjuntos de amostras em que se utilizou distintos procedimentos e composições; descreveremos os procedimentos realizados em ambos, mas a atenção final se concentrará no segundo conjunto, tendo em vista o que se inferiu da primeira experiência. O primeiro conjunto de amostras utilizou estequiometrias nominais (proporção dos elementos durante a fusão) mais ricas em Fe e já documentadas na literatura [1-3].

Optou-se por moer o botão como-fundido e proceder com um tratamento térmico do pó comprimido em pastilhas. A moagem deveria promover uma maior homogeneização, já que análise por microscopia eletrônica de varredura de amostras produzidas anteriormente por Rocco [4] mostrava uma distribuição de fases heterogênea tanto no botão como-fundido quanto no botão tratado.

Para controlar a perda de massa durante o processo de moagem (inevitável, uma vez que não dispunhamos de um ambiente fechado para moer a amostra, como é o caso de um moinho de bolas) comparamos a massa dos constituintes antes da fusão e depois do tratamento térmico. Observamos uma variação de aproximadamente 15% na massa da amostra com estequiometria nominal correspondendo a $x = 0,9$ e de aproximadamente 30% na massa da amostra com $x = 0,86$.

Essa variação, em uma amostra ainda bastante heterogênea, implicaria certamente em um desvio da estequiometria desejada. Tal desvio foi de fato observado, com uma redução no valor de $x = 0,9$ para $x = 0,88$ e de $x = 0,86$ para $x = 0,84$ entre as estequiometrias nominais e as estequiometrias mediadas na fase $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ por microanálise. O resultado final da primeira partida, confirmado por difração de raios X, foi o oposto do desejado, com uma quantidade observada de $\alpha\text{-Fe}$ muito maior do que o comumente observado na literatura [1-3, 5].

Dessa forma, houve a necessidade da produção de uma segunda partida de material, desta vez com uma concentração mais rica em Si e utilizando um excesso de La para minimizar possíveis desvios da estequiometria desejada devido a oxidação. Assim, pesou-se os elementos na proporção $\text{La Fe}_{10,435} \text{Si}_{1,365}$. Esta proporção não corresponde a 1:13, mas a 1:11,8 entre La e Fe+Si. Em termos de uma proporção 1:13 temos então $\text{La}_{1,1} \text{Fe}_{11,50} \text{Si}_{1,5}$ o que corresponde a $x = 0,12$. Vemos que há um excesso de 0,1 La por fórmula unitária.

Optou-se também por realizar o tratamento térmico do botão antes da moagem, a 1050°C por 13 dias. Este tratamento teve por objetivo eliminar as fases espúrias observadas por microanálise e difração de raios X em amostras como-fundidas [4].

A segunda partida de amostras (das quais falaremos ao longo do trabalho), após tratamento, foi pulverizada até se obter grãos com diâmetro inferior a $38\ \mu\text{m}$. Maiores precauções foram tomadas durante o processo de moagem para minimizar a perda de massa e um consequente desvio da estequiometria desejada. O pó foi então comprimido em quatro diferentes pressões: 2,6 kbar, 4,0 kbar, 5,3 kbar e 6,7 kbar. Como visto na seção 3.1, a pressão de compactação tem influência direta no resultado da sinterização e pode também influir nas propriedades físicas do material.

Cada amostra foi codificada de acordo com sua pressão de compactação, de A a D, sendo as amostras A comprimidas a 2,6 kbar e as amostras D a 6,7 kbar. A variação das pressões de compactação teve por objetivo permitir o estudo do efeito das condições de processamento do material sobre seu comportamento magnético e o seu efeito

magnetocalórico. Tal efeito havia sido observado anteriormente em compostos da família $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ [6].

Na moagem da segunda partida de amostras uma precaução adicional foi tomada e, durante parte do processo a amostra foi moída submersa em álcool isopropílico, que teve a função de impedir o contato da amostra com o oxigênio do ar. Durante o processo de moagem medimos uma perda de massa de 4,5% em relação ao botão tratado, correspondendo a uma perda de 0,533(2) g em 11,9691(1) g de massa do botão inicial. Neste caso, ao contrário das amostras da primeira partida, a perda de massa não implicou em um desvio da estequiometria, já que a fase $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$, como pudemos observar, era predominante no botão.

4.2 – Sinterização das pastilhas

Para proceder à sinterização das pastilhas, tanto da primeira partida (num primeiro momento) quanto da segunda partida de amostras, estas foram encapsuladas em ampolas de quartzo contendo atmosfera inerte de Ar a 0,7 atm. A evacuação das ampolas e subsequente injeção de argônio serve para eliminar a possibilidade de oxidação do material durante a sinterização.

Cada pastilha foi também embrulhada em folha de tântalo, para evitar que o composto reagisse com o Si do tubo de quartzo ou que as amostras se tocassem quando colocadas em um mesmo tubo. Além disso, por oxidar facilmente na temperatura de sinterização utilizada, o tântalo serviria como elemento de sacrifício, reagindo com qualquer oxigênio residual e preservando a amostra.

Como desejávamos comparar o efeito do tempo de sinterização sobre o comportamento magnético, cada tubo da segunda partida continha quatro amostras, uma de cada grupo de pressões de compactação. Dois tubos foram tratados separadamente, por tempos diferentes. Escolhemos trabalhar com tempos de sinterização de 3 e 72 horas.

Diferentemente da sinterização das amostras da primeira partida, já citada anteriormente e descartada devido ao seu alto teor de $\alpha\text{-Fe}$ (observado tanto por EPMA quanto por

Fe-Si no botão após o tratamento também diminuiu a influência da oxidação ao longo da moagem sobre o resultado final.

4.3 – Análise microestrutural

Após a sinterização das amostras, proseguimos com uma análise da microestrutura das pastilhas. As duas técnicas utilizadas podem ser consideradas como complementares. Os raios X nos fornecem informações na escala atômica sobre o arranjo dos átomos no material e a microscopia eletrônica fornece informações em escala micrométrica, sobre a distribuição espacial das fases e sobre a morfologia da amostra, indicando como a sinterização progrediu.

4.3.1 – Difração de raios X

Os difratogramas que apresentaremos a seguir para as amostras da primeira e da segunda partida foram obtidos em um difratômetro Rigaku Geigerflex na geometria Bragg-Brentano, também conhecida como θ - 2θ . Utilizou-se um alvo de Cu como fonte de raios X, com $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ para a linha K- α_1 e $\lambda = 1,54433 \text{ \AA}$ para a linha K- α_2 . Após a obtenção dos difratogramas seguiu-se um refinamento do padrão de difração pelo método de Rietveld (ver seção 3.3.1) utilizando o *software* Jana2000 [8]. A partir deste, determinou-se o valor do parâmetro de rede das fases majoritárias bem como a abundância em massa de cada uma delas.

As ocupações dos sítios 8a, 8b e 96i foram definidas a partir dos resultados da análise química quantitativa das fases $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$, obtidos por microanálise com sonda de elétrons e que serão relatados na seção 4.4. A composição da fase α -Fe serviu para, através da aplicação da lei de Vegard a dados da literatura [9] (como discutido na seção 5.1), estimar o valor do parâmetro de rede da mesma e contribuir para a confiabilidade do refinamento.

Assim, os parâmetros físicos deixados livres durante o ajuste foram o parâmetro de rede da fase $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$, a proporção em massa entre as fases refinadas e o fator

proporcional ao deslocamento dos átomos em torno da posição de equilíbrio, que não será discutido no presente trabalho. Todos os demais parâmetros refinados são relacionados ao perfil ou a correções devido a desvios no experimento.

Mostraremos a abaixo os padrões de difração, devidamente refinados e indexados para as fases $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ e $\alpha\text{-Fe}$. Os valores obtidos para os parâmetros de rede e para as abundâncias em massa de cada fase estão na tabela 4.3.1. As marcas de indexação nos padrões de difração correspondem respectivamente à fase $\alpha\text{-Fe}$ e $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$. Abaixo das marcas de indexação encontra-se o diagrama de diferença, mostrando o valor percentual da diferença entre o padrão observado e o calculado.

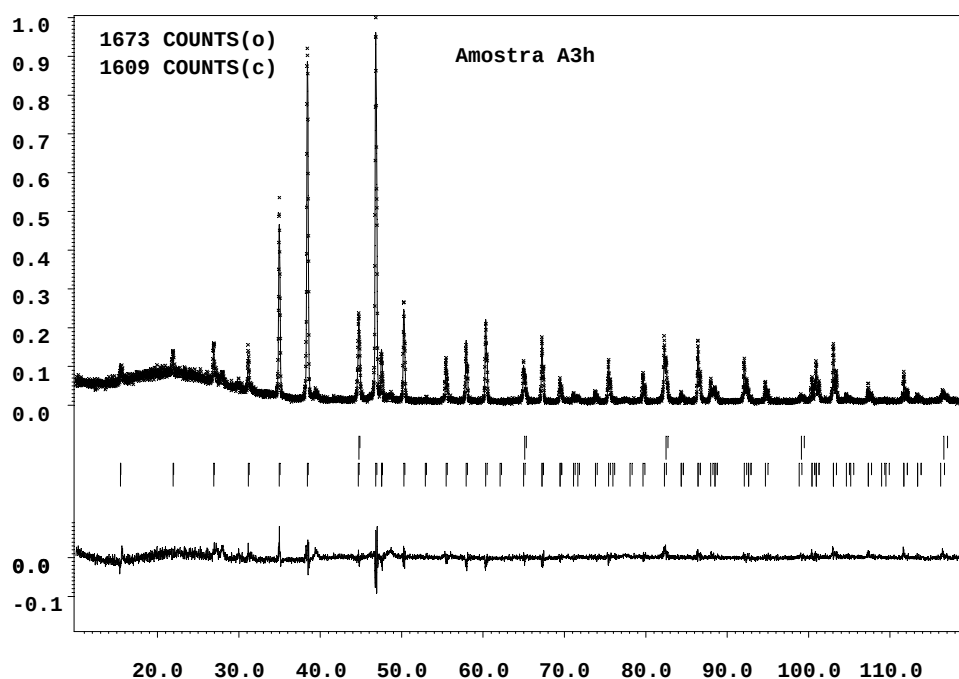


Fig. 4.3.3 – Difractograma de pó da amostra A3h

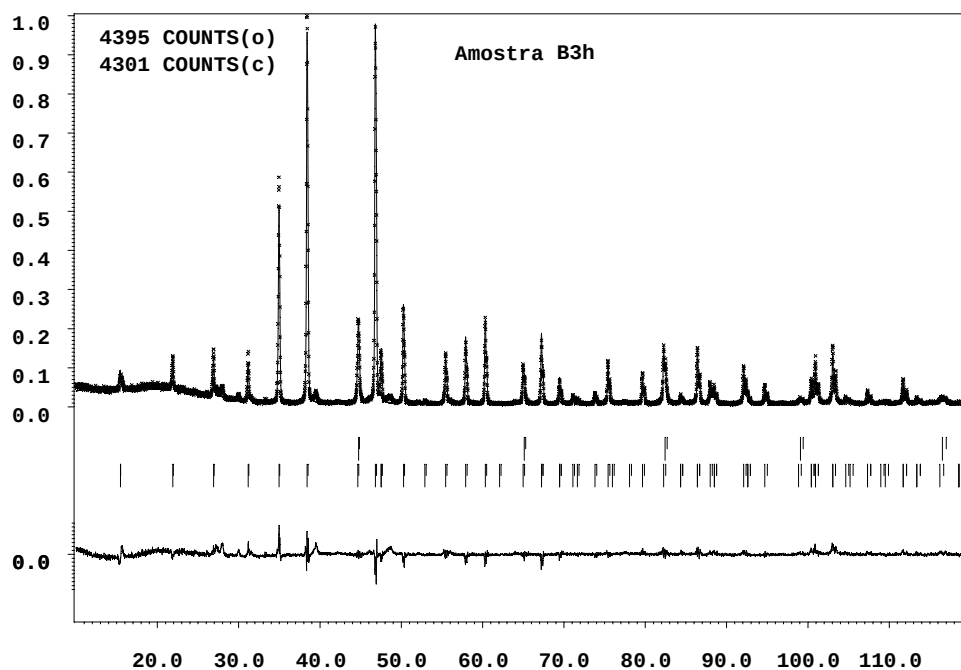


Fig. 4.3.4 – Difratoograma de pó da amostra B3h

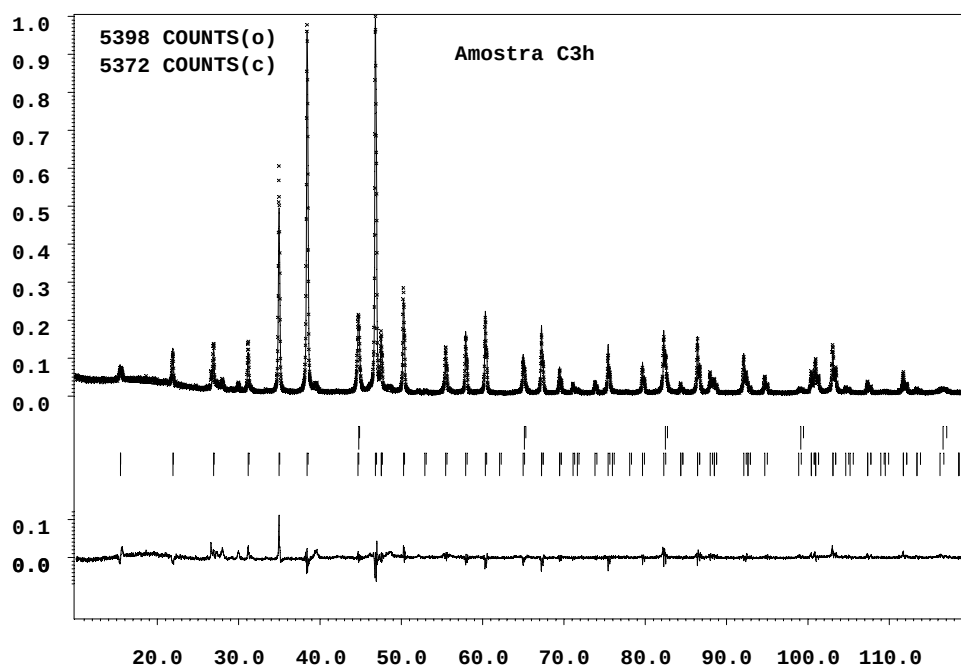


Fig. 4.3.5 – Difratoograma de pó da amostra C3h

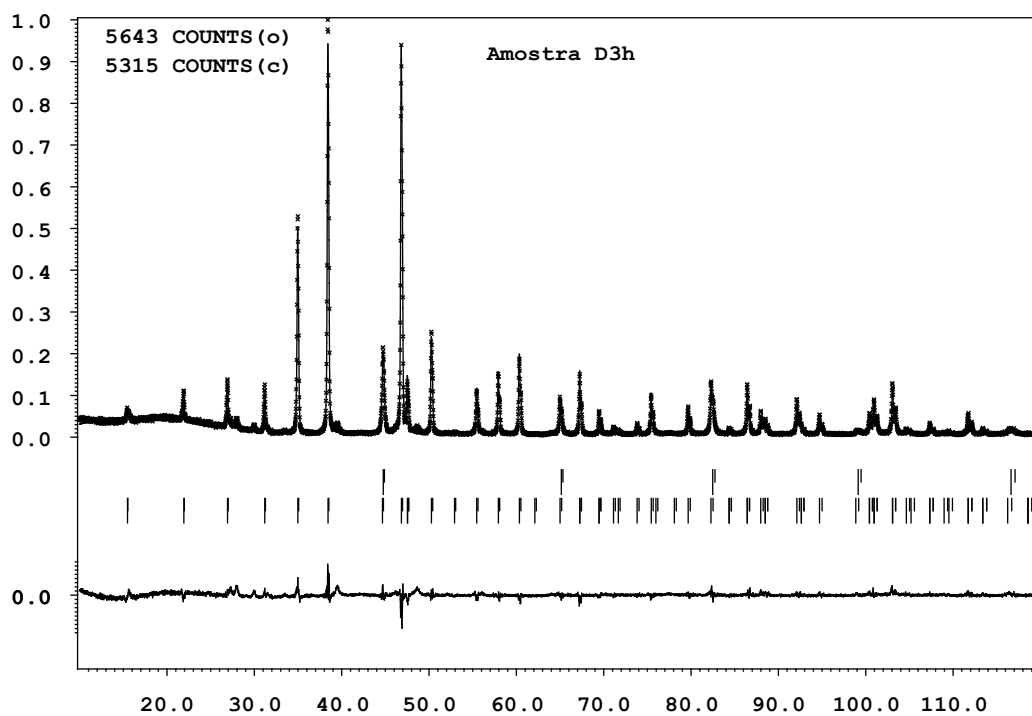


Fig. 4.3.6 – Difratoograma de pó da amostra D3h

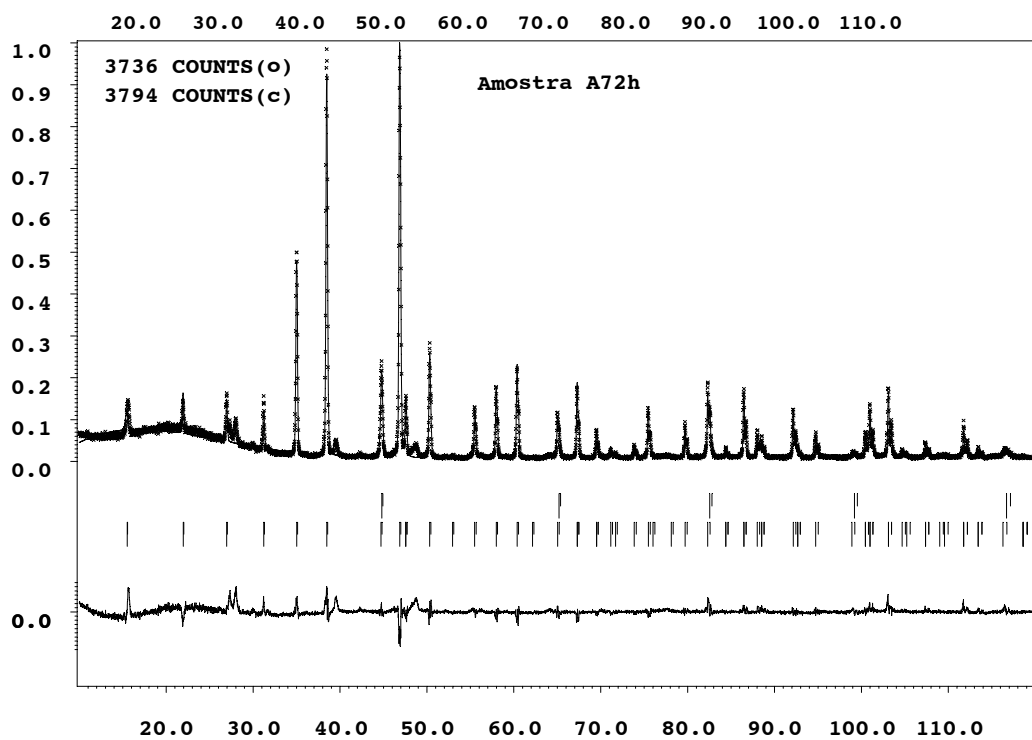


Fig. 4.3.7 – Difratoograma de pó da amostra A72h

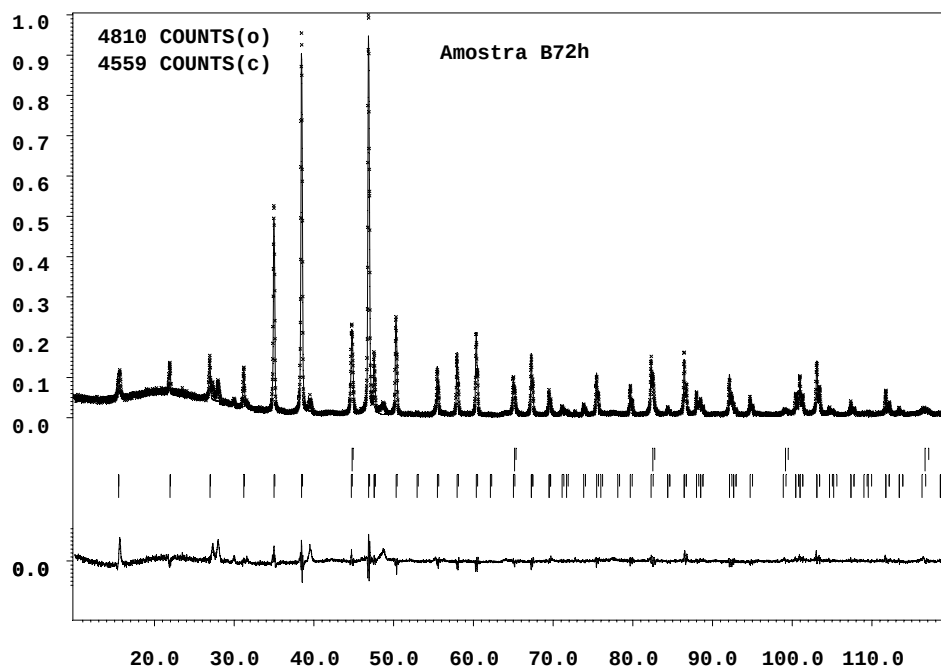


Fig. 4.3.8 – Difratoograma de pó da amostra B72h

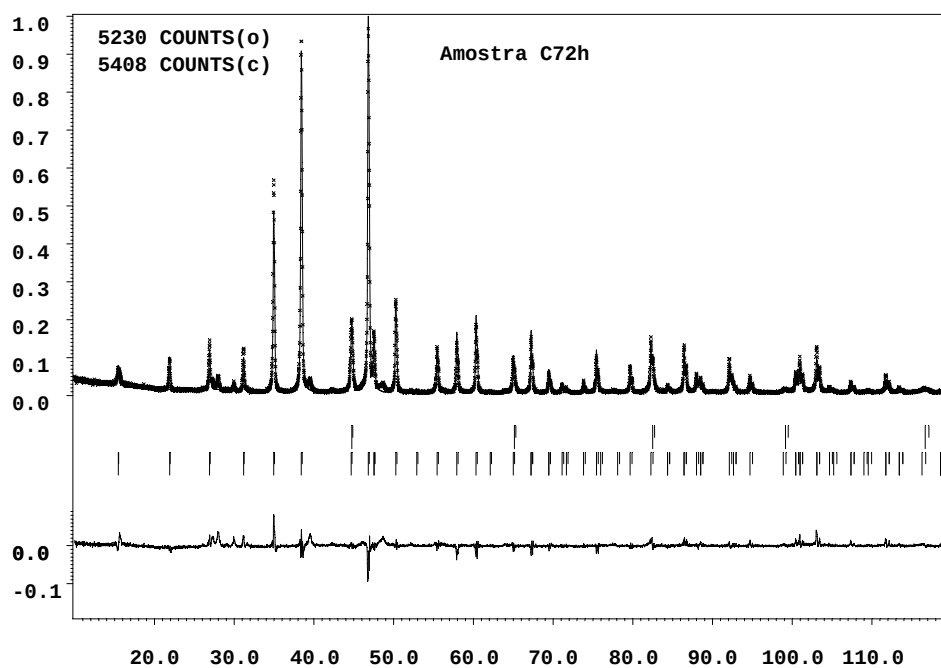


Fig. 4.3.9 – Difratoograma de pó da amostra C72h

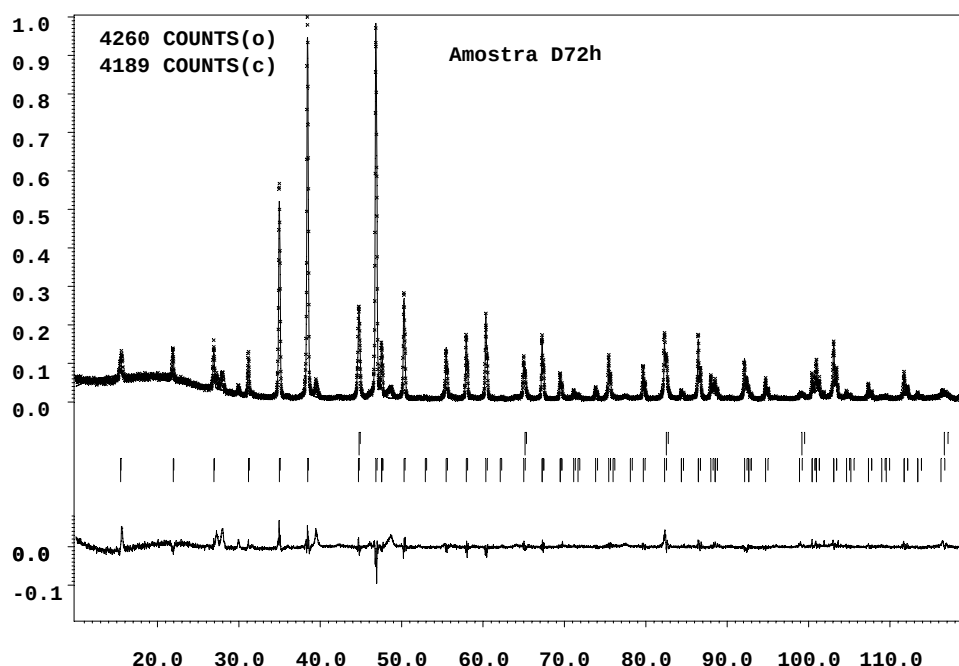


Fig. 4.3.10 – Difratoograma de pó da amostra D72h

Pode-se observar nas figuras 4.3.3-10 dois números no canto superior esquerdo. O primeiro é o número máximo de contagens observadas e o segundo é o número máximo de contagens no padrão calculado. Vemos pela escala do diagrama de diferença que esta nunca ultrapassa os 10% e que o ajuste da radiação de fundo é difícil no caso das amostras deste trabalho. Esta dificuldade se deve ao fato de as amostras preparadas para a difração de raios X utilizarem apenas uma pequena fração da massa das pastilhas sinterizadas, pois a maior parte foi reservada para as medidas de magnetização.

Assim, a radiação de fundo que é normalmente evidente em difratogramas de pó pode se tornar ainda mais pronunciada. Este fato, contudo, não interfere nos resultados pois há diversos picos de ambas as fases analisadas longe da região angular afetada. Na tabela 4.4.1 abaixo temos os resultados do refinamento pelo método de Rietveld. A incerteza nos valores é a fornecida pelo *software* de ajuste. Não cremos, contudo, que a precisão seja a indicada.

Amostra	Parâmetro de rede (Å)	Abundância (% em massa)	Parâmetro de rede (Å)	Abundância (%em massa)
	La(Fe _{0,87} Si _{0,13}) ₁₃		α -Fe	
A3h	11,4755 $\pm$ 0,0002	87,8 $\pm$ 0,1	2,8630 $\pm$ 0,0002	12,2 $\pm$ 0,1
B3h	11,4757 $\pm$ 0,0002	89,22 $\pm$ 0,08	2,8640 $\pm$ 0,0002	10,78 $\pm$ 0,08
C3h	11,4747 $\pm$ 0,0002	88,77 $\pm$ 0,07	2,8630 $\pm$ 0,0002	11,23 $\pm$ 0,08
D3h	11,4758 $\pm$ 0,0001	89,19 $\pm$ 0,08	2,8630 $\pm$ 0,0002	11,81 $\pm$ 0,09
A72h	11,4762 $\pm$ 0,0001	89,32 $\pm$ 0,08	2,8630 $\pm$ 0,0002	10,68 $\pm$ 0,09
B72h	11,4763 $\pm$ 0,0001	88,1 $\pm$ 0,1	2,8630 $\pm$ 0,0002	11,9 $\pm$ 0,2
C72h	11,4726 $\pm$ 0,0003	90,01 $\pm$ 0,07	2,8620 $\pm$ 0,0002	9,99 $\pm$ 0,08
D72h	11,4749 $\pm$ 0,0001	87,0 $\pm$ 0,1	2,8630 $\pm$ 0,0002	13,0 $\pm$ 0,1

Tabela 4.3.1 – Parâmetros de rede e abundâncias em massa para as fases La(Fe_{0,87}Si_{0,13})₁₃ e α -Fe nas amostras A3h – D72h, obtidos por refinamento Rietveld

Os resultados obtidos geraram incerteza quanto à qualidade do refinamento. Um dos motivos foi a diferença entre o valor obtido para o parâmetro de rede e o relatado na literatura para estequiometrias próximas, de (11,465 $\pm$ 0,001) Å para um composto com 1,6 átomos de Si por célula unitária [5]. O segundo motivo foi a aparente diferença no comportamento magnético entre as amostras tratadas por 3 horas e as tratadas por 72 horas, que discutiremos em detalhe mais adiante.

Como a literatura relata uma relação entre o parâmetro de rede, a quantidade de Si na estequiometria do composto e o valor da temperatura de Curie nos intermetálicos La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ [5], decidimos fazer novas medidas incluindo uma quantidade de Si puro para servir de padrão de calibração angular do difratômetro. Como as reflexões (101) do α -Fe assim como a (315) do La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ ocorrem em ângulo próximo à reflexão do plano (220) do Si puro, decidimos centrar as medidas no intervalo angular contendo apenas as três reflexões.

Listamos abaixo os resultados do cálculo do parâmetro de rede pela lei de Bragg para as novas medidas.

Amostra	Parâmetro de rede (Å)	Parâmetro de rede (Å)
	La(Fe _{0,87} Si _{0,13}) ₁₃	α-Fe
NT	11,479 ± 0,001	2,865 ± 0,003 ³
A3h	11,471 ± 0,001	2,863 ± 0,001
B3h	11,470 ± 0,001	2,863 ± 0,001
C3h	11,470 ± 0,001	2,863 ± 0,001
D3h	11,472 ± 0,001	2,864 ± 0,001
A72h	11,472 ± 0,001	2,864 ± 0,001
B72h	11,472 ± 0,001	2,864 ± 0,001
C72h	11,472 ± 0,001	2,864 ± 0,001
D72h	11,476 ± 0,001	2,863 ± 0,001

Tabela 4.3.2 – Parâmetros de rede para as amostras A3h – D72h e para o pó não submetido a sinterização, designado amostra NT

Vemos a semelhança entre os dados fornecidos pelo refinamento Rietveld e os obtidos pela lei de Bragg para a reflexão do plano (315). Contudo, os resultados da tabela 4.3.2 são mais confiáveis devido à presença do padrão de Si.

4.3.2 – Microscopia eletrônica de varredura

Utilizamos a microscopia eletrônica de varredura para poder avaliar as variações da microestrutura devido às diferentes pressões de compactação e tempos de sinterização. Para tanto, imagens de elétrons secundários (SEI) e elétrons retroespalhados (BEI, ou COMPO) foram obtidas utilizando-se um microscópio JEOL 840-A e uma microsonda JEOL JXA 8900RL.

Nas imagens de elétrons retroespalhados mostradas a seguir as regiões mais escuras correspondem à fase α-Fe. As áreas de tonalidade intermediária são regiões da fase

³ A incerteza maior nesta medida deve-se à baixa intensidade da reflexão do plano (101) no difratograma, dificultando a definição do ponto de máximo com a mesma precisão que na reflexão do plano (315) do La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃.

$\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ e os pontos brancos são pequenos aglomerados de óxido, como detectado pela espectroscopia EDS.

As imagens que seguem estão agrupadas por amostra e organizadas em pares, com imagens de elétrons retroespalhados na fileira de cima e imagens de elétrons secundários na fileira de baixo. Nos dois casos o aumento cresce da esquerda para a direita.

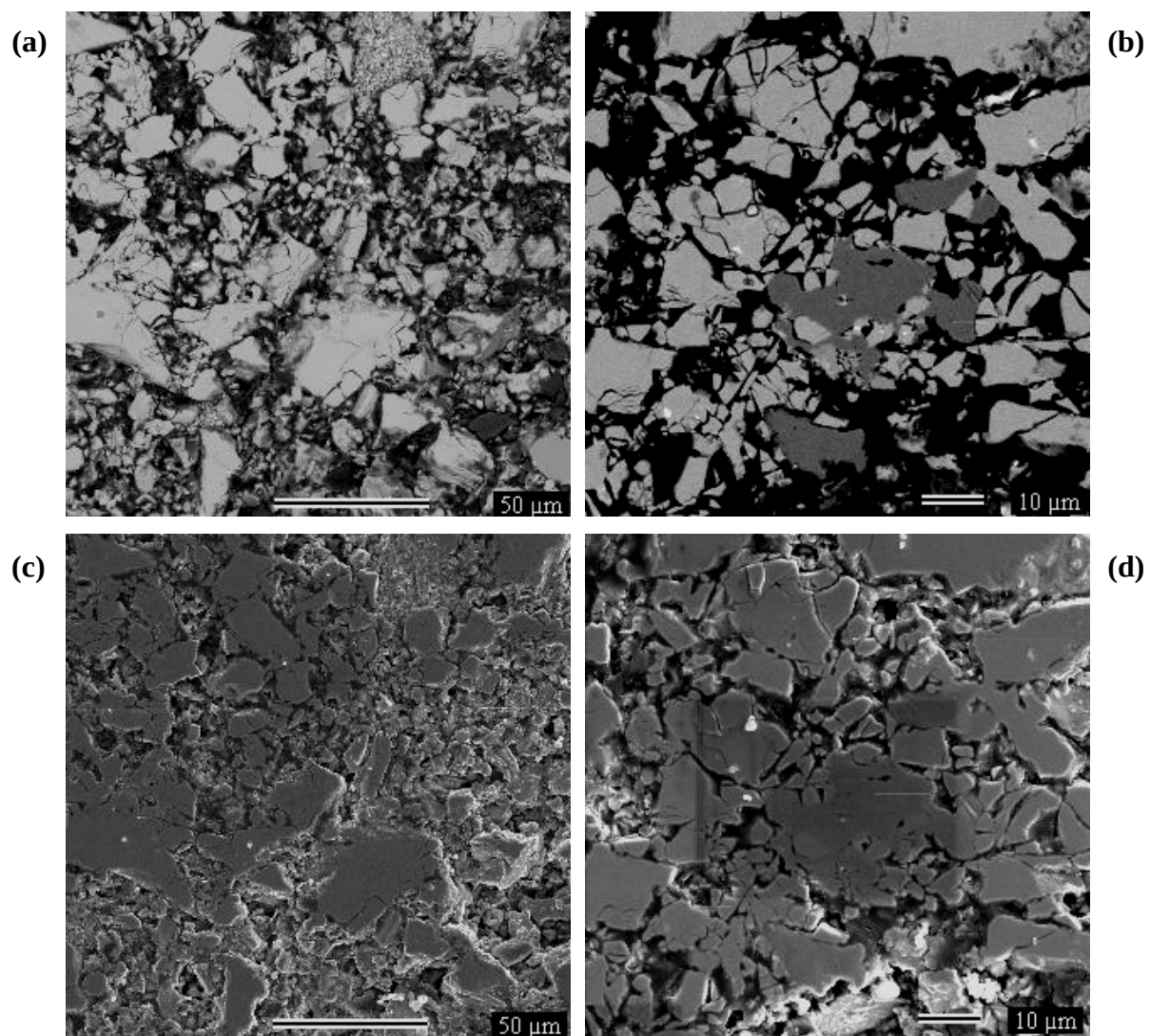


Fig. 4.3.11 – Imagens de elétrons retroespalhados, (a) e (b), e de elétrons secundários, (c) e (d), da amostra A3h

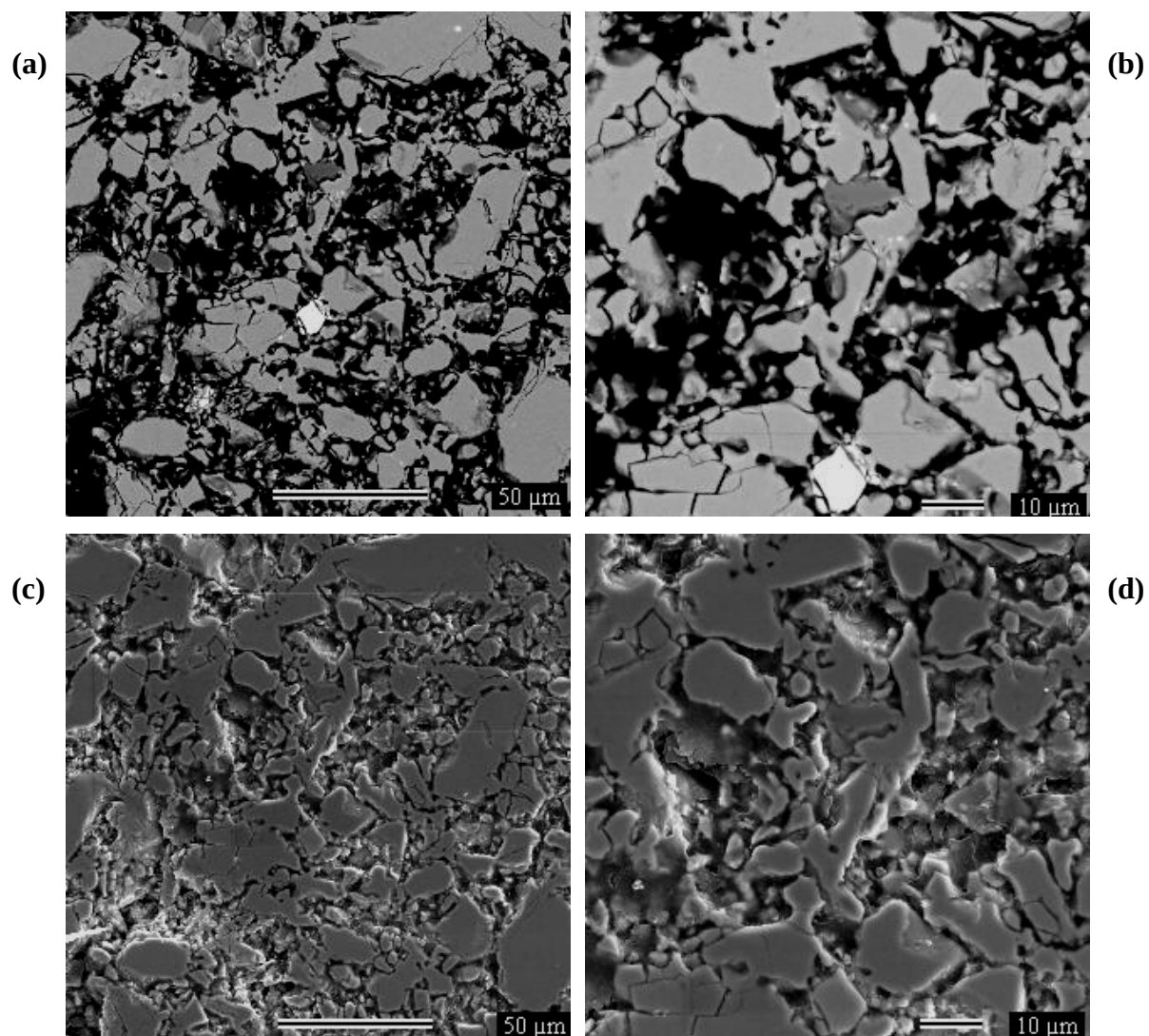


Fig. 4.3.12 – Imagens de elétrons retroespalhados, (a) e (b), e de elétrons secundários, (c) e (d), da amostra B3h

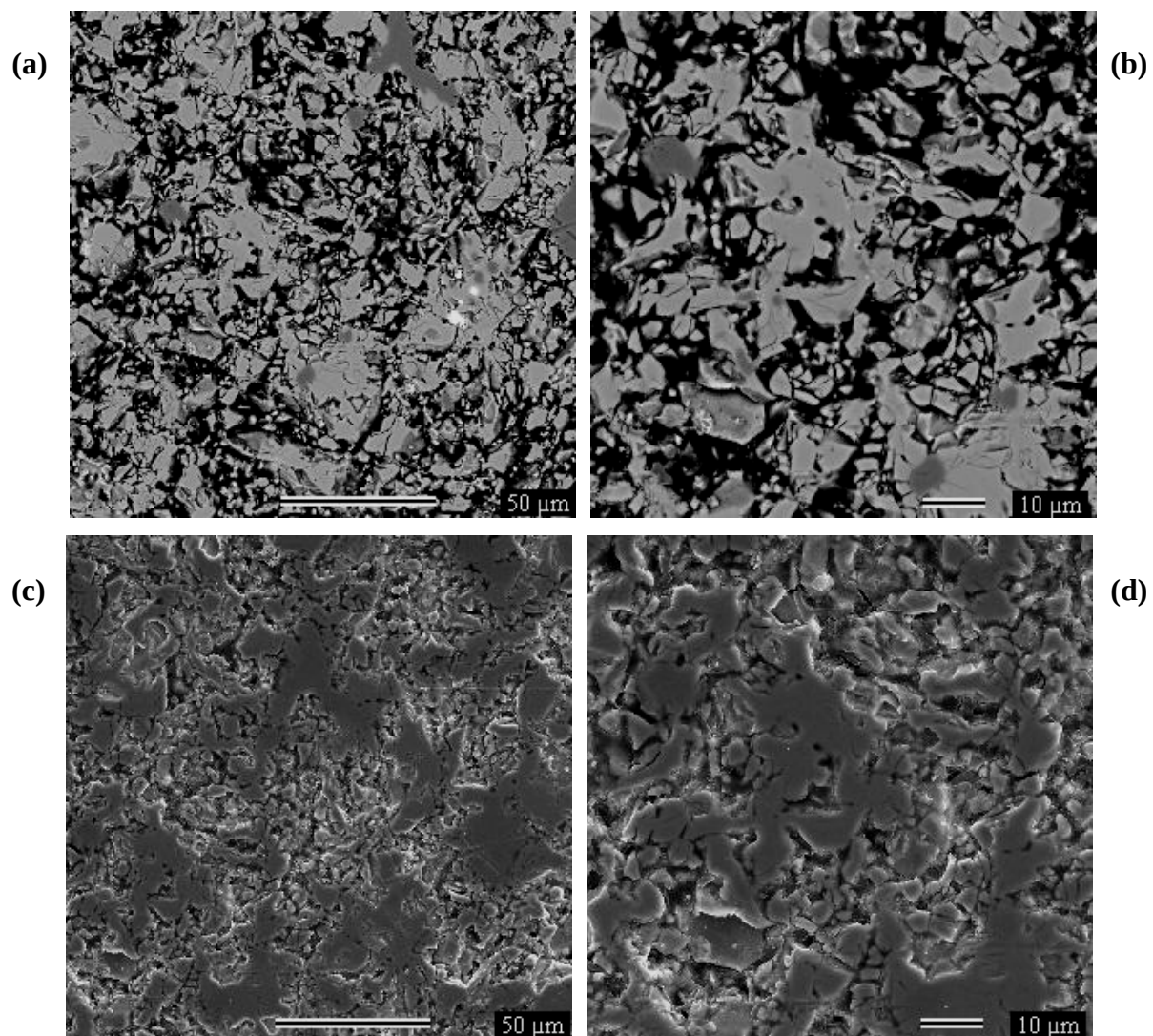


Fig. 4.3.13 – Imagens de elétrons retroespalhados, (a) e (b), e de elétrons secundários, (c) e (d), da amostra C3h

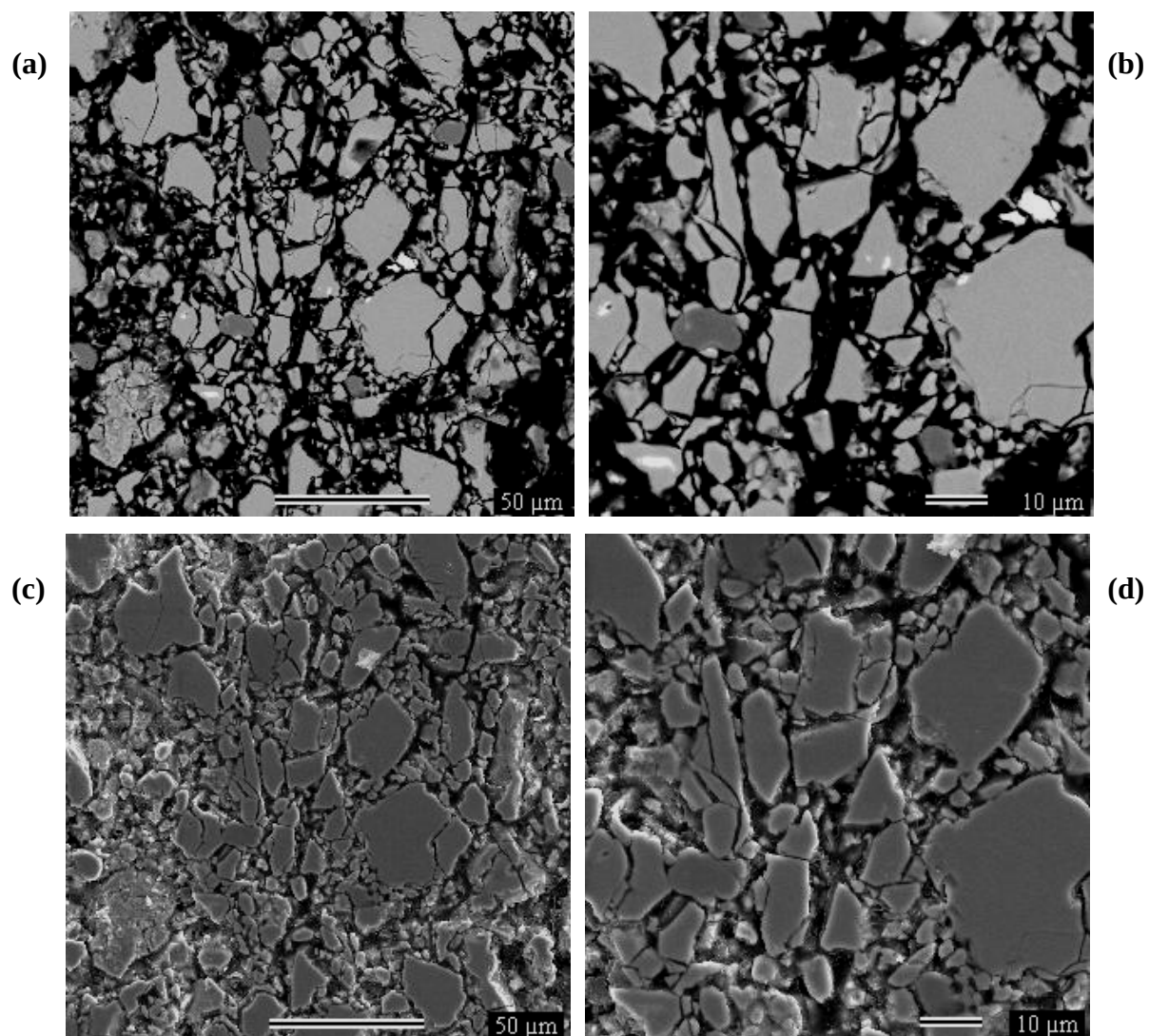


Fig. 4.3.14 – Imagens de elétrons retroespalhados, (a) e (b), e de elétrons secundários, (c) e (d), da amostra D3h

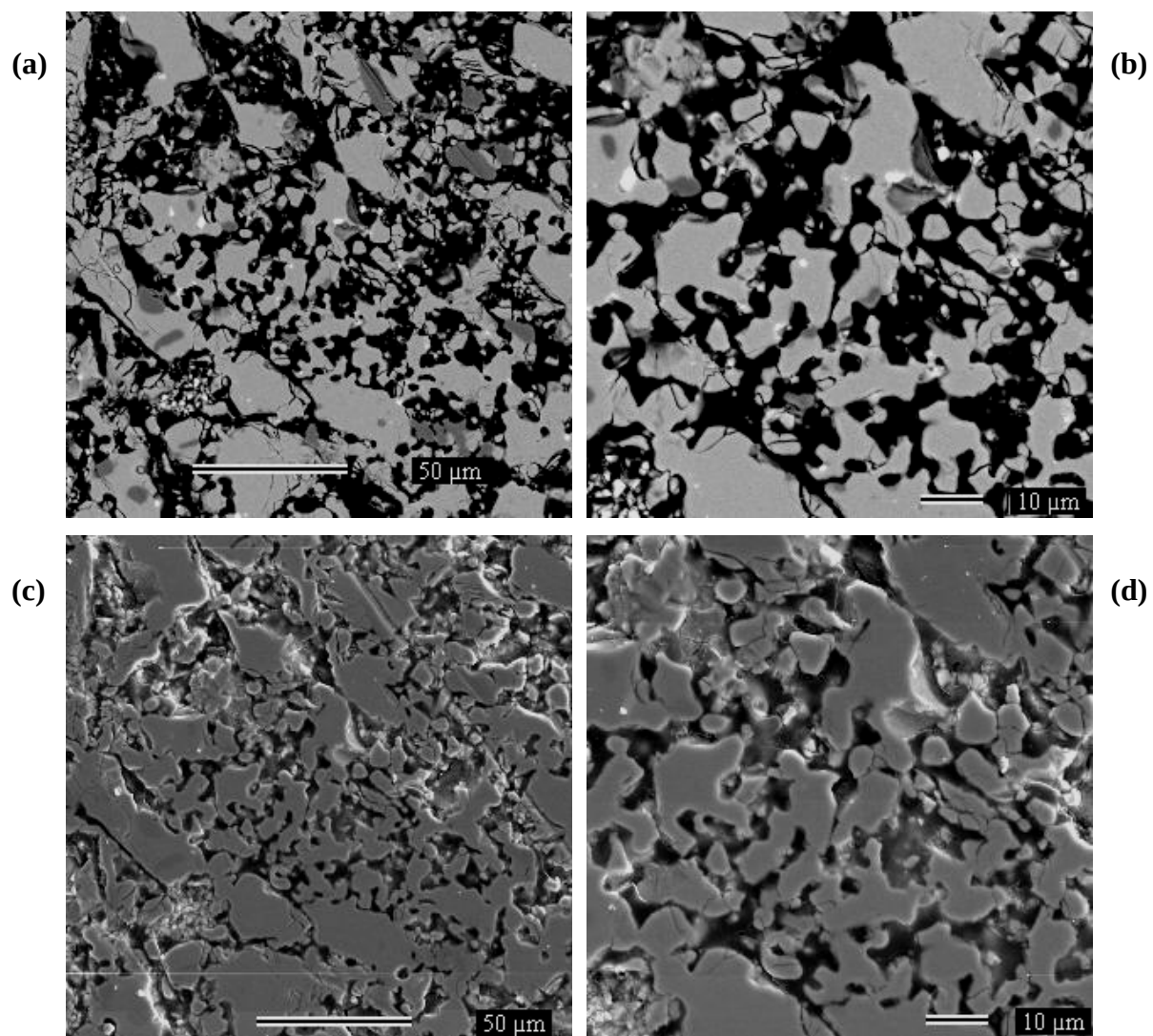


Fig. 4.3.15 – Imagens de elétrons retroespalhados, (a) e (b), e de elétrons secundários, (c) e (d), da amostra A72h

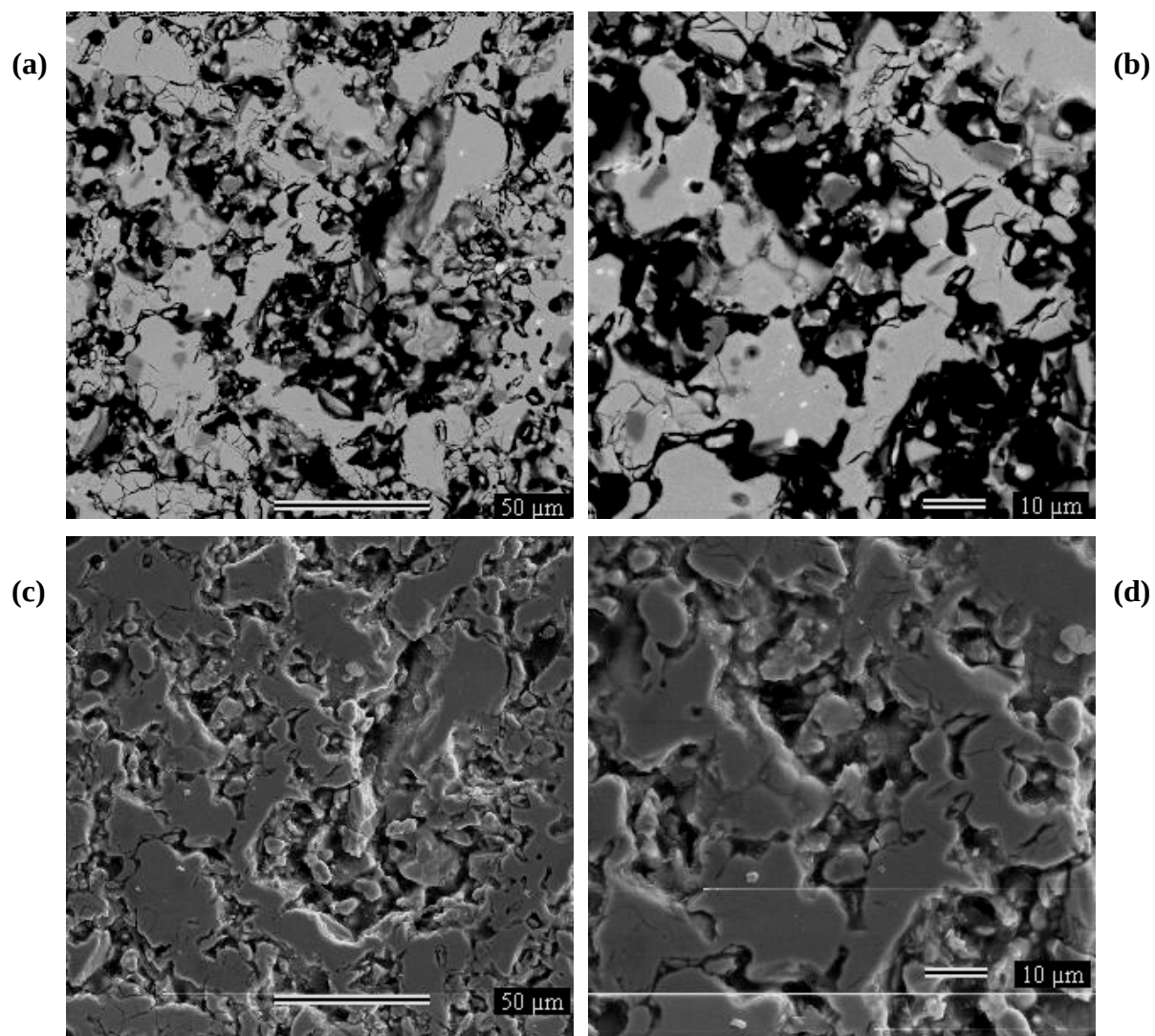


Fig. 4.3.16 – Imagens de elétrons retroespalhados, (a) e (b), e de elétrons secundários, (c) e (d), da amostra B72h

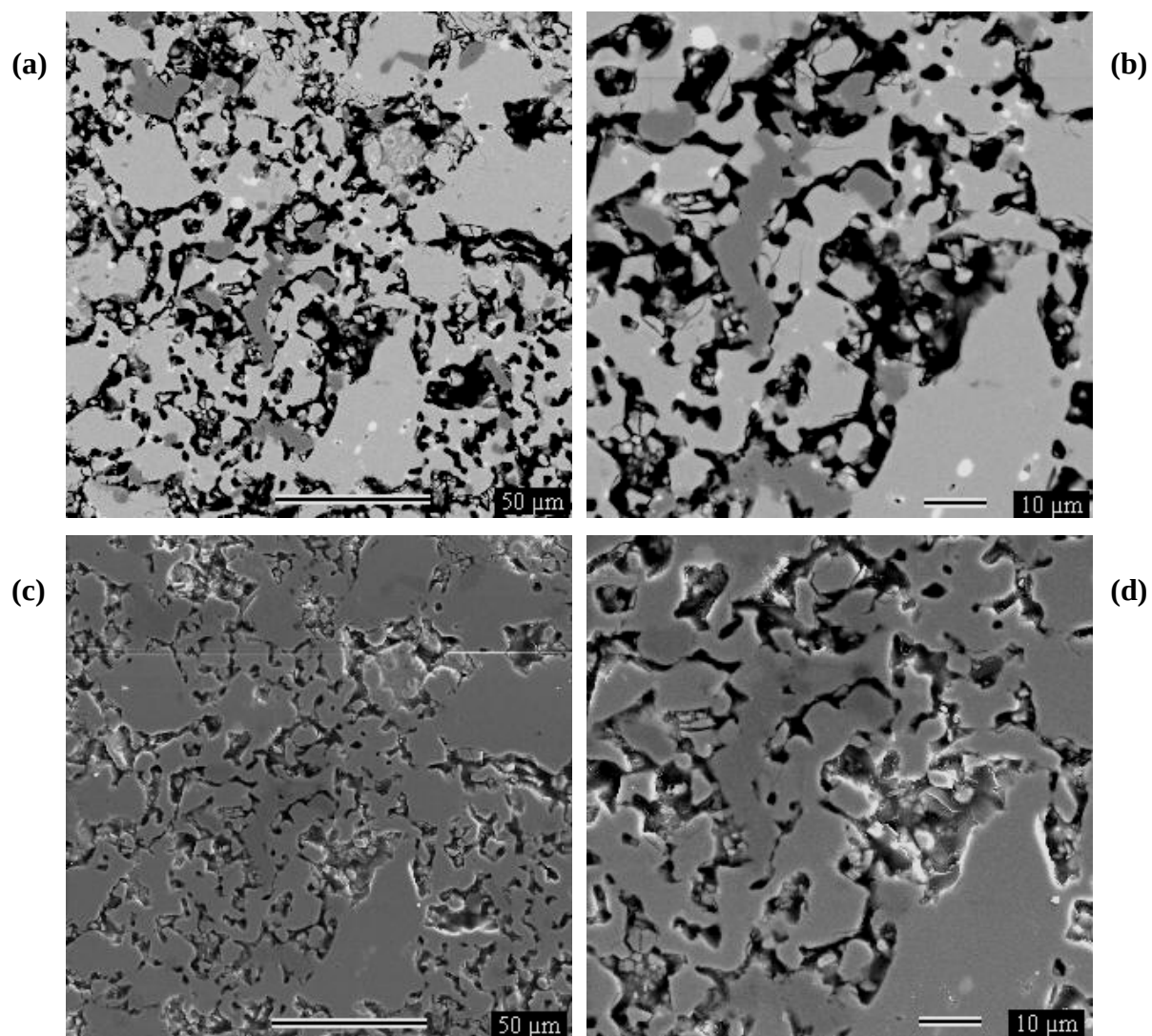


Fig. 4.3.17 – Imagens de elétrons retroespalhados, (a) e (b), e de elétrons secundários, (c) e (d), da amostra C72h

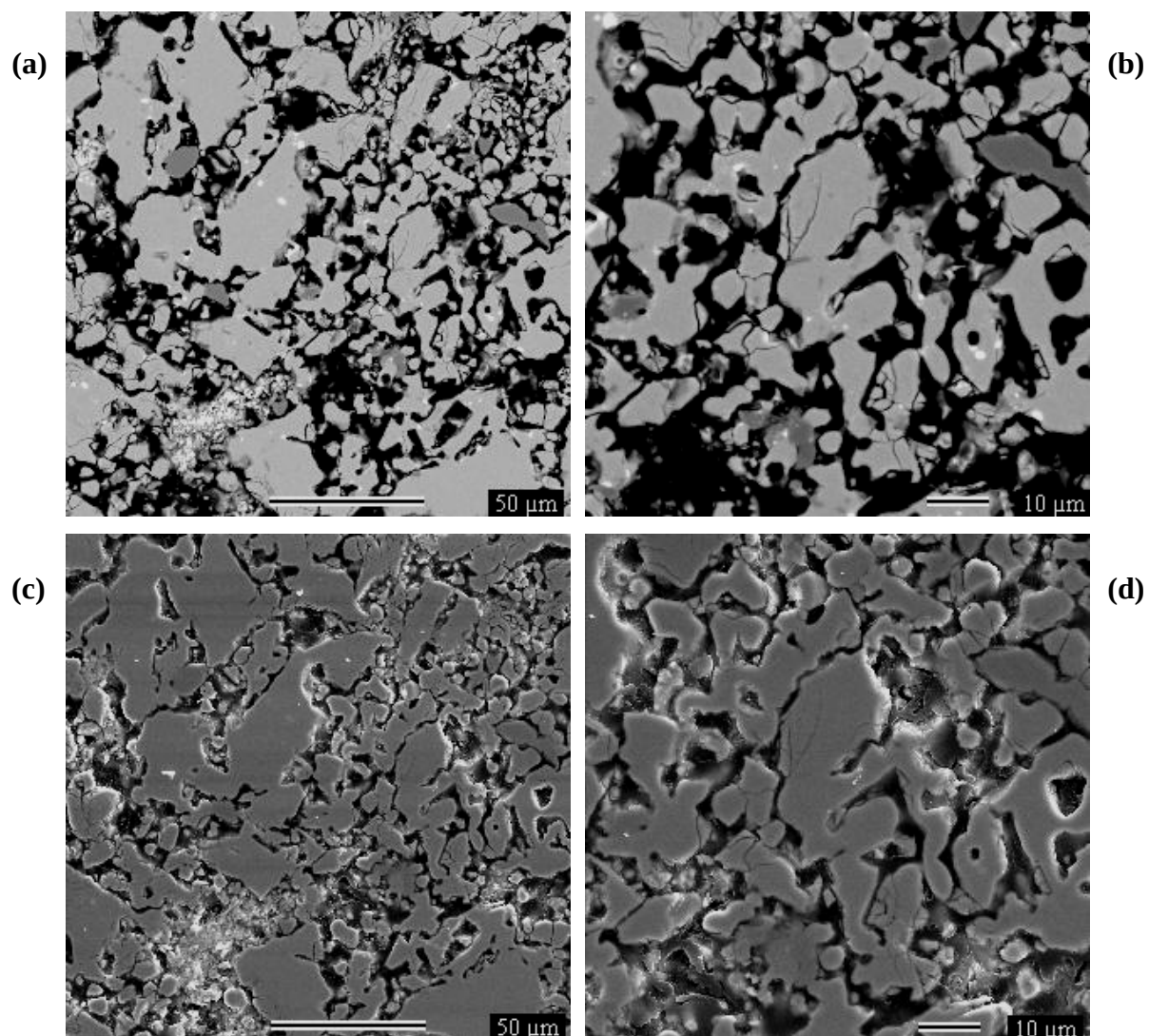


Fig. 4.3.18 – Imagens de elétrons retroespalhados, (a) e (b), e de elétrons secundários, (c) e (d), da amostra D72h

4.4 – Análise química quantitativa

Embora a literatura [2, 3, 5, 10] discuta os compostos magnetocalóricos em termos das composições nominais, escolhemos realizar uma análise química quantitativa das pastilhas sinterizadas para procurar desvios da estequiometria devido ao maior tempo de sinterização.

Foram realizadas cinco medidas de WDS em cada uma das fases distintas visíveis por elétrons retroespalhados, em pontos escolhidos aleatoriamente sobre a amostra. A média das cinco medidas foi tomada como o valor resultante da quantificação e o desvio padrão como a incerteza na medida. Esta definição para o erro não leva em conta erros sistemáticos que, contudo, deslocam todas as medidas igualmente e não devem interferir em comparações entre medidas realizadas no mesmo equipamento e na mesma sessão de medida. A tabela 4.4.1 reúne os resultados obtidos.

Amostra	Fase $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$						Fase $\alpha\text{-Fe}$					
	La		Fe		Si		La		Fe		Si	
	%at	σ	%at	σ	%at	σ	%at	σ	%at	σ	%at	σ
A3h	7,21	0,07	81,00	0,06	11,78	0,07	0,37	0,07	95,8	0,4	3,72	0,09
B3h	7,23	0,03	81,1	0,2	11,7	0,2	0,34	0,03	96,02	0,09	3,64	0,08
C3h	7,3	0,2	81,0	0,5	11,7	0,4	0,34	0,09	95,5	0,6	4,2	0,6
D3h	7,21	0,09	80,9	0,4	11,9	0,4	0,34	0,07	96,1	0,2	3,6	0,2
A72h	7,32	0,09	80,9	0,3	11,8	0,3	0,39	0,07	95,8	0,1	3,86	0,08
B72h	7,27	0,04	81,11	0,08	11,65	0,05	0,27	0,08	96,1	0,2	3,7	0,2
C72h	7,35	0,04	80,8	0,1	11,9	0,1	0,34	0,03	96,03	0,07	3,63	0,06
D72h	7,27	0,06	81,2	0,2	11,56	0,09	0,26	0,07	96,3	0,1	3,49	0,06

Tabela 4.4.1 – Resultados de microanálise por WDS em termos de porcentagem atômica para as fases $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ e $\alpha\text{-Fe}$

A transformação dos dados listados na tabela 4.4.1 em estequiometrias pode ser feita por diversos caminhos. Rocco, em sua tese de doutorado [4], utiliza como método de conversão a normalização da quantidade de La em %at. para 1 átomo na estequiometria. O número de átomos de Fe e Si é calculado em função da normalização.

Neste trabalho seguiremos outro caminho, considerando 14 átomos na estequiometria e aplicando diretamente as porcentagens atômicas sobre o número 14. Acreditamos que este método é mais adequado por permitir que todos os três elementos medidos sejam considerados com a devida incerteza experimental inerente à técnica de WDS. A tabela 4.4.2 lista os resultados obtidos para cada amostra. Não observamos aberrações que justificariam supor que a normalização em 14 átomos leva a uma estequiometria errada.

<i>Amostra</i>	Estequiometria da fase $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$			
	La	Fe	Si	x
A3h	1,01	11,34	1,65	0,127
B3h	1,012	11,35	1,64	0,126
C3h	1,02	11,34	1,64	0,126
D3h	1,01	11,33	1,66	0,128
A72h	1,02	11,32	1,65	0,128
B72h	1,02	11,35	1,63	0,126
C72h	1,03	11,31	1,66	0,128
D72h	1,02	11,37	1,62	0,125

Tabela 4.4.2 – Estequiometria da fase $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ determinada a partir da normalização do total de átomos para 14

Vemos na tabela 4.4.2 que a quantidade de La não desvia do valor 1 por mais que 3%, um valor aceitável dentro da técnica de WDS [11]. Devido à natureza altamente reativa do lantânio foi difícil preparar um padrão para calibração das contagens de raios X na microsonda que fosse considerado livre de oxigênio, na forma de La_2O_3 . Medidas anteriores foram descartadas devido à inadequação do padrão de La ao grau de pureza necessário.

O padrão utilizado neste trabalho foi, então, confeccionado a partir de um fragmento de La da mesma origem que o utilizado na confecção das amostras. Além disso, antes de medirmos o padrão para calibração realizamos uma medida de EDS para procurar por sinais de oxigênio. Uma vez encontrada uma área livre de oxigênio em concentração suficiente para observação via EDS, esta foi utilizada para a calibração, melhorando a qualidade da medida.

Medidas anteriores realizadas no pó não sinterizado mostraram uma diferença de composição significativa. Primeiramente, observamos uma fase LaFeSi (de estequiometria 1:1:1) em vez da fase óxido observada nas pastilhas sinterizadas. Em segundo lugar, observamos menor concentração de Si na fase $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$, com $x = 0,11$ em vez de 0,13. Esta diminuição condiz com os resultados obtidos para o parâmetro de rede, maior que o das amostras sinterizadas.

4.5 – Comportamento magnético

Para quantificarmos o efeito magnetocalórico nas amostras já processadas optamos por seguir a equação 2.1.14, que permite calcular numericamente o valor da variação de entropia magnética $-\Delta S_{\text{isoT}}$ a partir de um conjunto de curvas isotérmicas de magnetização em função do campo aplicado.

Para coletar os dados, foram utilizados um magnetômetro SQUID (apenas para a amostra A3h) e um PPMS (Physical Properties Measurement System), ambos da Quantum Devices. Inicialmente foram medidas curvas de magnetização em função da temperatura para cada amostra. Estas curvas serviram para indicar a faixa de temperaturas mais adequada para as isotermas e também para determinar quais os valores dos intervalos de temperatura δT entre cada isoterma.

Longe da transição de fase, δT foi fixado em 4K (exceto para a amostra C3h, por questões de restrição no tempo de medida) e na faixa de temperaturas em que a transição ocorre δT foi reduzido para 2K, já que as variações na magnetização são mais pronunciadas durante a transição ferro-paramagneto.

As figuras 4.5.1-8 mostram as transições de fase a campo aplicado $H = 200$ Oe para as amostras A3h a D72h, devidamente identificadas. As curvas $M \times T$ para as amostras A3h e A72h foram obtidas utilizando-se o magnetômetro SQUID, enquanto as demais foram feitas utilizando-se o PPMS.

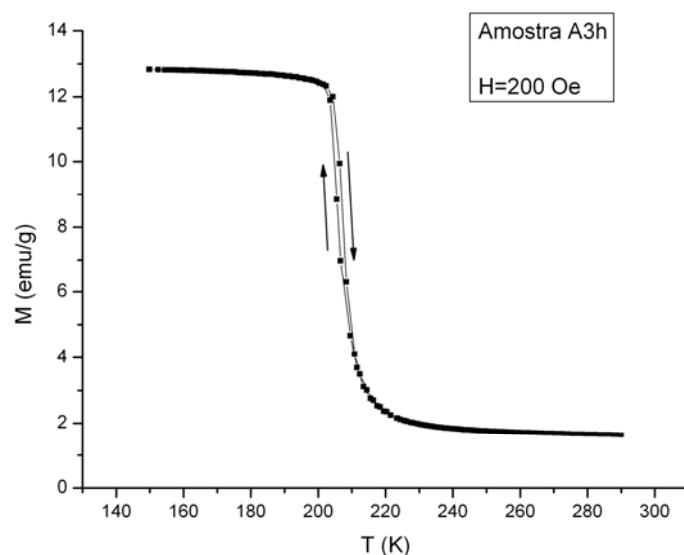


Fig. 4.5.1 – Curva de magnetização em função da temperatura da amostra A3h em campo aplicado de 200 Oe, medida em magnetômetro SQUID

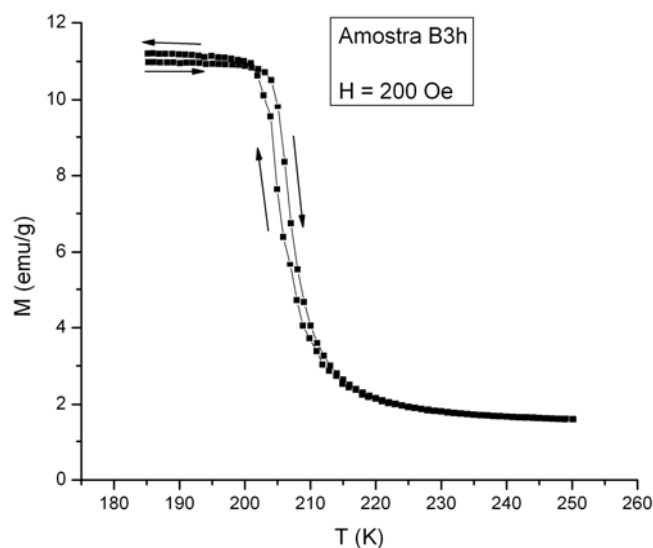


Fig. 4.5.2 – Curva de magnetização em função da temperatura da amostra B3h em campo aplicado de 200 Oe, medida em PPMS

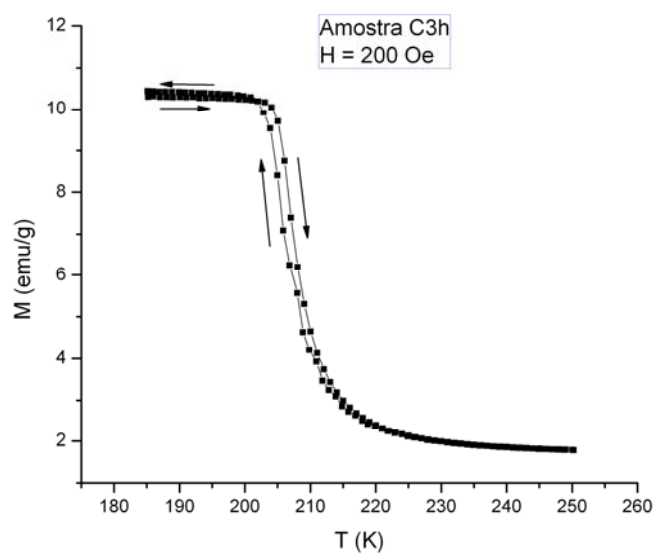


Fig. 4.5.3 – Curva de magnetização em função da temperatura da amostra C3h em campo aplicado de 200 Oe, medida em PPMS

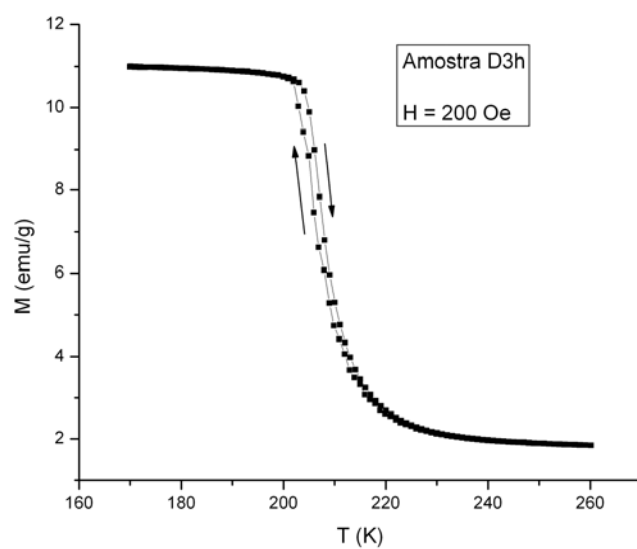


Fig. 4.5.4 – Curva de magnetização em função da temperatura da amostra D3h em campo aplicado de 200 Oe, medida em PPMS

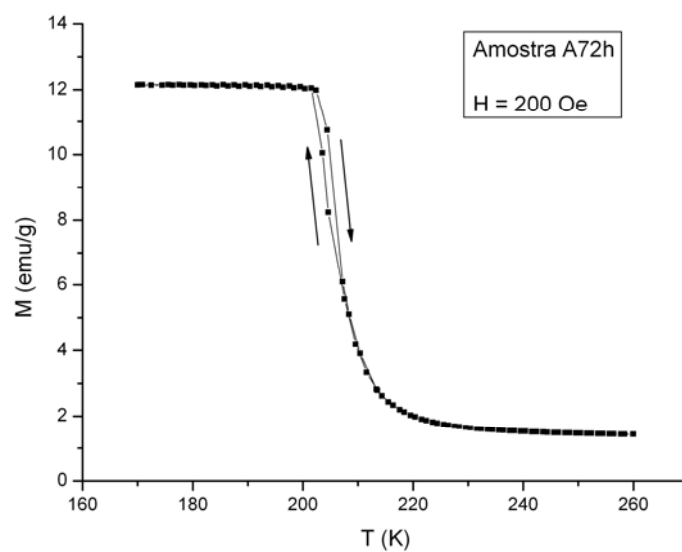


Fig. 4.5.5 – Curva de magnetização em função da temperatura da amostra A72h em campo aplicado de 200 Oe, medida em magnetômetro SQUID

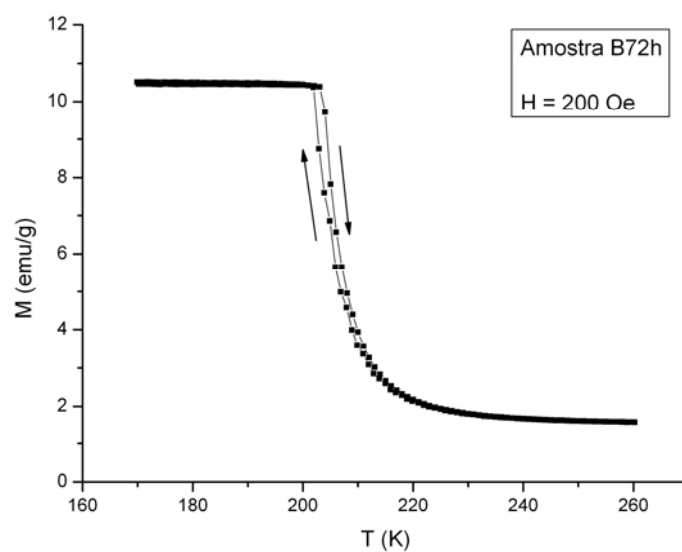


Fig. 4.5.6 – Curva de magnetização em função da temperatura da amostra B72h em campo aplicado de 200 Oe, medida em PPMS

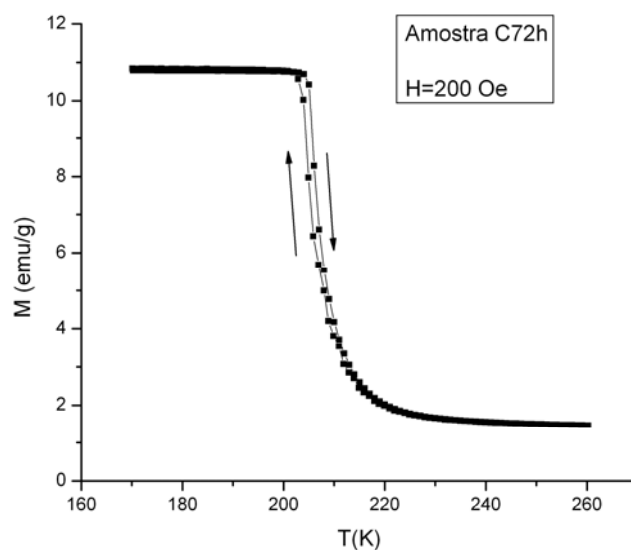


Fig. 4.5.7 – Curva de magnetização em função da temperatura da amostra C72h em campo aplicado de 200 Oe, medida em PPMS

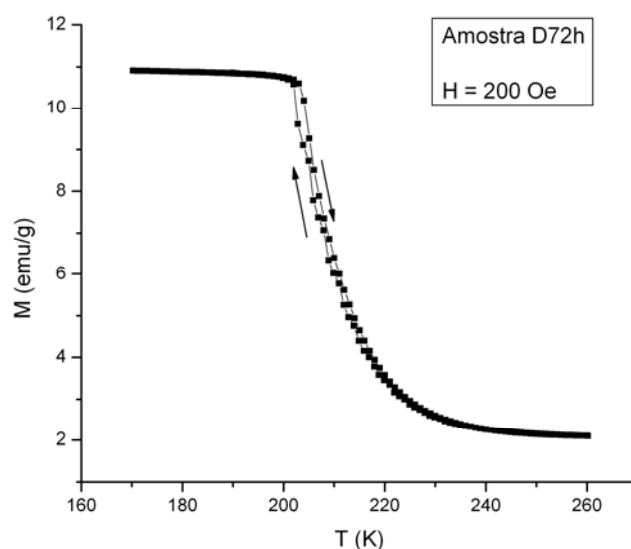


Fig. 4.5.8 – Curva de magnetização em função da temperatura da amostra D72h em campo aplicado de 200 Oe, medida em PPMS

Nas figuras acima as setas na região de histerese indicam a curva correspondente ao aquecimento e ao resfriamento da amostra. Pode-se observar que em todas as curvas o resfriamento causa a transição de fase em uma temperatura ligeiramente inferior à do aquecimento. Para avaliar adequadamente a largura da histerese utilizamos a função de derivação numérica do programa Origin (versão 7.0 Pro) e então determinamos o

máximo do valor de $|dM/dT|$ tanto no aquecimento quanto no resfriamento, para cada curva. Definimos a temperatura do ponto de máximo de $|dM/dT|$ como T_C para a transição e comparamos os resultados na Tab. 4.5.1 a seguir.

Amostra	T_C – Aquecendo (K)	T_C – Resfriando (K)	Largura da histerese (K)
A3h	207,40	205,54	1,86
B3h	206,83	204,96	1,87
C3h	206,57	204,97	1,6
D3h	207,08	205,95	1,13
Média	207,0	205,4	1,6
σ	0,4	0,5	0,3
A72h	205,82	203,57	2,25
B72h	205,07	202,90	2,17
C72h	206,07	204,97	1,1
D72h	205,08	202,84	2,24
Média	205,5	204	1,9
σ	0,5	1	0,6

Tabela 4.5.1 – T_C para aquecimento e resfriamento e largura da histerese nas amostras A3h – D72h

Pode-se observar que a variação máxima na largura da histerese é de 1,15 K entre a largura em A72h e a largura em C72h. Há também uma diferença significativa entre as médias do valor de T_C tanto no aquecimento quanto no resfriamento quando analisamos separadamente os grupos 3h e 72h. Observa-se uma diminuição nos valores de T_C em 1,5 K, três vezes o valor do desvio padrão, especialmente no aquecimento, embora o valor da largura média da histerese não se altere.

Apresentamos a seguir os resultados das curvas de $M \times H$, lembrando que os dados da Tab. 4.5.1 serviram de base para definir para definir as temperaturas das isotermas e também os intervalos δT entre as mesmas, para que o erro inerente ao método de cálculo do efeito magnetocalórico fosse mantido em níveis aceitáveis. Novamente mostraremos os gráficos em sequência, de A3h até D72h, nas figuras 4.5.9-16.

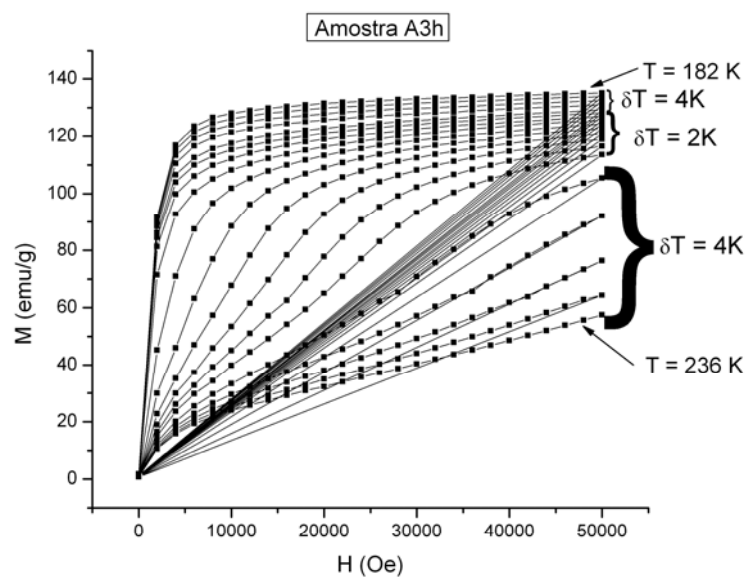


Fig. 4.5.9 – Curvas de $M \times H$ em temperatura constante para a amostra A3h, medidas em magnetômetro SQUID

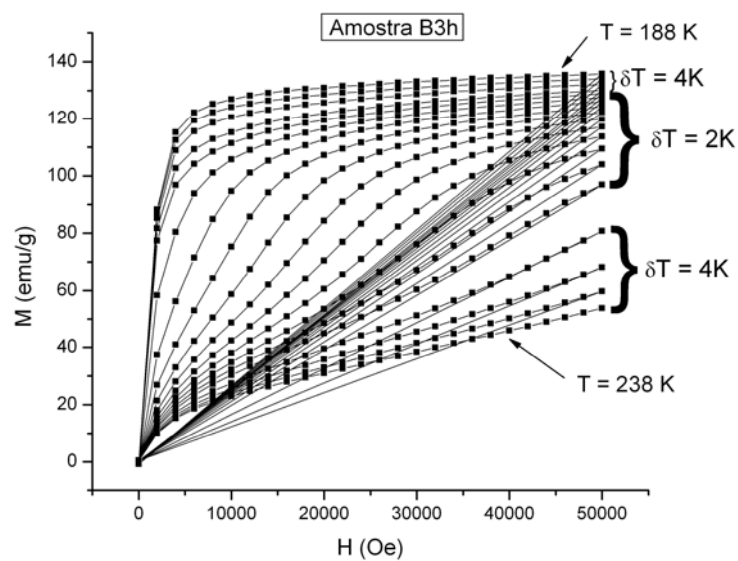


Fig. 4.5.10 – Curvas de $M \times H$ em temperatura constante para a amostra B3h, medidas em PPMS

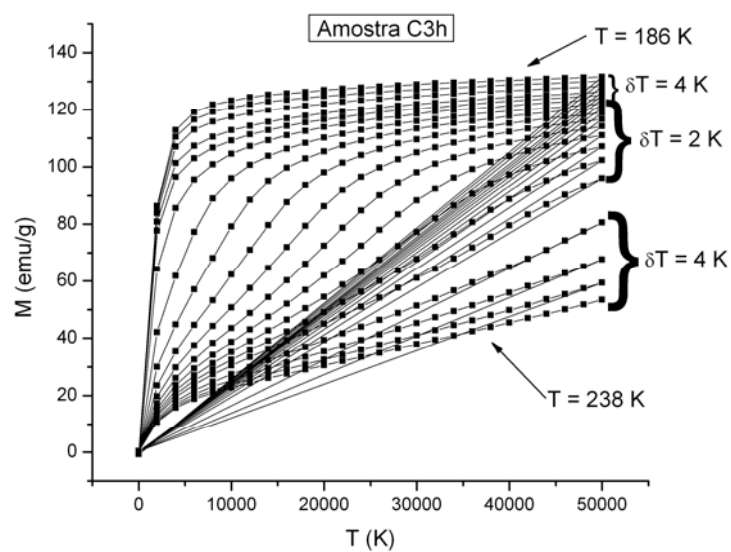


Fig. 4.5.11 – Curvas de MxH em temperatura constante para a amostra C3h, medidas em PPMS

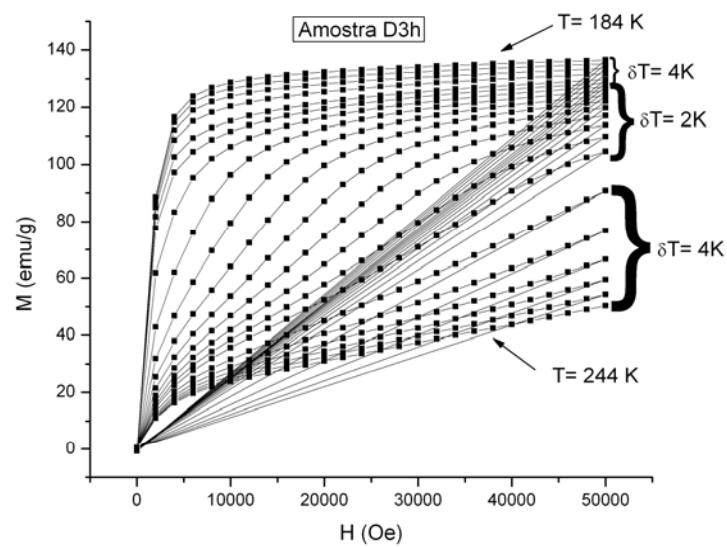


Fig. 4.5.12 – Curvas de MxH em temperatura constante para a amostra D3h, medidas em PPMS

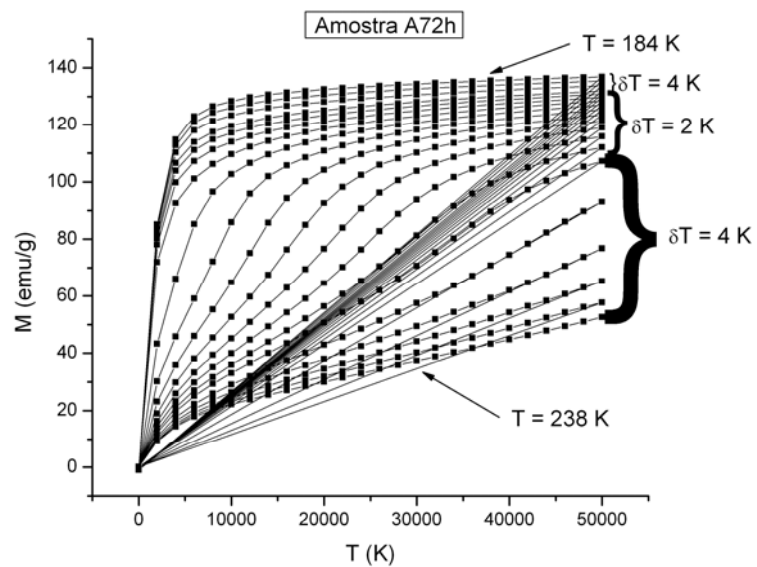


Fig. 4.5.13 – Curvas de MxH em temperatura constante para a amostra A72h, medidas em PPMS

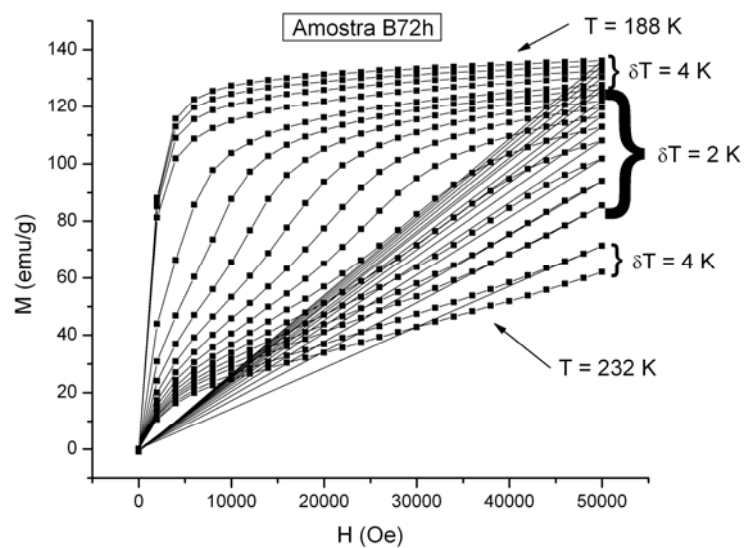


Fig. 4.5.14 – Curvas de MxH em temperatura constante para a amostra B72h, medidas em PPMS

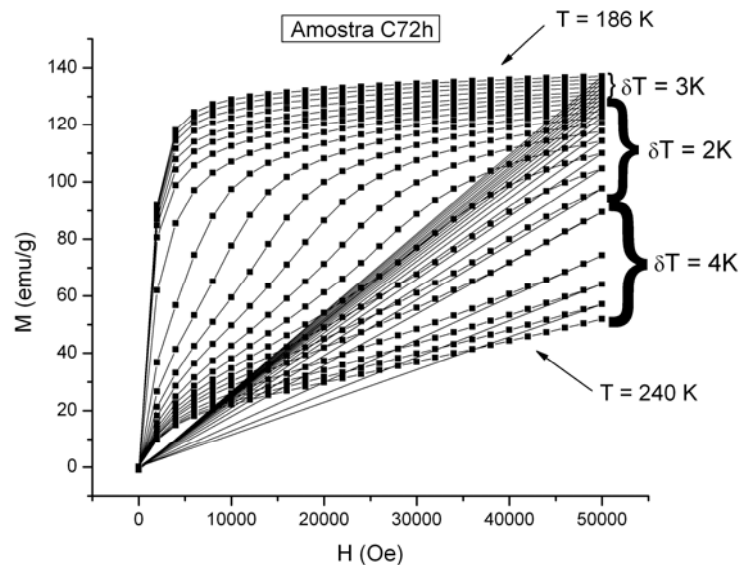


Fig. 4.5.15 – Curvas de $M \times H$ em temperatura constante para a amostra C72h, medidas em PPMS

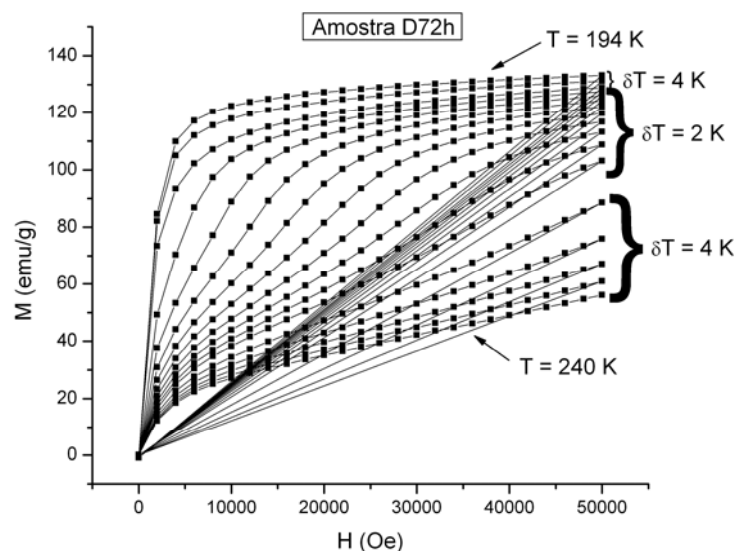


Fig. 4.5.16 – Curvas de $M \times H$ em temperatura constante para a amostra D72h, medidas em PPMS

Utilizando os dados mostrados nas figuras acima e a equação 2.1.14, implementada por meio de uma rotina desenvolvida por A. M. G. Carvalho para o *software* de cálculo numérico Mathematica [12] e apresentada no Apêndice A, foi possível calcular o valor de $-\Delta S_{\text{isoT}}$ para as amostras. Juntamente com o valor da variação da entropia também foi

calculado o erro inerente à equação 2.1.14, como definido na equação 2.1.15 utilizando-se uma sub-rotina desenvolvida durante este trabalho fazendo uso dos resultados da rotina de cálculo de $-\Delta S_{\text{isoT}}$ como ponto de partida. Esta também está detalhada no Apêndice A. Os resultados são apresentados a seguir.

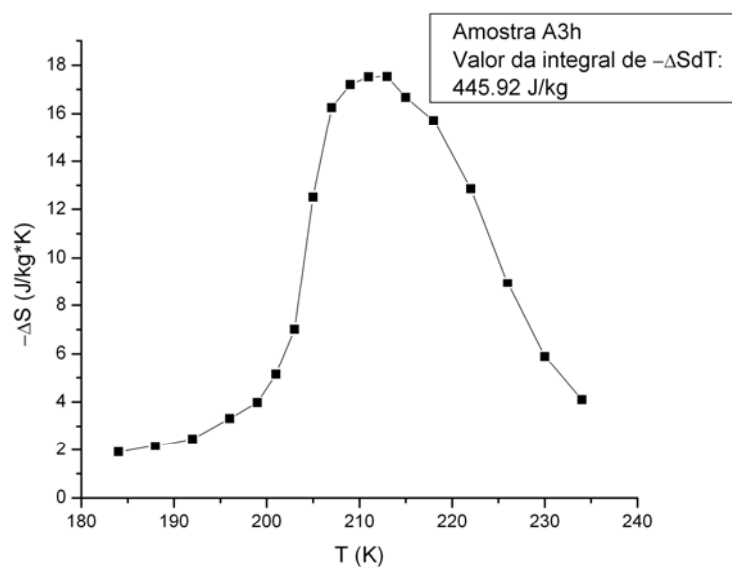


Fig. 4.5.17 – Variação isotérmica de entropia para a amostra A3h

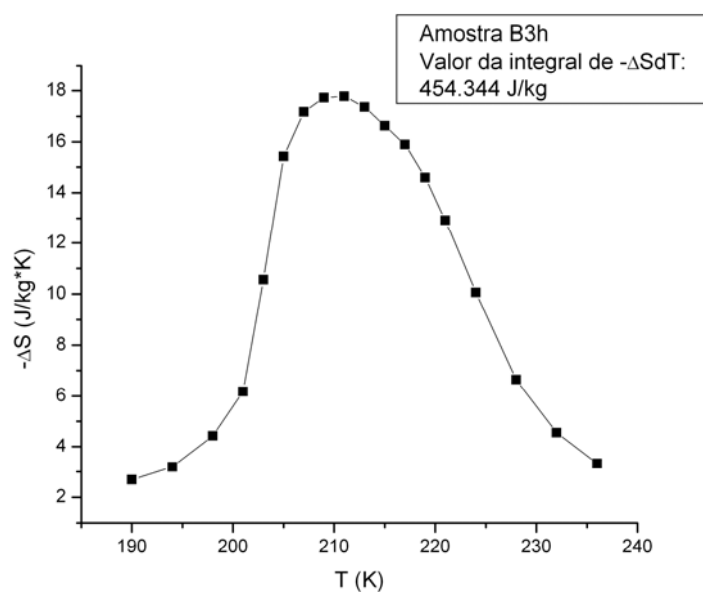


Fig. 4.5.18 – Variação isotérmica de entropia para a amostra B3h

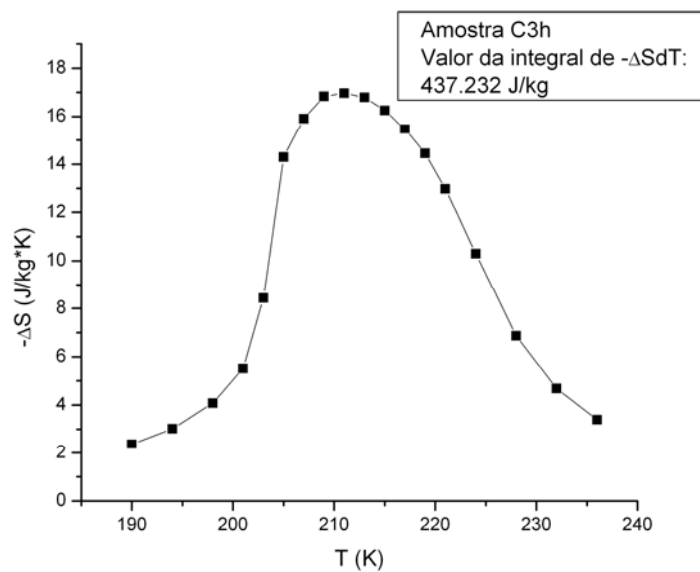


Fig. 4.5.19 – Variação isotérmica de entropia para a amostra C3h

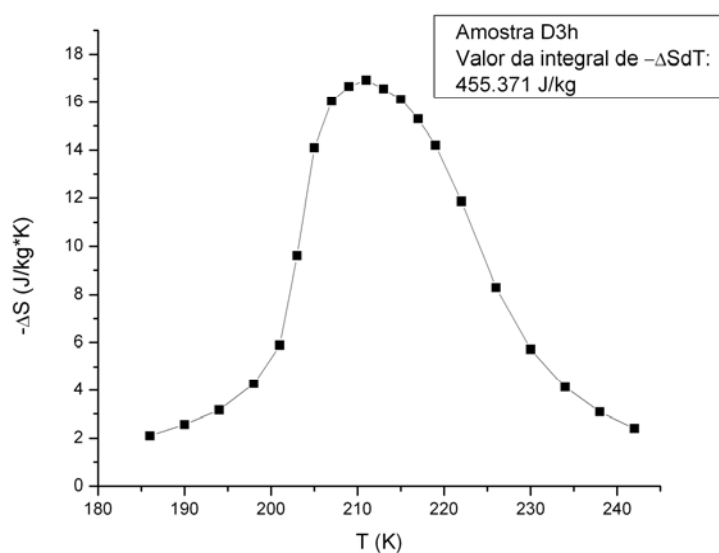


Fig. 4.5.20 – Variação isotérmica de entropia para a amostra D3h

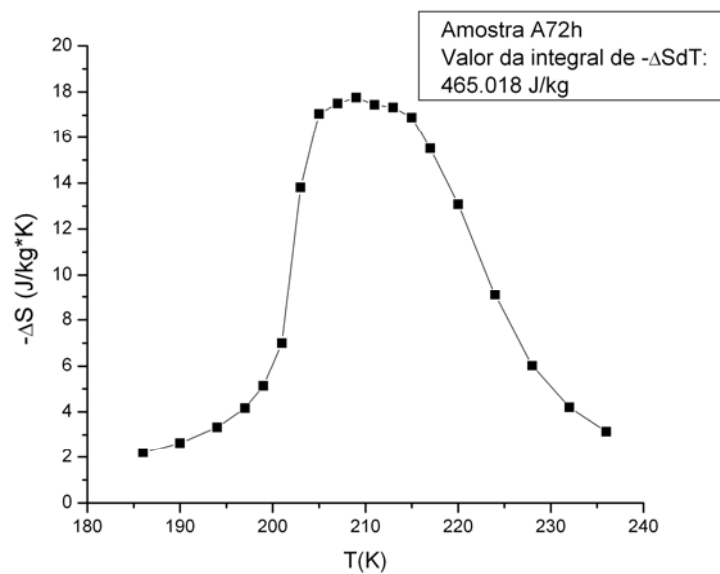


Fig. 4.5.21 – Variação isotérmica de entropia para a amostra A72h

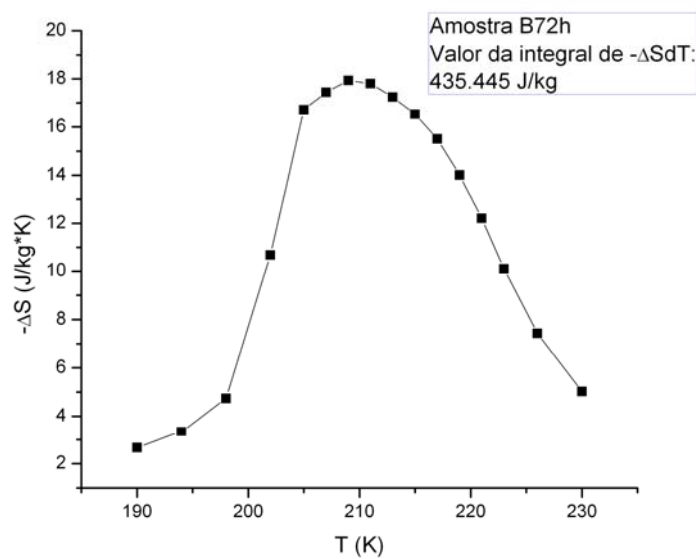


Fig. 4.5.22 – Variação isotérmica de entropia para a amostra B72h

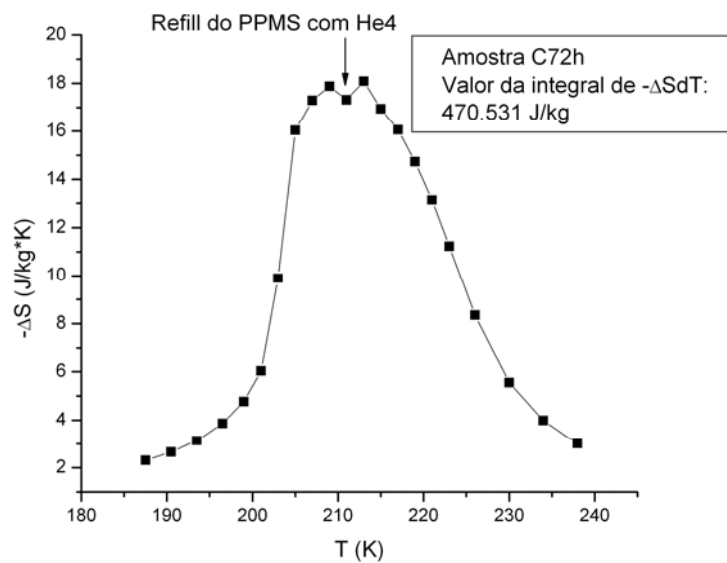


Fig. 4.5.23 – Variação isotérmica de entropia para a amostra C72h

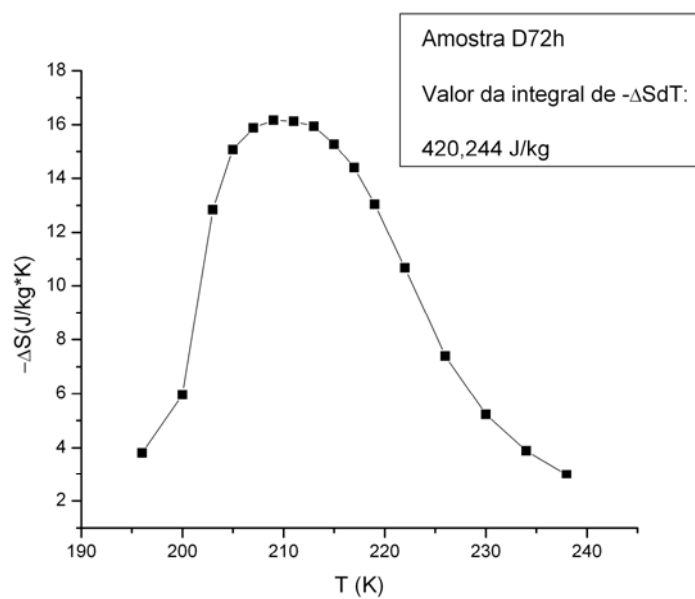


Fig. 4.5.24 – Variação isotérmica de entropia para a amostra D72h

Comparamos a seguir todos as curvas em um mesmo gráfico, para podermos avaliar se há alguma variação significativa no efeito magnetocalórico dos materiais, como caracterizado pela variação isotérmica da entropia.

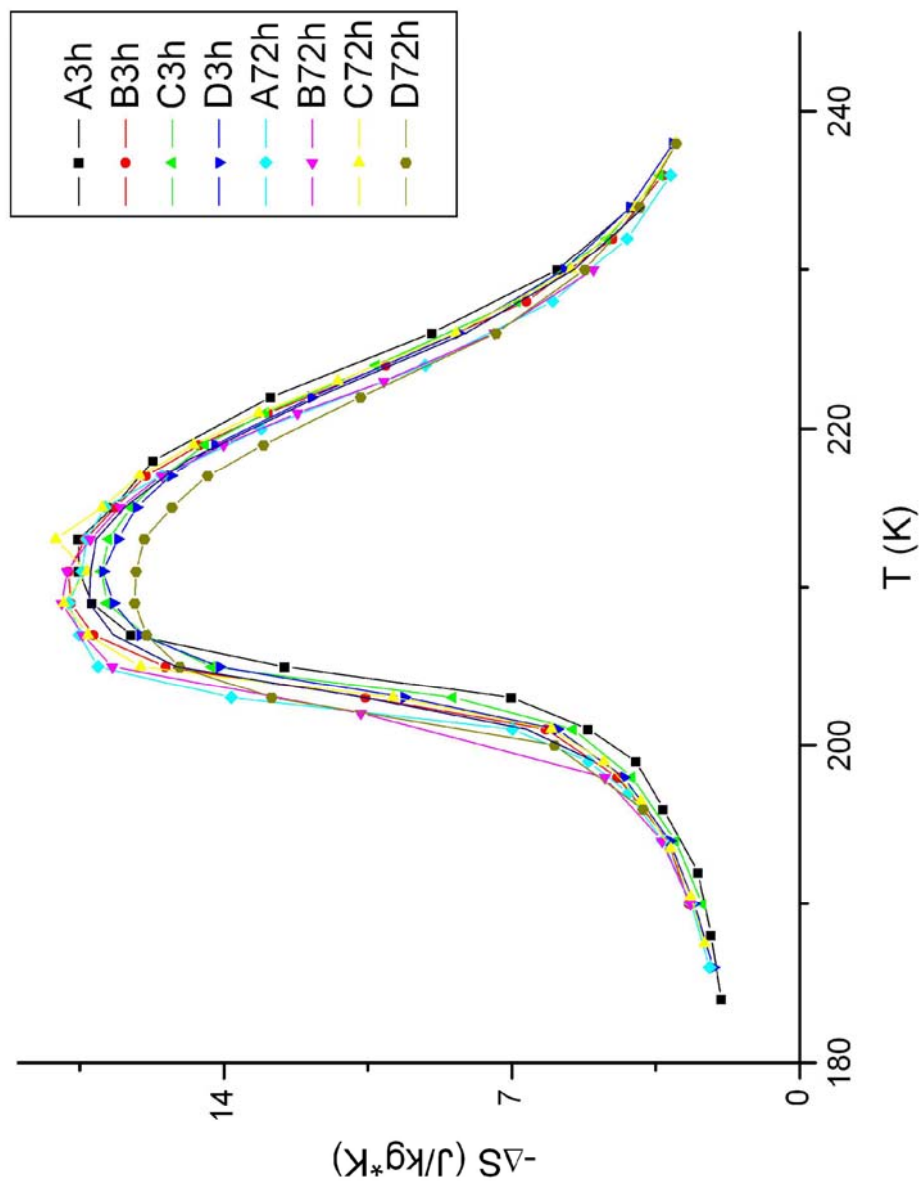


Fig. 4.3.25 – Comparação da variação de entropia isotérmica entre todas as amostras analisadas

Referências bibliográficas

1. Fujita, A., Y. Akamatsu, and K. Fukamichi, *Itinerant electron metamagnetic transition in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds*. J. App. Phys., 1999. **85**(8): p. 4756-4758.
2. Fujita, A., et al., *Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds*. Phys. Rev. B., 2001. **65**: p. 01410-1-6.
3. Zhao-hua, C., et al., *Mössbauer effect probe of field-induced magnetic transition in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ intermetallic compounds*. App. Phys. Lett., 2004. **85**(10): p. 1745-1747.
4. Rocco, D.L., *Síntese e Avaliação do Efeito Magnetocalórico de Cerâmicas Manganitas e do Sistema La-Fe-Si*, in Departamento de Física Aplicada. 2006, Unicamp: Campinas.
5. Liu, X.B., Z. Altounian, and D.H. Ryan, *Structure and magnetic transition of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds*. J. Phys. Cond. Mat., 2003. **15**: p. 7385-7394.
6. Carvalho, A.M.G., *Estudo de Propriedades Estruturais, Magnéticas e Magnetocalóricas de Compostos à base de Gd, Ge e Si*, in Departamento de Física Aplicada. 2006, Unicamp: Campinas.
7. German, R.M., *Sintering Theory and Practice*. 1996, Wiley & Sons. p. 77.
8. Petricek, V., M. Dusek, and L. Palatinus, *Jana2000. The crystallographic computing system*. 2000: Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
9. Liu, X.D., et al., *Transmission Mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction studies on the structure of nanocrystalline Fe-Cu-Si-B alloys*. J. Appl. Phys, 1994. **75**(7): p. 3365-3370.
10. Pecharsky, V.K. and K.A.G. Jr., *Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$* . Phys. Rev. Lett., 1997. **78**(239): p. 4494-4497.
11. Lifshin, E. and R. Gauvin, *Minimizing Errors in Electron Microprobe Analysis*. Microsc. and Microanal., 2001. **7**: p. 168-177.
12. Wolfram Research, I., *Mathematica v.5.2*. 2005, Wolfram Research, Inc.: Champaign, Illinois.

Capítulo 5

Discussão dos resultados

*“The effort to understand the Universe is one of the very few things
that lifts human life a little above the level of a farce
and gives it some of the grace of tragedy”*

Steven Weinberg

Neste capítulo discutimos os dados experimentais relatados no capítulo anterior para, no capítulo 6, apresentaremos as conclusões resultantes e propostas para dar prosseguimento ao trabalho, ampliando seu escopo e profundidade de análise.

Devido à natureza da ciência de materiais, não podemos discutir cada resultado em compartimentos estanques da mesma forma como os apresentamos no capítulo anterior. De fato, a interação de resultados de técnicas diferentes é fundamental para o bom entendimento do comportamento do material, já que uma variação medida na composição química certamente terá repercussões tanto em resultados de difração de raios X quanto em resultados de magnetometria, uma vez que, como já discutido no capítulo 2, a estequiometria se relaciona de maneira muito clara à estrutura cristalina e às propriedades magnéticas do material estudado neste trabalho.

5.1 – Estrutura cristalina e composição química

Os dados iniciais da difração de raios X, processados por refinamento Rietveld do padrão de difração, resultaram em parâmetros de rede com valor médio de 11,475 Å e desvio padrão de 0,001 Å quando tomamos todas as amostras em conjunto e, separando-se as amostras tratadas por 3h em um grupo e as tratadas por 72h em outro, obtivemos o mesmo valor médio para o parâmetro de rede para os dois grupos. O desvio padrão, contudo, foi menor no grupo de amostras tratadas por 3h que no grupo tratado por 72h

Como já mencionado na seção 4.3.1, novas medidas foram realizadas para confirmar o parâmetro de rede das fases e, sobretudo, para levantar qualquer dúvida quanto a possíveis variações do parâmetro de rede entre o grupo de amostras tratadas por tempos diferentes. Tal possibilidade foi aventada durante a análise dos dados devido à grande diferença entre a posição angular da reflexão do plano (315) do composto $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ entre os difratogramas não tratados oriundos da primeira série de medidas.

Contudo, pudemos observar por meio das medidas com padrão de Si que o parâmetro de rede não apresenta variações entre os dois conjuntos de amostras. Este fato, como veremos, está em acordo com os resultados da microanálise por WDS, que não apresentou variações na quantidade de Si nas amostras comprimidas a mesma pressão e tratadas por tempos diferentes. A literatura [1, 2] relaciona de forma direta o parâmetro de rede dos intermetálicos $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ e a quantidade de Si na estequiometria.

Entretanto, não parece haver muita concordância na literatura quanto ao valor do parâmetro de rede para estequiometrias próximas à medida neste trabalho, já que X.B. Liu *et al.* [2], L. Jia *et al.* [3], e Z.X. Tang *et al.* [4] relatam respectivamente $a = 11,465 \text{ \AA}$ e $a = 11,49 \text{ \AA}$ para 1,6 átomos de Si/f.u. e $11,43 \text{ \AA}$ para 1,5 átomos de Si/f.u.. O valor de $11,43 \text{ \AA}$ é menor que o atribuído em [2] à estequiometria com 2,6 átomos de Si/f.u.. É importante notar que os artigos tratam de composições nominais, já que nenhuma menção é feita a análise química quantitativa.

Quando consideramos os valores relatados por Liu *et al.* [2] assim como por Jia *et al.* [3], vemos que o valor do parâmetro de rede para a estequiometria $x = 0,13$ utilizada neste trabalho tem parâmetro de rede dentro do esperado, já que a pequena quantidade adicional de Si deve gerar um parâmetro de rede ligeiramente menor que o da fase contendo 1,6 átomos de Si/f.u..

Para a fase $\alpha\text{-Fe}$ comparamos os resultados apresentados no capítulo anterior aos relatados na literatura [5-6] para diferentes concentrações de Si diluídas em $\alpha\text{-Fe}$. A figura 5.1.1 mostra que o parâmetro de rede médio obtido neste trabalho está em bom acordo com a lei de Vegard para esta solução sólida. Esta conjunção de valores medidos por EPMA e por DRX é mais uma evidência da auto-consistência de nossas medidas.

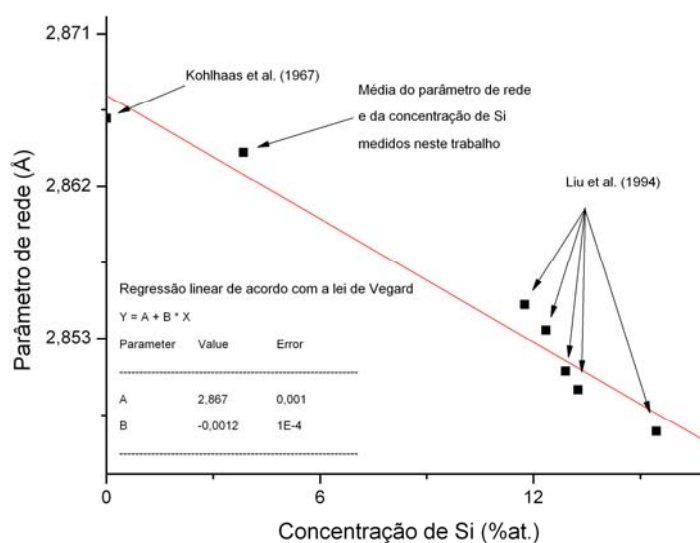


Fig. 5.1.1 – Relação entre a concentração de Si dissolvido na fase α -Fe e seu parâmetro de rede

Uma hipótese que vem sendo aventada no âmbito da Rede de Pesquisa de Materiais Magnetocalóricos, coordenada pelo Prof. Dr. Sérgio Gama, é a de que a estrutura cristalina dos compostos intermetálicos da família $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ seria estabilizada por vacâncias. Tal hipótese se originou da interpretação de dados de microanálise provenientes do mesmo equipamento utilizado para este estudo. Contudo, o método de cálculo da estequiometria da fase a partir dos dados em porcentagem atômica utilizado na tese de doutoramento de Daniel L. Rocco [7], na qual esta hipótese é levantada, difere fundamentalmente do método utilizado neste trabalho.

A proposta de cálculo da estequiometria a partir dos dados obtidos em porcentagem atômica apresentada aqui parte do princípio de que a normalização do conjunto de dados deve ser feita em 14 átomos e que, a partir deste total, as porcentagens atômicas correspondem aos valores estequiométricos por simples aplicação do percentual sobre o valor de normalização 14. Já a proposta utilizada em [5] consiste em normalizar o valor da medido em porcentagem atômica de átomos de La para 1 e, a partir disso, derivar os valores estequiométricos para os átomos de Fe e Si.

Fizemos os cálculos pelos dois métodos e verificamos que a normalização pelos 14 átomos (nossa proposta) dá conta da invariância do parâmetro de rede, tendo por base a

pouca variação composicional da fase $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ e gerando valores muito próximos da relação 1:13, com desvios da ordem de $\sim 1\%$, compatíveis com a técnica WDS. Esta invariância também explica a estabilidade observada nas propriedades magnéticas mas não dá conta de justificar de modo simples a redução de T_c para o lote tratado por 72 horas, quando comparado com o tratado por 3 horas.

Por outro lado, a normalização tendo por base 1 átomo de La (proposta de Rocco) impõe estequiometrias fracionárias, variando entre 1 átomo La : (12,8-12,9 átomos Fe+Si) para as amostras tratadas por 3 horas. Atribui-se a diferença de $\sim 0,1$ a $0,2$ átomos faltantes por f.u., ou equivalentemente ~ 1 a 2 átomos faltantes por célula unitária, a vacâncias na fase $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ dessas amostras. Já para as amostras tratadas por 72 horas a estequiometria passa para 1 : (12,6-12,7), correspondendo a $\sim 0,3$ a $0,4$ vacâncias por f.u. equivalentes a ~ 3 a 4 vacâncias por célula unitária.

Tal variação teria por mérito explicar a redução de T_c para as amostras tratadas mais longamente, pois mais vacâncias implicam menor interação Fe-Fe e, por consequência, menor T_c . Contudo, ela não se sustenta pelo fato de não ser compatível com o parâmetro de rede, que permaneceu invariante. Portanto, se seguirmos a proposta utilizada em [7] encontraremos, de fato, valores para Fe+Si inferiores a 13. Contudo, cremos que a normalização do valor em porcentagem atômica de La para 1 átomo na estequiometria não é correta, pois implica em propagar o erro experimental inerente à técnica para a contribuição estequiométrica dos outros elementos de forma a distorcer o resultado final.

Já os dados tratados pelo método de normalização do total de átomos por 14 resultam em composições que não contém exatamente 1 átomo de La, mas 1 ou 2% a mais. Este valor, contudo, é aceitável dentro da técnica de medida utilizada, especialmente no caso do La, para o qual a confecção de um padrão de calibração isento de óxido é extremamente difícil.

Cremos que não há argumentos suficientes para supor a estabilização da estrutura cristalina por vacâncias, tendo por base a constância nos parâmetros de rede da fase magnetocalórica mesmo quando tratada por mais tempo, a existência de um trabalho teórico sobre a estabilidade da estrutura cristalina $\text{Fm}\bar{3}c$ para o composto $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$

sem fazer uso de vacâncias ([1] já discutida na seção 2.2.1) e como o bom acordo entre a estequiometria obtida pelo método de cálculo proposto neste trabalho e a estequiometria comumente aceita na literatura de 1 átomo de La para 13 átomos de Fe+Si.

Evidentemente, como apresentado na seção 3.1.2.c, existem vacâncias na rede cristalina, introduzidas pelo fato de o cristal apresentar uma superfície e, especialmente, pelo fato de a estrutura ter sido submetida ao processo de sinterização. Contudo, cremos que estas são em número muito menor que o número aproximado de 3 vacâncias por célula unitária necessário para justificar a estequiometria como calculada pelo método de normalização da quantidade de La medida em %at. para 1 átomo de La na estequiometria.

Os dados do pó não tratado fornecem dados importantes para o entendimento da dinâmica das fases durante a sinterização. Observamos que não há óxido presente no pó tratado, sugerindo que toda a oxidação se dá durante a sinterização e que as fases são estáveis em atmosfera aberta. O aumento da quantidade de Si na estequiometria da fase magnetocalórica após a sinterização mostra que os átomos de Si no pó tiveram notada mobilidade, ativada pela temperatura de sinterização.

Ao mesmo tempo, durante a sinterização, ocorre um aumento da quantidade de fase α -Fe, uma diminuição da quantidade de Fe na fase $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ (com o respectivo aumento na quantidade de Si) e o desaparecimento da fase LaFeSi dando origem a uma possível fase LaFeO_3 (inferida a partir de dados qualitativos de EDS).

Podemos então inferir que o Si que compunha a fase LaFeSi (pouco abundante, mas presente apenas no pó antes da sinterização) se desloca para a fase $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ enquanto Fe é deslocado para incrementar o volume da fase α -Fe. O pequeno aumento na concentração de Si dissolvido em Fe na fase α -Fe indica também que há Si se deslocando para esta, embora haja uma aparente preferência do Si por ocupar sítios na fase magnetocalórica. Esta suposição encontra embasamento na maior afinidade química entre La e Si que entre Fe e Si.

5.2 – Microestrutura e sinterização

As figuras de microscopia eletrônica apresentadas na seção 4.3.2 mostram que o tempo de 3 horas foi insuficiente para que ocorresse uma sinterização satisfatória, como pode ser observado pelas superfícies ainda muito angulosas e pelo pouco grau de ligação entre partículas. Já no caso das amostras sinterizadas por 72 horas vemos superfícies mais suaves e pequenos poros no interior de áreas contínuas de material, grandes evidências de que a sinterização já se encontra em estágio avançado.

O aspecto dos grãos nas pastilhas sinterizadas por 3 horas é o que se esperaria de um pó compactado obtido a partir de moagem de um sólido cristalino maciço. Contudo, já podem ser observadas regiões de aglutinação de grãos. Também é possível encontrar superfícies contínuas com ao menos uma dimensão linear maior que 38 μm .

Nas amostras da série sinterizada por 72 horas vemos que praticamente todos os grãos estão ligados uns aos outros por pescoços, sugerindo que o processo de fluxo de massa está mais avançado que nas pastilhas sinterizadas por 3 horas. Este fluxo de massa, como veremos a seguir, não implicou em variação na estequiometria da fase.

Outra característica que pode ser observada é a distribuição heterogênea de tamanhos das partículas nas pastilhas, com muitos grãos de tamanho inferior a 10 μm . Uma distribuição heterogênea era esperada devido ao método de produção do pó e é de certa forma desejável, na medida em que as partículas menores apresentam maior velocidade de sinterização e, portanto, ajudam o conjunto a se solidificar mais rapidamente.

Como já discutido na seção 5.1, a sinterização por 3 horas não parece ser suficiente para que as características microestruturais dos estágios finais de sinterização, como definidas em [8], sejam visíveis. Estes já se mostram claramente após 72 horas, de forma que tempos de tratamento superiores a 72 horas não deverão resultar em microestruturas muito diferentes. Observando as figuras da seção 4.3.2 pudemos concluir que a rota de sinterização adotada neste trabalho não resultou em densificação, já que grandes poros foram observados mesmo após 72 horas. Assim, embora seja

adequada para conferir resistência mecânica ao compacto, esta rota não é adequada caso se deseje uma estrutura livre de porosidades.

Pudemos também observar nas micrografias que, em todas as amostras, a quantidade de α -Fe se apresentava bastante reduzida, em acordo com os dados de abundância em massa obtidos pela difração de raios X refinada pelo método Rietveld.

5.3 – Características magnéticas

Pudemos observar na seção 4.5 que, a menos de uma variação nos valores médios da temperatura de Curie entre as amostras tratadas por 3 horas e por 72 horas, o comportamento magnético não se altera significativamente, especialmente quando tratamos do efeito magnetocalórico.

Em especial, quando consideramos o gráfico da figura 4.3.25 vemos que não há variação significativa no efeito magnetocalórico da maioria das amostras, à exceção da amostra D72h. Para investigar melhor a questão, apresentamos a figura 5.3.1, que é uma ampliação da parte superior da figura 4.3.25, porém com a incerteza na medida da amostra D72h, calculada pela equação 2.1.15 utilizando-se a rotina descrita na seção A-2 do apêndice.

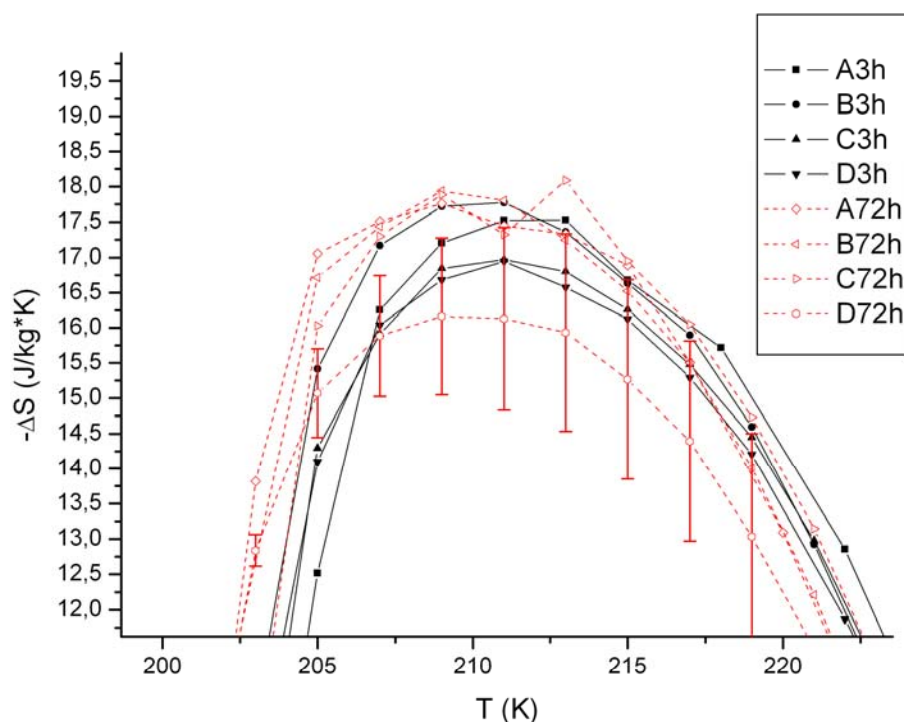


Figura 5.3.1 – Detalhe da figura 4.3.25 mostrando a barra de incerteza no cálculo de $-\Delta S_{\text{isoT}}$ da amostra D72h

Pode-se observar que, embora a barra de incerteza mostre que a diferença entre o máximo de $-\Delta S_{\text{isoT}}$ calculado para a amostra D72h e o calculado para as outras não deva ser tão grande quanto inicialmente poder-se-ia pensar, é muito provável que haja uma diferença real entre o máximo calculado para esta e o calculado para as outras amostras da série sinterizada por 72 horas.

É possível fazer tal inferência ao observarmos que os máximos das curvas das outras amostras da série 72h se encontram fora do alcance da barra de incerteza da amostra D72h. A coerência interna de cada curva serve de indicação para uma incerteza menor que a calculada formalmente para cada ponto e, portanto, reforça esta hipótese.

Observando os resultados encontrados para o parâmetro de rede das amostras, vemos que o parâmetro de rede da amostra D72h é o único que se distancia da média, sendo 0,004 Å maior. Este valor é o dobro do desvio padrão do conjunto de parâmetros de rede para todas as amostras.

A estequiometria obtida para a amostra D72h também é diferente das demais, com um valor para x menor que a média de um valor duas vezes maior que o desvio padrão. Este fato é condizente com o esperado, já que a literatura aponta um aumento do parâmetro de rede com a redução na quantidade de Si na estequiometria [2].

Como já demonstrado na literatura, há uma clara ligação entre a estequiometria e o comportamento magnético das amostras, atribuído por Liu *et al.* [2] à alteração nas distâncias Fe_I-Fe_{II} e $Fe_{II}-Fe_{II}$ na estrutura cristalina, sendo Fe_I a designação dos átomos de Fe que ocupam o sítio 8b e Fe_{II} a designação dos átomos de Fe que ocupam o sítio 96i.

As distâncias entre os sítios podem ser obtidas por meio dos dados de refinamento Rietveld das posições dos átomos que ocupam os sítios 96i e do parâmetro de rede. O refinamento da posição do sítio 96i é necessário porque, ao contrário dos sítios 8a e 8b, ele não possui coordenadas pré-determinadas, havendo uma aparente dependência entre a quantidade de Si presente no composto e a posição do sítio [2].

Embora não tenhamos apresentado dados quanto às distâncias Fe_I-Fe_{II} no capítulo anterior, um cálculo preliminar foi feito, utilizando-se os resultados das medidas feitas com o padrão de Si para definir o parâmetro de rede da fase $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ e da fase α -Fe, bem como o resultado da microanálise por WDS para definir as ocupações dos sítios. Dessa forma, limitamos a possibilidade de refinamento à posição dos átomos que ocupam o sítio 96i.

Os resultados preliminares apontam uma tendência de menor distância Fe_I-Fe_{II} nas amostras tratadas por 72 horas. Este resultado parece estar, qualitativamente, em acordo com a relação observada entre a distância Fe_I-Fe_{II} e a temperatura de transição nos compostos estudados em [2].

Contudo, não temos dados suficientes no momento para confirmar esta tendência e cremos que outros fenômenos mais simples podem ser responsáveis pela pequena variação na temperatura de transição. O maior tamanho de grão nas amostras sinterizadas por mais tempo, bem como a redução no número de defeitos na rede cristalina ao longo da sinterização certamente terão influência sobre o comportamento

magnético da amostra. Aharoni (1996) ressalta a relação entre deslocções e outros defeitos na rede cristalina e o fenômeno da magnetostrição [9], que ocorre nos compostos $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ e tem relação direta com o efeito magnetocalórico gigante[10].

Referências bibliográficas

1. Chang, H., et al., *Theoretical study of phase forming of NaZn13-type rare-earth intermetallics*. J. Phys.: Condens. Matter, 2003. **15**: p. 109–120.
2. Liu, X.B., Z. Altounian, and D.H. Ryan, *Structure and magnetic transition of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds*. J. Phys. Cond. Mat., 2003. **15**: p. 7385-7394.
3. Jia, L., et al., *Entropy changes associated with the first-order magnetic transition in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$* . J. Appl. Phys., 2006. **100**: p. 123404.
4. Tang, Z.X., et al., *Structural and magnetic properties of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ nitrides*. IEEE Transactions on Magnetism, 1993. **29**(6): p. 2839-2841.
5. Kohlhaas, R., P. Donner, e N. Schmitz-Pranghe, *Z. Angew. Phys.*, 1967, **23**, 245.
6. Liu, X.D., et al., *Transmission Mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction studies on the structure of nanocrystalline Fe-Cu-Si-B alloys*. J. Appl. Phys, 1994. **75**(7): p. 3365-3370.
7. Rocco, D.L., *Síntese e Avaliação do Efeito Magnetocalórico de Cerâmicas Manganitas e do Sistema La-Fe-Si.*, in Departamento de Física Aplicada. 2006, Unicamp: Campinas.
8. German, R.M., *Sintering Theory and Practice*. 1996, Wiley & Sons. p. 77.
9. Aharoni, A., 5.1.3 - *Magnetostriction*, in *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. 1996, Oxford University Press: New York. p. 88.
10. Fujita, A., et al., *Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds*. Phys. Rev. B., 2001. **65**: p. 01410-1-6.

Capítulo 6

Conclusões e propostas para trabalhos futuros

"Eliminate all other factors, and the one which remains must be the truth."

Sir Arthur Conan Doyle, The Sign of Four

6.1 – Conclusões

No presente trabalho utilizamos uma ampla gama de técnicas de caracterização tendo como objetivo quantificar os possíveis efeitos dos processos de moagem e sinterização sobre compostos da família $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$. Os resultados de cada técnica foram comparados à literatura existente e também utilizados para, em conjunto, formar uma descrição coerente do composto após o processo de sinterização.

1. Pudemos confirmar experimentalmente o caráter de primeira ordem da transição de fase pela qual passam os compostos $\text{La}(\text{Fe}_{0,87}\text{Si}_{0,13})_{13}$ em nossas amostras, fornecendo mais uma garantia de que a fase desejada foi obtida. Foi observada uma histerese de aproximadamente 2K em todas as amostras. Observamos também uma redução de 2K no T_C , a campo de 200 Oe, nas amostras tratadas por 72h em relação às tratadas por 3h.
2. Os resultados das medidas de magnetização também se mostraram compatíveis com os dados já existentes na literatura [1] para estequiometrias próximas da determinada utilizando a microanálise por sonda de elétrons. Esta, por sua vez, foi medida com precisão compatível com a esperada levando-se em consideração as possíveis incertezas originadas de detalhes da preparação de amostra. Graças ao cuidado tomado na preparação de um padrão para a

calibração das contagens de La pudemos minimizar os erros sistemáticos que haviam sido observados em medidas preliminares.

3. Além de confirmar a presença da estrutura cristalina $Fm\bar{3}c$ em todas as amostras e de mostrar que a quantidade de α -Fe formada estava dentro de níveis aceitáveis, levando-se em consideração a utilização de matéria prima de pureza comercial, a difração de raios X também se mostrou em acordo com os resultados da microanálise. A menor quantidade de α -Fe produzida deveria causar um menor desvio da estequiometria nominal, o que de fato foi observado.
4. Uma vez que nenhuma variação significativa foi observada na estequiometria das amostras, não esperávamos encontrar variações no parâmetro de rede das mesmas, já que ambos estão relacionados. Observamos, contudo, uma diferença entre o parâmetro de rede medido por nós, com valor médio de $(11,472 \pm 0,001) \text{ \AA}$ para as amostras sinterizadas e $(11,479 \pm 0,001) \text{ \AA}$ para a amostra não sinterizada, utilizando-se um padrão interno de Si, e o listado na literatura em [1] e [2].
5. A caracterização por EPMA e difração de raios X da fase α -Fe mostrou que esta segue a lei de Vegard, como esperado para uma solução sólida. Os parâmetros de rede medidos, com média de $(2,864 \pm 0,001) \text{ \AA}$ para as amostras tratadas estão bastante próximos dos calculados utilizando-se a lei de Vegard para as concentrações de Si medidas via EPMA. Este resultado mais uma vez confirma a qualidade das medidas feitas e reforça a credibilidade das medidas do parâmetro de rede da fase magnetocalórica.
6. O progresso da sinterização foi avaliado qualitativamente utilizando-se imagens de microscopia eletrônica de varredura. Pudemos observar que três horas não são suficientes para que a sinterização atinga o estágio final. Contudo, após setenta e duas horas, o aspecto das pastilhas se aproximou satisfatoriamente do estágio final da sinterização, marcado por pequenos poros presos dentro de grandes estruturas interligadas por pescoços largos e por superfícies com menor grau de curvatura.

7. Podemos concluir que o composto $\text{La}(\text{Fe}_{0,87}\text{Si}_{0,13})_{13}$, como caracterizado pela microanálise, é bastante resistente ao processo de sinterização. Este dado é importante para futuras aplicações industriais, já que a sinterização é um dos mais comuns processos de manipulação de matéria prima.

6.2 – Propostas

Tendo em vista os resultados obtidos no presente trabalho e as tendências indicadas por estes na direção de uma estabilidade da fase $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ quanto às suas propriedades magnéticas e estruturais quando submetida à rota de sinterização utilizada no presente trabalho, podemos sugerir tanto variações na rota de sinterização quanto a extensão do tempo de sinterização, seguindo a mesma rota, para um tempo muito superior a 72 horas, para assim eliminar qualquer dúvida quanto ao caráter do resultado final de “coarsening” da microestrutura.

As amostras já produzidas podem também ser analisadas utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão para estudar melhor a presença de deslocamentos nos grãos antes e depois da sinterização. Esta técnica também poderia levantar mais evidências no sentido da presença ou não de vacâncias sistemáticas na estrutura, embora os resultados apresentados no capítulo 4 e discutidos no capítulo 5 não apontem na direção de vacâncias sistemáticas.

O estudo das propriedades magnéticas do pó não sinterizado é também importante para confirmar a concordância com os dados já obtidos sobre o parâmetro de rede e a composição química deste material. Como observamos um parâmetro de rede maior que o citado na literatura, uma análise mais criteriosa de todos os aspectos do material seria útil para levantar as incertezas que existem em torno do material não sinterizado. A determinação das saturações magnéticas a 4,2K sob campo de 5T também contribuiria para levantar possíveis diferenças na fase magnetocalórica dos diferentes lotes, não realizada aqui, por limitação de tempo.

Referências bibliográficas

1. Jia, L., et al., *Entropy changes associated with the first-order magnetic transition in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$* . J. Appl. Phys., 2006. **100**: p. 123404.
2. Liu, X.B., Z. Altounian, and D.H. Ryan, *Structure and magnetic transition of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds*. J. Phys. Cond. Mat., 2003. **15**: p. 7385-7394.

Apêndice A

A-1: Código para cálculo do Efeito Magnetocalórico implementado no software *Mathematica*

O código que segue é de autoria de Alexandre M. G. Carvalho e foi utilizado para o cálculo do Efeito Magnetocalórico a partir dos dados das curvas de magnetização x campo aplicado a temperatura constante. Utilizamos como exemplo os dados da amostra B3h.

```
(* Cálculo do ΔS a a partir das curvas de M x H *)

(* Dados iniciais *)
Clear[dT1,dT2,dT3,temp,temp1,temp2,temp3,dH,campo,tempinicial,tempfinal]

dT1=4; dT2=2; dT3=4;
temp1=Table[j,{j,188,200,dT1}];
temp2=Table[k,{k,202,222,dT2}];
temp3=Table[m,{m,226,238,dT3}];
temp=Flatten[{temp1,temp2,temp3}]
dH=2000;
campo=Table[i,{i,0,50000,dH}];
tempinicial=temp[[1]];
tempfinal=temp[[Dimensions[temp][[1]]]];

{188,192,196,200,202,204,206,208,210,212,214,216,218,220,222,226,230,234,238}
Clear[ler,medidas,Mag,a,u,v,i];

ler=Import["G:\\Mestrado\\Mestrado -
Dados\\EMC\\B3h_MxH.dat","Table"];
a=Flatten[ler];
b=Dimensions[campo][[1]];

(* Lista dos momentos magnéticos para cada isoterma(dados iniciais) *)
Do[
  Mag[v]=Table[a[[u]],{u,(b*v)-(b-1),b*v}];
  ,{v,1,Dimensions[a][[1]]/b}]

temper=Table[(temp[[i+1]]+temp[[i]])/2//N,{i,1,Dimensions[temp][[1]]-1}];

Dimensions[a]
{494}

(* Somatório dos momentos magnéticos entre duas temperaturas diferentes, para todo o intervalo de campo considerado *)
Clear[p,deltaH,soma1a,soma1b,soma2a,soma2b,soma3a,soma3b]
deltaH=Table[p,{p,0,50000,dH}];
Clear[i,n]
Do[
  soma1a[n]=Sum[Mag[n+1][[i]]-
  Mag[n][[i]],{i,1,Dimensions[deltaH][[1]]-1}];
```

```

, {n, 1, Dimensions[temp1][[1]]-1}
Do[
  soma1b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-
  Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];
  , {n, 1, Dimensions[temp1][[1]]-1}
Do[
  soma2a[n]=Sum[Mag[n+1][[i]]-
  Mag[n][[i]], {i, 1, Dimensions[deltaH][[1]]-1}];

, {n, Dimensions[temp1][[1]], Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]]-1}
Do[
  soma2b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-
  Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];

, {n, Dimensions[temp1][[1]], Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]]-1}
Do[
  soma3a[n]=Sum[Mag[n+1][[i]]-
  Mag[n][[i]], {i, 1, Dimensions[deltaH][[1]]-1}];

, {n, Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]], Dimensions[temp][[1]]-1}
Do[
  soma3b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-
  Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];

, {n, Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]], Dimensions[temp][[1]]-1}
Do[
  soma3b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-
  Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];

, {n, Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]], Dimensions[temp][[1]]-1}
Do[
  soma3b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-
  Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];

, {n, Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]], Dimensions[temp][[1]]-1}
Do[
  soma3b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-
  Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];

soma1=Table[soma1a[n]+(soma1b[n]/2), {n, 1, Dimensions[temp1][[1]]-1}
soma2=Table[soma2a[n]+(soma2b[n]/2), {n, Dimensions[temp1][[1]], Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]]-1}];
soma3=Table[soma3a[n]+(soma3b[n]/2), {n, Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]], Dimensions[temp][[1]]-1}];

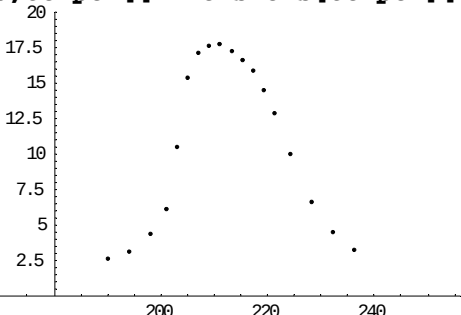
{-53.8485, -63.9359, -88.5261}
Clear[t, i, n, DS]

DS=Table[{10^(-4)*(-dH/dT1)*soma1, 10^(-4)*(-dH/dT2)*soma2, 10^(-4)*(-dH/dT3)*soma3}];
DS2=Flatten[DS]

{2.69243, 3.1968, 4.42631, 6.17493, 10.5587, 15.4139, 17.1709, 17.7237, 17.7749, 17.3643, 16.6307, 15.8964, 14.5951, 12.9256, 10.0582, 6.64969, 4.55436, 3.32549}
DSfinal=Table[{temper[[i]], DS2[[i]]}, {i, 1, Dimensions[temper][[1]]}]

{{190., 2.69243}, {194., 3.1968}, {198., 4.42631}, {201., 6.17493}, {203., 10.5587}, {205., 15.4139}, {207., 17.1709}, {209., 17.7237}, {211., 17.7749}, {213., 17.3643}, {215., 16.6307}, {217., 15.8964}, {219., 14.5951}, {221., 12.9256}, {224., 10.0582}, {228., 6.64969}, {232., 4.55436}, {236., 3.32549}}
fig 1=ListPlot[DSfinal, PlotRange->{{temper[[1]]-20, temper[[Dimensions[temper][[1]]]+20}, {0, 20}}];

```



Set::write : Tag Times in 1 fig is Protected . More...

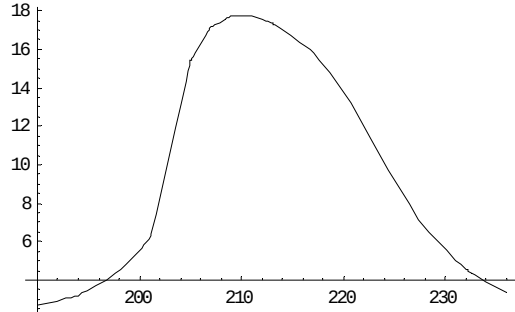
```

listafinal=Transpose[DSfinal]

```

```
{ {190.,194.,198.,201.,203.,205.,207.,209.,211.,213.,215.,217.,219.,221.
.,224.,228.,232.,236.}, {2.69243,3.1968,4.42631,6.17493,10.5587,15.4139
,17.1709,17.7237,17.7749,17.3643,16.6307,15.8964,14.5951,12.9256,10.05
82,6.64969,4.55436,3.32549}}
```

```
Clear[n,f,t]
f=Interpolation[DSfinal, InterpolationOrder→1][t];
fig1=Plot[f,{t,temper[[1]],temper[[Dimensions[temper][[1]]]}],PlotRange
e→All];
```



```
Integrate[f,{t,temper[[1]],temper[[Dimensions[temper][[1]]]}]
454.344
```

```
Export["G:\\Mestrado\\Mestrado -
Dados\\EMC\\B3h_temp.dat",listafinal[[1]],"List"];
Export["G:\\Mestrado\\Mestrado
Dados\\EMC\\B3h_deltaS.dat",listafinal[[2]], "List"];
```

A-2 Rotina de cálculo da incerteza no cálculo de $-\Delta S_{\text{isoT}}$

O código a seguir foi desenvolvido durante o presente trabalho, tendo como base o código apresentado em A-1. Utilizamos como exemplo os dados da amostra B3h.

```
(* Cálculo do erro em \[CapitalDelta]S a
a partir das curvas de M x H \
*)
```

```
(* Dados iniciais *)
```

```
Clear[dT1, dT2, dT3, temp, temp1,
temp2, temp3, dH, campo, \
tempinicial, tempfinal]
```

```
dT1 = 4; dT2 = 2; dT3 = 4;
temp1 = Table[j, {j, 182, 198, dT1}];
temp2 = Table[k, {k, 200, 216, dT2}];
temp3 = Table[m, {m, 220, 236, dT3}];
temp = Flatten[{temp1, temp2, temp3}]
dH = 2000;
campo = Table[i, {i, 0, 50000, dH}];
tempinicial = temp[[1]];
tempfinal = temp[[Dimensions[temp]
[[1]]]];
{182, 186, 190, 194, 198, 200, 202, 204,
206, 208, 210, 212, 214, \
216, 220, 224, 228, 232, 236}
Clear[ler, medidas, Mag, a, u, v, i];
```

```
ler = Import["G:\Mestrado\Mestrado -
Dados\EMC\A3h_MxH.dat",
"Table"];
a = Flatten[ler];
b = Dimensions[campo][[1]];
```

```
(* Lista dos momentos magnéticos para
cada isoterma(dados iniciais) *)
\
```

```
Do[
Mag[v] = Table[a[[u]], {u, (b*v) - (b -
1), b*v}];
, {v, 1, Dimensions[a][[1]]/b}]
```

```
temper =
Table[(temp[[i + 1]] + temp[[i]])/2 // N,
{i, 1,
Dimensions[temp][[1]] - 1}];
```

```
Dimensions[a]
{494}
```

```
(* Somatório dos momentos magnéticos
entre duas temperaturas \
diferentes, para todo o intervalo de
campo considerado *)
```

```
Clear[p, deltaH, soma1a, soma1b,
soma2a, soma2b, soma3a, soma3b]
deltaH = Table[p, {p, 0, 50000, dH}];
Clear[i, n]
Do[
soma1a[n] =
Sum[Mag[n + 1][[i]] - Mag[n][[i]], {i,
1,
Dimensions[deltaH][[1]] - 1}];
, {n, 1, Dimensions[temp1][[1]] - 1}
Do[
soma1b[n] =
Mag[n + 1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]
-
Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];
, {n, 1, Dimensions[temp1][[1]] - 1}
Do[
soma2a[n] =
Sum[Mag[n + 1][[i]] - Mag[n][[i]], {i,
1,
Dimensions[deltaH][[1]] - 1}];
, {n, Dimensions[temp1][[1]],
Dimensions[temp1][[1]] + Dimensions
[temp2][[1]] - 1}
Do[
soma2b[n] =
Mag[n + 1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]
-
Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];
, {n, Dimensions[temp1][[1]],
Dimensions[temp1][[1]] + Dimensions
[temp2][[1]] - 1}
Do[
soma3a[n] =
Sum[Mag[n + 1][[i]] - Mag[n][[i]], {i,
1,
Dimensions[deltaH][[1]] - 1}];
, {n, Dimensions[temp1][[1]] +
Dimensions[temp2][[1]],
Dimensions[temp1][[1]] + Dimensions
[temp2][[1]] - 1}
Do[
soma3b[n] =
Mag[n + 1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]
-
Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];
, {n, Dimensions[temp1][[1]] +
Dimensions[temp2][[1]],
Dimensions[temp1][[1]] + Dimensions
[temp2][[1]] - 1}
soma1 = Table[
soma1a[n] + (soma1b[n]/2), {n, 1,
Dimensions[temp1][[1]] - 1}
soma2 = Table[
```

```

soma2a[n] + (soma2b[n]/2), {n,
Dimensions[temp1][[1]],
Dimensions[temp1][[1]] + Dimensions
[temp2][[1]] - 1}}];
soma3 = Table[
soma3a[n] + (soma3b[n]/2), {n,
Dimensions[temp1][[1]] + Dimensions
[temp2][[1]],
Dimensions[temp][[1]] - 1}}];

```

```

{-38.0524, -43.3051, -49.4046,
-66.3234}
Clear[t, i, n, DS]

```

```

DS = Table[{10^(-4)*(-dH/dT1)*soma1,
10^(-4)*(-dH/dT2)*soma2,
10^(-4)*(-dH/dT3)*soma3}];
DS2 = Flatten[DS]
{1.90262, 2.16525, 2.47023, 3.31617,
3.98218, 5.15078, 7.01109, \
12.5173, 16.2553, 17.2026, 17.5239,
17.5298, 16.6775, 15.717, \
12.8584, 8.93883, 5.88484, 4.09883}
DSfinal =
Table[{temper[[i]], DS2[[i]]}, {i, 1,
Dimensions[temper][[1]]}];
{{184., 1.90262}, {188., 2.16525},
{192., 2.47023}, {196.,
3.31617}, {199., 3.98218}, {201.,
5.15078}, {203., 7.01109}, {205.,
12.5173}, {207., 16.2553}, {209.,
17.2026}, {211., 17.5239}, {213.,
17.5298}, {215., 16.6775}, {218.,
15.717}, {222., 12.8584}, {226.,
8.93883}, {230., 5.88484}, {234.,
4.09883}}

```

```
Clear[ler, medidas, erroM, a, u, v, i];
```

```

ler = Import["G:\\Mestrado\\Mestrado -
Dados\\EMC\\A3herroM.dat",
"Table"];
a = Flatten[ler];
b = Dimensions[campo][[1]];

```

(* Lista dos erros nos momentos magnéticos para cada isoterma, \n fornecidos pelo equipamento *)

```

Do[
erroM[v] = Table[a[[u]], {u, (b*v) - (b -
1), b*v}];
, {v, 1, Dimensions[a][[1]]/b}]

```

```

temper =
Table[(temp[[i + 1]] + temp[[i]])/2 // N,
{i, 1,
Dimensions[temp][[1]] - 1}];

```

```
Clear[ler, medidas, erroT, a, u, v, i];
```

```

ler = Import["G:\\Mestrado\\Mestrado -
Dados\\EMC\\A3h_erroT.dat",
"Table"];
a = Flatten[ler];
b = Dimensions[campo][[1]];

```

(* Lista dos erros na temperatura para cada isoterma *)

```

Do[
erroT[v] = Table[a[[u]], {u, (b*v) - (b -
1), b*v}];
, {v, 1, Dimensions[a][[1]]/b}]

```

```

temper =
Table[(temp[[i + 1]] + temp[[i]])/2 // N,
{i, 1,
Dimensions[temp][[1]] - 1}];

```

(*Rotina de cálculo do erro*)

(*Define variáveis para os limites de iteração*)

```

h = Dimensions[temp1];
k = Dimensions[temp2];
l = Dimensions[temp3];
n = 50000/dH;

```

(*Abre o stream para o arquivo identificado dentro de OpenWrite[""]*)

```

strm = OpenWrite[
"G:\\Mestrado\\Mestrado - Dados\\
\\EMC\\A3h_erroDSb.dat"];

```

(*Laços de cálculo| Caso haja mais de 3 intervalos de temperatura, \n copiar e colar um dos laços e alterar para in, onde n é o número do \n intervalo*)

```

Do[
(*Estima o erro em 1% do campo aplicado*)
erroH = (i1*dH*0.01);
erroT1 =
1/(2*dT1)*{0.2*((erroM[i1][[1]] +
erroM[i1 + 1][[1]]) + (erroM[i1]
[[n]] +
erroM[i1 + 1][[n]]) + 2*!\\(
\\*UnderoverscriptBox[\\(\\Sum\\), \\(i = 2
\\), \\(n -
1\\)]\\(\\(erroM[i1]\\)\\(\\(i\\)\\) + \\
(erroM[

```

```

i1 + 1)\(\([i]\)\)\)\)) + ((Mag[i1]
[[1]] -
Mag[i1 + 1][[1]]*(erroH/10000)
+ (Mag[i1][[n]] -
Mag[i1 + 1][[n]]*(erroH/10000)
+ 2*!\(
\*UnderoverscriptBox[\(\[Sum]\), \(\mathbf{i} = 2
\), \(\mathbf{n} -
1\)]\)\(\mathbf{((Mag[i1])\([i]\))} - \
(Mag[
i1 + 1]\)\([i]\)\)\)\)*\((erroH/
10000)\)\)\)\)) +
2*DS2[[i1]]*(Mean[erroT[i1]] +
Mean[erroT[i1 + 1]]));
Print[erroT1[[1]]];
Write[strm, erroT1[[1]]];
, {i1, 1, h[[1]]}
];

```

```

Do[
erroH = (i2*dH*0.01);
erroT2 =
1/(2*dT2)*{0.2*((erroM[i2][[1]] +
erroM[i2 + 1][[1]]) + (erroM[i2]
[[n]] +
erroM[i2 + 1][[n]]) + 2*!\(
\*UnderoverscriptBox[\(\[Sum]\), \(\mathbf{i} = 2
\), \(\mathbf{n} -
1\)]\)\(\mathbf{(erroM[i2])\([i]\))} + \
(erroM[
i2 + 1]\)\([i]\)\)\)\)) + ((Mag[i2]
[[1]] -
Mag[i2 + 1][[1]]*(erroH/10000)
+ (Mag[i2][[n]] -
Mag[i2 + 1][[n]]*(erroH/10000)
+ 2*!\(
\*UnderoverscriptBox[\(\[Sum]\), \(\mathbf{i} = 2
\), \(\mathbf{n} -
1\)]\)\(\mathbf{(Mag[i2])\([i]\))} - \
(Mag[
i2 + 1]\)\([i]\)\)\)\)*\((erroH/
10000)\)\)\)\)) +
2*DS2[[i2]]*(Mean[erroT[i2]] +
Mean[erroT[i2 + 1]]));
Print[erroT2[[1]]];
Write[strm, erroT2[[1]]];
, {i2, h[[1]] + 1, h[[1]] + k[[1]]}
];

```

```

Do[
erroH = (i3*dH*0.01);
erroT3 =
1/(2*dT3)*{0.2*((erroM[i3][[1]] +
erroM[i3 + 1][[1]]) + (erroM[i3]
[[n]] +
erroM[i3 + 1][[n]]) + 2*!\(
\*UnderoverscriptBox[\(\[Sum]\), \(\mathbf{i} = 2
\), \(\mathbf{n} -
1\)]\)\(\mathbf{(erroM[i3])\([i]\))} + \
(erroM[

```

```

i3 + 1]\)\([i]\)\)\)\)) + ((Mag[i3]
[[1]] -
Mag[i3 + 1][[1]]*(erroH/10000)
+ (Mag[i3][[n]] -
Mag[i3 + 1][[n]]*(erroH/10000)
+ 2*!\(
\*UnderoverscriptBox[\(\[Sum]\), \(\mathbf{i} = 2
\), \(\mathbf{n} -
1\)]\)\(\mathbf{(Mag[i3])\([i]\))} - \
(Mag[
i3 + 1]\)\([i]\)\)\)\)*\((erroH/
10000)\)\)\)\)) +
2*DS2[[i3]]*(Mean[erroT[i3]] +
Mean[erroT[i3 + 1]]));
Print[erroT3[[1]]];
Write[strm, erroT3[[1]]];
(*O -1 depois do l[[1]] serve para evitar
um estouro no limite dos \
valores que estão sendo calculados e um
erro no arquivo de saída,
que fica cheio de "lixo"*)
, {i3, h[[1]] + k[[1]] + 1, h[[1]] + k[[1]]
+ l[[1]] - 1}];

```

```
Close[strm];
```

```

0.730155
0.774312
0.856534
0.975247
1.00543
2.30216
2.76936
3.77173
4.63205
5.16489
5.53272
5.73016
5.83366
7.80935
3.2902
2.43836
1.77765
1.37907

```