



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIENCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE FISICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIENCIA DE  
MATERIAIS

**OTAVIO JOSÉ BANDEIRA JOVINO MARQUES**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DAS LIGAS  
QUASICRISTALINAS  $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_{4-x}RE_x$  (RE = Y, Sm e Nd)**

Recife

2018

**OTAVIO JOSÉ BANDEIRA JOVINO MARQUES**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DAS LIGAS  
QUASICRISTALINAS  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_{4-x}\text{RE}_x$  (RE = Y, Sm e Nd)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em  
Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco,  
área de Materiais Magnéticos, como requisito para obtenção  
do diploma de Mestre em Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Magnéticos.

Linha de Pesquisa: Ligas Quasicristalinas.

**Orientador:** Prof. Fernando Luis de Araujo Machado.

**Coorientador:** Prof. Walter Mendes de Azevedo.

RECIFE

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB4-1758

M357c Marques, Otávio José Bandeira Jovino.

Caracterização estrutural e magnética das ligas quasicristalinas  $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_{4-x}RE_x$  (RE= Y, Sn e Nd)/ Otávio José Bandeira Jovino Marques. - 2018.

73.: fig., tab.

Orientador: Fernando Luis de Araújo Machado.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais.

Inclui referências.

1 Ciência de materiais. 2. Ligas quasicristalinas. 3. Propriedades magnéticas. I. Machado, Fernando Luis de Araújo. (Orientador). II. Título.

620.11

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2018-19

OTAVIO JOSÉ BANDEIRA JOVINO MARQUES

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DAS LIGAS  
QUASICRISTALINAS  $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_{4-x}RE_x$  (RE = Y, Sm e Nd)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 28/02/2018.

**Banca Examinadora**

---

**Prof.º Fernando Luis de Araujo Machado (Orientador)**

**Universidade Federal de Pernambuco**

---

**Prof.º Severino Alves Junior (Examinador Interno)**

**Universidade Federal de Pernambuco**

---

**Prof.º Antônio Azevedo da Costa (Examinador Externo)**

**Universidade Federal de Pernambuco**

## **AGRADECIMENTOS**

Às agências de fomento que de alguma forma contribuem para o desenvolvimento acadêmico dos estudantes, em especial a Capes que me concedeu uma bolsa de estudos e me possibilitou embarcar nessa jornada em busca do conhecimento.

Aos professores do programa de pós graduação em ciência de materiais pelo conhecimento passado durante os cursos ministrados em especial ao Professor Eduardo Falcão.

Ao Professor Fernando Machado por sua orientação e disposição para que o trabalho fosse realizado da forma mais enriquecedora possível.

Ao Professor Walter Azevedo pela coorientação nesta jornada e pelas conversas construtivas sobre o tema abordado.

Aos colaboradores do laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria, nas pessoas de Pablo, Laurertan, Danilo e Suzana, que de alguma forma contribuíram não só para este trabalho como também para minha formação pessoal.

Aos colegas do Magneto Café pelos momentos de distração e pelas discussões acaloradas sobre o nosso dia a dia, sejam elas científicas, políticas ou sociais.

Por último mas não menos importante, a minha família pela paciência e apoio durante esta jornada e a minha companheira de vida, Raissa, por todo o suporte e força imprescindíveis nos momentos necessários.

## RESUMO

No presente trabalho produzimos ligas quasicristalinas com composição nominal  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_{4-x}\text{RE}_x$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Sm}$  e  $\text{Nd}$ ) e  $x = 0, 1, 2, 3$  e  $4$  at.% para estudar a influência da substituição do cromo por terras raras em suas respectivas propriedades magnéticas. As ligas foram produzidas pela técnica de *melt-spinning* na forma de fitas com largura e espessura típicas, respectivamente, de 2 mm e 60  $\mu\text{m}$ . Medidas de difração de raio-X (DRX) mostraram padrões típicos para fases icosaedrais, caracterizadas pela presença de picos de difração em  $2\theta = 41^\circ, 44^\circ, 65^\circ$  e  $74^\circ$ . Traços de uma segunda fase composta por Al puro ou pelo composto intermetálico  $\text{Al}_6\text{Mn}$  também foi detectada. Imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram a presença de cristais e clusters com simetria pentagonal embebidos em uma matriz metálica, o que corrobora os resultados obtidos pela DRX. O comportamento magnético das ligas com  $x = 0$  e  $x = 4$  at.% foi estudado através de medidas de magnetização realizadas em um *Physical Properties Measurement System* (PPMS). Medidas de suscetibilidade dc em um campo de 1 kOe com temperatura variando no intervalo 5 – 300 K mostraram um comportamento que obedece a lei de Curie-Weiss. Os valores de  $\theta$  encontrados pela ajuste da lei de Curie-Weiss aos dados experimentais indicaram uma predominância de interação do tipo ferromagnética para as amostras de  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$  com  $\theta = 1,99$  K e 0,39 K respectivamente, e do tipo antiferromagnética para as amostras  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$  com  $\theta = -0,26$  K e  $-4,88$  K, respectivamente. Medidas de magnetização para  $T = 5$  K com  $H = \pm 85$  kOe revelam uma histerese nas amostras com Nd e Sm com valores de coercitividade e remanência de 400 Oe e 0,19 emu/g para a primeira e de 540 Oe e 0,047 emu/g para a segunda amostra. Para as amostras com Cr e Y o comportamento observado foi puramente paramagnético. Esse comportamento está em acordo com o valores de  $\theta$  obtidos através da medida da susceptibilidade magnética.

**Palavras Chave:** Ligas quasicristalinas. Propriedades magnéticas. Melt-spinning. Terra-rara.

## ABSTRACT

In the present work we produced quasicrystalline alloys with nominal composition  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_{4-x}\text{RE}_x$  (RE = Y, Sm and Nd) and  $x = 0, 1, 2, 3$  and 4 at.% to study the influence of chromium substitution by rare earths on their magnetic properties. The alloys were produced by the melt-spinning technique in the form of ribbons with a typical width and thickness, respectively, of 2 mm and 60  $\mu\text{m}$ . X-ray diffraction (XRD) measurements showed typical patterns for icosahedral phases, characterized by the presence of diffraction peaks at  $2\theta = 41^\circ, 44^\circ, 65^\circ$  and  $74^\circ$ . Traces of a second phase composed of pure Al or the intermetallic compound  $\text{Al}_6\text{Mn}$  was also detected. Scanning electron microscopy images revealed the presence of atomic arrangements with pentagonal symmetry embedded in a metallic matrix, which corroborates the results obtained by the XRD. The magnetic behavior of the alloys with  $x = 0$  and  $x = 4$  at% was studied by means of magnetization measurements performed in a Physical Properties Measurement System (PPMS). Measures of susceptibility dc in a 1 kOe field with temperature varying in the range 5 – 300 K showed a Curie-Weiss behavior. The values of  $\theta$  found by adjusting the Curie-Weiss law to the experimental data indicated a predominance of ferromagnetic type interaction for the samples of  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$  and  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$  with  $\theta = 1,99$  K and 0,39 K respectively, and the antiferromagnetic type for the samples  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  and  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$  with  $\theta = -0,26$  K and  $-4,88$  K, respectively. Magnetization measurements for  $T = 5$  K with  $H = \pm 85$  kOe reveal a hysteresis in the samples with Nd and Sm with coercivity and remanence values of 400 Oe and 0.19 emu/g for the first and of 540 Oe and 0.047 emu/g for the later. For the Cr and Y samples, the observed behavior was purely paramagnetic. This behavior is in agreement with the values of  $\theta$  obtained through the measurement of the magnetic susceptibility.

**Keywords:** Quasicrystalline alloys. Magnetic properties. Melt spinning. Rare earth.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Difração de elétrons da amostra AlMn encontrada por Shechtman mostrando uma ordem orientacional de longo alcance com simetria proibida. (SHECHTMAN et al., 1984) .....	14
Figura 2: Rede cristalina bidimensional gerado pela translação da célula unitária definida por $a$ e $b$ . (TILLEY, 2013) .....	15
Figura 3: Operador rotacional com eixo pentagonal. ....	16
Figura 4: Rede bidimensionais a partir da translação de pentágonos. (TILLEY, 2013) .....	16
Figura 5: Rotação de uma linha de pontos por um ângulo $2\pi/n$ sobre um eixo que passa por O. (TILLEY, 2013) .....	17
Figura 6: Geometria do problema.....	18
Figura 7: Padrão de difração de elétrons realizados por Shechtman em um cristal icosaedral. (SHECHTMAN et al., 1984).....	20
Figura 8: Mosaico de Penrose. (LIDIN, 2011).....	21
Figura 9: Padrão de difração de elétrons simulado por Levine a partir do aglomerado de Mackay. (LEVINE; STEINHARDT, 1984).....	21
Figura 10: Representação de um icosaedro a partir de seus eixos de simetria ternário (a), quinários (b) e binário (c). (KELTON, 1993) .....	23
Figura 11: Diagrama de fases AlMn proposto por Taylor. (TAYLOR, 1960).....	24
Figura 12: Padrão de difração das fases encontradas na liga AlMn. (SCHAEFER et al., 1986) .....	25
Figura 13: Mapeamento de formação de fases de acordo com a velocidade de resfriamento. (SCHAEFER et al., 1986) .....	26
Figura 14: Difração de raio x de alta resolução para a amostra Al <sub>6</sub> Mn solidificada rapidamente e tratada termicamente. (BANCEL et al., 1985) .....	27
Figura 15: Mackay Cluster da liga AlMnSi. (KELTON, 1993).....	28
Figura 16: Dependência da suscetibilidade dc e o inverso da suscetibilidade para uma amostra Al <sub>80</sub> Mn <sub>20</sub> . (FUKAMICHI et al., 1987).....	31
Figura 17: Rotas de síntese de quasicristais. (STADNIK, 1999) .....	33

Figura 18: Modelo de melt spinning. (JANOT, 1994) .....	34
Figura 19: Forno a arco utilizado para preparar os precursores metálicos.....	36
Figura 20: Melt spinning .....	37
Figura 21: Sistema composto por cadinho de quartzo, aquecimento indutivo e volante de Cu-Be. ....	37
Figura 22: Geometria Bragg-Brentano tipo $\theta$ - $\theta$ . (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).....	40
Figura 23: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. (LI; ZHAO, 2012).....	41
Figura 24: Esquema de medida pelo método da extração. (CULLITY; GRAHAM, 2009).....	42
Figura 25: Difratoograma do precursor metálico $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_4$ com as fases identificadas para o alumínio puro e para o $Al_6Mn$ ortorrômbico.....	44
Figura 26: Difratoograma da liga $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_4$ antes e depois de ser processada pelo <i>melt spinning</i> mostrando o aparecimento da fase icosaédrica. ....	45
Figura 27: Difratoograma das ligas $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_{4-x}Y_x$ com $x = 0, 1, 2, 3$ e $4$ com os picos da fase icosaédrica. ....	47
Figura 28: Difratoograma das ligas $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_{4-x}Sm_x$ com $x = 0, 1, 2, 3$ e $4$ com os picos da fase icosaédrica. ....	48
Figura 29: Difratoograma das ligas $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_{4-x}Nd_x$ com $x = 0, 1, 2, 3$ e $4$ com os picos da fase icosaédrica. ....	49
Figura 30: Difratoograma das ligas $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_4$ , $Al_{80}Mn_{12}Si_4Y_4$ , $Al_{80}Mn_{12}Si_4Sm_4$ e $Al_{80}Mn_{12}Si_4Nd_4$ .....	50
Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura da superfície inferior da fita $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_4$ mostrando a morfologia de coral da microestrutura. ....	51
Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura da superfície superior da fita $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_4$ mostrando a morfologia de flor da microestrutura. ....	52
Figura 33: Microscopia eletrônica de varredura da fita $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_4$ mostrando o crescimento dendrítico da morfologia de flor.....	53
Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura da fita $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_4$ mostrando formas	

geométricas bem definidas.....	54
Figura 35: Microscopia eletrônica de varredura de uma face de um dodecaedro. ....	55
Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de neodímio mostrando uma morfologia de flor.....	56
Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura da liga de neodímio revelando partículas de simetria pentagonal. ....	56
Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura para as ligas de samário mostrando uma distribuição homogênea de pequenos pentágonos. ....	57
Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura com morfologia não identificada para as ligas de ítrio. ....	58
Figura 40: Suscetibilidade dc em função da temperatura a 1 kOe. ....	59
Figura 41: Ajuste das curvas de suscetibilidade pela Lei de Curie-Weiss .....	61
Figura 42: Gráfico de $C$ , $\chi P$ , $\theta$ e $\mu_{eff}$ em função dos dopantes. ....	65
Figura 43: Magnetização das amostras estudadas entre um campo magnético de $\pm 85$ kOe depois de um resfriamento sob campo aplicado de $H = 1$ k Oe. b) Inset da histerese do Nd e c) o inset correspondente a parte central da histerese do Sm. ....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Cálculo dos eixos de simetria permitidos e proibidos. ....	19
Tabela 2: Ligas icosaédrica em sistemas binários, ternários e quaternários. ....	23
Tabela 3: Estequiometria das amostras quasicristalinas. ....	35
Tabela 4: Valores dos parâmetros operacionais do <i>melt-spinning</i> . ....	38
Tabela 5: Massa das amostras medidas. ....	59
Tabela 6: Valores Retirados pela Lei de Curie-Weiss da curva da suscetibilidade pela temperatura. ....	60
Tabela 7: Valores de M' para o cálculo do momento efetivo. ....	64
Tabela 8: Valores de momento efetivo para as amostras e para os íons isolados. (CULLITY; 2009). ....	64

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>QUASICRISTAIS</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>SISTEMA AlMn</b>	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Sistema AlMnSi</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>MAGNETISMO EM QUASICRISTAIS</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>PROCESSOS DE SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA</b>	<b>33</b>
<b>5.1</b>	<i>Melt Spinning</i>	<b>34</b>
<b>6</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>35</b>
<b>6.1</b>	<b>Precusores Metálicos</b>	<b>35</b>
<b>6.2</b>	<b>Preparação das fitas</b>	<b>36</b>
<b>7</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA LIGA</b>	<b>39</b>
<b>7.1</b>	<b>Difração de Raio x</b>	<b>39</b>
<b>7.2</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b>	<b>40</b>
<b>7.3</b>	<b>Medidas de Magnetização</b>	<b>41</b>
<b>8</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>44</b>
<b>8.1</b>	<b>Difratogramas</b>	<b>44</b>
<b>8.2</b>	<b>Microscopia das fitas</b>	<b>50</b>
<b>8.3</b>	<b>Magnetização</b>	<b>58</b>
<b>9</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>68</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os quasicristais constituem uma nova classe de materiais que desde o seu descobrimento em 1984 por Dan Shechtman tornou-se o foco de estudo nas áreas de física, química, ciência de materiais e cristalografia, levantando questões acerca de suas propriedades não convencionais. Devido a um padrão de difração com pontos bem definidos que indica uma ordem de longo alcance porém com simetria translacional incompatível com os cristais, é considerado por alguns autores como uma terceira forma da matéria condensada.

Primeiramente observada em uma liga de AlMn essa fase foi batizada icosaédrica, devido à presença das simetrias orientacionais presentes em icosaedros. Pouco tempo depois foi encontrada também em diversos sistemas metálicos predominantemente compostos por metais de transição 3d, e em ligas com um alto teor de alumínio ou titânio, mas não restringindo-se a essas composições.

Na maioria dos casos essas ligas são metaestáveis tendo que competir cineticamente com fases cristalinas possíveis nos mesmos sistemas. Dessa forma, processos de solidificação rápida, como *melt-spinning*, são amplamente utilizados para obtenção dessa fase. Além da versatilidade em se trabalhar com diversos sistemas metálicos e em atmosfera inerte, a técnica de *melt-spinning* permite ainda atingir altas taxas de resfriamento devido ao seu sistema de *quenching* da liga fundida por meio de uma roda de cobre rotatória.

Dentre os interesses despertados na comunidade acadêmica podemos citar uma gama de propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e magnéticas, sendo a última um dos focos do estudo em questão. A presença do magnetismo em ligas quasicristalinas à base de alumínio com metais de transição chama alguma atenção principalmente naquelas com a presença de manganês em sua composição. Medidas de magnetização realizadas em amostras de AlMn e AlMnSi revelam a presença de interações magnéticas entre momentos localizados, além de um comportamento de vidro de spin em baixos campos.

Neste estudo, ligas quasicristalinas de AlMnSiCr serão investigadas a partir da adição de elementos químicos com momentos magnéticos como as terras raras ítrio, samário e neodímio. Até onde se sabe, esse é o primeiro relato de ligas quasicristalinas à base de alumínio obtidas por *melt-spinning* com adição de terras raras. Além disso, medidas magnéticas serão realizadas para mapeamento magnético desses novos compostos.

A presente dissertação está dividida em nove capítulos, no capítulo 1 uma breve introdução ao estudo em questão foi realizado enquanto que no capítulo 2, a existência de uma

simetria de ordem proibida foi posta em questão à luz da cristalografia.

No capítulo 3 foi feita uma revisão sobre o sistema estudado partindo do composto metálico AlMn e explicando todo o seu desenvolvimento em questões como estrutura, metalurgia e transformações de fase, incluindo o motivo pelo qual optou-se pela adição de silício na liga.

No capítulo 4 o magnetismo dos quasicristais foi abordado, dando especial atenção para os sistemas compostos majoritariamente pelo alumínio.

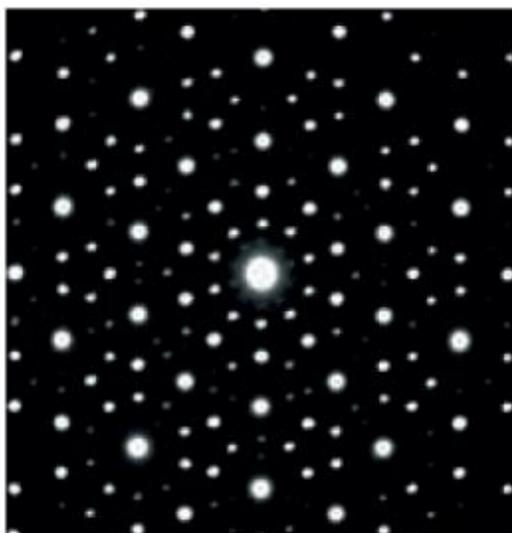
Já no capítulo 5 faz-se uma síntese sobre o funcionamento dos processos de solidificação rápida, com ênfase na técnica de *melt-spinning* aqui utilizada.

O capítulo 6 consiste em apresentar o procedimento experimental utilizado para obtenção das ligas enquanto que no capítulo 7 as técnicas de caracterização utilizadas são apresentadas.

Por fim, no capítulo 8 os resultados e discussões acerca do tema são abordados com base nos capítulos anteriores e no capítulo 9 apresenta as conclusões inferidas pelo presente estudo.

## 2 QUASICRISTAIS

A descoberta dos quasicristais foi primeiramente relatada em 1984 em um trabalho seminal assinado por Shechtman, Blech, Gratias e Cahn, intitulado *Metallic phase with Long-range orientational order and no translational symmetry*. Nele os autores propunham a existência de um sólido metálico com um grupo de simetria pontual inconsistente com os estudos da época. O material em questão, uma liga de AlMn, estava sendo estudado por meio de processos de solidificação rápida com o intuito de se obter uma estrutura atômica desordenada. Porém, não foi o encontrado. As imagens produzidas por difração de elétrons mostrava um padrão condizente com uma ordem de longo alcance mas sem periodicidade translacional, como pode ser visto na figura abaixo. (SHECHTMAN et al., 1984)

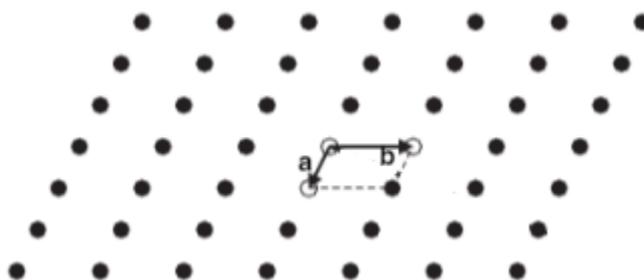


**Figura 1: Difração de elétrons da amostra AlMn encontrada por Shechtman mostrando uma ordem orientacional de longo alcance com simetria proibida. (SHECHTMAN et al., 1984)**

Em um cristal, os átomos estão organizados em padrões que se repetem em uma ordem de longo alcance, onde o arranjo dos átomos em torno de um ponto qualquer desse padrão é a mesma em um outro ponto equivalente. Tradicionalmente, desde o trabalho de Abbé Haüy em 1784, uma estrutura cristalina é definida como a repetição periódica de pequenas bases, ou células unitárias, em uma ordem de longo alcance. Essa ordem é gerada por meio de operações de translação da unidade básica, de forma que nenhum ponto do espaço deixa de ser preenchido e toda a estrutura cristalográfica é gerada. Usualmente falando, um cristal é gerado pelo

empilhamento de células unitárias com mesma orientação em todas as direções, sem qualquer tipo de reflexão ou rotação, que acaba gerando proibições secundárias no que diz respeito a forma ou simetria da unidade de repetição. Essa simetria do cristal é utilizada para gerar todas as posições atômicas de uma estrutura cristalina a partir apenas de uma célula unitária. (LIDIN, 2011)

A priori, se considerarmos uma rede cristalina bidimensional gerada a partir de translações de uma célula unitária definida pelos vetores  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$ , podemos gerar uma estrutura cristalina de mesma dimensão de forma que a vizinhança em torno de pontos equivalentes sempre seja a mesma.

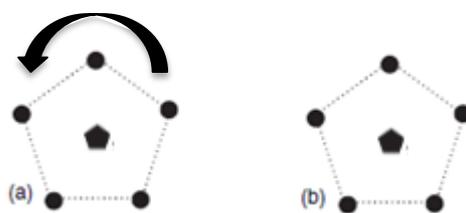


**Figura 2: Rede cristalina bidimensional gerada pela translação da célula unitária definida por  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$ .**

(TILLEY, 2013)

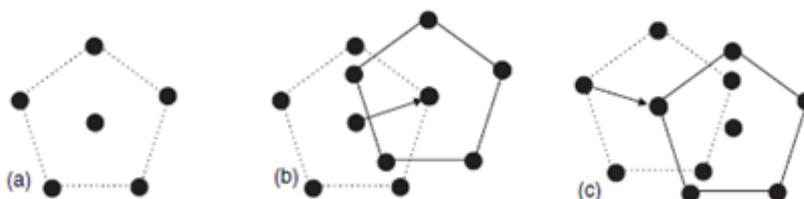
No caso acima, por exemplo, se considerarmos a origem dos vetores como sendo um eixo de rotação podemos observar que uma rotação de  $180^\circ$  no sentido anti-horário irá gerar os mesmos pontos definidos pelos vetores da célula unitária. Desse forma, se continuarmos aplicando uma operação de rotação desse mesmo tipo em todos os pontos do retículo, sempre iremos gerar os mesmos pontos, ou seja a forma da célula unitária definida por  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  impuseram uma restrição no que diz respeito a simetria do retículo.

De uma forma mais simples, o conceito matemático de simetria rotacional diz respeito a um eixo de simetria no qual uma operação de rotação de um ângulo definido pode ser realizada nesse eixo e a forma obtida assume sua configuração inicial. Se aplicarmos esse conceito a um pentágono regular o fazendo rotacionar de  $72^\circ$  em relação ao seu eixo de simetria, o objeto irá retornar à sua configuração de origem (figura 3).



**Figura 3: Operador rotacional com eixo pentagonal.**

No entanto, se tentarmos construir uma rede cristalina bidimensional a partir de uma célula com simetria pentagonal apenas por movimentos de translação não conseguiremos preencher todo o espaço, além de que alguns pontos estarão mais próximos e outros mais afastados do que estavam. Violando então um dos axiomas da cristalografia, gerando uma simetria proibida, como pode ser visto abaixo.

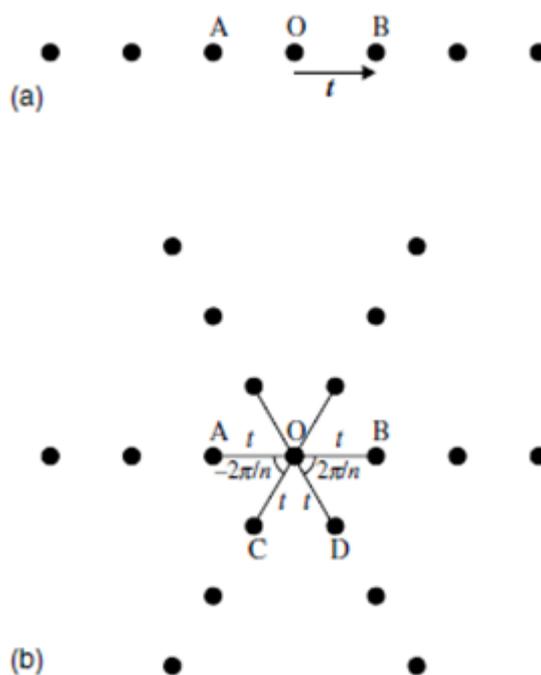


**Figura 4: Rede bidimensionais a partir da translação de pentágonos. (TILLEY, 2013)**

No caso geral, qualquer arranjo bidimensional gerado pela translação de células unitárias definidas apenas por dois vetores que formem uma rede cristalina, ou seja, sem espaços vazios, impõe uma restrição quanto às combinações de elementos de simetria compatíveis com a célula unitária que gerariam todas as posições atômicas da estrutura.

Por exemplo, supondo um eixo de rotação no ponto O da rede plana ilustrada abaixo, simetricamente afastado dos pontos A e B por uma distância  $t$ , apenas algumas operações de rotação são permitidas. Se aplicarmos uma rotação de  $\pm 2\pi/n$  sobre o eixo que passa pela origem O da rede, dois novos pontos C e D serão gerados, de acordo com a cristalografia todos devem ser idênticos, sendo que estes novos pontos se situam em uma linha paralela à dos seus geradores. A distância CD deve ser um múltiplo de  $t$  para que a rede possa existir, ou seja,

aplicando-se essa mesma operação de rotação a qualquer outro ponto da rede, os pontos gerados devem coincidir com aqueles já existentes. (TILLEY, 2013)



**Figura 5: Rotação de uma linha de pontos por um ângulo  $2\pi/n$  sobre um eixo que passa por O. (TILLEY, 2013)**

Analisando o triângulo COD, observa-se que as arestas CO e OD têm comprimento  $t$ , a aresta CD tem um comprimento de um múltiplo inteiro de  $t$ , denominado  $mt$ , e o ângulo entre CO e CD é de  $2\pi/n$ . Dividindo esse triângulo pela metade e considerando o cosseno de  $2\pi/n$ , podemos chegar em uma relação geral para que uma rede possa existir:

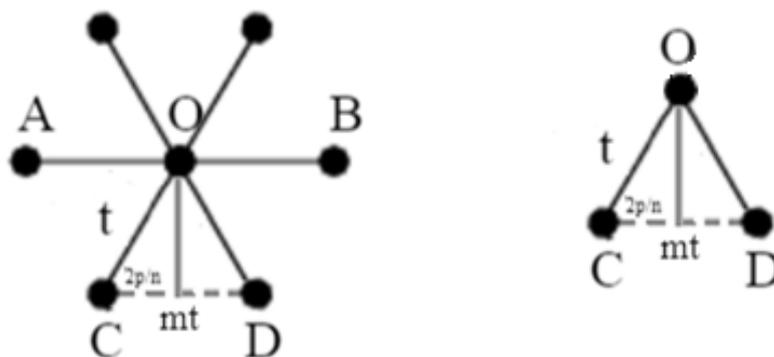


Figura 6: Geometria do problema.

$$\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) * t = \frac{mt}{2} \quad (1)$$

$$2t * \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) = mt \quad (2)$$

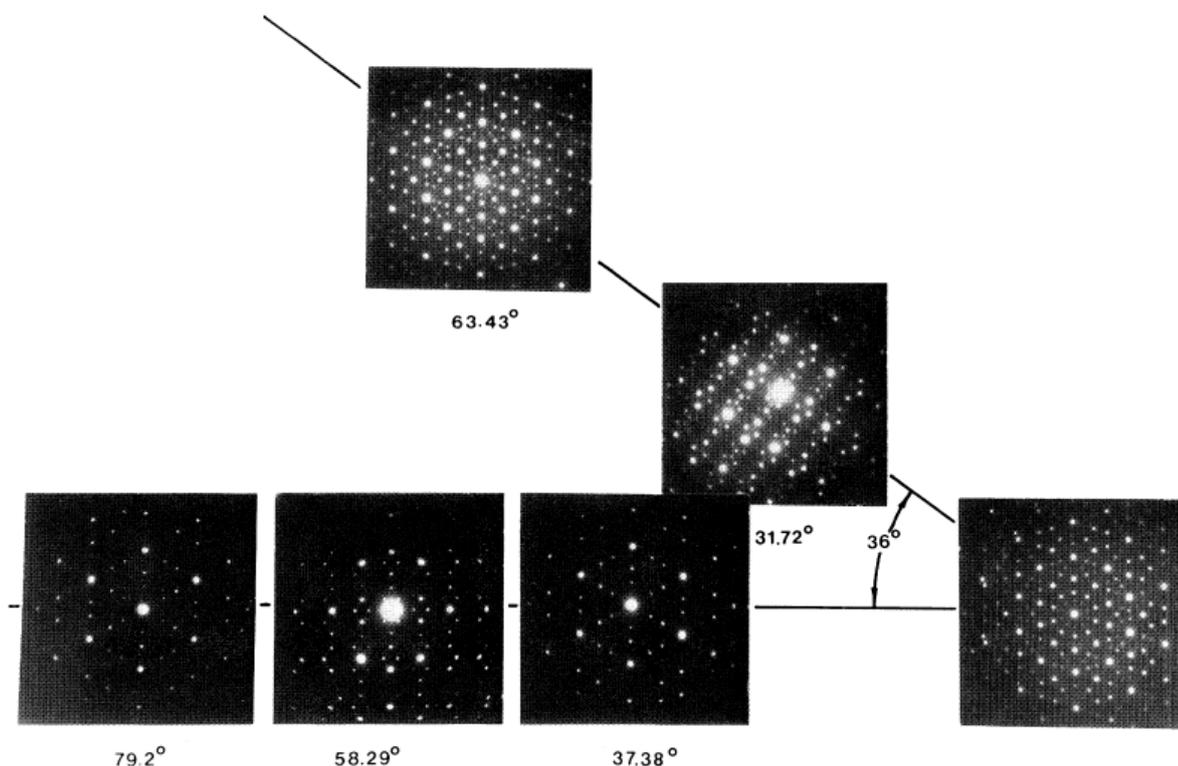
$$2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) = m \quad (3)$$

Tabelando os dados para vários valores de  $n$  possíveis, podemos observar que as únicas simetrias permitidas por conta das limitações impostas devido à translação de células unitárias e a formação de um retículo, são quando  $n$  é igual a um, a dois, a três, a quatro e a seis, sendo todos os outros eixos de simetria proibidos. Discussão essa, que pode ser levada a retículos tridimensionais.

**Tabela 1: Cálculo dos eixos de simetria permitidos e proibidos.**

n	$2\pi/n$	$2\cos(2\pi/n)=m$
<b>1</b>	360°	2
<b>2</b>	180°	-2
<b>3</b>	120°	-1
<b>4</b>	90°	0
<b>5</b>	72°	0,618
<b>6</b>	60°	1
<b>7</b>	51,43°	1,244
<b>8</b>	45°	1,414
<b>10</b>	36°	1,618

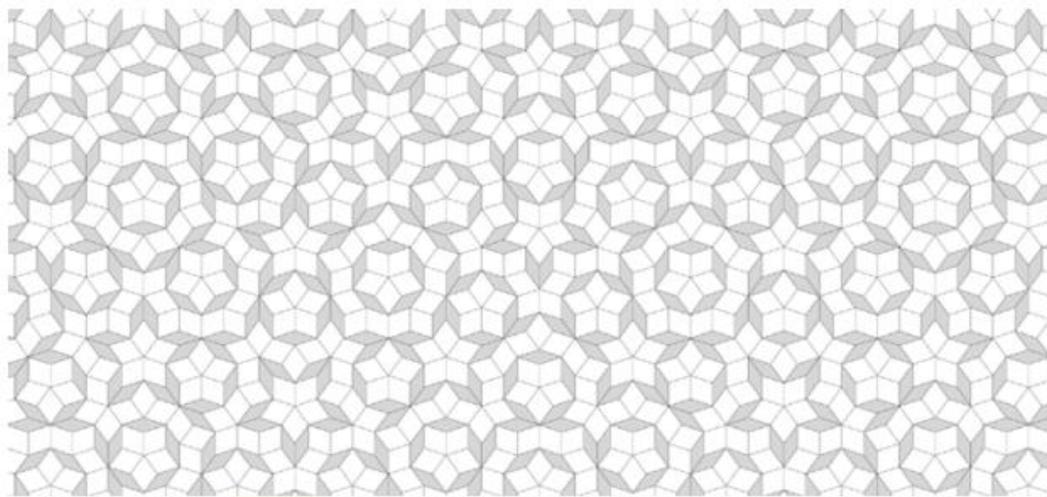
Dessa forma, tal proibição era totalmente incompatível com as observações feitas no experimento de Shechtman, onde o mesmo havia percebido a presença de seis eixos quinários, dez eixos ternários e quinze eixos binários, característicos de uma simetria icosaedral. A existência desses eixos pode ser observada na figura 7 gerada por meio de rotações do ponto estudado de ângulos definidos. Uma outra grande dúvida dos autores do trabalho é que uma teoria sobre o defeito de cristais gêmeos poderia gerar uma simetria icosaedral semelhante, no entanto seriam minimamente necessários cerca de cinco cristais desse tipo para gerar tal efeito em uma estrutura cristalina. No entanto, uma análise de raio-x convencional poderia revelar a natureza cristalina desses cristais gêmeos, porém o padrão de difração encontrado por eles não pôde ser indexado por nenhuma rede de Bravais, refutando essa hipótese e verdadeiramente revelando simetria de grupo pontual  $m\bar{3}5$ . (LIDIN, 2011; SHECHTMAN et al., 1984)



**Figura 7: Padrão de difração de elétrons realizados por Shechtman em um cristal icosaedral.**

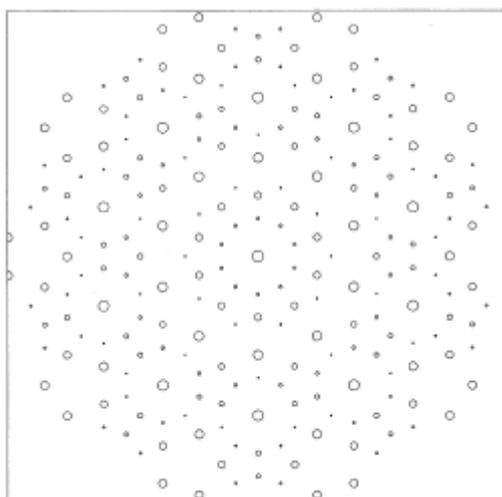
(SHECHTMAN et al., 1984)

Nesta época, a comunidade matemática já discutia a existência de padrões aperiódicos e coube ao matemático britânico Roger Penrose uma das soluções mais criativas acerca desse problema com o seu famoso mosaico pentagonal. Esse mosaico consistia de duas unidades básicas com tamanhos diferentes que eram capazes de reproduzir uma simetria pentagonal e aperiódica de longo alcance, sem a periodicidade translacional imposta pela cristalografia. Curioso sobre como a forma deste mosaico formava esses padrões aperiódicos, o cristalógrafo Allan Mackay propôs um modelo no qual as interseções entre as diferentes formas no mosaico de Penrose eram substituídos por átomos e usou este modelo como uma rede de difração, observando o padrão obtido. O resultado, uma simetria semelhante à imagem que abre o capítulo, formando um círculo com dez pontos, ou eixo de simetria de ordem dez, até então proibido pela cristalografia. Vale notar que para se chegar a esse resultado as leis de cristalografia foram relaxadas de alguma forma.



**Figura 8: Mosaico de Penrose.** (LIDIN, 2011)

Apenas cinco semanas após a publicação do trabalho de Shechtman sobre a liga de AlMn, um artigo publicado na mesma revista por Levine e Steinhardt nomeava a recém descoberta do físico israelense, o texto era intitulado *Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures*. O texto considerava que o mosaico de Penrose poderia ser considerado como um análogo de uma rede de um cristal, porém com ordem quasiperiódica de longo alcance, tanto em duas quanto em três dimensões, como Mackay havia proposto. A partir dessa rede os autores geraram um padrão de difração simulado computacionalmente que foi comparado com aquele obtido por Shechtman, sugerindo fortemente que a liga não teria apenas uma simetria icosaedral, como também seria uma fase quasicristalina. (LEVINE; STEINHARDT, 1984)

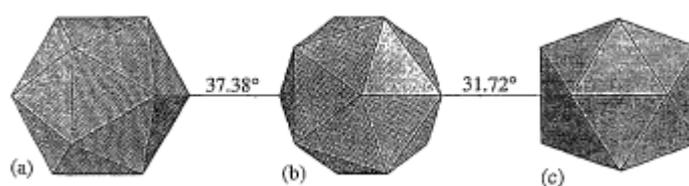


**Figura 9: Padrão de difração de elétrons simulado por Levine.** (LEVINE; STEINHARDT, 1984)

Dessa forma, desde o seu descobrimento em 1984, esse novo sistema vem abrindo novos ramos na cristalografia, física, química e ciência dos materiais. Gerando discussões acerca de propriedades nunca antes vistas, além de modelos que propõem a explicação de seu comportamento. Desde então, novas classes foram sendo descobertas em outros sistemas metálicos, e classificações começaram a ser sugeridas de forma a entender o comportamento geral dos quasicristais.

### 3 SISTEMA AlMn

Desde o seu descobrimento por Shechtman *et al.* em 1984, a liga metálica de AlMn vem sendo estudada exhaustivamente por conta da presença de uma fase icosaédrica com ordem de longa alcance incompatível com a simetria translacional que apresenta. A existência de um grupo de simetria pontual  $m\bar{3}5$  com seis eixos de ordem cinco, dez eixos de ordem três e quinze eixos de ordem dois, característicos de uma simetria icosaédrica, despertou a comunidade científica no que diz respeito a obtenção dessa fase e às propriedades relacionadas a ela.



**Figura 10:** Representação de um icosaedro a partir de seus eixos de simetria ternário (a), quinários (b) e binário (c). (KELTON, 1993)

Desde então, mais de uma centena de sistemas foram encontrados nos mais diversos sistemas metálicos, principalmente aqueles predominantemente compostos por metais de transição, como alumínio e titânio, sendo estes formados por ligas binárias, ternárias e até quaternárias.

**Tabela 2:** Ligas icosaédrica em sistemas binários, ternários e quaternários.

Ligas binárias	Ligas ternárias	Ligas quaternárias
$Al_{100-x}Mn_x$	$Al_{60}Mn_{20}Si_{20}$	$Al_{65}Cr_{20-x}Fe_xGe_{15}$
$Al_{100-x}Cr_x$	$Al_{72}Mn_{28}Ti_{10}$	$Al_{75}Mn_{15}Cr_5Si_5$
$Al_{100-x}Fe_x$	$Al_{86}Cr_7Ni_7$	$Al_{92}Fe_4Cr_3Cu$
$Al_{100-x}Pd_x$	$Al_{65}Cu_{20}Ru_{15}$	$Al_{75,5}Mn_{21,5-x}Ru_xSi_3$
$Al_{100-x}Ru_x$	$Al_6Li_3Cu$	$Al_{74}Mn_{20-x}Fe_xSi_6$
$Al_{100-x}Re_x$	$Ti_{61}Mn_{37}Si_2$	$Al_{51}Cu_{12,5}Li_xMg_{36,5}$
$Cd_3Cu_4$	$Ti_{53}Ni_{20}Zr_{27}$	$Mg_{32}(Al,Zn,Cu)_{49}$

Como descrito anteriormente, essa fase icosaédrica não foi a única a violar os axiomas da cristalografia clássica, fazendo parte de um grupo de quasicristais denominado tridimensionais, onde a simetria translacional do cristal é violada em todas as três dimensões. Concomitantemente, existem duas outras classes que da mesma forma da citada também possuem uma simetria de ordem proibida. São estes os quasicristais bidimensionais, possuindo uma simetria proibida em duas dimensões e a terceira periódica, e os unidimensionais, sendo periódicos em duas dimensões e quasiperiódico na terceira. (KELTON, 1993; TSAI, 2008)

Estudos feitos por Schaefer et al. produzindo fitas metálicas por *melt-spinning* a partir da análise feita de um diagrama de fases AlMn, comprovou a existência da fase icosaédrica em uma larga faixa de concentração de Mn na região rica em alumínio. Porém, há uma competição entre a formação desta e outras fases estáveis e metaestáveis, onde a cinética da transformação líquido-sólido desempenha um papel bastante influente. Dentre as fases metaestáveis que aparecem juntamente com a fase icosaédrica podemos identificar a fase decagonal desta liga, que nada mais é do que um quasicristal bidimensional descrito anteriormente. (SCHAEFER et al., 1986)

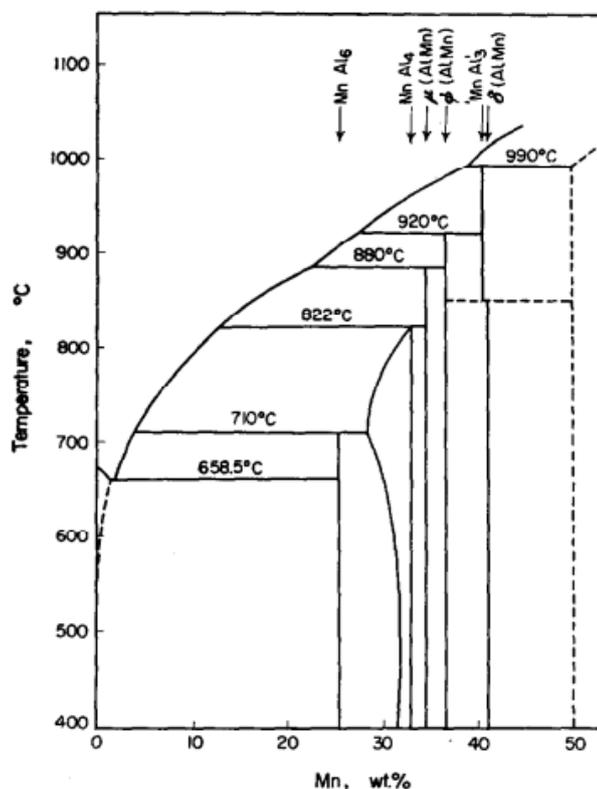
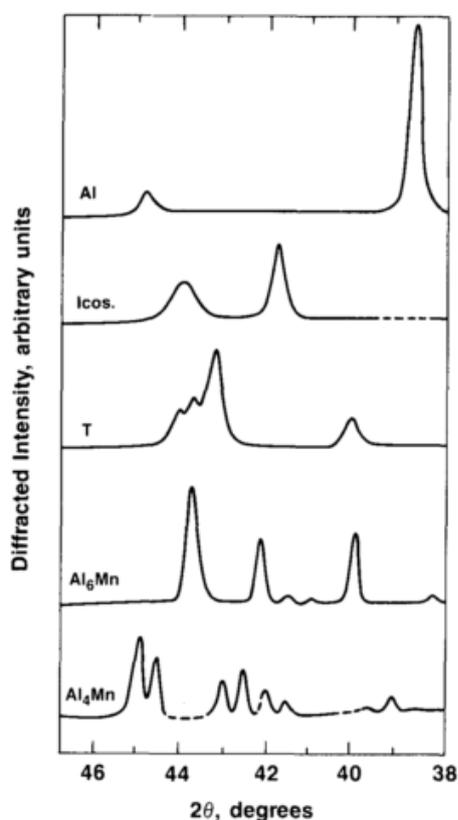


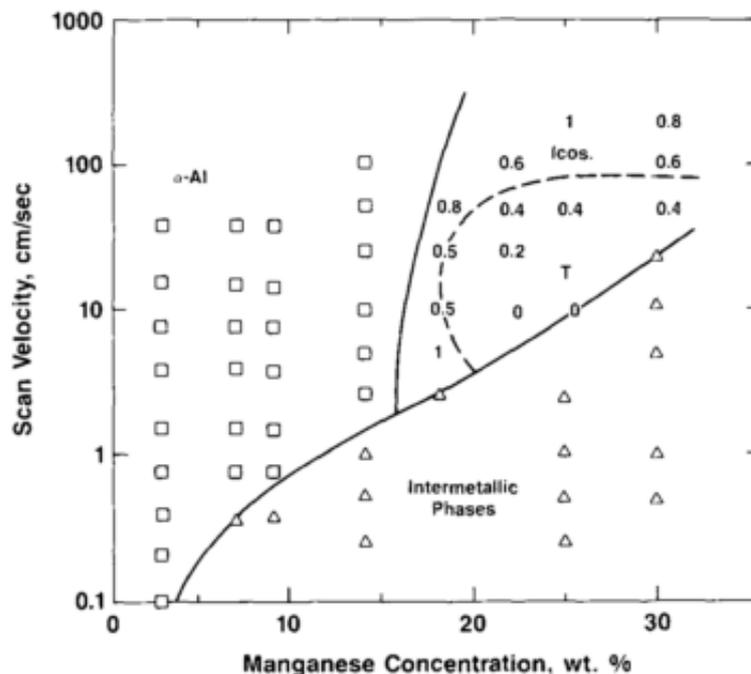
Figura 11: Diagrama de fases AlMn proposto por Taylor. (TAYLOR, 1960)

Partindo de amostras com 15 wt.% a 30 wt.% de Mn, Schaefer foi capaz de identificar por meio de difração de raio-x, as fases presentes em suas amostras. Utilizando apenas uma pequena região do difratograma, entre  $38^\circ < 2\theta < 46^\circ$ , ele concluiu que com o aumento do conteúdo de manganês a fase icosaédrica aparecia em maiores quantidades enquanto os picos referentes ao alumínio puro desapareciam. Porém, esse aumento era acompanhado do aparecimento da fase decagonal.



**Figura 12: Padrão de difração das fases encontradas na liga AlMn.** (SCHAEFER et al., 1986)

Como exposto anteriormente, a taxa de resfriamento possui um papel bastante importante no que diz respeito às fases presentes na amostra, influenciando também nas quantidades relativas entre as fases icosaédrica e decagonal para altas concentrações de manganês. Dessa forma, com uma alta concentração de Mn e uma baixa velocidade da roda, uma fase cristalina intermetálica é favorecida, conhecida como fase  $\delta$  ( $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ ). Para maiores velocidades da roda a fase decagonal passa a ser favorecida, até que para altas velocidades a fase icosaédrica se torna a mais presente. Como ilustrado no gráfico abaixo. (SCHAEFER et al., 1986)



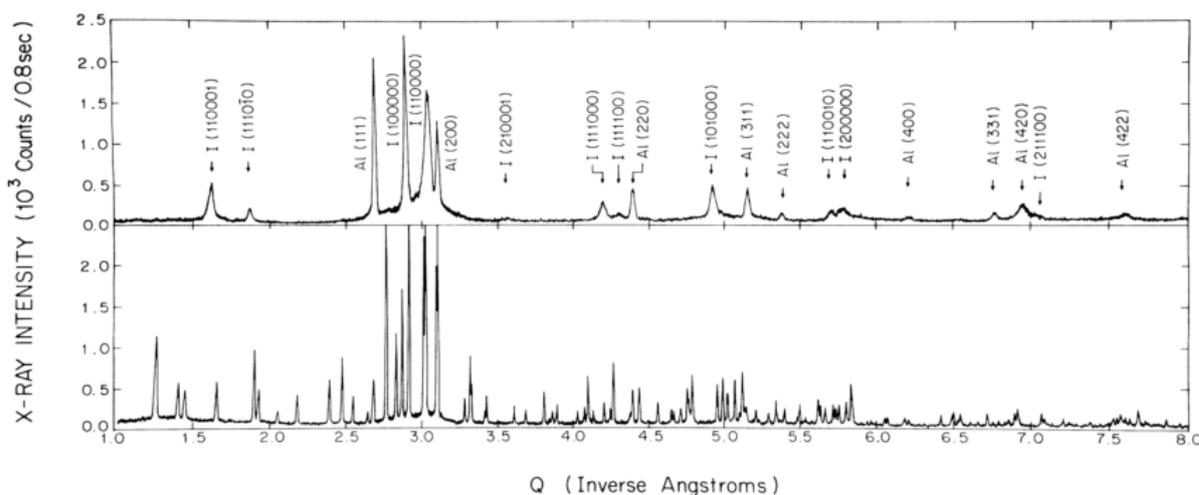
**Figura 13:** Mapeamento de formação de fases de acordo com a velocidade de resfriamento. (SCHAEFER et al., 1986)

Por fim, estudos de microscopia eletrônica de varredura passaram a revelar uma morfologia epitaxial da fase icosaédrica em amostras de AlMn sugerindo que o crescimento da mesma se dá a partir do líquido em uma transformação de primeira ordem. Também foi possível observar arranjos pentagonais, sugerindo que o crescimento do grão tende a crescer a partir da direção do eixo ternário. Segundo Macko *et al.* esses arranjos pentagonais fazem parte de dodecaedros pentagonais formados por sua vez pela aglomeração de pequenos cristais com essa simetria. (MACKO et al., 1988; NISSEN et al., 1988)

A partir do pressuposto de que a fase icosaédrica cresce a partir do líquido, alguns autores chegaram a supor que a estrutura dessa fase deveria ser próxima à estrutura de líquidos super-resfriados. Baseados no trabalho seminal de Frank intitulado *Supercooling of liquids* alguns sistemas poderiam exibir uma geometria tetragonal logo abaixo de sua temperatura de fusão, sugerindo que icosaedros pudessem ser formados a partir da junção de vinte tetraedros regulares. Dessa forma, Nelson sugeriu que a formação da fase icosaédrica se sobressaía sobre as outras, pois a geometria local presente nos líquidos super-resfriados não precisaria ser desfeita para que uma outra geometria ocupasse seu lugar, dando assim um incentivo energético a formação da fase icosaédrica. (FRANK, 1952; STEINHARDT; NELSON; RONCHETTI, 1981)

Como todos os compostos metálicos teriam essa ordem de pequeno alcance em líquidos super-resfriados segundo Frank, teoricamente deveriam apresentar uma fase icosaédrica quando resfriados bruscamente. Como essa suposição não se aplica ao caso real onde nem todos metais apresentam essa fase, deve haver um outro fator que influenciaria a formação dos quasicristais. Segundo Kelton, vários compostos intermetálicos possuem estruturas complexas indicando aglomerados icosaédricos, se resfriados lentamente esses aglomerados podem ser mantido no interior dessas estruturas e esses compostos metálicos cristalinos passam a apresentar padrões de difração muito próximos da fase puramente icosaédrica, fazendo com que muitos deles sejam utilizados para prever a estrutura dos quasicristais. (ELSER; HENLEY, 1985; FRANK, 1952; KELTON, 1993; STEINHARDT; NELSON; RONCHETTI, 1981)

A indexação dos picos da fase quasicristalina é baseada no esquema de Bancel *et al.* por meio de seis índices caracterizados pela permutação dos vetores que apontam para os vértices de um icosaedro juntamente com o valor da razão de ouro  $\tau$ . Essa constante  $\tau$  aparece naturalmente em todas as manifestações com simetria pentagonal, sendo a relação entre a diagonal e a lateral de um pentágono regular. Neste trabalho, ele comparou um padrão de difração de uma amostra de  $Al_6Mn$  solidificada rapidamente com um padrão da mesma amostra após um tratamento térmico. No primeiro caso observou-se a presença de picos referentes à fase icosaédrica juntamente com picos de uma segunda fase cristalina, a do alumínio puro. Na difração da amostra tratada termicamente foi observado apenas a fase ortorrômbica do composto  $Al_6Mn$ . (BANCEL *et al.*, 1985; LIDIN, 2011)



**Figura 14: Difração de raio x de alta resolução para a amostra  $Al_6Mn$  solidificada rapidamente e tratada termicamente. (BANCEL *et al.*, 1985)**

### 3.1 Sistema AlMnSi

A introdução de silício na liga de AlMn se deu após os primeiros trabalhos de Schaefer sobre a formação e competição das fases icosaédrica e decagonal nesta quando resfriada rapidamente. De acordo com Ranganathan *et al.* formação da fase decagonal é fortemente dependente da presença do silício na liga, fazendo com que pequenas adições deste extinga sua presença quando substituído no lugar do alumínio, propiciando e estabilizando a formação apenas da fase icosaédrica. (CHEN; CHEN, 1986; THANGARAJ *et al.*, 1987; SRINIVAS; DUNLAP, 1990)

Como os estudos relacionados a difração de elétrons e de raio-x para esta liga se mostraram bastante consistentes com os resultados obtidos para a liga AlMn, e com a presença de uma fase intermetálica complexa  $\alpha$  (AlMnSi) servindo como fase cristalina aproximante para a icosaédrica, foi possível propor um modelo baseado no *cluster* de Mackay para este sistema. Este cluster é formado a partir de três estruturas icosaédricas concêntricas que possui uma vacância em seu centro. A primeira camada é constituída de um icosaedro feito de átomos de alumínio e silício, que por sua vez é envolto por uma segunda formada por átomos de manganês dispostos da mesma forma. Por fim, uma terceira camada composta pelos mesmos elementos da primeira é disposta sobre ambas formada por um icosidodecaedro. Esse cluster totaliza 54 átomos, sendo 12 deles na primeira e segunda camadas e 30 na terceira. (DUNEAU *et al.*, 1989; ELSER; HENLEY, 1985; KELTON, 1993; STEURER; DELOUDI, 2008; TSAI, 2008)

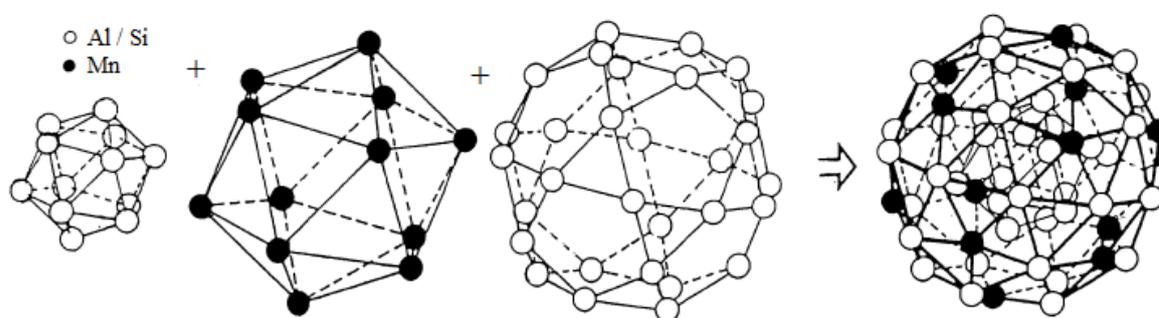


Figura 15: Mackay Cluster da liga AlMnSi. (KELTON, 1993)

Dessa forma, icosaedros idênticos a esses são descritos como se fizessem parte de ambas as estruturas, tanto do aproximante quanto do quasicristal, com a particularidade de que no primeiro estão organizados de forma periódica e no último aperiódica. Três modelos básicos deste tipo foram desenvolvidos e configuram três classes de quasicristais de acordo com seus *clusters* icosaédricos, são elas a classe AlMnSi, a classe MgAlZn e a classe CdYb. (BERGMAN; WAUGH; PAULING, 1957; COOPER; ROBINSON, 1967; TSAI et al., 2000)

## 4 MAGNETISMO EM QUASICRISTAIS

Logo após o trabalho seminal de Shechtman sobre o descobrimento deste que viria a ser a terceira forma da matéria condensada, Levine publicou um estudo computacional de difração de elétrons utilizando a ideia de Mackay, reforçando a hipótese da ordem de longo alcance aperiódica. Ao final deste trabalho Levine afirmou que se quasicristais realmente existissem eles viriam a possuir uma nova gama de propriedades físicas. (LEVINE; STEINHARDT, 1984)

No âmbito das propriedades magnéticas os sistemas quasicristalinos vem sendo exaustivamente estudados, principalmente por conta de uma estrutura atômica local bastante sensível à simetria icosaédrica. Apesar de que momentos magnéticos aparecem em apenas uma pequena fração dos quasicristais, esse é um campo que vem atraindo bastante atenção, incluindo nas ligas AlMn devido ao aparecimento de um momento magnético localizado no manganês. (HIPPERT; PREJEAN, 2008)

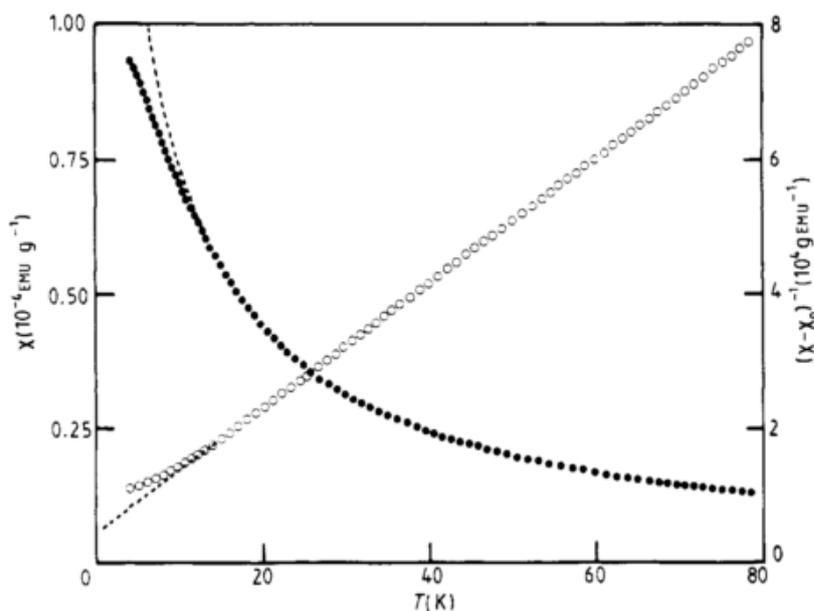
Atualmente, a possibilidade de existência da ordem magnética de longo alcance nos quasicristais é bastante discutida. Alguns autores atribuem a aperiodicidade desses sistemas a frustração geométrica, que é incompatível com a ordem magnética. Vekilov *et al.* por exemplo, por meio de análise de grupos magnéticos afirmam que o ferromagnetismo é incompatível com a simetria icosaédrica. Por outro, não deixam de existir argumentos mostrando que a quasiperiodicidade desses sistemas não impedem uma ordem de longo alcance antiferromagnética. (LIFSHITZ; EVEN-DAR MANDEL, 2004; STADNIK, 1999; VEKILOV et al., 2005)

As primeiras medidas magnéticas nas ligas AlMn e AlMnSi foram publicadas pouco tempo depois da descoberta dos quasicristais. A suscetibilidade magnética nesses sistemas se mostraram dependentes da temperatura a partir de uma certa quantidade de Mn, tipicamente acima de 10-at%, o que implica na presença de momentos magnéticos localizados. Um pico nas curvas de suscetibilidade ac também foi detectado para pequenos valores do campo, revelando a existência de um comportamento do vidro de spin a baixas temperaturas, provando a presença de interações magnéticas entre momentos localizados. A existência de momentos magnéticos se mostrou dependente da concentração de manganês na amostra, além de que a presença de pequenas quantidades de silício não influenciaram na magnetização da amostra. (DUNLAP et al., 1989; FUKAMICHI et al., 1986, 1987; HIPPERT; PREJEAN, 2008)

Em um primeiro momento, esse comportamento da suscetibilidade foi aproximado pela lei de Curie-Weiss do tipo;

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0 \quad (4)$$

Sendo  $\chi_0$  uma suscetibilidade independente da temperatura, sendo que esta relacionada à suscetibilidade paramagnética de Pauli devido aos elétrons itinerantes. (FUKAMICHI et al., 1987)



**Figura 16:** Dependência da suscetibilidade de dc e o inverso da suscetibilidade para uma amostra  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ . (FUKAMICHI et al., 1987)

O momento magnético efetivo da amostra pode ser retirado a partir da constante de Curie, obtida pela inclinação da curva do inverso da suscetibilidade de acordo com a equação abaixo. O valor de  $\theta$ , também presente, pode ser encontrado a partir do intercepto dessa curva com a temperatura. Valores típicos nesse sistema indicam uma interação de troca negativa e baixa, indicando interações antiferromagnéticas fracas. (STADNIK, 1999)

$$\chi(T) = \frac{N * \mu_B^2 * p_{eff}^2}{3k_b(T - \theta)} \quad (5)$$

O comportamento de vidro de spin nesse sistema é normalmente encontrado em medidas de suscetibilidade ac a baixos campos em temperaturas próxima a 5K, sendo este comportamento fortemente depende do campo aplicado. Porém, segundo Machado et al. medidas termodinâmicas não são suficientes para se diferenciar um material verdadeiramente vidro de spin de outras classes, como super-paramagnetos, sendo necessária uma análise dinâmica de seu comportamento. (BELLISSENT et al., 1987; CHATTERJEE; SRINIVAS, 1990; MACHADO et al., 1991)

## 5 PROCESSOS DE SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA

Desde o descobrimento dos quasicristais diversas rotas vêm sendo utilizadas para sintetizar essa nova classe de materiais, sendo as primeiras e mais importantes delas baseadas no processo de solidificação rápida. Primeiramente essas ligas foram feitas a partir de transições de fase de primeira ordem do tipo líquido-sólido, onde o material era fundido e resfriado rapidamente. Logo depois algumas outras rotas foram descobertas, como os processos de deposição física de vapor e de devitrificação. No primeiro, o material a ser depositado era vaporizado e depositado sobre um substrato. O último, por sua vez, fazia parte de uma transformação de fase do tipo sólido-sólido, onde um material inicialmente amorfo era submetido a um tratamento térmico que levava à formação da fase icosaédrica. (STADNIK, 1999)

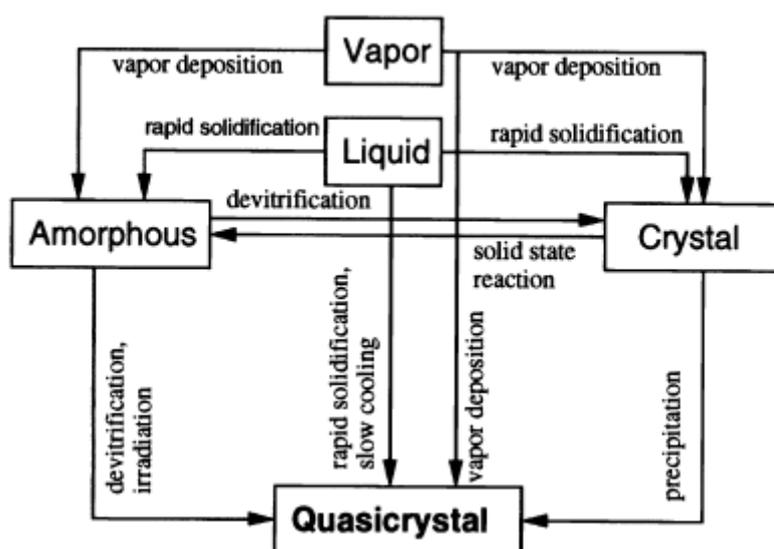
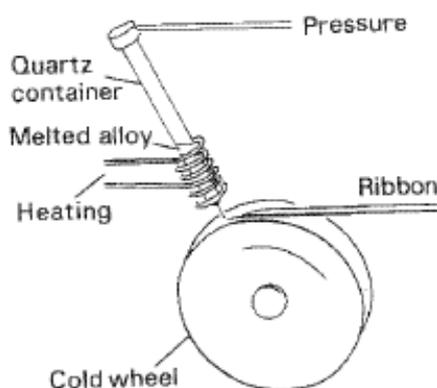


Figura 17: Rotas de síntese de quasicristais. (STADNIK, 1999)

Em ordem, para que o estado icosaédrico fosse “congelado” no interior do metal fundido em um processo de solidificação rápida, o resfriamento deveria acontecer suficientemente rápido para que a cristalização do sistema fosse evitada. Além disso, como a viscosidade do metal fundido próximo à sua temperatura de fusão é bastante baixa, altas taxas de resfriamento deveriam ser impostas. Para isso, as formas mais eficientes consistem em resfriar o material fundido em contato direto com superfícies altamente condutoras que facilitassem a dissipação do calor advindo do metal.

### 5.1 *Melt Spinning*

O sistema de *melt-spinning* consiste basicamente em uma câmara hermeticamente fechada, uma bomba de vácuo, um sistema de aquecimento indutivo, uma volante metálica condutora acoplada a um motor, um sistema de injeção de gás inerte e um cadinho de quartzo. O princípio de funcionamento consiste em deixar a atmosfera no interior da câmara livre da presença de oxigênio para evitar a oxidação da amostra, que é colocada no interior do cadinho de quartzo. Essa amostra é então aquecida por meio do aquecedor indutivo, que ao chegar à sua temperatura de fusão, é ejetada em direção a uma volante por meio de um orifício no fundo do cadinho por um sistema de alta pressão. Ao entrar em contato com a superfície mais fria da roda o material sofre um *quenching* térmico solidificando-se na forma de fitas que possivelmente evitaram a cristalização do material.



**Figura 18: Modelo de melt spinning.** (JANOT, 1994)

Para que a cristalização da amostra seja evitada, alguns parâmetros operacionais do equipamento podem ser ajustados o que permite a técnica ser versátil de acordo com o sistema metálico utilizado. Dentre esses parâmetros podemos destacar o diâmetro do orifício do cadinho, a pressão e o ângulo de ejeção do material fundido, assim como a velocidade da volante. Assim, as taxas de resfriamento podem chegar a atingir de  $10^5$  a  $10^9$  K/s.

## 6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho fitas quasicristalinas AlMnSiCr dopadas com metais de terra rara foram preparadas por *melt-spinning*. Primeiramente as ligas foram fundidas em um forno a arco e posteriormente foram solidificadas rapidamente na forma de fitas.

A composição inicial utilizada na liga foi a do quasicristal  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$ . Apesar de haver poucas referências na literatura sobre seu comportamento magnético há relatos de que essa liga quaternária apresenta uma fase icosaédrica. Desta forma o trabalho em questões propôs a troca do cromo pelos terras raras ítrio, samário e neodímio, feitas separadamente. A introdução dos dopantes foi feita gradualmente com o intuito de se observar a evolução da liga de acordo com a troca dos metais envolvidos. A fórmula geral para as amostras ficou da forma  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_{4-x}\text{RE}_x$  (RE = Y, Sm e Nd) e  $x = 0, 1, 2, 3$  e 4.

**Tabela 3: Estequiometria das amostras quasicristalinas.**

Dopantes	Referência $x = 0$	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$	$x = 4$
<b>Y</b>	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_3\text{Y}$	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_2\text{Y}_2$	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{CrY}_3$	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$
<b>Sm</b>	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_3\text{Sm}$	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_2\text{Sm}_2$	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{CrSm}_3$	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$
<b>Nd</b>	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_3\text{Nd}$	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_2\text{Nd}_2$	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{CrNd}_3$	$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$

### 6.1 Precursores Metálicos

Utilizando-se dos precursores na forma metálica e com alto nível de pureza; alumínio (slug) 99,999% de pureza, manganês (chips) 99,98% de pureza, Si (pó) 99,9% de pureza, cromo (pó) 99,9% de pureza, ítrio (pó) 99,5% de pureza, samário (pó) 99,9% de pureza e neodímio (slug) 99,99% de pureza; eles foram pesados de acordo com a estequiometria de cada amostra.

Para se garantir uma homogeneização da amostra, primeiramente os precursores foram fundidos em pequenas cargas de 0,5 g e fundidos em um forno a arco *homemade*, ilustrado na figura 19. Antes de ser realizada a fusão, três purgas de argônio foram realizadas, além da fusão de um pequeno pedaço de titânio em separado no forno, para garantir uma atmosfera isenta de oxigênio. Cada amostra passou três vezes por um processo de refusão para garantir uma boa homogeneização.



**Figura 19:** Forno a arco utilizado para preparar os precursores metálicos.

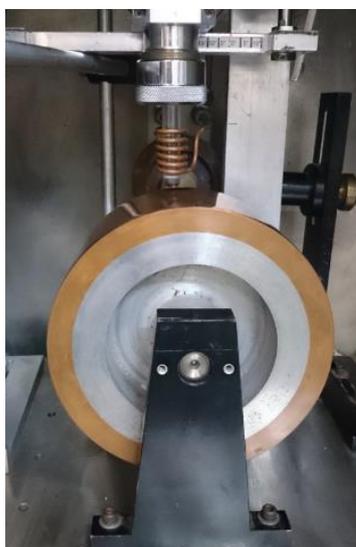
## **6.2 Preparação das fitas**

Como descrito anteriormente o equipamento de *melt-spinning* consiste em uma câmara isolada com uma volante rotatória e um cadinho de quartzo envolto por um aquecimento indutivo. As cargas são então colocadas no interior do cadinho e todo o sistema passa por um processo de purga, como no caso anterior, para se evitar contaminações na amostra. Com o sistema preparado a amostra começou a ser aquecida por um sistema indutivo até 1073 K e fluxo metálico produzido foi ejetado do cadinho a uma pressão pré-determinada em direção à volante.



**Figura 20: Melt spinning**

A volante utilizada é feita de uma liga Cu-Be e tem cerca de 20 centímetros de diâmetro. Entre ela e o cadinho há uma distância de cerca de 1mm e um ângulo de incidência do fluxo metálico, que aumenta a superfície de contato com a volante fazendo com que a fita sofra um choque térmico maior. A qualidade da fita produzida depende fortemente dos parâmetros operacionais utilizados, sendo estes testados previamente e resumidos na tabela abaixo.



**Figura 21: Sistema composto por cadinho de quartzo, aquecimento indutivo e volante de Cu-Be.**

Tabela 4: Valores dos parâmetros operacionais do *melt-spinning*.

<b>Parâmetros operacionais</b>	<b>Valores estabelecidos</b>
Velocidade da volante	2000 rpm
Orifício do cadinho	1,2 mm
Ângulo de incidência	10°
Distância volante/cadinho	1 mm
Temperatura de ejeção	1073 K
Pressão de ejeção	30 psi

Vale ressaltar que entre uma amostra e outra a volante foi devidamente limpa e polida, além de que a região de contato entre o fluxo metálico e a mesma foi variada para que fosse evitado o seu desgaste e também a região de formação da fita.

## 7 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA

Em ordem, para se caracterizar estruturalmente e morfológicamente o material sintetizado, medidas de difração de raio-x e de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas. Estas técnicas foram cruciais para o acompanhamento da presença da fase icosaedral e de segundas fases presentes com a variação da concentração e dos dopantes na liga.

Para uma primeira descrição de seu comportamento magnético, medidas de magnetização pelo método de extração também foram feitas, variando-se a temperatura e os campos aplicados.

Neste capítulo uma apresentação sucinta dessas técnicas de caracterização será apresentada, além de uma abordagem direcionada para o caso dos quasicristais no sistema estudado.

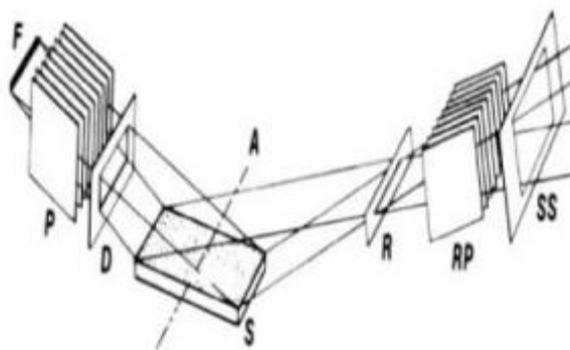
### 7.1 Difração de Raio x

Medidas de difração de raio-x foram realizadas nos precursores metálicos e nas fitas sintetizadas em um difratômetro da Rigaku modelo SmartLab. No caso dos precursores, o *pellet* formado pela fusão no forno a arco foi cortado ao meio com um disco diamantado e a medida realizada na superfície exposta. Para as fitas, a medida foi realizada diretamente em sua superfície, mais especificamente na que houve o contato direto com a volante, imprimindo taxas de resfriamento mais altas. As medidas foram feitas com um passo de  $0,02^\circ$  e tempo fixo de 1s por passo entre  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$  com a radiação do cobre.

Esta técnica consiste em incidir um feixe de radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem interatômica em direção à superfície de um material. A estrutura cristalina deste funciona então como uma grade de difração para este comprimento de onda formando um padrão característico da amostra devido a interferências construtivas dos planos cristalográficos de acordo com a lei de Bragg. (CULLITY; GRAHAM, 2009; WEST, 2014)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

No caso de um difratômetro do tipo Bragg-Brentano (figura 22) utilizado neste trabalho, a distância entre a fonte emissora de raios-x e amostra, e entre a amostra e o detector é constante, fazendo com que o ponto focal do equipamento seja no centro de uma circunferência. São estes últimos então que se movem simultaneamente em uma órbita circular com a amostra estática localizada no centro. (GUINEBRETIERE, 2006)



**Figura 22: Geometria Bragg-Brentano tipo  $\theta$ - $\theta$ .** (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015)

## 7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas em ambas as superfícies das fitas por meio de microscópio Tescan modelo MIRA3 e teve o intuito de se analisar a morfologia da liga rapidamente solidificada.

Esta técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons altamente energizados, tipicamente entre 2 keV e 40 keV, por meio de lentes eletromagnéticas e bobinas de deflexão que servem para demagnificar e focalizar o feixe em determinada região, realizando uma varredura da superfície da amostra. Ao interagirem, os elétrons do feixe incidente podem sofrer alterações em sua direção, velocidade e energia cinética devido a colisões com a estrutura atômica da superficial do material em análise. O resultado é um “espalhamento” desses elétrons com características distintas em direção aos detectores. A imagem é então formada a partir do sinal da varredura realizada. (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)

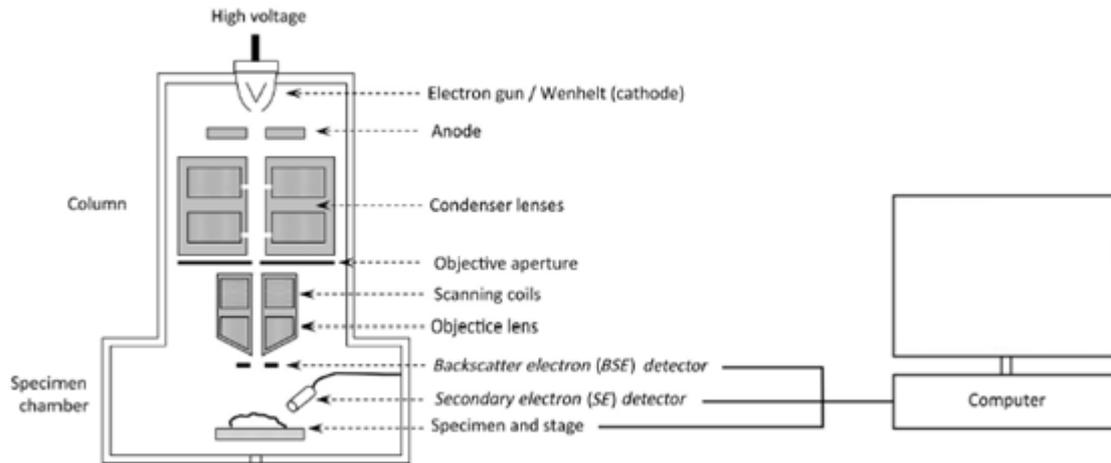


Figura 23: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. (LI; ZHAO, 2012)

### 7.3 Medidas de Magnetização

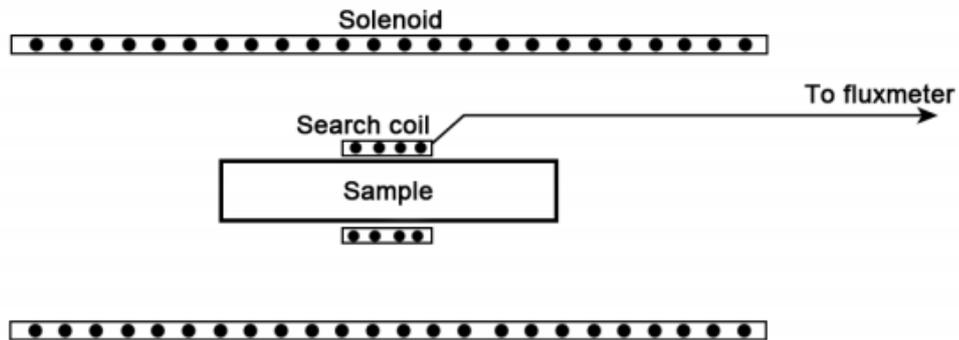
Medidas de magnetização foram realizadas pelo método da extração em um *Physical Properties Measurement System* (PPMS) no modo ACMS da marca Quantum Design. As ligas quasicristalinas estudadas foram as  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$ ,  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$ ,  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$  onde buscou-se obter uma primeira análise acerca dos seus comportamentos magnéticos. A suscetibilidade dc das amostras foram analisadas em um campo magnético de 1 kOe com a temperatura variando de 5 K a 300 K, enquanto curvas de magnetização foram medidas a 5 K variando-se o campo entre  $\pm 85$  kOe.

Esse método consiste em se medir a mudança de fluxo magnético em uma bobina por meio de uma voltagem induzida a partir da movimentação (ou extração) da amostra do interior da bobina. Se considerarmos um solenoide produzindo um campo magnético sobre o sistema bobina-amostra (figura 24), o fluxo no sistema antes da extração da amostra é;

$$\phi_1 = BA \quad (7)$$

onde  $B$  é a indução magnética produzida pela contribuição do campo magnético  $H$  e da magnetização da amostra  $M$ , e  $A$  a área da bobina ou da amostra.

$$B = H + 4\pi M \quad (8)$$



**Figura 24: Esquema de medição pelo método da extração.** (CULLITY; GRAHAM, 2009)

Na superfície de um corpo magnetizado por um campo surgem polos livres que produzem um campo adicional que é proporcional e oposto à magnetização chamado campo desmagnetizante, que deve ser descontado do valor do campo aplicado pelo solenoide. Dessa forma;

$$H = H_a - H_d \quad (9)$$

$$H_d = N_d M \quad (10)$$

onde  $N_d$  é o fator desmagnetizante, que depende basicamente da forma do corpo e do ângulo entre seus eixos de simetria e o campo  $H$ . Assim, o fluxo total na bobina antes da extração da amostra é produzido pela contribuição do campo do solenoide e da magnetização da amostra. (GUIMARÃES, 1998)

$$\phi_1 = (H + 4\pi M)A \quad (11)$$

$$\phi_1 = (H_a - H_d + 4\pi M)A \quad (12)$$

$$\phi_1 = (H_a - N_d M + 4\pi M)A \quad (13)$$

Ao ser realizada a remoção da amostra, o fluxo na bobina após a extração passar a ser;

$$\phi_2 = H_a A \quad (14)$$

e a mudança ou diferença do fluxo magnético entre o antes e depois da extração será;

$$\phi_1 - \phi_2 = (H_a - N_d M + 4\pi M)A - H_a * A \quad (15)$$

$$\phi_1 - \phi_2 = (H_a - N_d M + 4\pi M + H_a)A \quad (16)$$

$$\phi_1 - \phi_2 = (4\pi M - N_d M)A \quad (17)$$

$$\phi_1 - \phi_2 = (4\pi - N_d)MA \quad (18)$$

Dessa forma, um medidor de fluxo acoplado à bobina mede a diferença acima por meio de uma voltagem induzida na forma;

$$v = -N \left( \frac{d\phi}{dt} \right) \quad (19)$$

sendo N o número de voltas da bobina. Sendo assim, o método da extração é capaz de realizar medidas diretas da magnetização da amostra sendo bastante difundido devido à sua versatilidade em se variar campos magnéticos aplicados além de temperaturas próximas a 5 K.(CULLITY; GRAHAM, 2009)

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 8.1 Difratogramas

A difração de raio x dos precursores metálicos das fitas pode ser utilizada para revelar a homogeneidade do material que será levado ao *melt-spinning*. Tomando-se como base o *pellet* de composição  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$ , amplamente divulgado pela literatura como formador de uma fase icosaédrica, seus resultados demonstram a presença de picos referentes ao alumínio puro, em grande quantidade, e a presença da fase minoritária ortorrômbica do  $\text{Al}_6\text{Mn}$ , revelando-se por meio do aparecimento apenas dos picos mais intensos dessa liga (figura 25).

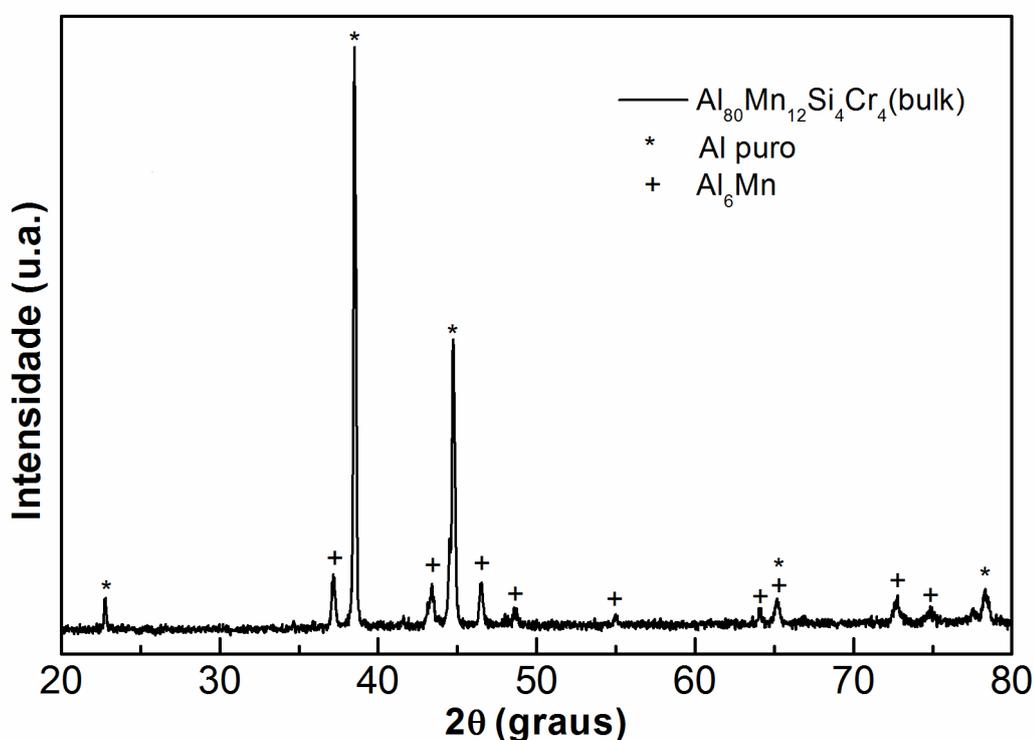
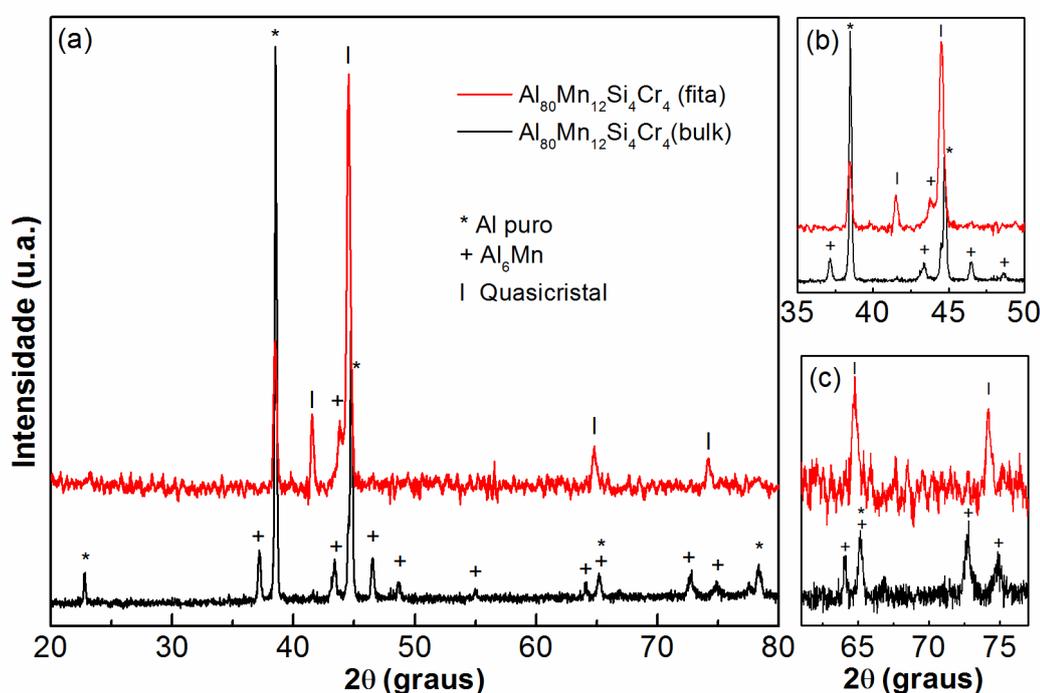


Figura 25: Difratograma do precursor metálico  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  com as fases identificadas para o alumínio puro e para o  $\text{Al}_6\text{Mn}$  ortorrômbico.

Vale ressaltar que esta é uma abordagem analítica qualitativa, uma vez que a difração de raio-x nos precursores metálicos foi realizada apenas em uma de suas superfícies internas depois de exposta por um corte. Dessa forma, além de que a exposição das fases pode se dar de maneira diferente com uma mais presente que a outra nessa região, pode haver a orientação preferencial de picos de difração, fazendo com que a análise relativa de intensidade entre eles

seja prejudicada.

Comparando o resultado de difração da liga  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$ , utilizada como referência, antes e depois do processo de solidificação rápida, percebe-se o desaparecimento de dois picos de menor intensidade referentes ao alumínio puro em  $2\theta = 22,5^\circ$  e  $78,5^\circ$ , e do picos referentes ao  $\text{Al}_6\text{Mn}$  em  $2\theta = 37^\circ$ ,  $46,5^\circ$ ,  $49^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $64^\circ$ ,  $66^\circ$ ,  $73^\circ$  e  $75^\circ$ . Também foi constatado o aparecimento dos picos característicos da fase icosaédrica em  $2\theta = 41,5^\circ$  e  $44,5^\circ$ , de maior intensidade, e os de menor intensidade em  $2\theta = 65^\circ$  e  $74^\circ$  (figura 26.a).



**Figura 26: Difratoograma da liga  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  antes e depois de ser processada pelo *melt spinning* mostrando o aparecimento da fase icosaédrica.**

Para que não haja dúvidas da presença da fase icosaédrica devido à proximidade de seus picos com os do alumínio puro e do  $\text{Al}_6\text{Mn}$ , dois recortes no difratograma acima foram realizados abrangendo a faixa de  $2\theta$  entre  $35^\circ$ - $50^\circ$  (figura 25.b) e na faixa entre  $60^\circ$ - $75^\circ$  (figura 26.c). No primeiro deles percebe-se que o pico do alumínio em  $38,5^\circ$  permanece na mesma posição no precursor metálico e na fita, dessa forma o pico aparecido em  $44,5^\circ$  deve ser relacionado com a identificação de uma nova fase e não como um deslocamento do pico em  $45^\circ$  do alumínio puro do precursor metálico. Uma análise mais atenta deste pico revela um

pequeno ombro em ângulos mais baixos que pode ser relacionado com a presença da fase icosaédrica na liga mesmo antes do processo de solidificação rápida, que é bastante coerente por conta da presença do silício na amostra que funciona como estabilizador da fase quasicristalina.

No recorte realizado a ângulos mais altos percebe-se o desaparecimento dos picos da fase ortorrômbica do  $\text{Al}_6\text{Mn}$  na amostra do precursor metálico em  $2\theta = 64^\circ$  e  $66^\circ$  e em  $2\theta = 73^\circ$  e  $75^\circ$  dando lugar aos picos em  $65^\circ$  e em  $74,5^\circ$  na fita, característicos da fase icosaédrica.

Com o início da dopagem da liga com os metais terra rara por meio da troca do cromo pelo ítrio, samário e neodímio na forma  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_{4-x}\text{RE}_x$  com os valores de  $x$  variando de 1 a 4 at.%, observou-se uma diminuição da presença do alumínio puro e a o aumento da formação da fase ortorrômbica nos precursores metálicos. Picos de difração menos intensos dessa fase começaram a aparecer gradualmente com o aumento dos dopantes de forma a se equipararem com os picos da fase cúbica pura. Como nenhuma terceira fase foi identificada nas amostras, que poderia ser na forma de inclusões indesejadas, os seus respectivos difratogramas não foram inclusos neste trabalho.

Com o intuito de se acompanhar a evolução da fase icosaédrica formada nas fitas a partir da composição de referência  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  até a substituição completa do cromo por um metal terra rara, diferentes quantidades em at.% foram utilizadas na forma  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_{4-x}\text{RE}_x$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Sm}$  e  $\text{Nd}$ ) e  $x = 0, 1, 2, 3$  e  $4$  at.%. Seus resultados serão apresentados separadamente de acordo com o dopante utilizado em uma faixa de  $2\theta$  que compreende os picos mais intensos de cada fase presente entre  $35^\circ$  e  $80^\circ$ .

Com a adição de ítrio na liga há uma diminuição da quantidade da fase alumínio puro caracterizada pela diminuição gradual do pico em  $39^\circ$  (figura 27). Observa-se, a princípio, um aumento na quantidade da fase ortorrômbica referente a liga  $\text{Al}_6\text{Mn}$ , mas que com o aumento subsequente do dopante acaba por desaparecer na liga final de composição  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$ . A partir de  $x = 2$  at.% o pico referente a fase icosaédrica em  $74,5^\circ$  também desaparece, porém como mostrado na literatura é um pico de menor intensidade bastante susceptível a orientação preferencial do material. No entanto ainda é constatada a presença de alumínio puro na amostra devido ao pico presente em  $39^\circ$ .

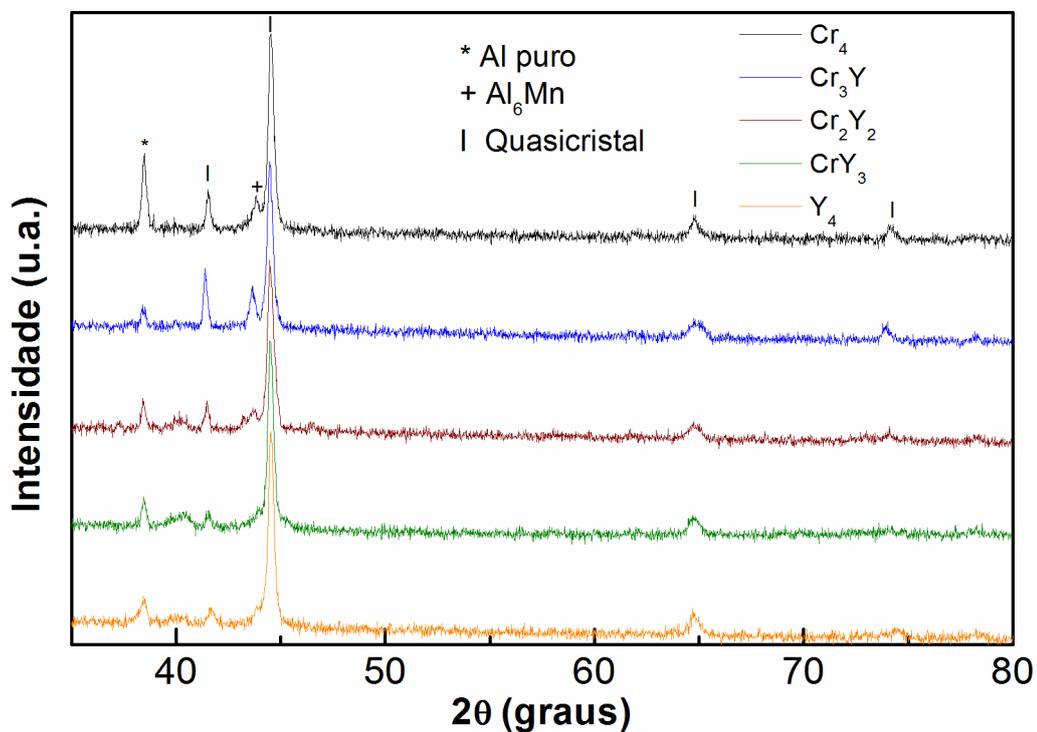


Figura 27: Difratoograma das ligas  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_{4-x}\text{Y}_x$  com  $x = 0, 1, 2, 3$  e  $4$  com os picos da fase icosaédrica.

O mesmo comportamento pode ser descrito para o caso das amostras com samário. Porém, neste caso, há uma diminuição gradual referente aos picos da fase  $\text{Al}_6\text{Mn}$  ortorrômbica em  $43,5^\circ$  e da fase cúbica do alumínio puro em  $39^\circ$ , até que para  $x = 4$  at.% esteja presente apenas a fase quasicristalina na amostra  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$  (figura 28).

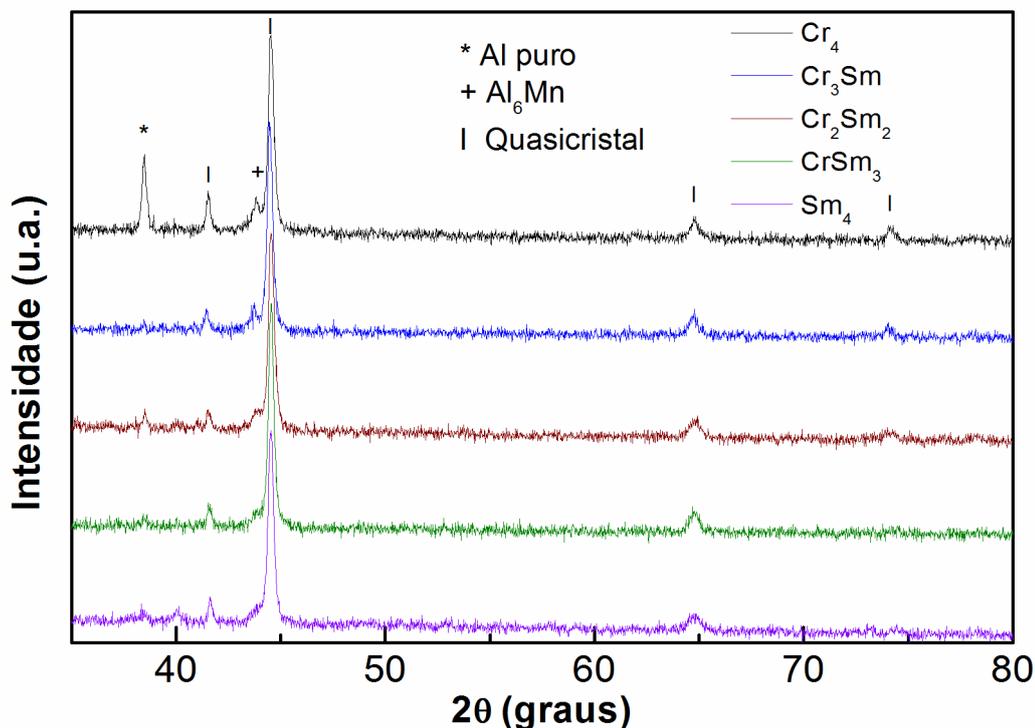


Figura 28: Difratograma das ligas  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_{4-x}\text{Sm}_x$  com  $x = 0, 1, 2, 3$  e  $4$  com os picos da fase icosaédrica.

Para o neodímio, o desaparecimento do pico referente ao alumínio puro acontece logo inicialmente com  $x = 1$  at.% na liga  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_3\text{Nd}_1$  e prossegue até o limite com  $x = 4$  at.%. Nesse caso, repara-se também a diminuição de intensidade dos picos referentes a fase quasicristalina em  $2\theta = 41,5^\circ$  e  $74,5^\circ$ , tendo este último desaparecido completamente (figura 29). Novamente, podemos dizer que a intensidade relativa dos picos está sendo fortemente influenciada pela orientação preferencial dos cristais icosaédricos, uma vez que no processo de *melt-spinning* há uma direção de solidificação de acordo com o movimento da volante.

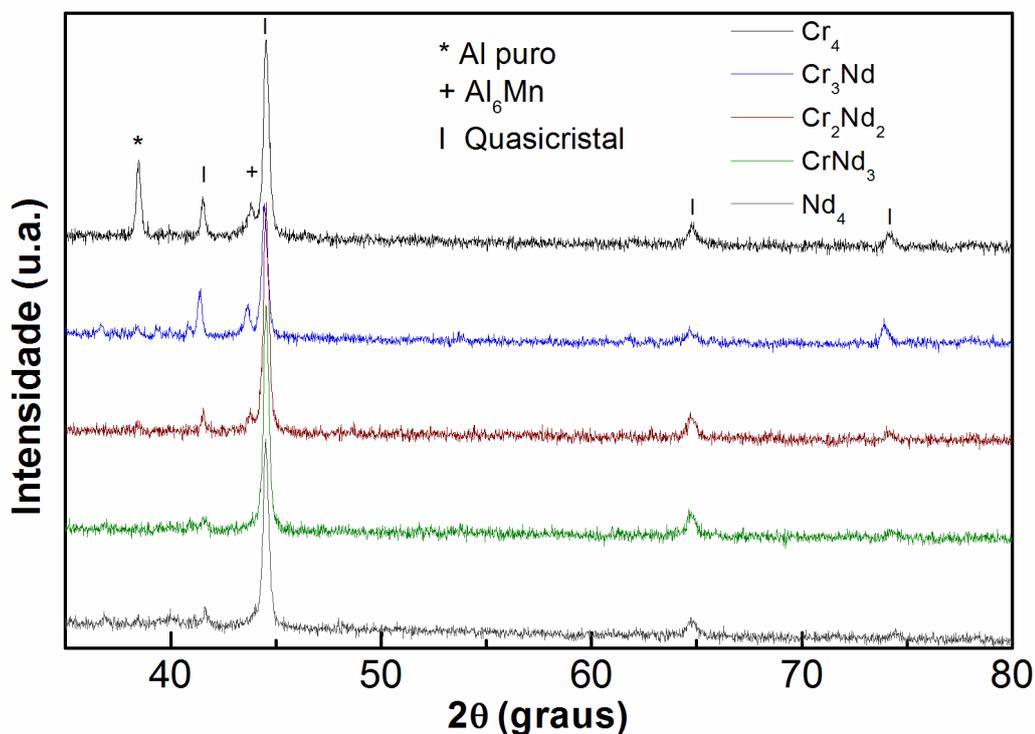


Figura 29: Difratoograma das ligas  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_{4-x}\text{Nd}_x$  com  $x = 0, 1, 2, 3$  e  $4$  com os picos da fase icosaédrica.

O problema relacionado à intensidade relativa dos picos poderia ser resolvido fazendo-se a difração de raio-x pelo método do pó a partir da moagem dessas fitas, retirando a influência da orientação preferencial de solidificação. Porém, por se tratar de uma fase metaestável nesta liga, poderia haver o aparecimento de outras fases devido a energia fornecida pelo processo de preparação.

Sendo assim, podemos resumir o comportamento das ligas com  $x = 0$  at.% e  $4$  at.% por meio do difratoograma abaixo com  $2\theta$  de  $35^\circ$  a  $50^\circ$  (figura 30). No caso das ligas  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$  foi constatada a presença de uma fase icosaédrica juntamente com um alumínio puro remanescente. Para as ligas com  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$  apenas a fase icosaédrica foi identificada.

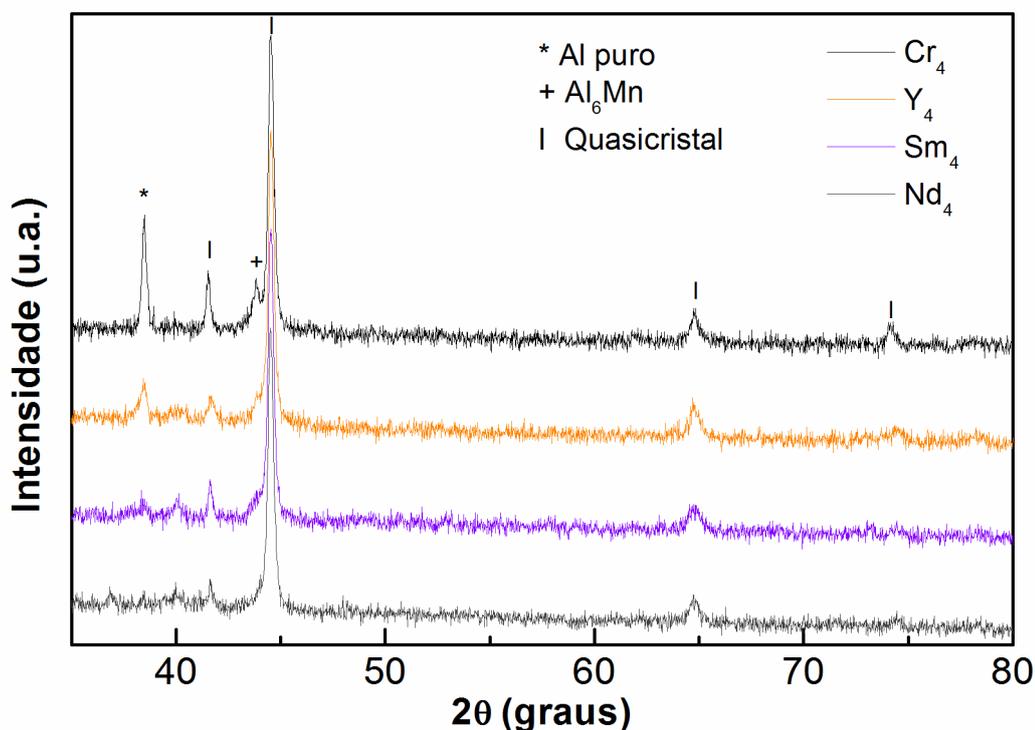


Figura 30: Difratoograma das ligas  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$ ,  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$ ,  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$

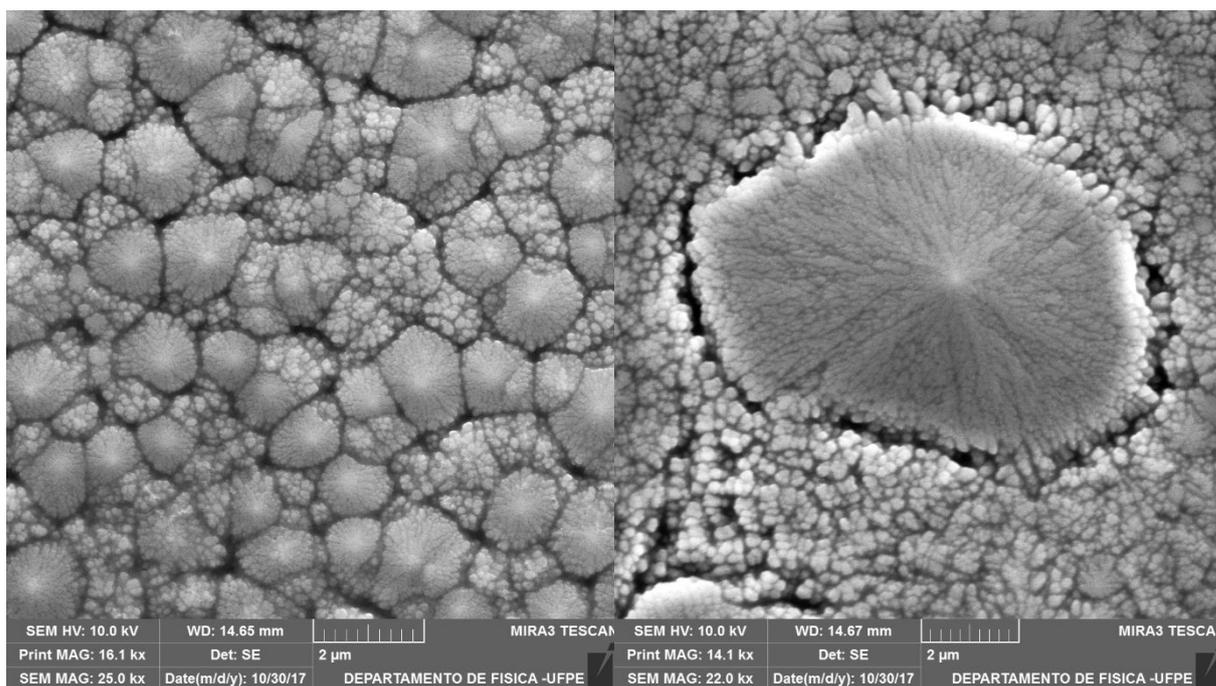
## 8.2 Microscopia das fitas

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em ambos os lados das fitas afim de se analisar as diferenças existentes entre a superfície da fita formada com o contato da volante, chamada de inferior, e a superfície livre, ou superior.

A partir da análise da superfície inferior amostra  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$ , utilizada como referência neste trabalho, pode-se perceber a existência de uma morfologia chamada de coral por alguns autores (figura 31). Esses corais formam-se como ilhas no meio de um aglomerado de partículas sem forma definida e que possuem um tamanho aproximado de  $4\ \mu\text{m}$  (figura 34). (KELTON; WU, 1985; SCHAEFER et al., 1986)

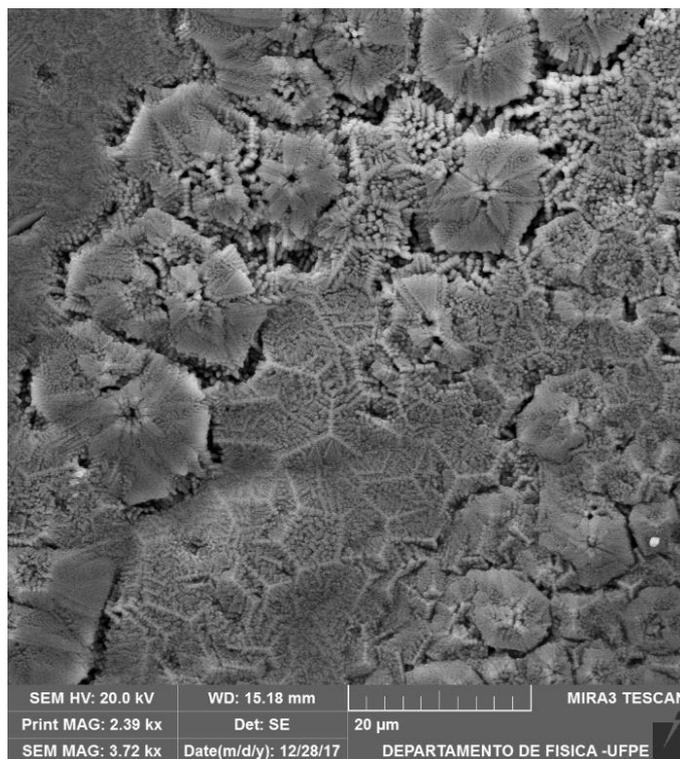
A análise de EDS realizada sobre essa as ilhas e nas regiões entre elas revela apenas uma pequena diferença no que diz respeito à composição química. Ambas regiões possuem sinais referentes aos elementos químicos da liga, porém no caso dos corais há uma menor concentração de alumínio ordem de 2 at.% em relação a região dos aglomerados. Considerando a composição inicial de alumínio de 80 at.% nos precursores metálicos, ela é um pouco menor

que a revelada pela análise elementar da microestrutura, sendo esta 70 at.%. Sendo assim, observa-se que parte do alumínio pode ter sido perdido durante os processos de síntese devido a sua volatilidade, ou então pode estar disseminado por toda a fita na forma pura, o que corrobora os resultados da difração de raio-x que detectam sua presença em pequenas quantidades.



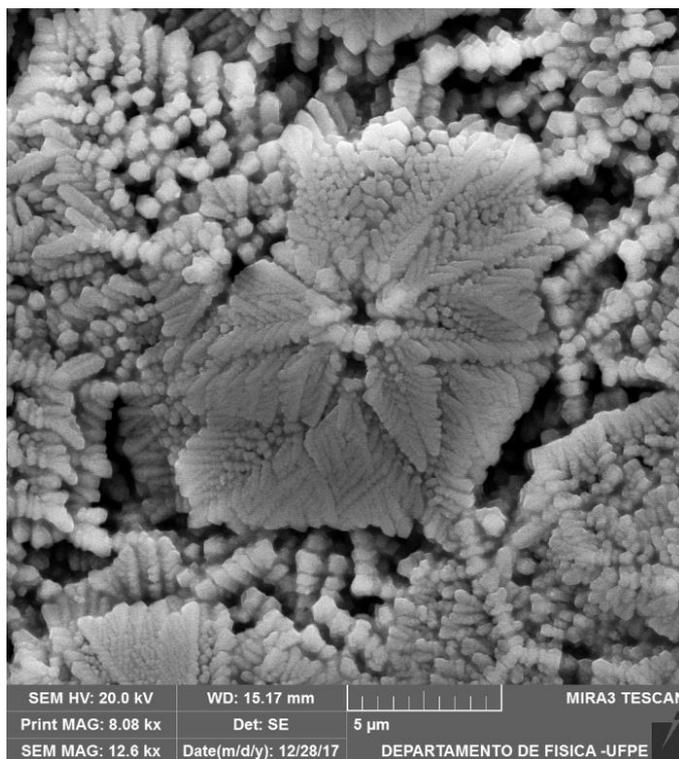
**Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura da superfície inferior da fita  $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_4$  mostrando a morfologia de coral da microestrutura.**

Ao analisar a superfície superior da fita, uma morfologia bastante diferente da que foi analisada anteriormente foi encontrada. As ilhas localizadas em uma matriz de partículas dando a morfologia de coral foi substituída por aglomerados no formato de flores com cerca de 8  $\mu m$  de diâmetro e de regiões facetadas com aspecto geométrico (figura 32). Ambas as morfologias encontradas, coral e flor, são amplamente difundidas na literatura desse tipo de material. (MIAO; YANG; WANG, 1987; YUAN-SHENG, 1987)



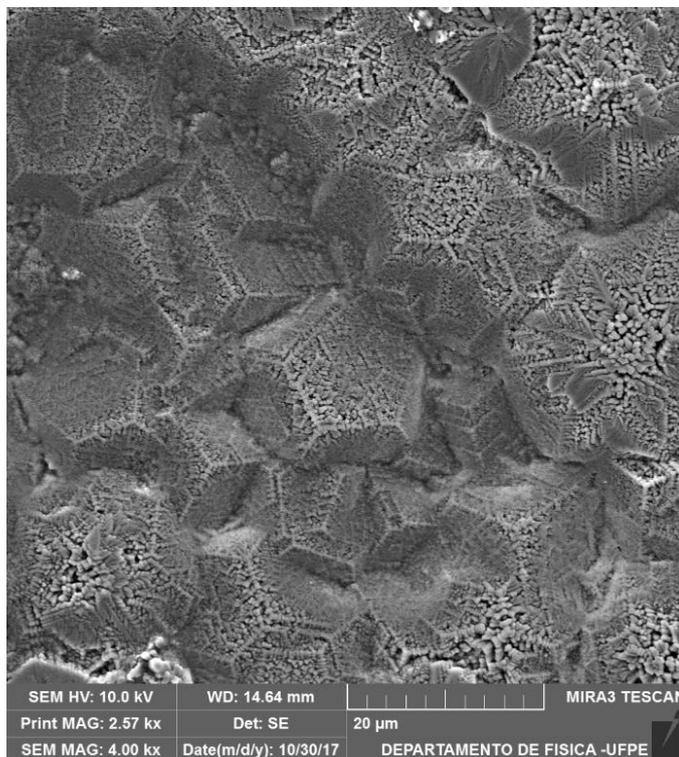
**Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura da superfície superior da fita  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  mostrando a morfologia de flor da microestrutura.**

O que primeiro chama a atenção nas imagens é a forma dessas flores indicando um crescimento dendrítico, que sugere a formação dessas estruturas diretamente da fase líquida como uma transformação de primeira ordem líquido-sólido (figura 33). Também percebe-se que essa formação é o resultado do arranjo de pequenas partículas de formato geométricos indefinidos.



**Figura 33: Microscopia eletrônica de varredura da fita  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  mostrando o crescimento dendrítico da morfologia de flor.**

Analisando agora as formas geométricas presentes na figura 34, observamos traços que remetem a faces de um pentágono com um tamanho aproximado de 10  $\mu\text{m}$ . Essas formas são encontradas em outras regiões da amostra e sugerem a mesma ideia. Além disso, percebe-se pela figura 34 que essas formas geométricas são o resultado do crescimento tridimensional das flores dendríticas formando faces e vértices de um dodecaedro pentagonal, como relatado na literatura. O tamanho dessas formas chega a alcançar 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro e composição atômica revelada por EDS como sendo 74 at.% de alumínio, 18 at.% de Mn, 5 at.% de Si e 3 at.% de Cr. (BIGOT; YU-ZHANG; HARMELIN, 1988; MACKO et al., 1988)



**Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura da fita  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  mostrando formas geométricas bem definidas.**

Como relatado por Kelton, a existência de uma geometria constatada na morfologia dos minerais foi um dos precursores da cristalografia, onde havia a hipótese que esse hábito externo revelava a simetria interna de sua unidade formadora. Partindo dessa mesma teoria, alguns autores sustentavam a ideia de que o aparecimento de formas pentagonais nas microestruturas era um indício da existência de uma simetria de ordem cinco nos quasicristais. Na figura abaixo, vemos uma face pentagonal de um dodecaedro formado a partir da aglomeração de partículas de menor tamanho.

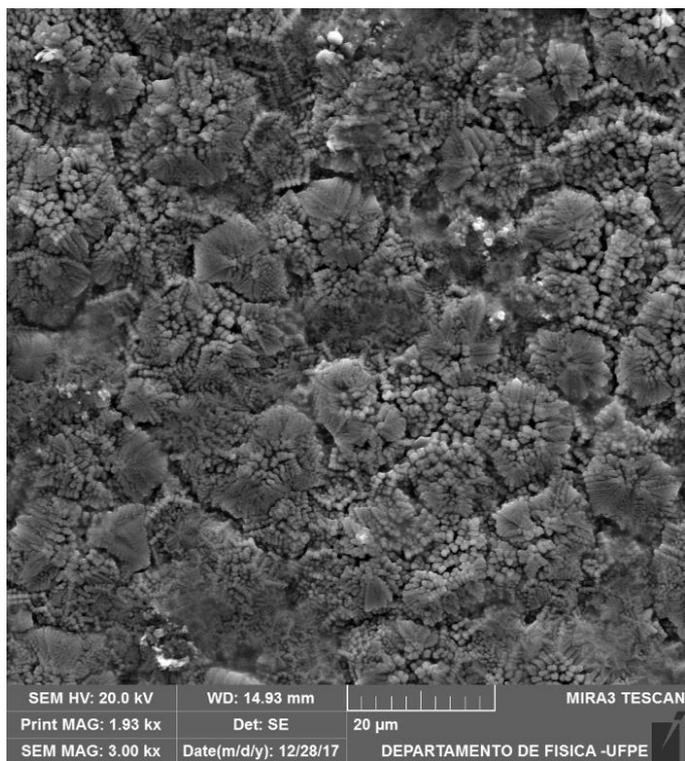


**Figura 35: Microscopia eletrônica de varredura de uma face de um dodecaedro.**

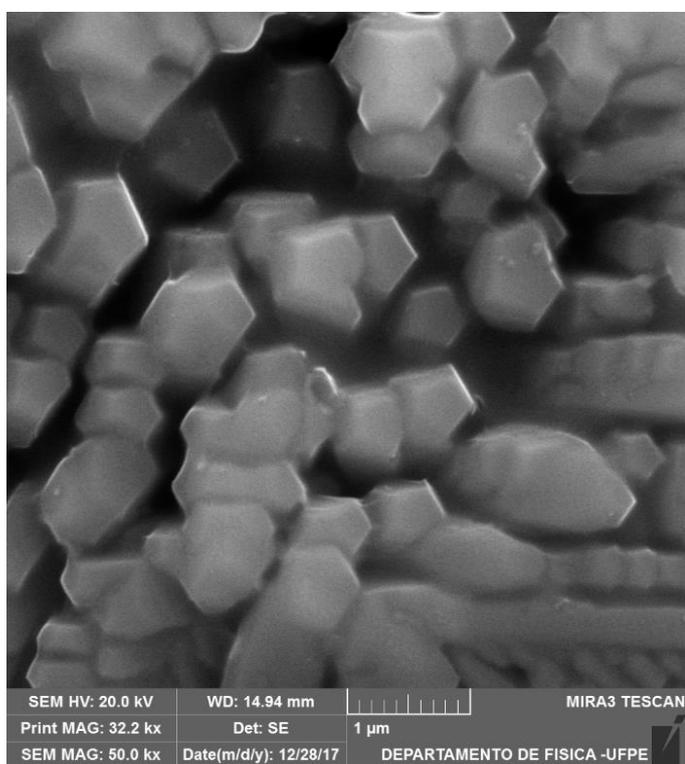
Como resultado, podemos concluir que a morfologia da fase icosaédrica relatada por meio da microscopia eletrônica de varredura reforça a afirmação de que o pico que surge na difração de raio-x em  $41,5^\circ$  e o pico em  $44,5^\circ$ , e que permanecem em todos os sistemas estudados, são referentes ao quasicristal. Também podemos concluir que a disponibilidade de espaço na parte superior da fita durante o processo de solidificação pode ter dado a liberdade necessária para que esses aglomerados pentagonais crescessem.

Nos outros casos onde há a troca do cromo pelos metais terra rara, há uma variação no que diz respeito ao comportamento da microestrutura. Primeiramente analisando o caso do neodímio, por exemplo, percebe-se um comportamento semelhante ao da amostra de referência. A microscopia das fitas  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_3\text{Nd}$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_2\text{Nd}_2$  revela existência do crescimento dendrítico na forma de flores tendendo à formação de faces geométricas que, no entanto, não atingem o grau de crescimento da amostra  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  (figura 36).

Uma análise dessa morfologia de flor, por outro lado, revela que é formada por um aglomerado de pequenos cristais que tendem a formar pentágonos, que por sua vez, podem ser encontrados também nas ligas  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{CrNd}_3$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$ . Esses pentágonos possuem em média  $0,5 \mu\text{m}$  de diâmetro (figura 37).

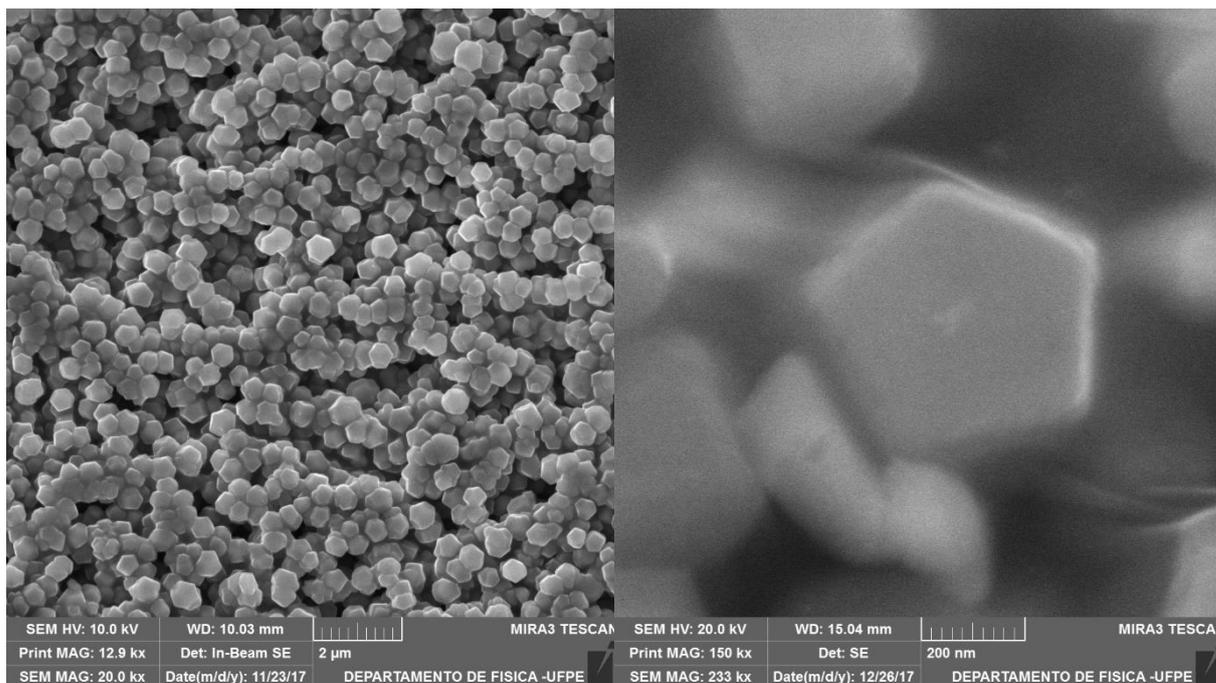


**Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de neodímio mostrando uma morfologia de flor.**



**Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura da liga de neodímio revelando partículas de simetria pentagonal.**

Para as amostras contendo samário uma microestrutura mais homogênea foi encontrada, fugindo do padrão de morfologia de flor ou coral como na amostra de referência. Nesse caso percebe-se uma distribuição aleatória de partículas de aproximadamente 200 nm, com forma característica pentagonal dos quasicristais (figura 38).



**Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura para as ligas de samário mostrando uma distribuição homogênea de pequenos pentágonos.**

Por fim, as amostras com ítrio também fogem do padrão de referência, sendo as mesmas um aglomerado de partículas sem forma definida, mas que em alguns casos tendem a apresentar a simetria pentagonal, como visto na figura 39.

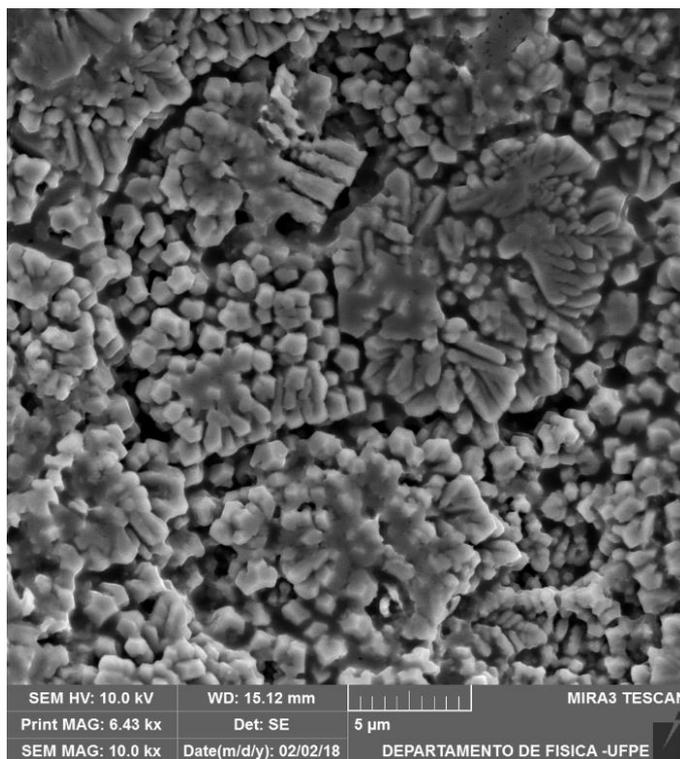


Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura com morfologia não identificada para as ligas de ítrio.

### 8.3 Magnetização

Neste trabalho a suscetibilidade dc em função da temperatura e a magnetização em função do campo a baixas temperaturas para amostras de  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$ ,  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$ ,  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$  foram analisadas por meio de medidas de extração. A análise da suscetibilidade foi feita a partir de uma medida *field cooler* onde a magnetização da amostra foi medida, em unidade eletromagnética (emu), durante o resfriamento de 300 K a 5 K sob um campo magnético dc de 1 kOe. A suscetibilidade nada mais é que a medida da resposta magnética de um meio sob a ação de um campo magnético. Dessa forma, podemos expressá-la por meio dessas duas grandezas, sendo;

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (20)$$

Como a magnetização da amostra é diretamente dependente da massa com a qual a medida foi realizada, já que ela é dada pela soma de todos os momentos magnéticos do material, costuma-se dividi-los para depois calcular a suscetibilidade, sendo esta dada em emu/g.Oe. A

massa das amostras utilizadas assim como o comportamento da suscetibilidade com a temperatura estão ilustrados abaixo na tabela e no gráfico, respectivamente.

Tabela 5: Massa das amostras medidas.

Amostra	Massa em g
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$	0,0104
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$	0,0102
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$	0,0114
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$	0,0104

Observa-se no comportamento geral da figura abaixo que a suscetibilidade mantém-se praticamente constante e equiparável durante o resfriamento de todas amostras até cerca de 50 K, onde há um aumento acentuado de seus valores.

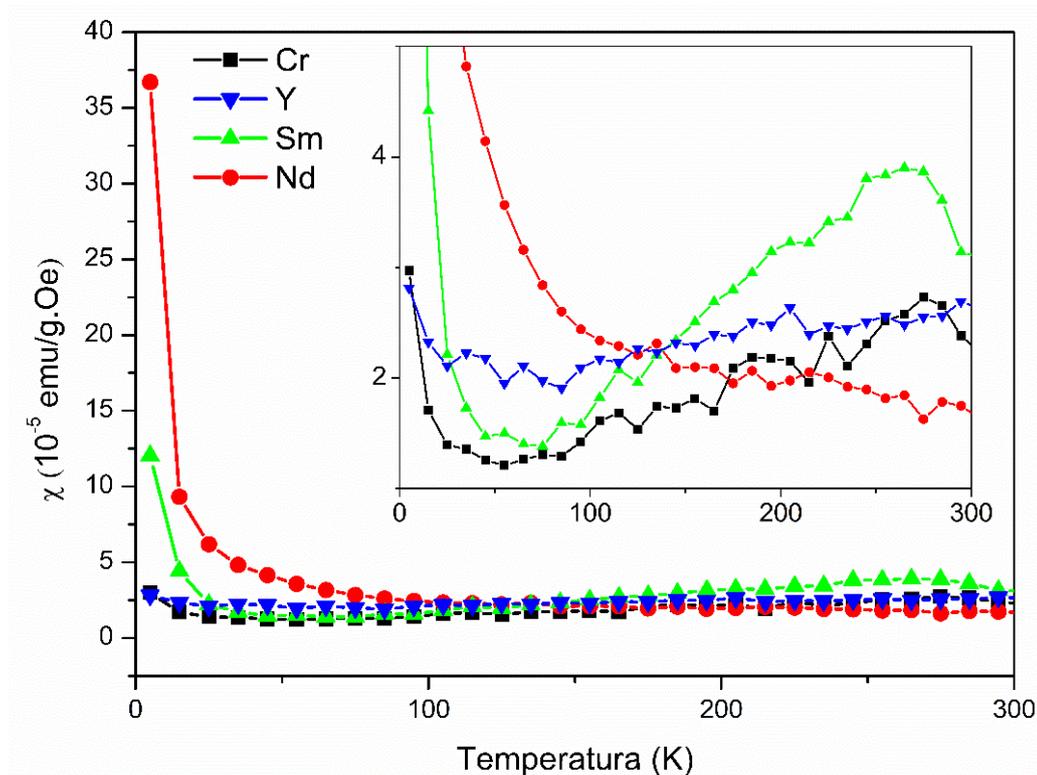


Figura 40: Suscetibilidade dc em função da temperatura a 1 kOe.

Dessa forma, a função de ajuste utilizada nas curvas de suscetibilidade leva em consideração a lei de Curie-Weiss mais a componente da suscetibilidade paramagnética de Pauli independente da temperatura, na forma;

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + \chi_P \quad (21)$$

Observa-se pelo inset da figura 40 que nas amostras de  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$ ,  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$ , há um comportamento anômalo acima de 50 K. Afim de se obter uma primeira avaliação de seu comportamento magnético, os pontos acima dessa temperatura não serão considerados. O ajuste foi feito por meio do programa Origin onde uma função não linear expressa de acordo com a lei de Curie-Weiss, acima citada, foi utilizada. A figura abaixo mostra as regiões consideradas para o ajuste de cada amostra, assim como os respectivos valores de confiabilidade.

A tabela 6 resume de forma sucinta os valores de cada parâmetro da função de acordo com a amostra medida. Além dos valores de  $\chi_P$  da ordem de  $10^{-5}$  emu/g.Oe e de  $\chi$  da ordem de  $10^{-4}$  emu.K/g.Oe, podemos perceber que os valores  $\theta$  tem dimensão de temperatura e que podem se assumir positivos ou negativos. Seu sinal indica se o campo molecular proposto por Weiss soma-se ao campo aplicado ou se opõe a ele, aumentando ou diminuindo a suscetibilidade.

**Tabela 6: Valores Retirados pela Lei de Curie-Weiss da curva da suscetibilidade pela temperatura.**

Amostra	$\chi_P$ ( $10^{-5}$ emu/g.Oe)	C ( $10^{-4}$ emu.K/g.Oe)	$\theta$ (K)
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$	1,03	1,02	-0,25
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$	1,89	0,90	-4,87
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$	0,42	5,35	0,39
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$	1,42	10,6	1,99

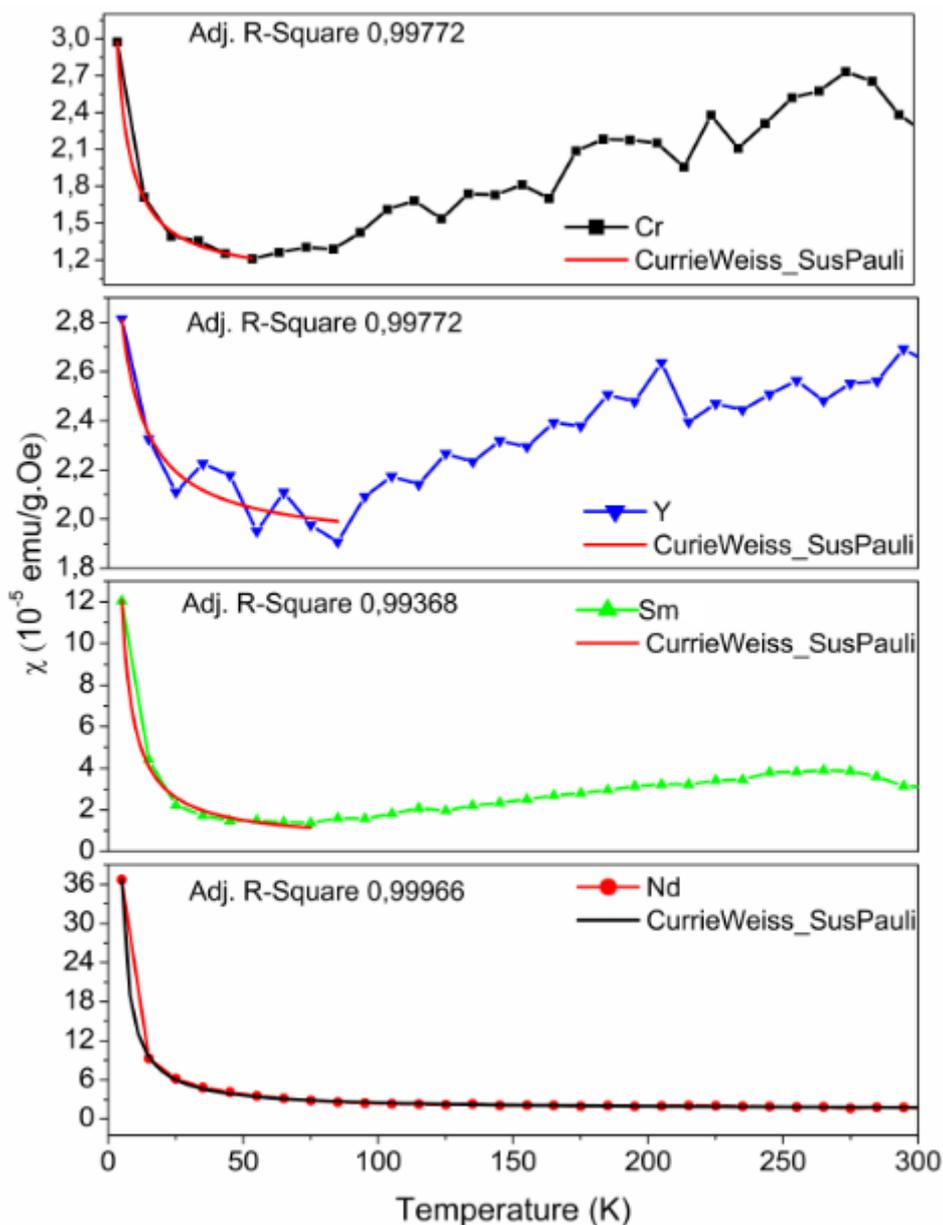


Figura 41: Ajuste das curvas de suscetibilidade pela Lei de Curie-Weiss

Essa suscetibilidade independente da temperatura está presente em sistemas metálicos devido aos elétrons de condução. O comportamento dos elétrons nos metais pode ser considerado a partir da hipótese de elétrons itinerantes, onde os mesmos não permanecem confinados em um mesmo átomo, mas movimentam-se por todo o material. Esses elétrons ocupam estados com uma distribuição de energia quase contínua que surgem a partir da formação de ligações metálicas entre os átomos. (GUIMARÃES, 1998)

O comportamento da suscetibilidade em função da temperatura foi primeiro explicado por Langevin pelo pressuposto clássico do alinhamento dos momentos magnéticos na direção de um campo aplicado, onde deveria haver uma competição entre a tendência dos momentos se alinharem com o campo e a energia térmica. No entanto uma abordagem mais aprofundada é necessária, já que esse alinhamento não acontece por uma rotação básica, mas leva em conta a precessão dos momentos em relação à direção do campo. Dessa forma, a teoria quântica do paramagnetismo leva em consideração a mecânica quântica sobre a abordagem clássica, sendo a função de Brillouin o análogo quântico da função de Langevin definida por;

$$B(J, a') = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} a'\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a'}{2J}\right) \quad (22)$$

com  $a' = \mu_H H/kT$ . A equação de Brillouin se reduz à de Langevin para  $J = \infty$ . O análogo quântico para o momento magnético  $\mu$  encontrado na função de Langevin é o  $\mu_{\text{eff}}$ .

No caso em questão, uma boa aproximação pode ser feita considerando-se que para pequenos valores de  $a'$  a função acima se reduz a;

$$B(J, a') = \frac{a'(J+1)}{3J} \quad (23)$$

e a magnetização pode ser dada por;

$$M = ngJ\mu_B B(J, a') \quad (24)$$

$$M = \frac{n\mu_{\text{eff}}^2 H}{3kT} \quad (25)$$

Dessa forma, a partir da equação da magnetização proposta é possível calcular valores para o momento magnético efetivo dos átomos presentes na amostra a partir da constante de Curie calculada da curva de suscetibilidade, tendo a forma;

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (26)$$

$$\frac{n\mu_{eff}^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (27)$$

$$C = \frac{n\mu_{eff}^2}{3k} \quad (28)$$

O valor de  $n$  na equação está relacionado com os átomos que contribuem para magnetização da amostra. Nos metais, essa contribuição pode ser retirada por meio do uso da constante de Curie molar, que é definida pela constante de Curie multiplicada pelo massa molar dos elementos que contribuem para a magnetização. (CULLITY; GRAHAM, 2009; STOHR; C., 2006)

$$C_M = CM' \quad (29)$$

Nesta equação a constante de Curie é dada por emu.K/g.Oe, enquanto a massa molar por g/mol. Como a constante agora é molar, o  $n$  da equação passa a ser o número de Avogadro.

Como abordado anteriormente, o magnetismo dos quasicristais do sistema AlMnSi está inteiramente relacionado aos átomos de manganês na liga, sendo que nem todos estes participam ativamente para a contribuição magnética. O mesmo ocorre para essas ligas adicionadas com cromo que neste caso não contribui magneticamente. (MCHENRY et al., 1989)

Dessa forma a liga quasicristalina Al<sub>80</sub>Mn<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub> será utilizada novamente como referência nesse estudo sendo a massa molar apenas do manganês utilizada para o cálculo do momento efetivo deste composto. No caso das amostras dopadas com terra raras, onde o cromo dá lugar ao ítrio, ao samário e ao neodímio, a massa molar utilizada será a do manganês somada a dos dopantes. A tabela abaixo resume os valores das massas molares utilizadas para o cálculo

do momento efetivo a partir da constante de Curie molar.

**Tabela 7: Valores de M' para o cálculo do momento efetivo.**

<b>Amostra</b>	<b>Massa molar M' (g/mol)</b>
<b>Al<sub>80</sub>Mn<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub></b>	659,28
<b>Al<sub>80</sub>Mn<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>Y<sub>4</sub></b>	1014,88
<b>Al<sub>80</sub>Mn<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>Sm<sub>4</sub></b>	1260,72
<b>Al<sub>80</sub>Mn<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>Nd<sub>4</sub></b>	1236,24

A equação utilizada é da forma;

$$C_M = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k} \quad (30)$$

$$CM' = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k} \quad (31)$$

$$\mu_{eff}^2 = \frac{3kCM'}{N} \quad (32)$$

após o cálculo do momento efetivo é necessário dividi-lo pela grandeza magnética  $\mu_B$  para que as respostas fiquem em função do magnéton de Bohr, como mostrado na tabela abaixo.

**Tabela 8: Valores de momento efetivo para as amostras e para os íons isolados. (CULLITY; 2009)**

<b>Amostra</b>	<b><math>\mu_{eff}(\mu_B)</math> Nominal</b>	<b><math>\mu_{eff}(\mu_B)</math> Observados</b>
<b>Al<sub>80</sub>Mn<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub></b>	0,72	Mn = 0
<b>Al<sub>80</sub>Mn<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>Y<sub>4</sub></b>	0,13	Y = 0
<b>Al<sub>80</sub>Mn<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>Sm<sub>4</sub></b>	1,59	Sm = 1,5
<b>Al<sub>80</sub>Mn<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>Nd<sub>4</sub></b>	2,51	Nd = 3,5

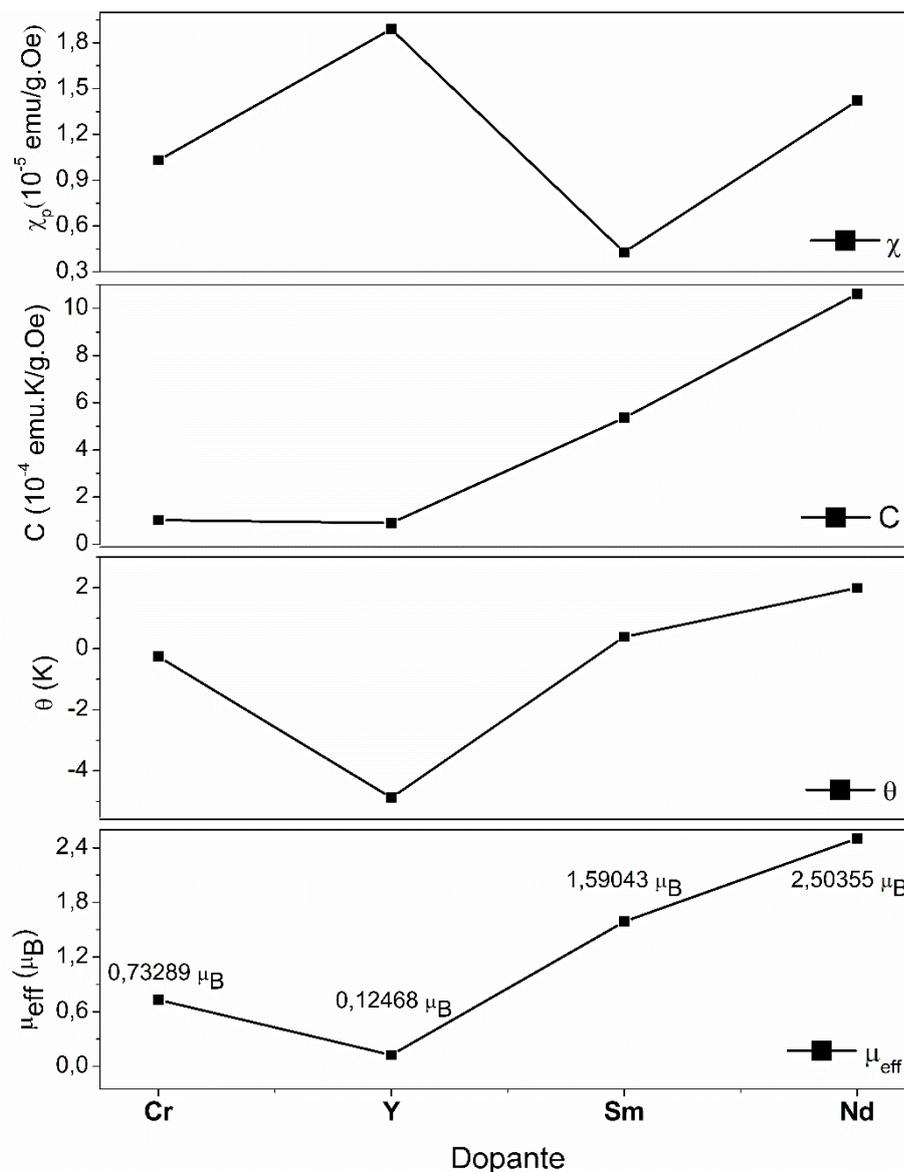


Figura 42: Gráfico de C,  $\chi_p$ ,  $\theta$  e  $\mu_{eff}$  em função dos dopantes.

Os valores de momento efetivo ilustrados na tabela e resumidos na figura 42 foram corrigidos retirando-se a influência do manganês por meio da amostra de referência da contribuição das ligas estudadas, restando apenas os valores para cada elemento contribuinte.

Observa-se também pela tabela 8 os valores de momento efetivo observados para os íons isolados de cada elemento que contribui magneticamente na liga, vale a pena ressaltar que para a amostra de  $Al_{80}Mn_{12}Si_4Cr_4$  o valor desse momento é referente apenas ao manganês e não ao cromo, já que este entra como elemento não magnético nas ligas quasicristalinas como

mostrado por McHenry et al. (MCHENRY et al., 1989)

Para o manganês na liga quasicristalina  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  o momento efetivo é de  $0,73 \mu_B$  sendo que na literatura aparecem na ordem de  $0,6-0,8 \mu_B$  para amostras com 12-14 at.% de manganês. Tanto os valores encontrados neste trabalho quanto em outros diferem bastante do observado que é nulo. No entanto, é importante notar que para o caso de uma liga cristalina composta por AlMn, o manganês aparece estando no limiar de apresentar um momento magnético efetivo mas ainda nulo, e que este passa a se pronunciar nos quasicristais devido a desordens na nova organização atômica do material.

No caso da amostra com samário, o momento efetivo encontrado foi de  $1,59 \mu_B$ , sendo bastante coerente com os valores observado para o íon isolado que é de  $1,5 \mu_B$ . Os desvios encontrados nos valores referentes as amostras de ítrio e de neodímio podem estar relacionados ao uso da composição nominal das amostras para o cálculo do momento efetivo, que diferem das concentrações analisadas qualitativamente por medidas de EDS. A diferença encontrada para a amostra  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$  também pode ser referente a existência de interações entre o manganês e o neodímio.

Os valores mais elevados foram encontrados para o samário e o neodímio o que já era de esperar devido a camada incompleta 4f mais interna. Por fim, o comportamento magnético pouco conhecido do ítrio não teve grande influência sobre o comportamento magnético da liga, sendo o momento efetivo relacionado a este metal de  $0,12 \mu_B$ .

A figura abaixo apresenta a magnetização das amostras estudadas entre um campo magnético de  $\pm 85$  kOe depois de um resfriamento sob campo aplicado de 1 kOe. O comportamento de todas as curvas parecem ser simétricos em relação aos eixos sem apresentar descontinuidades Para as amostras  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$ , as curvas aparentam ser totalmente reversíveis sem apresentar nenhuma remanência ou coercitividade. No caso das amostras  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$  uma magnetização a campo máximo mais pronunciada foi detectada, principalmente no caso do neodímio.

Como observado nas figura 43.b e 43.c, ambas as amostras mostram uma histerese da magnetização a campos baixos. Para a liga  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$  percebemos uma remanência de  $0,045$  emu/g e uma coercitividade de  $0,55$  kOe. Para a amostra  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$ ,  $0,2$  emu/g e  $0,4$  kOe, respectivamente.

Comparando esses resultados com os obtidos pelo ajusta da lei de Curie-Weiss,

observamos uma correspondência entre os valores de  $\theta$  para estas últimas amostras. Como exposto anteriormente  $\theta$  é uma medida da força de interação do campo molecular, sendo seu sinal bastante importante para determinação do tipo de interação. Sendo positivo para uma interação do tipo ferromagnética e negativo uma interação do tipo antiferromagnética, quando um ajuste do tipo da equação 21 é utilizado. Desta forma, estamos supondo que a interação é do tipo ferromagnética abaixo da temperatura de Curie e que há um campo molecular proposto por Weiss que se soma ao campo externo aplicado acima desta.

No caso das amostras que possuem uma histerese os valores de  $\theta$  encontrados são ambos positivos, indicando que estes materiais podem possuir um comportamento tipo ferromagnético e que há interações a baixas temperaturas.

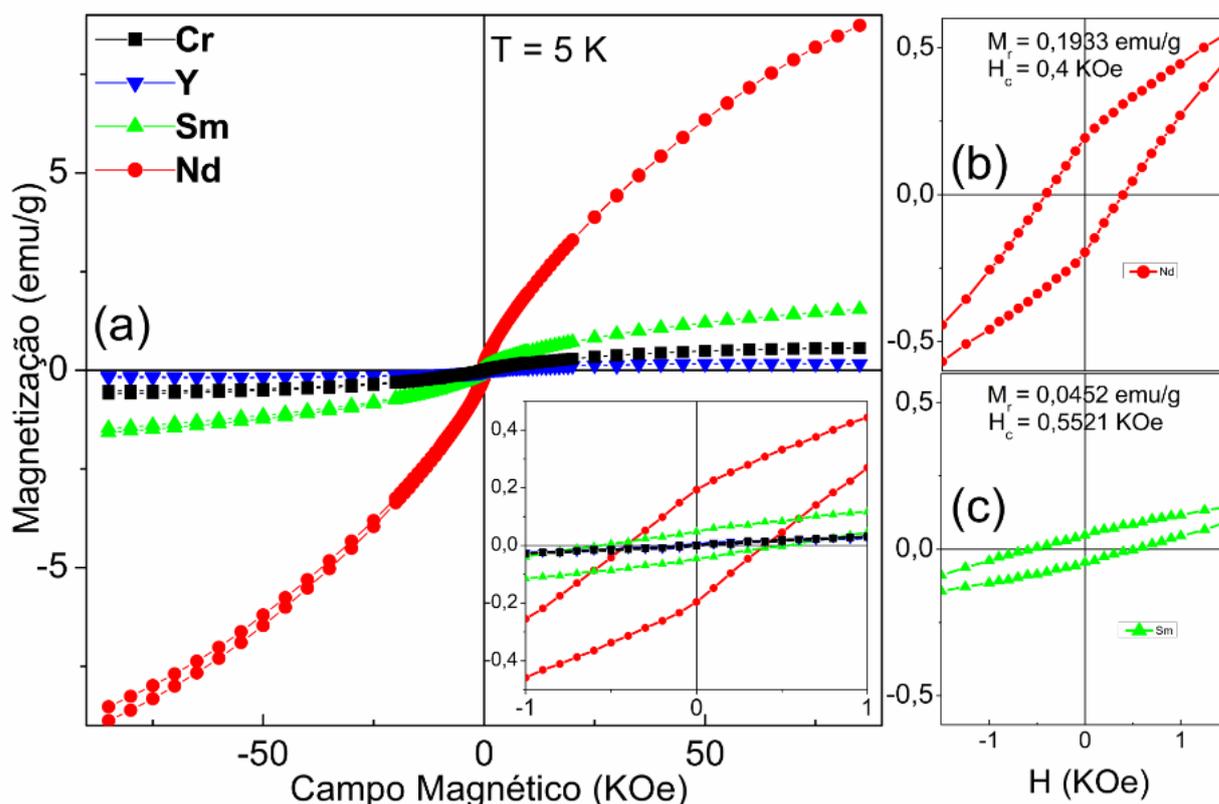


Figura 43: Magnetização das amostras estudadas entre um campo magnético de  $\pm 85$  kOe depois de um resfriamento sob campo aplicado de  $H = 1$  k Oe. b) Inset da histerese do Nd e c) o inset correspondente a parte central da histerese do Sm.

## 9 CONCLUSÕES

No presente trabalho ligas quasicristalinas dopadas com metais terras raras foram sintetizadas por *melt-spinning* com a composição universal  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_{4-x}\text{RE}_x$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Sm}$  e  $\text{Nd}$ ) e  $x = 0, 1, 2, 3$  e  $4$  at.%. As fitas produzidas foram classificadas de ótima qualidade tendo aproximadamente 2 mm de largura por 60  $\mu\text{m}$  de espessura. Devido à natureza quebradiça dos quasicristais, as ligas não formaram fitas contínuas mas se quebraram em pedaços menores devido as tensões impostas no processo de síntese.

Estudos de difração de raio-x comprovaram a existência da fase icosaédrica em todas as composições testadas. A presença de uma fase ortorrômbica detectada nos precursores metálicos das fitas não foi identificada, indicando que o processo de *quenching* foi bem sucedido. A presença de uma fase de alumínio puro esteve presente em quase todas as composições, mas em um teor muito baixo.

Imagens por microscopia eletrônica de varredura revelaram uma morfologia do tipo flor indicando um crescimento dendrítico da fase icosaédrica por uma transformação de primeira ordem do tipo líquido-sólido. A presença de clusters dodecaédricos de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro formados pelo aglomerado de pequenas partículas pentagonais foram detectados. A presença dessas clusters juntamente com a forma de flor na microestrutura indica que estes cresceram a partir delas. Nas amostras que não apresentaram tal formação, foi detectada uma distribuição de pequenas partículas pentagonais na ordem de 200 nm por toda a extensão da fita.

Medidas magnéticas realizadas nas fitas  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$ ,  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Y}_4$ ,  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Nd}_4$  revelaram um comportamento que obedece a lei de Curie-Weiss a baixas temperaturas. Cálculos de momento magnético efetivo pela lei de Curie chegaram a valores disseminados na literatura para a amostra de  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Cr}_4$  e  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{Sm}_4$ . No primeiro caso, esse valor foi referente apenas à

magnetização relacionada aos átomos de manganês. Por fim, as amostras de samário e neodímio demonstraram a existência de uma histerese a 5 K e  $\pm 85$  kOe. Valores de  $\theta$  retirados pelo ajuste da suscetibilidade corroboram um comportamento tipo ferromagnético para essas fitas.

Por fim, vale ressaltar a necessidade de se dar continuidade a este trabalho por meio de novas medidas que visam expandir o conhecimento acerca do comportamento magnético dessas

ligas. Como exemplo podemos citar medidas de suscetibilidade ac a baixos campos e temperaturas afim de revelar o comportamento de vidro de spin encontrado nesses sistemas quasicristalinos, medidas de histerese em baixas e altas temperaturas, assim como medidas de resistividade e magnetorresistência. É importante chamar a atenção também para a realização de experimentos nas amostras com a variação da concentração dos dopantes, afim de mapear a evolução das propriedades desse sistema em função dos terra raras.

## REFERÊNCIAS

- BANCEL, P. A. et al. Structure of rapidly quenched Al-Mn. **Physical Review Letters**, v. 54, n. 22, p. 2422–2425, 1985.
- BELLISSENT, R. et al. Nonuniform magnetism and spin-glass properties of an Al-Mn-Si quasicrystal. **Physical Review B**, v. 36, n. 10, p. 10–13, 1987.
- BERGMAN, G.; WAUGH, J. L. T.; PAULING, L. The crystal structure of the metallic phase Mg<sub>32</sub>(Al, Zn)<sub>49</sub>. **Acta Crystallographica**, v. 10, n. 4, p. 254–259, 1957.
- BIGOT, J.; YU-ZHANG, K.; HARMELIN, M. Influence of the quenching conditions of the formation of the icosahedral phase in AlMn alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 99, n. 1–2, p. 453–456, 1988.
- BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.
- CHATTERJEE, R.; SRINIVAS, V. Concentrated spin-glass behavior in Al<sub>37</sub>Mn<sub>30</sub>Si<sub>33</sub> quasicrystals. **Physical Review B**, v. 42, n. 4, p. 2337–2341, 1990.
- CHEN, C. H.; CHEN, H. S. “Superlattices” in quenched Al-Si-Mn quasicrystals. **Physical Review B**, v. 33, n. 4, 1986.
- COOPER, M.; ROBINSON, K. The crystal structure of the ternary alloy  $\alpha$ (AlFeSi). **Acta Crystallographica**, v. 23, n. 6, p. 1106–1107, 1967.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials (2nd Edition)**. [s.l.: s.n.]. v. 12
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. **Edipucrs**, p. 60, 2007.
- DUNEAU, M. et al. Ideal AlMnSi quasicrystal : a structural model with icosahedral clusters. **Journal Physics France**, v. 50, p. 135–146, 1989.
- DUNLAP, A. et al. Ferromagnetism in icosahedral Al-Mn-Si alloys. **Physical Review B**, v. 39, n. 7, p. 4808–4811, 1989.

- ELSER, V.; HENLEY, C. L. Crystal and quasicrystal structures in Al-Mn-Si alloys. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 26, p. 2883–2886, 1985.
- FRANK, F. C. Supercooling of Liquids. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 215, n. 1120, p. 43–46, 1952.
- FUKAMICHI, K. et al. Magnetic and electrical properties of icosahedral quasicrystalline Al-Mn alloys. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 16, n. 8, p. 1059–1070, 1986.
- FUKAMICHI, K. et al. Magnetic moment and spin glass behaviour of Al-Mn quasicrystals. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 17, n. 3, p. 743–752, 1987.
- GUIMARÃES, A. P. **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**. [s.l: s.n.].
- GUINEBRETIERE, R. **X-Ray Diffraction By Polycrystalline Materials**. [s.l: s.n.].
- HIPPERT, F.; PREJEAN, J. Magnetism in Quasicrystals. **Philosophical Magazine**, v. 88, n. November 2015, p. 2175–2190, 2008.
- JANOT, C. **Quasicrystals: a primer. 2nd ed.** [s.l: s.n.]. v. 31
- KELTON, K. F. Quasicrystals : structure and stability. v. 38, n. 3, 1993.
- KELTON, K. F.; WU, T. W. Density measurements, calorimetry, and transmission electron microscopy of icosahedral Mn<sub>14</sub>Al<sub>86</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 46, n. 11, p. 17–19, 1985.
- LEVINE, D.; STEINHARDT, P. J. Quasicrystals: A new class of ordered structures. **Physical Review Letters**, v. 53, n. 26, p. 2477–2480, 1984.
- LI, Z.; ZHAO, X. Scanning Electron Microscopy. **Molecules**, v. 2, 2012.
- LIDIN, S. The discovery of Quasicrystals. **The Royal Swedish Academy of Sciences**, p. 1–13, 2011.
- LIFSHITZ, R.; EVEN-DAR MANDEL, S. Magnetically ordered quasicrystals: Enumeration of spin groups and calculation of magnetic selection rules. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v. 60, n. 2, p. 167–178, 2004.
- MACHADO, F. et al. Spin-glass Behavior in the Al:Mn Quasicrystalline Alloys. **Solid State Communications**, v. 79, n. 6, p. 469–471, 1991.
- MACKO, D. et al. Morphology of the icosahedral phase in Al-Mn alloys. **Physics Letters A**, v. 127, n. 6–7, p. 360–362, 1988.

- MCHENRY, M. et al. Structural, thermal, and magnetic properties of icosahedral Al-Cr-Mn-Si. **Physical Review B**, v. 39, n. 6, p. 3611–3615, 1989.
- MIAO, B.; YANG, G.; WANG, S. Pentagonal Dodecahedron Formation by Quasicrystal Micrograins. **Physical Letters A**, v. 121, n. 6, p. 283–285, 1987.
- NISSEN, H. et al. Al-Mn quasicrystal aggregates with icosahedral morphological symmetry. **Philosophical Magazine B**, v. 57, p. 587–597, 1988.
- SCHAEFER, R. et al. Icosahedral and Decagonal Phase Formation in Al-Mn Alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 17, n. December, p. 48–50, 1986.
- SHECHTMAN, D. et al. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. **Physical Review Letters**, 1984.
- SRINIVAS, V.; DUNLAP, R. A. Icosahedral phase formation in high silicon and manganese content AlMnSi alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 125, n. 1, p. 115–120, 1990.
- STADNIK, Z. M. **Physical Properties of Quasicrystals**. [s.l.: s.n.].
- STEINHARDT, P. J.; NELSON, D. R.; RONCHETTI, M. Icosahedral Bond Orientational Order in Supercooled Liquids. **Physical Review Letters**, v. 47, n. 18, p. 1297–1300, 1981.
- STEURER, W.; DELOUDI, S. Fascinating quasicrystals. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v. 64, n. 1, p. 1–11, 2008.
- STOHR, J.; C., S. **Magnetism: From fundamentals to Nanoscale Dynamics**. [s.l.] Springer, 2006.
- TAYLOR, M. A. Intermetallig phases in the aluminiummanganese binary system. **Acta Metallurgica**, v. 8, n. 4, p. 256–262, 1960.
- THANGARAJ, N. et al. On the Morphology of Icosahedral Quasicrystals in Al-Mn Alloys. **Key Engineering Materials**, v. 13–15, p. 245–248, 1987.
- TILLEY, R. **Crystals and crystal structures**. [s.l.] Wiley, 2013. v. 53
- TSAI, A. P. et al. A stable binary quasicrystal. **Nature**, v. 408, n. 6812, p. 537–538, 2000.
- TSAI, A. P. Icosahedral clusters, icosahedral order and stability of quasicrystals - A view of metallurgy. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, n. 1, 2008.
- VEKILOV, Y. et al. Ferromagnetism in Quasicrystals: Symmetry Aspects ¶. **Journal of**

**Experimental and Theoretical Physics**, v. 100, n. 6, p. 1127–1128, 2005.

WEST, A. **Solid State Chemistry**. [s.l: s.n.].

YUAN-SHENG, W. The substructure of quasicrystalline Al-Mn alloy observed by TEM. **Journal of Microscopy**, v. 146, n. December 1986, p. 261–265, 1987.