

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FISICA



**"ANALISIS DE ESPECTROS RMN Y DISCUSION COMPARATIVA DE
LAS MODIFICACIONES MAGNETICAS EN COMPUESTOS INTERMETALICOS
DEL TIPO $TR_2Fe_{17}N_x$ ($TR = Y, Ce, Nd, Sm, Gd; x = 0.0, \dots, \sim 3.0$)
POR DIFUSION INTERSTICIAL DE ATOMOS DE NITROGENO (N)"**

TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE :

LICENCIADO EN FISICA

TESISTA BACH. DAMASO LAURA CCAHUANA

LIMA – PERU

1999

INDICE

PRESENTACION

CAPITULO I

I. Magnetismo Permanente (“Duro”) en Compuestos Intermetálicos del tipo Tierra Rara - Metal de Transición (TR - MT).....	2
I.1 Introducción.....	2
I.2 Teoría General del Magnetismo Moderno.....	4
I.2.1 Energía de Intercambio.....	4
I.2.2 Teoría de Campo Cristalino.....	6
I.2.3 Anisotropía Magnetocristalina.....	7

CAPITULO II

II. Influencia del Intersticial N sobre las Propiedades Magnéticas de los Intermetálicos TR₂Fe₁₇ (TR = Y, tierra rara).....	10
II.1 Estructura de los Compuestos Intermetálicos del Tipo TR ₂ Fe ₁₇ y TR ₂ Fe ₁₇ N _x	10
II.2 Propiedades Magnéticas.....	12
II.2.1 Temperatura de Curie.....	12
II.2.2 Magnetización.....	14
II.2.3 Anisotropía Magnetocristalina.....	16
II.3 Necesidad de Estudios Teóricos y Experimentales de Naturaleza “local”.....	17

CAPITULO III

III. La Resonancia Magnética Nuclear en el Estudio de los Compuestos a Base de Tierra Rara.....	20
III.1 Resonancia Magnética Nuclear en los Metales de Tierras Raras.....	20
III.1.1 Introducción.....	20
III.1.2 Características Generales de la interacción hiperfina en los Metales de Tierras Raras.....	20
III.1.2.1 Acople Russell-Saunders : Interacción Spin-Orbita.....	21
III.1.2.2 Interacciones Hiperfinas en Iones Aislados.....	23
III.1.2.2.1 Contribución Dipolar Magnética.....	24
III.1.2.2.2 Contribución Cuadrupolar Eléctrica.....	25

III.2	Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en compuestos TR-MT con Intersticiales.....	29
III.2.1	Localización de los Intersticiales (N, H) en los Compuestos TR_2Fe_{17} (TR = Gd, Lu, Y).....	29
III.2.2	Efectos en los sitios de la Tierra Rara : el caso del Sistema $Y_2Fe_{17}N_x$	32
III.2.3	Efectos en los sitios de Fe.....	34

CAPITULO IV

IV. Análisis de Espectros RMN y Discusión Comparativa de las Transformaciones Magnéticas en los Compuestos TR_2Fe_{17} (TR=Y, Ce, Nd, Sm, Gd) en presencia de átomos intersticiales de N.....

IV.1	Estudio RMN del Sistema $Y_2Fe_{17}N_x$	37
IV.2	Estudio RMN del Sistema $Ce_2Fe_{17}N_x$	42
IV.3	Análisis del Espectro RMN de ^{145}Nd en el Sistema $Nd_2Fe_{17}N_x$	54
IV.3.1	Determinación del Campo Hiperfino en el sitio de Nd.....	54
IV.3.2	Determinación del Gradiente de Campo Cristalino en el sitio de Nd.....	55
IV.3.3	Determinación del Parámetro de Campo Cristalino.....	55
IV.3.4	Anisotropía Magnetocristalina.....	56
IV.4	Análisis de los Espectros RMN de ^{147}Sm y ^{149}Sm en el Sistema $Sm_2Fe_{17}N_x$	57
IV.4.1	Determinación del Campo Hiperfino en el sitio de Sm.....	59
IV.4.2	Determinación del Gradiente de Campo Cristalino en el sitio de Sm.....	61
IV.4.3	Cambio de la Anisotropía Magnetocristalina por la Nitrogenación.....	64
IV.5	Estudio RMN del Sistema $Gd_2Fe_{17}N_x$	66
IV.5.1	RMN de ^{155}Gd y ^{157}Gd en $Gd_2Fe_{17}N_x$	68
IV.5.1.1	Campo Hiperfino en el sitio de Gd.....	70
IV.5.1.2	Gradiente de Campo Cristalino en el sitio de Gd.....	72
IV.5.1.3	Parámetro de Campo Cristalino.....	74
IV.5.1.4	Anisotropía Magnetocristalina.....	75
IV.5.2	RMN de ^{57}Fe en $Gd_2Fe_{17}N_x$	75

CAPITULO V

V. Conclusiones.....

79

CAPITULO VI

VI. Bibliografía.....

82

ANEXOS

1. Difusión y Distribución de N en Y_2Fe_{17}	85
1.1 Modelo de Difusión de Solución Sólida.....	85
1.2 Distribución de Concentración de N en la red de Y_2Fe_{17} a partir de resultados de RMN.....	89
2. Análisis del Cálculo Teórico de los Momentos Magnéticos Locales de ^{57}Fe en los Sistemas $TR_2Fe_{17}N_x$ (TR = Y, Sm, Gd).....	92
2.1 Sistema $Y_2Fe_{17}N_x$	92
2.2 Sistema $Sm_2Fe_{17}N_x$	94
2.3 Sistema $Gd_2Fe_{17}N_x$	96

Presentación

Los compuestos intermetálicos de metal de transición (MT) con tierra rara (TR) son los más prometedores materiales para la producción de campos magnéticos intensos (materiales magnéticos duros). Pero aún se estudia intensamente sus propiedades macroscópicas y microscópicas para optimizar los parámetros requeridos : alto campo de saturación, magnetización uniaxial, temperatura de transición ferromagnética alta, además de buenas propiedades mecánicas.

Debido a que la estructura cristalina es compleja, con muchos átomos en la celda unitaria y presentando fases cristalinas diversas, son indispensables estudios experimentales que esclarezcan el entorno local de cada átomo y sus variaciones ante tratamientos térmicos, químicos (inserción de intersticiales) ó mecánicos. Desde el punto de vista teórico es necesario emplear técnicas de cálculo autoconsistente, como FLMTO, ASW-ASA, FLAPW ó SIC-LSDA, que consideran las interacciones locales y de banda, a fin de calcular los parámetros de naturaleza local tales como momento magnético local, campo hiperfino y gradiente de campo cristalino y compararlos con los valores experimentales.

En el trabajo que describimos, se ha utilizado toda la información existente obtenida por la técnica RMN-ecos de spin, Efecto Mössbauer, Difracción de Neutrones, Magnetización, etc., apoyados por los resultados teóricos de cálculos de bandas y propiedades magnéticas para analizar en forma comparativa las modificaciones magnéticas microscópicas en el sistema TR_2Fe_{17} (TR = Y, Ce, Nd, Sm, Gd) debido a la inserción de N, que sabemos mejora considerablemente las propiedades magnéticas (magnetización de saturación, temperatura de Curie, anisotropía magnetocristalina), tratando de obtener información sobre la naturaleza y el origen fisico-químico de estas modificaciones. Deseamos caracterizar el proceso de nitrogenación, aparentemente inhomogéneo, y sus efectos en los sitios de la TR y en los diferentes sitios de Fe, buscando información sobre el eventual cambio de la anisotropía magnética local y sus efectos macroscópicos (Capítulo II).

Para estudiar este complejo problema, que es característico del magnetismo moderno, hemos analizado las propiedades físicas básicas involucradas, como son la interacción de intercambio (el origen del magnetismo), el campo cristalino y la anisotropía magnética que son responsables de las diferentes estructuras magnéticas observadas (Capítulo I).

Luego presentamos un análisis sistemático de las características de estos parámetros en el sistema TR_2Fe_{17} y sus cambios en presencia de átomos de N intersticial, a través del monitoreo de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN, Capítulo III) tanto en los sitios de la Tierra Rara (^{89}Y , ^{145}Nd , $^{147, 149}Sm$, $^{155, 157}Gd$) como en los diferentes sitios cristalográficos de ^{57}Fe y en las diferentes fases cristalinas presentes en cada etapa de nitrogenación (Capítulo IV).

Finalmente, presentamos un modelo de interpretación del proceso de transformación magnética que ocurre en los compuestos intermetálicos TR_2Fe_{17} por la inserción (intersticial) de átomos de nitrógeno (Capítulo V).

RESUMEN

Análisis de Espectros RMN y Discusión Comparativa de las Modificaciones Magnéticas en Compuestos Intermetálicos del tipo $TR_2Fe_{17}N_x$ ($TR = Y, Ce, Nd, Sm, Gd$; $x = 0.0, \dots, \sim 3.0$) por Difusión Intersticial de Átomos de Nitrógeno (N)

En el presente trabajo destacamos la potencia de la técnica RMN-ecos de spin (para situaciones con alta inhomogeneidad) en el estudio detallado de parámetros microscópicos (de naturaleza local) que monitorean las transformaciones magnéticas que ocurren en los compuestos intermetálicos TR_2Fe_{17} ($TR = Y, Ce, Nd, Sm, Gd$) como consecuencia de la difusión de átomos de N (intersticiales).

Estos parámetros (hiperfinos) son obtenidos del análisis sistemático de espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en sitios tanto de la Tierra Rara (6c) como en los cuatro sitios cristalográficamente diferentes de Fe (18h, 18f, 9d, 6c) de la estructura romboédrica del compuesto $TR_2Fe_{17}N_x$ ($x = 0.0, \dots, \sim 3.0$). Este análisis es apoyado por recientes trabajos experimentales (Magnetización, Difracción de Neutrones, Espectroscopía Móssbauer) y por cálculos teóricos realistas de la estructura de bandas electrónicas y magnetismo (FLMTO, ASW-ASA, FLAPW, SIC-LSDA).

La variación de campos hiperfinos (B_{hf}), de gradientes de campo cristalino (GCE) y de los coeficientes de la anisotropía magnetocristalina (A_2^0) en las distintas etapas del proceso de nitrogenación indican:

- El proceso de difusión de N es, en todos los casos, inhomogéneo y aún en las fases iniciales ($x \sim 0.5$) existen regiones de las muestras con concentración local de N cercanas a la máxima permitida (tres sitios intersticiales (9e) ocupados).
- La fuerte modificación del GCE alrededor de la TR, reducción en Nd_2Fe_{17} y Sm_2Fe_{17} ($L \neq 0$) y aumento en Gd_2Fe_{17} ($L = 0$), parece estar asociada a la interacción (hibridación) de los electrones 2p del N con la componente orbital de los electrones 4f de la TR, indicando que la hibridación disminuye el GCE cuando $L \neq 0$.
- Esta preferente interacción de la TR (con $L \neq 0$) con los átomos de N probablemente es responsable del cambio de anisotropía magnetocristalina. Sólo para el caso de Sm este cambio produce anisotropía axial que se evidencia por el cambio de signo de la componente de red del GCE (V_{ii}^{latt}) en presencia de átomos de N.
- El incremento del campo hiperfino transferido en los diferentes sitios de Fe es del mismo orden de magnitud en todos los sistemas estudiados: la expansión volumétrica producida por los átomos de N incrementa y homogeniza las interacciones magnéticas (de intercambio) entre los momentos locales, como lo verifica el comportamiento de la Temperatura de Curie (T_C) en toda la serie de Tierras Raras.
- $L \neq 0$ de la TR y la máxima ocupación intersticial de N es probablemente la condición necesaria para una óptima interacción de la sub-red de las TR's con la sub-red de los átomos de Fe en la obtención de magnetos duros con alta magnetización de saturación y anisotropía magnética axial, requeridos para las aplicaciones técnicas.

I. Magnetismo Permanente (“Duro”) en Compuestos Intermetálicos del tipo Tierra Rara - Metal de Transición (TR - MT)

I.1 Introducción

Los imanes “duros” como las ferritas y las aleaciones a base de tierras raras son elementos indispensables de la tecnología moderna. Las tecnologías de fabricación se han ido perfeccionando en los últimos 40 años para elevar simultáneamente la Temperatura de Curie (T_C), la magnetización remanente (M_r) y la anisotropía magnetocristalina (AMC) uniaxial responsable de la "dureza magnética".

En los años 60's se descubrieron los materiales a base de Co y tierra rara (TR) de composición $TRCo_5$ como los mejores materiales de magnetismo permanente [ref. A.7, A.8]. En particular, se reportó que el compuesto $GdCo_5$ tiene extraordinarias propiedades magnéticas duras no obstante su baja magnetización remanente M_r , asociada al acople antiparalelo de las magnetizaciones de las sub-redes de Co y de Gd. En los compuestos con tierra rara ligera, por ejemplo $NdCo_5$, en los cuales el acople de las sub-redes es ferromagnética y poseen mayor magnetización, no se aprecia la dureza magnética. Es por ello que tomaron muchos años en descubrir las excelentes propiedades magnéticas de YCo_5 que posee una descomunal anisotropía magnética y elevadas temperatura de Curie T_C y magnetización remanente. De todos los elementos de tierra rara, sólo el compuesto $SmCo_5$ presenta a la vez muy buenas características magnéticas (alto T_C y M_r) y dureza magnética. Este es uno de los materiales de mayor utilización tecnológica en la actualidad.

Las investigaciones con otros compuestos binarios TR-Co sugirieron que mejores resultados se podrían obtener en compuestos enriquecidos con Co, tales como TR_2Co_{17} que poseen una mayor magnetización, sin embargo la anisotropía dominante de la sub-red de Co en tales sistemas no es axial. De ellos, sólo en el compuesto Sm_2Co_{17} se observa una elevada anisotropía uniaxial neta [ref. A.7, A.8].

Los principales componentes (Sm y Co) de estos materiales, con fuerte anisotropía magnética y altos valores de T_C y M_r , tienen elevado costo. Por esta razón, desde los años 70's se realizan experimentos con compuestos del tipo TR_2Fe_{17} (con Fe en vez de Co). La anisotropía (magnética planar) de la sub-red de Fe es dominante en la mayor parte de los compuestos TR_2Fe_{17} . La débil interacción del campo cristalino con los momentos magnéticos en los sitios de la tierra rara no permiten mantener una fuerte magnetización (uniaxial) en la dirección c , resultando estructuras magnéticas complejas y una anisotropía planar neta, en el plano (a, b).

En 1984 se reporta el descubrimiento de un nuevo material con magnetismo permanente y componente magnética dura. Se trata del compuesto intermetálico ternario $Nd_2F_{14}B$ de estructura tetragonal [ref. A.7]. Este nuevo compuesto presenta dos características

de importancia : en primer lugar, está basado en Fe, de menor costo que el Co y, en segundo lugar, este compuesto posee una estructura cristalina que da origen a una fuerte interacción de campo cristalino con los electrones 4f de Nd, produciendo una anisotropía axial neta. La presencia de los átomos de B como intersticiales resulta muy importante para este efecto.

Paralelamente a esos logros se fueron descubriendo otros compuestos ternarios como los de la serie $TR_2Fe_{14}C$ tetragonal (isomórfica a $TR_2Fe_{14}B$), los compuestos $TR_2F_{17}C_x$ y $TR_2Fe_{17}N_x$ de estructura hexagonal ó rombohédrica y otros de fórmula : $TRFe_{12-x}T_x$ donde $T = Al, Ti, V, Cr, Mo, W$ y Si . Todos ellos con propiedades magnéticas favorables para sus aplicaciones como magnetos duros.

Los compuestos TR-MT enriquecidos en Fe como Sm_2Fe_{17} , tienen un gran momento magnético pero T_C comparativamente baja ($\sim 389K$) con relación al prototipo de material magnético duro Sm_2Co_{17} . Además muestran un plano de fácil anisotropía magnética (AMC), debido a que la anisotropía axial de la sub-red TR no es lo suficientemente grande como para dominar la anisotropía planar de la sub-red MT. Por ello, el Sm_2Fe_{17} no es conveniente para aplicaciones tecnológicas [ref. D.3].

Los científicos Cove y Sun [ref. D.3] descubrieron que las propiedades magnéticas del Sm_2Fe_{17} se pueden mejorar substancialmente al introducir nitrógeno en los intersticios de la estructura rombohédrica : la T_C del nitruro se incrementa hasta 749K y la AMC cambia de un plano al eje- c, con alto valor del campo de anisotropía (21-26 Tesla a temperatura ambiente para una ocupación máxima de los sitios intersticiales). Asimismo la M_r a temperatura ambiente, se eleva considerablemente. El mejoramiento de las propiedades magnéticas intrínsecas del Sm_2Fe_{17} también se pueden conseguir con Carbono intersticial [ref. D.3], pero en este caso el máximo de ocupación de los sitios intersticiales y el incremento de T_C , de la magnetización y del campo de anisotropía uniaxial son menores que con Nitrógeno.

Desde el punto de vista teórico, los intermetálicos TR-MT son de gran interés debido a que sus principales propiedades resultan de fuerzas de intercambio entre los estados localizados 4f (TR) fuertemente correlacionados y los estados itinerantes 3d (MT) y 5d (TR) [ref. D.3]. Usualmente, en estos compuestos los estados 4f (TR) dan origen a una gran AMC la cual se transfiere a la subred 3d (MT) mediante la interacción de intercambio y la covalencia 5d (TR)-3d (MT), mientras que los estados 3d (MT) proporcionan altos valores de T_C y M_r .

En los compuestos intermetálicos TR-MT de magnetismo duro, además del efecto de volumen debido a la presencia de intersticiales, el efecto químico de estos átomos da origen a hibridación, transferencia y re-distribución de carga modificando la densidad de estados en el nivel de Fermi y los acoples de intercambio.

La anisotropía de la sub-red TR en los compuestos intermetálicos TR-MT es principalmente de carácter de ión simple y se origina a partir de la interacción de la capa anisotrópica 4f (TR) con el campo cristalino (CC) no esférico ni cúbico en el lugar TR. Esta

interacción se describe por un Hamiltoniano de CC que considera la simetría de la distribución de carga en el sitio TR y la forma angular de la capa 4f (TR) obtenida a partir de la teoría atómica [ref. D.3].

El descubrimiento de estos nuevos materiales pone en marcha un gran número de investigaciones que comprenden las propiedades termodinámicas, electrónicas, estructura de bandas y magnéticas, estructura cristalina y de fases cristalográficas dependientes de los métodos de preparación. En lo que sigue presentamos los aspectos más importantes del magnetismo moderno para el entendimiento de los mecanismos microscópicos básicos en la formación de momentos magnéticos, interacciones de intercambio y anisotropía magnetocristalina en materiales complejos tales como los intermetálicos Tierra-Rara (TR) – Metal de Transición (MT). En el siguiente Capítulo analizaremos los efectos del intersticial N sobre las propiedades magnéticas de los compuestos TR₂Fe₁₇ y posteriormente, en el Capítulo III, destacaremos el rol de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), en su versión ecos de spin, en el entendimiento microscópico de las propiedades magnéticas.

1.2 Teoría General del Magnetismo Moderno

1.2.1 Energía de Intercambio

La indistinguibilidad de los electrones localizados alrededor de una misma carga positiva, produce la interacción de intercambio intra-atómico en átomos ó iones de un sólido aislante o metálico.

Para dos electrones (i , j), los estados de spin singlete (S = 0, antisimétrico) y triplete (S = 1, simétrico), asociados con las respectivas funciones orbitales simétricas y antisimétricas, definen las dos auto-funciones electrónicas completamente antisimétricas. Para estas funciones, la interacción electrostática $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^2 / |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ tiene diferentes valores esperados, que en primer orden de perturbaciones su diferencia $\langle V \rangle_s - \langle V \rangle_t = 2J_{12}(a, b)$ puede ser representada por una interacción del tipo $-2J_{12}(a, b)\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$ que actúa sólo en el espacio de spin [ref A.11].

La generalización a un sistema de n > 2 electrones se traduce a una interacción del tipo $-2 \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$, es decir a una interacción de intercambio compuesta de una suma sobre n(n-1)/2 pares de electrones con $J_{ij} > 0$.

Cuando los electrones pueden estar distribuidos en las diferentes cargas positivas, como la molécula de Hidrógeno (H₂), el estado singlete tiene más baja energía que el triplete. La diferencia de energía entre los estados singlete y triplete no es fácil de estimar como en el caso anterior pues para cada estado existen contribuciones adicionales que provienen de la interacción de cada electrón con las otras cargas positivas (integral de recubrimiento). Esto

produce una interacción de intercambio inter-atómico de forma similar a la anterior pero con $J_{ij}(a,b)$ positivo o negativo.

Cuando se considera el caso de un compuesto cristalino, la interacción de intercambio del sistema se representa como el resultado de la interacción de intercambio del tipo Heisenberg, de cada una de las sub-redes componentes y de la interacción inter-sub-redes. Así por ejemplo, para la red cristalina del tipo TR-MT, la interacción de intercambio intra-sub-redes está dada por $-2J_{A-A}S_A \cdot S_A$ ($A = \text{TR}$ ó MT), mientras que la interacción de intercambio inter-sub-redes está dada por $-2J_{\text{TR-MT}}S_{\text{TR}} \cdot S_{\text{MT}}$.

En los sistemas metálicos el magnetismo itinerante o de banda resulta de la interacción de intercambio entre pares de electrones de Bloch, que es positiva a diferencia de la que sucede entre pares de electrones en un enlace, como vimos anteriormente. La aparición de momentos efectivos ó pseudo-momentos magnéticos resultantes en los sitios atómicos, proviene de la renormalización de los estados de Bloch (de un electrón) debido a la correlación impuesta por el intercambio entre electrones del mismo spin. En efecto, debido a que la función de onda de los pares de electrones del mismo valor de spin $\Psi_{ij}(\vec{k}_i, \vec{k}_j)$ debe ser antisimétrica en las coordenadas espaciales, la probabilidad de encontrar a electrones con el mismo spin en el mismo lugar es nulo para todo \vec{k} . Esta correlación electrónica se traduce en una reducción de la energía electrónica estabilizando estados del mismo spin.

Estos son los conceptos básicos del Modelo de Bandas del Ferromagnetismo de Stoner y Wohlfarth que describe bastante bien el magnetismo de metales de transición Fe, Co, Ni.

En los metales de TR existe muy baja probabilidad de que las interacciones se deban al solape directo de los electrones 4f (TR) de átomos adyacentes, ya que estos electrones están fuertemente apantallados y el radio de sus capas es relativamente pequeño $\sim 0,3 \text{ \AA}$. El acople de los momentos magnéticos localizados 4f (TR) se debe a la interacción de contacto de los electrones de las bandas de conducción 5d y 6s con los momentos localizados 4f (TR) a través de la polarización de la densidad de spin de estos electrones de conducción la cual no está localizada en la vecindad del momento local 4f-(TR) sino es oscilatoria y de largo alcance. El mecanismo que explica el acoplamiento efectivo ó intercambio indirecto se denomina intercambio tipo RKKY (Rudeman, Kittel, Kasuya y Yoshida), el cual establece que la magnitud del acoplamiento magnético entre átomos separados una distancia R relativamente grande, varía según: $\frac{1}{R^3} \cos(2k_F R)$ donde k_F representa el número de onda asociado al nivel de Fermi. Este intercambio indirecto, mediado por los electrones de conducción, permite que los momentos magnéticos locales se hallen magnéticamente ordenados en la red metálica TR.

I.2.2 Teoría de Campo Cristalino

Las propiedades magnéticas de los intermetálicos TR-MT son usualmente descritos en términos de un modelo con dos componentes : a) dos sub-redes magnéticas en interacción, que considera los efectos de intercambio internos (TR-TR, MT-MT) y entre las sub-redes TR-MT en la aproximación de campo medio, y b) la interacción con el campo cristalino (CC). La anisotropía magnetocristalina (AMC) resulta de la composición de estos efectos.

La interacción de intercambio entre los electrones 3d (MT) y 4f (TR) es mediada por la hibridación entre los estados 3d (MT) y 5d (TR) y el intercambio intra-atómico local 5d (TR)-4f (TR). En intermetálicos enriquecidos con Fe y Co la interacción de intercambio MT-MT es mayor que la interacción TR-TR, mientras que la interacción TR-MT es, en general, intermedia entre éstas, pero en muchos casos lo suficientemente grande como para asumir que las sub-redes TR y MT se acoplan rígidamente mediante el intercambio isotrópico TR-MT vía los estados 5d (TR).

La contribución de la sub-red TR a la AMC, que es la dominante en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ y $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_3$ particularmente a bajas temperaturas, se determina por la anisotropía del ión TR debido a la distribución de carga no esférica de su capa 4f (TR) parcialmente llena, con todas las otras cargas y estados electrónicos próximos vecinos en el cristal (campo cristalino CC). A su vez, la densidad orbital no esférica del estado 4f (TR) se acopla rígidamente al momento de spin 4f (TR) vía la interacción spin-órbita [ref. D.3]. Para que las contribuciones de las sub-redes TR y MT a la anisotropía magnética puedan adicionarse para dar la AMC total y los vectores de magnetización de cada sub-red puedan rotar simultáneamente frente a estímulos externos o cambios de temperatura se requiere entonces la siguiente jerarquía entre las energías de interacción spin-órbita 4f (TR), de intercambio TR-MT y la interacción con el campo cristalino de los electrones 4f 4f (TR)-CC:

$$E_{SO} \gg E_{EX} \gg E_{CC} \dots\dots\dots (1)$$

El primer término de esta desigualdad asegura que el momento angular total J de la capa 4f-TR es principal número cuántico. Esta condición la satisfacen muchos de los iones TR^{+3} para los valores de campos de intercambio encontrados en intermetálicos TR-MT, con excepción de Sm^{+3} como veremos más adelante. En éstos, el Hamiltoniano de ión simple TR es :

$$H_R = \lambda L \circ S + 2\mu_B B_{EX} \circ S + \mu_B B_{EXT} \circ (2S + L) + H_{CC} \dots\dots\dots (2)$$

donde L y S son los operadores de momento orbital y de spin del estado 4f-TR, respectivamente, B_{EX} es el campo de intercambio TR-MT, B_{EXT} es el campo externo y H_{CC} es el Hamiltoniano de campo cristalino.

La interacción de la capa anisotrópica 4f (TR) parcialmente llena con el CC levanta la degeneración de los $(2J+1)$ multipletes 4f-J. Si se cumple $E_{EX} \gg E_{CC}$, el campo cristalino sólo produciría un corrimiento de la separación de intercambio de los niveles 4f. El CC se describe mediante el Hamiltoniano:

$$H_{CC} = \sum_{l>0} \sum_{m=-l}^l B_l^m O_l^m = \sum_{l>0} \sum_{m=-l}^l A_l^m \langle r^l \rangle \Theta_l O_l^m \dots\dots\dots (3)$$

donde los parámetros de CC A_l^m y los valores medios de r^l con las funciones de onda radial 4f se asumen ser iguales para todos los electrones 4f, los coeficientes de Stevens $\Theta_l(J)$ describen la no esfericidad de la capa 4f del ión TR y $O_l^m(J)$ son los operadores equivalentes de Stevens.

Los efectos de CC son importantes para el entendimiento no sólo de la AMC en los compuestos TR-MT sino también de otros fenómenos relacionados con los electrones f en metales y compuestos de lantánidos y actínidos, por ejemplo: anomalías de la susceptibilidad magnética, calor específico, conductividad eléctrica y térmica, y propiedades magnetoelásticas.

1.2.3 Anisotropía Magnetocristalina

En los materiales ferromagnéticos, la energía que direcciona a la magnetización M_S a lo largo del eje de fácil magnetización se llama energía de “anisotropía magnetocristalina” (AMC).

Como consecuencia de ello, las curvas de magnetización para un cristal simple dependen de la orientación cristalina relativa al campo B_{EXT} . Por ejemplo, en el caso del Fe con estructura cristalina bcc es más fácil magnetizarlo a lo largo del eje [100] que a lo largo del eje [111]. Por esta razón, los ejes [100] y [111] del Fe se denominan ejes de “fácil” y “difícil” magnetización respectivamente. En el Ni, de estructura fcc, los dos ejes presentan un rol inverso al caso del Fe. En el Co, de estructura hcp, el eje c es el eje de fácil magnetización.

La energía interna de un material magnético, con anisotropía magnética (AMC) depende de la dirección de su magnetización espontánea. La energía de anisotropía E_A en un material con simetría uniaxial se expresa como:

$$E_A(\theta, \phi) = K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta + K_3 \text{sen}^4 \theta \cos^4 \phi \dots$$

donde K_1 , K_2 y K_3 son las constantes de anisotropía y, donde la dirección de la magnetización espontánea relativa a las direcciones cristalinas c y a está dada por los ángulos polares θ y ϕ respectivamente. En muchos casos es suficiente considerar sólo los términos K_1 y K_2 y entonces la dirección de fácil magnetización estará a lo largo del eje-c para las estructuras

hexagonal ó tetragonal si K_1 predomina y $K_1 > 0$. Será perpendicular al eje-c si $K_1 < 0$. Cuando K_1 no es dominante, la dirección de fácil magnetización puede apuntar en otras direcciones.

Para el caso de la sub-red TR el Hamiltoniano de la Ec (2) se diagonaliza para diferentes orientaciones de B_{EX} para obtener la contribución de un ión TR a la energía libre $F(B_{EXT}, T, \theta, \phi)$ del sistema, en dependencia del campo externo, temperatura y dirección de magnetización (θ, ϕ) relativa a los ejes cristalinos. La energía libre total del sistema está compuesta de la parte de campo externo $-MB_{EXT}$, la energía de anisotropía de la sub-red MT y la suma de las contribuciones del ión TR.

La teoría lineal de la AMC que conduce a fórmulas analíticas que relacionan los parámetros de campo cristalino y las constantes de anisotropía magnetocristalina es aplicable sólo si la segunda desigualdad de la Ec (1) es válida y entonces la energía MC de la TR puede deducirse del cambio de energía del estado fundamental $|J, M_J = J\rangle$ con la dirección de magnetización. Este no es siempre el caso para intermetálicos TR-MT, particularmente no lo es para el $Sm_2Fe_{17}N_3$.

La parte TR de la AMC para un cristal uniaxial (hexagonal) se obtiene a partir de la Ec (3):

$$E_a^R(T, \theta, \phi) = K_1^R(T) \text{sen}^2(\theta) + K_2^R(T) \text{sen}^4(\theta) + [K_3^R(T) + K_3^R(T) \cos 6\phi] \text{sen}^6 \theta \dots\dots\dots(4)$$

donde los coeficientes $K_i^R(T)$, asociados a los parámetros de campo cristalino, son las constantes de anisotropía de la sub-red TR. La contribución principal a la anisotropía de la sub-red TR en compuestos TR-MT uniaxiales se debe al término $K_1^R(T)$ en la Ec (4), el cual es aproximadamente proporcional a $A_2^0(r^2)\Theta_2(O_2^0)$.

Para un cálculo autoconsistente del origen de los momentos magnéticos en cada sitio atómico, del gradiente de campo cristalino, de la energía de intercambio y de los parámetros de acople de la anisotropía magnetocristalina en estructuras complejas como los intermetálicos TR-MT se han diseñado programas de cómputo tales como FLMTO-ASA y SIC-LSDA [ref. E.2, D.3].

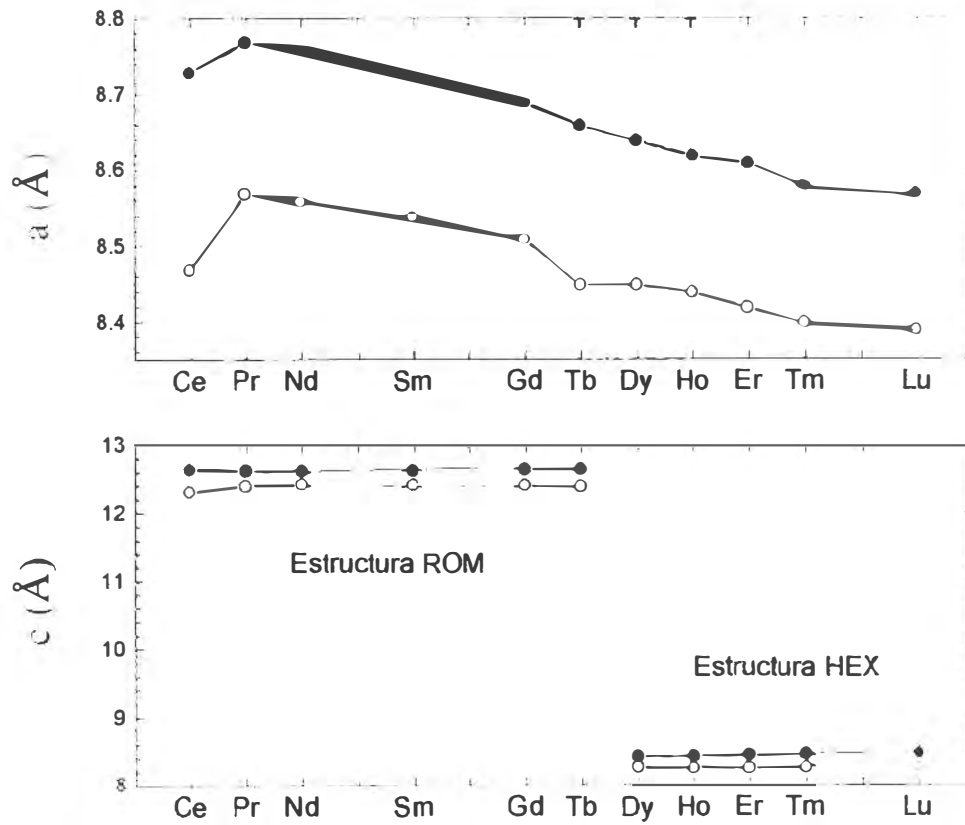


Fig (1). Parámetros de red cristalina a y c para TR₂Fe₁₇ (círculos vacíos) y TR₂Fe₁₇N_{-3.0} (círculos llenos) /A.5/.

Tabla 1. Tipo de estructura y parámetros de red para TR₂Fe₁₇ y TR₂Fe₁₇N_{max} /A.4/

Compuesto	Estructura	a (nm)	c (nm)	Compuesto	Estructura	a (nm)	c (nm)	ΔV/V (%)
Ce ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0.847	1.232	Ce ₂ Fe ₁₇ N _{2.8}	Th ₂ Zn ₁₇	0.873	1.265	8.8
Pr ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0.857	1.242	Pr ₂ Fe ₁₇ N _{2.5}	Th ₂ Zn ₁₇	0.877	1.264	6.5
Nd ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0.856	1.244	Nd ₂ Fe ₁₇ N _{2.3}	Th ₂ Zn ₁₇	0.876	1.263	6.2
Sm ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0.854	1.243	Sm ₂ Fe ₁₇ N _{2.3}	Th ₂ Zn ₁₇	0.873	1.264	6.3
Gd ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0.851	1.243	Gd ₂ Fe ₁₇ N _{2.4}	Th ₂ Zn ₁₇	0.869	1.266	6.2
Tb ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0.845	1.241	Tb ₂ Fe ₁₇ N _{2.3}	Th ₂ Zn ₁₇	0.866	1.266	6.4
Dy ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0.845	0.830	Dy ₂ Fe ₁₇ N _{2.8}	Th ₂ Ni ₁₇	0.864	0.845	6.4
Ho ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0.844	0.828	Ho ₂ Fe ₁₇ N _{3.0}	Th ₂ Ni ₁₇	0.862	0.845	6.5
Er ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0.842	0.827	Er ₂ Fe ₁₇ N _{2.7}	Th ₂ Ni ₁₇	0.861	0.846	6.9
Tm ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0.840	0.828	Tm ₂ Fe ₁₇ N _{2.7}	Th ₂ Ni ₁₇	0.858	0.847	7.0
Lu ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0.839	0.826	Lu ₂ Fe ₁₇ N _{2.7}	Th ₂ Ni ₁₇	0.857	0.848	7.1
Y ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0.848	0.826	Y ₂ Fe ₁₇ N _{2.6}	Th ₂ Ni ₁₇	0.865	0.844	6.4

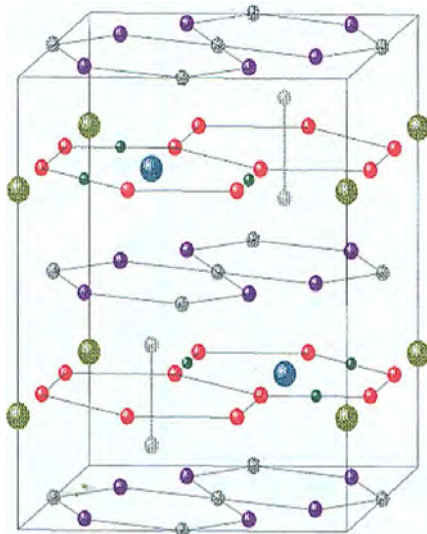


Fig (2a). $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (HEXagonal) /A.3/

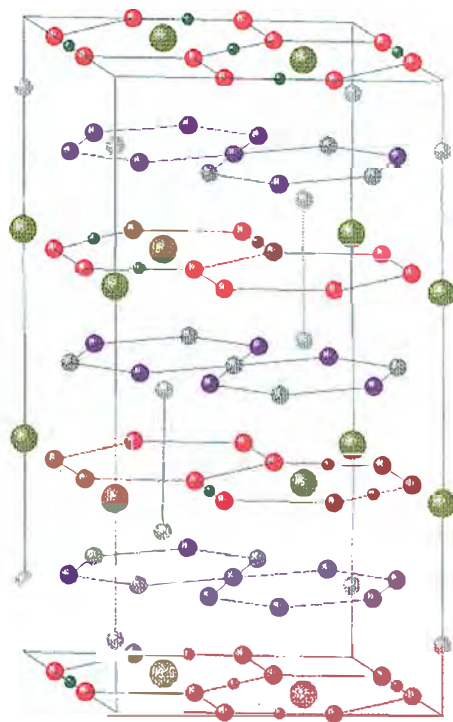
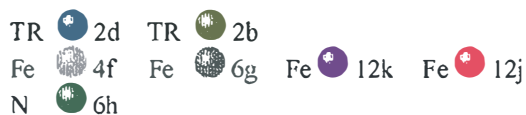


Fig (2b). $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (ROMbohédrico) /A.3/



II.2 Propiedades Magnéticas

Los compuestos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ y sus nitruros $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ son ferromagnéticos. Para los elementos de tierra rara ligeras (hasta Sm) los momentos de TR y Fe se acoplan paralelamente mientras que para los compuestos de tierras raras pesados el acople es antiparalelo [ref. A.7].

II.2.1 Temperatura de Curie

Para los compuestos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ y $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{\text{max}}$ de la serie de los lantánidos, la variación en la Temperatura de Curie se reporta en la Tabla 2 /A.4/A.5/ y Fig (3) /A.4/. La variación de T_C a través de esta serie presenta un máximo para el Gd, teniéndose en promedio para toda la serie un incremento de $\sim 120\%$. Nótese la poca diferencia en los valores de T_C de los compuestos nitruros en toda la serie, reflejando una homogenización de las interacciones magnéticas, con respecto de la tierra rara.

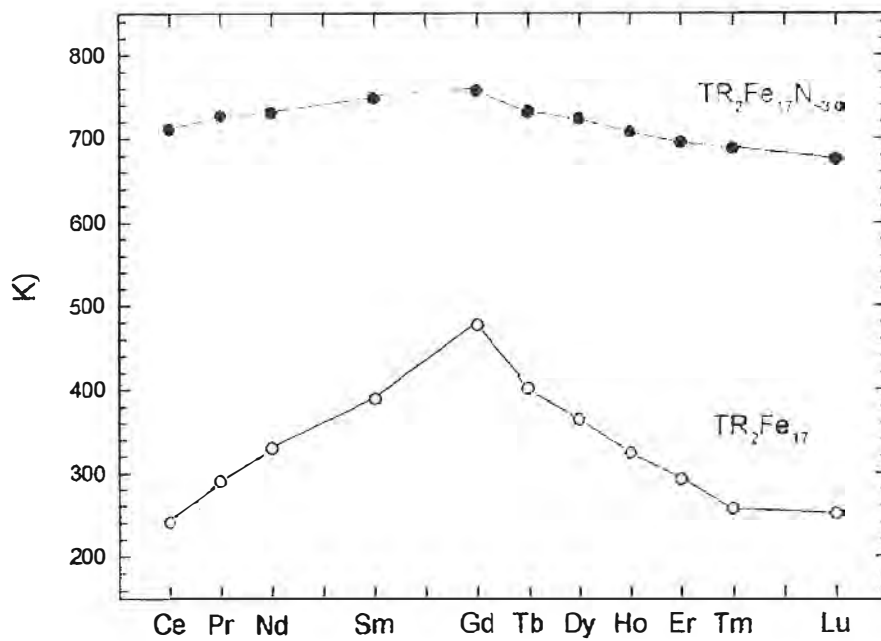


Fig (3). Temperatura de Curie T_C para TR_2Fe_{17} y $TR_2Fe_{17}N_{3.0}$ /A.4/

Tabla 2. Temperatura de Curie T_C para TR_2Fe_{17} y $TR_2Fe_{17}N_{max}$ /A.4/A.5/

Compuesto	T_C (K)	Compuesto	T_C (K)
Ce_2Fe_{17}	241	$Ce_2Fe_{17}N_{2.8}$	713
Pr_2Fe_{17}	290	$Pr_2Fe_{17}N_{2.5}$	728
Nd_2Fe_{17}	330	$Nd_2Fe_{17}N_{2.3}$	732
Sm_2Fe_{17}	389	$Sm_2Fe_{17}N_{2.3}$	749
Gd_2Fe_{17}	477	$Gd_2Fe_{17}N_{2.4}$	758
Tb_2Fe_{17}	404	$Tb_2Fe_{17}N_{2.3}$	733
Dy_2Fe_{17}	367	$Dy_2Fe_{17}N_{2.8}$	725
Ho_2Fe_{17}	327	$Ho_2Fe_{17}N_{3.0}$	709
Er_2Fe_{17}	296	$Er_2Fe_{17}N_{2.7}$	697
Tm_2Fe_{17}	260	$Tm_2Fe_{17}N_{2.7}$	690
Lu_2Fe_{17}	255	$Lu_2Fe_{17}N_{2.7}$	678
Y_2Fe_{17}	325	$Y_2Fe_{17}N_{2.6}$	694

II.2.2 Magnetización

Debido al acople paralelo de los momentos 4f-(TR) y 3d-(Fe), la magnetización se ve favorecida para las tierras raras ligeras. La Tabla 3 /A.6/ y Fig (4) /A.6/ muestran el incremento en la magnetización de saturación M_S a lo largo de la serie de los lantánidos a bajas temperaturas, teniéndose un máximo para los compuestos a base de Pr, Nd y Sm. Salvo el fuerte incremento en el caso TR = Tm, la curva de nitrados tiene prácticamente la misma forma que la de los compuestos de origen.

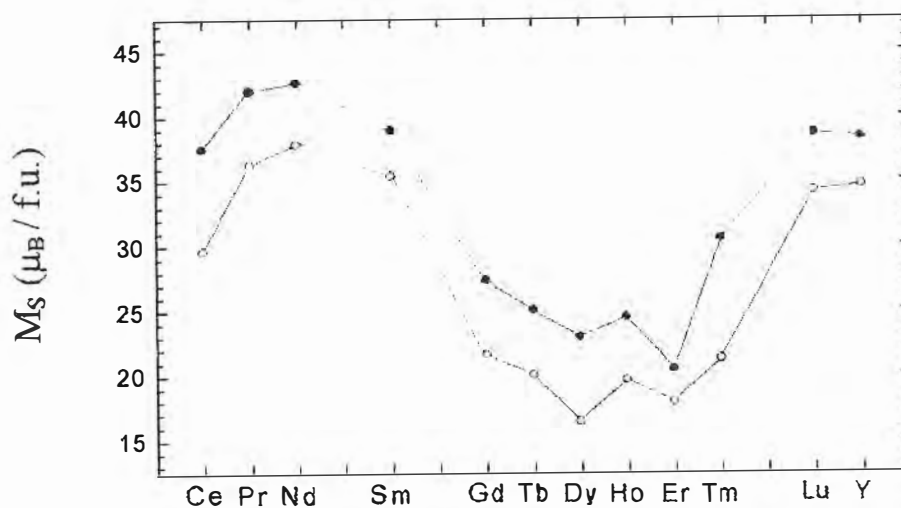


Fig (4). Magnetización de saturación M_S (μ_B / f.u.) a 4 K para TR_2Fe_{17} y $TR_2Fe_{17}N_{-3,0}$ /A.6/

Tabla 3. Magnetización de saturación M_S (μ_B / f.u.) a 4 K para TR_2Fe_{17} y $TR_2Fe_{17}N_{max}$ /A.6/

Compuesto	Magnetización M_S (μ_B / f.u.)	Compuesto	Magnetización M_S (μ_B / f.u.)
Ce_2Fe_{17}	29.7	$Ce_2Fe_{17}N_{max}$	37.6
Pr_2Fe_{17}	36.4	$Pr_2Fe_{17}N_{max}$	42.1
Nd_2Fe_{17}	37.9	$Nd_2Fe_{17}N_{max}$	42.7
Sm_2Fe_{17}	35.5	$Sm_2Fe_{17}N_{max}$	39.0
Gd_2Fe_{17}	21.6	$Gd_2Fe_{17}N_{max}$	27.4
Tb_2Fe_{17}	20.1	$Tb_2Fe_{17}N_{max}$	25.1
Dy_2Fe_{17}	16.4	$Dy_2Fe_{17}N_{max}$	23.0
Ho_2Fe_{17}	19.6	$Ho_2Fe_{17}N_{max}$	24.5
Er_2Fe_{17}	17.9	$Er_2Fe_{17}N_{max}$	20.5
Tm_2Fe_{17}	21.2	$Tm_2Fe_{17}N_{max}$	30.5
Lu_2Fe_{17}	34.2	$Lu_2Fe_{17}N_{max}$	38.6
Y_2Fe_{17}	34.6	$Y_2Fe_{17}N_{max}$	38.3

Para todo compuesto intermetálico del tipo TR-Fe, los átomos de Fe contribuyen de manera importante a la magnetización. Los valores de sus momentos efectivos en los sitios de Fe son muy sensibles al tipo, número y distancia de sus vecinos más cercanos. Si el Fe es rodeado por otros átomos de Fe existe un incremento en la magnetización; de lo contrario, la presencia de elementos de tierras raras o de intersticiales N, como vecinos más cercanos, disminuye la magnetización.

De acuerdo a la estructura cristalográfica de la serie TR₂Fe₁₇, el momento en los sitios Fe(6c) (“dumb-bell”) es el más elevado (2.6 - 3.0 μ_B), luego viene el de los sitios Fe(9d) y finalmente los de Fe(18h) y Fe(18f), siguiendo una jerarquía de distancias Fe-Fe.

Para los compuestos nitrados TR₂Fe₁₇N_x, existe un incremento neto en la magnetización a 4K, que se origina principalmente del incremento de volumen que favorece las interacciones entre momentos efectivos de Fe y refuerza el incremento local en el desdoblamiento de las bandas 3d [ref. D.3].

A temperatura ambiente, la magnetización de saturación (σ_S) de los compuestos intersticiales presenta un notable incremento en comparación con el compuesto binario. Este efecto está asociado al extraordinario incremento en la temperatura de Curie, una medida de la intensidad de las interacciones magnéticas. La Tabla 4 /A.5/ y Fig (5) /A.4/ muestran la magnetización de saturación σ_S a temperatura ambiente para la serie lantánida.

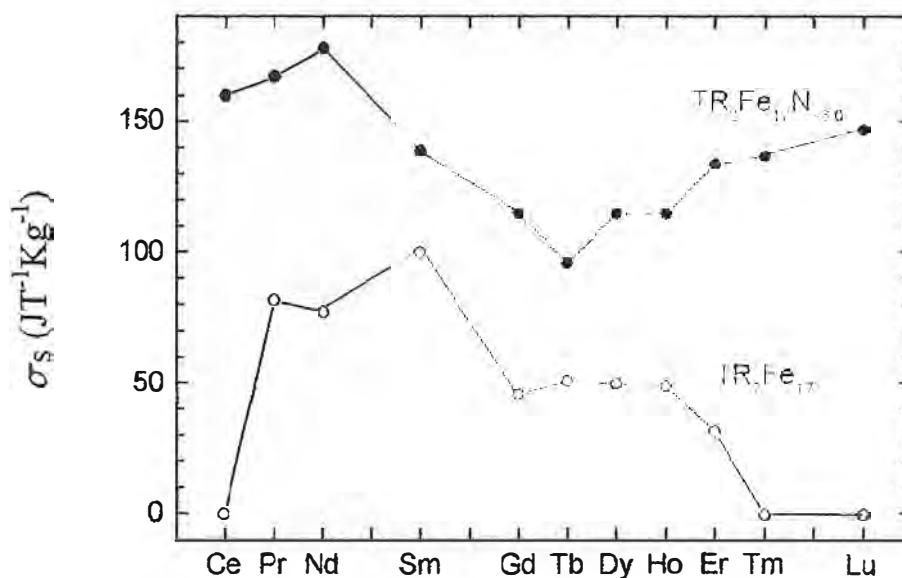


Fig (5). Magnetización de saturación σ_S ($\text{JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}$) a temperatura ambiente para $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ y $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{-3,0}$ /A.4/

Tabla 4. Magnetización de saturación σ_S ($JT^{-1}Kg^{-1}$) a temperatura ambiente de TR_2Fe_{17} y $TR_2Fe_{17}N_{max}$ /A.5/

Compuesto	Magnetización σ_S ($JT^{-1}Kg^{-1}$)	Compuesto	Magnetización σ_S ($JT^{-1}Kg^{-1}$)
Ce_2Fe_{17}	0	$Ce_2Fe_{17}N_{2.8}$	160
Pr_2Fe_{17}	82	$Pr_2Fe_{17}N_{2.5}$	167
Nd_2Fe_{17}	77	$Nd_2Fe_{17}N_{2.3}$	178
Sm_2Fe_{17}	100	$Sm_2Fe_{17}N_{2.3}$	139
Gd_2Fe_{17}	46	$Gd_2Fe_{17}N_{2.4}$	115
Tb_2Fe_{17}	51	$Tb_2Fe_{17}N_{2.3}$	96
Dy_2Fe_{17}	50	$Dy_2Fe_{17}N_{2.8}$	115
Ho_2Fe_{17}	49	$Ho_2Fe_{17}N_{3.0}$	115
Er_2Fe_{17}	32	$Er_2Fe_{17}N_{2.7}$	134
Tm_2Fe_{17}	0	$Tm_2Fe_{17}N_{2.7}$	137
Lu_2Fe_{17}	0	$Lu_2Fe_{17}N_{2.7}$	147
Y_2Fe_{17}	92	$Y_2Fe_{17}N_{2.6}$	164

II.2.3 Anisotropía Magnetocristalina

La capacidad magnética de los momentos magnéticos de orientarse en la dirección del eje cristalográfico c (eje- c) es de fundamental importancia para las propiedades magnéticas “duras”. La anisotropía magnetocristalina resulta de una competencia entre las anisotropías de las sub-redes TR-(4f) y Fe-(3d), bajo el efecto del campo cristalino que actúa sobre la tierra rara TR. La modificación del entorno local produce un cambio en el campo cristalino, por tanto, la naturaleza del intersticial y su distancia con la tierra rara pueden alterar de manera importante la anisotropía magnética.

En los compuestos de la serie TR_2Fe_{17} , con excepción de los casos con $TR = Gd$ y Tm , la dirección del campo de anisotropía (H_A) se encuentra en el plano basal, perpendicular al eje- c (ver Tabla 5 /A.6/). La anisotropía planar se debe al efecto dominante de las interacciones entre los momentos efectivos en los sitios de Fe.

Los átomos de nitrógeno actúan fundamentalmente sobre la anisotropía de la sub-red TR debido a la amplitud de la distribución espacial de la carga 4f y a pesar de que las distancias TR-N son del orden de 2.5\AA y las de Fe-N están en el rango de $1.85\text{-}1.95\text{\AA}$, dando lugar a diferentes tipos de estructuras magnéticas, definidas por la dirección del campo de anisotropía H_A en relación a los ejes cristalinos. En efecto, en el compuesto de Sm se observa la transición a un estado con anisotropía axial. Los compuestos de Er y Tm presentan una transición de

reorientación de espín (TRS) a una temperatura crítica. Debido a la presencia de N, el compuesto de Gd presenta un cambio de anisotropía hacia el plano basal, efecto contrario al observado en el compuesto de Sm [ref A.6].

Tabla 5. Dirección del eje de fácil anisotropía para la serie TR_2Fe_{17} , $\theta = \angle(H_A, c)$ en grados sexagesimales ($^\circ$) /A.6/.

TR	TR_2Fe_{17}			$TR_2Fe_{17}N_{max}$		
	θ ($^\circ$) 4.2 K	T_{SR} (K)	θ ($^\circ$) 300 K	θ ($^\circ$) 4.2K	T_{SR} (K)	θ ($^\circ$) 300 K
Ce	90		90	90		90
Pr	90		90	90		90
Nd	90		90	90		90
Sm	90		90	0		0
Gd	0		0	90		90
Tb	90		90	90		90
Dy	90		90	90		90
Ho	90		90	90		90
Er	90		90	0	125	90
Tm	90	74	90	0	205	90
Yb	90		90	90		90
Lu	90		90	90		90
Y	90		90	90		90

II.3 Necesidad de Estudios Teóricos y Experimentales de Naturaleza “local”

Tanto la estructura atómica como las características del magnetismo de estos compuestos es complejo e inhomogéneo, dependiendo fuertemente del lugar atómico que se tome como referencia. Por esta razón es importante, para comprender las propiedades de estos materiales, efectuar estudios tanto teóricos como experimentales que destaquen las características locales.

Desde el punto de vista experimental, son particularmente importantes las técnicas resonantes como el Efecto Mössbauer (para los sitios de Fe, Gd, Eu), la Resonancia Magnética Nuclear (para los sitios de Fe, Y, Sm Gd, Eu, Nd, etc. y los intersticiales N e H) y la Difracción de Neutrones, cuando los sitios cristalográficos poseen un momento magnético local estable.

Desde el punto de vista teórico, las técnicas de cálculo de bandas “ab-initio” del tipo FLMTO y LSDA, que hacen intervenir los orbitales de todos los átomos presentes en la celda

unitaria compleja permite calcular primeras aproximaciones de la densidad de estados electrónicos locales y la presencia o no de momentos en cada átomo y, monitorear su variación en presencia de intersticiales.

En el presente trabajo destacamos la potencia de la técnica RMN-ecos de spin (para situaciones con alta inhomogeneidad) en el estudio detallado de sistemas magnéticos. Para el análisis de datos se ha utilizado toda la información existente, obtenida por Efecto Mössbauer y Difracción de Neutrones, Magnetización, etc., apoyados por los resultados teóricos de cálculos de bandas y propiedades magnéticas.

III. La Resonancia Magnética Nuclear en el Estudio de los Compuestos a Base de Tierra Rara

III.1 Resonancia Magnética Nuclear en los Metales de Tierras Raras

III.1.1 Introducción

Nos referimos al término de 'metales de tierras raras' (TR) de manera exclusiva a los elementos lantánidos puros, del lantano ($Z=57$) al lutecio ($Z=71$); en un sentido más amplio, dicho término puede incluir a los compuestos o aleaciones metálicas con apreciable contenido de TR. Se dará especial tratamiento al caso del Ytrio ($Z=39$), pues posee la misma configuración electrónica externa que las TR's y propiedades químicas similares.

Las TR's pueden considerarse en dos grupos: los metales de tierra rara ligeras (TRL) que van del La al Eu, son los menos densos y más reactivos; y los metales de TR pesadas (TRP) que van del Gd al Lu. Las diferencias entre estos dos grupos de TR están ligadas a sus propiedades magnéticas e hiperfinas.

III.1.2 Características Generales de la Interacción Hiperfina en los Metales de Tierras Raras

En la mayoría de los metales de TR sus átomos están triplemente ionizados y sus tres electrones de valencia ($6s^2, 5d^1$) forman bandas electrónicas. Con excepción de los iones Y^{+3} , La^{+2} , Ce^{+4} , Yb^{+2} y Lu^{+3} , los iones de TR tienen en general una capa 4f parcialmente llena (Tabla 1 /A.9/). Esta característica hace que los metales de TR posean propiedades magnéticas e hiperfinas muy interesantes. El radio rms de la capa 4f (~ 0.05 nm) es mucho más pequeño que la separación inter-iónica típica (~ 0.35 nm), lo cual permite que la estructura electrónica de esta capa en los metales sea prácticamente la misma que en el caso del ión aislado. La contribución orbital 4f al momento magnético total en el sólido mantiene su valor como el de 'ión libre' en los metales de TR magnéticamente ordenados.

Los parámetros de la interacción hiperfina (IHF) que se miden con la técnica RMN-ecos de spin en lantánidos en estados magnéticamente ordenados son

- (i) la magnitud de la interacción hiperfina, debido al inmenso campo magnético inducido (~ 300 T) en el núcleo por los electrones 4f. Las frecuencias RMN, que son medidas directas del desdoblamiento hiperfino, están en la región microondas ($\sim 10^3$ MHz).
- (ii) los acoplamientos electrostáticos, que son de dos tipos:
 - a) la interacción del momento cuadrupolar nuclear con la distribución de carga no esférica de los electrones 4f del ión padre ;
 - b) la interacción de la distribución de carga iónica mencionada con el campo cristalino (CC), es decir con el campo eléctrico producido por los iones vecinos.

Estos parámetros existen como consecuencia de la contribución orbital al momento angular iónico total, por tanto no están presentes en iones tales como Eu^{+3} y Gd^{+3} los cuales están en un estado S. El estudio RMN en los lantánidos de estado S tienen mucho en común con el de los metales del grupo del Fe en los que el momento orbital es completamente bloqueado (“quenched”) por la interacción con el campo cristalino (CC).

Las interacciones hiperfinas se pueden estudiar por varios métodos, pero sin duda, cuando es posible, el de RMN es el más preciso, pues determina directamente los parámetros hiperfinos.

III.1.2.1 Acople Russell-Saunders : Interacción Spin-Orbita

Los iones lantánidos se encuentran en la naturaleza en el estado de ionización 3+, con excepción de Ce, Eu e Yb. En el caso de Ce existe una inestabilidad de valencia $4f^0 \leftrightarrow 4f^1$ [ref. C.1], esta situación se observa también en el caso de Eu e Yb.

Las propiedades magnéticas de los metales de TR son determinadas principalmente por las propiedades de la capa electrónica 4f. Las otras capas están completamente llenas (ó completamente vacías) y no contribuyen al momentum angular total o al momento magnético.

En general, el momentum angular total de los electrones 4f resulta del acople de las componentes de spin y orbital de acuerdo al esquema Russell-Saunders. Así, los spines se combinan para dar el mayor número cuántico de spin total S compatible con el principio de exclusión de Pauli; los momentos angulares orbitales se combinan de modo que maximizan el número cuántico de momento orbital total L, sujeto al principio de exclusión de Pauli. El operador de momentum angular total es $\hbar J = \hbar L + \hbar S$. Los valores para los números cuánticos S y L se listan en la Tabla 1 /A.9/.

El momento angular orbital $\hbar L$ y el de spin total $\hbar S$ se acoplan a través de la interacción spin-órbita efectiva de la forma

$$H_{SO} = \xi L \cdot S$$

El parámetro de acople spin-órbita ξ es positivo cuando la capa 4f está poblada a menos de la mitad, y negativo cuando lo está a menos de la mitad.

El estado fundamental del ión trivalente libre es por tanto caracterizado en las TRL asignando al número cuántico J su mínimo valor posible, $J=|L - S|$; en las TRP, J tiene su máximo valor posible, $J=L+S$ (Tabla 1 /A.9/, Fig 1 /A.9/). El desdoblamiento spin-órbita Δ_{SO} definido como la energía necesaria para excitar el ión de su estado fundamental al próximo nivel J es del orden de 0.25 eV (Fig 2 /A.9/). En unidades de temperatura esto corresponde a $\Delta_{SO}/k_B \sim 3000\text{K}$. Con la excepción del Eu^{3+} ($\Delta_{SO}/k_B \sim 500\text{K}$) y del Sm^{3+} ($\Delta_{SO}/k_B \sim 1500\text{K}$), la población

térmica de los múltipletes J excitados pueden ser ignorados para $T \leq T_{amb}$. Además, el desdoblamiento spin-órbita es usualmente mucho mayor que el de las interacciones de intercambio o campo cristalino cuando el ión se halla embebido en un metal; por tanto, J que es un buen número cuántico para el ión libre, también lo es en el sólido.

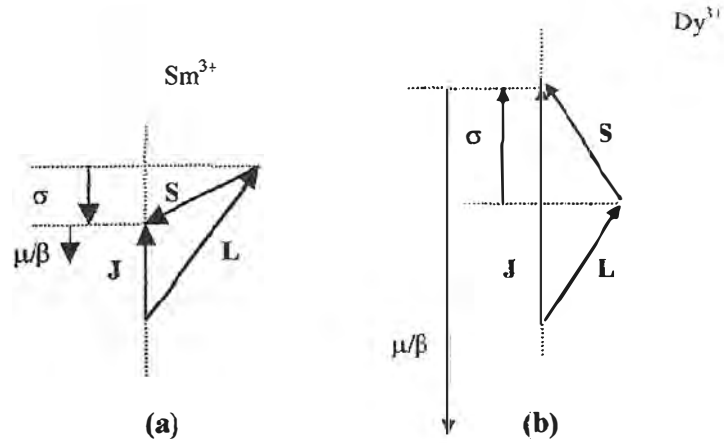


Fig (1). Acople Russell-Saunders para iones de tierra rara ligeras y pesadas. Representación simbólica de la relación entre el momento magnético μ , la proyección de spin σ y los vectores L , S y J /A.9/.

- (a) Sm^{3+} : $L = 5, S = 5/2, J = L - S = 5/2$
- (b) Dy^{3+} : $L = 5, S = 5/2, J = L + S = 15/2$

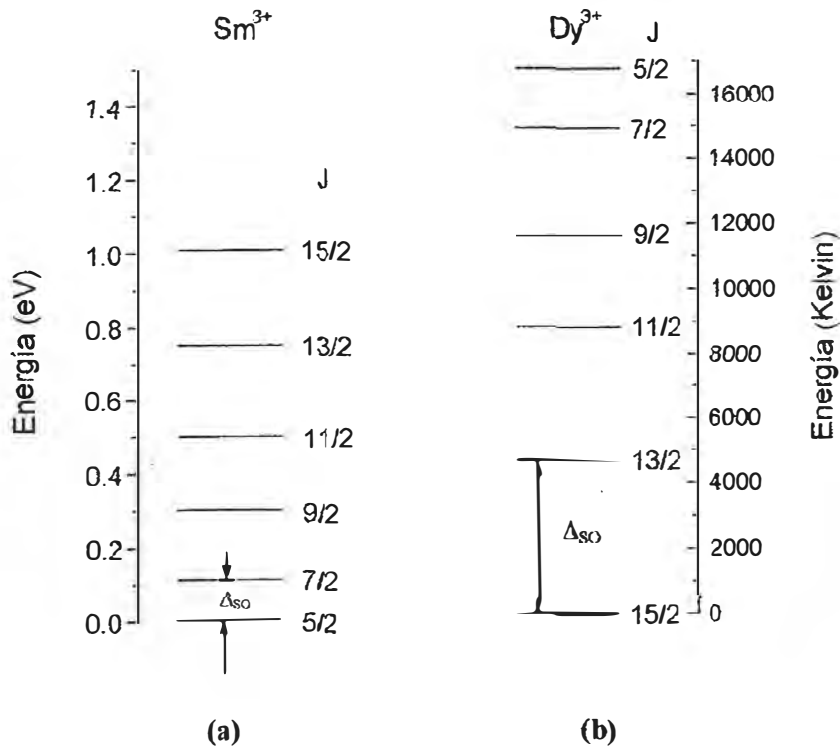


Fig (2). Desdoblamiento spin-órbita en iones de tierra rara ligeras y pesadas : (a) Sm^{3+} , (b) Dy^{3+} . Ambos iones tienen $L = 5$ y $S = 5/2$ /A.9/.

El comportamiento de “ión libre” de los iones lantánidos en el sólido es un factor que distingue el magnetismo de las TR's del que presentan los metales de la primera serie de transición (3d). En estos últimos, el acople spin-órbita se rompe mediante la interacción de campo cristalino, el cual “bloquea” al momento orbital, dejando un magnetismo sólo de spin y débilmente anisotrópico.

Tabla 1. Propiedades Electrónicas de los Iones de Tierra Rara /A.9/

Número Atómico	Ión	4f ⁿ	L	S	J	Δ_{SO}/k	g	$\mu/\beta = gJ$	$\frac{10^{22} Q}{J(2J-1)}$
57	La ³⁺	0	0	0	0	--	--	0	0
58	Ce ⁴⁺	0	0	0	0	--	--	0	0
58	Ce ³⁺	1	3	1/2	5/2	3200	6/7	-0.357	1.920
59	Pr ³⁺	2	5	1	4	3100	4/5	-0.800	0.320
60	Nd ³⁺	3	6	3/2	9/2	2700	8/11	-1.227	0.180
61	Pm ³⁺	4	6	2	4	3200	3/5	-1.600	-0.202
62	Sm ³⁺	5	5	5/2	5/2	1400	2/7	-1.786	-1.019
63	Eu ³⁺	6	3	3	0	500	--	0	0
63	Eu ²⁺	7	0	7/2	7/2	--	2	3.500	0
64	Gd ³⁺	7	0	7/2	7/2	--	2	3.500	0
65	Tb ³⁺	8	3	3	6	2900	3/2	3.000	0.213
66	Dy ³⁺	9	5	5/2	15/2	4700	4/3	2.500	0.129
67	Ho ³⁺	10	6	2	8	7500	5/4	2.000	0.043
68	Er ³⁺	11	6	3/2	15/2	9400	6/5	1.500	-0.047
69	Tm ³⁺	12	5	1	6	8500	7/6	1.000	-0.183
70	Yb ³⁺	13	3	1/2	7/2	15000	8/7	0.500	-0.546
70	Yb ²⁺	14	0	0	0	--	--	0	0
71	Lu ³⁺	14	0	0	0	--	--	0	0

III.1.2.2 Interacciones Hiperfinas en Iones Aislados

La interacción hiperfina de un ión aislado se puede expresar como la suma de dos términos:

$$H_{hf} = H_{hfd} + H_{hfq}$$

Donde H_{hfd} representa la interacción del momento dipolar magnético nuclear $\mu_n = g_n \beta_n I$ con el campo magnético B_{hf} originado por el momento de spin y las corrientes orbitales; g_n es el factor nuclear de Landé; β_n es el magnetón nuclear e I es el operador de spin nuclear. H_{hfq}

representa la interacción del tensor cuadrupolar eléctrico nuclear (Q_n) con el gradiente de campo eléctrico (V_{ij}) que se origina de la distribución de carga no esférica de la nube electrónica.

III.1.2.2.1 Contribución Dipolar Magnética

El término de momento dipolar magnético H_{hfd} es usualmente un orden de magnitud mayor que el término cuadrupolar eléctrico H_{hfq} . Tiene la forma:

$$H_{\text{hfd}} = hA J \circ I$$

Donde A es la constante de acople hiperfino dipolar magnético (expresado en unidades de frecuencia). H_{hfd} puede también expresarse en términos de un campo magnético B_{hf} que actúa sobre el operador de momento magnético μ_n :

$$H_{\text{hfd}} = -B_{\text{hf}} \circ \mu_n$$

Donde $B_{\text{hf}} = -(hA\beta_n/g_n)J$ es un operador.

En iones con momento angular orbital $L \neq 0$, la contribución principal a B_{hf} se debe al intenso campo magnético B_{orb} originado por el movimiento orbital de los electrones 4f. También existe un campo dipolar de spin B_{sd} debido a los momentos de spin intrínsecos de los electrones 4f que es un orden de magnitud más pequeño que B_{orb} .

Los electrones 4f también contribuyen indirectamente al campo hiperfino (CHF) total mediante el mecanismo conocido como polarización de coraza, el cual compromete a los electrones S del ión. Si bien las capas cerradas S no poseen momento magnético neto, localmente son polarizados por los electrones 4f, resultando en una magnetización de spin que varía espacialmente: $M'_s(r)$. La magnetización de spin inducida en el núcleo $M'_s(0)$ por los electrones 4f se acopla con el momento nuclear de acuerdo a la interacción de contacto de Fermi:

$$H_F = -(2/3)\mu_0 M'_s(0) \circ \mu_n$$

Así, el núcleo experimenta un campo efectivo de polarización de coraza: $B_{\text{cp}} = (2/3)\mu_0 M'_s(0)$.

Tanto el campo de polarización de coraza B_{cp} como el campo dipolar de spin B_{sd} son un orden de magnitud menor que B_{orb} . En los iones de estado S como Eu^{3+} y Gd^{3+} , B_{orb} y B_{sd} son nulos, mientras que B_{cp} da cuenta del CHF.

El parámetro de acople hiperfino A se deduce a partir de mediciones de resonancia paramagnética electrónica (RPE) sobre sales paramagnéticas. Este cálculo fue hecho por Bleaney (1972), sus resultados expresados en la forma: $a'_0 = AJ$ se listan en la Tabla 2 /A.9/, junto con otros parámetros de interés para las interacciones hiperfinas.

Tabla 2. Parámetros intra-iónicos e hiperfinos nucleares para iones lantánidos trivalentes /A.9/.

Isótopo	Abundancia (%)	I	g_n	$\frac{10^{30} Q_n}{I(2I-1)}$	$a'_c = AJ$ (MHz)	P'_0 (MHz)
Y 80	100	1/2	-0.2736	0	0	0
La 138	0.1	5	+0.7414	± 1.8	0	0
La 139	99.9	7/2	+0.7937	+1.05	0	0
Ce ----	Isótopos no estables con I \neq 0					
Pr 141	100	5/2	+1.70	-0.59	+4372	-2.62
Nd 143	12.2	7/2	-0.3037	-2.30	-991.4	-5.3
Nd 145	8.3	7/2	-0.187	-1.20	-616.0	-2.8
Pm ---	Isótopos no estables					
Sm 147	15.0	7/2	-0.2306	-0.95	-600	-4.8
Sm 149	13.8	7/2	-0.190	+0.28	-485	+1.40
Eu 151	47.8	5/2	+1.3852	+11.6	-360.17	-0.06
Eu 153	52.2	5/2	+0.6117	+29.0	-159.86	-0.15
Gd 155	14.7	3/2	-0.172	+53	+42.17	-0.16
Gd 157	15.7	3/2	-0.224	+57	+55.33	-0.17
Tb 159	100	3/2	+1.329	+45	+3180	+386
Dy 161	18.9	5/2	-0.18	+24	-821	+219
Dy 163	25.0	5/2	+0.26	+25	+1143	+228
Ho 165	100	7/2	+1.151	+11.4	+6497	+63
Er 167	22.9	7/2	-0.1614	+13.48	-940	-68
Tm 169	100	1/2	-0.462	0	-2333	0
Yb 171	14.3	1/2	+0.98376	0	+3105	0
Yb 173	16.2	5/2	-0.27102	+28	-852	-316
Lu 175	97.4	7/2	+0.637	+26.7	0	0

III.1.2.2.2 Contribución Cuadrupolar Eléctrica

En muchos núcleos la distribución de carga nuclear no posee simetría esférica y su forma varía de un estado nuclear a otro. Una medida de esta desviación a la simetría esférica la da el tensor de momento cuadrupolar eléctrico eQ , definido por :

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r)(x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d\tau$$

donde ρ_n es la densidad de carga nuclear; r es la distancia nuclear a partir del centro de simetría de la carga nuclear; x_i, x_j son las coordenadas cartesianas de r y δ_{ij} es el símbolo de Kronecker.

La elección de un sistema de ejes principales x, y, z donde los elementos no diagonales de Q sean cero : $Q_{ij}(i \neq j) = 0$, y donde el eje-z sea el eje de simetría, define el momento cuadrupolar eléctrico para una distribución de carga nuclear de simetría cilíndrica como:

$$eQ = \int \rho_n(r)(3z^2 - r^2)d\tau = \int \rho_n(r)r^2(3\cos^2\theta - 1)d\tau$$

donde θ es el ángulo entre el eje de simetría y el vector r; $z = r\cos\theta$ en coordenadas esféricas.

Q es positivo para un núcleo elongado (en forma de cigarro) y negativo para uno aplanado (en forma de disco). Q es cero para un núcleo con distribución de carga nuclear $\rho_n(r)$ esférica. Los núcleos con estado nuclear de número cuántico de spin $I \approx 0, 1/2$ no poseen un momento cuadrupolar. Sólo los estados nucleares con $I > 1/2$ tienen un momento cuadrupolar distinto de cero.

Por otra parte, una carga puntual q situada a una distancia r del núcleo (localizado en el origen del sistema de coordenadas) produce un potencial eléctrico $V(r) = q/r$ en dicho núcleo. El campo eléctrico E en el núcleo es el negativo del gradiente del potencial, $-\nabla V$, y el gradiente del campo eléctrico (GCE) está dado por :

$$GCE = \nabla E = -\nabla^2 V = \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix},$$

donde $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} = q(3ij - r^2\delta_{ij})$, (i, j = x, y, z)

son las componentes del tensor GCE. Sólo cinco de sus componentes son independientes ya que cumplen con : $V_{ij} = V_{ji}$ debido a la forma simétrica del tensor y con $\sum V_{ii} = 0$ por la ecuación de Laplace.

En principio, se pueden considerar como fuentes que contribuyen al GCE en el núcleo a las cargas electrónicas de los iones que lo rodean, llamada *contribución de red* y, la distribución de carga electrónica no esférica de las capas de valencia de los átomos que rodean al núcleo incluyendo al que lo contiene, llamada *contribución electrónica de valencia*.

Las distribuciones de carga electrónica que rodean al núcleo en un átomo son deformadas por interacción electrostática con la distribución de carga no cúbica de la red cristalina que lo rodea. Además, la distribución de carga no esférica de los estados de valencia producen una deformación en las capas orbitales internas. Los estados "s" no contribuyen al GCE debido a la simetría esférica de sus orbitales. Los estados p y d son de principal interés en la contribución al GCE.

El Hamiltoniano de interacción cuadrupolar H_Q describe la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear Q de iones de spin nuclear $I > 1/2$, con el gradiente de

campo eléctrico inhomogéneo (GCE) en el sitio del núcleo. Como Q es constante para un núcleo dado, los cambios de la energía en la interacción cuadrupolar se originan debido sólo a cambios de GCE en el núcleo. La interpretación de los desdoblamientos cuadrupolares requieren de un conocimiento sobre la naturaleza de GCE (intensidad y simetría).

Esta interacción definida en un sistema de ejes principales, con el eje-z como eje de simetría, tiene la siguiente expresión :

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)/2],$$

donde I es el número cuántico de spin nuclear, \hat{I} es el operador de spin nuclear, $\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$ son los operadores de corrimiento, $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ son los operadores de las proyecciones del spin nuclear sobre los ejes principales, η es el parámetro de asimetría del GCE definido como

$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$. Calculando a todo orden de perturbaciones, se obtienen los valores propios del operador \hat{H}_Q :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I-1)](1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

donde $m_I = I, I-1, \dots, -I$ es el número cuántico magnético de spin nuclear y $P_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)}$ es una medida del acople en unidades de frecuencia.

La interacción cuadrupolar eléctrica da origen a un desdoblamiento de los estados nucleares $(2I+1)$ -veces degenerados con spin $I > 1/2$ en sub-estados $|I, \pm m_I\rangle$ sin desplazar el baricentro del nivel. Los sub-estados $|I, \pm m_I\rangle$ se caracterizan por la magnitud de su número cuántico de spin magnético $|m_I|$ y permanecen doblemente degenerados. Esta degeneración doble es removida mediante la interacción dipolar magnética nuclear.

A manera de ilustración, presentamos un esquema que representa el efecto que producen un campo magnético hiperfino B_{hf} y un GCE sobre el estado fundamental nuclear $I = 3/2$ del núcleo ^{157}Gd , Fig (3) /A.9/.

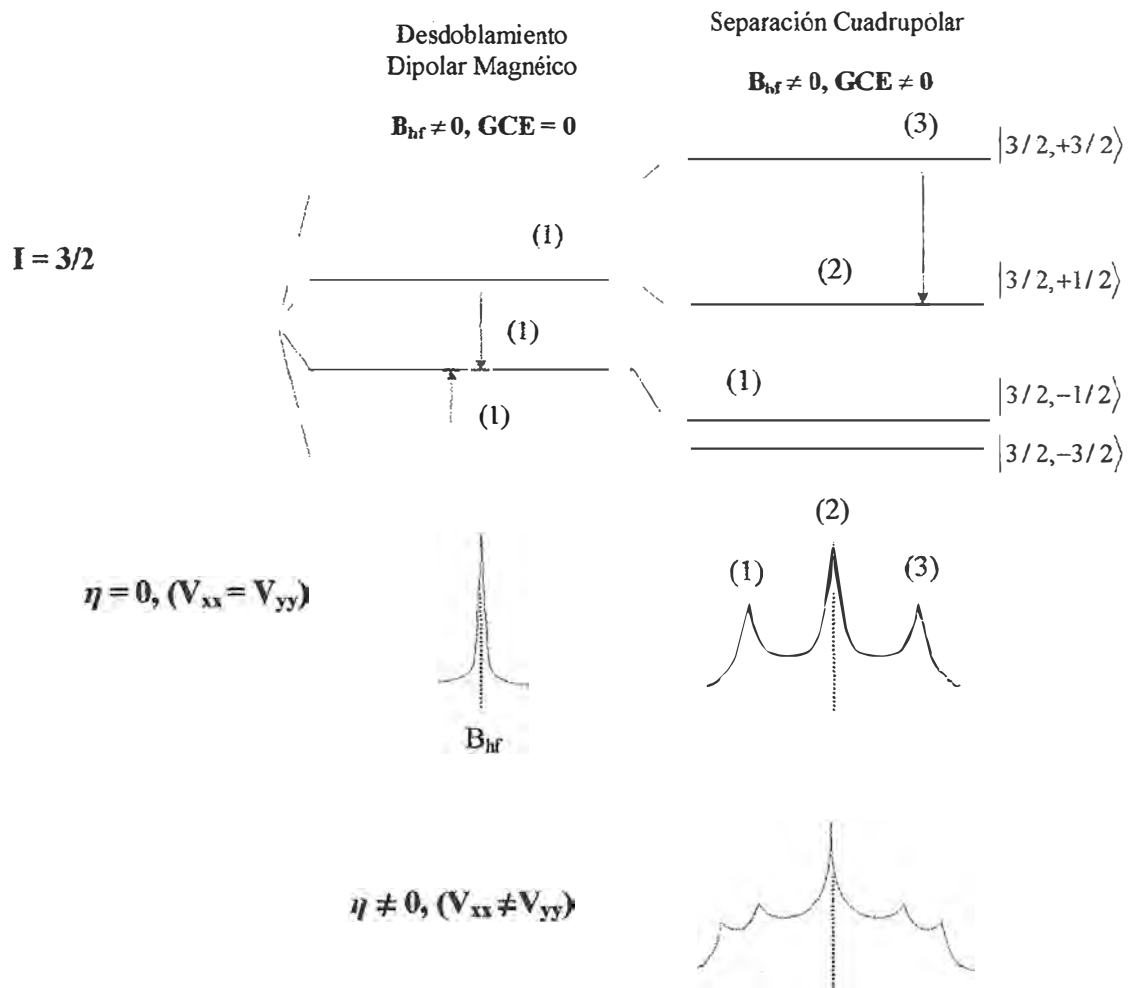


Fig (3). Desdoblamiento dipolar magnético (efecto Zeeman nuclear) en ^{157}Gd con $B_{hf} \neq 0$, en ausencia y en presencia de perturbación cuadrupolar eléctrica $GCE \neq 0$. Los números entre paréntesis se refieren a las transiciones nucleares permitidas y la separación entre ellas es una medida de la intensidad del GCE. Los gráficos representan las formas de los espectros cuadrupolares en presencia de GCE con simetría axial ($\eta = 0$) y orto-rómbica ($\eta \neq 0$) /A.9/.

III.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en Compuestos TR – MT con Intersticiales

A continuación se presenta una descripción del uso de la técnica RMN para el análisis de la estructura atómica local, de la componente magnética local en cada uno de los átomos componentes y de las modificaciones que se producen debido a los intersticiales ($Z = N, H$) en los compuestos $TR_2Fe_{17}Z_x$. Se tendrá especial trato en el monitoreo de la resonancia de ^{14}N para definir su ubicación en la red y su efecto en el cambio de las propiedades magnéticas. Para estos fines se ha recurrido a los resultados experimentales publicados sobre algunos sistemas $TR_2Fe_{17}Z_x$ [ref. A.1, A.2].

III.2.1 Localización de los Intersticiales (N, H) en los Compuestos TR_2Fe_{17} (TR=Gd,Lu,Y)

En el estudio de las modificaciones inducidas en los compuestos TR_2Fe_{17} por adición de N, C ó H es fundamental determinar la ubicación de estos átomos intersticiales en la red.

Si bien existen algunos estudios tales como de la estructura fina por absorción de rayos X (EXAFS) que tratan con el entorno atómico local de los átomos TR, la Difracción Neutrónica (DN) es la técnica más ampliamente usada para explorar la localización de los átomos intersticiales en la red 2:17. Dependiendo de los sistemas y estructuras se detecta la presencia de átomos de N en los sitios octahédricos (6h) para la estructura hexagonal y (9e) para la estructura romboédrica. Todavía existen reportes contradictorios de estudios por DN concernientes a que si los átomos de N ocupan también, en menor proporción, los sitios tetrahédricos (12i) para la estructura hexagonal y (18g) para la estructura romboédrica.

Por esta razón es necesario obtener más evidencias experimentales empleando técnicas alternativas. La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) proporciona una aproximación única en la obtención de información concerniente al entorno atómico local especialmente porque los isótopos 1H , ^{14}N , ^{57}Fe e ^{89}Y presentes en los sistemas 2 : 17 son buenos núcleos RMN. Como los átomos de N, C, H e Y no poseen momentos magnéticos apreciables, sus frecuencias RMN se determinan por los campos hiperfinos que le transfieren (CHFT) los átomos magnéticos del entorno local.

El átomo intersticial en el sitio 6h (9e) se localiza dentro de un octaedro deformado constituido por dos átomos TR y cuatro átomos Fe, mientras que el sitio 12i (18g) se localiza dentro de un tetrahedro formado por dos átomos TR y dos átomos Fe. Tal diferencia en el entorno para los dos tipos de átomos intersticiales hace que sus CHFT's sean distintos entre sí y así permitir su identificación mediante RMN.

Existen evidencias experimentales que los átomos de H, por su tamaño, ingresan tanto a los sitios intersticiales octahédricos como tetrahédricos en la red TR_2Fe_{17} [ref. A.1]. Se emplea

este hecho para identificar las resonancias de ^{14}N correspondientes a estos dos sitios. Si bien el CHFT del núcleo ^1H es diferente de aquel para el núcleo ^{14}N en el mismo sitio debido a la diferencia de sus estados electrónicos atómicos, el cociente de los CHFT's para el núcleo ^1H en los sitios octahédrico y tetrahédrico debe ser similar al respectivo cociente de los CHFT's para el núcleo ^{14}N .

Las Fig (4a) y (4b) /A.1/ muestran el espectro RMN-ecos de spin de ^{14}N para los compuestos $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ rombohédrico y $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ hexagonal respectivamente, a 1.3K en campo magnético externo cero. Además del pico intenso a 10.7 MHz para Gd y a 10.2 MHz para Lu, existe un hombro (“shoulder”) en aproximadamente 9 MHz para ambas muestras. El “shoulder” es apenas perceptible para $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ y muy pronunciado para $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$.

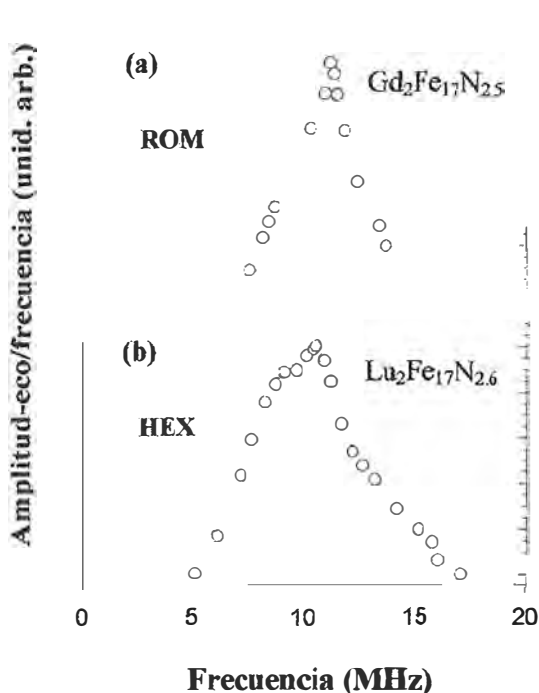


Fig (4). Espectro RMN-ecos de spin de ^{14}N a 1.3K /A.1/:

- (a) $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ rombohédrico
- (b) $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ hexagonal

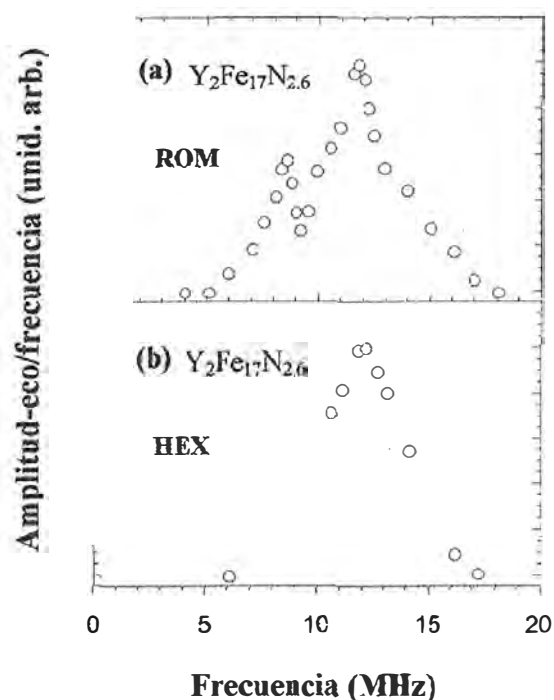


Fig (5). Espectro RMN-ecos de spin de ^{14}N a 1.3K /A.1/:

- (a) $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ rombohédrico
- (b) $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ hexagonal

Las Fig (5a) y (5b) /A.1/ muestran los correspondientes espectros RMN de ^{14}N a 1.3K para $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ hexagonal e $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ rombohédrico respectivamente. En contraste al espectro para los compuestos de Gd y Lu, se observan dos picos resonantes diferentes centrados en 8.5 y 11.7 MHz para ambos compuestos. El pico a 11.7 MHz es muy ancho para ambas muestras de $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ indicando una estructura local inhomogénea alrededor de los átomos de N.

El pico de resonancia intenso y esencialmente simple de ^{14}N en $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ a 10.7 MHz

es un único sitio de ocupación de los átomos de N en la red Gd_2Fe_{17} . Todos los experimentos de Difracción de Neutrones DN sobre estos compuestos indican que los átomos de N ingresan preferentemente a los sitios octahédricos. Consistente con este resultado, se asigna el pico a 10.7 MHz en $Gd_2Fe_{17}N_{2.6}$ al N en el sitio octahédrico.

Estos compuestos (Gd-,Lu-,Y-) que poseen estructuras cristalinas similares tienen valores de parámetros de red próximos, y las correspondientes distancias de enlace N-TR y N-Fe muy cercanas. Por ello los CHFT's de estos tres compuestos son muy similares para los mismos sitios cristalográficos (sitios de N). En consecuencia, se asigna el pico a 11.7 MHz para ambas estructuras de $Y_2Fe_{17}N_{2.6}$, así como el pico a 10.2 MHz en $Lu_2Fe_{17}N_{2.6}$ a los átomos de N en los sitios intersticiales octahédricos.

En lo concerniente a la asignación del pico a 8.5 MHz, cabe la siguiente interrogante : ¿los espectros de doble pico se deben a un posible desdoblamiento cuadrupolar de ^{14}N ($I = 1$) en los sitios octahédricos o a una ocupación diferente de N? La existencia de sólo un pico para $Gd_2Fe_{17}N_{2.5}$ sugiere que la interacción cuadrupolar, la cual sería de la misma magnitud para los cuatro compuestos, no es la razón para la ocurrencia del segundo pico en el espectro de ^{14}N en $Y_2Fe_{17}N_{2.6}$. Por lo tanto, la resonancia observada a 8.5 MHz en las dos muestras de $Y_2Fe_{17}N_{2.6}$, así como el “shoulder” a 9.0 MHz en $Lu_2Fe_{17}N_{2.6}$ se asigna a átomos de N en los sitios intersticiales tetrahédricos.

Para confirmar esta asignación de sitios analicemos la RMN de 1H a 1.3K y campo cero en el sistema $Y_2Fe_{17}H_x$. Los espectros se caracterizan por la presencia de dos picos distintos centrados en 63.5 y 47.1 MHz, ver Fig (6a). El primero es intenso y ancho, mientras que el pico a 47.1 MHz es muy débil para $x < 3.0$ y crece rápidamente para $x > 3.0$. Estas características indican que los picos a 63.5 y 47.1 MHz se originan por los átomos de H en los sitios intersticiales octahédrico y tetrahédrico respectivamente.

En la Fig (6) /A.1/ se comparan los espectros RMN-ecos de spin de 1H en $Y_2Fe_{17}H_{4.7}$ hexagonal y ^{14}N en $Y_2Fe_{17}N_{2.6}$ hexagonal. A una misma escala para los ejes de frecuencias se ve que la razón de los CHFT's para 1H en el sitio octahédrico y su valor en el sitio tetrahédrico es la misma que la razón de los valores CHFT's para ^{14}N en los mismos sitios. Además, la distribución de CHFT para 1H alrededor del pico a 63.5 MHz es mucho más ancha que aquella alrededor del pico a 47.1 MHz. De manera similar, la distribución de CHFT de ^{14}N alrededor del pico a 11.7 MHz es mucho más ancha que aquella alrededor del pico a 8.5 MHz. Estas similitudes apoyan la asignación de los picos a 11.7 y 8.5 MHz del espectro RMN de ^{14}N para la ocupación de los sitios intersticiales octahédrico y tetrahédrico respectivamente.

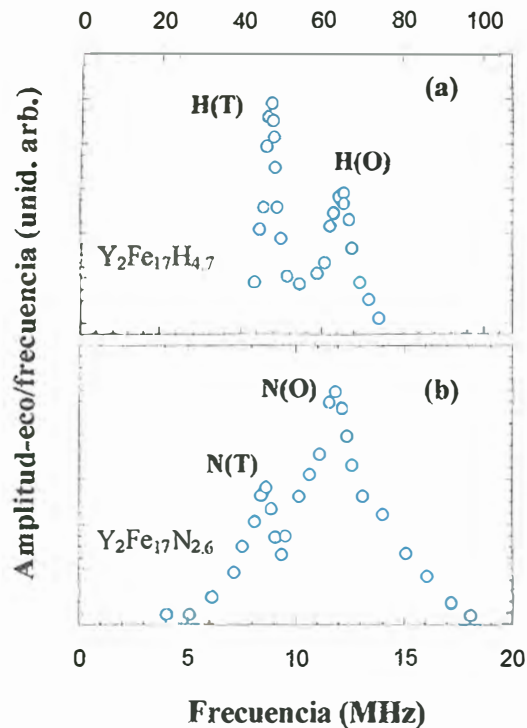


Fig (6). (a) Espectro RMN-ecos de spin de ^1H en $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.7}$ hexagonal /A.1/
 (b) Espectro RMN-ecos de spin de ^{14}N en $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ hexagonal /A.1/

III.2.2 Efectos en los sitios de la Tierra Rara : el caso del Sistema $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

El compuesto Y_2Fe_{17} es obtenido mediante fusión al arco y tiene estructura rombohédrica. La nitración o hidrogenación se lleva a cabo mediante el calentamiento de polvos de Y_2Fe_{17} de diferentes tamaños de grano en presencia de un flujo de gas altamente puro a alta temperatura (a 460°C durante 17 h para N) [ref. A.2].

La Fig (7) /A.2/ muestra el espectro RMN de ^{89}Y obtenido a partir de las muestras de $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ para $x = 1.8$ y 2.8 . Los picos a 42.8, 36.5, 29.3 y 26.5 MHz, etiquetados con Y(0), Y(1), Y(2) e Y(3) respectivamente, corresponden a átomos de Y que tienen 0, 1, 2 y 3 átomos de N como vecinos más cercanos; las intensidades relativas de estos picos representan las correspondientes probabilidades para que los átomos de Y tengan estas coordinaciones con el N.

Si los átomos de N ocuparan al azar los sitios intersticiales octahédricos (9e), las intensidades de los picos variarían con el contenido de N siguiendo un patrón estadístico, el cual predice que el pico Y(3) es el más intenso para $x > 2.2$ (ver Anexo VII.1). Sin embargo, la Fig (7) /A.2/ muestra que el pico Y(3) es el más débil, mientras que el pico Y(2) es el más intenso para ambas composiciones, indicando que la configuración Y-2N es la más probable. Para $x = 2.8$, aproximadamente el 85% de los átomos de Y tienen esta configuración. Un estudio sistemático de otras muestras de $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ revela que elevando el contenido de N, el pico Y(0) decrece mientras que los otros tres picos Y(1), Y(2) e Y(3) crecen conjuntamente. Estos resultados indican que para una muestra con contenido intermedio de N, los átomos de N no se distribuyen al azar a través de todo el volumen de una partícula, en vez de eso, ellos se localizan en una región específica de la partícula (**región nitrada**), dejando sin nitrar la parte

restante de la partícula. El proceso de nitración aumenta la región nitrada sin producir cambios en la configuración Y-N.

El hecho de que para bajas concentraciones de N, los átomos de Y tengan más átomos de N rodeándolo de lo que se espera a partir de una distribución estadística, refleja la presencia de una interacción preferencial gas-red.

Por otro lado, la probabilidad experimental para una ocupación completa con N de los tres sitios (9e) alrededor de un átomo de Y es muy pequeña. Este hecho se atribuye a la distorsión del ambiente octahédrico intersticial [ref. A.1]. En efecto, inicialmente los tres sitios (9e) son equivalentes, pero debido a la expansión interatómica originada por la inserción de N, la ocupación de un sitio octahédrico por un átomo de N hace que los átomos adyacentes Fe(18f) se muevan hacia afuera afectando la ocupación con N de los otros dos sitios (9e) restantes. La ubicación de 2N en el hexágono que rodea al átomo de Y puede causar una distorsión en estos sitios intersticiales y hacer que el tercer octaedro sea demasiado pequeño como para acomodar al tercer átomo de N, haciendo difícil su ocupación y generando estructuras locales no homogéneas alrededor del N intersticial.

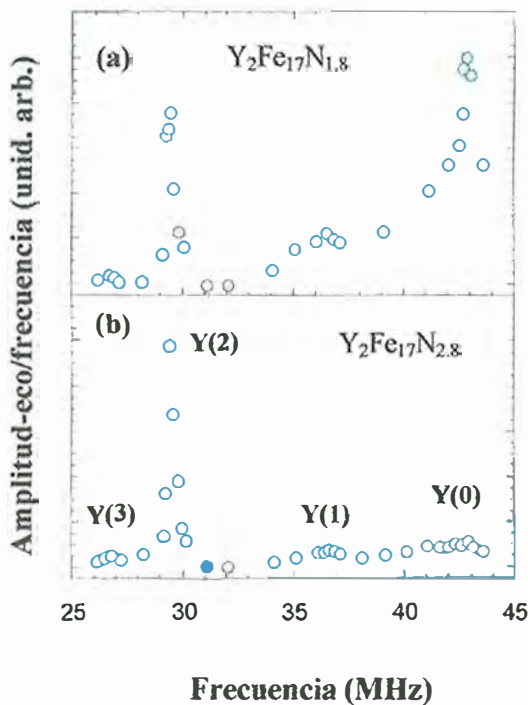


Fig (7). Espectro RMN-ecos de spin de ^{89}Y en $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ a 4.2K : (a) $x = 1.8$, (b) $x = 2.8$. Y(0), Y(1), Y(2), Y(3) representan los picos de resonancia para ^{89}Y con 0, 1, 2 y 3 N como vecinos más cercanos [A.2/].

En consecuencia, si bien los picos de resonancia Y(0), Y(1), Y(2) e Y(3) mostrados en la Fig (8) [A.1/] pueden atribuirse a los átomos de Y que tienen 0, 1, 2 y 3 átomos de N respectivamente en los sitios intersticiales octahédricos más cercanos, ésta no es la única probabilidad. En el caso de que los átomos de N puedan también ingresar a los sitios tetrahédricos, esta asignación debe ser reconsiderada. En efecto, si se tiene en cuenta que la diferencia entre las frecuencias para los picos Y(0) e Y(1) (~6.2 MHz) y para los picos Y(1) e

Y(2) (~7.2 MHz) son cercanas, mientras que para los picos Y(2) e Y(3) es significativamente más pequeña (~2.7 MHz), es muy razonable asignar el pico Y(3) a los átomos de Y que tienen dos átomos de N en los sitios octaédricos más cercanos y un átomo de N en el sitio tetrahédrico más cercano. Los átomos de N que ocupan un sitio tetrahédrico parecen tener un efecto más pequeño sobre el CHFT en ^{89}Y que los otros dos átomos de N que rodean al átomo de Y en el plano basal hexagonal. Así, tanto el pico de ^{14}N a 8.5 MHz como el pico de ^{89}Y a 26.5 MHz reflejan la ocupación de los átomos de N en los sitios tetrahédricos.

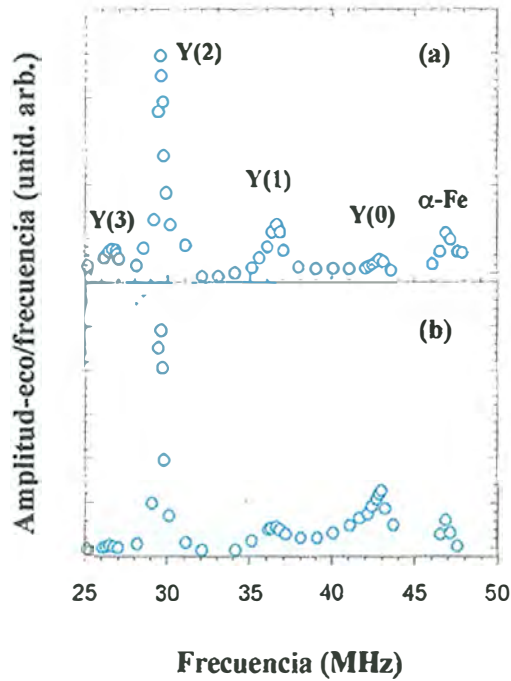


Fig (8). Espectro RMN-ecos de spin de ^{89}Y a 4.2K /A.1/:

- (a) $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ hexagonal
- (b) $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ romboédrico

III.2.3 Efectos en los sitios de Fe

Estudios de difracción neutrónica (DN) muestran que las distancias interatómicas entre los dos átomos de Fe(6c) del “dumb-bell” y los átomos de Fe que lo rodean no cambian, mientras que otras distancias interatómicas se expanden en la nitración. Combinando resultados de estudios de DN y RMN mostraremos en el Capítulo siguiente que la expansión de la red debido a la inserción de N en la fase Y_2Fe_{17} es determinante en explicar el aumento en los momentos de Fe.

IV. Análisis de Espectros RMN y Discusión Comparativa de las Transformaciones Magnéticas en los Compuestos $TR_2Fe_{17}N_x$ ($TR=Y, Ce, Nd, Sm, Gd$) en presencia de átomos intersticiales de N

En esta sección presentamos el análisis RMN que hemos efectuado para los compuestos $TR_2Fe_{17}N_x$ ($TR = Y, Ce, Nd, Sm, Gd$), según las condiciones presentadas a continuación

- Para el sistema $Y_2Fe_{17}N_x$ trabajamos con datos normalizados obtenidos mediante la captura de puntos experimentales de sus espectros RMN de ^{89}Y y ^{57}Fe mostrados en las figuras (4) de la referencia B.2, cuyas imágenes scaneadas fueron tratadas con una herramienta de captura de puntos del programa "ORIGIN" (Microcal Origin, Microcal Software, Versión 5.0, 32 Bit). Estas mediciones RMN se hicieron a 4.2K, en campo externo cero, empleando un espectrómetro de pulso Bruker modificado del tipo B-Kr322s, con una secuencia de pulsos 0.5/30/0.7 μ s de amplitud constante.
- Para el sistema $Ce_2Fe_{17}N_x$ empleamos datos reales RMN de espectros de ^{57}Fe proporcionados por el Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas [ref. C.4]. Estas mediciones RMN se hicieron a 4.2K, en campo externo cero, empleando un espectrómetro controlado por computador con una secuencia de pulsos 0.1/50/0.2 μ s de amplitud constante.
- Para el sistema $Nd_2Fe_{17}N_x$ mostramos el análisis de las líneas cuadrupolares de espectros RMN del isótopo ^{145}Nd , publicados en la referencia A.10. Estas mediciones RMN se hicieron a 4.2K, en campo externo cero, empleando un espectrómetro de ecos de spin controlado por computador empleando dos pulsos de 1 μ s y 2 μ s de longitud separados en 15 μ s con amplitud constante.
- Para el sistema $Sm_2Fe_{17}N_x$ mostramos el análisis de las líneas cuadrupolares de espectros RMN de los isótopos ^{147}Sm y ^{149}Sm , publicados en las referencias D.1 y D.2 , que sirven de base para la obtención de parámetros cuadrupolares e hiperfinos en los sitios de la Tierra Rara. Estas mediciones RMN se hicieron a 4.2K, en campo externo cero, empleando un espectrómetro controlado por computador con una secuencia de pulsos 0.2/15/0.34 μ s de amplitud constante.
- Para el sistema $Gd_2Fe_{17}N_x$, al igual que en el caso de $Y_2Fe_{17}N_x$, empleamos el método de captura de puntos a partir de espectros RMN de los isótopos ^{155}Gd , ^{157}Gd y de ^{57}Fe publicados en la referencia E.1. Estas mediciones RMN se hicieron a 4.2K, en campo externo cero, empleando dos espectrómetros automatizados y diferentes, uno para mediciones por debajo de los 100MHz y el otro por encima de los 100MHz.

El ajuste por el método de mínimos cuadrados de los espectros RMN para todos los casos se realizó utilizando el paquete "ORIGIN", empleando para ello su herramienta de ajuste no lineal con funciones parametrizadas para las líneas de RMN. La elección de funciones "Lorentzianas" es correcta para el caso de ^{57}Fe e ^{89}Y pues tienen $I = 1/2$ y son buenas aproximaciones para las líneas cuadrupolares de Sm, Gd y N. Así :

- Para el sistema $Y_2Fe_{17}N_x$, se reproduce, además de la descomposición espectral RMN de ^{89}Y , la contribución (débil) de las líneas de resonancia de ^{57}Fe , no analizadas en la referencia B.2.
- Para el sistema $Ce_2Fe_{17}N_x$, obtenemos una descomposición espectral RMN de ^{57}Fe bastante detallada, pues Ce con $I = 0$ no produce señal RMN y las señales de ^{14}N están fuera del rango de las de ^{57}Fe .

- Para el sistema $Gd_2Fe_{17}N_x$, se logra extraer la descomposición espectral de ^{57}Fe y la presencia de líneas cuadrupolares de ^{155}Gd y ^{157}Gd . Existen ciertas incertidumbres en el análisis de la señal de Fe. En el caso de las líneas de Gd adoptamos un criterio de análisis que conduce a un acuerdo con la evidencia teórica y experimental [ref. E.3, E.4] que sugiere un incremento en más del doble del valor del gradiente de campo cristalino en el sitio de Gd, debido a la presencia de los intersticiales de N.

El análisis comparativo de las transformaciones magnéticas inducidas por la presencia de intersticiales N en estos cuatro sistemas se efectúa con muestras preparadas en condiciones que estabilizan en forma predominante la fase ROMbohédrica. En el caso de Y, Ce y Gd los estudios muestran que siempre está presente la fase HEXagonal, en forma residual [ref A.1, A.3].

IV.1 Estudio RMN del Sistema $Y_2Fe_{17}N_x$

La Fig (1) /B.2/ representa el espectro RMN para dos muestras de $Y_2Fe_{17}N_x$ de concentraciones nominales $x = 0.0, 2.5$. Como $I = 1/2$ para ^{89}Y , su espectro RMN no presenta desdoblamiento cuadrupolar. La posición y el ancho de la línea de resonancia muestran la intensidad del campo hiperfino transferido (CHFT) a la posición de Y debido a los átomos de Fe en su entorno y su distribución debido a inhomogeneidades estructurales y magnéticas.

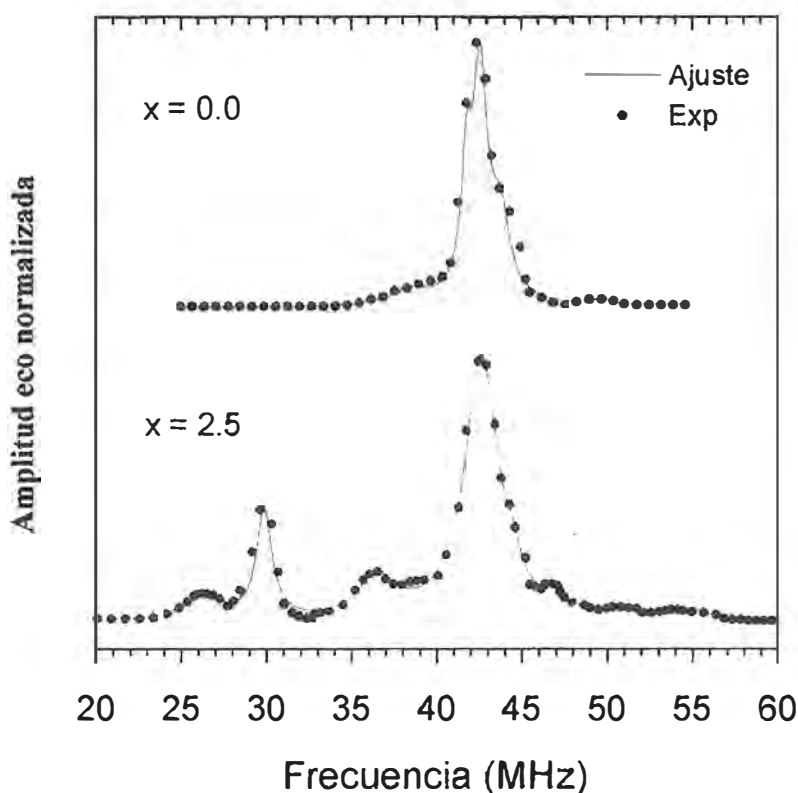


Fig (1). Espectro RMN de $Y_2Fe_{17}N_x$ con $x = 0.0, 2.5$ /B.2/

Para $x = 0.0$, se observa un pico muy intenso centrado a 42.6 MHz que corresponde a la señal de ^{89}Y con cero átomos de N en su entorno y denotada por Y(0). Esta señal se solapa con otras de menor intensidad que provienen de los átomos de ^{57}Fe en la red.

Sorprendentemente aún para $x = 2.5$ subsiste una importante componente espectral en 42.6 MHz correspondiente a sitios Y(0). La presencia de otras líneas de ^{89}Y a frecuencias más bajas evidencia una disminución del CHFT de los átomos de Fe en el sitio de Y debido a la presencia de N en su entorno. Se han atribuido las señales a 36.5, 29.9 y 26.3 MHz a los átomos de Y con 1, 2 y 3 átomos de N como vecinos más cercanos y se denotan por Y(1), Y(2) e Y(3) respectivamente, ver Fig (2).

El corrimiento de las líneas Y(1) e Y(2) respecto de la posición Y(0) guardan una relación 1:2 y se atribuyen a la ubicación de 1N y 2N en las posiciones intersticiales octaédricas 9e alrededor del sitio 6c del Y. La línea Y(3) rompe este esquema de proporcionalidad y por lo tanto no puede ser atribuido a átomos de N ocupando el tercer sitio 9e disponible. Se señala que esto es debido a que la expansión de la red por la presencia de 2N en los sitios 9e deforma considerablemente el tercer sitio 9e, impidiendo su ocupación por un N adicional. Se ha demostrado en el capítulo anterior la presencia de líneas RMN de ^{14}N en sitios intersticiales tetraédricos 18g. En consecuencia, la línea Y(3) debe corresponder a esta situación. Este hecho también se asocia a la imposibilidad de introducir más N en la red que $x = 2.6$.

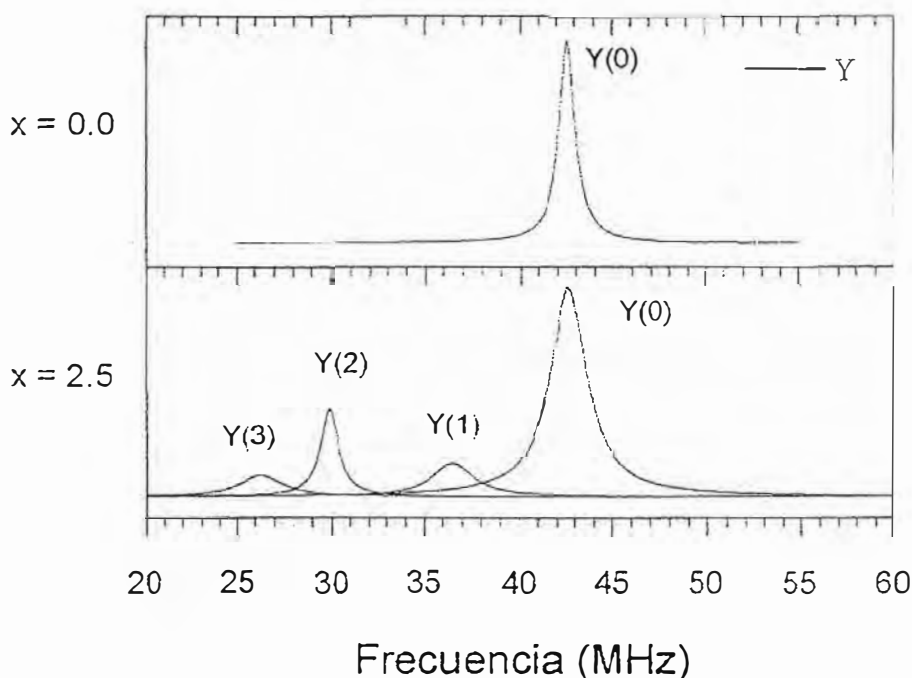


Fig (2). Descomposición espectral de la señal RMN de ^{89}Y en $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ con $x = 0.0, 2.5$. Los valores en paréntesis indican el contenido local de ^{14}N

La Tabla 1 muestra los valores de los campos hiperfinos transferidos, en Tesla, en el sitio de Y en $Y_2Fe_{17}N_x$ calculados empleando la relación $B_{hf} = -2.0857 \nu_0$, donde ν_0 es la posición de la señal de resonancia en unidades de frecuencia (MHz).

Tabla 1. Frecuencias de resonancia RMN y campos hiperfinos en el sitio de Y en $Y_2Fe_{17}N_x$

x	Atomo	ν_0 (MHz)	B_{hf} (Tesla)
0.0	Y(0)	42.60	88.85
2.5	Y(0)	42.64	88.93
2.5	Y(1)	36.50	76.13
2.5	Y(2)	29.90	62.36
2.5	Y(3)	26.26	54.77

Para obtener la componente espectral de ^{57}Fe se ha sustraído una línea lorentziana adaptada a la señal RMN de ^{89}Y centrada en 42.6 MHz, Fig (2). Luego el espectro diferencia (Fig 3) ha podido ser ajustado a 4 líneas lorentzianas ubicadas en 38.5, 41.8, 43.8 y 49.8 MHz correspondientes a resonancias de ^{57}Fe , Fig (4). Nuestra propuesta, que luego será sustentada por comparación con los demás sistemas, consiste en atribuir estas resonancias a núcleos de Fe en los sitios cristalográficos 18h, 18f, 9d y 6c respectivamente. Esta atribución está en concordancia con los resultados de estudios por Espectroscopía Mössbauer en el mismo material y permite identificar los 4 sitios cristalográficos de Fe [ref A.3].

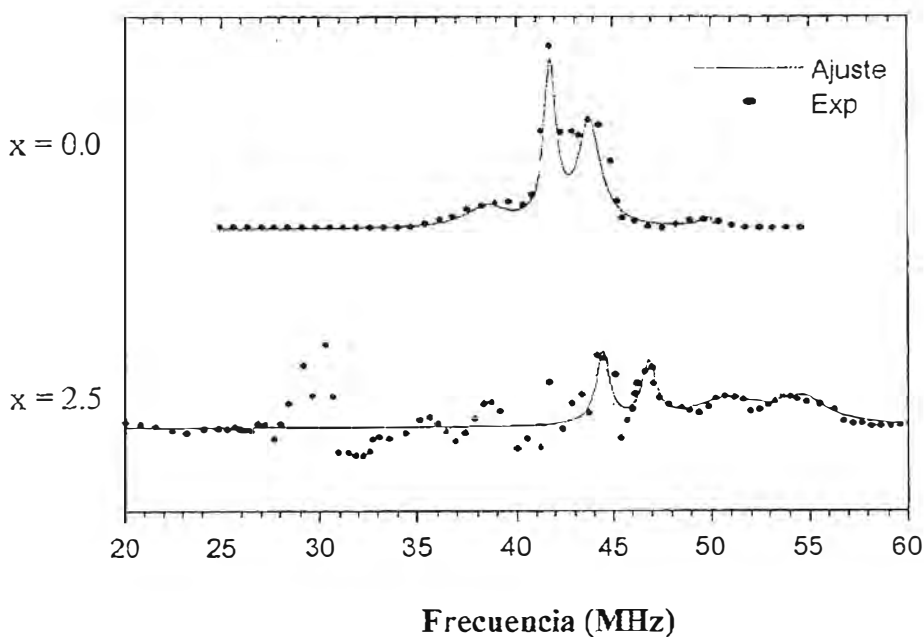


Fig (3). Diferencia espectral RMN atribuida a ^{57}Fe en $Y_2Fe_{17}N_x$ con $x = 0.0, 2.5$.

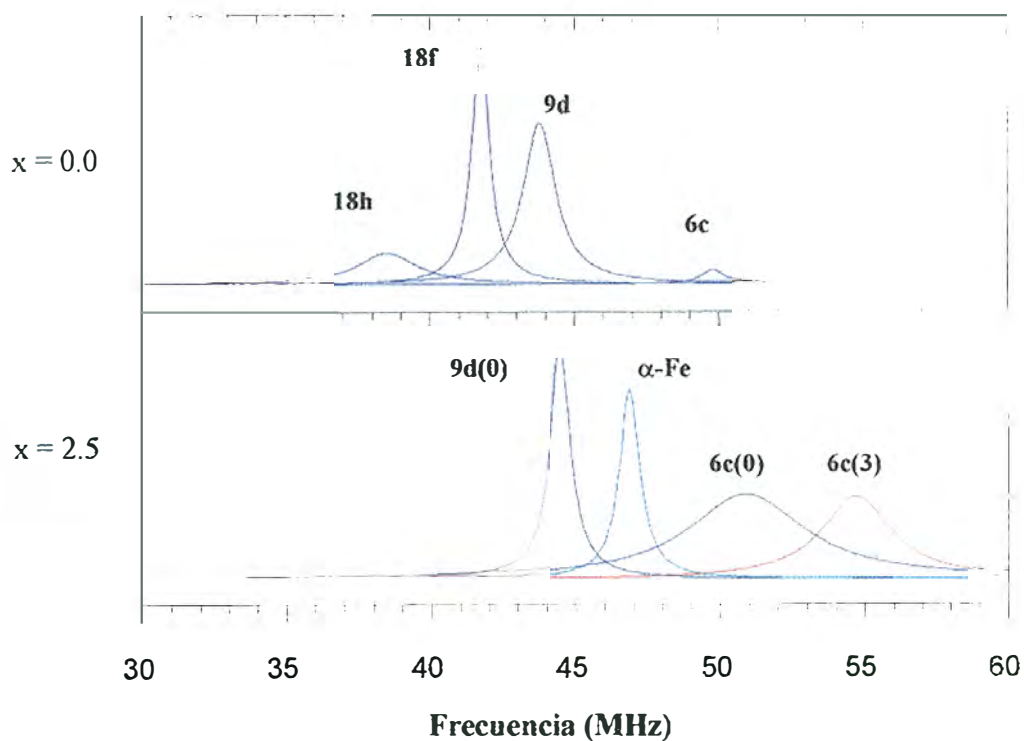


Fig (4). Descomposición espectral de la señal RMN de ^{57}Fe en $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ con $x = 0.0, 2.5$. Los valores entre paréntesis indican el contenido local de N.

En efecto, transformando las frecuencias de resonancia de ^{57}Fe a campo hiperfino, utilizando la relación $\frac{\nu}{B_{hf}} = 1.375596 \left(\frac{\text{MHz}}{\text{T}} \right)$ se obtienen los valores mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Frecuencias de resonancia RMN para ^{57}Fe en $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

x = 0.0			
Atomo	Frec (MHz)	B_{hf}(T)	B_{Moss}(T)^(a)
18h(0)	38.53	28.01	28.20
18f(0)	41.78	30.37	30.60
9d(0)	43.80	31.84	32.50
6c(0)	49.80	36.20	36.50
x = 2.5			
9d(0)	44.49	32.34	---
6c(0)	50.93	37.02	---
6c(3)	54.74	39.79	40.20

(a) ref. A.3

La concordancia de los valores de los CHF's obtenidos por estas 2 técnicas es muy buena, por lo que la asignación de las líneas de resonancia propuesta es altamente probable.

Para $x = 2.5$, un procedimiento similar al anterior permite extraer las componentes espectrales de los sitios de ^{57}Fe , ver Fig (3). El ajuste al espectro residual muestra la presencia de 4 líneas de ^{57}Fe (Fig 4) cuyas posiciones se dan en la Tabla 2. La línea a 46.9 MHz ($B_{\text{hf}} = 34.09 \text{ T}$) corresponde a precipitados de $\alpha\text{-Fe}$ que en general se producen en el proceso de fabricación [ref B.2]

El estudio Mössbauer del compuesto $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{\text{max}}$ identifica la presencia de líneas de ^{57}Fe en campo hiperfino alto de 40.20 T, atribuyéndolo a Fe en sitios 6c.

La Fig (5) /B.2/ muestra la evolución espectral de la señal RMN del compuesto $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ para $x = 0.0, 1.2, 2.5$. Las líneas (i) y (ii) presentes antes de la nitrogenación, para $x = 0.0$, se mantienen en toda etapa del proceso de nitrogenación hasta la máxima concentración posible de N, $x = 2.5$. El análisis de sitios de Y indica también la presencia de sitios con 0N para todo x [ref. B.2]. En consecuencia, atribuimos los sitios (i) y (ii) a la fase con contenido local de 0N (9e) y el sitio (iii) a la fase con mayor concentración de N, 3N (9e).

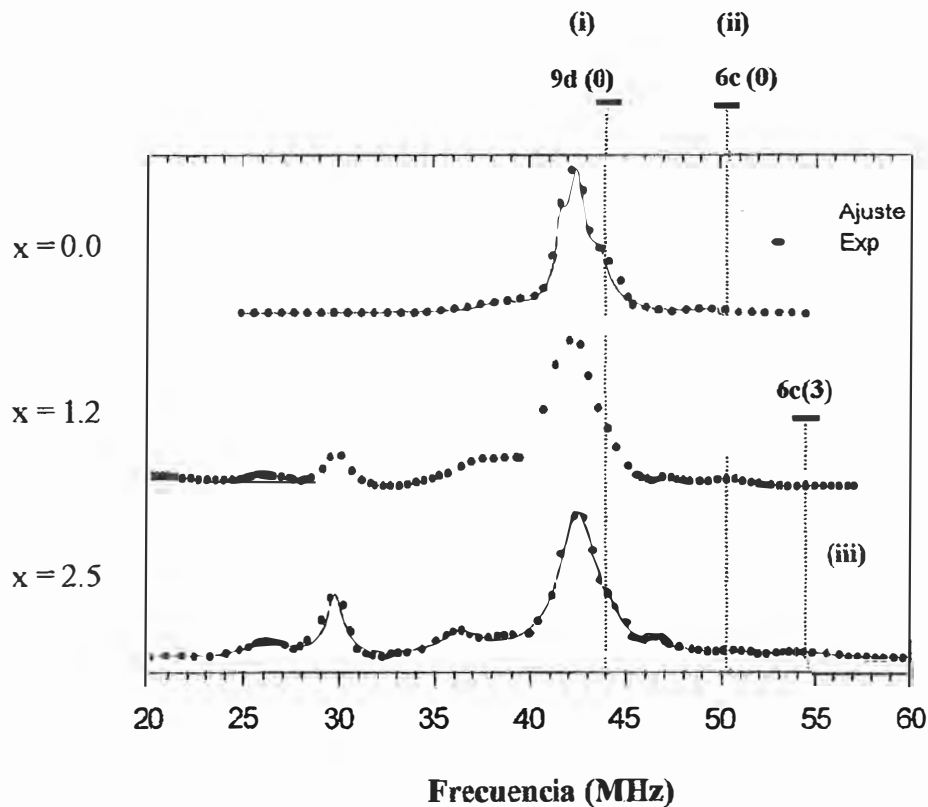


Fig (5). Espectro RMN de $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ con $x = 0.0, 1.2$ y 2.5 /B.2/.

La observación de líneas resonantes de ^{89}Y y ^{57}Fe características de la fase Y_2Fe_{17} en muestras con concentraciones nominales de N cercanas al valor de saturación $x = 3.0$ refuerza la idea de un proceso de nitrogenación inhomogéneo en estos sistemas. Asimismo, se verifica un incremento de los CHF's en los sitios de Fe conforme aumenta el contenido de N, a diferencia de lo que sucede en los sitios de Y donde el CHFT disminuye en valor absoluto .

IV.2 Estudio RMN del Sistema $Ce_2Fe_{17}N_x$

En los compuestos a base de Tierra Rara (TR) todos los iones TR se encuentran en estado de valencia estable 3+. Las excepciones en Ce, Eu, Yb se deben a su estructura electrónica inestable. En general se observan estados de valencia mixta ó valencia intermedia. La posibilidad de observar cada uno de estos estados depende del tiempo intrínseco de medida. Los experimentos rápidos, como fotoemisión, pueden resolver ambos estados; los más lentos, como RMN y Magnetización, sólo observan estados mixtos o promedios [ref. C.3]. Debido a estas fluctuaciones no es posible estabilizar momentos magnéticos de origen 4f en sitios de Ce. Por otro lado, las relaciones energéticas de los estados 4f, 5d de Ce y 3d de Fe favorecen sus interacciones. Estudios de Dicroísmo Magnético Circular de Rayos X (MCXD) en el compuesto $Ce_2Fe_{17}H_x$ ($x = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0$) muestran que el Ce presenta fluctuaciones de valencia entre las configuraciones $4f^1 5d^1 6s^2$ (Ce^{3+} , γCe) y $4f^0 5d^1 6s^2$ (Ce^{4+} , αCe) y la presencia de un momento magnético efectivo en el sitio de Ce (6c) de $\sim 0.4 \mu_B$ que es de naturaleza dominante 5d, lo cual sugiere que el estado 4f es también de carácter itinerante o delocalizado [ref. C.3].

La presencia de intersticiales de N puede modificar el grado de hibridación 4f - 5d - 3d y alterar la inestabilidad de valencia y los momentos magnéticos efectivos resultantes en los sitios de Ce.

El único estudio RMN en el sistema $Ce_2Fe_{17}N_x$ es el reportado en la ref. C.4 para concentraciones $x = 0.0, 0.5, 1.0$ y 1.5 , en muestras con estructura romboédrica predominante. El siguiente análisis aprovecha la alta resolución de la señal RMN a 4.2 K en campo externo cero para obtener información directa del efecto del proceso de nitrogenación sobre las propiedades magnéticas locales en cada uno de los cuatro sitios cristalográficos no equivalentes (18h, 18f, 9d y 6c) de Fe en la celda unitaria. Recordemos que $I = 0$ para Ce, por lo que toda señal RMN observada proviene de núcleos de ^{57}Fe , estando las resonancias de ^{14}N fuera del rango de la fase de Fe. Como $I = 1/2$ para ^{57}Fe , también están ausentes los efectos cuadrupolares.

La Fig (2a) /C.4/ muestra el espectro RMN de ^{57}Fe para el compuesto Ce_2Fe_{17} en el rango de 25-60 MHz. En este espectro se pueden observar dos conjuntos de líneas, uno en el rango de 25-32 MHz y otro en el rango 32-45 MHz. Se atribuye el primero a una fase hexagonal (HEX) residual y la segunda a una romboédrica (ROM) dominante. Esta identificación se efectúa debido a estudios detallados de las características dinámicas de espectros RMN, con relación a sus tiempos de relajación spin nuclear-red (τ_1) que son diferentes para cada estructura [ref. C.4].

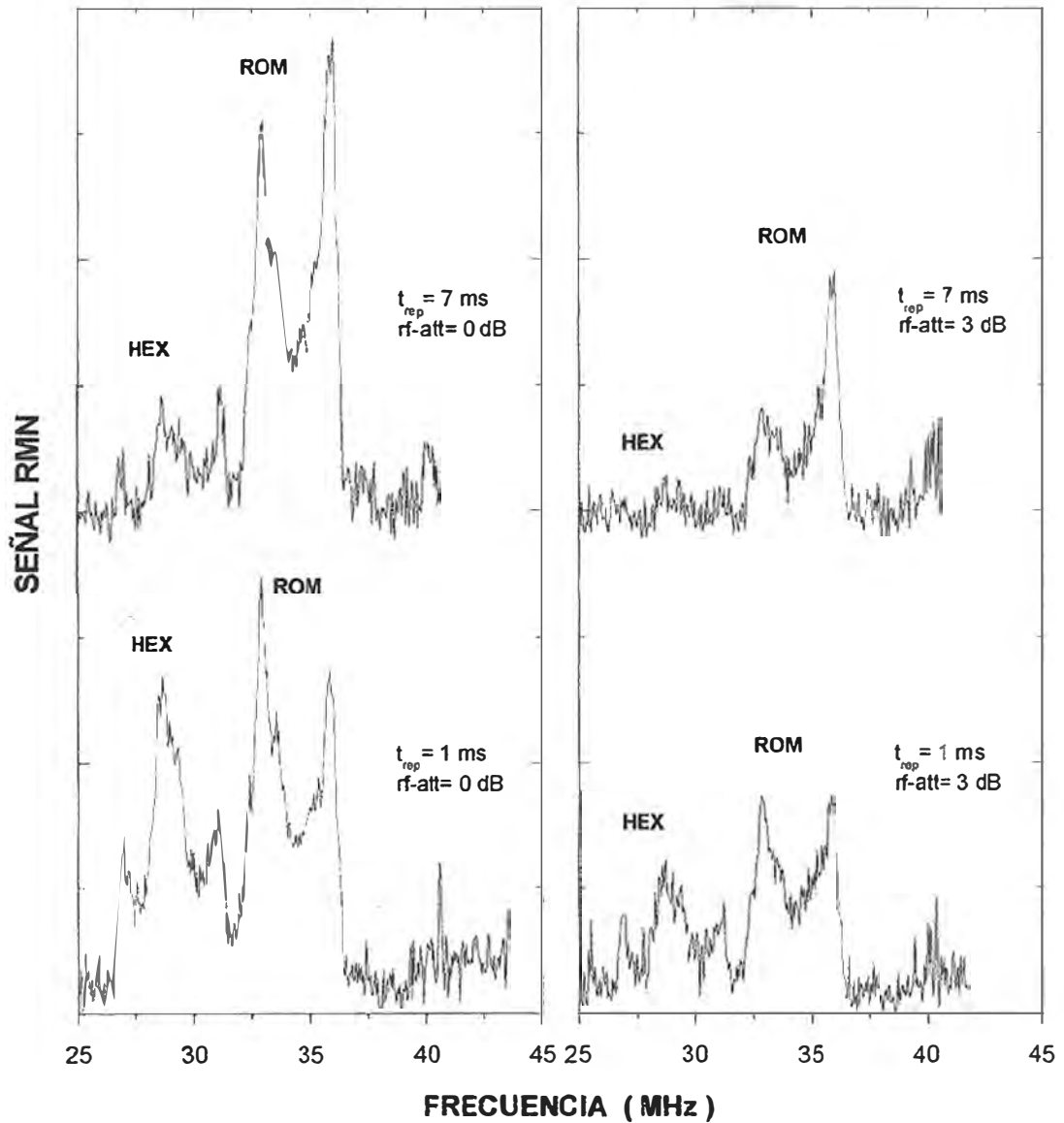


Fig (1). Señal RMN a 4.2 K de ^{57}Fe en $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, mostrando la coexistencia de dos fases cristalográficas (HEX y ROM), lo cual se evidencia mediante variación de parámetros de medición RMN como el tiempo de repetición y la potencia de atenuación de la señal de radiofrecuencia externa /C.4/.

Según la Fig (1) /C.4/, al disminuir el tiempo de repetición de la señal de radiofrecuencia de $t_{\text{rep}} = 7 \text{ ms}$ a $t_{\text{rep}} = 1 \text{ ms}$ y manteniendo constante la potencia de excitación máxima $\text{rf-att} = 0\text{dB}$, se observa que la señal RMN en el rango de 25 - 32 MHz se incrementa en intensidad y es del mismo orden que el de la fase ROM dominante. Por otro lado, al disminuir la potencia de excitación de la señal de radiofrecuencia (de $\text{rf-att} = 0\text{dB}$ a $\text{rf-att} = 3\text{dB}$) manteniendo constante su tiempo de repetición, se obtienen señales RMN proporcionalmente atenuadas, lo cual indica que la señal RMN en el rango de 25 - 32 MHz no es una señal atribuible a ruido de fondo.

El espectro de la Fig (2a) /C.4/ fue descompuesto en 11 lorentzianas, ver Fig (2b). Las cuatro primeras líneas corresponden a la fase HEX y las restantes a la fase ROM.

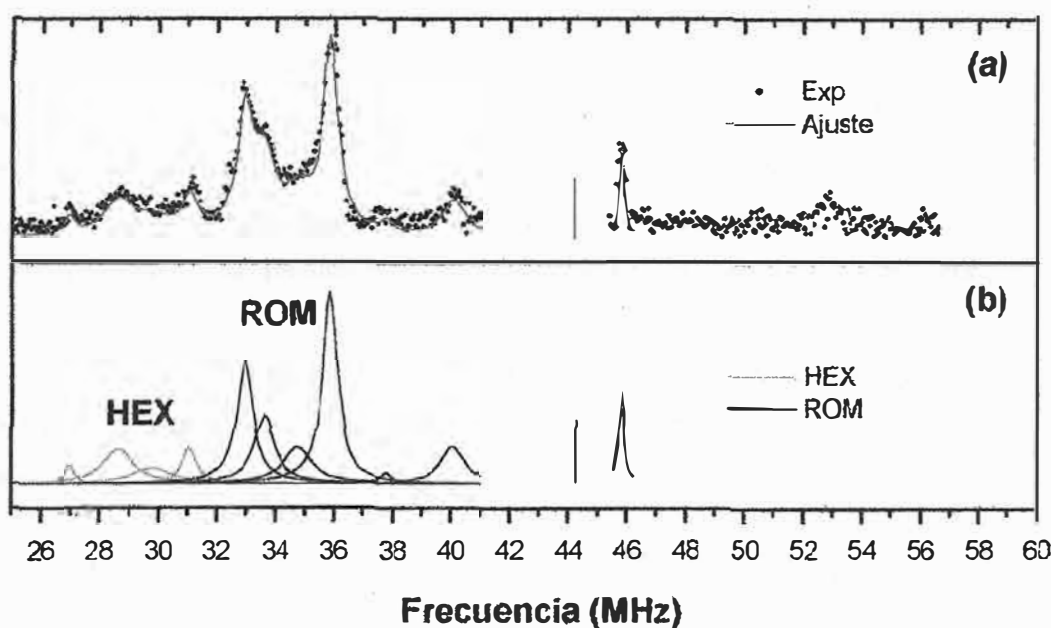


Fig (2). (a) Espectro RMN a 4.2 K de ^{57}Fe en $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ /C.4/ (b) Descomposición espectral de ^{57}Fe en $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$

Tabla 1. Campos Hiperfinos de ^{57}Fe en $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ (fase HEX)

Posición	$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ (HEX)		Y_2Fe_{17} (HEX)	
	Frec (MHz)	B_{exp} (T)	Frec (MHz)	B_{exp} (T)
18h	26.97	19.61	38.53	28.01
18f	28.62	20.81	41.78	30.37
9d	29.79	21.66	43.8	31.84
6c	31.06	22.58	49.8	36.20

Para comparación, los valores de los campos hiperfinos (CHF) para cada posición de Fe en $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ HEX se presentan en la Tabla 1 junto a los valores obtenidos para Y_2Fe_{17} en la fase HEX. Las resonancias identificadas en esta fase a 26.97, 28.62, 29.79 y 31.06 MHz podemos atribuirles a los sitios 18h, 18f, 9d y 6c respectivamente por comparación a lo observado para Y_2Fe_{17} (HEX). Es importante verificar que en el caso de $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ los CHF's son inferiores al caso de Y_2Fe_{17} en ~ 10 T, salvo en el sitio 6c donde es inferior en 14 T que pueden atribuirse a contribuciones antiferromagnéticas provenientes del magnetismo de la TR de origen 4f, o a diferencias en los parámetros de red ($a(\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}) \neq a(\text{Y}_2\text{Fe}_{17})$) o más específicamente a diferentes distancias Fe-Fe.

En adelante sólo analizaremos los espectros correspondientes a la fase ROMbohédrica y su evolución en función del incremento en la concentración de intersticiales N.

El espectro de la fase ROM, ver Fig (4) /C.4/, está compuesto de 4 líneas principales dos resonancias intensas correspondientes a los sitios 18h y 18f (sitios más concentrados en Fe) que muestran líneas en estructuras que se atribuyen a la anisotropía magnética planar y dos líneas menos intensas a ~40 y 44 MHz. Esta última línea no puede ser atribuida a precipitados de α -Fe que resuenan a 46.7 MHz. Tanto estudios por Efecto Mössbauer como la observación de dicha resonancia en parámetros del espectrómetro RMN adecuados para Fe natural, es posible atribuir esta resonancia a los sitios "dumb-bell" 6c en la estructura ROM, ver Fig (3) /C.4/.

La línea a ~45.8 MHz para el valor de su CHF podría pensarse que corresponde a Fe(6c) si se toma en cuenta la atribución hecha por Mössbauer. Este es un punto que requiere ser precisado con más estudios experimentales.

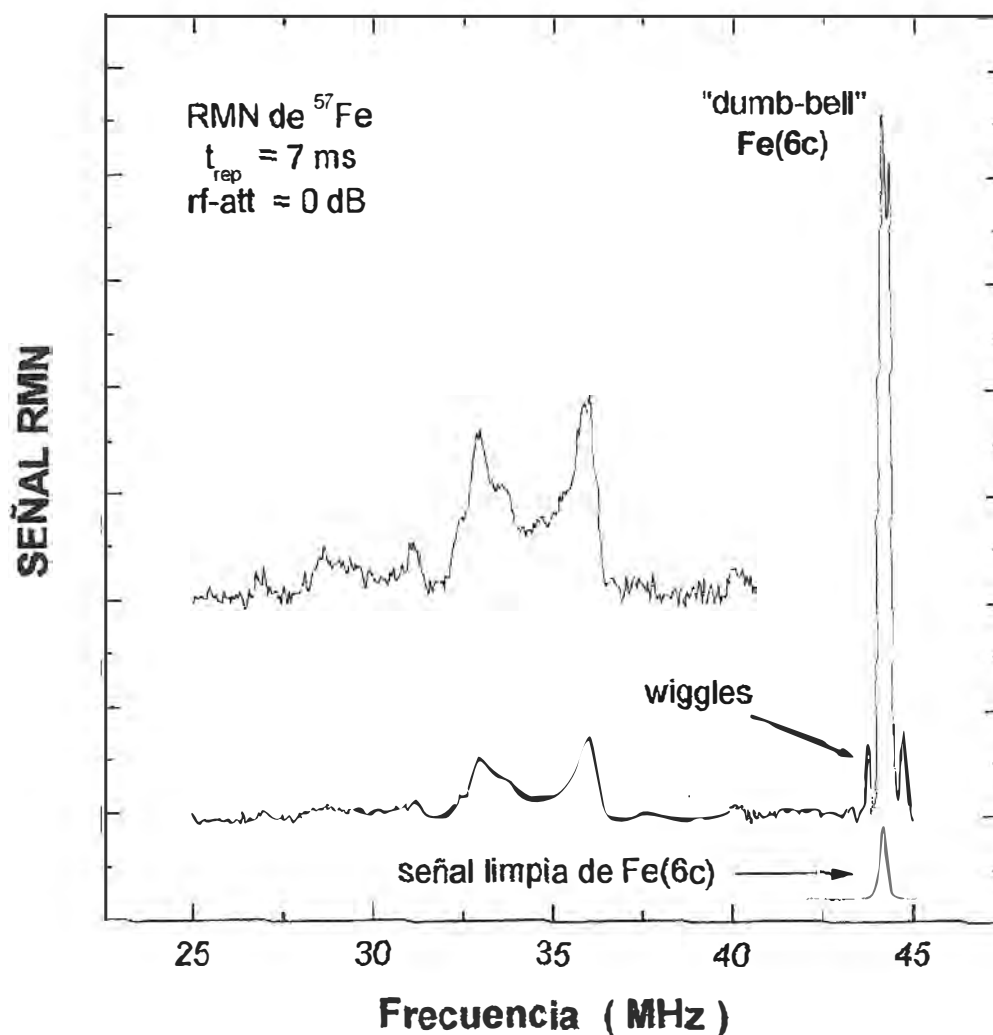


Fig (3). Espectro RMN a 4.2 K de ^{57}Fe en $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, mostrando la señal de los sitios "dumb-bell" bajo parámetros del espectrómetro RMN adecuados para Fe natural (pulsos de rf de más duración y tiempo de eco de spin más largo) /C.4/

Las líneas atribuidas a Fe 18h, 18f y 9d aparecen como pares de líneas que deben ser asignadas a la ubicación de los iones de Fe en el plano a-b en relación a la dirección del campo de anisotropía planar.

En el proceso de nitrogenación se observan notables modificaciones en la distribución de los campos hiperfinos (ver Fig 4 /C.4/) según:

- Aparecen nuevos grupos de líneas en los rangos de 34-47 MHz (líneas intermedias) y 47-54 MHz (líneas de alta frecuencia);
- Las líneas asignadas a la fase $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ (ROM) aún están presentes, pero su intensidad disminuye al aumentar la concentración de N (líneas de baja frecuencia);
- Las líneas con mayores valores de CHF's en el rango de 47-54 MHz aumentan en intensidad al elevar la concentración de N y están presentes aún en las etapas iniciales de nitrogenación para $x \geq 0.5$

Para $x \geq 0.5$, se detecta la presencia de una línea a 46.7 MHz que corresponde a la fase precipitada $\alpha\text{-Fe}$ cuya intensidad se incrementa rápidamente conforme aumenta la concentración de N.

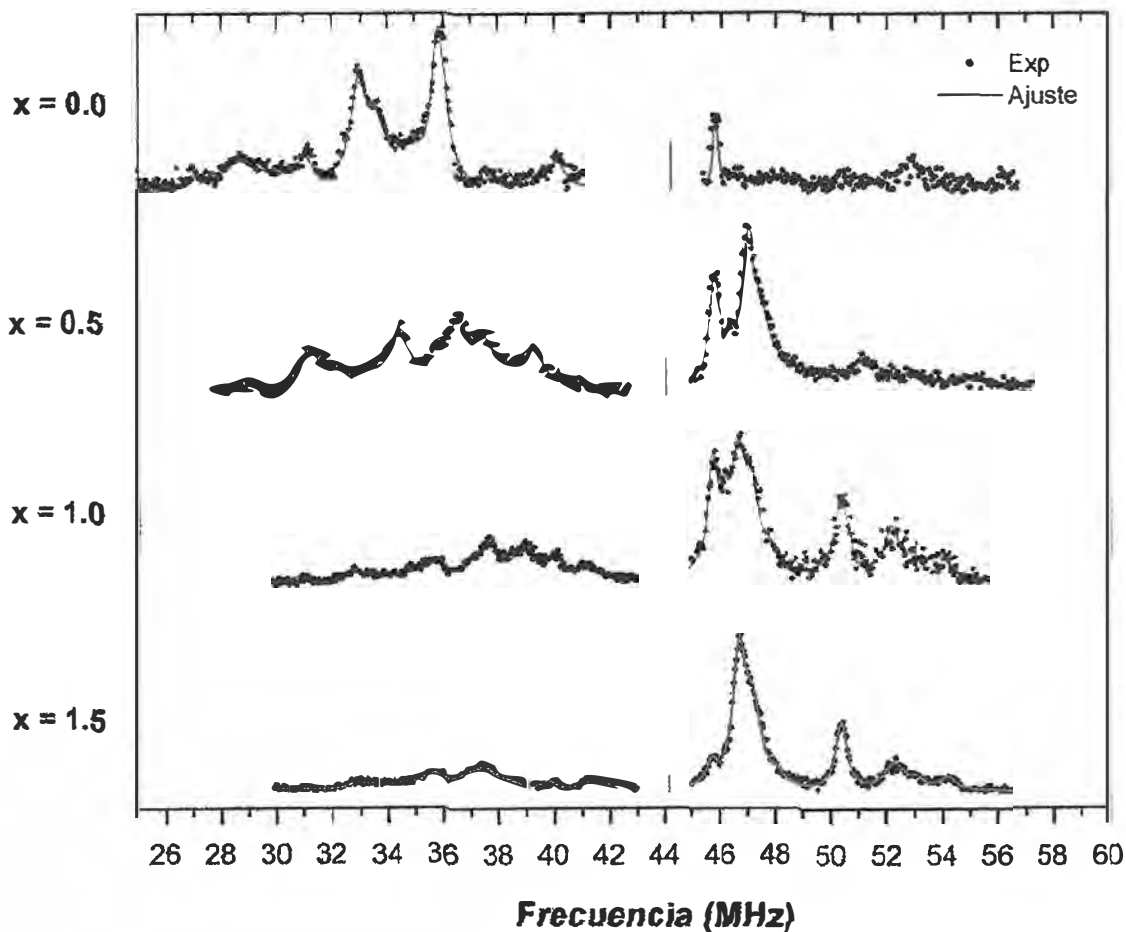


Fig (4). Espectro RMN a 4.2 K de ^{57}Fe en $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ /C.4/

La Fig (5) muestra la descomposición espectral para cada concentración de N correspondiente a la Fig (4). Las líneas en azul muestran los CHF's para la fase $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ (ROM) y las líneas en verde y rojo representan los nuevos grupos de líneas que aparecen para $x \geq 0.5$ en $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (ROM). No se consideran las líneas de la fase $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ (HEX) ni la correspondiente a $\alpha\text{-Fe}$.

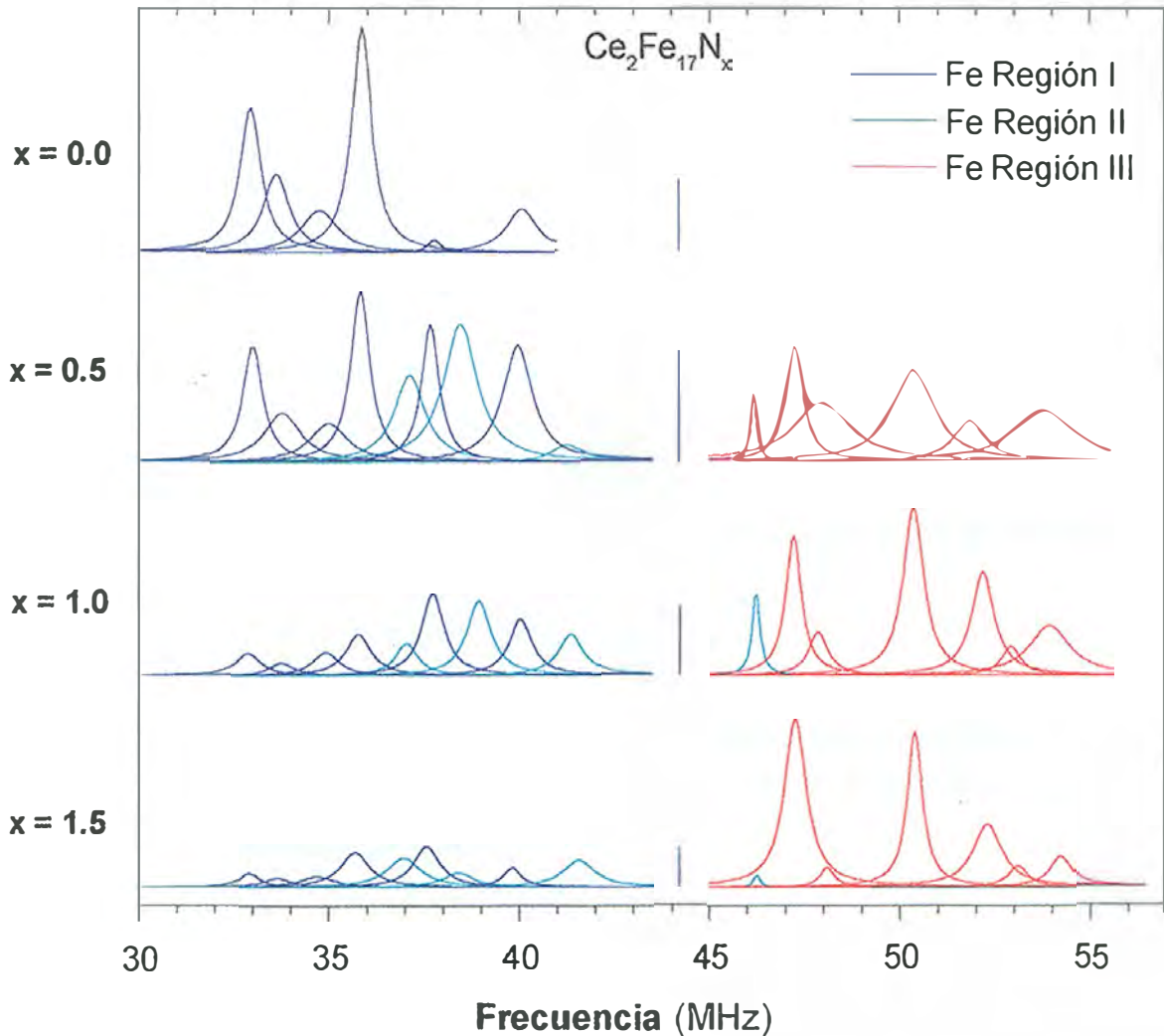


Fig (5). Descomposición espectral de ^{57}Fe en $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$. Las líneas en azul representan las señales RMN de ^{57}Fe en la fase $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, las líneas en verde para aquellas regiones donde el contenido local probable de N es 1 ó 2 y las rojas donde el contenido local probable de N es 3.

Para identificar el origen de estas líneas adicionales debemos efectuar las siguientes observaciones:

1. Que desde las fases iniciales de nitrogenación aparecen las líneas de alta frecuencia.
2. Que aún para la más alta concentración de N estudiada subsisten las líneas de baja frecuencia atribuidas a la fase no nitrogenada.

3. Que las líneas intermedias se mantienen en la misma posición cuando la concentración de N aumenta, con una tendencia a desaparecer ó disminuir en la más alta concentración de N.

En consecuencia

- El proceso de nitrogenación no es homogéneo.
- Estos conjuntos de líneas deben estar asociados a las formas distintas de ocupación de los sitios 9e alrededor de la TR.

Para toda concentración de N, el primer conjunto de líneas debe corresponder a resonancias de Fe en regiones donde los átomos de Ce no tienen átomos de N intersticiales. El último grupo, de alta frecuencia, probablemente corresponda a resonancias de Fe en regiones donde los sitios intersticiales 9e alrededor de Ce están completamente ocupados, no descartando la posibilidad de ocupación de los sitios intersticiales tetrahédricos 18g, aunque poco probable en razón del menor tamaño iónico de los átomos de Ce, en comparación al Y. Las líneas intermedias corresponden necesariamente a ocupaciones intermedias de sitios intersticiales 9e. Si aceptamos la propuesta del análisis RMN de Sm en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ que describiremos más adelante, podemos atribuir estas líneas a resonancias de Fe en regiones donde Ce está rodeado de 2 átomos intersticiales de N [ref. D.1, D.2].

En conclusión, para toda concentración de N la muestra está compuesta de zonas sin nitrogenar y zonas donde la TR está rodeada de 1, 2 y 3 átomos de N intersticiales. Esto ha sido también corroborado por experimentos que analizan el perfil de concentración durante el proceso de nitrogenación [ref. B.3].

Los valores de los campos hiperfinos para los sitios de Fe en cada región y en cada sitio cristalográfico se muestran en las Tablas 2, 3 y 4. Las Fig (6), (7) y (8) muestran la evolución de las señales de Fe en cada región según aumenta la concentración de N.

Este análisis nos conduce a señalar que

- Existe un notable incremento del campo hiperfino en los sitios de Fe 18h y 18f del orden de 10-11 Tesla y en los sitios 6c en el orden de 7.0 Tesla cuando los sitios intersticiales 9e están completamente ocupados con relación al estado sin nitrogenar, mostrando un efecto de homogenización de la magnitud de los CHF's en los sitios de Fe. Este efecto también se observa en cálculos teóricos de momentos magnéticos en los sitios de Fe y en el parámetro macroscópico de T_C [ref. A.6].

$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Región I

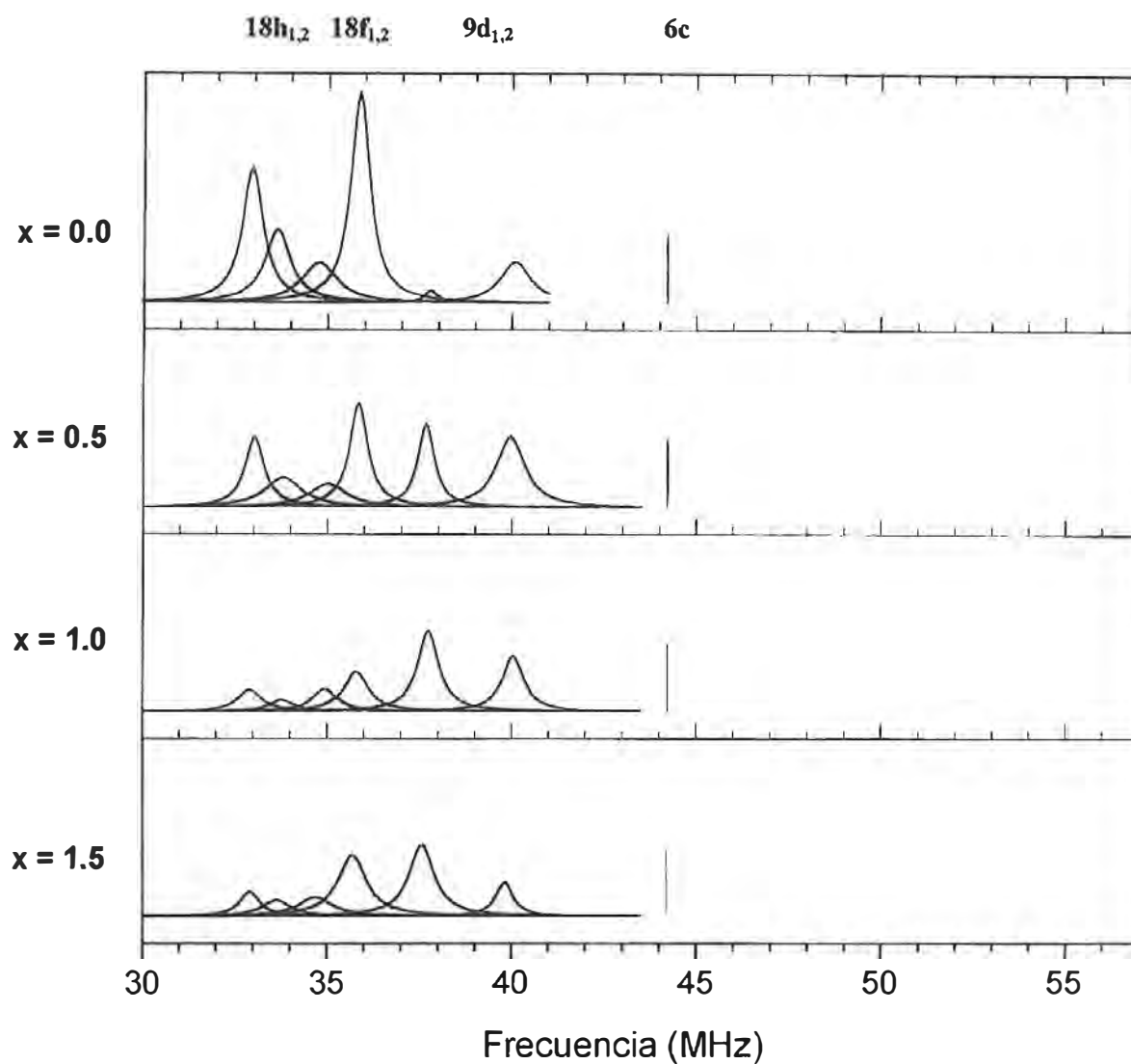


Fig (6). Evolución del espectro RMN de ^{57}Fe en la fase $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, para $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$. En la parte superior se indican las posiciones para cada uno de los sitios cristalográficos no equivalentes de ^{57}Fe .

$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Región II

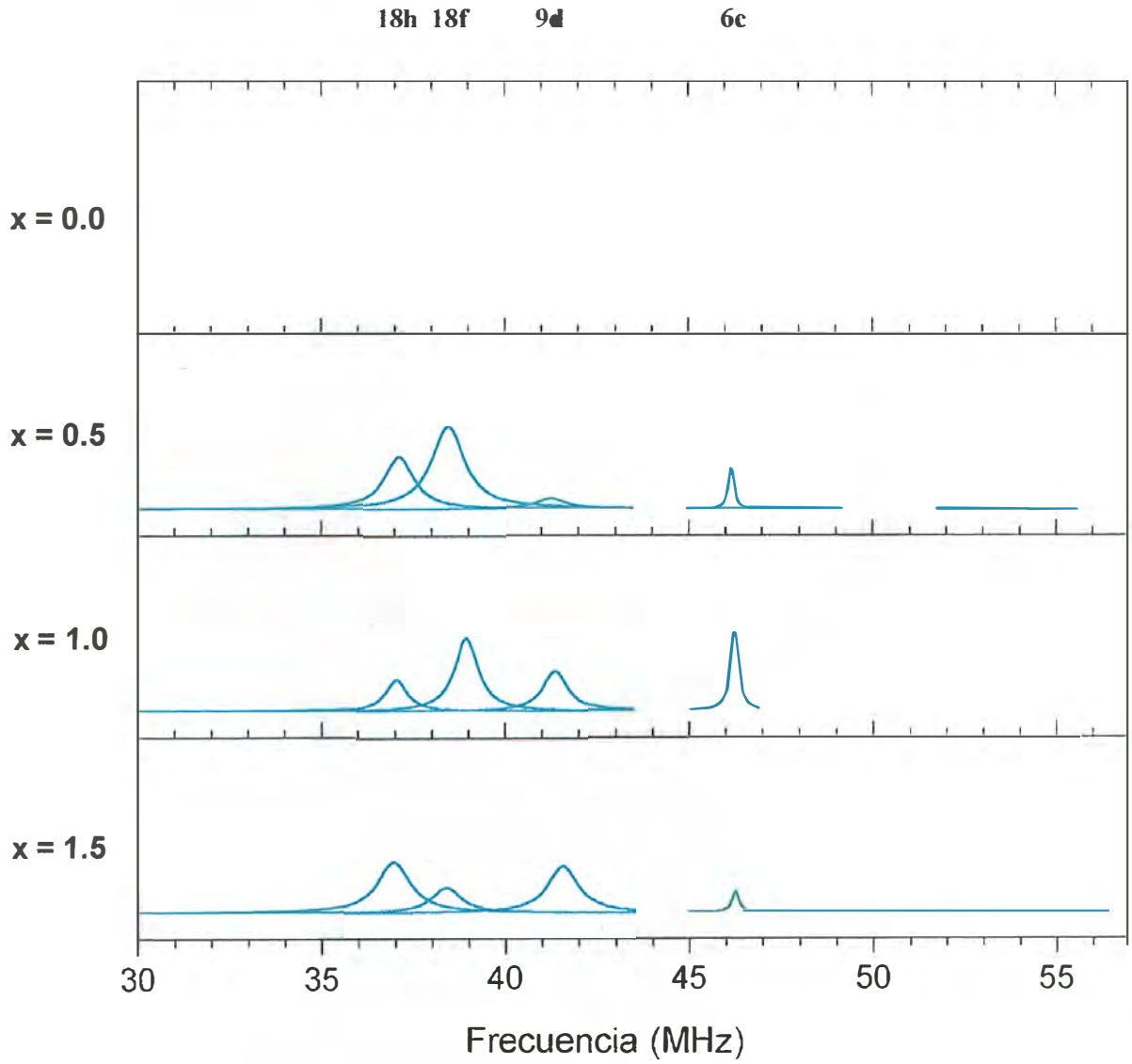


Fig (7). Evolución del espectro RMN de ^{57}Fe en las regiones donde el contenido local de N es (probablemente) 2, para $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$. En la parte superior se indican las posiciones para cada uno de los sitios cristalográficos no equivalentes de ^{57}Fe .

Ce₂Fe₁₇N_x Región III

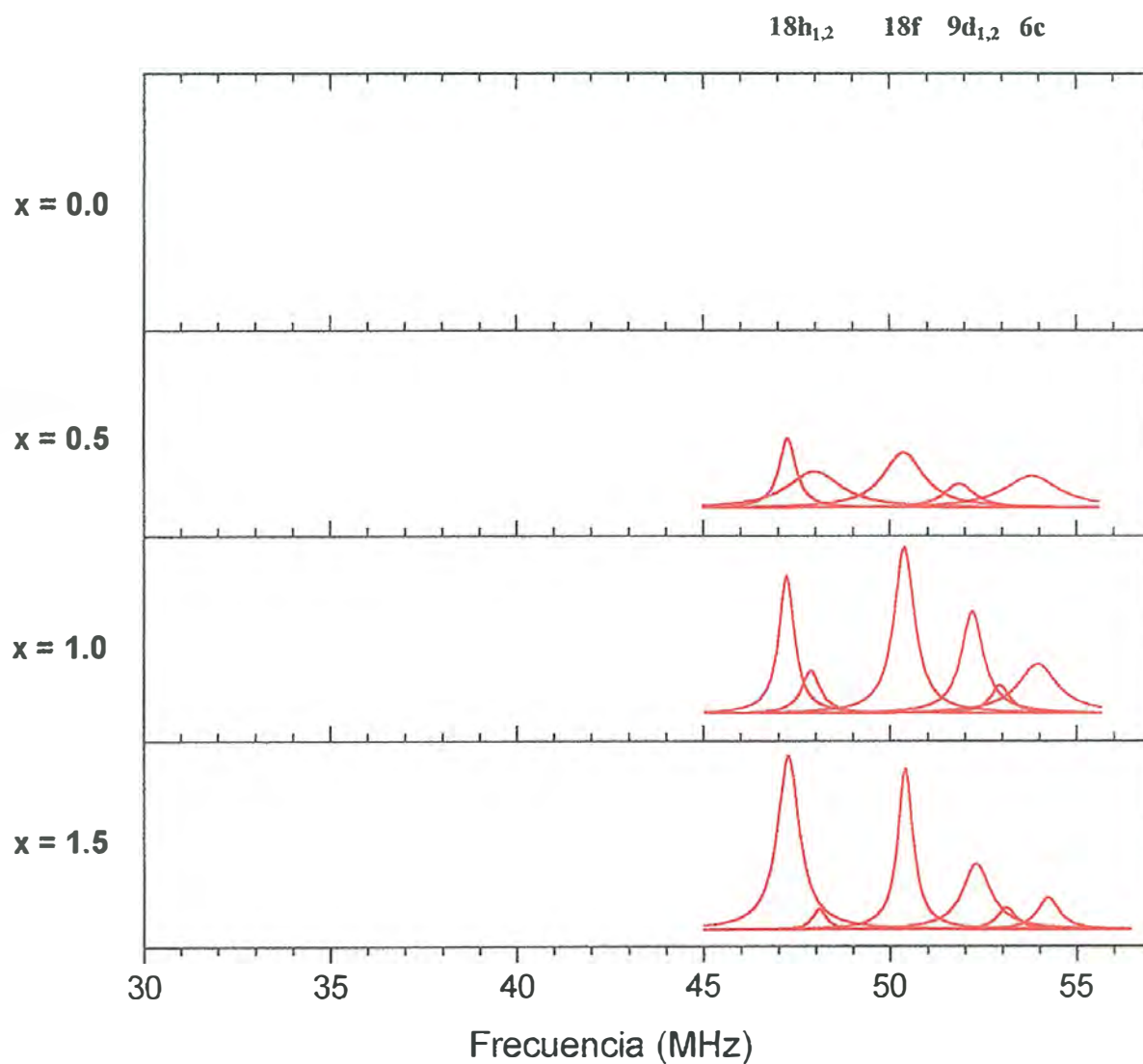


Fig (8). Evolución del espectro RMN de ⁵⁷Fe en la fase Ce₂Fe₁₇N_x, para x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5. En la parte superior se indican las posiciones para cada uno de los sitios cristalográficos no equivalentes de ⁵⁷Fe.

Tabla 3. Campos Hiperfinos de ^{57}Fe en $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (Región II)

Posición	x = 0.5		x = 1.0		x = 1.5	
	Frec (MHz)	B _{hf} (T)	Frec (MHz)	B _{hf} (T)	Frec (MHz)	B _{hf} (T)
Fe(18h)	37.13	26.99	37.05	26.93	36.97	26.88
Fe(18f)	38.46	27.96	38.95	28.31	38.4	27.92
Fe(9d)	41.25	29.99	41.36	30.07	41.57	30.22
Fe(6c)	46.19	33.58	46.25	33.62	46.25	46.25

Tabla 4. Campos Hiperfinos de ^{57}Fe en $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (Región III)

Posición	x = 0.5		x = 1.0		x = 1.5		
	Frec (MHz)	B _{hf} (T)	Frec (MHz)	B _{hf} (T)	Frec (MHz)	B _{hf} (T, 4.2K)	B _{Moss} (T, 15K) ^(*)
Fe(18h) ₁	47.26	34.36	47.23	34.33	47.27	34.36	31.4
Fe(18h) ₂	47.98	34.88	47.88	34.81	48.10	34.97	31.4
Fe(18f)	50.36	36.61	50.38	36.62	50.40	36.64	34.2
Fe(9d) ₁	51.85	37.69	52.20	37.95	52.30	38.02	36.7
Fe(9d) ₂	--	--	52.94	38.49	53.10	38.60	36.7
Fe(6c)	53.80	39.11	53.95	39.22	54.23	39.42	38.3

(*) ref. A.3

IV.3 Análisis del Espectro RMN de ^{145}Nd en el Sistema $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

El espectro RMN de ^{145}Nd en $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ y $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.0}$, Fig (1) /A.10/, está constituido de un septeto cuadrupolar bien resuelto y simétricamente distribuido con respecto a la transición central ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) correspondiente al spin nuclear $I = 7/2$.

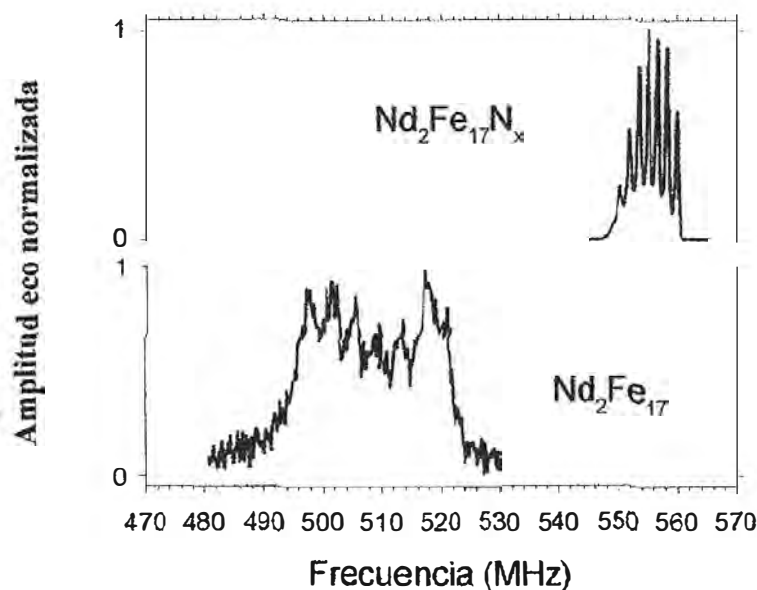


Fig (1). Espectro RMN-ecos de spin de ^{145}Nd en $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ y $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ a 4.2K /A.10/

IV.3.1 Determinación del Campo Hiperfino en el sitio de Nd

Se observa que con la nitrogenación además del enorme estrechamiento de las líneas cuadrupolares (menor desdoblamiento cuadrupolar) ocurre un corrimiento del espectro hacia frecuencias mayores (Fig 1 /A.10/). Debido a la simetría de los espectros, los valores de los campos magnéticos hiperfinos (CHF) en los sitios de Nd se determinan a partir de las posiciones de las líneas centrales (Tabla 1 /A.10/) y según la relación : $\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_{hf}$, donde

$$\frac{\gamma^{145}}{2\pi} = -1.42552 \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$$

Tabla 1. Frecuencia de resonancia ν_0 , campo hiperfino (B_{hf}), desdoblamiento cuadrupolar $\Delta\nu_Q$ y GCE (V_{ii}) para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ y $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.0}$. Para V_{pp}^{latt} ver texto /A.10/.

Compuesto	ν_0 (MHz)	B_{hf} (Tesla)	$\Delta\nu_Q$ (MHz)	V_{ii} (10^{20}Vm^{-2})	V_{pp}^{latt} (10^{20}Vm^{-2})
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	508.5	353.4	4.01	94.1	-35.6
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.0}$	555.0	385.7	1.64	38.5	-91.2

IV.3.2 Determinación del Gradiente de Campo Cristalino en el sitio de Nd

La componente del GCE en la dirección del CHF se expresa como : $V_{ii} = V_{ii}^{4f} + V_{ii}^{latt}$

Para V_{ii}^{4f} se puede asumir que es igual a la componente diagonal máxima en la dirección del CHF del ión Nd^{3+} obtenida por mediciones de haces atómicos : $|V_{zz}^{4f}| \approx 129.71 \times 10^{20} Vm^{-2}$.

El desdoblamiento cuadrupolar experimental Δv_q se obtiene a partir de la separación de las líneas simétricas próximas a ν_0 dentro del septeto y, la componente del gradiente del campo cristalino V_{ii} (GCE) en la dirección del CHF se calcula a partir de la relación

$$|V_{ii}| = \frac{2I(2I-1)\hbar\Delta v_q}{3e|Q_n|}, \text{ donde } |Q_n^{145}| = 0.247 \times 10^{-28} m^2 \text{ es el momento cuadrupolar nuclear de } ^{145}Nd.$$

Teniendo presente que la dirección de la anisotropía magnética en los compuestos Nd_2Fe_{17} y $Nd_2Fe_{17}N_{-3,0}$ está en el plano **a-b** perpendicular al eje-**c** [ref. A.6], los valores del GCE mostrados en la Tabla 1 /A.10/ corresponderán a : $V_{ii}(0N) = V_{pp}(0N) = 94.1 Vm^{-2}$ y $V_{ii}(3N) = V_{pp}(3N) = 38.5 Vm^{-2}$. Los valores de la componente V_{pp}^{latt} se muestran en la Tabla 1 /A.10/.

IV.3.3 Determinación del Parámetro de Campo Cristalino

Para obtener el parámetro A_2^0 a partir de los valores del GCE, se emplea la relación :

$$\frac{A_2^0}{V_{cc}^{latt}} = -4.6 \frac{Ka_0^{-2}}{10^{20} Vm^{-2}}, \text{ utilizada en estudios de Espectroscopía Mössbauer y que se}$$

considera constante para la serie 2 : 17 [ref. E.3]. Aquí, V_{cc}^{latt} es la componente de red del tensor GCE a lo largo del eje-**c** y se obtiene a partir de la ecuación de Laplace : $V_{cc}^{latt} = -2V_{pp}^{latt}$, donde *c* y *p* denotan las componentes a lo largo del eje-**c** y perpendicular a él respectivamente. Los resultados de este cálculo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Componente de red V_{cc}^{latt} del GCE y parámetro de campo cristalino A_2^0 en Nd_2Fe_{17} y $Nd_2Fe_{17}N_{-3,0}$

Compuesto	$V_{cc}^{latt} (10^{20} Vm^{-2})$	$A_2^0 (Ka_0^{-2})$	$\Delta A_2^0 (Ka_0^{-2})$	ΔA_2^0 por átomo de N
Nd_2Fe_{17}	71.2	-327.5	---	---
$Nd_2Fe_{17}N_{-3,0}$	182.4	-839.0	-511.5	-170.5

IV.3.4 Anisotropía Magnetocristalina

En la aproximación a primer orden y como fue definido en el Capítulo I, la relación entre la constante de anisotropía K_1 y el parámetro de campo cristalino A_2^0 está dada por :

$K_1 = -\frac{3}{2} \alpha_J \langle r^2 \rangle_{4f} A_2^0 \langle O_2^0 \rangle$. Para el caso de anisotropía uniaxial se tiene $K_1 > 0$ y como para

Nd^{3+} el coeficiente de Stevens de segundo orden es $\alpha_J < 0$ y el parámetro de campo cristalino es $A_2^0 < 0$ (Tabla 2), la dirección de fácil magnetización está sobre el plano **a-b** para los compuestos Nd_2Fe_{17} y $Nd_2Fe_{17}N_{-3.0}$. El crecimiento negativo del parámetro A_2^0 en el proceso de nitrogenación, en un factor ~ 2.5 , da origen a una anisotropía planar mucho mayor en el compuesto nitrado $Nd_2Fe_{17}N_{-3.0}$ en relación al compuesto sin nitrar Nd_2Fe_{17} .

Por tanto, la presencia de N intersticial en el compuesto $Nd_2Fe_{17}N_x$ no produce cambio de dirección de la anisotropía magnética inicialmente planar en Nd_2Fe_{17} sino que refuerza su magnitud en el plano.

IV.4 Análisis de los Espectros RMN de ^{147}Sm y ^{149}Sm en el Sistema $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

Los espectros RMN de ^{147}Sm (14.97 %) y ^{149}Sm (13.83 %) en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ y $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$, Fig (1) y (2) /D.2/, están constituidos de septetos cuadrupolares bien resueltos y simétricamente distribuidos con respecto a la transición central ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) correspondiente al spin nuclear $I=7/2$ para ambos isótopos. Esa simetría indica la presencia de un gradiente de campo eléctrico GCE axial en el sitio de Sm, tanto en el compuesto puro como en el nitrogenado.

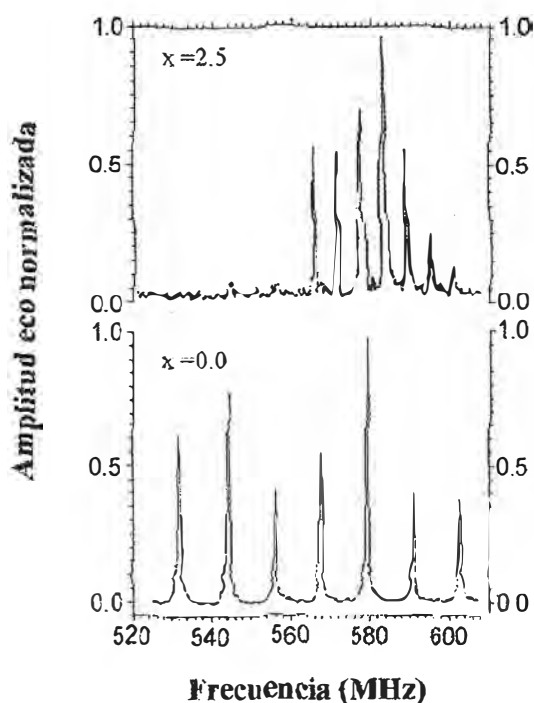


Fig (1). Espectro RMN-ecos de spin de ^{147}Sm en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ y $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ a 4.2K /D.2/

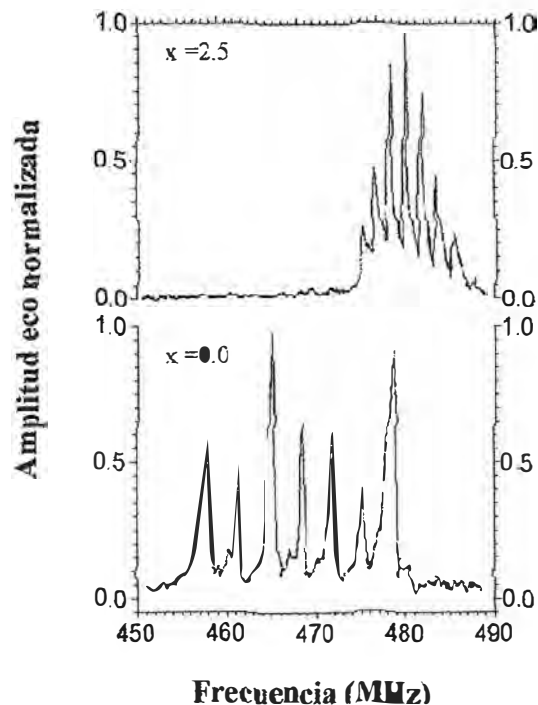


Fig (2). Espectro RMN-ecos de spin de ^{149}Sm en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ y $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ a 4.2K /D.2/

La Fig (3) /D.1/ muestra el espectro RMN-ecos de spin de ^{147}Sm en el compuesto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ para varias concentraciones de nitrógeno : $x = 0.0, 0.4, 1.2, 2.0$ y 2.5 . Para los casos extremos, las posiciones de las líneas centrales y sus desdoblamiento cuadrupolares se muestran en la Tabla 1 /D.2/.

En materiales ferromagnéticos la señal RMN se debe principalmente a la movilidad de las paredes de los dominios, que se traduce en el incremento de la potencia de excitación rf y del campo de rf efectivo $h_1 = \eta h_1$. Usualmente, los centros de las paredes de dominios poseen los más elevados factores de aumento de señal de excitación rf η y los más cortos tiempos de relajación (τ). Por ello, en el caso de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ los núcleos en los centros de las paredes de los dominios (DWC) con los momentos de Sm en el plano perpendicular al eje-c son más fácilmente excitables. Sin embargo, en materiales microscópicamente inhomogéneos como $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ existe una notable diferencia entre las anisotropías locales de los sitios de Sm con diferente contenido local de N, lo cual puede dar origen a una nueva estructura de dominios con

mayor densidad de paredes. En consecuencia, los bordes de paredes de dominios (DWE) son más frecuentes y los núcleos allí presentes son más fácilmente excitables. En los bordes de pared de dominios (DWE) los momentos de Sm están en la dirección del eje-c. Las mediciones de tiempos de relajación para $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ y $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ ($50\mu\text{s}$ y $300\mu\text{s}$ respectivamente) verifican esta identificación del origen de las resonancias de Sm en estos sistemas.

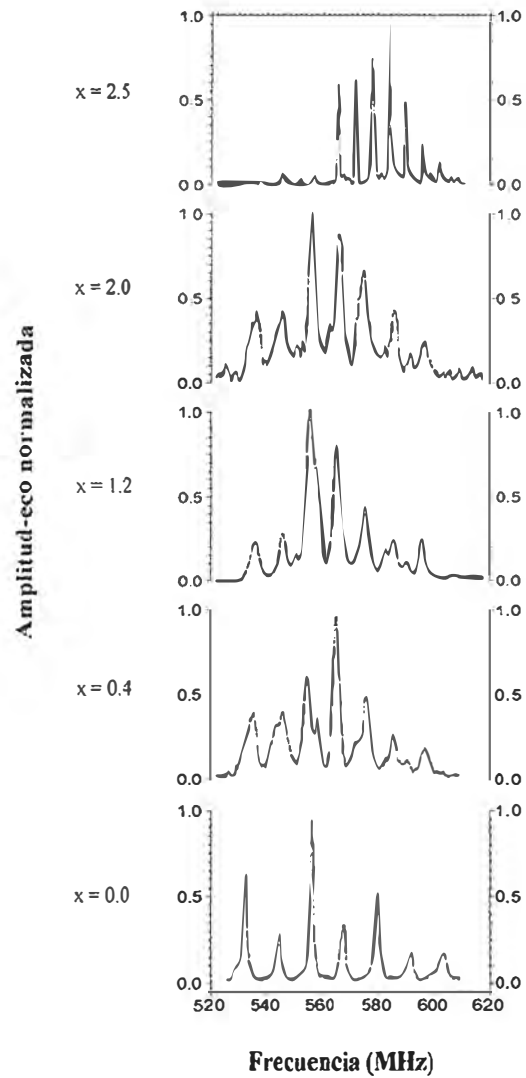


Fig (3). Espectro RMN de ^{147}Sm en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ a 4.2K /D. I/

Para analizar la evolución de los espectros conforme se incrementa la concentración de intersticiales N recordemos primero que el septeto cuadrupolar bien definido de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, debido a su anisotropía magnética planar, se origina en los centros de paredes de dominios in-plane donde los momentos magnéticos de Sm están en el plano a-b perpendicular al eje-c.

Cuando se inicia la nitrogenación, los sitios de Sm con 0N y 1N (9e) próximos vecinos son los más probables. Sin embargo, la presencia de la carga eléctrica adicional debido a los átomos de N limita la movilidad de las paredes, pues actúan como sitios de anclaje de las paredes, haciendo inobservable su señal de RMN [ref. D.2]. El espectro correspondiente a $x = 0.4$ indica la presencia de dos sub-espectros. El más intenso obviamente corresponde a los sitios de Sm con 0N en los sitios intersticiales 9e. El septeto más débil probablemente corresponde a sitios de Sm con 2N en los sitios 9e. La razón propuesta es que para este caso la distribución más simétrica de cargas eléctricas intersticiales facilita la movilidad de las paredes. A más alta concentración de N, estos septetos parecen coexistir con un ligero desplazamiento hacia altas frecuencias y ensanchamiento de líneas. Sorprendentemente, a la más alta concentración de N sólo se observa un septeto a más alta frecuencia, de líneas cuadrupolares estrechas correspondientes a una simetría axial local y gradiente de campo eléctrico más pequeño. Este último septeto se asocia a Sm con 3N en los sitios intersticiales 9e y proviene de núcleos en los bordes de las paredes de dominios donde los momentos de Sm son paralelos al eje-c.

Una observación más detallada de los espectros para $x = 0.0$ y $x = 0.4$ indica que el septeto para $x = 0.0$ no está exactamente reproducido en $x = 0.4$. Como señalamos antes, en $x = 0.4$ existen 2 septetos. El más intenso, cuyo centro es muy cercano al correspondiente a $x = 0.0$, tiene líneas cuadrupolares más comprimidas (GCE más pequeño). Se atribuye este cambio cualitativo del espectro cuadrupolar y su estabilidad a mayores concentraciones de N ($x = 1.2, 2.0$) al cambio gradual en la dirección de los momentos magnéticos de Sm : del plano **a-b** hacia el eje-c [ref. D.1]. Así, se propone para $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{0.4}$ una estructura magnética cónica con $\theta \sim 26^\circ$ (ángulo que forman los momentos magnéticos en el sitio de Sm con el eje-c), con una ligera disminución del campo hiperfino (~ 1.10 T) en relación al de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (CHF ~ 323 T).

IV.4.1 Determinación del Campo Hiperfino en el sitio de Sm

Se observa que con la nitrogenación además del enorme cambio del desdoblamiento cuadrupolar ocurre un corrimiento del espectro hacia frecuencias mayores (Fig 1 /D.2/ y Fig 2 /D.1/). Debido a la simetría de los espectros, los valores de los campos magnéticos hiperfinos (CHF) en los sitios de Sm (Tablas 2 y 3 /D.2/) se determinan a partir de las posiciones de las líneas centrales (Tabla 1 /D.2/, línea 4) y según la relación : $\nu = Cg_n B_{hf}$, donde $C = 7.6231 \text{ MHzT}^{-1}$ y $g_n^{147} = -0.2306$. Teniendo en cuenta los diferentes radios nucleares de ambos isótopos se utiliza las constantes de Landé nucleares g_n corregidas por la razón de constantes hiperfinas $A^{147}/A^{149} = 1.21302$, según : $g_n^{149} = g_n^{147} \left(\frac{A^{149}}{A^{147}} \right) = -0.1901$.

Tabla 1. Posiciones de las líneas de resonancia de ^{147}Sm y ^{149}Sm en los compuestos $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ y $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ /D.2/

Compuesto	Isótopo	Posiciones de las líneas de resonancia (MHz)						
		1	2	3	4	5	6	7
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	^{147}Sm	532.2	544.2	556.2	568.3	580.3	592.3	604.3
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	^{149}Sm	458.0	461.6	465.0	468.5	471.9	475.3	478.8
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$	^{147}Sm	564.6	570.5	576.4	582.2	588.1	594.0	599.9
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$	^{149}Sm	475.1	476.7	478.3	480.0	481.7	483.4	485.1

El incremento del CHF en 7.9 T con la nitrogenación corresponde a una disminución del campo hiperfino transferido (CHFT) de signo opuesto al campo producido por el momento local debido a los electrones 4f, en forma análoga al corrimiento del CHF observado para el caso del compuesto $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

Tabla 2. Posiciones de las líneas centrales de resonancia (ν_0), valores de los campos hiperfinos CHF, de los desdoblamientos cuadrupolares $\Delta\nu_q$ y los correspondientes gradientes de campo eléctrico $|V_{ii}|$ en la dirección de los campos hiperfinos en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ /D.2/

Isótopo	ν_0 (MHz)	CHF (T)	$\Delta\nu_q$ (MHz)	$ V_{ii} $ (10^{20}Vm^{-2})
^{147}Sm	568.30	323.28	12.017	262.58
^{149}Sm	468.50	323.28	3.467	262.14

Tabla 3. Posiciones de las líneas centrales de resonancia (ν_0), valores de los campos hiperfinos CHF, de los desdoblamientos cuadrupolares $\Delta\nu_q$ y de las componentes de gradiente de campo eléctrico $|V_{ii}|$ en la dirección del campos hiperfino en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ /D.2/

Isótopo	ν_0 (MHz)	CHF (T)	$\Delta\nu_q$ (MHz)	$ V_{ii} $ (10^{20}Vm^{-2})
^{147}Sm	582.20	331.19	5.875	128.37
^{149}Sm	480.00	331.20	1.667	126.04

En un experimento a campo externo cero, el campo magnético efectivo B_{eff} en el núcleo de Sm se expresa así : $B_{\text{eff}} = B_{\text{hf}} + B_{\text{loc}}$ donde B_{loc} es la contribución local del orden de 1T y B_{hf} es el campo hiperfino (CHF) expresado como : $B_{\text{hf}} = B_c + B_{\text{Af}} + B_{\text{hff}}$ donde B_c es el

término que se origina de la polarización de los electrones de coraza y de conducción debido al momento de spin del átomo, B_{4f} es el campo de los electrones 4f y B_{hf} es la contribución a la polarización debido a los átomos vecinos llamado 'campo hiperfino transferido' (CHFT). La contribución orbital B_{4f} es dominante y positiva con respecto a las direcciones de los momentos de Fe. La contribución B_{hf} de los átomos de Fe vecinos es de signo opuesto a B_{4f} .

Los mayores valores de los CHF's para los septetos asignados al entorno con 2N y 3N e iguales a 327.1 T y 331.2 T respectivamente (ver Tabla 4 /D.1/), corresponden a una disminución del CHFT con el número de átomos de N vecinos, efecto similar al observado en el sistema $Y_2Fe_{17}N_x$.

Tabla 4. Posiciones de las líneas centrales, desdoblamiento cuadrupolar y campos hiperfinos obtenidos a partir del espectro RMN de ^{147}Sm en $Sm_2Fe_{17}N_x$ /D.1/

Sistema	ν_0 (MHz)	B_{hf} (T)	$\Delta\nu_q$ (MHz)	Contenido local de N
Sm_2Fe_{17}	568.0	323.1	12.0	0
$Sm_2Fe_{17}N_{0.4}$ Septeto principal	565.8	321.9	10.40	0
$Sm_2Fe_{17}N_{1.2}$ Septeto principal	566.0	322.0	10.20	0
$Sm_2Fe_{17}N_{1.2}$ Septeto secundario	575.0	327.1	7.70	2
$Sm_2Fe_{17}N_{2.0}$ Septeto principal	566.3	322.1	10.20	0
$Sm_2Fe_{17}N_{2.5}$	582.2	331.2	5.875	3

IV.4.2 Determinación del Gradiente de Campo Cristalino en el sitio de Sm

El desdoblamiento cuadrupolar $\Delta\nu_q$ se obtiene a partir de la separación de las líneas simétricas dentro del septeto y la componente del gradiente del campo cristalino V_{ii} (GCE) a lo largo del CHF se calcula a partir de

$$|V_{ii}| = \frac{2I(2I-1)h\Delta\nu_q}{3e|Q_n|} \dots\dots\dots(1)$$

Para este cálculo se emplea el momento cuadrupolar nuclear: $Q_n^{147} = -0,265b$ ($b = 10^{-28} m^2$) y la razón de constantes hiperfinas cuadrupolares: $B^{147}/B^{149} = -3,4602$, según: $\frac{Q_n^{149}}{Q_n^{147}} = \frac{B^{149}}{B^{147}}$.

Los valores obtenidos para las variables físicas que deseamos analizar, CHF, ΔV_q y $|V_{pp}|$ se listan en la Tablas 2 y 3 /D.2/ para Sm_2Fe_{17} y $Sm_2Fe_{17}N_{2,5}$ respectivamente.

El gradiente de campo eléctrico (GCE) en el núcleo de samario se origina principalmente a partir de la distribución no esférica de la densidad electrónica 4f del ión padre, así como de la no esfericidad producida, por la presencia de átomos cercanos en la red, en la densidad electrónica 6p y 5d del ión padre. La componente diagonal del GCE a lo largo de la dirección del CHF se expresa como

$$V_{ii} = V_{ii}^{4f} + V_{ii}^{latt} \dots\dots\dots(2)$$

donde $i = c$, para la componente sobre el eje-c; $i = p$, para la componente sobre el plano basal.

Tabla 5. Desdoblamientos cuadrupolares, GCE y dirección de la anisotropía magnetocristalina ($i = p$: planar, $i = c$: axial, θ = desviación del eje-c) obtenidos a partir del espectro cuadrupolar RMN de ^{147}Sm en $Sm_2Fe_{17}N_x$ ($x = 0.0, 0.4, 1.2, 2.0, 2.5$) /D.1/.

Sistema	ΔV_q (MHz)	V_{ii} ($10^{20} Vm^{-2}$)	$V_{ii}(latt)$ ($10^{20} Vm^{-2}$)	Dirección de Anisotropía (i)	Contenido local de N
Sm_2Fe_{17}	12.0	-262.0	-13	p	0
$Sm_2Fe_{17}N_{0.4}$ Septeto principal	10.40	-227.0	+22	$\theta \sim 26^\circ$	0
$Sm_2Fe_{17}N_{1.2}$ Septeto principal	10.20	-223.0	+26	c	0
$Sm_2Fe_{17}N_{1.2}$ Septeto secundario	7.70	-168.0	+81	c	2
$Sm_2Fe_{17}N_{2.0}$ Septeto principal	10.20	-223.0	+26	c	0
$Sm_2Fe_{17}N_{2.5}$	5.875	-127.1	+122	c	3

Para obtener el valor de V_{ii}^{latt} se tiene que sustraer la contribución V_{ii}^{4f} del valor experimental V_{ii} , teniendo presente que la contribución V_{ii}^{4f} es dominante y negativa : $V_{ii}^{4f} < 0$ y $|V_{ii}^{4f}| > |V_{ii}^{latt}|$ lo que determina el signo negativo del GCE medido (ver Tabla 5 /D.1/).

La relación entre las componentes axial y planar de la componente de red V_{ii}^{latt} será :

$$V_{cc}^{latt} = -2V_{pp}^{latt} \dots\dots\dots(3)$$

A continuación, mostramos el método experimental RMN en la determinación de V_{cc}^{latt} que emplea la diferencia entre las separaciones cuadrupolares de los espectros de Sm_2Fe_{17} (AMC planar) y $Sm_2Fe_{17}N_{1,2}$ (AMC axial) en los sitios de Sm con 0N vecinos (Fig 3 /D.1/). Así, a partir de las ecuaciones (2) y (3), y teniendo en cuenta que V_{ii}^{4f} es dominante y negativa, se tiene:

- Para el septeto cuadrupolar principal del espectro de la Fig (3) /D.1/ con $x = 1.2$ correspondiente a sitios de Sm con 0N como vecinos y anisotropía axial a lo largo del eje-c, la componente principal del GCE será : $V_{cc}^{0N}(Sm_2Fe_{17}N_{1,2}) = V_{cc}^{latt}(0N) + V_{zz}^{4f}$ y,
- Para $x = 0.0$, correspondiente a sitios de Sm con 0N como vecinos y anisotropía planar, la componente principal del GCE será: $V_{pp}(Sm_2Fe_{17}) = -\frac{1}{2}V_{cc}^{latt}(Sm_2Fe_{17}) + V_{zz}^{4f}$.

Para obtener la contribución de la red al GCE en la dirección del eje-c sustraemos ambas expresiones, resultando: $\frac{3}{2}V_{cc}^{latt}(0N) = V_{cc}^{0N}(Sm_2Fe_{17}N_{1,2}) - V_{pp}(Sm_2Fe_{17})$. Luego, al reemplazar datos de la Tabla 4 /D.1/: $V_{cc}^{0N}(Sm_2Fe_{17}N_{1,2}) = -223 \times 10^{20} Vm^{-2}$ y $V_{pp}(Sm_2Fe_{17}) = -262 \times 10^{20} Vm^{-2}$, resulta : $V_{cc}^{latt}(0N) = +26 \times 10^{20} Vm^{-2}$. Además, para V_{zz}^{4f} se obtiene : $V_{zz}^{4f} = -249 \times 10^{20} Vm^{-2}$, que es ~20% mayor al valor ($211 \times 10^{20} Vm^{-2}$) obtenido por mediciones de haces atómicos.

Las contribuciones de la red al GCE (V_{cc}^{latt}) en los sitios de Sm con 2N y 3N vecinos se obtienen al sustraer V_{zz}^{4f} de los valores experimentales del GCE (V_{ii}) para el septeto secundario con $x = 1.2$ y para el septeto principal con $x = 2.5$ respectivamente, los resultados se muestran en la Tabla 5 /D.1/.

IV.4.3 Cambio de la Anisotropía Magnetocristalina por la Nitrogenación

Cálculos de estructuras de bandas muestran que en muchos compuestos intermetálicos TR-MT la contribución principal al GCE y al coeficiente de campo cristalino A_2^0 se debe a la distribución de carga 5d y 6p del ión padre, modificados por la presencia de átomos próximos vecinos en la red. No obstante, en algunos sistemas (como Gd-MT) la relación de proporcionalidad de A_2^0 a V_{cc}^{lnt} y su signo se conservan, se asume que esto también sucede en el sistema $Sm_2Fe_{17}N_x$ [ref. D.2].

En la aproximación a primer orden y como fue definido en el Capítulo I, la relación entre la constante de anisotropía K_1 y el parámetro de campo cristalino A_2^0 está dada por :

$$K_1 = -\frac{3}{2}\alpha_J \langle r^2 \rangle_{4f} A_2^0 \langle O_2^0 \rangle$$
. Para el caso de anisotropía uniaxial se tiene $K_1 > 0$ y como para Sm^{3+} el coeficiente de Stevens de segundo orden es $\alpha_J > 0$, es necesario $A_2^0 < 0$ para tener una anisotropía uniaxial con la dirección de fácil magnetización a lo largo del eje-c.

Para obtener el parámetro A_2^0 a partir de los valores del GCE, se emplea la relación :

$$\frac{A_2^0}{V_{cc}^{lnt}} = -4.6 \frac{Ka_0^{-2}}{10^{20} Vm^{-2}}$$
, utilizada en estudios de Espectroscopía Mössbauer y que se considera constante para la serie 2 : 17 [ref. E.3]. Aquí, V_{cc}^{lnt} es la componente de red del tensor GCE a lo largo del eje-c.

Tabla 6. Coeficiente de campo cristalino A_2^0 de Sm en $Sm_2Fe_{17}N_x$

Contenido local de N	$A_2^0 (Ka_0^{-2})$		$\Delta A_2^0 (Ka_0^{-2})$	ΔA_2^0 por átomo de N
	SIC-LSDA ^(a)	RMN, 4.2 K		
0N	-107.8	-119.6	---	---
2N	---	-372.6	-253.0	-126.5
3N	-665.3	-561.2	-441.6	-147.2

(a) ref. D.3

Considerando los valores de V_{cc}^{lnt} mostrados en la Tabla 5, los coeficientes de campo cristalino A_2^0 resultan ser $-119 Ka_0^{-2}$ para 0N, $-372.6 Ka_0^{-2}$ para 2N y $-561.2 Ka_0^{-2}$ para 3N como vecinos más cercanos al sitio de Sm. Con respecto al valor de A_2^0 para 0N, la contribución de 2N y 3N incrementan su valor absoluto en $253 Ka_0^{-2}$ y $441.6 Ka_0^{-2}$

respectivamente. Los valores absolutos de ΔA_2^0 expresados por átomo de N aumentan de $126.5 \text{ K}\text{\AA}_0^{-2}$ para 2N a $147.2 \text{ K}\text{\AA}_0^{-2}$ para 3N. Estos resultados se muestran en la Tabla 6.

Los valores del coeficiente de campo cristalino A_2^0 para Sm, obtenidos a partir de los valores de la componente de red V_{cc}^{lan} , son negativos y muestran un incremento en un factor ~ 5 en los sitios de Sm con 3N vecinos con respecto a su valor con 0N, lo cual indica una transición magnética de la dirección de su campo de anisotropía magnetocristalina del plano a-b (para $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) hacia el eje-c (para $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$).

Por tanto, la presencia de N intersticial produce un cambio de dirección de la anisotropía magnética inicialmente planar en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ hacia el eje-c, resultando una anisotropía magnética axial y mucho más intensa en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$, características que lo hacen ideal para sus aplicaciones tecnológicas como magneto duro.

IV.5 Estudio RMN del Sistema $Gd_2Fe_{17}N_x$

Las mediciones RMN en campo magnético externo cero a 4.2 K efectuadas por R. Sarthour y colaboradores [ref. E.1] para el estudio de los efectos de la difusión de N en el sistema Gd_2Fe_{17} de estructura romboédrica (ROM) comprende dos rangos: 40 - 70 MHz y 100 - 270 MHz. Las muestras estudiadas de $Gd_2Fe_{17}N_x$ poseen concentraciones nominales para $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ y 3.0 .

El espectro RMN para $Gd_2Fe_{17}N_x$ así como el ajuste que proponemos se muestran en la Fig (1) /E.1/. Las líneas a 47 MHz y 218 MHz se asignan a la fase α -Fe y trazas de Co las cuales precipitan en el curso de la nitrogenación. Las trazas de Co siempre están presentes como impurezas en Fe a muy baja concentración, pero la señal RMN de ^{59}Co es alrededor de 10^5 veces mayor de la que produciría una masa igual de Fe. La presencia de las fases precipitadas α -Fe y Co se observan a partir de $x = 0.5$.

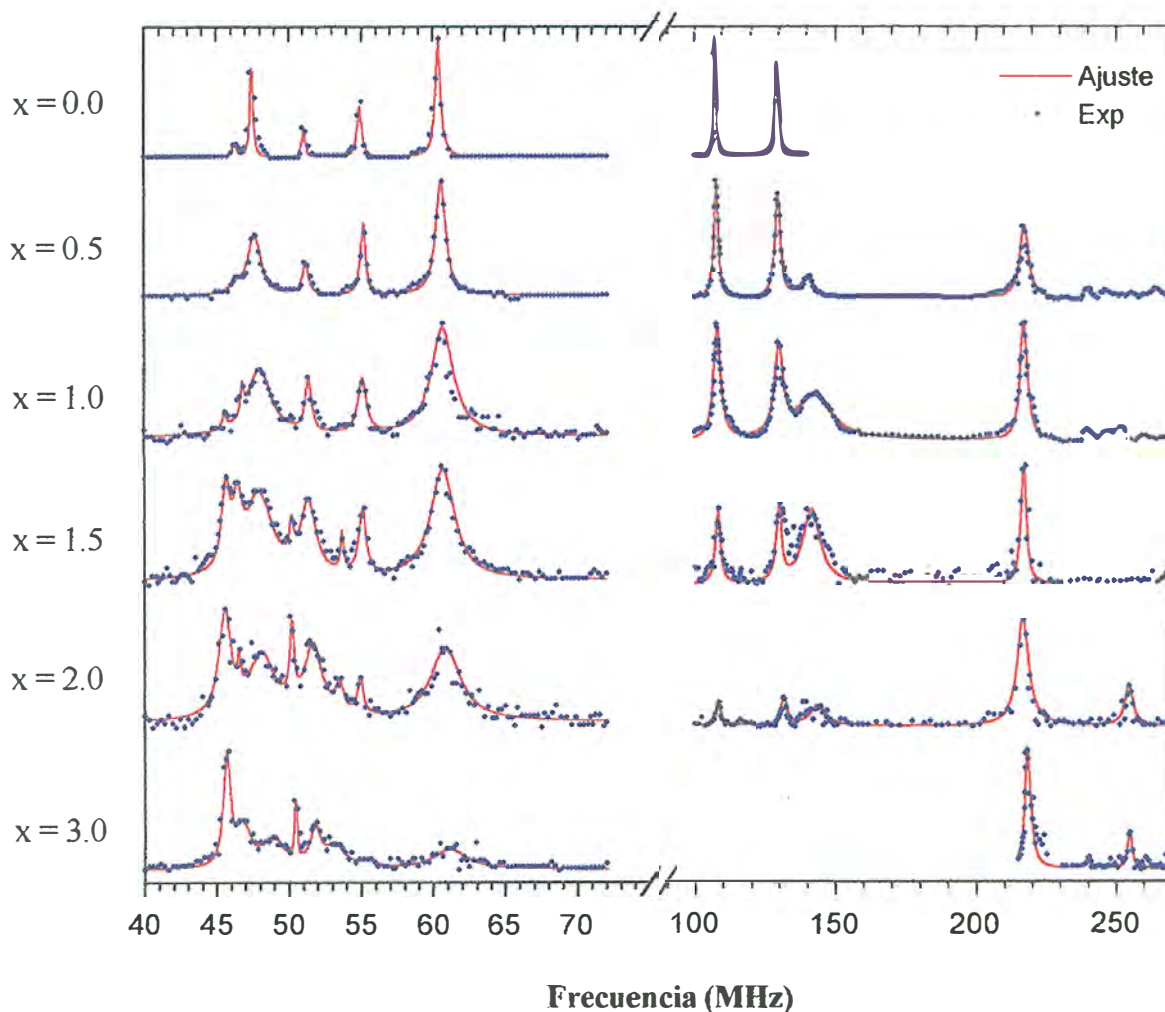


Fig (1). Espectro RMN a 4.2K de $Gd_2Fe_{17}N_x$ con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ y 3.0 E.1/

En el ajuste de espectros, Fig (2), proponemos dos grupos de líneas resonantes correspondientes a

- Primer Grupo, en el rango de 47 - 55 MHz, el cual se asigna a las resonancias de Fe, de acuerdo al estudio por Espectroscopía Mössbauer efectuado en compuestos $Gd_2Fe_{17}N_x$ [ref. A.3].
- Segundo Grupo, en el rango de 55 - 260 MHz y las líneas a 45.7 MHz y 50.5 MHz, se propone que corresponden a resonancias de Gd, como será discutido inmediatamente después. La asignación a Gd de la línea a 45.7 MHz, presente a partir de $x = 1.0$, se apoya en el hecho de su fuerte incremento en intensidad en el curso de la nitrogenación.

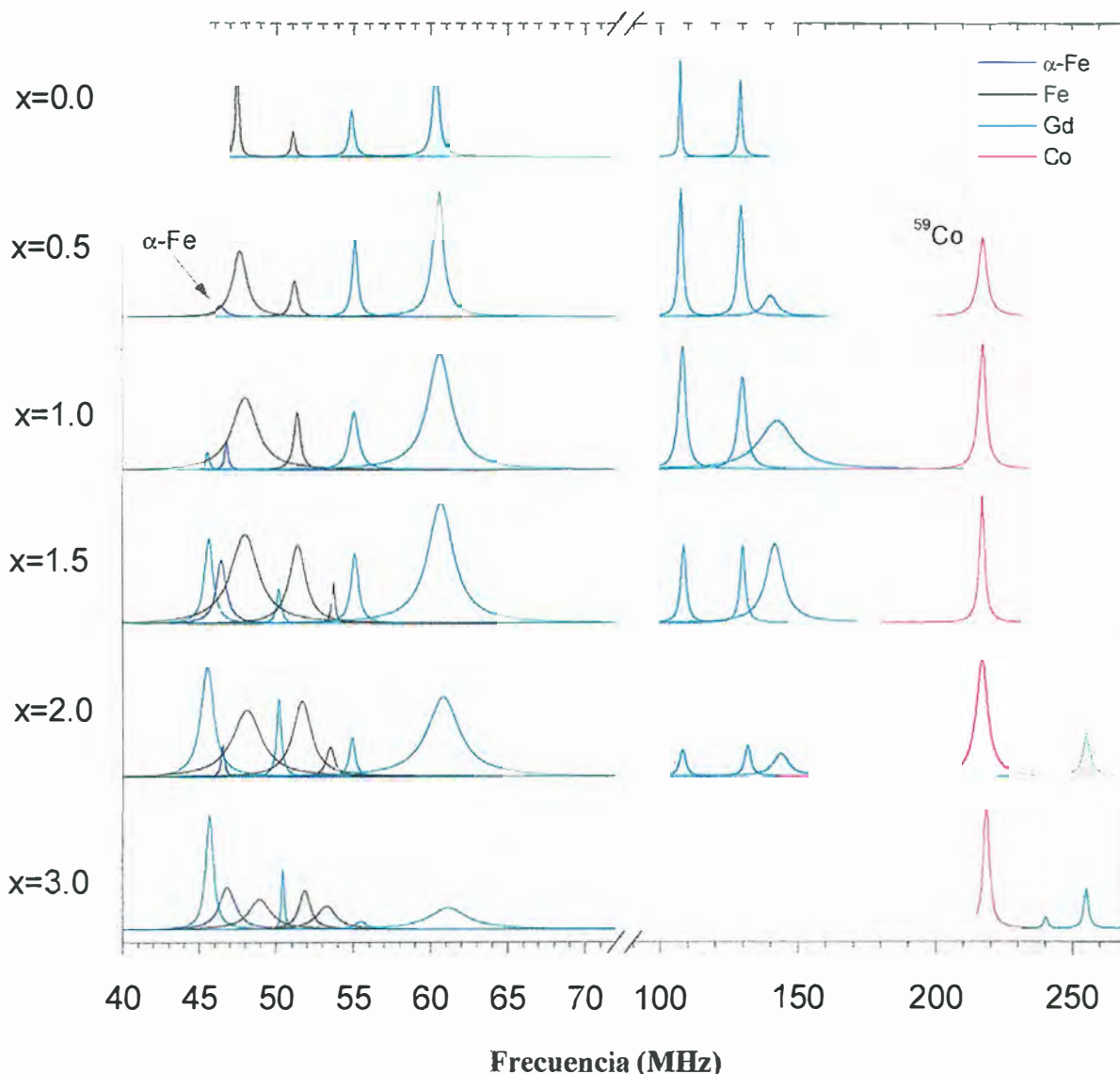


Fig (2). Descomposición espectral de la señal RMN para el compuesto $Gd_2Fe_{17}N_x$ con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ y 3.0 . Las líneas en negro corresponden a Fe, la línea azul a α -Fe, la línea magenta a Co y las líneas verdes a Gd.

Para $x = 0.0$, el ajuste propuesto consta de 6 líneas lorentzianas, las cuales se mantienen durante todo el proceso de nitrogenación. A partir de $x = 0.5$ aparece una línea ancha a ~ 145 MHz que proponemos corresponde a una fase intermedia en $Gd_2Fe_{17}N_x$, de naturaleza análoga al de la Región II observada en el espectro RMN de ^{57}Fe en $Ce_2Fe_{17}N_x$. La intensidad de esta fase se incrementa hasta $x = 1.5$ y disminuye rápidamente a partir de $x = 2.0$. Desde $x = 1.0$ y $x = 1.5$ aparecen las líneas 45.7 MHz y 53.5 MHz respectivamente, que se mantienen junto a las líneas originales hasta $x = 3.0$. Finalmente, en $x = 3.0$, se observa la presencia de un par de líneas que proponemos corresponden a Gd : una ~ 240 MHz y la otra a 255 MHz, esta última ya presente para $x = 2.0$

IV.5.1 RMN de ^{155}Gd y ^{157}Gd en $Gd_2Fe_{17}N_x$

Existen dos isótopos de Gadolinio, ^{155}Gd ($\gamma / 2\pi = -1.3111$ Mhz / Tesla, 14.73 %) y ^{157}Gd ($\gamma / 2\pi = -1.7077$ Mhz / Tesla, 15.68 %), con $I = 3/2$ que producen señales RMN. En el compuesto $Gd_2Fe_{17}N_x$ se esperan entonces líneas RMN correspondientes a dos tripletes de líneas simétricas, uno para cada isótopo, en el caso en que las interacciones cuadrupolares fueran menores, por lo menos en un orden de magnitud, a las magnéticas [ref. A.9]. Pero, mediciones de Espectroscopía Mössbauer en sitios de Gd [ref. E.3] y cálculos teóricos FLMTO [ref. E.2] indican que para ^{155}Gd en $Gd_2Fe_{17}N_x$ la magnitud de la interacción cuadrupolar es comparable y hasta mayor que la de su interacción magnética. En consecuencia, el espectro RMN que se espera es muy complejo, donde las líneas de resonancia ya no se presentan en forma simétrica y las intensidades relativas no siguen reglas de transición simples [ref. E.2]. En principio, es probable que ocurran hasta seis transiciones.

Debido a la falta de información experimental en los rangos de frecuencias (en MHz) $\nu < 40$ y $70 < \nu < 100$, efectuamos la hipótesis siguiente, que luego es confirmada su validez por la consistencia de los resultados obtenidos comparados con otras mediciones experimentales y teóricas

Para Gd en Gd_2Fe_{17} consideramos que se observan sólo un par de líneas para ambos isótopos de Gd, a (54.9 Mhz, 107.4 MHz) para ^{155}Gd y a (60.4 MHz, 129.4 MHz) para ^{157}Gd . Ver Fig (3) y Tablas 1.1 y 1.2.

Para $x = 3.0$, se observa el par de líneas (240.2 MHz, 255.1 MHz) que proponemos corresponden al desplazamiento del par (107.4 MHz, 129.4 MHz). También se observa la presencia de dos líneas intensas y muy localizadas al extremo inferior del espectro a 45.7 MHz y 50.5 MHz que según nuestra asignación (Fig 3) corresponde al desplazamiento, por incremento de la interacción cuadrupolar, del par (54.9, 60.4).

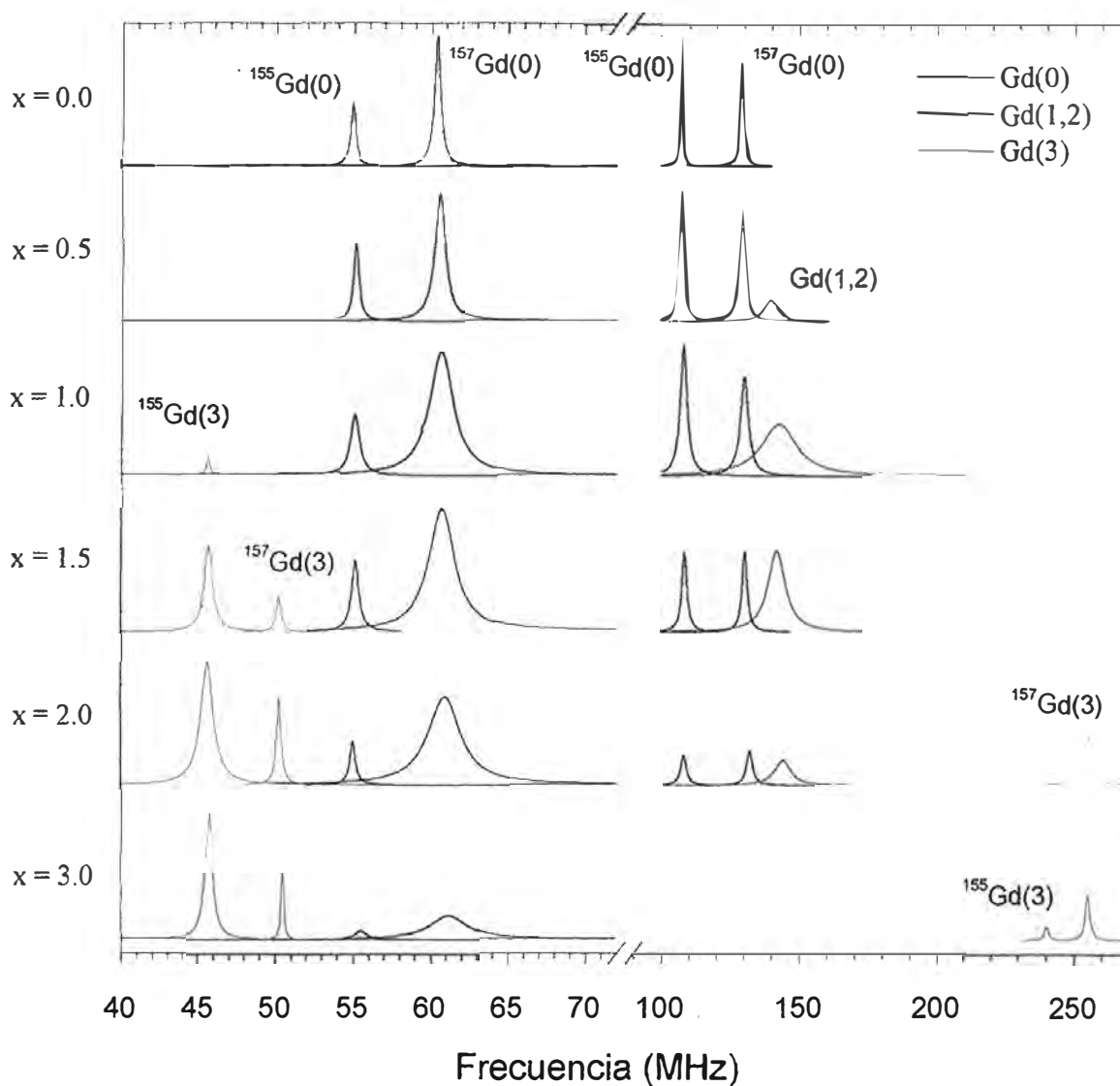


Fig (3). Descomposición espectral de la señal RMN de ^{155}Gd y ^{157}Gd en el compuesto $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ y 3.0 . Las líneas en azul corresponden a Gd rodeado de 0N, la línea verde a Gd rodeado de 1 ó 2 N y las líneas rojas a Gd rodeado por 3N.

Tabla 1.1. Frecuencias RMN de ^{155}Gd y ^{157}Gd en $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

x	^{155}Gd		^{157}Gd	
0.0	54.90	107.38	60.35	129.35
0.5	55.15	107.58	60.54	129.46
1.0	55.09	108.10	60.65	130.00
1.5	55.10	108.20	60.66	130.21
2.0	54.95	108.30	60.85	132.00
3.0	55.50	---	61.70	---

Tabla 1.2. Frecuencias RMN de ^{155}Gd y ^{157}Gd en $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

x	^{155}Gd		^{157}Gd	
	0.0	---	---	---
0.5			---	---
1.0	45.57		---	---
1.5	45.65	---	50.20	---
2.0	45.57	---	50.22	255.00
3.0	45.70	240.19	50.46	255.10

IV.5.1.1 Campo Hiperfino en el sitio de Gd

El campo hiperfino en el sitio de Gd se expresa como : $B_{hf} = B_c + B_{4f} + B_{hf}$, donde B_c es la contribución de coraza debido al momento de spin del átomo, B_{4f} es el campo de los electrones 4f y B_{hf} es el campo hiperfino transferido (CHFT). Si la componente orbital del momentum angular de la capa 4f es $L \neq 0$, la contribución orbital $B_{4f(L)}$ es dominante y positiva con respecto a las direcciones de los momentos de Fe. La contribución B_{hf} de los átomos de Fe vecinos es de signo opuesto a B_{4f} . En el caso de Gd, el momentum angular orbital de la capa 4f es $L = 0$, es decir $B_{4f(L)} = 0$, por tanto el CHF en el sitio de Gd corresponderá al valor $B_{hf} = B_{4f(S)} + B_{hf}$.

Cálculos teóricos de bandas de energía electrónica FLMTO y ASW-ASA [ref. E.2] y mediciones experimentales mediante Espectroscopía por Efecto Mössbauer [ref. E.3] muestran que el CHF en el sitio de Gd en el sistema $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ disminuye con la nitrogenación, cuando x va de 0.0 a 3.0, de manera similar al CHF en el sitio de Y en el compuesto $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Los valores de campo hiperfino en el sitio de Gd en el compuesto $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, obtenidos por los cálculos teóricos ASW-ASA y FLMTO, que consideran estructuras locales y de banda, están en buen acuerdo entre sí (ver Tabla 2), dando muestra de la consistencia de los resultados. Elegimos como valor teórico de CHF al promedio de los valores teóricos obtenidos por ambas técnicas y lo denotamos por $|B_{hf}|$, ver Tabla 2.

Tabla 2. Campo hiperfino B_{hf} (Tesla) en el sitio de Gd, mostrando los valores obtenidos por distintas técnicas teóricas [ref. E.2] y el valor teórico promedio $|B_{hf}|$

Compuesto	ASW-ASA	FLMTO	$ B_{hf} $
$\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$	-57.6	-63.8	60.7
$\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.0}$	-39.1	-40.9	40.0

La Fig (4) muestra un esquema que representa el espectro cuadrupolar RMN que proponemos para ^{155}Gd y ^{157}Gd en $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Las líneas de menor tamaño corresponden al espectro real de la Fig (3), las líneas de mayor tamaño representan líneas centrales de resonancia

obtenidas a partir de los valores teóricos de CHF a través de la relación $\nu_0^{155,157} = \frac{\gamma^{155,157}}{2\pi} B_{hf}$.

Ver Tablas 2 y 3.

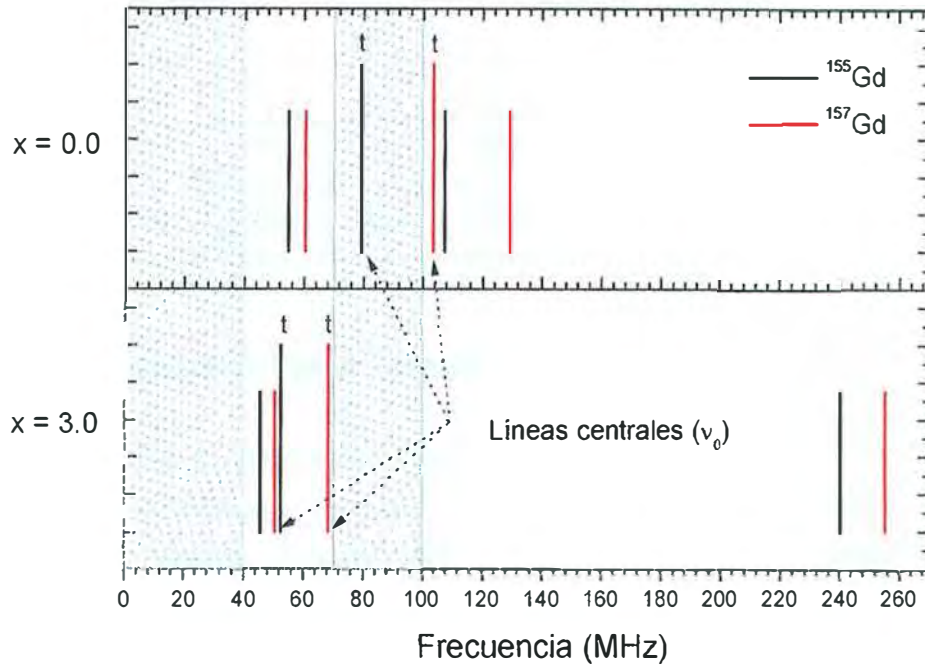


Fig (4). Esquema que representa el espectro cuadrupolar RMN probable de ^{155}Gd y ^{157}Gd en el compuesto $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Las zonas sombreadas indican las regiones que caen fuera del rango de medición del espectrómetro. Las líneas mayores (t), indican las posiciones de las líneas centrales de resonancia según cálculos teóricos (no presentes en el espectro real).

La relación entre las frecuencias RMN, correspondientes a las líneas centrales de resonancia (ν_0) para ambos isótopos de Gadolinio sometidos a una misma interacción hiperfina

B_{hf} está dada por $\frac{^{157}\nu_0}{^{155}\nu_0} = \frac{^{157}\gamma}{^{155}\gamma} = 1.3023$. Esto indica que las líneas cuadrupolares del isótopo

^{157}Gd se encuentran desplazadas hacia valores más altos de frecuencia que las líneas de ^{155}Gd .

Para $x = 0.0$, la línea ficticia a ν_0^{155} está casi en el centro de su espectro, mientras ν_0^{157} tiende a ubicarse hacia la línea de mayor frecuencia. Para $x = 3.0$, las líneas ficticias $\nu_0^{155,157}$ están muy cerca de las líneas de baja frecuencia. Esta ubicación de las líneas $\nu_0^{155,157}$ en el sistema $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ indican que estamos frente a espectros muy asimétricos, debido a fuertes interacciones cuadrupolares de los núcleos con el GCE, de magnitud comparable o superior a la

interacción magnética de los núcleos con el CHF. El eje de cuantización ya no es el campo hiperfino, y las probabilidades de transición no siguen reglas simples [ref. A.9].

Tabla 3. Campo hiperfino $|B_{hf}|$ (en Tesla) y líneas de resonancia cuadrupolares (en MHz) para los isótopos ^{155}Gd y ^{157}Gd en el compuesto $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, la posición de las líneas centrales se muestran en negrita.

	$ B_{hf} $	$^{155}\nu_0$			$^{157}\nu_0$			$\Delta\nu_q^{155}$	$\Delta\nu_q^{157}$
0.0	60.7	54.9	79.5	107.4	60.4	103.5	129.4	0.76	
3.0	40.0	45.7	52.4	240.2	50.5	68.3	255.1	0.95	

IV.5.1.2 Gradiente de Campo Cristalino en el sitio de Gd

Si estuviéramos frente a espectros cuadrupolares simétricos de $^{155,157}\text{Gd}$ ($I = 3/2$), con tres líneas de resonancia para cada isótopo, la relación entre las separaciones cuadrupolares $\Delta\nu_q$ de las líneas próximas a ambos lados de la línea central ν_0 , estaría dada por $\frac{\Delta\nu_q^{155}}{\Delta\nu_q^{157}} = \frac{Q_n^{155}}{Q_n^{157}} = 0.8$. El espectro RMN de $^{155,157}\text{Gd}$ propuesto (ver Fig 4), muestra un espectro cuadrupolar no simétrico, indicando que la relación anterior no es aplicable (Tabla 3).

Tabla 4. Parámetros hiperfinos empleados en el cálculo del gradiente de campo eléctrico V_{ii} en el sitio de los isótopos ^{155}Gd y ^{157}Gd dentro del compuesto $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \approx 0.0$ y 3.0)

Isótopo	$\nu_1(\text{MHz})$	$\nu_2(\text{MHz})$	$\Delta\nu_q(\text{MHz})$	$Q_n(10^{-28}\text{m}^2)$	$V_{ii}(10^{20}\text{Vm}^{-2})$
$x \approx 0.0$					
^{155}Gd	54.9	107.4	52.5	1.6	27.2
^{157}Gd	60.4	129.4	69.00	2.0	28.6
$x \approx 3.0$					
^{155}Gd	45.7	240.2	194.5	1.6	100.6
^{157}Gd	50.5	255.1	204.6	2.0	84.6

Para determinar una primera aproximación del valor del GCE en el sitio de Gd, hacemos uso de la relación : $|V_{ii}^{4f}| = \frac{2I(2I-1)h \Delta \nu_q}{3eQ_n}$, donde $I = 3/2$ es el spin nuclear de Gd, h es la constante de Planck; e es la carga del electrón, Q_n es el momento cuadrupolar nuclear y " $\Delta \nu_q$ " es el desdoblamiento cuadrupolar en unidades de frecuencia, que para nuestro caso tomamos la separación entre las líneas extremas del espectro (a ambos lados de la línea central ν_0). Los resultados de este cálculo, así como los parámetros hiperfinos involucrados en éste se muestran en la Tabla 4.

Asumiremos que V_{ii}^{4f} permanece constante durante la nitrogenación como en la serie $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ y que el valor experimental V_{ii} del GCE se debe exclusivamente a una contribución únicamente de la red. Es decir, que la contribución orbital es nula debido a que en el caso de ión libre Gd^{3+} $V_{ii}^{4f} = 0$ (*). También, el valor de V_{ii}^{4f} se puede obtener a partir del parámetro cuadrupolar hiperfino P según la relación : $P = \frac{3eQ_n}{4I(2I-1)h} V_{ii}^{4f}$, donde V_{ii}^{4f} es la componente diagonal máxima en la dirección del momento magnético (CHF) del ión Gd^{3+} . Este parámetro P se obtiene por técnicas de haces atómicos y toma los valores -0.16 MHz y -0.17 MHz para ^{155}Gd y ^{157}Gd respectivamente (ver Cap. II). Para el valor medio de P sobre ambos isótopos se obtiene un valor extremadamente pequeño de $V_{ii}^{4f} (+0.153 \times 10^{20} \text{Vm}^{-2})$. Por lo tanto $V_{ii} = V_{ii}^{latt}$

Este efecto es similar al incremento observado en la componente de red V_{ii}^{latt} en el sitio de Sm para el sistema $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ excepto que en este último existe una compensación debido a que la componente V_{ii}^{4f} (de naturaleza orbital) es de signo opuesto y el gradiente resultante es más pequeño.

La relación entre las componentes axialmente simétricas de V_{ii}^{latt} en el sitio de Gd, con 0N y 3N como vecinos más cercanos, está dada por la ecuación de Laplace $V_{cc}^{latt} = -2V_{pp}^{latt}$, donde c y p denotan las componentes a lo largo del eje- c y perpendicular a él respectivamente. Teniendo presente que la dirección de la anisotropía magnética en los compuestos $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ y $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{-3,0}$ está en el plano a - b perpendicular al eje- c [ref. A.6], tendremos que los valores del GCE mostrados en la Tabla 4 corresponderán a : $V_{ii}(0N) = V_{pp}(0N)$ y $V_{ii}(3N) = V_{pp}(3N)$.

(*) Como el estado $4f^7$ es esféricamente simétrico con $L = 0$, $S = 7/2$ y $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ y, por la Ec. de Laplace $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, se concluye que $V_{ii}^{4f} = 0$

Para obtener un valor estimado del gradiente de campo cristalino en el sitio de Gd efectuamos el promedio sobre los valores obtenidos para los dos isótopos. La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos empleando distintas técnicas, tanto teóricas como experimentales, en el cálculo de la componente axial $V_{cc} = V_{cc}^{lat}$ del gradiente de campo eléctrico en el sitio de Gd en los sistemas Gd_2Fe_{17} y $Gd_2Fe_{17}N_3$.

Tabla 5. Gradiente de campo eléctrico V_{cc} ($10^{20} Vm^{-2}$) en el sitio de Gd, mostrando los valores obtenidos por distintas técnicas.

Compuesto	FLAPW ^(a)	FLMTO ^(b)	Efecto Mössbauer ^(c) , 4.2K	RMN, 4.2K
Gd_2Fe_{17}	58.0	48	43.0	55.8
$Gd_2Fe_{17}N_3$	110.0	110	126.0	185.2

(a) ref. E.4 (c) ref. E.3
(b) ref. E.2

IV.5.1.3 Parámetro de Campo Cristalino

Para el cálculo del coeficiente de campo cristalino A_2^0 de Gd en $Gd_2Fe_{17}N_x$ empleamos la relación : $\frac{A_2^0}{V_{cc}^{lat}} = -4.6 \frac{Ka_0^{-2}}{10^{20} Vm^{-2}}$, definida en la sección IV.3 y que los estudios por Espectroscopia Mössbauer consideran como constante para la serie 2 : 17 [ref. E.3]. En la Tabla 6 se muestran los resultados de este cálculo así como los obtenidos por otras técnicas.

Tabla 6. Coeficiente de campo cristalino A_2^0 de Gd en $Gd_2Fe_{17}N_x$

Contenido local de N	A_2^0 (Ka_0^{-2})			ΔA_2^0 (Ka_0^{-2})	ΔA_2^0 por átomo de N
	FLAPW ^(a)	E. Mössbauer ^(b) , 4.2K	RMN, 4.2 K		
0N	-286	-197.8	-256.7	---	---
3N	-948	-579.6	-852.0	-595.3	-198.4

(a) ref. E.4 (b) ref. E.3

Los resultados RMN obtenidos a partir de nuestras suposiciones en la búsqueda de valores del parámetro de campo cristalino A_2^0 en el sitio de Gd en $Gd_2Fe_{17}N_x$ muestran un incremento en un factor ~ 3.3 en los sitios de Gd con 3N vecinos con respecto a su valor con 6N y son mayores a los obtenidos experimentalmente por Efecto Mössbauer, pero están en buen acuerdo con los obtenidos teóricamente por el método FLAPW.

IV.5.1.4 Anisotropía Magnetocristalina

En los compuestos $Sm_2Fe_{17}N_x$ y $Nd_2Fe_{17}N_x$, el valor de la anisotropía magnetocristalina se estima a partir de la relación $K_1 = -\frac{3}{2}\alpha_1 \langle r^2 \rangle_{1f} A_2^0 \langle O_2^0 \rangle$. Para el ión Gd^{3+} el coeficiente de Stevens de segundo orden es $\alpha_1 = 0$, resultando $K_1 = 0$, por lo tanto la contribución axial principal (K_1) a la anisotropía de los compuestos $Gd_2Fe_{17}N_x$ es nula y su anisotropía magnética es predominantemente planar. Cualquier modificación de la dirección de la anisotropía requiere de términos de órdenes superiores A_4^0 , A_6^0 .

IV.5.2 RMN de ^{57}Fe en $Gd_2Fe_{17}N_x$

De acuerdo al estudio por Espectroscopía Mössbauer del compuesto puro Gd_2Fe_{17} [ref. A.3], las resonancias a 48 MHz y 52 MHz, mostradas en la Fig (5), se podrían asignar a los sitios de Fe (9d) y (6c) respectivamente (ver Tabla 7.1). Asimismo, para $x = 1.5, \dots, 3.0$ la línea que aparece a 54 MHz la podemos asignar al sitio de Fe(6c) en las zonas con la máxima concentración local de N, como se muestra en la Tabla 7.2.

En el curso de la nitrogenación, para $x = 0.5, \dots, 3.0$, se observa la presencia de la fase inicial de Fe(9d) y Fe(6c) con un ligero incremento, de 1.0 y 0.5 T respectivamente, en los valores de sus CHF's.

La observación de líneas de Fe características de la fase Gd_2Fe_{17} , en muestras con concentraciones nominales de N cercanas al valor de saturación $x = 3.0$, refuerza la idea de un proceso de nitrogenación inhomogéneo en estos sistemas. Asimismo, se verifica un incremento de los CHF's en los sitios de Fe conforme aumenta el contenido de N.

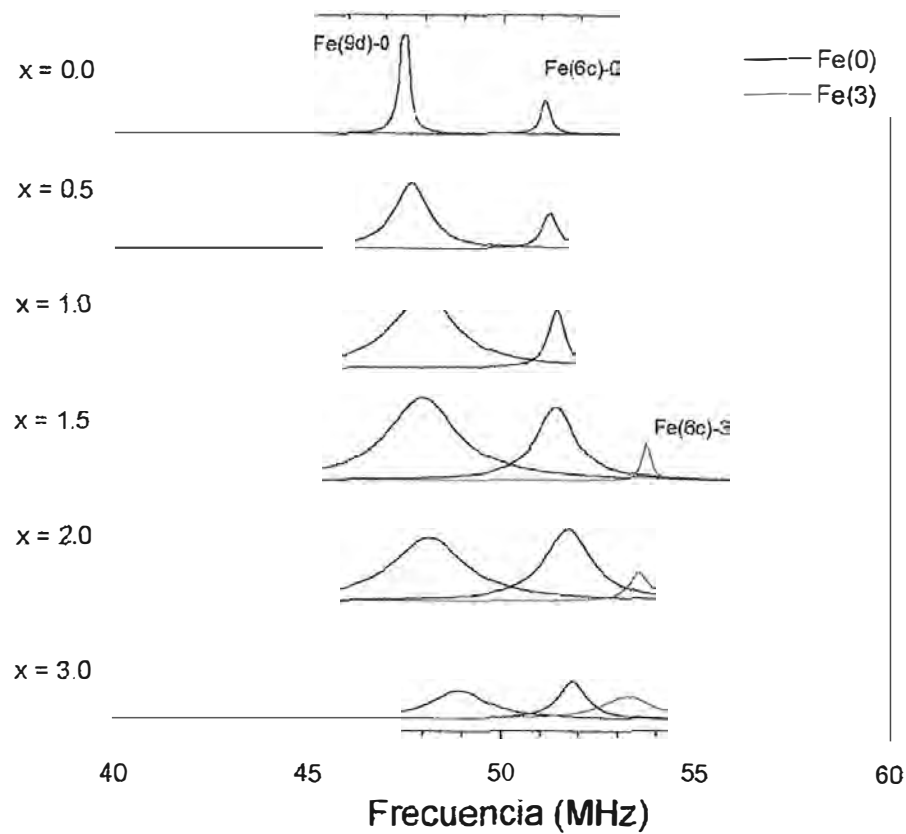


Fig (5). Descomposición espectral de la señal RMN de ^{57}Fe en $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ y 3.0 . Las etiquetas 0 y 3 indican el contenido local de N.

Tabla 7.1 Campos Hiperfinos de ^{57}Fe en $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, Región I

	Fe(9d)			Fe(6c)		
	Frec (MHz)	$B_{\text{hf}}(\text{T}, 4.2\text{K})$	$B_{\text{Moss}}(\text{T}, 15\text{K})^*$	Frec (MHz)	$B_{\text{hf}}(\text{T}, 4.2\text{k})$	$B_{\text{Moss}}(\text{T}, 15\text{K})^*$
0.0	47.46	34.50	34.00	51.10	37.15	37.2
0.5	47.64	34.63	---	51.20	37.22	---
1.0	47.98	34.88	---	51.39	37.36	---
1.5	47.95	34.86	---	51.38	37.35	---
2.0	48.12	34.98	---	51.70	37.58	---
3.0	48.92	35.56	---	51.84	37.69	---

* ref. A.3

Tabla 7.2 Campos Hiperfinos de ^{57}Fe en $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, Región III

	Fe(6c)		
	Frec (MHz)	$B_{\text{hf}}(\text{T}, 4.2\text{K})$	$B_{\text{Moss}}(\text{T}, 15\text{K})^*$
0.0	---	---	---
0.5	---	---	---
1.0	---	---	---
1.5	53.70	39.04	---
2.0	53.52	38.91	---
3.0	53.24	38.70	38.80

Resumiendo, podemos decir que en el compuesto $Gd_2Fe_{17}N_x$, de manera similar al compuesto $Ce_2Fe_{17}N_x$, se distingue la coexistencia, en las muestras nitrogenadas, de tres regiones:

- **Región I** : definida por las líneas presentes para $x = 0.0$ (fase Gd_2Fe_{17}) y que se mantienen para todo x ;
- **Región II** : definida por la presencia de la línea ancha a 140 MHz para $x \geq 0.5$, que atribuimos a la probable existencia de una fase con contenido local de 1 ó 2 átomos de N en los sitios 9e,
- **Región III** : definida por las líneas de ^{155}Gd a 50.5 MHz y de ^{157}Gd a 45.7 MHz presentes a partir de $x = 1.0$, de ^{157}Gd a 255.1 MHz para $x \geq 2.0$, de ^{155}Gd a 240.2 MHz para $x = 3.0$ y por las líneas de Fe(6c) a 54 MHz para $x \geq 1.5$. Todas estas líneas corresponden a la presencia de zonas con una concentración local de 3N en los sitios 9e.

V. Conclusiones

1. El proceso de difusión de N en la red $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$, con los métodos utilizados a la fecha, es inhomogéneo, en el sentido de que existe una distribución de concentración local de N diferente de una solución sólida homogénea. Este hecho se traduce en la presencia simultánea de regiones en la muestra, donde la TR es vecina de 0, 1, 2 ó 3 átomos de N. Desde las fases iniciales de nitrogenación, los compuestos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ muestran en sus espectros RMN, tanto de la TR (^{89}Y , ^{145}Nd , $^{147, 149}\text{Sm}$, $^{155, 157}\text{Gd}$) como de los diferentes sitios de Fe (18h, 18f, 9d, 6c) la coexistencia de diferentes fases o regiones con magnetismo creciente cuando crece el número local de átomos de N vecinos de la TR.
2. Los resultados señalan que tanto la existencia de orbitales 4f, su simetría y su interacción preferencial (hibridación) con el orbital 2p de N son fundamentales para el eventual cambio hacia una anisotropía magnética axial, por acción de los átomos intersticiales de N en los compuestos padres $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$, con anisotropía planar en todos los casos. En efecto :
 - 2.1 En $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ no existiendo orbitales 4f-Y, la anisotropía es siempre planar a toda concentración posible de N, y está dominada por la anisotropía planar de la sub-red de Fe.
 - 2.2 En $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ con un solo orbital 4f-Ce ($L = 3$, $S = 1/2$) con inestabilidad ó fluctuación de valencia ($4f^1 \rightarrow 4f^0$), la modificación del magnetismo de banda en los sitios de Fe, debido a los intersticiales, se traduce en el incremento monótono del campo hiperfino en función del número de sitios 9e ocupados por N. Para la máxima ocupación, los momentos efectivos de Fe parecen estar en regiones donde se ha producido un cambio en la anisotropía magnética.
 - 2.3 En $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ con 3 electrones 4f-Nd ($L = 6$, $S = 3/2$), para la máxima ocupación de N se evidencia un fuerte estrechamiento de las líneas cuadrupolares con la consecuente disminución del gradiente de campo cristalino V_{ii} y aumento en el valor de su componente de red V_{ii}^{latt} . Estas características, junto a la invarianza del signo de la componente V_{ii}^{latt} refuerzan la anisotropía planar de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$.
 - 2.4 En $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ con 5 electrones 4f-Sm ($L = 5$, $S = 5/2$), se evidencia un cambio de anisotropía, desde las primeras etapas de nitrogenación (anisotropía cónica para $x \sim 0.4$), demostrado por el fuerte estrechamiento de las líneas cuadrupolares, debido a la disminución del gradiente de campo cristalino V_{ii} y al cambio de signo de la componente de red del gradiente de campo cristalino V_{ii}^{latt} . Este fenómeno está muy

probablemente asociado a una fuerte interacción entre los orbitales 4f y la sub-red de Fe.

- 2.5 En $Gd_2Fe_{17}N_x$ con 7 electrones 4f-Gd ($L = 0, S = 7/2$), el momento magnético local no tiene componente orbital. En este caso, los resultados experimentales “locales” todavía son contradictorios sobre la anisotropía inicial y el efecto del intersticial. A diferencia del caso anterior, la modificación magnética observada se caracteriza por una fuerte separación de las líneas cuadrupolares con la ocupación de sitios 9e por N y el correspondiente incremento del gradiente de campo cristalino (V_{ii}^{lan}). Esto propiciaría la inestabilidad de una eventual anisotropía axial inicial favoreciendo una anisotropía planar.
3. La presencia del intersticial N (9e) en los compuestos $TR_2Fe_{17}N_x$ tiende a homogenizar la magnitud de los momentos magnéticos en los sitios de Fe para TR = Y, Ce, Sm y Gd y a incrementar las interacciones entre ellos. El efecto de estos intersticiales en los sitios de Fe es fundamentalmente de origen geométrico al expandir la red cristalina sobre el plano basal de la estructura, incrementando la distancia de separación entre átomos de Fe. Esta conclusión está basada en que las Temperaturas de Curie (T_C) de los compuestos con la máxima nitrogenación varían poco a lo largo de la serie de las TR's y en el cálculo de bandas y de momentos magnéticos en los sitios de Fe [ref. D.3].

VI. Bibliografía

A. Compuestos Intermetálicos $TR_2Fe_{17}N_x$ (TR = Tierra Rara, Y)

1. Y.D. Zhang, J.I. Budnick, W.A. Hines, N.X. Shen, T. D. Xiao y T. Manzur
J. Magn. Magn. Mat. 145, L11 (1995)
2. Y.D. Zhang, J.I. Budnick, N.X. Shen, W.A. Hines, G.W. Fernando, T. Manzur
J. Magn. Magn. Mat. 140, 987 (1995)
3. Bo-Ping Hu, Hong-Shou Li, Hong Sun y J.M.D. Coey
J. Phys. : Condens. Mat. 3, 3983 (1991)
4. Hong Sun, J.M.D. Coey, Y. Otani y D.P.F. Hurley
J. Phys. : Condens. Mat. 2, 6465 (1990)
5. Y. Otani, D.P.F. Hurley, Hong Sun y J.M.D. Coey
J. Appl. Phys. 69, 5584 (1991)
6. J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, O. Isnard, S. Miraglia y E. Tomey
J. Alloys Comp. 219, 16 (1995)
7. K.H. Jürgen Buschow
Handbook of Magnetic Materials, Cap. 15 (1991)
8. K.H.J. Buschow
Rep. Prog. Phys. 54, 1123 (1991)
9. M. A. H. McCausland e I. S. Mackenzie
Advances in Physics 28, 305 (1979)
10. Cz. Kapusta, J. S. Lord, P. C. Riedi y K. H. J. Buschow
J. Alloys Comp. 221, 105 (1995)
11. B.H. Bransden, C.J. Joachain
Quantum Mechanics, Cap. 6, 7 (1980)

B. ^{89}Y en $Y_2Fe_{17}N_x$

1. Qi-nian Qi, Hong Sun, R. Skomski y J.M.D. Coey
Phys. Rev. B 45, 12278 (1992)
2. Cz. Kapusta y M. Rosenberg; J. Zukrowski y H. Figiel; T.H. Jacobs y K.H.J. Buschow
J. Less-Common Met. 171, 101 (1991)
3. Y.D. Zhang y J.I. Budnick; D.P. Yang y J.W. Fernando; W.A. Hines; T.D. Xiao; T. Manzur
Phys. Rev. B. 51, 12091 (1995)

C. Cerio en $Ce_2Fe_{17}N_x$.

1. J.M.D. Coey y J.E.M. Allan; A.A. Minakov y Yu V. Bugaslavsky
J. Appl. Phys. 73, 5430 (1993)
2. T.W. Capehart, R.K. Mishra, G.P. Meisner, C.D. Fuerst y J.F. Herbst
Appl. Phys. Lett. 63, 3642 (1993)
3. O. Isnard, S. Miraglia y D. Fruchart; C. Giorgetti, S. Pizzini, E. Dartyge y G.Krill; J.P. Kappler
Phys. Rev. B 49, 15692 (1994)
4. D. Aliaga Guerra, S. Gama y A.P. Guimarães
CBPF-NF-081 (1995)

D. ^{147}Sm y ^{149}Sm en $Sm_2Fe_{17}N_x$.

1. Cz. Kapusta, M. Rosenberg, P.C. Riedi, M. Kalter y L. Schultz
J. Magn. Magn. Mat. 134, 106 (1994)
2. Cz. Kapusta, R.J. Zhou y M. Rosenberg; P.C. Riedi y K.H.J. Buschow
J. Alloys Compounds 178, 139 (1992)
3. Lutz Steinbeck, Manuel Richter, Ulrike Nitzsche y Helmut Eschrig
Phys. Rev. B 53, 7111 (1996)

E. ^{155}Gd y ^{157}Gd en $Gd_2Fe_{17}N_x$.

1. R. Sartiour, S. Gama, C.C. Colucci, J.S. Lord, P.C. Riedi y A.P. Guimarães
J. Magn. Magn. Mat. 140, 1003 (1995)
2. P. Uebele, K. Hummler y M. Fähnle
Phys. Rev. B 53, 3296 (1996)
3. M.W. Dirken y R.C. Thiel; R. Coehoorn, T.H. Jacobs y K.H.J. Buschow
J. Magn. Magn. Mat. 94, L15 (1991)
4. M. Yamaguchi y S. Asano
J. Phys. Soc. Jpn. 63, 1071 (1994)