



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, SAÚDE E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO MATERIAIS



MAYANNY GOMES DA SILVA

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS NOS SISTEMAS
DyMX (M = Cu e Pt; X = Si e Ge) E R₂CuSi₃ (R = Eu, Nd e Dy)

IMPERATRIZ

2016

MAYANNY GOMES DA SILVA

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS NOS SISTEMAS
DyMX (M = Cu e Pt; X = Si e Ge) E R₂CuSi₃ (R = Eu, Nd e Dy)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão - UFMA como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador(a): Prof.^a Dr.^a Luzeli Moreira da Silva.

IMPERATRIZ

2016

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Gomes da Silva, Mayanny.

Propriedades magnéticas e magnetocalóricas nos sistemas
 DyMX $M = \text{Cu e Pt}$; $X = \text{Si e Ge}$ $\text{E R}_2\text{CuSi}_3$ $R = \text{Eu, Nd e Dy}$ /
Mayanny Gomes da Silva. - 2016.

91 f.

Orientador(a): Luzeli Moreira da Silva.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do
Maranhão, Imperatriz, 2016.

1. Compostos Intermetálicos. 2. Efeito
Magnetocalórico. 3. Propriedades Magnéticas. I. Moreira
da Silva, Luzeli. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente a Prof.^a Dr.^a Luzeli Moreira da Silva pela orientação neste e em muitos outros projetos, pelo aprendizado adquirido através das discussões e experimentos, muito importantes para minha formação.

Ao Prof.^o Dr. Adenilson Oliveira dos Santos pela colaboração com os experimentos de difração de Raios X realizados.

Ao Dr. Adelino de Aguiar Coelho, aos alunos Vinícius Gomes de Paula e José Carlos Botelho pela colaboração com as medidas de magnetização realizadas na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

Ao Prof.^o Dr. Lisandro Pavie Cardoso por ceder o espaço do Laboratório de Preparação de Caracterização de Materiais – LPCM – da UNICAMP para a realização do estágio de curta duração, essencial na realização deste trabalho.

Agradeço ao grupo do Laboratório de Materiais Metálicos da UFMA. Aos ex-membros Laurertan e Jhom Leyven, e também aqueles que ainda continuam presentes, Delcy, Fernanda, Jéssica, Andreza e Ronilson, obrigada pelo tempo de convívio.

Aos colegas do mestrado em Ciência dos Materiais, em especial a Nayane, Milena, Diogo, Francisca, Carlos Alberto, Jheimison e Rileands, pela ajuda, amizade e apoio durante o mestrado.

Ao Marcus Lima, pelo amor, carinho e compreensão que me foram dados sem pedir nada em troca, e que eu tive o prazer de retribuir.

A minha mãe e minha irmã que sempre me deram apoio incondicional e depositaram sua confiança em mim.

A Unidade de Preparação de Caracterização de Materiais – UPCM da UFMA por toda a infraestrutura disponibilizada e aos professores que contribuíram direta e indiretamente para o sucesso deste trabalho.

Por fim, às agências financiadoras, CAPES, CNPq e FAPEMA, que ajudaram na realização deste trabalho através da concessão de bolsas e financiamento de projetos de pesquisa.

TRABALHOS APRESENTADOS E ATIVIDADES REALIZADAS DURANTE O MESTRADO

Artigo submetido: M. GOMES SILVA, V. G. DE PAULA, A. O. DOS SANTOS, A. A. COELHO, L. P. CARDOSO AND L. M. DA SILVA. **Magnetocaloric effect investigation in the ferromagnetic Eu_2CuSi_3 compound**. Revista: Intermetallics.

Estágio de Curta Duração realizado na Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil. Bolsista do (a): Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA), 2016.

PAULA, V. G.; GOMES SILVA, M.; SILVA, L. M.; SANTOS, A. O.; COELHO, A. A.; CARDOSO, L. P.; OTUBO, L.; LANG, R. Magnetocaloric effect suppression induced by mechanical milling on intermetallic DyCo_2 , **IIR Proceedings Series' Refrigeration Science and Technology**, v. 7, p. 208-211, 2016.

PAULA, V. G.; GOMES SILVA, M.; SILVA, L. M.; SANTOS, A. O.; COELHO, A. A.; CARDOSO, L. P.; OTUBO, L.; LANG, R. **Magnetocaloric effect suppression induced by mechanical milling on intermetallic DyCo_2** . In: 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETIC REFRIGERATION AT ROOM TEMPERATURE (THERMAG VII), Torino – Italy, 2016.

GOMES SILVA, M.; PAULA, V. G.; SANTOS, A. O.; COELHO, A. A.; CARDOSO, L. P.; SILVA, L. M. **Magnetic and Magnetocaloric properties of spin-glass Dy_2CuSi_3 compound**. XV ENCONTRO DA SBPMAT (XV BRAZIL MRS MEETING), Campinas, SP, 2016.

GOMES SILVA, M.; LIMA SOUSA, R; PAULA, V. G.; SANTOS, A. O.; COELHO, A. A.; CARDOSO, L. P.; SILVA, L. M. **Estudo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas do composto DyPtGe** . III ENCONTRO DE FÍSICA DO ENTORNO DO BICO DO PAPAGAIO (III ENFEBP), Carolina, MA, 2016.

GOMES SILVA, M.; SANTOS, A. O.; COELHO, A. A.; SILVA, L. M. **Propriedades Magnéticas e Efeito Magnetocalórico do composto DyCuGe**. III SIMPÓSIO DO NUPFARQ, Imperatriz, MA, 2015.

OLIVEIRA, J. L. L.; GOMES SILVA, M.; PAULA, V. G.; SILVA, L. M. **Estudo das Propriedades Microestruturais, Magnéticas e Magnetocalóricas de Nanopartículas de DyCo₂**. III SIMPÓSIO DO NUPFARQ, Imperatriz, MA, 2015.

GOMES SILVA, M.; SILVA, L. M.; SANTOS, A. O.; COELHO, A. A. **Magnetocaloric properties of the DyCuGe compound**. XIV ENCONTRO DA SBPMAT, Rio de Janeiro, RJ, 2015.

RESUMO

Nesse trabalho estudou-se as propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas de compostos intermetálicos das famílias DyMX (M = Cu e Pt; X = Si e Ge) e R₂CuSi₃ (R = Eu, Nd e Dy). As amostras policristalinas foram sintetizadas por fusão em forno à arco voltaico, sob atmosfera de argônio. Medidas de difração de Raios X e a análise pelo refinamento Rietveld confirmaram que todas as amostras sintetizadas apresentaram a fase cristalográfica desejada. As medidas de magnetização mostraram que os compostos da série DyMX apresentam ordenamento antiferromagnético em torno de 12,8 K, 4,36 K, 8,7 K e 8,8 K para DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe, respectivamente. A aplicação de campo magnético externo induz transições metamagnéticas nesses compostos. Porém, os valores do momento magnético em $T = 2$ K e $H = 5$ T (μ_{5T}) foram menores que os respectivos valores do momento efetivo do íon magnético R, indicando que nem todos os momentos magnéticos estão orientados com o campo aplicado. O composto Eu₂CuSi₃ apresentou duas transições ferromagnéticas $T_{C1} = 39,5$ K e $T_{C2} = 30$ K para $H \leq 0,2$ T. Enquanto que Nd₂CuSi₃ e Dy₂CuSi₃ apresentaram comportamento de *spin-glass* em baixas temperaturas ($T \leq 5,6$ K para R = Nd e $T \leq 9,5$ K para R = Dy) e baixos campos magnéticos ($H < 0,2$ T). Com o aumento do campo magnético externo a magnetização aumenta rapidamente e mostra tendência de saturação em $H = 5$ T, indicando interação ferromagnética. Os resultados mostram significativo efeito magnetocalórico (EMC) para todos os compostos estudados, tendo sido caracterizado por um pico alargado nas curvas de variação isotérmica da entropia ($-\Delta S_m$) associado com a transição magnética. O máximo EMC obtido foi o do DyCuSi ($-\Delta S_m^{max} = 23,7$ J/kg.K e $RCP = 421,5$ J/kg), indicando que este composto pertence à classe dos materiais magnéticos com EMC gigante. Os compostos DyCuGe e Nd₂CuSi₃ apresentaram EMC grande ($-\Delta S_m^{max}$ entre 12,89 e 14,8 J/kg.K) e os demais pertencem a classe de materiais com EMC convencional ($-\Delta S_m^{max}$ entre 8,1 e 11,4 J/kg.K). Os resultados obtidos indicam que os compostos estudados das séries DyMX e R₂CuSi₃ apresentam características interessantes para a aplicação como material refrigerante em temperaturas criogênicas.

Palavras-chaves: Propriedades Magnéticas. Efeito Magnetocalórico. Compostos Intermetálicos.

ABSTRACT

Here we report the structural, magnetic and magnetocaloric properties of DyMX (M = Cu and Pt; X = Si and Ge) and R_2CuSi_3 (R = Eu, Nd and Dy) intermetallic compounds. Polycrystalline samples were synthesized by arc melting under argon atmosphere. X-ray diffraction (XRD) analysis by Rietveld method confirm the desired crystallographic phase for all studied samples. Magnetization data show antiferromagnetic ordering around 12.8 K, 4.36 K, 8.7 K and 8.8 K for DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi and DyPtGe, respectively. External applied magnetic field induces metamagnetic phase transitions in these compounds. However, the values of magnetic moment in $T = 2$ K and $H = 5$ T (μ_{5T}) were lower than the respective values of the R ion effective magnetic moment, indicating that not all magnetic moments are oriented to the external applied field, in $H = 5$ T. Eu_2CuSi_3 compound presented two ferromagnetic transitions at $T_{C1} = 39.5$ K and $T_{C2} = 30$ K for $H \leq 0.2$ T. On the other hand, Nd_2CuSi_3 and Dy_2CuSi_3 magnetization data present characteristic of spin glass behavior in low temperatures ($T \leq 5.6$ K for R = Nd e $T \leq 9.5$ K for R = Dy) and low magnetic field ($H < 0.2$ T). When the external magnetic field increase, the magnetization increase faster and show saturation tendency in $H = 5$ T which indicate ferromagnetic interaction. Our results show a significant magnetocaloric effect (MCE) for all studied samples, which was characterized by a broad peak in the entropy variation change curves ($-\Delta S_m$) associated with the magnetic transition. The maximum MCE was obtained for DyCuSi compound ($-\Delta S_m^{max} = 23.7$ J/kg.K and $RCP = 421.5$ J/kg), which indicate that this compound belongs to the class of magnetic materials with giant magnetocaloric effect. Large MCE was obtained for DyCuGe, Nd_2CuSi_3 e Dy_2CuSi_3 ($-\Delta S_m^{max}$ values ranging from 11.4 to 14.8 J/kg K). While conventional MCE was observed for DyPtGe, DyPtGe and Eu_2CuSi_3 compound ($-\Delta S_m^{max}$ values ranging from 8.1 to 11.2 J/kg.K). The obtained results, indicate that the DyMX and R_2CuSi_3 studied compound present interesting characteristics for application as refrigerant material in cryogenic temperatures.

Keywords: Magnetic Properties. Magnetocaloric effect. Intermetallic compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resumo da dependência da magnetização M , ou da susceptibilidade magnética χ e do inverso da susceptibilidade χ^{-1} com a temperatura, para os diferentes tipos de magnetismo e ordenamento tratados na seção 3.1 (a) diamagnetismo, (b) paramagnetismo ideal, (c) ferromagnetismo, (d) antiferromagnetismo.	22
Figura 2: Ciclo de histerese em um material ferromagnético.	23
Figura 3: Curva característica do parâmetro de troca em função da distância r entre dois íons localizados e k_f é raio da esfera de Fermi.	27
Figura 4: Diagrama de Entropia (S) em função da temperatura (T) para um material ferromagnético, na ausência e na presença de um campo magnético externo.	32
Figura 5: Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética.	39
Figura 6: Forno à arco-voltaico utilizado para preparação das amostras: seta azul - eletrodo de tungstênio, seta vermelha - cadinho de cobre e seta verde - tampa de aço.	43
Figura 7: Ilustração da difração de Raios X em uma rede cristalina.	45
Figura 8: Difratorômetro Rigaku modelo miniflex II utilizado nas análises de difração de Raios X.	46
Figura 9: Bobinas detectoras no MPMS.	48
Figura 10: Esquema do dispositivo SQUID.	48
Figura 11: (a) Corte lateral do criostato e disposição da bobina supercondutora. (b) Desenho ilustrativo do conjunto de bobinas ACMS de detecção, usado nas medidas de susceptibilidade.	50
Figura 12: Célula unitária dos compostos da série (a) DyCuX e (b) DyPtX.	52
Figura 13: Difratogramas de Raios X obtidos para a amostra (a) DyCuSi e (b) DyCuGe. Os dados observados são representados pelos círculos abertos, a linha vermelha representa o espectro calculado usando o método de Rietveld e a diferença entre os espectros observado e o calculado é mostrada na curva em azul.	52
Figura 14: Difratogramas de Raios X obtidos para a amostra (a) DyPtSi e (b) DyPtGe. Os dados observados são representados pelos círculos abertos, a linha vermelha representa o espectro calculado usando o método de Rietveld e a diferença entre os espectros observado e o calculado é mostrada na curva em azul.	53
Figura 15: Magnetização (M) em função da temperatura (T) nos modos FCC e FCW (escala à esquerda) e inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) com o ajuste usando a Lei de Curie – Weiss (escala	

à direita) em um campo magnético externo $H = 0,05$ T para os compostos (a) DyCuSi e (b) DyCuGe.....	56
Figura 16: Magnetização (M) em função da temperatura (T) nos modos ZFC e FCW (escala à esquerda) e inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) com o ajuste usando a Lei de Curie – Weiss (escala à direita) em um campo magnético externo $H = 0,02$ T para os compostos (a) DyPtSi e (b) DyPtGe.	57
Figura 17: Magnetização em função do campo magnético externo aplicado para os compostos DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe em $T = 2$ K.....	58
Figura 18: Curvas de magnetização isotermas em diferentes temperaturas para os compostos (a) DyCuSi, (b) DyCuGe, (c) DyPtSi e (d) DyPtGe.....	59
Figura 19: Variação isotérmica da entropia para (a) DyCuSi, (b) DyCuGe, (c) DyPtSi e (d) DyPtGe. Os dados foram obtidos para variações de campos entre 1 e 5 T.	60
Figura 20: (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_m^{\max}$) e (b) do poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo aplicado para os compostos DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe.....	61
Figura 21: Resumo das propriedades magnéticas (T_N , μ_{eff} e T_N) e magnetocalóricas ($-\Delta S_m^{\max}$ e RCP) dos compostos da série DyMX.	62
Figura 22: Célula unitária dos compostos da série R_2CuSi_3	63
Figura 23: Difractogramas de Raios X obtidos para a amostra (a) Eu_2CuSi_3 , (b) Nd_2CuSi_3 e (c) Dy_2CuSi_3 . Os dados observados são representados pelos círculos abertos, o espectro calculado usando o método de Rietveld representado pela linha em vermelho e a diferença entre os espectros observado e o calculado é mostrada na curva em azul.	64
Figura 24: Magnetização (M) em função da temperatura (T) nos modos FCC e FCW para o composto (a) Eu_2CuSi_3 , nos modos ZFC e FCW para os compostos (c) Nd_2CuSi_3 e (e) Dy_2CuSi_3 . Nos detalhes a derivada da magnetização obtida para o (b) Eu_2CuSi_3 , e M versus T na região de baixa temperatura para (d) Nd_2CuSi_3 e (f) Dy_2CuSi_3	66
Figura 25: (a) Magnetização em função da temperatura para campos de $H = 0,2$ T e $0,4$ T para o composto Eu_2CuSi_3 (b) Projeção bidimensional do mapeamento H - T em função da derivada da magnetização.	68
Figura 26: Largura a meia altura do pico da derivada da magnetização em T_{CI} em função do campo magnético (H) para o composto Eu_2CuSi_3	68
Figura 27: Magnetização normalizada pelo campo magnético (M/H) em função da temperatura (T) nos modos ZFC e FCW em diferentes campos magnéticos para os compostos (a) Nd_2CuSi_3	

e (b) Dy ₂ CuSi ₃ . (c) M/H em função da T , em torno de T_f , para o composto Dy ₂ CuSi ₃ em $H = 0,1$ T.....	70
Figura 28: Susceptibilidade magnética AC em função de T em diferentes frequências para os compostos (a) Nd ₂ CuSi ₃ e (b) Dy ₂ CuSi ₃ . O Campo de excitação utilizado foi de 10 Oe.....	71
Figura 29: Inverso da susceptibilidade em função de T para as amostras R ₂ CuSi ₃ (círculos). As linhas contínuas representam o ajuste dos dados usando a lei de Curie-Weiss.....	72
Figura 30: Magnetização em função do campo magnético externo aplicado para os compostos Eu ₂ CuSi ₃ , Nd ₂ CuSi ₃ e Dy ₂ CuSi ₃ em $T = 2$ K. Os detalhes (b) e (c) mostram a curva M versus T em $H < 0,05$ T para o composto Nd ₂ CuSi ₃ e $H < 0,36$ T para o composto Dy ₂ CuSi ₃ . A linha tracejada nos detalhes b e c é usada para melhor visualização do comportamento magnético em baixo campo magnético.	74
Figura 31: Curvas de magnetização isocampo em função da temperatura para os compostos (a) Eu ₂ CuSi ₃ e (b) Nd ₂ CuSi ₃ , em campos magnéticos de até 5 T.....	75
Figura 32: Curvas de magnetização isoterma em função do campo magnético para o Dy ₂ CuSi ₃ , obtidas no intervalo de temperaturas entre 2 a 60 K.	76
Figura 33: Variação isotérmica da entropia ($-\Delta S_m^{\max}$) para os compostos (a) Eu ₂ CuSi ₃ , (b) Nd ₂ CuSi ₃ e (c) Dy ₂ CuSi ₃ , em variações de campos entre 1 e 5 T.....	77
Figura 34: (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_m^{\max}$) e (b) poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo aplicado para os compostos da série R ₂ CuSi ₃	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Configurações eletrônicas dos lantanídeos obtidas pelas regras de Hund.....	25
Tabela 2: Posições atômicas para os compostos da série DyCuX e DyPtX.....	51
Tabela 3: Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld.....	54
Tabela 4: Razão c/a e as distancias atômicas entre primeiros vizinhos para os compostos da série DyMX.	54
Tabela 5: Posições atômicas para os compostos da série R ₂ CuSi ₃	63
Tabela 6: Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld.....	65
Tabela 7: Parâmetros magnéticos para os compostos da série R ₂ CuSi ₃	73
Tabela 8: Resumo das propriedades magnetocalóricas e $T_{ordenamento}$ dos compostos das séries DyMX e R ₂ CuSi ₃ para variação de campo magnético de 5 T comparando com outros compostos da literatura.....	79

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivos Gerais	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	ASPECTOS TEÓRICOS	18
3.1	Magnetismo em sólidos	18
3.1.1	<i>Diamagnetismo</i>	<i>19</i>
3.1.2	<i>Paramagnetismo</i>	<i>19</i>
3.1.3	<i>Antiferromagnetismo e Ferromagnetismo</i>	<i>20</i>
3.2	Magnetismo em sistemas com terras raras	24
3.3	Interação RKKY	26
3.4	Spin Glass.....	27
3.5	Campo Cristalino	29
3.6	Efeito Magnetocalórico	31
3.6.1	<i>Termodinâmica do Efeito Magnetocalórico (EMC)</i>	<i>33</i>
3.7	Refrigeração magnética	38
4	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	42
4.1	Preparação das amostras.....	42
4.2	Caracterizações físicas das amostras.....	43
4.2.1	<i>Difração de Raios X</i>	<i>43</i>
4.2.2	<i>Método de Rietveld</i>	<i>46</i>
4.2.3	Medidas Magnéticas	47
4.2.4	<i>Susceptibilidade AC</i>	<i>49</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1	Resultados da série DyMX (M = Cu e Pt; X = Si e Ge)	51
5.1.1	<i>Difração de Raios X</i>	<i>51</i>
5.1.2	<i>Medidas de Magnetização</i>	<i>55</i>
5.2	Resultados da série R₂CuSi₃ (R = Eu, Nd e Dy)	63
5.2.1	<i>Difração de Raios X</i>	<i>63</i>
5.2.2	<i>Medidas de Magnetização</i>	<i>65</i>
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	80
	REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos observou-se um aumento no interesse pela investigação das propriedades magnetotérmicas dos materiais, motivado principalmente pela sua grande importância no desenvolvimento do magnetismo fundamental e aplicado. Estas propriedades influenciam diretamente o comportamento de quantidades físicas fundamentais (como, por exemplo, entropia, calor específico, condutividade elétrica e condutividade térmica) que sofrem influência de parâmetros como a temperatura, campo magnético, pressão, etc.

Uma importante manifestação das propriedades magnetotérmicas dos materiais é o efeito magnetocalórico (EMC), ele é caracterizado por uma mudança na temperatura de um material magnético quando colocado na presença de um campo magnético externo aplicado, sob condições adiabáticas. Sob condições isotérmicas, o EMC pode ser avaliado em termos da variação de entropia de um sistema magnético na presença de um campo magnético externo aplicado. Ambas as grandezas, variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) e variação isotérmica da entropia ($-\Delta S_m$) do material quando submetido a um campo magnético externo, caracterizam o EMC^[1].

Como o EMC é causado por uma mudança no ordenamento dos momentos magnéticos do material quando este é exposto a um campo magnético, ele é muito mais acentuado em materiais que apresentam transições de fase magnéticas de primeira ordem, pois as variações de entropia magnética são muito mais intensas, contudo materiais que apresentam transição de segunda ordem também podem ser atrativos, principalmente por não apresentarem problemas de histerese e usualmente apresentarem picos de $-\Delta S_m$ consideravelmente largos em comparação aos materiais com transição de primeira ordem^[2, 3].

Uma grande quantidade de estudos sobre o EMC tem sido realizados nas últimas décadas, motivado principalmente por este ser a base da refrigeração magnética, tal tecnologia surge na perspectiva de se obter grande redução no consumo de energia quando comparado aos mais modernos sistemas de refrigeração existentes atualmente que são baseados na tecnologia de compressão/expansão de gases, que exigem a utilização de grandes volumes de gases para promover grandes cargas de refrigeração^[2]. Estudos iniciais indicam que a eficiência de um refrigerador magnético pode chegar a 60-70% do ciclo de termodinâmico de Carnot (a tecnologia atual que usa compressão de gases alcança uma eficiência máxima de 30%, devido ao atrito existente nos pistões). Outra grande vantagem da utilização da tecnologia magnética para refrigeração está no fato desta ser um processo limpo, pois não utiliza gases poluentes ao

meio ambiente, como CFC (clorofluorcarbono), HCFC (hidroclorofluorcarbonos) e amônia, além de ser uma tecnologia mais silenciosa por não fazer uso dos compressores^[3].

Apesar das inúmeras vantagens que a refrigeração magnética apresenta frente aos atuais sistemas de refrigeração, para que esta tecnologia torne-se uma realidade é fundamental a descoberta e o desenvolvimento de novos materiais que apresentem um grande EMC sob campos magnéticos relativamente baixos (da ordem de 2 T), atuando dentro da faixa de temperatura da aplicação desejada^[4].

Dessa forma, duas características são nos materiais com potencialidade para a aplicação como magnetocalórico: temperatura de transição de fase e o momento magnético efetivo. A primeira característica está relacionada à região onde o EMC ocorre de forma mais intensa, a segunda influencia a intensidade do EMC no material. De forma geral, os materiais que possuem transições de fase próximas à temperatura ambiente ou em temperaturas extremamente baixas são muito valorizados, devido as possíveis aplicações em sistemas de refrigeração que possam ser utilizados no dia a dia em nossas próprias casas, ou a nível industrial em temperaturas criogênicas^[1, 3, 5, 6].

Vários são os materiais cujo estudo está relacionado ao EMC, onde dois grupos se destacam, sendo o primeiro grupo o dos materiais à base de metais de transição, como por exemplo os compostos MnAs e MnFePAs. O outro grupo é o dos materiais à base de lantanídeos, destacando as terras-raras Gd, Er, Tb, Dy, Ho e Tm, que por possuírem momento magnético efetivo alto ($\sim 7,5$ a $10,5 \mu_B$), podem fornecer grandes variações de entropia. No entanto, em alguns casos o momento do íon de terra-rara pode ser sensivelmente reduzido quando inserido na matriz metálica. Nestes casos, ou para íons com momento efetivo menor, como Pr, Nd e Ce ($\sim 3,5 \mu_B$), o estudo do EMC ultrapassa o potencial de aplicação, podendo fornecer informações que serão importantes para a compressão de suas propriedades magnéticas^[5, 7].

Dentre os materiais à base de terras-raras, os compostos intermetálicos ternários das famílias RMX e R_2MX_3 (onde R = terra-rara, M = metal de transição como por exemplo, Ti, Cr, Ni, Cu, Fe, Mn, Co, Zn, Pd, Pt, Au, Rh, Ru e X = metal do bloco p, como por exemplo, Al, Si, Ge, Ga, In, Sn, Sb e Bi) tem-se mostrados muito interessantes para a aplicação na refrigeração magnética por diversas características que estes podem apresentar, como por exemplo, estruturas magnéticas complexas com múltiplas transições, comportamento tipo *spin-glass*, flutuação de valência, magnetorresistência, campo cristalino, efeito Kondo, comportamento tipo férmion pesado, supercondutividade, efeito magnetocalórico gigante, entre outras, tornando interessante o estudo desses materiais^[8-10]. Além disso, alguns compostos

destas famílias apresentam ordenamento antiferromagnético e a aplicação do campo magnético externo induz transições metamagnéticas, o que pode contribuir positivamente para as propriedades magnetocalóricas do material, especialmente no sentido de fornecer variações de entropia e temperaturas significativas em campos relativamente baixos comparados a outros materiais magnetocalóricos^[8, 11].

Particularmente para os compostos da série R_2MX_3 , a distribuição cristalográfica aleatória dos íons M e X é responsável por proporcionar diferentes tipos de ambiente químicos no material, ou seja, diferente densidade de vizinhos não magnéticos em torno dos íons terras-raras R, contribuindo dessa forma para o surgimento de propriedades magnéticas não usuais nos compostos dessa família^[11].

É exatamente nesse contexto que esse trabalho se enquadra, visando estudar as propriedades magnéticas e o EMC dos sistemas RMX e R_2MX_3 na busca por um material que apresente propriedades magnetocalóricas potencialmente interessantes para aplicação na refrigeração magnética no âmbito de temperaturas criogênicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Esse trabalho tem como objetivos gerais o estudo das propriedades estruturais dos compostos intermetálicos nos sistemas DyMX (M = Cu e Pt; X = Si e Ge) e R_2CuSi_3 (R = Eu, Nd e Dy), bem como um estudo sistemático das propriedades magnéticas em função de parâmetros externos, como temperatura e campo magnético, com ênfase na obtenção de parâmetros para a caracterização do efeito magnetocalórico.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Síntese das amostras policristalinas das séries DyMX e R_2CuSi_3 ;
- ✓ Utilização da técnica de difração de Raios X para caracterização das propriedades estruturais;
- ✓ Utilização do método de Rietveld para análise dos difratogramas de Raios X;
- ✓ Caracterização das propriedades magnéticas usando medidas de magnetização em função do campo externo aplicado e variação de temperatura;
- ✓ Análise dos dados e simulação com modelos teóricos para determinação do momento magnético efetivo e magnetização de saturação;
- ✓ Cálculo das propriedades magnetocalóricas: variação isotérmica da entropia ($-\Delta S_m$) e poder de resfriamento relativo (RCP) e análise dos dados obtidos.

3 ASPECTOS TEÓRICOS

Este capítulo é dedicado a uma breve introdução de alguns aspectos teóricos necessários para a análise e interpretação dos resultados, entre eles estão, princípios básicos sobre o magnetismo na matéria, diferentes classificações dos materiais quanto as propriedades magnéticas, o magnetismo em sistemas com terras-raras, mostrando suas principais características e a termodinâmica envolvida no efeito magnetocalórico.

3.1 Magnetismo em sólidos

Os materiais de uma forma geral respondem de forma distinta quando sofrem a ação de um campo magnético externo, essa diversidade de comportamentos está diretamente relacionada com a configuração eletrônica dos átomos presentes no material. O spin do elétron combinado com seu momento angular orbital gera momentos magnéticos atômicos intrínsecos. Em átomos que têm a camada eletrônica completa os momentos magnéticos de todos os elétrons são cancelados, contudo, nos que têm camadas parcialmente preenchidas esse cancelamento não é completo, levando à existência de um momento magnético resultante não nulo para cada átomo. Dependendo da natureza da interação magnética entre os momentos, estes podem ou não interagir entre si e, caso interajam, podem produzir diferentes estados ordenados^[12].

De modo geral, a magnetização M adquirida por um material isotrópico na presença de um campo magnético externo pode ser definida como:

$$M = \chi H, \quad (1)$$

onde H é o campo magnético externo aplicado e χ é a susceptibilidade magnética. Logo, χ é uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado e, assim, a partir do comportamento da susceptibilidade, é possível analisar como um sistema reage a um campo magnético aplicado. Em geral, χ é função do campo magnético e da temperatura^[13].

O comportamento da susceptibilidade dá origem a uma classificação simplificada dos materiais em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos, que será abordada a seguir.

3.1.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo surge nos materiais como resultado de camadas eletrônicas totalmente preenchidas, sendo encontrado em todos os materiais da natureza. Esse tipo de magnetismo apresenta intensidade fraca, por isso muitas vezes sua presença não é notada em medidas diretas, pois qualquer outro tipo de interação magnética presente no material tende a camuflar seu efeito. O diamagnetismo manifesta-se principalmente em substâncias como gases nobres ou cristais iônicos, que possuem estrutura simétrica e sem momento magnético permanente^[13].

No diamagnetismo, os dipolos magnéticos do átomo se alinham na direção oposta ao campo aplicado com intuito de diminuir o campo interno do material, gerando assim uma susceptibilidade magnética negativa e da ordem de 10^{-5} emu/cm³. Esse é um fenômeno característico resultante da lei de Lenz, que afirma que o sentido da corrente é o oposto da variação do campo magnético que lhe deu origem^[13, 14].

3.1.2 Paramagnetismo

Diferentemente dos materiais puramente diamagnéticos, existem materiais que a campo nulo não apresentam magnetização espontânea, mas que se magnetizam no mesmo sentido de um campo magnético externo aplicado. Esses materiais têm uma susceptibilidade magnética positiva e são chamados de paramagnéticos. O paramagnetismo surge devido a existência de momentos magnéticos microscópicos permanentes associados com o spin e com o momento orbital dos elétrons. Na ausência de um campo magnético esses momentos estão aleatoriamente direcionados, o que resulta em um momento total muito próximo de zero, na presença de um campo magnético externo, eles se alinham ao campo aplicado, de forma que a magnetização resultante é positiva. Com o aumento da temperatura a orientação dos momentos se torna aleatória devido à agitação térmica, diminuindo dessa forma a susceptibilidade magnética^[13, 15].

A lei de Curie mostra que a susceptibilidade paramagnética χ_p varia inversamente com a temperatura T :

$$\chi_p = \frac{C}{T}, \quad (2)$$

onde C é a constante de Curie. A tendência ao alinhamento encontra-se em oposição à agitação térmica, assim, χ_p diminui com o aumento da temperatura.

Nos sólidos, a lei de Curie pode ser escrita da seguinte forma:

$$\chi_p = \frac{1}{3} N \frac{\mu_B^2 p^2}{K_B T}, \quad (3)$$

onde N é o número de elementos magnéticos, μ_B o magnéton de Bohr, K_B a constante de Boltzmann, e p o número efetivo de magnétons de Bohr, que pode ser definido como:

$$p = g_J [J(J+1)]^{1/2}, \quad (4)$$

onde J é o momento angular total do elemento magnético. O termo g_J é conhecido como fator de Landé, e é dado por:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right], \quad (5)$$

onde S é o spin e J o momento angular total.

O momento magnético efetivo μ_{eff} por íon paramagnético, em unidades gaussianas, é calculado através da equação:

$$\mu_{eff} = p = \sqrt{\frac{3K_B}{N_A \mu_B^2} C} \cong \sqrt{8C}, \quad (6)$$

onde N_A é o número de Avogadro.

3.1.3 Antiferromagnetismo e Ferromagnetismo

A lei de Curie (equação 2) trata os momentos magnéticos de forma independente, contudo se esses momentos interagem entre si, essa interação deve ser considerada ao avaliarmos a resposta magnética do sistema. Uma maneira simples de considerar essas interações é através da aproximação de campo médio, desenvolvida por P. Weiss, que postula a existência de um campo interno H_m proporcional à magnetização^[15], dado por:

$$H_m = \lambda M, \quad (7)$$

onde a interação de cada momento magnético atômico entre todos os outros vizinhos é descrita por um campo médio de origem molecular, dado por λM , adicionado ao campo externo aplicado, onde λ é o parâmetro de troca na aproximação de campo médio. Em altas

temperaturas, utilizando o modelo de Curie para o paramagnetismo é possível descrever a susceptibilidade do material da seguinte forma:

$$M = \chi_p (H_{ext} + \lambda M). \quad (8)$$

Reorganizando a equação acima temos:

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda \chi_p} = \chi. \quad (9)$$

Por fim, a partir da Lei de Curie (equação 2) temos a expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}}. \quad (10)$$

Na equação acima θ_{CW} é definida como a temperatura de Curie-Weiss, que é a temperatura acima da qual o ordenamento magnético desaparece, e o material torna-se paramagnético, sendo a equação 10 conhecida como lei de Curie-Weiss. O valor de θ_{CW} pode ser obtido experimentalmente a partir do gráfico de χ^{-1} em função da temperatura, que corresponde a intersecção da reta com o eixo da abscissa, e C é a constante de Curie.

Quando a energia das interações magnéticas torna-se mais forte que a energia de agitação térmica, os spins passam do estado paramagnético para um estado ordenado magneticamente, ferromagnético ou antiferromagnético, estados estes que se diferenciam entre si pelo alinhamento dos momentos magnéticos dos primeiros vizinhos^[13, 15].

Os materiais ferromagnéticos exibem uma ordem de longo alcance que alinha paralelamente os spins. Além disso, possuem uma magnetização espontânea, não nula a campo zero, para $T < T_C$, onde T_C é a temperatura de Curie, ou temperatura de transição. Para temperaturas menores que T_C , a magnetização dos domínios magnéticos (microrregiões presentes no material com spins alinhados paralelamente) tende à sua magnetização de saturação^[14, 16].

O estado ordenado dos materiais antiferromagnéticos se caracteriza por apresentar domínios com momentos magnéticos antiparalelos, isto é, apresenta arranjo cristalino de íons magnéticos em duas sub-redes interpenetrantes, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos. A temperatura de ordenamento é chamada de temperatura de Néel (T_N), e abaixo dela a lei de Curie-Weiss não é válida. Em materiais isotrópicos, a

magnetização tende a zero, conforme reduz-se a temperatura, pois todos os spins do material tendem a se orientar antiparalelamente^[14].

Através do gráfico de χ vs. T , em temperaturas maiores que T_N ou T_C , é possível fazer um ajuste usando a Lei de Curie-Weiss. Com estes ajustes pode-se obter parâmetros como, por exemplo, a constante de Curie (proporcional ao momento magnético efetivo) e a temperatura de Curie.

Na Lei de Curie-Weiss, quando:

- (a) $\theta_{CW} > 0$, temos uma interação ferromagnética com $\lambda > 0$, caracterizado por um deslocamento da lei de Curie, no gráfico de χ^{-1} em função da temperatura, para a direita;
- (b) $\theta_{CW} < 0$, temos uma interação antiferromagnética com $\lambda < 0$, caracterizado por um deslocamento da lei de Curie no gráfico de χ^{-1} em função da temperatura para a esquerda.

Os diferentes tipos de magnetismo e ordenamento apresentados nessa seção estão ilustrados nas curvas de magnetização e/ou susceptibilidade magnética na Figura 1.

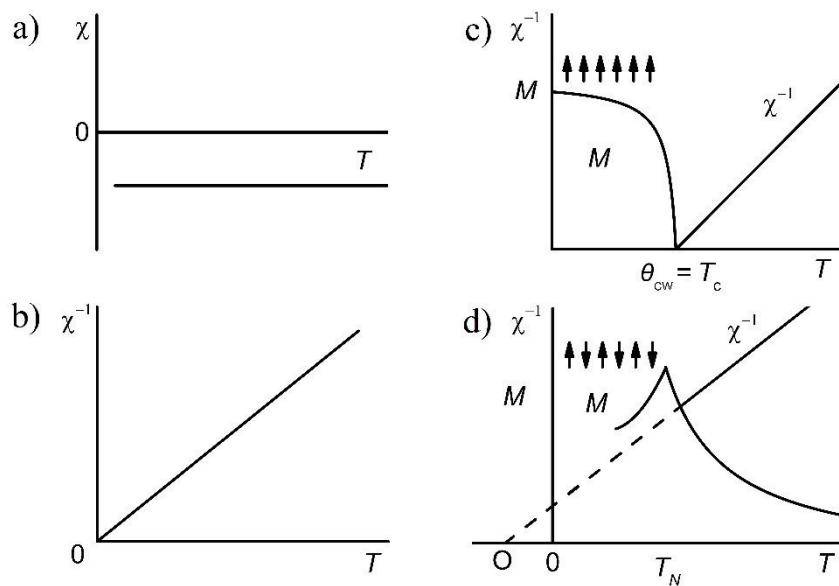


Figura 1: Resumo da dependência da magnetização M , ou da susceptibilidade magnética χ e do inverso da susceptibilidade χ^{-1} com a temperatura, para os diferentes tipos de magnetismo e ordenamento tratados na seção 3.1 (a) diamagnetismo, (b) paramagnetismo ideal, (c) ferromagnetismo, (d) antiferromagnetismo. Fonte: referência [14].

Uma característica marcante de alguns materiais que apresentam ordenamento magnético, é que eles retêm uma parte do magnetismo adquirido após serem colocados sob influência de um campo externo, ou seja, após retirarmos o campo eles continuam magnéticos. Isso decorre do fato que ao ser colocado em um campo magnético, os domínios magnéticos tendem a um alinhamento, mas ao retirarmos o campo, as organizações desses domínios não

retornam imediatamente a forma como estavam antes da magnetização. A Figura 2 mostra uma curva que caracteriza um ciclo de magnetização-desmagnetização de um material ferromagnético, chamada de curva de histerese^[17].

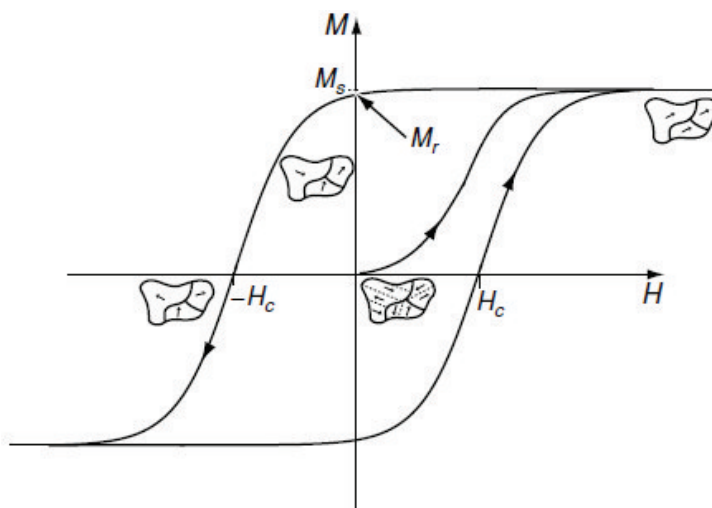


Figura 2: Ciclo de histerese em um material ferromagnético. Fonte: referência [12].

Na figura acima inicialmente o material está desmagnetizado, a magnetização surge quando se aplica um campo magnético H , que modifica e eventualmente elimina as microestruturas de domínios ferromagnéticos alinhando seus spins até atingir a saturação (M_s). Revertendo a direção do campo, a magnetização diminui, mas não cai a zero em campo nulo, essa magnetização em campo zero é chamada de magnetização remanescente (M_r). Invertendo o sentido do campo magnético, chamado de campo coercivo (H_c), a magnetização finalmente zera. Reduzindo ainda mais o campo, a magnetização satura novamente com spins alinhados na direção contrária (magnetização negativa). Quando o campo é aumentado novamente completa-se o ciclo, chamado de ciclo de histerese.

O ciclo de histerese apresenta informações sobre propriedades intrínsecas e extrínsecas de um material magnético. Entre as propriedades intrínsecas tem-se a magnetização de saturação do material, e entre as extrínsecas tem-se a magnetização remanescente e o campo coercivo, que dependem de uma série de fatores como, rugosidade na superfície, defeitos microscópicos, tipos de variações térmicas que o material sofreu, bem como da taxa de variação de campo magnético utilizado na obtenção do ciclo de histerese^[12].

3.2 Magnetismo em sistemas com terras raras

As terras-raras formam um grupo de elementos da tabela periódica constituído pelo Escândio ($Z = 21$), Ítrio ($Z = 39$) e pela série dos Lantanídeos, (elementos com número atômico Z entre 58 (Cério, Ce) e 71 (Lutécio, Lu)). O termo terras-raras surgiu do fato que esses elementos foram primeiramente descobertos em forma de óxidos (anteriormente denominados "Terras") e, por terem propriedades químicas muito semelhantes, principalmente os lantanídeos, a sua separação era muito difícil, por isso eles foram considerados raros. Contudo, apesar do que o nome possa sugerir, as terras-raras são mais abundantes do que muitos outros elementos, como por exemplo a prata e o bismuto^[5, 18].

Os lantanídeos têm sua configuração eletrônica escrita da seguinte forma:

$$[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2 \text{ ou } [Xe] 4f^n 6s^2,$$

onde n varia de 1 a 14 conforme o número atômico Z aumenta na série dos lantanídeos. A maioria dos compostos metálicos que são formados por lantanídeos apresentam 3 elétrons na banda de condução, e por isso os íons de terras-raras mais encontrados entre ligas metálicas são os íons R^{3+} .

Os elétrons $4f$ determinam os estados eletrônicos de interesse e encontram-se bem localizados no interior do íon terra-rara, sendo parcialmente blindados pelas camadas $5d$ e $6s$, de forma que seus elétrons não participam das ligações químicas. Portanto, os elétrons $4f$ das terras-raras, como primeira aproximação, comportam-se como em átomos livres^[5].

O estado fundamental do íon trivalente isolado é dado pelas regras de Hund descritas a seguir^[19, 20]:

- 1. Primeira Regra:** o spin total S tem o valor máximo consistente com o princípio de exclusão de Pauli;
- 2. Segunda Regra:** o momento angular orbital L tem seu valor máximo consistente com a primeira regra e com o princípio de Pauli;
- 3. Terceira Regra:** o momento angular total J assume o valor
 - $J = |L-S|$, quando a camada estiver preenchida com menos da metade dos elétrons;
 - $J = |L+S|$, quando a camada estiver preenchida com mais da metade dos elétrons.

Com as três regras apresentadas anteriormente permite-se conhecer apenas o estado fundamental, não fornecendo nenhuma informação sobre os estados excitados, ou quão longe esses estados estão do estado fundamental. Portanto, essas regras permitem estimar o momento magnético do íon assumindo que apenas o estado fundamental está populado. Apesar disso, o fato de a camada $4f$ se encontrar blindada por camadas mais externas faz com que, na maioria dos casos, os estados excitados tenham energia alta o suficiente para que possamos considerar apenas o multiplete fundamental.

A Tabela 1 mostra para cada elemento das terras-raras sua configuração eletrônica básica e a representação do estado fundamental obtida através das regras de Hund.

Tabela 1: Configurações eletrônicas dos lantanídeos obtidas pelas regras de Hund.

Z	Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica básica (3+)	L	S	J	$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$
57	Lantânio	La ³⁺	4f ⁰	0	0	0	0
58	Cério	Ce ³⁺	4f ¹	3	1/2	5/2	2,54
59	Praseodímio	Pr ³⁺	4f ²	5	1	4	3,58
60	Neodímio	Nd ³⁺	4f ³	6	3/2	9/2	3,52
61	Promécio	Pm ³⁺	4f ⁴	6	2	4	2,68
62	Samário	Sm ³⁺	4f ⁵	5	5/2	5/2	0,85
63	Európio	Eu ³⁺	4f ⁶	3	3	0	0
64	Gadolínio	Gd ³⁺	4f ⁷	0	7/2	7/2	7,94
65	Térbio	Tb ³⁺	4f ⁸	3	6	6	9,72
66	Disprósio	Dy ³⁺	4f ⁹	5	5/2	15/2	10,65
67	Hólmio	Ho ³⁺	4f ¹⁰	6	2	8	10,61
68	Érbio	Er ³⁺	4f ¹¹	6	3/2	15/2	9,58
69	Túlio	Tm ³⁺	4f ¹²	5	1	6	7,56
70	Itérbio	Yb ³⁺	4f ¹³	3	1/2	7/2	4,53
71	Lutécio	Lu ³⁺	4f ¹⁴	0	0	0	0

Fonte: referência [5].

Quando isolados, existem quatro interações principais em íons terras-raras:

- Interação Coulombiana;

- Interação Spin-órbita;
- Interação Hiperfina Nuclear;
- Interação Quadrupolar.

As duas primeiras interações citadas são as interações mais fortes, e o hamiltoniano para o íon livre devido a elas pode ser escrito como:

$$H = \sum_k \frac{P_k^2}{2m} + \left(\sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \frac{e^2}{2m_e C^2 R^3} \hat{L} \times \hat{S}, \quad (11)$$

onde o primeiro termo é devido à energia cinética dos elétrons, o segundo à interação coulombiana entre elétrons e entre elétrons e núcleo, e o terceiro termo representa a interação Spin-órbita. A interação coulombiana vai definir os estados **L** e **S**, e a interação Spin-órbita abre os multipletos em diferentes níveis de energia dependentes de **J**^[21, 22].

As interações hiperfinas são as interações que ocorrem entre os momentos nucleares e os campos eletromagnéticos externos ao núcleo, gerados pelos elétrons e íons da sua vizinhança. A interação quadrupolar por sua vez consiste de duas partes. Por um lado, tem-se uma interação de troca quadrupolar causada por um acoplamento biquadrático entre os spins. A principal razão para este tipo de acoplamento são interações indiretas colombianas e interações de troca onde elétrons de condução com caráter d são dominantes. Por outro lado, a rede cristalina está frequentemente acoplada aos quadrupolos da camada 4f. Essa interação magnetoelástica é observada em muitos compostos com terras-raras, e levam a distorções macroscópicas da rede cristalina^[21-23].

3.3 Interação RKKY

Em compostos intermetálicos com íons de terras-raras magnéticos, a interação magnética dominante entre os momentos é mediada pelos elétrons de condução. Isso ocorre porque a interação direta entre os momentos magnéticos vizinhos é pequena devido os momentos dos íons de terra-rara estarem relacionados com os elétrons da camada 4f que estão localizados no interior do íon. Esse mecanismo indireto de interação é chamado de interação RKKY (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*) e permite uma forte interação de troca de longo alcance, podendo ser observada em alguns metais e ligas em até 300 K. A interação RKKY tem caráter oscilatório e atua em distâncias relativamente grandes, sendo capaz de originar diversos tipos de ordenamentos^[21, 22, 24].

A interação RKKY acopla indiretamente os momentos magnéticos através da polarização dos elétrons de condução. A presença de momentos magnéticos localizados em um mar de elétrons de condução polariza o spin dos elétrons de condução. Essa polarização dos spins itinerantes é sentida pelos momentos dos outros íons magnéticos na vizinhança, gerando um acoplamento indireto. Por isso, a interação é dependente da densidade dos elétrons de condução^[21, 22, 24].

A Figura 3 mostra uma curva característica do parâmetro de troca no modelo de RKKY em função da distância r entre dois íons magnéticos. O caráter oscilatório da interação leva aos cenários observados nos metais: ferromagnetismo (troca positiva), antiferromagnetismo (troca negativa) e paramagnetismo (troca nula). De fato, em sistemas reais onde outras interações devem ser consideradas, o paramagnetismo pode ocorrer para valores do parâmetro de troca diferentes de zero^[12-14, 25].

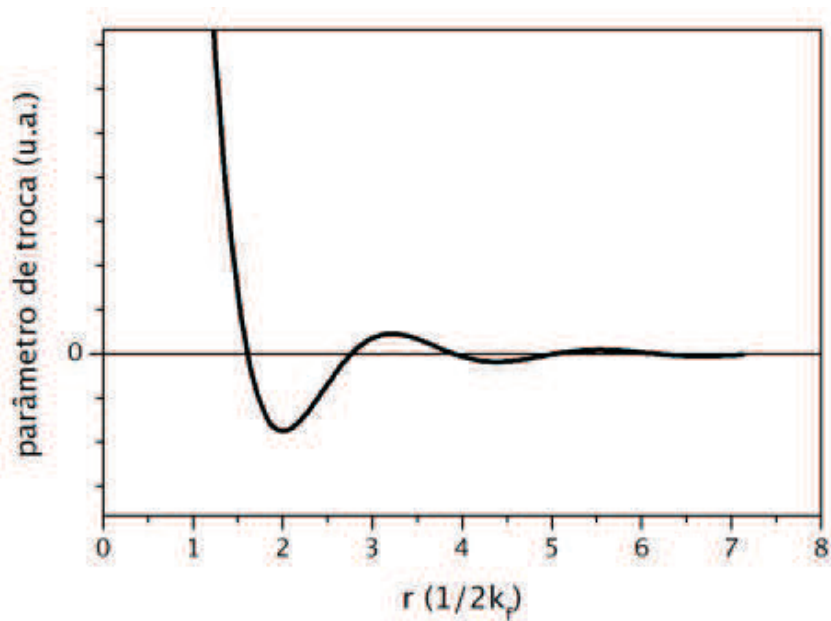


Figura 3: Curva característica do parâmetro de troca em função da distância r entre dois íons localizados e k_F é raio da esfera de Fermi. Fonte: referência [13].

3.4 *Spin Glass*

O comportamento *spin-glass* pode ser entendido como conjuntos de spins que exibem uma fase congelada a baixas temperaturas, sem, entretanto, apresentarem ordenamento magnético de longo alcance, como normalmente ocorre nos sistemas ferromagnéticos e antiferromagnéticos. O comportamento de *spin-glass* é caracterizado teoricamente como um sistema que apresenta alto grau de desordem e frustração. A desordem pode ser introduzida no

sistema devido a aleatoriedade na posição de cada spin na rede (experimentalmente) ou pelo sinal de interação entre os vizinhos mais próximos (teoricamente). A frustração por sua vez, pode ocorrer devido à competição entre as interações (principalmente em sistemas anisotrópicos), de forma que nem todas as interações podem ser satisfeitas simultaneamente, ou devido à frustração geométrica, como por exemplo, no caso de redes que apresentam geometria triangular^[26, 27].

A primeira evidência experimental do *spin-glass* foi observada no início da década de 70 por Cannella e Mydosh^[28], na realização de medidas da susceptibilidade magnética em ligas metálicas diluídas, do tipo CuMn e AuFe. Eles observaram que a susceptibilidade AC apresentava um pico acentuado, em uma dada temperatura T_f (sendo T_f a temperatura de transição da fase paramagnética para a fase *spin-glass*). Como mencionado no tópico anterior, os momentos magnéticos (spins) quando inseridos numa matriz metálica podem polarizar os elétrons de condução, os quais influenciam outros momentos magnéticos vizinhos, induzindo um acoplamento efetivo, a interação RKKY^[29]. Esta interação é oscilatória podendo ser positiva (ferromagnética) ou negativa (antiferromagnética) dependendo das distâncias entre íons vizinhos. Para um sistema com impurezas magnéticas, as interações entre as impurezas variam em magnitude e sinal, temos uma situação onde estão presentes os dois ingredientes necessários para obtermos o comportamento típico de vidros de spins: desordem e frustração^[30]. Algumas características encontradas experimentalmente nos sistemas *spin-glass* são usadas para caracteriza-los. Dentre elas, destacam-se: pico agudo na curva da susceptibilidade linear, o qual depende da frequência do campo magnético aplicado; ausência de ordem magnética de longo alcance abaixo da temperatura de transição T_f ; congelamento dos momentos magnéticos em direções aleatórias abaixo de T_f ; efeitos de histerese e remanência magnética, que decaem lentamente com o tempo; efeito de irreversibilidade da magnetização e da susceptibilidade DC abaixo da temperatura T_f ^[31].

Experimentalmente, o comportamento *spin-glass* é usualmente identificado pelas seguintes características:

- A curva de magnetização em baixo campo apresenta um máximo na temperatura de congelamento dos spins (T_f); a resposta magnética em $T < T_f$ para medidas em ZFC (*Zero Field Cooling*) é menor que para medida em FC (*Field Cooling*), e T_f é definido exatamente no máximo da curva onde ocorre esta separação;
- A temperatura T_f varia com a frequência ν nas medidas de susceptibilidade AC;

Uma medida quantitativa do deslocamento relativo de T_f com a ν pode ser previsto pelo modelo de Mydosh^[26], que afirma que o deslocamento relativo de T_f (δT_f) apresenta uma dependência com a frequência (ν), na forma: $\delta T_f = \Delta T_f / (T_f \Delta \log \nu)$ onde ΔT_f é o deslocamento em T_f correspondente a uma dada variação de frequência ν .

- Para $T < T_f$, a magnetização remanente diminui lentamente em função do tempo, de acordo com dependências logarítmicas ou exponenciais na forma:

$$M_{IRM}(T, t) = M_0(T) - S(T) \ln(1 + t), \quad (12)$$

onde os parâmetros $M_0(T)$ e $S(T)$ são chamados de magnetização inicial em campo zero e viscosidade magnética, respectivamente.

3.5 Campo Cristalino

Quando o íon livre da terra-rara está inserido dentro de uma estrutura sólida, os íons tornam-se parte de uma rede cristalina, e as interações dos elétrons $4f$ com os outros íons da rede precisam ser levados em consideração. Existem duas teorias utilizadas para descrever o comportamento de íons em uma rede cristalina: a teoria de orbital molecular e a teoria de campo cristalino^[21, 32].

De forma resumida, a teoria de orbital molecular trata uma molécula de forma análoga ao tratamento que é dado para um átomo, usando os orbitais atômicos. O principal conceito é o de obter o orbital molecular através da superposição de orbitais atômicos com mesma energia^[33, 34].

A teoria de campo cristalino afirma que em um sólido cristalino, o íon sente a presença dos outros íons dispostos na rede cristalina através de um potencial coulombiano, que gera um campo eletrostático que modifica a densidade de carga do íon (que no íon livre tem simetria esférica). Embora a teoria de orbital molecular seja fisicamente mais atraente e rigorosa, ela apresenta cálculos extremamente complexos, enquanto a teoria de campo cristalino, apesar de ser uma aproximação mais grosseira da realidade, é baseada em conceitos simples e apresenta um poderoso esquema de parametrização para a descrição de propriedades espectroscópicas e magnéticas, dentre outras, através de cálculos mais simples^[35, 36].

Para descrever as propriedades de um átomo de terra-rara num sólido cristalino considerando os conceitos de campo elétrico cristalino assume-se que:

- o átomo está num estado definido de ionização, que pode ser deduzido a partir de suas propriedades químicas e magnéticas;
- a interação do átomo com seus vizinhos pode ser expressa em termos de um potencial eletrostático clássico.

A forma mais simples de aproximação do potencial eletrostático que podemos utilizar é o modelo de cargas pontuais^[37]. Nessa aproximação os potenciais eletrostáticos dos vizinhos mais próximos são somados, sob o argumento de que a distribuição de cargas pode ser aproximada por cargas pontuais. Dessa forma o hamiltoniano de campo cristalino pode ser expresso por:

$$H_{CC} = -|e|\sum_i V_{CC}(\vec{r}_i), \quad (13)$$

onde $|e|$ é o valor absoluto da carga do elétron e o potencial V_{CC} é formalmente descrito como um potencial eletrostático entre o i -ésimo elétron $4f$ e os ligantes vizinhos. Ou seja:

$$V_{CC}(\vec{r}_i) = \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}, \quad (14)$$

sendo Z_j a carga do j -ésimo ligante (a qual pode ser positiva ou negativa), $\vec{R}_j$ e $\vec{r}_i$ são as posições do j -ésimo ligante e do i -ésimo elétron $4f$, respectivamente.

A utilização do modelo de cargas pontuais permite que o potencial elétrico V_{CC} satisfaça a equação de Laplace, podendo ser expandido em função dos harmônicos esféricos^[38].

Dessa forma o hamiltoniano da equação 13 pode ser escrito da seguinte forma:

$$H_{CEC} = \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i), \quad (15)$$

na equação acima os A_n^m são os coeficientes da expansão, seus valores dependem da estrutura do cristal considerada e os mesmos determinam a intensidade do campo cristalino. As funções $Y_n^m(\theta_i, \varphi_i)$ representam os harmônicos esféricos. No modelo de cargas pontuais, os coeficientes da expansão podem ser calculados pela relação:

$$A_n^m = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_j \frac{Z_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m Y_n^m(\theta_j, \varphi_j). \quad (16)$$

Assim como os campos magnético e molecular, o campo cristalino também pode quebrar parcialmente a degenerescência do multipletto fundamental. Dessa forma a ação do hamiltoniano de campo cristalino sobre o multipletto fundamental do íon magnético, com momento angular total $\mathbf{J}$, abre degenerescência em $2\mathbf{J}+1$ níveis de energia, os quais são chamados de níveis de campo cristalino. Estes estados são separados por “deltas de campo cristalino”, que correspondem às diferenças de energia entre os respectivos níveis degenerados. Os parâmetros físicos do material, tais como: entropia, calor específico de campo cristalino e magnetização sofrem influência direta pelos níveis de energia do campo cristalino^[36, 37, 39].

3.6 Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (EMC) é uma propriedade intrínseca dos materiais magnéticos e se caracteriza como o aquecimento ou resfriamento do material, quando este é submetido a uma variação de campo magnético externo. Quando um campo magnético externo é aplicado em um material ferromagnético em condições adiabáticas, observa-se uma variação na sua magnetização acompanhada de um aumento na sua temperatura. Isto acontece porque o ordenamento dos spins atômicos faz com que a entropia magnética do sistema diminua, mantendo constante a entropia total (visto que a entropia total é constante), o que faz com que a entropia da rede cristalina aumente, gerando um aumento na temperatura do material. Quando o campo é removido adiabaticamente, por sua vez, a entropia ligada à desordem magnética aumenta, e consequentemente a entropia ligada à rede diminui, ou seja, o sistema resfria. O processo de variação de entropia descrito acima é a manifestação do efeito magnetocalórico^[6].

Os registros da primeira observação do EMC datam de 1881 quando, E. Warburg observou o aquecimento de amostras de ferro sob a aplicação de um campo magnético^[40]. Posteriormente, Tesla em 1890 sugeriu um gerador termomagnético usando materiais que apresentavam forte dependência da magnetização com a temperatura^[41]. Contudo, somente em 1926 o físico holandês Peter Debye propôs o resfriamento magnético por meio da desmagnetização^[42]. As primeiras aplicações do EMC ocorreram na década de 20 para resfriar sistemas em temperaturas abaixo de 1 K, a partir da temperatura de hélio líquido. Pequenas variações de temperaturas (~miliKelvin) foram obtidas através do processo de desmagnetização adiabática usando um material paramagnético (normalmente um sal) como refrigerante^[43, 44]. Em 1976, G. V. Brown criou o primeiro protótipo de um refrigerador magnético usando gadolínio (Gd) como material para compor o ciclo termodinâmico (material no qual o campo magnético é aplicado e removido), capaz de funcionar na faixa de temperatura dos

refrigeradores domésticos, obtendo uma variação de temperatura de aproximadamente 45 °C^[45]. A partir do ano de 1997 o EMC ganhou grande notoriedade com o trabalho de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., no qual reportaram o efeito magnetocalórico gigante no composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$, em torno da temperatura ambiente^[46]. Mais recentemente foram divulgadas descobertas do EMC gigante em diversos materiais, como $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Sn}_x$ ^[47], MnAs ^[48], $\text{La}(\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6})_{13}$ ^[49], $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ ^[4], entre outros, evidenciando dessa forma que o interesse no efeito magnetocalórico está em crescimento atualmente, motivado tanto pela possibilidade de se obter informações sobre estados magnéticos e transformações de fase magnética em materiais que por outros métodos seriam mais difíceis, como também à possível aplicação tecnológica em refrigeradores magnéticos em diferentes regimes de temperatura^[1].

As grandezas termodinâmicas que caracterizam o potencial magnetocalórico de um material são variação isotérmica da entropia (ΔS_m) e a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}). Ambos os parâmetros em materiais ferromagnéticos simples geralmente apresentam um máximo próximo à temperatura de Curie (T_C), onde ocorre a mudança de fase magnética.

A Figura 4 ilustra o comportamento da entropia do sistema em função da temperatura para dois casos: com e sem campo magnético aplicado^[1, 6].

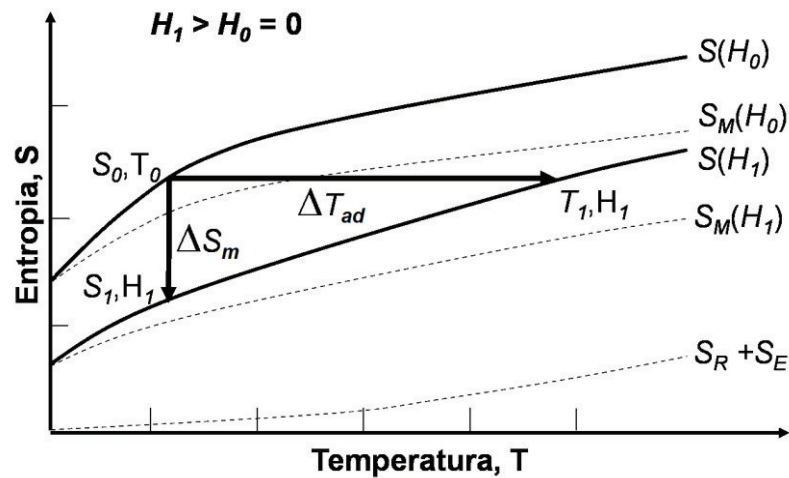


Figura 4: Diagrama de Entropia (S) em função da temperatura (T) para um material ferromagnético, na ausência e na presença de um campo magnético externo. Fonte: referência [6].

Na Figura 4 as linhas contínuas representam as entropias totais (S) do sistema para dois campos magnéticos externos: $H_0 = 0$ e $H_1 > 0$. De forma geral, a entropia total de um material magnético a pressão constante depende da temperatura e do campo magnético e pode ser descrita como a soma das contribuições magnéticas (S_M), isto é, a entropia do subsistema dos momentos magnéticos, da entropia da rede cristalina (S_R), devido aos íons fixos na estrutura cristalina e da entropia dos elétrons de condução (S_E):

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_R(T) + S_E(T). \quad (17)$$

Dentre as três contribuições, as entropias relacionadas a rede e aos elétrons ($S_R + S_E$) são praticamente independentes do campo magnético aplicado. Por outro lado, a entropia magnética (S_M) depende diretamente dos campos aplicados.

Se o campo for aplicado adiabaticamente, ou seja, não havendo trocas de calor entre o material e o meio externo, o EMC pode ser visualizado como a diferença isentrópica das temperaturas T_1 e T_0 ($\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$), como mostrado pela seta horizontal da Figura 4. Quando o campo magnético é aplicado isotermicamente, como mostrado pela seta vertical da Figura 4 tem-se a variação da entropia magnética ($\Delta S_m = S_1 - S_0$). A variação da entropia total, nesta aproximação, equipara-se à variação da entropia magnética, tendo em vista que as entropias da rede e eletrônica não dependem do campo^[6]. Quanto maior o valor ΔT_{ad} maior será o intervalo de temperatura de trabalho de um refrigerador magnético. Quanto maior a variação da ΔS_m maior a troca de calor entre o material magnético refrigerante e as fontes fria e quente em cada ciclo de refrigeração^[16].

O EMC pode ser medido diretamente ou pode ser calculado indiretamente através das medidas experimentais da magnetização e/ou do calor específico, ambas em função da temperatura e do campo magnético. A maioria das técnicas diretas envolvem medidas das temperaturas da amostra (T_0 e T_1) em campos magnéticos H_0 e H_1 , onde os subscritos 0 e 1 representam a temperatura e o campo magnético inicial e final, respectivamente. Usualmente, em medidas diretas o campo inicial é adotado como zero. Cabe ressaltar que o sensor de temperatura está em contato direto com a amostra, deste modo esta técnica só permite medir a variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} , que é determinada como a diferença entre as temperaturas (T_0 e T_1), em variações de campos de $\Delta H = H_1 - H_0$. As técnicas indiretas por sua vez, possibilitam o cálculo de ambas às grandezas características do EMC (ΔT_{ad} e ΔS_m) através das medidas experimentais de magnetização e de calor específico em função da temperatura e do campo magnético^[50].

3.6.1 Termodinâmica do Efeito Magnetocalórico (EMC)

Como visto anteriormente, as grandezas que caracterizam o EMC podem ser obtidas tanto de forma direta como indireta. Para determinar esses parâmetros indiretamente, é necessário analisar alguns importantes conceitos e relações da termodinâmica.

O efeito magnetocalórico pode ser descrito pela energia interna U , pela energia livre de Helmholtz F , que mede a quantidade de calor "disponível" em um sistema fechado à temperatura e volume constantes e pela energia livre de Gibbs G , que mede o trabalho útil que pode ser obtido mediante transformações isotérmicas e isobáricas^[51]. As energias mencionadas devem possuir a magnetização ou o campo magnético explicitados em suas definições, portanto, a energia interna pode ser escrita em função da entropia S , do volume V e da magnetização M :

$$U = U(S, V, M). \quad (18)$$

A variação da energia interna é obtida pela diferença entre o calor trocado Q e o trabalho realizado W :

$$\Delta U = Q - W. \quad (19)$$

Para uma variação infinitesimal da energia tem-se:

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (20)$$

Considerando a variação infinitesimal do trabalho mecânico e do trabalho magnético, a variação infinitesimal do trabalho será:

$$\delta W = p dV + M dH. \quad (21)$$

A variação infinitesimal do calor é dada por:

$$\delta Q = T dS. \quad (22)$$

Substituindo 21 e 22 na equação 20, obtém-se a variação infinitesimal da energia interna:

$$dU = T ds - p dV - M dH. \quad (23)$$

As energias livres de Helmholtz e de Gibbs são dadas respectivamente por:

$$F = U - TS, \quad (24)$$

e

$$G = U - TS + pV, \quad (25)$$

onde U é a energia interna, S é a entropia total, T é a temperatura absoluta, V é o volume e p é a pressão aplicada.

Escrevendo a equação 24 na forma diferencial e substituindo a equação 23, tem-se:

$$dF = -SdT - pdV - MdH, \quad (26)$$

que fornece as seguintes equações de estado:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H,V} \quad p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{H,T} \quad M = \left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V,T}. \quad (27)$$

Escrevendo a equação 25 na forma diferencial e substituindo a equação 23, encontra-se:

$$dG = -VdP - SdT - MdH. \quad (28)$$

A equação 28 fornece as seguintes equações de estado:

$$V = -\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,H} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,H} \quad M = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,P}. \quad (29)$$

A partir das equações de estado, são obtidas as relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,H}, \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H}, \quad (31)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,M}. \quad (32)$$

Escrevendo a derivada da entropia total como uma função de T , p e H :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH, \quad (33)$$

e usando as relações de Maxwell, equação 30, 31 e 32, encontra-se:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \quad (34)$$

Em pressão constante a equação 34 pode ser escrita como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \quad (35)$$

Em um processo isotérmico ($dT = 0$) a equação 35 é então reduzida a:

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \quad (36)$$

Integrando de H_0 (ausência de campo magnético) até H_1 (presença de campo magnético), obtemos a variação da entropia magnética:

$$\Delta S_{isot} = \Delta S_m = S(H_1, T) - S(H_0, T) = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \quad (37)$$

Para um processo adiabático ($dS = 0$) a equação 35 pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \quad (38)$$

Outra forma de medir experimentalmente a variação da entropia é através da capacidade térmica do material magnético. A capacidade térmica a pressão e campo constantes é definida como:

$$C_{p,H} = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{p,H}, \quad (39)$$

onde δQ é a variação de calor do sistema em uma variação de temperatura dT . Usando a segunda lei da termodinâmica tem-se:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (40)$$

a capacidade térmica pode ser representada por:

$$C_{p,H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H} dT. \quad (41)$$

Reescrevendo a equação 40 tem-se:

$$dS = \frac{C_{p,H}}{T} dT. \quad (42)$$

Integrando a equação anterior, obtém-se a expressão para o cálculo da variação da entropia magnética a partir da capacidade térmica:

$$\Delta S_m(T)_{\Delta H, P} = \int_{T_0}^{T_1} \left(\frac{|C(T)_{H_1} - C(T)_{H_0}|_P}{T} \right) dT. \quad (43)$$

A partir da equação 38 e da equação 41, obtém-se a expressão para determinação da variação adiabática da temperatura:

$$dT = - \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (44)$$

Integrando a equação anterior, tem-se a expressão para o cálculo da variação adiabática da temperatura:

$$\Delta T_{ad}(H, T) = T(H_1 T) - T(H_0 T) = - \int_{H_0}^{H_1} \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (45)$$

Dessa forma, por meio das relações de Maxwell, obtém-se as grandezas termodinâmicas de interesse para o EMC, como mostrado nas equações anteriores. Matematicamente essas relações tem sido utilizadas para compostos que apresentam transição magnética de segunda ordem, pois para os que possuem transição de primeira ordem, a derivada da magnetização não pode ser definida na transição, devido a existência de metaestabilidade e coexistência de fases, contudo experimentalmente a derivada da magnetização em função da temperatura não apresenta descontinuidade e restos, por conta disso as relações de Maxwell podem ser utilizadas^[1].

3.7 Refrigeração magnética

O sistema de refrigeração magnética baseado no EMC é constituído basicamente de um material magnetocalórico, um fluido para transferência de calor e trocadores de calor com o meio externo. Existem diferentes configurações para esse sistema, bem como diferentes materiais que podem ser utilizados e diversas formas de obtenção do campo magnético. Para o ciclo de refrigeração magnética esquematizado na Figura 5, o sistema está inicialmente à temperatura ambiente T , quando o material magnético é colocado na presença de um campo magnético H , este sofre um aumento de temperatura ΔT . Este calor gerado, Q_{ext} , é removido do material para o ambiente através da transferência térmica realizada por um fluido refrigerante, essa etapa é realizada mantendo-se o campo magnético aplicado no material. Quando o campo magnético é retirado, os momentos magnéticos se desorganizam, aumentando a entropia magnética do material, de maneira que a entropia da rede é reduzida, por consequência, resfria o material em $-\Delta T$. E deste modo, o sistema pode absorver calor, Q_{abs} , do corpo que se deseja refrigerar por meio da transferência de calor^[3].

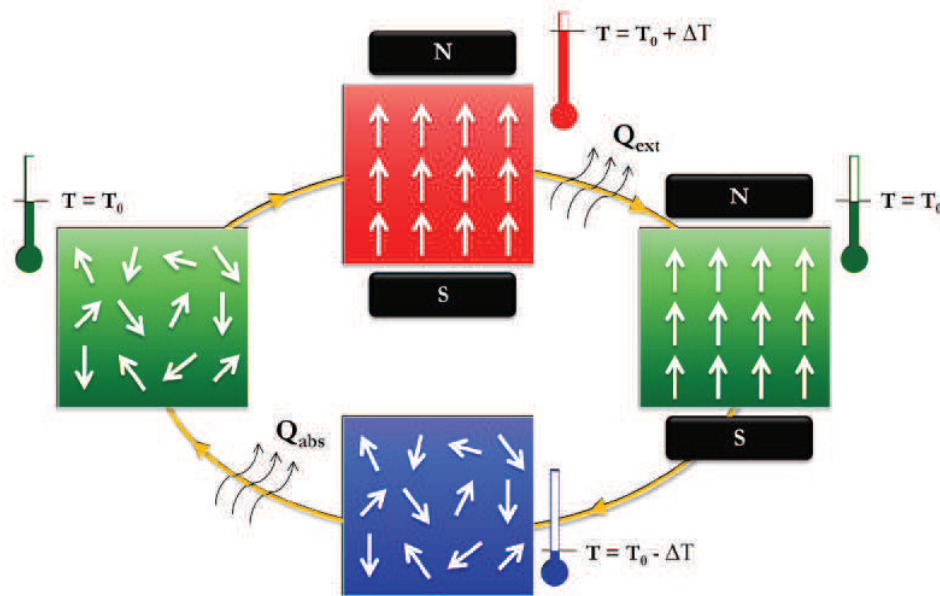


Figura 5: Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética. Fonte: referência [3].

Embora o ciclo de refrigeração magnética seja análogo ao ciclo de refrigeração por compressão de gases, o ciclo magnético apresenta algumas vantagens, como por exemplo: sua eficiência pode chegar a 60-70% do ciclo termodinâmico de Carnot, em contraste com o atual sistema de refrigeração que atinge eficiência máxima de 30%. Além de outras vantagens, como ser considerada um processo limpo, pois não utiliza gases poluentes ou tóxicos, como CFC (hidrofluorcarbonetos), HCFC (hidroclorofluorcarbonos) e amônia, gases estes que são nocivos à camada de ozônio, além de agravarem o efeito estufa. Elimina a utilização do compressor, que apresenta uma série de irreversibilidades no ciclo que diminuem a eficiência do sistema. Proporciona também uma redução nos ruídos durante a operação do processo. Na refrigeração magnética como o refrigerante é um material sólido, reduz-se o número de partes móveis, promovendo dessa forma uma maior estabilidade^[1, 3, 6].

Para analisar a utilização de um composto como material refrigerante é necessário a determinação da capacidade refrigerante (q) deste, que é definida como^[2]:

$$q^S = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_m(T) dT, \quad (46)$$

$$q^T = \int_{T_1}^{T_2} \Delta T_{ad}(T) dT, \quad (47)$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas das fontes quentes e frias, respectivamente. A grandeza q^S indica a quantidade de calor que pode ser transferida entre as fontes quentes e frias em um ciclo de refrigeração ideal. O valor da q^T tem dimensão K^2 , podendo ser útil para a comparação de diferentes materiais magnetocalóricos.

A capacidade refrigerante também pode ser caracterizada através do produto da máxima variação de entropia pela largura à meia altura ($\delta T_{FWHM}^{\Delta S_m}$) da mesma. Essa relação é definida como poder de resfriamento relativo (RCP) e é expressa como:

$$RCP^S = \left| -\Delta S_{m,max} \right| \delta T_{FWHM}^{\Delta S_m}, \quad (48)$$

$$RCP^T = \left| \Delta T_{ad,max} \right| \delta T_{FWHM}^{\Delta T_{ad}}. \quad (49)$$

Grandes valores de q^S e RCP^S para uma mesma variação de campo, indica que o material tem potencial para utilização como magnetocalórico. Isso acontece pelo fato dessas grandezas abrangerem o intervalo de temperatura que o material refrigerante deve operar, ou seja, quando maior a largura nas curvas de ΔS_m e/ou ΔT_{ad} , melhor será o material^[50].

Atualmente a pesquisa relacionada aos materiais magnetocalóricos vem desenvolvendo diferentes materiais que apresentam as características exigidas para um bom refrigerante magnético. Estas pesquisas estão direcionadas a materiais que possam operar com campos magnéticos iguais ou inferiores a 2 T, os quais podem ser gerados por ímãs permanentes^[52]. Com isso, para a aplicação dos materiais magnéticos como refrigerantes magnetocalóricos em um sistema de refrigeração magnética, as propriedades mais importantes que estes devem apresentar são^[7]:

- EMC grande em uma ampla faixa de temperatura;
- Histerese magnética e térmica mínimas, para operar o ciclo a altas frequências e, conseqüentemente, uma maior capacidade de refrigeração;
- Alta condutividade térmica para melhorar a eficiência de troca de calor no regenerador;
- Baixo calor específico para alterar sua temperatura mais facilmente;

- Resistência elétrica grande para minimizar as correntes de Foucault;
- Baixo custo do material para viabilizá-lo comercialmente;
- Boas propriedades mecânicas para simplificar o processo de obtenção do material.

Entre os materiais em estudo tem-se o gadolínio (Gd), que possui um efeito magnetocalórico máximo próximo à temperatura ambiente, e que pode ser maximizado quando associado a outros elementos, no entanto, devido ao alto custo e à facilidade de oxidação, que altera suas propriedades magnetocalóricas, o Gd e suas ligas ainda não podem ser considerados candidatos ideais como refrigerantes magnéticos. Outros materiais em estudo e que apresentam os mesmos problemas com oxidação, porém com um custo três vezes menor, são as ligas compostas por lantanídeos diferentes do Gd e metais de transição ou também com semimetais. Além desses, há também as ligas intermetálicas compostas de semimetais e metais de transição, que apresentam uma alta eficiência térmica próxima à temperatura ambiente, porém dentro de um intervalo de temperatura muito pequeno, o que reduz em muito seu poder de resfriamento relativo. Finalmente, uma família de materiais que tem atraído muita atenção, devido às suas interessantes propriedades e ao seu baixíssimo custo, é a das manganitas que, apesar de não apresentarem problemas com oxidação por já se tratarem de óxidos, possuem baixo poder de resfriamento e baixa condutividade térmica^[3, 4, 6, 7]. Dessa forma, a busca por novos materiais com uma melhor eficiência e características ideais para a aplicação na refrigeração magnética é de fundamental importância, visto que os materiais já existentes e estudados ainda não satisfazem tais requisitos.

4 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo será apresentada uma breve descrição da metodologia utilizada na preparação das amostras e das técnicas experimentais utilizadas na caracterização das propriedades físicas dos materiais e do EMC. A caracterização estrutural será obtida usando técnicas de difração de Raios X. Medidas de Magnetização AC (corrente alternada) e DC (corrente contínua) serão utilizadas na caracterização das propriedades magnéticas e magnetocalóricas dos compostos em estudo.

4.1 Preparação das amostras

As amostras policristalinas dos sistemas DyMX ($M = \text{Cu}$ e Pt ; $X = \text{Si}$ e Ge) e R_2CuSi_3 ($R = \text{Eu}$, Nd e Dy) foram preparadas por fusão em forno à arco voltaico, no Laboratório de Materiais Metálicos (LMM), localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais - UPCM da UFMA. No preparo das amostras inicialmente calculou-se a massa de cada elemento (com grau de pureza $\geq 99,9\%$) de acordo com a estequiometria estabelecida previamente e a massa final de amostra desejada, de aproximadamente 800 mg. Para compensar possíveis perdas dos constituintes por evaporação, nos compostos da série R_2CuSi_3 foi adicionado 5% de excesso do terra-rara R. Após os cálculos estequiométricos as massas dos elementos foram pesadas em balança de precisão e então levadas para a fusão. O forno à arco voltaico utilizado (Figura 6) é constituído por uma câmara de fusão, composta pelos seguintes elementos: um cadinho de cobre com orifícios arredondados (seta vermelha) onde são depositados os elementos que formarão o composto, eletrodo móvel de tungstênio (seta azul) pelo qual o arco é aberto para a fusão dos elementos e uma tampa de aço (seta verde) que permite o fechamento hermético do sistema. A câmara de fusão está ligada a um sistema de vácuo (bomba mecânica), a uma linha de gás argônio (ultrapuro - 99,999%) e um sistema de válvulas, que permite o bombeamento da câmara e adição do gás argônio, que será usado para criar o arco voltaico (plasma). O cadinho é refrigerado por um sistema de circulação de água, de forma a impedir que o cobre se funda ou contamine a amostra durante a fusão.

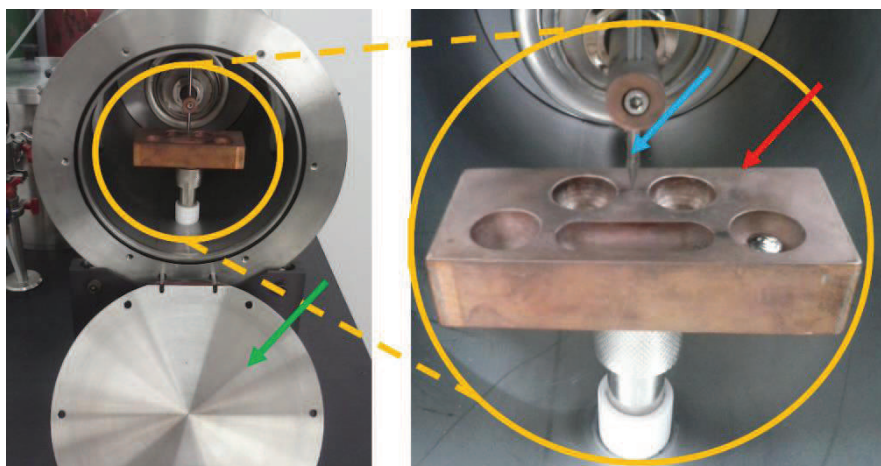


Figura 6: Forno à arco-voltaico utilizado para preparação das amostras: seta azul - eletrodo de tungstênio, seta vermelha - cadinho de cobre e seta verde - tampa de aço.

Com o forno devidamente fechado, faz-se vácuo em seu interior durante dez minutos, em seguida faz-se o processo de limpeza colocando e retirando gás argônio de forma a eliminar moléculas de oxigênio (O_2) e outras substâncias que podem ainda estar depositadas nas paredes internas do forno. Este procedimento permite produzir uma atmosfera inerte no seu interior, evitando assim a contaminação da amostra durante a fusão. Após o processo de limpeza é então realizada a fusão sob atmosfera de argônio. Com o objetivo de garantir boa homogeneidade dentro da matriz metálica, as amostras foram viradas e refundidas duas vezes.

Posteriormente, as amostras sintetizadas foram seladas em ampolas de quartzo sob atmosfera inerte de argônio e colocadas para tratamento térmico em forno resistivo a temperatura de 800°C durante uma semana, visando aliviar eventuais tensões e estabilizar a fase formada.

Após o tratamento térmico as amostras foram cortadas em pedaços na forma e tamanho adequado para a caracterização estrutural e magnética.

4.2 Caracterizações físicas das amostras

4.2.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de Raios X foi utilizada para obter informações a respeito da fase cristalina e os parâmetros de rede das amostras estudadas nesse trabalho. A difração de Raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, sendo aplicada nos mais diversos campos do conhecimento. Essa técnica é muito utilizada na

caracterização de materiais devido ao comprimento de onda dos Raios X (10^{-10} a 10^{-8} m) serem da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas nos materiais cristalinos, permitindo dessa forma uma visualização precisa da estrutura cristalina e o fornecimento de informações únicas sobre essas estruturas.

Os Raios X são produzidos quando uma partícula eletricamente carregada (normalmente são usados elétrons) com energia suficiente alta é rapidamente desacelerada. A radiação é produzida em um tubo de Raios X contendo uma fonte de elétrons e dois eletrodos de metal. Uma alta voltagem é mantida através dos eletrodos (~ 10 kV), os elétrons em alta velocidade são então atraídos rapidamente para o anodo ou alvo, produzindo no ponto de impacto os Raios X, que são irradiados em todas as direções^[53].

Em uma rede cristalina, os átomos (ou moléculas) estão regularmente espaçados a distâncias da ordem de 10^{-10} m. Esses átomos (ou moléculas) podem servir de centros espalhadores para os Raios X, que são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda da mesma ordem de grandeza dessas distâncias interatômicas. Quando um feixe de Raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, os raios espalhados têm um padrão de intensidade que depende da interferência das ondas espalhadas em cada átomo do cristal, e de um fator característico dos átomos. Num cristal formado por vários tipos de átomos, cada átomo contribui de modo diferente para o espalhamento^[54].

William Henry Bragg^[53] apresentou uma explicação simples para os feixes de Raios X difratados por um cristal. Ele propôs que as ondas incidentes são refletidas especularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva. Os planos paralelos da rede são separados por uma distância interplanar d , como indicado na Figura 7.

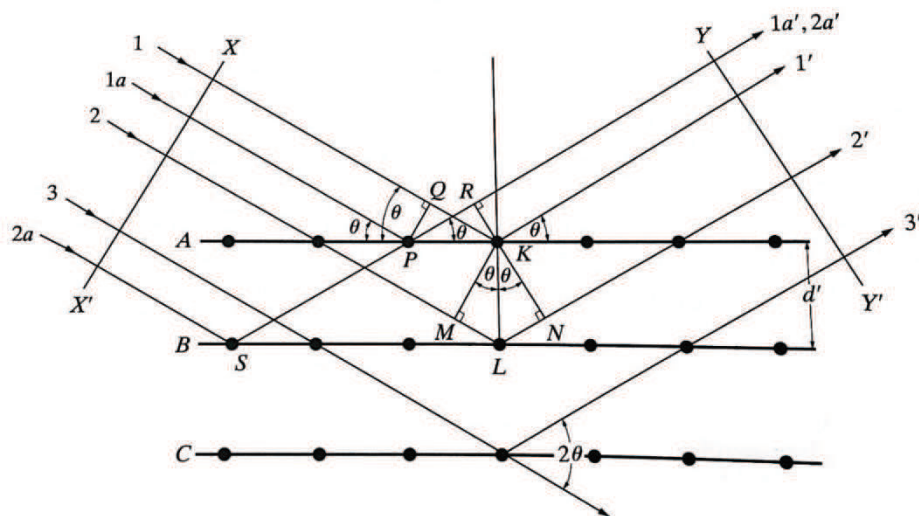


Figura 7: Ilustração da difração de Raios X em uma rede cristalina. Fonte: referência [55].

A diferença de caminho óptico para raios refletidos por planos adjacentes é $2dsen\theta$, sendo que θ é medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho óptico for um número inteiro n , de comprimentos de onda λ , de modo que^[53]:

$$2dsen\theta = n\lambda. \quad (50)$$

A equação 50 representa a Lei de Bragg e os ângulos onde ocorre difração são chamados de ângulos de Bragg. Embora a reflexão em cada plano seja especular, somente para certos valores de θ somam-se as reflexões provenientes de todos os planos paralelos, por estarem elas em fase, fornecendo dessa forma um feixe refletido^[56].

Para realização das medidas de difração de Raios X as amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata com pistilo e então colocadas em um porta amostra especial de silício (chamado *zero background*) utilizando graxa de vácuo para fixação. Utilizou-se o difratômetro de raios – X MiniFlex II Rigaku (Figura 8) que pertence ao laboratório de difração de Raios X (LDRX), localizado na UPCM da UFMA. O difratômetro opera na geometria de Bragg-Brentano, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

Os difratogramas das amostras foram obtidos em temperatura ambiente ($\sim 24^\circ\text{C}$) com varredura angular na região de 2θ : $20 - 100^\circ$, passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 3,0 seg/passos. Estes foram então comparados com os de bancos de dados cristalográficos para confirmar a fase desejada e parâmetros de rede foram obtidos analisando-se os padrões de difração, através do método de Rietveld. Para esta análise usou-se como dados de entrada no

programa EXPGUI (GSAS) os parâmetros de rede e posições atômicas encontrados na literatura para os compostos das séries DyMX e R_2CuSi_3 em estudo.



Figura 8: Difratorômetro Rigaku modelo miniflex II utilizado nas análises de difração de Raios X.

4.2.2 Método de Rietveld

O método de Rietveld consiste em um ajuste do padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, com o padrão de difração obtido experimentalmente. Este ajuste é realizado por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e observadas usando o método de mínimos quadrados^[57, 58]. Esta técnica permite o refinamento de estruturas cristalinas tanto para monocristais quanto para policristais, e apresenta grande confiabilidade na análise quantitativa de compostos.

A qualidade do refinamento é verificada através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para verificar se o refinamento está procedendo de modo satisfatório. Entre esses indicadores tem-se: o resíduo dos mínimos quadrados (R_p), o fator residual do perfil ponderado (R_{wp}) e o resíduo teórico mínimo (R_{exp}), que quantificam a diferença entre os dados calculados observados^[57, 59].

Do ponto de vista matemático, R_{wp} (*R-weighted pattern*) é um dos índices que melhor reflete o processo do refinamento por ter no numerador o resíduo que é minimizado. A convergência do refinamento é verificada pela análise deste índice. Um refinamento bem

sucedido se dá quando R_{wp} diminui ao final de cada ciclo de ajuste, sendo considerado bons valores para esse parâmetro entre 10 e 20%^[60].

O *goodness-of-fit* ($GOF = R_{wp}/R_{exp}$) é outro índice também frequentemente utilizado e está relacionado à qualidade do ajuste entre o difratograma calculado e o observado. GOF igual a 1,0 significa um refinamento perfeito, contudo, valores abaixo de 5,0 caracterizam refinamentos otimizados^[59-61].

É importante considerar que todos esses fatores de qualidade de ajuste são essencialmente numéricos, e por esse motivo podem não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste. Dessa forma, torna-se necessário a avaliação visual dos gráficos do refinamento, principalmente observando se os picos propostos pelo modelo usado estão presentes no difratograma experimental, o que permite o reconhecimento de possíveis falhas de ajuste e/ou experimentais.

4.2.3 Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização DC (corrente contínua) foram realizadas em um equipamento comercial MPMS (*Magnetic Property Measurement System- Quantum Design*) em colaboração com o Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Este equipamento detecta o sinal magnético da amostra usando um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*).

No MPMS, a amostra é fixada em um porta amostra plástico preso na extremidade inferior de uma vareta. A extremidade superior da vareta é acoplada ao sistema de transporte do magnetômetro, permitindo o movimento da amostra. Com o movimento da amostra são geradas variações de fluxo magnético que são detectadas por uma bobina, induzindo variações de corrente. Estas variações resultam numa diferença de potencial elétrico, o qual é detectado pelo dispositivo SQUID. A bobina detectora do sistema SQUID consiste num fio supercondutor na forma de bobinas enroladas na configuração de um gradiômetro de segunda ordem, como mostra a Figura 9. Com esta configuração, o ruído causado pelo campo magnético do ímã supercondutor é rejeitado e o ruído gerado por objetos magnéticos nos arredores é fortemente reduzido^[62].

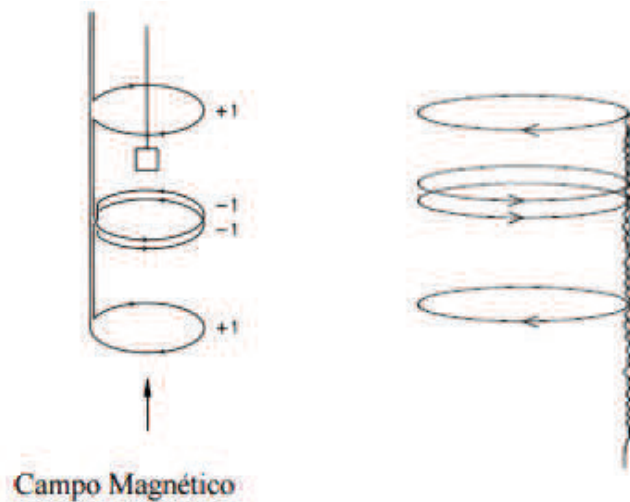


Figura 9: Bobinas detectoras no MPMS. Fonte: referência [62].

O SQUID funciona como um conversor linear de corrente elétrica em diferença de potencial, de modo que as variações na corrente do circuito da bobina de detecção produzem diferenças de potencial de saída no SQUID. Este dispositivo consiste em dois supercondutores isolados por duas junções de Josephson paralelas. O efeito Josephson é um efeito físico que se manifesta pelo surgimento de uma corrente elétrica que flui através de dois supercondutores fracamente interligados, separados apenas por uma barreira isolante muito fina, como mostrado na Figura 10^[63].

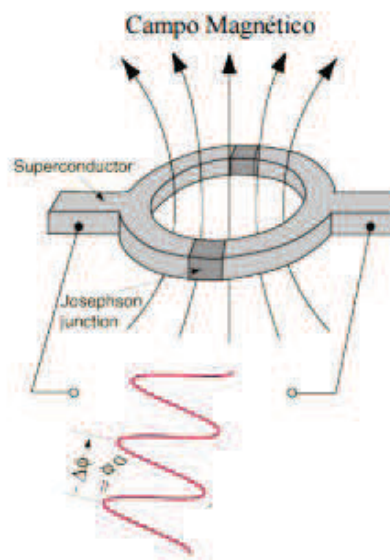


Figura 10: Esquema do dispositivo SQUID. Fonte: referência [63].

Se uma corrente é mantida constante no SQUID, a diferença de potencial medida oscila com as mudanças de fase nas junções, as quais dependem da mudança no fluxo magnético. Contando-se as oscilações pode-se avaliar a mudança de fluxo magnético ocorrida^[63].

No MPMS é possível realizar medidas entre 1,8 – 400 K. O sistema de variação da temperatura é composto por um controlador de temperatura ligado em um sistema de sensores de temperatura e aquecedores, imersos em criostato de fluxo de hélio (He). O campo magnético aplicado na amostra é gerado por uma bobina supercondutora, que produz um campo magnético homogêneo vertical na posição da amostra, possibilitando variação de campo magnético entre 0 – 7 T.

Antes da utilização o sistema deve ser calibrado inicialmente com uma amostra padrão (utilizou-se o paládio como padrão). Este equipamento permite realizar medidas de momento magnético de até 10^{-8} emu.

4.2.4 Susceptibilidade AC

A medida de susceptibilidade AC (corrente alternada) tem a característica de ser sensível a pequenas mudanças na magnetização em resposta a um campo AC externo aplicado, permitindo o estudo dinâmico do sistema magnético, diferentemente da magnetização DC que é uma medida magnética estática.

Para realização das medidas de susceptibilidade AC utilizou-se um equipamento comercial PPMS (*Physical Property Measurement System* – Quantum Design) pertencente ao Instituto de Física *Gleb Wataghin* da UNICAMP. Esse equipamento é um sistema integrado de medidas, onde é possível o estudo de várias propriedades físicas como, por exemplo, resistividade, calor específico e magnetização DC e AC, em função de parâmetros como a temperatura e o campo magnético^[64, 65]. Para a medida de susceptibilidade AC é utilizada uma sonda ACMS constituída por um conjunto de bobinas ACMS para detecção. O sistema inclui um servo motor (mecanismo que faz a amostra se movimentar), haste vibrante (haste acoplada ao porta amostra), sistema de bobinas AC (bobinas que geram o campo de excitação AC), sistema de bobinas coletoras (bobinas onde o sinal da amostra é coletado quando ela é removida de sua posição criando uma excitação do sistema) e conjunto de bobinas de calibração e compensação (para isolar o sistema de campos externos). A Figura 9(a) mostra a seção transversal do criostato do equipamento PPMS utilizado para as medidas de susceptibilidade AC. A sonda ACMS é mostrada na Figura 9(b).

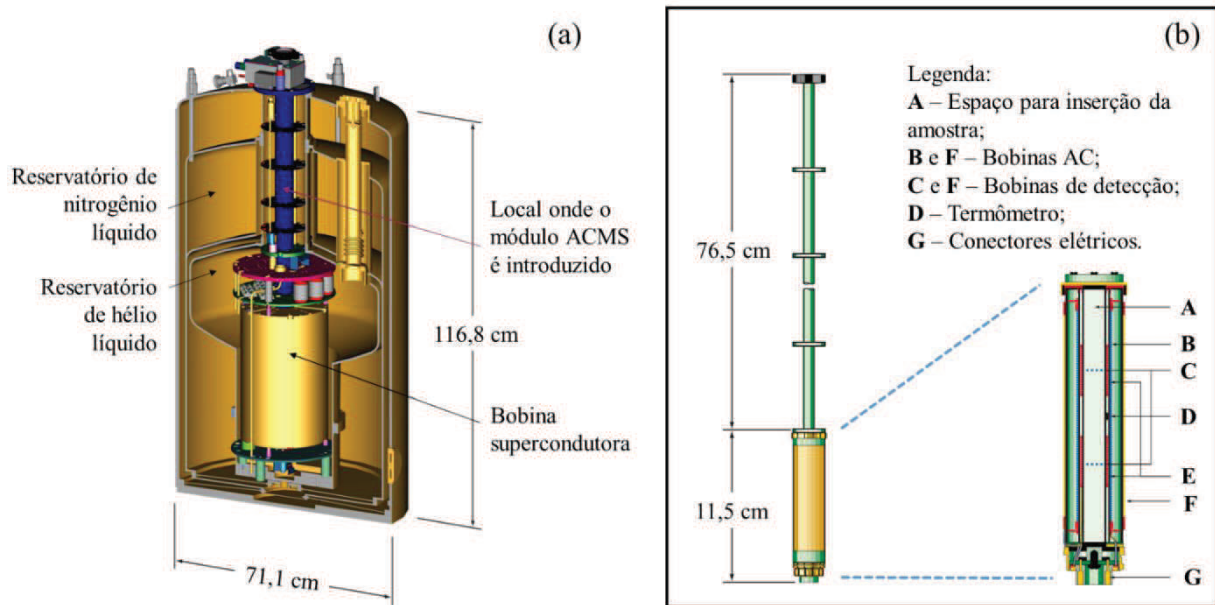


Figura 11: (a) Corte lateral do criostato e disposição da bobina supercondutora. (b) Desenho ilustrativo do conjunto de bobinas ACMS de detecção, usado nas medidas de susceptibilidade. Fonte: referência 65.

Assim como no MPMS, no PPMS a amostra é montada em um porta amostra plástico e presa na extremidade de uma vareta de fibra de carbono. Todo o conjunto é inserido na sonda ACMS e sustentado pelo servo motor. As medidas podem ser realizadas variando a temperatura entre 1,9 K a 350 K, com frequências de 10 Hz a 10 kHz e amplitude do campo AC de 2 mOe a 15 Oe. O limite de detecção do equipamento é de até 2×10^{-5} emu.

Na medida de susceptibilidade AC a amostra é submetida a um campo magnético com variação temporal, como resultado obtém-se a informação da susceptibilidade como uma grandeza complexa. A parte real (χ') representa a componente da susceptibilidade que está em fase com o campo AC aplicado, enquanto a parte imaginária (χ'') representa a componente que está fora de fase. χ'' é uma medida de processos dissipativos que ocorrem em sistemas magnéticos, ou seja, se algum processo que dependente do tempo ocorre no sistema, o momento magnético não responde instantaneamente ao campo magnético externo e, temos então uma contribuição fora de fase no sinal. Este tipo de medida pode fornecer informações importantes para caracterização de sistemas tipo *spin-glass*, superparamagnetos e supercondutores^[66].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas das series de compostos DyMX (M = Cu e Pt; X = Si e Ge) e R_2CuSi_3 (R = Eu, Nd e Dy).

5.1 Resultados da série DyMX (M = Cu e Pt; X = Si e Ge)

5.1.1 Difração de Raios X

Para o estudo das propriedades estruturais de um material cristalino é de grande importância o conhecimento sobre o arranjo geométrico de seus átomos, arranjo este chamado de estrutura cristalina. Os compostos DyCuX (X = Si e Ge) cristalizam na forma hexagonal do tipo Ni_2In (grupo espacial $P6_3/mmc$)^[67]. Já os compostos DyPtX (X = Si e Ge) cristalizam na forma ortorrômbica do tipo $TiNiSi$ (grupo espacial $Pnma$)^[10]. As posições atômicas para esses compostos e suas células unitárias estão apresentadas na Tabela 2 e na Figura 12, respectivamente.

Tabela 2: Posições atômicas para os compostos da série DyCuX e DyPtX.

DyCuX	Sítio	x	y	z
Dy	2a	0	0	0
Cu	2c	1/3	2/3	1/4
X	2d	1/3	2/3	3/4
DyPtX	Sítio	x	y	z
Dy	4c	0,006	1/4	0,698
Pt	4c	0,193	1/4	0,086
X	4c	0,305	1/4	0,471

Fonte: referências [10, 68 e 69].

Nas Figura 13 e Figura 14 estão apresentados os difratogramas experimentais e calculados pelo método de Rietveld usando como dados de entrada as células unitárias mostradas na Figura 12 para os compostos DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe.

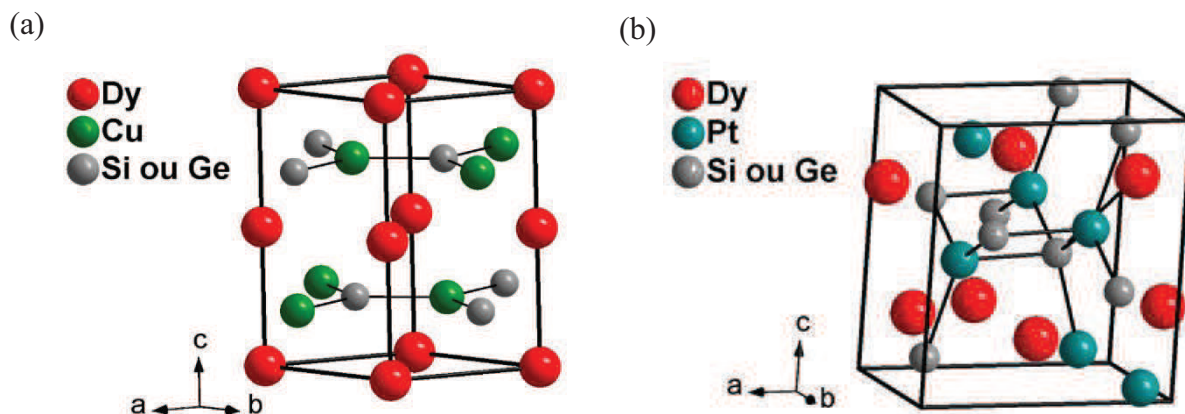


Figura 12: Célula unitária dos compostos da série (a) DyCuX e (b) DyPtX.

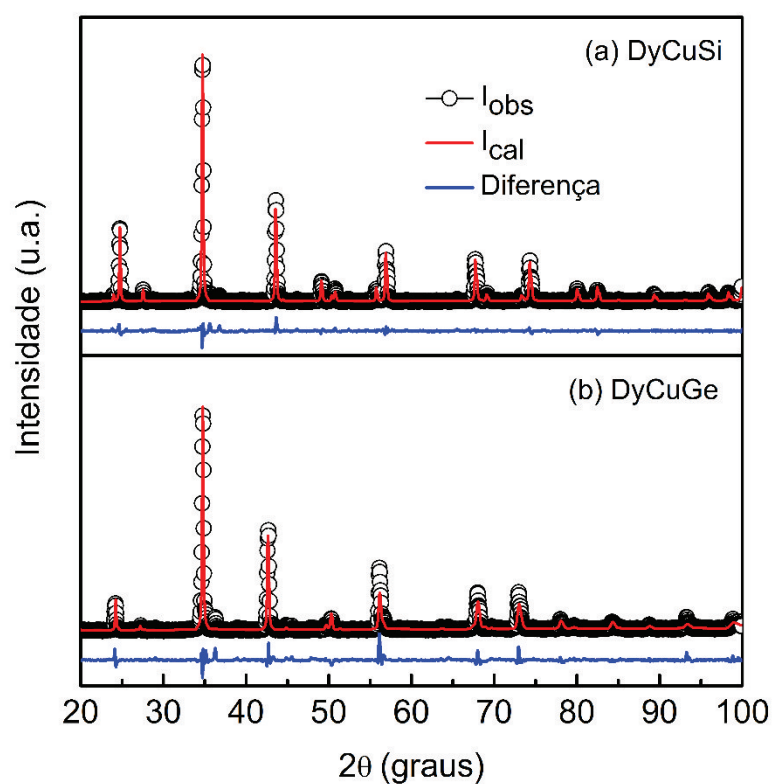


Figura 13: Difrátogramas de Raios X obtidos para a amostra (a) DyCuSi e (b) DyCuGe. Os dados observados são representados pelos círculos abertos, a linha vermelha representa o espectro calculado usando o método de Rietveld e a diferença entre os espectros observado e o calculado é mostrada na curva em azul.

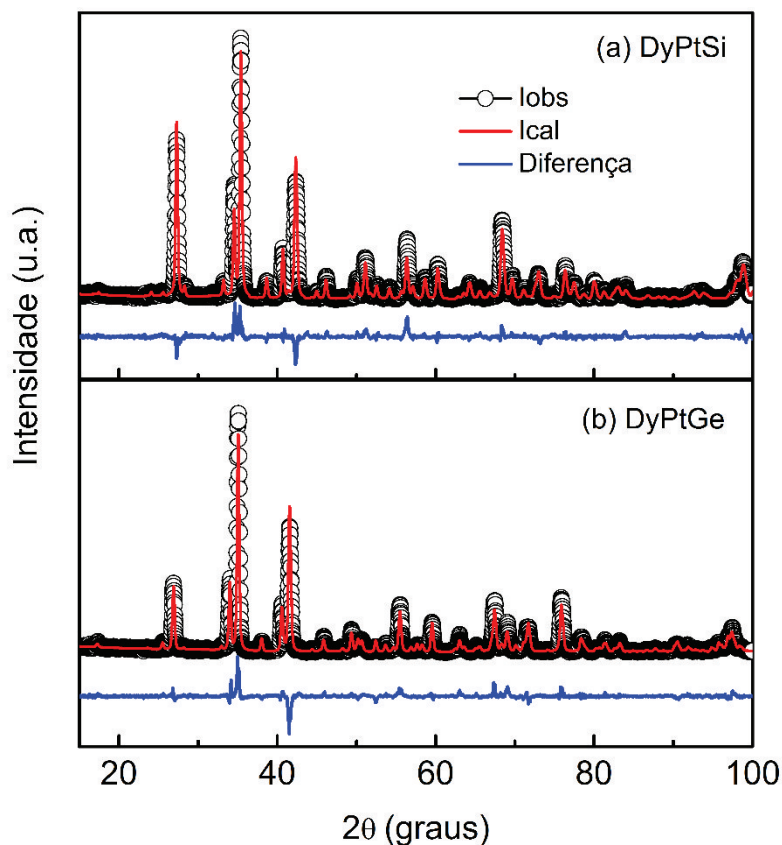


Figura 14: Difratomogramas de Raios X obtidos para a amostra (a) DyPtSi e (b) DyPtGe. Os dados observados são representados pelos círculos abertos, a linha vermelha representa o espectro calculado usando o método de Rietveld e a diferença entre os espectros observado e o calculado é mostrada na curva em azul.

Com as análises dos difratogramas utilizando o Método de Rietveld, observamos uma boa concordância entre os espectros experimental e calculado evidenciando a formação da fase cristalina desejada. Todos os picos de difração foram simulados indicando que as amostras são monofásicas. Os parâmetros de rede obtidos após o refinamento mostraram uma boa concordância com a literatura, além disso, os índices de confiança (*Goodness of fit* - GOF, *Rwp* e *Rp*) do ajuste estão dentro do aceitável para esse tipo de análise. Os parâmetros de rede, juntamente com os índices de confiança do refinamento são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld.

Composto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$V(\text{Å}^3)$	GOF	R_{WP} (%)	R_P (%)
DyCuSi	4, 148(3)	4, 148(3)	7, 411(3)	127, 51(2)	1,58	8,9	5,9
DyCuGe	4, 236(3)	4, 236(3)	7, 249(3)	130, 07(2)	1,74	12,6	10,5
DyPtSi	6,966(3)	4,260(3)	7, 413(3)	219, 98(2)	1,70	13,4	9,1
DyPtGe	6,982(3)	4,339(3)	7, 550(3)	228, 73(2)	1,67	14,6	10,7

Na Tabela 4 estão apresentando a razão c/a e as distancias atômicas para os compostos da série DyMX.

Tabela 4: Razão c/a e as distancias atômicas entre primeiros vizinhos para os compostos da série DyMX.

Composto	c/a	d_{Dy-Dy} (Å)	d_{Dy-M} (Å)	d_{Dy-X} (Å)	d_{M-X} (Å)
DyCuSi	1,787	4,148	3,028	3,028	2,395
DyCuGe	1,691	4,236	3,044	3,044	2,445
DyPtSi	-	3,572	3,103	2,899	2,412
DyPtGe	-	3,569	3,053	3,142	2,534

Os valores da razão c/a para os compostos DyCuSi e DyCuGe estão próximos da razão considerada ideal para compostos hexagonais (1,63), variando em função do parâmetro c a a que tiveram uma pequena distorção em função da diferença no raio atômico do Si e do Ge. Em relação as distâncias entre primeiros vizinhos, podemos observar que os íons de Dy estão mais próximas entre si nos compostos DyPtSi e DyPtGe, em comparação com os compostos DyCuSi e DyCuGe. Já a distância terra-rara (Dy) e metal de transição (M), bem como terra-rara e metal do bloco p (X) ficaram muito próximas para os quatros compostos estudados, com pequenas variações. Essas diferenças entre as razões c/a , bem como entre distâncias entre os átomos nos

materiais da série DyMX provoca diferentes interações entre os íons magnéticos, o que contribui para as diferentes características magnéticas e magnetocalóricas que eles apresentaram entre si, que serão descritas a seguir.

5.1.2 Medidas de Magnetização

Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura nos modos FCW (*Field Cooled Warming*) e FCC (*Field Cooled Cooling*) com campo externo de 0,05 T, de forma a analisar as propriedades magnéticas dos compostos DyCuSi e DyCuGe. Esses dados são apresentados na Figura 15. No modo FCC a amostra é inicialmente resfriada a partir da temperatura ambiente para baixas temperaturas com o campo aplicado, e a medida é realizada durante o resfriamento. No modo FCW após resfriar a amostra com o campo aplicado faz-se a medida aquecendo a amostra.

Para os compostos DyPtSi e DyPtGe as medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas nos modos ZFC (*Zero Field Cooling*) e FCW (*Field Cooling Warming*) com campo externo de 0,02 T (Figura 16). Nas medidas ZFC, a amostra é resfriada em campo magnético nulo da temperatura ambiente até baixas temperaturas. Em seguida um campo magnético constante é aplicado, e as medidas são feitas durante o aquecimento da amostra.

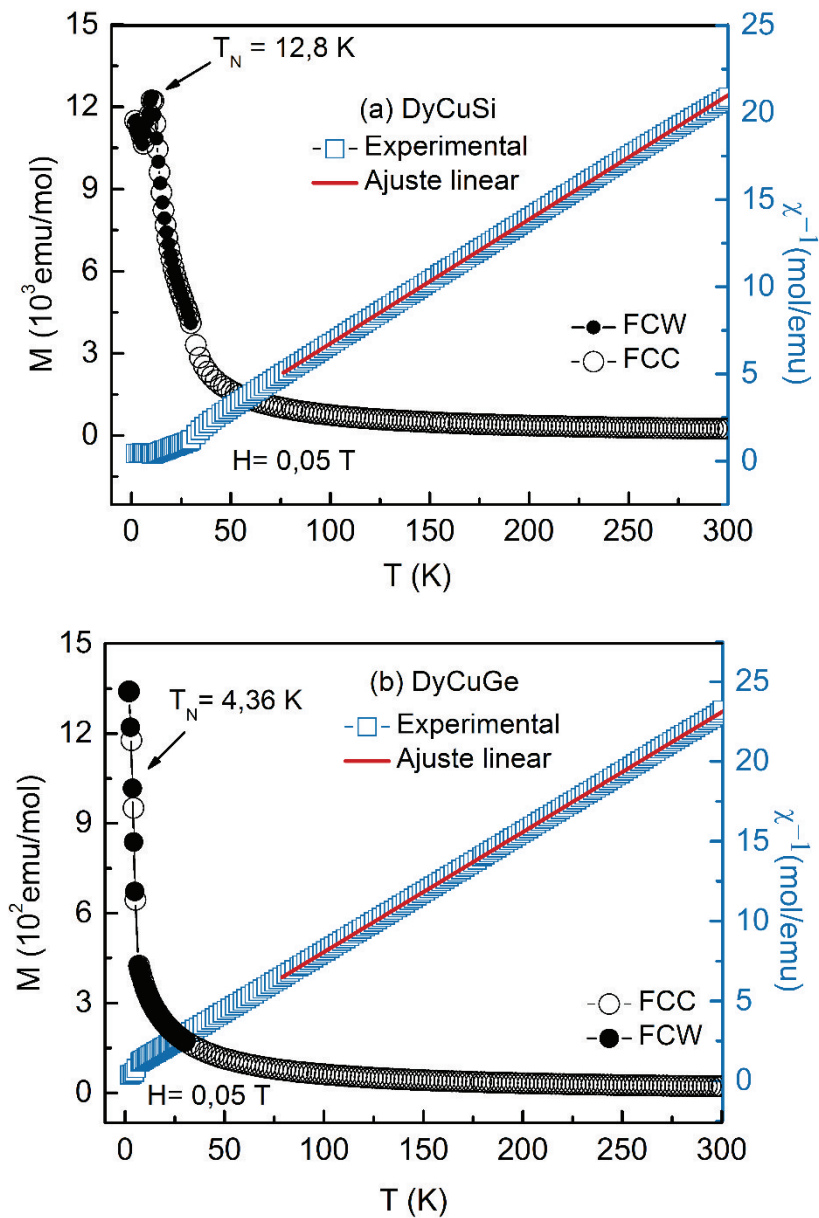


Figura 15: Magnetização (M) em função da temperatura (T) nos modos FCC e FCW (escala à esquerda) e inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) com o ajuste usando a Lei de Curie – Weiss (escala à direita) em um campo magnético externo $H = 0,05$ T para os compostos (a) DyCuSi e (b) DyCuGe.

Analisando os gráficos mostrados nas Figura 15 e Figura 16 (escala à esquerda) nota-se que existe um aumento do valor da magnetização (representado por um pico) em torno de 12,8 K, 4,36 K, 8,7 K e 8,8 K, para DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe, respectivamente. Esse pico representa o ordenamento antiferromagnético (AFM) do material, cujo máximo ocorre na temperatura de Néel (T_N). Pode-se observar ainda que para temperaturas maiores que T_N , a magnetização diminui à medida que a temperatura aumenta, isso porque o efeito térmico tende a destruir o ordenamento e então a magnetização cai, tornando o material paramagnético.

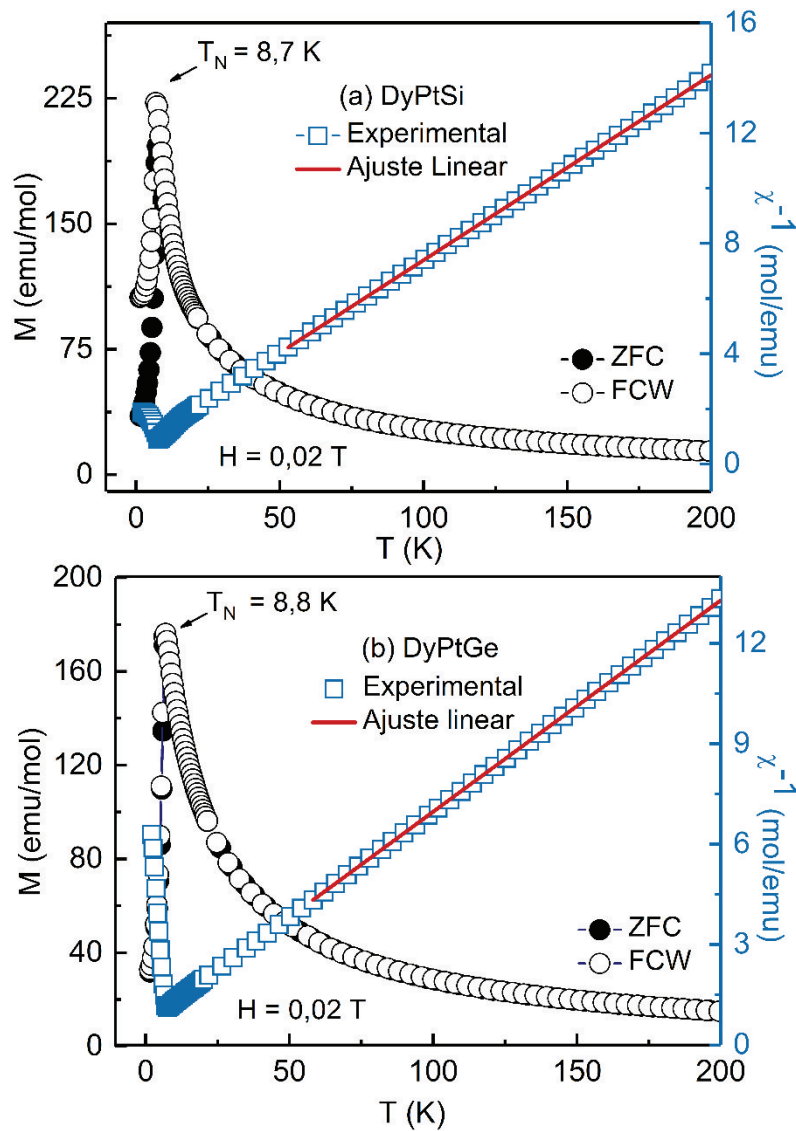


Figura 16: Magnetização (M) em função da temperatura (T) nos modos ZFC e FCW (escala à esquerda) e inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) com o ajuste usando a Lei de Curie – Weiss (escala à direita) em um campo magnético externo $H = 0,02$ T para os compostos (a) DyPtSi e (b) DyPtGe.

A partir do ajuste realizado com a Lei de Curie - Weiss na região paramagnética (Equação 11) apresentado nas Figura 15 e Figura 16 - escala à direita, obteve-se o momento magnético efetivo (μ_{eff}) para os compostos DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe que foi da ordem de 10,6, 10,32, 10,9 e $10,5 \pm 0,1 \mu_B/\text{f.u.}$, respectivamente. Estes valores se encontram muito próximos ao esperado para o íon isolado de Dy^{3+} , que é de $10,63 \mu_B$, indicando dessa forma que a inserção do íon magnético na matriz metálica formada não afetou de forma significativa a magnetização do mesmo. O valor do momento magnético efetivo é importante,

pois quanto maior for valor da μ_{eff} , maiores serão as variações de entropia, que está diretamente ligada com o efeito magnetocalórico^[68, 69].

As curvas de magnetização em função do campo externo em $T = 2$ K são mostradas na Figura 17. As medidas foram realizadas aumentando e posteriormente diminuindo o campo aplicado. Para campos magnéticos de até 0,5 T para o composto DyCuSi e 1 T para os compostos DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe, a magnetização apresenta um comportamento típico de um estado antiferromagnético, ou seja, aumenta linearmente com o aumento do campo externo. Um aumento brusco da magnetização é observado, na medida em que o campo magnético aumenta, evidenciando uma reorientação de spins. As curvas isotermas mostram ainda um comportamento típico de um material ferromagnético para campos superiores a 3 T, contudo, os valores do momento magnético em 5 T (μ_{5T}) estão abaixo dos respectivos valores do momento magnético efetivo obtidos para esses compostos. μ_{5T} atinge valor de 7,1 $\mu_B/f.u.$, 6,4 $\mu_B/f.u.$, 5,4 $\mu_B/f.u.$ e 5,9 $\mu_B/f.u.$, para o DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe, respectivamente. Esses dados indicam que uma parcela dos spins ainda não está alinhada em campos magnéticos da ordem de 5 T. Não foi observada histerese magnética significativa nas medidas realizadas aumentando e diminuindo o campo magnético, o que é uma característica importante para um material a ser utilizado em um regenerador termomagnético, devido à natureza cíclica desse sistema de refrigeração.

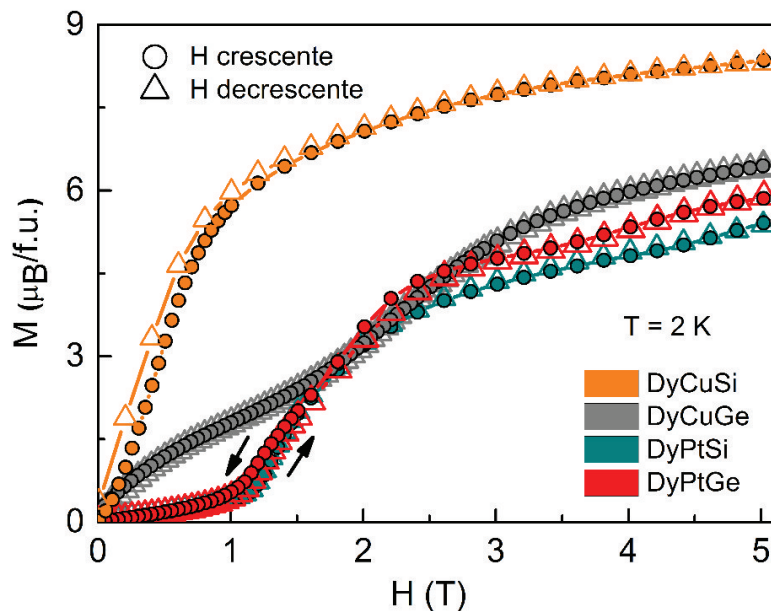


Figura 17: Magnetização em função do campo magnético externo aplicado para os compostos DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe em $T = 2$ K.

A Figura 18 mostra as curvas de magnetização isoterma em função do campo magnético aplicado para (a) DyCuSi, (b) DyCuGe, (c) DyPtSi e (d) DyPtGe em diferentes temperaturas. Estes dados mostram que a magnetização aumenta suscintamente com a redução da temperatura para campos menores que 0,5 T para o composto DyCuSi e 1 T para os compostos DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe, indicando que os compostos em questão se encontram no estado antiferromagnético. Para valores de campo acima dos mencionados anteriormente percebe-se uma variação significativa na magnetização, variação esta não linear. Esse comportamento é atribuído a uma transição metamagnética induzida pelo campo, indicando que após essa transição ocorre uma reorientação de spins, onde a curva assume o comportamento típico de material ferromagnético com tendência de saturação para campos superiores a 5 T.

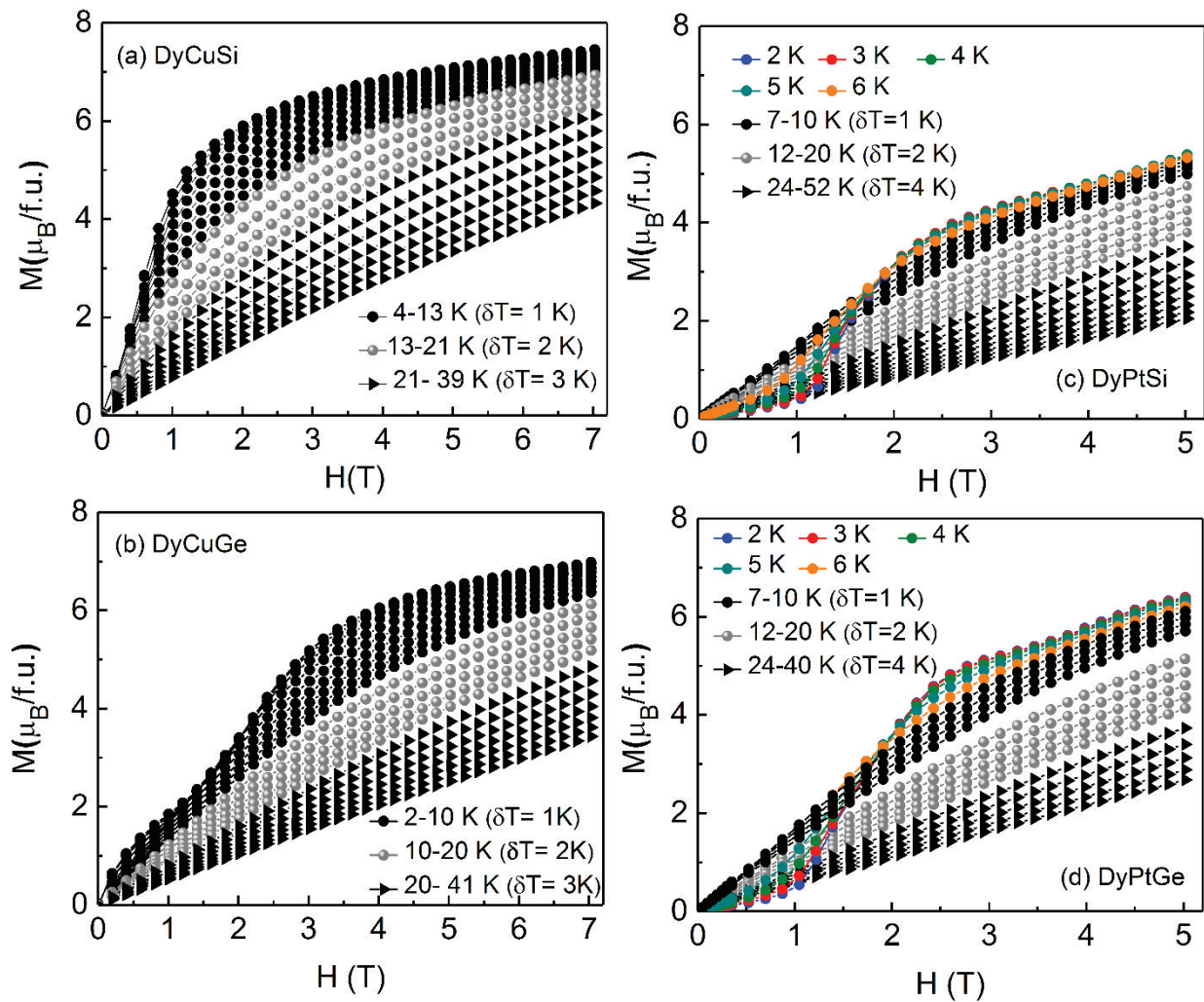


Figura 18: Curvas de magnetização isoterma em diferentes temperaturas para os compostos (a) DyCuSi, (b) DyCuGe, (c) DyPtSi e (d) DyPtGe.

A partir da integração numérica das curvas de magnetização isotermas mostradas anteriormente, usando a aproximação mostrada na equação 37, obteve-se a variação isotérmica da entropia $-\Delta S_m$, para variações de campo magnético de até 5 T. Esses dados são mostrados na Figura 19.

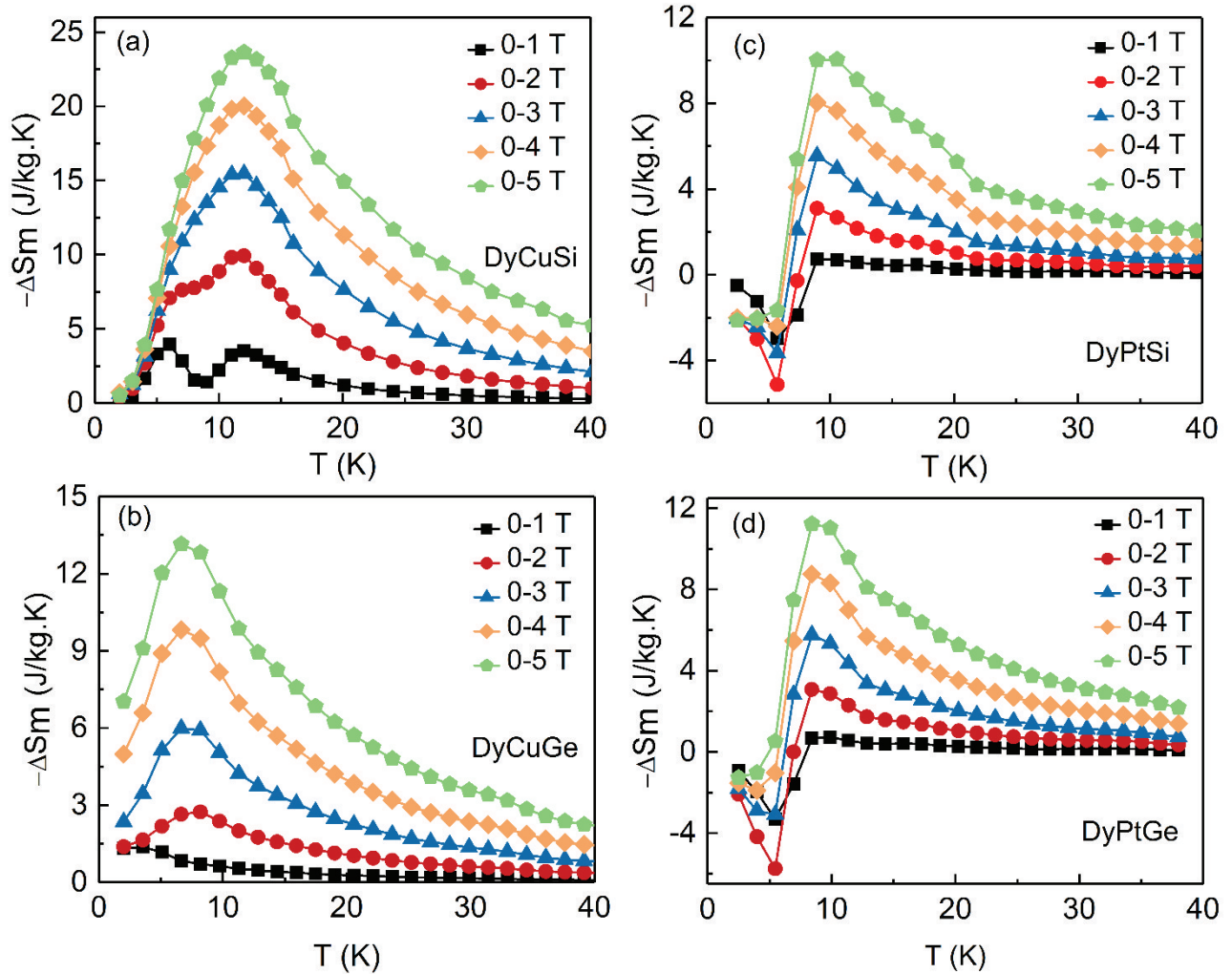


Figura 19: Variação isotérmica da entropia para (a) DyCuSi, (b) DyCuGe, (c) DyPtSi e (d) DyPtGe. Os dados foram obtidos para variações de campos entre 1 e 5 T.

Analisando as curvas de $-\Delta S_m$ da Figura 19 pode-se observar um pico bem definido centrado na temperatura de ordenamento magnético, devido à redução na entropia do sistema quando os spins estão completamente alinhados na direção do campo externo. Observa-se ainda uma contribuição negativa abaixo de T_N para os compostos DyPtSi e DyPtGe associada ao estado antiferromagnético predominante em baixo campo. Em um sistema com ordenamento antiferromagnético, a ação do campo promove um aumento da entropia em relação ao estado original em campo nulo. Isto ocorre porque os spins da sub-rede contraria ao campo externo

aplicado tendem a girar na direção do campo externo induzindo um estado de maior entropia comparado com a ordem antiparalela existente em campo nulo, o que explica dessa forma a presença de picos negativos nos compostos DyPtSi e DyPtGe^[70, 71]. Para os compostos DyCuSi e DyCuGe a transição metamagnética ocorre em um intervalo de campo magnético menor que 1 T e o EMC negativo não é observado nas curvas.

A Figura 20(a) mostra os valores máximos de variação da entropia magnética ($-\Delta S_m^{max}$) para os picos positivos em função do campo magnético aplicado, para os quatro compostos da série DyMX estudados neste trabalho. Observa-se que nestes compostos os valores de $-\Delta S_m^{max}$ aumentam com o campo aplicado e não apresentam tendência de saturação para variações de campo de até 5 T.

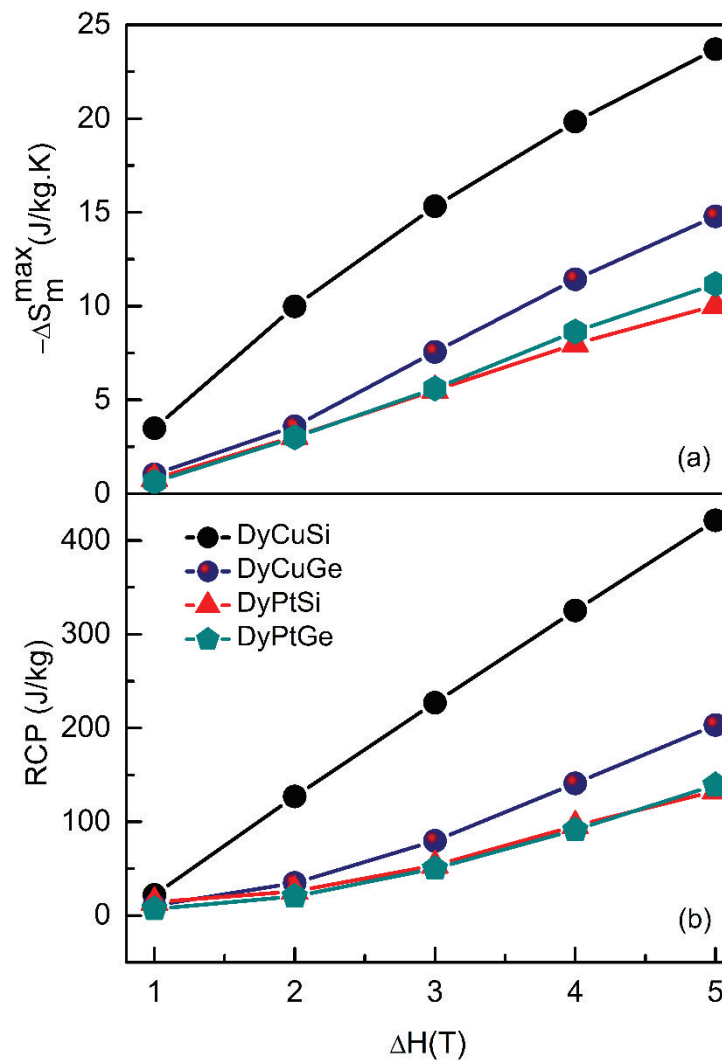


Figura 20: (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_m^{max}$) e (b) do poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo aplicado para os compostos DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe.

O poder de resfriamento relativo foi calculado usando-se a aproximação mostrada pela equação 48. Os valores de RCP em função do campo magnético, obtidos para os compostos DyMX são mostrados na Figura 20(b). Os valores máximos de RCP foram, respectivamente, 421,5; 203,2; 131,8; 139,2 J/kg, para DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe, em uma variação de campo magnético de 5 T. Os compostos DyCuSi e DyCuGe apresentaram maiores valores de RCP em comparação com DyPtSi e DyPtGe. Isso ocorreu devido ao fato de estes apresentarem maiores valores $-\Delta S_m$ em um intervalo de temperatura maior, além de apresentarem característica antiferromagnética em intervalos de campo magnético menores. Outro parâmetro importante é o valor do momento magnético em 5 T (μ_{5T}) que para os compostos DyCuSi e DyCuGe foi ligeiramente maior em comparação com DyPtSi e DyPtGe. Para melhor visualização um resumo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas obtidas para os compostos DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe é mostrado na Figura 21.

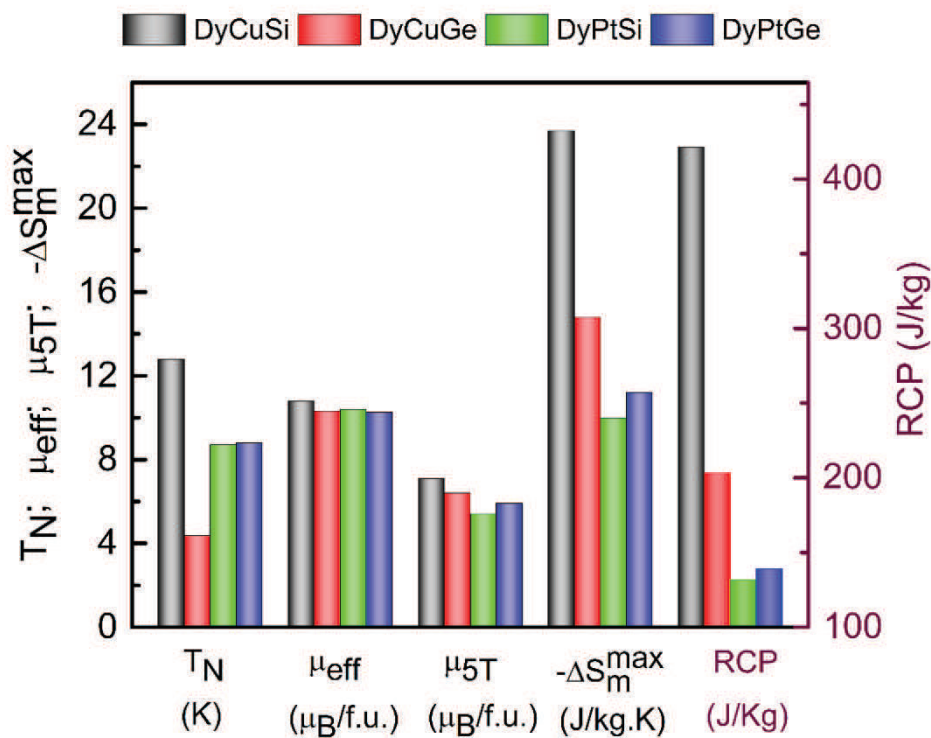


Figura 21: Resumo das propriedades magnéticas (T_N , μ_{eff} e T_N) e magnetocalóricas ($-\Delta S_m^{max}$ e RCP) dos compostos da série DyMX.

5.2 Resultados da série R_2CuSi_3 ($R = Eu, Nd$ e Dy)

5.2.1 Difração de Raios X

Os compostos da série R_2CuSi_3 ($R = Eu, Nd$ e Dy) cristalizam na forma hexagonal do tipo AlB_2 (grupo espacial $P6/mmm$) com três unidades básicas por estrutura. Nessa estrutura os íons terras-raras ocupam a posição do alumínio (1a) e os átomos de Cu e Si distribuem-se aleatoriamente na posição do boro (2b)^[72, 73]. As posições atômicas e a representação da célula unitária para os compostos da série R_2CuSi_3 estão apresentadas na Tabela 5 e Figura 22, respectivamente.

Tabela 5: Posições atômicas para os compostos da série R_2CuSi_3 .

R_2CuSi_3	Sítio	x	y	z
R	1a	0	0	0
Cu/Si	2d	1/3	2/3	1/2

Fonte: referências [11 e 73].

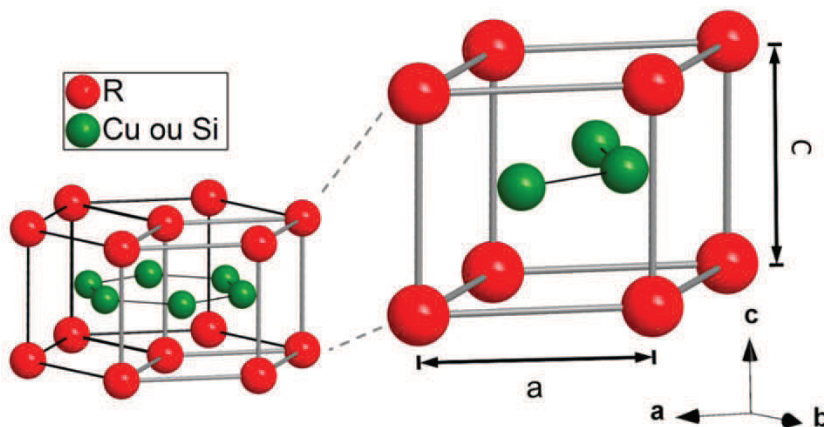


Figura 22: Célula unitária dos compostos da série R_2CuSi_3 .

Na Figura 23 estão apresentados os difratogramas experimentais e calculados pelo método de Rietveld para os compostos Eu_2CuSi_3 , Nd_2CuSi_3 e Dy_2CuSi_3 . Os difratogramas foram calculados usando a célula unitária mostrada na Figura 22.

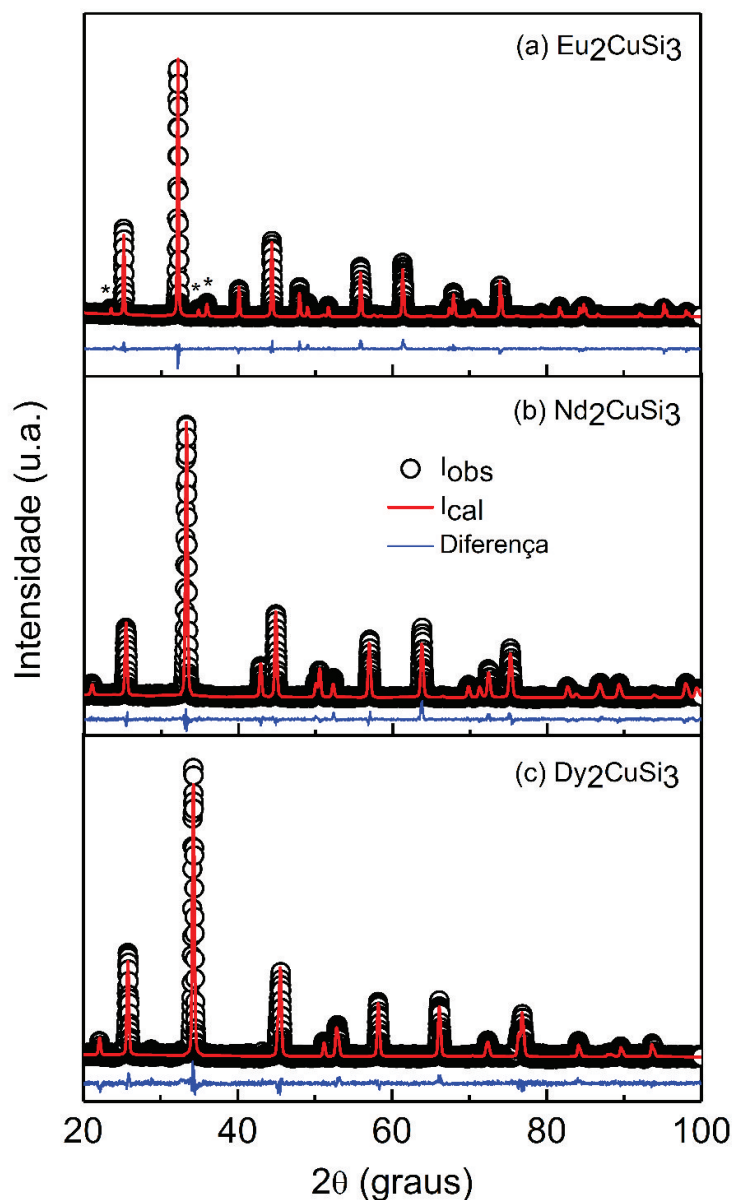


Figura 23: Difratoigramas de Raios X obtidos para a amostra (a) Eu_2CuSi_3 , (b) Nd_2CuSi_3 e (c) Dy_2CuSi_3 . Os dados observados são representados pelos círculos abertos, o espectro calculado usando o método de Rietveld representado pela linha em vermelho e a diferença entre os espectros observado e o calculado é mostrada na curva em azul.

Com as análises dos difratogramas utilizando o método Rietveld, observamos uma boa concordância entre os espectros experimental e calculado evidenciando a formação da fase desejada nas amostras sintetizadas. Na amostra Eu_2CuSi_3 observou-se uma pequena proporção de fase extra, associada à presença três picos de baixa intensidade em torno $2\theta = 23^\circ$, $34,8^\circ$ e $35,9^\circ$, representados pelos asteriscos na parte a da Figura 23. A fase extra foi identificada e quantificada como o composto antiferromagnético (transição próximo a 10 K) EuCu_2Si_2 (tetragonal com grupo espacial $I4/mmm$)^[74] na proporção de 9%. Os parâmetros de rede obtidos após o refinamento mostram uma boa concordância com o reportado na literatura^[11, 75, 76]. A razão c/a para os compostos da série R_2CuSi_3 ficaram distantes do valor considerado ideal para

compostos cristalinos com estrutura hexagonal (1,63), indicando a existência de compressão do eixo c em relação ao eixo a . Estes dados, juntamente com os índices de confiança do refinamento (*Goodness of fit* - GOF, R_{wp} e R_p) são mostrados na Tabela 6 .

Tabela 6: Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld.

Composto	a (Å)	c (Å)	c/a	$V(\text{Å}^3)$	GOF	$R_{WP}(\%)$	$R_P(\%)$
Eu ₂ CuSi ₃	4,076(3)	4,488(3)	1,101	74,56(2)	1,03	9,7	7,7
Nd ₂ CuSi ₃	4,045(3)	4,221(3)	1,043	69,09(2)	1,16	9,5	7,2
Dy ₂ CuSi ₃	3,984(3)	4,011(3)	1,007	63,66(2)	1,42	13,3	10,2

5.2.2 Medidas de Magnetização

Com os dados de magnetização foram plotados gráficos mostrando a dependência da magnetização com a temperatura e campo magnético aplicado, de forma a analisar e compreender o comportamento das propriedades magnéticas dos compostos da série R₂CuSi₃. Estes dados são apresentados a seguir. A Figura 24 mostra a dependência da magnetização M em função da temperatura para os compostos Eu₂CuSi₃, Nd₂CuSi₃ e Dy₂CuSi₃.

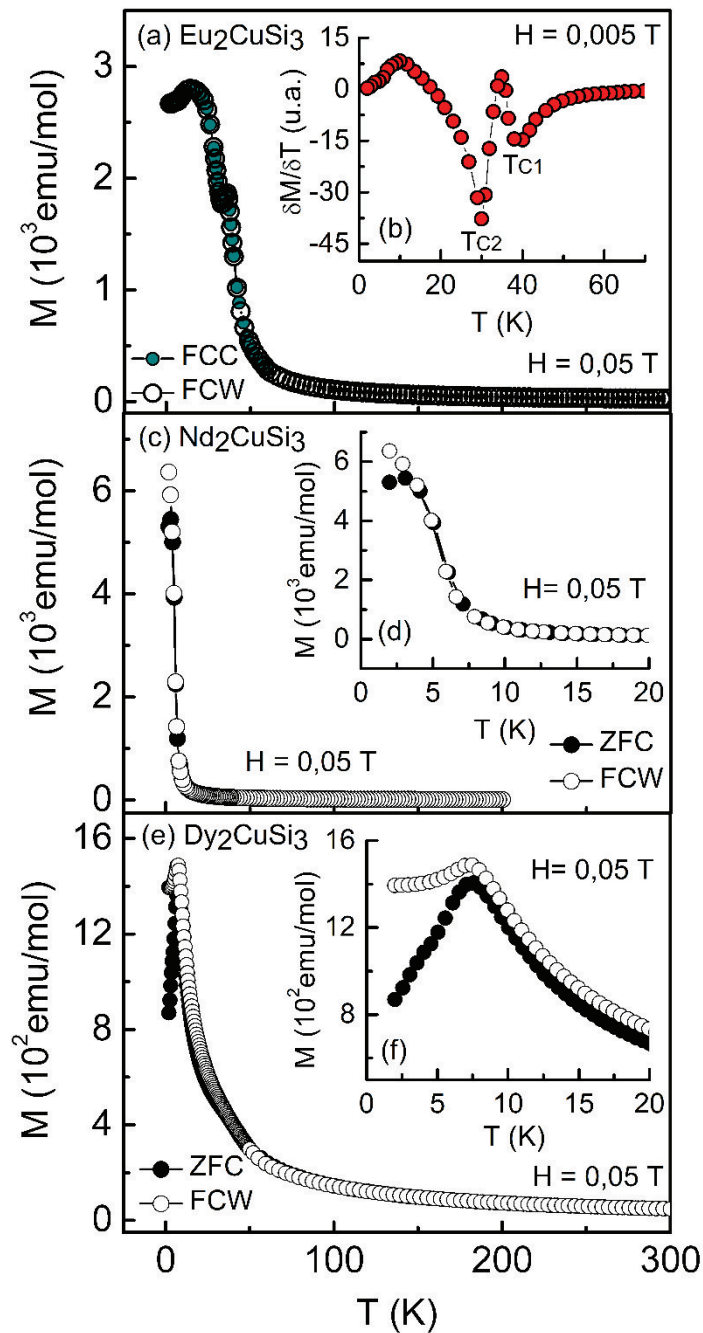


Figura 24: Magnetização (M) em função da temperatura (T) nos modos FCC e FCW para o composto (a) Eu_2CuSi_3 , nos modos ZFC e FCW para os compostos (c) Nd_2CuSi_3 e (e) Dy_2CuSi_3 . Nos detalhes a derivada da magnetização obtida para o (b) Eu_2CuSi_3 , e M versus T na região de baixa temperatura para (d) Nd_2CuSi_3 e (f) Dy_2CuSi_3 .

Para o composto Eu_2CuSi_3 observa-se um grande aumento na curva de magnetização (Figura 24- a) indicando o início da magnetização espontânea por volta de 40 K. A derivada da magnetização (Figura 24-b) mostra claramente a presença de duas transições de fases ferromagnéticas (FM) evidenciada pela presença de dois mínimos em $T_{c1} = 39,5 \text{ K}$ e $T_{c2} = 30$

K. A coincidência nas curvas FCW e FCC confirma a ausência de histerese térmica, uma característica comumente associada a transição magnética de segunda ordem.

Analisando a Figura 25(a) observa-se que a transição T_{C2} no composto Eu_2CuSi_3 se torna menos pronunciada e não mais visível nas curvas de magnetização para campos maiores que 0,2 T. A Figura 25(b) mostra a dependência da derivada da magnetização ($\delta M/\delta T$) com o campo magnético e a temperatura representada como um mapa de iso-intensidade de $\delta M/\delta T$ (mapeamento $H:T$). A escala de cores indica a magnitude da derivada da magnetização e este mapeamento foi construído visando compreender melhor a dependência das transições T_{C1} e T_{C2} com H e T . O mapeamento $H:T$ mostra um grande alargamento em T_{C1} com o aumento do campo, evidenciado pela ampliação da região em torno de 40 K com valores negativos para $\delta M/\delta T$. Uma análise quantitativa do alargamento de T_{C1} pode ser visualizada na Figura 26, que correlaciona a largura a meia altura do pico da derivada da magnetização em T_{C1} (δT_{FWHM}^{TC1}) em função do campo magnético aplicado. Pode-se perceber que T_{C1} se alarga fortemente com o aumento do campo magnético aplicado, variando de ~ 9 K em $H = 0,2$ T para valores de ~ 63 K em $H = 6$ T. O mapeamento $H:T$ também confirma que a região negativa correspondente a $T_{C2} \sim 30$ K desaparece para valores de $H > 0,2$ T. Além disso, podemos observar uma região em vermelho abaixo de 30 K com valores positivos para $\delta M/\delta T$, indicando uma contribuição magnética que possivelmente pode estar associada a reorientação de spin, uma característica observada em outros compostos da família R_2MSi_3 ^[77].

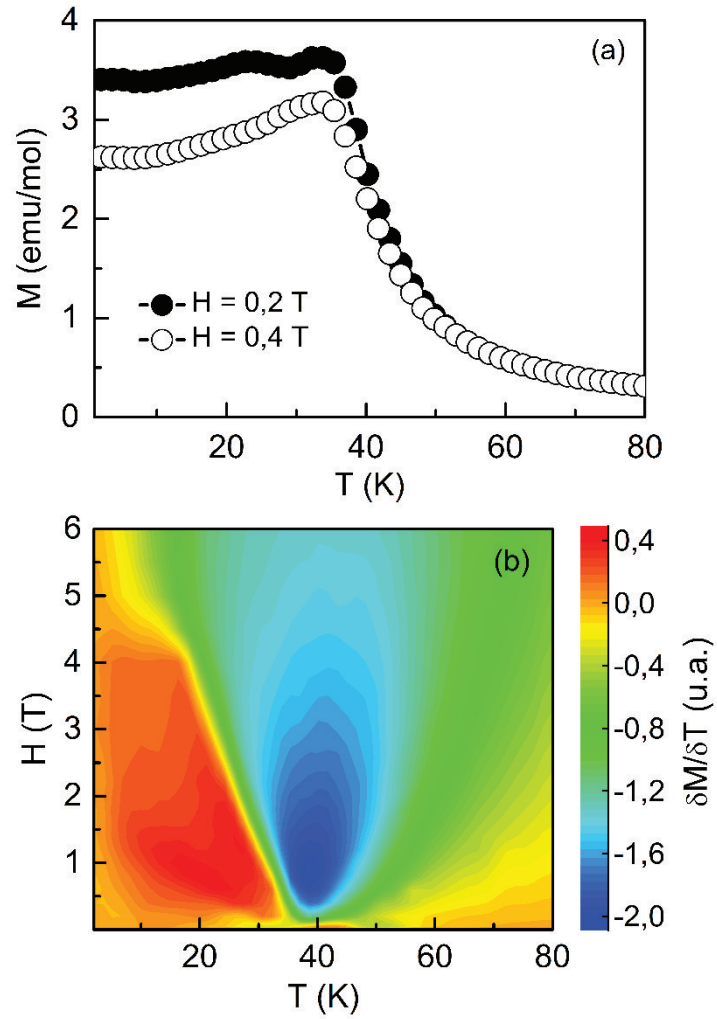


Figura 25: (a) Magnetização em função da temperatura para campos de $H = 0,2$ T e $0,4$ T para o composto Eu_2CuSi_3 (b) Projeção bidimensional do mapeamento H - T em função da derivada da magnetização.

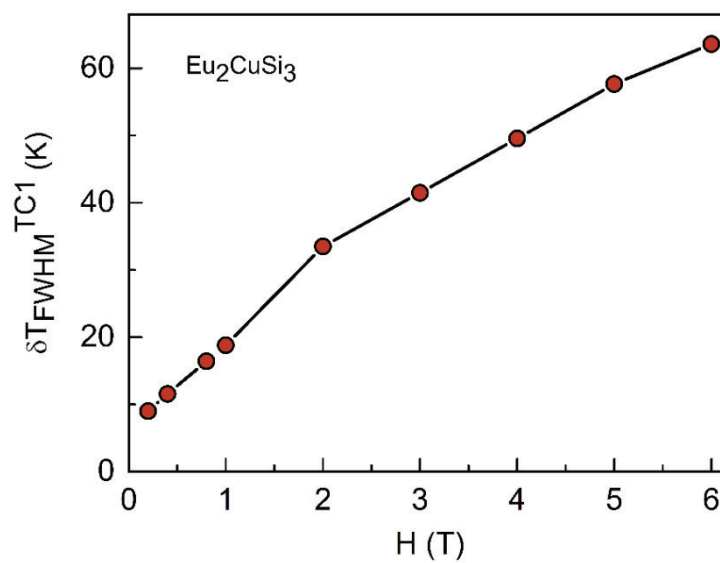


Figura 26: Largura a meia altura do pico da derivada da magnetização em T_{C1} em função do campo magnético (H) para o composto Eu_2CuSi_3 .

A presença de duas transições ferromagnéticas (~ 37 K e ~ 5 K) também foram relatadas na literatura para Eu_2CuSi_3 policristalino sintetizado pelo método de fusão por indução^[78]. Diferentemente da amostra policristalina, em monocristais de Eu_2CuSi_3 relatados na literatura observou-se uma única transição FM em 34 K^[79]. A diferença observada entre o valor da temperatura de transição encontrada para o composto Eu_2CuSi_3 do presente trabalho e os da literatura, pode ser atribuída a um pequeno desvio estequiométrico dentro da faixa de solubilidade dos compostos da família R_2MSi_3 ^[11, 75, 79, 80]. Além disso, uma vez que tanto os átomos de Cu como Si compartilham a mesma posição cristalográfica, espera-se algum grau de desordem no sítio 2d da célula unitária hexagonal. Tal desordem é responsável por originar diferentes ambientes químicos que circundam os íons de Eu, induzindo dessa forma uma segunda transição FM. Presumivelmente, a técnica *zone melting* usada para crescer os monocristais de Eu_2CuSi_3 reportados na literatura, que fornece uma lenta taxa de variação da energia térmica durante o processo de crescimento, o que pode minimizar a desordem atômica, dando origem a apenas uma transição ferromagnética nos monocristais^[79, 81].

Na Figura 24(c) pode-se observar um pico na curva de magnetização em torno de 5,6 K para o composto Nd_2CuSi_3 . Um comportamento semelhante é observado na Figura 24(e) para o composto Dy_2CuSi_3 , onde observa-se um pico centrado em $T = 9,5$ K. As Figuras 22(d) e 22(f) mostram em detalhe a região em baixa temperatura onde ocorre estas transições.

Para entender a origem das transições magnéticas observadas para o Nd_2CuSi_3 e Dy_2CuSi_3 , foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura nos modos ZFC e FCW em diferentes campos magnéticos, estes dados são mostrados na Figura 27. Comparando as curvas ZFC e FCW para esses dois compostos observa-se uma separação entre estas em temperaturas abaixo do pico de ordenamento, a qual se manifesta como uma irreversibilidade no comportamento magnético. Além disso, a temperatura a partir da qual observa-se a separação entre as curvas ZFC e FCW se desloca para baixas temperaturas a medida que se aumenta o campo aplicado, como pode ser claramente observado em $H = 0,02$ T para $R = \text{Nd}$ (Figura 27 - a) e em $H = 0,1$ T para $R = \text{Dy}$ (Figura 27 - c). Tal fato é usualmente observado em sistemas que apresentam comportamentos denominados de *spin-glass* (SG). A temperatura de transição (aqui denominada de T_f) obtida para o composto Nd_2CuSi_3 está de acordo com os valores reportados na literatura^[82]. Para o composto Dy_2CuSi_3 não foram encontrados dados de magnetização na literatura, dessa forma a síntese e caracterização magnética deste composto foram reportadas primeiramente neste trabalho.

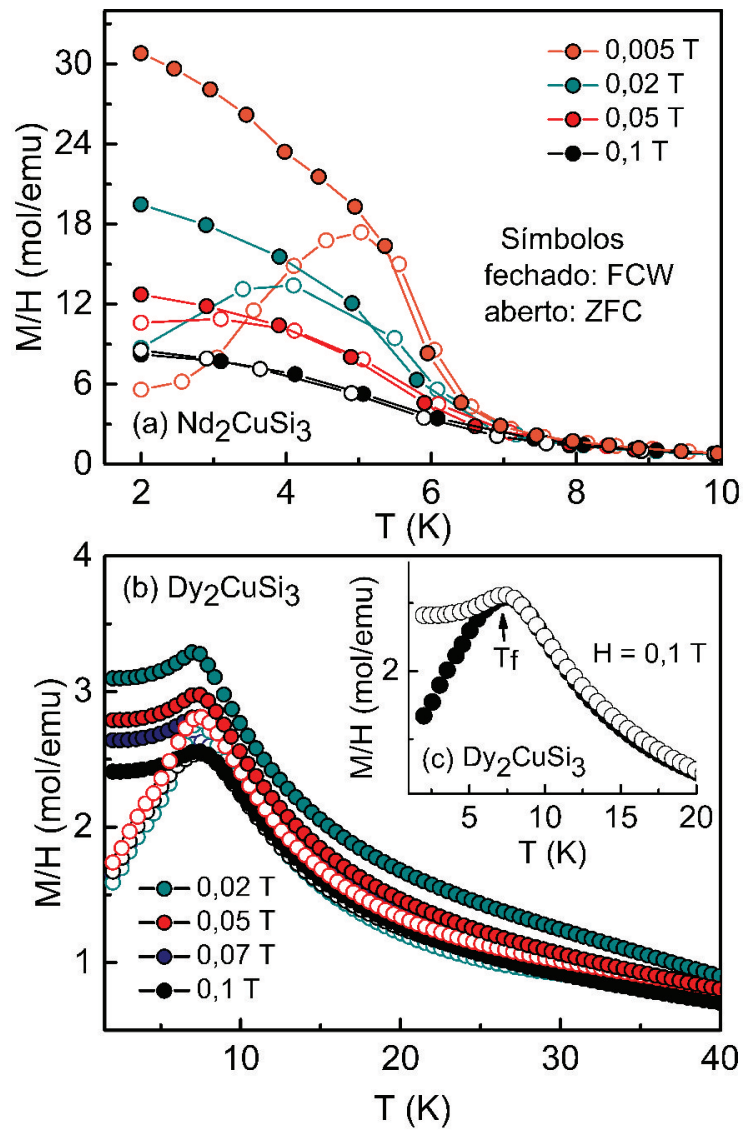


Figura 27: Magnetização normalizada pelo campo magnético (M/H) em função da temperatura (T) nos modos ZFC e FCW em diferentes campos magnéticos para os compostos (a) Nd_2CuSi_3 e (b) Dy_2CuSi_3 . (c) M/H em função da T , em torno de T_f , para o composto Dy_2CuSi_3 em $H = 0,1$ T.

Para se obter mais evidências sobre o estado magnético nas amostras de Nd_2CuSi_3 e Dy_2CuSi_3 , foram realizadas medidas da susceptibilidade AC (χ_{AC}) em função temperatura em torno da transição magnética para diferentes frequências ($10 \text{ Hz} \leq \nu \leq 5 \text{ kHz}$). A componente real da susceptibilidade AC (χ'_{AC}) em função da temperatura é mostrada na Figura 28.

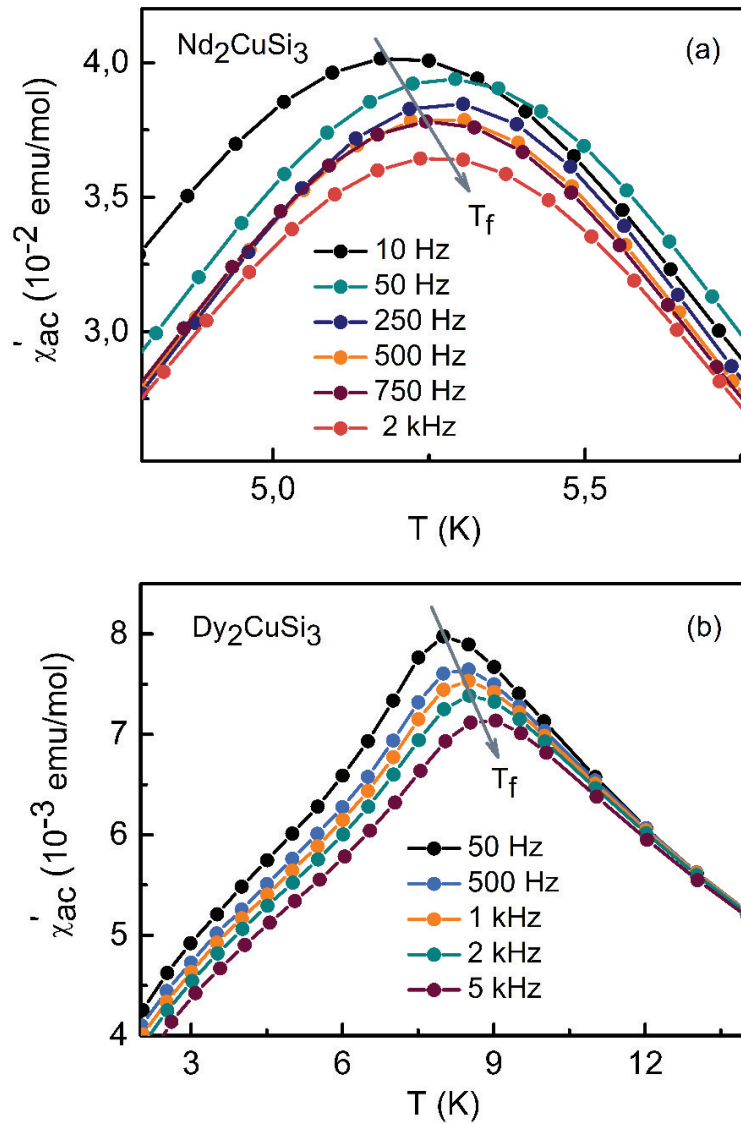


Figura 28: Susceptibilidade magnética AC em função de T em diferentes frequências para os compostos (a) Nd_2CuSi_3 e (b) Dy_2CuSi_3 . O Campo de excitação utilizado foi de 10 Oe.

O máximo nas curvas de $\chi'_{AC}(T)$ ocorre em torno de T_f , sendo que este se desloca monotamente de 5,21 K ($\nu = 10$ Hz) para 5,29 K ($\nu = 2$ kHz) para o composto Nd_2CuSi_3 e de 8,0 K ($\nu = 50$ Hz) para 8,78 K ($\nu = 5$ kHz) para o Dy_2CuSi_3 . O deslocamento da posição do pico na curva de $\chi'_{AC}(T)$ e a redução da sua intensidade com o aumento da frequência também são indicativos da presença de estado SG nesses dois compostos. O modelo de Mydosh prevê que o deslocamento relativo de T_f (δT_f) apresenta uma dependência com a frequência (ν), na forma: $\delta T_f = \Delta T_f / (T_f \Delta \log \nu)$ onde ΔT_f é o deslocamento em T_f correspondente a uma dada variação de frequência ν . Analisando-se os dados de χ_{AC} para os compostos Nd_2CuSi_3 e Dy_2CuSi_3 obteve-se $\delta T_f = 0,007(1)$ e $0,049(1)$, respectivamente. Esses valores diferem

levemente dos valores usualmente observados em outros compostos da família R_2MX_3 que apresentaram comportamento puramente *spin-glass*, como por exemplo, Ce_2CuSi_3 ($\delta T_f \sim 0,013$)^[83], Ce_2AgIn_3 ($\delta T_f \sim 0,022$)^[84], Nd_2AgIn_3 ($\delta T_f \sim 0,015$)^[85] e U_2PdSi_3 ($T_f \sim 0,016$)^[86]. Contudo estes podem ser comparados com os valores de compostos que apresentam coexistência de comportamento *spin-glass* e ordenamento magnético de longo alcance, como por exemplo, em Pr_2CuSi_3 ($\delta T_f \sim 0,001$)^[82], Nd_2PtSi_3 ($\delta T_f \sim 0,0025$)^[87] e Dy_2AuSi_3 ($\delta T_f \sim 0,005$)^[88] bem como em Dy_2PdSi_3 ($\delta T_f \sim 0,044$)^[89], Tb_2PdSi_3 ($T_f \sim 0,046$)^[89] e Tb_2CuIn_3 ($T_f \sim 0,06$)^[90]. Estes resultados indicam dessa forma que nos compostos Nd_2CuSi_3 e Dy_2CuSi_3 predominam a interação magnética de longo alcance com uma fraca influência do estado *spin-glass*.

A Figura 29 mostra o inverso da suscetibilidade magnética em função da temperatura para os compostos Eu_2CuSi_3 , Dy_2CuSi_3 e Nd_2CuSi_3 . A linha continua representa um ajuste linear usando a lei de Curie-Weiss ($T > 50$ K). O coeficiente angular obtido com o ajuste permite determinar o momento magnético efeito (μ_{eff}) e a temperatura paramagnética de Curie (θ_{wp}), mostrados na Tabela 6.

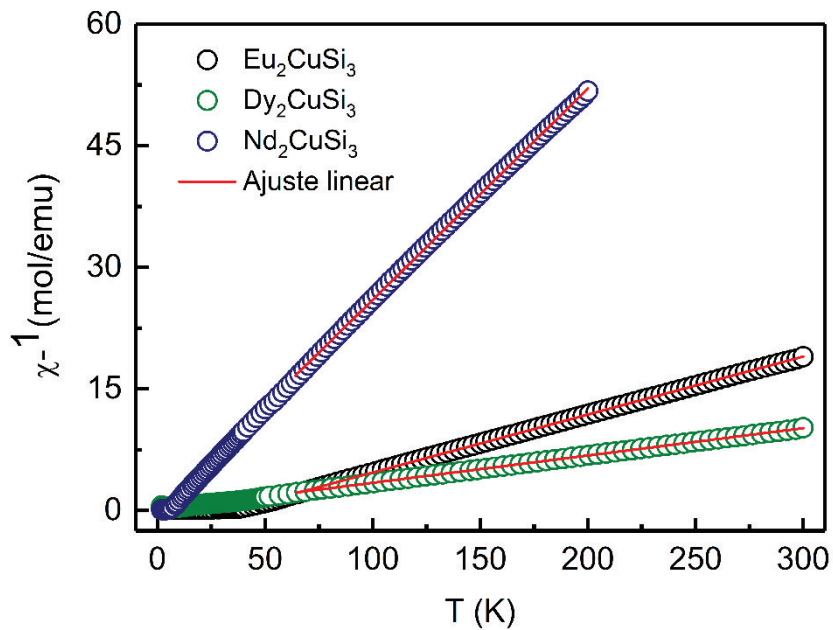


Figura 29: Inverso da suscetibilidade em função de T para as amostras R_2CuSi_3 (círculos). As linhas contínuas representam o ajuste dos dados usando a lei de Curie-Weiss.

Tabela 7: Parâmetros magnéticos para os compostos da série R_2CuSi_3 .

Composto	$\mu_{eff} (\mu_B/R)$		$\theta_{cw} (K)$
	Experimental	Teórico*	
Eu_2CuSi_3	$5,3 \mu_B/Eu$	$7,9^{[75]}$	35
Nd_2CuSi_3	$2,7 \mu_B/Nd$	$3,6^{[76]}$	3,6
Dy_2CuSi_3	$7,7 \mu_B/Dy$	$10,6^{[91]}$	-1,1

* Valor de μ_{eff} para o íon trivalente no caso do Nd e Dy e divalente para o caso do Eu.

As três amostras da série R_2CuSi_3 estudadas nesse trabalho apresentaram μ_{eff} menor que o esperado para o íon livre da terra-rara indicando que existe alguma compensação do momento magnético quando este está inserido nesta matriz metálica. A temperatura paramagnética de Curie apresentou valor positivo para o composto Eu_2CuSi_3 , confirmando a natureza ferromagnética para a transição desse composto. O valor de θ_{cw} para os compostos Nd_2CuSi_3 e Dy_2CuSi_3 próximos a zero é consistente com coexistência de ordenamento magnético de longo alcance e de estado *spin-glass* em baixos campos.

A Figura 30 mostra as curvas de magnetização isotermas para $T = 2$ K em campo crescente e decrescente para os compostos da série R_2CuSi_3 . Nesse gráfico é possível perceber que a magnetização apresenta tendência à saturação em altos campos, alcançando os seguintes valores em μ_{5T} , $5,2 \mu_B/Eu$, $2,0 \mu_B/Nd$ e $5,3 \mu_B/Dy$, para o Eu_2CuSi_3 , Nd_2CuSi_3 e Dy_2CuSi_3 , respectivamente. Esses valores estão abaixo dos respectivos valores do momento efetivo, indicando que nem todos os spins desemparelhados estão alinhados na direção do campo externo máximo aplicado. No composto Eu_2CuSi_3 observa-se uma separação entre as curvas em aproximadamente $H = 3,5$ T, associada à presença de uma transição em altos campos, ainda não caracterizada. Para os três compostos da série R_2CuSi_3 estudados nesse trabalho não se observou histerese magnética associada, o que é uma característica positiva para aplicação de um composto na refrigeração magnética.

Analisando em detalhe o comportamento das curvas de magnetização isoterma em baixos campos magnéticos (Figura 30 - b e 28 - c) podemos observar uma dependência linear com o aumento do campo aplicado nos compostos Dy_2CuSi_3 ($0 < H < 0,2$ T) e Nd_2CuSi_3 ($0 < H < 0,02$ T). Aumentando-se H , a magnetização se desvia da linearidade e aumenta rapidamente, mostrando comportamento típico de um material ferromagnético. Comparando-se os dados experimentais: comportamento irreversível na magnetização ZFC e FCW em $T < T_f$ e $H < 0,1$ T; valor de θ_{cw} obtido com o ajuste Curie-Weiss; deslocamento de T_f nas medidas de

susceptibilidade AC e a dependência linear nas curvas de magnetização isotermas em baixos campos, pode-se concluir que os compostos Dy_2CuSi_3 e Nd_2CuSi_3 apresentam comportamento *spin-glass* em baixos campos magnéticos. A formação do estado SG nestes compostos pode estar associada à presença de frustação magnética ocorrendo em baixos campos magnéticos. Com o aumento do campo magnético o acoplamento FM de longo alcance predomina e os referidos compostos mostram comportamento usualmente observado em sistemas ferromagnéticos.

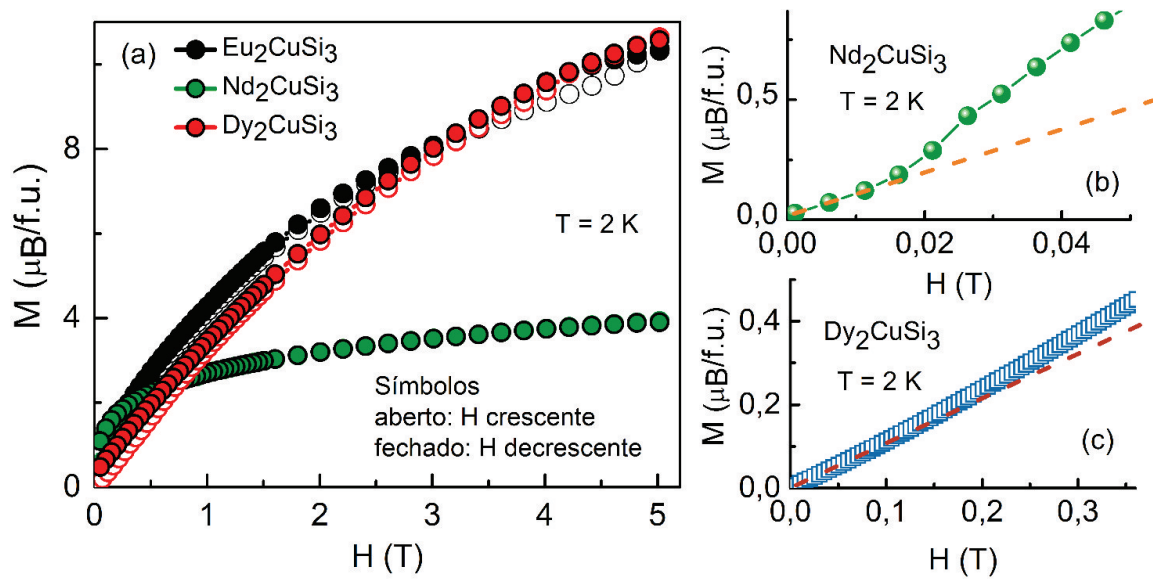


Figura 30: Magnetização em função do campo magnético externo aplicado para os compostos Eu_2CuSi_3 , Nd_2CuSi_3 e Dy_2CuSi_3 em $T = 2\text{ K}$. Os detalhes (b) e (c) mostram a curva M versus T em $H < 0,05\text{ T}$ para o composto Nd_2CuSi_3 e $H < 0,36\text{ T}$ para o composto Dy_2CuSi_3 . A linha tracejada nos detalhes b e c é usada para melhor visualização do comportamento magnético em baixo campo magnético.

Considerando as características peculiares destes compostos podemos destacar que a distribuição cristalográfica aleatória dos íons de Cu e Si no sítio 2d da estrutura hexagonal pode provocar a quebra de parte do ordenamento magnético de longo alcance, resultando na formação de microrregiões que apresentam uma magnetização líquida. Em baixas temperaturas e baixos campos magnéticos essas microrregiões distribuídas aleatoriamente podem interagir entre si provocando frustação magnética, ou seja, uma incompatibilidade entre as condições de simetrias local e global do sistema magnético. Como se sabe a frustação e a desordem são condições necessárias para a formação do estado *spin-glass*. Dessa forma a frustação magnética decorrente da aleatoriedade dos íons Cu e Si pode explicar a presença do comportamento SG nos compostos aqui estudados bem como em vários outros compostos da família R_2MX_3 encontrados na literatura, como por exemplo, Pr_2CuSi_3 ^[82], Nd_2CuSi_3 ^[76], Gd_2CuSi_3 ^[92], Dy_2PdSi_3 ^[91] e Ce_2CuSi_3 ^[93]. As características magnéticas advindas da aleatoriedade dos átomos

não magnéticos dentro da estrutura cristalina podem variar dependendo do grau de aleatoriedade e/ou da força relativa da interação magnética. Isto influencia diretamente nas características intrínsecas do estado *spin-glass* de diferentes compostos desta família.

As curvas de magnetização isocampo em função da temperatura obtidos para as amostras Eu_2CuSi_3 e Nd_2CuSi_3 em diferentes valores de campos magnéticos são apresentadas na Figura 31. Para esses dois compostos as curvas apresentam comportamento típico de materiais ferromagnéticos, no caso do Dy_2CuSi_3 esse comportamento aparece para campos $H > 0,1$ T. O valor máximo de magnetização em baixos campos ocorre próximo a temperatura de ordenamento. Observa-se também que a magnetização aumenta de forma mais suave em temperaturas maiores que a de ordenamento à medida que se aumenta o campo magnético, como consequência do alargamento da transição magnética.

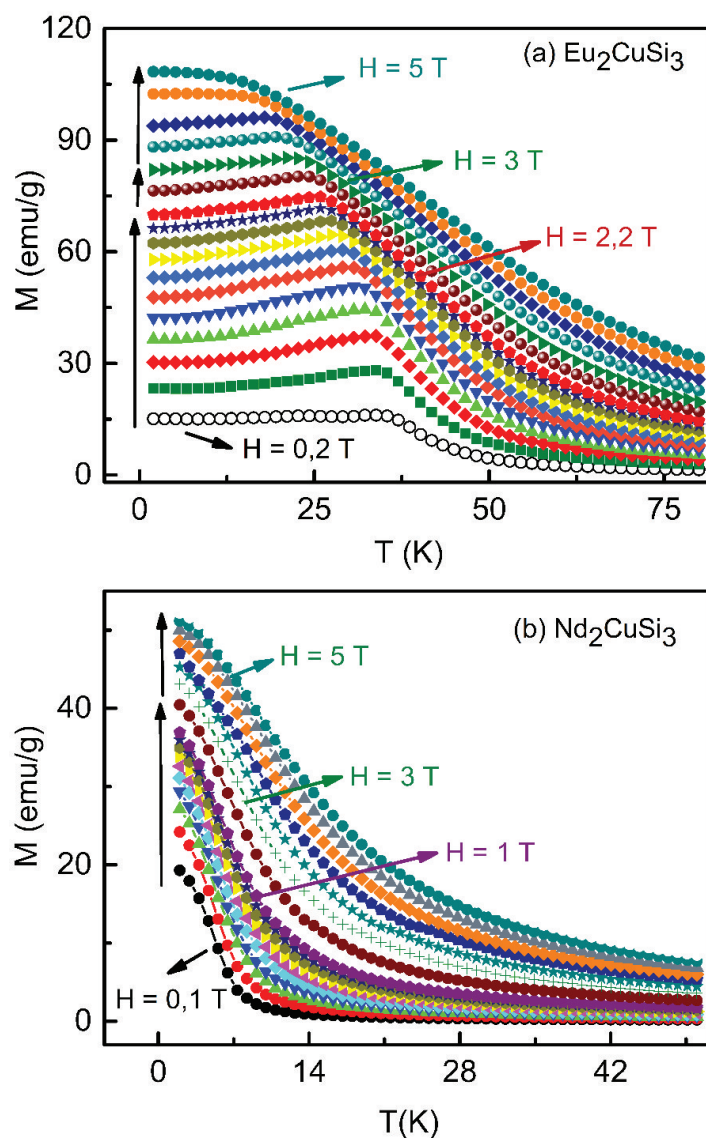


Figura 31: Curvas de magnetização isocampo em função da temperatura para os compostos (a) Eu_2CuSi_3 e (b) Nd_2CuSi_3 , em campos magnéticos de até 5 T.

As curvas de magnetização isoterma em função do campo magnético aplicado para a amostra Dy_2CuSi_3 são apresentadas na Figura 32. As medidas foram realizadas para uma variação de campo de 0 – 5 T em diferentes temperaturas (2 a 60 K) na vizinhança da transição de fase magnética.

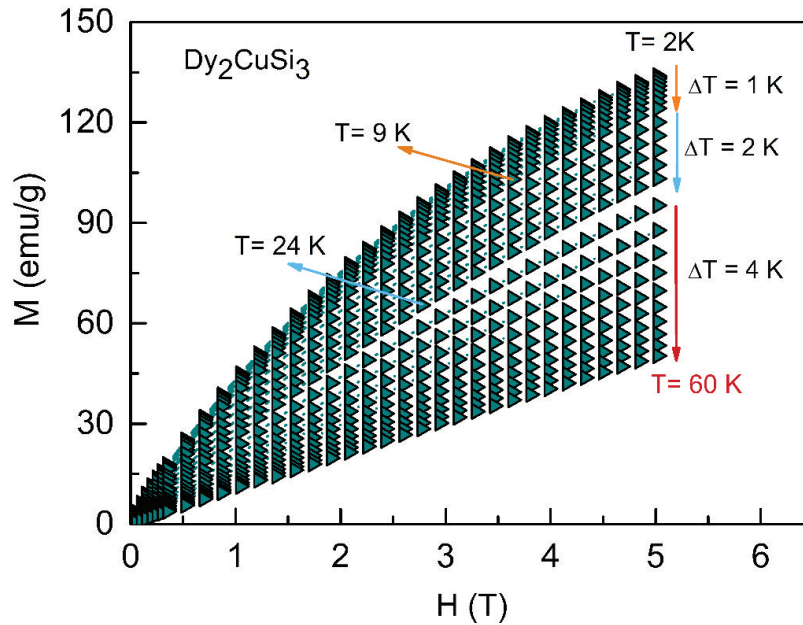


Figura 32: Curvas de magnetização isoterma em função do campo magnético para o Dy_2CuSi_3 , obtidas no intervalo de temperaturas entre 2 a 60 K.

Analisando o gráfico acima, pode-se perceber que a magnetização não aumenta continuamente com o aumento do campo magnético aplicado, confirmando a natureza ferromagnética deste composto. Porém as curvas de isotermas não apresentam saturação mesmo em campos de até 5 T, o que pode ser atribuído possivelmente a frustração originada pelo estado *spin-glass* presente nesse composto em baixos campos.

As curvas de variação de entropia magnética ($-\Delta S_m$) dos compostos da série R_2CuSi_3 em estudo foram calculadas a partir dos dados da magnetização isocampo (Figura 31) ou da magnetização isotérmicas (Figura 32) usando a aproximação numérica $\Delta S(T, H) = (\int_0^H \frac{\delta M}{\delta T})_H dH$, onde T é a temperatura e H o campo magnético aplicado. O comportamento das curvas de $-\Delta S_m$ observado para esses compostos está mostrado na Figura 33.

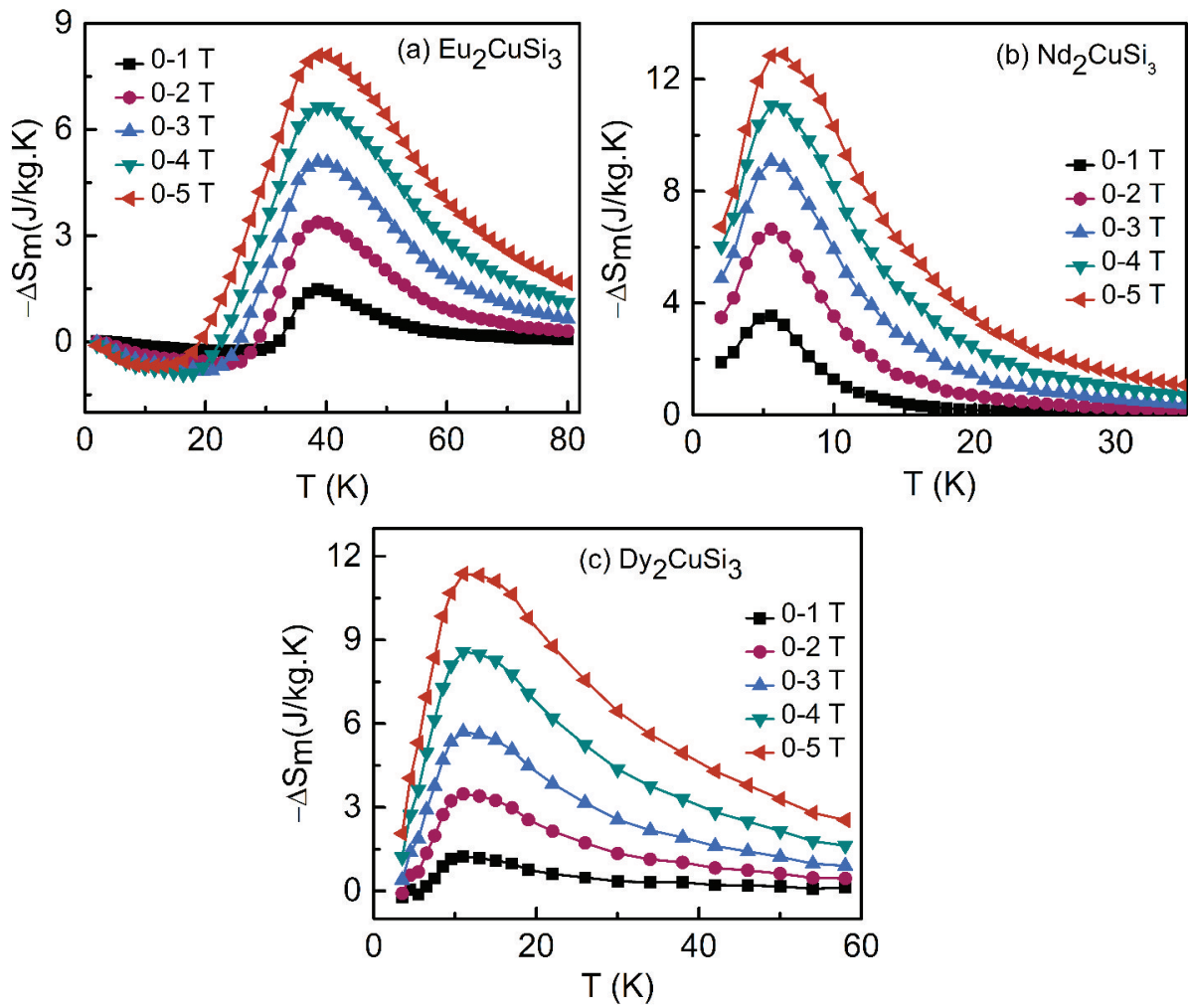


Figura 33: Variação isotérmica da entropia ($-\Delta S_m^{\max}$) para os compostos (a) Eu_2CuSi_3 , (b) Nd_2CuSi_3 e (c) Dy_2CuSi_3 , em variações de campos entre 1 e 5 T.

As curvas de variação de entropia magnética mostram um pico positivo centrado em torno de 40 K para o Eu_2CuSi_3 , 5,6 K para o Nd_2CuSi_3 e 9,5 para o Dy_2CuSi_3 que se alarga e aumenta sua intensidade com o aumento da variação de campo magnético. A contribuição negativa para $-\Delta S_m$ observada para o composto Eu_2CuSi_3 abaixo 30 K está associada à reorientação de spin. Essa contribuição é pequena em comparação ao pico positivo centrado na temperatura de ordenamento ferromagnético para esse composto, isso acontece porque a influência do campo magnético sobre a magnetização é muito maior em torno de T_c do que na região onde ocorre a reorientação de spin. Esse comportamento deve-se à natureza dessas duas transições, enquanto o ordenamento é uma transição que leva um estado desordenado a um ordenado, a reorientação de spin apenas muda um estado ordenado pra outro também ordenado, por conta disso a variação de entropia da reorientação de spin é menor^[92, 94].

Os valores máximos de variação de entropia magnética ($-\Delta S_m^{\max}$) aumentam consideravelmente com o campo aplicado e não apresentam saturação para variações de campo de até 5 T (Figura 34-a). Os valores máximos da variação de entropia em $\Delta H = 5$ T foi 8,10 J/kg.K para o Eu_2CuSi_3 , 12,89 J/kg.K para o Nd_2CuSi_3 e 11,37 J/kg.K para o Dy_2CuSi_3 .

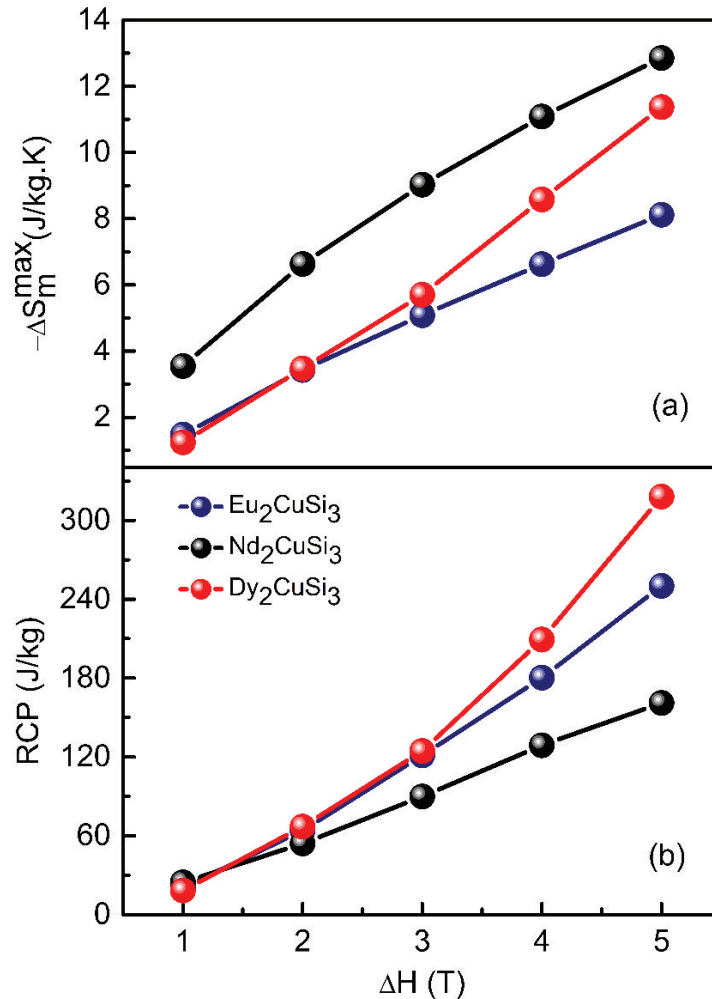


Figura 34: (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_m^{\max}$) e (b) poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo aplicado para os compostos da série R_2CuSi_3 .

Os valores do poder de resfriamento relativo (RCP) em função do campo magnético, calculados usando a aproximação dada pela equação 48 estão apresentados na Figura 34(b). Os valores de RCP em $\Delta H = 5$ T foram, respectivamente, 250,13 J/kg, 161 J/kg e 318,04 para o Eu_2CuSi_3 , Nd_2CuSi_3 e Dy_2CuSi_3 . Os maiores valores de RCP foram alcançados para os compostos Dy_2CuSi_3 e Eu_2CuSi_3 em virtude da largura considerável das suas curvas de $-\Delta S_m$ em comparação com composto Nd_2CuSi_3 . O RCP é um parâmetro muito importante para

refrigeração magnética, pois é responsável por quantificar a quantidade de calor que pode ser trocada entre a fonte quente e fria em um ciclo de refrigeração ideal.

A Tabela 8 mostra os valores das temperaturas de ordenamento ($T_{\text{ordenamento}}$), $-\Delta S_m$ e RCP em $\Delta H = 5 \text{ T}$ obtidos para os compostos das séries DyMX e $R_2\text{CuSi}_3$. Além disso, na tabela também são mostrados valores de materiais de referência conhecidos na literatura para a comparação.

Tabela 8: Resumo das propriedades magnetocalóricas e $T_{\text{ordenamento}}$ dos compostos das séries DyMX e $R_2\text{CuSi}_3$ para variação de campo magnético de 5 T comparando com outros compostos da literatura.

Composto	$T_{\text{ordenamento}}$ (K)	$-\Delta S_m$ (J/kg.K)	RCP (J/kg)	Ref.
DyCuSi	12,8	23,7	421,5	Este trabalho
DyCuGe	4,36	14,8	203,2	Este trabalho
DyPtSi	8,7	10,0	131,8	Este trabalho
DyPtGe	8,8	11,2	139,2	Este trabalho
Eu ₂ CuSi ₃	39,5	8,10	250,1	Este trabalho
Nd ₂ CuSi ₃	5,6	12,89	161	Este trabalho
Dy ₂ CuSi ₃	9,5	11,37	318	Este trabalho
DyPtGa	15	6	131	[95]
Gd ₂ PdSi ₃	21	11,8	317	[96]
EuAuZn	33	7,6	358	[97]
HoAgGa	7,2	16	262	[98]
HoCuSi	9	33,1	385	[99]
Er ₂ PdSi ₃	7	22	381	[96]
TmZnAl	2,8	9,4	189	[100]
TbMn ₂	45	11,9	204	[101]

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com este trabalho foi possível obter amostras policristalinas das series DyMX (M = Cu e Pt, X = Si e Ge) e R_2CuSi_3 (R = Eu, Nd e Dy), estudá-las por meio das técnicas de difração de Raios X e magnetização. Os resultados apresentados na seção anterior possibilitaram obter conclusões gerais acerca do presente estudo e elas são apresentadas a seguir.

Através das análises de difração de Raios X pode-se destacar que a síntese das amostras policristalinas pela técnica da fusão em forno à arco voltaico permitiu a obtenção de amostras com boa qualidade e fase cristalográfica desejada. Além disso, os parâmetros de rede das amostras sintetizadas estão em acordo com os valores encontrados na literatura para estes compostos.

Pela análise dos dados de magnetização em função da temperatura e campo magnético caracterizamos as propriedades magnéticas das amostras em estudo, obtendo-se parâmetros tais como: estado magnético do material; momento magnético efetivo; μ_{5T} (momento magnético em $T = 2$ K e $H = 5$ T) e temperatura de transição magnética.

Os compostos DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe apresentaram transição de fase de segunda ordem do estado PM para o AFM em baixas temperaturas. A aplicação de um campo magnético externo de até 3 T induz a uma rotação dos spins antiparalelos (*spin flip*) ao campo. O momento magnético efetivo obtido para esses compostos encontra-se próximo ao esperado para o íon livre da terra-rara (Dy^{3+}), indicando dessa forma que a inserção do íon magnético na matriz metálica formada não afetou de forma significativa a magnetização do mesmo. Contudo, o valor de μ_{5T} ficou abaixo dos respectivos valores de momento magnético efetivo indicando que nem todos os spins estão orientados com o campo magnético aplicado.

O efeito magnetocalórico nos compostos DyMX (DyCuSi, DyCuGe, DyPtSi e DyPtGe) foi avaliado através da variação isotérmica da entropia. O EMC de todos os compostos dessa série apresentou um pico em torno da temperatura de ordenamento magnético, comportamento esperado pelo fato da mudança de um estado desordenado para um ordenado resultar em uma grande variação na entropia do sistema. Os compostos DyPtSi e DyPtGe apresentaram uma contribuição negativa para o EMC em $T < T_{ordenamento}$, proveniente da sub-rede orientada antiparalelamente ao campo magnético (predominante em $H \leq 1$ T), que tende a se orienta paralelamente com o campo.

Comparando-se as propriedades magnetocalóricas dos quatro compostos desta série, pode-se observar que os valores máximos de $-\Delta S_m$ e RCP aumentaram linearmente com o campo aplicado e não mostraram tendência de saturação em $\Delta H = 5$ T. DyCuSi e DyCuGe

apresentaram valores de $-\Delta S_m^{max}$ maiores que os observados para DyPtSi e DyPtGe, possivelmente por estes apresentarem ordenamento antiferromagnético em intervalos menores de campo magnético. Além disso, os valores expressivos de RCP dos compostos DyCuSi e DyCuGe estão relacionado com $-\Delta S_m^{max}$ e também a largura do pico de $-\Delta S_m$. O máximo EMC obtido foi o do DyCuSi ($-\Delta S_m^{max} = 23,7$ J/kg.K e $RCP = 421,5$ J/kg), o que coloca este composto na classe dos materiais magnéticos com EMC gigante.

Os compostos Nd₂CuSi₃ e Dy₂CuSi₃ mostraram características típicas de comportamento *spin-glass* em baixos campos, enquanto que o Eu₂CuSi₃ apresentou duas transições ferromagnéticas em diferentes temperaturas. Esses dois comportamentos nos compostos da série R₂MX₃ são atribuídos a distribuição cristalográfica aleatória dos íons M e X ao longo do sítio 2d na estrutura cristalina, que forma diferentes tipos de ambiente químicos, ou seja, diferente densidade de vizinhos não magnéticos em torno dos íons R. Essa característica em especial é responsável pelo surgimento das propriedades magnéticas não usuais observadas nesses compostos, ou seja, frustração magnética no caso dos compostos *spin-glass* e duas transições magnéticas no caso do composto Eu₂CuSi₃.

As curvas de $-\Delta S_m$ das amostras da série R₂CuSi₃ também mostraram um máximo em torno da temperatura de transição magnética, com picos alargados à medida em que se aumentou a variação de campo magnético aplicado. Para o composto Eu₂CuSi₃ observou-se uma contribuição negativa na curva $-\Delta S_m$ associada a reorientação de spin, também comum a essa classe de compostos.

Os valores máximos de $-\Delta S_m$ e RCP obtidos para Eu₂CuSi₃ ($-\Delta S_m^{max} = 8,10$ J/kg.K e $RCP = 250,13$ J/kg), Nd₂CuSi₃ ($-\Delta S_m^{max} = 12,89$ J/kg.K e $RCP = 161$ J/kg) e Dy₂CuSi₃ ($-\Delta S_m^{max} = 11,37$ J/kg.K e $RCP = 318,04$ J/kg) em $\Delta H = 5$ T, evidenciam que estes compostos são comparáveis ou até maiores que os obtidos para outros compostos da família R₂MX₃ reportados na literatura, no mesmo intervalo de temperatura.

Dessa forma os resultados mostraram que os compostos DyMX (M = Cu e Pt; X = Si e Ge) e R₂CuSi₃ (R = Eu, Nd e Dy) possuem propriedades magnetocalóricas interessantes para a aplicação como material refrigerante em temperaturas criogênicas (< 40 K), com a vantagem de que estes não apresentam perdas por histerese térmica e magnética.

Como perspectivas de novos trabalhos, pretende-se continuar o estudo do EMC em outros compostos das famílias RMX e R₂MX₃, objetivando caracterizar outros materiais potencialmente interessantes para a aplicação na refrigeração magnética em temperaturas abaixo da ambiente, bem como para se obter mais informações sobre as propriedades

magnéticas destes materiais e sua influência em suas propriedades magnetocalóricas. Dentre outras possibilidades, pretende-se estender o estudo na série R_2CuSi_3 para outros terras-raras, tais como: Ho, Er e Sm. Como objetivo de caracterizar novos compostos intermetálicos, além de compreender melhor como o estado *spin-glass* e ordenamento magnético de longo alcance coexistem nessas amostras, bem como investigar se o mesmo comportamento pode ser observado em outros compostos dessa série. Além disso, seria interessante investigar as propriedades destes compostos quando submetidos à pressão mecânica ou química. Os efeitos advindos da aleatoriedade na ocupação do sítio 2d podem eventualmente ser alterados ou mesmo maximizados com a redução no volume da célula unitária.

REFERÊNCIAS

- [1] TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The magnetocaloric effect and its applications**. London, England: CRC Press, 2003.
- [2] GSCHNEIDNER JR, K.; PECHARSKY, V.; PECHARSKY, A.; ZIMM, C. **Recent developments in magnetic refrigeration**. Materials science forum: Trans Tech Publ, 1999. 69-76 p.
- [3] GUTFLEISCH, O.; WILLARD, M. A.; BRÜCK, E.; CHEN, C. H.; SANKAR, S.; LIU, J. P. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient. **Advanced Materials**, v. 23, n. 7, p. 821-842, 2011.
- [4] TEGUS, O.; BRÜCK, E.; BUSCHOW, K.; DE BOER, F. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. **Nature**, v. 415, n. 6868, p. 150-152, 2002.
- [5] ELLIOTT, R. **Magnetic properties of rare earth metals**. New York - USA: Springer Science & Business Media, 1972.
- [6] PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR, K. A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1, p. 44-56, 1999.
- [7] YU, B.; GAO, Q.; ZHANG, B.; MENG, X.; CHEN, Z. Review on research of room temperature magnetic refrigeration. **International Journal of Refrigeration**, v. 26, n. 6, p. 622-636, 2003.
- [8] GUPTA, S.; SURESH, K. Review on magnetic and related properties of RTX compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 618, p. 562-606, 2015.
- [9] HU, Z.; BAO-GEN, S. Review paper: Magnetocaloric effects in RTX intermetallic compounds (R= Gd, Tm, T= Fe, Cu and Pd, X= Al and Si). **Condensed Matter**, p. arXiv preprint arXiv:1510.03503, 2015.
- [10] PENC, B.; BARAN, S.; HOFMANN, M.; LECIEJEWICZ, J.; ŚLASKI, M.; SZYTUŁA, A. Magnetic ordering in RPtX (R= Gd, Tb, Dy; X= Si, Ge) compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 299, n. 1, p. 79-87, 2000.
- [11] ZHI-YAN, P.; CHONG-DE, C.; XIAO-JUN, B.; RUI-BO, S.; JIAN-BANG, Z.; LI-BING, D. Structures and physical properties of R₂TX₃ compounds. **Chinese Physics B**, v. 22, n. 5, p. 056102, 2013.

- [12] COEY, J. M. **Magnetism and magnetic materials**. New York, USA: Cambridge University Press, 2010.
- [13] GETZLAFF, M. **Fundamentals of magnetism**. Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [14] BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. **Physics of magnetism and magnetic materials**. New Yourk, USA: Springer, 2003.
- [15] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. Second edition. Hoboken, New Jersey - USA: John Wiley & Sons, 2011.
- [16] O'HANDLEY, R. C. **Modern magnetic materials: principles and applications**. 1 edition New York: Wiley New York, 2000.
- [17] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. Eighth Edition. New York, USA: Wiley New York, 2007.
- [18] ASHCROFT, N. W. **Solid state physics**. New York - USA: 1976.
- [19] HUND, F. Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. **Zeitschrift für Physik**, v. 33, n. 1, p. 345-371, 1925.
- [20] HUND, F. Zur Deutung verwickelter Spektren. II. **Zeitschrift für Physik**, v. 34, n. 1, p. 296-308, 1925.
- [21] KITTEL, C. **Elementary solid state physics: a short course**. New York, USA: Wiley, 1962.
- [22] TAYLOR, K. N. R.; DARBY, M. I. **Physics of rare earth solids**. United Kingdom: 1972.
- [23] PURWINS, H.-G.; LESON, A. Magnetic properties of (rare earth)Al₂ intermetallic compounds. **Advances in Physics**, v. 39, n. 4, p. 309-403, 1990.
- [24] JILES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. 3 edition. New York, USA: CRC press, 2015.
- [25] DE SOUSA, V. D. S. R. **Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com Terras Raras**. 2010. 163 f. (Tese de doutorado). Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, Rio de Janeiro, RJ.

- [26] MYDOSCH, J. Spin glasses - recent experiments and systems. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 7, n. 1, p. 237-248, 1978.
- [27] _____. Disordered magnetism and spin glasses. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 157, p. 606-610, 1996.
- [28] CANNELLA, V.; MYDOSCH, J. Magnetic ordering in gold-iron alloys. **Physical Review B**, v. 6, n. 11, p. 4220, 1972.
- [29] RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. **Physical Review**, v. 96, n. 1, p. 99, 1954.
- [30] BINDER, K.; YOUNG, A. P. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. **Reviews of Modern physics**, v. 58, n. 4, p. 801, 1986.
- [31] MYDOSCH, J. A. **Spin glasses**. Taylor and Francis, 1993.
- [32] KALTSOYANNIS, N.; SCOTT, P. **The f elements**. 1 edition. Oxford, England: Oxford University Press, 1999.
- [33] ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5ª edição. São Paulo, SP: Bookman Editora, 201.
- [34] SUZUKI, H. **Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules: An application of molecular orbital theory**. New York, USA: Academic Press 2012.
- [35] NEWMAN, D. Theory of lanthanide crystal fields. **Advances in Physics**, v. 20, n. 84, p. 197-256, 1971.
- [36] STEVENS, K. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. **Proceedings of the Physical Society. Section A**, v. 65, n. 3, p. 209, 1952.
- [37] HUTCHINGS, M. T. **Point charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields**. DTIC Document. New Haven, Connecticut - USA, p.227-273. 1963
- [38] JACKSON, J. D. **Classical electrodynamics**. 3rd Edition. New York, USA: John Wiley & Sons Ltd, 1999.

- [39] DOS REIS, R. D. **Efeito magnetocalórico anisotrópico em compostos a base de terras raras**. 2011. 106 f. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP.
- [40] WARBURG, E. Magnetische untersuchungen. **Annalen der Physik**, v. 249, n. 5, p. 141-164, 1881.
- [41] TESLA, N. **Pyromagneto-electric generator**. New York, USA: Google Patents. 428,057 1890.
- [42] DEBYE, P. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. **Annalen der Physik**, v. 386, n. 25, p. 1154-1160, 1926.
- [43] GIAUQUE, W. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute. **Journal of the American Chemical Society**, v. 49, n. 8, p. 1864-1870, 1927.
- [44] GIAUQUE, W.; MACDOUGALL, D. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. **Physical Review**, v. 43, n. 9, p. 768, 1933.
- [45] BROWN, G. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 8, p. 3673-3680, 1976.
- [46] PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR, K. A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 23, p. 4494, 1997.
- [47] KRENKE, T.; ACET, M.; WASSERMANN, E. F.; MOYA, X.; MAÑOSA, L.; PLANES, A. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni–Mn–Sn alloys. **Physical Review B**, v. 72, n. 1, p. 014412, 2005.
- [48] GAMA, S.; COELHO, A. A.; DE CAMPOS, A.; CARVALHO, A. M. G.; GANDRA, F. C.; VON RANKE, P. J.; DE OLIVEIRA, N. A. Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 23, p. 237202, 2004.
- [49] HU, F.-X.; SHEN, B.-G.; SUN, J.-R.; CHENG, Z.-H.; RAO, G.-H.; ZHANG, X.-X. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 23, p. 3675-3677, 2001.
- [50] PECHARSKY, V.; GSCHNEIDNER JR, K. Magnetocaloric effect from indirect measurements: magnetization and heat capacity. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 1, p. 565-575, 1999.

- [51] TISHIN, A. Magnetocaloric effect in the vicinity of phase transitions. **Handbook of Magnetic Materials**, v. 12, p. 395-524, 1999.
- [52] LEE, S.; KENKEL, J.; PECHARSKY, V. K.; JILES, D. C. Permanent magnet array for the magnetic refrigerator. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 10, p. 8894-8896, 2002.
- [53] BRAGG, W. L. **The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal**. 1929.
- [54] CULLITY, B. **Elements of X-ray Diffraction**, v. 2, 1978.
- [55] CULLITY, B.; STOCK, S. Elementary of X-ray Diffraction. **Englewood Cliffs, 3rd**, 2001.
- [56] BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. **X rays and crystal structure**. Bell, 1915.
- [57] RIETVELD, H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151-152, 1967.
- [58] RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- [59] YOUNG, R. Introduction to the Rietveld method. **The Rietveld Method**, v. 5, p. 1-38, 1993.
- [60] POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 20, n. 1, p. 277-308, 1989.
- [61] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Second Edition. Springer US, 2009.
- [62] MCELFFRESH, M. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring Quantum Design's magnetic property measurement system. **Quantum Design**, v. 11578, p. 132, 1994.
- [63] CLARKE, J. SQUIDS. **Scientific American**, v. 271, n. 2, p. 46-53, 1994.
- [64] GOLDFARB, R.; LELENTAL, M.; THOMPSON, C. Alternating-field susceptometry and magnetic susceptibility of superconductors. In: HEIN, R. A.; FRANCAVILLA, T. L., *et al* (Ed.). **Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems**. Boston, MA: Springer US, 1991. cap. 49-80,

- [65] QUANTUM DESIGN, I. **Physical Property Measurement System (PPMS)**. San Diego, CA - USA, p. Rev 3.07, 2000. Disponível em: < <http://www.qdusa.com/> >. Acesso em: 05/16.
- [66] MORRISH, A. H. **The physical principles of magnetism**. First Edition New York, USA: Wiley-IEEE Press, 2001.
- [67] BAŻELA, W.; SZYTUŁA, A.; LECIEJEWICZ, J. Neutron-diffraction study of RECuSi (RE= Tb, Dy, Ho) intermetallic compounds. **Solid State Communications**, v. 56, n. 12, p. 1043-1045, 1985.
- [68] CHEN, J.; SHEN, B.; DONG, Q.; SUN, J. Giant magnetic entropy change in antiferromagnetic DyCuSi compound. **Solid State Communications**, v. 150, n. 31, p. 1429-1431, 2010.
- [69] GUPTA, S.; SURESH, K. Variations of magnetocaloric effect and magnetoresistance across RCuGe (R= Tb, Dy, Ho, Er) compounds. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 391, p. 151-155, 2015.
- [70] DE SOUSA, V.; PLAZA, E.; VON RANKE, P. The influence of spontaneous and field induced spin reorientation transitions on the magnetocaloric properties in rare earth intermetallic compounds: Application to TbZn. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 10, p. 103928, 2010.
- [71] GOMES, A.; GARCIA, F.; GUIMARÃES, A.; REIS, M.; AMARAL, V. Field-tuned magnetocaloric effect in metamagnetic manganite system. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 21, p. 4974-4976, 2004.
- [72] TANG, F.; FRONTZEK, M.; DSHEMUCHADSE, J.; LEISEGANG, T.; ZSCHORNAK, M.; MIETRACH, R.; HOFFMANN, J.-U.; LÖSER, W.; GEMMING, S.; MEYER, D. C. Crystallographic superstructure in R₂PdSi₃ compounds (R= heavy rare earth). **Physical Review B**, v. 84, n. 10, p. 104105, 2011.
- [73] SZYTUŁA, A.; STÜSSER, N.; ZYGMUNT, A. Magnetic structure of Tb₂CuGe₃. **Solid State Communications**, v. 124, n. 5, p. 199-202, 2002.
- [74] SCHERZBERG, A.; SAUER, C.; KÖBLER, U.; ZINN, W.; RÖHLER, J. Field induced valence shift in mixed valent EuCu₂Si₂. **Solid State Communications**, v. 49, n. 11, p. 1027-1030, 1984.
- [75] MAJUMDAR, S.; MALLIK, R.; SAMPATHKUMARAN, E.; RUPPRECHT, K.; WORTMANN, G. Magnetic behavior of Eu₂CuSi₃: Large negative magnetoresistance above the Curie temperature. **Physical Review B**, v. 60, n. 9, p. 6770, 1999.

- [76] TIEN, C.; LUO, L. Complex magnetic ordering in Nd_2CuSi_3 . **Solid State Communications**, v. 107, n. 6, p. 295-299, 1998.
- [77] SAMPATHKUMARAN, E.; BITTERLICH, H.; IYER, K.; LÖSER, W.; BEHR, G. Magnetic behavior of single-crystal Ho_2PdSi_3 . **Physical Review B**, v. 66, n. 5, p. 052409, 2002.
- [78] MAJUMDAR, S.; MALLIK, R.; SAMPATHKUMARAN, E.; RUPPRECHT, K.; WORTMANN, G. Magnetic behavior of Eu_2CuSi_3 : Large negative magnetoresistance above the Curie temperature. **Physical Review B**, v. 60, n. 9, p. 6770, 1999.
- [79] CAO, C.; KLINGELER, R.; VINZELBERG, H.; LEPS, N.; LÖSER, W.; BEHR, G.; MURANYI, F.; KATAEV, V.; BÜCHNER, B. Magnetic anisotropy and ferromagnetic correlations above the Curie temperature in Eu_2CuSi_3 single crystals. **Physical Review B**, v. 82, n. 13, p. 134446, 2010.
- [80] MAZILU, I.; TERESIAK, A.; WERNER, J.; BEHR, G.; CAO, C.; LÖSER, W.; ECKERT, J.; SCHULTZ, L. Phase diagram studies on Er_2PdSi_3 and ErPd_2Si_2 intermetallic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 454, n. 1, p. 221-227, 2008.
- [81] CAO, C.; LÖSER, W.; BEHR, G.; KLINGELER, R.; LEPS, N.; VINZELBERG, H.; BÜCHNER, B. Single crystal growth of Eu_2CuSi_3 intermetallic compound by the floating-zone method. **Journal of Crystal Growth**, v. 318, n. 1, p. 1009-1012, 2011.
- [82] LI, D.; ZHAO, X.; NIMORI, S. Ferromagnetic ordering and weak spin-glass-like effect in Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 2, p. 026006, 2008.
- [83] LI, D.; SHIOKAWA, Y.; NIMORI, S.; HAGA, Y.; YAMAMOTO, E.; MATSUDA, T.; ONUKI, Y. Magnetic behavior in nonmagnetic atom disorder system Ce_2CuSi_3 . **Physica B: Condensed Matter**, v. 329, p. 506-507, 2003.
- [84] NISHIOKA, T.; TABATA, Y.; TANIGUCHI, T.; MIYAKO, Y. Canonical Spin Glass Behavior in Ce_2AgIn_3 . **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 69, n. 4, p. 1012-1015, 2000.
- [85] LI, D.; NIMORI, S.; SHIOKAWA, Y.; TOBO, A.; ONODERA, H.; HAGA, Y.; YAMAMOTO, E.; ONUKI, Y. Spin-glass behavior with short-range antiferromagnetic order in Nd_2AgIn_3 . **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 25, p. 4183-4185, 2001.

- [86] LI, D.; SHIOKAWA, Y.; HAGA, Y.; YAMAMOTO, E.; ŌNUKI, Y. New Evidence for Spin Glass States in U_2TSi_3 (T= Pd, Pt and Au): AC Susceptibility and Electrical Resistivity. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 71, n. 2, p. 418-421, 2002.
- [87] LI, D.; NIMORI, S.; SHIOKAWA, Y.; HAGA, Y.; YAMAMOTO, E.; ONUKI, Y. Magnetic, transport, and thermal properties of ternary intermetallic compound Nd_2PtSi_3 . **Solid state communications**, v. 120, n. 5, p. 227-232, 2001. ISSN 0038-1098.
- [88] LI, D.; NIMORI, S.; YAMAMURA, T.; YUBUTA, K.; SHIRAZAKI, K.; ZHAO, X. Extended short-range ferromagnetic order with cluster-glass behavior in Dy_2AuSi_3 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 2, p. 558-561, 2009.
- [89] LI, D.; NIMORI, S.; SHIOKAWA, Y.; HAGA, Y.; YAMAMOTO, E.; ONUKI, Y. ac susceptibility and magnetic relaxation of R_2PdSi_3 (R= Nd, Tb, and Dy). **Physical Review B**, v. 68, n. 1, p. 12413, 2003.
- [90] SIOURIS, I.; SEMITELOU, I.; YAKINTHOS, J.; SCHÄFER, W.; ARONS, R. Magnetic structure of Tb_2CuIn_3 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 314, n. 1, p. 1-6, 2001.
- [91] NIMORI, S.; LI, D. Studies of the Reentrant Spin-Glass Behavior in Dy_2PdSi_3 . **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 75, n. Suppl, p. 195-197, 2006.
- [92] WANG, F.; YUAN, F.-Y.; WANG, J.-Z.; FENG, T.-F.; HU, G.-Q. Conventional and inverse magnetocaloric effect in Pr_2CuSi_3 and Gd_2CuSi_3 compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 592, p. 63-66, 2014.
- [93] HWANG, J. S.; LIN, K.; TIEN, C. Antiferromagnetism and mass-enhanced behavior in Ce_2CuSi_3 . **Solid State Communications**, v. 100, n. 3, p. 169-172, 1996.
- [94] MO, Z. J.; SHEN, J.; YAN, L. Q.; GAO, X. Q.; TANG, C. C.; WU, J. F.; SUN, J. R.; SHEN, B. G. A giant reversible magnetocaloric effect in Ho_2PdSi_3 compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 618, p. 512-515, 2015.
- [95] FRANÇA, E.; DOS SANTOS, A.; COELHO, A.; DA SILVA, L. Magnetocaloric effect of the ternary Dy, Ho and Er platinum gallides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 401, p. 1088-1092, 2016.
- [96] MO, Z. J.; SHEN, J.; GAO, X. Q.; LIU, Y.; TANG, C. C.; WU, J. F.; HU, F. X.; SUN, J. R.; SHEN, B. G. Magnetic properties and magnetocaloric effect in the R_2PdSi_3 (R= Gd, Dy and Er) compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 626, p. 145-149, 2015.

- [97] LI, L.; NIEHAUS, O.; GERKE, B.; PÖTTGEN, R. Magnetism and magnetocaloric effect in EuAuZn. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 50, n. 11, p. 1-4, 2014.
- [98] DA SILVA, L.; DOS SANTOS, A.; COELHO, A.; CARDOSO, L. Magnetic properties and magnetocaloric effect of the HoAgGa compound. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 16, p. 162413, 2013.
- [99] CHEN, J.; SHEN, B.; DONG, Q.; HU, F.; SUN, J. Giant reversible magnetocaloric effect in metamagnetic HoCuSi compound. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 15, p. 152501, 2010.
- [100] ZHANG, Y.; HOU, L.; REN, Z.; LI, X.; WILDE, G. Magnetic properties and magnetocaloric effect in TmZnAl and TmAgAl compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 656, p. 635-639, 2016.
- [101] ZUO, W.; HU, F.; SUN, J.; SHEN, B. Large reversible magnetocaloric effect in RMn₂ (R= Tb, Dy, Ho, Er) compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 575, p. 162-167, 2013.