

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

DELCICLEIDE COSTA DOS REIS

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS DO SISTEMA
 RMn_2Si_2 (R= Tm, Dy e Tb).

Imperatriz, 2016

DELICICLEIDE COSTA DOS REIS

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS DO SISTEMA
RMn₂Si₂ (R= Tm, Dy e Tb).**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão. Área de concentração: Materiais metálicos.

Orientadora: Profa. Dra. 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

Costa dos Reis, Delcicleide.

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS DO SISTEMA
RMn₂Si₂ R= Tm, Dy e Tb / Delcicleide Costa dos Reis. -
2016.

76 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. Efeito magnetocalórico. 2. Propriedades
magnéticas. 3. Transição de fase. I. Moreira da Silva,
Luzeli. II. Título.

DELICICLEIDE COSTA DOS REIS

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS DO SISTEMA
RMn₂Si₂ (R= Tm, Dy e Tb).**

Dissertação apresentada, ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais pela comissão julgadora composta pelos:

COMISSÃO JULGADORA

Profa. Dra. Luzeli Moreira da Silva (Orientadora)
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho
Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP

Aprovada em: / /

Local de defesa: Auditório da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais – UPCM
da Universidade Federal do Maranhão

DEDICO:

A meus pais, pelo amor e apoio
em todas as etapas da minha vida.

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Materiais Metálicos (LMM) da Universidade Federal do Maranhão-UFMA, na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais-UPCM fomentado pela CAPES, CNPq e FAPEMA.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Prof. Dr^a Luzeli Moreira da Silva pela oportunidade de ingressar no meio científico ainda como IC (Iniciação Científica), por sua paciência, pelas discussões dos resultados, por suas valiosas sugestões e pelo incentivo numa nova jornada acadêmica que é o doutorado.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos pela colaboração com a análise por difração de raios X.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto da Silva Ribeiro, as técnicas Divas e Patrícia também aos colegas de mestrado Silvério e Tauvânio pela contribuição na caracterização das propriedades calorimétricas utilizando a técnica de calorimetria DSC.

Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pela oportunidade de estagiar no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais da UNICAMP e por suas sugestões para este trabalho. Também ao Dr. Adelino de Aguiar Coelho e ao Vinícius Gomes de Paula, por realizarem as medidas de magnetização.

Aos colegas de mestrado em particular a Ana Regina, pela amizade, confiança e incentivo nos momentos difíceis.

Aos companheiros de laboratório Laurerthan, Jhom Leyven, Fernanda, Mayanny, Jéssica e Ronilson pela ajuda, amizade e apoio durante a realização deste trabalho.

À FAPEMA, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro ao projeto.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas dos compostos da série RMn_2Si_2 ($\text{R} = \text{Tm}, \text{Dy}$ e Tb). A análise estrutural por difração de raios X e refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld mostraram que as amostras cristalizam na fase tetragonal grupo espacial $I4/mmm$. Com a medida de magnetização foi possível observar a transição de fase magnética de segunda ordem do estado paramagnético (PM) para ferromagnético (FM) para o composto TmMn_2Si_2 em torno de 5,2 K. Enquanto que para os compostos DyMn_2Si_2 e TbMn_2Si_2 observou-se a presença de transições múltiplas abaixo de 100 K. O DyMn_2Si_2 apresentou quatro transições de fase magnética enquanto que TbMn_2Si_2 apresentou duas. Em ambos os compostos, as transições ferromagnéticas atribuídas ao ordenamento da sub-rede da terra rara são de primeira ordem. Medidas DSC indicaram que DyMn_2Si_2 e TbMn_2Si_2 apresentam uma transição de fase em $T \sim 425$ K e 444 K, respectivamente, ambas relacionadas ao acoplamento antiferromagnético na sub-rede do Mn. Com as medidas do loop de histerese magnética foi possível caracterizar o efeito de *Exchange Bias* (EB) para o DyMn_2Si_2 , em campos magnéticos superiores a 35 kOe, o qual foi atribuído a interações entre os domínios AFM e FM presentes no material. A caracterização das propriedades magnetocalóricas do composto TmMn_2Si_2 mostrou uma variação de entropia magnética ($-\Delta S_M$) mais intensa quando comparada aos outros compostos deste estudo. Os valores máximos obtidos para a variação isotérmica da entropia ($-\Delta S_M^{\text{máx}}$) e para o poder de resfriamento relativo (RCP) foram, respectivamente 18,5 J/kg.K e 247,5 J/kg, para $\Delta H = 50$ kOe. Já os compostos DyMn_2Si_2 e TbMn_2Si_2 mostraram valores significativos de $-\Delta S_M^{\text{máx}}$ ($\sim 8,2$ J/kg.K e $\sim 9,7$ J/kg.K@50 kOe, respectivamente) e RCP (124,6 J/kg e 233,6 J/kg@50 kOe, respectivamente) além de duas transições de fase magnética sucessivas, o que resultou em um EMC com comportamento do tipo *table-like*, caracterizado por uma ampla janela de trabalho com máximo EMC. Estes resultados motivaram a preparação de um compósito com as seguintes concentrações 10% de TmMn_2Si_2 , 15% de HoCoSi , 35% de DyMn_2Si_2 e 40% de TbMn_2Si_2 , visando ampliar ainda mais o intervalo de máximo EMC. A variação máxima de entropia obtida para o compósito foi da ordem de 4,6 J/kg.K num intervalo de temperatura de ~ 80 K. Os resultados obtidos sugerem que os compostos desta série apresentam características importantes para aplicação na refrigeração magnética em temperaturas criogênicas. Além disso, quando estes estão associados na forma de um compósito é possível obter uma grande ampliação na região de trabalho.

Palavras-chave: Transição de fase. Efeito magnetocalórico. Propriedades magnéticas.

ABSTRACT

Structural, magnetic and magnetocaloric properties of the RMn_2Si_2 compounds (R = Tm, Dy and Tb) were studied. X ray diffraction analysis and structure Rietveld refinement shows that the samples crystallize with the desired tetragonal $I4/mmm$ structural phase. Magnetization measurements shows second order magnetic phase transition from paramagnetic (PM) to ferromagnetic (FM) state for TmMn_2Si_2 compound around $T = 5.2$ K. On the other hand, DyMn_2Si_2 and TbMn_2Si_2 compounds present multiple phase transitions below 100 K. DyMn_2Si_2 present four magnetic phase transitions while TbMn_2Si_2 present two magnetic phase transition. Both compounds present first order FM phase transitions originated from ordering of rare earth sub-lattice. In addition, DSC measurements indicated that DyMn_2Si_2 and TbMn_2Si_2 compounds present high temperature phase transition at $T \sim 425$ K and 444 K associated to the AFM coupling in the Mn sub-lattice. Magnetic hysteresis loop was used to characterize exchange bias effect in the DyMn_2Si_2 observed for magnetic fields higher than 35 kOe in which was associated to interactions between AFM and FM magnetic domain present in this compound. The largest magnetocaloric effect (MCE) was observed for TmMn_2Si_2 compound, when compared with other studied compound. The maximum values of entropy variation change $-\Delta S_M^{\text{max}}$ and the Relative Cooling Power (RCP) found for TmMn_2Si_2 were, respectively, 18.5 J/kg.K and 247.5 J/kg for a magnetic field change (ΔH) of 50 kOe. Significant values of $-\Delta S_M^{\text{max}}$ (~ 8.2 J/kg.K and ~ 9.7 J/kg.K@50 kOe, respectively) and RCP (124.6 J/kg and 233 J/kg@50 kOe, respectively) as well as successive magnetic phase transitions were observed for DyMn_2Si_2 and TbMn_2Si_2 compounds. Also these two compound exhibits a table like EMC presenting a wide working window for practical applications. The results obtained for compounds motivate the preparation of a composite sample with the following concentrations 10% de TmMn_2Si_2 , 15% de HoCoSi , 35% de DyMn_2Si_2 e 40% de TbMn_2Si_2 , aiming further increase in the temperature range of maximum EMC. The maximum entropy change variation obtained for the composite sample was ~ 4.6 J/kg.K over a temperature range of ~ 80 K. Our results show that the compounds RMn_2Si_2 present important characteristics for application in magnetic refrigeration for cryogenic temperatures. Besides, it is possible to get a larger working region, when these compounds are associated forming a composite material.

Keywords: Magnetic phase transition. Magnetocaloric effect. Magnetic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A estrutura cristalina do tipo: (a) ThCr_2Si_2 e (b) CaBe_2Ge_2	13
Figura 2 - Diferentes estruturas magnéticas dos compostos da família RT_2X_2 ⁴⁰	14
Figura 3 - Loop de histerese magnética do TbMn_2Si_2 a 3K em condições de ZFC e FC com um H_{FC} de 50 kOe. ²⁷	20
Figura 4 - Loop de magnetização isotérmica do composto DyMn_2Si_2 em $T = 2 \text{ K}$ após a amostra ter sido resfriada em campo $H_{\text{cool}} = 30 \text{ kOe}$. O campo de exchange bias (H_E) e campo coercivo (H_C) são indicados pelas setas (Fonte própria do autor).....	21
Figura 5 - (a) Curvas de magnetização isotérmica com H variando de 0-70 kOe para HoCoSi e (b) curvas de magnetização isocampo no intervalo de 2-50 K obtidas para o HoMnSi (Fonte própria do autor).....	29
Figura 6 - Diagrama representativo de entropia vs T mostrando as grandezas que caracterizam o EMC. A seta vertical indica a variação isotérmica da entropia e a seta horizontal mostra a variação adiabática de temperatura. No detalhe temos o formato de uma curva típica de ΔS_M ou ΔT_{ad} de um material ferromagnético. ⁷³	30
Figura 7 - Representação do cálculo de RCP utilizando para isso a curva de $-\Delta S_M$ - T do composto HoCuSi em $H = 50 \text{ kOe}$ (Fonte própria do autor).	33
Figura 8 - Variação de entropia magnética em função da temperatura para dois compostos hipotéticos. As linhas tracejadas indicam os valores utilizados para obtenção do compósito com o método de Chahine-Sancili. ⁷⁸	35
Figura 9 - Variação de entropia magnética do compósito em função da temperatura. Os máximos em T_0^1 e T_0^2 correspondem a temperatura de transição de cada composto. ⁷⁸	35
Figura 10 - Interior do forno a arco-voltaico utilizado para fusão das amostras policristalinas. O retângulo em vermelho indica o cadinho de cobre e em azul a ponta de tungstênio utilizada para abrir o arco.....	37
Figura 11 – (a) Difratorômetro de raios X utilizado para as medidas das amostras e (b) Parte interior do equipamento, onde as setas em vermelho, azul e verde indicam o goniômetro composto por tubo de raios X, plataforma para porta-amostras e o detector de radiação, respectivamente.	39
Figura 12 - Equipamento comercial MPMS utilizado para as medidas magnéticas das amostras.	43
Figura 13 - Calorímetro Exploratório Diferencial usado para a varredura acima da temperatura ambiente no intuito de observar possíveis transições de fase.....	44
Figura 14 - Padrão de difração de raios X e refinamento Rietveld dos compostos: a) TmMn_2Si_2 , b) DyMn_2Si_2 e c) TbMn_2Si_2 à temperatura ambiente. Os dados experimentais são indicados por círculos fechados e a simulação dos difratogramas pelo método de Rietveld é mostrada por uma linha contínua que se sobrepõe a eles. A diferença entre os espectros experimental e o calculado é mostrada na curva em azul.....	46
Figura 15 - Volume da célula unitária em função do raio atômico da terra rara $R = \text{Tm, Dy e Tb}$ inserido na matriz RMn_2Si_2	48
Figura 16 – Fluxo de calor em função da temperatura na região entre $300 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$ para os compostos da série RMn_2Si_2 ($R = \text{Tm, Tb e Dy}$).....	49

Figura 17 - Magnetização em função da temperatura em $H = 500$ Oe para a amostra de $TmMn_2Si_2$. No inset é mostrado a derivada da magnetização, indicando T_C	49
Figura 18 - Dependência da magnetização com a temperatura para o composto $DyMn_2Si_2$ em (a), $H = 200$ Oe e (b) 500 Oe e 10 kOe. O inset mostra a derivada da magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos na região entre 60 e 100K.....	51
Figura 19 - Derivada da magnetização FCW em função da temperatura para diferentes campos magnéticos.....	52
Figura 20 - Curvas de magnetização ZFC, FCC e FCW em função da temperatura para o composto $TbMn_2Si_2$ em $H = 1$ kOe (a), 500 Oe (b) e 5 kOe (c).	53
Figura 21 - Magnetização em função da temperatura em vários campos para os compostos (a) $TmMn_2Si_2$, (b) $DyMn_2Si_2$ e (c) $TbMn_2Si_2$	54
Figura 22 – Valores da temperatura de ordenamento em função do campo magnético aplicado. A linha contínua representa um fit linear.	55
Figura 23 – Curvas de magnetização isotérmica dos compostos $TmMn_2Si_2$, $TbMn_2Si_2$ e $DyMn_2Si_2$ em (a) $T = 2$ K, (b) $T = 40$ K e (c) $T = 60$ K (símbolo aberto representa H crescente e fechado H decrescente).....	56
Figura 24 - Loop de histerese magnética do composto $DyMn_2Si_2$ em $T = 2$ K após a amostra ter sido resfriada em campo nulo ($H_{cool} = 0$) e em $H_{cool} = 50$ kOe. O inset mostra a variação do campo de exchange bias (H_E) como uma função do H_{cool}	57
Figura 25 – H_{EB} e H_C do composto $TbMn_2Si_2$ em $T = 5$ K em função de diferentes campos de resfriamento da amostra (H_{FC}). ²⁷	58
Figura 26 - Variação de entropia magnética para os compostos (a) $TmMn_2Si_2$, (b) $DyMn_2Si_2$ e (c) $TbMn_2Si_2$ em diferentes variações de campo magnético.	59
Figura 27 – (a) Variação máxima de entropia magnética ($-\Delta S_M^{max}$) e (b) poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo.	60
Figura 28 - Variação de entropia magnética para o composto $HoCoSi$ em diferentes variações de campo magnético. O inset mostra variação de entropia máxima em função da variação de campo.....	61
Figura 29 - Variação de entropia magnética em função da temperatura dos compostos da série RMn_2Si_2 com $R = Tm, Dy, Tb$ e do composto $HoCoSi$ em $\Delta H = 50$ kOe. As linhas tracejadas indicam a contribuição do T_C de cada material para formação do composto.	62
Figura 30 - Curvas de magnetização isocampo em função da temperatura para o composto $(Tm/Dy/Tb)Mn_2Si_2-HoCoSi$, medidas no intervalo entre 2 K e 100 K.....	63
Figura 31 - Variação de entropia magnética do composto $(Tm/Dy/Tb)Mn_2Si_2-HoCoSi$ em função da temperatura. Os pontos correspondem aos dados experimentais, a simulação I foi realizada usando-se as curvas de $-\Delta S_M$ dos compostos que formam o composto e a simulação II foi realizada usando o modelo do Chahine-Sancili ⁷⁸	64
Figura 32 - Largura à meia altura do pico de $-\Delta S_M$ (δT_{FWHM}) obtida para os compostos RMn_2Si_2 ($R = Tb, Dy$ e Tm) e $HoCoSi$ e para o composto em função da variação de campo aplicado.	65

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. Objetivo geral.....	15
1.2. Objetivos específicos	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1. MAGNETISMO NOS MATERIAIS.....	16
2.1.1. Diamagnetismo.....	16
2.1.2. Paramagnetismo	17
2.1.3. Antiferromagnetismo, ferromagnetismo e ferrimagnetismo	18
2.1.4. Exchange bias.....	19
2.2. MAGNETISMOS NOS TERRAS RARAS.....	22
2.2.1. Campo elétrico cristalino	24
2.3. EFEITO MAGNETOCALÓRICO	25
2.4. TERMODINÂMICA DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO	27
2.5. PODER DE RESFRIAMENTO RELATIVO E CAPACIDADE REFRIGERANTE.....	32
2.6. COMPÓSITO	33
3. EXPERIMENTAL	37
3.1. Síntese das amostras	37
3.2. Difração de raios X.....	38
3.3. Refinamento estrutural pelo método Rietveld	39
3.4. Magnetização	42
3.5. Calorimetria Exploratória Diferencial	43
4. RESULTADOS	45
4.1. SÉRIE RT_2X_2	45
4.1.1. Estrutura cristalina	45
4.1.3. Propriedades magnéticas e magnetocalóricas	49
4.2. PROPRIEDADES MAGNETOCALÓRICAS DO COMPÓSITO (Tm/Dy/Tb) Mn_2Si_2 -HoCoSi	61
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	66
6. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS	68
REFERÊNCIAS	69

1. INTRODUÇÃO

A busca pelo desenvolvimento sustentável, levando em consideração o avanço tecnológico e o equilíbrio ambiental, tem levado a comunidade científica a desenvolver novas tecnologias que sejam eficientes e sem impacto ambiental.¹ Desta maneira, uma forma de minimizar os prejuízos já causados ao meio ambiente é a substituição da refrigeração convencional que utiliza gases poluentes e consomem muita energia. Nesse contexto, os pesquisadores já vêm trabalhando em alternativas que sejam mais eficientes, econômica e ecologicamente menos danosas.

A refrigeração magnética baseada no efeito magnetocalórico (EMC) é uma excelente candidata para a futura tecnologia de refrigeração.² Ela oferece vantagens que vão desde a completa eliminação dos gases poluentes, menor consumo de energia e não provocam ruídos indesejados advindo dos compressores. Além disso, equiparado aos refrigeradores convencionais com ciclo de vapor que atingem no máximo 40% de eficiência, é esperado que os refrigerados magnéticos atinjam de 50% a 60% de eficiência do ciclo de Carnot.³

Nessa perspectiva, as pesquisas no campo da refrigeração magnética tem voltado atenção para a síntese de materiais magnéticos adequados para essa aplicação. O desafio é encontrar um material que seja bom condutor de calor e que opere com boa eficiência em ampla faixa de temperatura com a aplicação de baixos campos magnéticos. Muitos estudos têm sido realizados em uma diversa gama de materiais magnéticos, incluindo principalmente os compostos intermetálicos a base de lantanídeos com semimetais ou metais de transição.⁴ Nas últimas décadas, um grande EMC foi observado em duas classes de materiais magnéticos.⁵ A primeira classe é a dos materiais com transição magnética de primeira ordem, como o $Gd_5Si_2Ge_2$ ⁶, $La(Fe, Si)_{13}$ ⁷, $MnAs_{1-x}Sb_x$.⁸ Na segunda classe estão os materiais com transição de segunda ordem, como por exemplo, as ligas das famílias: RTX (R = terra rara, T= metal de transição 3d/4d/5d tais como Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt e X = elementos do bloco p como Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, As, Sb, Bi)⁹⁻¹³, R_2TX_3 (R = terra rara, T = Pd, Cu e X = Si)¹⁴⁻¹⁶, RM_y (y =1, 2 ou 5) [R = terra rara e M =Al, Ga, Mn, Fe e Ni]¹⁷⁻²². Essa segunda classe de materiais com transição magnética de segunda ordem pode reduzir ou mesmo eliminar as histereses magnética e térmica, sendo esta característica atrativa para refrigeração magnética, uma vez que as perdas por histerese seriam minimizadas. No entanto, os materiais com transições de primeira ordem ainda são interessantes em relação aos com transição de segunda ordem devido ao fato de que na maioria dos casos o acoplamento magneto-elástico (spin-rede) pode maximizar a intensidade do efeito magnetocalórico.

Dentre a variedade de materiais com transição de primeira ordem, estão a maioria dos compostos intermetálicos da família RT_2X_2 que tem recebido considerável atenção nos últimos anos²³⁻²⁹ devido às várias propriedades físicas que estes podem apresentar. Dependendo dos componentes T e X podem-se obter compostos intermetálicos com diferentes estados magnéticos, tais como: supercondutividade, ordenamento magnético complexo propriedades de Fermion pesado, flutuação de valência e grande EMC.²³ Particularmente, os compostos da família RMn_2X_2 apresentam coexistência dos subsistemas magnéticos 3d (do manganês) e 4f (do íon R). Interações de troca entre os momentos do R e do Mn induzem múltiplas transições e anomalias nas propriedades magnéticas destes materiais.³⁰⁻³² Devido a sua complexidade, as propriedades magnéticas de muitos compostos desta família ainda não estão elucidadas de forma conclusiva. Além disso, outra propriedade importante dessa classe de materiais é fenômeno denominado de *exchange bias* que se manifesta como um deslocamento no loop de histerese magnética durante o processo de resfriamento. Esta característica é devido a anisotropia unidirecional em sistemas com interface de ordenamentos ferromagnético (FM)/antiferromagnético (AFM) ou ferromagnético/*spin glass* (SG).³³⁻³⁶ Tal comportamento faz com que estes materiais sejam interessantes para outras aplicações além da refrigeração magnética como, por exemplo, em dispositivos para spintrônica (tais como válvulas e túnel de junção magnética) dentre outras.

A maioria dos compostos intermetálicos ternário de fase 1:2:2 cristalizam na estrutura tetragonal de corpo centrado do tipo $ThCr_2Si_2$ com grupo espacial $I4/mmm$ ³⁷, exceto, os materiais que contêm Ir e Pt que cristalizam na estrutura tetragonal do tipo $CaBe_2Ge_2$ com grupo espaciais $P4/mnm$.³⁸ As células unitárias dessas estruturas estão ilustradas na Figura 1.

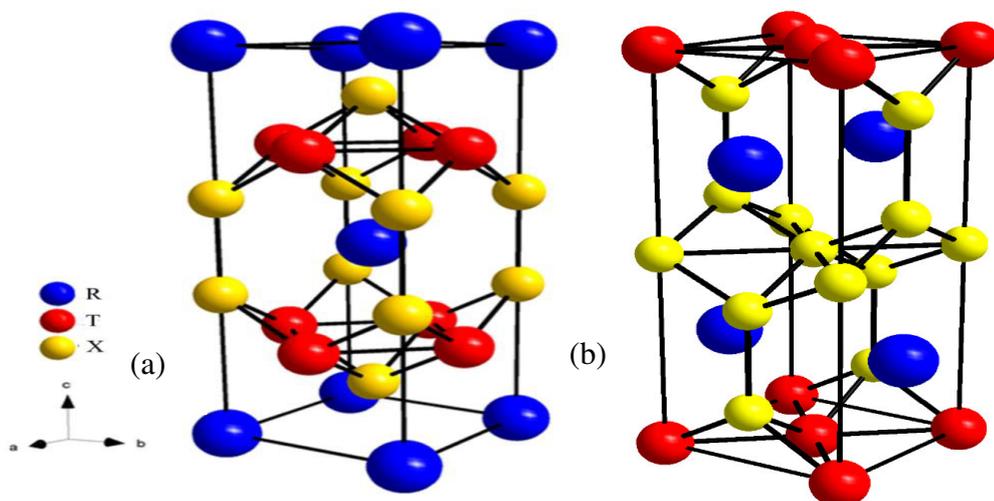


Figura 1 - A estrutura cristalina do tipo: (a) $ThCr_2Si_2$ e (b) $CaBe_2Ge_2$.

Uma característica importante dos compostos RT_2X_2 que apresentam essas estruturas são as disposições dos átomos em forma de camadas sendo estas compostas de terras raras, elementos T e X que encontram-se perpendiculares ao eixo tetragonal c. A sequência R-X-T-X-R-X-T-X-R é observada nas estruturas tipo $ThCr_2Si_2$, enquanto que T-X-R-X-R-X-T é a sequência observada nas estruturas tipo $CaBe_2Ge_2$. No caso da estrutura do tipo $ThCr_2Si_2$, adotada pelos compostos em estudo neste trabalho, cada átomo de R é rodeado por oito átomos de X e oito átomos de T, que estão localizados em cada uma das arestas.²³ As distâncias interatômicas entre R-X e R-T são menores do que a soma dos raios iônicos correspondentes, no entanto, maiores do que a soma dos raios covalente. Os valores dos momentos magnéticos dos íons das terras raras inseridos na matriz com fase 1:2:2 são muito semelhantes aos valores dos respectivos íons livres com valência +3. Em alguns casos pequenas diferenças entre os momentos dos compostos e os momentos do íon livre resultam de um forte acoplamento dos elétrons de condução com os momentos localizados. E no caso dos compostos RT_2X_2 que apresentam o T = Mn em sua rede exibem um acoplamento antiferromagnético para o Mn e ferromagnético para o terra rara.³⁹ Desta forma, o valor aumentado no momento magnético efetivo desses compostos é devido as contribuições magnéticas dos íons de Mn. Dados de difração de nêutrons reportados na literatura indicam que as terras raras ou os actínidos apresentam uma grande variedade de ordenamentos quando inseridos em compostos do tipo 1:2:2.³⁸ As estruturas magnéticas já determinadas para esta família são mostradas na Figura 2.

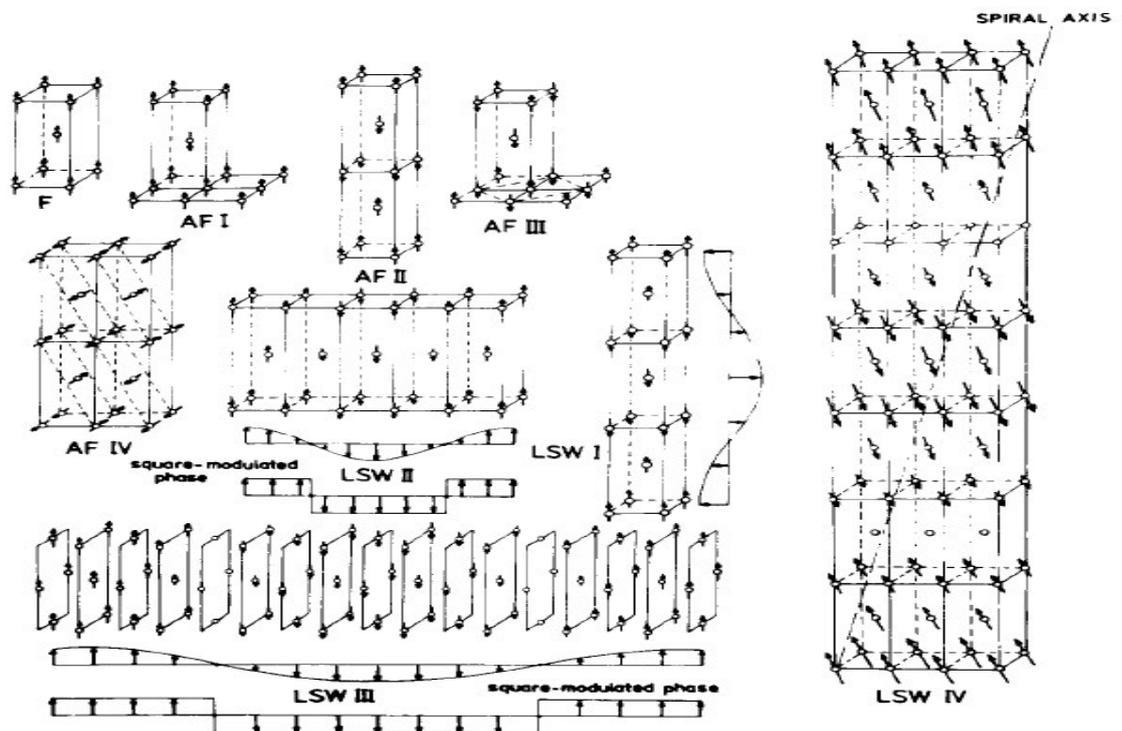


Figura 2 - Diferentes estruturas magnéticas dos compostos da família RT_2X_2 ⁴⁰.

Podemos perceber na Figura acima que além de uma estrutura colinear (F, AF I, AF II, AF III, AF IV) há também a presença de estruturas modulares (LSW I, LSW II e LSW III, LSW IV). Para compostos 1:2:2 de terras raras são observados os tipos de estruturas magnéticas mencionadas anteriormente sendo que, alguns destes mantem um tipo definido de estrutura magnética na região de temperatura entre 0 K e T_N ou T_C .

1.1. Objetivo geral

Sendo assim, esse estudo teve como principal objetivo: explorar mais efetivamente as propriedades físicas dos compostos com fase 1: 2: 2 onde $R = Tm, Dy$ e Tb levando em consideração parâmetros tais como temperatura, campo aplicado e também a magnitude do efeito magnetocalórico, com intuito de melhor entender as propriedades magnéticas deste material bem como avaliar sua potencialidade de aplicação na refrigeração magnética. Além disso, outra proposta deste trabalho foi a preparação do compósito $(Tm/Dy/Tb)Mn_2Si_2$ - $HoCoSi$ usando os compostos desta série juntamente com o composto $HoCoSi$ visando maximizar o intervalo onde o máximo EMC ocorre.

1.2. Objetivos específicos

- ✓ Síntese das amostras policristalinas da série RMn_2Si_2 ;
- ✓ Preparação de um compósito usando os compostos da série RMn_2Si_2 e o composto $HoCoSi$;
- ✓ 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;
- ✓ Utilização da técnica de calorimetria DSC para checar as possíveis transições de fases na sub-rede do Mn em altas temperaturas;
- ✓ Confeção de gráficos dos dados de magnetização em função do campo e temperatura;
- ✓ Análise dos dados e simulação com modelos teóricos para determinação: das concentrações ótimas para preparação do compósito, momento magnético efetivo e magnetização de saturação;
- ✓ Cálculo das propriedades magnetocalóricas: variação isotérmica da entropia (ΔS_M) e poder de resfriamento relativo (RCP) e análise dos dados obtidos;

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, faremos uma abordagem geral sobre o EMC, as propriedades termodinâmicas do efeito magnetocalórico e as propriedades magnéticas da matéria.

2.1. MAGNETISMO NOS MATERIAIS

Os materiais respondem de diferentes formas quando submetidos a um campo magnético externo. Esses comportamentos estão diretamente relacionados à configuração eletrônica dos átomos que os constituem. O spin do elétron associado ao momento angular total produz um momento magnético intrínseco a cada material. Mas dependendo da natureza de interação magnética entre os momentos, diferentes estados ordenados podem ou não ser produzidos. Desta forma, o magnetismo é um fenômeno que envolve a cooperação mútua entre os momentos magnéticos dos átomos vizinhos.

A magnetização (M) de um material isotrópico sob a ação de um campo magnético externo pode ser definido como:

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

onde H é o campo magnético externo e χ é a susceptibilidade magnética. A susceptibilidade (χ) é uma medida da resposta de um material a um campo magnético externo. A partir dessa medida podemos inferir como um sistema reage a um campo magnético.

2.1.1. Diamagnetismo

O diamagnetismo é um fenômeno presente em todos os materiais e ocorre devido às camadas eletrônicas fechadas (totalmente preenchidas). Nesse fenômeno o tipo de resposta magnética é de fraca intensidade e por isso o seu efeito não é perceptível em medidas diretas, pois qualquer outro tipo de magnetismo se sobrepõe a ele. Normalmente, observa-se o diamagnetismo em gases ou cristais iônicos.

No diamagnetismo os dipolos magnéticos nos átomos alinham-se em direção oposta ao campo aplicado diminuindo desta forma o campo interno do material e produzindo uma susceptibilidade negativa e de baixa intensidade. Tal fenômeno é resultante da Lei de Lenz.

Além disso, é importante ressaltar que a susceptibilidade devido ao diamagnetismo é independente da temperatura e do campo aplicado.

2.1.2. Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos não possuem magnetização espontânea. E ao contrário dos diamagnéticos magnetizam-se na mesma direção do campo magnético externo aplicado. Uma explicação para isso é a existência de momentos magnéticos microscópicos associados ao spin e o momento orbital dos elétrons. Assim, os momentos magnéticos tendem a alinhar-se com o campo aplicado, de modo que a magnetização resultante seja positiva. No entanto, com o aumento da temperatura as orientações dos momentos se tornam aleatórias devido à agitação térmica o que provoca uma diminuição na susceptibilidade magnética. Esse comportamento é descrito pela lei de Curie. De acordo com a lei de Curie a susceptibilidade paramagnética (χ_p) varia inversamente com a temperatura (T), na forma:

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

em que C é a constante de Curie. Podemos perceber na eq. (2) que a tendência de alinhamento opõe-se ao aumento de temperatura. Em sólidos, a lei de Curie pode ser escrita como:

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

onde N é o número de elementos magnéticos em um volume V, μ_B o magnéton de Bohr ($\mu_B = 5,79 \cdot 10^{-2} \text{ meV} \cdot \text{T}^{-1}$), K_B a constante de Boltzmann e p o número efetivo de magnétons de Bohr. O número efetivo de magnétons de Bohr é dado por:

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

onde J é o momento angular total do elemento magnético, o g_J é o fator de Landé, definido como

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

em que S é o spin e L o momento angular orbital. O momento magnético efetivo (μ_{eff}) é obtido por meio da seguinte 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 e C a constante de Curie.

2.1.3. Antiferromagnetismo, ferromagnetismo e ferrimagnetismo

A lei de Curie discutida anteriormente trata os momentos magnéticos como independentes. Mas no caso do antiferromagnetismo e ferromagnetismo esses momentos interagem entre si, essa interação deve ser levada em consideração, pois a resposta magnética do sistema pode ser alterada significativamente. Assim, um modelo simples que considera essa interação é a aproximação de campo médio desenvolvida por Pierre Weiss, que postula a existência de um campo interno ou campo de troca H_m proporcional à magnetização, na forma:

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

onde λ é o parâmetro de troca na aproximação do campo médio. Em altas temperaturas (região paramagnética) podemos substituir o campo externo na eq. (1) pelo campo total e utilizar os resultados do paramagnetismo já conhecidos. Então, teremos

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

reorganizando a eq. (8) obtemos,

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

Usando a lei de Curie, mostrada na eq. (2) teremos a seguinte expressão para susceptibilidade:

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

Essa expressão é conhecida como lei de Curie-Weiss e permite estudar o comportamento de materiais magnéticos. Na temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}), a eq. 10 apresentam uma singularidade e corresponde ao que denominamos de temperatura de transição magnética. Para valores acima dessa temperatura o material encontra-se na região paramagnética. Por outro lado, a lei de Curie-Weiss não é válida para descrever o comportamento magnético em temperaturas abaixo de θ_{CW} . O valor de θ_{CW} bem como de C podem ser obtidos experimentalmente a partir do gráfico de χ^{-1} em função da temperatura.

O estado ordenado dos materiais ferromagnéticos é caracterizado pelo alinhamento paralelo dos spins o que produz um aumento repentino na magnetização. O ordenamento ocorre em temperaturas abaixo da temperatura de transição, também conhecida como temperatura de Curie (T_C). Conforme a diminuição da temperatura os spins acabam por se alinharem e a magnetização tende a uma saturação. Em contrapartida, nos materiais antiferromagnéticos os spins encontram-se alinhados antiparalelamente abaixo da temperatura de transição neste caso temperatura de Néel (T_N), e a magnetização é reduzida. Quando o material antiferromagnético é isotrópico a magnetização tende a zero quando diminuimos a temperatura, nos anisotrópicos uma magnetização resultante é observada. Já os materiais ferrimagnéticos também se ordenam com spins em direções distintas abaixo de uma determinada temperatura crítica (T_C). No entanto, diferentemente dos materiais antiferromagnéticos as sub-redes não são equivalentes resultando numa soma não nula das magnetizações.

É importante ressaltar que a grande diferença nas expressões que envolvem materiais ferromagnéticos ou antiferromagnéticos está no sinal do parâmetro de troca (λ) assim:

- Para $\theta_{CW} > 0$, ocorre uma interação ferromagnética com $\lambda > 0$;
- Para $\theta_{CW} < 0$, ocorre uma interação antiferromagnética com $\lambda < 0$.

2.1.4. Exchange bias

O *exchange bias* (EB) é uma importante característica presente em certas classes de materiais magnéticos que propicia um vasto número de aplicações em dispositivos para spintrônica como válvula de spin, junção túnel magnético, dentre outras. Este fenômeno

manifesta-se como um deslocamento no loop de histerese quando o material é resfriado abaixo de T_N ou T_C na presença de um campo magnético.³³ Desta forma, podemos dizer que o EB origina-se devido à anisotropia unidirecional em sistemas com interface tipo: (I) ferromagnética (FM)/antiferromagnética (AFM), (II) ferrimagnética (FEM) ou spin-glass.³⁴ Se observarmos esse fenômeno microscopicamente em materiais com interface FM/AFM poderemos notar que em temperaturas $T_N < T < T_C$ a parcela FM do material é ordenada e encontra-se acoplada à parcela AFM [veja Figura 3 (i) e (ii)]. Com a diminuição do campo aplicado os momentos magnéticos da parcela FM tendem a se desacoplar da parcela AFM [Figura 3 (iii)]. Ao continuarmos com o aumento do campo, mas agora no sentido negativo haverá um valor de campo onde os momentos magnéticos da parcela FM se desacoplarão da parcela AFM e se alinharão no mesmo sentido do campo [Figura 3 (iv)]. Ainda com o campo negativo os momentos da parcela FM começarão a se acoplar novamente com a parcela AFM e teremos um ciclo de histerese [Figura 3 (v)].

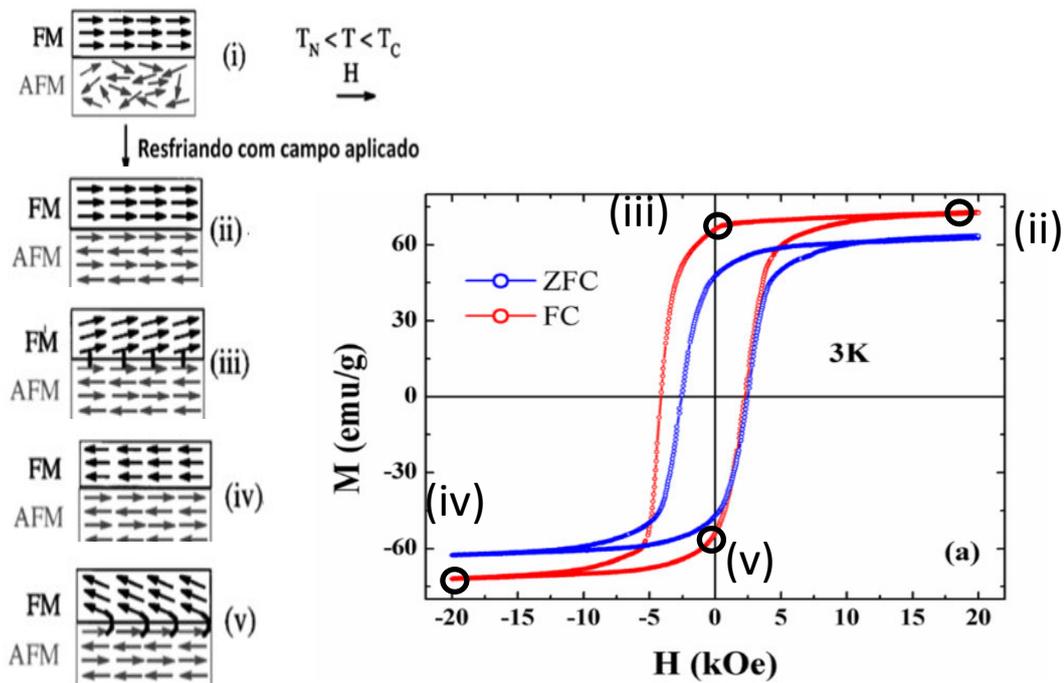


Figura 3 - Loop de histerese magnética do $TbMn_2Si_2$ a 3K em condições de ZFC e FC com um H_{FC} de 50 kOe.²⁷

O efeito de EB tem sido amplamente estudado em filmes com bicamadas FM/AFM e também em nanopartículas. Recentemente foi reportado EB e múltiplas transições de fase magnética em compostos RMn_2X_2 .²⁷ Sistemas formados por interfaces FM/AFM têm sido

frequentemente investigado devido sua oportuna aplicabilidade no desenvolvimento de dispositivos.

As grandezas que caracterizam o EB são: campo coercivo (H_C) e o campo de *exchange bias* (H_E). Ambas as grandezas estão indicadas na figura abaixo.

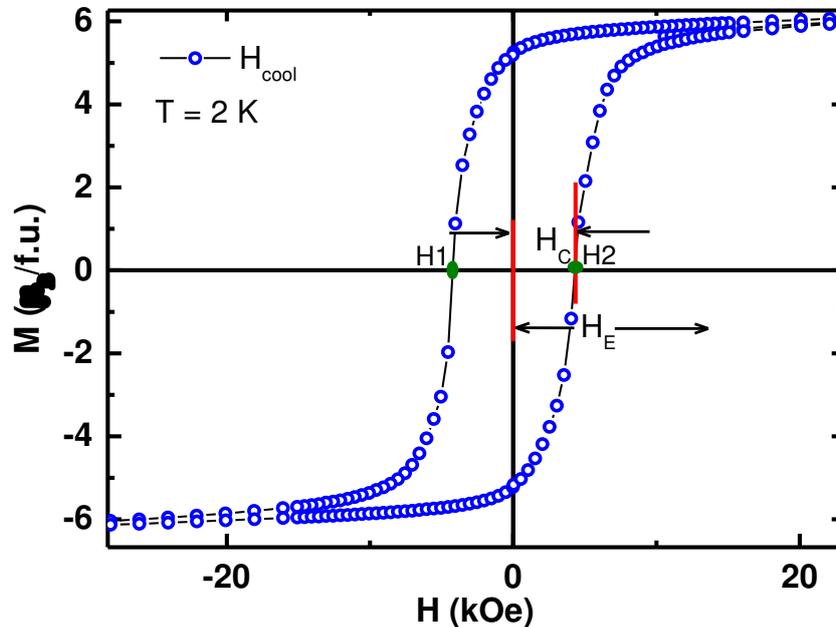


Figura 4 - Loop de magnetização isotérmica do composto DyMn_2Si_2 em $T = 2 \text{ K}$ após a amostra ter sido resfriada em campo $H_{\text{cool}} = 30 \text{ kOe}$. O campo de *exchange bias* (H_E) e campo coercivo (H_C) são indicados pelas setas (Fonte própria do autor).

Uma forma de se obter a grandeza EB é por meio das seguintes expressões:

$$H_C = \frac{|H_1 - H_2|}{2}. \quad (11)$$

ou

$$H_E = \frac{|H_1 + H_2|}{2}. \quad (12)$$

onde H_1 é o valor do campo na qual a magnetização é nula quando reduzida a partir de um valor máximo e H_2 é o valor do campo na qual a magnetização é nula quando esta aumenta de um valor mínimo, num ciclo de histerese magnética. Outra forma de se determinar H_1 e H_2 a partir dos máximos da derivada do ciclo de histerese. Assim, de acordo com as equações (11) e (12)

se o material não tiver EB, $|H_1| = |H_2|$, $H_C = |H_1| = H_2$ e $H_E=0$. Contudo, essas expressões só são válidas para materiais que apresentam uma simetria no ciclo de histerese.

2.2. MAGNETISMOS NOS TERRAS RARAS

O grupo de metais de terras raras é formado pela série dos Lantanídeos [elementos com número atômico Z entre 58 (Cério - Ce) e 71 (Lutécio - Lu)] juntamente com os elementos Lantânio (La - $Z = 57$), Escândio (Sc - $Z = 21$) e Ítrio (Y - $Z = 39$). Os elementos dessa série são caracterizados pela presença de elétrons 4f. A configuração eletrônica destes elementos pode ser descrita por meio da configuração eletrônica do Xenônio (Xe) e a presença de N elétrons f, isto é: $[\text{Xe}]4f^N5d^06s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^{N-1}5d^16s^2$, N varia de 1 a 14 de acordo com o aumento do número atômico (Z) na série dos lantanídeos.

Os orbitais 4f são bem localizados e protegidos pelos elétrons das camadas 5s e 5p (formando um efeito de blindagem) o que impede que haja sobreposição das funções de onda de dois átomos adjacentes. Nessa perspectiva, a camada 4f pode ser descrita como em um átomo livre. Além disso, os elétrons externos apresentam a mesma configuração eletrônica para todos os elementos. Isso faz com que as propriedades químicas tenham um comportamento muito semelhante para todos eles. Entretanto, as propriedades físicas são extremamente alteradas devido ao preenchimento dos orbitais e isto varia de material para material, um exemplo disso, são as propriedades magnéticas nas quais são modificadas pelo não preenchimento total dos orbitais f.

O estado fundamental pode ser determinado através da Regra de Hund que estabelece:

- I. Respeitando o princípio de exclusão de Pauli, o arranjo que tiver a multiplicidade $(2S+1)$ será o de menor energia;
- II. O arranjo que tiver maior momento angular orbital (L) será o de menor energia;
- III. O momento angular total (J) pode assumir os valores: $J = |L - S|$ se a camada eletrônica estiver com menos da metade preenchida e $J = |L + S|$ se a camada eletrônica estiver com mais da metade preenchida.

A Tabela 1 mostra as configurações eletrônicas básicas obtidas de acordo com regras de Hund, para cada elemento do grupo dos lantanídeos, considerando o íon tripositivo ($3+$).

Tabela 1 - Propriedades eletrônicas dos íons tripositivos de terras raras mostrando a configuração eletrônica básica, momento angular orbital L, momento de spin S, momento angular total J, fator de Landé g, estado fundamental na notação $^{2S+1}X_J$ e momento magnético efetivo μ_{eff} .

Z	Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica básica	L	S	J = S+L	g	$^{2S+1}X_J$	$\mu_{eff}(\mu_B)$
57	Lantânio	La	[Xe]4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	0	0	0	-	¹ S	-
58	Cério	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3	1/2	5/2	6/7	² F _{5/2}	2,53
59	Praseodímio	Pr	[Xe]4f ² 5d ¹ 6s ²	5	1	4	4/5	³ H ₄	3,58
60	Neodímio	Nd	[Xe]4f ³ 5d ¹ 6s ²	6	3/2	9/2	8/11	⁴ I _{9/2}	3,62
61	Promécio	Pm	[Xe]4f ⁴ 5d ¹ 6s ²	6	2	4	3/5	⁵ I ₄	2,68
62	Samário	Sm	[Xe]4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	5	5/2	5/2	2/7	⁶ H _{5/2}	0,84
63	Európio	Eu	[Xe]4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	3	3	0	-	⁷ F ₀	-
64	Gadolínio	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	0	7/2	7/2	2	⁸ S _{7/2}	7,94
65	Térbio	Tb	[Xe]4f ⁸ 5d ¹ 6s ¹	3	3	6	3/2	⁷ F ₆	9,72
66	Disprósio	Dy	[Xe]4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	5	5/2	5/2	4/3	⁶ H _{15/2}	10,65
67	Hólmio	Ho	[Xe]4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²	6	2	8	5/4	⁵ I ₈	10,61
68	Érbio	Er	[Xe]4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	6	3/2	15/2	6/5	⁴ I _{15/2}	9,58
69	Túlio	Tm	[Xe]4f ¹² 5d ¹ 6s ²	5	1	6	7/6	³ H ₆	7,56
70	Itérbio	Yb	[Xe]4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	3	1/2	7/2	8/7	² F _{7/2}	4,53
71	Lutécio	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ¹	0	0	0	-	¹ S	-

Quando isolados, os íons de terras raras apresentam quatro interações dominantes. São elas:

- Interação Coulombiana dos elétrons com os elétrons e com o núcleo.
- Interação spin-órbita;
- Interação nuclear;
- Interação quadrupolar.

As duas primeiras interações são as mais fortes e o Hamiltoniano para o íon livre que as descreve é dada por⁴¹:

$$\mathcal{H} = \sum_{J < K} \frac{P_K^2}{2m} + \left(\sum_K \frac{e^2}{r_{Jr}} - \sum_K \frac{Ze^2}{r_K} \right) + \left(\frac{e^2}{2m_c C^2 R^3} L \cdot S \right) + \dots \quad (13)$$

onde o primeiro termo refere-se a energia cinética dos elétrons, o segundo a interação Coulombiana dos elétrons entre si e com o núcleo e o terceiro a interação spin-órbita.

2.2.1. Campo elétrico cristalino

Anteriormente discutimos as características dos íons de terras raras isolados. Agora analisaremos o que ocorre quando um íon de terra rara está inserido numa matriz cristalina. O comportamento desses íons em sólidos pode ser descrito de acordo com duas aproximações: o modelo de campo elétrico cristalino (CC) e a teoria do orbital molecular.

Devido à complexidade dos cálculos envolvidos na teoria do orbital molecular, o modelo de campo cristalino é usualmente adotado por ser mais simples e por descrever elegantemente as propriedades espectroscópicas e magnéticas da matéria dentre outras.

Em um sólido cristalino o íon “sente” a presença dos íons vizinhos. Esses íons vizinhos que encontram-se dispostos na rede cristalina produzem um campo eletrostático que afeta (distorce) a densidade de carga do íon (que tem característica esférica). O campo eletrostático criado pelas cargas dos átomos ou íons é chamado de campo elétrico cristalino. O hamiltoniano do campo cristalino, H_{CC} para os primeiros vizinhos de um determinado íon magnético pode ser expresso por:

$$H_{CC} = -|e| \sum_i V(r, \theta, \varphi), \quad (14)$$

onde $V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}$ é o potencial de carga pontual, sendo q_j a carga do j -ésimo ligante e

\vec{R}_j e \vec{r}_i as posições do j -ésimo ligante e do i -ésimo elétron $4f$, respectivamente. O hamiltoniano descrito na Equação (14) pode ser reescrito em termos dos harmônicos tesserais, os quais podem ser associados aos operadores de Stevens. Assim, o hamiltoniano de campo cristalino pode ser escrito como:

$$H_{CC} = -|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i) = \sum_{nm} B_n^m O_n^m, \quad (15)$$

sendo O_n^m os operadores equivalentes de Stevens, que dependem do momento angular total (\mathbf{J} , J_z , J_+ , J_-) e $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$ são parâmetros de campo cristalino que dependem da parte radial

da função de onda, do fator numérico A_n^m e do coeficiente de Stevens⁴¹ θ_n . Os termos do Hamiltoniano da Equação (15) são decorrentes do teorema de Wigner-Eckart.

O CC nos íons R (terra rara) podem afetar fortemente as propriedades magnéticas do sistema e dependem da simetria do arranjo cristalográfico do material. No caso dos compostos RT_2X_2 com estrutura tetragonal, o Hamiltoniano de Campo Cristalino pode ser descrita na forma:

$$\mathcal{H}_{CC}^T = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 B_6^0 + B_6^4 O_6^4. \quad (16)$$

O eixo c da célula unitária foi escolhido como eixo de quantização.

Para os intermetálicos ternários 1:2:2 foram realizados estudos sistemáticos a cerca do CC. Os valores do parâmetro B_m^n foram determinados para um grande número de compostos desta família. De acordo com a literatura^{38,40} o parâmetro B_2^0 é dominante. Os demais parâmetros B_m^n são menores que o B_2^0 na ordem de magnitude. Segundo Greedan e Rao⁴² o sinal positivo do coeficiente B_2^0 indica que o momento magnético é perpendicular ao eixo c ou faz um ângulo entre ele. Mas quando B_2^0 é negativo o momento magnético é paralelo ao eixo c. No entanto, em alguns compostos com T = Ni e Pd a direção do momento encontra-se em desacordo com a previsão do CC.^{38,40} Para estes casos, os valores dos coeficientes B_2^0 são muito pequenos em comparação a outros compostos. Nos compostos de estrutura do tipo $ThCr_2Si_2$ (I4/mmm) caso do presente estudo o CC é fraco, por exemplo, em $CeCu_2Si_2$ o CC é da ordem de 31 meV.⁴³

2.3. EFEITO MAGNETOCALÓRICO

Os primeiros registros sobre o efeito magnetocalórico datam de 1881, onde sua descoberta se deu pelo físico alemão Emil Gabriel Warburg (1846-1931).⁴ Em seus estudos com ligas contendo ferro (Fe) observou-se que na presença do campo, a amostra liberava calor, em contrapartida, quando retirado o campo absorvia calor^{1,44}. Assim, a partir de uma variação do campo obtinha-se uma variação de energia térmica.

Alguns anos depois (especificamente em 1905) o físico francês Paul Langeving demonstrou que fazendo uma mudança na magnetização paramagnética obtinha-se uma mudança reversível na temperatura.⁴⁵ Mas foi somente em 1918 que Pierre Weiss e August Piccard reportaram as primeiras publicações explicando cientificamente o efeito

magnetocalórico – essencialmente pelo alinhamento e desalinhamento dos spins quando na presença de um campo magnético externo.⁴⁶

Atualmente sabemos que a explicação para a capacidade dos materiais magnéticos absorverem e liberarem calor vai além do alinhamento e desalinhamento dos spins; também deve ser levado em consideração às mudanças na rede dos átomos.⁴⁷⁻⁵⁰ Por conseguinte, uma explicação bem aceita é que quando os materiais são submetidos a um campo magnético em condições adiabáticas (isolado termicamente do ambiente) os spins dos elétrons se alinham na mesma direção do campo aplicado. Esse ordenamento implica em uma diminuição da entropia ou desordem do sistema físico. Como não há troca de calor com o ambiente a entropia total do sistema deve se manter constante. Por outro lado, nestas condições, os átomos ou moléculas do material tendem a se agitar de modo a compensar o alinhamento dos spins. Então, pela segunda lei da Termodinâmica temos que quanto maior a desordem, maior será a agitação atômica e a temperatura do material aumenta.

Devido a todas essas descobertas, em tempos mais recentes (1976) o primeiro protótipo de um refrigerador magnético funcionando a temperatura ambiente foi idealizado sendo este um grande passo na história da refrigeração magnética. O idealizador Gerald V. Brow da Nasa em seu artigo clássico “*Magnetic heat pumping near room temperature*”⁴⁷ propôs o uso do terra rara gadolínio (Gd) como material refrigerante para ser utilizado no protótipo. Esse protótipo funcionou em estágios isotérmicos a temperatura ambiente sob a ação de um campo magnético de 70 kOe.

Um outro protótipo de refrigeração magnética foi desenvolvido em 1987 pelo pesquisador Lance Kirol do Laboratório Nacional de Engenharia de Idaho dos Estados Unidos da América. Em sua máquina foi utilizada 270 gramas de Gd puro submetidos a um campo magnético de 10 kOe. Após quatro ciclos reduziu-se a temperatura, desta forma, estava provado mais uma vez a possibilidade de ter um refrigerador magnético funcionando a temperatura ambiente. No entanto, o empecilho para a continuidade desses projetos foi à produção do campo por eletroímãs que eram muito caros e difícil de transportar.

Posteriormente (1997), os pesquisadores Gschneidner e Pecharky fizeram uma importante descoberta de um novo material com propriedades superiores ao do gadolínio (Gd) puro.⁵¹ Este novo material, o Gd_5SiGe_2 , ficou conhecido como o primeiro de uma nova classe de materiais com EMC denominado gigante, tendo apresentado uma variação de entropia de 20 J/kg.K e uma variação de temperatura de 15 K em $\Delta H = 50$ kOe. Este estudo alavancou diversas pesquisas em outros materiais visando aplicação na área de refrigeração magnética. Após esse primeiro trabalho Gschneidner e Pecharky conseguiram efeitos ainda maiores

variando a concentração de Si e Ge.^{52,53} Dentre os compostos já estudados que apresentaram EMC gigante estão o $Tb_5Si_2Ge_2$ ⁵⁴, $La_{0.5}Pr_{0.5}Fe_{11.5}Si_{1.5}$ ⁵⁵, $MnAs$ ⁵⁶ e compostos derivados como, por exemplo, $MnAs_{1-x}Sb_x$ ⁵⁷, $Mn_{1-x}Fe_xAs$ ⁵⁸ e também as ligas de Heusler tais como Ni-Mn-In-(Co)⁵⁹, Ni-Mn-In⁶⁰ e $Ni_2Mn_{0.75}Cu_{0.25}Ga$.⁶¹

Outro aspecto a destacar é que além da refrigeração magnética em temperatura ambiente, outra aplicação para o EMC seria a refrigeração em baixas temperaturas que apresentaria inúmeras outras aplicações como, por exemplo, na liquefação de diversos gases bem como na tecnologia de ponta da computação quântica. Isso possibilitaria o desenvolvimento de refrigeradores com capacidade de operar em temperaturas cada vez menores, o que reduziria consideravelmente os custos dos atuais refrigeradores criogênicos utilizados em laboratórios e em aplicações espaciais.⁶² Portanto, dentre a diversidade de materiais estudados para aplicação em refrigeração magnética, nas diferentes faixas de temperatura, podemos destacar os compostos binários e ternários, que exibem transições de primeira ou segunda ordem, como: RT_2 ⁶³⁻⁶⁷, RT_5 ^{22,68}, RTX ⁶⁹⁻⁷¹ e RT_2X_2 ^{28,70,72} sendo R = terra rara, T = metal de transição e X = semi-metal. Todos esses resultados indicam que as pesquisas na área de magnetocalóricos estão longe de saturar.

2.4. TERMODINÂMICA DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO

O EMC pode ser quantificado por dois parâmetros, são eles: variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}) e variação isotérmica de entropia ($-\Delta S_M$). Mas somente ΔT_{ad} pode ser obtido diretamente através de medidas experimentais que forneçam a variação de temperatura que um material magnético exhibe num processo adiabático, entretanto, é difícil idealizar tal condição. Outra forma de obter ΔT_{ad} é por meio de medidas indiretas utilizando técnicas calorimétricas. Por outro lado, a $-\Delta S_M$ pode ser adquirida tanto por medidas magnéticas quanto por medidas calorimétricas. Além disso, é importante ressaltar que o efeito magnetocalórico ou mesmo o efeito barocalórico (neste caso o parâmetro externo é a pressão) são resultados da primeira e segunda lei da termodinâmica. Nesta perspectiva, para determinar as quantidades que caracterizam o efeito magnetocalórico é necessário uma descrição termodinâmica. Suponhamos então que um material seja submetido à uma variação de campo e a uma troca de calor reversível que resulta em um trabalho magnético. Portanto, neste processo a entropia do material (S), muda com o tempo em função da temperatura (T), campo magnético (H) e pressão (p). Neste caso,

$$S = S(T, H, p) . \quad (17)$$

Fazendo a diferencial da entropia em relação a T, H e p obtemos a eq. (18):

$$dS(T, H, p) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} dp . \quad (18)$$

Em um processo isotérmico e isobárico onde $dT = 0$ e $dp = 0$ a eq. (16) pode ser representada da seguinte forma,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH. \quad (19)$$

Utilizando-se uma das relações fundamentais de Maxwell temos que,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}, \quad (20)$$

substituindo-a na eq. (19) teremos,

$$dS_M = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH. \quad (21)$$

Variando o campo magnético de H_i para H_f , pela integração da eq. (21) fornece a variação de entropia total do sistema, dado por:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = S_T(T, H_f, p) - S_T(T, H_i, p) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH. \quad (22)$$

Então de acordo com Pecharsky e seus colaboradores⁷³ pela resolução da eq. (22) obteremos a variação isotérmica de entropia pela aproximação da integração numérica descrita como:

$$\Delta S_M(T_{av})_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(H)_{T_{av}}}{\partial T}\right)_H dH = \frac{1}{2 \partial T} (\partial M_1 \partial H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \partial M_k \partial H_k + \partial M_n \partial H_n), \quad (23)$$

em que ΔH indica a variação de campo magnético, T_{av} é a média das temperaturas T_u e T_v de duas curvas de magnetização isotérmica [mostradas na Figura 5 (a)] ou de dois pontos de temperatura na curva de magnetização isocampo [Figura 5 (b)], $\partial H = H_k - H_{k-1}$, é o espaçamento da medida, $\partial T = T_v - T_u$ e $\partial M_k = M(H_k, T_v) - M(H_k, T_u)$ é a variação da magnetização entre as temperaturas T_u e T_v na medida com H_k e n é o número de pontos medidos para cada uma das duas isotermas. Além disso, pela eq. (22) poderemos observar que a magnitude de ΔS_M é maior nas vizinhanças das transições de fase magnéticas.

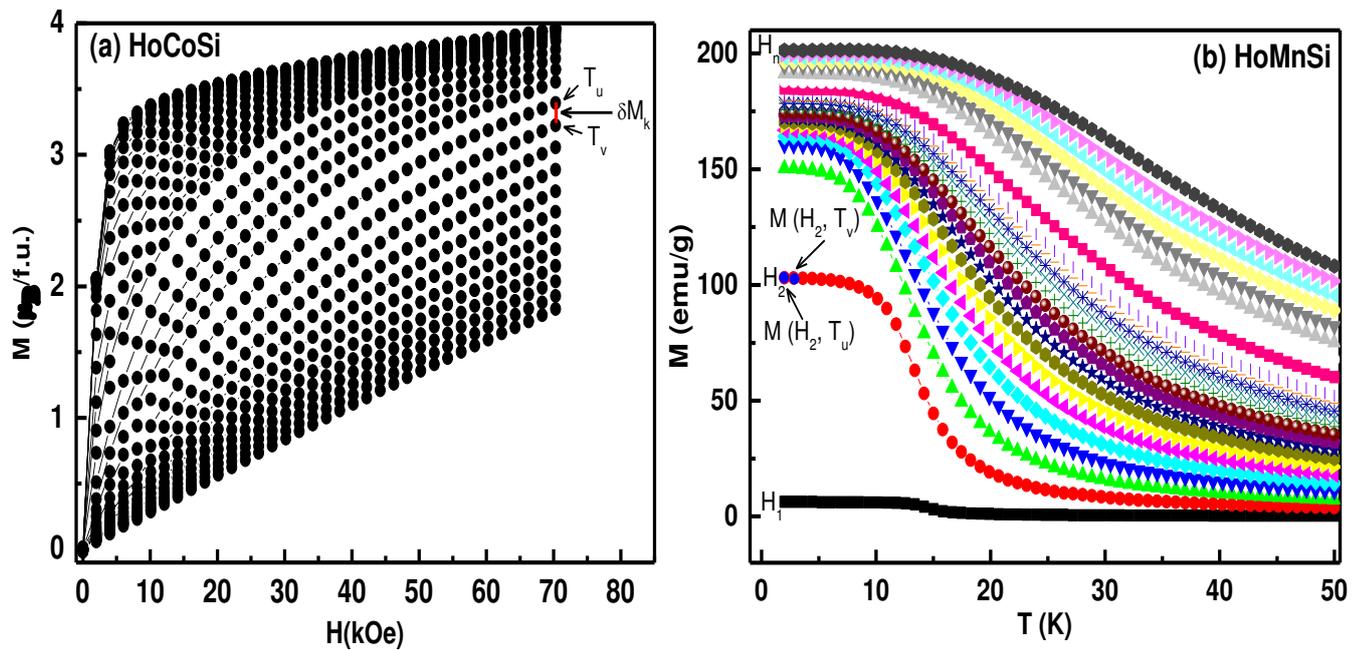


Figura 5 - (a) Curvas de magnetização isotérmica com H variando de 0-70 kOe para HoCoSi e (b) curvas de magnetização isocampo no intervalo de 2-50 K obtidas para o HoMnSi (Fonte própria do autor).

Outra forma de se obter o EMC é por meio de medidas indiretas de calor específico (C_p) em dois campos magnéticos distintos, ou seja, em H_i e H_f . De acordo com a segunda lei da termodinâmica, o calor específico pode ser descrito da seguinte forma:

$$C_p(T, H) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p}. \quad (24)$$

Pela integração da eq. (24) em relação a temperatura, obtemos a entropia em um campo magnético H num processo isobárico ($dp = 0$) da seguinte forma:

$$S(T, H) = \int_0^T \left(\frac{C_p(T', H)}{T'} \right)_{H,p} dT' + S_0. \quad (25)$$

Desta maneira, obtém-se:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^T \left(\frac{c_p(T', H_f) - c_p(T', H_i)}{T'} \right)_{H,p} dT'. \quad (26)$$

Assim, o valor da ΔT_{ad} pode ser determinado por meio da diferença isoentrópica entre as curvas de entropia por temperatura, em H_i e H_f como:

$$\Delta T_{ad} = T(S)_{H_f} - T(S)_{H_i}. \quad (27)$$

A Figura 6 mostra de forma genérica as curvas de entropia total em função da temperatura para os campos magnéticos H_i e H_f (neste caso considere H_i o campo nulo representado pela linha vermelha e H_f como sendo campo diferente de zero a linha em preto).

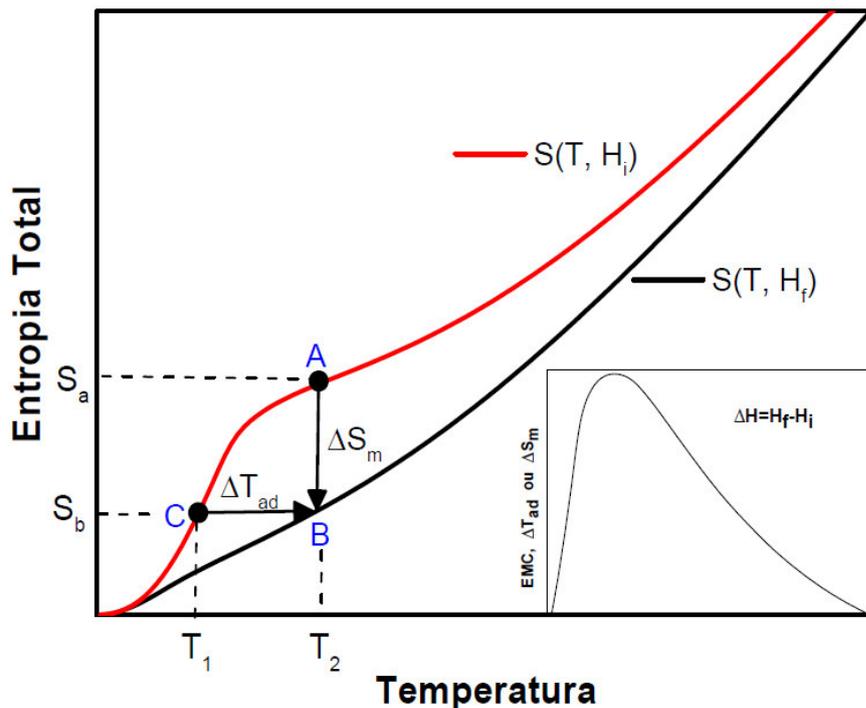


Figura 6 - Diagrama representativo de entropia vs T mostrando as grandezas que caracterizam o EMC. A seta vertical indica a variação isotérmica da entropia e a seta horizontal mostra a variação adiabática de temperatura. No detalhe temos o formato de uma curva típica de ΔS_M ou ΔT_{ad} de um material ferromagnético.⁷³

Vamos considerar que o campo seja aplicado de forma adiabática e reversível, logo, a entropia total do sistema será constante, e assim, o efeito magnetocalórico é obtido na forma de variação de temperatura adiabática ($\Delta T_{ad} = T_2 - T_1$). Isto é observado como a diferença isoentrópica entre as curvas $S(T, H)$ correspondentes, como mostrado na seta horizontal da Figura 6. Outra forma de descrever o EMC é pela variação isotérmica de entropia ($\Delta S_M = S_b - S_a$), em que o campo magnético é aplicado isotermicamente. Desta forma, a variação de entropia magnética é obtida através da diferença entre os pontos B e A nas curvas de entropia da Figura

2, indicada pela seta vertical. Nesse pressuposto, podemos dizer que o EMC pode ser quantificado pelas grandezas ΔT_{ad} e ΔS_M em que ambas dependem da temperatura inicial (antes da aplicação do campo) e também do valor da variação de campo (ΔH).

Além disso, vale salientar que, teoricamente, a eq. (22) é utilizada para materiais que exibem transição de fase magnética de segunda ordem onde as relações de Maxwell são válidas. Neste caso, o parâmetro de ordem (que é a magnetização) varia em torno da transição, sendo caracterizado como contínuo. Enquanto que para a transição de primeira ordem o parâmetro de ordem é descontínuo, e as equações de Maxwell perdem sua validade. A validade das equações de Maxwell para o cálculo do EMC em materiais com transição de primeira ordem ainda é bastante discutido pela comunidade científica. Do ponto de vista físico numa transição desse tipo o calor latente diminui a confiabilidade das medidas quando utilizado métodos de pulso ou relaxação.⁷⁴ Pode ocorrer que devido à alta dependência térmica da capacidade térmica proveniente da contribuição do calor latente acabe subestimando o valor da temperatura de transição.

Entretanto, grandezas como capacidade calorífica, magnetização e entropia não são descontínuas experimentalmente, o que faz com que a transição apresente uma largura bem definida. Devido este forte argumento, as relações de Maxwell ainda são adotadas para calcular o EMC via medidas de magnetização. Mas para alguns materiais onde não é possível calcular a variação de entropia utilizando tais relações devido a descontinuidade na magnetização faz-se necessário o uso da relação de Clausius-Clapeyron pois esta diminui consideravelmente a discrepância entre os valores do EMC obtidos através de medidas diretas ou indiretas.^{75,76}

A descontinuidade na entropia está diretamente relacionada a entalpia de transformação que também é comumente denominada de calor latente. Então, a transformação de primeira ordem ocorre quando as duas fases magnéticas apresentam o mesmo potencial termodinâmico. Desta forma temos que:

$$[U_1 - n_1 M_1^2] - (\Theta S_1 + pV_1 + HM_1) = [U_2 - n_2 M_2^2] - (\Theta S_2 + pV_2 + HM_2), \quad (28)$$

onde Θ é a temperatura de transição num campo H , e as grandezas U , S , V e M são energia interna, entropia, volume e magnetização nas fases um e dois (as fases são indicadas pelos índices numéricos 1 e 2), respectivamente. Considerando que o campo aplicado ativa a transição de fase sem alterar os parâmetros (S , M , V , n) em nenhuma das fases, a variação da temperatura para uma mudança de campo (ΔH) é dada por:

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta H} = -\frac{\Delta M}{\Delta S} = \text{constante}, \quad (29)$$

o ΔS e ΔH indicam as variações de entropia e campo magnético entre as duas fases. Assim, a equação de Clausius-Clapeyron é escrita da seguinte forma:

$$\Delta S = -\Delta M \frac{dH_i}{dT_i}. \quad (30)$$

Na eq. (30) o termo $\frac{\Delta \theta}{\Delta H}$ é reescrito como $\frac{dH_t}{dT_i}$ o que enfatiza a contribuição proveniente das isotermas $T_i(H)_i$. Mas para o caso de medidas indiretas a partir dos dados de magnetização, o EMC pode ser calculado resolvendo numericamente a eq. (31):

$$\Delta S_M(T, H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH = \sum_i \frac{\Delta M_i \Delta H_i}{\Delta T_i} \text{ (J/kg.K)}. \quad (31)$$

O produto do numerador corresponde a área entre duas isotermas consecutivas em um gráfico de M-H e ΔT_i é a diferença de temperatura entre elas. Desta forma encontra-se $\Delta S_M(T')$ onde T' é a medida das temperaturas entre duas isotermas.

2.5. PODER DE RESFRIAMENTO RELATIVO E CAPACIDADE REFRIGERANTE

Além de $-\Delta S_M$ e ΔT_{ad} outras grandezas importantes do EMC são o poder de resfriamento relativo (RCP – do inglês *relative cooling power*) ou Capacidade refrigerante (RC – *refrigerant capacity*). Tais grandezas são utilizadas para analisar a eficiência de um material magnético em um ciclo termomagnético. Portanto, tanto o RC como o RCP irão nos fornecer quantitativamente a quantidade de calor transferido entre as fontes quente e fria num ciclo de refrigeração ideal. De acordo com Gschneidner e seus colaboradores²¹ o RC é calculado a partir da área do pico sobre a curva de ΔS_M vs T na forma:

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} |-\Delta S_M(T)| dT \left(\frac{J}{kg} \right), \quad (32)$$

em que T_1 e T_2 são as temperaturas das fontes quente e fria, respectivamente, e $\Delta S_M(T)$ é a variação de entropia magnética como uma função da temperatura. Já o RCP é definido⁷⁷ como o produto do máximo valor do pico de $|\Delta S_M|^{max}$ pela largura total à meia altura δT_{FWHM} na forma:

$$RCP = |\Delta S_M|^{max} \cdot \delta T_{FWHM} \left(\frac{J}{kg} \right). \quad (33)$$

A Figura 7 mostra uma curva de $-\Delta S_M$ do composto HoCuSi indicando as grandezas usada para o cálculo do RCP. É importante ressaltar que um grande valor de $-\Delta S_M$ nem sempre indica um alto RC ou RCP.

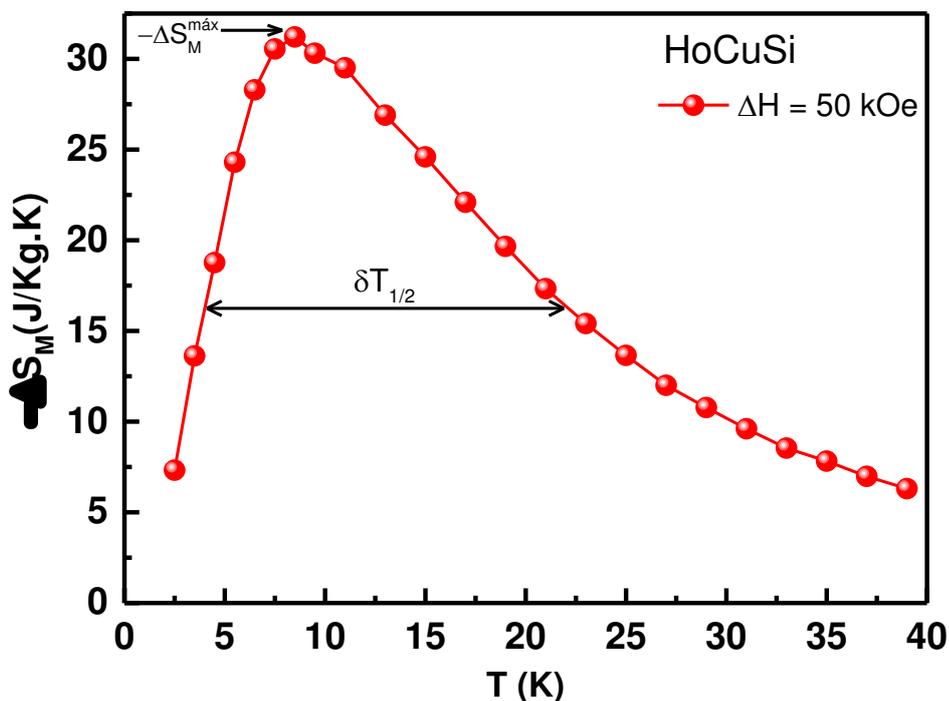


Figura 7 - Representação do cálculo de RCP utilizando para isso a curva de $-\Delta S_M$ -T do composto HoCuSi em $H = 50$ kOe (Fonte própria do autor).

2.6. COMPÓSITO

Um único material magnético apresenta um pico bem definido nas curvas de variação isotérmica de entropia que coincide com o valor da temperatura de Curie. Sendo assim, esses materiais podem ser utilizados em refrigeradores magnéticos naquela determinada temperatura. No entanto, é possível aumentar o intervalo de trabalho a partir da combinação de dois ou mais constituintes de um mesmo sistema ou não que possua o máximo EMC em uma região de temperatura próxima. A essa combinação de materiais chamamos de composto. É importante

ressaltar que as combinações são realizadas a partir de concentrações específicas de cada material. Essas concentrações são calculadas de modo a se obter uma variação de entropia magnética para o compósito ($-\Delta S_M^{Comp}$) praticamente constante. O $-\Delta S_M^{Comp} \approx$ constante é vantajoso quando se trata de refrigeradores magnéticos, pois oferece uma maior eficiência devido o calor eliminado no ciclo, ser reaproveitado pelo processo de regeneração.

Para um compósito considerado ideal o $-\Delta S_M^{Comp}$ é constante numa determinada faixa de temperatura. Segundo o método de Chahine e Sancili⁷⁸, aqui denominado de simulação II, pode-se determinar as concentrações ótimas para preparação de um compósito constituído de n materiais magnéticos com concentrações $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ e temperatura de transição (T_0): $T_0^1, T_0^2, T_0^3, \dots, T_0^n$ usando a equação:

$$\Delta S_M^{Comp} = \sum_{i=1}^n y_i \Delta S_M^i, \quad (34)$$

onde $\Delta S_M^i = \Delta S_M^i(T_0^{j+1}) - \Delta S_M^i(T_0^j)$ para $j=1, 2, \dots, n-1$, que corresponde a diferença entre ΔS_M do i-ésimo material nas temperaturas de transição deste e nas respectivas temperaturas de transição dos picos vizinhos.

Para exemplificação mostraremos um compósito formado a partir da combinação de dois materiais hipotéticos. A Figura 8 indica os valores de $-\Delta S_M$ e T. Como discutido anteriormente esses valores são necessários para resolver o sistema, que adquire a seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} \Delta S_M^1(T_0^2) - \Delta S_M^1(T_0^1) & \Delta S_M^2(T_0^2) - \Delta S_M^2(T_0^1) \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (35)$$

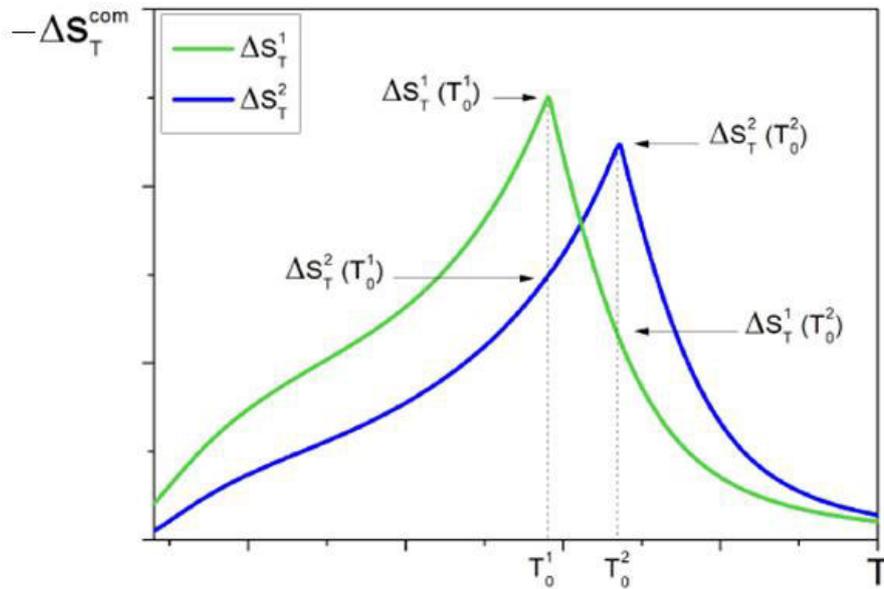


Figura 8 - Variação de entropia magnética em função da temperatura para dois compostos hipotéticos. As linhas tracejadas indicam os valores utilizados para obtenção do compósito com o método de Chahine-Sancili.⁷⁸

A Figura 9 mostra o resultado obtido para esse exemplo. Podemos perceber que a faixa de temperatura do $-\Delta S_M^{Comp}$ ocorre no intervalo das temperaturas de transição dos materiais. É importante salientar que na prática é necessário um número muito grande de materiais para obter um compósito mais próximo do ideal onde, $-\Delta S_M^{Comp}$ tenderá a uma constante.

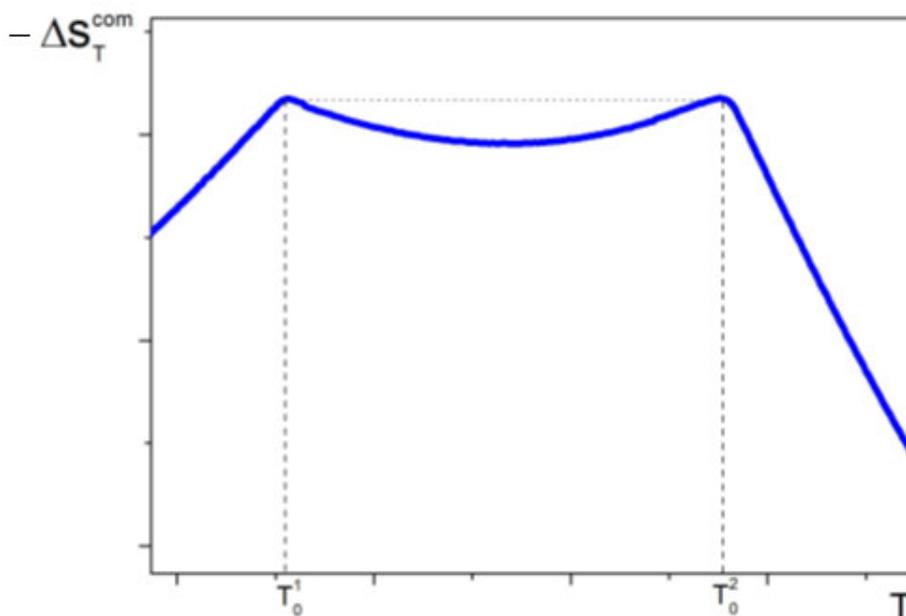


Figura 9 - Variação de entropia magnética do compósito em função da temperatura. Os máximos em T_0^1 e T_0^2 correspondem a temperatura de transição de cada composto.⁷⁸

Alternativamente, podemos obter as concentrações ótimas para formação de um compósito usando uma simulação matemática simples, chamada neste trabalho de simulação I. Para isso utilizamos os dados de variação de entropia magnética de cada uma das amostras a formarem o compósito e simulamos as quantidades percentuais de cada componente. As concentrações ótimas serão aquelas em que as curvas de $-\Delta S_M^{Comp}$ resultantes apresentarem os máximos correspondente as temperaturas de transição em intensidades próximas.

3. EXPERIMENTAL

Esta seção destina-se a descrição dos procedimentos experimentais adotados para síntese e caracterização das propriedades estruturais, magnéticas, térmicas e efeito magnetocalórico dos materiais em estudo. As medidas foram realizadas por meio das técnicas de difração de raios X, magnetização e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

3.1. Síntese das amostras

Inicialmente, para o processo de preparação das amostras, foram calculadas as massas de cada elemento (com grau de pureza $\geq 99,9\%$) constituinte da liga, de acordo com a estequiometria preestabelecida, para uma massa final de 800 mg. Utilizou-se uma balança de precisão da marca Shimatzu para pesagem das quantidades de cada elemento. Em seguida as quantidades estequiométricas foram levadas a um forno a arco-voltaico para serem fundidas. Para evitar possíveis desvios na estequiometria por evaporação, o elemento de menor ponto de fusão ficou na parte de baixo e acima deste o de maior ponto de fusão. O forno a arco-voltaico utilizado para a fusão das amostras está ilustrado na Figura 10. O retângulo em vermelho indica o cadinho de cobre que é composto por quatro porta-amostra e o retângulo em azul mostra a ponta de tungstênio utilizada para abertura do arco e consequente fusão dos elementos. O forno possui um sistema de refrigeração à água para evitar que o cadinho de cobre e a ponta do arco contaminem a amostra durante a fusão. Também possui um sistema de segurança que só permite a abertura do arco quando o sistema de refrigeração está ligado.

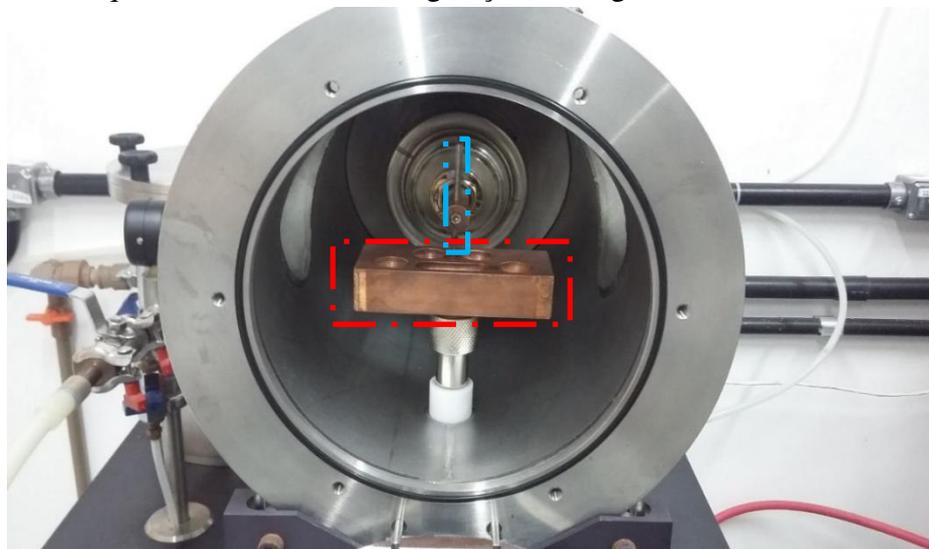


Figura 10 - Interior do forno a arco-voltaico utilizado para fusão das amostras policristalinas. O retângulo em vermelho indica o cadinho de cobre e em azul a ponta de tungstênio utilizada para abrir o arco.

Com o forno fechado realiza-se a evacuação e posterior a isso ocorre à adição de gás argônio. Esse processo é repetido por três vezes e é comumente chamado de lavagem. O procedimento tem por finalidade eliminar todo oxigênio presente na câmara de fusão visando evitar a oxidação das amostras. Ao fim deste processo, realiza-se a primeira fusão. Para garantir uma boa homogeneidade a amostra é virada e refundida por no mínimo três vezes. Após a fusão, as amostras foram seladas em ampolas de quartzo sob uma atmosfera inerte de argônio, seguindo o mesmo processo de lavagem empregado na fusão. Em seguida as amostras foram levadas para o tratamento térmico em um forno resistivo com o intuito de aliviar as tensões e estabilizar a fase formada. A temperatura e o tempo de tratamento térmico dependem de cada material. No caso dos materiais deste estudo os valores foram padronizados para 800°C por 168 h. Finalizado o tratamento térmico as amostras foram submetidas a um “*quent*” e, em seguida, foram cortadas em tamanhos apropriados para as medidas.

Para formação do compósito utilizamos as amostras policristalinas deste estudo incluindo o HoCoSi, todas preparadas segundo o processo citado acima. Com a seguinte concentração: 10% de TmMn₂Si₂, 15% de HoCoSi, 35% de DyMn₂Si₂ e 40% de TbMn₂Si₂, pré-determinada por meio de simulação matemática, calculamos então as frações mássicas de cada componente do compósito visando uma massa total de 90 mg. Subsequentemente foi realizada a pesagem de cada componente para a montagem do compósito a ser utilizado nas medidas magnéticas.

3.2. Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de difração de raios X da UFMA utilizando um difratômetro Rigaku (mostrado na Figura 11 (a)) modelo Miniflex II 4053-A3 com radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV, corrente de 15 mA. Para realização das medidas as amostras foram pulverizadas. Os padrões de difração de raios X foram obtidos à temperatura ambiente no intervalo de 20°–100°, com passo de 0,02° e tempo de contagem de 4,0 seg/passos. Na Figura 11 (b) podemos observar o goniômetro composto por: tubo de raios X onde é gerada a radiação, indicado pela seta de cor vermelha, suporte para o porta-amostras seta em verde e o detector de radiação por cintilação mostrado pela seta azul. Essa técnica foi empregada para obter informações importantes sobre a estrutura e qualidade cristalinas das amostras obtidas neste trabalho.

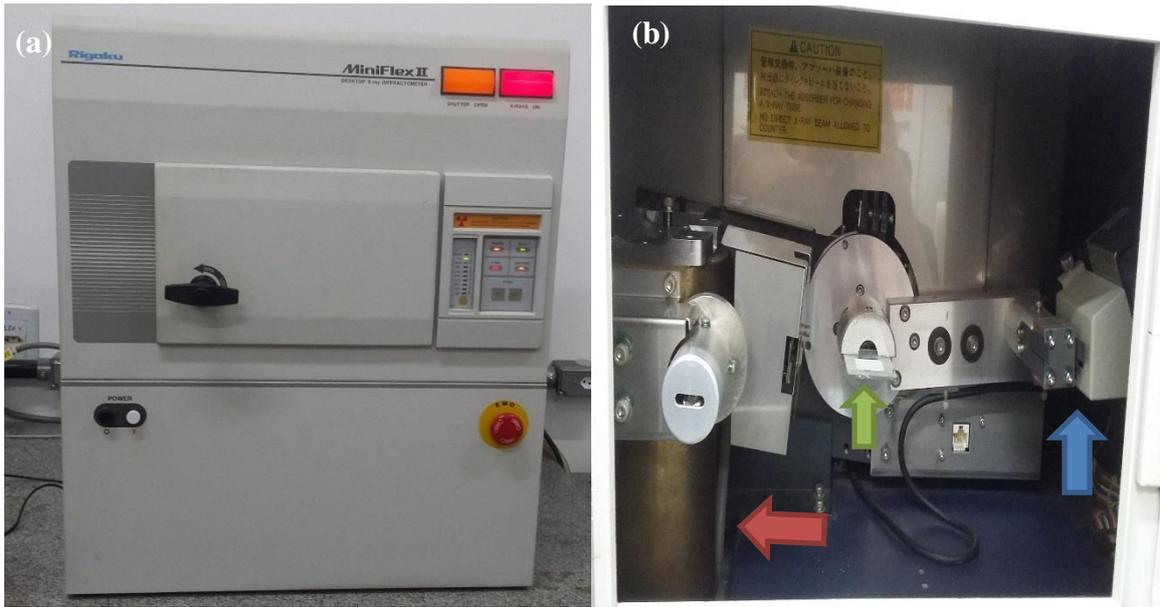


Figura 11 – (a) Difratômetro de raios X utilizado para as medidas das amostras e (b) Parte interior do equipamento, onde as setas em vermelho, azul e verde indicam o goniômetro composto por tubo de raios X, plataforma para porta-amostras e o detector de radiação, respectivamente.

3.3. Refinamento estrutural pelo método Rietveld

Os difratogramas, obtidos através da medida de difração de raios X, foram analisados pelo Método de Rietveld por intermédio de um programa computacional denominado de EXPEGUI (GSAS).⁷⁹ O padrão experimental é obtido pela introdução de dados cristalográficos (parâmetros de rede, estrutura cristalina, posições atômicas, etc.) no programa. Esses parâmetros são refinados usando o método de mínimos quadrados até atingir a melhor concordância possível do padrão calculado com o experimental. A quantidade minimizada no refinamento é dada pela somatória das diferenças de intensidade sobre todos os pontos medidos como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (36),$$

onde $w_i = 1/y_i$, y_i = intensidade observada no i -ésimo ponto, y_{ic} = intensidade calculada no i -ésimo ponto.

A intensidade calculada pode ser escrita como:

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1^p}^{k_2^p} G_{ik}^p I_k, \quad (37)$$

onde y_{ib} é a intensidade do background, G_{ik} é função normalizada de perfil de pico, I_k é a intensidade da k -ésima reflexão de Bragg e o sobrescrito p corresponde às possíveis fases presentes na amostra .

A intensidade de Bragg I_k é dada pela equação:

$$I_k = SL_k |F_k|^2 P_k A, \quad (38)$$

na qual S é o fator de escala, L_k é o fator de polarização de Lorentz, A é o fator de absorção, P_k é o fator utilizado para descrever efeitos de orientação preferencial e F_k é o fator de estrutura, que é dado por:

$$F_k = \sum_{j=1}^n N_j f_j \exp\left[-\frac{B_j \text{Sen}^2 \theta}{\lambda^2}\right] \exp[2\pi i (h X_j + k Y_j + \ell Z_j)]. \quad (39)$$

Considerando o j -ésimo átomo na célula unitária: X_j , Y_j e Z_j as posições atômicas, B o parâmetro térmico, f_j o fator de espalhamento e N_j o fator de ocupação. A posição do pico de Bragg é determinada a partir das dimensões da célula unitária. A identificação da melhor função que representa o perfil de uma reflexão depende muito do equipamento e da fonte de radiação. As principais funções para o perfil mais utilizadas para a difração de raios X são:

Gaussiana
$$G = \frac{\sqrt{4 \ln(2)}}{H \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{4 \ln(2) (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2}\right]. \quad (40)$$

Lorentziana
$$L = \frac{2}{H \pi} \frac{1}{\left[1 + \frac{4 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2}\right]}. \quad (41)$$

Pseudo-Voigt
$$pV = \eta_p L + (1 - \eta_p) G. \quad (42)$$

Pearson VII
$$P = \frac{2\Gamma(m)(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\Gamma(m - 0.5) H \sqrt{\pi}} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2}\right]^{-m}. \quad (43)$$

onde $\Gamma(m)$ é a função gama, η_p é o parâmetro que estabelece o peso de cada função considerada e H é a largura à meia altura (FWHM) dada por:

$$H = \sqrt{U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W}, \quad (44)$$

no qual U , V e W são parâmetros refináveis.

O método de Rietveld ajustará os parâmetros refináveis de forma a minimizar a quantidade S_y , e para isso, precisamos estabelecer quais serão as quantidades utilizadas para estimar a concordância entre os resultados experimentais e o modelo assumido. Para isso, as quantidades R_p , R_{wp} e S devem ser monitoradas durante o refinamento. Essas quantidades são definidas como:

$$R\text{-perfil} = R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}}. \quad (45)$$

$$R\text{-perfil ponderado} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}}. \quad (46)$$

$$\text{Goodness of Fit} = \text{GOF} = S = \frac{R}{R_{\text{exp}}}. \quad (47)$$

O índice “o” indica observado e o “c” indica calculado.

Dessas quantidades o R_{wp} é o fator mais significativo pois reflete o melhor progresso do refinamento, nele é usada a técnica de minimização da soma de quadrados. Para um bom refinamento, o valor de S deve estar próximo de 1,0 (valores < 4 também são aceitáveis) e R_{wp} abaixo de 20 %, indicando que este já atingiu a convergência.

3.4. Magnetização

Posteriormente a caracterização estrutural, foram realizadas medidas de magnetização em colaboração científica com Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Para esta medida utilizamos um equipamento comercial *Magnetic Property Measurement System* (MPMS) do fabricante Quantum Design mostrado na Figura 12. O MPMS detecta sinal magnético na amostra usando um sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) que por sua vez, detecta o sinal magnético através de um fenômeno de interferência quântica baseando-se no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado.⁸⁰ Vale a pena ressaltar que na junção de dois supercondutores é possível ocorrer o tunelamento de pares de Cooper de um supercondutor para outro sem resistência elétrica. Esta junção é denominada de “Junção Josephson”. Um dos efeitos observados com as junções Josephson é que quando um campo magnético contínuo é aplicado na superfície externa de um anel supercondutor (com duas junções Josephson) observa-se uma corrente sem voltagem aplicada à junção. Ainda, adicionando um campo magnético no interior do anel, é possível aumentar o comprimento de onda dos pares de Cooper, que seguem um dado percurso em torno do anel, enquanto isso, o comprimento de onda dos pares de Cooper que seguem o outro percurso diminui, isto ocorre porque a presença de campo magnético, no interior de uma espira fechada tem efeitos diferentes sobre as cargas que circulam no sentido horário e cargas que circulam no sentido anti-horário. Como resultado observa-se uma diferença de fase entre as duas correntes quando elas se juntam, levando a um efeito de interferência que pode ser construtivo ou destrutivo. O sinal magnético no interior do anel aumenta contínua e constantemente e dessa forma pode-se obter o momento magnético da amostra.

No equipamento (MPMS), a amostra é acoplada num suporte não magnético preso na extremidade inferior de uma vareta. Enquanto que na extremidade superior da vareta é conectada ao sistema de transporte do magnetômetro. Isso propicia o movimento da amostra no interior do sistema de detecção SQUID durante a medida. Neste equipamento é possível realizar medidas na faixa de 2 – 300 K. Quanto ao sistema de variação da temperatura, ele é composto por um controlador de temperatura ligado a um sistema de sensores de temperatura e também aquecedores imersos em criostato de fluxo de He líquido. O campo magnético aplicado na amostra é gerado por meio de uma bobina supercondutora, que gera um campo magnético homogêneo vertical na posição da amostra, permitindo a variação de campo magnético de até 70 kOe. Os dados são obtidos por um software (fornecido pelo fabricante) de forma

automatizada via interface GPIB. O MPMS permite realizar medidas de momento magnético de até 10^{-6} emu.



Figura 12 - Equipamento comercial MPMS utilizado para as medidas magnéticas das amostras.

3.5. Calorimetria Exploratória Diferencial

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas no Laboratório de Caracterização I da UFMA, utilizando um equipamento DSC 60 da SHIMADZU (mostrado na Figura 13) calibrado com padrão de índio puro (99,99%). A razão de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio (N_2) com vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A curva de DSC foi obtida na faixa de temperatura entre 300 - 600 K para os compostos TmMn_2Si_2 , DyMn_2Si_2 e TbMn_2Si_2 , respectivamente.



Figura 13 - Calorímetro Exploratório Diferencial usado para a varredura acima da temperatura ambiente no intuito de observar possíveis transições de fase.

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial é baseada na diferença entre a taxa de fluxo de calor e/ou potência do material e a referência, este processo é monitorado em função do tempo e/ou temperatura, sendo que a amostra e a referência são expostas a um programa que permite o controle de temperatura. As medidas foram realizadas para verificar a existência de possíveis transições de fase na sub-rede do Mn em altas temperaturas.

4. RESULTADOS

Por conseguinte, apresentamos aqui os resultados obtidos para cada uma das amostras da série RMn_2Si_2 e também do composto. Sendo que com a caracterização estrutural por difração de raios X obtivemos informação sobre a estrutura e a qualidade cristalina das amostras sintetizadas. Por meio da caracterização das propriedades físicas avaliamos as propriedades magnéticas dos compostos em estudo. Com as medidas de DSC analisamos possíveis transições na sub-rede do Mn na região acima de 300 K. Além disso, com as propriedades magnetocalóricas, determinamos dois importantes parâmetros que quantificam a magnitude do efeito magnetocalórico que são variação isotérmica de entropia magnética ($-\Delta S_M$) e capacidade refrigerante (RC) destes materiais.

4.1. SÉRIE RT_2X_2

4.1.1. Estrutura cristalina

Posteriormente ao processo de preparação das amostras da série RMn_2Si_2 (R = Tb, Dy e Tm) foram realizadas medidas de difração de raios X com intuito de confirmar a estrutura e verificar a qualidade cristalina. A Figura 14 mostra os padrões de difração de raios X para esses compostos. As medidas foram realizadas com a amostra em pó na temperatura ambiente. Os círculos fechados representam os difratogramas experimentais, a linha em vermelho corresponde ao difratograma calculado usando o método de Rietveld e em azul é mostrado a diferença entre o difratograma experimental e o simulado. A análise dos dados de difração de raios X mostrou que as três amostras desta série são isoestruturais. Para o refinamento do difratograma experimental, utilizou-se a estrutura tetragonal de corpo centrado do tipo ThCr_2Si_2 , grupo espacial $I4/mmm$ (#139). Nesta estrutura, os átomos R ocupam o sítio 2a posição (0, 0, 0), enquanto que o Mn está localizado no sítio 4d na posição $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ e os átomos de Si no sítio 4e na posição $(0, 0, z)$ ⁸¹ como representado na Figura 1(a). Como mencionado anteriormente, nesta estrutura os átomos R, Si e Mn estão dispostos e empilhados em forma de camadas com sequência -R-Si-Mn-Si-R ao longo do eixo c. A distância entre os primeiros vizinhos Si-Mn é da ordem de 0,236 nm, 0,238 nm, 0,279 nm, enquanto que a distância entre os primeiros vizinhos R-Si é da ordem de 0,301 nm, 0,303 nm, 0,384 nm para R= Tm, Dy e Tb, respectivamente. As interações de troca entre os átomos R e Si/Mn que governam as

propriedades magnéticas destes compostos são diretamente influenciadas pela distância entre vizinhos.

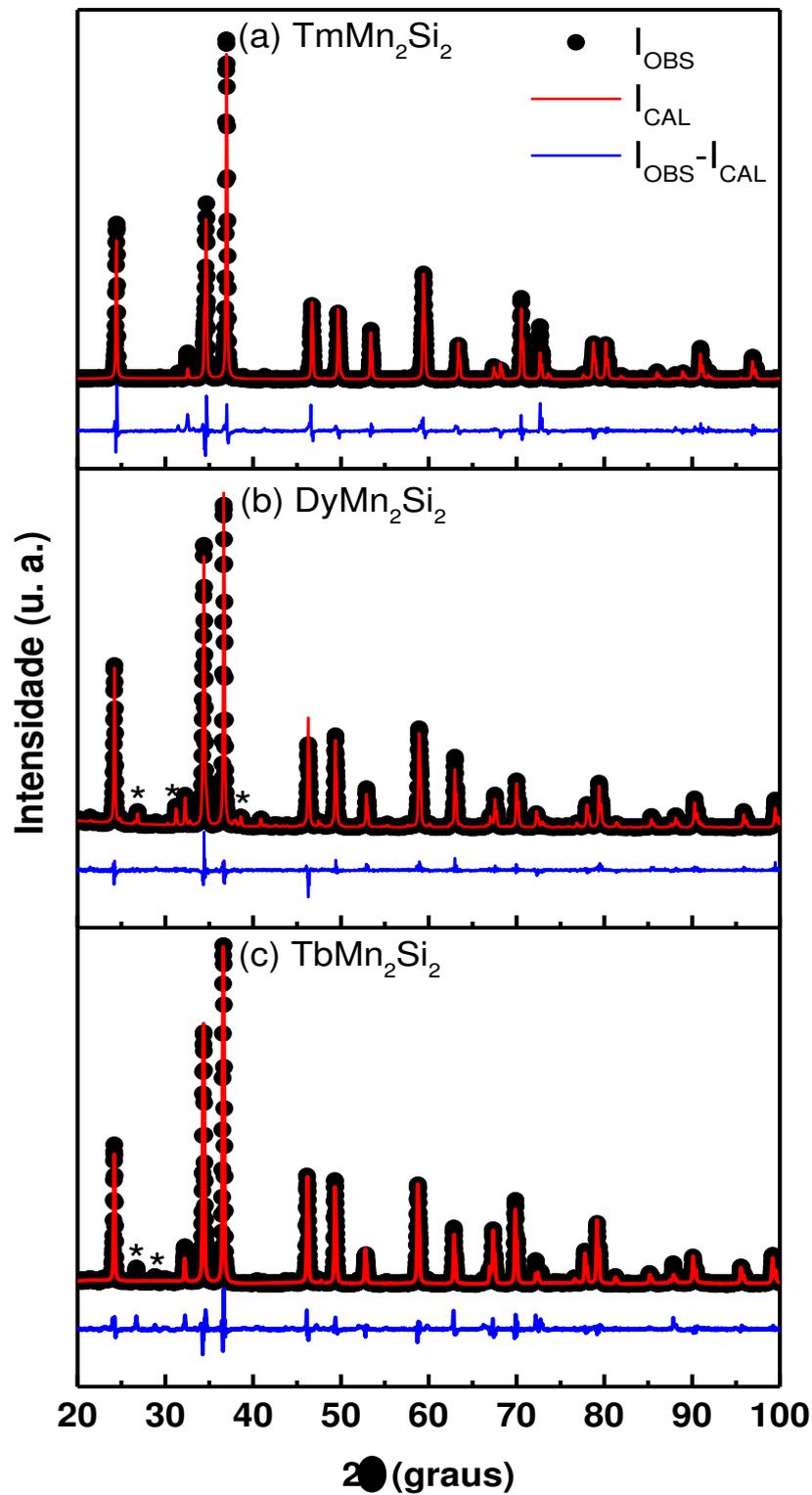


Figura 14 - Padrão de difração de raios X e refinamento Rietveld dos compostos: a) TmMn_2Si_2 , b) DyMn_2Si_2 e c) TbMn_2Si_2 à temperatura ambiente. Os dados experimentais são indicados por círculos fechados e a simulação dos difratogramas pelo método de Rietveld é mostrada por uma linha contínua que se sobrepõe a eles. A diferença entre os espectros experimental e o calculado é mostrada na curva em azul.

Desta forma, com o refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld podemos observar que os espectros experimental e simulado estão bem ajustados indicando assim a formação da fase desejada bem como uma boa qualidade cristalina. No entanto, para os compostos DyMn_2Si_2 e TbMn_2Si_2 observou-se ainda a presença de picos de baixa intensidade (representados pelo símbolo *) que correspondem a uma pequena porção de fase extra. No caso do composto com Dy, estas fases foram identificadas como DySi_2 (estrutura tetragonal do tipo GdSi_2)⁸² e $\text{Dy}_2\text{Mn}_3\text{Si}_5$ (estrutura tetragonal do tipo $\text{Sc}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$)⁸³. Os parâmetros de rede e as quantidades R_{wp} , R_p e *Goodness of fit* (S) que estimam a confiabilidade do ajuste dos dados obtidos pelo refinamento estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária e índices de confiabilidade do refinamento pelo método de Rietveld para as amostras RMn_2Si_2 .

RMn₂Si₂	a = b (Å)	c (Å)	V (Å³)	R_p (%)	R_{wp} (%)	S
R = Tm	3,886(7)	10,399(2)	157,12(8)	10	14	1,42
Dy	3,917(3)	10,443(8)	160,26(4)	9,1	13,3	1,37
Tb	3,927(8)	10,455(1)	161,30(3)	11,6	15,3	1,31

A partir da Tabela 2 é interessante observarmos um aumento nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária em função da terra rara inserido na matriz. Este aumento pode ser melhor visualizado na Figura 15 onde foram plotados os valores do volume em função do raio atômico dos íons R. Tal característica pode ser explicada pelo fato do raio atômico ser ligeiramente maior na seguinte ordem $\text{Tb}(3,72 \text{ \AA}) > \text{Dy}(3,70 \text{ \AA}) > \text{Tm}(3,65 \text{ \AA})$. Ainda por meio dos parâmetros de rede expressos na Tabela 2 podemos comparar os dados obtidos experimentalmente com os dados da literatura, e estes estão em boa concordância levando em consideração o erro experimental.^{26,84} Além disso, as quantidades que estimam a confiabilidade do ajuste dos dados por este método que são R_p e R_{wp} apresentaram bons valores entre 10% - 12% e entre 13 - 16%, respectivamente, enquanto que o *Goodness of fit* para as três amostras foi próximo de 1 indicando desta forma um bom refinamento.

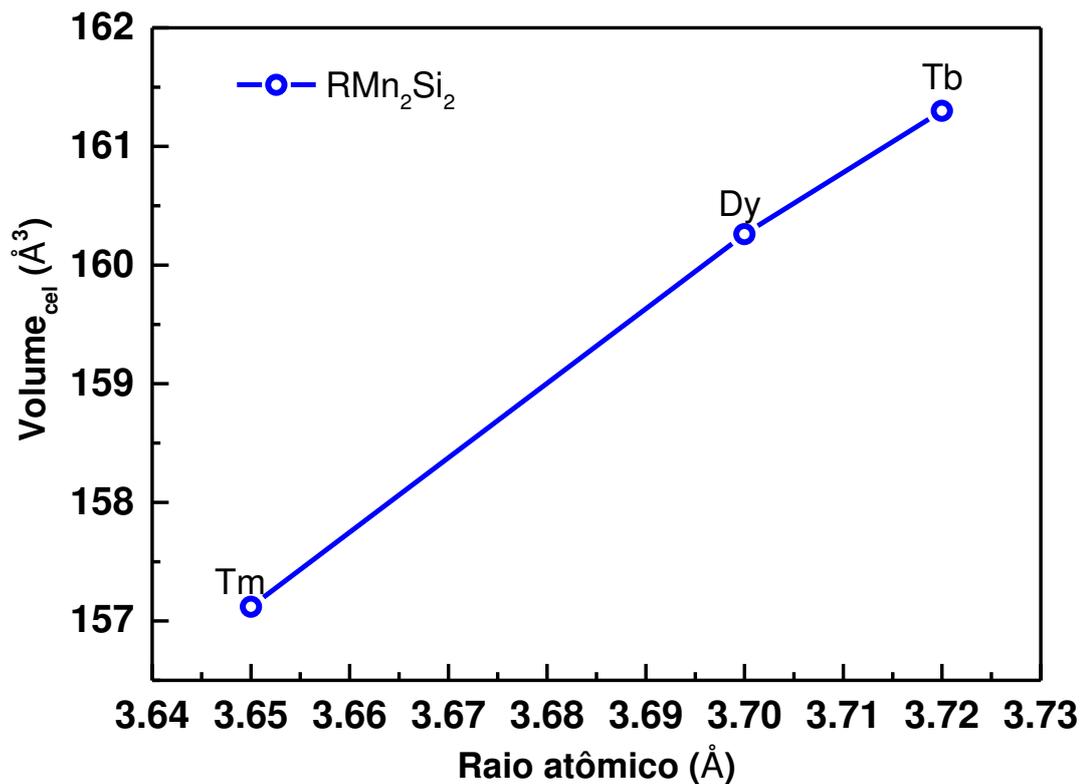


Figura 15 - Volume da célula unitária em função do raio atômico da terra rara R = Tm, Dy e Tb inserido na matriz RMn_2Si_2 .

4.1.2. Propriedades Calorimétricas

A Figura 16 exibe as medidas de DSC realizada para os compostos da série RMn_2Si_2 ($R = \text{Tm}, \text{Dy}$ e Tb) na região entre $300 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$. Nesta região nenhuma inflexão no perfil do fluxo de calor em função da temperatura foi observada para o composto TmMn_2Si_2 . No entanto, foi detectada uma transição em torno de 425 K para o DyMn_2Si_2 e 444 K para o TbMn_2Si_2 que está associada a um ordenamento antiferromagnético na sub-rede do Mn. A temperatura de transição foi determinada pelo máximo sinal de DSC. Transições semelhantes já foram observadas em outros compostos da família RMn_2X_2 . É importante ressaltar que o acoplamento na sub-rede do Mn vai depender da distância entre as camadas Mn-Mn. Existe um valor crítico determinado empiricamente por Fuji e seus colaboradores⁸⁵ que é de $R_{\text{Mn-Mn}} > 0,285 \text{ nm}$ para acoplamento ferromagnético na camada Mn-Mn e antiferromagnética para $R_{\text{Mn-Mn}} < 0,284 \text{ nm}$. No caso dos compostos DyMn_2Si_2 e TbMn_2Si_2 foi observado uma distância de 0,277 e 0,276 nm, respectivamente, entre os primeiros vizinhos Mn-Mn, indicando que a transição observada no DSC é antiferromagnética.

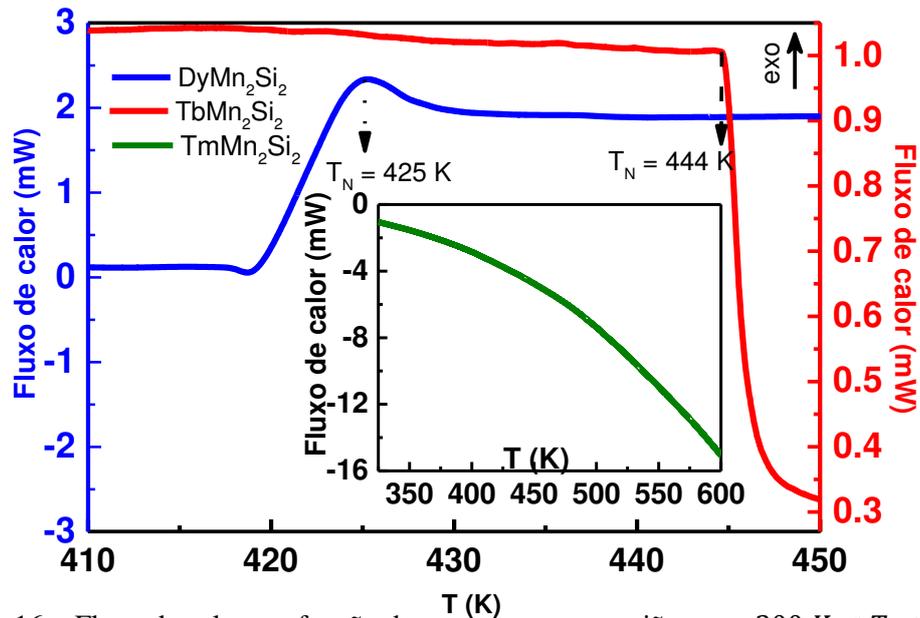


Figura 16 – Fluxo de calor em função da temperatura na região entre $300\text{ K} < T < 600\text{ K}$ para os compostos da série RMn_2Si_2 ($\text{R} = \text{Tm}, \text{Tb}$ e Dy).

4.1.3. Propriedades magnéticas e magnetocalóricas

A Figura 17 mostra a dependência da magnetização (M) em função da temperatura (T) para o composto TmMn_2Si_2 variando-se a temperatura entre 2 e 100 K. Essa medida foi realizada em um campo magnético de $H = 500\text{ Oe}$. Para tanto a amostra foi resfriada até 2 K na presença de campo magnético e a aquisição dos dados foi realizada durante o resfriamento (*Field Cooled Cooling – FCC*). Subsequentemente a esse processo foram coletados dados aquecendo-se a amostra (*Field Cooling Warming - FCW*).

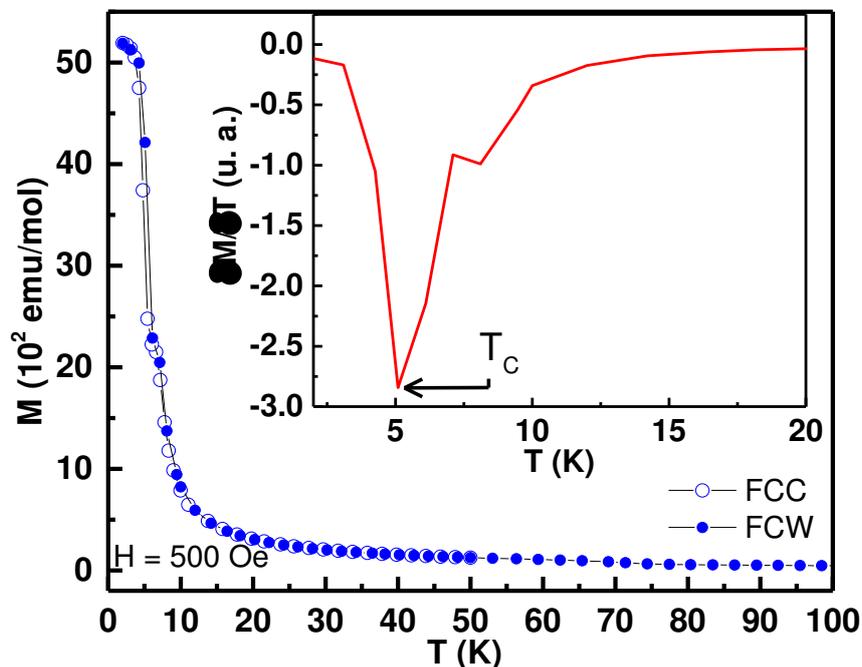


Figura 17 - Magnetização em função da temperatura em $H = 500\text{ Oe}$ para a amostra de TmMn_2Si_2 . No *inset* é mostrado a derivada da magnetização, indicando T_C .

Podemos observar que as curvas FCC e FCW apresentam um pico característico de uma transição paramagnética (PM) para ferromagnética. O *inset* da Figura 17 mostra a derivada da magnetização (curva FCC) em função de T, onde o mínimo em $\sim 5,2$ K corresponde a temperatura de ordenamento ferromagnético, denominada de Temperatura de Curie (T_C). Também foi observada uma pequena contribuição magnética próxima de 7,8 K que se alarga em campos superiores 2 kOe, este resultado precisa ser investigado em mais detalhes por meio de medidas adicionais nessa região. O valor de T_C obtido neste estudo é consistente com o relatado na literatura para esse composto.²⁶ O comportamento reversível das curvas FCC e FCW na região da transição indica que o material não exibe histerese térmica, sendo esta uma característica associada à transição de fase de segunda ordem (TFSO).

A Figura 18 mostra a dependência da magnetização FCC e ZFC (*ZFC - zero Field cooling* sendo a amostra resfriada em $H = 0$ para subsequentemente aplicar o campo) para o composto DyMn_2Si_2 em campos magnéticos de 200 Oe e 10 kOe no intervalo de temperaturas entre 2 e 100K. A medida realizada em baixo campo magnético $H = 200$ Oe mostra a presença de três transições magnéticas em torno de 31 K, 38 K e 82 K indicadas na Figura 18(a) como T2, T3 e T4, respectivamente. A transição T4, cuja derivada é mostrada no *inset* da Figura 18(b), alarga-se e desloca-se para altas temperaturas com a aplicação do campo externo, indicando características de uma transição ferromagnética. Por outro lado as transições T2 e T3 são acompanhadas de uma pequena histerese térmica (~ 3 K para $H = 200$ Oe), como pode ser visto na separação entre as curvas ZFC e FCC. A presença de histerese térmica indica que estas transições são de primeira ordem (TFPO). Além disso, T3 é uma transição ferromagnética, esta característica pode ser evidenciada tanto pelo grande aumento no valor absoluto da magnetização como pelo alargamento desta com o aumento do campo externo aplicado, como mostrado na [Figura 18(c) e (d)]. Estes resultados indicam que T3 possivelmente é uma transição PM - FM associada ao ordenamento dos íons de Dy.

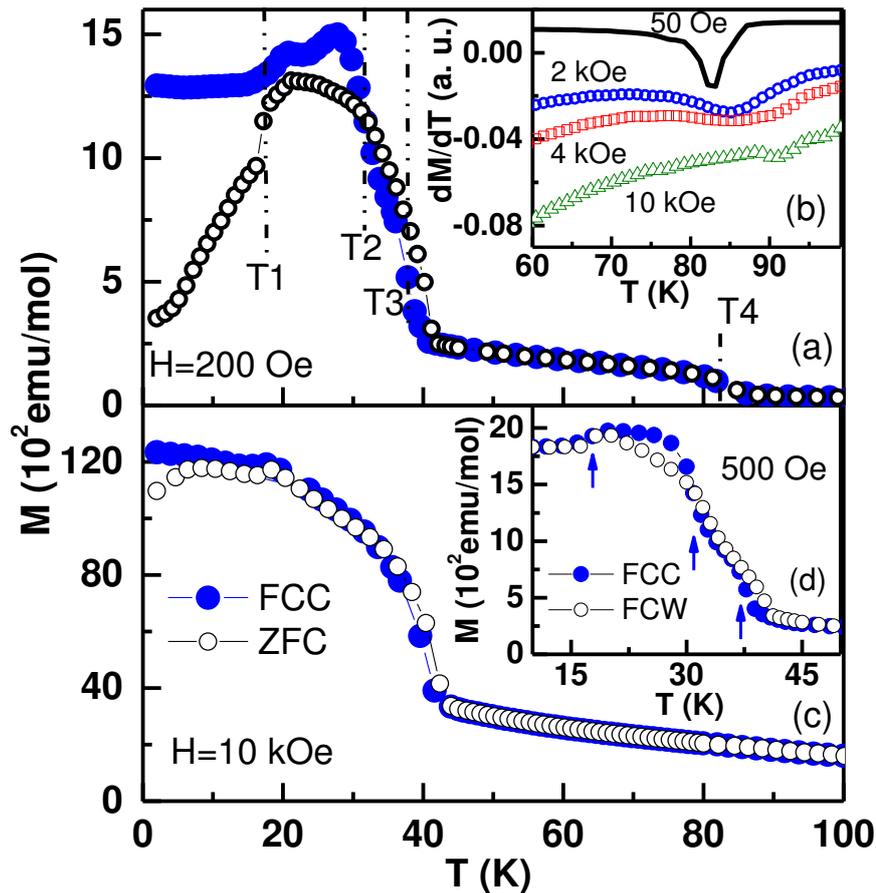


Figura 18 - Dependência da magnetização com a temperatura para o composto DyMn₂Si₂ em (a), $H = 200$ Oe e (b) 500 Oe e 10 kOe. O inset mostra a derivada da magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos na região entre 60 e 100K.

Podemos observar ainda uma anomalia em torno de $T_1 = 17$ K indicado por uma quebra na curva ZFC em $H = 200$ Oe. Com o aumento do campo magnético, esta anomalia torna-se mais pronunciada. Isso pode ser melhor visualizado nas curvas da derivada da magnetização FCW mostrado na Figura 19 onde podemos observar um pico bem definido indicando uma transição com característica antiferromagnética. Esta estrutura magnética complexa é consistente com resultados reportados na literatura por Onodera e seus colaboradores.³¹ No entanto, as temperaturas de transição são ligeiramente diferentes. Essas diferenças podem ser atribuídas a anisotropia ou outros fatores como efeitos de inhomogeneidade e pequenos defeitos dentro da rede tetragonal do DyMn₂Si₂.

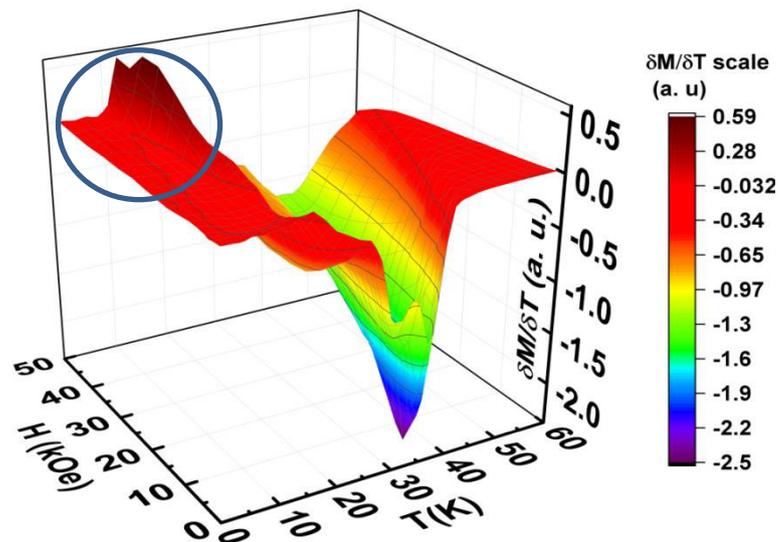


Figura 19 - Derivada da magnetização FCW em função da temperatura para diferentes campos magnéticos.

O comportamento da magnetização ZFC, FCC e FCW em função da temperatura para o composto TbMn_2Si_2 é mostrado na Figura 20. Em baixos campos magnéticos ($H \leq 1$ kOe) podemos observar que este composto apresenta duas transições de fase magnéticas em torno de $T_{t1} = 54$ K e em $T_{t2} = 62$ K. Estes dados estão em acordo com trabalhos anteriores reportados na literatura nos quais foram observadas duas transições sucessivas semelhantes às identificadas neste trabalho, mas com valores ligeiramente diferentes, sendo $T_{t1} = 46$ K e $T_{t2} = 68$ K encontrado em²⁷ e $T_{t1} = 50$ K e $T_{t2} = 64$ K em⁸⁶. As diferenças possivelmente podem ser atribuídas à desordem estrutural devido a impurezas na rede e/ou desvio estequiométrico de Mn provocado por evaporação durante o processo de fusão do material. A separação entre as duas curvas de magnetização medidas nos modos ZFC/FCW e FCC na região das transições corresponde a uma histerese térmica $\sim 1,4$ K e $\sim 2,1$ K em $H = 500$ Oe para as transições T_{t1} e T_{t2} , respectivamente. Em altos campos magnéticos a histerese reduz consideravelmente [Figura 20(c)]. Recentemente foi reportado na literatura⁸⁶ medidas de difração de raios X em função da temperatura entre 20 - 300 K para o TbMn_2Si_2 , mostrando uma variação de volume isoestrutural em torno T_{t1} e T_{t2} . Desta forma, considerando a histerese térmica observada para TbMn_2Si_2 e dados de difração de raios X mostrados na literatura podemos inferir que as transições T_{t1} e T_{t2} são transições de primeira ordem magneto-elástica, onde as transições magnéticas não estão ligadas com mudança estrutural, mas sim a uma variação do volume isoestrutural. Podemos observar também uma abertura entre as curvas de magnetização ZFC e FCC/FCW em baixas temperaturas o que pode ser atribuída a mudanças nas paredes dos

domínios magnéticos. Outra característica importante refere-se ao fato de que aumentando-se o campo magnético observamos que a magnetização aumenta e a transição magnética também se alarga mostrando um comportamento similar ao observado para o composto DyMn_2Si_2 o que indica que a transição T_{t2} é ferromagnética possivelmente associado ao ordenamento PM-FM na sub-rede magnética do Tb. Já a transição T_{t1} pode estar relacionada a reorientação dos momentos Mn.

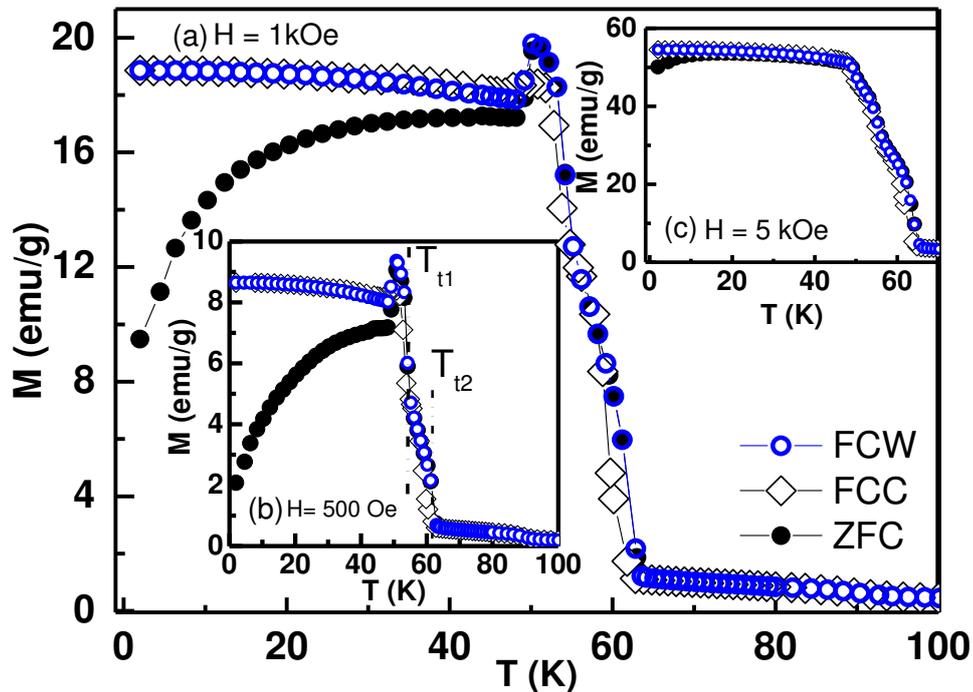


Figura 20 - Curvas de magnetização ZFC, FCC e FCW em função da temperatura para o composto TbMn_2Si_2 em $H = 1 \text{ kOe}$ (a), 500 Oe (b) e 5 kOe (c).

As curvas de magnetização isocampo em diferentes campos magnéticos são mostradas na Figura 21. Podemos notar claramente que as transições T_2 do DyMn_2Si_2 e T_{t1} do TbMn_2Si_2 permanecem praticamente constante com o aumento do campo magnético aplicado. Enquanto que as transições T_3 e T_{t2} são fortemente alargadas e deslocam-se para temperatura mais elevadas. Já o T_c do composto TmMn_2Si_2 é menos sensível com a variação de campo aplicada comparado com as amostras anteriores.

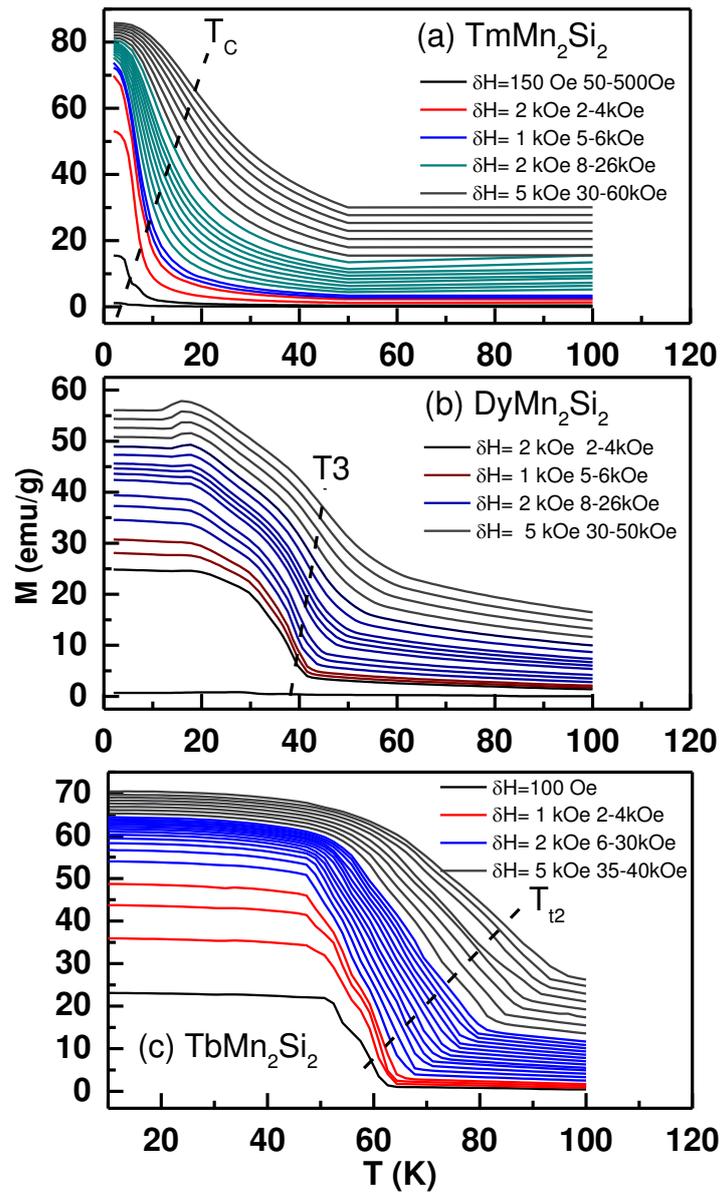


Figura 21 - Magnetização em função da temperatura em vários campos para os compostos (a) $TmMn_2Si_2$, (b) $DyMn_2Si_2$ e (c) $TbMn_2Si_2$.

A Figura 22 mostra os valores da temperatura de ordenamento ferromagnético (denominada de T_C , T_3 e T_{t2} para $R=Tm$, Dy e Tb , respectivamente) em função do campo aplicado. Estes dados foram obtidos a partir da primeira derivada das curvas de magnetização em função da temperatura. Os pontos correspondem aos dados experimentais e a linha em vermelho a um ajuste linear na forma $T_C(H) = 2H + 5$, $T_3(H) = 1,5H + 37$ e $T_{t2}(H) = 6H + 58$ para os compostos $DyMn_2Si_2$, $TbMn_2Si_2$ e $TmMn_2Si_2$, respectivamente. Podemos observar um grande aumento nos valores da temperatura de ordenamento ferromagnético com o aumento do campo aplicado, variando de 38 K em $H = 2$ kOe para 44 K em 50 kOe no composto com R

= Dy, de 63 K em $H = 2$ kOe para 84 K em 40 kOe para o $R = \text{Tb}$ e de 4,5 K em $H = 50$ Oe para 17,8 K a $H = 60$ kOe para $R = \text{Tm}$.

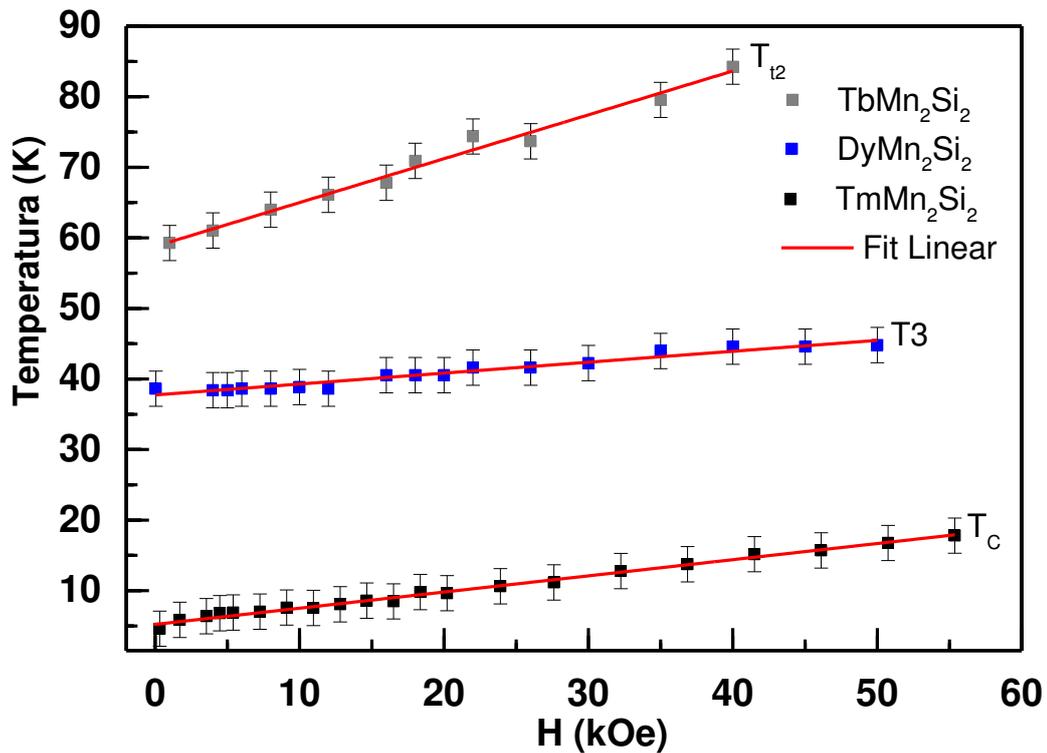


Figura 22 – Valores da temperatura de ordenamento em função do campo magnético aplicado. A linha contínua representa um fit linear.

É importante ressaltar que as estruturas magnéticas dos compostos DyMn_2Si_2 e TbMn_2Si_2 já foram bem estudadas usando difração de nêutrons.^{87,88} Como reportado ambos os compostos exibem três estruturas magnéticas diferentes abaixo de 300 K, sendo uma estrutura ferromagnética devido as interações dos íons de terra rara R-R, uma estrutura mista com intercamada antiferromagnética do Mn além da estrutura ferromagnética do R e uma estrutura intercalada antiferromagnética do Mn-Mn. T_2 para o DyMn_2Si_2 e T_{11} para TbMn_2Si_2 foram definidas como as temperaturas críticas em que os íons de R se ordenam FM devido a interação de longo alcance entre R-R, enquanto que T_3 e T_{12} respectivamente para os compostos corresponde a temperatura na qual o estado magnético começa a sofrer uma mudança de fase devido a interação entre as sub-rede R-Mn ambas as mudanças nos estados magnéticos ocorrem com o aumento do campo. Este comportamento indica que a aplicação do campo magnético modifica significativamente os estados magnéticos alargando e desloca gradativamente a faixa de temperatura entre T_2 e T_3 ou T_{11} e T_{12} .

As curvas de magnetização isotérmica (em $T = 2, 40$ e 60 K) obtidas para os compostos RMn_2Si_2 , para campos magnéticos de até 50 kOe, são mostradas na Figura 23. Podemos notar em $T = 2$ K uma tendência de saturação para os três compostos estudados. Também é claramente observada uma histerese magnética (exceto para o composto TmMn_2Si_2) com elevada remanência em $T = 2$ K que diminui com o aumento da temperatura, sendo muito pequena já em 40 K. Para o composto TbMn_2Si_2 , em $T = 60$ K podemos perceber que a magnetização aumenta praticamente linear em baixos campos magnéticos, isto é devido ao ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Mn ($T_N = 444$ K) e ao estado paramagnético da sub-rede do Tb. Por outro lado, o aumento do campo magnético desloca T_C para altas temperaturas o que pode ser observado no aumento da magnetização com comportamento característico de ordenamento FM. Percebe-se também que a magnetização diminui com o aumento da temperatura devido a agitação térmica que opõe-se ao ordenamento. Já o DyMn_2Si_2 em $T = 60$ K a magnetização aumenta continuamente com o campo aplicado e não apresenta uma tendência de saturação em $H = 50$ kOe, este comportamento é consistente com a presença de uma componente antiferromagnética da sub-rede do Mn ($T_N = 425$ K) e ao estado paramagnético da sub-rede do Dy.

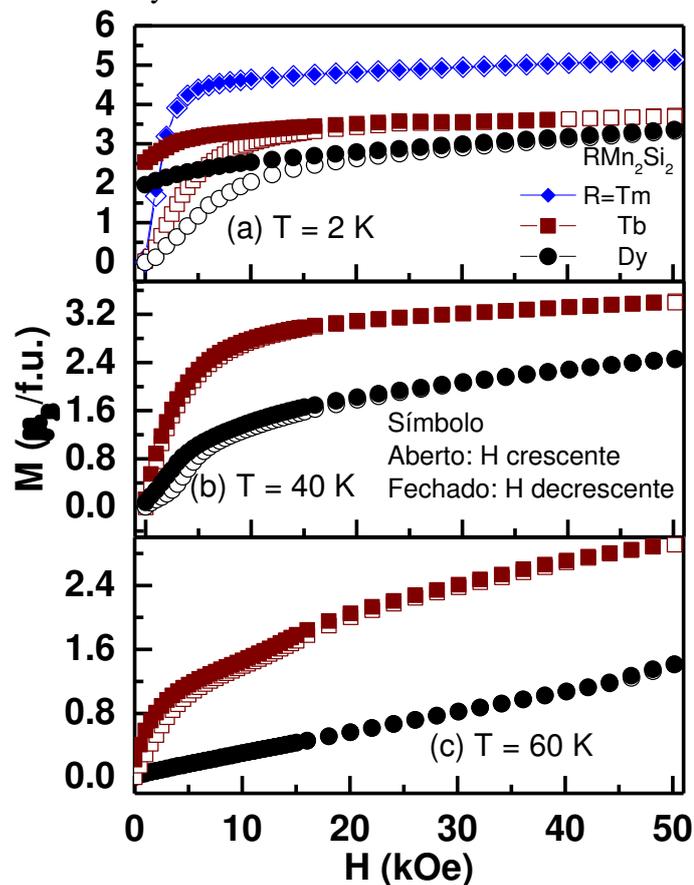


Figura 23 – Curvas de magnetização isotérmica dos compostos TmMn_2Si_2 , TbMn_2Si_2 e DyMn_2Si_2 em (a) $T = 2$ K, (b) $T = 40$ K e (c) $T = 60$ K (símbolo aberto representa H crescente e fechado H decrescente).

Por conseguinte, assumindo a presença dos estados FM e AFM no composto DyMn_2Si_2 realizamos também medida do loop de histerese magnética em $T = 2$ K, com a amostra resfriada de 300 para 2 K em diferentes campos magnéticos (H_{cool}) no intuito de verificar o efeito de *exchange bias* comum em materiais com interface FM-AFM. A Figura 24 mostra o loop de histerese magnética para $H_{\text{cool}} = 0$ e 50 kOe os dados foram plotados apenas para campos entre ± 30 kOe para melhor visualização. Podemos notar que o caráter ferromagnético é significativamente melhorado e um pequeno deslocamento é observado quando comparando os loops medidos em $H_{\text{cool}} = 0$ e 50 kOe. Este comportamento indica a presença do efeito de *exchange bias*. O *inset* da Figura 24 mostra os valores do campo H_E como uma função de H_{cool} . O H_E foi estimado a partir dos campos H_1 e H_2 ($H_E = |H_1 + H_2|/2$ onde H_1 e H_2 são os campos nas quais a magnetização é nula quando o campo é reduzido de um valor máximo ou quando o campo aumenta de um valor mínimo, respectivamente) utilizando a equação (33). Os resultado obtidos mostraram que o H_E aumenta significativamente em $H_{\text{cool}} > 35$ kOe atingindo 180 Oe, possivelmente devido à transição T1 que apresentam características de interação AFM, e que é mais pronunciada em campo magnético mais elevados como foi visto anteriormente na derivada da magnetização mostrada Figura 19. Nessa perspectiva, podemos dizer que grandes valores de H_{cool} , superiores a 35 kOe, aumenta o acoplamento de troca entre as interfaces FM-AFM e, conseqüentemente, acarreta num aumento do EB no composto DyMn_2Si_2 .

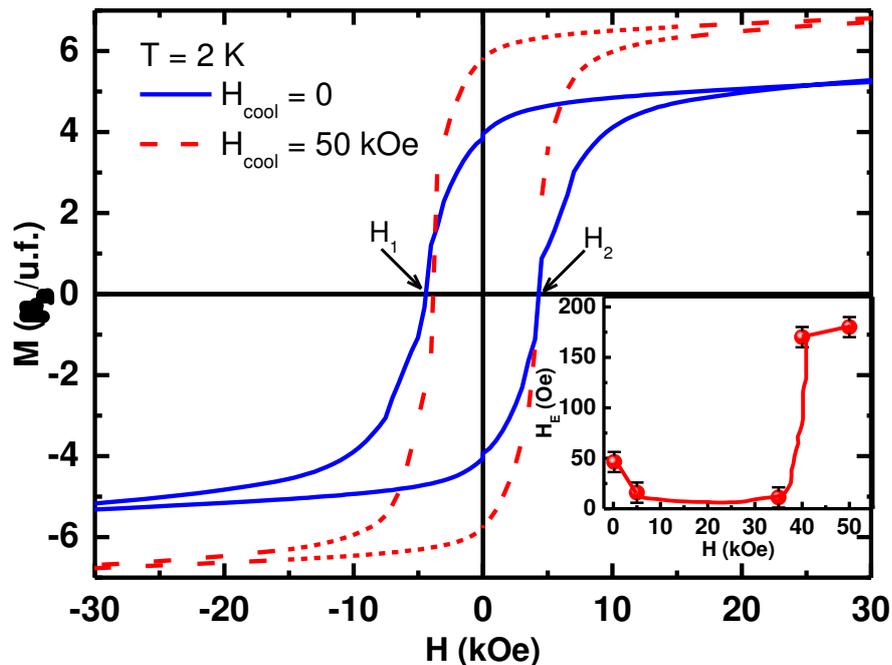


Figura 24 - Loop de histerese magnética do composto DyMn_2Si_2 em $T = 2$ K após a amostra ter sido resfriada em campo nulo ($H_{\text{cool}} = 0$) e em $H_{\text{cool}} = 50$ kOe. O *inset* mostra a variação do campo de exchange bias (H_E) como uma função do H_{cool} .

Um efeito de *exchange bias* ainda mais significativo foi observado para o TbMn_2Si_2 e reportado por Maji e seus colaboradores.²⁷ Foi detectado um H_E de 630 Oe para amostra resfriada com campo de 70 kOe como pode ser observado na Figura 25. Diferentemente do DyMn_2Si_2 o campo de *Exchange bias* do composto TbMn_2Si_2 apresenta um aumento linear antes de saturar em campos superiores a 30 kOe. É importante ressaltar que este comportamento é esperado sendo resultante da interface e anisotropia unidirecional produzida quando o material AFM acopla-se a uma interface FM. Microscopicamente este fenômeno pode ser melhor entendido considerando a formação de regiões com momentos aleatórios ou domínios que interagem com a parcela AFM e FM. Desta forma, o deslocamento no loop de histerese observado para ambas as amostras DyMn_2Si_2 e TbMn_2Si_2 confirmam que interações entre domínios AFM e FM coexistem nestes materiais.

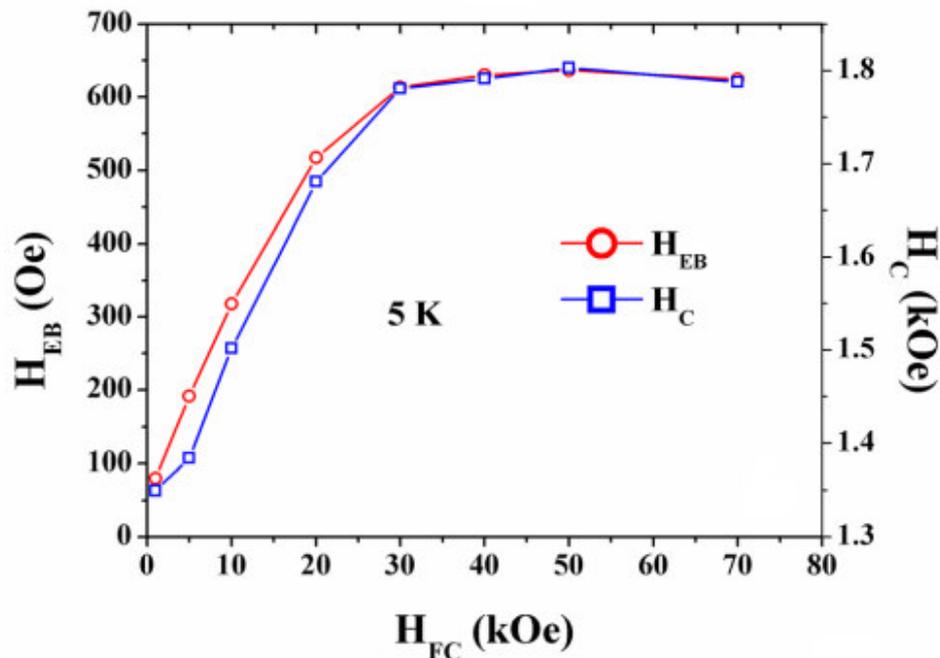


Figura 25 – H_{EB} e H_C do composto TbMn_2Si_2 em $T = 5$ K em função de diferentes campos de resfriamento da amostra (H_{FC}).²⁷

A variação de entropia magnética em função da temperatura ($-\Delta S_M$) das amostras foram determinadas a partir das curvas de magnetização isocampo (M vs T) usando a aproximação numérica mostrada na equação (23). A Figura 26 mostra as curvas de $-\Delta S_M$ obtidas para os compostos RMn_2Si_2 ($R = \text{Tb}, \text{Tm}$ e Dy) para variações de campo magnético entre 10 kOe e 50 kOe. Podemos observar que as curvas de $-\Delta S_M$ apresentam picos nas temperaturas correspondentes aos respectivos ordenamentos magnéticos, sendo que estes vão se alargando e se tornando mais intensos com o aumento do campo aplicado. A máxima variação de entropia foi obtida para composto TmMn_2Si_2 onde obteve-se $-\Delta S_M = 18,5$ J/kg.K

em $\Delta H = 50$ kOe. Este resultado é um indicativo de que o composto TmMn_2Si_2 pertence a uma classe de materiais com EMC próximo do gigante comparado ao $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ ⁸⁹. Já para o DyMn_2Si_2 observamos dois picos (em torno de T_2 e T_3) relativamente largos promovendo um EMC significativo em uma grande faixa de temperatura que se alarga ainda mais quando o campo aumenta. Percebe-se também um pico negativo nas curvas de $-\Delta S_M$ em torno de 15 K para $\Delta H \geq 30$ kOe. Este comportamento indica a presença de domínios magnéticos com interação AFM em altos campos. É reportado na literatura que para o DyMn_2Si_2 os momentos do Mn são desestabilizados da estrutura FM em altos campos devido a forte interação R-Mn que também pode ser perturbada com o aumento da temperatura, resultando em um ordenamento AFM predominante na subrede do Mn.

As curvas de $-\Delta S_M$ do composto TbMn_2Si_2 também mostram dois máximos em torno de T_{11} e T_{12} . Contudo, nesse caso a diferença na intensidade do efeito entre os dois picos é bem menor que no caso do composto com $R = \text{Dy}$. A presença de múltiplas transições consecutivas nos compostos com Tb e Dy propiciou o aparecimento de picos duplos na curva de $-\Delta S_M$ o que amplia a janela de trabalho para a utilização de ambos os materiais.

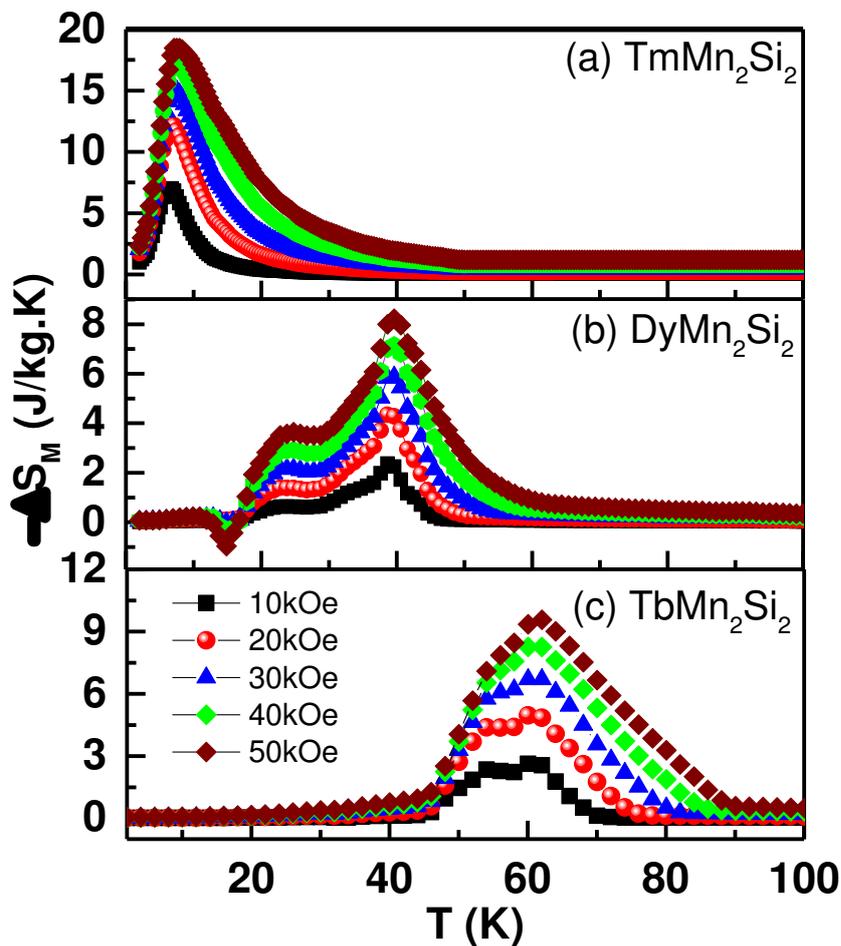


Figura 26 - Variação de entropia magnética para os compostos (a) TmMn_2Si_2 , (b) DyMn_2Si_2 e (c) TbMn_2Si_2 em diferentes variações de campo magnético.

Os valores máximos da variação de entropia ($-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$) correspondentes aos picos mais intensos na curva de $-\Delta S_M$ dos compostos $DyMn_2Si_2$, $TbMn_2Si_2$ e $TmMn_2Si_2$ são mostrados na Figura 27(a). Podemos observar que para os três compostos em estudo $-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$ aumenta linearmente com o aumento do campo magnético aplicado com leve tendência de saturação para altas variações de campo. Os máximos valores da variação de entropia foram obtidos para o composto $TmMn_2Si_2$, contudo $DyMn_2Si_2$ e $TbMn_2Si_2$ também apresentam um EMC significativo, onde $-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$ alcança 8,2 J/kg.K e 9,7 J/kg.k em $\Delta H=50$ kOe, respectivamente. Visando quantificar outro parâmetro importante para averiguar a potencialidade desses materiais para aplicação na refrigeração magnética determinamos o poder de resfriamento relativo (RCP). Este é um importante parâmetro quantitativo do EMC que é uma medida da quantidade de calor que pode ser transferida entre as fontes quentes e frias em um ciclo de refrigeração ideal. Para o cálculo do RCP usamos a equação (33) mostrada anteriormente, tomando como base área do pico de $-\Delta S_M$. Os valores capacidade refrigerante em função da variação de campo aplicado são mostrados na Figura 27(b). Os máximos valores de RCP para uma variação de campo de $\Delta H = 50$ kOe foram $247,5 \text{ Jkg}^{-1}$, $124,6 \text{ Jkg}^{-1}$ e $233,6 \text{ Jkg}^{-1}$ para o $TmMn_2Si_2$, $DyMn_2Si_2$ e $TbMn_2Si_2$, respectivamente.

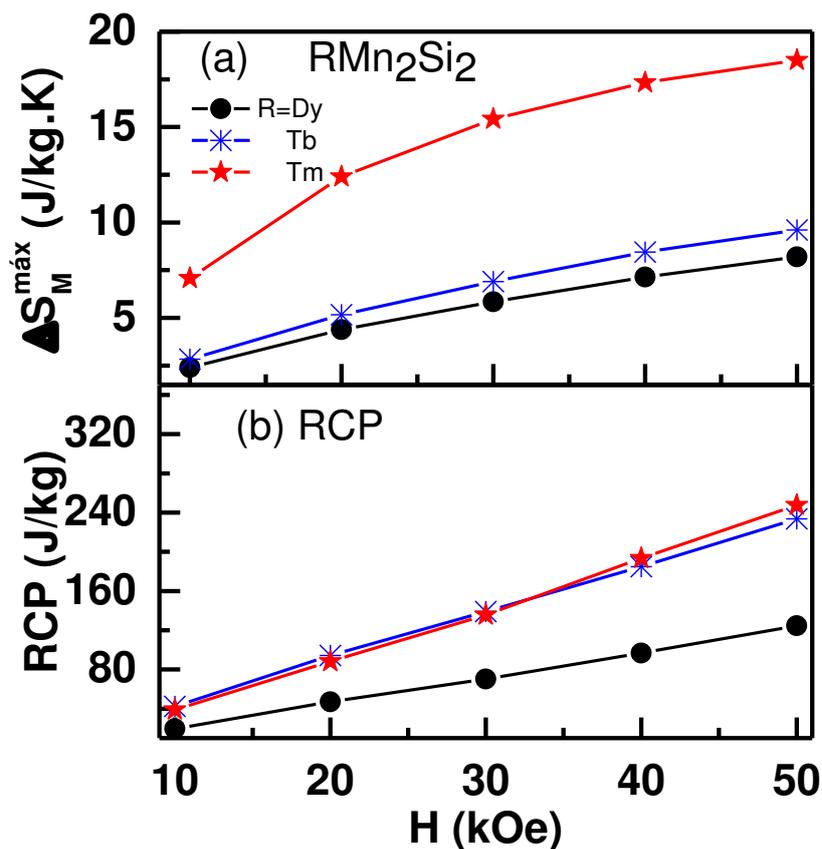


Figura 27 – (a) Variação máxima de entropia magnética ($-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$) e (b) poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo.

Podemos notar que os valores de $-\Delta S_M^{\text{máx}}$ e RCP são bem significativos; sendo comparáveis a muitos compostos intermetálicos ternários⁹⁰⁻⁹² e ligas de Heusler⁹³⁻⁹⁵ que estão sendo bastante investigados nos últimos anos.

4.2. PROPRIEDADES MAGNETOCALÓRICAS DO COMPÓSITO (Tm/Dy/Tb)Mn₂Si₂-HoCoSi

Uma das limitações para aplicação de um único material magnetocalórico na refrigeração magnética é o fato do mesmo apresentar seu máximo efeito num pequeno intervalo de temperatura nas vizinhanças de T_C . Assim, uma solução viável para essa problemática seria a combinação de dois ou mais constituintes de um mesmo sistema ou não que possua o máximo EMC em temperaturas próximas. Os compostos em análise incluindo o HoCoSi⁹⁶ é possível formar um material compósito. O HoCoSi exibe curvas de $-\Delta S_M$ bem intensas e relativamente largas com o aumento do campo como pode ser observado na Figura 28. O máximo valor de variação de entropia magnético obtido para este composto foi de 20,4 J/kg.K como mostra o *inset* em um campo magnético de 50 kOe, sendo este resultado interessante para ser usado em associação com outros compostos intermetálicos para formar um material compósito.

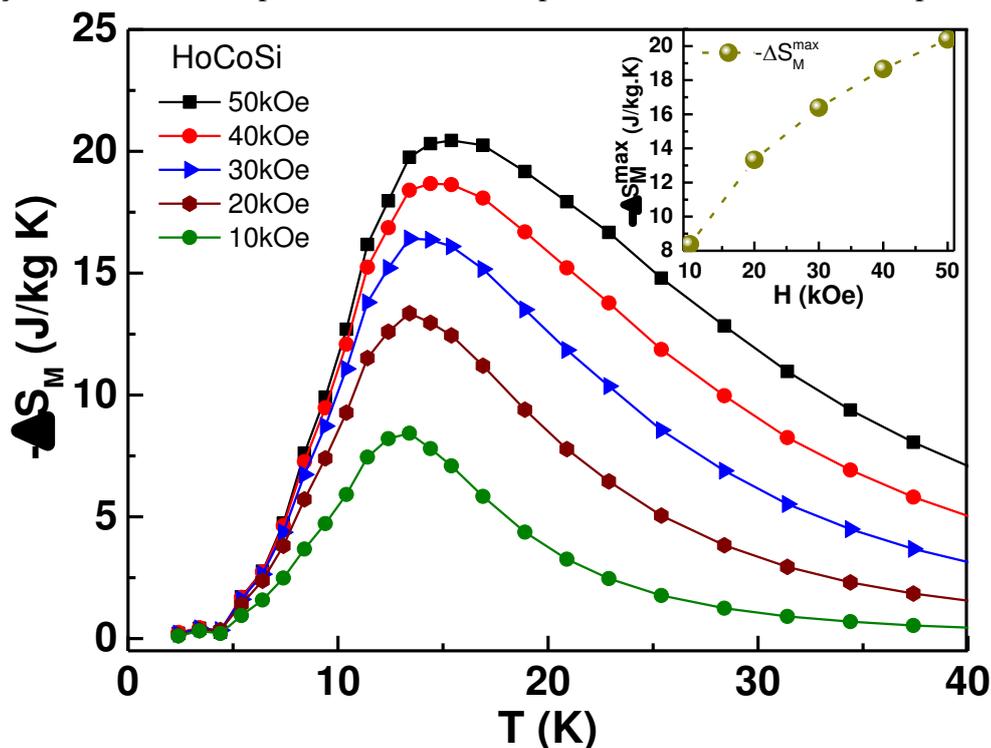


Figura 28 - Variação de entropia magnética para o composto HoCoSi em diferentes variações de campo magnético. O inset mostra variação de entropia máxima em função da variação de campo.

Desta forma, as amostras deste estudo incluindo o HoCoSi apresentaram valores máximos para $-\Delta S_M$ em faixas de temperatura próximas entre si, como pode ser visto na Figura 29. Estas características se configuram como boas alternativas para expandir a região de trabalho de um material compósito formado com estes compostos.

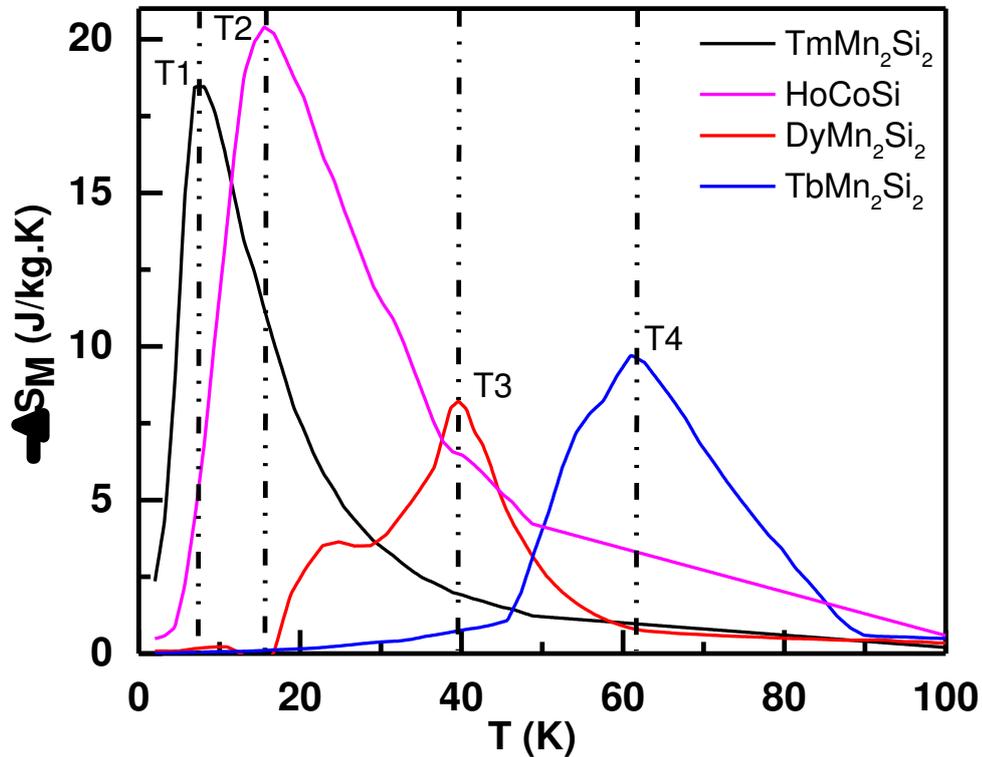


Figura 29 - Variação de entropia magnética em função da temperatura dos compostos da série RMn_2Si_2 com $R = Tm, Dy, Tb$ e do composto HoCoSi em $\Delta H = 50$ kOe. As linhas tracejadas indicam a contribuição do T_C de cada material para formação do compósito.

Desta forma, para formação do compósito idealizamos uma amostra composta por frações de $TmMn_2Si_2$, $DyMn_2Si_2$, $TbMn_2Si_2$ e HoCoSi que foram previamente determinadas utilizando as curvas de $-\Delta S_M$ mostradas anteriormente na Figura 29. Com isso, nosso principal objetivo foi obter um valor significativo para a variação de entropia do compósito ($-\Delta S_M^{comp}$) que se mantivesse aproximadamente constante num máximo intervalo de temperatura. Usando simulação matemática montou-se um compósito com tais requisitos na seguinte composição: $C = 0,10xTmMn_2Si_2 + 0,15xHoCoSi + 0,35xDyMn_2Si_2 + 0,4xTbMn_2Si_2$. Assim, foi preparada uma amostra com as composições descritas anteriormente a qual ficou denominada de compósito $(Tm/Dy/Tb)Mn_2Si_2-HoCoSi$.

As curvas de MxT obtidas para o compósito $(Tm/Dy/Tb)Mn_2Si_2-HoCoSi$ em diferentes campos magnéticos sob uma faixa de temperatura de 2 - 100 K são mostradas na Figura 30. Podemos observar nas medidas de baixo campo $H \leq 4$ kOe a presença de quatro

transições de fase magnéticas abaixo de 80 K que correspondem as transições magnéticas de cada material que compõe o compósito. Tais transições são contribuições ferromagnéticas decorrente do ordenamento na sub-rede do terra rara. Também podemos notar que com o aumento do campo aplicado as curvas se alargam mostrando-se uma transição contínua que compreende todo o intervalo de temperatura abaixo de 80 K.

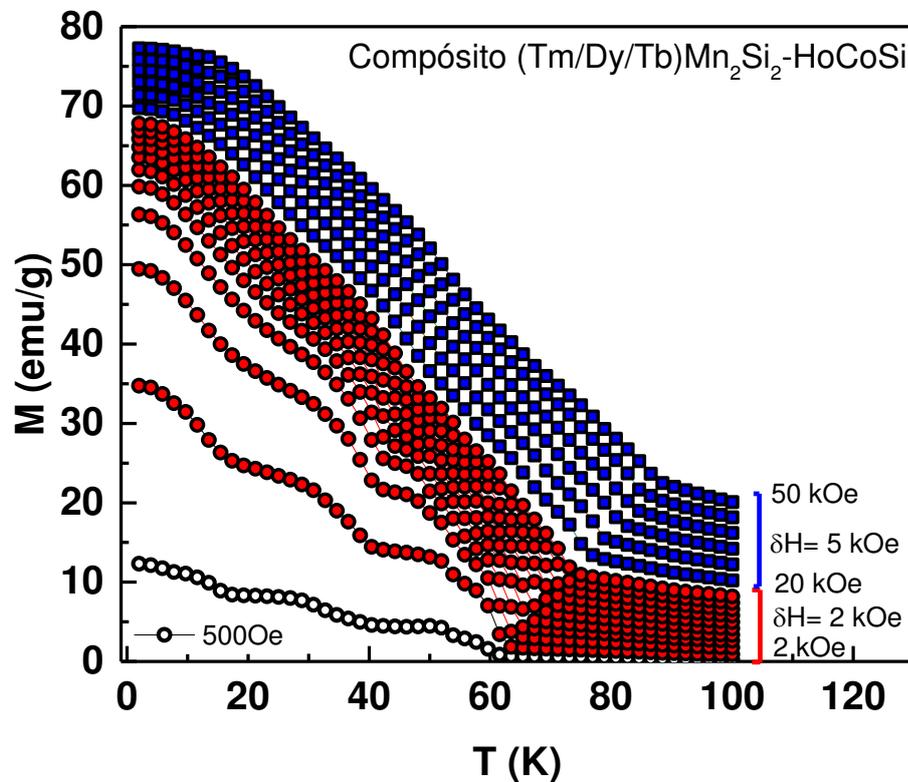


Figura 30 - Curvas de magnetização isocampo em função da temperatura para o compósito $(Tm/Dy/Tb)Mn_2Si_2-HoCoSi$, medidas no intervalo entre 2 K e 100 K.

A Figura 31 mostra curva de variação de entropia magnética, para $\Delta H = 50 kOe$, obtida experimentalmente para o compósito $(Tm/Dy/Tb)Mn_2Si_2-HoCoSi$ juntamente com a respectiva curva obtida com a simulação matemática usada para determinação da concentração deste, denominada de simulação I. Para efeito de comparação também mostramos a curva de $-\Delta S_M^{comp}$ simulada usando o modelo Chahine-Sancili⁷⁸, conforme descrito na seção 2.6, para a determinação da concentração de um compósito ideal, aqui denominada de simulação II.

Podemos observar que o perfil da curva experimental ficou bem próximo ao da simulação I. Uma pequena diferença na intensidade da curva em $T < 20 K$ possivelmente é atribuída a erro experimental na medida dos constituintes de menor composição. É importante notar que a curva obtida com a simulação I ficou muito próxima da curva obtida com a simulação II, mostrando que estas concentrações estão próximas da ideal segundo o modelo do

Chahine-Sancili⁷⁸. Os resultados do compósito (Tm/Dy/Tb)Mn₂Si₂-HoCoSi mostram uma variação de entropia magnética significativa em um amplo intervalo de temperatura, entre 5 K e 85 K, configurando assim um EMC tipo *table-like*.

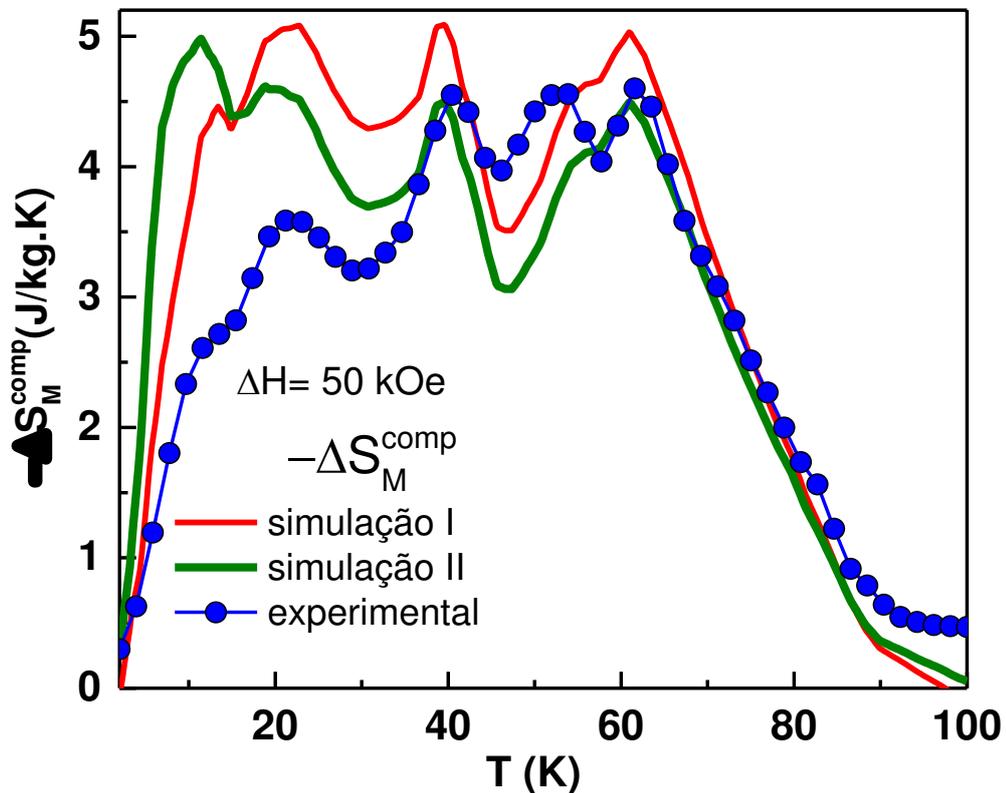


Figura 31 - Variação de entropia magnética do compósito (Tm/Dy/Tb)Mn₂Si₂-HoCoSi em função da temperatura. Os pontos correspondem aos dados experimentais, a simulação I foi realizada usando-se as curvas de $-\Delta S_M$ dos compostos que formam o compósito e a simulação II foi realizada usando o modelo do Chahine-Sancili⁷⁸.

A Figura 32 mostra a largura à meia altura do pico de $-\Delta S_{\text{mag}}$ (δT_{FWHM}) dos compostos RMn₂Si₂ (R= Tb, Dy e Tm) e do HoCoSi em função da variação de campo aplicado, comparando-se com δT_{FWHM} obtido com o compósito. Este parâmetro é importante, pois corresponde à faixa de trabalho para utilização do material magnetocalórico em um ciclo termomagnético. Podemos perceber que mesmo o composto TbMn₂Si₂ que apresentou o maior valor de $\delta T_{\text{FWHM}} \sim 26$ K em $\Delta H = 50$ kOe é bem menor que a respectiva faixa de trabalho ~ 66 K obtida para o compósito (Tm/Dy/Tb)Mn₂Si₂-HoCoSi.

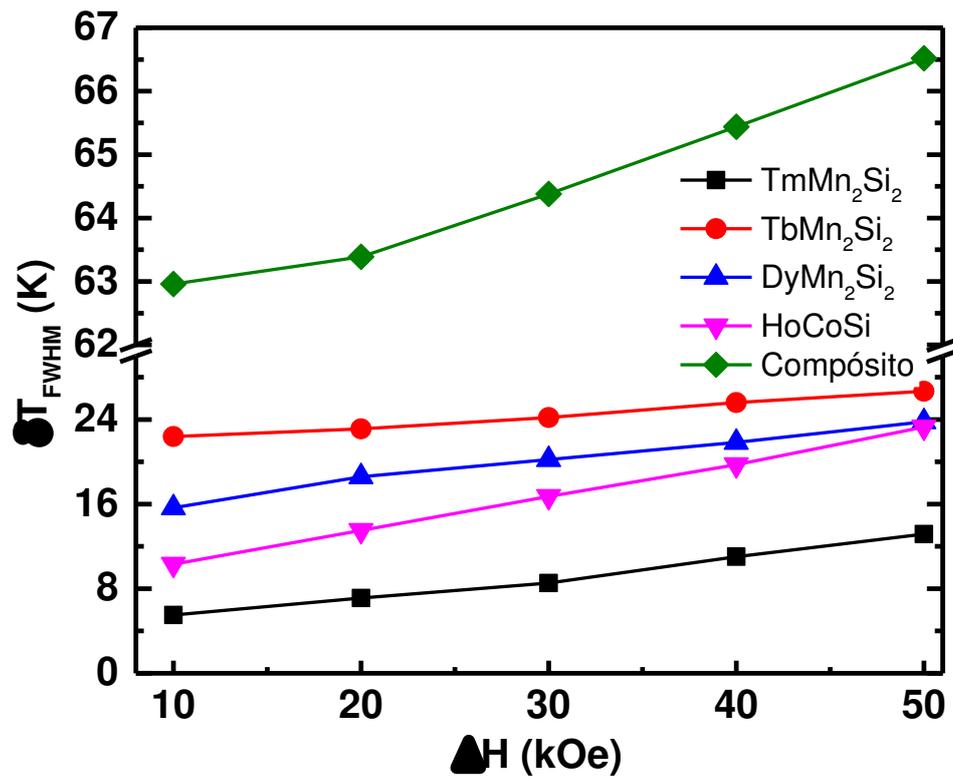


Figura 32 - Largura à meia altura do pico de $-\Delta S_M$ (δT_{FWHM}) obtida para os compostos RMn_2Si_2 (R= Tb, Dy e Tm) e $HoCoSi$ e para o compósito em função da variação de campo aplicado.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com o desenvolvimento deste trabalho foi possível sintetizar e investigar as propriedades físicas, estruturais e magnetocalóricas dos compostos intermetálicos policristalinos da série RMn_2Si_2 (R= Tm, Dy e Tb) e do composto $(\text{Tm/Dy/Tb})\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{-HoCoSi}$. Com a análise estrutural por difração de raios X e refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld verificou-se que as amostras RMn_2Si_2 (R= Tm, Dy e Tb) são iso-estruturais, apresentaram boa qualidade e os parâmetros de rede obtidos estão de acordo com o reportado na literatura. Observou-se um aumento no volume da célula unitária em função da terra rara inserido na matriz. Este resultado é consistente com o tamanho do íon magnético uma vez que o raio atômico varia na seguinte ordem $\text{Tb}(3,72 \text{ \AA}) > \text{Dy}(3,70 \text{ \AA}) > \text{Tm}(3,65 \text{ \AA})$.

Com o estudo das propriedades magnéticas foi possível observar uma transição de fase magnética de segunda ordem do estado paramagnético para o ferromagnético para o composto TmMn_2Si_2 em torno de $T_C = 5,2 \text{ K}$. Nenhuma histerese térmica e/ou magnética foi observada na vizinhança de T_C . Para o DyMn_2Si_2 e TbMn_2Si_2 observou-se a presença de transições múltiplas abaixo de 100K, quatro para o primeiro e duas para o segundo. Em ambos os compostos, as transições ferromagnéticas atribuídas ao ordenamento da sub-rede do terra rara são de primeira ordem, ou seja acompanhadas de variação no volume da célula unitária. Além disso, as medidas DSC nos compostos DyMn_2Si_2 e TbMn_2Si_2 mostraram que estes apresentam uma transição de fase em torno de 425 K e 444 K, respectivamente, relacionada ao acoplamento AFM na sub-rede do Mn.

Com as medidas do loop de histerese magnética foi possível caracterizar o efeito de EB para o composto DyMn_2Si_2 , em campos magnéticos superiores a 35 kOe, o qual foi atribuído a interações entre domínios AFM e FM presentes neste composto. Este efeito também é encontrado no composto TbMn_2Si_2 .

Ainda por meio das medidas magnéticas realizou-se um estudo das propriedades magnetocalóricas. O composto TmMn_2Si_2 apresentou um grande EMC em baixas temperaturas com curvas mais intensas de $-\Delta S_M$ comparada aos outros compostos deste estudo. Sendo que os valores máximos de $-\Delta S_M^{\text{máx}}$ e RC obtidos para esse composto foram 18,5 J/kg.K e 247,5 J/kg, respectivamente em $\Delta H = 50 \text{ kOe}$. Já os compostos DyMn_2Si_2 e TbMn_2Si_2 mostraram valores significativos de $-\Delta S_M^{\text{máx}}$ e RCP além de duas sucessivas transições de fase magnética, resultando em uma ampla janela de trabalho. Sendo que os valores máximos de $-\Delta S_M^{\text{máx}}$ e RC obtidos foram 8,2 J/kg.K e 124,6 J/kg para o DyMn_2Si_2 e 9,7 J/kg.K e 233,6 J/kg para o

TbMn₂Si₂. Além disso, o pico de $-\Delta S_M$ alargado mostra características de comportamento do tipo *table-like*. Os resultados interessantes obtidos para as amostras individuais motivou a preparação de um compósito utilizando combinações específicas de cada composto, juntamente com o HoCoSi, visando ampliar ainda mais o intervalo de máximo EMC. O $-\Delta S_M^{comp}$ obtido experimentalmente mostrou um resultado importante, já que foi possível obter um $-\Delta S_M$ da ordem de 4,6 J/kg.K em num intervalo de temperatura de ~ 80 K. Desta forma, a partir desses resultados podemos sugerir que os compostos individuais em estudo possuem propriedades interessantes para aplicação na refrigeração magnética em baixas temperaturas. Além disso, quando estes estão associados na forma de um compósito é possível obter uma grande ampliação na região de trabalho.

Como perspectivas para trabalhos futuros pretendemos:

- Verificar a dependência do campo de H_{EB} em diferentes temperaturas com intuito de obter o limite máximo onde será possível observar tal efeito para o composto DyMn₂Si₂;
- Investigar a influência da substituição química do Mn através da variação concentrações de Mn-Si (ou mesmo substituição do Mn por outro metal d) na estrutura magnética, nas transições de fase e no efeito magnetocalórico dos compostos RMn₂Si₂;
- Preparar nanopartículas dos compostos deste estudo utilizando a técnica de moagem mecânica com intuito de avaliar as mudanças nas propriedades físicas e magnetocalóricas em diferentes tamanhos de grãos.

6. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

- **dos REIS, D. C.;** da SILVA, L. M. Estudo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas de $TbMn_2Si_2$. 2014. (Apresentação de trabalho / Simpósio NUPFARQ).
- **dos REIS, D. C.;** da SILVA, L. M. Estudo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas de $TbMn_2Si_2$. 2014. (Apresentação de trabalho / SEMIC).
- **dos REIS, D.C.;** FRANÇA, E. L. T.; dos SANTOS, A. O.; COELHO, A. A.; da SILVA, L. M. Magnetic properties and magnetocaloric effect of $TbMn_2Si_2$ compound. 2015. (Apresentação de trabalho / XIV Sbpmat).
- **dos REIS, D. C.;** FRANÇA, E. L. T.; de PAULA, V. G.; dos SANTOS, A. O.; COELHO, A. A.; CARDOSO, L. P. ; da SILVA, L. M. Magnetic and magnetocaloric properties of $DyMn_2Si_2$ compound with multiple magnetic phase transition. 2016. (Artigo publicado / Journal of Magnetism and Magnetic Materials).
- **dos REIS, D. C.** Estudo das propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas de compostos intermetálicos nanoestruturado. 2016. (Estágio de curta duração / UNICAMP).

REFERÊNCIAS

- 1 BRÜCK, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 23, p. R381–R391, 2005.
- 2 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER., K. A. Jr. Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold? **International Journal of Refrigeration**, v. 29, n. 8, p. 1239–1249, 2006.
- 3 GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. **International Journal of Refrigeration**, v. 31, n. 6, p. 945–961, 2008.
- 4 REIS, M. Reinvenção da geladeira. **Scientific American**, p. 44–49, 2005.
- 5 ZHANG, H.; SHEN, B. G.; XU, Z. Y.; SHEN, J.; HU, F. X.; SUN, J. R.; LONG, Y. Large reversible magnetocaloric effects in ErFeSi compound under low magnetic field change around liquid hydrogen temperature. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 9, p. 2011–2015, 2013.
- 6 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of Gd₅(Si₂Ge₂). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 167, n. 3, p. L179–L184, 1997.
- 7 FUJIEDA, S.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K. Large magnetocaloric effect in La(Fe_xSi_{1-x}) itinerant-electron metamagnetic compounds. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 7, p. 1276, 2002.
- 8 WADA, H.; MORIKAWA, T.; TANIGUCHI, K.; SHIBATA, T.; YAMADA, Y.; AKSHIGE, Y. Giant magnetocaloric effect of MnAs_{1-x}Sb_x in the vicinity of first-order magnetic transition. **Physica B**, v. 328, p. 114–116, 2003.
- 9 GUPTA, S.; SURESH, K.G. Review on magnetic and related properties of RTX compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 618, p. 562–606, 2015.
- 10 NIKITIN, S. A.; OVTCHENKOVA, I. A.; MOROZIN, A. V. Magnetic properties of ternary scandium rare earth silicides and germanides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 345, p. 50–53, 2002.
- 11 KLOSEK, V.; VERNIÈRE, A.; OULADDIAF, B.; MALAMAN, B. Crystal and magnetic structures of the R(= Y , Dy – Tm)MnGe compounds. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 256, p. 69–92, 2003.
- 12 SILVA, L. M.; dos SANTOS, A. O.; COELHO, A. A.; CARDOSO, L. P. da Magnetic properties and magnetocaloric effect of the HoAgGa compound. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 162413, p. 1–4, 2013.
- 13 FRANÇA, E. L. T.; SANTOS, A. O.; COELHO, A. A.; SILVA, L.M. Magnetocaloric effect of the ternary Dy , Ho and Er platinum gallides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 401, p. 1088–1092, 2016.

- 14 JUN, Z.; SHEN, J.; QIANG, X.; LIU, Y.; CHUN, C.; FENG, J. 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.
- 15 JUN, Z.; SHEN, J.; QIN, X.; CHUN, C.; FENG, J. A giant reversible magnetocaloric effect in Ho_2PdSi_3 compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 618, p. 512–515, 2015.
- 16 WANG, F.; YUAN, F. Y.; WANG, J.; FENG, T.; HU, G. 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.
- 17 DAS, P. K.; BHATTACHARYYA, A.; KULKARNI, R.; DHAR, S. K.; THAMIZHAVEL, A. Anisotropic magnetic properties and giant magnetocaloric effect of single-crystal $PrSi$. **Physical Review B**, v. 89, n. 134418, p. 1–9, 2014.
- 18 ZHENG, X. Q.; CHEN, J.; SHEN, J.; ZHANG, H.; XU, Z. Y.; GAO, W. W.; WU, J. F.; HU, F. X.; SUN, J. R.; SHEN, B. G. Large refrigerant capacity of RGa ($R = Tb$ and Dy) compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 7, p. 07A917, 2012.
- 19 CHEN, J.; SHEN, B. G.; DONG, Q. Y.; HU, F. X.; SUN, J. R. Large reversible magnetocaloric effect caused by two successive magnetic transitions in $ErGa$ compound. **Applied Physics Letters**, v. 95, p. 1–46, 2009.
- 20 GAO, T.; QI, N.; ZHANG, Y.; ZHUO, T. Magnetic properties and large magnetocaloric effect in Laves phase metallic compound. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 568, p. 1–5, 2014.
- 21 GSCHNEIDNER, K. A. Jr.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, n. 6, p. 1479–1539, 2005.
- 22 von RANKE, P. J.; MOTA, M. A.; GRANGEIA, D. F.; CARVALHO, A. M. G.; GANDRA, F. C. G.; COELHO, A. A.; CALDAS, A.; de OLIVEIRA, N. A.; GAMA, S. Magnetocaloric effect in the RNi_5 ($R=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) series. **Physical Review B**, v. 70, n. 13, p. 134428, 2004.
- 23 KOLMAKOVA, N. P.; SIDORENKO, A. A.; LEVITIN, R. Z. Features of the magnetic properties of rare-earth intermetallides RMn_2Ge_2 (Review). **Low Temperature Physics**, v. 28, n. 8, p. 653, 2002.
- 24 KIRSTE, A.; LEVITIN, R. Z.; von ORTENBERG, M.; PLATONOV, V. V.; PUHLMANN, N.; SNEGIREV, V. V.; FILIPPOV, D. A.; TATSENKO, O.M. Induced Magnetic Phase Transitions in Rare-Earth Intermetallic Compounds RMn_2Ge_2 in Ultrastrong Magnetic Fields. **Physics of the Solid State**, v. 43, n. 9, p. 1731–1734, 2001.
- 25 KUDOU, K.; OKADA, S.; MORI, T.; IZUMI, K.; SHISHIDO, T.; TANAKA, T.; KANARI, H.; ROGL, P. Crystal growth and some properties of $REMn_2Si_2$ ($RE = Y, Tb, Dy, Ho$). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 358, n. 12, p. 182–187, 2003.
- 26 LI, L.; SAENSUNON, B.; HUTCHISON, W. D.; HUO, D.; NISHIMURA, K. Magnetic

properties and large reversible magnetocaloric effect in TmMn_2Si_2 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 582, n. 1, p. 670–673, 2014.

27 MAJI, B.; RAY, M. K.; SURESH, K. G.; BANERJEE, S. Large exchange bias and magnetocaloric effect in TbMn_2Si_2 . **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 21, p. 213913, 2014.

28 LI, L.; NISHIMURA, K.; HUTCHISON, W. D.; QIAN, Z.; HUO, D.; NAMIKI, T. Giant reversible magnetocaloric effect in ErMn_2Si_2 compound with a second order magnetic phase transition. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 15, p. 152403–4, 2012.

29 VENTURINIA, G; MALAMANA, B; RESSOUCHEB, E. Magnetic ordering in ternary RMn_2Ge_2 compounds (R = Tb , Ho , Er , Tm , Lu) from neutron diffraction study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 8388, n. 96, p. 139–150, 1996.

30 BLANCO, J. A.; GARNIER, A.; GIGNOUX, D.; SCHMITT, D. Magnetic properties of singlet ground states in RM_2X_2 compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275-277, p. 565–568, 1998.

31 ONODERA, H.; OHASHI, M.; YAMAUCHI, H.; YAMAGUCHI, Y. Magnetic phases in DyMn_2Si_2 compound studied by ^{161}Dy Mossbauer spectroscopy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 109, p. 249–259, 1992.

32 SIL, D.; ONO, T.; ONODERA, H.; OHASHI, M.; YAMAUCHI, H.; YAMAGUCHI, Y. Magnetic properties in intermetallic compounds $\text{DyMn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($0 < x < 1$). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 123, p. 133–140, 1993.

33 BERKOWITZ, A. E.; TAKANO, K. Exchange anisotropy — a review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1-3, p. 552–570, 1999.

34 KIWI, M. Exchange bias theory. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 234, n. 3, p. 584–595, 2001.

35 NOGUÈS, J.; SCHULLER, I. K. Exchange bias. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, n. 2, p. 203–232, 1999.

36 MEIKLEJOHN, W.; BEAN, C. New Magnetic Anisotropy. **Physical Review**, v. 105, n. 3, p. 904–913, 1957.

37 WELTER, R.; VENTURINI, G.; MALAMAN, B. Structural and magnetic properties of the ThCr_2Si_2 -type PrNi_2Si_2 , PrNi_2Ge_2 , NdNi_2Si_2 and NdNi_2Ge_2 compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 329, p. 69–75, 2001.

38 SZYTULA, A.; LECIEJEWICZ, J. **Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics**. Lodon: 1994.

39 SZYTULA, A.; SZOTT, I. Magnetic properties of ternary RMn_2Si_2 and RMn_2Ge_2 compounds. **Solid State Communications**, v. 40, p. 199–202, 1981.

40 SZYTULA, A. Magnetic properties of 1:2:2 rare-earth and actinide intermetallics. **Journal**

of Alloys and Compounds, v. 181, p. 123–134, 1992.

41 Hutchings, M.T. Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric field. **Solid State Physics**, v. 16, p. 227–273, 1964.

42 GREEDAN, J. E.; RAO, V. U. S. An analysis of the rare earth contribution to the magnetic anisotropy in RCO_5 and R_2CO_{17} compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 387–395, 1973.

43 HORN, S.; HOLLAND MORITZ, E.; LOEWENHAUPT, M. Magnetic neutron scattering and crystal-field states in CeCu_2Si_2 . **Physical Review B**, v. 23, n. 7, p. 3171–3176, 1981.

44 HASHIMOTO, T.; NUMASAWA, T.; SHINO, M.; OKADA, T. Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 K to room temperature: the ferromagnetic refrigerants. **Cryogenics**, v. 21, n. 11, p. 647–653, 1981.

45 LANGEVIN, M.P. Magnétique et théorie des électrons. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 8, p. 70–127, 1905.

46 WEISS, P.; PICARD, A. Le phénomène magnétocalorique. **J. Phys. Theor. Appl.**, v. 7, p. 103–109, 1917.

47 BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 8, p. 3673–3680, 1976.

48 BRÜCK, E.; TEGUS, O.; THANH, D. T. C.; BUSCHOW, K.H.J. Magnetocaloric refrigeration near room temperature (invited). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, p. 2793–2799, 2007.

49 OLIVEIRA, N. A.; von RANKE, P. J.; TROPER, A. de Magnetocaloric and barocaloric effects: Theoretical description and trends. **International Journal of Refrigeration**, v. 37, p. 237–248, 2014.

50 GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V.K. Magnetic refrigeration materials (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 5365, 1999.

51 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. 4494–4497, 1997.

52 PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V.K. The giant magnetocaloric effect between 190 and 300K in the $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ alloys for $1.4 \leq x \leq 2.2$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 267, n. 1, p. 60–68, 2003.

53 PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. The giant magnetocaloric effect of optimally prepared $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 8, p. 4722–4728, 2003.

54 BURRIEL, R.; TOCADO, L.; PALACIOS, E.; TOHEI, T.; WADA, H. Direct measurement of the magnetocaloric effect in $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290-291, p. 715–718, 2005.

- 55 SHEN, J.; LI, Y. X.; HU, F. X.; SUN, J. R. Effect of substitution of Co for Fe on the magnetic hysteresis loss and the refrigerant capacity in the $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 7, p. 07A901, 2009.
- 56 GAMA, S.; COELHO, A. A.; de CAMPOS, A.; MAGNUS, A.; CARVALHO, G.; GANDRA, F. C. G. Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 23, p. 3–6, 2004.
- 57 WADA, H.; ASANO, T.; ILYN, M.; TISHIN, A.M. Direct measurements of magnetocaloric effects of $\text{Mn}_{1+\delta}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, p. 2811–2812, 2007.
- 58 CAMPOS, A.; ROCCO, D. L.; CARVALHO, A. M. G.; CARON, L.; COELHO, A. A.; GAMA, S.; da SILVA, L. M.; GANDRA, F. C. G.; dos SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P.; von RANKE, P. J.; de OLIVEIRA, N. A. de Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{As}$. **Nature materials**, v. 5, n. 10, p. 802–4, 2006.
- 59 LIU, J.; GOTTSCHALL, T.; SKOKOV, K. P.; MOORE, J. D.; GUTFLEISCH, O. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. **Nature materials**, v. 11, n. 7, p. 620–6, 2012.
- 60 MAÑOSA, Lluís; GONZÁLEZ-ALONSO, David; PLANES, Antoni; BONNOT, Erell; BARRIO, Maria; TAMARIT, Josep-lluís; AKSOY, Seda; ACET, M. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni – Mn – In magnetic shape-memory alloy. **Nature materials**, v. 9, n. April, p. 478–481, 2010.
- 61 GAUTAM, B. R.; DUBENKO, I.; MABON, J. C.; STADLER, S.; ALI, N. Effect of small changes in Mn concentration on phase transition temperatures and magnetic entropy variations in $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ Heusler alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1-2, p. 35–39, 2009.
- 62 SHIRRON, P. J. Applications of the magnetocaloric effect in single-stage, multi-stage and continuous adiabatic demagnetization refrigerators. **Cryogenics**, v. 62, p. 130–139, 2014.
- 63 BALLI, M.; FRUCHART, D.; GIGNOUX, D. The influence of gadolinium on magnetism and magnetocaloric properties of HoCo_2 alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 455, n. 1-2, p. 73–76, 2008.
- 64 SILVA, L. M.; dos REIS, R. D.; GANDRA, F. G.; dos SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P. da Study of the magnetic and calorimetric properties of $(\text{U}_{1-x}\text{R}_x)\text{Cu}_5\text{Al}$ (R = La and Y). **Physica B: Condensed Matter**, v. 404, n. 19, p. 3176–3178, 2009.
- 65 DUC, N. H.; ANH, D. T. K. Magnetocaloric effects in RCO_2 compounds. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 242-245, p. 873–875, 2002.
- 66 DUC, N. H.; KIM ANH, D. T.; BROMMER, P.E. Metamagnetism, giant magnetoresistance and magnetocaloric effects in RCO_2 -based compounds in the vicinity of the Curie temperature. **Physica B: Condensed Matter**, v. 319, n. 1-4, p. 1–8, 2002.

- 67 de PAULA, V. G.; SILVA, L. M.; SANTOS, A. O.; LANG, R.; OTUBO, L.; COELHO, A. A.; CARDOSO, L. P. Magnetocaloric effect and evidence of superparamagnetism in GdAl₂ nanocrystallites : A magnetic-structural correlation. **Physical Review B**, v. 094427, p. 1–9, 2016.
- 68 von RANKE, P. J.; de OLIVEIRA, I. G.; GUIMARÃES, A. P.; da SILVA, X. A. Anomaly in the magnetocaloric effect in the intermetallic compound DyAl₂. **Physical Review B**, v. 61, n. 1, p. 447–450, 2000.
- 69 CHEN, J.; SHEN, B. G.; DONG, Q. Y.; HU, F. X.; SUN, J. R. Giant reversible magnetocaloric effect in metamagnetic HoCuSi compound. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 15, p. 152501.1–152501.3, 2010.
- 70 MO, Z. J.; SHEN, J.; YAN, L. Q.; GAO, X. Q.; WANG, L. C.; TANG, C. C.; WU, J. F.; SUN, J.; SHEN, B.G. Magnetic properties and magnetocaloric effect in the RCu₂Si₂ and RCu₂Ge₂ (R = Ho, Er) compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 7, p. 073905, 2014.
- 71 FU, H.; MA, Z.; ZHANG, X. J.; WANG, D. H.; TENG, B. H. Table-like magnetocaloric effect in the Gd-Co-Al alloys with multi-phase structure. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 7, p. 072401, 2014.
- 72 LI, L.; HUTCHISON, W. D.; HUO, D.; NAMIKI, T.; QIAN, Z.; NISHIMURA, K. Low-field giant reversible magnetocaloric effect in intermetallic compound ErCr₂Si₂. **Scripta Materialia**, v. 67, n. 3, p. 237–240, 2012.
- 73 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 1, p. 565, 1999.
- 74 LASHLEY, J. C.; HUNDLEY, M. F.; MIGLIORI, A.; SARRAO, J. L.; PAGLIUSO, P. G.; DARLING, T. W.; JAIME, M.; COOLEY, J. C.; HULTS, W. L.; MORALES, L.; THOMA, D. J.; SMITH, J. L.; BOERIO-GOATES, J.; WOODFIELD, B. F.; STEWART, G. R.; FISHER, R. A.; PHILIPS, N. E. Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system. **Cryogenics**, v. 43, n. 6, p. 369–378, 2003.
- 75 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Jr. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1-3, p. 44–56, 1999.
- 76 CASANOVA, F.; BATLLE, X.; LABARTA, A.; MARCOS, J.; MAÑOSA, L.; PLANES, A. Change in entropy at a first-order magnetoelastic phase transition: Case study of Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄ giant magnetocaloric alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 8313–8315, 2003.
- 77 GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. Magnetocaloric materials. **Annual Reviews Materials Scienc**, v. 30, n. 1, p. 387–429, 2000.
- 78 SMAILI, A.; CHAHINE, R. Composite magnetic refrigerants for an Ericsson cycle: new method of selection using a numerical approach. **Advances in Cryogenic Engineering**, v. 42, p. 445–450, 1996.

- 79 TOBY, B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.
- 80 KLEINER, R.; KOELLE, D.; LUDWIG, F.; CLARKE, J. Superconducting quantum interference devices: State of the art and applications. **Proceedings of the IEEE**, v. 92, n. 10, p. 1534–1548, 2004.
- 81 DIN, M. F. M.; WANG, J. L.; CAMPBELLI, S. J.; ZENG, R.; HUTCHISON, W. D.; AVDEEV, M.; KENNEDY, S. J.; DOU, S. X. Magnetic properties and magnetocaloric effect of $\text{NdMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Si}_2$ compounds. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, p. 445002, 2013.
- 82 SEMITELOU, I. P. A two-phase magnetic structure of DySi_2 . v. 267, p. 42–45, 2003.
- 83 NIRMALA, R.; SANKARANARAYANA, V.; SETHUPATHI, K.; MOROZKIN, A. V. Magnetism and electronic transport in $\text{R}_2\text{Mn}_3\text{Si}_5$ (R= Dy, Ho and Er) compounds. v. 325, p. 37–41, 2001.
- 84 ROSSI, D.; MARAZZA, R.; MAZZONE, D.; FERRO, R. Lattice parameters of RMn_2Si_2 and RMn_2Ge_2 compounds. **Journal of the Less Common Metals**, v. 59, p. 79–83, 1978.
- 85 SHINGEOKA, T.; FUJII, H.; FUJIWARA, K.; YAGASAKI, K.; OKAMOTO, T. Magnetic properties of RMn_2Ge_2 single crystal compounds (R=heavy rare earth). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 34, p. 209–210, 1983.
- 86 LI, G.; WANG, J.; CHENG, Z.; REN, Q.; FANG, C.; DOU, S. Large entropy change accompanying two successive magnetic phase transitions in TbMn_2Si_2 for magnetic refrigeration. **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 18, p. 182405, 2015.
- 87 OHASHI, M.; ONODERA, H.; ONO, T.; ANDOW, T.; FUNAHASHI, S.; YAMAUCHI, H.; KOBAYASHI, H. Magnetic order in the competing interaction state of ternary intermetallics DyMn_2Si_2 and DyMn_2Ge_2 . **Proceedings of Fifth International Symposium on Advance Nuclear Energy Research**, p. 404–409, 1993.
- 88 KOLENDA, M.; LECIEJEWICZ, J.; SZYTULA, A.; STTISSER, N.; TOMKOWICZ, Z. Magnetic transition in TbMn_2Si_2 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 241, p. 100–102, 1996.
- 89 ZENG, H.; KUANG, C.; ZHANG, J.; YUE, M. Magnetocaloric effect of $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ alloys in low magnetic field. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, n. 4, p. 825–828, 2011.
- 90 WLODARCZYK, P.; HAWELEK, L.; ZACKIEWICZ, P.; REBEDA, T. R.; CHROBAK, A.; KAMINSKA, M.; KOLANO B. A.; SZADE, J. Characterization of magnetocaloric effect, magnetic ordering and electronic structure in the $\text{GdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ intermetallic compounds. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 273–278, 2015.
- 91 MO, Z. J.; SHEN, J.; YAN, L. Q.; TANG, C. C.; HE, X. N.; ZHENG, X.; WU, J. F.; SUN, J. R.; SHEN, B. G. Magnetic properties and magnetocaloric effect in the $\text{HoNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{In}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.4$) intermetallic compounds. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 354, p. 49–53, 2014.

- 92 ZHANG, H.; XU, Z. Y.; ZHENG, X. Q.; SHEN, J.; HU, F. X.; SUN, J. R.; SHEN, B. G. Magnetic properties and magnetocaloric effects in $\text{Gd}_{1-x}\text{Ho}_x\text{NiIn}$ intermetallic compounds. **Solid State Communications**, v. 152, n. 18, p. 1734–1738, 2012.
- 93 PANDA, J.; SAHA, S. N.; NATH, T. K. Critical behavior and magnetocaloric effect in $\text{Co}_{50-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_{25}\text{Al}_{25}$ ($x=0$ and 5) full Heusler alloy system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 930–938, 2015.
- 94 ENTEL, P.; SOKOLOVSKIY, V. V.; BUCHELNIKOV, V. D.; OGURA, M.; GRUNER, M. E.; GRUNEBOLHM, A.; COMTESSE, D.; AKAIA, H. The metamagnetic behavior and giant inverse magnetocaloric effect in Ni–Co–Mn–(Ga, In, Sn) Heusler alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 385, p. 193–197, 2015.
- 95 CABALLERO-FLORES, R.; GONZÁLEZ-LEGARRETA, L. R.; SÁNCHEZ, T.; PRIDA, V. M.; ESCODA, L.; SUÑOL, J. J.; BATDALOV, A. B.; ALIEV, A. M.; KOLEDV, V. V.; SHAVROV, V. G.; HERNANDO, B. Magnetocaloric effect, magnetostructural and magnetic phase transformations in $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{13.2}$ Heusler alloy ribbons. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 629, n. 629, p. 332–342, 2015.
- 96 GUPTA, S.; SURESH, K.G. Observation of giant magnetocaloric effect in HoCoSi. **Materials Letters**, v. 113, p. 195–197, 2013.