

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

EMANOEL LAURERTAN TAVARES FRANÇA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
MAGNETOCALÓRICAS NOS COMPOSTOS $R\text{PtGa}$ ($R = \text{Dy, Ho e Er}$) E
 HoTSi ($T = \text{Mn, Co e Cu}$)**

Imperatriz, 2015.

EMANOEL LAURERTAN TAVARES FRANÇA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
MAGNETOCALÓRICAS NOS COMPOSTOS $R\text{PtGa}$ ($R = \text{Dy, Ho e Er}$) E
 HoTSi ($T = \text{Mn, Co e Cu}$)**

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, 2015.

EMANOEL LAURERTAN TAVARES FRANÇA

**Estudo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas nos compostos
RPtGa (R = Dy, Ho e Er) e HoTSi (T = Mn, Co e Cu)**

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. Rafael Mendonça Almeida
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA

Aprovada em: 10 / 07 / 2015

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

Alessandra Saraiva de Sousa
Bibliotecária CRB 13/505

França, Emanuel Laurertan Tavares

Estudo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas nos compostos RPtGa (R=Dy, Ho e Er) E HoTSi (T= Mn, Co e Cu) / Emanuel Laurertan Tavares França - Imperatriz, 2015.

72f.

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

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia de Imperatriz Maranhão (CCSST) / Universidade Federal do Maranhão (UFMA), 2015.

1. Propriedades magnéticas. 2. Efeitos magnetocalórico. 3. Compostos intermetálicos. I. Título.

CDU 621.315.1
F814e

DEDICO:

À minha esposa Janecilda e meus pais João Tavares e Nilza Tavares, pelo amor, confiança e todo apoio dedicado.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Metálicos (LMM) da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais-UPCM/Centro de Ciência Sociais Saúde e Tecnologia-CCSST/Universidade Federal do Maranhão-UFMA, com o apoio financeiro da CAPES, CNPq e da FAPEMA.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Profa. Dr. Luzeli Moreira da Silva pelo apoio ao desenvolvimento deste trabalho, pelos incentivos, discussões de resultados e sugestões.

À profa. Dra. Ana Angélica Mathias Macêdo e ao Prof. Msc. Laecio Nobre Macêdo por serem meus primeiros orientadores e por me darem o prazer de conhecer o gostinho que é a pesquisa, bem como, por me acolherem na residência deles; aos dois, minha eterna gratidão.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos e ao companheiro de pós-graduação Geanso Miranda de Moura, pela colaboração com a análise por difração de raios X.

Ao Dr. Adelino de Aguiar Coelho e ao Vinícius Gomes de Paula, por realizarem as medidas de magnetização e calor específico na UNICAMP.

Aos colegas do mestrado em Ciência dos Materiais, em especial a Edson Carvalho da Paz, Geanso Miranda de Moura, Glauco Hebert Almeida Melo, Jailton Romão Viana, Jhonatam de Oliveira Carvalho, Jose Leal Rodrigues, Julieth Daiane Marques Dias, Lídia Raquel Correia de Aquino, Renato Inácio Matos e Sérgio Alves de Azevedo, pela ajuda, amizade e apoio durante o mestrado.

Aos colegas Jhom Leyven, Fernanda, Delcicleide, Mayanny e Jessica pela ajuda, amizade e apoio durante a execução deste trabalho.

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

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos um estudo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas dos compostos das séries RPtGa (R = Dy, Ho e Er) e HoTSi (T = Mn, Co e Cu). Medidas de difração de raios X e o refinamento Rietveld dos difratogramas comprovaram que as amostras apresentam a fase cristalográfica. Medidas de magnetização mostram que os compostos da série RPtGa apresentam ordenamento antiferromagnético com temperatura de Néel (T_N) em torno de 15 K, 6,3 K e 4 K para R = Dy, Ho e Er, respectivamente. Os compostos HoMnSi e HoCuSi apresentam ordenamento antiferromagnético em $T_N = 15$ K e 7 K, respectivamente, enquanto HoCoSi ordena-se ferromagneticamente em 15 K. A aplicação de campo magnético externo induz transições metamagnéticas nesses materiais (exceto no HoCuSi) abaixo de T_N . Porém, os valores do momento magnético em $T = 2$ K e $H = 50$ kOe é menor que os respectivos valores do momento efetivo do íon magnético na matriz metálica (μ_{eff}), indicando que nem todos os spins estão orientados com o campo. Em todos os compostos estudados, observou-se um pico alargado nas curvas de variação isotérmica da entropia ($-\Delta S_M$) associado com a transição magnética. Efeito magnetocalórico (EMC) negativo, foi observado para as amostras RPtGa e HoMnSi, devido ao ordenamento antiferromagnético. Valores significativos de $-\Delta S_M$ e da variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) foram obtidos em uma região relativamente ampla de temperatura (~ 15 K), evidenciando características de um comportamento tipo “*table-like*” no composto HoPtGa. Os valores máximos de $-\Delta S_M$ e o poder de resfriamento relativo (RCP) obtidos para HoCoSi ($-\Delta_M^{\text{máx}} = 20,4$ e RCP = 475,14 J/kg) e HoCuSi ($-\Delta_M^{\text{máx}} = 31,2$ J/kgK e RCP = 592,18 J/kg) em $\Delta H = 50$ kOe, sugerem que estes compostos pertencem a classe dos materiais magnéticos com EMC gigante. Os valores máximos de ΔT_{ad} obtidos para os compostos RPtGa são comparáveis ou até maiores que os obtidos para outros compostos da família RTX reportados na literatura, no mesmo intervalo de temperatura. Além disso, as propriedades magnetocalóricas observadas, tais como EMC tipo “*table-like*” e EMC gigante, sem perdas por histerese, indicam que os compostos estudados neste trabalho possuem propriedades magnetocalóricas interessantes para a aplicação como material refrigerante em temperaturas criogênicas ($T < 20$ K).

Palavras-chaves: propriedades magnéticas, efeito magnetocalórico, compostos intermetálicos.

ABSTRACT

Magnetic and magnetocaloric properties of RPtGa (R = Dy, Ho e Er) and HoTSi (T = Mn, Co e Cu) compound have been studied. The samples crystallographic phase was confirmed by X-ray diffraction and Rietveld refinement analysis. Magnetization analysis show that RPtGa compounds exhibit antiferromagnetic ordering, with Néel temperature (T_N) around 15 K, 6,3 K and 4 K for R = Dy, Ho and Er, respectively. HoMnSi and HoCuSi compounds present antiferromagnetic ordering at $T_N = 15$ K and 7 K, respectively, while HoCoSi shows ferromagnetic ordering around 15 K. The external magnetic field application induces metamagnetic transitions in these materials (except for HoCuSi) below T_N . However, the magnetic moment at $T = 2$ K and $H = 50$ kOe is smaller than the respective effective magnetic moment values in the metallic matrix (μ_{eff}), indicating that not all spins are aligned with external applied field. A large peak in the isothermal entropy change ($-\Delta S_M$) curves, associated with the magnetic transition, is observed for all studied compounds. Negative magnetocaloric effect (MCE) was observed for RPtGa and HoMnSi samples due to antiferromagnetic ordering. Significant values of $-\Delta S_M$ and adiabatic temperature change (ΔT_{ad}) were obtained in a relatively large temperature range (~ 15 K) for HoPtGa compound, evidencing a table like behavior. The maximum values of $-\Delta S_M$ and the relative cooling power (RCP) obtained were 20.4 J/kgK and 475.14 J/kg for HoCoSi, and 31.2 J/kgK and 592.18 J/kg for HoCuSi, respectively, at $\Delta H = 50$ kOe, which suggest that these compounds belongs to a magnetic materials class with giant MCE. The RPtGa maximum values of ΔT_{ad} obtained in this work were comparable or even bigger than the respective values reported in literature for others RTX compounds, in the same temperature range. Furthermore, the observed magnetocaloric properties such as table like behavior and giant MCE without hysteresis losses, indicate that the compounds studies in this work present interesting magnetocaloric properties for application as refrigerant material in cryogenic temperatures ($T < 20$ K).

Keywords: magnetic properties, magnetocaloric effect, intermetallic compounds.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- (a) Curvas de magnetização isotérmica. (b) Curvas de magnetização isocampo.17
- Figura 2- Diagrama de Entropia vs Temperatura mostrando os parâmetros que caracterizam o EMC. A seta vertical mostra a mudança isotérmica da entropia e a seta horizontal mostra a mudança adiabática da temperatura, o *inset* da figura mostra o formato de uma curva de ΔS_M ou ΔT_{ad} típica de um material ferromagnético.....19
- Figura 3 – (a) Susceptibilidade de um material paramagnético. (b) Susceptibilidade de um material ferromagnético, mostrando a saturação da magnetização abaixo de T_C . (c) Susceptibilidade de um material antiferromagnético (isotrópico), onde vemos a queda da magnetização após T_N . Observa-se, pela curva em vermelho, o inverso da susceptibilidade, que acima de transição apresenta um comportamento linear com a temperatura^[71].24
- Figura 4 - Tabela periódica, apresentando destacados em verde os elementos terras-raras.25
- Figura 5 - (a) Imagem do forno de arco-voltaico utilizado para preparação das amostras, (b) Compartimento onde as amostras são fundidas, (c) Interior do forno, onde a seta amarela indica o cadinho e seta vermelha, a ponta de tungstênio.....29
- Figura 6 - Forno resistivo da EDG Equipamentos onde as amostras foram tratadas termicamente.30
- Figura 7 - Difratorômetro Rigaku modelo miniflex II.....31
- Figura 8 - (a) Foto da vista frontal do sistema de medidas de calorimetria. (b) Desenho representando a parte inferior do substrato, onde os números 1, 2 e 3 representam o resistor, sensor de temperatura e contatos elétricos, respectivamente.....34
- Figura 9 - Difratogramas de raios X obtido para as amostras da série RPtGa (pontos), com R = (a) Dy, (b) Ho e (c) Er. O espectro foi calculado usando o método Rietveld (linha em vermelho). A diferença entre os espectros experimental e o calculado é mostrada na curva em azul.....37
- Figura 10 - Magnetização em função da temperatura para a amostra resfriada a campo nulo (ZFC) e amostra resfriada com campo (FCW), para os compostos RPtGa em $H = 10$ kOe. O detalhe mostra as respectivas curvas medidas em $H = 500$ Oe.39
- Figura 11 - Inverso da susceptibilidade em função de T para as amostras RPtGa (pontos). As linhas contínuas representam um ajuste dos dados usando a lei de Curie.....40
- Figura 12 - Magnetização em função do campo magnético externo aplicado em 2 K.....41
- Figura 13 - Curvas de magnetização em função do campo magnético para (a) DyPtGa, (b) HoPtGa e (c) ErPtGa, obtidas no intervalo de temperaturas entre 2 a 42 K.....42
- Figura 14 - Variação isotérmica da entropia, $-\Delta S_M$, em função da temperatura para (a) DyPtGa, (b) HoPtGa e (c) ErPtGa em diferentes variações de campo magnético.44
- Figura 15 - (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$) e (b) do poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo aplicada.45

- Figura 16 - Curvas de calor específico em função da temperatura: (a) DyPtGa, (b) HoPtGa e (c) ErPtGa em $H = 0$ e 50 kOe. Nos detalhes, encontram-se as respectivas curvas de entropia....46
- Figura 17- Variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) obtida para DyPtGa, HoPtGa e ErPtGa em $\Delta H = 50$ kOe.47
- Figura 18 - Resumo das propriedades magnetocalóricas dos compostos da série RPtGa em função das propriedades magnéticas do íon.48
- Figura 19- Célula unitária dos compostos (a) HoCuSi e (b) HoTSi com $T = \text{Mn}$ e Cu.49
- Figura 20 - Difractogramas de raios X obtido para as amostras da série HoTSi (pontos), com (a) $T = \text{Mn}$, (b) Co e (c) Cu. O espectro calculado usando o método Rietveld é apresentado linha em vermelho. A diferença entre os espectros experimental e o calculado é mostrada em linha azul.....50
- Figura 21 - Susceptibilidade magnética (M/H) em função da temperatura para a amostra de HoMnSi em $H = 100$ Oe, 2 kOe e 10 kOe. O detalhe mostra o inverso da susceptibilidade (pontos) e ajuste linear usando a lei de Curie-Weiss.52
- Figura 22 - Susceptibilidade magnética, χ , em função da temperatura (escala da esquerda) em $H = 500$ Oe para a amostra de HoCoSi. Na escala à direita, inverso susceptibilidade com ajuste linear usando a Lei de Curie para a amostra HoCoSi, obtidos em $H = 500$ Oe. Nos detalhes, derivada de χ (a) em relação a temperatura, indicando T_C e respectivas curvas de χ (b) mostrando a região da transição em detalhe.53
- Figura 23 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura (escala da esquerda) em $H = 500$ Oe para a amostra de HoCuSi. Na escala à direita, inverso da susceptibilidade com ajuste linear usando a lei de Curie. No detalhe χ vs T na região de 0 K-20 K.54
- Figura 24- Magnetização em função do campo magnético externo aplicado em 2 K.55
- Figura 25 – (a) Curvas de magnetização isocampo obtidas para HoMnSi, (b) HoCoSi em diversos campos magnéticos (0,1 kOe – 50 kOe).56
- Figura 26 – As curvas isotérmica de magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras (a) HoMnSi, (b) HoCoSi e (c) HoCuSi em diferentes temperaturas.57
- Figura 27 - Gráficos de Arrott (M^2 em função de H/M) das amostras (a) HoCoSi e (b) HoCuSi, para algumas temperaturas em torno da transição de fase magnética.59
- Figura 28 - Variação isotérmica da entropia ($-\Delta S_M$), obtida para as amostras (a) HoMnSi, (b) HoCoSi e (c) HoCuSi (c), em variações de campo magnético de até 50 kOe.60
- Figura 29 - (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$) e (b) poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo aplicado para as amostras HoTSi ($T = \text{Mn}$, Co e Cu).61

SUMÁRIO

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
1 INTRODUÇÃO	11
1.1 MATERIAIS MAGNETOCALÓRICOS.....	12
2 TEORIA	16
2.1 TERMODINÂMICA DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO	16
2.2 CAPACIDADE REFRIGERANTE.....	20
2.3 MAGNETISMO DA MATÉRIA	21
2.3.1 Diamagnetismo	21
2.3.2 Paramagnetismo.....	22
2.3.3 Ferromagnetismo e antiferromagnetismo	23
2.4 MAGNETISMO NAS TERRAS-RARAS	25
2.5 CAMPO CRISTALINO	27
3 EXPERIMENTAL	29
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	29
3.2 CARACTERIZAÇÕES DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS	30
3.2.1 Difração de raios X.....	30
3.2.2 Refinamento de estrutura pelo método Rietveld.....	31
3.3 MAGNETIZAÇÃO	32
3.4 CALOR ESPECÍFICO	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 SÉRIE RPtGa (R = Dy, Ho e Er).....	36
4.1.1 Difração de Raios X.....	36
4.1.2 Magnetização	38
4.1.3 Calor específico	45
4.2 SÉRIE HoTSi (T = Mn, Co e Cu).....	48
4.2.1 Difração de Raios X.....	48
4.2.2 Magnetização	51
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	62
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Nossa sociedade é altamente dependente da tecnologia de resfriamento, e a ausência dos processos de refrigeração existentes atualmente inviabilizaria o desenvolvimento de diversas áreas. Os avanços em algumas áreas da medicina seriam impossíveis, a oferta de alimentos ainda seria sazonal e limitada a itens não-perecíveis produzidos localmente e condições de vida termicamente confortáveis seriam impossíveis causando superpopulação em áreas com climas moderados.

A refrigeração moderna é quase inteiramente baseada em um ciclo de refrigeração de compressão/expansão de gases e atualmente já está perto do seu limite fundamental da eficiência energética. Em função disso, é necessário a previsão e planejamento de melhorias neste setor. Além disso, alguns líquidos utilizados como refrigerantes são produtos químicos perigosos, enquanto outros, quando eventualmente escapam para o meio ambiente contribuem para a deterioração da camada de ozônio e o aquecimento global. A preocupação com o aquecimento global e a consequente busca por tecnologias que não prejudiquem o meio ambiente têm sido, particularmente, dirigida para processos de refrigeração [1].

O efeito magnetocalórico (EMC) é um fenômeno termomagnético caracterizado por uma mudança na temperatura de um material magnético quando este é colocado ou retirado da influência de um campo magnético. O EMC é intrínseco a todos os materiais magnéticos, sendo mais intenso nas vizinhanças de transições de fase magnéticas, especialmente as de primeira ordem, pois, neste caso, as variações de entropia são mais intensas.

O desenvolvimento de uma nova tecnologia de refrigeração baseada no efeito magnetocalórico fez surgir a refrigeração magnética (RM), que poderá ser o futuro da tecnologia de arrefecimento, devido à maior eficiência energética e menor impacto ambiental que a refrigeração de compressão de gás convencional CGC^[2-5].

Os refrigeradores magnéticos possuem eficiência de resfriamento mais elevada, visto que a RM pode alcançar faixas de 30-60% de eficiência do ciclo de Carnot, além de permitir o desenvolvimento de produtos portáteis alimentados por bateria, porque utilizam substâncias sólidas. Assim os refrigeradores magnéticos podem ser compactos e ecologicamente corretos por fazerem uso de substâncias sólidas não tóxicas e que contribuem para a degradação da camada de ozônio^[2,4].

Diante dessas e de outras vantagens a RM tem sido intensamente estudada na busca de novos materiais adequados para essa aplicação. Principalmente, ligas intermetálicas que apresentem uma transição magnética próxima da temperatura ambiente^[6-9]. No entanto,

materiais com transição em baixas temperaturas também têm sido estudados visando aplicações em temperaturas criogênicas. É importante mencionar que a RM é também uma tecnologia promissora para utilização em refrigeradores industriais e comerciais, como: condicionadores de ar de grande e pequeno porte, bombas de calor^[2,4], liquefação de gases^[10-12] etc.

Os materiais magnéticos voltados para aplicação em RM são caracterizados em geral por duas propriedades intrínsecas, a saber: variação de entropia magnética ($-\Delta S_M$) e variação de temperatura adiabática (ΔT_{ad}) induzidas por uma variação do campo magnético. Muitos esforços têm sido realizados visando encontrar e caracterizar novos materiais magnéticos refrigerantes com grandes valores de $-\Delta S_M$ e de ΔT_{ad} em diversas faixas de temperatura, de modo a utilizá-los em diferentes aplicações^[13,14].

1.1 MATERIAIS MAGNETOCALÓRICOS

O físico alemão Emil Gabriel Warburg reportou em 1881 que ligas de ferro tinham a capacidade de absorver calor quando submetido a um campo magnético, e de libera-lo ao se retirar o campo^[15]. Este efeito foi denominado de efeito magnetocalórico, pois quando um campo magnético é aplicado a determinados materiais, os spins desemparelhados são alinhados com esse campo, fazendo sua entropia magnética diminuir. Para compensar essa perda de entropia, os átomos tendem a vibrar mais intensamente e a temperatura do material aumenta. Quando o campo magnético é removido, as orientações se tornam randomizadas novamente, causando a diminuição da temperatura. Esse fenômeno ocorre para todos os materiais magnéticos, sendo observado mais intensamente em torno das transições magnéticas^[16,17].

Logo após a descoberta de Warburg, Tesla (1890)^[18] sugeriu um gerador termomagnético de potência elétrica, usando materiais em que a temperatura fosse dependente da magnetização. Mas, foi somente em 1926 que o físico holandês Peter Debye^[19] propôs o resfriamento magnético por meio da desmagnetização. Esse fenômeno foi demonstrado, experimentalmente, pelo químico William F. Giaque e seu colega D. P. MacDougall, em 1933^[20]. Por sua contribuição Giaque foi laureado com o Nobel de química em 1949^[21].

Em 1976, G. V. Brown^[22] criou o primeiro protótipo de refrigerador, utilizando a terrarara gadolínio (Gd) como refrigerador magnético para operar tem temperaturas próximas a ambiente. Após o trabalho realizado por Brown, o conceito de refrigerador magnético ativo foi introduzido por W. A. Steyert, em 1978^[23] e posteriormente desenvolvido por ele próprio e J. A. Barclay no início de 1980^[24]. No entanto, a produção desses refrigeradores em escala experimental iniciou efetivamente a partir do final da década de 90, quando, várias unidades de

protótipos de refrigeradores magnéticos foram construídas nos EUA, Japão, Europa, Canadá e China^[25-32].

A busca por materiais com uma melhor eficiência levou a descoberta de um material com propriedades magnetocalóricas, em temperatura ambiente, melhores que o Gd, neste composto os potenciais magnetocalóricos $-\Delta S_M$ e ΔT_{ad} , na temperatura da transição de fase (292 K) para uma variação de campo de 0 a 50 kOe são aproximadamente 10 J/kg.K e 10 K, respectivamente.

Gschneidner e Pecharsky descobriram que o composto $Gd_5(Si_2Ge_2)$ poderia produzir uma variação de entropia, $-\Delta S_M$, ao redor de 273 K, da ordem de 20 J/kgK e ΔT_{ad} de 15 K, para uma mudança de campo magnético de 0 a 50 kOe. A esse efeito, comparado com o valor obtido para o Gd metálico, eles deram o nome de efeito magnetocalórico gigante^[33].

O trabalho realizado por Gschneidner e Pecharsky, em 1997, fez com que se intensificasse a busca por novos materiais que apresentassem o efeito magnetocalórico mais eficiente para aplicações tecnológicas. Posteriormente, eles mostraram que o composto com substituição parcial do Ge por Si era mais vantajoso, permitindo alterar a temperatura de transição através da concentração de Si^[34].

Mais tarde, descobriu-se que compostos como o MnAs submetido a pressões relativamente baixas apresenta o efeito magnetocalórico colossal (EMCC), assim chamado em virtude da observação de picos de variação de entropia de até 267 J/kg.K, para pressão de 2,23 kbar e $\Delta H = 50$ kOe^[35]. Verificou-se também que substituições do Mn por Fe na série $Mn_{1-x}Fe_xAs$ apresentavam o efeito magnetocalórico colossal para concentrações de até 1,25%, mesmo em pressão atmosférica^[36]. Outros estudos experimentais e teóricos envolvendo o EMCC foram e continuam sendo realizados^[37-39].

Além dos compostos intermetálicos, outras classes de materiais também têm revelado sistemas interessantes para aplicação na refrigeração magnética, como é o caso dos vidros metálicos. O composto $Tm_{39}Ho_{16}Co_{20}Al_{25}$, por exemplo, apresenta o EMC gigante e sua variação de entropia pode alcançar 10,26 J/kg.K e 18,34 J/kg.K, para $\Delta H = 20$ e 50 kOe, respectivamente. Esse é o maior valor obtido dentre os materiais vítreos, sendo que a temperatura de transição, a variação de entropia magnética e a capacidade de refrigeração são ajustáveis alterando os elementos por substituição química^[40]. Saito e colaboradores verificaram que a magnetização de partículas esféricas de $La(Fe_{0.88}Co_{0.055}Si_{0.065})_{13}$, diminui abruptamente em temperaturas acima de 274 K, devido a uma transição ferromagnética de

primeira ordem. Neste caso, o magnetismo de elétrons itinerantes induz um EMC gigante (~ 21 J/kg.K) [41].

Nas últimas décadas, intensificou-se o número de trabalhos envolvendo o estudo do EMC. Muitos esforços vem sendo realizados no sentido de se caracterizar compostos intermetálicos que apresentam um grande valor de EMC^[42] em temperaturas próximas a ambiente, como por exemplo, compostos baseados nos precursores $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ [33,34], $FeMnP_{1-x}(As/Si)_x$ ^[43,44], MnAs e compostos derivados^[45-47], ligas de *Heusler*^[48], $LaFe_{13-x}Si_x$ ^[49] etc.

A refrigeração em baixas temperaturas é outra área de aplicação do EMC muito importante devido às inúmeras aplicações em liquefação de diferentes gases e também na tecnologia de ponta em áreas como computação quântica. Este crescimento está alimentando a possibilidade de desenvolvimento de refrigeradores capazes de operar em temperaturas cada vez menores, além de reduzir os custos da aplicação de refrigeradores criogênicos em laboratórios e em aplicações espaciais^[50]. Dentre os materiais estudados para aplicação em refrigeração magnética, em diferentes faixas de temperatura, podemos destacar compostos binários e ternários, que apresentam transições de primeira ou segunda ordem, como: RM_2 ^[51-53] RM_5 ^[54,55] e RM_2Si_2 ^[56,57], sendo R = terra rara e M = Mn, Co, Al, Ga etc.

Recentemente, compostos intermetálicos da família RTX (R = terra rara e X = elemento do bloco p da tabela periódica) tem despertado interesse para o estudo do EMC devido a uma grande variedade de estados fundamentais encontrados nestes sistemas. Os compostos desta família podem apresentar ordenamento magnético em uma ampla faixa de temperatura, variando de baixíssimas temperaturas ($T < 2$ K)^[58,59] até temperaturas acima da ambiente ($T \sim 510$ K)^[60].

Além disso, dependendo dos elementos T e X, podem apresentar propriedades elétricas e magnéticas interessantes como, por exemplo: estruturas magnéticas complexas com múltiplas transições, metamagnéticas, comportamento tipo Vidro de Spin, flutuação de valência, magnetorresistência, campo cristalino, efeito Kondo, comportamento tipo férmion pesado, supercondutividade e efeito magnetocalórico gigante^[61].

Estas propriedades podem aparecer, principalmente, devido ao grau de hibridização dos elétrons 4f com elétrons de condução^[61]. Neste sentido, as séries de compostos $RPTGa$ (R = Dy, Ho e Er) e $HoTSi$ (T = Mn, Co e Cu) destacam-se por apresentarem a mesma estrutura cristalográfica, na maioria dos compostos, ordenamento magnético e reorientação de spin induzido por campo magnético^[62-67], sendo sem dúvida sistemas muito atraentes para o estudo do EMC.

O objetivo principal deste trabalho é estudar o efeito magnetocalórico em compostos pertencentes ao sistema RTX, com fase 1:1:1. Sendo especificamente os compostos das séries RPtGa, onde R = Dy, Ho e Er, e HoTSi, onde T = Mn, Co e Cu, que apresentam transições magnéticas induzidas por campo magnético e temperatura.

Para atingir estes objetivos, preparamos as amostras, fizemos a caracterização estrutural e realizamos as medidas de magnetização e calor específico em função da temperatura e do campo magnético. Com as medidas de magnetização, obtivemos informações sobre as propriedades magnéticas, tais como o tipo e a temperatura de ordenamento magnético, o momento efetivo e a magnetização de saturação, bem como quantificamos o efeito magnetocalórico através da determinação da variação de entropia magnética (ΔS_M) e do poder de resfriamento relativo (RCP) (do inglês *Relative Cooling Power*). A variação da temperatura adiabática (ΔT_{ad}) de alguns dos compostos estudados pôde ser obtida usando medidas de calorimetria.

2 TEORIA

Nesse capítulo, iremos abordar, de uma maneira geral, o EMC, as propriedades termodinâmicas do efeito magnetocalórico e as propriedades magnéticas da matéria.

2.1 TERMODINÂMICA DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO

O efeito magnetocalórico, a desmagnetização adiabática e o efeito barocalórico (semelhante ao EMC só que, ao invés de utilizar uma variação de campo magnético, utiliza-se uma variação de pressão externa), resultam da aplicação da primeira e segunda leis da termodinâmica para um sistema magnético. Considere um material que experimenta um processo de trabalho magnético como resultado da mudança de campo magnético e de um processo de troca de calor reversível. Durante este processo, a entropia (S) do material sólido muda em função da temperatura (T), do campo magnético (H) e da pressão (p), a saber:

$$S = S(T, H, p). \quad (1)$$

O diferencial total da entropia em relação a T , H e p , é mostrado na Eq.(2) a seguir:

$$dS(T, H, p) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} dp. \quad (2)$$

Para um processo isotérmico ($dT = 0$) e isobárico ($dp = 0$), a Eq.(2) pode ser reescrita como

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH. \quad (3)$$

Utilizando as relações fundamentais de Maxwell, sabe-se que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}. \quad (4)$$

Substituindo a Eq. (3) na Eq. (4), obtemos

$$dS_M = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH. \quad (5)$$

Variando o campo magnético, de um campo H_f para um campo H_i , a integração da Eq. (5) fornece a variação de entropia total S_T , do sistema, que é dado por:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH = S_T(T, H_f, p) - S_T(T, H_i, p). \quad (6)$$

No caso de medidas indiretas, o EMC pode ser calculado a partir de dados de magnetização isotérmica ou isocampo, como mostrado nas Figura 1 (a) e 1 (b).

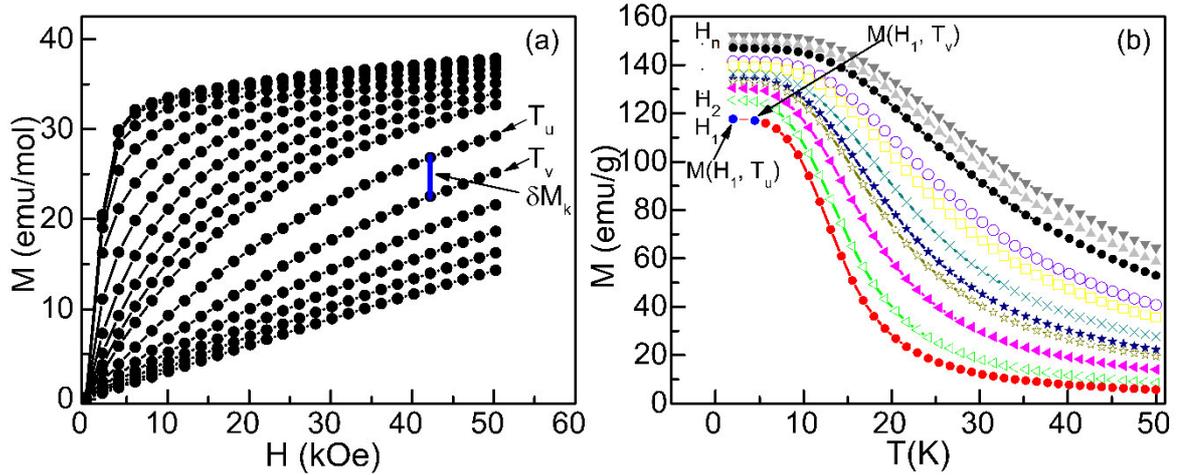


Figura 1- (a) Curvas de magnetização isotérmica. (b) Curvas de magnetização isocampo.

A variação isotérmica da entropia é obtida resolvendo-se a Eq. (6), utilizando uma aproximação para integração numérica (apresentada por Pecharsky e Gschneidner) na forma [68],

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T_{av})_{\Delta H} &= \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(H)_{T_{av}}}{\partial T} \right)_H dH \\ &= \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Nesta equação, ΔH representa a variação de campo magnético, T_{av} é a média das temperaturas T_u e T_v de duas curvas de magnetização isotermas (veja Figura 1 (a)) ou de dois pontos de temperatura da curva de magnetização isocampo (Figura 1 (b)); $\delta H = H_k - H_{k-1}$, o espaçamento em H utilizado na medida; $\delta T = T_v - T_u$; $\delta M_k = M(H_k, T_v) - M(H_k, T_u)$, a variação da magnetização entre as temperatura T_u e T_v na medida com H_k ; e n é o numero de pontos medidos para cada uma das isotermas (no caso das curvas de $M \times H$) ou número de curvas de H_1 até H_n (no caso das curvas $M \times T$).

Outra maneira de observarmos o EMC é por meio de medidas de calor específico (C_p) em dois campos magnéticos distintos (H_i e H_f). A partir da segunda lei da termodinâmica, o calor específico (C_p) é definido como:

$$C_p(T, H) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p}. \quad (8)$$

Integrando a Eq. (8) em relação a temperatura, podemos obter a entropia em um campo magnético H , num processo isobárico ($dp = 0$), na forma:

$$S(T, H) = \int_0^T \left(\frac{C_p(T', H)}{T'} \right)_{H,p} dT' + S_0. \quad (9)$$

Assim, obtém-se

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^T \left(\frac{C_p(T', H_f) - C_p(T', H_i)}{T'} \right)_{H,p} dT'. \quad (10)$$

O valor de ΔT_{ad} é obtido como a diferença isoentrópica entre as curvas de entropia por temperatura, em H_i e H_f na forma,

$$\Delta T_{ad} = [T(S)_{H_f} - T(S)_{H_i}]. \quad (11)$$

Na Figura 2, estão representadas curvas de entropia total em função da temperatura para dois valores diferentes de campo magnético, H_i e H_f (considerando H_i campo nulo – linha vermelha e H_f diferente de zero – linha preta).

Se o campo é aplicado adiabaticamente e reversivelmente, ou seja, quando a entropia total do sistema é constante, o efeito magnetocalórico é encontrado na forma de variação de temperatura adiabática, $\Delta T_{ad} = T_2 - T_1$. Isso pode ser visualizado como a diferença isoentrópica entre as curvas $S(T, H)$ correspondentes, conforme representado pela flecha horizontal na Figura 2. O EMC também pode ser descrito pela variação isotérmica da entropia, $\Delta S_M = S_b - S_a$, isto é, quando o campo magnético é aplicado isotermicamente. Nesse caso, a variação de entropia é a diferença entre as duas curvas de entropia da Figura 2, como mostrado pela flecha vertical. As grandezas ΔT_{ad} e ΔS_M representam, portanto, as duas características quantitativas do EMC, sendo ambas dependentes da temperatura inicial (antes da aplicação do campo) e do valor da variação do campo, ΔH .

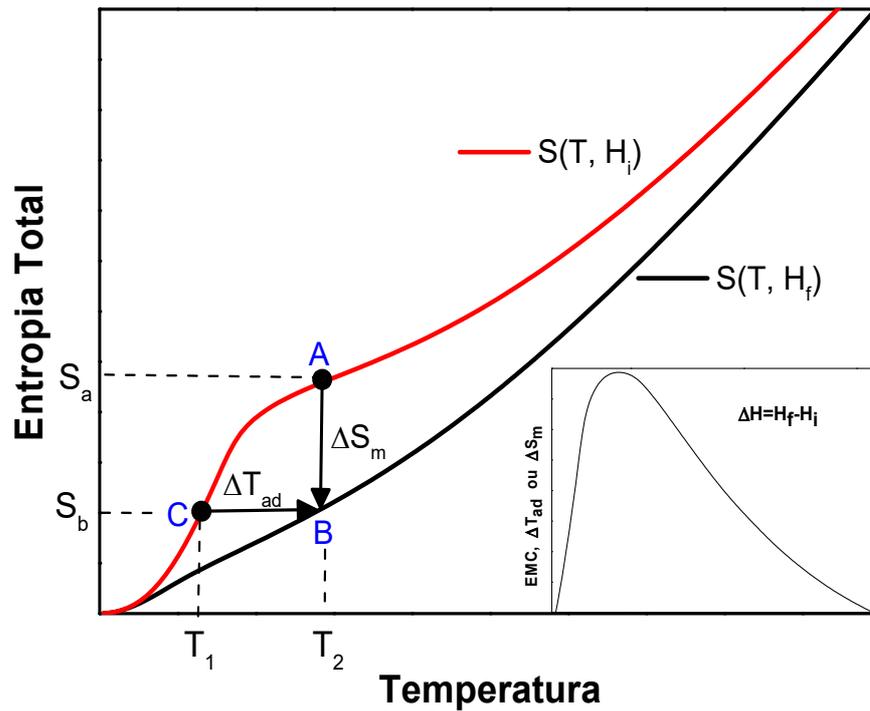


Figura 2- Diagrama de Entropia vs Temperatura mostrando os parâmetros que caracterizam o EMC. A seta vertical mostra a mudança isotérmica da entropia e a seta horizontal mostra a mudança adiabática da temperatura, o *inset* da figura mostra o formato de uma curva de ΔS_M ou ΔT_{ad} típica de um material ferromagnético.

A partir da Eq. (6), pode ser visto que a magnitude de ΔS_M é grande perto de transições de fase magnéticas. Em geral, as transições de fase são categorizadas como transições de primeira e segunda ordem. No caso de transições de primeira ordem, a primeira ou segunda derivada dos potenciais termodinâmicos em relação a variáveis termodinâmicas são descontínuas. Já no caso dos materiais magnéticos que exibem transição de fase magnética de segunda ordem, a primeira derivada dos potenciais termodinâmicos é contínua. Note que as variáveis volume, entropia e a magnetização são definidas através das primeiras derivadas da energia livre de Gibbs. Desta forma, não há nenhum salto na magnetização no ponto de transição de segunda ordem. A entropia pode ser definida na forma,

$$S(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p} . \quad (12)$$

A partir das Equações (10) e (12), o calor específico pode ser reescrito como:

$$C_p(T, H) = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{H, p} \quad (13)$$

Aparentemente, o calor específico também muda de forma contínua, no ponto da transição de segunda ordem. De acordo com a lei de Dulong-Petit^[53], o calor específico de um mol de um sólido acima da temperatura de Debye é aproximadamente $3R$, onde R é a constante molar do gás. Em relação as equações (6) e (10), a mudança contínua na magnetização e o valor finito do calor específico pode dar origem a um ΔS_M relativamente baixo. Assim, os materiais magnéticos com uma transição de fase de segunda ordem, muitas vezes, exibem um efeito magnetocalórico menor.

Se um material magnético ideal passa por uma transição de primeira ordem, a magnetização, os parâmetros de rede e a variação de entropia são descontínuos, e o valor do calor específico diverge no ponto de transição. Em função disso, é esperado que o efeito magnetocalórico seja muito maior. Assim, os materiais magnéticos com uma transição de primeira ordem são mais promissores para refrigeração magnética por apresentarem propriedades magnetocalóricas otimizadas^[5]. Porém, eles podem apresentar perdas por histerese (térmica e/ou magnética) num ciclo termomagnético, o que é um fator negativo. Por outro lado, os materiais que apresentam transições de segunda ordem não apresentam histereses, o que representa um fator importante no ciclo termomagnético.

2.2 CAPACIDADE REFRIGERANTE

A capacidade refrigerante foi proposta como uma maneira de avaliar o poder de refrigeração em um refrigerador magnético^[69]. Este é um parâmetro determinado para quantificar a transferência de calor entre a fonte quente e a fonte fria em um ciclo de refrigeração ideal, sendo definido como:

$$q^S = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT, \quad (14)$$

$$q^T = \int_{T_1}^{T_2} \Delta T_S(T) dT, \quad (15)$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas das fontes quente e fria, respectivamente. Assim, a quantidade q^S indica a quantidade de calor que pode ser transferido entre as fontes quente e fria em um ciclo de refrigeração ideal. O valor de q^T possui medida K^2 , e pode ser útil para a comparação de diferentes materiais magnetocalóricos.

Posteriormente, foi salientado que a capacidade de refrigeração pode também ser caracterizada através do produto da máxima variação de entropia pela largura a meia altura do mesmo. Isso ficou definido como poder de resfriamento relativo (RCP) e é expresso como:

$$RCP^S = \Delta S_{M,max} \cdot \delta T, \quad (16)$$

$$RCP^T = \Delta T_{S,max} \cdot \delta T. \quad (17)$$

No caso de ΔS_M , o valor de RCP^S é aproximadamente $4/3$ vezes q^S . Um grande q^S ou RCP^S , para a mesma variação de campo, indica geralmente um melhor material magnetocalórico. Isso porque, estas grandezas abrangem o intervalo de temperatura que o material refrigerante deve operar, ou seja, quanto maior a largura das curvas de ΔS e/ou ΔT melhor será o material, e assim um protótipo construído com esse material poderá funcionar em uma ampla faixa de temperaturas [70].

2.3 MAGNETISMO DA MATÉRIA

Os materiais magnéticos respondem de forma diferente quando sob a ação de um campo magnético, essa diversidade de comportamento depende diretamente da configuração eletrônica dos átomos que constituem o material. O spin do elétron, juntamente com o momento angular orbital, gera um momento magnético atômico intrínseco em cada material e dependendo da natureza da interação magnética entre os momentos, estes podem ou não produzir diferentes estados ordenados. Ou seja, o magnetismo é um fenômeno coletivo que envolve a cooperação mútua de um grande número de partículas.

A magnetização, M , de um material isotrópico na presença de um campo magnético externo pode ser definida como, $M = \chi H$, em que H representa o campo magnético externo e χ representa susceptibilidade magnética. Logo, χ é simplesmente uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado. Em geral, a susceptibilidade é uma função do campo magnético e da temperatura.

2.3.1 Diamagnetismo

Diamagnetismo é um fenômeno que ocorre em todos os materiais na natureza devido às camadas eletrônicas totalmente preenchidas. É um tipo de resposta magnética de fraca intensidade, pois qualquer outro tipo de magnetismo presente no material tende a camuflar seu efeito. No diamagnetismo, os dipolos magnéticos do átomo se alinham na direção oposta ao campo magnético aplicado com intuito de diminuir o campo interno do material, gerando assim

uma susceptibilidade magnética negativa. Esse é um fenômeno característico é resultante da Lei de Lenz.

2.3.2 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos não apresentam magnetização espontânea, no entanto, se forem expostos a um campo magnético externo, magnetizam-se no mesmo sentido do campo aplicado. Esses materiais possuem uma susceptibilidade magnética positiva e o aumento da temperatura faz com que as orientações dos momentos magnéticos se tornem aleatórias devido a agitação térmica, causando uma conseqüente redução da susceptibilidade magnética. A lei de Curie diz que a susceptibilidade paramagnética χ_p varia inversamente com a temperatura T , conforme

$$\chi_p = \frac{C}{T}, \quad (18)$$

onde que C representa a constante de Curie. Como pode ser visto, um aumento na temperatura causa uma redução na tendência de alinhamento. Em sólidos, a lei de Curie pode ser escrita como:

$$\chi_p = \frac{1}{3} \frac{N (\mu_B \mu_{eff})^2}{K_B T}, \quad (19)$$

em que N representa o número de dipolos magnéticos em um volume V, μ_B é o magnéton de Bohr ($\mu_B = 5,79 \cdot 10^{-2} meV \cdot T^{-1}$) e K_B ($K_B = 8,62 \cdot 10^{-2} meV \cdot K^{-1}$) é a constante de Boltzmann. μ_{eff} , é o número efetivo de magnétons de Bohr por íon paramagnético, e vale

$$\mu_{eff} = g_j [J(J + 1)]^{1/2}, \quad (20)$$

onde J é o número quântico momento angular total do elemento magnético e g_j é o fator de Landé. g_j é descrito como,

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S + 1) - L(L + 1)}{J(J + 1)} \right], \quad (21)$$

sendo que S e L representam o momento angular de e spin orbital, respectivamente.

O cálculo do μ_{eff} , em unidades gaussianas, é realizado por meio da equação

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3K_B}{N_A \mu_B^2}} C \cong \sqrt{8C}, \quad (22)$$

no qual N_A é o número de Avogadro.

2.3.3 Ferromagnetismo e antiferromagnetismo

Além do momento magnético intrínseco, em alguns materiais pode ocorrer também uma forte interação entre os íons magnéticos vizinhos formando uma rede magnética. Para estes casos, a lei de Curie não descreve corretamente o comportamento magnético, pois, na presença dessa interação, um campo magnético interno é gerado no material, e este deve ser considerado ao avaliarmos a magnetização. Um modelo simples que considera essas interações é a aproximação de campo médio, desenvolvida por P. Weiss, que postula a existência de um campo interno H_m proporcional à magnetização, dado por

$$H_m = \lambda M, \quad (23)$$

onde, λ é o parâmetro de troca na aproximação de campo médio. Utilizando o modelo de Curie para o paramagnetismo é possível descrever a susceptibilidade do material na forma

$$M = \chi_p (H_{ext} + \lambda M). \quad (24)$$

Reorganizando a equação anterior obtemos,

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda \chi_p} = \chi. \quad (25)$$

Utilizando a lei de Curie, mostrada na Equação (18), encontramos a expressão

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \theta_{CW}}. \quad (26)$$

A Equação (26) é conhecida como Lei de Curie-Weiss, e descreve o comportamento de materiais ferromagnéticos. A temperatura de Curie-Weiss, $\theta_{CW} = \lambda C$, representa o que chamamos de temperatura de transição magnética. Para valores acima dessa temperatura, o material ferromagnético é acessado na região paramagnética, mas, para valores abaixo de θ_{CW} , o material passa a apresentar ordenamento magnético e a lei de Curie-Weiss falha em descrever

o comportamento magnético do material nessa região. O valor de θ_{CW} pode ser obtido experimentalmente a partir do gráfico de χ^{-1} em função da temperatura.

Materiais ferromagnéticos apresentam spins alinhados paralelamente entre si, causando um aumento repentino na magnetização. Esse ordenamento ocorre em temperaturas abaixo da temperatura de transição, também chamada de temperatura de Curie. A magnetização tende a uma saturação e assim, conforme a temperatura diminui, todos os spins acabam por se alinhar. Por outro lado, materiais com ordenamento antiferromagnético são aqueles em que, a partir da temperatura de transição, chamada de temperatura de Néel, neste caso, os spins alinham-se antiparalelamente, causando uma redução repentina na magnetização. Em materiais antiferromagnéticos e isotrópicos, a magnetização tende a zero, conforme diminuimos a temperatura, pois todos os spins do material tendem a se orientar antiparalelamente. A grande diferença nas expressões envolvendo materiais ferromagnéticos ou antiferromagnéticos está no sinal do parâmetro de troca, λ :

- ✓ para $\theta_{CW} > 0$, ocorre uma interação ferromagnética, isto é, com $\lambda > 0$,
- ✓ para $\theta_{CW} < 0$, ocorre uma interação antiferromagnética ou seja, com $\lambda < 0$.

O comportamento da susceptibilidade (χ) e de χ^{-1} em função da temperatura, para um material paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético está ilustrado na Figura 3. O ajuste linear em temperaturas acima do ordenamento magnético nos fornece os valores da constante de Curie e de θ_{CW} .

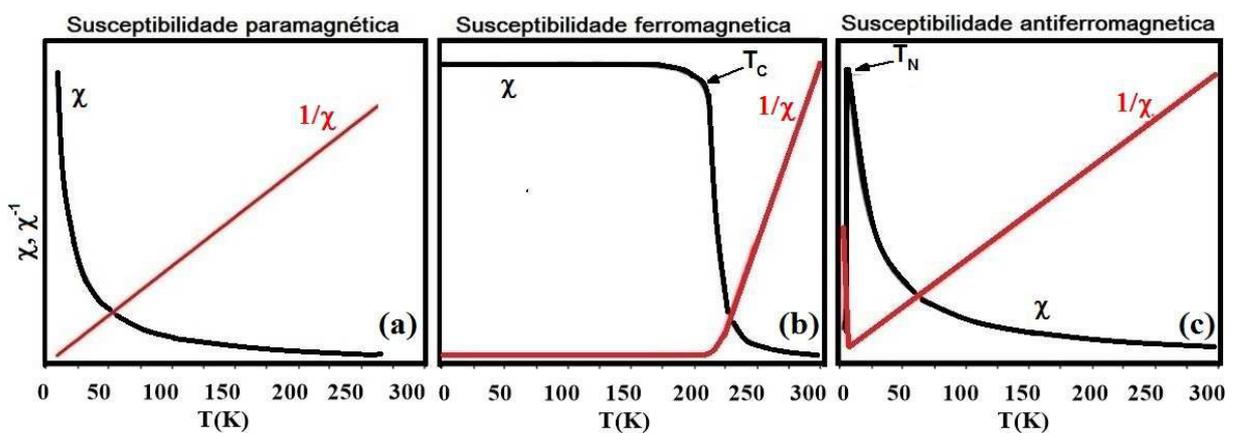


Figura 3 – (a) Susceptibilidade de um material paramagnético. (b) Susceptibilidade de um material ferromagnético, mostrando a saturação da magnetização abaixo de T_C . (c) Susceptibilidade de um material antiferromagnético (isotrópico), onde vemos a queda da magnetização após T_N . Observa-se, pela curva em vermelho, o inverso da susceptibilidade, que acima de transição apresenta um comportamento linear com a temperatura^[71].

2.4 MAGNETISMO NAS TERRAS-RARAS

As terras-raras são formadas por 17 elementos, sendo 15 destes denominados de lantanídeos. Localizados no sexto período da tabela periódica, correspondem aos elementos com número atômico, Z, de 57 (La: lantânio) a 71 (Lu: lutécio). Além destes, dois outros elementos da coluna 3, com números atômicos 21 (Sc: escândio) e 39 (Y: ítrio), também recebem a denominação de terra-rara. Com exceção do Sc, Y e La os terras-raras possuem elétrons ocupando orbitais 4fⁿ, onde o número de elétrons pode variar de n = 1 a n = 14. Nos lantanídeos, o raio das camadas 4f diminui, exceto no Eu e Yb, à medida que o número atômico aumenta, este fenômeno é conhecido como "contração dos lantanídeos"^[72-74]. A Figura 4 mostra uma tabela periódica com os elementos terras-raras em destaque.

1																		18																	
H 1																		He 2																	
Li 3																		Ne 10																	
Na 11																		Ar 18																	
K 19																		Kr 36																	
Rb 37																		Xe 54																	
Cs 55																		Rn 86																	
Fr 87																																			
2																		13 14 15 16 17																	
4																		10																	
12																		18																	
20																		36																	
38																		54																	
56																		86																	
88																																			
3																		13																	
4																		14																	
5																		15																	
6																		16																	
7																		17																	
8																																			
9																																			
10																																			
11																																			
12																																			
21																		31																	
39																		49																	
57																		81																	
22																		32																	
23																		33																	
24																		34																	
25																		35																	
26																		36																	
27																																			
28																																			
29																																			
30																																			
31																																			
32																																			
33																																			
34																																			
35																																			
36																																			
40																		50																	
41																		51																	
42																		52																	
43																		53																	
44																		54																	
45																																			
46																																			
47																																			
48																																			
49																																			
50																																			
51																																			
52																																			
53																																			
54																																			
55																																			
56																																			
57																																			
58																																			
59																																			
60																																			
61																																			
62																																			
63																																			
64																																			
65																																			
66																																			
67																																			
68																																			
69																																			
70																																			
71																																			
72																																			
73																																			
74																																			
75																																			
76																																			
77																																			
78																																			
79																																			
80																																			
81																																			
82																																			
83																																			
84																																			
85																																			
86																																			
87																																			
88																																			
89																																			

Lantanídeos													
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

Figura 4 - Tabela periódica, apresentando destacados em verde os elementos terras-raras.

A camada 4f, por ser mais interna, encontra-se "blindada" pelas camadas de valência 5d e 6s de maneira que seus elétrons não participam das ligações químicas. Portanto as camadas 4f podem ser descritas como se fossem um "átomo livre". Contudo, os elétrons das camadas de valência apresentam a mesma configuração eletrônica, fazendo com que as propriedades

químicas tenham um comportamento muito semelhante para todos os elementos. Por outro lado, as propriedades físicas são extremamente alteradas justamente devido ao preenchimento dos orbitais que variam de elemento para elemento. O estado fundamental de um íon isolado é dado pelas regras de Hund ^[75]:

- I. o spin total \vec{S} tem o valor máximo, respeitando o princípio de exclusão de Pauli;
- II. o momento angular orbital \vec{L} tem seu valor máximo, respeitando a primeira regra Hund e o princípio de exclusão de Pauli,
- III. o momento angular total \vec{J} assume o valor $J = |L - S|$, se a camada estiver preenchida com menos da metade dos elétrons e $J = |L + S|$, quando a camada estiver preenchida com mais da metade dos elétrons.

Os spins desemparelhados dentro da camada 4f dão origem a momentos de dipolos magnéticos efetivos localizados. A Tabela I mostra as configurações eletrônicas básicas obtidas pelas regras de Hund, para cada elemento do grupo dos lantanídeos, considerando o íon na forma trivalente.

Tabela I- Configurações eletrônicas dos lantanídeos

Z	Elemento	Símbolo	Configuração Eletrônica Básica	L	S	J	g
57	Lantânio	La	[Xe]4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	0	0	0	-
58	Cério	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3	1/2	5/2	6/7
59	Praseodímio	Pr	[Xe]4f ² 5d ¹ 6s ²	5	1	4	4/5
60	Neodímio	Nd	[Xe]4f ³ 5d ¹ 6s ²	6	3/2	9/2	8/11
61	Promécio	Pm	[Xe]4f ⁴ 5d ¹ 6s ²	6	2	4	3/5
62	Samário	Sm	[Xe]4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	5	5/2	5/2	2/7
63	Európio	Eu	[Xe]4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	3	3	0	-
64	Gadolínio	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	0	7/2	7/2	2
65	Térbio	Tb	[Xe]4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	3	3	6	3/2
66	Disprósio	Dy	[Xe]4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	5	5/2	15/2	4/3
67	Hólmio	Ho	[Xe]4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²	6	2	8	5/4
68	Érbio	Er	[Xe]4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	6	3/2	15/2	6/5
69	Túlio	Tm	[Xe]4f ¹² 5d ¹ 6s ²	5	1	6	7/6
70	Ítérbio	Yb	[Xe]4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	3	1/2	7/2	8/7
71	Lutécio	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	0	0	0	-

Quando isolados, as quatro interações dominantes nos íons de terras raras livres, são:

- I. interação coulombiana;
- II. interação spin-órbita;
- III. interação hiperfina nuclear;
- IV. interação quadrupolar.

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

$$\mathcal{H} = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + \left(\sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jr}} - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \left(\frac{e^2}{2m_e c^2 R^3} L \cdot S \right) + \dots \quad (27)$$

O primeiro termo deve-se à energia cinética dos elétrons; o segundo, à interação coulombiana dos elétrons entre si e entre elétrons e o núcleo; e o terceiro termo representa a interação spin-órbita [74].

2.5 CAMPO CRISTALINO

Em um sólido, os íons terras-raras são parte de uma rede cristalina e as interações dos elétrons 4f com os outros íons da rede devem ser considerados. A teoria do campo cristalino diz que, em um sólido cristalino, os íons sentem a presença dos primeiros vizinhos na rede cristalina por meio de um potencial coulombiano, que gera um campo eletrostático modificando a densidade dos íons, podendo estes serem tratados como cargas pontuais. Deste modo, a hamiltoniana de campo cristalino, \mathcal{H}_{cc} , para todos os primeiros vizinhos do íon central [76], pode ser expressa por:

$$\mathcal{H}_{cc} = -|e| \sum_i V(r, \theta, \varphi), \quad (28)$$

onde, $V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_j|}$, Z_j é a carga do j-ésimo ligante e \vec{R}_j e \vec{r}_j são as posições do j-ésimo ligante e do i-ésimo elétron 4f, respectivamente. A hamiltoniana descrita na Equação (28) pode ser reescrita em termos dos harmônicos tesserais, os quais podem ser associados aos operadores de Stevens. Assim, a hamiltoniana de campo cristalino pode ser escrita como:

$$\mathcal{H}_{cc} = -|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i) = \sum_{mm} B_n^m O_n^m, \quad (29)$$

sendo O_n^m , os operadores equivalentes de Stevens, que dependem do momento angular total (\mathbf{J} , \mathbf{J}_z , \mathbf{J}_+ , \mathbf{J}_-) e $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$, os parâmetros de campo cristalino, que dependem da parte radial da função de onda, do fator numérico A_n^m e do coeficiente de Stevens θ_n . Os termos da Hamiltoniana da Equação (29) são decorrentes do teorema de Wigner-Eckart. Para um sistema com simetria hexagonal, por exemplo, a hamiltoniana \mathcal{H}_{cc} é dada por $\mathcal{H}_{cc}^h = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0$,^[77] onde os parâmetros de campo cristalino (B_n^m) de segunda, quarta e sexta ordem dependem do material em estudo e são, usualmente, ajustados usando dados experimentais. A forma precisa do hamiltoniano de campo cristalino não pode ser inferida somente pela classificação do tipo de sistema (cúbico, hexagonal...). Na verdade, ela é unicamente determinada pelo grupo de ponto local do sítio ocupado terra-rara, respeitando a orientação do sistema em relação aos eixos cristalográficos.

A ação da hamiltoniana de campo cristalino sobre o multiplete fundamental do íon magnético, com momento angular total \mathbf{J} , abre degenerescência em $2\mathbf{J}+1$ níveis de energia, os quais são chamados de níveis de campo cristalino. Estes estados são separados por “deltas de campo cristalino”, que correspondem às diferenças em energia entre os respectivos níveis degenerados. Os parâmetros físicos do material, tais como: entropia, calor específico de campo cristalino e magnetização são diretamente influenciados pelos níveis de energia do campo cristalino.

3 EXPERIMENTAL

Neste capítulo faremos uma breve descrição do método de preparação das amostras e das técnicas experimentais utilizadas na caracterização das propriedades físicas e EMC. A caracterização estrutural foi obtida usando técnicas de difração de raios X. Utilizaremos medidas de calorimetria e magnetização na caracterização das propriedades magnéticas e do EMC.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

No processo de preparo das amostras, inicialmente calculou-se a massa de cada elemento (com grau de pureza $\geq 99,9\%$) de acordo com a estequiometria previamente estabelecida e a massa final desejada da amostra entre 500 mg e 1000 mg. As quantidades desejadas de cada elemento foram pesadas utilizando-se uma balança de precisão e posteriormente fundidas em um forno de arco-voltaico, como mostra a Figura 5. Para obter uma melhor homogeneização do composto, a amostra foi virada e refundida, este processo foi repetido por três vezes.

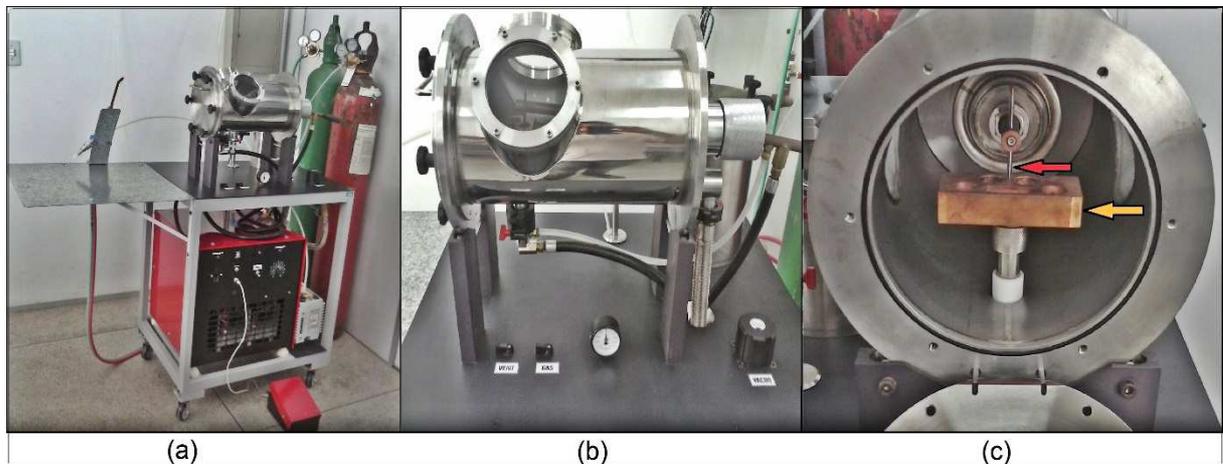


Figura 5 - (a) Imagem do forno de arco-voltaico utilizado para preparação das amostras, (b) compartimento onde as amostras são fundidas, (c) interior do forno, onde a seta amarela indica o cadinho e seta vermelha, a ponta de tungstênio.

O forno possui uma câmara de fusão, composta por um cadinho de cobre com quatro orifícios arredondados, onde se depositam os materiais a fundir, uma tampa em aço, e um eletrodo móvel de tungstênio. O sistema de arrefecimento reduz a temperatura do cadinho, evitando que o cobre se funda ou contamine a amostra durante a fusão. Além disso, o forno conta com um sistema de segurança que só permite a abertura do arco voltaico se o sistema de arrefecimento estiver ligado.

Com o forno devidamente fechado, é feito vácuo no seu interior por um tempo aproximado de dez minutos. Posteriormente, é feito um processo de limpeza colocando gás argônio e retirando a fim de se minimizar a presença de oxigênio na câmara de fusão. A utilização do gás nobre argônio ajuda a eliminar moléculas de O_2 que ainda podem estar depositadas nas paredes internas do forno, evitando a contaminação da amostra. A fusão é realizada sob atmosfera de argônio.

Para este trabalho, foram preparadas amostras de duas séries, RPtGa ($R = Dy, Ho$ e Er) e HoTSi ($T = Mn, Co$ e Cu). Após a fusão, aguardou-se um tempo suficiente para o resfriamento das amostras e, então, elas foram seladas em tubos de quartzo com atmosfera inerte de argônio. O processo de evacuação e injeção de argônio nos tubos é o mesmo realizado para a fusão das amostras. Subsequentemente a ampola de quartzo com a amostra é depositada em um forno resistivo conforme Figura 6. O tempo do tratamento foi padronizado e as amostras ficaram 168 horas em $800\text{ }^\circ\text{C}$, sendo resfriadas posteriormente por choque térmico, ainda dentro da ampola de quartzo. O tratamento térmico é necessário, pois elimina as tensões internas e favorece a estabilização da fase desejada. Após o tratamento térmico, as amostras são cortadas em pedaços na forma adequada para as medidas de caracterização física.



Figura 6 - Forno resistivo da EDG Equipamentos onde as amostras foram tratadas termicamente.

3.2 CARACTERIZAÇÕES DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

3.2.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada para a identificação da fase cristalina e os parâmetros de rede das amostras estudadas nesse trabalho. As medidas de raios X foram realizadas a partir da maceração das amostras policristalinas, reduzindo os cristais a pó. O pó

foi fixado em um porta amostra especial de silício zero *background*, utilizando graxa de vácuo para tal fixação. Esse pó foi então colocado no difratômetro da marca Rigaku modelo miniflex II, conforme a Figura 7, utilizando a geometria de Bragg-Brentano, com radiação de Cu $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente com varredura angular 2θ , de 20° a 100° , com passo angular de $0,02^\circ$ e com tempo de contagem de 4 seg/passos. O difratômetro utilizado pertence ao laboratório de difração de raios X (LDRX), localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais - UPCM da UFMA.



Figura 7 - Difratômetro Rigaku modelo miniflex II.

3.2.2 Refinamento de estrutura pelo método Rietveld.

O método Rietveld é uma técnica utilizada no refinamento dos dados de difração de raios X ou de nêutrons, que tem por base a minimização da diferença entre o difratograma calculado e o experimental, através do método de mínimos quadrados, permitindo a obtenção de resultados quantitativos das fases presentes na estrutura do material^[78]. Foram usados como dados de entrada no programa de uso livre EXPGUI (GSAS)^[79], os parâmetros de rede encontrados na literatura.

A verificação da qualidade do refinamento é identificada através de indicadores estatísticos, que são verificados durante o processo de refinamento, a saber: o resíduo dos mínimos quadrados (R_p), o fator residual do perfil ponderado (R_{wp}) e o resíduo teórico mínimo esperado para o difratograma (R_{exp}), que quantificam a diferença entre os dados calculados e observados. Bons refinamentos apresentam resultados com valores de R_p e R_{wp} entre 2 e 10%, sendo que o fator de qualidade do refinamento, ou *goodness-of-fit* (GOF) é dado pela razão

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}.$$

No entanto, baixos valores de R_{exp} , provenientes de uma boa coleta de dados podem superestimar o valor do *GOF*, e o contrário também ocorre: altos valores de R_{exp} implicam em baixos valores para *GOF*. Por conta desse problema, adota-se em geral, o critério da boa concordância visual entre os ajustes realizados, observando-se as diferenças entre o dado experimental e o calculado. O *GOF* deve ser equivalente a 1,0 para um refinamento perfeito, mas na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado [78,80].

3.3 MAGNETIZAÇÃO

As medidas de magnetização DC foram realizadas por um equipamento comercial MPMS (Magnetic Property Measurement System - Quantum Design) do Instituto de Física *Gleb Wataghin*, da UNICAMP. Este equipamento utiliza um dispositivo quântico para medir fluxos magnéticos denominado de SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). O sensor SQUID detecta o sinal magnético através de um fenômeno de interferência quântica, cuja teoria foi desenvolvida por Brian David Josephson [81,82].

Esse fenômeno prevê que na junção de dois supercondutores, chamada junção Josephson, é possível ocorrer o tunelamento dos chamados pares de Cooper sem resistência elétrica. O movimento dos pares de Cooper, cria certa corrente no supercondutor que, no caso do MPMS, é alterada pela variação do fluxo magnético causada pela movimentação da amostra em seu interior. Como o momento magnético da amostra é proporcional a essa variação na corrente, obtemos a resposta magnética do material pela sua medida.

Para realização das medidas, a amostra é colocada em uma cápsula gelatinosa transparente e essa é fixada em um canudo plástico preso na extremidade inferior de uma vareta. A extremidade superior da vareta é acoplada ao sistema de transporte do magnetômetro de forma que a amostra fique centralizada em relação à bobina detectora, permitindo o movimento da amostra no interior de seu sistema de detecção SQUID durante o processo de medida.

Com este equipamento é possível realizar medidas entre 1,8 e 350 K. O sistema de variação da temperatura é composto por um controlador de temperatura ligado em um sistema de sensores de temperatura e aquecedores, imersos em um criostato de fluxo de hélio, que permite a variação de temperatura no intervalo de 2 a 350 K.

O campo magnético aplicado na amostra é gerado por uma bobina supercondutora, que produz um campo magnético homogêneo vertical na posição da amostra, possibilitando a variação do campo magnético entre 0 e 70 kOe. A aquisição de dados é feita por um software, fornecido pelo fabricante, de forma automatizada via interface GPIB. O sistema deve ser calibrado inicialmente com uma amostra padrão (o paládio foi utilizado como padrão neste caso).

3.4 CALOR ESPECÍFICO

As medidas de calorimetria foram realizadas utilizando um equipamento comercial PPMS (Physical Property Measurement System – Quantum Design), também do Instituto de Física *Gleb Wataghin*, da UNICAMP que, para esta função, utiliza um calorímetro comercial projetado para realizar medidas de calorimetria pelo método de relaxação térmica. Este método consiste em analisar a variação da temperatura da amostra em função do tempo, obtida através da aplicação de um pulso de calor^[82,83].

A amostra é montada sobre um “puck,” que consiste basicamente de uma plataforma de safira sustentada mecanicamente por oito fios extremamente finos que servem para fornecer contato elétrico e térmico. Acoplados a essa plataforma existem um termômetro para monitorar a temperatura e um aquecedor que fornece pulsos de calor de valor conhecido para a amostra. Esta, por sua vez é fixada na plataforma por meio de uma graxa térmica com massa e capacidade térmica conhecidas, utilizada com o intuito de melhorar o contato térmico entre amostra e a plataforma de acordo com a Figura 8. Uma bomba criogênica produz alto vácuo no sistema ($\sim 10^{-5}$ Torr), suficiente para que a condução de calor entre o substrato e o reservatório térmico seja estabelecida apenas pelos vínculos térmicos.

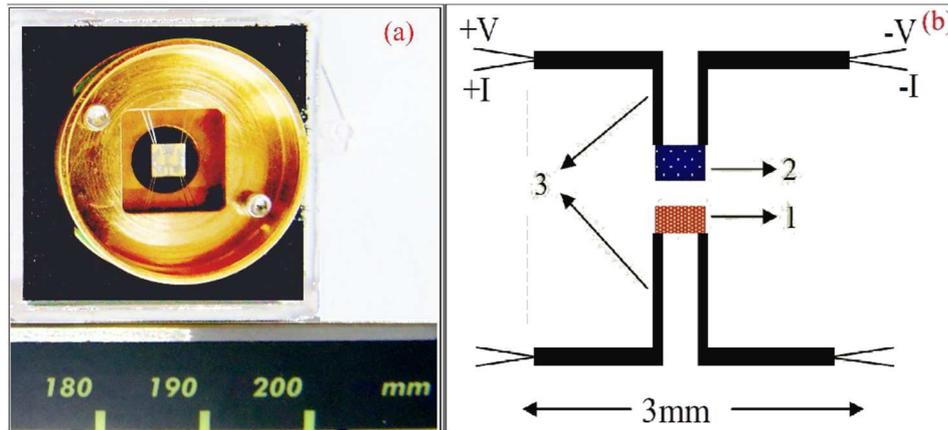


Figura 8 - (a) Foto da vista frontal do sistema de medidas de calorimetria. (b) Desenho representando a parte inferior do substrato, onde os números 1, 2 e 3 representam o resistor, sensor de temperatura e contatos elétricos, respectivamente.

Neste método de medida, considera-se inicialmente que todo o conjunto (reservatório térmico, substrato e amostra) está em equilíbrio térmico a uma dada temperatura fixa (T_0). Sobre tais condições, dissipa-se uma potência no substrato, que provoca uma variação de temperatura (ΔT) no sistema (substrato e amostra), a qual é devidamente monitorada pelo sensor de temperatura. O comportamento de ΔT em função do tempo (t), depende exponencialmente do inverso do tempo de relaxação do sistema (τ) na forma

$$\Delta T = \Delta T_{m\acute{a}x} e^{-t/\tau}, \quad (30)$$

onde,

$$\tau = \frac{C_{total}}{K_w} \quad (31)$$

depende da capacidade térmica total do sistema (C_{total}) e da condutividade dos vínculos térmicos (K_w). Fazendo-se um ajuste da curva ΔT versus t , determina-se τ . Como a condutividade dos vínculos térmicos já é conhecida, podemos determinar a capacidade térmica do sistema na forma

$$C_{total} = \tau K_w. \quad (32)$$

O software (fornecido pelo fabricante) utilizado para controlar o experimento possui uma rotina que nos permite medir e obter a contribuição somente do puck, sem amostra, chamada de adenda. Essa adenda é salva no sistema como um arquivo e, quando se configura

o programa para realizar a medida de uma amostra, esse arquivo é carregado, de forma que a contribuição do puck é automaticamente subtraída da contribuição total.

Neste sistema é possível realizar medidas de 1,9 a 350 K, com aplicação de campo magnético de 0 a 90 kOe e com precisão de 1mJ/K. A massa das amostras depende do valor de sua capacidade térmica, mas de forma geral, podem ser usadas amostras com massa de 5 a 40 mg.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas das series RPtGa (R = Dy, Ho e Er) e HoMSi (M = Mn, Co e Cu).

4.1 SÉRIE RPtGa (R = Dy, Ho e Er)

4.1.1 Difração de Raios X

O estudo por difração de raios X teve a finalidade de confirmar a estrutura e verificar a qualidade cristalina das amostras preparadas. A Figura 9 mostra os padrões de difração de raios X obtidos para as amostras da série RPtGa. Os pontos são dados experimentais, a linha em vermelho representa o difratograma calculado utilizando o método de Rietveld, e a linha em azul mostra a diferença entre o difratograma experimental e calculado. A análise dos dados de difração de raios X mostrou que as três amostras desta série são isoestruturais. O refinamento do difratograma experimental, foi realizado utilizando-se a estrutura ortorrômbica do tipo TiNiSi, grupo espacial Pnma (# 62)^[62]. A célula unitária dos compostos desta série é mostrada no detalhe da Figura 9 (b). Nesta estrutura tanto os átomos da terra-rara como os da Pt e do Ga ocupam o sítio 4c, porém em diferentes posições x, y e z. Com as análises dos difratogramas utilizando o Método de Rietveld, observamos uma boa concordância entre os espectros experimental e calculado evidenciando a boa qualidade cristalina das amostras. Foi observado também um pico de baixa intensidade não simulado em torno $2\theta = 50$ graus que corresponde a uma pequena proporção de fase extra não identificada. Os parâmetros de rede obtidos após o refinamento mostraram uma boa concordância com a literatura. Estes dados, juntamente com os índices de confiança do refinamento (*Goodness of fit* - GOF, R_{wp} e R_p) são mostrados na Tabela II.

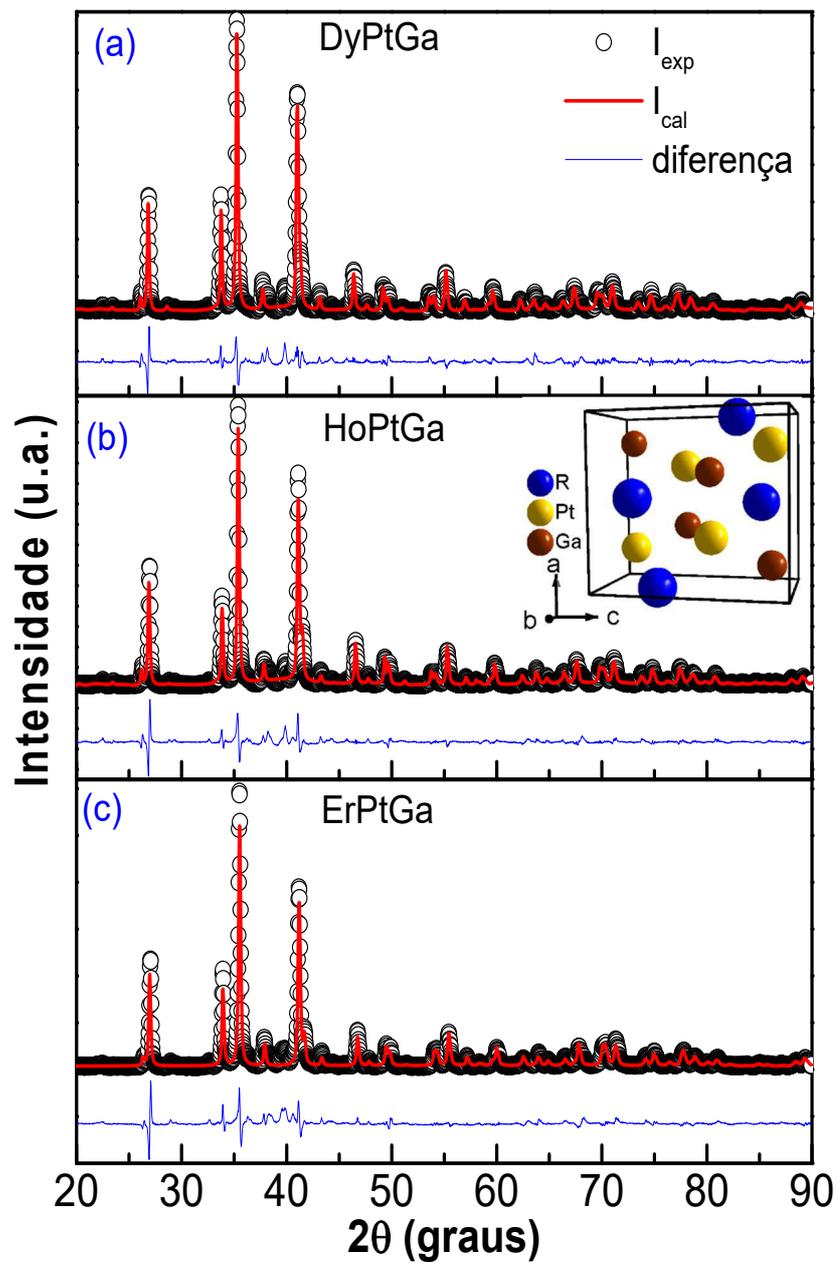


Figura 9 - Difratoigramas de raios X obtido para as amostras da série RPtGa (pontos), com R = (a) Dy, (b) Ho e (c) Er. O espectro foi calculado usando o método Rietveld (linha em vermelho). A diferença entre os espectros experimental e o calculado é mostrada na curva em azul.

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

RPtGa	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	GOF	R _{wp} (%)	R _p (%)
R = Dy	6,849(6)	4,398(3)	7,641(5)	230,21(2)	3,79	18,65	13,77
R = Ho	6,820(5)	4,392(3)	7,622(6)	228,35(4)	3,74	17,22	12,62
R = Er	6,793(6)	4,388(5)	7,614(2)	227,00(4)	4,00	17,56	13,00

4.1.2 Magnetização

A Figura 10 mostra a dependência da susceptibilidade magnética (M/H) em função da temperatura para as amostras da série RPtGa. As medidas foram realizadas com a aplicação de um campo magnético de 500 Oe e 10 kOe. Inicialmente a amostra é resfriada em campo zero (*Zero Field Cooling - ZFC*) na sequência aplica-se o campo magnético em 2 K e, inicia-se a aquisição de dados aumentando-se a temperatura. Posteriormente, resfria-se a amostra até 2K na presença do campo magnético e inicia-se a aquisição de dados também aumentando a temperatura (*Field Cooling Warming- FCW*). No detalhe da Figura 10, é mostrado o comportamento da magnetização em função da temperatura para $H = 500$ Oe na região entre 2 e 30 K. Analisando as curvas de magnetização *isofield* para as amostras da série RPtGa, podemos observar um pico bem definido característico de uma transição de fase do estado paramagnético para o antiferromagnético. Os máximos das curvas definem a temperatura de ordenamento antiferromagnético, denominada de temperatura de Néel (T_N), em torno de 15, 6,3 e 5 K para $R = Dy, Ho$ e Er , respectivamente. A separação entre as curvas ZFC e FCW está relacionada com mudanças nas paredes de domínios magnéticos, sendo comum este comportamento em sistemas anisotrópicos.

A Figura 11 mostra o inverso da suscetibilidade em função da temperatura (pontos). Na região paramagnética ($T > 30$ K) o comportamento linear indica que o inverso da susceptibilidade obedece a Lei de Curie-Weiss. As linhas contínuas mostradas na Figura 18 representam um ajuste linear usando a equação (26), cujo coeficiente angular fornece a constante de Curie, C , e por extensão, o valor do momento efetivo (μ_{eff}) do terra-rara. Os valores obtidos para o momento efetivo foram de 9,5, 9,54 e 8,55 $\mu_B/f.u.$, para Dy, Ho e Er , respectivamente. Estes valores são ligeiramente menores que o esperado para os respectivos íons livre na forma trivalente ($Dy^{3+} = 10,63\mu_B/f.u.$, $Ho^{3+} = 10,6\mu_B/f.u.$ e $Er^{3+} = 9,59\mu_B/f.u.$) indicando

que o estado 4f da terra-rara pode estar ligeiramente hibridizado com os estados s e p. No entanto a redução no valor do momento efetivo ocorre de forma similar comparando-se os diferentes íons R, indicando que os estados 4f das terras-raras Dy, Ho e Er sofrem o mesmo grau de hibridização quando inseridos na matriz de Pt-Ga.

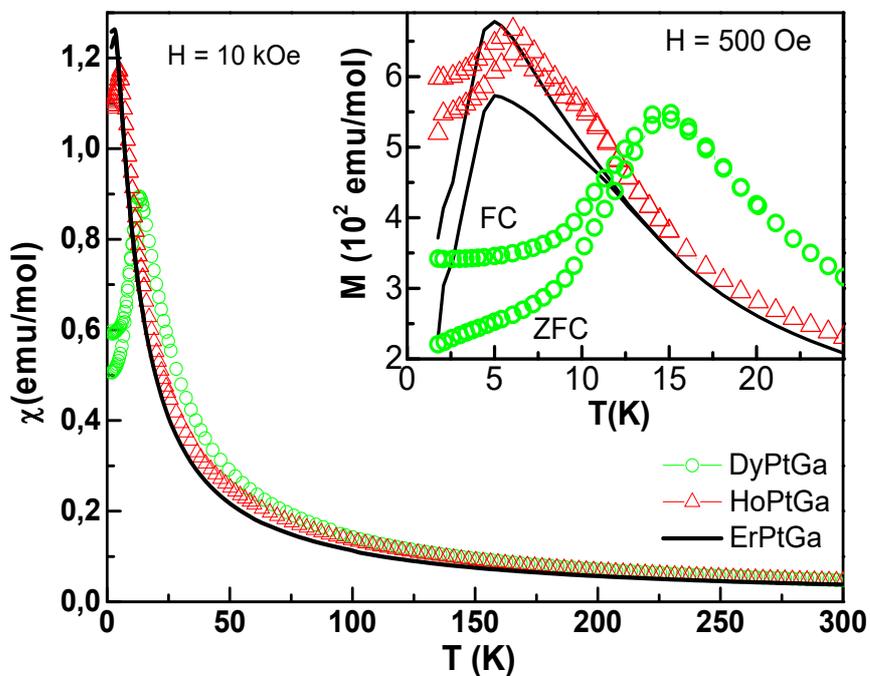


Figura 10 - Magnetização em função da temperatura para a amostra resfriada a campo nulo (ZFC) e amostra resfriada com campo (FCW), para os compostos RPtGa em $H = 10$ kOe. O detalhe mostra as respectivas curvas medidas em $H = 500$ Oe.

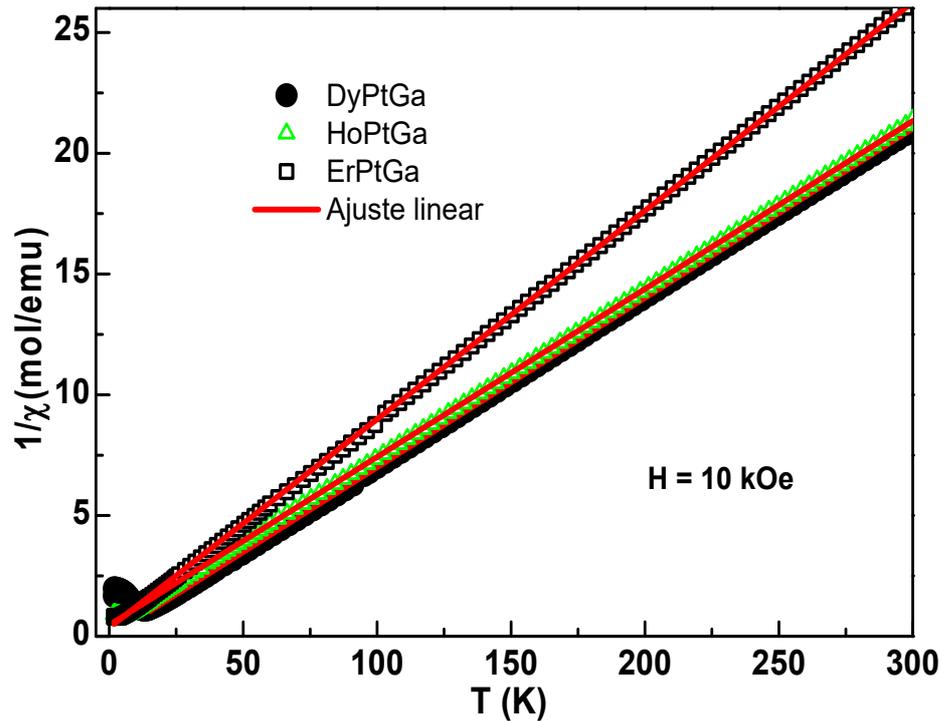


Figura 11 - Inverso da susceptibilidade em função de T para as amostras RPtGa (pontos). As linhas contínuas representam um ajuste dos dados usando a lei de Curie.

As curvas de magnetização isotérmicas, quando o campo magnético aumenta (pontos abertos) ou diminui (pontos fechados) são mostradas na Figura 12. Para campos magnéticos de até 10 kOe, a magnetização, em $T = 2$ K, mostra um comportamento típico de um estado antiferromagnético. Em outras palavras, a magnetização aumenta rapidamente com o aumento do campo externo para valores superiores a 10 kOe, evidenciando uma reorientação de spins. As curvas isotermas mostram ainda um comportamento típico de um material ferromagnético, para campos superiores a 20 kOe. No entanto, os valores do momento magnético em 70 kOe ($\mu_{70\text{kOe}}$) permanecem abaixo dos respectivos valores do momento efetivo. Os valores de $\mu_{70\text{kOe}}$ alcança $\sim 5\mu_B/\text{f.u.}$, para $R = \text{Er}$, e $6.7\mu_B/\text{f.u.}$, para $R = \text{Dy}$ e Ho , indicando que uma fração dos spins não estão alinhados na direção do campo, para $H = 70$ kOe. Não foi observada histerese significativa nas medidas realizadas subindo e descendo o campo.

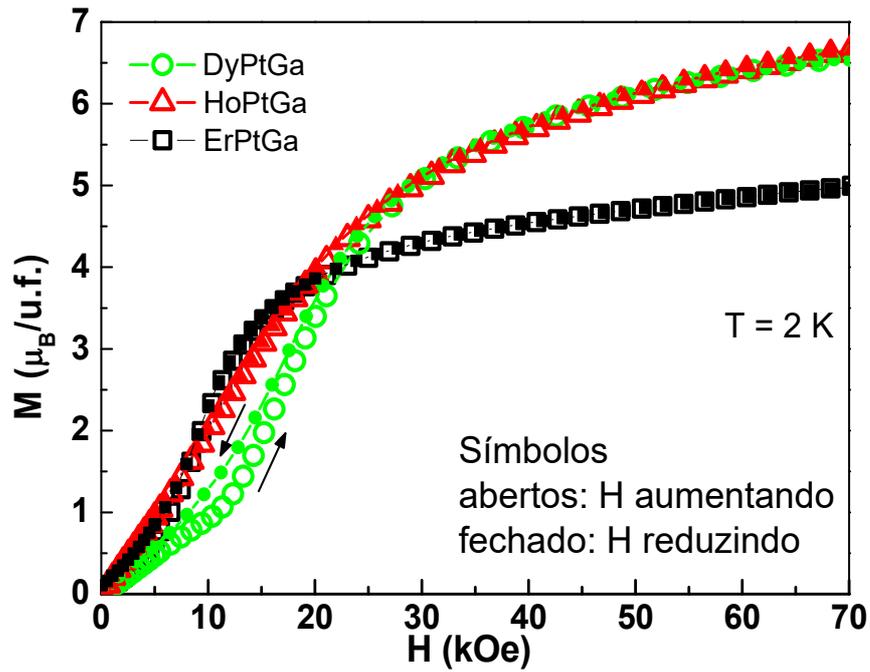


Figura 12 - Magnetização em função do campo magnético externo aplicado em 2 K.

A Figura 13 mostra as curvas de magnetização isotermas em função do campo magnético aplicado para (a) DyPtGa, (B) HoPtGa e (c) ErPtGa, no intervalo de temperaturas entre 2 e 42 K. Em baixas temperaturas e baixos campos magnéticos ($T < 10$ K e $H < 20$ kOe), as variações das curvas isotérmicas são relativamente bem pronunciadas. Particularmente, estas variações são mais pronunciadas no composto DyPtGa e estão relacionadas com mudanças nas transições metamagnéticas com a variação da temperatura.

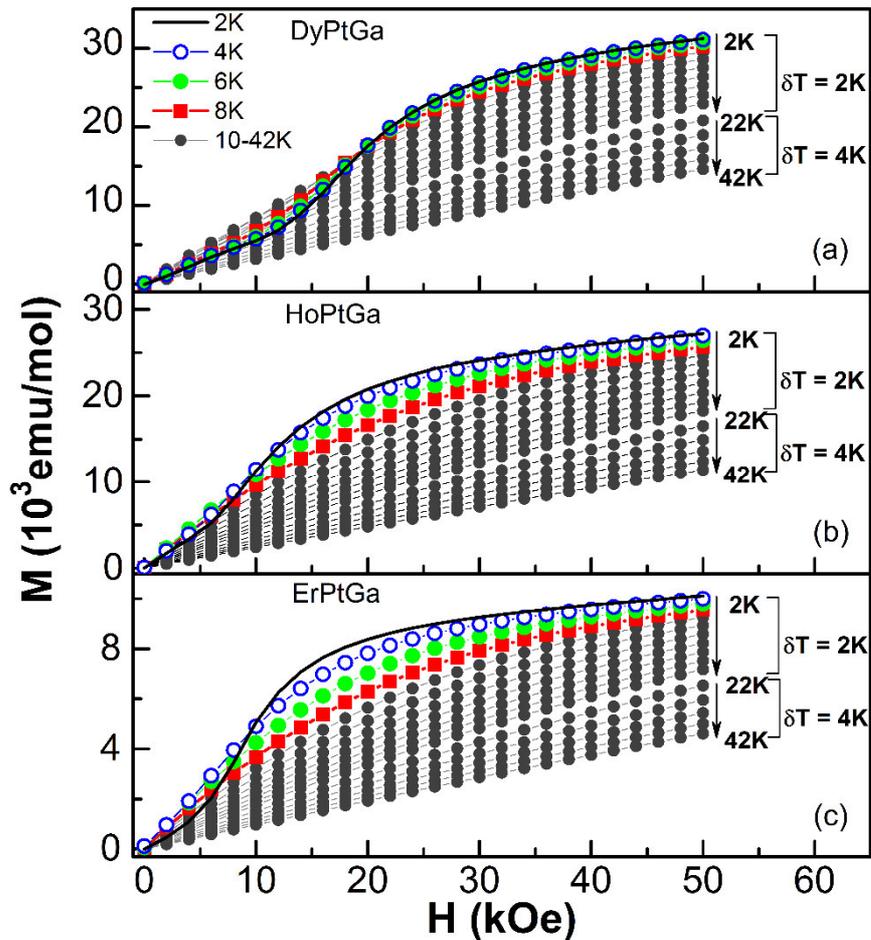


Figura 13 - Curvas de magnetização em função do campo magnético para (a) DyPtGa, (b) HoPtGa e (c) ErPtGa, obtidas no intervalo de temperaturas entre 2 a 42 K.

A partir da integração numérica das curvas isotermas, usando-se a aproximação mostrada na Equação (7), obteve-se a variação isotérmica da entropia, $-\Delta S_M$, para variações de campo de até 50 kOe. A Figura 14 mostra a dependência de $-\Delta S_M$ com a temperatura para (a) DyPtGa, (b) HoPtGa e (c) ErPtGa, calculada para diferentes variações de campo magnético ($\Delta H = 10, 20, 30, 40$ e 50 kOe). Podemos observar uma contribuição positiva e negativa nas curvas de $-\Delta S_M$, para variações de campo magnético de até 10 kOe, nos compostos com $R = \text{Ho}$ e Er e de até 30 kOe para $R = \text{Dy}$. Geralmente, observa-se um pico positivo na curva de $-\Delta S_M$ em torno de uma transição da fase paramagnética para a fase ferromagnética, devido à redução na entropia do sistema quando os spins estão completamente alinhados na direção do campo externo. No entanto, no caso de ordenamento antiferromagnético, a ação do campo promove um aumento da entropia em relação ao estado original em campo nulo [9,16,84]. Isto ocorre porque os spins da subrede contrária ao campo externo aplicado tendem a girar para a

direção do campo externo induzindo um estado de maior entropia comparado com a ordem antiparalela existente em campo nulo.

Para o composto DyPtGa observamos que a curva de $-\Delta S_M$ em $\Delta H = 10$ kOe apresenta apenas pico negativo, consistente com a transição PM-AFM. As variações de campo magnético entre 0 e 20 kOe e entre 0 e 30 kOe compreendem uma região na qual ocorre a inversão de spin, e devido a isso observamos contribuição positiva e negativa para a curva de $-\Delta S_M$. Contribuição somente positiva para a curva de $-\Delta S_M$ pode ser observada quando grande parte dos spins já se reorientou, em variações de campo superiores a 30 kOe. Por outro lado, nos compostos HoPtGa e ErPtGa a transição metamagnética ocorre em um intervalo de campo magnético menor e o EMC negativo é observado apenas para $\Delta H = 10$ kOe.

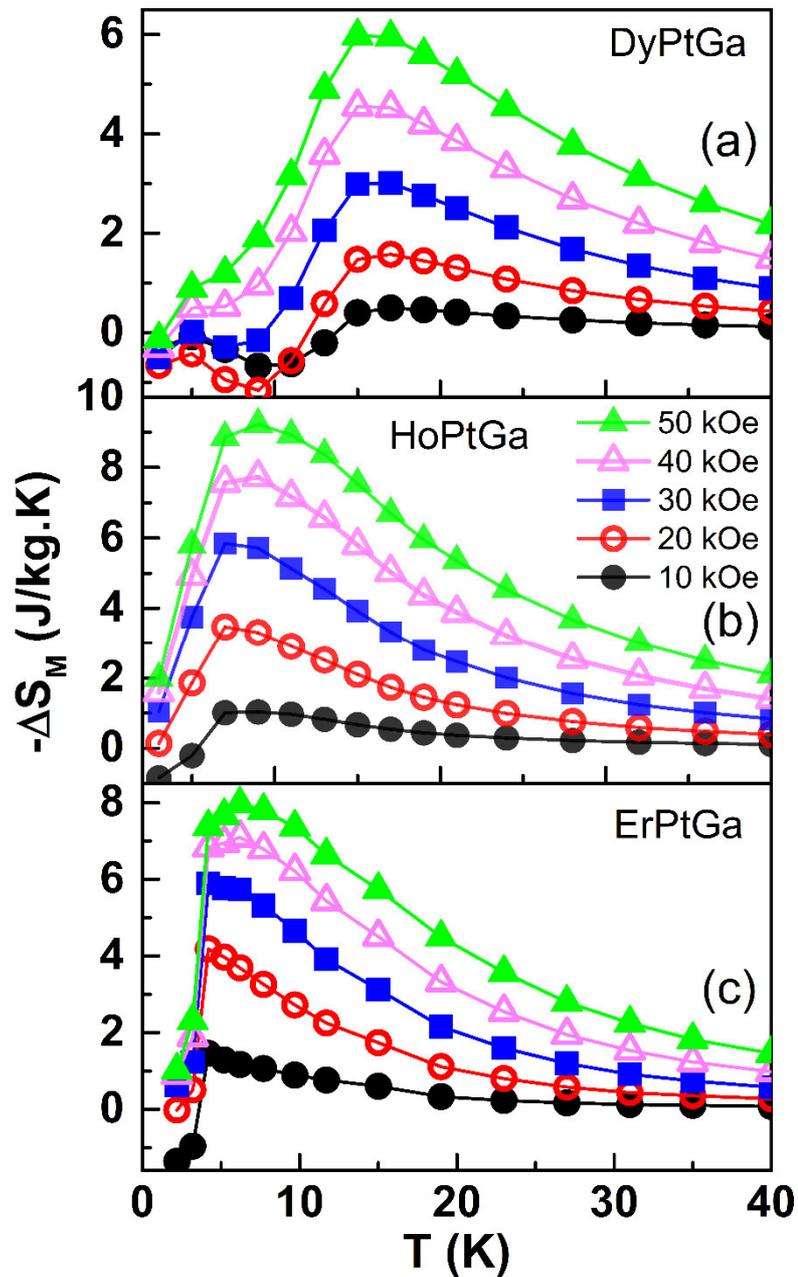


Figura 14 - Variação isotérmica da entropia, $-\Delta S_M$, em função da temperatura para (a) DyPtGa, (b) HoPtGa e (c) ErPtGa em diferentes variações de campo magnético.

A Figura 15(a) mostra os valores máximos das curvas de $-\Delta S_M$ ($-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$) em função do campo magnético aplicado, para os três compostos estudados neste trabalho. Os valores de $-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$ aumentam monotonamente com o campo aplicado e não mostram tendência de saturação para variações de campo de até 50 kOe. Surpreendentemente, os valores de $-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$ do composto DyPtGa são significativamente menores comparados com os dos compostos com

Ho e Er. Isto ocorre mesmo para $\Delta H = 50$ kOe, onde o momento magnético do DyPtGa é comparável com o do HoPtGa e maior que o respectivo momento magnético do ErPtGa.

O poder de resfriamento relativo foi calculado usando-se a aproximação dada pela Equação (16). A Figura 15 (b) mostra os valores de RCP em função do campo magnético, obtidos para os compostos RPtGa. Os valores máximos de RCP foram, respectivamente, 131,2; 176,6 e 158,8 J.kg^{-1} , para R = Dy, Ho e Er, em uma variação de campo magnético de 50 kOe.

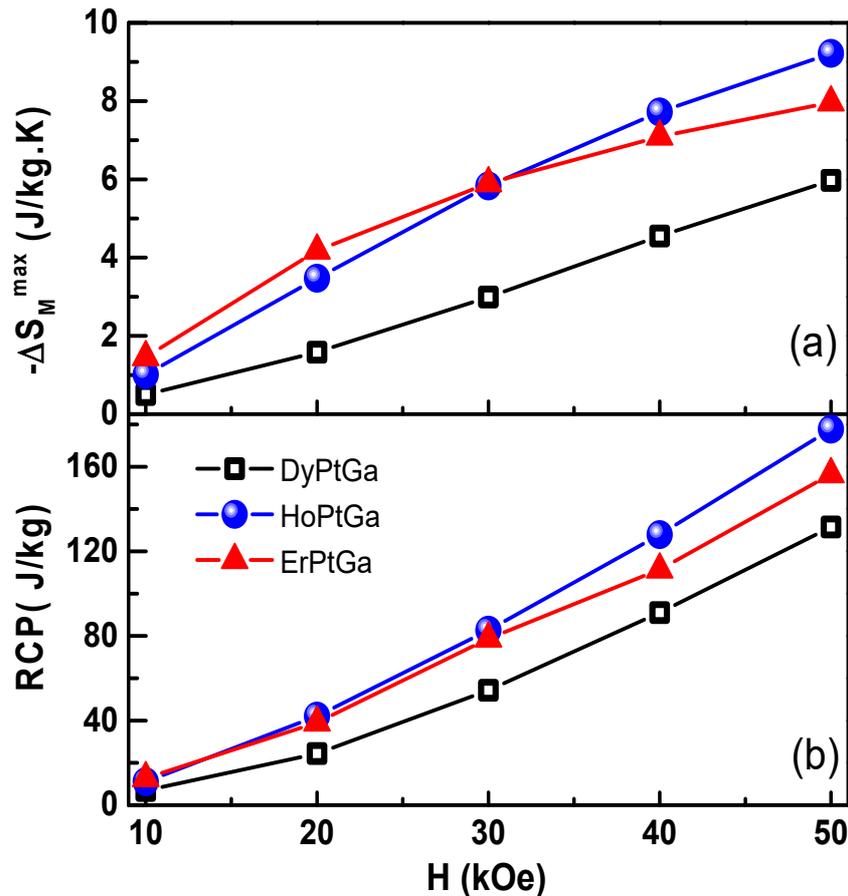


Figura 15 - (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_M^{\max}$) e (b) do poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo aplicada.

4.1.3 Calor específico

A Figura 16 mostra as curvas de calor específico (C_p) dos compostos (a) DyPtGa, (b) HoPtGa e (c) ErPtGa em função da temperatura. As medidas foram realizadas em campo nulo ($H = 0$) e sob a ação de um campo magnético externo de 50 kOe. As curvas realizadas em campo nulo mostram um pico em torno de $T = 15$; 6,3 e 5 K para R = Dy, Ho e Er, respectivamente, que indica a temperatura de ordenamento antiferromagnético como confirmado pelos dados de magnetização. Com a aplicação de campo magnético, o pico de ordenamento alarga-se indicando que a transição de fase é de segunda ordem. Com os dados de

calor específico calcularam-se as respectivas curvas de entropia usando a Equação (9). Os detalhes da Figura 16 mostram as curvas da entropia em função da temperatura para $H = 0$ e 50 kOe.

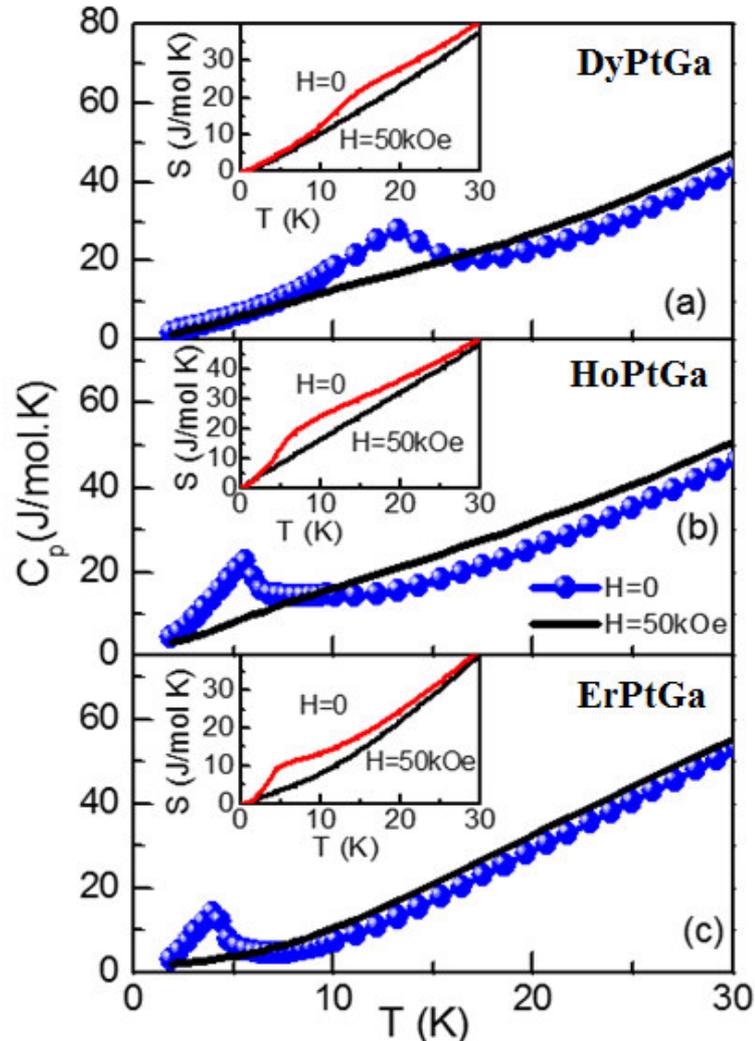


Figura 16 - Curvas de calor específico em função da temperatura: (a) DyPtGa, (b) HoPtGa e (c) ErPtGa em $H = 0$ e 50 kOe. Nos detalhes, encontram-se as respectivas curvas de entropia.

Usando as curvas de entropia mostradas na Figura 16 calculamos a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) para os compostos da série RPtGa. ΔT_{ad} é definida como a diferença de temperatura isentrópica entre $S(T,0)$ e $S(T,H)$ e foi calculada usando-se a Equação (11). A Figura 17 mostra as curvas de ΔT_{ad} obtidas para $R = \text{Dy}$, Ho e Er em $\Delta H = 50$ kOe. É importante notar que os picos tanto de ΔT_{ad} como de $-\Delta S_M$ (mostrado na Figura 14) mostram um formato assimetricamente alargado na direção de altas temperaturas, resultando em um EMC consideravelmente grande em temperaturas acima da temperatura de transição de fase magnética. Particularmente, HoPtGa apresenta picos de $-\Delta S_M$ e ΔT_{ad} largos evidenciando um

comportamento conhecido como “*table-like*”, onde um EMC significativo foi obtido no intervalo de temperaturas entre 5 e 20 K.

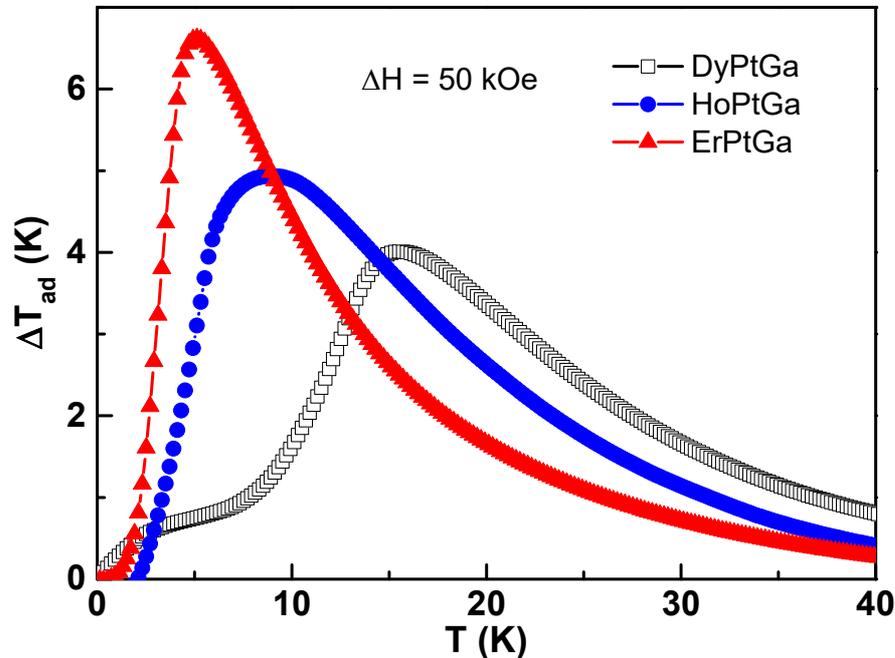


Figura 17- Variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) obtida para DyPtGa, HoPtGa e ErPtGa em $\Delta H = 50$ kOe.

A Figura 18 mostra uma comparação entre as quantidades magnetocalóricas, $-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$, $\Delta T_{ad}^{m\acute{a}x}$ e RCP obtidas para os diferentes íons R estudados nesta série para $\Delta H = 50$ kOe. Os resultados indicam que as características da transição metamagnética afetam as propriedades magnetocalóricas. Nos compostos na qual a reorientação de spins ocorre em mais baixo campo magnético como no caso de ErPtGa e HoPtGa, a contribuição inversa para o EMC é menor comparada com o DyPtGa onde a reversão dos momentos magnéticos ocorre de forma mais lenta. Analogamente, os valores das grandezas que quantificam o EMC ($-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$), $\Delta T_{ad}^{m\acute{a}x}$ e RCP do DyPtGa são significativamente menores que os obtidos para os compostos ErPtGa e HoPtGa, embora o composto com Dy apresente valores do μ_{eff} e μ_{50} kOe comparáveis com os do composto com Ho e maiores que do Er. Os valores máximos de ΔT_{ad} obtidos para os compostos RPtGa são comparáveis ou até maiores que os obtidos para outros compostos da família RTX reportados na literatura ^[61].

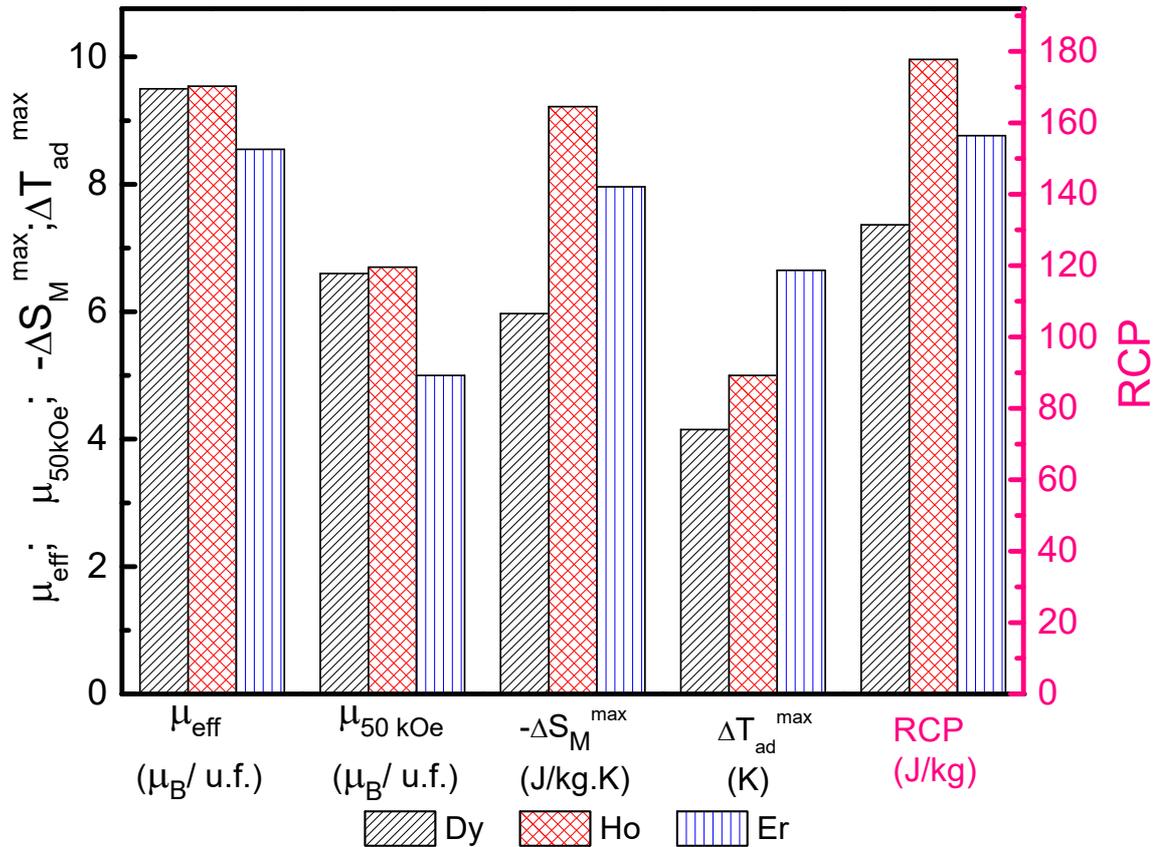


Figura 18 - Resumo das propriedades magnetocalóricas dos compostos da série RPtGa em função das propriedades magnéticas do íon.

4.2 SÉRIE HoTSi (T = Mn, Co e Cu)

No subitem 4.1, mostramos os resultados obtidos com a primeira etapa deste trabalho que envolveu a caracterização magnética e magnetocalórica dos compostos da série RPtGa. A seguir mostraremos os resultados obtidos com o estudo dos compostos da série HoTSi, com T = Mn, Co e Cu, que correspondem a segunda etapa deste trabalho.

4.2.1 Difração de Raios X

Após o processo de preparação das amostras da série HoTSi, estas foram caracterizadas por difração de raios X, seguindo os procedimentos descritos anteriormente no item 3. A Figura 19 mostra a célula unitária dos compostos HoCuSi e HoTSi (T = Mn e Co). O composto HoCuSi cristaliza-se com estrutura hexagonal tipo Ni_2In , grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (# 194). Nesta estrutura, os átomos de Ho ocupam o sítio 2a enquanto o Cu e o Si ocupam,

respectivamente, os sítios 2c e 2d, formando planos de Ho intercalados por planos de Cu/Si. Por outro lado, os compostos HoMnSi e HoCoSi cristalizam-se na estrutura ortorrômbica tipo TiNiSi, de grupo espacial Pnma (# 62). Neste caso, Ho, T e Si ocupam o sítio 4c, porém em diferentes posições x, y e z, formando uma célula unitária com um total de 12 átomos, isto é, com quatro formulas por célula unitária. As posições atômicas (x, y e z) dos compostos HoCuSi e HoTSi (T = Mn e Co) são apresentados na Tabela III.

A Figura 20 mostra os difratogramas de raios X experimental (pontos) juntamente com o difratograma calculado (linha em vermelho) utilizando o método Rietveld, e a diferença entre os difratogramas experimental e calculado (linha em azul) para as amostras de (a) HoMnSi, (b) HoCoSi e (c) HoCuSi. O refinamento dos difratogramas experimentais foram realizados usando-se as estruturas cristalográficas mostradas na Figura 19.

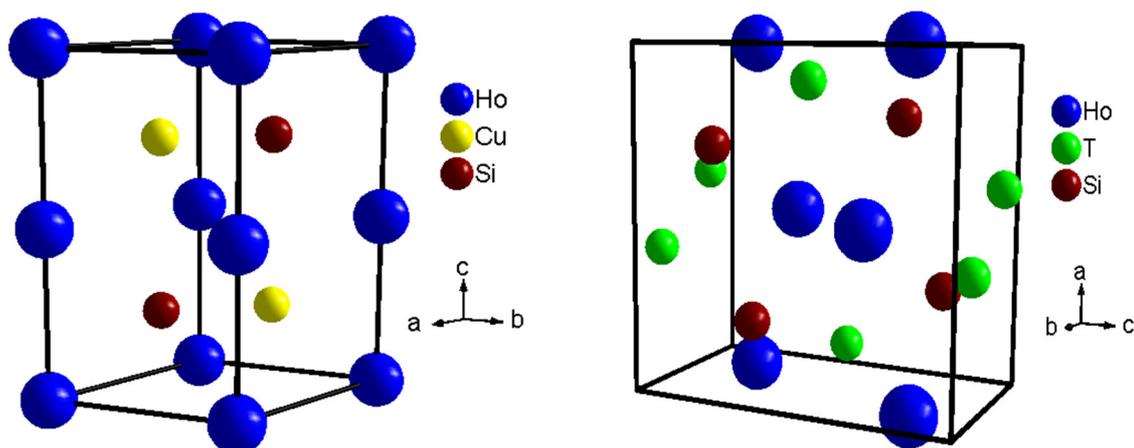


Figura 19- Célula unitária dos compostos (a) HoCuSi e (b) HoTSi com T = Mn e Cu.

Tabela III – Posições atômicas das estruturas das amostras HoTSi (T = Mn, Co e Cu).

HoMnSi				HoCoSi				HoCuSi			
Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
Ho	1,000	0,2500	1,000	Ho	1,000	0,2500	0,1760	Ho	0,000	0,0000	0,000
Mn	0,8333	0,2500	0,2500	Co	0,6000	0,2500	1,0000	Cu	0,3333	0,6667	0,2500
Si	0,8333	0,2500	0,7500	Si	0,2910	0,2500	0,8180	Si	0,3333	0,6667	0,7500

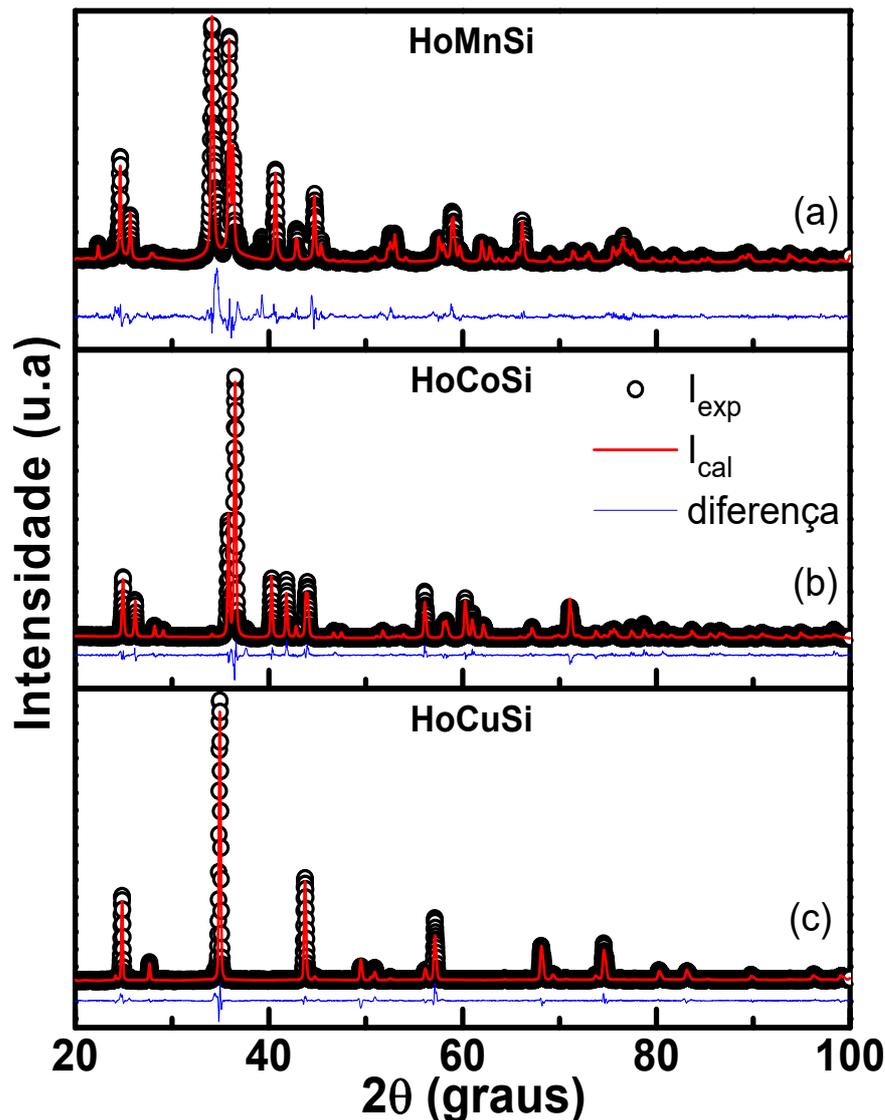


Figura 20 - Difratoformas de raios X obtido para as amostras da série HoTSi (pontos), com (a) T = Mn, (b) Co e (c) Cu. O espectro calculado usando o método Rietveld é apresentado linha em vermelho. A diferença entre os espectros experimental e o calculado é mostrada em linha azul.

Com as análises dos difratogramas utilizando o método Rietveld, observamos uma boa concordância entre os espectros experimental e calculado evidenciando a boa cristalinidade das amostras. Particularmente, para a amostra HoMnSi observou-se uma pequena proporção de fase extra não identificada evidenciada principalmente por um pico de baixa intensidade não simulado em torno $2\theta = 40^\circ$. Os parâmetros de rede obtidos após o refinamento mostraram uma boa concordância com a literatura, e estes dados são apresentados na Tabela IV. A Tabela V mostra os índices de confiança do refinamento (GOF, R_{wp} e R_p) das três amostras. É interessante notar que embora o volume das células unitárias das estruturas ortorrômbicas ter praticamente o dobro do volume da estrutura hexagonal, a diferença fundamental entre as duas estruturas baseia-se na distorção de alguns átomos da célula hexagonal, que estão fora do limite

de posições para esta estrutura. Desta forma, faz-se necessário a utilização de simetria menor para a unidade que se repete. Em função disso, podem ocorrer mudanças na localização dos vizinhos mais próximos dos íons de Ho influenciando a formação da rede magnética nestes dois tipos de estrutura.

Tabela IV - Tipo de estrutura, parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos após o refinamento.

Amostra	Estrutura	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)
HoMnSi	ortorrômbica	6,934(5)	4,053(3)	7,935(5)	223,09(4)
HoCoSi	ortorrômbica	6,805(2)	4,123(2)	7,117(3)	200,15(2)
HoCuSi	hexagonal	4,141(4)	4,141(4)	7,367(1)	109,45(3)

Tabela V - Parâmetros de confiança do refinamento Rietveld.

Amostra	GOF	R_{wp} (%)	R_p (%)
HoMnSi	2,5	18	12
HoCoSi	1,6	13,3	10,4
HoCuSi	1,7	8,7	6,2

4.2.2 Magnetização

A Figura 21 mostra a dependência da susceptibilidade magnética (M/H) em função da temperatura para HoMnSi. As medidas foram realizadas no modo FC em $H = 100$ Oe, 2 kOe e 10 kOe. Para baixos campos magnéticos (100 Oe e 2 kOe), podemos observar um pico bem definido característico de uma transição de fase antiferromagnética, com $T_N = 15$ K. Estes dados estão em acordo com a literatura [64]. Com o aumento do campo magnético, a transição alarga-se indicando um ordenamento magnético diferente do esperado para um material antiferromagnético. No detalhe da Figura 21, mostramos o inverso da suscetibilidade em função da temperatura (pontos) para $H = 500$ Oe. Na região acima de T_N foi realizado um ajuste linear usando a lei de Curie-Weiss, cujo coeficiente angular fornece a constante de Curie e, por extensão $\mu_{\text{eff}} = 10,69 \mu_B/\text{f.u.}$, de acordo com a Equação (22). O valor do momento efetivo está ligeiramente maior que o esperado para o Ho^{3+} ($10,6 \mu_B/\text{f.u.}$), contudo medidas de difração de nêutrons reportadas na literatura [64], mostram que os íons Mn ordenam-se

antiferromagneticamente entre 300 e 50 K. Apesar dessa transição não ter sido observada nas medidas realizadas até 300 K, o comportamento da susceptibilidade acima de T_N indica que pode haver outra contribuição magnética em altas temperaturas. Isso inviabiliza a determinação precisa do valor de μ_{eff} do Ho neste composto, usando apenas medidas de magnetização.

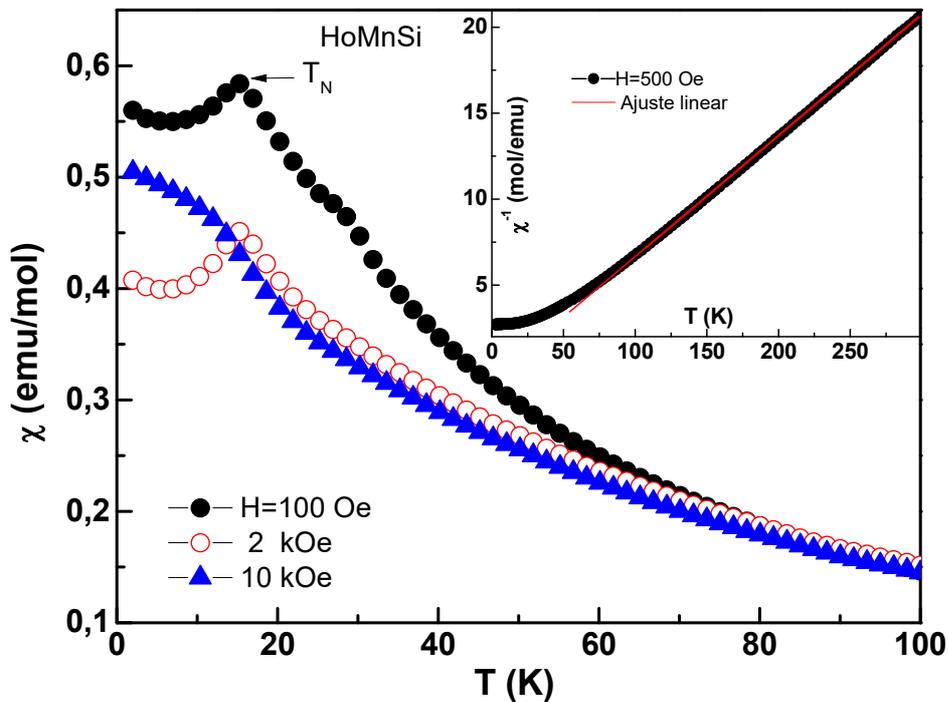


Figura 21 - Susceptibilidade magnética (M/H) em função da temperatura para a amostra de HoMnSi em $H = 100$ Oe, 2 kOe e 10 kOe. O detalhe mostra o inverso da susceptibilidade (pontos) e ajuste linear usando a lei de Curie-Weiss.

Através da medida de susceptibilidade magnética (escala da esquerda na Figura 22) podemos verificar que o composto HoCoSi apresenta comportamento típico de uma transição de fase do estado paramagnético para um estado ferromagnético. As medidas foram realizadas no modo FCW (“*field cooled warming*” – a amostra foi resfriada sob campo $H = 500$ Oe sendo a medida realizada no aquecimento da amostra) e FCC (“*field cooled cooling*” – a amostra foi resfriada sob campo $H = 500$ Oe sendo a medida realizada no resfriamento da amostra). O detalhe (b) da Figura 22 mostra a região da transição, onde se verifica que as curvas FCW e FCC coincidem, indicando ausência de histerese térmica. A derivada de χ em relação a T , mostrada no detalhe (a) da Figura 22, fornece o valor da temperatura de Curie em $T_C = 14$ K, em acordo com o relatado na literatura [85].

O inverso da suscetibilidade em função da temperatura (escala à direita da Figura 22) mostra um comportamento linear na região paramagnética. A linha contínua representa um

ajuste linear usando a lei de Curie-Weiss, cujo coeficiente angular fornece a constante de Curie e, por extensão $\mu_{\text{eff}} = 10,63 \mu_B/\text{f.u.}$

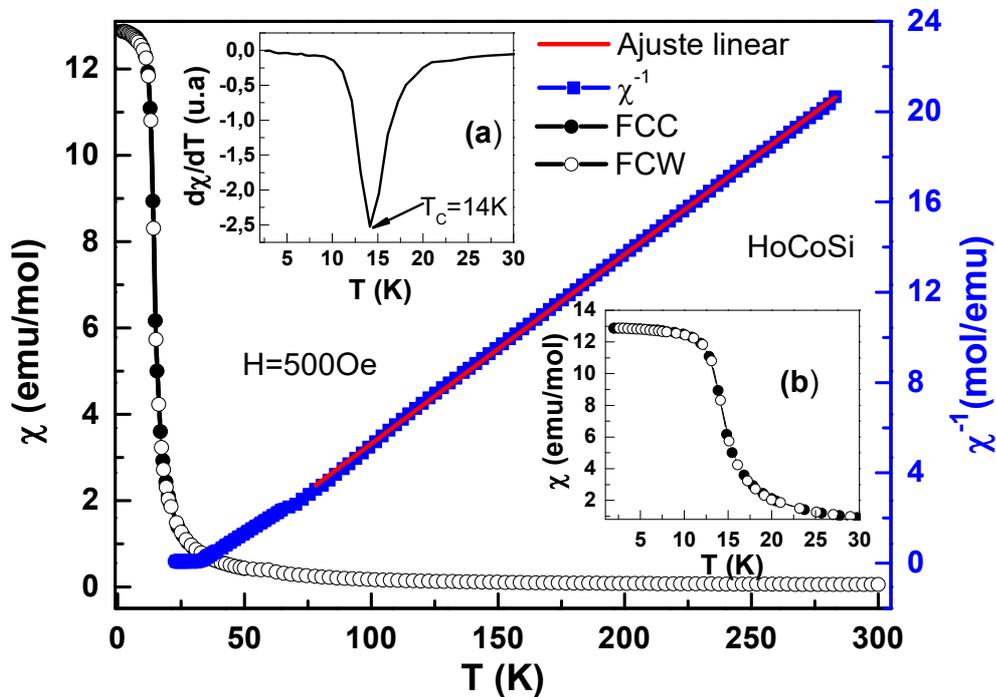


Figura 22 - Susceptibilidade magnética, (χ), em função da temperatura (escala da esquerda) em $H = 500 \text{ Oe}$ para a amostra de HoCoSi. Na escala à direita, inverso da susceptibilidade com ajuste linear usando a Lei de Curie para a amostra HoCoSi, obtidos em $H = 500 \text{ Oe}$. Nos detalhes, derivada de χ (a) em relação a temperatura, indicando T_C e respectivas curvas de χ (b) mostrando a região da transição em detalhe.

A Figura 23 mostra a susceptibilidade magnética (escala da esquerda) em função da temperatura do composto HoCuSi. As medidas realizadas nos modos FC e ZFC mostram um pico característico de uma transição de fase paramagnética – antiferromagnética. No detalhe, é apresentado a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para $T < 20 \text{ K}$, onde pudemos determinar $T_N \sim 7 \text{ K}$. A diferença entre as curvas ZFC e FC abaixo da temperatura de Néel deve-se a mudanças nas paredes de domínio.

A escala à direita da Figura 23 mostra o comportamento do inverso da suscetibilidade em função da temperatura. O momento magnético efetivo foi calculado a partir do ajuste usando a Lei de Curie-Weiss na região paramagnética ($T > 25 \text{ K}$). O valor obtido para o momento do Ho na matriz Cu-Si foi de $10,62 \mu_B/\text{f.u.}$

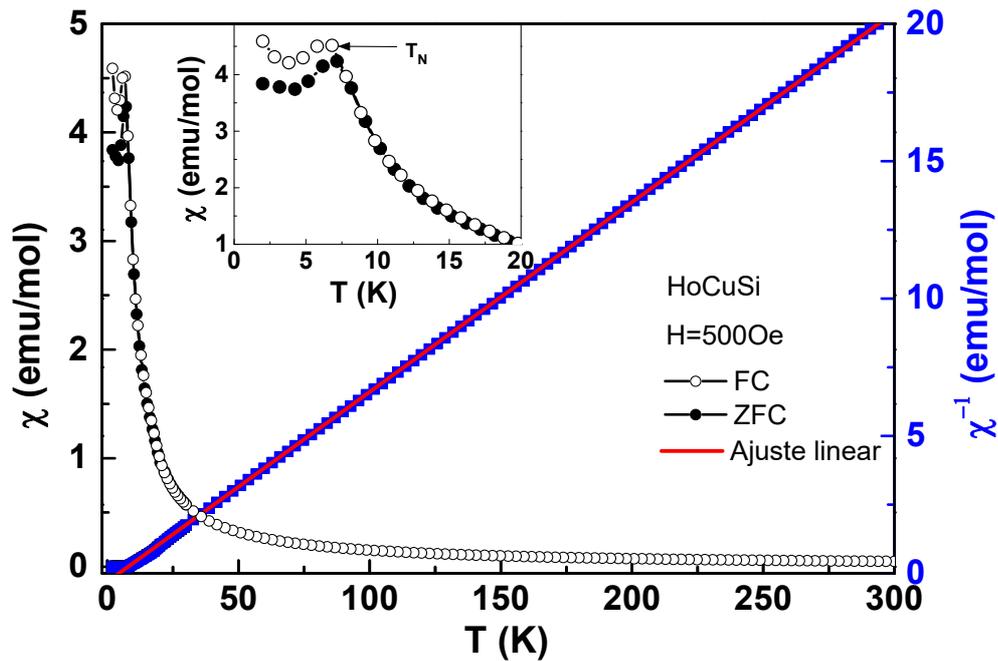


Figura 23 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura (escala da esquerda) em $H = 500$ Oe para a amostra de HoCuSi. Na escala à direita, inverso da susceptibilidade com ajuste linear usando a lei de Curie. No detalhe, χ vs T na região de 0 K-20 K.

Os valores do momento efetivo do Ho obtidos para o HoCoSi e para o HoCuSi (10,63 e 10,62 μ_B /f.u.) são próximos do íon livre de Ho na forma trivalente ($\text{Ho}^{3+} = 10,6 \mu_B$ /f.u.), indicando que os elétrons 4f dos terras raras estão bem localizados e são responsáveis pelas propriedades magnéticas do composto.

As curvas de magnetização isotérmicas das amostras HoTSi ($R = \text{Mn}, \text{Co}$ e Cu), medidas em $T = 2$ K são mostradas na Figura 24. O comportamento da magnetização em função do campo para a amostra de HoCoSi mostra um comportamento típico de um material ferromagnético onde a magnetização aumenta muito rapidamente com a aplicação do campo externo e mostra tendência de saturação em campos maiores que 50 kOe. Já no caso do composto HoCuSi, a aplicação de um campo magnético baixo ($H < 2$ kOe) já é suficiente para induzir transição metamagnética e o composto passa a ter um comportamento tipo ferromagnético. Por outro lado, para o composto HoMnSi a magnetização aumenta muito lentamente e não mostra tendência de saturação mesmo em campos em torno de 70 kOe. Os valores do momento magnético em 70 kOe ou 50 kOe, no caso do composto HoCuSi, permanecem abaixo dos respectivos valores do momento efetivo. Os valores de $\mu_{70\text{kOe}}$ alcançam 7 μ_B /f.u e $\sim 4,5 \mu_B$ /f.u. para o HoCoSi e para o HoMnSi respectivamente; enquanto que $\mu_{50\text{kOe}} = 7,7$ para HoCuSi, indicando que nem todos os spins estão alinhados na direção do

campo externo máximo aplicado. Particularmente, para HoMnSi, $\mu_{70\text{kOe}}$ corresponde a apenas 42% do momento do Ho^{3+} livre nesta amostra, indicando que grande parte dos spins ainda não sofreram a transição metamagnética quando submetidos a campos da ordem de 70 kOe. Além disso, no valor de $\mu_{70\text{kOe}}$ pode ainda estar incluído a contribuição da rede Mn-Mn, mas que não deve contribuir efetivamente para o EMC em 15 K.

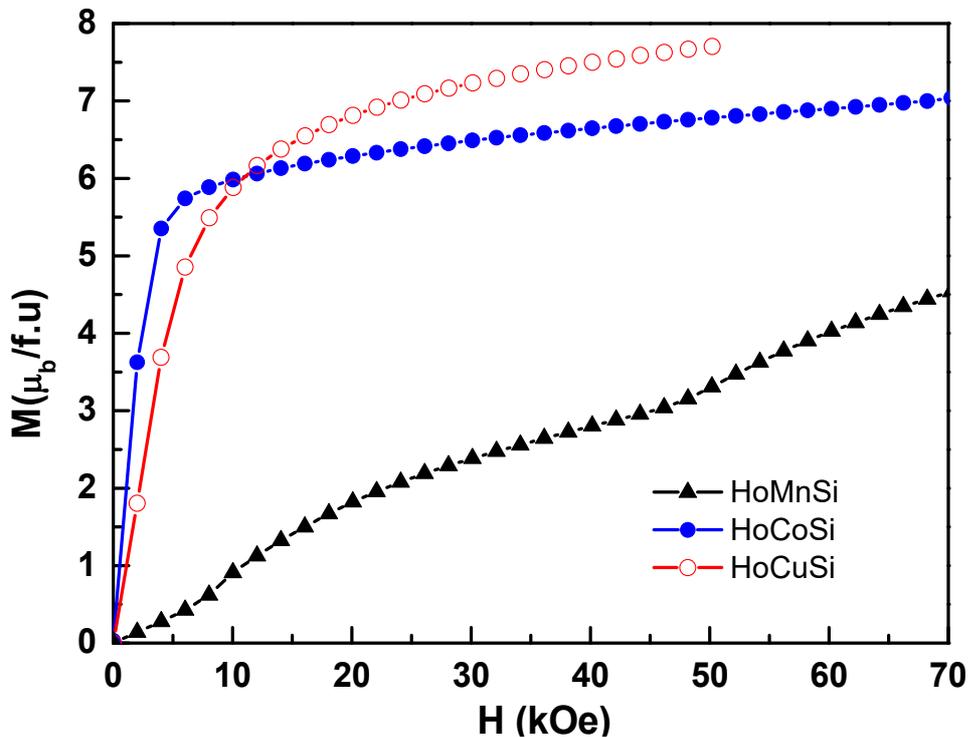


Figura 24- Magnetização em função do campo magnético externo aplicado em 2 K.

Na Figura 25 mostramos o comportamento da magnetização isocampo em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicados obtidas para as amostras HoMnSi e HoCoSi. A diferença no padrão das curvas de magnetização isocampo observadas para os dois compostos é devido ao estado magnético do Ho que apresenta comportamento distinto quando inserido nas matizes Mn-Si e Co-Si.

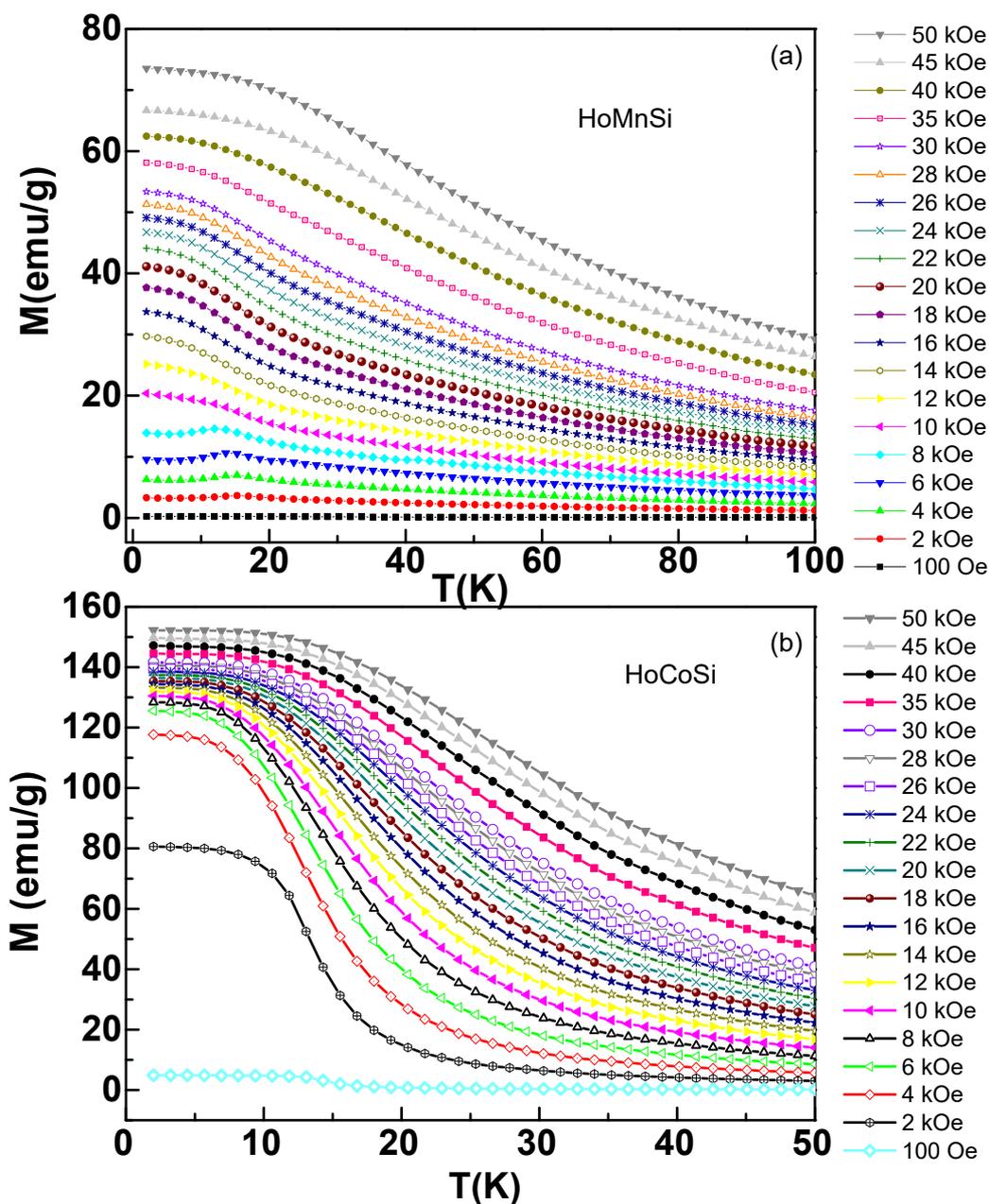


Figura 25 – (a) Curvas de magnetização isocampo obtidas para HoMnSi , (b) HoCoSi em diversos campos magnéticos (0,1 kOe – 50 kOe).

As curvas isotermas de magnetização em função do campo magnético aplicado sobre as amostras HoTSi ($T = \text{Mn, Co e Cu}$) são mostradas na Figura 26. As medidas foram realizadas para uma variação de campo de 0 – 50 kOe para diferentes temperaturas na vizinhança da transição de fase magnética, sendo usado o intervalo de 2 K a 60 K para HoMnSi e HoCoSi , e de 2 K a 40 K para HoCuSi .

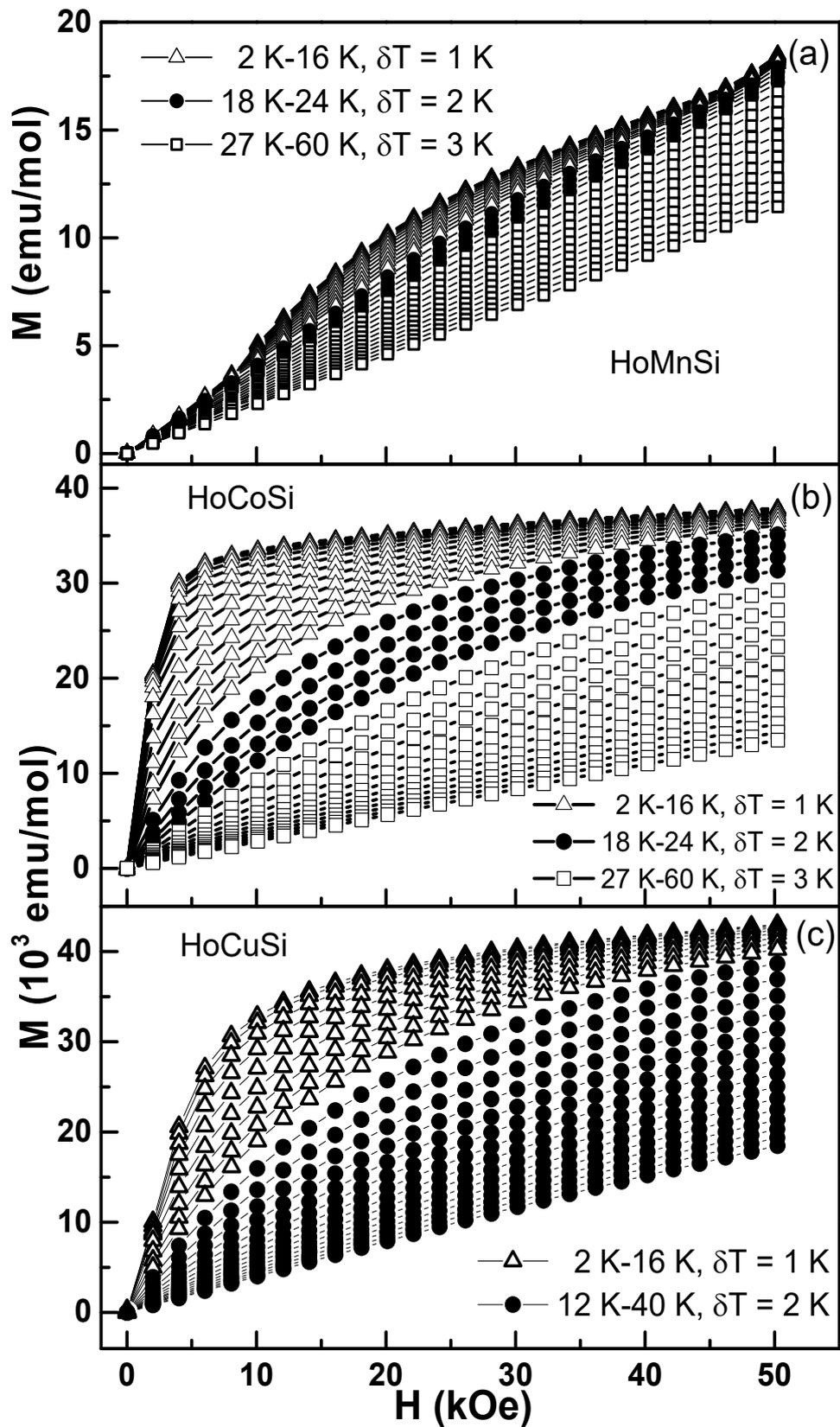


Figura 26 – As curvas isotérmicas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras (a) HoMnSi, (b) HoCoSi e (c) HoCuSi em diferentes temperaturas.

Pode-se notar que o comportamento dos respectivos conjuntos de dados é bem distinto para cada amostra. A maior variação em área na magnetização é observada para a amostra HoCoSi, enquanto que HoMnSi apresenta a menor variação. Grandes variações na magnetização, próximas à temperatura de ordenamento são um indicativo de que o composto terá uma variação de entropia relativamente grande, o que é muito vantajoso para aplicação em refrigeração magnética.

A Figura 27 mostra os gráficos de M^2 em função de H/M denominados de “*Plot de Arrott*” das amostras HoCoSi e HoCuSi em torno das temperaturas de transição magnética (T_C e T_N). Estes gráficos têm como objetivo avaliar a natureza da transição magnética. Caso haja em qualquer uma das curvas alguma extensão com inclinação negativa, indica que o material sofre uma transição de primeira ordem. Entretanto, se todas as curvas em toda a sua extensão apresentarem uma inclinação positiva, indica que a transição magnética é de segunda ordem^[86]. Podemos observar que tanto a amostra HoCoSi como a HoCuSi não apresentam inclinação negativa, logo esses compostos sofrem transições de segunda ordem.

As variações de entropia magnética dos compostos em estudo foram calculadas a partir dos dados de magnetização isotérmica ou magnetização isocampo usando a aproximação numérica mostrada na Equação (7). A Figura 28 mostra a dependência da entropia ($-\Delta S_M$) em função da temperatura para (a) HoMnSi, (b) HoCoSi e (c) HoCuSi em diferentes variações de campo magnético ($\Delta H = 10, 20, 30, 40$ e 50 kOe).

Podemos observar uma contribuição negativa na curva de $-\Delta S_M$, para variações de campo magnético de até 10 kOe, no composto HoMnSi devido ao ordenamento antiferromagnético. Já para o composto HoCuSi não se observa contribuição negativa, pois a transição metamagnética ocorre em campo menores que 10 kOe. A exemplo do que ocorre na série RPtGa (mostrada na seção 4.1), as curvas de $-\Delta S_M$ das amostras de HoTSi também mostram um formato assimetricamente alargado na direção de altas temperaturas, resultando em um EMC consideravelmente grande em temperatura acima da temperatura de transição de fase magnética. Particularmente, para HoMnSi observamos que a curva de $-\Delta S_M$ apresenta uma contribuição acima de 25 K (mais pronunciada para $\Delta H = 40$ e 50 kOe), que possivelmente pode estar associada a variação de entropia devido a mudanças no ordenamento antiferromagnético da rede Mn-Mn.

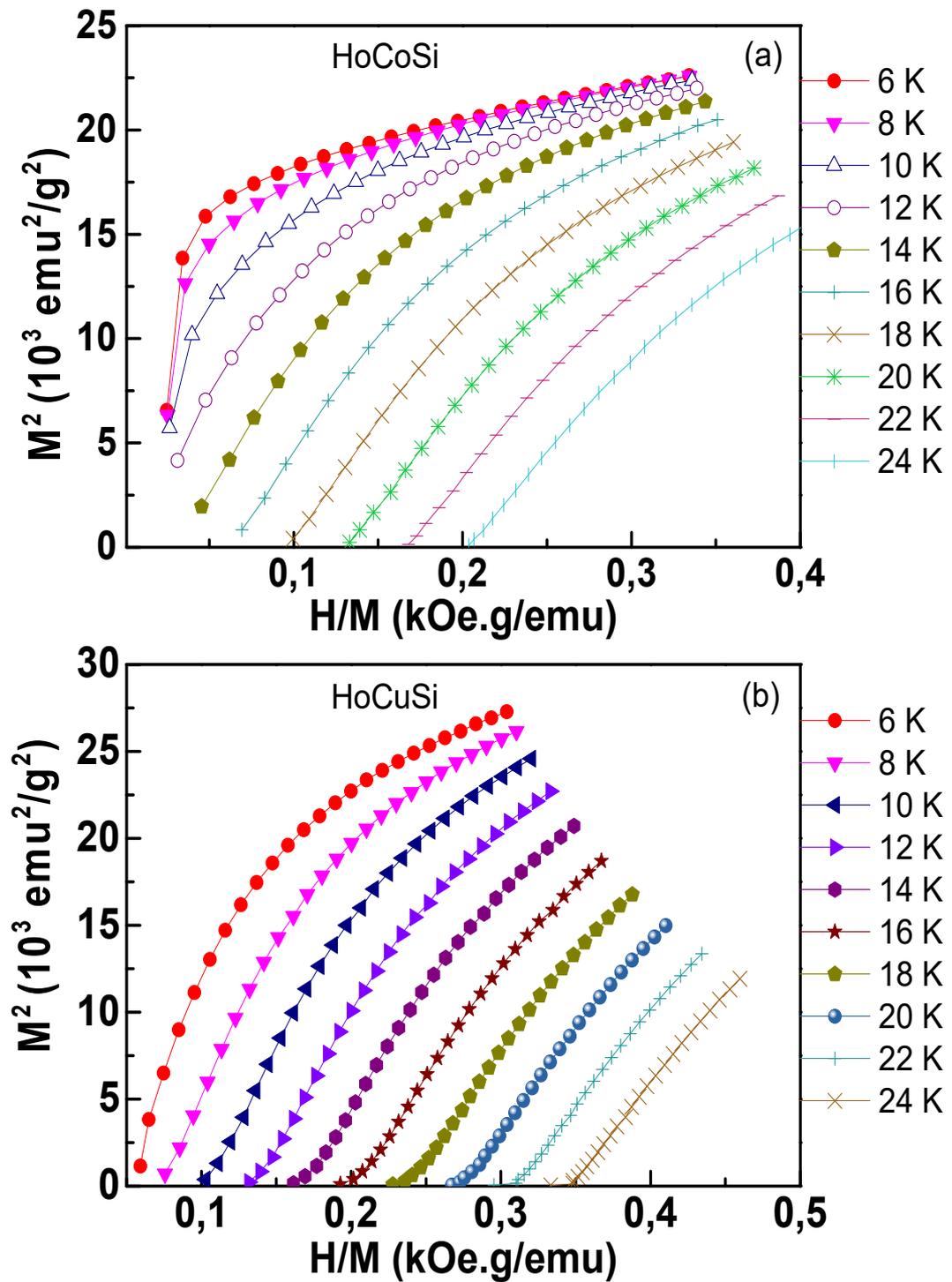


Figura 27 - Gráficos de Arrott (M^2 em função de H/M) das amostras (a) HoCoSi e (b) HoCuSi, para algumas temperaturas em torno da transição de fase magnética.

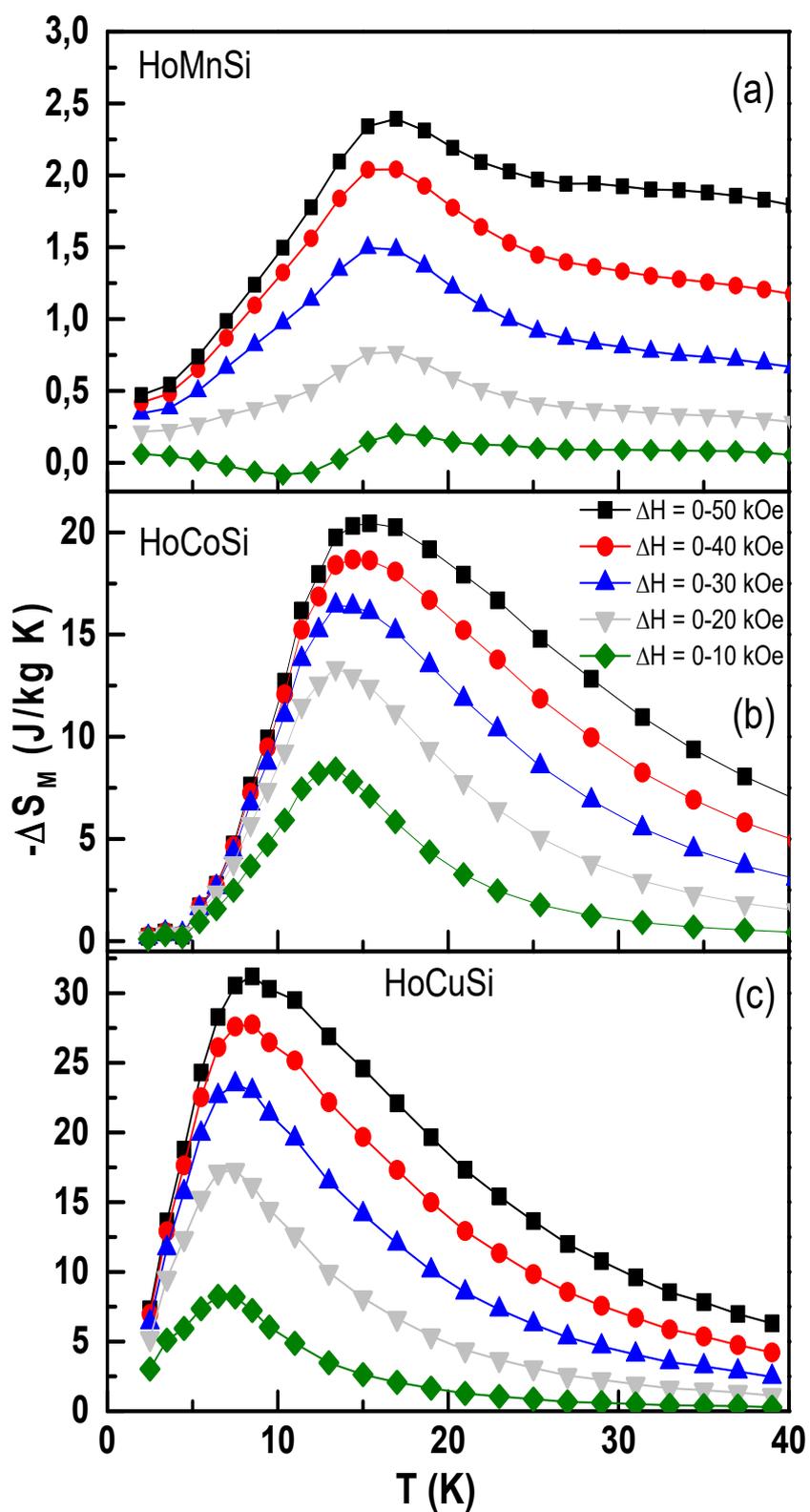


Figura 28 - Variação isotérmica da entropia ($-\Delta S_M$), obtida para as amostras (a) HoMnSi, (b) HoCoSi e (c) HoCuSi (c), em variações de campo magnético de até 50 kOe.

A Figura 29 (a) mostra os valores máximos da curva de $-\Delta S_M$ ($-\Delta S_M^{\max}$) em função do campo magnético aplicado para os três compostos da série HoTSi. Os valores de $-\Delta S_M^{\max}$ aumentam monotonamente com o campo aplicado e não mostra saturação para variações de campo de até 50 kOe. O valor máximo da variação de entropia em $\Delta H = 50$ kOe foi de 2,4 J/kg.K para o HoMnSi; 20,4 J/kg.K para o HoCoSi; e, 31,2 J/kg.K para o HoCuSi. É importante notar que o composto com Mn apresenta valores mais baixos em comparação com o composto de Co e Cu, para todas as variações de campo magnético investigadas.

O poder de resfriamento relativo foi calculado usando-se a aproximação dada pela Equação (16). A Figura 29 (b) mostra os valores de RCP em função do campo magnético, obtidos para os compostos HoTSi. Os valores máximos de RCP foram, respectivamente, 145,24 J/kg, 475,14 J/kg e 592,18 J/kg para R = Mn, Co e Cu, em uma variação de campo magnético de 50 kOe.

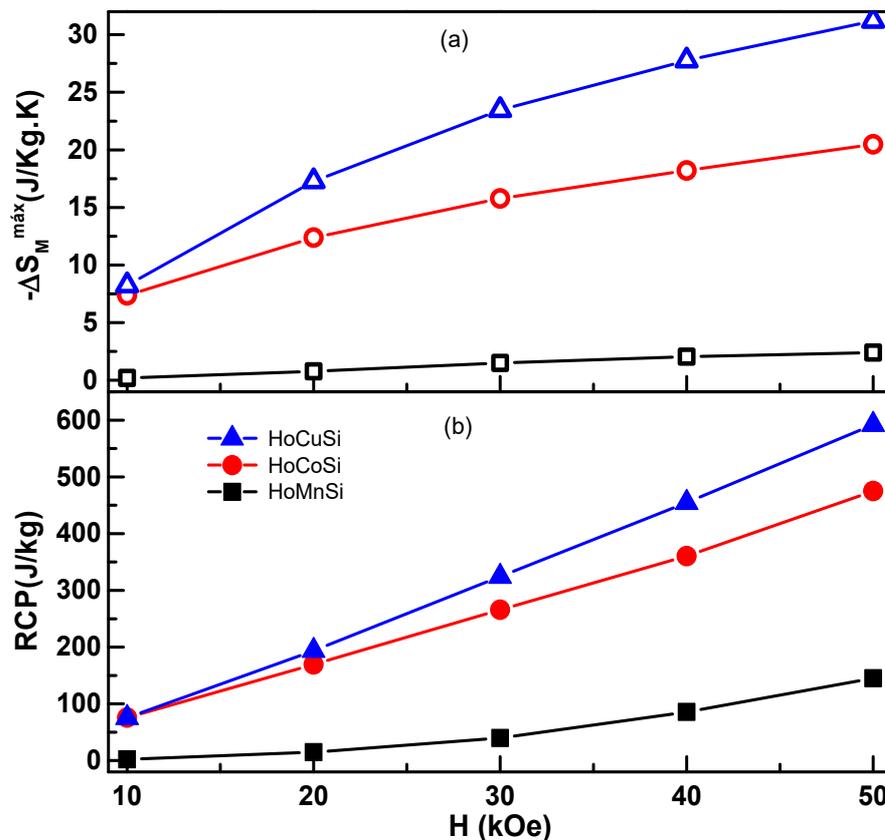


Figura 29 - (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_M^{\max}$) e (b) poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo aplicado para as amostras HoTSi (T = Mn, Co e Cu).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com este trabalho foi possível sintetizar amostras policristalinas das series RPtGa (R = Dy, Ho e Er) e HoTSi (T = Mn, Co e Cu), estudá-las por meio das técnicas de difração de raios X, e magnetização e calor específico. Os resultados apresentados na seção anterior, permitiu-nos chegar a algumas conclusões gerais acerca do presente estudo e elas são apresentadas a seguir.

As análises dos difratogramas de raios X com o refinamento Rietveld mostraram que as amostras foram sintetizadas com a fase cristalográfica desejada e boa cristalinidade, confirmando que a técnica de fusão em arco voltaico e o tratamento térmico realizado foram eficientes para a síntese dos compostos das séries RPtGa e HoTSi.

Medidas de magnetização mostraram que os compostos da série RPtGa (R = Dy, Ho e Er) apresentam transição de fase de segunda ordem do estado paramagnético para o antiferromagnético em baixas temperaturas ($T_N = 15, 6,3$ e 5 K, para Dy, Ho e Er, respectivamente). A aplicação de um campo magnético externo de até 30 kOe induz uma reorientação dos spins antiparalelos ao campo devido as transições metamagnéticas. Observou-se uma pequena redução do momento efetivo da terra-rara comparando-se com os respectivos valores do íon livre na valência $3+$, a qual foi atribuída ao efeito de hibridização dos estados $4f$ com elétrons dos estados s e p da matriz. Por outro lado, o momento magnético em $T = 2$ K e $H = 50$ kOe é menor que os respectivos valores de μ_{eff} indicando que nem todos os spins devem estar orientados com o campo.

A caracterização das propriedades magnetocalóricas nos compostos RPtGa (R = Dy, Ho e Er) foi realizada usando dados de magnetização e calor específico. Em baixas variações de campos magnéticos (0-10 kOe, para R = Ho, e Dy, e 0-30 kOe, para R = Dy), as curvas de $-\Delta S_M$ mostraram contribuições negativa e positiva devido ao desordenamento dos spins antiparalelos com o campo aplicado. Campos mais altos induzem as transições metamagnéticas e nesta região as curvas de $-\Delta S_M$ apresentam somente um pico positivo e assimetricamente alargado em torno da temperatura de transição magnética. Particularmente o HoPtGa, apresenta valores significativos de $-\Delta S_M$ e ΔT_{ad} em uma região relativamente ampla de temperatura (~ 15 K), evidenciando características de um comportamento “*table-like*”. Este resultado é particularmente interessante uma vez que, para aplicação prática, é desejado que o máximo EMC ocorra em um grande intervalo de temperaturas.

Os valores máximos de $-\Delta S_M$ e RCP aumentam monotonamente com o campo aplicado e não mostram tendência de saturação mesmo em $\Delta H = 50$ kOe. Os compostos HoPtGa e ErPtGa apresentam um EMC maior comparado com o DyPtGa, indicando que as características da transição metamagnética afetam as propriedades magnetocalóricas. Os valores máximos de ΔT_{ad} obtidos para os compostos RPtGa (R = Dy, Ho e Er) são comparáveis ou até maiores que os obtidos para outros compostos da família RTX reportados na literatura, no mesmo intervalo de temperaturas.

Os compostos HoMnSi e HoCuSi apresentam transição de fase de segunda ordem do estado paramagnético para o antiferromagnético com $T_N = 15$ e 7 K, respectivamente. A aplicação de um campo magnético externo ($H < 2$ kOe para o composto com $T = Cu$) induz transições metamagnéticas, sendo que no composto HoMnSi a inversão dos spins ocorre de forma lenta e gradual. Já o composto HoCoSi, apresenta ordenamento ferromagnético, também de segunda ordem, em $T_C = 14$ K. A análise da susceptibilidade magnética em temperaturas maiores que T_C ou T_N , indicam que estados 4f do Ho nos compostos com $T = Co$ e Cu estão bem localizados, o que é evidenciado por um momento efetivo semelhante ao do Ho^{3+} livre. Por outro lado, no composto com $T = Mn$, o momento magnético dos íons de Mn prejudicou a determinação do momento do Ho usando apenas dados de magnetização. Além disso, os valores do momento magnético em $T = 2$ K e $H = 50$ kOe são bem reduzidos nesse composto comparativamente aos respectivos valores dos compostos HoCoSi e HoCuSi, indicando que em 50 kOe grande parte dos spins não devem estar orientados com o campo neste composto.

As curvas de $-\Delta S_M$ das amostras de HoTSi ($T = Mn, Co$ e Cu) também mostram um formato assimetricamente alargado na direção de altas temperaturas, resultando em um EMC consideravelmente grande em temperaturas acima da transição magnética. Particularmente, para HoMnSi, $-\Delta S_M$ apresenta contribuição negativa em $\Delta H = 10$ kOe e uma contribuição acima de 25 K (mais pronunciada em $\Delta H = 40$ e 50 kOe) associada com mudanças no ordenamento antiferromagnético da rede Mn-Mn. Porém, este composto apresenta um EMC menor comparado aos compostos HoCoSi e HoCuSi.

Os valores máximos de $-\Delta S_M$ e RCP obtidos para HoCoSi ($-\Delta S_M^{m\acute{a}x} = 20,4$ J/kgK e $RCP = 475,14$ J/kg) e HoCuSi ($-\Delta S_M^{m\acute{a}x} = 31,2$ J/kgK e $RCP = 592,18$ J/kg), em $\Delta H = 50$ kOe, sugerem que estes compostos pertencem a classe dos materiais magnéticos com transição de segunda ordem e EMC gigante.

Os resultados mostraram que os compostos RPtGa (R = Dy, Ho e Er) e HoTSi ($T = Mn, Co$ e Cu) possuem propriedades magnetocalóricas interessantes para a aplicação como material

refrigerante em temperaturas criogênicas (< 20 K), com a vantagem de que estes não apresentam perdas por histerese.

Como perspectivas de novos trabalhos, pretendemos continuar o estudo do EMC e outros compostos da família RTX, visando encontrar outros materiais potencialmente interessantes para a refrigeração magnética em temperaturas abaixo da ambiente.

Pretendemos também melhorar as propriedades magnetocalóricas de alguns dos compostos das séries RPtGa (R = Dy, Ho e Er) e HoTSi (T = Mn, Co e Cu), utilizando a substituição química. Como exemplo, pretendemos realizar substituição química nos compostos HoPtGa e HoCoSi, visando estender ainda mais o EMC “*table-like*” e os valores máximos de $-\Delta S_M$ e ΔT_{ad} . Neste caso, os compostos são isoestruturais e isso pode facilitar a substituição parcial tanto de Pt por Co, quanto de Ga por Si. Outra substituição interessante seria entre os componentes T - X de um determinado composto RTX. Pretendemos, por exemplo, alterar a proporção Mn - Si no sistema $HoMn_{1-x}Si_x$ com o intuito de provocar mudanças nas interações magnéticas e no EMC. Com isso, as principais expectativas são obter valores maiores de $-\Delta S_M$, ΔT_{ad} e RCP, em campos menores que 50 kOe, e ampliar tanto o intervalo de temperatura, onde o EMC ocorre (efeito “*table-like*”) quanto os valores máximos das grandezas magnetocalóricas nesse intervalo, e em sistemas livres de perdas por histerese.

REFERÊNCIAS

1. PECHARSKYA, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold? **International Journal of Refrigeration**, v. 29, n. 8, p. 1239-1249, 2006.
2. BRÜCK, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 23, p. 381-391, 2005.
3. GUTFLEISCH, O.; WILLARD, M. A.; BRÜCK, E.; CHEN, C. H.; SANKAR, S. G.; LIU, J. P. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. **Advanced Materials**, v. 23, n. 7, p. 821-842, 2011.
4. GSCHNEIDNER JR, K. A.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. **Reports on progress in physics**, v. 68, n. 3, p. 1479-1539, 2005.
5. TISHIN, A. M.; SPICHKIN, I. **The Magnetocaloric Effect and its Applications**. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2003.
6. YU, B. F.; GAO, Q. B. Z.; MENG, X. Z.; CHEN, Z. Review on research of room temperature magnetic refrigeration. **International Journal of Refrigeration**, v. 26, n. 6, p. 622-636, 2003.
7. GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, V. K.; BRÜCK, E.; DUIJN, H. G. M.; LEVIN, E. M. Comment on Direct Measurement of the Giant Adiabatic Temperature Change in $Gd_5Si_2Ge_2$. **Physics Review Letters**, v. 85, n. 19, p. 4190, 2000.
8. WANG, J. L.; CAMPBELL, S. J.; STUDER, A. J.; AVDEEV, M.; ZENG, R.; DOU, S. X. Magnetic phase transitions in $Pr_{1-x}Lu_xMn_2Ge_2$ compounds. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 12, p. 124217, 2009.
9. SAMANTA, T.; DAS, I.; BANERJEE, S. Giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic $ErRu_2Si_2$ compound. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 15, p. 152506.1-152506.3, 2007.
10. SINGH, N. K.; KUMAR, P.; SURESH, K. G.; NIGAM, A. K.; COELHO, A. A.; GAMA, S. Measurement of pressure effects on the magnetic and the magnetocaloric properties of the intermetallic compounds $DyCo_2$ and $Er(Co_{1-x}Si_x)_2$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 3, p. 036213, 2007.
11. JUN, SHEN; JIN-LIAN, ZHAO; , HU FENG-XIA; JIAN-FENG, WU; JI-RONG, SUN; BAO-GEN, SHEN. Order of magnetic transition and large magnetocaloric effect in Er_3Co . **Chinese Physics B**, v. 19, n. 4, p. 047502, 2010.
12. CHEN, J. et al. Large reversible magnetocaloric effect caused by two successive magnetic transitions in $ErGa$ compound. **Applied Physics Letters**, v. 95, p. 132504.1-132504.3, 2009.

13. TISHIN, A. M. Magnetocaloric effect: current situation and future trends. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 316, n. 2, p. 351–357, 2007.
14. KHAN, M.; STADLER, S.; ALI, N. Magnetocaloric properties of Fe and Ge doped $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 9, p. 515-519, 2007.
15. WARBURG, E. G. Magnetische Untersuchungen über einige Wirkungen der Coerzitivkraft. **Annalen der Physik (Leipzig)**, v. 13, p. 141-164, 1981.
16. GOMES, A. M.; GARCIA, F.; GUIMARÃES, A. P.; REIS, M. S.; AMARAL, V. S. Field-tuned magnetocaloric effect in metamagnetic manganite system. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 21, p. 4974-4976, 2004.
17. GIAUQUE, W. F. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method to produce temperatures considerably below 1° absolute. **Journal of the American Chemical Society**, 49, 1927. 1864-1870.
18. TESLA, N. **pyromagneto electric generator**. 428057, 13 Maio 1890.
19. DEBYE, P. Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. **Annalen der**, v. 386, p. 1154-1160, 1926.
20. GIAUQUE, W. F.; MACDOUGALL, D. P. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. **Physical Review**, v. 43, p. 768, 1933.
21. NOBELPRIZE.ORG. The Nobel Prize in Chemistry 1949. **nobelprize**, 1949. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1949/>. Acesso em: 25 fevereiro 2014.
22. BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 8, p. 3673-3680, 1976.
23. STEYERT, W. A. Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room-temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 3, p. 1216-1226, 1978.
24. BARCLAY, J. A.; STEYERT, W. A. **Active Magnetic Regenerator**. U.S. Patent 4,332,135, 1982.
25. RUSSEK, S. L.; ZIMM, C. Potential for cost effective magnetocaloric air conditioning systems. **International Journal of Refrigeration**, v. 29, n. 8, p. 1366–1373, 2006.
26. ZIMM, C.; JASZTRAB, A.; STERNBERG, A.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A.; OSBORNE, M.; ANDERSON, I. Description and performance of a near room temperature magnetic refrigerator. **Advances in Cryogenic Engineering**, v. 43 (B), p. 1759-1766, 1998.

27. BOHIGAS, X. et al. Room-temperature magnetic refrigerator using permanent magnets. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 36, n. 3, p. 538-544, 2000.
28. HIRANO, N.; NAGAYA, S.; TAKAHASHI, M.; KURIYAMA, T.; ITO, K.; NOMURA, S. Development of magnetic refrigerator for room temperature application. **Advances in Cryogenic Engineering**, v. 47, p. 1027-1034., 2002.
29. SHIR, F.; BENNET, L. H.; TORE, E. DELLA; MAVRIPLIS, C.; SHULL, R. D. Transient response in magnetocaloric refrigeration. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 41, n. 6, p. 2129-2134., 2005.
30. LU, D. W.; XU, X. N.; WU, H. B.; JIN, X. **A permanent magnet magneto-refrigerator study using Gd/Gd-Si-Ge/Gd-Si-Ge-Ga alloys**. Proceedings of the First International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. Montreux-Switzerland: International Institute of Refrigeration. p. 291-296, 2005.
31. OKAMURA, T.; YAMADA, K.; HIRANO, N.; NAGAYA, S. Performance of a room-temperature rotary magnetic refrigerator. **International Journal of Refrigeration**, v. 29, n. 8, p. 1327-1331, 2006.
32. ZIMM, C.; BOEDER, A.; CHELL, J.; STERNBERG, A.; FUJITA, A.; FUJIEDA, S.; FUKAMICHI, K. Design and performance of a permanent magnet rotary refrigerator. **International Journal of Refrigeration**, v. 29, n. 8, p. 1302-1306, 2006.
33. PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅(Si₂Ge₂). **Physical Review Letters**, v. 167, n. 3, p. L179–L184, 1997.
34. PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. The giant magnetocaloric effect between 190 and 300 K in the Gd₅Si_xGe_{4-x} alloys for 1.4 ≤ x ≤ 2.2. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 267, 2003. 60-68.
35. GAMA, S.; COELHO, A. A.; DE CAMPOS, A.; CARVALHO, A. M. G.; GANDRA, F. C. G.; VON RANKE, P. J.; DE OLIVEIRA, N. A. Pressure-Induced colossal magnetocaloric effect in MnAs. **Physical review letters**, v. 93, n. 23, p. 237202-1-237202-4, 2004.
36. CAMPOS, A. DE; ROCCO, D. L.; CARVALHO, A. M. G.; CARON, L.; COELHO, A. A.; GAMA, S.; SILVA, L. M. DA; GANDRA, F. C. G.; SANTOS, A. O. DOS; CARDOSO, L. P.; VON RANKE, P. J.; DE OLIVEIRA, N. A. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in Mn_{1-x}Fe_xAs. **Nature Materials**, v. 5, p. 802-804, 2006.
37. MELLO, C.; MAGNUS, A.; CARVALHO, G.; VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, N. A. DE; GAMA, S. Analytical model to understand the colossal magnetocaloric effect. **Physical Review B**, v. 71, p. 054410-054414, 2005.
38. COELHO, A. A.; MAGNUS, A. C. A. G.; CARVALHO, F. C. G.; GANDRA, N. A.; OLIVEIRA, S. G. DE; VON RANKE, P. J. Theoretical description of the colossal entropic

magnetocaloric effect: application to MnAs. **Physical Review B**, v. 73, p. 014415-014419, 2006.

39. ROCCO, D. L.; CAMPOS, A. DE; CARVALHO, A. M. G.; CARON, L.; COELHO, A. A.; GAMA, S.; GANDRA, F. C. G.; SANTOS, A. O. DOS; CARDOSO, L. P. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect in $Mn_{1-x}Cu_xAs$. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 242507.1-242507.3, 2007.
40. HUO, J. T.; ZHAO, D. Q.; BAI, H. Y.; AXINTE, E.; WANG, W. H. Giant magnetocaloric effect in Tm-based bulk metallic glasses. **Journal of non-crystalline solids**, 359, p. 1-4, 2013.
41. SAITO, A. T.; KOBAYASHI, T.; TSUJI, H. Magnetocaloric effect of new spherical magnetic refrigerant particles of $La(Fe_{1-x-y}Co_xSi_y)_{13}$ compounds. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 310, p. 2808-2810, 2007.
42. DOS REIS, R. D.; DA SILVA, L. M.; DOS SANTOS, A. O.; MEDINA, A. M. N.; CARDOSO, L. P.; GANDRA, F.G. Study of the magnetocaloric properties of the antiferromagnetic compounds RGa_2 ($R = Ce, Pr, Nd, Dy, Ho$ and Er). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 48, p. 486002, 2010.
43. KATAGIRI, K.; NAKAMURA, K.; WADA, H. Magnetocaloric properties and magnetic refrigerant capacity of $MnFe_{1-x}Si_x$. **Journal of alloys and compounds**, 553, 2013. 286–290.
44. TEGUS, O.; BRUCK, E.; BUSCHOW, K. H. J.; DE BOER, F. R. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. **Nature**, v. 415, p. 150-152, 2002.
45. WADA, H.; TANABE, Y. Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$. **Applied physics letters**, 79, p. 3302-3304, 2001.
46. Wada, H.; Morikawa, T.; Taniguchi, K.; Shibata, T.; Yamada, Y.; Akishige, 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.
47. Wada, H.; Taniguchi, K.; Tanabe, Y. Extremely large magnetic entropy change of $MnAs_{1-x}Sb_x$ near room temperature. **Materials Transactions**, v. 43, n. 1, p. 73-77, 2002.
48. LIU, J.; GOTTSCHALL, T.; SKOKOV, K. P.; MOORE, J. D.; GUTFLEISCH, O. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. **Nature Materials**, v. 11, p. 620–626, 2012.
49. SHEN, B. G.; SUN, J. R.; HU, F. X.; ZHANG, H. W.; CHENG, Z. H. Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials. **Advanced materials**, v. 21, n. 45, p. 4545-4564, 2009.

50. 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.
51. 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**, 1, n. 61, 2000. 447-450.
52. DE OLIVEIRA, A. N.; VON RANKE, P. J.; TOVAR COSTA, M. V.; TROPER, A. Magnetocaloric effect in the intermetallic compounds RCo₂ (R = Dy, Ho, Er). **Physical Review B**, v. 66, n. 9, p. 094402, 2002.
53. PETIT, A. T.; DULONG, P. L. Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur. **Annales de Chimie et de Physique (in French)**, v. 10, p. 395-413, 1819.
54. VON RANKE, P. J.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A.; KORTE, B. Anomalous behavior of the magnetic entropy in PrNi₅. **Physical Review B**, v. 58, n. 21, p. 14436-14441, 1998.
55. VON RANKE, P. J.; MOTA, M. A.; GRANGEIA, D. F.; CARVALHO, A. M. G.; GANDRA, F. C. G.; COELHO, A. A.; CALDAS, A.; OLIVEIRA, N. A.; GAMA, S. Magnetocaloric effect in the RNi₅ (R = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) series. **Physical Review B**, v. 70, p. 134428, 2004.
56. MAJI, B.; RAY, M. K.; SURESH, K. G.; BANERJEE, S. Large exchange bias and magnetocaloric effect in TbMn₂Si₂. **Journal of Applied Physics**, v. 116, p. 213913.1-213913-5, 2014.
57. LI, G.; WANG, J.; CHENG, Z.; REN, Q.; FANG, C.; DOU, S. Large entropy change accompanying two successive magnetic phase transitions in TbMn₂Si₂ for magnetic refrigeration. **Applied Physics Letters**, v. 106, p. 182405.1-182405.5, 2015.
58. GONDEKA, Ł.; SZYTUŁA, A.; KACZOROWSKI, D.; NENKOV, K. Electronic structure and magnetism of RPdIn compounds (R = La, Ce, Pr, Nd). **Solid State Communications**, v. 142, p. 556–560, 2007.
59. BARAN, S.; HOFMANN, M.; STÜSSER, N.; SZYTUŁA, A.; SMEIBIDL, P.; KAUSCHE, S. Neutron diffraction studies of magnetic ordering in cubic ErAuSn. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 331, p. 94-97, 2001.
60. VENTURINI, G.; MALAMAN, B.; RESSOUCHE, E. Neutron diffraction study of the TbMnGe compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 243, n. 1, p. 98–105, 1996.
61. GUPTA, S.; SACHIN, K. Review on magnetic and related properties of RTX compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 618, p. 562-606, 2015.
62. HOVESTREYDT, E.; N. ENGEL, K. KLEPP; CHABOT, B.; PARTHÉ, E. Equiatomic ternary rare earth-transition metal silicides, germanides and gallides. **Journal of the Less Common Metals**, v. 85, p. 247-274, 1982.

63. KOTSANIDIS, P. A.; YAKINTHOS, J. K.; SCHAFERB, W.; GAMARI-SEALE, H. Magnetic properties of the equiatomic ternary rare earth platinum gallides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 235, n. 2, p. 188–191, 1996.
64. VENTURINI, G.; IJJAALI, I.; RESSOUCHE, E.; MALAMAN, B. Neutron diffraction study of the HoMnSi, LuMnSi and Sc_{0.9}Lu_{0.1}MnSi compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 256, p. 65-75, 1997.
65. PENC, B.; HOFMANN, M.; SZYTU, A.; ZYGMUNT, A. The magnetic properties of the ternary intermetallic RPtGa (R = Gd, Er) compounds. **Physica B**, v. 291, p. 19-28, 2000.
66. 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.
67. GUPTA, S.; SURESH, K. G. Observation of giant magnetocaloric effect in HoCoSi. **Materials Letters**, v. 113, p. 195-197, 2013.
68. PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 1, p. 565-575, 1999.
69. GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, V. K.; PECHARSKY, A. O.; ZIMM, C. B. Recent development in magnetic refrigeration. **Materials Science Forum**, v. 69, p. 315-317, 1999.
70. GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, V. K. Magnetocaloric materials. **Annual Review of Materials Science**, v. 30, p. 387-429, 2000.
71. MONTEIRO, J. C. B. **Estudo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas em compostos RZn (R = Tb, Gd, Ho e Er)**. 2011. Dissertação (mestrado em física) - Instituto de física "Gleb Wataghin", Unicamp, São Paulo.
72. CHARLES, K. **Introdução à física do estado sólido**. Tradução de Adir M. Luiz. 5. ed: Guanabara dois, 1978.
73. MACKINTOSH, J. J. A. A. R. **Rare Earth: Structures and Excitations**. [S.l.]: H.C. Ørsted Institute, University of Copenhagen, 1991.
74. ASCHROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**: brooks/cole, 1976.
75. HUND, F. Zur Deutung verwickelter Spektren. **Zeitschrift für Physik**, v. 34, n. 1, p. 296-308, 1925.
76. HUTCHINGS, M. T. Point-charge calculations of energy-levels of magnetic ions in crystalline electric fields. **Solid State Physics**, v. 16, p. 227-274, 1994.

77. SEGAL, E.; WALLACE, W. Rare earth ions in a hexagonal field IV. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 13, p. 201-203, 1975.
78. PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization**. 2. ed. [S.l.]: Springer Science+Business Media, 2009.
79. TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.
80. YOUNG, R. A. **Crystal Research and Technology**. Oxford: Oxford University Press, v. 30, 1995.
81. JOSEPHSON, B. D. Possible new effects in superconductive tunnelling. **Physics Letters**, v. 1, n. 7, p. 251-253, 1962.
82. JOSEPHSON, B. D. Supercurrents through barriers. **Advances in Physics**, v. 14, n. 56, p. 419-451, 1965.
83. HWANG, J. S.; LIN, K. J.; TIEN., C. Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of heat-pulse calorimeter. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, n. 1, p. 94-101, 1997.
84. SOUSA, V. S. R. D.; PLAZA, E. J. R.; VON RANKE, P. J. The influence of spontaneous and field induced spin reorientation transitions on the magnetocaloric properties in rare earth intermetallic compounds: Application to TbZn. **Journal of applied physics**, v. 107, p. 103928.1-103928.6, 2010.
85. LECIEJEWICZ, J.; STÜSSER, N.; KOLENDA, M.; SZYTUŁA, A.; ZYGMUNT, A. Magnetic ordering in HoCoSi and TbCoGe. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 240, p. 1664-169, 1996.
86. BANERJEE, S. K. On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. **Applied Physics Letters**, v. 12, p. 16-17, 1964.