



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



RONILSON LIMA SOUZA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS DOS
SISTEMAS $R\text{CoSn}$ ($R = \text{Dy, Ho e Er}$) e $R\text{NiSi}$ ($R = \text{Nd, Tb e Dy}$)**

IMPERATRIZ

2017

RONILSON LIMA SOUZA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS DOS
SISTEMAS RCoSn (R = Dy, Ho e Er) e RNiSi (R = Nd, Tb e Dy)**

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

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

IMPERATRIZ

2017

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

Lima Souza, Ronilson.

Estudo das Propriedades Magnéticas e Magnetocalóricas
dos Sistemas RCoSn R = Dy, Ho e Er e RNiSi R = Nd, Tb e Dy
/ Ronilson Lima Souza. - 2017.

97 f.

Orientador(a): Luzeli Moreira da Silva.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do
Maranhão, Imperatriz, 2017.

1. Compostos Intermetálicos. 2. Efeito
Magnetocalórico. 3. Propriedades Magnéticas. 4.
Refrigeração Magnética. I. Moreira da Silva, Luzeli. II.
Título.

RONILSON LIMA SOUZA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS DOS
SISTEMAS RCoSn (R = Dy, Ho e Er) e RNiSi (R = Nd, Tb e Dy)**

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

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Luzeli Moreira da Silva (Orientadora)
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof. Dr. Júlio Cesar Guimarães Tedesco
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

Prof. Dr. Ricardo Donizeth dos Reis
LNLS – PPGCM/UFMA

Aprovado em: ____/____/____.

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

DEDICATÓRIA

Dedico...

À minha orientadora Luzeli Moreira da Silva, pela
confiança, paciência, incentivo, amizade e
excelente orientação.

Ao José Nilton Marques,
in memoriam.

À minha família.

AGRADECIMENTO

Se você está lendo esta página é porque eu consegui. E não foi fácil chegar até aqui. Do processo seletivo, passando pela aprovação até a conclusão do Mestrado, foi um longo caminho percorrido. Nada foi fácil, nem tampouco tranquilo. Nos momentos mais difíceis mantive minha cabeça erguida, pois sabia que jamais encontraria esperança jogada no chão. “A sola do pé conhece toda a sujeira da estrada” (provérbio africano).

É difícil agradecer todas as pessoas que de algum modo, nos momentos serenos e/ou apreensivos, fizeram ou fazem parte da minha vida, por isso primeiramente agradeço a todos de coração.

Agradeço a minha família, por todos os momentos de apoio e pelo respeito as minhas escolhas.

Agradeço especialmente a Prof.^a Dr.^a Luzeli Moreira da Silva pela oportunidade de integrar o seu extraordinário grupo de trabalho, por sua confiança, pela orientação, discussões de resultados e sugestões no decorrer deste trabalho, pela amizade, por compartilhar as suas experiências de vida acadêmica, por exigir de mim muito mais do que eu supunha ser capaz de fazer, sempre me mostrado o caminho correto a ser seguido, de forma única, admirável e exemplar, e pelo seu trabalho incansável no desenvolvimento da infraestrutura, permitindo que os alunos de mestrado, e iniciação científica, desfrutem de um excelente laboratório para a realização da pesquisa científica. Vai sempre ser uma referência na minha vida profissional. De todo, não poderia ter começado melhor a minha experiência no mundo da pesquisa científica.

Ao Professor Dr. Adenilson Oliveira dos Santos pela colaboração com a análise por difração de Raios X, pelos conselhos e momentos de “orientação” aos sábados.

Aos professores Dr. Paulo Roberto da Silva Ribeiro e Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho, pelas ótimas disciplinas ministradas, conselhos e apoio.

Ao Dr. Adelino de Aguiar Coelho, Dr. Vinícius Gomes de Paula e Dr. José C. B. Monteiro, por realizarem as medidas de magnetização.

Agradeço ao grupo do Laboratório de Materiais Metálicos da UFMA. Aos ex-membros Jhom Leyven, Fernanda Sousa, Delcicleide dos Reis e Mayanny Gomes, que muitas vezes me ajudaram com um procedimento novo ou equipamento diferente. E também aqueles que ainda continuam presentes, Jéssica, Andreza, Lucas, Edileide, Andira, Ronaldo e Emanuella, obrigado por tornarem a rotina do laboratório em algo muito agradável.

Aos meus colegas de disciplinas, Valéria Lima, Francisco Marcelo, Jardel Bruno, Nayara Cruz, Francisco Tauvânio, Luana Alves, Diego Abreu e Rilleands Soares, pela amizade e momentos de descontração.

Aos colegas do Laboratório de Difração de Raios X, Ian Reis e Thiago Serra, pela ajuda, amizade e apoio durante a execução deste trabalho.

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

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

Por fim, a todos que direta ou indiretamente fizeram parte do meu sucesso, tanto aos que torceram por mim como aos que não torceram. Muito obrigado!

“Não existem caminhos curtos.”

Yngwie Malmsteen

RESUMO

Nesse trabalho estudou-se as propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas dos compostos intermetálicos das séries RCoSn (R = Dy, Ho e Er) e RNiSi (R = Nd, Tb e Dy). As amostras foram sintetizadas via fusão em forno à arco voltaico, sob atmosfera de argônio. Medidas de difração de Raios X e análises com o método de Rietveld, confirmou a estrutura cristalina desejada e forneceu os parâmetros da célula unitária das amostras. Medidas de magnetização para amostras RCoSn mostraram ordenamento antiferromagnético em $T_N = 10$ K, 7,9 K e 5 K, respectivamente para R = Dy, Ho e Er. Uma transição de fase adicional, em $T_t = 5$ K e 4 K foi observado para o DyCoSn e HoCoSn, respectivamente, e uma transição para o estado tipo *spin-glass* para o ErCoSn em $T_f = 2,4$ K. Duas transições de fase antiferromagnética também foram observadas na série RNiSi, em $T_N = 6,4$ K e $T_t = 3,13$ K para R = Nd, $T_N = 15,3$ K e $T_t = 3,5$ K para R = Tb e $T_N = 8$ K e $T_t = 5$ K para R = Dy. A aplicação de campo magnético externo nos compostos das séries RCoSn e RNiSi induz transições de fase metamagnética, em T_N . No entanto, os valores dos momentos magnéticos em $T = 2$ K e $H = 50$ kOe foram inferiores aos respectivos valores estimados para os momentos magnéticos de saturação (M_s) dos compostos e momento magnético efetivo (μ_{eff}) dos íons trivalente. Isto pode ser um indicativo de que nem todos os spins da sub-rede antiparalela giraram em direção ao campo magnético externo aplicado em 50 kOe, ou, anisotropia magnetocristalina elevada que impede que a amostra policristalina atinja o valor máximo esperado para o M_s . O efeito magnetocalórico (EMC) dos compostos estudados foi avaliado através da variação isotérmica da entropia magnética ($-\Delta S_M$). Para a série RCoSn, os valores máximos da $-\Delta S_M$ ($-\Delta S_M^{\text{max}}$) e potência de resfriamento relativo (RCP) foram, respectivamente, 10,2 J/kg.K e 251,36 J/kg para o DyCoSn, 10,48 J/kg.K e 227,19 J/kg para o HoCoSn, e 16,22 J/kg.K e 326,8 J/kg para o ErCoSn, para uma variação de campo magnético (ΔH) de 50 kOe. Os valores da $-\Delta S_M^{\text{max}}$ e do RCP obtidos para a série RNiSi foram, respectivamente, 3,14 J/kg.K e 39,26 J/kg, 6,44 J/kg.K e 162,17 J/kg, e 6,82 J/kg.K e 146,1 J/kg, para R = Nd, Tb e Dy, em $\Delta H = 50$ kOe. Estes valores são comparáveis aos relatados na literatura para outros compostos magnetocalóricos, na mesma faixa de temperatura. Os resultados obtidos mostram que os compostos estudados apresentaram características interessantes para aplicação de refrigeração magnética na faixa de temperatura criogênica.

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

ABSTRACT

In this study, structural, magnetic and magnetocaloric properties of RCoSn (R = Dy, Ho and Er) and RNiSi (R = Nd, Tb and Dy) intermetallic compounds series were investigated. The samples were synthesized by arc melting under argon atmosphere. X-ray diffraction (XRD) analysis by Rietveld method confirm the desired crystalline structure and provide the sample unit cell parameters. Magnetization measurements for RCoSn samples showed antiferromagnetic ordering around 10 K, 7.9 K and 5 K, respectively for R=Dy, Ho and Er. An additional phase transition at $T_t = 5$ K and 4 K was observed for DyCoSn and HoCoSn, respectively, and a transition to spin-glass-like state for ErCoSn in $T_f = 2.4$ K. Two antiferromagnetic phase transitions were also observed for RNiSi series at $T_N = 6.4$ K and $T_t = 3.13$ K for R=Nd, $T_N = 15.3$ K and $T_t = 3.5$ K for R=Tb, and, $T_N = 8$ K and $T_t = 5$ K for R=Dy. External magnetic field applied in RCoSn and RNiSi compounds induces metamagnetic transitions below T_N . However, the magnetic moment values at $T = 2$ K and $H = 50$ kOe ($\mu_{50\text{kOe}}$) were lower both than the respective estimate values saturated (M_S) and effective magnetic moment (μ_{eff}). The difference between $\mu_{50\text{kOe}}$ and M_S can be an indicative that not all antiparallel sub-lattice spins rotates toward the external magnetic field or presence of high magnetocrystalline anisotropy can be reason for the polycrystalline sample to reach the maximum value expected for free ion. The magnetocaloric effect (MCE) of studied compounds was evaluated through the isothermal magnetic entropy change ($-\Delta S_M$). For RCoSn series, the maximum values of $-\Delta S_M$ ($-\Delta S_M^{\text{max}}$) and relative cooling power (RCP) were, respectively, 10.2 J/kgK and 251.36 J/kg for DyCoSn, 10.48 J/kgK and 227.19 J/kg for HoCoSn, and 16.22 J/kgK and 326.8 J/kg for ErCoSn in a magnetic field variation (ΔH) of 50 kOe. The $-\Delta S_M^{\text{max}}$ and RCP values found for RNiSi series were respectively, 3.14 J/kgK and 39.26 J/kg, 6.44 J/kgK and 162.17 J/kg and 6.82 J/kgK and $RCP = 146.1$ J/kg for R=Nd, Tb, and Dy, in $\Delta H = 50$ kOe. These values are comparable or even bigger than those reported in literature for others magnetocaloric compounds, in the same temperature range. The obtained results indicate that the compounds studied here presented interesting characteristics for magnetic refrigeration application in the cryogenic temperature range.

Keywords: Intermetallic Compounds. Magnetic Properties. Magnetocaloric Effect. Magnetic Refrigeration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração do alinhamento dos momentos magnéticos para alguns tipos de comportamento magnético na ausência de campo magnético externo. Fonte: O próprio autor.	8
Figura 2 – Susceptibilidade magnética em função da temperatura para materiais diamagnéticos. Fonte: Referencia [54].	9
Figura 3 – Susceptibilidade magnética e sua recíproca, χ e χ^{-1} , em função da temperatura. A curva azul representa a susceptibilidade magnética que diminui com o aumento da temperatura, e a reta vermelha representa o inverso da susceptibilidade magnética que aumenta com a temperatura. Fonte: Referência [54].	11
Figura 4 – Susceptibilidade magnética, representado pela curva azul, e inverso da susceptibilidade magnética, representado pela curva em vermelho, de materiais (a) ferromagnético e (b) antiferromagnético, respectivamente. Fonte: Referencia [55].	13
Figura 5 – Ilustração do ciclo de histerese típico de um material ferromagnético. A linha tracejada em azul representa a curva de magnetização de um material desmagnetizado. A linha contínua em vermelho representa o laço de histerese; H_C , o campo coercivo, M_R a magnetização remanente e M_S a magnetização de saturação. Fonte: Referencia [55].	14
Figura 6 – Tipos de magnetização modulada: (a) quadrada, (b) senoidal, (c) helicoidal, (d) espiral simples e (e) ferromagnético espiral. Fonte: Referencias [58, 59].	16
Figura 7 - Representação do desdobramento dos níveis de energia. Fonte: Referência [67].	22
Figura 8 - Curva característica do parâmetro de troca em função da distância r entre dois íons localizados. O caráter oscilatório da interação em metais leva ao ferromagnetismo (interação de troca positiva), ao antiferromagnetismo (interação de troca negativa) ou paramagnetismo (interação de troca nula). Fonte: Referencias [69].	24
Figura 9 - Dependência da entropia magnética em função da temperatura, na presença e ausência do campo magnético externo. Fonte: Referencia [77].	26
Figura 10 - Disposição do sistema de spins magnéticos de uma amostra antes e depois da aplicação adiabática do campo magnético. Fonte: O próprio autor	27
Figura 11 - Disposição do sistema de spins magnéticos de uma amostra antes e depois da aplicação isotérmica de um campo magnético. Fonte: O próprio autor	27
Figura 12 - Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética simples. A partir do topo, o campo magnético é aplicado adiabaticamente resultando em aumento de temperatura do material refrigerante, acima da temperatura do reservatório quente. O calor é	

expelido para o reservatório quente. O campo magnético é removido adiabaticamente resultando em diminuição da temperatura do material refrigerante abaixo da temperatura da carga de calor. O calor é transferido da carga térmica (reservatório frio) para o material refrigerante. Fonte: O próprio autor.	34
Figura 13 - Forno à arco-voltaico utilizado para preparação das amostras. Na imagem as setas indicam: A ponta de Tungstênio (seta amarela), esfera de Titânio (seta azul), cadinho de Cobre (seta vermelha) e a tampa de aço (seta lilás). Fonte: O próprio autor.	37
Figura 14 - Difração de Raios X por um cristal, onde θ é o ângulo do raio incidente com a superfície, d é a distância entre dois planos paralelos e λ é o comprimento de onda. Fonte: Referência [87].	39
Figura 15 – Difratorômetro Rigaku MiniFlex II, modelo 4053-A, utilizado nas análises de difração de Raios X. Fonte: O próprio autor.	40
Figura 16 - Configuração da bobina detectora: o fio supercondutor enrolado no formato do gradiômetro de segunda ordem. Fonte: Referência [97].	43
Figura 17 – Esquema do SQUID. Fonte: o próprio autor.	44
Figura 18 - Desenho ilustrativo do conjunto de bobinas ACMS de detecção, usado nas medidas de susceptibilidade AC. Fonte: Referência [100].	45
Figura 19 – Ilustração das curvas de (a) magnetização em função do campo magnético em temperatura constante e (b) magnetização em função da temperatura em campo magnético constante. Fonte: o próprio autor.	46
Figura 20 – Padrão de difração de Raios X, dos compostos da série RCoSn (R = Dy, Ho e Er), e índices de Miller dos principais picos.	48
Figura 21 – Ilustração da estrutura cristalina Ortorrômbica do tipo TiNiSi (grupo espacial Pnma, Nº 62), no plano ac, vista ao longo do eixo b.	49
Figura 22 - Padrões de difrações de Raios X dos compostos da série RCoSn, com R = Dy, Ho e Er, medidos em temperatura ambiente. Os dados observados são representados pelos círculos em vermelho, a linha continua preta representa o difratograma calculado usando método de Rietveld, a linha azul representa a diferença entre os espectros observado e calculado, e as linhas verdes na vertical são as posições de Bragg.	50
Figura 23 - Parâmetros de rede da célula unitária em função dos raios atômicos dos terras-raras, R = Dy, Ho e Er, inserido na matriz de CoSn.	51
Figura 24 – No gráfico da esquerda tem-se a Susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura nos modos ZFC e FC (escala à esquerda) e recíproca da susceptibilidade (χ^{-1}) com o ajuste usando a Lei de Curie - Weiss (escala à direita) em um campo magnético externo	

H = 200 Oe para os compostos (a) DyCoSn, (b) HoCoSn e (c) ErCoSn. No gráfico da direita tem-se a ilustração das transições de fase magnética dos compostos (d) DyCoSn, (e) HoCoSn e (f) ErCoSn.....	53
Figura 25 – Susceptibilidade AC (χ'_{AC}) em função da temperatura com frequência variando de 50 Hz a 5 kHz e campo de excitação de 10 Oe, do composto ErCoSn. O detalhe exibe a χ'_{AC} abaixo da T_N	55
Figura 26 – Curvas de magnetização, e suas derivadas (detalhe), em função do campo magnético externo aplicado para os compostos (a) DyCoSn, (b) HoCoSn e (c) ErCoSn em T = 2 K.	57
Figura 27 – Curvas de magnetização isotérmica em função do campo magnético e as curvas M^2 em função de H/M, denominado de “Plot de Arrott”, para os compostos DyCoSn, HoCoSn e ErCoSn. No detalhe está plotado a derivada das curvas de H/M em função da M^2 , $\delta(H/M)/\delta(M^2)$	59
Figura 28 – Projeção bidimensional do mapeamento T-H em função da derivada da magnetização, em relação ao campo magnético, para os compostos (a) DyCoSn, (b) HoCoSn e (c) ErCoSn.	60
Figura 29 - Variação isotérmica da entropia para (a) DyCoSn, (b) HoCoSn e (c) ErCoSn. Os dados foram obtidos para variações de campos entre 10 e 50 kOe.	62
Figura 30 - (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_M^{\max}$) e (b) do poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo aplicado para os compostos DyCoSn, HoCoSn e ErCoSn.	63
Figura 31 - Resumo das propriedades magnéticas (T_N , μ_{eff} , $\mu_{50\text{kOe}}$ e M_S) e magnetocalóricas ($-\Delta S_M^{\max}$ e RCP) dos compostos da série RCoSn.	64
Figura 32 – Padrões de difração de Raios X dos compostos RNiSi (R = Nd, Tb e Dy) e os índices de Miller dos principais picos.	65
Figura 33 - Padrões de difrações de Raios X, medidos em temperatura ambiente, e análise estrutural pelo método de Rietveld dos compostos da série RNiSi, (R = Nd, Tb e Dy). Os dados observados são representados pelos círculos em vermelho, a linha continua preta representa o espectro calculado pelo o método de Rietveld, a linha azul representa a diferença entre os espectros observado e calculado, e as linhas verde e vermelha na vertical são, respectivamente, as posições de Bragg da fase principal e secundaria.	67

Figura 34 – Ilustração (a) da célula unitária da estrutura Tetragonal do tipo α -ThSi ₂ (grupo espacial I41 amd, N° 141), e (b) rede cristalina, visto ao longo do eixo b, do composto NdNiSi.....	68
Figura 35 – No lado direito tem-se os gráficos da Susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura nos modos ZFC e FC (círculos), e respectivos ajustes de χ , usando a Lei de Curie – Weiss modificada (linha continua), em um campo magnético externo de $H = 500$ Oe para o composto (a) NdNiSi, e campo magnético externo de $H = 200$ Oe para os compostos (b) TbNiSi e (c) DyNiSi. No lado esquerdo tem-se as ilustrações das transições de fase magnética dos compostos (d) NdNiSi, (e) TbNiSi e (f) DyNiSi	70
Figura 36 - Curvas de magnetização em função da temperatura, em campos magnético constante, para os compostos (a) NdNiSi, (b) TbNiSi e (c) DyNiSi, em campos magnéticos de até 50 kOe.....	72
Figura 37 - Magnetização em função do campo magnético externo aplicado, e suas derivadas, para os compostos NdNiSi (detalhe), TbNiSi e DyNiSi em $T = 2$ K e 5 K, sob campo de até 90 kOe.....	73
Figura 38 - Curvas de magnetização isotérmica em função do campo magnético e as curvas H/M em função de M^2 , denominado de “Plot de Arrott”, para os compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi. No detalhe está plotado a derivada das curvas de H/M em função da M^2 , $\delta(H/M)/\delta(M^2)$	76
Figura 39 – Projeção bidimensional do mapeamento T-H em função da derivada da magnetização, em relação ao campo magnético, para os compostos (a) NdNiSi, (b) TbNiSi e (c) DyNiSi.....	77
Figura 40 - Variação isotérmica da entropia para (a) NdNiSi, (b) TbNiSi e (c) DyNiSi. Os dados foram obtidos para variações de campos entre 10 e 50 kOe.	78
Figura 41 - (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_M^{\max}$) e (b) do poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo aplicado para os compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi.	80
Figura 42 - Resumo das propriedades magnéticas (T_N , μ_{eff} , $\mu_{50\text{kOe}}$ e M_S) e magnetocalóricas ($-\Delta S_M^{\max}$ e RCP) dos compostos da série RNiSi.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Configuração eletrônica dos lantanídeos e a representação do estado fundamental, determinados pelas regras de Hund.	20
Tabela II - Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld.....	51
Tabela III – Parâmetros magnéticos dos compostos da série RCoSn (R = Dy, Ho e Er).....	54
Tabela IV – Valores dos campos críticos (H_c), momentos magnéticos observado em 50 kOe ($\mu_{50\text{kOe}}$) e 90 kOe ($\mu_{90\text{kOe}}$), momento magnético de saturação (M_s) e momento magnético dos íons livres na forma trivalente (R^{3+}), dos compostos da série RCoSn (R = Dy, Ho e Er).....	58
Tabela V - Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros de confiança dos compostos RNiSi, obtidos usando o método de Rietveld.....	68
Tabela VI - Parâmetros magnéticos dos compostos da série RNiSi (R = Nd, Tb e Dy)	71
Tabela VII - Valores dos campos críticos (H_c), momentos magnéticos observado em 50 kOe ($\mu_{50\text{kOe}}$) e 90 kOe ($\mu_{90\text{kOe}}$), momento magnético de saturação (M_s) e momento magnético dos íons livres na forma trivalente (R^{3+}), dos compostos da série RNiSi (R = Nd, Tb e Dy).	74

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 ASPECTOS TEÓRICOS.....	6
2.1 Magnetismo na Matéria	6
2.1.1 Diamagnetismo.....	8
2.1.2 Paramagnetismo.....	9
2.1.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo	11
2.1.4 Estruturas Magnéticas Modulares	15
2.1.5 Transições de Fases e Princípio de Banerjee	17
2.2 Magnetismo dos Elementos Terras-Raras	18
2.3 Campo Elétrico Cristalino	21
2.4 Interação de Troca	23
2.5 Spin-Glass.....	24
2.6 Efeito Magnetocalórico	25
2.6.1 Descrição Termodinâmica do Efeito Magnetocalórico	28
2.6 Refrigeração Magnética.....	32
3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	36
3.1 Preparação das Amostras	36
3.2 Caracterização das Amostras.....	37
3.2.1 Difração de pó de Raios X.....	37
3.2.2 O Método de Rietveld.....	40
3.2.3 Medidas Magnéticas	42
3.2.4 Susceptibilidade AC	44
3.2.5 Cálculo do Efeito Magnetocalórico	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 Resultados da Série RCoSn (R = Dy, Ho e Er)	48
4.1.1 Difração de Raios X	48
4.1.2 Magnetização.....	52
4.2 Resultados da Série RNiSi (R = Nd, Tb e Dy)	65
4.2.1 Difração de Raios X	65
4.2.2 Magnetização.....	69
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	82
REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos da sociedade moderna, trouxe como consequência diversas formas de degradação do meio ambiente. Particularmente algumas práticas industriais bem como o uso de substâncias que provocam poluição do meio ambiente levou a grandes preocupações com as questões ambientais, principalmente com respeito ao aquecimento global devido a constatação sobre os danos que certas substancias provocam na camada de ozônio. Embora o protocolo de Montreal tenha levado a uma redução da emissão de poluentes que causam o efeito estufa, o problema ainda está longe de ser resolvido completamente^[1, 2]. Dentro deste contexto, a refrigeração é um setor que se configura como um grande consumidor de energia e emissor de poluentes^[3]. Por outro lado, a sociedade moderna depende imensamente da tecnologia de refrigeração prontamente disponível. Sem refrigeração, o suprimento de alimentos ainda seria sazonal e limitado a itens produzidos localmente ou não perecíveis; condições de vida confortáveis seriam impossíveis em todos os lugares; avanços médicos, como transplantes e crio-armazenamento de órgãos e tecidos, além da crio-cirurgia, seriam impossíveis^[4]. Os refrigeradores convencionais tornaram-se onipresentes em um grande número de aplicações em diferentes setores, porém os danos causados por esta tecnologia é uma preocupação atual de grande relevância.

À luz dessa problemática, a busca por novas tecnologias de refrigeração tem se intensificado, a fim de substituir os atuais sistemas de refrigeração, já que os mesmos consomem muita energia e requerem o uso de gases compostos de Cloro, Flúor e Carbono (CFCs), ou Hidrogênio, Cloro, Flúor e Carbono (HCFCs)^[5-8]. Esses gases, também conhecidos como fréons, destroem a camada de ozônio, a qual protege todos os seres vivos da radiação ultravioleta. Desta forma, os fréons constituem-se poluentes altamente nocivos ao meio ambiente e, por consequência, ao ser humano. Por isso, as pesquisas foram intensificadas nos últimos anos, objetivando alternativas que sejam mais eficientes, econômicas e não poluente. Alicerçado nesta fundamentação, uma das opções bastante promissoras é a refrigeração magnética (RM) baseada no Efeito Magnetocalórico (EMC), que consiste na variação isotérmica da entropia magnética ($-\Delta S_M$), e/ou variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}), de materiais magnéticos quando submetido a uma variação de campo magnético (ΔH)^[7, 9 - 13].

A relevância principal em se estudar o EMC é a possibilidade concreta de se construir refrigeradores magnéticos. Na RM, os gases poluentes serão substituídos por materiais

magnéticos, os ciclos de compressão/descompressão de gases serão substituídos por ciclos de magnetização/desmagnetização. Em geral, os refrigeradores são baseados em um sistema de refrigeração que depende da temperatura e de um parâmetro de controle externo. No caso dos refrigeradores convencionais esse parâmetro é a pressão, para refrigeradores baseado no EMC este parâmetro é o campo magnético. Debates literários indicam que a eficiência de um refrigerador magnético pode chegar até 70% do ciclo Carnot, enquanto que os refrigeradores atuais alcançam uma eficiência máxima de 30%^[14]. Protótipos de refrigeradores magnéticos já desenvolvidos pelo Laboratório Ames e pela Corporação Astronáutica da América, demonstraram eficiência de aproximadamente 40 ~ 50% do ciclo termodinâmico de Carnot^[15, 16]. O que mostra que a RM pode realmente ser superior à refrigeração convencional.

O interesse pela RM cresceu consideravelmente ao longo dos últimos 20 anos, coincidindo com as crescentes preocupações internacionais sobre o aquecimento global devido ao crescente consumo de energia e utilização de gases poluentes^[19]. Neste período, as pesquisas sobre materiais magnetocalóricos estavam se concentrando em materiais magnéticos para a refrigeração em temperatura ambiente. O grande marco para as pesquisas por materiais magnetocalóricos ocorreu em 1997, devido a descoberta do efeito magnetocalórico gigante (EMCG) na liga $Gd_5Si_2Ge_2$ ^[20]. Posteriormente, foi observado que as ligas de Heusler, da série Ni-Mn-Ga, apresentam uma transição de fase magnética de primeira ordem, resultando em um EMCG^[21, 22]. Dos compostos à base de metal de transição, os compostos MnAs^[23] e MnFeP^[24] apresentaram um elevado EMCG na região de transição de fase magnética, no entanto, a transição magnética é acompanhada por uma grande histerese térmica. Nos últimos anos, foi observado valores elevados de EMC nas séries de Perovskita de óxidos de Manganês. As principais vantagens desta série sobre as ligas metálicas são, o baixo custo e a temperatura de ordenamento que pode ser ajustado ao intervalo exigido, introduzindo outros elementos na rede^[25-27].

Por outro lado, materiais magnéticos com baixas temperaturas de ordenamento magnéticos são muito valorizados, devido a possibilidade de aplicação em temperaturas criogênicas, como na liquefação do Hidrogênio e Hélio. A liquefação de gases é uma importante área na indústria de refrigeração, além disso, muitos processos científicos e de engenharia são desenvolvidos em temperaturas criogênicas e dependem do uso de gases liquefeito^[28]. A RM pode permitir que o Hidrogênio seja competitivo como fonte de combustível alternativo aos combustíveis fósseis, sendo esta uma possível solução para a redução de substâncias nocivas a camada de ozônio. Estima-se que futuramente, o Hidrogênio desempenhará um papel fundamental como suporte de energia para o desenvolvimento

sustentável, substituindo o petróleo e o gás natural, devido as suas múltiplas aplicações (células de combustível, combustível de motores, combustível de caldeira, combustível para foguetes e veículos espaciais, etc.) e suas qualidades de combustão (não tóxicas e geram como subproduto apenas água)^[19, 29]. Porém, o transporte do Hidrogênio na forma gasosa, com grandes volumes e tanques de armazenamento de alta pressão é oneroso pois o conteúdo de energia por unidade de volume é muito baixo^[28]. Com a liquefação de Hidrogênio grandes quantidades do material na forma líquida (com menor densidade e maior conteúdo energético comparado com o equivalente na forma gasosa) poderiam ser mais facilmente armazenados e transportados^[28, 29]. Portanto, é importante avançar nas pesquisas sobre o EMC em torno das temperaturas de liquefação do Hélio (4,2 K) e do Hidrogênio (20 K), visando obter materiais com boas propriedades magnetocalóricas.

A despeito das vantagens que a RM possa apresentar frente aos atuais sistemas de refrigeração, para que esta tecnologia se torne uma realidade, é fundamental a descoberta e o desenvolvimento de novos materiais que apresentem um grande EMC sob baixas variações de campos magnéticos, $\Delta H \approx 20 \text{ kOe}$ ^[17, 18], no limite do campo magnético gerado por ímã permanente, atuando dentro da faixa de temperatura da aplicação desejada. Desta forma, pode-se constatar que atualmente, a RM é um problema de Ciência dos Materiais, pois na maioria dos sistemas estudados, são necessários em altos campos magnéticos (30 kOe - 50 kOe) para se alcançar valores apreciáveis de $-\Delta S_M$. Sendo assim, a pesquisa buscando obter novos materiais que apresentem uma grande $-\Delta S_M$ em baixos campos magnéticos é de extrema relevância. Dentre os sistemas que vem sendo sistematicamente estudados, podemos destacar os compostos da família RMX (R = Terra-rara, M = Metal de Transição e X = Metal do Bloco p) por apresentarem uma vasta variedade de comportamentos magnéticos além de propriedades magnetocalóricas interessantes. Por exemplo, foram observados valores apreciáveis de $-\Delta S_M$ em baixo valores de campo magnético nos compostos ferromagnéticos RNiAl (R = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm)^[30-32], RCoAl (R = Gd, Tb, Dy e Ho)^[33], RCuAl (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm)^[34-38], RPdIn (R = Pr, Nd, Gd e Ho)^[30, 39, 40] e RNiIn (R = Gd, Tb, Dy e Ho)^[41], o que mostra que estudos em outros intermetálicos desta família podem ainda revelar resultados promissores.

Neste sentido os compostos das séries RCoSn (R = Dy, Ho e Er) e RNiSi (R = Nd, Tb e Dy) despertou interesse para este estudo, por apresentarem transições metamagnéticas induzidas por campo magnético e reordenamento da estrutura antiferromagnética abaixo da T_N ^[43-45]. Medidas de Difração de Nêutrons reportadas na literatura, revelaram que as

estruturas antiferromagnéticas desses compostos são distorcidas, ou seja, possuem modulações^[43, 45, 46]. Tais comportamentos são interessantes visto que é ao redor das transições de fase que ocorrem as maiores variações de entropia. Além disso, estes compostos são relativamente pouco explorados na literatura o que justifica um estudo sistemático buscando uma melhor compreensão dos mecanismos físicos envolvidos nas propriedades microscópicas destes compostos.

Outra questão interessante no estudo dos sistemas aqui proposto é que ele permite explorar as propriedades magnetocalóricas de sistemas antiferromagnéticos com transições metamagnéticas. Em geral, materiais que apresentam ordenamento antiferromagnético com transições metamagnéticas (do estado antiferromagnético para o estado ferromagnético) podem, ou não, exibirem valores de $-\Delta S_M$ positivos, EMC inverso^[42]. Uma possível aplicação para os materiais que apresentam EMC inverso, além do arrefecimento propriamente dito, seria usá-lo como um dissipador de calor para o calor gerado pelos materiais que apresentam EMC convencionais. Portanto, os materiais que apresentam EMC inverso podem aumentar a eficiência da RM em temperatura criogênicas, quando acoplados a um sistema que apresentam EMC convencional.

O objetivo principal deste trabalho é estudar as propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas de compostos antiferromagnéticos da família RMX. Para tanto, escolhermos os compostos intermetálicos da série RCoSn (R = Dy, Ho e Er) e RNiSi (R = Nd, Tb e Dy).

Para realização deste estudo foram feitas preparações de amostras, caracterização estrutural por difração de Raios X e análise usando o método de Rietveld. Para caracterização das propriedades magnéticas foram realizadas medidas de magnetização DC em função da temperatura e campo magnético, em alguns casos foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética AC em função da temperatura e variação de frequência. Com as medidas de magnetização em função da temperatura obtivemos informações sobre a temperatura de ordenamento, o tipo de ordenamento magnético e momento efetivo do íon magnético. Das medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, obtivemos informações sobre o momento magnético de saturação e $-\Delta S_M$.

Na sequência apresentaremos as principais contribuições deste trabalho. Inicialmente (no capítulo 2) será apresentado um breve resumo envolvendo aspectos básicos do magnetismo na matéria e os principais efeitos que geralmente estão presentes em sistemas com terras-raras, como a teoria de campo cristalino, as interações de troca e por fim explicamos de forma sucinta a termodinâmica do Efeito Magnetocalórico. Posteriormente, no

capítulo 3 descrevemos os principais métodos utilizados para a preparação e caracterização das amostras, explicando brevemente o funcionamento dos equipamentos utilizados para obtenção das medidas de difração de Raios X e magnetização. O capítulo 4 se dedicará à exposição dos resultados, organizados de acordo com a técnica experimental utilizada e suas respectivas interpretações. Finalmente, no Capítulo 5 apresentamos as conclusões gerais deste trabalho e as perspectivas de novos estudos que possam vir a ser realizados como continuação deste trabalho.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo iremos tratar dos aspectos teóricos mais importantes para compreensão e análise dos dados obtidos em nosso trabalho. Na primeira parte abordamos os princípios básicos sobre o magnetismo na matéria, seguido de uma breve introdução às diferentes classificações dos materiais quanto ao magnetismo. Na segunda parte examinaremos o magnetismo em sistemas com terras-raras, mostrando suas principais características, em uma breve abordagem sobre o conceito de Interação de Troca, Campo Elétrico Cristalino e o Hamiltoniano proveniente deste. Na terceira e última parte, apresentamos a definição básica e uma descrição termodinâmica do Efeito Magnetocalórico.

2.1 Magnetismo na Matéria

O magnetismo e suas propriedades magnéticas nos materiais têm origem na estrutura eletrônica dos íons. Nos sistemas atômicos, os elétrons apresentam momento angular (L), associado ao seu movimento orbital em torno do núcleo e momento angular intrínseco (S), o spin, resultando num momento de dipolo magnético^[47-50]. O núcleo também apresenta momento magnético, mas é desprezível por ser da ordem de grandeza 10^{-3} do momento magnético do elétron. Desta forma o momento magnético de um átomo corresponde à soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons. Os momentos magnéticos podem ser classificados em dois grupos: localizados, causados por elétrons das camadas internas parcialmente preenchidas, e itinerantes, originadas da camadas externas parcialmente preenchidas^[51-53].

Na maior parte dos materiais os momentos magnéticos dos elétrons são cancelados, devido ao preenchimento completo das camadas eletrônicas, pois esta é a configuração de menor energia. Mas, há casos em que o cancelamento não é completo resultando em momentos magnético não nulo, isso acontece em íons com camadas eletrônicas parcialmente preenchidas^[54]. Esses momentos magnéticos podem ou não interagir entre si. Caso interajam, eles podem produzir diferentes estados magnéticos dependendo da natureza da interação entre os momentos magnéticos. Todas as substâncias apresentam alguma característica magnética, ou seja, o magnetismo é uma propriedade intrínseca de qualquer material^[55].

Quando um material é submetido a um campo magnético (H), todos os momentos magnéticos individuais deste material contribuem para a sua resposta a este campo magnético.

À essa resposta é dado o nome de densidade de fluxo ou indução magnética (B). São comuns equívocos sobre as definições do campo magnético e indução magnética. Isso acontece porque, em muitos meios a indução magnética é uma função linear do campo magnético^[51]. Em particular, no vácuo, tem-se:

$$B = \mu_0 H, \quad (1)$$

onde μ_0 é uma constante denominada de permeabilidade magnética do vácuo ($4\pi \times 10^{-7} \text{ H}\cdot\text{m}^{-1}$). A permeabilidade magnética é a medida da capacidade de um material em estabelecer um fluxo magnético em seu interior. Essa propriedade é dependente do tipo de material e do campo magnético existente^[56]. Mas, quando se trata de obter a indução magnética em materiais, é necessário considerar a contribuição da magnetização (M) destes materiais. Assim, a indução magnética é obtida pela soma vetorial da indução magnética no vácuo com a indução magnética a partir da magnetização dos materiais, da seguinte forma:

$$B = \mu_0 (H + M). \quad (2)$$

De uma maneira geral, o estado magnético de um material pode ser descrito de acordo com a presença de um campo magnético, como:

$$M = \chi H, \quad (3)$$

em que χ é a susceptibilidade magnética. A mesma é uma resposta quantitativa de um material a um campo magnético aplicado e, em geral, essa grandeza depende não só do campo magnético, mas também da temperatura. Este parâmetro é usado para classificar o comportamento magnético segundo a resposta do material ao campo magnético aplicado.

A medida da susceptibilidade magnética pode ser realizada em campo alternado, susceptibilidade AC, ou, em campo constante, susceptibilidade DC. Na susceptibilidade AC, um campo magnético AC é aplicado na amostra, induzindo um momento magnético AC dependente do tempo. Essa susceptibilidade tem como finalidade fornecer informações sobre as dinâmicas de magnetização que não são obtidas em medidas de susceptibilidade DC, onde o momento magnético da amostra é constante durante o tempo de medição.

As principais classificações dadas aos materiais devido ao seu magnetismo são: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo^[56]. A Figura 1

ilustra de forma representativa a organização dos momentos magnéticos para estes tipos de comportamento magnético.

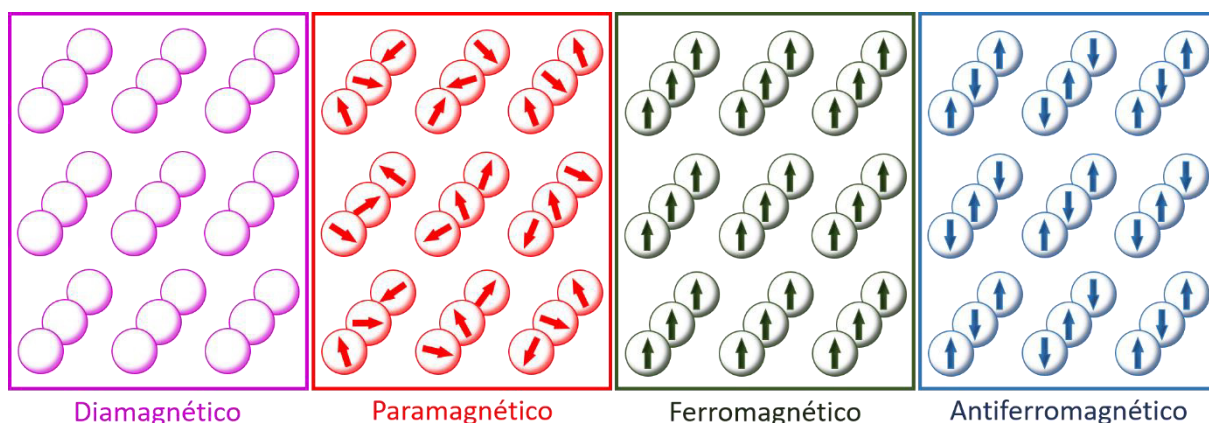


Figura 1 – Ilustração do alinhamento dos momentos magnéticos para alguns tipos de comportamento magnético na ausência de campo magnético externo. Fonte: O próprio autor.

Nos materiais diamagnéticos não existem momentos magnéticos, devido as camadas eletrônicas totalmente preenchidas. Nos materiais paramagnéticos os momentos magnéticos estão alinhados aleatoriamente, resultando em magnetização nula. Nos materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos adjacentes se alinham paralelamente, enquanto que nos antiferromagnéticos este alinhamento é antiparalelo. Na próxima seção vamos abordar as principais características dessas quatro classes de comportamentos magnéticos.

2.1.1 Diamagnetismo

Em materiais diamagnéticos, os íons não possuem momentos magnéticos permanente, ou seja, os momentos dos elétrons se anulam. Entretanto, quando submetidos a ação de um campo magnético externo, ou à sua variação, os materiais diamagnéticos magnetizam em sentido contrário ao campo, ou seja, neste caso observa-se uma susceptibilidade magnética negativa, de uma forma geral. Essa susceptibilidade é independente da temperatura, como pode ser observado na Figura 2. O diamagnetismo é uma consequência da Lei de Lenz, tendo em vista que o campo magnético induzido nos átomos é oposto ao campo magnético aplicado. Com a exceção do átomo de hidrogênio, todos os materiais exibem um comportamento diamagnético, no entanto, sua contribuição só é relevante na ausência das contribuições paramagnéticas ou dos efeitos do magnetismo coletivo^[55].



Figura 2 – Susceptibilidade magnética em função da temperatura para materiais diamagnéticos. Fonte: Referencia [54].

A susceptibilidade diamagnética pode ser encontrada através da expressão^[48]:

$$\chi_D = -\frac{\mu_0 N_A Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m}, \quad (4)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ representa a distância quadrática média entre o núcleo e o elétron, N_A o número de Avogadro, Ze o número atômico, e m a massa do elemento.

2.1.2 Paramagnetismo

Existem materiais que na ausência de campo magnético não apresentam magnetização espontânea, mas que se magnetizam no sentido do campo magnético externo aplicado. Esses materiais, possuem susceptibilidade magnética positiva e são classificados como materiais paramagnéticos. Em materiais paramagnéticos os átomos possuem momentos magnéticos que interagem muito pouco uns com os outros, devido à fraca interação existente entre eles, e, na ausência de campo magnético externo, estão orientados aleatoriamente. No entanto, sob campo magnético, os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção do campo, a fim de minimizar a energia interna, resultando em magnetização positiva. Com o acréscimo da temperatura, esta orientação dos momentos magnéticos é dificultada devido agitação térmica, resultando uma diminuição da susceptibilidade magnética com o aumento da temperatura^[56].

Materiais puramente paramagnéticos, em toda faixa de temperatura, devido aos íons com elétrons desaparelhados pode ser descrito pela Lei de Curie. A mesma diz que a susceptibilidade paramagnética (χ_p) varia proporcionalmente com a constante de Curie (C), e inversamente com temperatura (T), na forma:

$$\chi_p = \frac{C}{T}. \quad (5)$$

A tendência ao alinhamento encontra-se em oposição à agitação térmica, assim, χ_p decresce com o aumento da temperatura, como mostrado na Figura 3. Em sólidos magnéticos, a lei de Curie pode ser escrita como:

$$\chi_p = \frac{N\mu_B^2 p^2}{3k_B T}, \quad (6)$$

onde N representa o número de elementos magnéticos; μ_B o magnéton de Bohr; k_B a constante de Boltzmann, e p , o número efetivo do magnéton de Bohr, que é dado por:

$$p = g_J [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

onde J representa o momento angular total do elemento magnético. O termo g_J é conhecido como fator g de Landé, dado pela expressão:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right]. \quad (8)$$

Ao plotar o gráfico do inverso da susceptibilidade, χ^{-1} , em função da temperatura temos uma reta com coeficiente angular C^{-1} , passando pela origem, como pode ser observado na Figura 3.

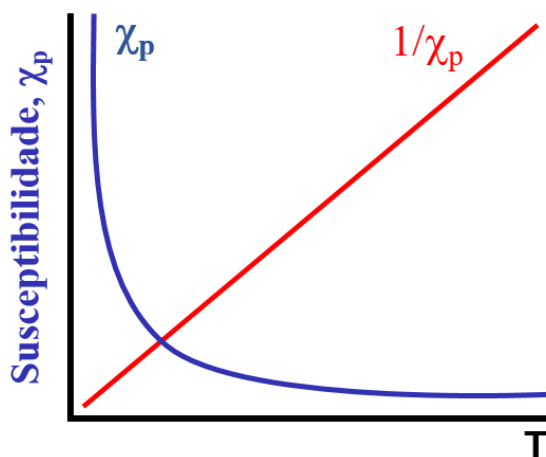


Figura 3 – Susceptibilidade magnética e sua recíproca, χ e χ^{-1} , em função da temperatura. A curva azul representa a susceptibilidade magnética que diminui com o aumento da temperatura, e a reta vermelha representa o inverso da susceptibilidade magnética que aumenta com a temperatura. Fonte: Referência [54].

A partir do coeficiente angular C^{-1} , obtido através do ajuste linear do inverso da susceptibilidade magnética, é possível calcular o momento magnético efetivo de materiais magnéticos no estado paramagnético com auxílio da Equação^[55]:

$$\mu_{\text{eff}} = p = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2}} C = \sqrt{8C}. \quad (9)$$

A Lei de Curie para o paramagnetismo, baseia-se no pressuposto de que os momentos magnéticos individuais não interagem um com o outro na ausência do campo do magnético. Entretanto, existem casos em que a lei de Curie não é obedecida, devido a interações entre os momentos magnéticos. Portanto, é necessária uma expressão mais geral para susceptibilidade magnética, conhecida como a lei de Curie-Weiss, descrita resumidamente na próxima subseção.

2.1.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Na subseção anterior, assumimos que os momentos magnéticos não interagem entre si. Entretanto, existem casos em que as interações entre os momentos magnéticos induzem comportamentos distintos ao paramagnetismo, como nos casos dos materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos. Materiais ferromagnéticos apresentam uma magnetização espontânea, não nula, na ausência de campo magnético externo, isto ocorre devido à forte interação entre momentos magnéticos vizinhos mantendo-os alinhados paralelamente entre si, abaixo de uma

temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie (T_C)^[51]. Acima desta temperatura ($T > T_C$), a agitação térmica é suficiente para quebrar o alinhamento dos momentos magnéticos e o material se torna paramagnético.

Nos materiais antiferromagnéticos o sistema pode ser considerado como composto por uma rede bipartite, com duas sub-redes interpenetrantes, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos, resultando em magnetização nula na ausência do campo magnético. Nestes sistemas, a temperatura de ordenamento é denominada de temperatura de Néel (T_N) e esta separa a fase paramagnética ($T > T_N$) da fase antiferromagnética ($T < T_N$)^[57].

Em sistemas magnéticos ordenados um campo magnético interno é gerado no material, que deve ser levado em conta ao quantificar a magnetização. Uma maneira simples de considerar o campo magnético é através da teoria de campo médio (TCM) - desenvolvida por P. Weiss - que afirma a existência de um campo magnético interno (H_{int}) proporcional à magnetização^[57]:

$$H_{int} = \lambda M, \quad (10)$$

onde a interação de cada momento magnético com seus vizinhos é substituída por um campo médio de origem “molecular”, representado por λM , adicionado ao campo externo aplicado.

Neste caso, na fase magnética desordenada, isto é, no estado paramagnético, podemos substituir o campo externo por um campo total, que nada mais é que a soma do campo externo (H_{ext}) ao campo médio:

$$M = \chi_p (H_{ext} + \lambda M), \quad (11)$$

temos que,

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \chi_p \lambda} = \chi. \quad (12)$$

A partir da lei de Curie [Equação (5)] obtemos a expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}}, \quad (13)$$

onde $\theta_{CW} = \lambda C$ representa a temperatura de Curie-Weiss. A Equação (13) é conhecida como Lei de Curie-Weiss, que descreve o comportamento magnético de materiais, no estado paramagnético, que possuem interações entre os momentos magnéticos. Quando $\theta_{CW} = 0$, a Equação (13) é reduzida à Equação (5), isto é, a Lei de Curie, que descreve o comportamento de materiais paramagnéticos^[55].

As Figura 4 (a) e (b) ilustram o comportamento da susceptibilidade magnéticas, χ , e do inverso da susceptibilidade, χ^{-1} , em função da temperatura, para materiais ferromagnético e antiferromagnético. A temperatura de Curie-Weiss pode ser determinada pelo coeficiente linear do gráfico do inverso da susceptibilidade, χ^{-1} , em função da temperatura. A intersecção da reta com o eixo das abscissas não é na origem, como no paramagnetismo, mas em θ_{CW} ^[57]. Materiais que apresentam interações ferromagnéticas possuem temperatura de Curie-Weiss positiva ($\theta_{CW} > 0$). Contudo, em materiais com interação antiferromagnética a temperatura de Curie-Weiss é negativa ($\theta_{CW} < 0$).

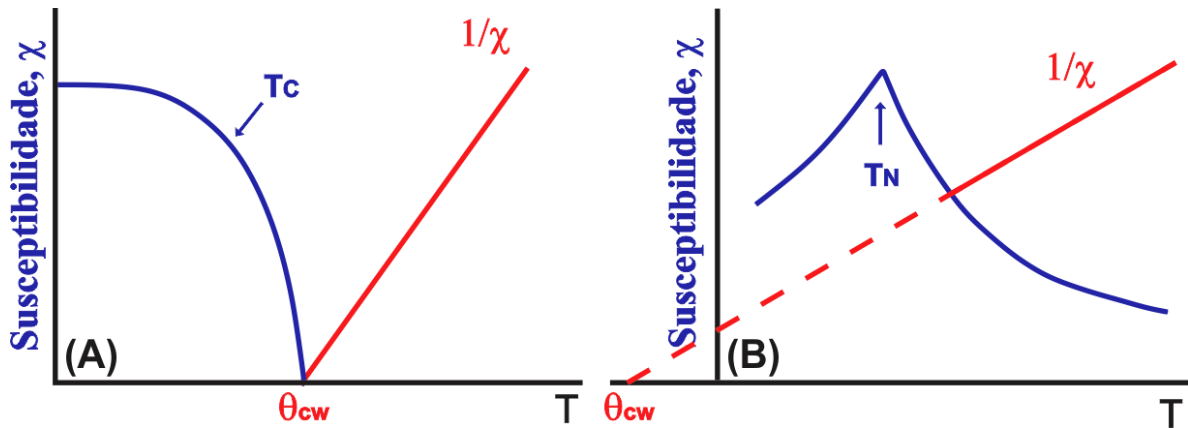


Figura 4 – Susceptibilidade magnética, representado pela curva azul, e inverso da susceptibilidade magnética, representado pela curva em vermelho, de materiais (a) ferromagnético e (b) antiferromagnético, respectivamente. Fonte: Referencia [55].

Muitas vezes, a curva experimental do inverso da susceptibilidade magnética, χ^{-1} , em função da temperatura, apresenta uma curvatura e não pode ser simplesmente ajustada pela Lei Curie-Weiss [Equação (13)]. Nesses casos é usual, particularmente no caso de compostos intermetálicos com lantanídeos, ajustar a curva da susceptibilidade magnética na região paramagnética por meio da Lei de Curie-Weiss modificada, dada pela expressão:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_{CW}}, \quad (14)$$

onde χ_0 , um termo independente da temperatura, representa as contribuições paramagnética e diamagnética, proveniente dos elétrons de condução.

Normalmente, os materiais que apresentam ordenamento ferromagnético retêm uma parte do magnetismo adquirido após serem colocados na presença de um campo magnético, ou seja, na ausência do campo magnético eles continuam magnetizados. Isto ocorre por que a microestrutura desses materiais é constituída por domínios magnéticos, regiões onde os momentos magnéticos estão orientados na mesma direção, com cada domínio magnético apresentando uma magnetização líquida. Contudo, na ausência de campo magnético externo, a orientação aleatória dos domínios magnéticos resulta na falta aparente de magnetização, esse material é dito desmagnetizado. Quando um material ferromagnético que se encontra desmagnetizado é submetido a uma variação de campo magnético, a distribuição dos domínios é modificada, isto é, elas tendem a se alinhar na direção do campo aplicado resultando na magnetização do material^[53]. A Figura 5 mostra uma curva que caracteriza um ciclo de magnetização-desmagnetização de um material ferromagnético, chamado de curva de histerese.

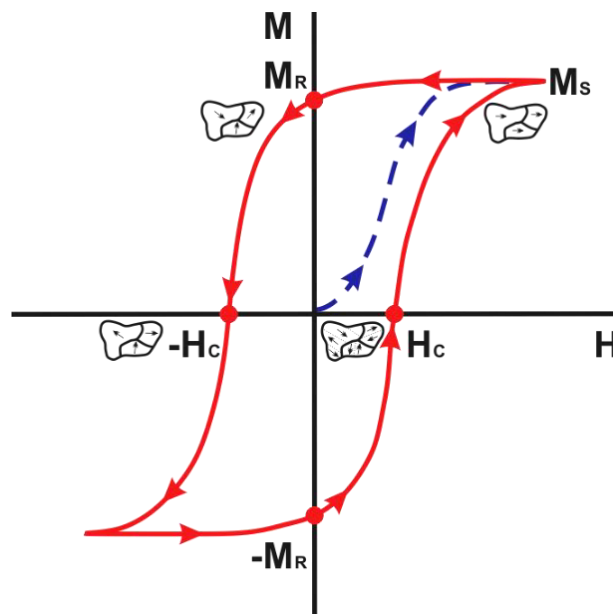


Figura 5 – Ilustração do ciclo de histerese típico de um material ferromagnético. A linha tracejada em azul representa a curva de magnetização de um material desmagnetizado. A linha contínua em vermelho representa o laço de histerese; H_C , o campo coercivo, M_R a magnetização remanente e M_S a magnetização de saturação. Fonte: Referência [55].

Na figura acima, inicialmente o material está desmagnetizado, ao se aplicar um campo magnético externo ocorre o processo de magnetização da amostra, que envolve a rotação e mudanças na estrutura dos domínios que inicialmente apontavam em direção diferente à do

campo magnético aplicado. Quando se atinge o alinhamento de todos os domínios e momentos magnéticos na mesma direção do campo magnético externo temos a magnetização de saturação, M_s . Diminuindo o campo a partir desse valor máximo, a magnetização decresce lentamente até um valor remanescente para um campo nulo, chamado de magnetização remanescente, M_R . Invertendo a direção do campo magnético magnetização finalmente se extingui para um determinado valor de campo magnético, chamado de campo coercivo, H_C . Invertendo ainda mais o campo magnético chegaremos novamente a uma região de saturação com spins alinhados na direção contrária. Quando o campo é aumentado novamente completa-se o ciclo, chamado de ciclo de histerese^[53].

Quando a curva de magnetização não alcança a saturação, usamos uma “lei de aproximação à magnetização de saturação”, para calcular o momento magnético de saturação^[57]. Esta lei, válida para campos altos e próximos da saturação, pode ser escrita como:

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi_0 H \quad (15)$$

onde M_s representa a magnetização de saturação. O termo a é conhecido como dureza magnética. Este termo decorre do estresse local causado pelos defeitos cristalinos. O termo b representa as contribuições da anisotropia magnetocristalina. O termo $\chi_0 H$ representa o aumento induzido pelo campo magnético na magnetização espontânea dos momentos magnéticos. Este termo geralmente é pequeno em temperaturas abaixo do ordenamento magnético e muitas vezes pode ser negligenciado^[55, 56].

O ciclo de histerese combina informações sobre a propriedade magnética intrínseca, a magnetização de saturação, e duas propriedades extrínsecas, a magnetização remanescente e o campo coercivo, que dependem de uma série de fatores externos, incluindo a forma da amostra, aspereza de superfície, defeitos microscópicos e os tratamentos térmicos que o material sofreu.

2.1.4 Estruturas Magnéticas Modulares

Estruturas magnéticas moduladas são distorções de longo período de estruturas ordenadas – ferromagnético e antiferromagnético^[58]. O surgimento de uma estrutura

magnética modulada, em ligas metálicas, é causado, principalmente, pela competição das interações de trocas ferromagnética e antiferromagnético. A ordem modulada se realiza quando os momentos magnéticos atômicos oscilam em torno de um valor médio ao longo de umas das direções do espaço^[59]. A Figura 6 mostra a variedade de formas pelas quais se realiza essa ordem, muitas delas existentes em compostos de terras-raras e de manganês. A estrutura modulada pode ser caracterizada pelo vetor de onda $\mathbf{q}$ do harmônico principal. Uma fase modulada é classificada como comensurável ou incomensurável conforme a razão entre o comprimento de onda $\lambda = 2\pi/q$ e o parâmetro da rede seja um número racional ou irracional, respectivamente^[59].

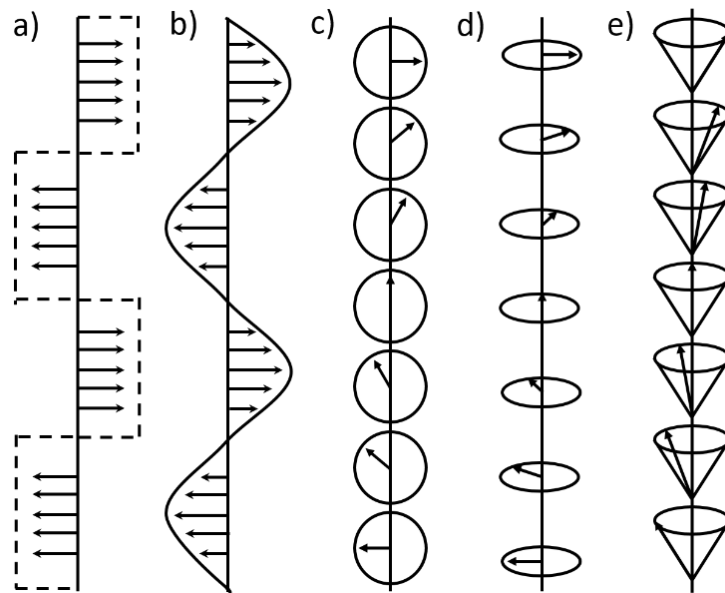


Figura 6 – Tipos de magnetização modulada: (a) quadrada, (b) senoidal, (c) helicoidal, (d) espiral simples e (e) ferromagnético espiral. Fonte: Referencias [58, 59].

Na figura, as setas indicam as orientações dos momentos magnéticos, situados em cada plano atômico, perpendiculares a essa direção. Todos os spins atômicos são colineares, mas as orientações dos momentos magnéticos mudam de um plano para outro, além disso, nas estruturas modulares, a diferença de fase entre dois planos vizinhos é sempre constante, isto é, a distribuição espacial da densidade de rotação contém uma única harmônica. As estruturas modulares normalmente aparecem logo abaixo da temperatura de transição de fase magnética^[58].

2.1.5 Transições de Fases e Princípio de Banerjee

Um material magnético sofre uma transição de fase quando esta se torna instável em certas condições termodinâmicas. Durante as transições de fases, apesar da energia livre de Gibbs do sistema permanecer constante, algumas quantidades termodinâmicas, como entropia, volume, calor específico, dentre outras, sofrem mudanças descontínuas^[60,61]. A classificação de Ehrenfest das transições de fase, fundamenta-se na análise das ordens das derivadas da energia livre tomada em relação a uma variável de controle. Segundo Ehrenfest, uma transição de fase é de primeira ordem quando há calor latente de transformação, sendo caracterizado por uma descontinuidade na primeira derivada da função de Gibbs. Por outro lado, a transição de fase de segunda ordem é caracterizada por uma continuidade na primeira derivada da função de Gibbs^[62].

Em contraste com as transições magnéticas de segunda ordem, as transições magnéticas de primeira ordem dividem-se em duas categorias: transições magnetoestruturais e transições magnetoelásticas. No primeiro caso, uma estrutura cristalina diferente é encontrada em ambos os lados da transição de fase magnética. Como uma característica comum, os compostos com transições magnetoestruturais mostram frequentemente uma grande histerese térmica e magnética. No caso de transições magnetoelásticas, a mesma estrutura cristalina é encontrada em ambos os lados da transição de fase. No entanto, observa-se uma distorção da rede cristalina acompanhada de uma possível alteração no volume da célula unitária perto do ponto crítico de transição. Geralmente, os compostos que exibem transições magnetoelásticas revelam histerese pequena ou desprezível^[63].

Geralmente, o efeito magnetocalórico é mais pronunciado quando o material magnético sofre uma transição de fase magnética de primeira ordem. A fim de facilitar análises quantitativas, a investigação da ordem da transição de fase é realizada utilizando a teoria de Landau para transição de fase. De acordo com a teoria de Landau, a energia magnética livre, $F(T, M)$, em função da temperatura e da magnetização pode ser desenvolvida como^[64]:

$$F(T, M) = G_0 + \frac{A(T)}{2} M^2 + \frac{B(T)}{4} M^4 + \frac{C(T)}{6} M^6 + \dots - MH \quad (16)$$

onde os coeficientes $A(T)$, $B(T)$ e $C(T)$ são parâmetros dependentes da temperatura que representam o acoplamento magnetoelástico e a energia de condensação eletrônica^[58]. A

partir da condição de equilíbrio térmico ($\delta F(T, M)/\delta M = 0$), a equação de estado, considerando os dois primeiros termos, é derivada como:

$$H/M = A(T) + B(T)M^2. \quad (17)$$

Uma análise termodinâmica das propriedades $A(T)$ e $B(T)$ para uma transição de fase magnética revela que, com o aumento da temperatura, o coeficiente $A(T)$ varia de negativo para positivo, enquanto que o coeficiente $B(T)$ determina o tipo de transição de fase magnética. A transição de fase de primeira ordem ocorre quando $B(T)$ é negativa, enquanto a transição de fase de segunda ordem ocorre quando $B(T)$ é positiva. Além disso, o parâmetro $C(T)$ é positivo em T_C ou T_N , enquanto que nas outras regiões de temperatura, pode ser negativo ou positivo^[60].

Assim, fazendo-se um gráfico dos dados experimentais na forma $H/M = A + BM^2$ (Plot de Arrot), pode-se extrair a dependência dos parâmetros A e B com a temperatura. De acordo com o critério de Banerjee^[61], a ocorrência de uma inclinação positiva no Plot de Arrott em torno de uma transição de fase magnética indica uma transição de segunda ordem, enquanto uma inclinação negativa sinaliza uma transição de fase de primeira ordem. Esse critério tem sido utilizado nas vizinhanças de uma transição de fase magnética do estado ordenado para o não ordenado, como por exemplo do estado ferromagnético para o paramagnético, e nas vizinhanças de uma transição de fase magnética envolvendo dois estados ordenados, como por exemplo do estado antiferromagnético para o ferromagnético^[65].

2.2 Magnetismo dos Elementos Terras-Raras

O grupo dos elementos terras-raras ou metais terras-raras (TR) é constituído por 17 elementos químicos da tabela periódica, a saber: Escândio (Sc) e Ítrio (Y), com número atômico (Z) 21 e 39, respectivamente, e pela série dos lantanídeos, do Lantânio (La, $Z = 57$) ao Lutécio (Lu, $Z = 71$)^[66]. Com exceção do Sc e do Y, os demais terras-raras derivam da configuração eletrônica do Xenônio (Xe, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), seguida do preenchimento sequencial da subcamada $4f$. O raio da subcamada $4f$, dos íons lantanídeos, diminui à medida que o número atômico aumenta, este fenômeno é conhecido como "contração dos lantanídeos". Essa contração resulta em um decréscimo no raio atômico de 1,11 Å equivalente ao elemento Cério (Ce, $Z = 58$) para 0,94 Å no Itérbio (Yb, $Z = 70$). A

maioria dos compostos metálicos que são formados por lantanídeos apresentam 3 elétrons na banda de condução, e por isso os íons terras-raras mais encontrados entre ligas metálicas são os íons R^{3+} ^[66].

A propriedade mais relevante dos lantanídeos, com exceção dos elementos La e Lu, é o preenchimento parcial da subcamada $4f$. Esta subcamada, por ser mais interna, encontra-se protegido pelas subcamadas $5d$ e $6s$ de maneira que seus elétrons não participam das ligações químicas (Efeito Blindagem). Assim, a subcamada $4f$ pode ser descrita, na maioria dos casos, como um “átomo livre”. As subcamadas externas $5d$ e $6s$ possuem a mesma configuração eletrônica, resultando em propriedades químicas semelhante para todos os lantanídeos. Contudo, as propriedades físicas, tais como as magnéticas e óticas, são profundamente alteradas devido ao preenchimento parcial da subcamada $4f$ que varia de elemento para elemento^[57].

Os elétrons localizados na subcamada $4f$ dos lantanídeos dão origem a momentos magnéticos de dipolos magnéticos efetivos localizados, dado por:

$$\vec{\mu} = g\mu_B\vec{J}, \quad (18)$$

onde $\vec{J}$ corresponde ao operador de momento angular total, com autovalor igual a $\hbar\sqrt{J(J+1)}$; $\mu_B = 5,78 \times 10^{-2} \text{ meV/T}$ é o magnéton de Bohr, e g é o fator de Landé, ou fator giromagnético [Equação (8)]. A descrição das propriedades magnéticas dos íons de lantanídeos tem início na distribuição eletrônica, a qual é realizada com base nas regras de Hund. De acordo com essas regras, as configurações eletrônicas dos átomos no estado fundamental são tais que os elétrons tendem a ocupar orbitais de menor energia. Assim, a energia total do átomo é minimizada^[66]. Aplicadas a elétrons em uma subcamada, tais regras afirmam que o estado fundamental será ajustado da seguinte forma:

1. **Primeira Regra:** Para um determinado número de elétrons, maximizar o valor do spin total $\vec{S}$. Esta é a configuração de menor energia, porque a energia Coulombiana será minimizada, uma vez que o princípio de exclusão de Pauli impede elétrons com spins paralelos de estarem no mesmo lugar. Isto reduz a repulsão entre os elétrons.
2. **Segunda Regra:** Maximizar o valor de $\vec{L}$. A energia também é minimizada neste caso, pois podemos imaginar que elétrons em órbita rodando na mesma direção podem evitar uns aos outros mais efetivamente e, portanto, reduzir a repulsão Coulombiana.
3. **Terceira Regra:** O valor de $\vec{J}$ é determinado da seguinte maneira:

- $J = |L - S|$, quando a subcamada $4f$ está menos da metade preenchida;
- $J = |L + S|$, quando a subcamada $4f$ está mais da metade preenchida.

Caso a subcamada esteja ocupada exatamente com a metade dos elétrons, as duas primeiras regras levam a $L = 0$ e, portanto, $J = S$. A Tabela I mostra a configuração eletrônica básica e a representação do estado fundamental do íon triplamente ionizado obtida através das regras de Hund, para cada elemento do grupo dos lantanídeos.

Tabela I – Configuração eletrônica dos lantanídeos e a representação do estado fundamental, determinados pelas regras de Hund.

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

Fonte: Referência [66].

As quatro interações dominantes nos íons de terras-raras livres, em ordem decrescente de magnitude, são:

1. Interação Coulombiana entre elétrons vizinhos e com o núcleo;
2. Interação spin-órbita;
3. Interação hiperfina nuclear;
4. Interação quadrupolar.

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

$$H = \sum_k \frac{P_k^2}{2m} + \left(\sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \frac{e^2}{2m_e c^2 R^3} \hat{L} \cdot \hat{S}, \quad (19)$$

onde o primeiro termo refere-se à energia cinética dos elétrons; o segundo à interação Coulombiana entre elétrons e entre elétrons e núcleo, e o terceiro termo representa a interação spin-órbita. A interação coulombiana vai definir os estados L e S, e a interação spin-órbita abre os multipletos em diferentes níveis de energia dependentes de $J^{[66]}$. O acoplamento spin-orbita, interação que acopla os números quânticos S e L, resulta em momentos magnéticos total J, acarretando num desdobramento dos níveis ^{2S+1}L em multipletos $^{2S+1}L_J^{[68]}$.

As interações hiperfinas são as interações que ocorrem entre os momentos nucleares e os campos eletromagnéticos externos ao núcleo, gerados pelos elétrons e íons da sua vizinhança. A interação quadrupolar por sua vez consiste de duas partes. Por um lado, tem-se uma interação de troca quadrupolar causada por um acoplamento biquadrático entre os spins. A principal razão para este tipo de acoplamento são interações colombianas indiretas e interações de troca onde elétrons de condução da subcamada *d* são dominantes. Por outro lado, a rede cristalina está frequentemente acoplada aos quadrupolos da camada 4*f*. Essa interação magnetoelástica é observada em muitos compostos com terras-raras, e levam a distorções macroscópicas da rede cristalina^[55].

Contudo, em sistemas intermetálicos a base de terras raras, como o caso dos compostos em estudo, os íons magnéticos estão inseridos numa matriz com íons vizinhos formando uma rede cristalina. Neste caso as principais interações em ordem decrescente de magnitude são: interação coulombiana, interação spin-orbita e interação de campo elétrico cristalino.

2.3 Campo Elétrico Cristalino

O campo elétrico cristalino (CEC) é caracterizado como um potencial eletrostático experimentado pelos íons magnéticos devido aos seus íons vizinhos. No caso dos compostos

que apresentam elementos em que o magnetismo é originado dos elétrons $4f$, sua interação com as cargas dos íons vizinhos devido ao campo elétrico cristalino é tratada como uma interação de carga pontual^[67]. Para uma modelagem teórica de CEC duas hipóteses são importantes: a primeira considera que os íons de terras-raras estão bem localizados no interior da camada $4f$, e a segunda é que o efeito é puramente eletrostático^[68].

Os momentos magnéticos dos íons terras-raras experimentam um potencial eletrostático $V(r)$ que se origina a partir da distribuição das cargas circundante. A Hamiltoniana do CEC, descreve a interação eletrostática da distribuição das cargas $4f$ com o campo eletrostático esférico decorrente do seu envolvimento, este pode ser escrita como^[68]:

$$H_{\text{CEC}} = -\sum_i eV(r_i). \quad (20)$$

Aqui, a somatória é tomada sobre todos os elétrons $4f$. Os estados energéticos dos íons terras-raras devido a ação do CEC são formados pela quebra da degenerescência dos $2J+1$ sub-níveis, onde J é o momento angular total^[67], como pode ser observado na representação da Figura 7.

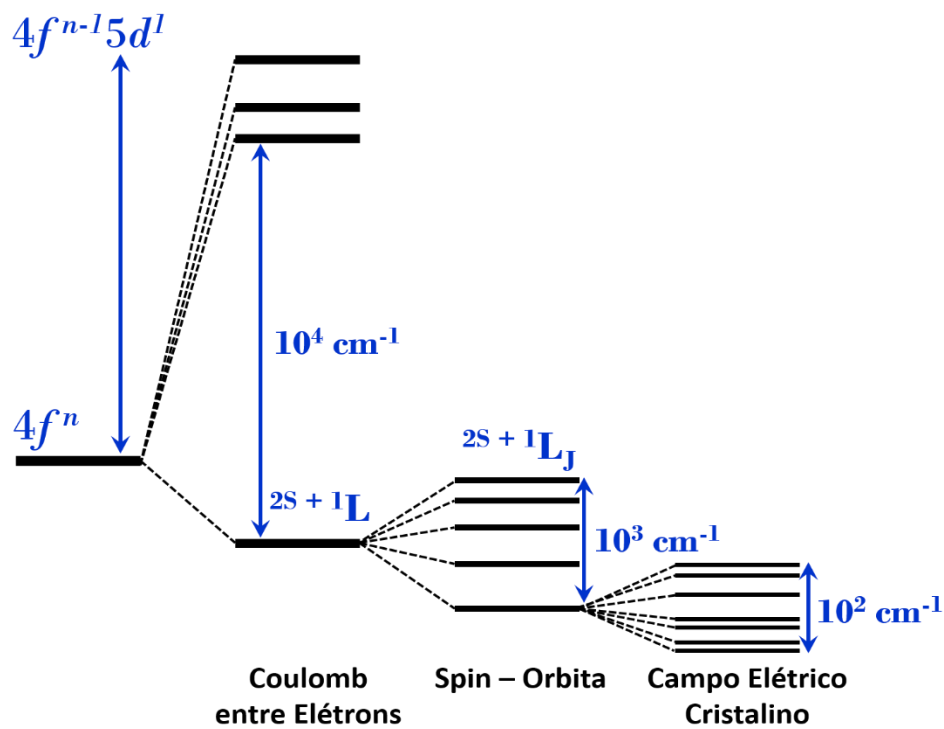


Figura 7 - Representação do desdobramento dos níveis de energia. Fonte: Referência [67].

Investigar os efeitos causados pelo Campo Elétrico Cristalino, sobre os íons terra-raras, é fundamental na análise do comportamento magnético dos compostos intermetálicos, pois as características magnéticas destes sólidos advêm destes íons.

2.4 Interação de Troca

No estudo das propriedades magnéticas em metais terras-raras, o modelo *Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida* (RKKY)^[69-71] desempenha papel fundamental pois é a base teórica para o entendimento do efeito cooperativo entre os momentos magnéticos em compostos intermetálicos. De acordo com o modelo, a interação magnética dominante entre os momentos magnético é mediada pelos elétrons de condução das subcamadas $5d$ e $6s$ ^[69]. Isso ocorre porque a interação direta entre os momentos magnéticos vizinhos é pequena, porque os momentos dos íons de terra-rara estão relacionados com os elétrons da subcamada $4f$ que estão localizados no interior do íon. Esse mecanismo indireto de interação permite uma forte interação de troca de longo alcance, podendo ser observada em alguns metais e ligas em até 300 K. A interação RKKY tem caráter oscilatório e atua em distâncias relativamente grandes, sendo capaz de originar diversos tipos de ordenamentos^[71].

A interação RKKY acopla indiretamente os momentos magnéticos através da polarização dos elétrons de condução. O íon magnético induz uma polarização dos spins dos elétrons de condução, e esta polarização dos spins itinerantes é sentida pelos momentos dos outros íons magnéticos na vizinhança, gerando um acoplamento indireto. Por isso a interação é dependente da densidade dos elétrons de condução^[71].

O acoplamento dos momentos magnéticos na interação RKKY é representado pelo parâmetro de troca J_{RKKY} e é dado por^[70]:

$$J_{\text{RKKY}} = -\frac{9\pi}{8} n_c^2 \frac{J_{fs}}{\epsilon_f} \frac{1}{r^3} \left[2k_F \cos(2k_F r) - \frac{\sin(2k_F r)}{r} \right], \quad (21)$$

onde k_F representa o raios da superfície de Fermi; ϵ_f à energia de Fermi; r à distancia entre os momentos magneticos; n_c à densidade dos elétrons de condução e J_{fs} à interação de troca entre os momenos magneticos localizados e os eletrons de condução. J_{RKKY} oscila entre valores positivos e negativos e possui longo alcance, mas seu modulo decresce com o aumento da distância do íon magnético, conforme ilustrado na Figura 8.

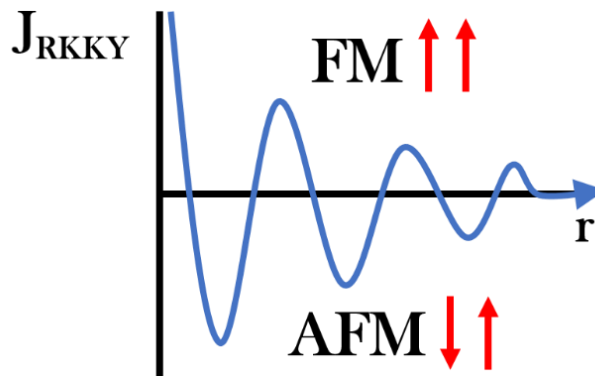


Figura 8 - Curva característica do parâmetro de troca em função da distância r entre dois íons localizados. O caráter oscilatório da interação em metais leva ao ferromagnetismo (interação de troca positiva), ao antiferromagnetismo (interação de troca negativa) ou paramagnetismo (interação de troca nula). Fonte: Referencias [69].

Do gráfico acima nota-se que o sinal do parâmetro de troca depende da distância entre íons magnéticos, portanto essa distância vai determinar se o sistema ordena de forma ferromagnética ($J_{\text{RKKY}} > 0$) ou antiferromagnética ($J_{\text{RKKY}} < 0$)^[69].

2.5 Spin-Glass

Spin-glass (SG) é um estado magnético caracterizado pelo congelamento aleatório dos momentos magnéticos abaixo de uma temperatura de transição T_f , “Temperatura de congelamento”^[72]. Para originar o estado *spin-glass* são necessários dois ingredientes: a frustração magnética, isto é, a incapacidade que o sistema apresenta em satisfazer simultaneamente todas as interações positivas (ferromagnéticas) e negativas (antiferromagnéticas), que ocorrem entre os momentos magnéticos da rede, e aleatoriedade, ou seja, a transição para a ordem *spin-glass* se dá com um ordenamento no qual os momentos magnéticos alinham-se em direções totalmente aleatórias^[73].

Como mencionado anteriormente, os momentos magnéticos quando inseridos em uma matriz metálica polariza os elétrons de condução, os quais influenciam os momentos vizinhos induzindo uma interação de troca, isto é, um acoplamento RKKY^[71]. Estas interações têm um caráter oscilatório para grandes distâncias. Em algumas situações, como por exemplo em sistemas com rede magnética frustrada ou com algum tipo de desordem local, podem ocorrer aleatoriedade nas interações de troca entre os momentos magnéticos. Em tais condições, algumas interações entre os momentos magnéticos poderão ser positivas, favorecendo assim um alinhamento paralelo, ou, poderão ser negativas, favorecendo assim um alinhamento antiparalelo entre os momentos magnéticos^[74]. Isto nos leva a um congelamento estrutural dos

momentos magnéticos de forma aleatória sobre a rede para $T < T_f$ além de gerar uma frustração no sistema. Temos, assim, uma situação onde estão presentes os dois ingredientes necessários para obtermos o estado magnético *spin-glass*: desordem e frustração.

O comportamento *spin-glass* pode ser identificado experimentalmente por diversas características tais como: interações de curto alcance entre os momentos magnéticos, originando uma desordem magnética de longo alcance abaixo da temperatura de transição T_f ; congelamento dos momentos magnéticos em direções aleatórias abaixo de T_f ; efeitos de histereses e remanência magnéticas, que decaem lentamente com o tempo; efeito irreversibilidade da magnetização, e da susceptibilidade DC, abaixo da temperatura de transição T_f , e as medidas de magnetização realizadas no modo resfriamento a campo zero (ZFC) apresentam menores intensidades com relação as mesmas medidas no modo resfriamento com campo aplicado (FC), sendo que T_f se apresenta exatamente onde observamos esta diferença^[75,76]. Já a susceptibilidade AC (χ_{AC}) submetida à baixa frequência e campo exibe um pico em T_f , que vai se arredondando com o aumento do campo^[72]. Além disso, temperatura T_f varia com a frequência ω nas medidas de susceptibilidade AC.

Uma medida quantitativa do deslocamento relativo de T_f com a ω pode ser previsto pelo modelo de Mydosh^[72], que afirma que o deslocamento relativo de T_f (δT_f) apresenta uma dependência com a frequência (ω), na forma: $\delta T_f = \Delta T_f / (T_f \Delta \log \omega)$ onde ΔT_f é o deslocamento em T_f correspondente a uma dada variação de frequência ω .

2.6 Efeito Magnetocalórico

O Efeito Magnetocalórico (EMC) consiste na resposta térmica de um material, quando submetido a uma variação de campo magnético. É uma propriedade intrínseca de todos os materiais magnéticos. Pode ser quantificado como a mudança da temperatura (ΔT_{ad}) no material quando a variação do campo magnético ocorre em processo adiabático, ou a mudança da entropia magnética (ΔS_M) se a variação de campo magnético é provocada em processo isotérmico^[51-53,56,57]. A relação entre as duas propriedades pode ser ilustrada no gráfico da entropia magnética em função da temperatura a campo magnético constante, mostrado na Figura 9. Aplicação do campo magnético em um material pode resultar na variação da temperatura adiabática ($\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$), ou, na variação da entropia magnética ($\Delta S_M = S_1 - S_0$). A primeira ocorre quando a entropia é mantida constante, enquanto a

segunda é produzida quando a temperatura é mantida constante. Ambos, ΔT_{ad} e ΔS_M , são grandezas características do EMC.

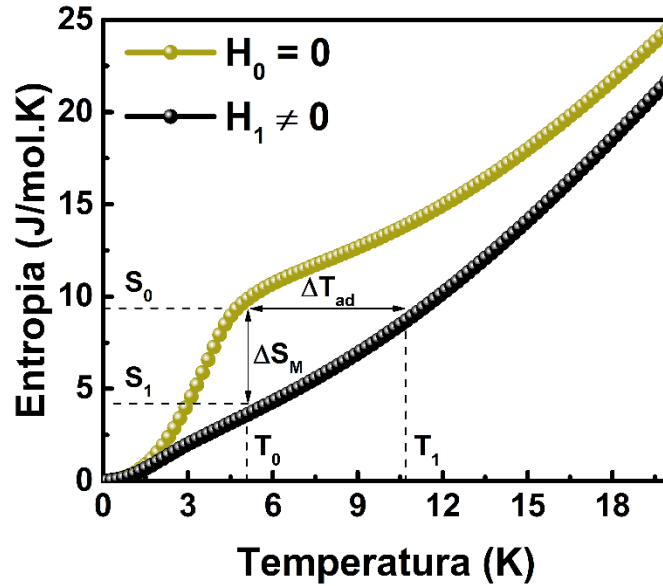


Figura 9 - Dependência da entropia magnética em função da temperatura, na presença e ausência do campo magnético externo. Fonte: Referência [77].

Uma característica importante de um material magnético é a sua entropia. Esta, pode ser modificada pela variação do campo magnético, pela temperatura e por outros parâmetros termodinâmicos. A entropia é uma medida da ordem no sistema magneto-termodinâmico: uma ordem elevada dos momentos magnéticos está relacionada com baixa entropia e vice-versa^[78]. A aplicação de um campo magnético em um ferromagnético ideal provoca um ordenamento nos momentos magnético, orientando-se na mesma direção causando a redução da entropia do sistema. A temperatura do material influencia diretamente a cinética dos elétrons e as vibrações das moléculas. A redução da temperatura promove um sistema mais organizado e, portanto, com menor entropia^[78].

A entropia total (S_T) de um material magnético pode ser apresentada, a pressão constante, como:

$$S_T(H, T) = S_m(H, T) + S_r(T) + S_e(T) \quad (22)$$

onde a contribuição para a entropia total S_T é dado por: entropia magnética (S_M), entropia da rede (S_r) causado pelas vibrações da rede cristalina e a entropia eletrônica (S_e) dos elétrons livres do material^[53]. A entropia de rede e eletrônica podem ser consideradas independentes

do campo magnético e dependente apenas da temperatura. A entropia magnética, no entanto, é altamente dependente do campo magnético e da temperatura.

Quando se aplica um campo magnético sob condições adiabáticas numa amostra ferromagnética ideal, a entropia total mantém-se constante durante o processo de magnetização. Assim, quando a entropia magnética é reduzida, a entropia da rede e eletrônica aumentam para compensar o primeiro termo da Equação (22), como está ilustrado na Figura 10. Isto provoca um acréscimo na temperatura (ΔT_{ad}) que depende da intensidade do campo magnético aplicado. Quando o campo externo é removido a entropia magnética aumenta, o que diminui a entropia da rede e eletrônica, assim, a amostra retorna para a sua temperatura inicial^[53].

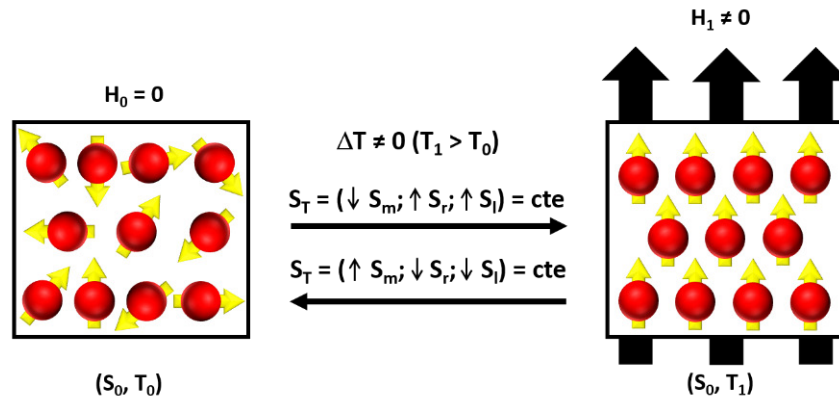


Figura 10 - Disposição do sistema de spins magnéticos de uma amostra antes e depois da aplicação adiabática do campo magnético. Fonte: O próprio autor

Se a aplicação do campo magnético sobre a amostra é isotérmica, a entropia total diminui devido a uma diminuição da contribuição magnética, uma vez que a entropia de rede e eletrônica não variam como um resultado de se manter a temperatura constante^[53]. Este processo está esquematizado na Figura 11 e mostrado na Figura 9.

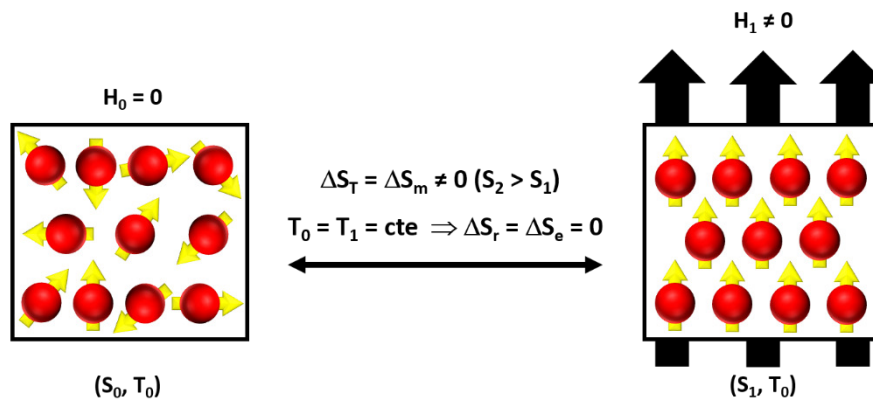


Figura 11 - Disposição do sistema de spins magnéticos de uma amostra antes e depois da aplicação isotérmica de um campo magnético. Fonte: O próprio autor

2.6.1 Descrição Termodinâmica do Efeito Magnetocalórico

A descrição termodinâmica do EMC pode ser representada pela energia interna U , pela energia livre de Helmholtz F e pela energia livre de Gibbs G . As energias citadas devem possuir a magnetização ou o campo magnético explicitados em suas definições, portanto, a energia interna pode ser escrita em função da entropia S , do volume V e da magnetização M ^[78]:

$$U = U(S, V, M). \quad (23)$$

Da primeira lei da Termodinâmica, a variação infinitesimal da energia interna é dada pela diferença infinitesimal entre o calor trocado Q e o trabalho realizado W :

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (24)$$

A variação infinitesimal do calor é dado por:

$$\delta Q = TdS. \quad (25)$$

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

$$\delta W = pdV + MdH. \quad (26)$$

Substituindo as Equações (26) e (25) na Equação (24), obtemos a variação infinitesimal da energia interna:

$$dU = TdS - pdV - MdH. \quad (27)$$

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

$$F = U - TS \quad (28)$$

$$G = U - TS + pV, \quad (29)$$

onde U é a energia interna, S é a entropia total, T é a temperatura absoluta, V é o volume e p é a pressão aplicada^[78].

Escrevendo a Equação (28) na forma diferencial e substituindo na Equação (27), encontramos:

$$dF = -SdT - pdV - MdH, \quad (30)$$

que nos fornece as equações de estado:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H,V} \quad (31)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{H,T} \quad (32)$$

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V,T}. \quad (33)$$

Da mesma forma, escrevendo a Equação (29) na forma diferencial e substituindo na Equação (27), encontramos:

$$dG = Vdp - SdT - MdH. \quad (34)$$

A Equação (34) fornece as seguintes equações de estados:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H} \quad (35)$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,H} \quad (36)$$

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,p} . \quad (37)$$

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

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,M} . \quad (40)$$

Escrevendo o diferencial total da entropia como função de T, p e H:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH \quad (41)$$

e usando as relações de Maxwell, Equações (38), (39) e (40), encontram-se:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,H} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (42)$$

Geralmente o procedimento experimental é realizado sob pressão e volume constante com a temperatura, e a equação pode ser escrita como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (43)$$

Em um processo isotérmico ($dT = 0$) a Equação (43) é então reduzida a:

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

Integrando de $H = 0$ (ausência de campo magnético) até H (intensidade do campo magnético aplicado), obtemos a variação isotérmica da entropia magnética^[78]:

$$\Delta S_{\text{isot}} = \Delta S_M(H, T) = S(H_1, T) - S(H_0, T) = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p, H} dH. \quad (45)$$

Para um processo adiabático ($dS = 0$) a Equação (43) pode ser escrito como:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, H} dT = - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p, H} dH. \quad (46)$$

É possível também expressar a variação da entropia magnética em termos da capacidade térmica a campo constante C_H , pela definição^[79]:

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H, \quad (47)$$

a partir da qual a entropia para um campo H aplicado pode ser escrito em função da temperatura:

$$S(T)_H = \int_0^T \frac{C_H(T)}{T} dT. \quad (48)$$

A variação isotérmica da entropia devida a uma variação de campo magnético $\Delta H = H_2 - H_1$ pode então ser escrito como:

$$\Delta S_{\text{isot}} = \Delta S_m(T)_{\Delta H, p} = \int_0^{T_1} \frac{C_{H_2}(T) - C_{H_1}(T)}{T} dT. \quad (49)$$

Para descrever o EMC em termos da variação de temperatura no sistema, utiliza-se a Equação (43), ou seja, a diferencial da entropia expressa em função de T e H :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, H} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p, H} dH, \quad (50)$$

e a partir das Equações (46) e (47) para um processo adiabático ($dS = 0$), tem-se:

$$dT = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (51)$$

Logo, para um sistema inicialmente à temperatura T , a variação adiabática da temperatura devida a $\Delta H = H_2 - H_1$, pode ser expressa por:

$$\Delta T_{ad}(H, T) = T(H_0, T) - T(H_1, T) = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (52)$$

Fica evidente, nas Equações (45) e (52), a dependência direta da variação da entropia magnética e da variação da temperatura adiabática com a derivada da magnetização em relação a temperatura, indicando que o efeito magnetocalórico assume valores máximos para temperaturas em torno de transições de fase magnéticas^[79].

2.6 Refrigeração Magnética

A refrigeração magnética é uma tecnologia de refrigeração baseada no EMC e desempenha um papel muito importante no campo criogênico^[80]. Suas raízes podem ser rastreadas até à descoberta do EMC por Emil Warburg em amostras de Ferro em 1881^[2]. O princípio fundamental da refrigeração magnética via desmagnetização adiabática foi proposto independentemente por Debye^[79], em 1926, e Giauque^[80], em 1927. Em 1933, Giauque & MacDougall obtiveram temperaturas abaixo da temperatura de fusão do hélio (de 3,5 K a 0,25 K) através da refrigeração de desmagnetização adiabática^[81]. Entre 1933 e 1976, vários avanços na utilização do EMC para refrigeração magnética em temperaturas criogênicas foram relatados na literatura^[82]. Em 1976, Brown^[7] desenvolveu um estudo pioneiro que o levou a ser aclamado como o construtor do primeiro refrigerador magnético a temperatura ambiente. Em 1997, com a descoberta do Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG)^[20], surgiu um crescente interesse, que perdura até o momento, na exploração comercial de materiais e métodos visando à refrigeração magnética em temperaturas próximas do ambiente. No entanto, tais refrigeradores baseados no EMC ainda não estão comercialmente disponíveis.

Nos refrigeradores magnéticos os materiais magnéticos serão usados como material refrigerante ao invés de gases, os ciclos de compressão/descompressão de gases serão

substituídos por ciclos de magnetização/desmagnetização. Refrigeradores são baseados em sistema de refrigeração que depende da temperatura e de parâmetro de controle externo. No caso dos refrigeradores convencionais esse parâmetro é a pressão, para refrigeradores baseado no EMC este parâmetro é o campo magnético^[78]. Um ciclo típico para a refrigeração convencional inclui quatro processos, portanto, o mesmo é válido para a refrigeração magnética. A representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética é ilustrada na Figura 12, como se segue:

1. Magnetização adiabática $T_1 \rightarrow T_2$: Quando um refrigerante magnético é colocado em um ambiente térmico isolado (Processo Adiabático), a aplicação de um campo magnético externo provoca um aumento da temperatura do refrigerante por causa de seu EMC.
2. Extração do calor a campo constante $T_2 \rightarrow T_3$: Em seguida, o calor gerado é removido para o ambiente por um meio de transferência térmica realizada por um fluido, tal como, água ou gás. Durante este processo o campo magnético é mantido constante para evitar que o sistema de momentos magnético reabsorva o calor.
3. Desmagnetização adiabática $T_3 \rightarrow T_4$: Uma vez que o refrigerante magnético é resfriado suficientemente pelo fluido, o campo magnético é removido adiabaticamente. A temperatura do material refrigerante diminui devido ao seu EMC.
4. Absorção de calor a campo nulo $T_4 \rightarrow T_1$: O campo magnético é removido, o que permite que o refrigerante magnético aqueça de volta. Nesta etapa, o refrigerante é colocado em contato térmico com uma carga de calor e este absorve calor ambiente que se quer refrigerar. Uma vez que o refrigerante e a carga de calor atingem um estado de equilíbrio térmico, o ciclo termina, e um novo começa.

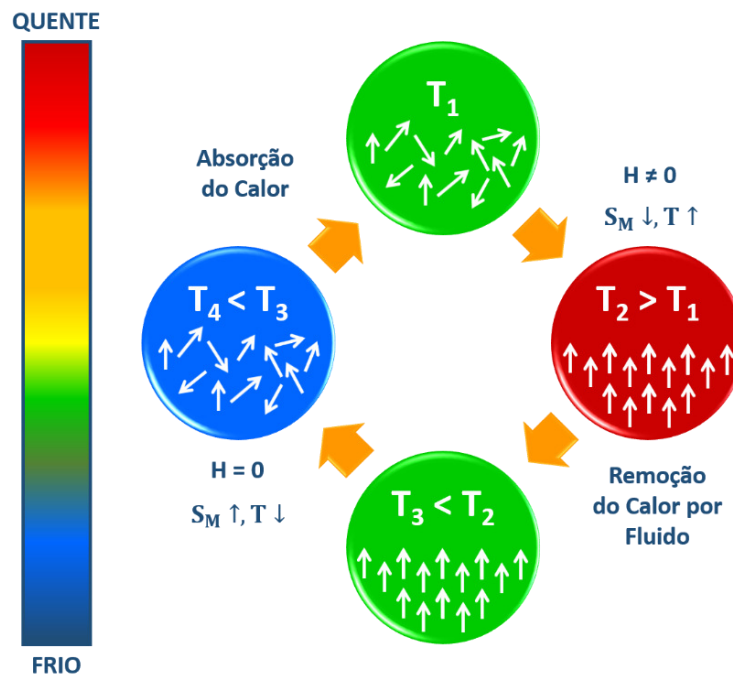


Figura 12 - Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética simples. A partir do topo, o campo magnético é aplicado adiabaticamente resultando em aumento de temperatura do material refrigerante, acima da temperatura do reservatório quente. O calor é expelido para o reservatório quente. O campo magnético é removido adiabaticamente resultando em diminuição da temperatura do material refrigerante abaixo da temperatura da carga de calor. O calor é transferido da carga térmica (reservatório frio) para o material refrigerante. Fonte: O próprio autor.

Nas etapas 2 e 4 ocorre troca de calor, que pode ser realizado utilizando um meio de transferência de calor. Dependendo da temperatura de operação, este meio de transferência de calor pode ser água ou ar, e, para temperaturas abaixo da ambiente pode ser um gás, como Hidrogênio ou Hélio^[80]. Portanto, a refrigeração magnética é uma tecnologia de resfriamento ambientalmente amigável. Não usa produtos químicos que agredem a camada de ozônio (CFCs), produtos químicos tóxicos e corrosivos (NH₃) ou gases que provoca o efeito estufa (HCFCs e HFCs)^[83]. Outra diferença fundamental entre os refrigeradores de compressão/expansão de gás e os refrigeradores magnéticos é a quantidade de perda de energia incorrida durante o ciclo de refrigeração. A eficiência de arrefecimento em refrigeradores magnéticos foi demonstrada que pode chegar a 70% do limite teórico, em comparação com apenas cerca de 30% nos melhores refrigeradores de compressão/expansão de gás^[84].

Um importante parâmetro para avaliar a potência de arrefecimento de compostos metálicos como materiais refrigerantes, para utilização em refrigeração magnética, é a capacidade de refrigeração, definida como:

$$q^S = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT \quad (53)$$

$$q^T = \int_{T_1}^{T_2} \Delta T_{ad}(T) dT \quad (54)$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas das fontes quentes e frias, respectivamente. A grandeza q^S indica a quantidade de calor que pode ser transferido entre as fontes quente e fria em um ciclo de refrigeração termomagnético^[85].

A eficiência refrigerante também pode ser avaliada considerando a máxima magnitude de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ e $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$, juntamente com largura a meia altura do pico correspondente a esta grandeza (δT_{FWHM} , do inglês *full-width at half maximum*). Essa relação é definida como potência de resfriamento relativo (*RCP*, do inglês, *relative cooling power*), baseado na variação de entropia magnética, que é expresso por^[86]:

$$RCP(S) = -[\Delta S_M(T)_{\Delta H}]_{\max} \delta T_{FWHM}. \quad (55)$$

Similarmente, o produto da máxima variação de temperatura adiabática e sua largura a meia altura do pico de $\Delta T_{ad}(T)$ é expresso por:

$$RCP(T) = [\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}]_{\max} \delta T_{FWHM}, \quad (56)$$

o qual é chamado de *RCP* baseado na variação de temperatura adiabática. Tanto q^T como $RCP(T)$ possuem dimensão K^2 e não tem significado físico, mas pode ser útil em comparações numéricas de diferentes materiais magnetocalórico, especialmente quando não se tem valores de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ disponíveis. Um grande valor de $RCP(T)$ para uma mesma variação de ΔH frequentemente acarreta em um respectivo aumento dos máximos (ΔS_M e ΔT_{ad}) e/ou de δT_{FWHM} .

3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo faremos uma breve descrição da metodologia utilizada na preparação das amostras e das técnicas experimentais utilizadas na caracterização das propriedades estruturais, magnéticas e do EMC. A caracterização estrutural foi obtida usando a técnica de difração de Raios X. Utilizamos medidas de magnetização para a caracterização das propriedades magnéticas e do EMC.

3.1 Preparação das Amostras

As amostras policristalinas das séries RCoSn (R = Dy, Ho e Er) e RNiSi (R = Nd, Tb e Dy) foram sintetizadas no Laboratório de Materiais Metálicos (LMM) localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão – Campus Avançado em Imperatriz, via fusão em forno à arco voltaico. Para a preparação das amostras foram utilizados metais com alto grau de pureza ($\geq 99,9\%$), da Empresa Sigma-Aldrich. No processo de preparo das amostras, inicialmente calcula-se a massa de cada elemento de acordo com a estequiometria previamente estabelecida e a massa final desejada de amostra, de aproximadamente 800 mg. Após os cálculos estequiométricos, as massas dos elementos foram aferidas utilizando uma balança de precisão e levadas para o forno arco-voltaico, como mostra a Figura 13, para fusão. O forno é constituído por uma câmara de fusão, composta pelos seguintes elementos: cadinho de cobre onde são depositados os elementos que serão fundidos e formarão o composto (seta vermelha), eletrodo móvel de tungstênio pelo qual o arco é aberto para a fusão dos elementos (seta amarela), esfera de titânio que é fundido antes de se proceder aos materiais de partida, para remover oxigênio residual no forno (seta azul), e a tampa de aço que permite o fechamento hermético do sistema (seta lilas). A câmara de fusão está ligada a um sistema de vácuo (bomba mecânica), a uma linha de gás argônio (ultrapuro - 99,999%), sistema de arrefecimento que não permite que o cobre se funda no momento da fusão e um sistema de válvulas, que permite o bombeamento da câmara e adição do gás argônio, que será usado para criar o arco voltaico (plasma).

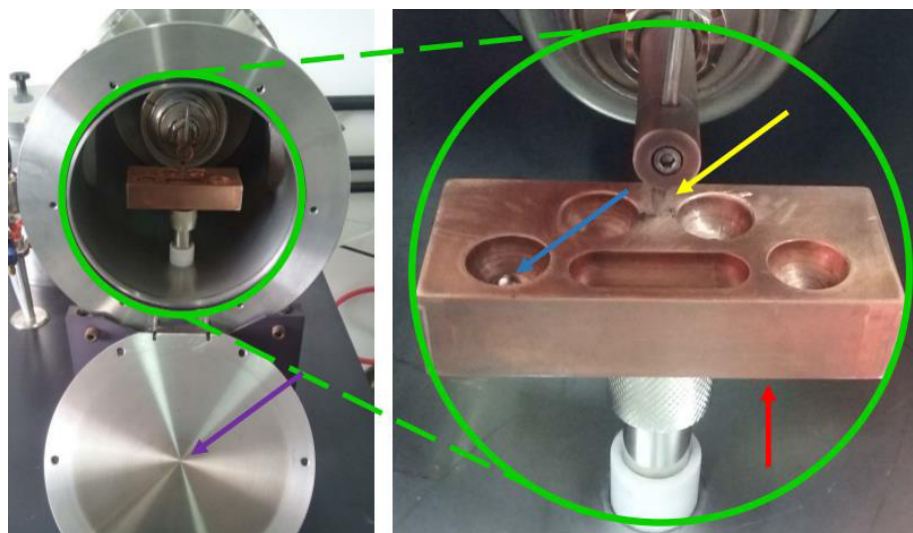


Figura 13 - Forno à arco-voltaico utilizado para preparação das amostras. Na imagem as setas indicam: A ponta de Tungstênio (seta amarela), esfera de Titânio (seta azul), cadinho de Cobre (seta vermelha) e a tampa de aço (seta lilás). Fonte: O próprio autor.

Com o forno devidamente fechado, faz-se vácuo no seu interior durante dez minutos, em seguida faz-se o processo de purificação da atmosfera colocando e retirando gás argônio de forma a eliminar moléculas de oxigênio. Este procedimento foi realizado três vezes para então iniciar a fusão. O argônio tem como finalidade ajudar a eliminar moléculas de Oxigênio, visando produzir uma atmosfera inerte no interior do forno, evitando assim a contaminação da amostra. Após o processo de purificação da atmosfera é feita a fusão sob atmosfera de argônio. As amostras foram viradas e refundidas três vezes, para garantir uma boa homogeneidade dentro da matriz metálica.

Depois de fundida e resfriada, as amostras DyCoSn, HoCoSn, ErCoSn, NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi foram seladas em tubos de quartzo sob atmosfera inerte de argônio, e posteriormente submetidas a tratamento térmico em forno resistivo à 800 °C durante uma semana. O tratamento térmico tem como finalidade aliviar eventuais tensões internas e estabilizar a fase formada. Após o tratamento térmico, as amostras foram cortadas em pedaços adequados, para a caracterização estrutural e magnética.

3.2 Caracterização das Amostras

3.2.1 Difração de pó de Raios X

A técnica de difração de Raios X foi utilizada para obter informações a respeito da fase cristalina e os parâmetros de rede das amostras estudadas nesse trabalho. A difração de Raios

X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, sendo aplicada nos mais diversos campos do conhecimento. Essa técnica é muito utilizada na caracterização de materiais devido ao comprimento de onda dos Raios X (10^{-10} a 10^{-8} m) serem da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas nos materiais cristalinos, permitindo dessa forma uma visualização precisa da estrutura cristalina e o fornecimento de informações únicas sobre essas estruturas.

Os Raios X são produzidos quando uma partícula eletricamente carregada (normalmente são usados elétrons) com energia suficiente alta é rapidamente desacelerada. A radiação é produzida em um tubo de Raios X contendo uma fonte de elétrons e dois eletrodos de metal. Uma alta voltagem é mantida através dos eletrodos (~ 10 kV), os elétrons em alta velocidade são então atraídos rapidamente para o anodo ou alvo, produzindo no ponto de impacto os Raios X, que são irradiados em todas as direções^[87]. Um campo elétrico oscilante associado ao feixe de Raios X que incide sobre um elétron do material analisado, obriga este elétron a oscilar em torno da sua posição de equilíbrio^[87]. Sabemos que toda partícula carregada acelerada emite radiação. Assim o elétron, submetido um campo elétrico oscilante, emite uma onda eletromagnética, que possui o mesmo comprimento de onda da radiação incidente. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, verifica-se que as relações de fase tornam se periódicas e que o fenômeno de difração dos Raios X é observado em vários ângulos de incidência do feixe^[87, 88].

A Figura 14 apresenta as condições geométricas para o processo de difração de Raios X por planos paralelos de átomos. As condições para que ocorra interferência construtiva vai depender da diferença de fase dos feixes de Raios X espalhados, e do comprimento de onda da radiação incidente. Os feixes de Raios X são incididos sob diferentes ângulos na amostra e parcialmente refletidos pelos seus planos cristalográficos, com um ângulo igual ao incidente, e detectado por um sensor. O registro das intensidades difratadas coletadas pelo detector corresponde a um difratograma de Raios X e representa uma “impressão digital” da amostra^[88].

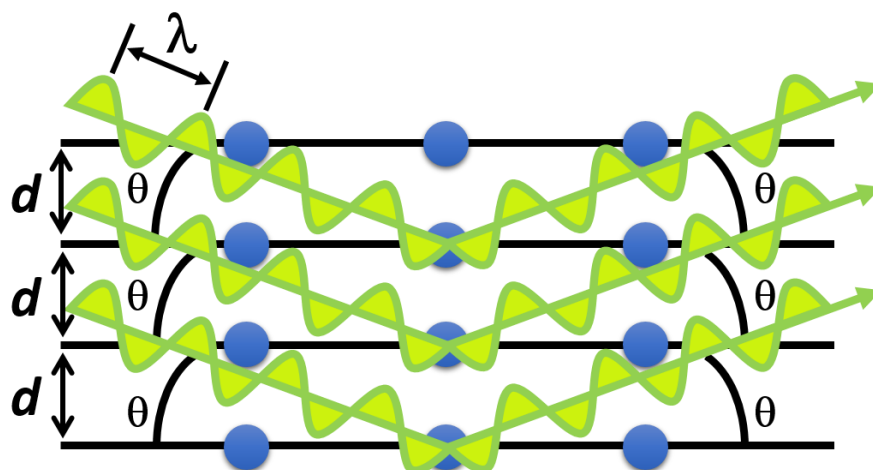


Figura 14 - Difração de Raios X por um cristal, onde θ é o ângulo do raio incidente com a superfície, d é a distância entre dois planos paralelos e λ é o comprimento de onda. Fonte: Referência [87].

A difração de Raios X em redes cristalinas é regida segundo a Lei de Bragg^[87]. Esta lei diz que, para haver a formação de um padrão de difração, é necessário que a diferença de caminho óptico seja proporcional ao comprimento de onda incidente, ou seja:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (57)$$

onde, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “ n ” é a ordem de difração (número inteiro), “ d ” é a distância interplanar para o conjunto de planos $\{hkl\}$ (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos Raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Para a realização das medidas de difração de Raios X, as amostras da série RCoSn (R = Dy, Ho e Er) e RNiSi (R = Nd, Tb e Dy) foram pulverizados em almofariz de ágata com pistilo e então fixadas em um porta amostra de silício (*Zero Background*) utilizando graxa de vácuo. As medidas foram realizadas no difratômetro de Raios X Rigaku MiniFlex II modelo 4053-A, como pode ser observado na Figura 15. O difratômetro, que pertence ao Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) localizado na UPCM da UFMA, opera utilizando a geometria de Bragg-Brentano, radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV e corrente de 15 mA.



Figura 15 – Difratorômetro Rigaku MiniFlex II, modelo 4053-A, utilizado nas análises de difração de Raios X. Fonte: O próprio autor.

Os padrões de difração de Raios X foram obtidos à temperatura ambiente, com varredura angular 2θ , de 10° a 100° , com passo de 0.02° e tempo de aquisição de 3,0 seg/passos. As análises e identificação das fases dos difratogramas obtidos foram realizadas utilizando o banco de dados de estruturas cristalinas ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Os parâmetros de rede foram obtidos analisando-se as posições dos picos de difração, através do método de Rietveld. Para esta análise usou-se como dados de entrada no programa EXPGUI GSAS (*General Structure Analysis System*)^[89] os parâmetros de rede encontrados na literatura para os compostos das séries RCoSn (R = Dy, Ho e Er) e RNiSi (R = Nd, Tb e Dy) em estudo.

3.2.2 O Método de Rietveld

O método de Rietveld consiste em uma aproximação entre um difratograma calculado com base nos parâmetros da estrutura cristalina e o difratograma observado. A melhor aproximação entre os dois difratogramas (calculado e observado) indica que o conjunto de parâmetros refinados representam uma solução para o refinamento, ou seja, os valores atingidos no refinamento simulam a estrutura cristalina real, ou mais próxima possível do real.

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimiza os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados^[90,91], que é realizada até se obter a menor diferença entre o difratograma obtido experimentalmente e o calculado, que pode ser verificado através dos indicadores estatísticos numéricos, para estimar a qualidade do ajuste^[90]. Para um melhor entendimento, estes indicadores estatísticos são denominados como fator residual do perfil ponderado (R_{wp}), fator residual do perfil (R_p), fator esperado (R_{exp}) e *goodness-of-fit* (GOF), que são definidos com as seguintes equações^[90]:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum w_i (y_{iobs})^2}} \quad (58)$$

$$R_p = \frac{\sum |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum y_{iobs}} \quad (59)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum w_i y_{iobs}^2}} \quad (60)$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (61)$$

onde y_{iobs} é a intensidade observada, y_{icalc} é a intensidade calculada, w_i é a fração ponderada das intensidades, N é o número total de pontos experimentais, e P é o número de parâmetros ajustados^[92].

O R_{wp} é o fator estatisticamente mais significativo de todos os três fatores mostrados e reflete melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da diferença de quadrados. Alguns fatores, que não estão relacionados com a qualidade do modelo usado, podem aumentar ou diminuir o valor do R_{wp} como, por exemplo: a presença de outras fases no material. Os valores de R_{wp} para bons resultados são de 2 a 10% (os valores típicos variam de 10 a 20%)^[92].

O *goodness-of-fit* ($GOF = R_{wp}/R_{exp}$) determina a convergência do refinamento. O cálculo do parâmetro GOF inclui o número de variáveis sob refinamento e é através deste parâmetro que se pode avaliar se uma mudança no número de parâmetros pode diminuir o erro residual. O GOF deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, mas na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado^[93]. Além do refinamento dos parâmetros envolvendo a célula unitária do sistema cristalino, o método de Rietveld permitiu também determinar a fração mássica de cada fase cristalina presente nos compostos^[94].

3.2.3 Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização DC (corrente contínua) em função da temperatura e do campo magnético foram realizadas em um Magnetômetro comercial MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) da Quantum Desing que permite medidas no intervalo de temperatura de 1,8 K a 400 K com aplicação de campo magnético de até 90 kOe. Este equipamento detecta o sinal magnético da amostra usando um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). As medidas foram realizadas em colaboração com o Instituto de Física *Gleb Wataghin* (IFGW), na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Durante as medidas de magnetização em função da temperatura foram utilizadas duas metodologias:

- I. Resfriamento na ausência de campo (ZFC - Zero Field Cooling) – Na primeira etapa, a amostra é resfriada à temperatura desejada na ausência do campo magnético. Na segunda etapa, aplica-se o campo magnético e os dados são coletados durante o aquecimento;
- II. Resfriamento na presença de campo (FC - Field Cooling) – Na primeira etapa, a amostra é resfriada à temperatura desejada sob ação do campo magnético. Na segunda etapa, a coleta dos dados é realizada durante o aquecimento.

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram realizadas em diferentes temperaturas, e com variação de campo magnético entre 0 e 90 kOe. Na primeira etapa, a amostra é resfriada à temperatura desejada, na ausência de campo magnético. Na segunda etapa, a coleta dos dados é realizada com o acréscimo do campo magnético, de 0 a 90 kOe. Em seguida, a coleta é realizada com o decréscimo do campo magnético, de 90 a 0 kOe.

Durante as medidas a amostra é fixada em um canudo de plástico e conectada na extremidade inferior de uma haste, que é colocada dentro da câmara de amostra do MPMS. Uma vez centrada no interior da bobina supercondutora, que gera o campo magnético externo DC, as medidas de magnetização são realizadas pelo método indutivo, no qual a amostra é movimentada, gerando uma indução magnética que cria uma corrente detectada pelas bobinas de detecção. O sinal da corrente captado nestas bobinas é levado através de um circuito acoplador até o sensor SQUID. A bobina detectora consiste num fio supercondutor enroladas na configuração de um gradiômetro de segunda ordem, como mostra a Figura 16. Com esta configuração, o ruído causado pelo campo magnético do ímã supercondutor é rejeitado e o ruído gerado por objetos magnéticos nos arredores é fortemente reduzido^[95,96].

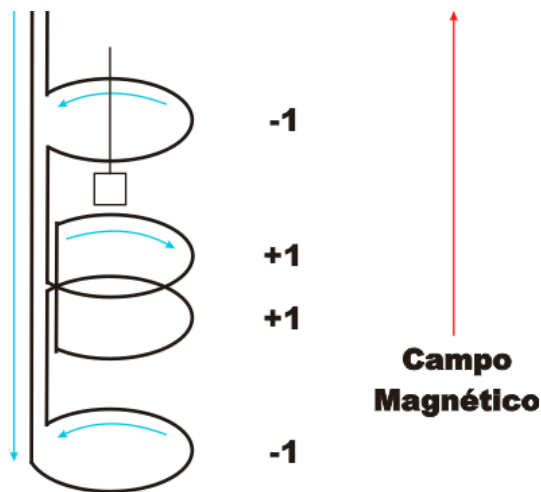


Figura 16 - Configuração da bobina detectora: o fio supercondutor enrolado no formato do gradiômetro de segunda ordem. Fonte: Referência [97].

O sistema SQUID é baseado no fenômeno de interferência quântica, cuja teoria foi desenvolvida por Brian Joseph. Em síntese, esse fenômeno diz que na junção de dois supercondutores, chamada junção Josephson, é possível ocorrer o tunelamento dos chamados pares de Cooper sem resistência elétrica^[98], como mostrado na Figura 17. O movimento dos pares de Cooper cria uma corrente no supercondutor que, no caso do MPMS, é alterada pela variação do fluxo magnético causada pela movimentação vertical da amostra em seu interior. Como o momento magnético da amostra é proporcional a essa variação na corrente, obtém-se a resposta magnética do material pela sua medida^[97].

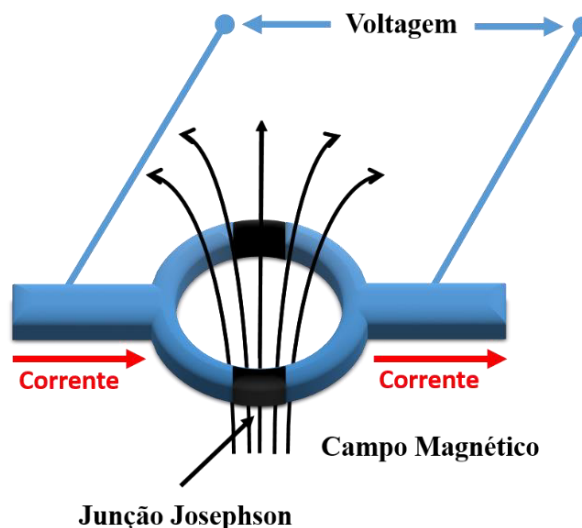


Figura 17 – Esquema do SQUID. Fonte: o próprio autor.

No MPMS, o sistema deve ser calibrado inicialmente com uma amostra padrão, geralmente usa-se o paládio. Este equipamento permite realizar medidas de momento magnético de até 10^{-6} emu.

3.2.4 Susceptibilidade AC

A susceptibilidade AC (corrente alternada) é uma técnica empregada para caracterizar transições de fases magnéticas e efeitos dinâmicos em função da temperatura e da frequência do campo magnético AC aplicado, diferentemente da magnetização DC que é uma medida magnética estática^[99].

As medidas de susceptibilidade AC foram realizadas no equipamento comercial PPMS (*Physical Property Measurement System* – Quantum Design) pertencente ao Instituto de Física *Gleb Wataghin* da UNICAMP. O PPMS realiza diferentes tipos de medidas, tais como, medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético, medidas de susceptibilidade AC e DC, calor específico e resistividade, dentro de um intervalo de temperatura de 1,9 K a 350 K e campos magnéticos de 0 a 90 kOe. Cada técnica de medida possui um módulo específico, que é facilmente substituído.

As medidas de susceptibilidade AC foram realizadas com o módulo ACMS (AC Measurement System) que possibilita medidas de susceptibilidade AC (Figura 18). Este sistema permite fazer medidas variando a temperatura de 1,9 K a 350 K, com frequências de 10 Hz a 10 kHz e amplitude do campo magnético AC de 2 mOe a 15 Oe. O limite de detecção do equipamento é de até 2×10^{-5} emu. O módulo ACMS inclui um servo motor, mecanismo

responsável pelo o movimento da amostra, haste vibrante (haste acoplada ao porta amostra), sistema de bobinas AC, responsáveis por gerar o campo de excitação AC, sistema de bobinas coletoras, onde o sinal da amostra é coletado quando ela é removida de sua posição criando uma excitação do sistema, e conjunto de bobinas de calibração e compensação, para isolar o sistema de campos externos, como pode ser observado na ilustração da Figura 18.

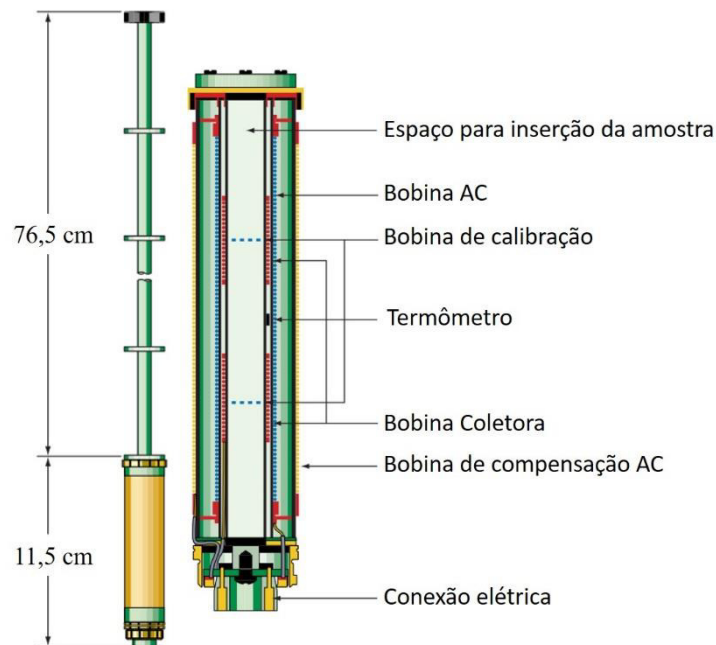


Figura 18 - Desenho ilustrativo do conjunto de bobinas ACMS de detecção, usado nas medidas de susceptibilidade AC. Fonte: Referência [100].

Na medida de susceptibilidade AC a amostra é submetida a um campo magnético com variação temporal, como resultado obtém-se a informação da susceptibilidade como uma grandeza complexa. A parte real (χ') representa a componente da susceptibilidade que está em fase com o campo AC aplicado, enquanto a parte imaginária (χ'') representa a componente que está fora de fase. A parte imaginária é uma medida de processos dissipativos que ocorrem em sistemas magnéticos, ou seja, se algum processo que dependente do tempo ocorre no sistema, o momento magnético não responde instantaneamente ao campo magnético externo e, temos então uma contribuição fora de fase no sinal. Este tipo de medida pode fornecer informações importantes para caracterização de sistemas tipo *spin-glass*, superparamagnetos e supercondutores^[99].

3.2.5 Cálculo do Efeito Magnetocalórico

O ΔS_M e ΔT_{ad} , que são grandezas que quantificam o EMC, podem ser obtidos indiretamente, mas somente ΔT_{ad} pode ser obtido diretamente. Neste trabalho voltaremos nossa atenção somente para o parâmetro ΔS_M . Esta grandeza pode ser calculada a partir dos dados de magnetização em função da temperatura em campo magnético constante (isocampo), ou, por medida de magnetização em função do campo magnético em temperatura constante (isotermas), como mostrado na Figura 19 (a) e (b).

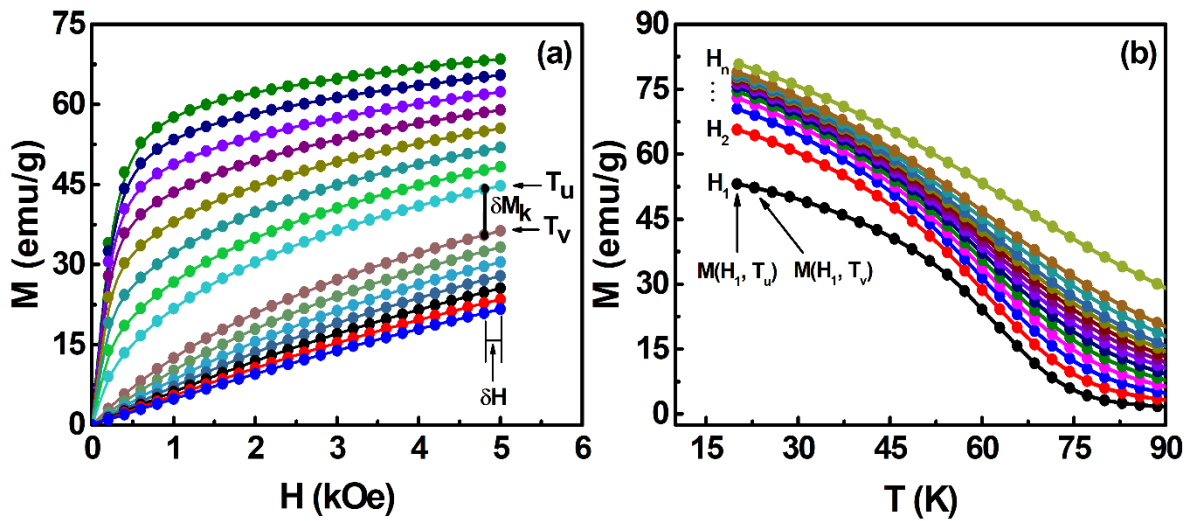


Figura 19 – Ilustração das curvas de (a) magnetização em função do campo magnético em temperatura constante e (b) magnetização em função da temperatura em campo magnético constante. Fonte: o próprio autor.

O protocolo mais usado na obtenção ΔS_M é a partir de curvas de magnetização em função do campo magnético em temperatura constante, preferencialmente utilizando intervalos pequenos de temperatura, e que a Equação (45) seja utilizada de uma forma mais apropriada com uma aproximação numérica, como sugerido por V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr.^[101] e utilizada neste trabalho:

$$\Delta S_M(H, T) = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p, H} dH = \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta M_k + \delta M_n \delta H_n \right), \quad (62)$$

em que $\delta T = T_u - T_v$ é a diferença de temperatura entre as duas isotermas (Figura 19), n é o número de pontos medidos para cada uma das isotermas com mudança de campo de $H_1 = H_I$ até $H_n = H_F$ com o passo em campo de $\delta H = \Delta H / (n-1)$. O termo δM_k é a diferença na

magnetização, $[M(T_u)_k - M(T_v)_k]$, nas temperaturas de T_u e T_v para cada campo magnético de 1 a n . Todas as grandezas mencionadas acima podem ser identificadas na Figura 19 (a) e (b).

Todos os resultados de ΔS_M apresentados nesta dissertação foram obtidos a partir dos dados de magnetização em função do campo magnético externo, utilizando um programa escrito na plataforma *Mathematica 10*, usando a Equação (62).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas das séries de compostos RCoSn (R= Dy, Ho, Er) e RNiSi (R= Nd, Tb e Dy).

4.1 Resultados da Série RCoSn (R = Dy, Ho e Er)

4.1.1 Difração de Raios X

Os resultados da difratometria de Raios X, dos compostos DyCoSn, HoCoSn e ErCoSn, são apresentados na Figura 20. Nos padrões de difração de Raios X, os principais picos foram identificados com os índices de Miller referente aos planos cristalográficos. Os difratogramas são semelhantes, indicando que os compostos da série RCoSn cristalizam na mesma estrutura cristalina, isto é, são isoestruturais. Observa-se, ainda, um deslocamento dos picos para maiores valores de 2θ , detalhe da Figura 20, indicando uma redução dos parâmetros de rede, devido à alteração do íon terra-rara, a partir do DyCoSn para o composto ErCoSn.

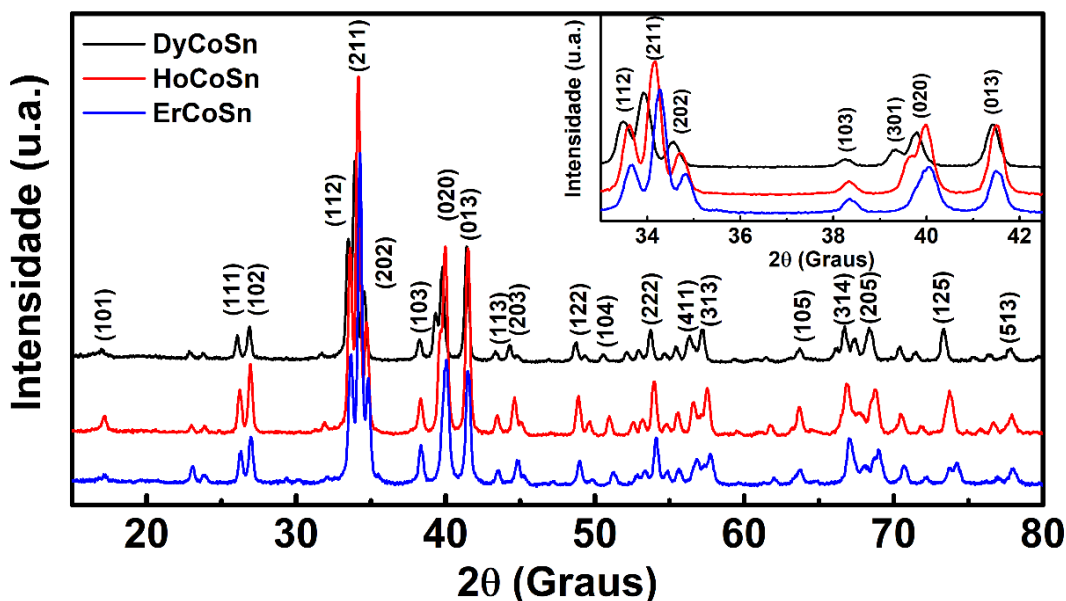


Figura 20 – Padrão de difração de Raios X, dos compostos da série RCoSn (R = Dy, Ho e Er), e índices de Miller dos principais picos.

Os compostos da série RCoSn (R = Dy, Ho e Er) cristalizam na estrutura Ortorrômbica do tipo TiNiSi, com grupo espacial Pnma, N° 62, como pode ser observado na Figura 21^[45].

Esta estrutura é composta por 12 átomos na célula unitária, sendo, 4 átomos de terras-raras; 4 átomos de Cobalto e 4 átomos de Estanho. Todos os átomos desta estrutura ocupam o mesmo sítio 4c, porém, cada um com diferentes coordenadas x e z. Esta estrutura consiste em duas sub-redes, que se alternam entre si de forma periódica. A primeira sub-rede é formada pelos íons terras-raras, que estão ligados uns aos outros, formando cadeias semelhantes ao do fósforo negro no plano ac. A cadeia se propaga ao longo do eixo c, com distâncias entre $R^{+3} - R^{+3}$ da ordem de 3,626(4) Å. Na célula unitária, a menor distância entre os íons de terras-raras ocorre no eixo a, e é da ordem de 3,511(3) Å. Essa diferença entre as distâncias dos íons terra-rara, é possivelmente, um dos fenômenos responsáveis pela origem das estruturas antiferromagnéticas modulares apresentados por esses compostos. Isso porque, podem ocorrer acoplamentos magnéticos diferentes nos planos ac e ab. Essa possível existência de competições de acoplamento ferromagnético e antiferromagnéticos podem ocasionar uma distorção na estrutura magnética em forma de modulações. A segunda sub-rede é constituída por íons de Cobalto e Estanho, e possui forma hexagonal no plano bc, com os íons de Cobalto e Estanho ocupando locais alternados. Observa-se, ainda, que a sub-rede de Cobalto e Estanho apresentam flambagem, ou seja, uma alternância quanto a sua posição ao longo do eixo cristalográfico c, o que pode provocar distorções na estrutura ortorrômbica, como pode ser notado na Figura 21.

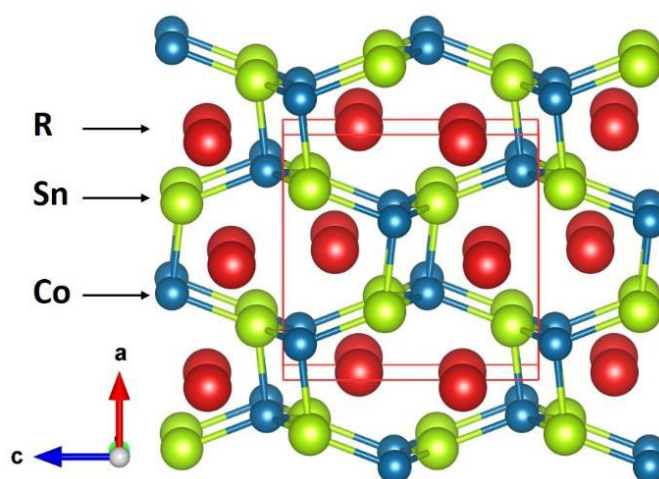


Figura 21 – Ilustração da estrutura cristalina ortorrômbica do tipo TiNiSi (grupo espacial Pnma, N° 62), no plano ac, vista ao longo do eixo b.

A Figura 22 mostra os difratogramas experimental e calculados, usando a célula unitária mostrada na Figura 21. Os círculos vermelhos representam as intensidades observadas, I_{obs} , durante a medida de difração de Raios X, as linhas contínuas em preto representam as

intensidades calculadas, I_{Cal} , pelo método de Rietveld, as linhas azuis representam a diferença entre as intensidades observada e calculada ($I_{\text{Obs}} - I_{\text{Cal}}$) e, as linhas verdes na vertical representam as posições de Bragg. As análises dos dados de difração de Raios X confirmaram que as amostras são isoestruturais. Além disso, é possível observar que todos os picos pertencem a estrutura ortorrômbica, tendo sido observado uma boa concordância entre os padrões observados e calculados, evidenciando que os compostos sintetizados são monofásicos e possuem boa qualidade cristalina.

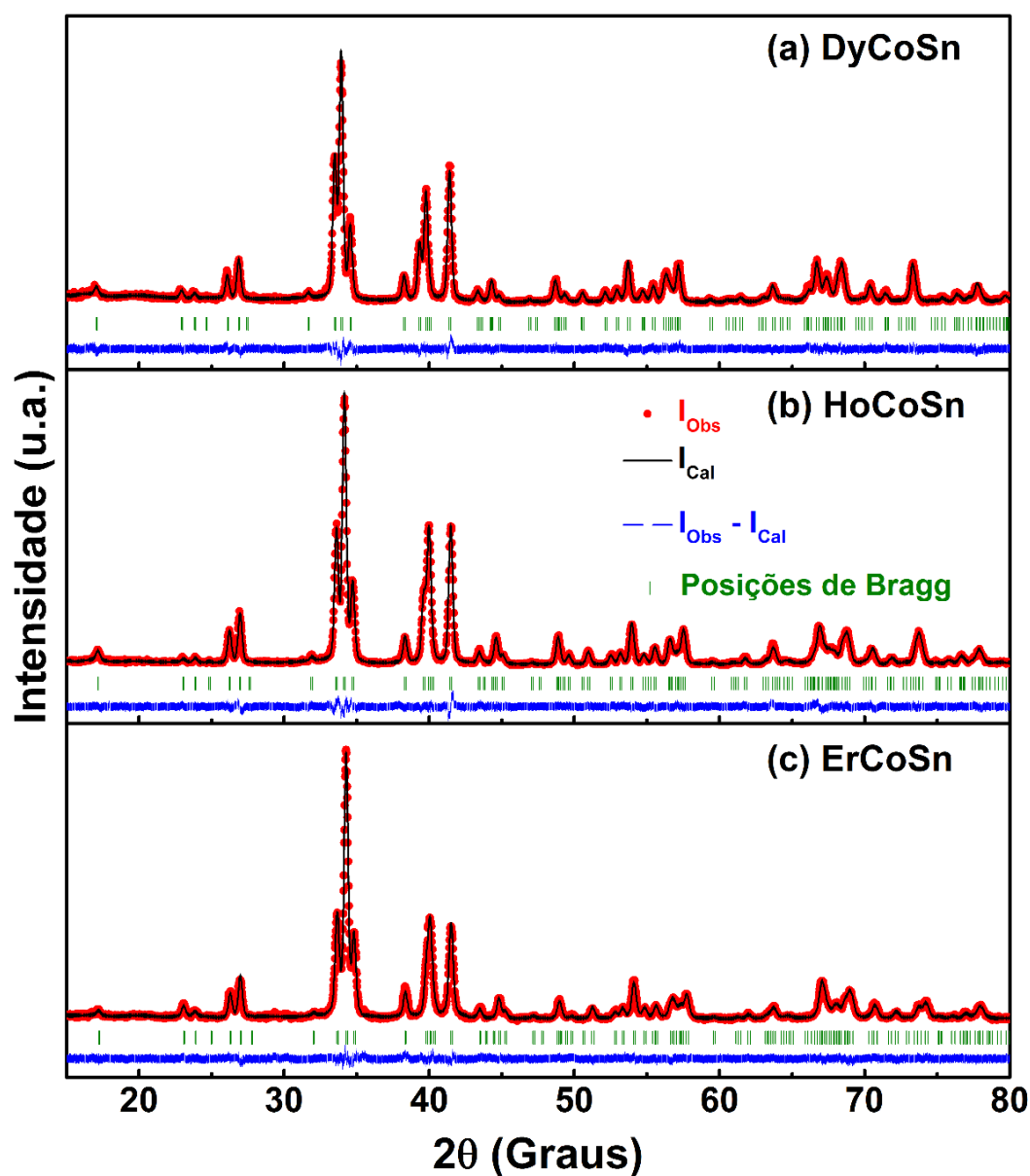


Figura 22 - Padrões de difrações de Raios X dos compostos da série RCoSn, com R = Dy, Ho e Er, medidos em temperatura ambiente. Os dados observados são representados pelos círculos em vermelho, a linha contínua preta representa o difratograma calculado usando método de Rietveld, a linha azul representa a diferença entre os espectros observado e calculado, e as linhas verdes na vertical são as posições de Bragg.

Os parâmetros de rede obtidos após análise pelo o método de Rietveld estão de acordo com os dados relatados na literatura por Bazela et al^[45]. Os valores dos parâmetros de rede obtidos, juntamente com os índices de confiança do refinamento (*Goodness of fit* - GOF, *Rwp* e *Rp*) são mostrados na Tabela II.

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

Composto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	GOF	Rwp (%)	Rp (%)
DyCoSn	7,217(2)	4,530(1)	7,458(2)	243,8(1)	1,02	7,96	6,65
HoCoSn	7,170(2)	4,512(1)	7,460(2)	241,4(1)	1,12	6,7	5,7
ErCoSn	7,136(2)	4,505(1)	7,463(2)	239,9(1)	1,04	5,7	4,7

A partir dos valores na Tabela II é possível notar um aumento nos valores dos parâmetros a e b, e consequentemente no volume da célula unitária, em função do raio atômico dos íons terras-raras inseridos na matriz de CoSn. Na Figura 23, para melhor visualização, estão plotados os valores dos parâmetros de rede, a, c e b, dos compostos da série RCoSn, em função do raio atômico dos átomos de terra-rara.

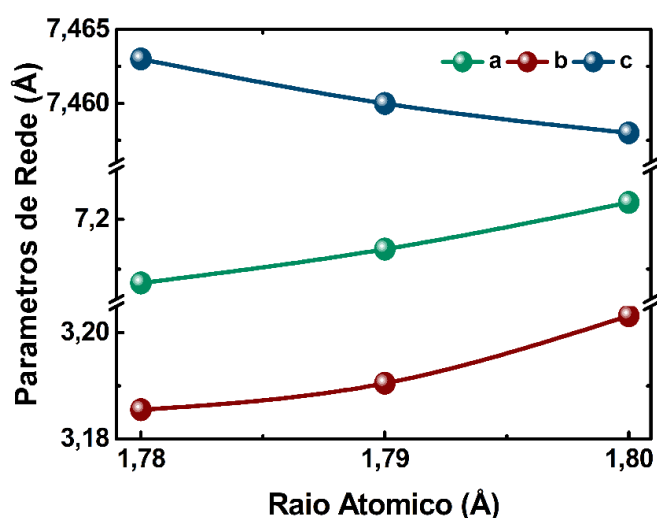


Figura 23 - Parâmetros de rede da célula unitária em função dos raios atômicos dos terras-raras, R = Dy, Ho e Er, inserido na matriz de CoSn.

Nota-se, que os parâmetros a e b aumentam com o aumento do raio atômico do terra-rara. Essa característica pode ser explicada pelo fato do raio atômico ser ligeiramente maior

na seguinte ordem Er (1,78 Å) < Ho (1,79 Å) < Dy (1,80 Å). Contudo, tal característica não ocorre com o parâmetro c , que diminui com o aumento do raio do terra-rara.

4.1.2 Magnetização

Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura nos modos ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooled) em campo externo de 200 Oe, de forma a analisar as propriedades magnéticas dos compostos da série RCoSn (R = Dy, Ho e Er). A Figura 24 exibe a dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética, χ , e sua recíproca, χ^{-1} , para as amostras (a) DyCoSn, (b) HoCoSn e (c) ErCoSn. Nas curvas FC e ZFC dos compostos da série RCoSn, observa-se um pico do tipo- λ , característico de uma transição do estado paramagnético para o estado antiferromagnético. A temperatura de ordenamento antiferromagnético, ou Temperatura de Neel (T_N), foi definida como a temperatura em que ocorre o máximo do pico relacionado com o ordenamento magnético. Os valores de T_N obtidos para R = Dy, Ho e Er foram, respectivamente, 10 K, 7,9 K e 5 K. Em $T < T_N$, observa-se nas curvas da susceptibilidade magnética dos compostos DyCoSn e HoCoSn uma transição adicional, em $T_t = 5$ K e 4 K, respectivamente, que está relacionada com uma reorientação dos momentos magnéticos da estrutura antiferromagnética para a estrutura distorcida antiferromagnética quadrada modular (AFM QM)^[45], como pode ser observado na ilustração da Figura 24 (d) e (e). A não sobreposição das curvas FC e ZFC dos compostos RCoSn, na região abaixo da T_N , evidencia uma irreversibilidade termomagnética desses compostos, sendo mais pronunciada no composto ErCoSn.

A irreversibilidade termomagnética pode ser observada em muitos casos, como em materiais com alta anisotropia magnética^[102], comportamento *spin-glass*^[103] e sistemas magnéticos frustrados^[104]. Considerando a existência de anisotropia magnética, devida ao grande momento angular orbital em átomos de terras-raras, e baixos valores de T_N para os compostos da série RCoSn, a irreversibilidade termomagnética é, provavelmente, proveniente do efeito da fixação da parede dos domínios magnéticos. No modo ZFC, as paredes dos domínios magnéticos são fixadas, e a energia térmica não é forte o suficiente para superar as barreiras de energia. Contudo, no modo FC, o campo magnético durante o arrefecimento evita o efeito da fixação das paredes dos domínios magnéticos e, portanto, a magnetização em baixa temperatura é maior do que no modo ZFC. Observa-se, ainda, que a magnetização diminui à medida que a temperatura aumenta, isso ocorre porque o efeito térmico tende a

destruir o ordenamento e então a magnetização cai, tornando o material paramagnético. A temperatura de ordenamento dos compostos da série RCoSn (R = Dy, Ho e Er) estão próximos da temperatura crítica do Hélio líquido (4,2 K), o que os confere um requisito importante como materiais magnetocalóricos para a aplicação na liquefação de Hélio.

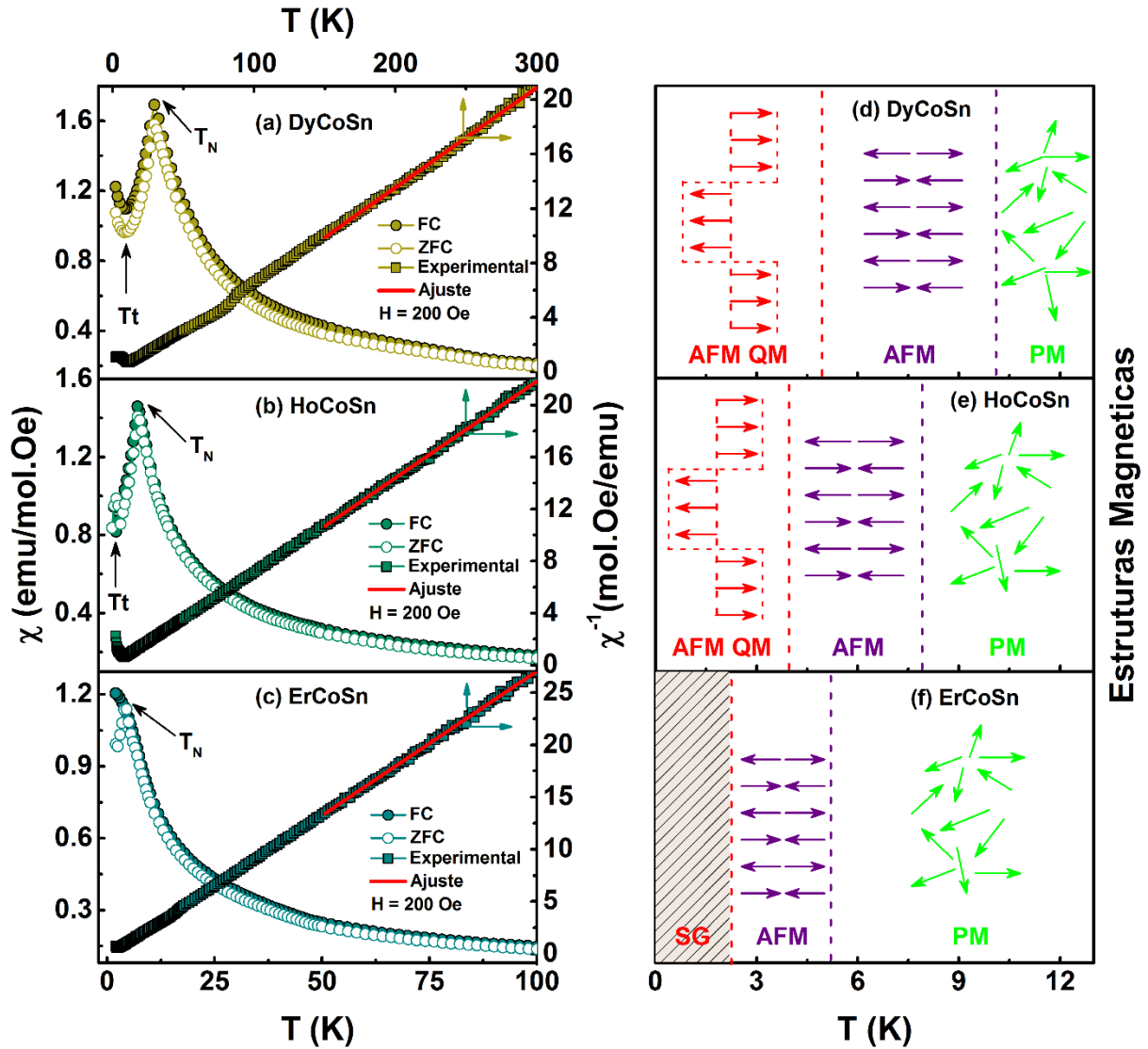


Figura 24 – No gráfico da esquerda tem-se a susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura nos modos ZFC e FC (escala à esquerda) e recíproca da susceptibilidade (χ^{-1}) com o ajuste usando a Lei de Curie - Weiss (escala à direita) em um campo magnético externo $H = 200$ Oe para os compostos (a) DyCoSn, (b) HoCoSn e (c) ErCoSn. No gráfico da direita tem-se a ilustração das transições de fase magnética dos compostos (d) DyCoSn, (e) HoCoSn e (f) ErCoSn.

A partir do ajuste, com a Lei de Curie - Weiss, realizado na curva da recíproca da susceptibilidade magnética, encontrou-se a temperatura de Curie - Weiss (θ_{CW}) e a constante de Curie (C), e consequentemente, o valor do momento magnético efetivo (μ_{eff}) para os compostos DyCoSn, HoCoSn e ErCoSn. O ajuste foi realizado na região paramagnética, $T > 150$ K, em temperatura suficientemente alta de forma a evitar a contribuição de campo

elétrico cristalino, proveniente dos multipletos de mais alta energia. Os valores da temperatura de Curie - Weiss e do momento magnético efetivo obtido para esses compostos, juntamente com a T_N e T_t , estão apresentados na Tabela III.

Tabela III – Parâmetros magnéticos dos compostos da série RCoSn (R = Dy, Ho e Er).

Composto	T_N (K)	T_t (K)	θ_{CW} (K)	μ_{eff} (μ_B/R)	
				Experimental	Teórico[66]
DyCoSn	10	5	15,46	$10,45 \pm 0,6$	10,65
HoCoSn	7,9	4	6,32	$10,38 \pm 0,5$	10,61
ErCoSn	5		2,38	$9,38 \pm 0,6$	9,58

Os valores positivos da temperatura de Curie-Weiss indicam uma possível coexistência de interações ferromagnéticas, de curto alcance, com interações antiferromagnéticas. A interação ferromagnética parece ser mais intensa no composto DyCoSn, devido ao alto valor da θ_{CW} , além deste ser maior que a T_N . Esse pressuposto é corroborado pela presença de uma anomalia, na região de 80 K, semelhante a um *steplike* na curva da recíproca da susceptibilidade do DyCoSn. Dentre as razões para a presença desta anomalia, poderia ser devido à presença de interações ferromagnética de curto alcance acima da T_N . Anomalia semelhante já foi observada, em temperaturas superiores a 5-6 vezes à T_N , na liga amorfa $Gd_{67}Ni_3$ ^[105] e nas ligas R_3Ni e R_3Co (R = Gd e Tb)^[106]. Todas as três amostras da série RCoSn estudadas nesse trabalho apresentaram μ_{eff} semelhante ao esperado para o íon livre de terra-rara, R^{3+} .

Particularmente no caso do composto ErCoSn, a possível coexistência de interações antiferromagnética com interações ferromagnéticas de curto alcance, podem estar originando uma frustração magnética que, somada a distorção na estrutura cristalina, devido deformação no eixo c, propicia condições favoráveis para "surgimento" do estado magnético *spin-glass*^[107]. A presença desse estado magnético desordenado seria, possivelmente, um dos responsáveis pela notável irreversibilidade termomagnética desse composto^[103]. Portanto, para obter informações adicionais sobre a origem da irreversibilidade termomagnética, a natureza exata da transição magnética, e confirmar a presença, ou ausência, de um estado magnético frustrado, foram realizadas medidas de susceptibilidade AC (χ_{AC}) em função

temperatura em torno da transição magnética para diferentes frequências (ω) 50 Hz – 5 kHz, como pode ser observado na Figura 25.

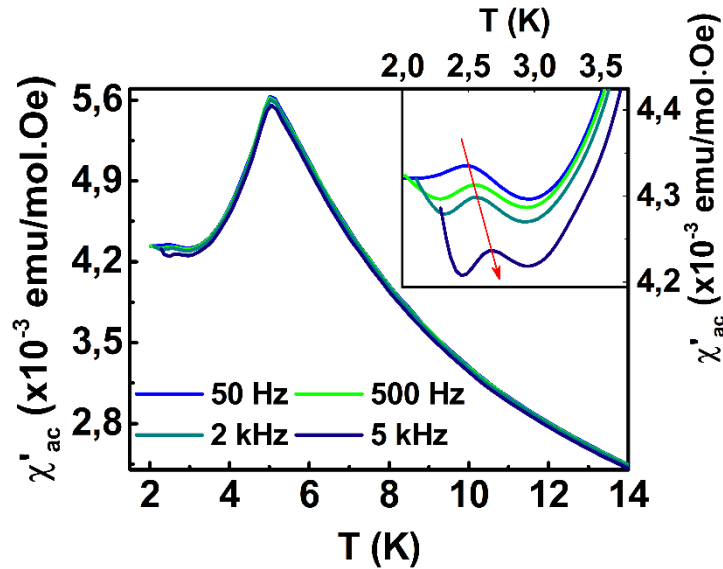


Figura 25 – Susceptibilidade AC (χ'_{AC}) em função da temperatura com frequência variando de 50 Hz a 5 kHz e campo de excitação de 10 Oe, do composto ErCoSn. O detalhe exibe a χ'_{AC} abaixo da T_N .

Para materiais antiferromagnéticos colineares a susceptibilidade AC deve exibir um pico acentuado na região da T_N ^[107], contudo, observa-se no composto ErCoSn pico de baixas intensidades que coincidem com a T_N , seguido por uma mudança na inclinação em baixas temperaturas. Esse comportamento sugere que a transição magnética do ErCoSn em T_N não ocorre para o estado antiferromagnético colinear, mas para um estado antiferromagnético não colinear, isto é, um estado distorcido^[108]. Além disso, há uma notável dependência da susceptibilidade AC com a frequência abaixo de 3 K, como pode ser observado no detalhe da Figura 25. Nesta região observa-se um máximo em torno de $T_f = 2,4$ K para a medida realizada com $\omega = 50$ Hz. Com o aumento da frequência T_f se desloca para altas temperaturas ($T = 2,66$ K em $\omega = 5$ kHz). O deslocamento da posição do pico na curva da susceptibilidade AC e a redução da sua intensidade com o aumento da frequência são indicativos da presença do estado *spin-glass* nesse composto. O modelo de Mydosh prevê que o deslocamento relativo de T_f (δT_f) apresenta uma dependência com a frequência (ω), na forma: $\delta T_f = \Delta T_f / (T_f \Delta \log \omega)$, onde ΔT_f é o deslocamento em T_f correspondente a uma dada variação de frequência ω . Analisando os dados da susceptibilidade AC obteve-se $\delta T_f \approx 0,054$. Este valor pode ser comparado com os valores de compostos que apresentam coexistência de comportamento *spin-glass* e ordenamento magnético, como por exemplo, Ce_2AgIn_3 ($\delta T_f \approx 0,022$)^[109], URh_2Ge_2 ($\delta T_f \approx 0,03$)^[110] e $LaGdAl_2$ ($\delta T_f \approx 0,06$)^[73]. Este resultado indica que no

composto ErCoSn predomina a interação magnética ordenada com uma fraca influência do estado *spin-glass*, como pode ser observado na ilustração da Figura 24 (f).

Em geral, o comportamento *spin-glass* tem origem a partir da frustração magnética, devido a competição entre os acoplamentos ferromagnéticos e antiferromagnéticos, ou, devido a frustração geométrica que usualmente mostra dependência com a frequência da susceptibilidade $AC^{[72]}$. Uma possível explicação para a origem da frustração magnética neste sistema pode ser atribuída à competição entre o estado antiferromagnético de baixa temperatura e as correlações ferromagnética de curto alcance que supostamente estão presentes neste material.

As curvas de magnetização em função do campo magnético, e suas derivadas ($\delta M/\delta H$), para a série RCoSn (R = Dy, Ho e Er) em $T = 2$ K, são exibidas na Figura 26. As medidas foram realizadas inicialmente aumentando e, posteriormente, diminuindo o campo magnético aplicado. Para baixos campos magnéticos ($H < 7$ kOe), as curvas apresentam um comportamento análogo ao observado em materiais antiferromagnéticos, isto é, a magnetização é uma função linear do campo magnético aplicado. Um aumento adicional do campo faz com que as curvas de magnetização desviem de tal relação linear, indicando o início de uma transição metamagnética. O campo crítico (H_C) para a transição metamagnética, determinado a partir do máximo da curva $\delta M/\delta H$ (detalhe da Figura 26), é de $H_C = 7,78$ kOe, $5,28$ kOe e $5,71$ kOe, respectivamente, para os compostos DyCoSn, HoCoSn e ErCoSn. Os baixos valores do H_C sugerem que a interação antiferromagnética nos compostos da série RCoSn é relativamente fraca e pode ser facilmente superada em baixos campos magnéticos.

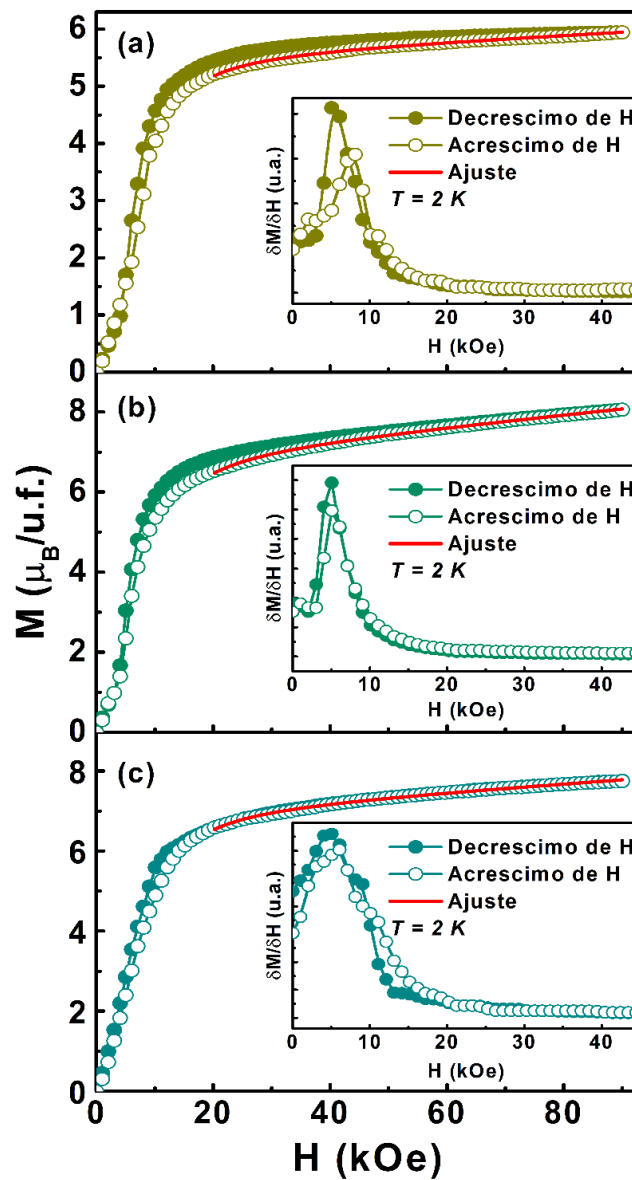


Figura 26 – Curvas de magnetização, e suas derivadas (detalhe), em função do campo magnético externo aplicado para os compostos (a) DyCoSn, (b) HoCoSn e (c) ErCoSn em $T = 2$ K.

Acima do H_C observa-se um aumento brusco na magnetização com o aumento do campo magnético, evidenciando uma rotação dos momentos magnéticos na direção do campo externo aplicado (*spin-flop*). Após a rotação dos momentos, a magnetização apresenta um comportamento típico de materiais ferromagnético, isto é, a magnetização aumenta assintoticamente para campos magnéticos superiores a 10 kOe. Uma pequena abertura entre as curvas de magnetização isotérmicas, medidas durante o acréscimo e decréscimo do campo magnético, indica uma baixa histerese magnética, evidenciando que a transição metamagnética é de primeira ordem. Esta transição está relacionada, possivelmente, com o acoplamento entre o momento magnético com a rede cristalina. As transições metamagnéticas

de primeira ordem são, geralmente, acompanhadas de anomalias estruturais, como os efeitos de volume magnetostrictivo^[42, 111]. Histerese magnética de baixa intensidade, ou inexistente, é uma característica importante para um material a ser utilizado em refrigeradores magnéticos, devido à natureza cíclica do sistema de refrigeração^[2].

Outra característica é a tendência desses compostos em não saturar em campo magnético de até 90 kOe. Como as curvas de magnetização não apresentaram saturação usamos um ajuste com a Equação (15), para obter o momento magnético de saturação (M_S). Esses valores, juntamente com os valores do momento magnético observado em 90 kOe ($\mu_{90\text{kOe}}$) e H_c , estão organizados na Tabela IV. A diferença entre os valores M_S e $\mu_{90\text{kOe}}$ sugere que uma fração dos momentos magnéticos dos íons terras-raras não estão alinhados na direção do campo magnético aplicado em 90 kOe. Além disso, os valores da M_S estão abaixo dos momentos magnéticos dos respectivos íons livre, na forma trivalente, R^{3+} . A diferença entre os valores dos momentos magnéticos dos íons terras-raras e da magnetização de saturação, é causado, possivelmente, devido a presença de anisotropia magnetocristalina no estado ordenado.

Tabela IV – Valores dos campos críticos (H_c), momentos magnéticos observados em 50 kOe ($\mu_{50\text{kOe}}$) e 90 kOe ($\mu_{90\text{kOe}}$), momento magnético de saturação (M_S) e momento magnético dos íons livres na forma trivalente (R^{3+}), dos compostos da série RCoSn (R=Dy, Ho e Er).

Composto	H_c (kOe)	$\mu_{50\text{kOe}}$ ($\mu_B/\text{u.f.}$)	$\mu_{90\text{kOe}}$ ($\mu_B/\text{u.f.}$)	M_S ($\mu_B/\text{u.f.}$)	R^{3+} (μ_B) ^[39]
DyCoSn	7,78	5,71	5,94	6,10	10,56
HoCoSn	5,28	7,50	8,06	8,50	10,61
ErCoSn	5,71	7,34	7,75	8,01	9,58

Na Figura 27 estão exibidas as curvas de magnetização isotérmica em função do campo magnético e as curvas H/M em função de M^2 , denominado de “Plot de Arrott”, para os compostos DyCoSn, HoCoSn e ErCoSn, no intervalo de temperaturas entre 2 e 60 K. As curvas de magnetização isotermas, em $T < T_N$ e $H < H_c$, aumentam de forma lenta e linear com a aplicação do campo magnético, ocasionando uma interseção entre estas, como poder ser observado em destaque nas Figura 27 (a), (b) e (c). Além disso, a intensidade da magnetização é menor nas curvas de mais baixa temperaturas comparada com as respectivas curvas em temperaturas subsequentes. Para $H > H_c$, essa condição é invertida, isto é, a magnetização aumenta ligeiramente com a aplicação do campo magnético. Esse

comportamento é decorrente da transição metamagnética induzida pelo campo magnético aplicado, indicando que a cima do H_C ocorre uma rotação de spins, onde a curva assume o comportamento típico de material ferromagnético, isto é, a magnetização aumenta assintoticamente, com tendência de saturação para campos superiores a 50 kOe. Outra característica digna de nota é a forte curvatura das curvas de magnetização dos compostos da família $R\text{CoSn}$ ($R = \text{Dy}, \text{Ho}$ e Er), na região de baixos campos ($H < 25$ kOe), em temperaturas acima da T_N . Isto ocorre, possivelmente, devido a interações ferromagnética de curto alcance na região paramagnética.

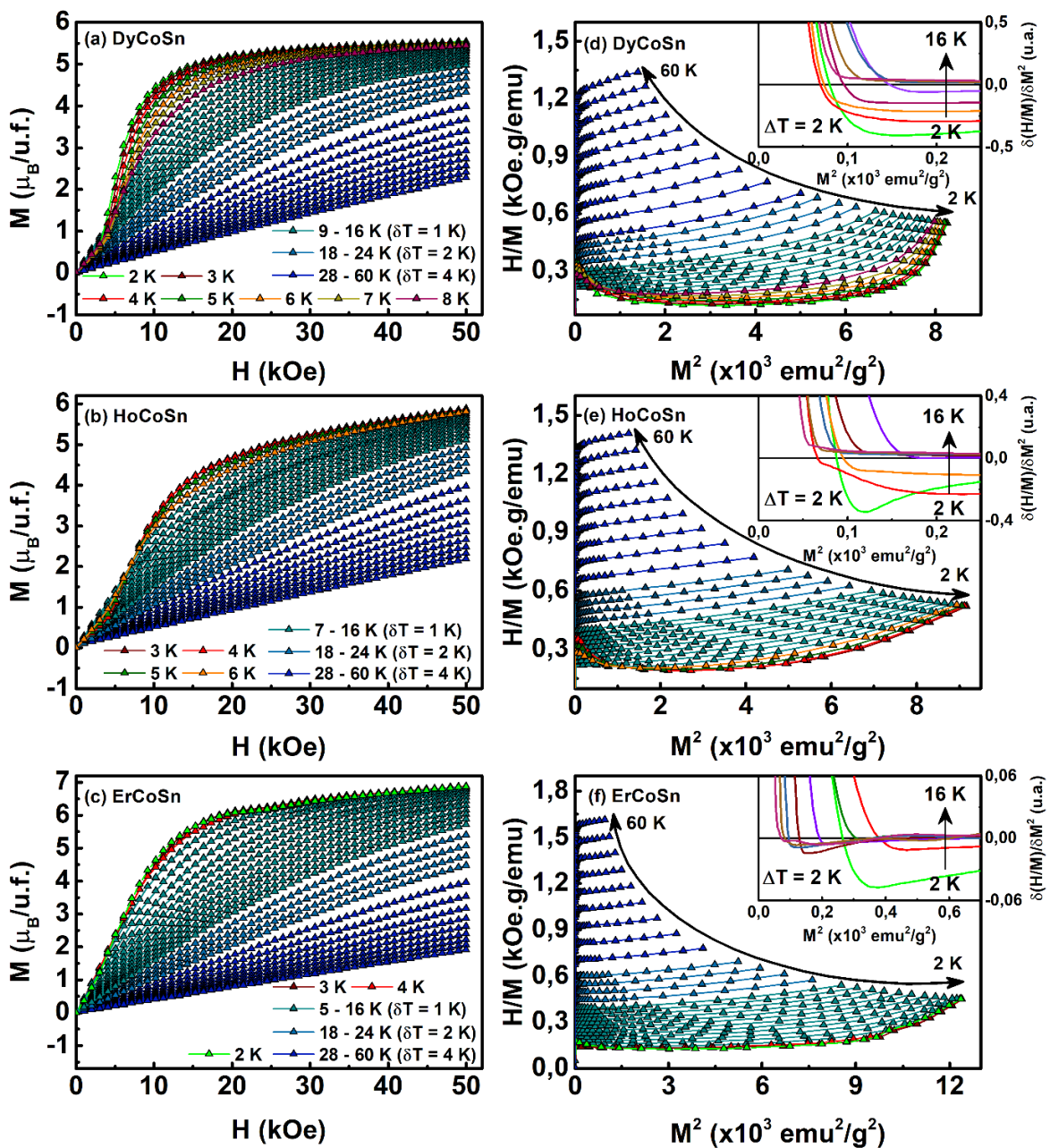


Figura 27 – Curvas de magnetização isotérmica em função do campo magnético e as curvas M^2 em função de H/M , denominado de “Plot de Arrott”, para os compostos DyCoSn , HoCoSn e ErCoSn . No detalhe está plotado a derivada das curvas de H/M em função da M^2 , $\delta(H/M)/\delta(M^2)$.

A partir do “Plot de Arrott”, curvas H/M em função de M^2 , é possível obter informação sobre a ordem das transições de fase magnéticas dos compostos DyCoSn, HoCoSn e ErCoSn. Observa-se, nas Figura 27 (d), (e) e (f), que as curvas em $T < T_N$ e $H < H_C$ exibem inclinação negativa, indicando que a transição metamagnética do estado antiferromagnético para o estado ferromagnético é de primeira ordem. Em $T \geq T_N$, as curvas apresentam inclinação positiva, o que evidencia que a transição do estado antiferromagnético para o estado paramagnético é de segunda ordem. Estes resultados são ratificados no detalhe das Figuras 26 (d), (e) e (f), onde observa-se o comportamento negativo da derivada das curvas de H/M em relação a M^2 , $\delta(H/M)/\delta(M^2)$, este gráfico tem como objetivo proporcionar uma melhor visualização das inclinações negativas a partir das derivadas.

A Figura 28 mostra a dependência da derivada da magnetização em relação ao campo magnético ($\delta M/\delta H$) com a temperatura e o campo magnético, representado como um mapa de iso-intensidade de $\delta M/\delta H$ (mapeamento T-H). A escala de cores indica a magnitude de $\delta M/\delta H$ e este mapeamento tem como finalidade visualizar melhor o comportamento das transições metamagnética nos compostos (a) DyCoSn, (b) HoCoSn e (c) ErCoSn.

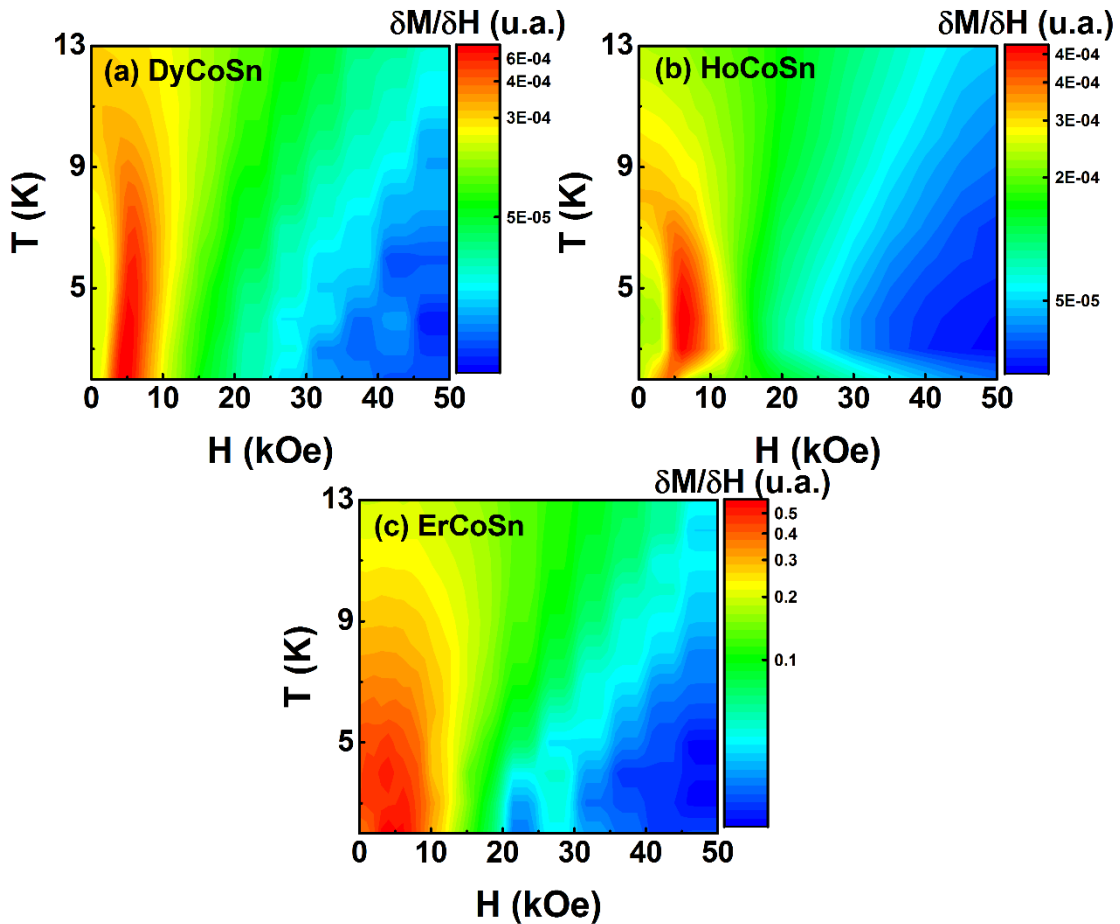


Figura 28 – Projeção bidimensional do mapeamento T-H em função da derivada da magnetização, em relação ao campo magnético, para os compostos (a) DyCoSn, (b) HoCoSn e (c) ErCoSn.

A área destacada em cores avermelhadas corresponde a região onde ocorre a rotação dos spins antiparalelos ao campo magnético aplicado. Dentre esses compostos, o ErCoSn é o que apresenta maior área com coloração avermelhada no mapeamento, isto indica que a transição metamagnética ocorre de forma lenta com aplicação de campo magnético de até 12 kOe. A transição metamagnética do DyCoSn ocorre de forma mais rápida entre $H_I = 2,3$ kOe e $H_F = 9,0$ kOe. Similarmente no HoCoSn, ela ocorre entre $H_I = 3,4$ kOe e $H_F = 11,0$ kOe. Quanto a variação de temperatura, observa-se que a transição metamagnética ocorre em $T < T_N$ para os três compostos em estudo. Contudo, pode-se observar nos mapeamentos uma área de coloração amarelada em $T > T_N$ e $H < 15$ kOe. Esta contribuição magnética observada em $\delta M/\delta H$ pode ser um indicativo de correlações ferromagnética, sendo mais pronunciada no composto DyCoSn, em acordo com os dados de χ^{-1} versus T . Estes resultados confirmam que o estado fundamental antiferromagnético das amostras DyCoSn, HoCoSn e ErCoSn exibem uma fraca estabilidade e podem ser convertidos em ferromagnéticos aplicando um campo magnético externo relativamente baixo, aproximadamente 15 kOe. Além disso, as características das transições metamagnéticas são importantes para a magnitude da variação de entropia, destes materiais.

A partir da integração numérica das curvas isotermas mostradas nas Figura 27 (a), (b) e (c), usando a aproximação mostrada na Equação (62), obteve-se a variação isotérmica da entropia magnética ($-\Delta S_M$) para variações de campo magnético de até 50 kOe. Esses dados são mostrados na Figura 29.

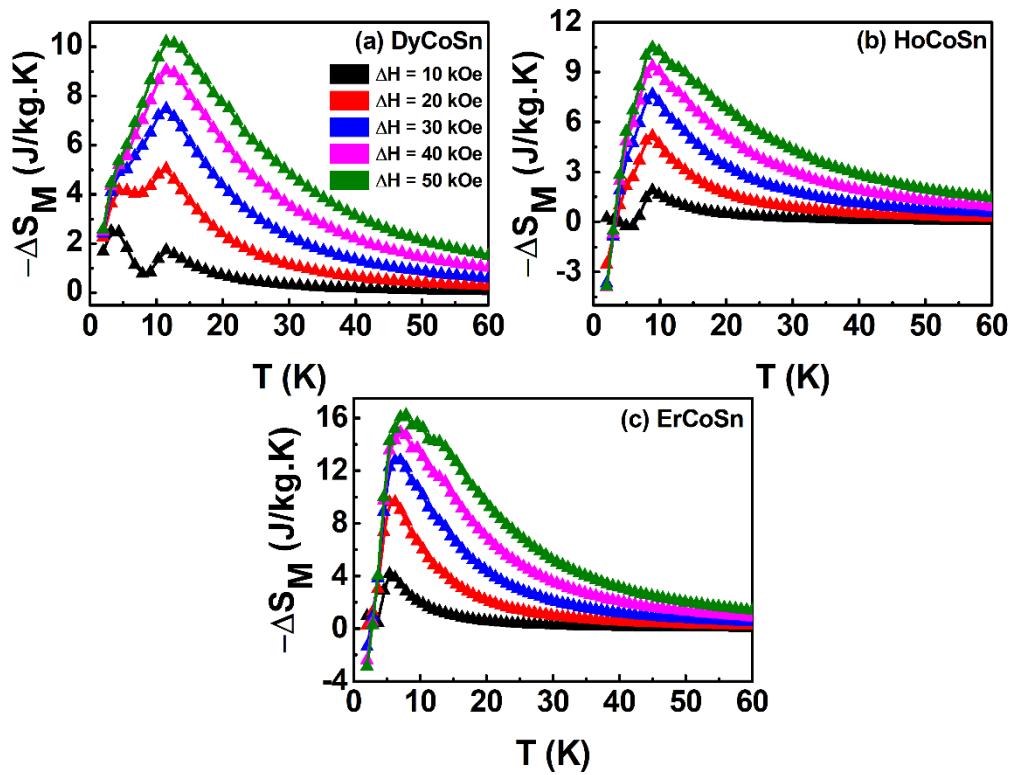


Figura 29 - Variação isotérmica da entropia para (a) DyCoSn, (b) HoCoSn e (c) ErCoSn. Os dados foram obtidos para variações de campos entre 10 e 50 kOe.

Os compostos DyCoSn e HoCoSn apresentaram valores máximos de $-\Delta S_M$ da ordem de, 10,2 J/kg.K e 10,48 J/kg.K, respectivamente, enquanto o composto ErCoSn apresentou um maior valor de entropia magnética, 16,22 J/kg.K, para a mesma variação de campo magnético, $\Delta H = 50$ kOe. Esses valores são comparáveis com os obtidos para outros materiais magnéticos em regime de baixas temperaturas sob as mesmas variações de campo magnético aplicado^[81]. Observa-se, ainda, que os picos de $-\Delta S_M$ estão centrados na temperatura de ordenamento magnético, devido à redução na entropia do sistema quando os spins estão alinhados na direção do campo externo. No composto DyCoSn, observa-se a existência de um pico adicional, abaixo da T_N , que é mais visível nas curvas de $-\Delta S_M$ em 10 kOe e 20 kOe. Já para os compostos HoCoSn e ErCoSn, observa-se uma pequena elevação na curva de $-\Delta S_M$ em 10 kOe, em $T < T_N$, que pode estar relacionado com a contribuição oriunda da transição do estado antiferromagnético para o antiferromagnético quadrado modular ($R = \text{Ho}$) e para o estado *spin-glass* ($R = \text{Er}$). Nestes dois compostos observa-se ainda a contribuição negativa para o EMC, proveniente do estado antiferromagnético, em $H \geq 30$ kOe.

Em sistemas antiferromagnéticos a ação do campo promove um aumento da entropia em relação ao estado original em campo nulo. Isto ocorre porque os momentos magnéticos da

sub-rede contrário ao campo magnético aplicado tendem a girar na direção deste, induzindo um estado de maior entropia, quando comparado com a ordem antiparalela existente em campo nulo, o que explica dessa forma a presença de picos negativos nas curvas da $-\Delta S_M$. A presença do EMC negativo é mais pronunciada nos compostos HoCoSn e ErCoSn, indicando que a rotação dos momentos magnéticos nestes compostos ocorre de forma mais lenta com o aumento do campo magnético.

A Figura 30 (a) mostra os valores máximos da varia da entropia magnética, $-\Delta S_M^{\max}$, em função do campo magnético aplicado, para os compostos DyCoSn, HoCoSn e ErCoSn. Observa-se que os valores $-\Delta S_M^{\max}$ aumentam com o campo magnético aplicado e não apresentam saturação para variações de campo de até 50 kOe. O composto ErCoSn foi o que apresentou maior variação de entropia magnética, enquanto que os compostos DyCoSn e HoCoSo apresentaram valores de variações de entropia magnética similares, porém com valores menores que no caso do ErCoSn.

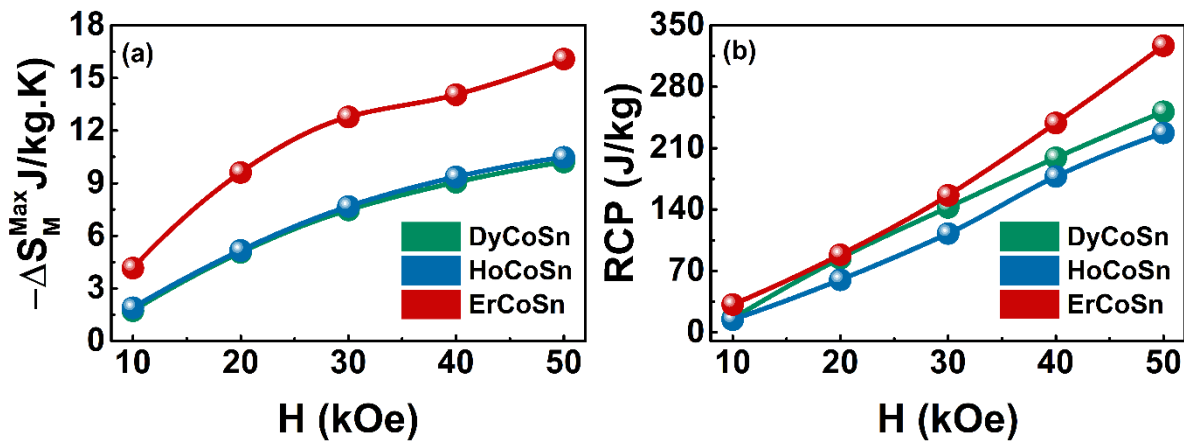


Figura 30 - (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_M^{\max}$) e (b) do poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo aplicado para os compostos DyCoSn, HoCoSn e ErCoSn.

A potência de resfriamento relativo foi calculada usando-se a aproximação dada pela Equação (55). A Figura 30 (b) apresenta os valores de RCP em função do campo magnético, obtidos para os três compostos em estudos. Os valores máximos de RCP foram, respectivamente, 251,40 J/kg, 227,20 J/kg e 326,80 J/kg, para os compostos DyCoSn, HoCoSn e ErCoSn, em uma variação de campo magnético de 50 kOe. O composto ErCoSn apresentou um valor de RCP maior que os compostos DyCoSn e HoCoSn, em $H \geq 30$ kOe. Isso ocorre devido ao fato do ErCoSn apresentar maior valor de $-\Delta S_M$ em um intervalo de temperatura maior. Outro parâmetro importante é o valor do momento magnético em 50 kOe ($\mu_{50\text{kOe}}$), que para o composto ErCoSn foi ligeiramente maior em comparação com os

compostos DyCoSn e HoCoSn, o que contribui para elevar os valores da $-\Delta S_M$ e RCP neste composto. Um resumo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas obtidas para os compostos DyCoSn, HoCoSn e ErCoSn é mostrado na Figura 31, para melhor visualização.

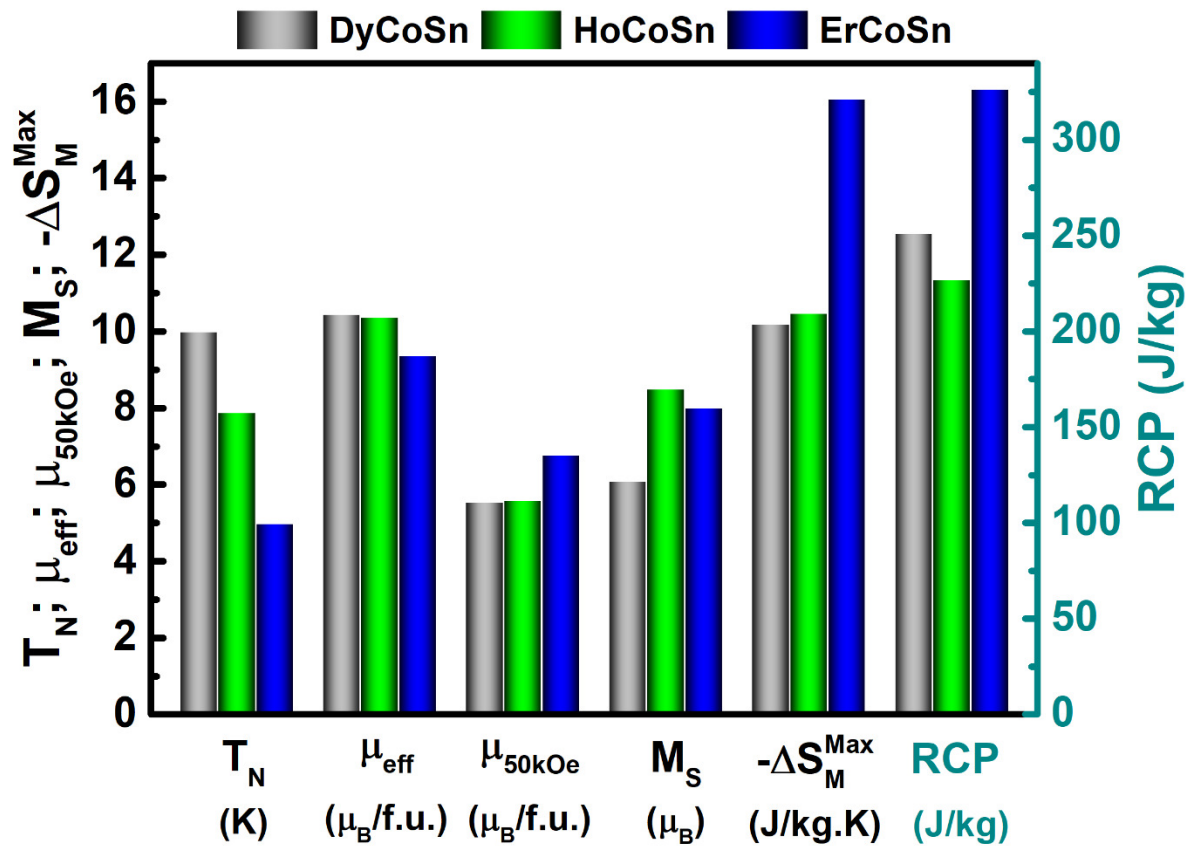


Figura 31 - Resumo das propriedades magnéticas (T_N , μ_{eff} , μ_{50kOe} e M_S) e magnetocalóricas ($-\Delta S_M^{max}$ e RCP) dos compostos da série RCoSn.

4.2 Resultados da Série RNiSi (R = Nd, Tb e Dy)

4.2.1 Difração de Raios X

Os padrões de difração de Raios X dos compostos RNiSi (R = Nd, Tb e Dy), medidos em temperatura ambiente, e os respectivos índices de Miller dos principais picos, são apresentados na Figura 32. O padrão de difração de Raios X observado para o composto NdNiSi difere dos respectivos padrões observados para os compostos TbNiSi e DyNiSi indicando que este cristaliza em uma estrutura diferente. Observa-se, ainda, um deslocamento na posição dos picos do difratograma do DyNiSi em relação ao difratograma do TbNiSi, indicando uma redução nos valores dos parâmetros de rede, devido a troca do íon de terra-rara.

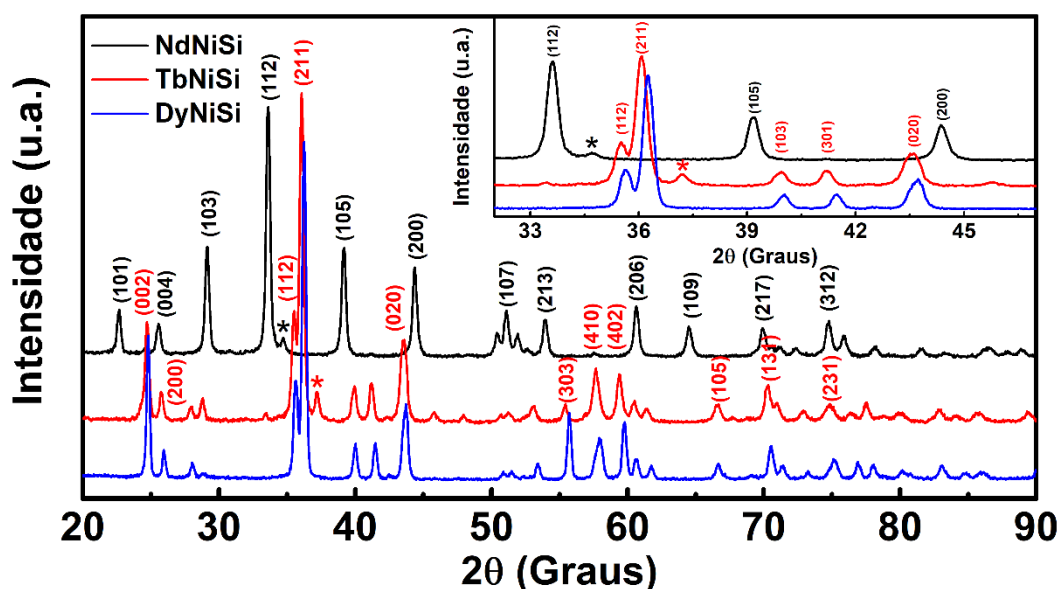


Figura 32 – Padrões de difração de Raios X dos compostos RNiSi (R = Nd, Tb e Dy) e os índices de Miller dos principais picos.

Na Figura 33 estão exibidos os padrões de difração de Raios X dos compostos da série RNiSi (R = Nd, Tb e Dy), juntamente com os respectivos difratogramas calculados usando o método de Rietveld. Através do refinamento, confirmou-se que o composto NdNiSi sintetizado neste trabalho cristalizou-se com a estrutura Tetragonal do tipo α -ThSi₂ (grupo espacial I41/amd, N° 141)^[112]. A célula unitária é composta por 18 sítios atômicos, 6 sítios 4a ocupados pelos átomos de Neodímio e 12 sítios 8e ocupados de forma aleatória pelos átomos de Níquel ou Silício, como pode ser observado na Figura 34 (a). Esta estrutura é constituída

por duas sub-redes que alternam entre si. A primeira sub-rede é formada por íons de Níquel e Silício, e possui a forma polianiónica tridimensional, com dois átomos de Neodímio ocupando cada espaço dele. A segunda sub-rede é constituída por íons de Neodímio, estes, são coordenados por 12 átomos de Níquel e Silício, formando uma gaiola Frank-Kasper^[44], como pode ser observado na Figura 34 (b). Os parâmetros de rede da célula unitária obtidos estão em concordância com os resultados reportados por Mayer & Felner^[112], mas divergem dos resultados obtidos por Pasturel et al.^[113], que identificaram esse composto com a estrutura Tetragonal do tipo LaPtSi (grupo espacial $I41/md$, N° 109).

A diferença entre os resultados deste trabalho e do Mayer & Felner, em relação aos resultados de Pasturel et al., é causada, de acordo com Szytuła^[43], pelo tratamento térmico. O composto NdNiSi reportado no trabalho de Mayer & Felner passou por tratamento térmico durante 30 minutos em temperatura próxima da fusão, da ordem de 1600 °C. O composto NdNiSi com a estrutura Tetragonal do tipo LaPtSi obtido por Pasturel et al., sofreu tratamento térmico por 100 h à 800 °C. Já no caso deste trabalho, obtivemos o composto NdNiSi com estrutura Tetragonal do tipo α -ThSi₂, com tratamento térmico à 800 °C, durante 168 horas. Isto indica que a temperatura, ou o tempo, de tratamento, possivelmente, é um fator que contribui para a estabilização da estrutura Tetragonal $I41/amd$, deste composto.

Ainda com as análises de Rietveld da amostra de NdNiSi, foi identificada a existência de uma pequena proporção de fase secundária, aproximadamente 5%, com estrutura Ortorrômbica do grupo espacial Cmc₂m, N° 63, de forma molecular NdNiSi₂. Papamantellos & Buschow estudaram o composto NdNiSi₂ por difração de nêutron e medidas magnéticas, e observaram que a mesma possui ordenamento ferromagnético em 9,5 K^[114].

Assim como na série RCoSn, os compostos DyNiSi e TbNiSi cristalizaram na estrutura Ortorrômbica do tipo TiNiSi (grupo espacial Pnna, N° 62)^[43]. Essa estrutura possui 12 átomos na célula unitária, sendo, 4 átomos de terras-raras; 4 átomos de Níquel e 4 átomos de Silício, ocupando o mesmo sítio, 4c, porém, cada um com diferentes coordenadas x e z. O composto TbNiSi sintetizado neste trabalho também apresentou uma fase secundária, aproximadamente 9%, trata-se do TbNi₂Si₂, que cristaliza na estrutura Tetragonal de corpo centrado ThCr₂Si₂, do grupo espacial $I4/mmm$, N° 139. Estudos de difração de nêutrons reportados por Blanco et. al., no TbNi₂Si₂ mostraram que este possui ordenamento antiferromagnético em $T_N = 15$ K^[115].

A diferença estrutural do NdNiSi para os demais compostos é ocasionada, entre outros fatores, pela troca do íon terra-rara. O Neodímio tem maior raio atômico, devido sua menor densidade, ocasionando uma estrutura cristalina de maior volume.

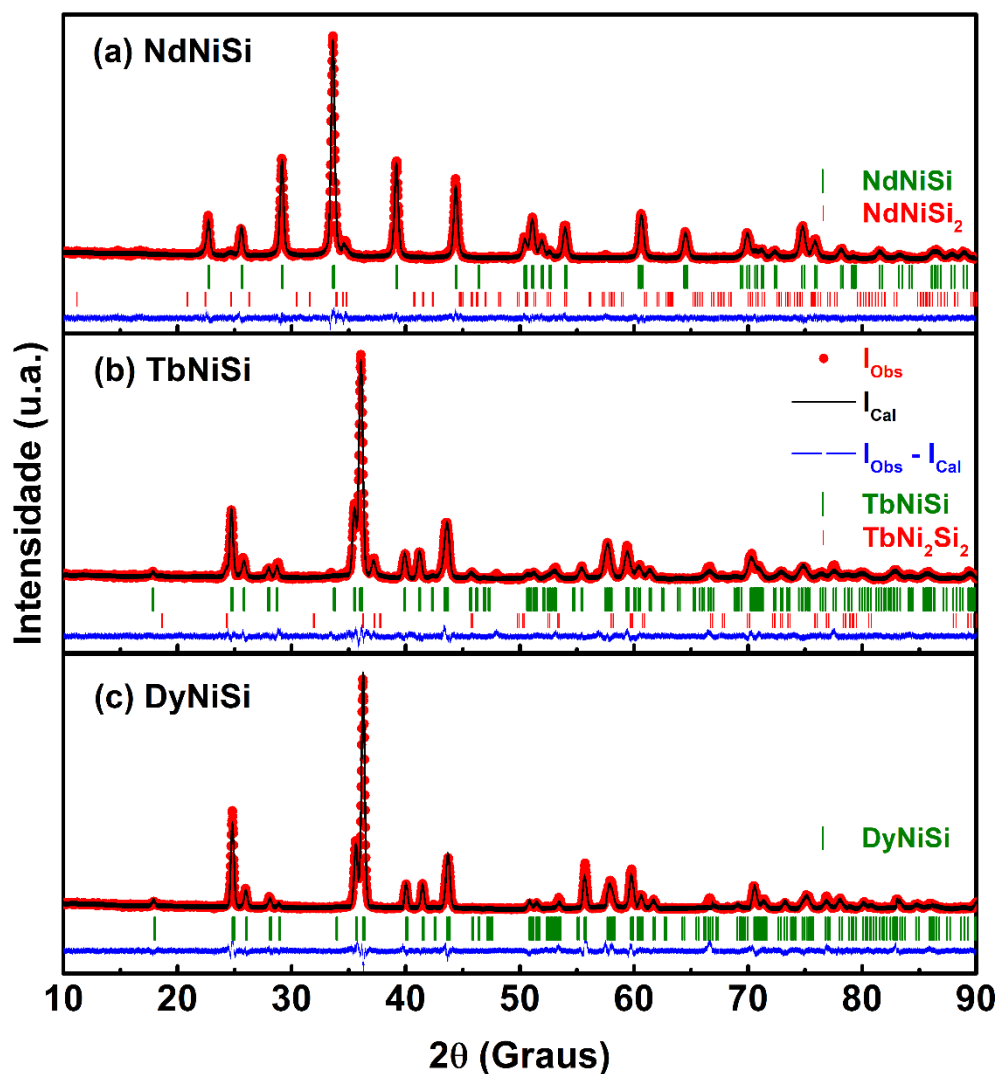


Figura 33 - Padrões de difrações de Raios X, medidos em temperatura ambiente, e análise estrutural pelo método de Rietveld dos compostos da série RNiSi, (R=Nd, Tb e Dy). Os dados observados são representados pelos círculos em vermelho, a linha contínua preta representa o espectro calculado pelo o método de Rietveld, a linha azul representa a diferença entre os espectros observado e calculado, e as linhas verde e vermelha na vertical são, respectivamente, as posições de Bragg da fase principal e secundária.

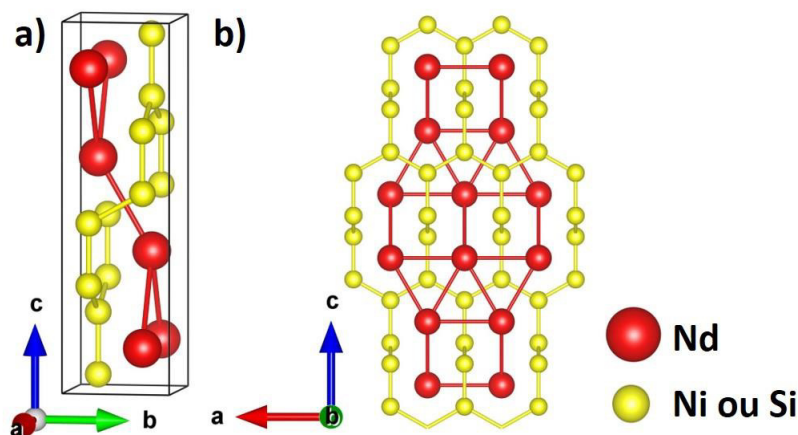


Figura 34 – Ilustração (a) da célula unitária da estrutura Tetragonal do tipo α -ThSi₂ (grupo espacial I41 *amd*, N° 141), e (b) rede cristalina, visto ao longo do eixo b, do composto NdNiSi.

Os parâmetros de rede, obtidos para as amostras da série RNiSi, juntamente com os índices de confiança do refinamento são mostrados na Tabela V. Observou-se uma boa concordância entre os parâmetros obtidos neste estudo com os dados relatados na literatura, além disso os índices de confiança (*Goodness of fit* - GOF, Rwp e Rp) do ajuste estão dentro do aceitável para esse tipo de análise.

Tabela V - Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros de confiança dos compostos RNiSi, obtidos usando o método de Rietveld.

Composto	NdNiSi	TbNiSi	DyNiSi
Sistema Cristalino	Tetragonal	Ortorrômbica	Ortorrômbica
a (Å)	4,085(3)	6,902(6)	6,864(1)
b (Å)	4,085(3)	4,167(1)	4,156(1)
c (Å)	13,927(3)	7,172(5)	7,162(1)
Volume (Å ³)	232,4(4)	206,31(4)	204,3(6)
Rwp (%)	8,9	8,9	13,4
Rp (%)	7,2	7,3	10,3
$S = \left[\frac{R_{wp}}{R_p} \right]$	1,202	1,28	1,57

4.2.2 Magnetização

A Figura 35 exibe a dependência da susceptibilidade magnética, χ , em função da temperatura, para os compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi. Analisando-se as curvas ZFC e FC nota-se a existência da transição de fase do estado paramagnético para o estado antiferromagnético, em torno de $T_N = 6,4$ K, 15,3 K e 8 K para os compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi, respectivamente. A T_N foi determinada como a temperatura em que ocorre o máximo do pico relacionado com o ordenamento magnético. Um decréscimo adicional na temperatura, revela a existência de uma transição secundária no ordenamento magnético dos compostos da série RNiSi, como pode ser observado no detalhe da Figura 35. Pasturel et al., estudaram por difração de nêutrons as transições de fase do composto NdNiSi, e constataram que a transição secundária, em $T_t = 3,13$ K, ocorre do estado antiferromagnético para outro estado antiferromagnético^[113]. As transições magnéticas dos compostos TbNiSi e DyNiSi foram investigados por difração de nêutrons por A. Szytula et al^[43]. Estes, constataram que a transição secundária do TbNiSi, em $T_t = 3,5$ K, ocorre do estado antiferromagnético para o estado antiferromagnético quadrado modular (AFM QM). No composto DyNiSi a transição secundária, em $T_t = 5$ K, ocorre do estado antiferromagnético para o estado antiferromagnético *crossover* com as estruturas quadrado modular e senoidal modular (AFM SM). Na Figura 35 (d), (e) e (f) tem-se uma ilustração sobre a ordem das transições de fase magnética dos compostos da série RNiSi.

Além das múltiplas transições magnéticas, as curvas da susceptibilidade nos modos ZFC e FC mostram, ainda, uma irreversibilidade termomagnética, abaixo da T_N , sendo mais acentuada nos compostos NdNiSi e DyNiSi, como pode ser observado no detalhe nas Figura 35 (a) e (c). Considerando a anisotropia magnética, comum em compostos com terras-raras, e baixo valor de T_N , a irreversibilidade termomagnética é provavelmente atribuída ao efeito de fixação de parede dos domínios magnéticos. Quando a amostra é resfriada em campo nulo (modo ZFC) as paredes dos domínios magnéticos são fixadas, e a energia térmica não é forte o suficiente para superar as barreiras de energia. Contudo, quando a amostra é arrefecida na presença de campo magnético (modo FC) ocorre alterações na forma com que as paredes de domínios magnéticos são fixadas (ou até mesmo evitar a formação destas paredes se o campo magnético for suficientemente grande) e, portanto, a magnetização em baixa temperatura é maior no modo FC do que no modo ZFC.

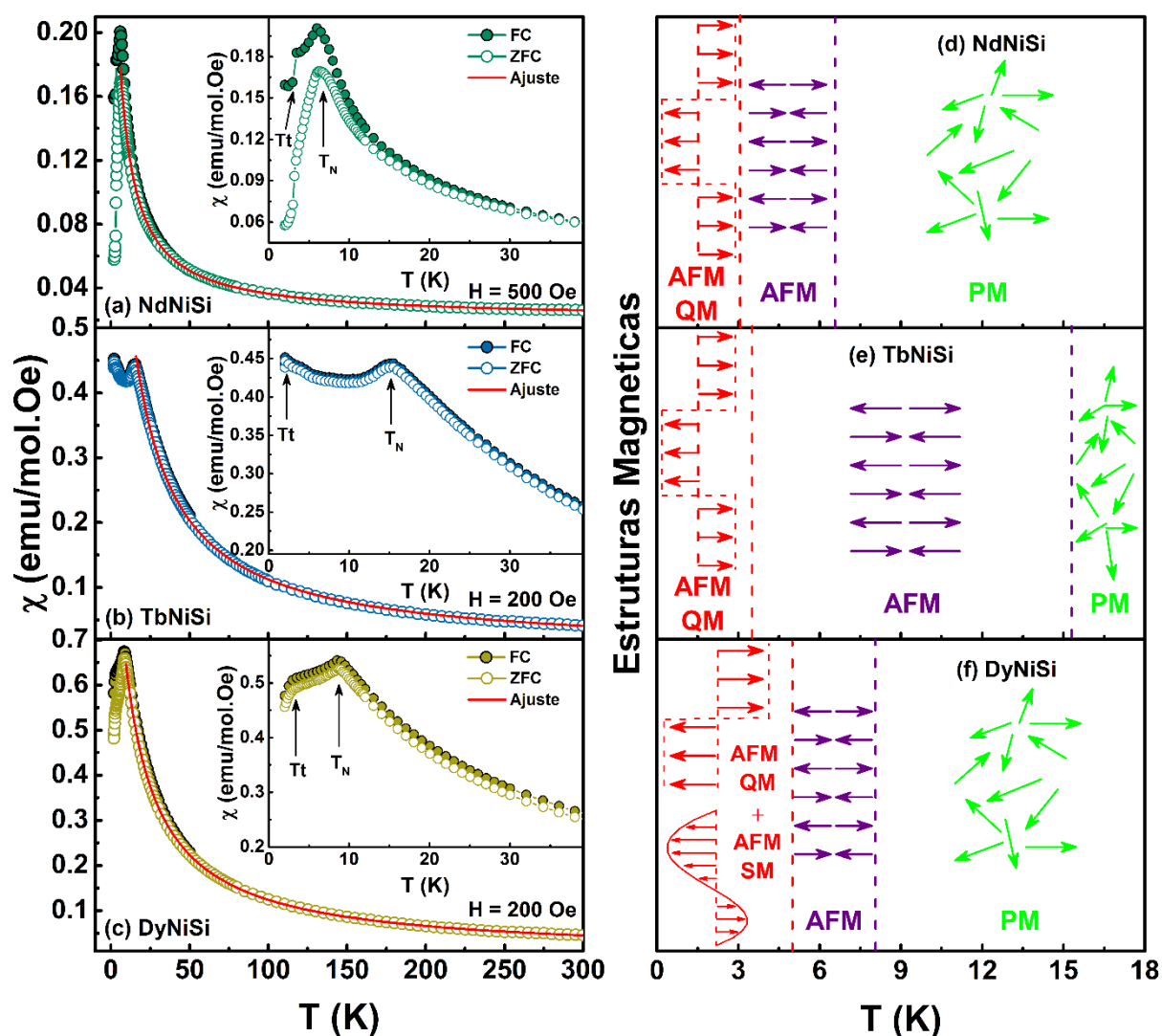


Figura 35 – No lado direito tem-se os gráficos da susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura nos modos ZFC e FC (círculos), e respectivos ajustes de χ , usando a Lei de Curie – Weiss modificada (linha contínua), em um campo magnético externo de $H = 500$ Oe para o composto (a) NdNiSi, e campo magnético externo de $H = 200$ Oe para os compostos (b) TbNiSi e (c) DyNiSi. No lado esquerdo tem-se as ilustrações das transições de fase magnética dos compostos (d) NdNiSi, (e) TbNiSi e (f) DyNiSi

A partir do ajuste realizado nas curvas da susceptibilidade magnética com a Lei de Curie – Weiss modificada, na região paramagnética, encontrou-se a temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}), a constante de Curie (C) e, conseqüentemente, o valor do momento magnético efetivo (μ_{eff}) para os compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi. Os valores de θ_{CW} e μ_{eff} obtidos para esses compostos, juntamente com as temperaturas de ordenamento, são mostrados na Tabela VI.

Tabela VI - Parâmetros magnéticos dos compostos da série RNiSi (R = Nd, Tb e Dy)

Compostos	θ_{CW} (K)	T_N (K)	T_t (K)	μ_{eff} (μ_B/R)	
				Experimental	Teórico ^[39]
NdNiSi	-4,44	6,4	3,13	$3,63 \pm 0,43$	3,52
TbNiSi	-13,29	15,3	3,5	$10,94 \pm 0,85$	9,72
DyNiSi	-11,69	8	5	$11,08 \pm 0,82$	10,67

Os valores negativos da temperatura de Curie-Weiss confirmam o caráter antiferromagnético dos compostos da série RNiSi. Além disso, os valores dos momentos magnéticos desses compostos são similares ou ligeiramente maiores que o momento magnético dos respectivos íons livre na forma trivalente. Dentre as razões para o valor aumentado do momento magnético, poderia ser devido à uma polarização parcial da banda 3d do Níquel, pelo campo de troca entre os íons de terras-raras, o que origina momento magnético de baixa intensidade no Níquel. Um aumento de momento magnético efetivo também foi observado nas séries RNi_8Si_3 (R = Gd e Tb)^[116] e RNi_2 (Gd e Ho)^[117], e nas ligas Gd_3Ni ^[117], $SmNi_5$ ^[118] e $UNiSi$ ^[119], o qual foi atribuído a contribuição magnética dos elétrons 3d do Níquel.

A fim de compreender melhor a ação do campo magnético na transição de fase magnética dos compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi, foram realizadas medidas de magnetização FC em função da temperatura em diferentes campos magnéticos, como pode ser observado na Figura 36. Podemos observar que, para os três compostos da série RNiSi a magnetização aumenta continuamente com o aumento do campo magnético aplicado. Para o DyNiSi o aumento da magnetização é mais intenso em T_t como pode ser observado no detalhe da Figura 36 (c). Esse comportamento indica uma organização dos momentos magnéticos do estado antiferromagnético crossover, com estrutura quadrado modular e seno modular, resultando em um aumento na magnetização, na região da T_t . Além disso, observa-se um deslocamento da T_N com o aumento do campo magnético aplicado de até 20 kOe. A transição T_t é suprimida com a aplicação de campo magnético da ordem de 14, 35 e 20 kOe, para o NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi, respectivamente. Em altos campos magnéticos (superior a 30 kOe, para o NdNiSi e TbNiSi, e 20 kOe, para o DyNiSi) as curvas de magnetização assumem um comportamento observado em sistemas ferromagnéticos.

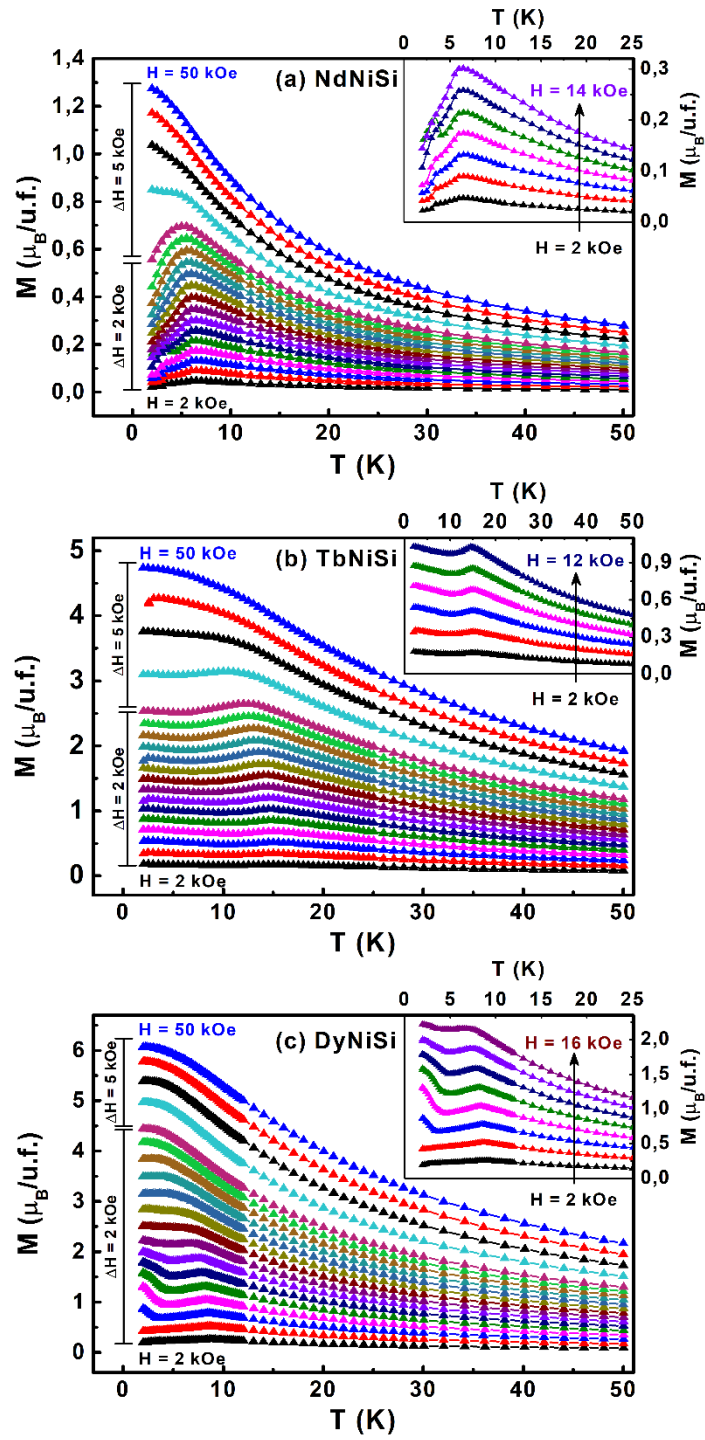


Figura 36 - Curvas de magnetização em função da temperatura, em campos magnético constante, para os compostos (a) NdNiSi, (b) TbNiSi e (c) DyNiSi, em campos magnéticos de até 50 kOe.

Na Figura 37 está apresentado as curvas de magnetização isotermas, em $T = 2$ K, em campo crescente e decrescente para os compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi. Pode-se observar que as curvas de magnetização aumentam assintoticamente, para o NdNiSi, e de forma quase linear para o TbNiSi e DyNiSi, em $H \leq 5$ kOe. Com o aumento do campo magnético a partir deste valor, observa-se um aumento na magnetização, evidenciando a

transição metamagnética originada pelo alinhamento dos momentos magnéticos na direção do campo externo aplicado (*spin-flop*), que ocorre de forma progressiva com o aumento do campo magnético. Fazendo a derivada $\delta M/\delta H$, Figura 37 (b), observa-se máximos que corresponde aos campos críticos na qual a transição está ocorrendo. Acima do H_{C1} , a magnetização aumenta vagarosamente com o campo aplicado, indicando que parte da rede antiparalela ao campo ainda se encontram no estado antiferromagnético. Com a intensificação do campo magnético, nota-se um segundo salto na magnetização, em H_{C2} . Para o composto TbNiSi, observa-se, ainda, um terceiro salto, em H_{C3} . Os valores dos campos críticos estão mostrados na Tabela VII. Observando a Figura 37 (b), nota-se que na desmagnetização o campo crítico H_{C1} do composto TbNiSi é deslocado para 4 kOe. A não sobreposição das curvas na região do campo crítico, evidencia a histerese magnética desse composto.

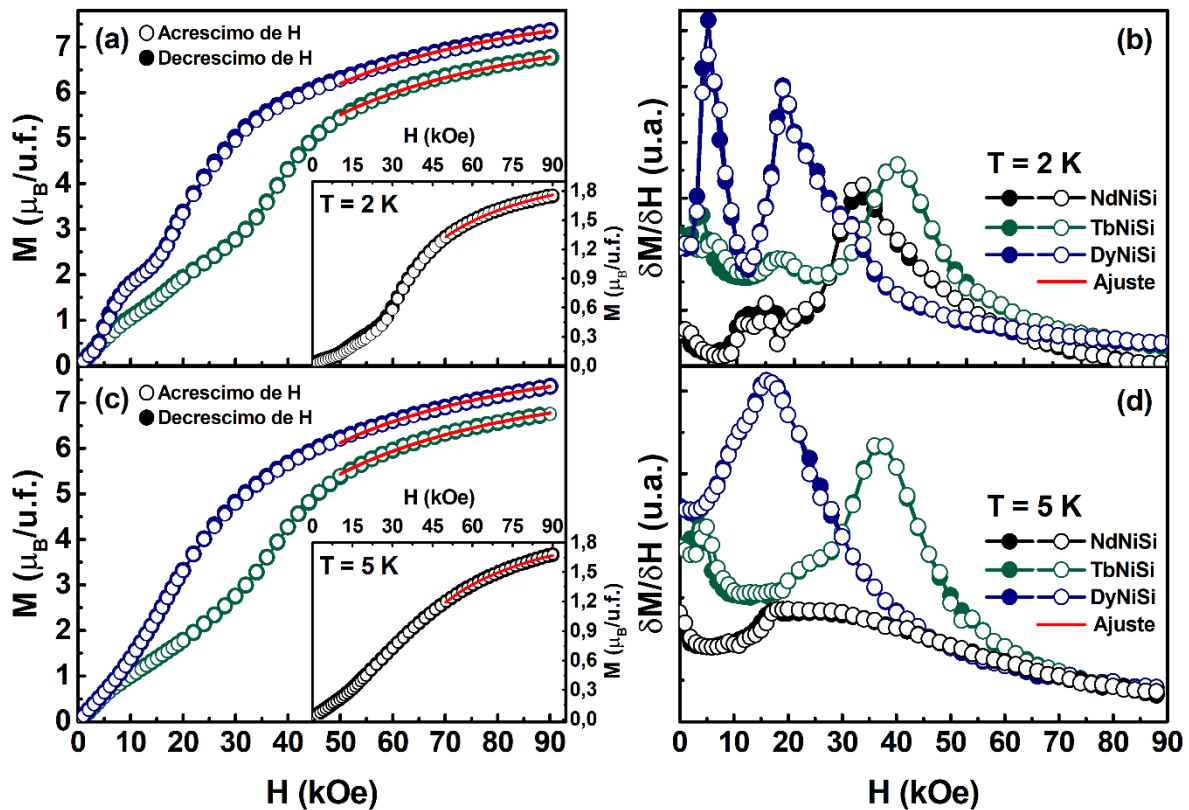


Figura 37 - Magnetização em função do campo magnético externo aplicado, e suas derivadas, para os compostos NdNiSi (detalhe), TbNiSi e DyNiSi em $T = 2\text{ K}$ e 5 K , sob campo de até 90 kOe.

Fizemos ainda curvas de magnetização isotermas em $T = 5\text{ K}$ (região entre T_t e T_N). Estes dados juntamente com as respectivas derivadas ($\delta M/\delta H$) estão mostrados na Figura 37 (c) e (d). Nesta região de temperatura, a magnetização aumenta linearmente em função do campo para as três amostras, em seguida, observa-se um salto na magnetização, em H_{C1}

(evidenciado por um máximo em $\delta M/\delta H$). Acima de H_{C1} , a magnetização aumenta bruscamente evidenciando que a transição metamagnética ocorre em um único estágio para os compostos NdNiSi e DyNiSi, como mostrado na Figura 37 (d) na forma de um pico alargado. Já para o composto TbNiSi, observa-se dois máximos com intensidades diferentes, constatando que a transição metamagnética ocorre em dois estágios. Também é observada a presença de histerese magnética, em H_{C1} .

Outra característica digna de nota, é a tendência desses compostos em não saturar em campo magnético de até 90 kOe. Como as curvas de magnetização não apresentaram saturação, usamos um ajuste com a “lei da abordagem da magnetização de saturação”, válida para campos altos, para obter os valores do momento magnético de saturação (M_S). Esses dados, juntamente com os respectivos valores do momento magnético observado em 90 kOe ($\mu_{90\text{kOe}}$) e campos críticos, estão mostrados na Tabela VII.

Tabela VII - Valores dos campos críticos (H_C), momentos magnéticos observados em 50 kOe ($\mu_{50\text{kOe}}$) e 90 kOe ($\mu_{90\text{kOe}}$), momento magnético de saturação (M_S) e momento magnético dos íons livres na forma trivalente (R^{3+}), dos compostos da série RNiSi ($R=\text{Nd, Tb e Dy}$).

Composto	$\mu_{50\text{kOe}}$ ($\mu_B/\text{u.f.}$)		$\mu_{90\text{kOe}}$ ($\mu_B/\text{u.f.}$)		M_S ($\mu_B/\text{u.f.}$)		R^{3+} (μ_B) ^[39]	H_C (kOe)				
								2 K		5 K		
	2 K	5 K	2 K	5 K	2 K	5 K						
								H _{C1}	H _{C2}	H _{C3}	H _{C1}	H _{C2}
NdNiSi	1,32	1,19	1,75	1,68	2,28	2,33	3,52	15	32	-	17	-
TbNiSi	5,52	5,38	6,77	6,75	8,23	8,19	9,72	6	17	38	5	36
DyNiSi	6,27	6,19	7,35	7,35	9,12	9,13	10,65	5	18	-	16	-

A Transição metamagnética de múltiplos estágios observados nos compostos da série RNiSi, indicam que estes possuem um forte acoplamento das interações antiferromagnética. Similarmente observado na série RCoSn, a diferença entre os valores de $\mu_{90\text{kOe}}$ e M_S sugerem que uma fração dos momentos magnéticos dos íons terras-raras não estão alinhados na direção do campo magnético aplicado em 90 kOe. Além disso, os momentos magnéticos de saturação desses compostos estão abaixo dos momentos magnéticos dos respectivos íons livre, na forma trivalente, R^{3+} . A diferença entre os valores dos momentos magnéticos dos íons terras-raras e

da magnetização de saturação, é causado, possivelmente, devido a presença de anisotropia magnetocristalina no estado ordenado.

A Figura 38 mostra as curvas de magnetização isotérmicas e as curvas de “Arrott Plot”, dos compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi, entre $T = 2\text{ K}$ e 60 K , sob o campo magnético de até 50 kOe . A magnetização do NdNiSi, abaixo de T_N e H_{C2} , aumenta assintoticamente com o aumento da temperatura, enquanto que, $H > H_{C2}$, a tendência é oposta, ou seja, a magnetização diminui com a temperatura, como pode ser observado nas curvas em destaque na Figura 38 (a). Além disso, acima do H_{C2} , a magnetização assume o caráter curvo ascendente, típico de transição metamagnética do estado antiferromagnético para o estado ferromagnético, originado da rotação dos momentos magnéticos na direção do campo magnético aplicado.

A magnetização do composto TbNiSi exibe um comportamento inverso ao do NdNiSi. Abaixo de H_C e T_N , a magnetização aumenta assintoticamente com a redução da temperatura, enquanto que em altos campo, $H > H_{C3}$, a tendência é oposta, ou seja, a magnetização aumenta ascendentemente com o aumento da temperatura, devido à transição metamagnética, como pode ser observado nas curvas em destaque na Figura 38 (b). A magnetização do composto DyNiSi não apresentou comportamento excêntrico, como os demais compostos da série. A baixo do H_C e T_N , a magnetização do DyNiSi aumenta linearmente em função do campo magnético aplicado. Acima do H_C , um aumento adicional do campo faz com que as curvas de magnetização desviem de tal relação linear, indicando o início de uma transição metamagnética induzida por campo magnético, como pode ser observado na Figura 38 (c).

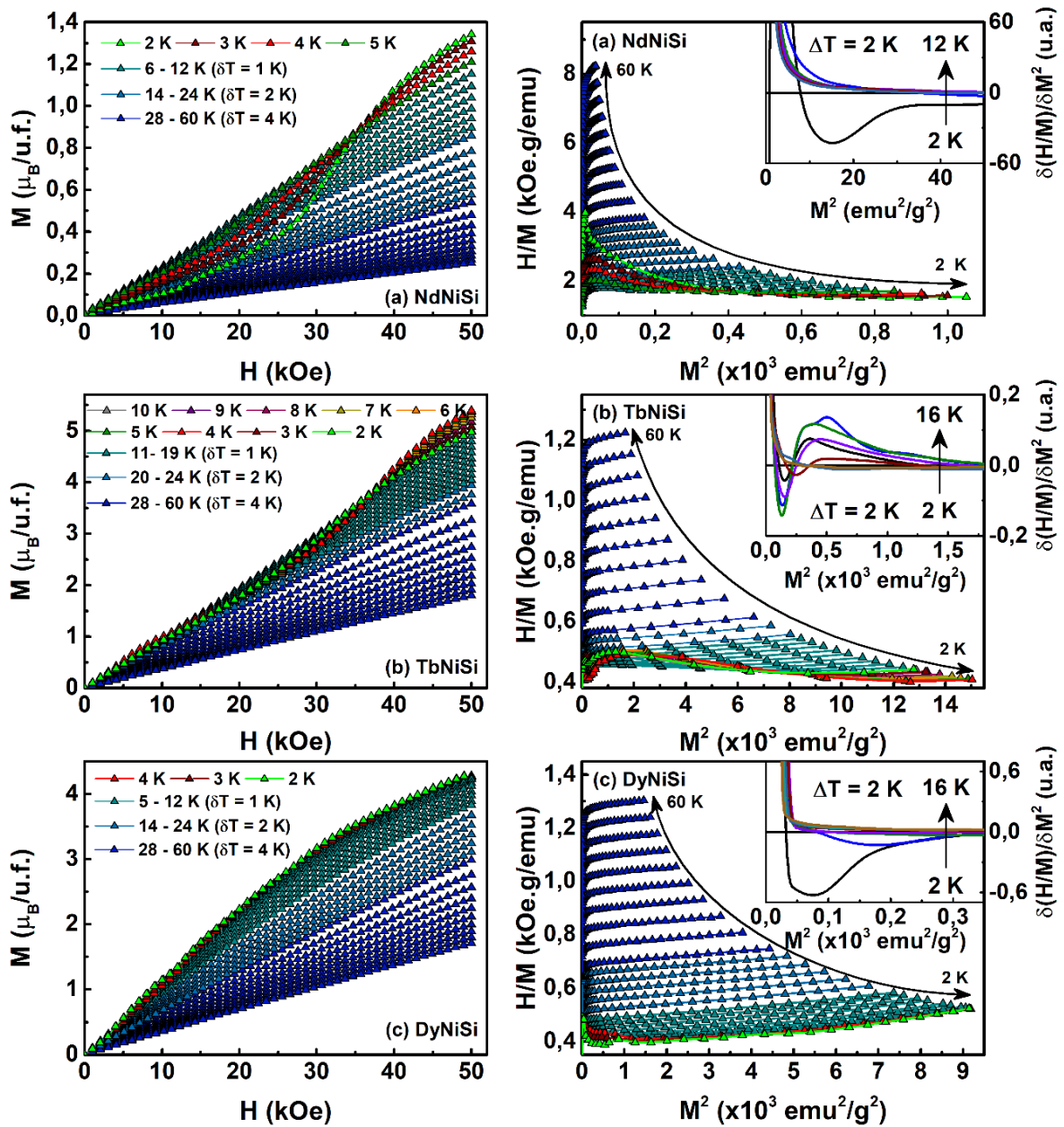


Figura 38 - Curvas de magnetização isotérmica em função do campo magnético e as curvas H/M em função de M^2 , denominado de “Plot de Arrott”, para os compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi. No detalhe está plotado a derivada das curvas de H/M em função da M^2 , $\delta(H/M)/\delta(M^2)$.

A partir do “Plot de Arrott”, M^2 em função H/M , obtido das curvas $M \times H$, é possível determinar a ordem das transições de fases magnéticas dos compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi. Observa-se, nas Figura 38 (d), (e) e (f), e em suas respectivas derivadas $\delta(H/M)/\delta(M^2)$ (mostradas no detalhe), que as curvas em $T < T_N$ exibem inclinação negativa, indicando que a transição metamagnética do estado antiferromagnética para o estado ferromagnético é de primeira ordem. Em T_N e acima desta, as curvas apresentam inclinação

positiva, o que evidencia que a transição do estado antiferromagnético para o estado paramagnético é de segunda ordem.

A Figura 39 mostra a dependência da derivada da magnetização em relação ao campo magnético ($\delta M/\delta H$) com a temperatura e o campo magnético, representado como um mapa de iso-intensidade de $\delta M/\delta H$ (mapeamento T-H), para os compostos (a) NdNiSi, (b) TbNiSi e (c) DyNiSi. As regiões com coloração em vermelho representam a transição metamagnética. A transição metamagnética do composto NdNiSi ocorre entre 25 e 45 kOe, em $T < 5$ K. No mapeamento não é possível observar os múltiplos estágios da transição metamagnética do NdNiSi, indicando que no primeiro estágio a transição ocorre com baixa intensidade, além disso, está limitada a baixas temperaturas. Por outro lado, para os compostos TbNiSi e DyNiSi observa-se mais claramente os diferentes estágios da transição metamagnética. No mapa do TbNiSi observa-se o aumento de intensidade nas áreas destacadas, 0-10 e 20-50 kOe. Já no caso do DyNiSi a transição metamagnética ocorrem de forma mais lenta em campo mais baixo ($H < 20$ kOe). Estes resultados confirmam que as amostras NdNiSi e TbNiSi, exibem uma maior estabilidade do estado antiferromagnético, que só podem ser convertidos em ferromagnetismo com a aplicação de um campo magnético relativamente alto, maiores que 30 kOe.

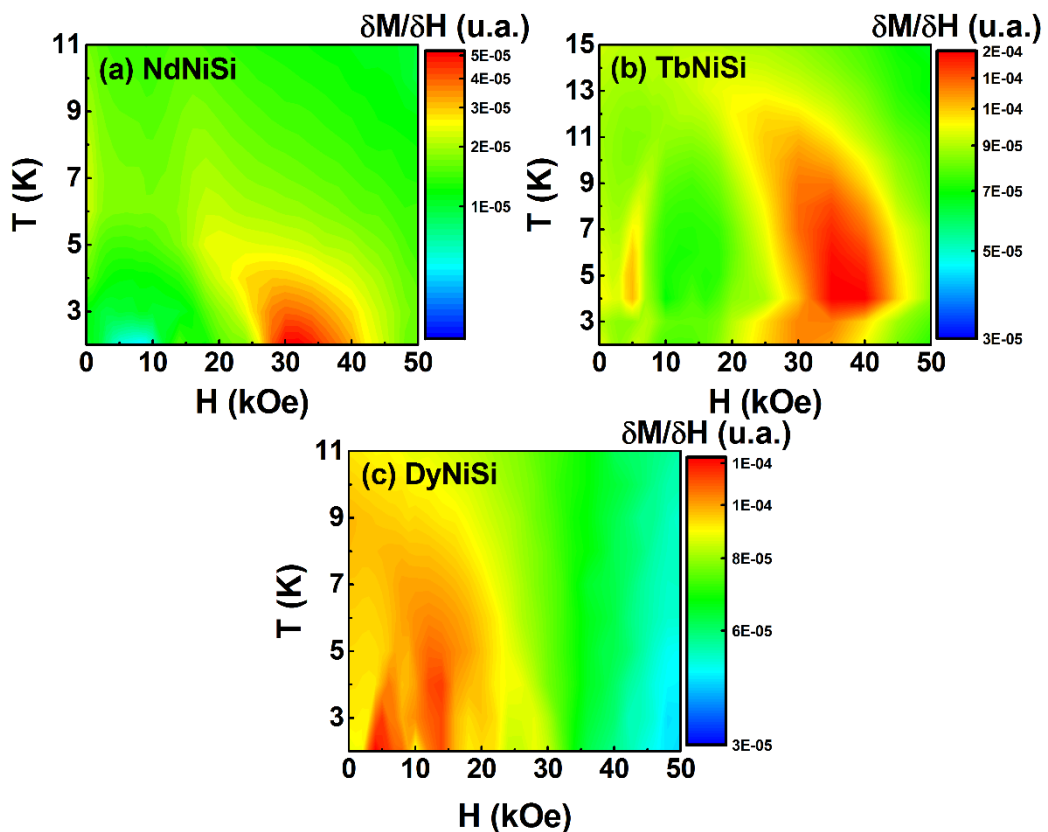


Figura 39 – Projeção bidimensional do mapeamento T-H em função da derivada da magnetização, em relação ao campo magnético, para os compostos (a) NdNiSi, (b) TbNiSi e (c) DyNiSi.

Para avaliar o efeito magnetocalórico dos compostos intermetálicos da série RNiSi, determinamos as variações da entropia magnética ($-\Delta S_M$) em função da temperatura. As curvas foram calculadas a partir dos dados de magnetização, mostradas na Figura 38, usando a Equação (62). Os comportamentos observados para esses compostos são mostrados na Figura 40.

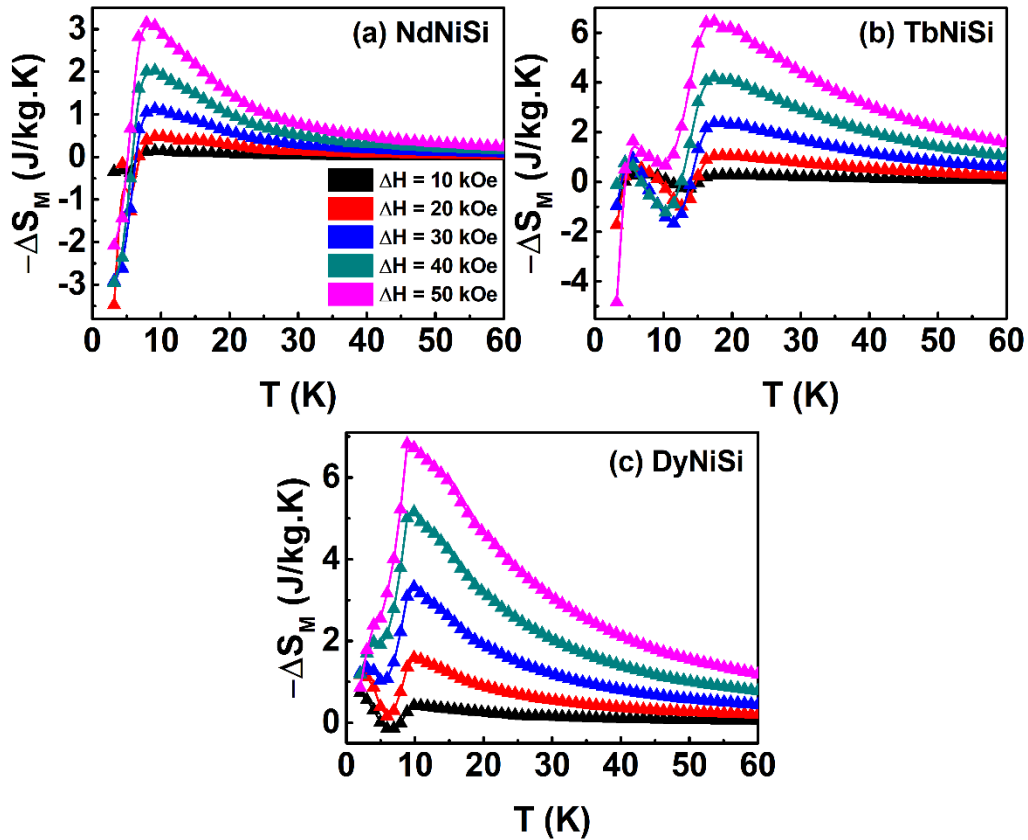


Figura 40 - Variação isotérmica da entropia para (a) NdNiSi, (b) TbNiSi e (c) DyNiSi. Os dados foram obtidos para variações de campos entre 10 e 50 kOe.

Como esperado, os compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi apresentaram o máximo EMC em torno da temperatura de ordenamento magnético, e mostraram forte dependência do campo magnético. Os valores máximos de $-\Delta S_M$ obtidos para os compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi, foram da ordem de 3,1 J/kg.K, 6,5 J/kg.K e 7 J/kg.K, respectivamente, em $\Delta H = 50$ kOe. Esses valores são comparáveis com os obtidos em outros materiais magnéticos em baixa temperatura sob as mesmas variações de campo^[120]. Além disso, os compostos TbNiSi e DyNiSi apresentaram um pico adicional em T_t . Outra característica digna de nota, são os valores positivos da $-\Delta S_M$ em $T < T_N$, mais pronunciado para os compostos NdNiSi e TbNiSi.

O EMC inverso está relacionado com a sub-rede antiparalelo ao campo, em $T < T_N$, que sofreu transição metamagnética, como esperado para sistemas que está ordenado antiferromagneticamente, na qual a ação do campo tende a girar a sub-rede antiparalelo promovendo um aumento da entropia em relação ao estado original em campo nulo. No caso do composto DyNiSi, o EMC inverso é menos intenso devido ao fato de que a transição metamagnética ocorre de forma mais intensa em até 20 kOe. Já nos compostos NdNiSi e TbNiSi a transição metamagnética ocorre de forma mais intensa acima de 30 kOe e, portanto, a ação de campo magnético maiores na sub-rede antiparalela contribui para um EMC inverso mais pronunciado. Particularmente para o TbNiSi observa-se a existência de duas regiões onde ocorre o inverso EMC. Na primeira região, entorno de 5 K, o TbNiSi se encontra no estado antiferromagnético distorcido quadrado modular, onde os momentos magnéticos estão organizados, em uma configuração de baixa entropia. A ação do campo sobre a sub-rede antiparalela induz um elevado grau de desordem, o que reflete em um maior EMC inverso. Na segunda região, em torno de 12 K, o EMC inverso ocorre quando o sistema está transitando do estado antiferromagnético distorcido quadrado modular para o estado antiferromagnética. Neste caso, o aumento da entropia pela a ação do campo é menor, originando um EMC inverso menor comparado com a região em torno de 5 K.

A Figura 41 (a) mostra os valores máximos das curvas de $-\Delta S_M^{\max}$, em torno de T_N , em função do campo magnético aplicado, para os compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi. Observa-se que os valores de $-\Delta S_M^{\max}$ aumentam com o campo magnético aplicado e não apresentam saturação para variações de campo de até 50 kOe. O composto DyNiSi foi o que apresentou maior variação de entropia magnética, e menor EMC inverso em $T < T_N$, devido ao fato de que a transição metamagnética ocorre em baixos campos e temperaturas. Já o composto NdNiSi apresentou menor valor de ΔS_M , isto já era esperado considerando-se que o Neodímio possui momento magnético menor. Além disso, é necessário um campo magnético maior para a sub-rede antiparalelo do estado antiferromagnético alinhar com o campo externo aplicado.

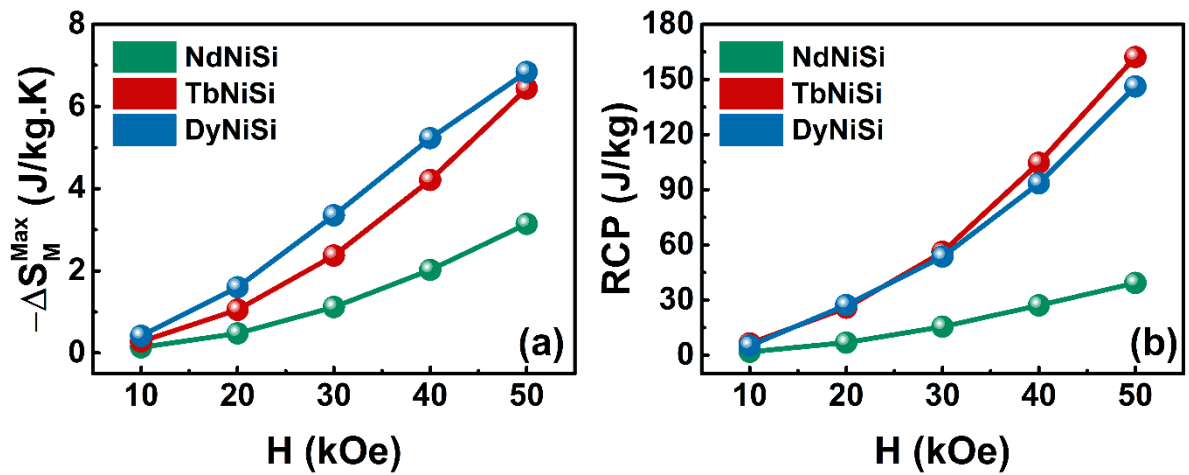


Figura 41 - (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_M^{\text{max}}$) e (b) do poder de resfriamento relativo (RCP) em função da variação de campo aplicado para os compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi.

A potência de resfriamento relativo foi calculada usando-se a aproximação dada pela Equação (55). A Figura 41 (b) apresenta os valores de RCP em função do campo magnético, obtidos para os três compostos da série RNiSi. Os valores máximos de RCP foram, respectivamente, 39,30 J/kg, 162,20 J/kg e 146 J/kg, para $R = \text{Nd}$, Tb e Dy , para uma variação de campo magnético de 50 kOe. O composto TbNiSi apresentou um valor de RCP maior que os compostos NdNiSi, e DyNiSi. Isso ocorre devido ao fato do TbNiSi apresentar um pico de $-\Delta S_M$ mais largo e com amplitude considerável, comparando-se com os demais compostos com $R = \text{Nd}$ e Dy . Outro parâmetro importante é o valor do momento magnético em 50 kOe ($\mu_{50\text{kOe}}$) que para o composto TbNiSi foi ligeiramente maior em comparação com os compostos NdNiSi, e DyNiSi. Um resumo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas obtidas para os compostos NdNiSi, TbNiSi e DyNiSi é mostrado na Figura 42, para melhor visualização.

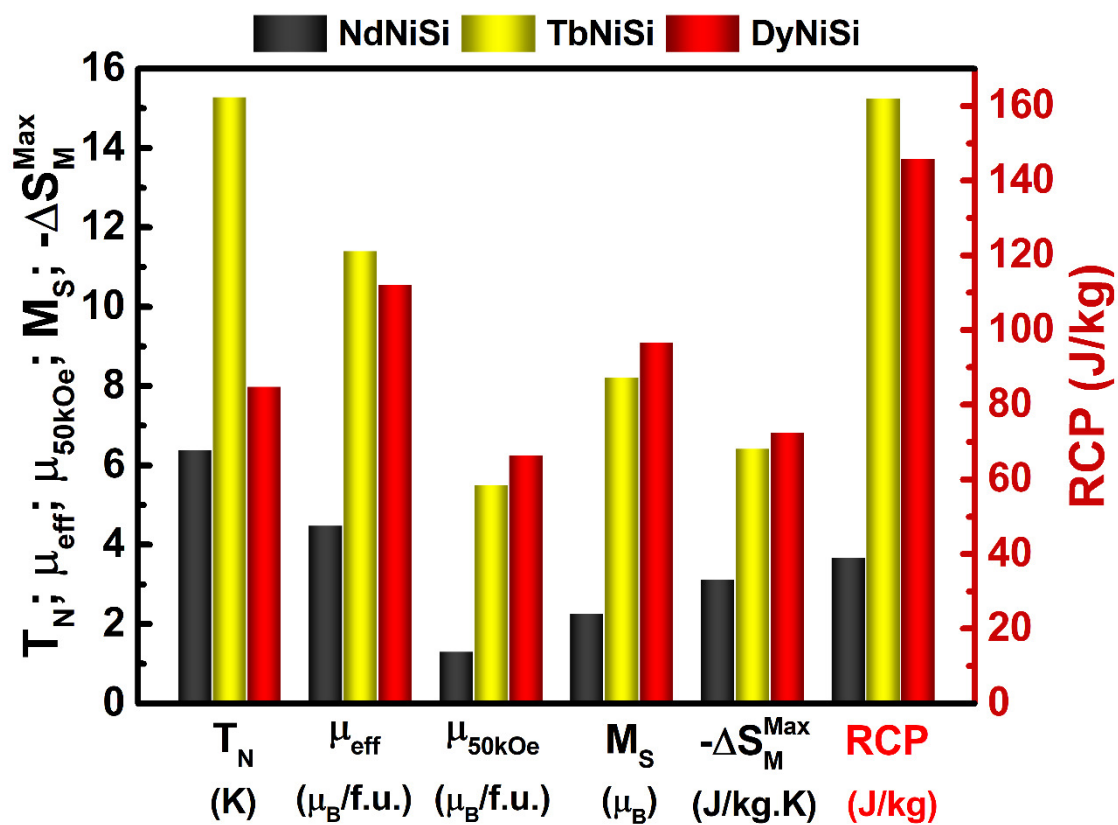


Figura 42 - Resumo das propriedades magnéticas (T_N , μ_{eff} , μ_{50kOe} e M_S) e magnetocalóricas ($-\Delta S_M^{max}$ e RCP) dos compostos da série $RNiSi$.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com este trabalho foi possível sintetizar com sucesso amostras policristalinas das séries RCoSn (R = Dy, Ho e Er) e RNiSi (R = Nd, Tb e Dy), e estudá-las por meio das técnicas de difração de Raios X e magnetização. Os resultados apresentados anteriormente possibilitaram chegar a algumas conclusões gerais acerca do presente trabalho e elas são apresentadas a seguir.

Através da técnica de difração de Raios X e da análise estrutural pelo o método de Rietveld, verificamos que a síntese das amostras policristalinas via fusão em forno a arco voltaico permitiu a obtenção de amostras monofásica com boa qualidade cristalina, para os compostos da série RCoSn (R = Dy, Ho e Er) e o DyNiSi, que cristalizaram na estrutura ortorrômbica do tipo TiNiSi, com grupo espacial Pnma, N° 62. Obteve-se, também a fase desejada na síntese dos compostos NdNiSi, com estrutura Tetragonal α -ThSi₂, e TbNiSi, com estrutura ortorrômbica TiNiSi, no entanto estas apresentaram pequena proporção (< 9%) de fase extra, o que não nos prejudicou nas análises das propriedades magnéticas destes compostos. Com as análises usando o método de Rietveld determinamos os parâmetros de rede das amostras sintetizadas, onde verificou-se que os mesmos estão em acordo com os valores encontrados na literatura^[43-45] para estes compostos, confirmando, dessa forma, sucesso na síntese das fases estruturais das séries estudadas nesse trabalho.

Os compostos da série RCoSn apresentaram transição da fase magnética de segunda ordem, do estado paramagnético para o antiferromagnético, em baixas temperaturas ($T < 15$ K). A aplicação de campo magnético de até 5 kOe nos compostos da série RCoSn induz uma transição metamagnética, devido a rotação dos momentos magnéticos antiparalelos ao campo aplicado. Uma segunda transição anunciada com mudança na estrutura antiferromagnética é observada em $T_t = 5$ K e 4 K, respectivamente, para o DyCoSn e HoCoSn. Para o composto ErCoSn observa-se uma dependência de χ'_{ac} com a frequência aplicada (entre 50 Hz e 5 kHz) o que sugere a formação de um estado magnético frustrado neste composto, em baixa temperatura.

Os valores dos momentos magnéticos efetivos dos compostos RCoSn (R = Dy, Ho e Er) aqui estudados estão dentro do esperado para os íons trivalentes de seu respectivo terra-rara. Contudo, o momento magnético em $T = 2$ K e $H = 50$ kOe (μ_{50kOe}), assim como os valores da magnetização de saturação (M_S), ficaram abaixo dos respectivos valores do μ_{eff} . A diferença entre os valores de μ_{50kOe} e M_S é um indicativo de que nem todos os momentos magnéticos

estão orientados, mesmo em altos campos magnético aplicado. Já a diferença entre M_s e μ_{eff} indica que algum fenômeno está ocorrendo, como por exemplo, uma alta anisotropia magnetocristalina, fato este que pode reduzir o valor máximo do momento magnético de saturação observado nas amostras policristalinas, uma vez que no policristal a magnetização é resultante da contribuição dos diferentes eixos da estrutura magnética.

O EMC nos compostos da série RCoSn foi avaliado através da variação isotérmica da entropia. As curvas de $-\Delta S_M$ apresentaram valor máximo em torno da temperatura de ordenamento magnético, comportamento esperado pelo fato da mudança de um estado desordenado para um ordenado resultar em uma grande variação na entropia do sistema. Além disso, os compostos apresentaram uma contribuição negativa para o EMC em temperaturas inferiores à do ordenamento magnético, proveniente da parcela da sub-rede orientada antiparalelamente ao campo magnético, que lentamente são rotacionados na direção do campo externo aplicado. Os valores de $-\Delta S_M^{\text{max}}$ e RCP aumentaram com o aumento do campo aplicado e não mostraram tendência de saturação em $\Delta H = 50$ kOe. O composto ErCoSn apresentou um valor de RCP maior que os compostos HoCoSn e DyCoSn. Isso ocorre devido ao fato do ErCoSn apresentar maiores valores para $-\Delta S_M$.

Os compostos da série RNiSi apresentaram transição de fase magnético de segunda ordem, do estado paramagnético para o estado antiferromagnético, em $T_N = 6,4$ K, $15,3$ K e 8 K, para $R = \text{Nd}$, Tb e Dy , respectivamente. Abaixo da T_N ocorre uma reorganização dos momentos magnéticos, originando uma transição adicional. Para o NdNiSi a transição ocorre do estado antiferromagnético para outro estado antiferromagnético. No TbNiSi a transição ocorre do estado antiferromagnético para o estado antiferromagnético distorcido quadrado modular, enquanto no DyNiSi, a transição ocorre do estado antiferromagnético para o estado “crossover” dos estados quadrado modular e senoidal modular. Aplicação de campo magnético de até 50 kOe nos compostos da série RNiSi induz transição metamagnética que ocorrem em vários estágios, devido a rotação dos momentos magnéticos antiparalelos ao campo aplicado. Os momentos magnéticos efetivos obtidos para esses compostos são similares e no caso do TbNiSi ligeiramente maior que do valor esperado para os íons livre trivalente dos seus respectivos terra-rara, indicando uma possível contribuição dos íons de Níquel para o composto com Tb. Entretanto, a magnetização de saturação, em $T = 2$ K e 5 K, é reduzida quando comparado com os respectivos valores do μ_{eff} .

As curvas de $-\Delta S_M$ dos compostos RNiSi apresentaram EMC inverso, devido ao forte acoplamento antiferromagnético desses compostos. Os valores obtidos para $-\Delta S_M^{\text{max}}$ e do RCP

para os compostos NdNiSi ($-\Delta S_M = 3,1 \text{ J/kg.K}$ e $RCP = 39,30 \text{ J/kg}$), TbNiSi ($-\Delta S_M = 6,5 \text{ J/kg.K}$ e $RCP = 162,20 \text{ J/kg}$) e DyNiSi ($-\Delta S_M = 7 \text{ J/kg.K}$ e $RCP = 146 \text{ J/kg}$) em $\Delta H = 50 \text{ kOe}$, são comparáveis, ou até maiores, que outros compostos reportados na literatura, no mesmo intervalo de temperaturas.

Como perspectivas de trabalho futuro, pretende-se continuar os estudos do EMC em outros compostos das famílias RMX, visando encontrar outros materiais potencialmente interessantes para a aplicação na refrigeração magnética em temperaturas criogênicas, além de aprofundar os estudos desses sistemas na tentativa de se obter mais informações sobre as propriedades magnéticas destes materiais bem como suas influências nas propriedades magnetocalóricas.

REFERÊNCIAS

- [1] B. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Meng, & Z. Chen, “Review on research of room temperature magnetic refrigeration,” *Int. J. Refrig.*, vol. 26, no. 6, p. 622 - 636, 2003.
- [2] J. Romero Gómez, R. Ferreiro Garcia, A. De Miguel Catoira, & M. Romero Gómez, “Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 17, p. 74 - 82, 2013.
- [3] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, E. K. Hlil, S. Miraglia, & P. Wolfers, “Gd_{1-x}Tb_x alloys for Ericsson-like magnetic refrigeration cycles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 442, no. 1 - 2, p. 129 - 131, 2007.
- [4] P. J. Shirron, “Applications of the magnetocaloric effect in single-stage, multi-stage and continuous adiabatic demagnetization refrigerators,” *Cryogenics (Guildf.)*, vol. 62, p. 130 - 139, 2014.
- [5] V. K. Pecharsky & K. A. Gschneidner Jr, “Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, no. 1 - 3, p. 44 - 56, 1999.
- [6] V. Pecharsky, K. Gschneidner, A. Pecharsky, & A. Tishin, “Thermodynamics of the magnetocaloric effect,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 14, p. 144406, 2001.
- [7] N. A. de Oliveira & P. J. von Ranke, “Theoretical aspects of the magnetocaloric effect,” *Phys. Rep.*, vol. 489, no. 4 - 5, p. 89 - 159, 2010.
- [8] Q. Y. Dong *et al.*, “Magnetic properties and magnetocaloric effects in amorphous and crystalline GdCuAl ribbons,” *Solid State Commun.*, vol. 149, no. 9 - 10, p. 417 - 420, 2009.
- [9] Y. V. Knyazev, A. V. Lukoyanov, Y. I. Kuz'min, S. Gupta, & K. G. Suresh, “Electronic structure and spectral properties of RCuSi (R = Nd,Gd) compounds,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 487, p. 85 - 89, 2016.

- [10] A. K. Bashir, M. B. Tchoula Tchokonté, B. M. Sondezi, A. M. Strydom, & D. Kaczorowski, "Magnetic and thermal properties of NdAuGa," *J. Alloys Compd.*, vol. 699, p. 7 - 10, 2017.
- [11] Z. Xu, J. Guo, G. Lin, & J. Chen, "Optimal thermoeconomic performance of an irreversible regenerative ferromagnetic Ericsson refrigeration cycle," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 409, p. 71 - 79, 2016.
- [12] E. L. T. França, A. O. dos Santos, A. A. Coelho, & L. M. da Silva, "Magnetocaloric effect of the ternary Dy, Ho and Er platinum gallides," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 401, p. 1088 - 1092, 2016.
- [13] S. Gupta & K. G. Suresh, "Variations of magnetocaloric effect and magnetoresistance across RCuGe (R = Tb, Dy, Ho, Er) compounds," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 391, p. 151 - 155, 2015.
- [14] C. Zimm *et al.*, "Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator," in *Advances in Cryogenic Engineering*, Boston, MA: Springer US, 1998, p. 1759 - 1766.
- [15] K. A. Gschneidner & V. K. Pecharsky, "Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects," *Int. J. Refrig.*, vol. 31, no. 6, p. 945 - 961, 2008.
- [16] B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf, & A. Kitanovski, "A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010," *Int. J. Refrig.*, vol. 33, no. 6, p. 1029 - 1060, 2010.
- [17] Z.-J. Mo *et al.*, "Observation of giant magnetocaloric effect under low magnetic field in $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$," *J. Alloys Compd.*, vol. 694, p. 235 - 240, 2017.
- [18] S. Roy, N. Khan, & P. Mandal, "Giant low-field magnetocaloric effect in single-crystalline $\text{EuTi}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$," *APL Mater.*, vol. 4, no. 2, p. 26102, 2016.

- [19] N. T. Stetson, S. McWhorter, & C. C. Ahn, "Introduction to hydrogen storage," in *Compendium of Hydrogen Energy*, vol 2, no 1, p. 3 - 25, 2016.
- [20] V. K. Pecharsky & K. A. Gschneidner, Jr., "Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 23, p. 4494 - 4497, 1997.
- [21] Y. Wang *et al.*, "Evidence for ferromagnetic strain glass in Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloy system," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 10, p. 101913, 2012.
- [22] S. G. Min, Y. D. Zhang, L. Malkinski, S. C. Yu, K. W. Lee, & Y. C. Kim, "Magnetic entropy change of V substituted Ni - Mn - Ga Heusler alloy," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 07A929, 2009.
- [23] S. Gama *et al.*, "Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 23, p. 237202, 2004.
- [24] G. Wang, L. Song, Z. Ou, Z. Zhao, & O. Tegus, "Calculation of the magnetization and magnetocaloric effect in the $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ compound," *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 20, no. 4, p. 265 - 269, 2007.
- [25] Z. B. Guo, Y. W. Du, J. S. Zhu, H. Huang, W. P. Ding, & D. Feng, "Large Magnetic Entropy Change in Perovskite-Type Manganese Oxides," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 6, p. 1142 - 1145, 1997.
- [26] Z. B. Guo, J. R. Zhang, H. Huang, W. P. Ding, & Y. W. Du, "Large magnetic entropy change in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 7, p. 904 - 905, 1997.
- [27] M. D. Mukadam & S. M. Yusuf, "Magnetocaloric effect in the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ perovskite over a broad temperature range," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 6, p. 63910, 2009.
- [28] U. Cardella, L. Decker, J. Sundberg, & H. Klein, "Process optimization for large-scale hydrogen liquefaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 17, p. 12339 - 12354, 2017.

- [29] S. Menia, H. Tebibel, F. Lassouane, A. Khellaf, & I. Nouicer, "Hydrogen production by methanol aqueous electrolysis using photovoltaic energy: Algerian potential," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 13, p. 8661 - 8669, 2017.
- [30] M. Oboz & E. Talik, "Properties of the GdTX (T = Mn, Fe, Ni, Pd, X = Al, In) and GdFe₆Al₆ intermetallics," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 18, p. 5441 - 5446, 2011.
- [31] N. K. Singh, K. G. Suresh, R. Nirmala, A. K. Nigam, & S. K. Malik, "Correlation between magnetism and magnetocaloric effect in the intermetallic compound DyNiAl," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, p. 08K904, 2006.
- [32] N. K. Singh, K. G. Suresh, R. Nirmala, A. K. Nigam, & S. K. Malik, "Effect of magnetic polarons on the magnetic, magnetocaloric, and magnetoresistance properties of the intermetallic compound HoNiAl," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 9, p. 93904, 2007.
- [33] X. X. Zhang, F. W. Wang, & G. H. Wen, "Magnetic entropy change in RCoAl (R = Gd, Tb, Dy, and Ho) compounds: candidate materials for providing magnetic refrigeration in the temperature range 10 K to 100 K," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 31, p. L747 - L752, 2001.
- [34] Q. Y. Dong, B. G. Shen, J. Chen, J. Shen, & J. R. Sun, "Spin-glass behavior and magnetocaloric effect in melt-spun TbCuAl alloys," *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 2, p. 112 - 115, 2011.
- [35] Q. Y. Dong *et al.*, "Magnetic properties and magnetocaloric effects in amorphous and crystalline GdCuAl ribbons," *Solid State Commun.*, vol. 149, no. 9 - 10, p. 417 - 420, 2009.
- [36] Q. Dong, B. Shen, S. He, H. Jiang, W. Zheng, & J. Sun, "Effect of Crystal Grain Dimension on the Magnetic Properties and Magnetocaloric Effects in DyCuAl Compound," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 2, p. 1040 - 1043, 2012.

- [37] L. C. Wang *et al.*, “Low-temperature reversible giant magnetocaloric effect in the HoCuAl compound,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 16, p. 163915, 2013.
- [38] Q. Y. Dong, J. Chen, J. Shen, J. R. Sun, & B. G. Shen, “Large magnetic entropy change and refrigerant capacity in rare-earth intermetallic RCuAl (R=Ho and Er) compounds,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 17, p. 2676 - 2678, 2012.
- [39] L. Li, T. Namiki, D. Huo, Z. Qian, & K. Nishimura, “Two successive magnetic transitions induced large refrigerant capacity in HoPdIn compound,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 22, p. 222405, 2013.
- [40] D. X. Li, S. Nimori, & T. Shikama, “Magnetic ordering and magnetocaloric effect in PrPdIn and NdPdIn,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 400, no. 3, p. 32045, 2012.
- [41] H. Zhang *et al.*, “Magnetocaloric effects in RNiIn (R = Gd - Er) intermetallic compounds,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 12, p. 123926, 2011.
- [42] C. Triguero, M. Porta, & A. Planes, “Magnetocaloric effect in metamagnetic systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 9, p. 94415, 2007.
- [43] A. Szytuła *et al.*, “Antiferromagnetic properties of ternary silicides RNiSi (R = Tb - Er),” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 191, no. 1, p. 122 - 132, 1999.
- [44] M. Pasturel, F. Weill, F. Bourée, J.-L. Bobet, & B. Chevalier, “Hydrogenation of the ternary silicides RENiSi (RE = Ce, Nd) crystallizing in the tetragonal LaPtSi-type structure,” *J. Alloys Compd.*, vol. 397, no. 1, p. 17 - 22, 2005.
- [45] W. Bazela, J. Leciejewicz, N. Stuesser, A. Szytuła, & A. Zygmunt, “Magnetic ordering in RCoSn (R = Dy, Ho, Er) compounds,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 137, no. 1 - 2, pp. 219 - 223, 1994.
- [46] Y. A. Izyumov, “Modulated, or long-periodic, magnetic structures of crystals,” *Sov. Phys. Uspekhi*, vol. 27, no. 11, p. 845 - 867, 1984.

- [47] C. J.M.D., "Magnetism and Magnetic Materials", First Edition, New York: **Cambridge University Press**, 2010.
- [48] N. W. Ashcroft & N. D. Mermin, "Solid State Physics", First Edition, Cengage Learning: **Brooks Cole**, 1976.
- [49] K. H. J. Buschow & F. R. de Boer, "Physics of Magnetism and Magnetic Materials", First Edition, Boston, MA: **Springer US**, 2003.
- [50] M. Getzlaff, "Fundamentals of Magnetism", First Edition, Berlin, Heidelberg: **Springer Berlin Heidelberg**, 2008.
- [51] M. Getzlaff, "Fundamentals of Magnetism", First Edition, Berlin, Heidelberg: **Springer Berlin Heidelberg**, 2006.
- [52] A. V. Narlikar, "Frontiers in Magnetic Materials", First Edition, Berlin, Heidelberg: **Springer Berlin Heidelberg**, 2005.
- [53] A. Planes, L. Mañosa, & A. Saxena, "Magnetism and Structure in Functional Materials", vol. 79, Berlin, Heidelberg: **Springer Berlin Heidelberg**, 2005.
- [54] A. Planes, L. Mañosa, & A. Saxena, "Magnetism and Structure in Functional Materials", vol. 79, Berlin, Heidelberg: **Springer Berlin Heidelberg**, 2006.
- [55] C. J.M.D. & D. Trinity college, "Magnetism and Magnetic Materials", First Edition, New York: **Cambridge University Press**, 2010.
- [56] C. Late B. D. & G. C.D., "Introduction to Magnetic Materials", Second Edition, Hoboken, New Jersey: **John Wiley & Sons, Inc.**, 2008.
- [57] R. Skomski, "Simple Models of Magnetism", First Edition, New York: **Oxford University Press**, 2008.
- [58] Y. A. Izyumov, V. E. Naish, & R. P. Ozerov, "Neutron Diffraction of Magnetic

Materials", Boston, MA: **Springer US**, 1991.

- [59] Y. A. Izyumov & V. M. Laptev, "The dynamics of spiral magnetic structures near the phase transition," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 51, no. 1 - 3, p. 381 - 391, 1985.
- [60] M. Date, "Field-induced magnetic phase transitions," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 90 - 91, p. 1 - 4, 1990.
- [61] R. P. Santana, N. A. de Oliveira, & P. J. von Ranke, "Magnetocaloric properties of compounds with first order phase transition: Hysteresis effect," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 22, 2011.
- [62] P. Ehrenfest, "Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singularitaeten des thermo-dynamischen Potentials," *Proc. K. Akad. van Wet.*, vol. 36, no. 153, p. 157, 1933.
- [63] S. B. Roy, P. Chaddah, V. K. Pecharsky, & K. A. Gschneidner, "Metamagnetic transitions, phase coexistence and metastability in functional magnetic materials," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 20, p. 5895 - 5906, 2008.
- [64] M. Balli, D. Fruchart, & D. Gignoux, "Magnetic behaviour and experimental study of the magnetocaloric effect in the pseudobinary Laves phase $\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_2$," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 9, p. 3907 - 3912, 2011.
- [65] B. K. Banerjee, "On a generalised approach to first and second order magnetic transitions," *Phys. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 16-17, 1964.
- [66] R. A. Layfield & M. Murugesu, "Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism", Weinheim, Germany: **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, 2015.
- [67] J. E. Crow, R. P. Guertin, & T. W. Mihalisin, "Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems", Boston, MA: **Springer US**, 1980.
- [68] N. H. Luong, "Crystalline-electric-field effect in some rare-earth intermetallic

compounds,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 319, no. 1 - 4, p. 90 - 104, 2002.

- [69] M. A. Ruderman & C. Kittel, “Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons,” *Phys. Rev.*, vol. 96, no. 1, p. 99 - 102, 1954.
- [70] K. Yosida, “Magnetic Properties of Cu - Mn Alloys,” *Phys. Rev.*, vol. 106, no. 5, p. 893 - 898, 1957.
- [71] T. Kasuya, “A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener’s Model,” *Prog. Theor. Phys.*, vol. 16, no. 1, p. 45 - 57, 1956.
- [72] J. A. Mydosh, “Disordered magnetism and spin glasses,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 157, no. Supplement C, p. 606 - 610, 1996.
- [73] J. A. Mydosh, “Spin glasses — recent experiments and systems,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 7, no. 1, p. 237 - 248, 1978.
- [74] M. A. Ruderman & C. Kittel, “Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons,” *Phys. Rev.*, vol. 96, no. 1, p. 99 - 102, 1954.
- [75] K. Binder & A. P. Young, “Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 58, no. 4, p. 801 - 976, 1986.
- [76] H. Nishimori, "Statistical Physics of Spin Glasses and Information Processing", First Edition, **Oxford University Press**, 2001.
- [77] E. L. T. França, A. O. dos Santos, A. A. Coelho, & L. M. da Silva, “Magnetocaloric effect of the ternary Dy, Ho and Er platinum gallides,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 401, p. 1088 - 1092, 2016.
- [78] N. A. de Oliveira & P. J. von Ranke, “Theoretical aspects of the magnetocaloric effect,” *Phys. Rep.*, vol. 489, no. 4 - 5, p. 89 - 159, 2010.
- [79] S. B. Roy, “Magnetocaloric Effect in Intermetallic Compounds and Alloys,” in

Handbook of Magnetic Materials, vol. 22, 2014, p. 203 - 316.

- [80] P. Wikus, E. Canavan, S. T. Heine, K. Matsumoto, & T. Numazawa, "Magnetocaloric materials and the optimization of cooling power density," *Cryogenics (Guildf)*., vol. 62, p. 150 - 162, 2014.
- [81] S. Gupta & K. G. Suresh, "Review on magnetic and related properties of RTX compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 618, p. 562 - 606, 2015.
- [82] A. Tishin & Y. Spichkin, "The Magnetocaloric Effect and its Applications", First Edition, vol. 1, Philadelphia, PA: **Taylor & Francis**, 2003.
- [83] C. Aprea, A. Greco, & A. Maiorino, "Modelling an active magnetic refrigeration system: A comparison with different models of incompressible flow through a packed bed," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 36, p. 296 - 306, 2012.
- [84] S. Jeong, "AMR (Active Magnetic Regenerative) refrigeration for low temperature," *Cryogenics (Guildf)*., vol. 62, p. 193 - 201, 2014.
- [85] B. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. . Meng, & Z. Chen, "Review on research of room temperature magnetic refrigeration," *Int. J. Refrig.*, vol. 26, no. 6, p. 622 - 636, 2003.
- [86] N. A. de Oliveira & P. J. von Ranke, "Magnetocaloric effect around a magnetic phase transition," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 21, p. 214439, 2008.
- [87] B. D. Cullity & J. W. Weymouth, "Elements of X-Ray Diffraction," *Am. J. Phys.*, vol. 25, no. 6, p. 394 - 395, 1957.
- [88] A. Clearfield, J. H. Reibenspies, & N. Bhuvanesh, "Principles and Applications of Powder Diffraction", Chichester, UK: **John Wiley & Sons**, Ltd, 2009.
- [89] S. C. Vogel, "gsaslanguage: a GSAS script language for automated Rietveld refinements of diffraction data," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 4, p. 873 - 877, 2011.

- [90] A. Albinati & B. T. M. Willis, "The Rietveld method," in *International Tables for Crystallography*, First edition, E. Prince, Ed. Chester, England: International Union of Crystallography, 2006, p. 710 - 712.
- [91] U. Kolb, K. Shankland, L. Meshi, A. Avilov, & W. I. . David, "Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction", First edition, Dordrecht: **Springer Netherlands**, 2012.
- [92] A. Ichinose, T. Kaneko, T. Wada, K. Hamada, A. Nara, & H. Yamauchi, "X - Ray Rietveld Refinement of Orthorhombic and Tetragonal (Tl,Pb)Sr₂CuO_{5-z}," in *Advances in Superconductivity III*, Tokyo: Springer Japan, 1991, p. 371 - 374.
- [93] D. A. Ksenofontov, Y. K. Kabalov, I. V. Pekov, N. V. Zubkova, I. A. Ekimenkova, & D. Y. Pushcharovskii, "Refinement of the crystal structure of fornacite using the rietveld method," *Dokl. Earth Sci.*, vol. 456, no. 1, p. 520 - 523, 2014.
- [94] Y. V. Belovitskaya, I. V. Pekov, & Y. K. Kabalov, "Refinement of the crystal structures of low-rare-earth and 'typical' burbankites by the Rietveld method," *Crystallogr. Reports*, vol. 45, no. 1, p. 26 - 29, 2000.
- [95] M. McElfresh, S. Li, & R. Sager, "Magnetic Property Measurement System MPMS MultiVu Application User's Manual", San Diego, CA, **Quantum Design, U.S.A.**, 2008.
- [96] M. McElfresh, S. Li, & R. Sager, "Effects of Magnetic Field Uniformity on the Measurement of Superconducting Samples," San Diego, CA, **Quantum Design, U.S.A.**, 2003.
- [97] M. McElfresh, "Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System," San Diego, CA, **Quantum Design, U.S.A.**, 2003.
- [98] V. K. Pecharsky & K. A. Gschneidner, "Magnetocaloric effect from indirect

- measurements: Magnetization and heat capacity,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 1, p. 565–575, 1999.
- [99] R. A. Hein, T. L. Francavilla, & D. H. Liebenberg, "Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems", First Edition, Boston, MA: **Springer US**, 1991.
- [100] Q. D. International, “Physical Property Measurement System (PPMS),” *Pacific Center Court*, 2016 [Online]. Disponivel em: <<http://www.qdusa.com>>. Acessado em: 14/09/2017.
- [101] J. K. A. Gschneidner & V. K. Pecharsky, “Magnetocaloric Materials,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 1, p. 387 - 429, 2000.
- [102] J. L. Wang, C. Marquina, M. R. Ibarra, & G. H. Wu, “Structure and magnetic properties of RNi₂Mn compounds (R = Tb, Dy, Ho, and Er),” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 9, p. 94436, 2006.
- [103] F. Yuan, J. Du, & B. Shen, “Controllable spin-glass behavior and large magnetocaloric effect in Gd-Ni-Al bulk metallic glasses,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 3, 2012.
- [104] N. K. Singh, P. Kumar, K. G. Suresh, & A. K. Nigam, “Investigations on magnetic and magnetocaloric properties of the intermetallic compound TbAgAl,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 2, p. 23901, 2009.
- [105] I. Nakai, H. Tange, K. Konishi, T. Kamimori, A. Chikazawa, & Y. Motegi, “The Magnetovolume Effect of an Amorphous Magnet Gd₆₇Ni₃₃,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 72, no. 5, p. 1184 - 1190, 2003.
- [106] G. J. Primavesi & K. N. R. Taylor, “Magnetic transitions in the rare earth intermetallic compounds R₃Ni and R₃Co,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 2, no. 4, p. 761 - 770, 1972.
- [107] I. M. Siouris, R. K. Kremer, & M. Hoelzel, “Antiferromagnetic order and spin glass behavior in Dy₂CuIn₃,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 22, p. 2903 - 2911, 2011.

- [108] M. Mézard, G. Parisi, N. Sourlas, G. Toulouse, & M. Virasoro, “Nature of the Spin-Glass Phase,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 13, p. 1156 - 1159, 1984.
- [109] T. Nishioka, Y. Tabata, T. Taniguchi, & Y. Miyako, “Canonical Spin Glass Behavior in Ce_2AgIn_3 ,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 69, no. 4, p. 1012 - 1015, 2000.
- [110] S. Süllo *et al.*, “Spin glass behaviour in URh_2Ge_2 ,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 230 - 232, p. 105 - 107, 1997.
- [111] A. M. G. Carvalho, A. A. Coelho, S. Gama, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke, & N. A. de Oliveira, “Investigation of the first-order metamagnetic transitions and the colossal magnetocaloric effect using a Landau expansion applied to MnAs compound,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 68, no. 1, p. 67 - 72, 2009.
- [112] I. Mayer & I. Felner, “Structure types of ternary rare earth-Transition metal silicides of the $\text{LnM}_x\text{Si}_{2-x}$ type,” *J. Solid State Chem.*, vol. 7, no. 3, p. 292 - 296, 1973.
- [113] M. Pasturel, F. Weill, F. Bourée, J. L. Bobet, & B. Chevalier, “Hydrogenation of the ternary silicides RENiSi ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Nd}$) crystallizing in the tetragonal LaPtSi -type structure,” *J. Alloys Compd.*, vol. 397, no. 1 - 2, p. 17 - 22, 2005.
- [114] P. Schobinger-Papamantellos & K. H. J. Buschow, “Ferromagnetic ordering of NdNiSi_2 and PrNiSi_2 studied by neutron diffraction and magnetic measurements,” *J. Alloys Compd.*, vol. 185, no. 1, p. 51 - 58, 1992.
- [115] J. A. Blanco, D. Gignoux, D. Schmitt, & C. Vettier, “Field induced magnetic structures in TbNi_2Si_2 ,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 97, no. 1 - 3, p. 4 - 14, 1991.
- [116] M. Pani *et al.*, “ RNi_8Si_3 ($\text{R} = \text{Gd}$ and Tb): Novel ternary ordered derivatives of the BaCd_{11} type,” *J. Solid State Chem.*, vol. 233, p. 397 - 406, 2016.
- [117] J. Ćwik *et al.*, “Role of lanthanum in modifying the magnetic state in RNi_2 solid solutions with $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$,” *J. Alloys Compd.*, vol. 649, p. 417 - 425, 2015.

- [118] K. Nouri, M. Jemmali, S. Walha, K. Zehani, A. Ben Salah, & L. Bessais, "Structural, atomic Hirschfeld surface, magnetic and magnetocaloric properties of SmNi_5 compound," *J. Alloys Compd.*, vol. 672, p. 440 - 448, 2016.
- [119] K. Prokeš *et al.*, "Reduced magnetic moments in UNiSi ," *J. Alloys Compd.*, vol. 269, no. 1 - 2, p. 43 - 49, 1998.
- [120] S. Gupta & K. G. Suresh, "Review on magnetic and related properties of RTX compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 618, p. 562 - 606, 2015.