



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA)**

**Centro de Ciências de Imperatriz – CCIM**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM**



**ALINE ALVES DE FREITAS**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS  
DOS COMPÓSITOS METÁLICOS Dy-Pt-In e Gd-Pt-In**

Imperatriz - 2024

**ALINE ALVES DE FREITAS**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS  
DOS COMPÓSITOS METÁLICOS Dy-Pt-In e Gd-Pt-In**

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.

**Área de concentração:** Ciências exatas e da Terra

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dra.<sup>a</sup> Luzeli Moreira da Silva

Imperatriz - 2024

Ficha Gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a)  
autor(a).

Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

ALINE ALVES DE FREITAS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS  
DOS COMPÓSITOS METÁLICOS Dy-Pt-In e Gd-Pt-In**

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.

**Área de concentração:** Ciência exatas e da Terra

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dra.<sup>a</sup> Luzeli Moreira da Silva



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA)**

**Centro de Ciências de Imperatriz – CCIM**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM**



Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado apresentada pela aluna **Aline Alves de Freitas** e aprovada pelo Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), em 27/06/2024.

**COMISSÃO JULGADORA:**

- Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luzeli Moreira da Silva (PPGCM/UFMA)- Presidente e Orientadora.
- Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (PPGCM/UFMA)-Avaliador interno.
- Prof. Dr. Emanuel Laurertan Tavares França (UFPE)- Avaliador externo.

OBS.: A ata de defesa, com as respectivas assinaturas dos membros, encontra-se na coordenação do programa da unidade.

## DEDICATÓRIA

Dedico...

À Deus e minha família:  
á minha mãe, Maria Clemilda de Lima Alves,  
aos meus irmãos, André Alves de Freitas, Lucas Alves de Freitas e Saulo Alves  
de Freitas,  
ao meu noivo Ancelmo de Souza Lopes.

## AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus por sua orientação e amor incondicional ao longo de minha jornada. Sua luz tem sido minha bússola, guiando-me através dos desafios e das alegrias da vida. É por sua graça que encontro forças para continuar avançando e, por sua infinita sabedoria, encontro respostas para minhas perguntas mais profundas. Que sua presença continue a me inspirar e a me fortalecer, enquanto sigo adiante com gratidão e humildade.

À minha amada mãe, Maria Clemilda, e aos meus queridos irmãos, André, Lucas e Saulo, dedico este profundo agradecimento. Vocês são os alicerces da minha vida, os pilares que sustentam minha jornada com amor, apoio e compreensão incondicionais. Cada um de vocês traz uma luz única para minha existência, e sou imensamente grato por ter a bênção de compartilhar minha vida com uma família tão maravilhosa. Que nossa união continue a florescer, nutrida pelo amor e pela cumplicidade que nos une. Obrigado por serem minha fonte constante de amor, inspiração e força.

Ao meu amado noivo, Ancelmo, dedico este sincero agradecimento. Sua presença em minha vida é uma bênção que me enche de gratidão todos os dias. Obrigado por ser meu companheiro de jornada, por compartilhar comigo os momentos de alegria, os desafios e as conquistas. Sua dedicação, amor e apoio incondicional são o alicerce que me sustenta e me inspira a ser uma pessoa melhor a cada dia. Estou profundamente grato por ter você ao meu lado, e mal posso esperar para compartilhar o resto de nossas vidas juntos. Obrigado por ser o meu amor e meu amigo.

A minha estimada orientadora, Luzeli Moreira, merece todo o meu profundo agradecimento. Sua orientação dedicada e sabedoria foram fundamentais em cada passo do meu percurso acadêmico. Sob sua orientação, não apenas adquiri conhecimento e habilidades, mas também cresci como pessoa e profissional. Seu apoio constante e sua orientação cuidadosa foram essenciais para o sucesso do meu trabalho de pesquisa. Agradeço por sua paciência, inspiração e comprometimento, que foram verdadeiros faróis durante esta jornada. Sou imensamente grata por tê-la como orientadora e mentora. Muito obrigado por tudo, Luzeli.

Aos meus amigos queridos Hilton, Dânio (Dane), Jéssica, Wallis (Wally) e Nathanael, expresso minha mais profunda gratidão. Vocês têm sido não apenas companheiros de jornada, mas também pilares de apoio e fontes inesgotáveis de alegria e inspiração. Em cada momento compartilhado, encontro conforto, risadas e amizade

genuína. Que nossa ligação continue a se fortalecer e que possamos continuar a caminhar juntos, celebrando as vitórias e superando os desafios da vida. Obrigado por fazerem parte da minha história e por enriquecerem minha vida com sua presença e amizade.

A todos os estimados colegas que fizeram e fazem parte do laboratório de materiais metálicos (PPGCM-UFMA), expresso minha mais profunda gratidão. Nossa jornada compartilhada foi marcada por inúmeras vivências, momentos de companheirismo e serviços prestados em prol do avanço da ciência e da pesquisa. Em especial, quero agradecer à Jessica, Erick, Hudson, Álefe, Wesley e Adriel. Vocês foram verdadeiros pilares, tornando tudo mais simples com sua dedicação, colaboração e amizade. Cada um de vocês contribuiu de forma única para o sucesso do nosso trabalho conjunto. Que continuemos a trilhar juntos esse caminho de descobertas e realizações. Muito obrigado por tudo.

Há Dryelle Fênix (Dry) e Maria Fênix, gostaria de expressar minha profunda gratidão a ambas por me acolherem de maneira tão calorosa em sua família. O carinho e a generosidade de vocês significam muito para mim e fizeram uma diferença enorme na minha vida. É um privilégio ser parte dessa família incrível, e sou eternamente grata por todo o amor e apoio que me deram. A amizade e o afeto de vocês são um verdadeiro presente, e me sinto abençoada por ter vocês ao meu lado.

Aos servidores e funcionários do PPGMA e da UFMA, por sempre nos ajudarem. Em especial a Dona Antônia, pelo carinho e serviço prestado.

Aos ilustres órgãos de fomento, CNPQ e CAPES, expresso minha sincera gratidão. O apoio financeiro e institucional fornecido por essas importantes entidades foi fundamental para viabilizar minha jornada acadêmica e de pesquisa. Graças ao suporte do CNPQ e da CAPES, pude realizar meus estudos e contribuir para o avanço do conhecimento em minha área de atuação. Reconheço e valorizo profundamente o papel essencial que esses órgãos desempenham no fortalecimento da pesquisa científica no Brasil. Agradeço por tornarem possível a realização dos meus objetivos acadêmicos e profissionais. Muito obrigado, CNPQ e CAPES.

“O paradoxo é apenas um conflito entre a realidade e o seu sentimento de como a realidade deveria ser.”

***Richard Feynman***

“A coisa mais linda que podemos vivenciar é o misterioso.  
É a fonte de toda verdadeira arte e ciência.”

***Albert Einstein***

“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor,  
a eletricidade e a energia atômica: a vontade.”

***Albert Einstein***

“A menos que modifiquemos à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

***Albert Einstein***

"A ciência não é apenas compatível com a espiritualidade; é uma profunda fonte de espiritualidade. Quando reconhecemos nosso lugar em uma vastidão de anos-luz e na passagem dos tempos, quando entendemos a complexidade, beleza e sutileza da vida, então esse sentimento pode gerar reverência profunda e gratidão."

***Carl Sagan***

"O maior inimigo do conhecimento não é a ignorância, mas a ilusão do conhecimento."

***Stephen Hawking***

"Nada na vida é para ser temido, apenas para ser compreendido. Agora é hora de entender mais, para que possamos temer menos."

***Marie Curie***

## RESUMO

Neste trabalho, apresentamos a síntese de compósitos metálicos à base de Dy-Pt-In e Gd-Pt-In, seguida da caracterização por difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), magnetização e calor específico. As análises de DRX e MEV revelaram que o compósito Dy-Pt-In consiste nas fases DyPtIn, DyPt e DyPt<sub>2</sub>In. Já o compósito Gd-Pt-In é formado a partir das fases GdPtIn e GdPt. As análises das propriedades magnéticas indicam que ambos os compósitos exibem transições magnéticas correspondentes às fases cristalinas presentes em cada material. O compósito com Dy apresenta duas transições ferromagnéticas consecutivas em 32,5 K e 23 K, além de uma transição antiferromagnética em 7,5 K, que, com a aplicação de campo magnético, sofre uma transição metamagnética para o estado ferromagnético, como demonstrado pelos dados de calor específico. A análise das propriedades magnetocalóricas revelou que as três transições magnéticas consecutivas são responsáveis por estender o efeito magnetocalórico (EMC) em uma ampla faixa de temperatura, de 2,5 a 57 K, no compósito Dy-Pt-In. Embora as duas transições ferromagnéticas do compósito Gd-Pt-In sejam relativamente próximas, elas são suficientemente alargadas de forma a promover EMC significativo entre 6 e 89 K. Os valores máximos obtidos para a variação de entropia magnética são similares para os dois compósitos (6,3 e 6 J/kg. K em DH= 50 kOe), porém o poder de resfriamento relativo é 45% maior no compósito com Gd (~327 J/ kg) em comparação com o compósito com Dy (221 J/kg). Os compósitos metálicos em estudo apresentam propriedades magnetocalóricas interessantes, ampliando a faixa de operacionalidade do material para aplicação na refrigeração magnética. Estes resultados destacam a importância do desenvolvimento de compósitos com sistemas magnéticos, visto que combinando as propriedades magnéticas individuais de dois ou mais compostos metálicos pode-se obter um material com propriedades otimizadas para aplicação tecnológica.

**Palavras-chaves:** Compósitos metálicos. Propriedades magnéticas, Transição ferromagnética. Efeito magnetocalórico.

## ABSTRACT

This study presents the synthesis of metallic alloy composites based on Dy-Pt-In and Gd-Pt-In, followed by characterization through X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron microscopy (SEM) magnetization, and specific heat measurements. XRD and SEM analysis revealed that the Dy-Pt-In composite consists of DyPtIn, DyPt and DyPt<sub>2</sub>In phases. Similarly, the Gd-Pt-In composite comprises GdPtIn and GdPt phases. Magnetic properties analysis indicates that both composites exhibit the magnetic transitions corresponding to the crystalline phases present in each material. The Dy composite displays two consecutive ferromagnetic transitions at 32.5 K and 23 K, and an antiferromagnetic transition at 7.5 K, which undergoes a metamagnetic phase transition to the ferromagnetic state upon applying a magnetic field, as demonstrated by specific heat data. Magnetocaloric properties analysis revealed that the three consecutive magnetic transitions extend the magnetocaloric effect (MCE) over a wide temperature range between 2.5 and 57 K for the Dy-Pt-In composite. Although the two ferromagnetic transitions in the Gd-Pt-In composite are relatively close, they are sufficiently broad to promote a significant MCE between 6.0 and 89 K. The maximum values obtained for magnetic entropy change are similar for both composites (6.3 and 6 J/kg. K at  $\Delta H = 50$  kOe). However, the relative cooling power is 47% higher in the Gd composite ( $\sim 327$  J/kg) compared to the Dy composite ( $\sim 221$  J/kg). The synthesis and characterization of the metallic composites in this study present promising results for applications in magnetic systems, especially in the context of the magnetocaloric effect.

These results highlight the importance of developing composites with magnetic systems, since a material with optimized properties for technological application can be obtained by combining the individual magnetic properties of two or more metallic compounds.

**Keywords:** Intermetallic Compounds. Magnetic Properties. Ferromagnetic transition. Magnetocaloric Effect.

## ATIVIDADES REALIZADAS A DISSERTAÇÃO \*

\* As atividades aqui apresentadas são referentes apenas aos trabalhos relacionados ao tema da tese. As demais produções realizadas ao longo da dissertação estão citadas no material suplementar

Participação em eventos científicos:

- ❖ 4ª (ICAIC) Conferência Internacional para Cooperação entre Academia e Indústria e 4º (IMMSEM) Encontro Internacional em Ciência e Engenharia de Materiais do Maranhão / Primeiro encontro Internacional do Norte e Nordeste em Ciência e Engenharia de Materiais. Ciência e Engenharia), São Luis - novembro de 2023.
  
- ❖ I Escola de Física da Matéria - I EFiMaC, Quixada - dezembro de 2023.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Ilustração do alinhamento dos momentos magnéticos para alguns tipos de comportamento magnético na ausência de campo magnético externo.....	<b>05</b>
<b>Figura 2.2</b> – Susceptibilidade magnética em função da temperatura para materiais diamagnéticos.....	<b>06</b>
<b>Figura 2.3</b> – Susceptibilidade magnética e sua recíproca, $\chi$ e $\chi^{-1}$ , 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.....	<b>08</b>
<b>Figura 2.4</b> – Susceptibilidade magnética, representada pela curva azul, e inverso da susceptibilidade magnética, representado pela curva em vermelho, de materiais (a) ferromagnéticos e (b) antiferromagnéticos, respectivamente. ....	<b>10</b>
<b>Figura 2.5</b> – 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, em que $H_C$ é o campo coercivo, $M_R$ a magnetização remanente e $M_S$ a magnetização de saturação.....	<b>12</b>
<b>Figura 2.6</b> - Representação do desdobramento dos níveis de energia. ....	<b>17</b>
<b>Figura 2.7</b> - Dependência do parâmetro de troca com a distância $r$ entre dois íons localizados, sendo $k_f$ o vetor de onda de Fermi.....	<b>18</b>
<b>Figura 2.8</b> - Diagrama representativo da entropia versus temperatura mostrando as grandezas que caracterizam o EMC sob dois campos magnéticos distintos. A seta vertical indica a variação isotérmica da entropia e a seta horizontal mostra a variação adiabática da temperatura. No detalhe, é mostrado uma curva típica de $\Delta S_M$ ou de $\Delta T_{ad}$ de um material ferromagnético.....	<b>23</b>
<b>Figura 2.9</b> - Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética. A magnetização adiabática eleva a temperatura do material, seguida da rejeição de calor sob um campo magnético constante. A desmagnetização adiabática reduz a temperatura, e a subsequente absorção de calor em campo nulo completa o ciclo. ....	<b>24</b>
<b>Figura 3.1</b> - Forno a arco voltaico utilizado na preparação das amostras. As setas indicam: cadinho de cobre (seta rosa), ponta de tungstênio (seta verde), titânio (seta azul) e tampa de aço (seta amarela). ....	<b>29</b>
<b>Figura 3.2</b> - Difração de Raios X por um cristal, onde $\theta$ é o ângulo do raio incidente	

com a superfície, $d$ é a distância entre dois planos paralelos e $\lambda$ é o comprimento de onda.....	30
<b>Figura 3.3</b> - Configuração da bobina detectora: fio supercondutor enrolado no formato de gradiômetro de segunda ordem. ....	34
<b>Figura 3.4</b> - (a) Foto da vista frontal do sistema de medidas de calorimetria. (b) Desenho representando a parte inferior do substrato, onde os números 1, 2 e 3 representam o resistor, sensor de temperatura e contatos elétricos, respectivamente....	35
<b>Figura 3.5</b> - Esquema de um microscópio eletrônico de varredura.....	37
<b>Figura 4.1</b> - (a) Padrão de difração de raios X obtido para a liga Dy-Pt-In (pontos), difratograma refinado usando o método de Rietveld (curva em vermelho), e a respectiva diferença entre os espectros observado e o calculado (curva em azul). Os painéis (c) a (d) mostram o padrão de difração de cada fase presente na liga.....	39
<b>Figura 4.2</b> - Células unitárias (a) Hexagonal P63/mmc, (b) Hexagonal P-62m e (c) ortorrômbica Pnma das fases DyPt <sub>2</sub> In, DyPtIn e DyPt, respectivamente. ....	39
<b>Figura 4.3</b> – (a) Fotomicrografia da liga Dy-Pt-In obtida por medidas de MEV. Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos (b) Dy, (c) In e (d) Pt na amostra. ....	41
<b>Figura 4.4</b> – (a) Fotomicrografia da liga Dy-Pt-In com os pontos nos quais foram realizadas medidas de EDS. (b)-(d) Espectros de EDS dos respectivos pontos selecionados.....	42
<b>Figura 4.5</b> – (a) Magnetização (M) em função da temperatura (T) medida no modo FCW, para o compósito Dy-Pt-In. (b) Derivada da magnetização mostrando os mínimos correspondentes às transições FM em $T_{C1}$ e $T_{C2}$ , juntamente com a deconvolução desses mínimos com duas funções gaussianas.....	44
<b>Figura 4.6</b> - Curvas de magnetização isocampo em função da temperatura para o compósito Dy-Pt-In em campos magnéticos de até 50 kOe. . ....	44
<b>Figura 4.7</b> – (a) Curvas de calor específico em função da temperatura, medidas realizadas em zero e 50 kOe. (b) Calor específico normalizado em função da temperatura evidenciando melhor as transições magnéticas do compósito Dy-Pt-In.. ....	45
<b>Figura 4.8</b> - Variação da entropia magnética em função da temperatura, obtida para o compósito Dy-Pt-In, para variações de campo magnético entre 10 e 50 kOe. Os dados obtidos usando as curvas de magnetização isocampo são comparados com a respectiva curva em $\Delta H= 50$ kOe obtida por dados de calor específico.....	46

<b>Figura 4.9</b> – (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 o compósito Dy-Pt-In. ....	<b>47</b>
<b>Figura 4.10</b> – (a) Curvas da entropia em função da temperatura obtidas em campo nulo e em 50 kOe. (b) Variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) obtida para o compósito Dy-Pt-In em $\Delta H = 50$ kOe. ....	<b>448</b>
<b>Figura 4.11</b> – (a) Padrão de difração de raios X obtido para a liga Gd-Pt-In (pontos), difratograma refinado usando o método de Rietveld (linhas vermelhas), e a respectiva diferença entre os difratogramas observado e o calculado (curva em azul). Os painéis (c) a (d) mostram o padrão de difração de cada fase presente na liga.....	<b>50</b>
<b>Figura 4.12</b> - Células unitárias (a) hexagonal P-62m e (b) ortorrômbica Pnma das fases GdPtIn e GdPt, respectivamente.....	<b>50</b>
<b>Figura 4.13</b> – (a) Fotomicrografia da liga Gd-Pt-In obtida por medidas de MEV. Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos (b) Gd, (c) In e (d) Pt na amostra. ....	<b>52</b>
<b>Figura 4.14</b> – (a) Fotomicrografia da liga Gd-Pt-In com respectivos pontos na qual foram feitas medidas de EDS. (b) e (c) Espectros de EDS dos respectivos pontos selecionados. ....	<b>53</b>
<b>Figura 4.15</b> - (a) Magnetização em função da temperatura, medida no modo FCW, para o compósito Gd-Pt-In. (b) Derivada da magnetização mostrando os mínimos correspondentes às transições FM em $T_{C1}$ e $T_{C2}$ , juntamente com a deconvolução desses mínimos com duas funções gaussianas. ....	<b>54</b>
<b>Figura 4.16</b> - Magnetização em função do campo magnético, em várias temperaturas entre 26 e 104 K, para o compósito Gd-Pt-In.....	<b>55</b>
<b>Figura 4.17</b> – (a) Curvas de calor específico em função da temperatura, medidas em 0 e 50 kOe. (b) Calor específico normalizado em função da temperatura, evidenciando melhor as transições magnéticas do compósito Gd-Pt-In.....	<b>57</b>
<b>Figura 4.18</b> – Variação da entropia magnética em função da temperatura, obtida para o compósito Gd-Pt-In, com variações de campo magnético entre 10 e 50 kOe. Os dados obtidos a partir de curvas de magnetização isotérmicas são comparados com a respectiva curva em $\Delta H = 50$ kOe obtida a partir de dados de calor específico.....	<b>56</b>
<b>Figura 4.19</b> - (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	

o composto Gd-Pt-In. ....58

**Figura 4.20 - (a)** Curvas da entropia em função da temperatura obtidas em campo nulo e em 50 kOe. (b) Variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) obtida para o composto Gd-Pt-In em  $\Delta H = 50$  kOe. ....59

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

<b>Quadro 2.1</b> – Configuração eletrônica dos lantanídeos e a representação do estado fundamental, determinados pelas regras de Hund.....	<b>14</b>
<b>Tabela 4.1</b> - Parâmetros de rede, volume da célula unitária, fração de fase das fases presentes no composto Dy-Pt-In e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld. ....	<b>39</b>
<b>Tabela 4.2</b> - Parâmetros de rede, volume da célula unitária, fração de fase das fases presentes no composto Gd-Pt-In e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld. ....	<b>51</b>
<b>Tabela 4.3</b> - Parâmetros magnetocalóricos dos compostos Dy-Pt-In e Gd-Pt-In em comparação com outros compostos reportados na literatura. A tabela fornece informações sobre temperatura de ordenamento ( $T_{ord}$ ), variação de entropia magnética máxima ( $-\Delta S_M^{max}$ ), poder de resfriamento relativo (RCP) e variação do campo magnético ( $\Delta H$ ) .....	<b>61</b>

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 ASPECTOS TEÓRICOS</b> .....	4
<b>2.1 Magnetismo na Matéria</b> .....	4
2.1.1 Diamagnetismo .....	6
2.1.2 Paramagnetismo .....	7
2.1.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo.....	9
<b>2.2 Magnetismo dos Elementos Terras Raras</b> .....	13
<b>2.3 Campo Elétrico Cristalino</b> .....	16
<b>2.4 Interação RKKY</b> .....	18
<b>2.5 Efeito Magnetocalórico</b> .....	19
2.5.1 Descrição Termodinâmica do Efeito Magnetocalórico .....	19
<b>2.6 Compósitos com propriedades magnetocalóricas</b> .....	26
<b>2.7 Compostos intermetálicos RPtIn e RPt</b> .....	28
<b>3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	29
<b>3.1 Preparação das Amostras</b> .....	29
<b>3.2 Caracterização das Amostras</b> .....	31
3.2.1 Difração de Raios X.....	31
3.2.1.1 Medidas de Difração de Raios X .....	32
3.2.2 O Método de Rietveld.....	32
3.2.3 Medidas Magnéticas.....	33
3.2.4 Calor do específico.....	35
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura .....	37
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	39
<b>4.1 Compósito Dy-Pt-In.</b> .....	39
4.1.1 Difração de Raios X.....	39
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	43
4.1.3 Magnetização .....	45
4.1.4 Calor específico.....	46
4.1.5 Propriedades magnetocalóricas.....	41
<b>4.2 Compósito Gd-Pt-In.</b> .....	49
4.2.1 Difração de Raios X.....	49
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura .....	53
4.2.3 Magnetização .....	55
4.2.4 Calor específico.....	56
4.2.5 Propriedades magnetocalóricas.....	51
<b>4.3 Comparação das propriedades magnetocalóricas de Dy-Pt-In e Gd-Pt-In</b> .....	59
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	62

# 1 INTRODUÇÃO

As pesquisas para o desenvolvimento sustentável visam criar tecnologias eficientes que não prejudiquem o meio ambiente, especialmente diante das atividades industriais que causam danos à camada de ozônio e contribuem para o aquecimento global [1]. Embora o Protocolo de Montreal tenha ajudado a reduzir as emissões de gases de efeito estufa, o problema persiste [2,3]. Uma estratégia para mitigar esses danos é reduzir a dependência de tecnologias tradicionais, como as de refrigeração convencional, que consomem muita energia e utilizam gases poluentes, como os CFCs (clorofluorcarbonetos) e HCFCs (hidroclorofluorcarbonetos) prejudiciais à camada de ozônio [4-6]. Atualmente, diversas pesquisas sobre refrigeração são baseadas em efeitos icalóricos, onde  $i$  representa um parâmetro externo no qual a entropia depende, como voltagem, campo magnético e/ou elétrico, surge como uma alternativa interessante, proporcionando mudanças de temperatura em materiais quando expostos a estes estímulos externos [7].

No caso do campo magnético usado como estímulo externo, pode-se citar o efeito magnetocalórico (EMC), que ocorre em materiais magnéticos quando submetidos a variações no campo magnético. Ele se manifesta de duas formas: primeiro, como uma variação isotérmica da entropia magnética ( $-\Delta S_M$ ), o que significa que a entropia do material varia enquanto a temperatura permanece constante. Segundo, como uma mudança adiabática na temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ), que indica que a temperatura do material varia em condições de entropia constante. Em resumo, essas mudanças ocorrem nos materiais magnéticos quando o campo magnético ao seu redor é alterado, resultando em variações na entropia e/ou temperatura do material [8,9].

Nas últimas décadas, diversos estudos têm sido conduzidos em uma ampla gama de materiais magnéticos, incluindo compostos intermetálicos à base de lantanídeos com semimetais e/ou com os demais metais de transição [10 - 13]. Estas pesquisas mostraram grandes mudanças na entropia magnética em duas classes de materiais magnéticos: aqueles com transições magnéticas de primeira ordem e aqueles com transições magnéticas de segunda ordem [14- 17]. Materiais com transições de primeira ordem geralmente apresentam maiores variações de entropia, mas dentro de uma faixa de temperatura estreita, e podem apresentar perdas significativas de eficiência devido à presença de histerese térmica ou magnética. Por outro lado, materiais com transições de segunda ordem tendem a exibir o efeito em uma faixa de temperatura mais ampla, embora

os valores máximos do efeito sejam geralmente menores. Neste sentido a obtenção de materiais com temperatura de operação ampliada, livre de perdas por histerese, de baixo custo com alta eficiência energética que possam operar em ciclos eficientes e confiáveis permanecem como desafios a serem superados. Apesar dessas limitações, o desenvolvimento contínuo de novos materiais e tecnologias tem potencial para superar esses desafios e tornar os sistemas de refrigeração baseados em EMC uma alternativa mais amplamente utilizada e eficaz no futuro.

A literatura mostra uma vasta gama de estudos realizados em diversos materiais, principalmente compostos intermetálicos e cerâmicas, que exibem o efeito magnetocalórico em temperaturas que variam da ambiente até temperaturas criogênicas [18,19]. No entanto, há escassez de estudos dedicados à investigação das propriedades magnetocalóricas em uma classe específica de materiais: os compósitos. Devido à sua natureza como sistemas que combinam as propriedades de dois ou mais materiais distintos, os compósitos têm potencial para aproveitar de forma eficaz as características específicas de cada componente. Nesse contexto, os compósitos metálicos que contêm duas ou mais fases distintas, com ordenamento magnético em temperaturas específicas, surgem como uma abordagem promissora para ampliar o intervalo de ocorrência do EMC. Este estudo concentra-se nessa perspectiva.

As famílias de compostos binários do tipo  $R(X)_y$  ( $y=1$  ou  $2$ ) ou ternários como  $RTX$ ,  $R_2TX_3$ ,  $RT_2X_2$  e  $RT_2X$  ( $R$  = metais terra rara, ou metal de transição,  $T$  = metais de transição,  $X$ = elementos do bloco d, abrangem uma ampla gama de compostos intermetálicos. Esses compostos podem cristalizar em várias estruturas cristalinas distintas e exibir uma variedade de fenômenos físicos interessantes, incluindo o ordenamento ferromagnético em temperaturas que variam desde a temperatura ambiente até temperaturas muito baixas, como 2 K. [19 - 23]. Essa diversidade oferece uma vasta gama de possibilidades de combinar diferentes compostos para formar sistemas compósitos com características variadas.

Particularmente, a combinação dos terras raras, como Gd e Dy, com a platina e o índio forma compostos com diversas composições que apresentam transições em temperaturas estratégicas. Por exemplo, os compostos  $RPtIn$  (onde  $R = Gd$  e  $Dy$ ) demonstram ordenamento ferromagnético em temperaturas de 68 K e 38 K, respectivamente [13]. Por outro lado, os compostos  $RPt$  ( $R = Gd$  e  $Dy$ ) exibem ordenamento ferromagnético em temperaturas de 66 K e 23 K, respectivamente. Portanto, a combinação da fase  $RPtIn$  com a fase  $RPt$  pode resultar em compósitos com transições

sucessivas numa faixa de temperatura importante, situada entre as temperaturas de liquefação dos gases nitrogênio (77 K) e hidrogênio (20 K), o que pode ser útil para a formação de novos sistemas com propriedades magnetocalóricas.

A partir deste contexto, este estudo tem como objetivo principal a síntese de compostos intermetálicos à base de Gd, Dy, Pt e In bem como investigar as propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas dos sistemas formados. No intuito de alcançar este propósito, foram realizadas etapas de preparação de amostras, seguidas de caracterização estrutural por meio de difração de raios X (DRX) e análise dos difratogramas pelo método Rietveld. As propriedades magnéticas foram investigadas usando medidas de magnetização e de calor específico em função da temperatura e do campo magnético. Estes dados foram usados para avaliar grandezas magnetocalóricas, tais como a variação isotérmica da entropia, a variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) e o poder de resfriamento relativo (RCP).

## 2 ASPECTOS TEÓRICOS

Este capítulo apresenta uma breve discussão das propriedades básicas de ligas intermetálicas magnéticas, destacando alguns aspectos teóricos necessários à análise e à interpretação dos resultados obtidos e discutidos neste estudo. Adicionalmente, será realizada uma breve abordagem termodinâmica do efeito magnetocalórico e da utilização de materiais compósitos para otimizar o EMC.

### *2.1 Magnetismo na Matéria*

O magnetismo e as propriedades magnéticas de um material decorrem da estrutura eletrônica dos íons. Em sistemas atômicos, os elétrons possuem um momento angular (L) associado ao seu movimento orbital ao redor do núcleo e um momento de dipolo magnético ou spin (S) do elétron [24 - 27]. O spin dos elétrons, combinado com seu momento angular, gera o momento magnético intrínseco do átomo.

Nos átomos com camadas eletrônicas completamente preenchidas, o momento magnético total dos elétrons se anula devido ao cancelamento entre spins opostos [28, 29]. Por outro lado, nos átomos com camadas parcialmente preenchidas, esse cancelamento não ocorre, resultando em um momento magnético total não nulo para cada átomo. Nesse cenário, o momento magnético de um átomo é a soma dos momentos magnéticos individuais de seus elétrons. Um íon com momento magnético efetivo pode ou não interagir com os vizinhos magnéticos mais próximos. Caso haja interação, ela pode resultar em diferentes estados magnéticos, dependendo da natureza dessa interação [29].

Quando um material é exposto a um campo magnético (H), os momentos magnéticos individuais do material respondem a esse campo, resultando na densidade de fluxo magnético ou indução magnética (B) [27]. Particularmente no vácuo, a relação entre indução magnética (B) e campo magnético (H) é dada por:

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

onde a constante  $\mu_0$  representa a permeabilidade magnética no vácuo ( $4\pi \times 10^{-7}$  Hm<sup>-1</sup>). A capacidade de um material de estabelecer um fluxo magnético em seu interior é descrita como permeabilidade magnética. Essa propriedade depende intrinsecamente do tipo de material e do campo magnético aplicado [30]. Ao considerar a indução magnética

nos materiais, é crucial levar em conta a contribuição da magnetização ( $M$ ) desses materiais. Dessa forma, a indução magnética resulta da soma vetorial da indução magnética no vácuo com a indução magnética proveniente da magnetização dos materiais, conforme expresso pela equação:

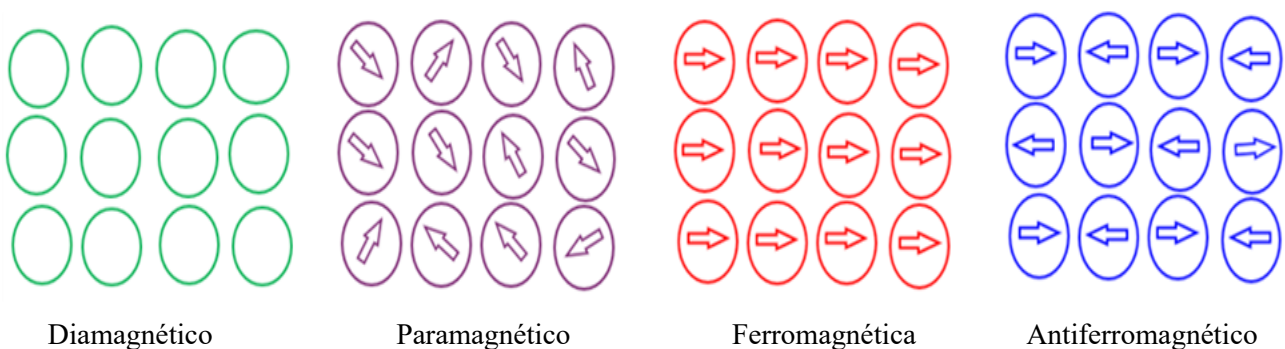
$$B = \mu_0 H + M \quad (2)$$

De modo geral, um material isotrópico adquire magnetização na presença de um campo magnético externo que pode ser definido como:

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

onde  $\chi$  representa a susceptibilidade magnética. Essa grandeza, é uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado e, assim, a partir do comportamento da susceptibilidade, é possível analisar como um sistema reage na presença do campo magnético aplicado. Em geral, a  $\chi$  é função do campo magnético e da temperatura.

O comportamento da susceptibilidade dá origem a uma classificação simplificada dos materiais em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos [30]. Na Figura 1 é apresentada a configuração dos momentos magnéticos associados a esse padrão específico de comportamento magnético.



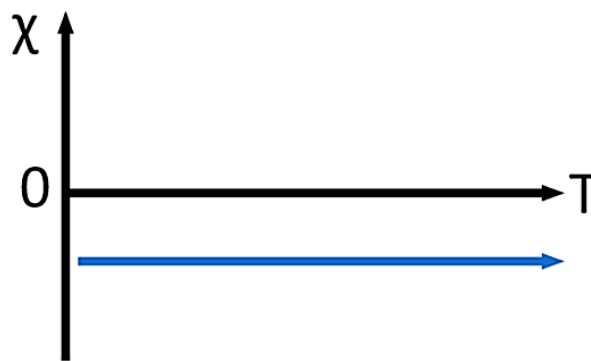
**Figura 2.1** – Ilustração do alinhamento dos momentos magnéticos para alguns tipos de comportamento magnético na ausência de campo magnético externo. **Fonte:** Autor.

Em materiais diamagnéticos, a ausência de momentos magnéticos é atribuída ao

preenchimento completo das camadas eletrônicas. Já nos materiais paramagnéticos, os momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente, resultando em magnetização nula. Por outro lado, nos materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos adjacentes alinham-se paralelamente, enquanto nos antiferromagnéticos, esse alinhamento é antiparalelo. A próxima seção abordará as principais características dessas quatro categorias de comportamentos magnéticos.

### 2.1.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo surge nos materiais como resultado de camadas eletrônicas totalmente preenchidas e é observado em todos os materiais da natureza. Contudo, quando sujeitos à influência de um campo magnético externo ou de sua variação, os materiais diamagnéticos se magnetizam na direção oposta ao campo. Esta resposta magnética resulta da aplicação da Lei de Lenz, visto que o campo magnético induzido nos átomos é contrário ao campo magnético externo. Como resultado, observa-se uma susceptibilidade magnética negativa, que independe da temperatura, conforme ilustrado na Figura 2. Esse tipo de magnetismo apresenta intensidade fraca, por isso, muitas vezes, sua presença não é notada em medidas diretas, pois qualquer outro tipo de interação magnética presente no material tende a camuflar seu efeito <sup>[31]</sup>.



**Figura 2.2** – Susceptibilidade magnética em função da temperatura para materiais diamagnéticos. **Fonte:** Referência <sup>[29]</sup>.

A susceptibilidade diamagnética pode ser determinada por meio da seguinte expressão <sup>[25]</sup>:

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

Em que  $\langle r^2 \rangle$  representa o raio da órbita do elétron, N é o número de átomos no volume,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo,  $e$  é a carga do elétron, Z é o número atômico, e  $m_e$  é a massa do elemento. O comportamento diamagnético só se mantém enquanto se aplica o campo magnético.

### 2.1.2 Paramagnetismo

Existem materiais que, na ausência de um campo magnético, não exibem magnetização espontânea. Contudo, esses materiais se magnetizam na direção do campo magnético externo aplicado. Possuindo susceptibilidade magnética positiva, são classificados como materiais paramagnéticos. Nos materiais paramagnéticos, os átomos possuem momentos magnéticos que interagem minimamente entre si, devido à fraca interação entre eles. Na ausência de um campo magnético externo, esses momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente. Entretanto, sob a influência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos tendem a alinhar-se na direção desse campo, minimizando a energia interna, o que resulta em magnetização positiva. Com o aumento da temperatura, essa orientação dos momentos magnéticos é dificultada pela agitação térmica, o que resulta na diminuição da susceptibilidade magnética [25].

A Lei de Curie descreve o comportamento de materiais puramente paramagnéticos em toda a faixa de temperatura. Essa lei estabelece que a susceptibilidade paramagnética ( $\chi_p$ ) varia proporcionalmente com a constante de Curie (C) e inversamente com a temperatura (T), expressa pela relação:

$$\chi_P = \frac{c}{T} \quad (5)$$

A tendência ao alinhamento contrapõe-se à agitação térmica, resultando na diminuição da susceptibilidade paramagnética ( $\chi_p$ ) com o aumento da temperatura, conforme ilustrado na Figura 2.3. Em materiais magnéticos sólidos, a Lei de Curie pode ser expressa da seguinte forma:

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

onde  $N$  representa o número de elementos magnéticos;  $\mu_B$  é o magneton de Bohr;  $k_B$  é a constante de Boltzmann, e  $p$  é o número efetivo do magneton de Bohr, definido como:

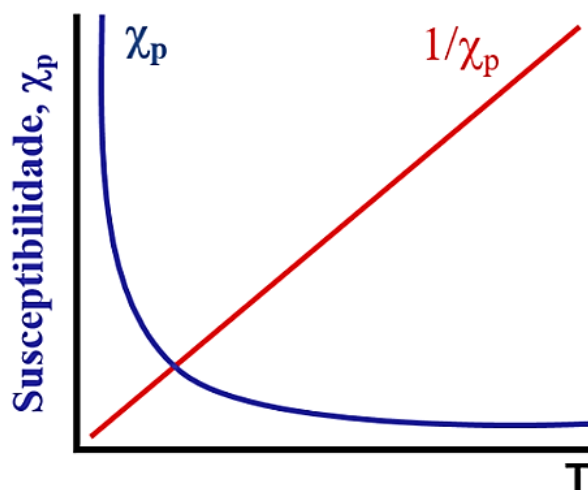
$$p = g_J [J(J + 1)]^{1/2}, \quad (7)$$

onde  $J$  representa o momento angular total do elemento magnético. O termo  $g_J$  é denominado fator de Landé, definido pela expressão:

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

onde  $S$  é o spin e  $L$  o momento angular orbital.

Ao traçar o gráfico do inverso da susceptibilidade,  $\chi^{-1}$ , em função da temperatura, é possível observar uma reta com um coeficiente angular  $C^{-1}$ , passando pela origem, conforme demonstrado na Figura 2.3.



**Figura 2.3** – Susceptibilidade magnética e sua recíproca,  $\chi$  e  $\chi^{-1}$ , 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 [29].

A partir do coeficiente angular  $C^{-1}$ , obtido por meio do ajuste linear do inverso da susceptibilidade magnética, torna-se viável calcular o momento magnético efetivo de materiais magnéticos no estado paramagnético, onde:

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

A Lei de Curie para o paramagnetismo fundamenta-se na premissa de que os momentos magnéticos individuais não interagem entre si na ausência do campo magnético. Contudo, há situações em que a Lei de Curie não se aplica devido às interações entre os momentos magnéticos. Portanto, faz-se necessário adotar uma expressão mais abrangente para a susceptibilidade magnética, conhecida como a Lei de Curie-Weiss, que será brevemente descrita na próxima subseção.

### 2.1.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Na subseção anterior, pressupomos que os momentos magnéticos não interagem entre si. No entanto, em certos casos, as interações entre esses momentos induzem comportamentos distintos do paramagnetismo, como nos materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

Os materiais ferromagnéticos exibem magnetização espontânea não nula na ausência de campo magnético externo, devido à forte interação entre os momentos magnéticos vizinhos, que os mantém alinhados paralelamente abaixo de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie ( $T_C$ ) [27]. Acima dessa temperatura ( $T > T_C$ ), a agitação térmica é suficiente para desfazer o alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos, tornando o material paramagnético.

Para os materiais antiferromagnéticos, o sistema pode ser concebido como uma rede ramificada em duas partes, em que os momentos magnéticos de cada subrede estão orientados em sentidos opostos, resultando em magnetização nula na ausência de campo magnético. Nesses sistemas, denomina-se temperatura de ordenamento a temperatura de Néel ( $T_N$ ), que separa a fase paramagnética ( $T > T_N$ ) da fase antiferromagnética ( $T < T_N$ ) [32].

Para sistemas magnéticos ordenados, um campo magnético interno é gerado no

material e deve ser considerado ao quantificar a magnetização. Uma abordagem simples para levar em conta esse campo magnético é a Teoria de Campo Médio (TCM), desenvolvida por P. Weiss, que postula a existência de um campo magnético interno ( $H_{int}$ ) proporcional à magnetização [32],

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

Na teoria TCM, a interação entre cada momento magnético e seus vizinhos é substituída por um campo médio de origem "molecular", representado por  $\lambda M$ , adicionado ao campo magnético externo aplicado, onde  $\lambda$  é o parâmetro de troca na aproximação de campo médio. Nesse contexto, na fase magnética desordenada, ou seja, no estado paramagnético, é possível substituir o campo magnético externo por um campo total, que corresponde à soma do campo externo ( $H_{ext}$ ) ao campo médio:

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

Reescrevendo a equação 11 temos:

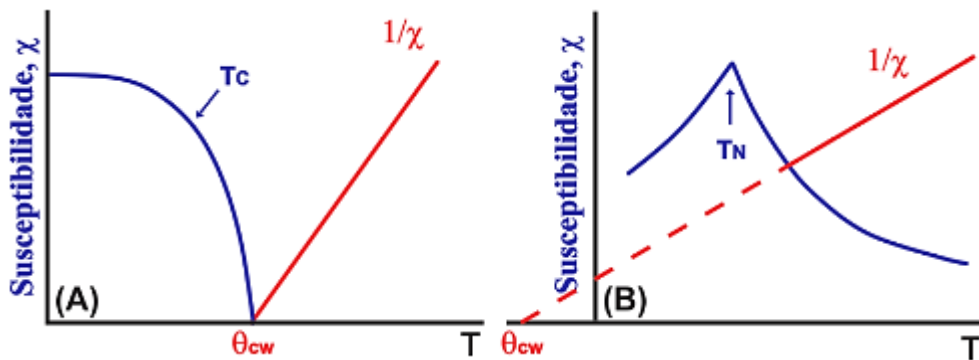
$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda \chi_p} = \chi. \quad (12)$$

A partir da Lei de Curie, representada pela Equação (5), deduzimos a expressão:

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

Na Equação (13),  $\theta_{CW} = \lambda \chi_p C$  representa a temperatura de Curie-Weiss. Esta equação é reconhecida como a Lei de Curie-Weiss, que descreve o comportamento de materiais magnéticos com momentos magnéticos interagentes no estado paramagnético. Quando  $\theta_{CW} = 0$  a Equação (13) se reduz à Equação (5), equivalente à Lei de Curie, que descreve o comportamento de materiais paramagnéticos [31].

As Figuras 2.4 (a) e (b) ilustram o comportamento da susceptibilidade magnética,  $\chi$ , e do inverso da susceptibilidade,  $\chi^{-1}$ , em relação à temperatura, para materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, respectivamente. A temperatura de Curie-Weiss pode ser determinada pelo coeficiente linear do gráfico de  $\chi^{-1}$  em função da temperatura. A interseção da reta com o eixo das abscissas não ocorre na origem, como no paramagnetismo, mas sim em  $\theta_{CW}$  [32]. Materiais que apresentam interações ferromagnéticas possuem temperatura de Curie-Weiss positiva ( $\theta_{CW} > 0$ ). No entanto, em materiais com interação antiferromagnética, a temperatura de Curie-Weiss é negativa ( $\theta_{CW} < 0$ ).



**Figura 2.4** – Susceptibilidade magnética, representada pela curva azul, e inverso da susceptibilidade magnética, representado pela curva em vermelho, de materiais (a) ferromagnéticos e (b) antiferromagnéticos, respectivamente. **Fonte:** Referência [31].

Frequentemente, a curva experimental do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura apresenta uma curvatura e não pode ser simplesmente ajustada pela Lei de Curie-Weiss, expressa pela Equação (13). Em tais situações, é comum, especialmente no caso de compostos intermetálicos com lantanídeos, realizar o ajuste da curva da susceptibilidade magnética na região paramagnética utilizando a Lei de Curie-Weiss modificada, cuja expressão é dada por:

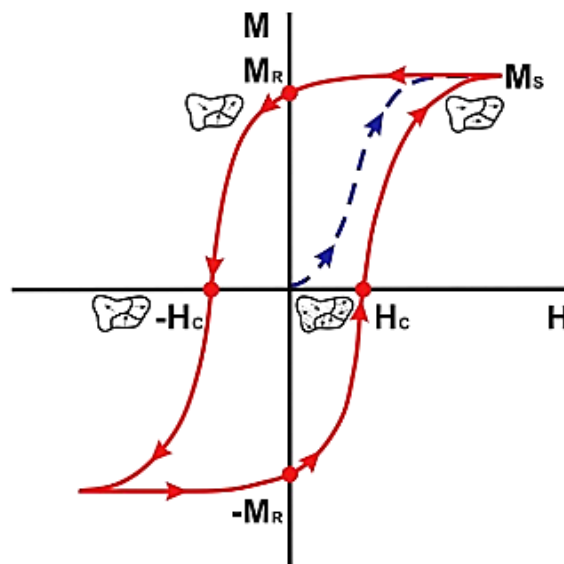
$$\chi = \chi + \chi_0 = \frac{c}{T - \theta_{CW}} + \chi_0, \quad (14)$$

onde  $\chi_0$  é um termo independente da temperatura que representa as contribuições paramagnética e diamagnética, provenientes dos elétrons de condução.

Geralmente, materiais com ordenamento ferromagnético retêm parte do

magnetismo adquirido após serem expostos a um campo magnético; ou seja, na ausência desse campo, permanecem magnetizados. Isso ocorre porque a microestrutura desses materiais é composta por domínios magnéticos, regiões nas quais os momentos magnéticos estão orientados na mesma direção. Cada domínio magnético apresenta uma magnetização líquida. Contudo, na ausência de um campo magnético externo, a orientação aleatória dos domínios magnéticos resulta em magnetização aparente nula, e o material é considerado desmagnetizado.

Quando um material ferromagnético desmagnetizado é submetido a uma variação no campo magnético, a distribuição dos domínios é alterada. Os domínios tendem a se alinhar na direção do campo aplicado, o que resulta na magnetização do material [29]. A Figura 2.5 apresenta uma curva que caracteriza um ciclo de magnetização-desmagnetização de um material ferromagnético, conhecida como curva de histerese.



**Figura 2.5** – 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, em que  $H_C$  é o campo coercivo,  $M_R$  a magnetização remanente e  $M_S$  a magnetização de saturação. **Fonte:** Referência [31].

Na imagem anterior, o material, inicialmente desmagnetizado, ao ser exposto a um campo magnético externo, se magnetiza, o que inclui rotação e alterações na estrutura dos domínios, inicialmente orientados aleatoriamente. Quando todos os domínios e

momentos magnéticos se alinham na mesma direção do campo magnético externo, atinge-se a magnetização de saturação,  $M_S$ . Reduzindo o campo a partir desse valor máximo, a magnetização diminui lentamente até atingir um valor remanescente em campo nulo, conhecido como magnetização remanescente,  $M_R$ . Invertendo a direção do campo magnético, a magnetização será anulada em um determinado valor do campo magnético, chamado de campo coercitivo ( $H_C$ ). Reduzindo ainda mais o campo magnético, retorna-se a uma região de saturação, com spins alinhados na direção oposta (magnetização negativa). Então, quando o campo é novamente aumentado, completa-se o ciclo, denominado ciclo de histerese [29].

Quando a curva de magnetização não atinge a saturação, utiliza-se uma "lei de aproximação à magnetização de saturação" para calcular o momento magnético de saturação [32]. Esta lei, válida para altos campos magnéticos e magnetização próxima da saturação, pode ser expressa como:

$$M = M_S \left( 1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + x_0 H. \quad (15)$$

Na equação acima,  $M_S$  representa a magnetização de saturação. O termo  $a$  é conhecido como dureza magnética, decorrente do estresse local causado por defeitos cristalinos. O termo  $b$  representa as contribuições da anisotropia magnetocristalina. O termo  $x_0 H$  indica o aumento do campo induzido durante a magnetização espontânea dos domínios. Este termo é geralmente pequeno em temperaturas abaixo da temperatura de Curie e, muitas vezes, pode ser negligenciado [30].

O ciclo de histerese fornece informações sobre a propriedade magnética intrínseca, a magnetização de saturação, e duas propriedades extrínsecas, a magnetização remanescente e o campo coercivo. Estas últimas dependem de vários fatores externos, incluindo a forma da amostra, aspereza da superfície, defeitos microscópicos e os tratamentos térmicos aos quais o material foi submetido.

## ***2.2 Magnetismo dos Elementos Terras Raras***

Os terras raras formam um grupo de elementos da tabela periódica constituído pelo Escândio ( $Z = 21$ ), Ítrio ( $Z = 39$ ) e pela série dos Lantanídeos (elementos com número atômico  $Z$  entre 58 (Cério, Ce) e 71 (Lutécio, Lu)). O termo “terras raras” teve

origem no fato de que esses elementos foram originalmente descobertos na forma de óxidos, recebendo então a nomenclatura de “terras”. Por apresentarem propriedades físicas e químicas muito semelhantes e por serem de difícil separação, foram considerados raros.

Os elementos dessa série caracterizam-se pela presença de elétrons 4f. Os lantanídeos têm sua configuração eletrônica expressa através da configuração eletrônica do Xenônio (Xe), com a presença de N elétrons f, a saber:  $[\text{Xe}]4f^N6s^2$  ou  $[\text{Xe}]4f^N5d^16s^2$ , em que N varia de 1 a 14 conforme o aumento do número atômico (Z) na série dos lantanídeos.

Os elétrons das camadas 5d e 6s blindam os orbitais 4f, resultando em um efeito de blindagem que impede a sobreposição das funções de onda entre átomos adjacentes. Nesse contexto, a camada 4f pode ser retratada como a de um átomo livre. E, ainda, os elétrons externos apresentam a mesma configuração eletrônica em todos os elementos, conferindo propriedades químicas semelhantes. Contudo, as propriedades físicas são significativamente alteradas devido ao preenchimento dos orbitais f. A maioria dos compostos metálicos que são formados por lantanídeos apresenta 3 elétrons na banda de condução e, por isso, a configuração mais comum para os íons terras raras numa matriz metálica é a configuração trivalente  $R^{3+}$ , à exceção do caso de Yb e Eu, que podem também apresentar configuração divalente e o Ce que pode apresentar também a configuração  $Ce^{4+}$ . O estado fundamental do íon trivalente isolado é dado pelas Regras de Hund, que estabelecem:

- I. O spin total **S** tem o valor máximo consistente com o princípio de exclusão de Pauli;
- II. O momento angular orbital **L** tem seu valor máximo consistente com a primeira regra e com o princípio de Pauli;
- III. O momento angular total (**J**) pode assumir o valor:  $\mathbf{J} = |\mathbf{L}-\mathbf{S}|$ , quando a camada estiver preenchida com menos da metade dos elétrons e  $\mathbf{J} = |\mathbf{L}+\mathbf{S}|$ , quando a camada estiver preenchida com mais da metade dos elétrons.

Se a subcamada estiver ocupada precisamente com metade dos elétrons, as duas primeiras regras conduzem a  $L = 0$  e, conseqüentemente, a  $J = S$ . A Tabela 2.1 mostra, para cada elemento das terras raras, sua configuração eletrônica básica e a representação do estado fundamental obtida por meio das regras de Hund.

**Quadro 2.1** – Configuração eletrônica dos lantanídeos e a representação do estado fundamental, determinados pelas regras de Hund.

Z	Elemento	Símbolo	Configuração					
			Eltrônica Básica (3+)	L	S	J	g	$\mu = g\sqrt{J(J+1)}$
57	Lantânio	La <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>	0	0	0	-	0
58	Cério	Ce <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>	3	1/2	5/2	6/7	2.54
59	Praseodímio	Pr <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>	5	1	4	4/5	3.58
60	Neodímio	Nd <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>	6	3/2	9/2	8/11	3.52
61	Promécio	Pm <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>	6	2	4	3/5	2.68
62	Samário	Sm <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>	5	5/2	5/2	2/7	0.85
63	Európio	Eu <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>	3	3	3	-	0
64	Gadolínio	Gd <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	0	7/2	7/2	2	7.94
65	Térbio	Tb <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>	3	3	6	3/2	9.72
66	Disprósio	Dy <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>	5	5/2	15/2	4/3	10.65
67	Hólmio	Ho <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>	6	2	8	5/4	10.61
68	Érbio	Er <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>	6	3/2	15/2	6/5	9.58
69	Tulio	Tm <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>	5	1	6	7/6	7.56
70	Itérbio	Yb <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	3	1/2	7/2	8/7	5.53
71	Lútécio	Lu <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>	0	0	0	-	0

**Fonte:** Adaptado da referência [33].

As quatro interações predominantes nos íons terras raras livres, listadas em ordem decrescente de magnitude, são as seguintes:

1. Interação Coulombiana entre elétrons vizinhos e com o núcleo;
2. Interação Spin-órbita;
3. Interação Hiperfina nuclear;
4. Interação Quadrupolar.

As duas primeiras interações são as mais fortes, e o hamiltoniano para o íon livre, decorrente destas interações, pode ser expresso da seguinte maneira:

$$H = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} \left( \sum_{k < j} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \frac{e^2}{2m_e c^2 R^3} L. \quad (16)$$

O primeiro termo refere-se à energia cinética dos elétrons, o segundo à interação Coulombiana entre os elétrons entre si e com o núcleo, e o terceiro à 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**.

As interações hiperfinas são as 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 em duas partes. Por um lado, tem-se uma interação de troca quadrupolar decorrente de um acoplamento biquadrático entre os spins. A principal razão para este tipo de acoplamento são as interações indiretas colombianas e as interações de troca, nas quais elétrons de condução com caráter d são dominantes. Por outro lado, a rede cristalina está frequentemente acoplada aos quadrupolos da camada 4f. Essa interação magnetoelástica é observada em muitos compostos com terras raras, e levam a distorções macroscópicas da rede cristalina [24].

### 2.3 Campo Elétrico Cristalino

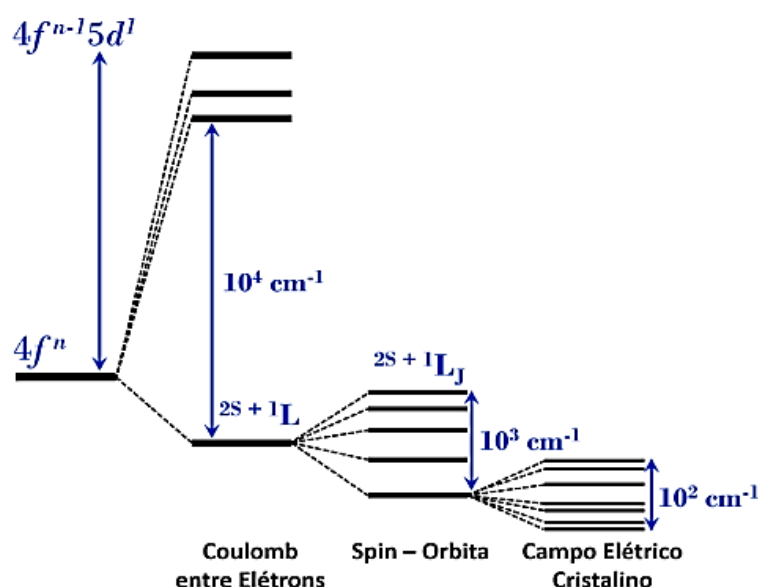
O Campo Elétrico Cristalino (CEC) é definido como um potencial eletrostático experimentado pelos íons magnéticos devido à presença de seus íons vizinhos. Nos compostos em que o magnetismo é gerado pelos elétrons 4f, a interação destes com as cargas dos íons vizinhos, devido ao CEC, é tratada como uma interação de carga pontual [34]. Para uma modelagem teórica do CEC, duas hipóteses são cruciais: a primeira pressupõe que os íons de terras raras estão bem localizados no interior da camada 4f, e a segunda assume que o efeito é puramente eletrostático [35].

Os momentos magnéticos dos íons de terras raras sofrem a influência de um potencial eletrostático, originado pela distribuição das cargas circundantes. A Hamiltoniana do CEC descreve a interação eletrostática da distribuição das cargas 4f com o campo eletrostático esférico resultante de seu entorno, podendo ser expressa como [35]:

$$H_{CC} = - |e| \sum_i V_{CC}(\vec{r}_i) \quad (17)$$

em que  $|e|$  é o valor absoluto da carga do elétron e  $V_{CC}(r_i)$  é formalmente descrito como um potencial eletrostático entre o  $i$ -ésimo elétron  $4f$  e os ligantes vizinhos. Neste contexto, a somatória é realizada sobre todos os elétrons  $4f$ .

A ação de  $H_{CC}$  sobre o multipletto fundamental do íon magnético, com momento angular total  $J$ , abre degenerescência em  $2J + 1$  níveis de energia, os quais são chamados de níveis de campo cristalino e encontram-se separados por deltas de campo cristalino<sup>[34]</sup>. Além disso, os parâmetros físicos do material, tais como entropia, calor específico de campo cristalino, e magnetização, sofrem influência direta dos níveis de energia de campo cristalino. A Figura 2.6 mostra uma representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia do estado  $4f^n$  devido a interações Coulombianas, Spin orbita e de Campo Cristalino.



**Figura 2.6** - Representação do desdobramento dos níveis de energia. **Fonte:** Referência<sup>[34]</sup>.

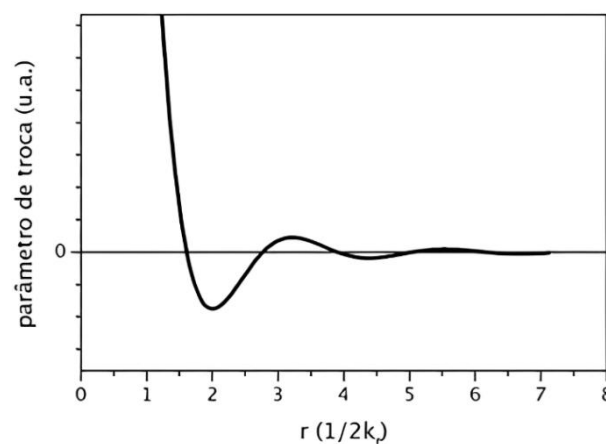
A investigação dos efeitos induzidos pelo CEC nos íons de terras raras é essencial para a análise do comportamento magnético dos compostos intermetálicos, uma vez que as propriedades magnéticas desses sólidos estão intrinsecamente associadas aos comportamentos específicos desses íons.

## 2.4 Interação RKKY

Nos compostos intermetálicos que contêm íons de terras raras, a interação magnética predominante entre os momentos magnéticos é mediada pelos elétrons de condução. Isso ocorre devido à pequena interação direta entre os momentos magnéticos vizinhos, uma vez que os momentos dos íons de terras raras estão associados aos elétrons da camada 4f, localizados no interior do íon. Esse mecanismo indireto de interação é conhecido como interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) e possibilita uma forte interação de troca de longo alcance, observável em alguns metais e ligas a temperaturas de até 300 K. A interação RKKY é caracterizada por um comportamento oscilatório e atua em distâncias consideráveis, podendo induzir diversos tipos de ordenamento [36-38].

A interação RKKY acopla indiretamente os momentos magnéticos por meio da polarização dos elétrons de condução. A presença de momentos magnéticos localizados em meio a um mar de elétrons de condução polariza o spin desses elétrons, afetando os momentos magnéticos dos íons magnéticos vizinhos e gerando um acoplamento indireto. Portanto, a intensidade dessa interação depende da densidade dos elétrons de condução.

A Figura 2.7 ilustra uma curva característica do parâmetro de troca no modelo de RKKY em função da distância ( $r$ ) entre dois íons magnéticos. A natureza oscilatória dessa interação contribui para os diferentes cenários observados nos metais: ferromagnetismo (troca positiva), antiferromagnetismo (troca negativa) e paramagnetismo (troca nula). De fato, em sistemas reais em que outras interações devem ser consideradas, o paramagnetismo pode ocorrer para valores do parâmetro de troca diferente de zero.



**Figura 2.7-** Dependência do parâmetro de troca com a distância  $r$  entre dois íons localizados, sendo  $k_f$  o vetor de onda de Fermi. **Fonte:** Referência [27].

## **2.5 Efeito Magnetocalórico**

O (EMC) é um fenômeno magnetotérmico que se manifesta através de alterações na entropia isotérmica e na temperatura adiabática, induzidas pela aplicação ou remoção de um campo magnético externo [39]. Este fenômeno serve como base para a tecnologia de refrigeração magnética, uma abordagem melhor do ponto de vista ecológico que tem sido considerada como uma alternativa à tecnologia convencional de compressão/expansão de gás. Conseqüentemente, uma série de esforços tem sido direcionada para a identificação de materiais magnéticos com características apropriadas, tais como elevado momento magnético efetivo e presença de transições magnéticas/estruturais, além de apresentarem mínimas perdas por histerese térmicas ou magnética. Esses materiais são almejados não somente para aplicações de resfriamento próximo à temperatura ambiente, mas também para processos de liquefação de gases como hidrogênio e hélio [40,41].

### **2.5.1 Descrição Termodinâmica do Efeito Magnetocalórico**

O efeito magnetocalórico (EMC) é caracterizado como uma propriedade intrínseca dos materiais magnéticos. Pode ser definido como uma redução de entropia do material, com conseqüente elevação de sua temperatura, quando este é submetido a um campo magnético externo [42].

De forma quantitativa, o EMC pode ser visualizado a partir de duas perspectivas, sendo elas pela variação isotérmica de entropia e variação adiabática de temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ). As grandezas que caracterizam o EMC podem ser obtidas tanto de forma direta como indireta. Para determinar esses parâmetros indiretamente, é necessário analisar alguns conceitos da termodinâmica. Vale ressaltar que o fenômeno magnetocalórico é um resultado direto da descrição da primeira e da segunda lei da termodinâmica [43], semelhante a outras propriedades, como o efeito barocalórico [44].

O EMC pode ser entendido a partir de uma descrição termodinâmica baseada em três parâmetros: Energia livre de Helmholtz (F), energia interna do sistema (U) e pela energia livre de Gibbs (G) [45,46]. Visando uma utilização coerente dos fatores citados, é necessário que as energias descritas possuam características magnéticas. Considerando que os parâmetros indicados possuem o pré-requisito citado anteriormente, a energia

interna poderá ser escrita em função de grandezas, como a magnetização ( $M$ ), entropia ( $S$ ) e volume como segue:

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

Considerando a primeira lei da termodinâmica, a variação infinitesimal da energia interna ( $U$ ), é dada por:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (19)$$

sendo,  $\delta Q$  e  $\delta W$  a diferença infinitesimal de calor trocado e trabalho, respectivamente. Considere que a variação do calor na forma infinitesimal é dada por:

$$\delta Q = TdS \quad (20)$$

sendo  $dS$  o valor infinitesimal para a entropia.

Considerando também que a  $\delta W$  envolve valores infinitesimais do trabalho mecânico e do trabalho magnético, temos:

$$\delta W = pdV + MdH \quad (21)$$

Ao substituir as equações (20) e (21) na equação (19) obtém-se o seguinte:

$$dU = TdS - pdV - MdH. \quad (22)$$

Com isso, na equação (22), obtemos a variação infinitesimal da energia interna. As energias livres de Helmholtz e Gibbs são apresentadas respectivamente nas equações (23) e (24):

$$F = U - TS \quad (23)$$

$$G = U - TS + pV \quad (24)$$

onde  $U$  é a energia interna,  $T$  é a temperatura absoluta,  $S$  é a entropia total,  $V$  é o volume

e  $p$  é a pressão aplicada.

Reescrevendo a equação (23) na forma diferencial e aplicando em (22), tem-se o seguinte:

$$dF = -SdT - pdV - MdH \quad (25)$$

No qual obtêm-se as equações de estado para  $S$ ,  $p$  e  $M$ , na forma:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H,V} \quad (26)$$

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

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V,T} \quad (28)$$

Fazendo o mesmo processo para a equação (24) e substituindo na equação (22) na forma diferencial, temos:

$$dG = Vdp - SdT - MdH . \quad (29)$$

Semelhantemente, a equação (29) revela as seguintes informações de estados:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H} \quad (30)$$

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

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

A partir das equações de estado é possível obter as seguintes relações:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H} \quad (33)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}. \quad (34)$$

Considerando a entropia do sistema como dependente da temperatura, pressão e campo magnético externo, ou seja,  $S=S(T, p, H)$ , e tomando-se sua diferencial total temos:

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

Substituindo-se as relações (33) e (34), reescrevemos  $dS$  como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{T,p} dH \quad (36)$$

Os procedimentos experimentais para se determinar a variação de entropia são realizados sob pressão constante ( $dP=0$ ), desta forma a equação (36) se reduz a:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \quad (37)$$

Se considerar o processo isotérmico, ou seja,  $dT = 0$ , então a equação (37) pode ser expressa como:

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

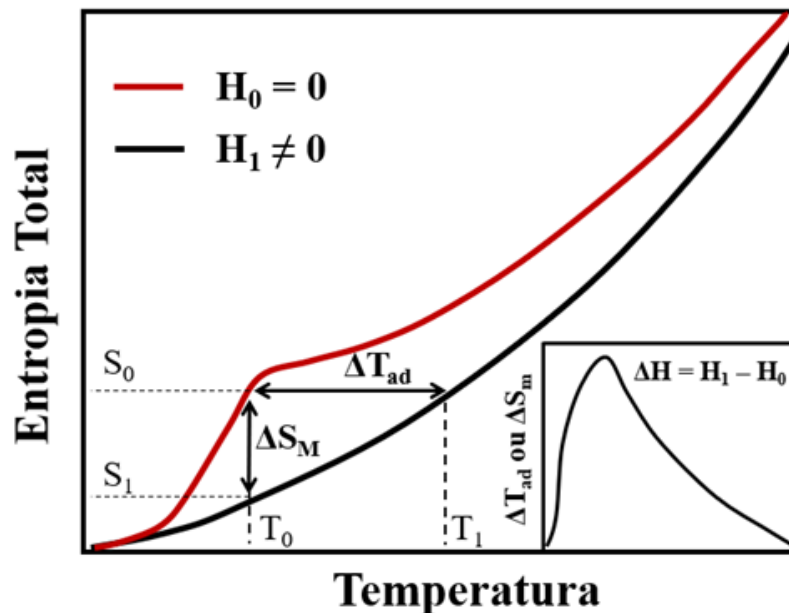
Integrando a equação (39) de  $H_0$  (campo magnético inicial) até  $H_1$  (campo magnético final), obtemos a variação da entropia magnética na forma:

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_M(H, T) = S(H_1, T) - S(H_0, T) = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH \quad (39)$$

Do ponto de vista experimental, pode-se obter a entropia de um sistema através de dados de calor específico em um campo externo constante na forma:

$$S(T)_H = \int_0^T \frac{c_H(T)}{T} dT \quad (40)$$

A partir das curvas de entropia pode-se determinar as grandezas  $\Delta S_M$  e  $\Delta T_{ad}$  como mostrado na Figura 2.8, onde pode-se observar de forma genérica duas curvas de entropia total em função da temperatura para os campos magnéticos  $H_0 = 0$  (em vermelho) e  $H_1 \neq 0$  (em preto). Quando o campo é aplicado de forma adiabática e reversível, a entropia total do sistema permanece constante, de modo que o efeito magnetocalórico se manifesta como variação da temperatura adiabática ( $\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$ ). Isto é observado como a diferença isoentrópica entre as curvas  $S(T)_H$ , conforme indicado pela seta horizontal da Figura 2.8. Se o campo é aplicado de forma isotérmica, o EMC é obtido como a variação isotérmica da entropia magnética ( $\Delta S_M = S_1 - S_0$ ), representada pela seta vertical na Figura 2.8.



**Figura 2.8** - Diagrama representativo da entropia versus temperatura mostrando as grandezas que caracterizam o EMC sob dois campos magnéticos distintos. A seta vertical indica a variação isotérmica da entropia e a seta horizontal mostra a variação adiabática da temperatura. No detalhe, é mostrada uma curva típica de  $\Delta S_M$  ou de  $\Delta T_{ad}$  de um material ferromagnético. **Fonte:** adaptado da referência [39]

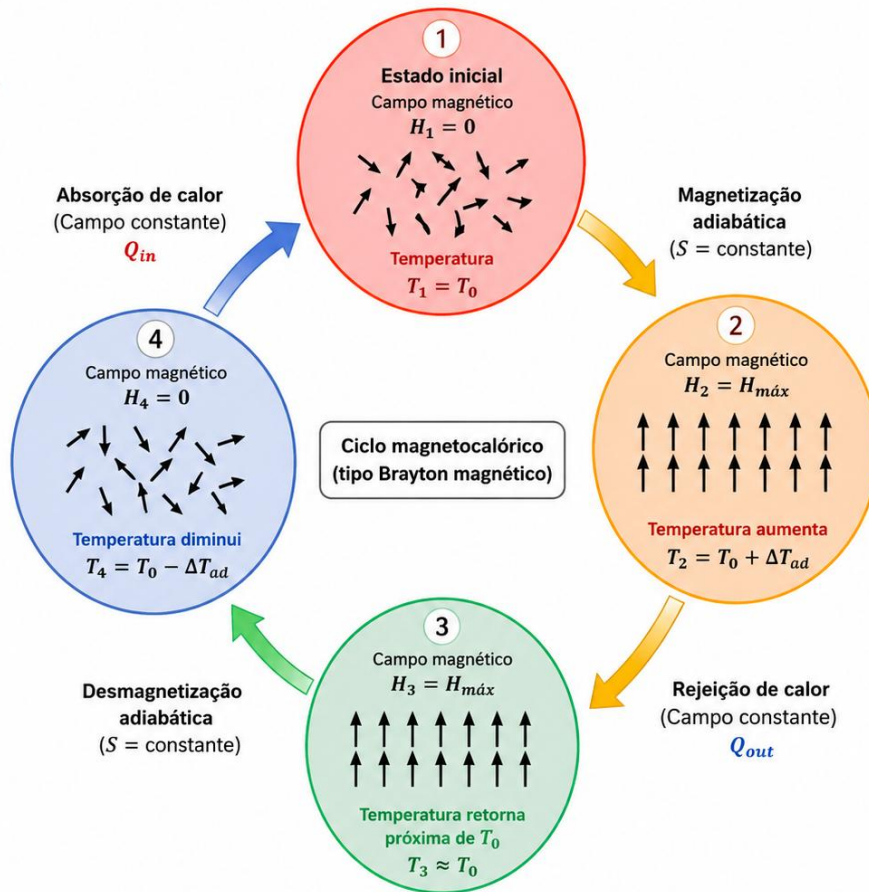
### 2.5.2 Refrigeração Magnética

As tecnologias de refrigeração baseiam-se em sistemas que dependem da temperatura e de um parâmetro de controle externo. Nos refrigeradores convencionais,

esse parâmetro é a pressão, enquanto, na refrigeração magnética, é o campo magnético. Um ciclo típico para a refrigeração convencional inclui quatro processos: i-compressão isentrópica (entropia constante) do fluido refrigerante, ii- remoção de calor a pressão constante, iii- expansão isoentálpica resultando em uma combinação de líquido e gás a temperatura e pressão inferiores e iv- a mistura líquido-vapor fria desloca-se então através da serpentina do evaporador e evapora-se completamente, arrefecendo o ar que a atravessa, o qual é impulsionado através da serpentina por um ventilador. O vapor refrigerante resultante retorna ao compressor para completar o ciclo termodinâmico.

Na refrigeração magnética, a compressão é substituída pela magnetização adiabática, a extração de calor é realizada em campo magnético constante, e a expansão é substituída pela desmagnetização adiabática. A Figura 2.9 ilustra um ciclo simples de refrigeração magnética, no qual se observam os seguintes processos.

1. Magnetização Adiabática ( $P_1 \rightarrow P_2$ ): Neste processo adiabático, um campo magnético é aplicado ao material refrigerante. Os momentos magnéticos se alinham, resultando na diminuição da entropia magnética e, conseqüentemente, no aquecimento do material;
2. Retirada do calor sob um campo constante ( $P_2 \rightarrow P_3$ ): O calor gerado durante o processo é removido para o ambiente por meio de um fluido, como água ou gás, enquanto o campo magnético permanece constante;
3. Desmagnetização Adiabática ( $P_3 \rightarrow P_4$ ): Após o material magnetocalórico ser adequadamente resfriado pelo fluido, o campo magnético é retirado de forma adiabática. Isso faz com que a orientação dos momentos magnéticos se torne aleatória, aumentando a entropia magnética e reduzindo a temperatura;
4. Absorção de calor ( $P_4 \rightarrow P_1$ ): Nesta etapa, o material é colocado em contato com o reservatório a ser resfriado. Uma vez alcançado o equilíbrio térmico entre o reservatório e o material refrigerante, o ciclo reinicia.



**Figura 2.9** - Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética. A magnetização adiabática eleva a temperatura do material, seguida da rejeição de calor sob um campo magnético constante. A desmagnetização adiabática reduz a temperatura e a subsequente absorção de calor em campo nulo completa o ciclo. **Fonte:** própria autoria.

O poder de resfriamento relativo (RCP - *Relative Cooling Power*) é outra grandeza importante para os materiais magnetocalóricos. O RCP é uma grandeza quantitativa que relaciona a quantidade de calor que pode ser transferido de uma fonte quente para a fonte fria por um determinado material magnetocalórico em um ciclo termomagnético. O RCP pode ser obtido pela seguinte equação:

$$RCP = |-\Delta S_M^{max}| \delta T_{FWHM} \quad (41)$$

que corresponde ao produto do valor máximo do pico de variação de entropia ( $-\Delta S_M^{max}$ )

pela largura à meia altura do respectivo pico.

Os valores de RCP são tão relevantes na caracterização das propriedades magnetocalóricas dos materiais quanto os de  $\Delta S_M$ . Alguns materiais podem apresentar valores apreciáveis de  $\Delta S_M$  em uma faixa estreita de temperaturas, resultando em um pequeno intervalo de temperatura de operação, o que constitui uma limitação. Por outro lado, outros materiais podem exibir valores de  $\Delta S_M$  relativamente menores, porém, distribuídos em uma ampla faixa de temperaturas, proporcionando assim um grande intervalo de trabalho.

## 2.6 Compósitos com propriedades magnetocalóricas

Materiais compósitos são sistemas constituídos por dois ou mais materiais distintos que, quando combinados, formam estruturas com propriedades específicas e desempenho superior ao dos materiais individuais. Essa classe de materiais vem ganhando importância em uma variedade de aplicações industriais e tecnológicas, devido à capacidade de oferecer uma combinação de características distintas em um único material. A chave para o sucesso dos materiais compósitos reside na seleção cuidadosa dos materiais constituintes e na forma como são combinados.

Particularmente, os compósitos metálicos representam uma classe de materiais que têm ganhado importância crescente em uma variedade de aplicações industriais e tecnológicas. Estes materiais são formados por uma combinação de duas ou mais fases. Uma das principais vantagens dos materiais compósitos metálicos é a capacidade de personalizar suas propriedades por meio do controle preciso da composição e da microestrutura. Isso permite ajustar propriedades específicas, como as magnéticas, térmicas e elétricas. Tornando-os mais versáteis para determinadas aplicações. Desta forma, possuem capacidade de oferecer soluções sob medida para uma ampla variedade de desafios de engenharia.

O desenvolvimento de diferentes tipos de compósitos visando melhorar as propriedades magnetocalóricas tem sido proposto na literatura. Estes estudos utilizam por exemplo, compósitos estruturais como o caso de  $Fe_{78-x}Ce_xSi_4Nb_5B_{12}Cu_1$  ( $x=0, 1, 3, 5$  e  $10$ ) na qual fitas da liga com concentrações variadas de Ce foram intercaladas, obtendo um efeito magnetocalórico tipo “*table-like*” (na qual a variação de entropia magnética se mantém constante em uma ampla faixa de temperatura), ou seja  $-\Delta S_M = 2 \text{ J/kgK}$  em  $\Delta H = 50 \text{ kOe}$  em um intervalo de  $80 \text{ K}$ , resultando em um RCP  $\sim 370 \text{ J/kg}$ .<sup>[47]</sup> Outros estudos

utilizam a combinação de materiais como, por exemplo, a incorporação de  $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.8}$  em matriz polimérica de PMMA (Polimetilmetacrilato) reportada por F. M. Rigon e colaboradores [48] na qual obteve-se um material compósito sem influência do polímero nas propriedades magnéticas do  $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.8}$ . Sendo que o material apresentou EMC satisfatório com  $\Delta S_M \sim 7 \text{ J/kgK}$ . Por outro lado, uma melhora proeminente no EMC, próximo a temperatura ambiente, e a extensão da faixa de temperatura efetiva de refrigeração magnética foi obtida por Imamura e colaboradores [49] em um compósito formado pela liga Heusler  $Mn_{52.6}Ni_{30.5}Co_{7.8}Ti_{9.1}$  com substrato de polietileno (PET) tereftalato e revestimento de álcool polivinílico (PVA).

Outra abordagem envolve a adição de um metal dúctil como fase matriz para melhorar as propriedades de um material magnetocalórico. Por exemplo, Zhang e colaboradores [50] elaboraram compostos visando aumentar a condutividade térmica do material magnetocalórico. Neste estudo, eles prepararam compostos formados por  $LaFe_{11.6}Si_{1.4}Hy/Sn$  na fração 4:1 e com concentração de hidrogênio variável, obtidos por pressão a quente. Observando alta condutividade térmica  $\sim 7 \text{ W/mK}$  e uma variação de entropia de 10-13 J/kgK com campo magnético aplicado de 20 kOe. Já compostos de  $La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{11.8}Si_{1.2}/Cu$  foram sintetizados por prensagem a quente, com concentrações variadas de Cu [47]. Observou-se que a adição de cobre melhora a condutividade térmica dos compostos obtidos, compensando os efeitos da porosidade da liga pura, que a reduzem. Estes compostos apresentaram variações de entropia relativamente grandes, entre 5,75 e 7,19 J/kgK em 2 T, em torno de 249 K, além de boa condutividade térmica, variando entre 7,51 e 15,55 W/mK.

Porém, a abordagem de utilizar diferentes ligas metálicas, visando formar um material metálico multifásico com propriedades magnetotérmicas adequadas, tem sido pouco explorada. Uma das principais vantagens dos compostos metálicos em aplicações magnetocalóricas é a capacidade de ajustar suas propriedades magnéticas e térmicas. Ao ajustar a composição, microestrutura e parâmetros de processamento dos compostos, pode-se ajustar sua resposta magnetocalórica para corresponder a faixas de temperatura específicas e requisitos de resfriamento. Essa flexibilidade abre oportunidades para uma ampla gama de aplicações, desde refrigeradores domésticos até sistemas de refrigeração industrial entre outros.

## 2.7 Compostos intermetálicos RPtIn e RPt

Os compostos intermetálicos RPtIn (R = elemento de terras raras) <sup>[12]</sup> cristalizam na estrutura hexagonal do tipo ZrNiAl, exceto o EuPtIn que cristaliza na estrutura ortorrômbica do tipo TiNiSi. Estudos das propriedades magnéticas e de transporte destes compostos revelaram características físicas interessantes em vários membros desta família. Por exemplo, CePtIn e YbPtIn são sistemas Kondo densos com o coeficiente eletrônico  $\gamma$  do calor específico superior a 500 e 430 mJ/molK<sup>2</sup>, respectivamente, e não apresentam ordenamento magnético até 60 mK, o composto PrPtIn também não ordena até 1,7 K. Já TbPtIn e YbPtIn apresentam ordenamento antiferromagnético abaixo de 50 K e 3,4 K, respectivamente. Por outro lado, GdPtIn, DyPtIn, SmPtIn, HoPtIn e ErPtIn <sup>[11]</sup> ordenam ferromagneticamente em 89, 38, 25, 23 e 13 K, respectivamente.

Particularmente no caso dos compostos com R=Gd e Dy observaram-se valores reduzidos dos momentos efetivos e de saturação desses dois compostos. Enquanto para o composto com Dy, a discordância com os respectivos valores teóricos esperados para este composto poderia ser atribuída aos efeitos do campo elétrico cristalino, no composto com R=Gd este desvio ainda não é bem entendido <sup>[13]</sup>.

Os compostos RPt (R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm) cristalizam-se com a estrutura ortorrômbica tipo FeB. Esta estrutura é composta por prismas trigonais, onde os vértices são ocupados pelos terras raras e a Pt ocupa o centro do prisma. Estes compostos apresentam ordenamento ferromagnético devido a interação magnética indireta dos íons f dos terras raras, sendo que os estados 5d da platina estão totalmente ocupados e, portanto, não contribuem para o magnetismo. A temperatura de Curie varia entre 66 e 6 K, para R variando de Gd a Tm. Com exceção do composto com Gd, os demais apresentam alta anisotropia magnetocristalina na qual o potencial eletrostático de campo cristalino promove uma abertura total do multipletto fundamental do íon R, devido a estes estarem posicionados em sítios de baixa simetria no prisma <sup>[51]</sup>.

Particularmente, a temperatura de Curie é 66 K para o GdPt e 23 K para o DyPt. A presença de ordem magnética em temperatura próxima aos dos compostos GdPtIn e DyPtIn, fazem destes bons candidatos para formarem compostos metálicos combinando-se ligas de ambas as fases RPtIn e RPt com R=Gd e Dy.

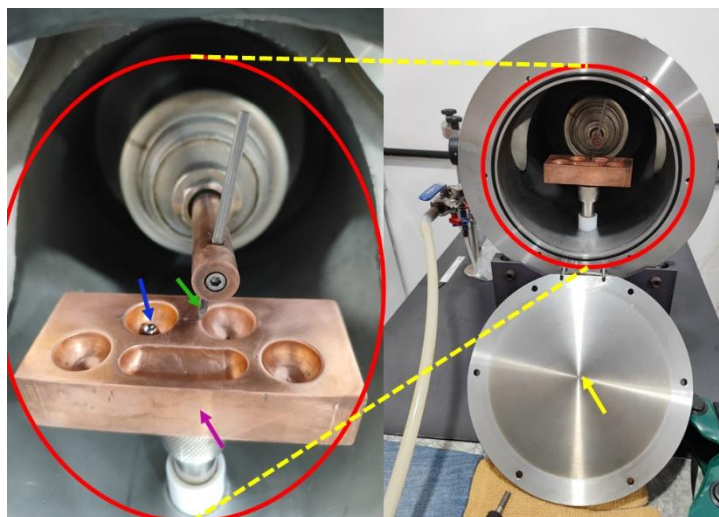
### 3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo destina-se à discussão da metodologia empregada na preparação das amostras e das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de suas propriedades físicas. A caracterização estrutural foi realizada usando a técnica de Difração de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. As propriedades magnéticas e magnetocalóricas foram avaliadas por meio de medidas de magnetização e de calor específico.

#### 3.1 Preparação das Amostras

O processo de preparação das amostras policristalinas dos compósitos R-Pt-In (R = Dy e Gd) foi conduzido no Laboratório de Materiais Metálicos (LMM), do PPGCM-UFMA, por meio de fusão em forno a arco voltaico. Inicialmente, realizaram-se os cálculos estequiométricos, determinando as massas de cada elemento constituinte do material em massa atômica, todos com grau de pureza superior a 99,9%. Em seguida, essas massas foram medidas em uma balança analítica de alta precisão, com cinco casas decimais, posteriormente o material é levado ao forno a arco.

Para evitar desvios na estequiometria decorrentes da evaporação, adotou-se a disposição dos elementos de acordo com seus pontos de fusão, posicionando o de menor ponto de fusão na parte inferior e o de maior ponto de fusão na parte superior. O forno a arco voltaico utilizado na fusão das amostras é ilustrado na Figura 3.1. Este equipamento é composto por uma câmara de fusão, que inclui um cadinho de cobre (indicado pela seta rosa), refrigerado em água, para o depósito dos elementos a serem fundidos, e um eletrodo móvel de tungstênio (indicado pela seta verde) para a abertura do arco durante a fusão. Uma tampa de aço (seta amarela) permite o fechamento hermético do sistema.



**Figura 3.1** - Forno a arco voltaico utilizado na preparação das amostras. As setas indicam: cadinho de cobre (seta rosa), ponta de tungstênio (seta verde), titânio (seta azul) e tampa de aço (seta amarela). **Fonte:** Própria autoria.

Quando o forno está devidamente vedado, seu interior é evacuado por um período de aproximadamente 10 a 15 minutos, seguido de procedimento de purificação onde é colocado gás argônio e posteriormente removido, utilizado para auxiliar na extração de resíduos de oxigênio na câmara de fusão. Após o processo de purificação, realiza-se a fusão de um pedaço de titânio (seta azul) para eliminar eventuais moléculas de  $O_2$  na câmara de amostra. Na sequência, a amostra é fundida, virada e a fusão é repetida mais três vezes. A fusão é realizada em atmosfera de argônio.

Após o processo de fusão e o subsequente resfriamento, as amostras foram cuidadosamente encapsuladas em tubos de quartzo sob uma atmosfera inerte de argônio. Posteriormente, as amostras são submetidas a um tratamento térmico em um forno resistivo, mantido a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por uma semana. O propósito desse tratamento térmico é aliviar eventuais tensões internas e estabilizar as fases formadas. Após a conclusão desse processo, as amostras são cortadas de maneira apropriada para a realização das medidas de caracterização. Foram preparadas amostras com massa de 800 mg. No caso da liga Dy-Pt-In utilizou-se concentrações de 34,4%, 41,3% e 24,3% em massa dos metais Dy, Pt e In, respectivamente. Já para a liga de Gd-Pt-In utilizou-se concentrações de 33,7%, 41,8% e 24,5% em massa dos metais Gd, Pt e In, respectivamente.

## 3.2 Caracterização das Amostras

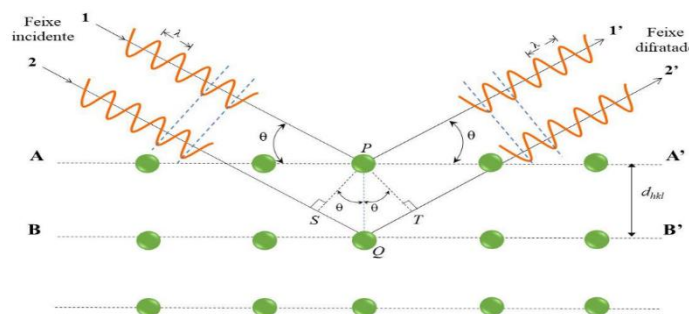
### 3.2.1 Difração de Raios X

A Difração de raios X (DRX) destaca-se como uma das principais técnicas de caracterização, permitindo a análise microestrutural de materiais cristalinos em diversas áreas científicas, incluindo física, química, biotecnologia, engenharia e ciência dos materiais. Essa técnica é amplamente utilizada devido ao comprimento de onda dos raios X (0,1 a 1 nm), é da ordem das distâncias interatômicas observadas em materiais cristalinos. Assim, a técnica DRX proporciona a obtenção precisa da estrutura e informações específicas sobre o material, tais como, o arranjo atômico e a geometria dos cristais.

A difração de raios-X é baseada na Lei de Bragg, a qual estabelece que, para ocorrer o fenômeno de difração, é necessária uma relação proporcional entre o caminho óptico e o comprimento de onda incidente. Essa relação implica em:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (42)$$

Nesta equação,  $\lambda$  representa o comprimento de onda da radiação incidente, "n" indica a ordem de difração (número inteiro), "d" representa a distância interplanar do conjunto de planos  $\{hkl\}$  (índice de Miller) na estrutura cristalina, e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos, como indicado na Figura 3.2.



**Figura 3.2** – Difração de raios X por um cristal, onde  $\theta$  é o ângulo do raio incidente com a superfície,  $d$  é a distância entre dois planos paralelos e  $\lambda$  é o comprimento de onda. **Fonte:** Adaptado da referência [52].

### 3.2.1.1 Medidas de Difração de Raios X

Neste estudo, a técnica de difração de raios X foi utilizada para a identificação das fases cristalinas e a determinação dos parâmetros de rede das amostras analisadas. As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX), do PPGCM-UFMA.

A preparação das amostras policristalinas envolveu a maceração, reduzindo os cristais a pó, em um almofariz de ágata com pistilo. O pó resultante foi fixado em uma porta amostras especial de silício zero background, utilizando graxa de vácuo para fixação. O porta amostras foi inserido no difratômetro da *Panalytical* modelo *Empyrean*, usando a Geometria de Bragg-Brentano, com radiação de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com varredura angular de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $100^\circ$ , passo angular de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 4 seg/passos. Posteriormente, os difratogramas obtidos foram refinados utilizando método de Rietveld, com o auxílio do software EXPGUI (GSAS).

### 3.2.2 O Método de Rietveld

Para obter informações estruturais, os padrões de difração foram refinados usando o método Rietveld, com o auxílio do programa GSAS [53]. Este método consiste em ajustar o padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, ao padrão de difração experimental. Este ajuste é realizado por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e observadas, por meio do método dos mínimos quadrados.

A eficiência dele é verificada por meio de indicadores estatísticos numéricos; entre esses indicadores, têm-se os fatores R: o fator residual do perfil ( $R_p$ ), o fator residual do perfil ponderado ( $R_{wp}$ ) e o resíduo de perfil esperado ( $R_{exp}$ ), que quantificam a diferença entre os dados observados e os calculados.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum w_i (y_{iobs})^2}} \quad (43)$$

$$R_p = \frac{|\sum y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum y_{iobs}} \quad (44)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum w_i y_{iobs}^2}} \quad (45)$$

$$GOF = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} \quad (46)$$

Um bom refinamento é indicado pela redução do parâmetro  $R_{wp}$  ao final de cada etapa de ajuste; valores inferiores a 10% são considerados adequados. Outro índice a ser considerado é o *goodness-of-fit* ( $GOF = R_{wp}/R_{exp}$ ), que está associado à qualidade do ajuste entre os difratogramas calculado e observado. Um valor de GOF igual a 1 representaria um refinamento ideal. No entanto, refinamentos otimizados geralmente apresentam valores inferiores a 5. [54-56].

Considerando que todos esses indicadores de qualidade de ajuste são de natureza numérica, é possível que não capturem integralmente a qualidade de um refinamento adequado. Assim, torna-se essencial realizar uma avaliação visual dos gráficos resultantes do processo de refinamento. Esse procedimento é especialmente crucial ao examinar a presença dos picos propostos pelo modelo em relação ao difratograma experimental. Essa abordagem visual possibilita o reconhecimento de eventuais deficiências no ajuste, contribuindo para uma análise mais abrangente da qualidade do refinamento.

### 3.2.3 Medidas Magnéticas

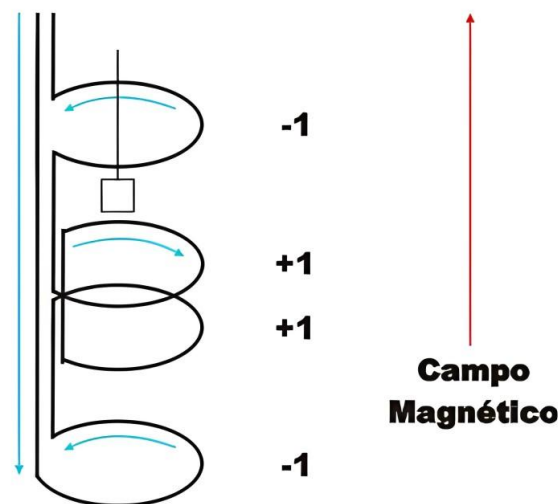
Após as etapas de caracterização estrutural, foram conduzidas medições de magnetização em corrente contínua (DC) em função do campo magnético e temperatura. Essas medidas foram executadas utilizando um Magnetômetro comercial MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) da Quantum Design, em colaboração científica com o Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). O equipamento permite realizar medidas na faixa de temperatura de 1,8 K a 400 K, com aplicação de campo magnético variando de 0 a 70 kOe. Este instrumento detecta o sinal magnético da amostra por meio de um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). A aquisição dos dados é realizada automaticamente por meio de software fornecido pelo fabricante, por meio da interface GPIB. Antes da utilização, o sistema deve passar por um processo de calibração com uma amostra padrão,

tendo o paládio como referência.

A metodologia adotada para medir o magnetismo em função da temperatura consiste no resfriamento da amostra até a temperatura desejada sem a aplicação de campo magnético (ZFC - *Zero Field Cooling*). Em seguida, aplica-se um campo magnético e os dados são coletados durante o aquecimento. Posteriormente, a amostra é resfriada na presença de campo magnético, e as medidas também são realizadas durante o aquecimento (FCW - *Field Cooling Warming*).

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram realizadas com variações de campo de 0 a 50 kOe em diversas temperaturas. Na primeira etapa, a amostra é resfriada até a temperatura desejada em campo magnético nulo. Na segunda etapa, a coleta de dados é realizada enquanto o campo magnético é aumentado de 0 para 50 kOe. A aquisição de dados é então realizada reduzindo o campo magnético de 50 kOe para 0 kOe.

Durante as medições, a amostra é fixada a um suporte de plástico e conectada à extremidade de uma haste, que é inserida na câmara de amostra do MPMS. A haste é conectada em um sistema de transporte que permite a movimentação da amostra dentro do sistema de detecção, o qual induz uma corrente que é proporcional ao fluxo magnético do material. Com o movimento da amostra, são geradas variações no fluxo magnético, detectadas por uma bobina, o que induz variações de corrente. Estas variações resultam numa diferença de potencial elétrico, detectada pelo dispositivo SQUID. A bobina detectora do sistema SQUID consiste em um fio supercondutor, enrolado em bobinas, na configuração de um gradiômetro de segunda ordem, como mostra a Figura 3.3. Com esta configuração, o ruído causado pelo campo magnético do ímã supercondutor ou por objetos magnéticos nos arredores é fortemente reduzido <sup>[57,58]</sup>. O sistema SQUID funciona como um conversor linear de corrente elétrica em diferença de potencial, de modo que as variações na corrente do circuito da bobina de detecção produzem diferenças de potencial de saída no SQUID. A amostra e as bobinas de detecção são posicionadas no centro de uma bobina supercondutora que gera um campo magnético DC externo.

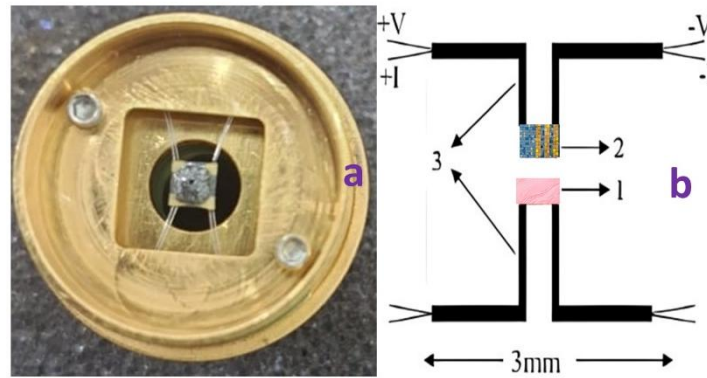


**Figura 3.3** - Configuração da bobina detectora: fio supercondutor enrolado no formato de gradiômetro de segunda ordem. **Fonte:** Referência [59].

### 3.2.4 Calor do específico

As análises calorimétricas foram conduzidas utilizando o equipamento comercial PPMS (*Physical Property Measurement System – DynaCool*), localizado no Laboratório de Materiais Metálicos (LMM), da UPCM. Para este propósito, o sistema utiliza um calorímetro comercial que realiza medidas calorimétricas por meio do método de relaxação térmica. Este método consiste na análise da variação da temperatura da amostra analisada em relação ao tempo, a qual é obtida mediante a aplicação de um pulso de calor [60,61].

A amostra é montada sobre um "puck", que consiste essencialmente em uma plataforma de safira, mecanicamente sustentada por oito fios muito finos (vínculos térmicos), que proporcionam contato elétrico e térmico. A plataforma é equipada com um termômetro para monitoramento de temperatura e um aquecedor que fornece pulsos de calor de valor conhecido ao sistema. A amostra é montada na plataforma usando pasta térmica com massa e capacidade térmica conhecidas, a qual é utilizada para melhorar o contato térmico entre a amostra e a plataforma, conforme mostrado na Figura 3.4. Uma bomba criogênica produz um alto vácuo ( $\sim 10^{-5}$  Torr). O calor é conduzido do reservatório térmico para a plataforma por meio dos vínculos térmicos.



**Figura 3.4** - (a) Foto da vista frontal do sistema de medidas de calorimetria. (b) Desenho representando a parte inferior do substrato, onde os números 1, 2 e 3 representam o resistor, sensor de temperatura e contatos elétricos, respectivamente. **Fonte:** Própria autoria.

Neste método de medida, parte-se da premissa de que todo o conjunto (reservatório térmico, substrato e amostra) se encontra em equilíbrio térmico a uma temperatura fixa ( $T_0$ ). Sob tais condições, é dissipada uma potência no substrato, induzindo uma variação de temperatura ( $\Delta T$ ) no sistema (substrato e amostra). Essa variação de temperatura é monitorada pelo sensor de temperatura. O comportamento de  $\Delta T$  em relação ao tempo ( $t$ ) exibe uma dependência exponencial inversa em relação ao tempo de relaxação do sistema ( $\tau$ ), expresso na forma:

$$\Delta T = \Delta T_{\text{máx}} e^{-t/\tau} \quad (47)$$

onde,

$$\tau = \frac{C_{\text{total}}}{K_w}. \quad (48)$$

Essa dependência é influenciada pela capacidade térmica total do sistema ( $C_{\text{total}}$ ) e pela condutividade dos vínculos térmicos ( $K_w$ ). Através de um ajuste da curva  $DT$  em função de  $t$ , é possível determinar o tempo de relaxação ( $\tau$ ). Dado que a condutividade dos vínculos térmicos é previamente conhecida, é viável determinar a capacidade térmica do sistema da seguinte maneira:

$$C_{\text{total}} = \tau K_w \quad (49)$$

O software, fornecido pelo fabricante para controle do experimento, incorpora uma rotina que permite a medição e a obtenção exclusiva da contribuição do "puck", sem a presença da amostra, denominada adenda. Esta contribuição é armazenada no sistema

como um arquivo e, ao configurar o programa para medir uma amostra específica, esse arquivo é carregado. Dessa forma, a contribuição do "puck" é automaticamente subtraída da contribuição total.

Este sistema permite realizar medidas na faixa de temperatura de 1,8 a 400 K, aplicando campos magnéticos de 0 a 70 kOe, com precisão de 1 mJ/K. A massa das amostras varia de acordo com sua capacidade térmica, mas, de modo geral, é possível utilizar amostras com massa entre 5 e 20 mg.

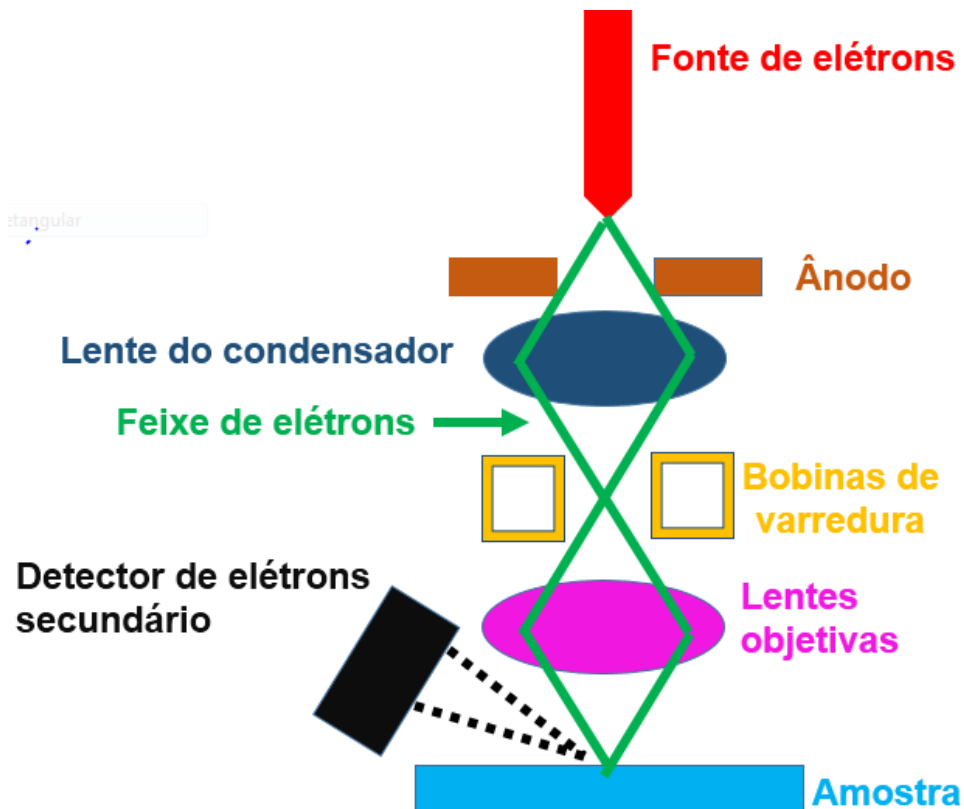
### ***3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura***

As técnicas de microscopia eletrônica são ferramentas padrão para a caracterização de microestruturas de materiais. Dentre estas, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) fornece imagens tridimensionais de alta resolução da superfície da amostra analisada e é amplamente utilizada para avaliar a morfologia superficial do material. Por meio desta técnica, é possível identificar diversas características da microestrutura, como porosidade, tamanho, morfologia e orientação dos grãos, além de detectar possíveis defeitos e fases presentes no material <sup>[62]</sup>.

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de focalizar, gerar, definir e condensar feixes de elétrons sobre o objeto analisado. A imagem de MEV é formada pela incidência do feixe de elétrons sobre a amostra, em vácuo. A interação do feixe incidente com os átomos das estruturas presentes na amostra promove, entre outros efeitos, a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, de Auger, de raios X característicos e de cátodo luminescente. A imagem eletrônica de varredura representa, em tons de cinza, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado. A resolução das imagens de MEV depende de fatores tais como: diâmetro e a intensidade do feixe de elétrons incidente, as condições de calibração do equipamento e as condições de vácuo. <sup>[63]</sup> A Figura 3.5 mostra um esquema básico de um microscópio eletrônico de varredura.

A caracterização morfológica da superfície das amostras em estudo foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss, modelo EVO HD, de pressão variável, equipado com detectores SE de alto e de baixo vácuo e detector EDS. Com este microscópio, é possível obter imagens com ampliações de até 6000 vezes, evidenciando, com altíssima resolução, a superfície das amostras. O detector EDS permite obter informações químicas, identificando os elementos presentes nas ligas. Para a realização

das medidas, as amostras foram previamente submetidas a um polimento superficial em lixas de água seguido de polimento em pasta diamantada com granulometria de até 0,25  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, estas são posicionadas no porta-amostras com uma fita condutora para melhorar a condutividade elétrica na superfície da amostra, sem tratamento adicional de superfície.



**Figura 3.5** - Esquema de um microscópio eletrônico de varredura. **Fonte:** própria autoria.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

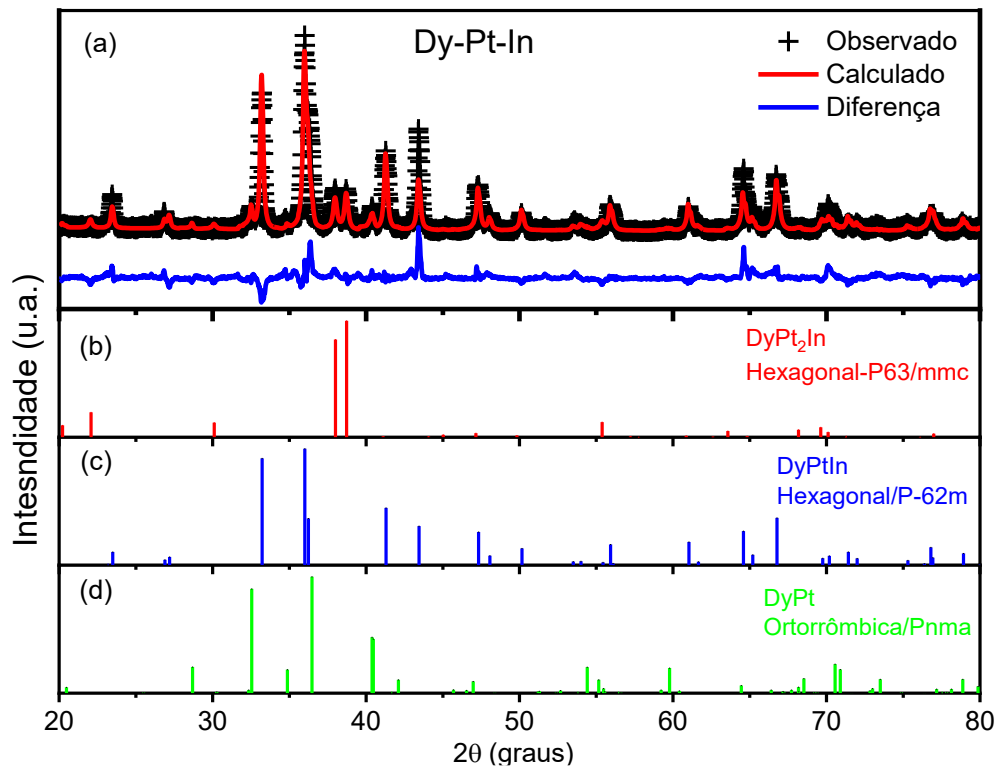
Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos com a síntese, caracterização das propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas dos compósitos Dy-Pt-In e Gd-Pt-In.

### 4.1 Compósito Dy-Pt-In.

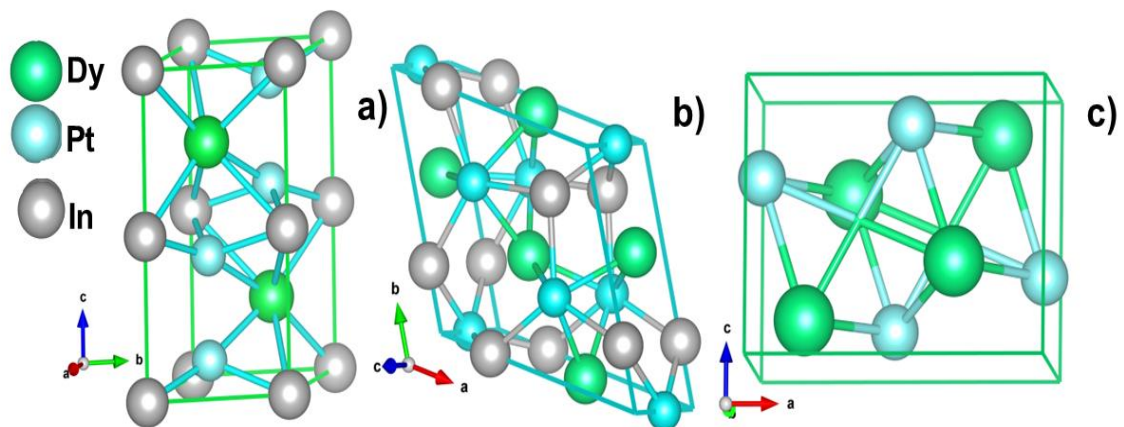
#### 4.1.1 Difração de raios X

A Figura 4.1(a) apresenta o padrão de difração de raios X obtido para a liga Dy-Pt-In. As medidas foram realizadas com a amostra em pó à temperatura ambiente. Juntamente com o difratograma experimental (pontos), é mostrado o difratograma calculado pelo método Rietveld (em vermelho). A diferença entre os difratogramas calculado e observado é destacada em azul. As análises dos dados indicam a presença de três fases distintas na liga Dy-Pt-In. A primeira fase, com picos característicos mais intensos, corresponde ao composto DyPtIn, que cristaliza na estrutura hexagonal do tipo P63/mmc. A segunda e a terceira fases (representadas no padrão de DRX por picos de menor intensidade) correspondem aos compostos DyPt<sub>2</sub>In e DyPt. O composto DyPt<sub>2</sub>In cristaliza-se na estrutura hexagonal P-62m, enquanto o DyPt cristaliza-se na estrutura ortorrômbica de tipo Pnma. O padrão de difração de cada fase presente na liga é mostrado nas Figuras 4.1 (b)-(c). A Figura 4.2, mostra as três células unitárias das estruturas ortorrômbica (grupo espacial Pnma), hexagonal (grupo espacial P-63/mmc) e hexagonal (grupo espacial P-62m) utilizadas para o refinamento da liga Dy-Pt-In.

As análises por DRX confirmam a obtenção de uma amostra compósito formada pelas três fases distintas, DyPtIn, DyPt<sub>2</sub>In e DyPt. Na tabela 4.1 pode-se visualizar os parâmetros de rede e volume da célula unitária de cada fase cristalográfica presente no compósito Dy-Pt-In. Também são mostrados os parâmetros  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e GOF, que medem a confiabilidade do refinamento. É importante notar que a presença de direções preferenciais no difratograma pode ser um dos motivos que contribuíram para valores ligeiramente maiores nos parâmetros de confiabilidade, quando comparados aos valores padrão esperados para um refinamento otimizado. O fato da amostra ser multifásica também adiciona complexidade ao refinamento e contribui para o aumento destes índices.



**Figura 4.1** – (a) Padrão de difração de raios X obtido para a liga Dy-Pt-In (pontos), difratograma refinado usando o método de Rietveld (curva em vermelho), e a respectiva diferença entre os espectros observado e o calculado (curva em azul). Os painéis (c) a (d) mostram o padrão de difração de cada fase presente na liga. **Fonte:** Própria autoria.



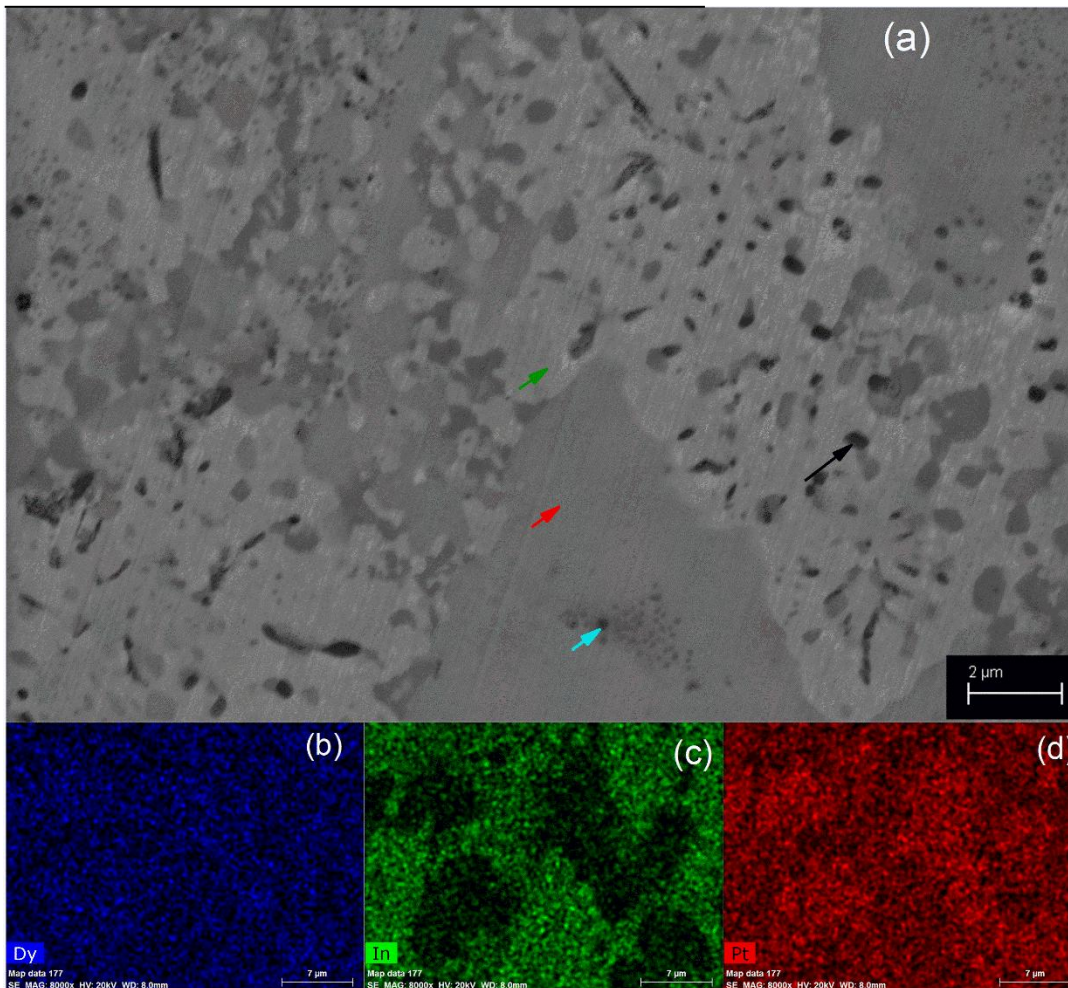
**Figura 4.2** - Células unitárias (a) Hexagonal P63/mmc, (b) Hexagonal P-62m e (c) ortorrômica Pnma das fases DyPt<sub>2</sub>In, DyPtIn e DyPt, respectivamente. **Fonte:** própria autoria.

**Tabela 4.1-** Parâmetros de rede, volume da célula unitária, fração de fase das fases presentes no composto Dy-Pt-In e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld. **Fonte:** própria autoria.

Compósito	Estrutura	a	b	c	Vol.	Grupo
Dy-Pt-In		(Å)	(Å)	(Å)	(Å <sup>3</sup> )	espacial
DyPtIn	P-62m	7,564(8)	-	3,837(2)	190,16(8)	Hexagonal
DyPt <sub>2</sub> In	P6 <sub>3</sub> /mmc	4,642(3)	-	8,775(2)	163,80(3)	Hexagonal
DyPt	Pnma	6,978(1)	4,463(1)	5,532(1)	172,32(6)	Ortorrômbica
Parâmetros do ajuste	R <sub>wp</sub> = 16,9%		R <sub>p</sub> = 12,3%		S = 1,68	

#### 4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para analisar a microestrutura das ligas, foram realizadas medidas de MEV e EDS na superfície das amostras após polimento superficial. A Figura 4.3(a) mostra uma fotomicrografia da liga Dy-Pt-In em escala ampliada da ordem de micrómetros. As morfologias superficiais indicam três fases presentes no material; uma delas é a denominada fase matriz, representada pela coloração cinza (seta vermelha). A segunda fase representada em cinza-claro está dispersa na matriz e corresponde a uma porção significativa do material (seta em verde) e uma terceira fase representada em cinza-escuro (seta em azul) aparece em pequena quantidade no material. Também se observa a presença de poros no material, indicada pela seta preta na Figura 4.3(a). Os mapas composicionais da amostra são mostrados na Figura 4.3 (b)-(d), na qual se observa uma distribuição uniforme de Dy no material. Por outro lado, observam-se pequenas variações na distribuição da Pt e regiões bem distintas com variação composicional de In.

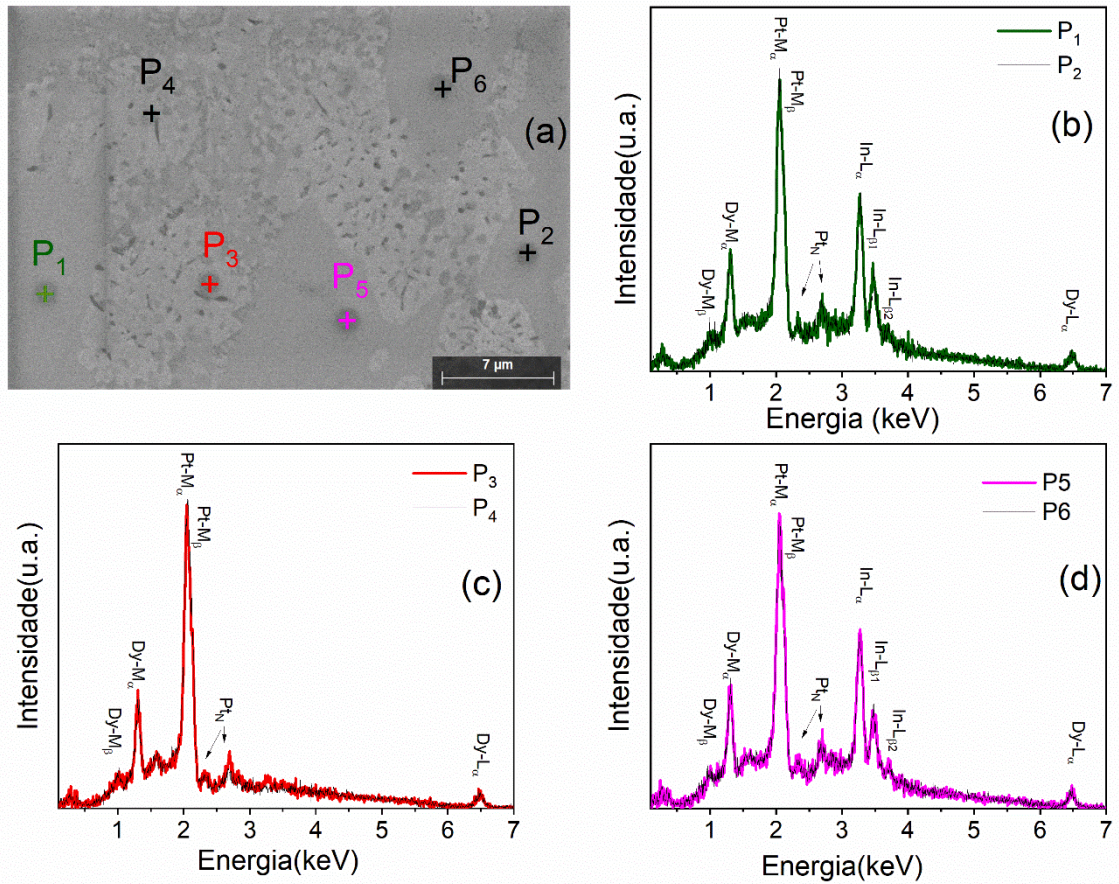


**Figura 4.3** – (a) Fotomicrografia da liga Dy-Pt-In obtida por MEV. Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos (b) Dy, (c) In e (d) Pt na amostra. **Fonte:** própria autoria.

A Figura 4.4(a) mostra a fotomicrografia da liga Dy-Pt-In indicando as respectivas regiões da amostra nas quais foram realizadas as medidas de EDS. A matriz corresponde aos pontos P1 e P2 e indica a presença dos elementos Dy, Pt e In em proporções semelhantes, considerando os erros experimentais (Figura 4.4(b)). Já os pontos P3 e P4 correspondem à fase dispersa, presente em maior quantidade e caracterizada pela presença dos elementos Dy e Pt, como mostrado na Figura 4.4(c). Os pontos P5 e P6 indicam regiões da amostra nas quais se observa a presença de pequenas quantidades de uma segunda fase dispersa (Figura 4.4(d)). Nestas regiões, observa-se a presença de Dy, Pt e In, porém com pequena predominância de Pt em relação a Dy e In.

Comparando-se as micrografias obtidas com MEV, os espectros de EDS e os dados de XRD, podemos concluir que a amostra é constituída por três fases, possivelmente DyPtIn como fase matriz, DyPt como fase dispersa majoritária e DyPt<sub>2</sub>In

como fase dispersa minoritária. Estes dados evidenciam claramente a natureza microestrutural da liga formada, como um compósito metálico Dy-Pt-In composto por três fases distintas.

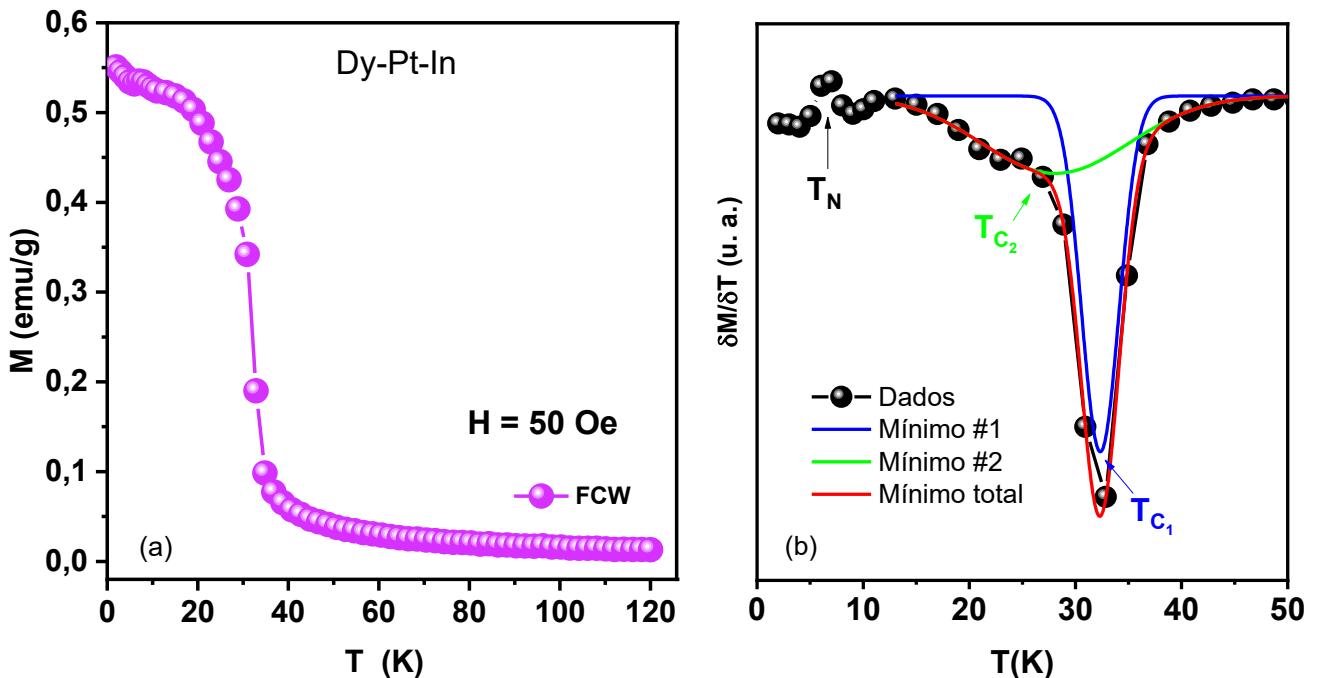


**Figura 4.4** – (a) Fotomicrografia da liga Dy-Pt-In com os pontos nos quais foram realizadas medidas de EDS. (b)-(d) Espectros de EDS dos pontos selecionados. **Fonte:** própria autoria.

### 4.1.3 Magnetização

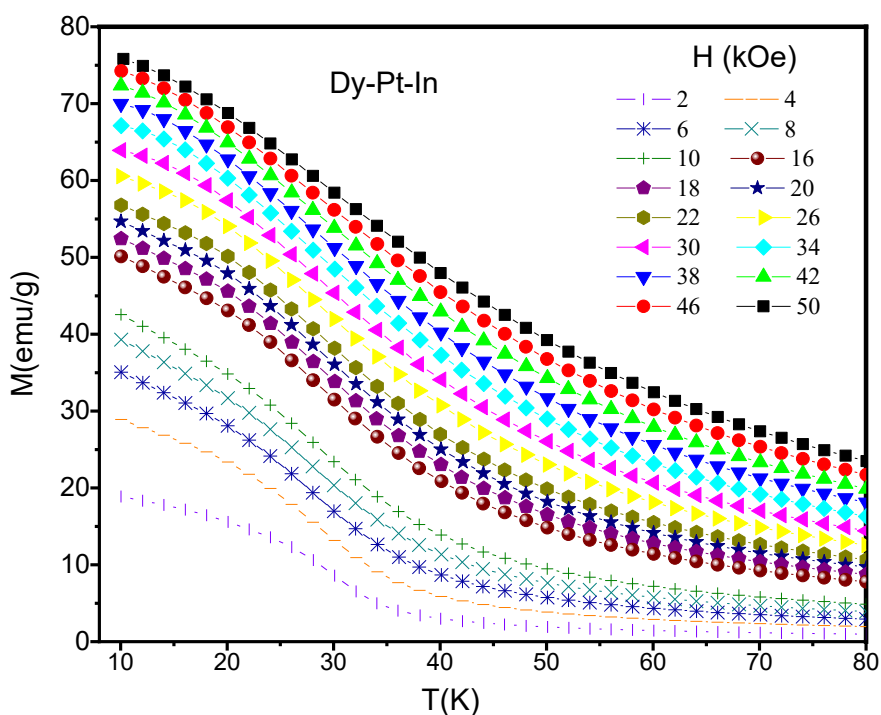
Para caracterizar as propriedades magnéticas do compósito Dy-Pt-In, foram conduzidas medidas de magnetização em função da temperatura, representadas por  $M(T)$ , no intervalo de 2 K a 120 K. A Figura 4.5 (a) mostra os dados de magnetização, obtidos sob a aplicação de um campo magnético de 50 Oe. A medida foi realizada durante o aquecimento do material, com a amostra previamente resfriada sob o campo magnético. Este protocolo é conhecido como *Field Cooling Warming (FCW)*.

O perfil da curva de magnetização indica que a amostra apresenta comportamento paramagnético em temperaturas acima de 40 K; abaixo dessa temperatura, o material sofre uma transição magnética caracterizada por um aumento abrupto da magnetização. Para examinar estes dados com mais detalhes, foi feita a derivada da magnetização em função da temperatura, esta curva é mostrada na Figura 4.5 (b). Analisando a derivada da magnetização, observam-se dois mínimos sobrepostos que podem ser mais claramente evidenciados por meio da análise de deconvolução. O mínimo na derivada da magnetização indica a temperatura de transição ferromagnética (temperatura de Curie –  $T_C$ ). No caso do composto Dy-Pt-In, observam-se dois mínimos, correspondentes a duas transições FM. O mínimo caracterizado por  $T_{C1}$ , em torno de 32,5 K, corresponde à transição FM da fase DyPtIn, enquanto  $T_{C2}$ , em torno de 23 K, corresponde à transição FM da fase DyPt. Estes dados estão de acordo com a literatura para os compostos puros DyPtIn [12,13] e DyPt [64]. Além disso, observa-se uma descontinuidade na curva de magnetização em torno de 7,5 K, mais claramente visível na derivada da magnetização, a qual está relacionada à transição antiferromagnética, possivelmente proveniente da fase DyPt<sub>2</sub>In.



**Figura 4.5** – (a) Magnetização ( $M$ ) em função da temperatura ( $T$ ), medida no modo FCW, para o composto Dy-Pt-In. (b) Derivada da magnetização mostrando os mínimos correspondentes às transições FM em  $T_{C1}$  e  $T_{C2}$ , juntamente com a deconvolução desses mínimos com duas funções gaussianas. **Fonte:** própria autoria.

As curvas de magnetização isocampo em função da temperatura, obtidas para o composto Dy-Pt-In em diferentes valores de campo magnético, são apresentadas na Figura 4.6. O evidente alargamento das curvas de magnetização isocampo com o aumento do campo magnético aplicado é característico da transição ferromagnética. No caso deste composto, ambas as transições  $T_{C1}$  e  $T_{C2}$  induzem um alargamento significativo nas curvas de magnetização, o que se observa mais claramente nas medidas realizadas em campos superiores a 10 kOe.

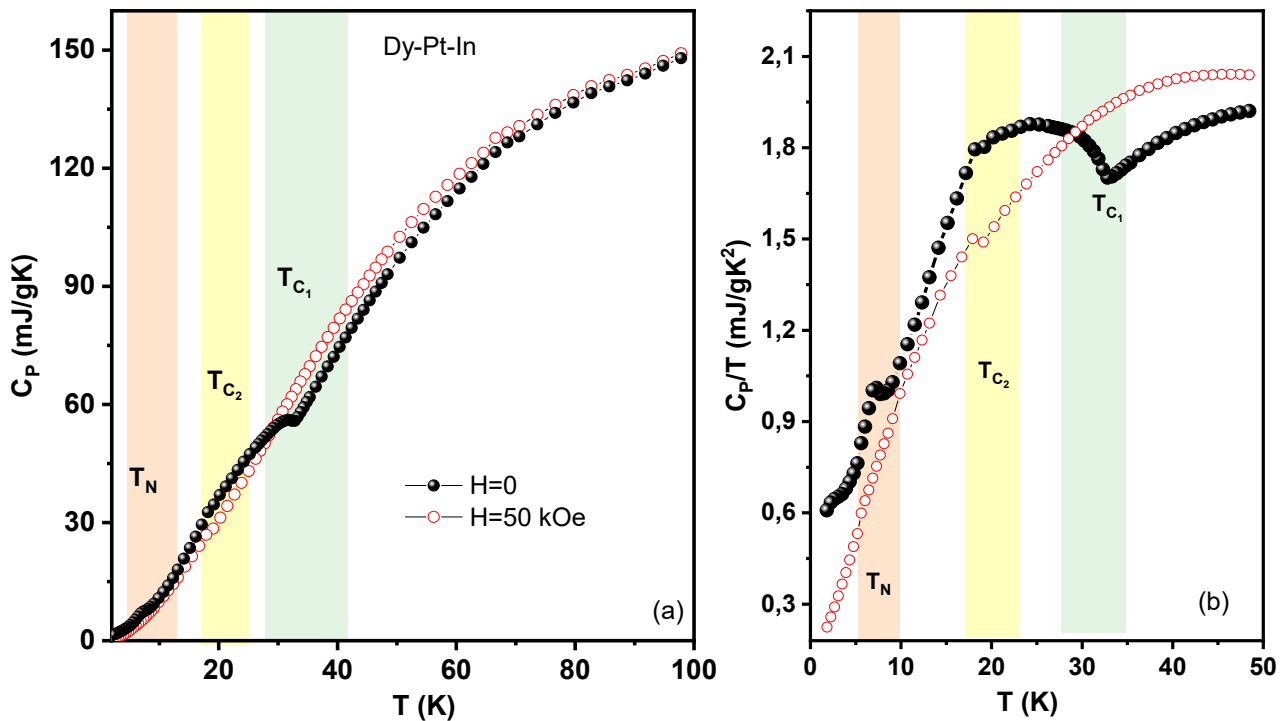


**Figura 4.6** - Curvas de magnetização isocampo em função da temperatura para o composto Dy-Pt-In em campos magnéticos de até 50 kOe. **Fonte:** própria autoria.

#### 4.1.4 Calor específico

As curvas de calor específico ( $C_p$ ) do composto Dy-Pt-In em função da temperatura são mostradas na Figura 4.7 (a). As medidas foram realizadas em campo nulo e com a amostra submetida a 50 kOe. Observam-se descontinuidades na curva em campo nulo, que correspondem à contribuição das transições magnéticas ao calor específico do material, indicadas no gráfico por faixas coloridas. Estas descontinuidades podem ser visualizadas num gráfico do calor específico normalizado pela temperatura ( $C_p/T$ ).

Observa-se que a ação de um campo magnético de 50 kOe amplia significativamente estas transições, conforme observado nas curvas de magnetização isocampo mostradas na Figura 4.4. É importante notar que o alargamento da transição em  $T_N \sim 7.5$  K indica que esta transição sofre alteração sob a ação do campo externo, mostrando características de *spin-flip* (rotação dos spins antiparalelos ao campo externo aplicado), caracterizada por uma mudança na subrede acoplada na direção contrária ao campo magnético externo. Possivelmente, a fase DyPt<sub>2</sub>In sofre uma transição metamagnética induzida pelo campo externo aplicado, mostrando comportamento ferromagnético quando submetida a um campo magnético de 50 kOe.



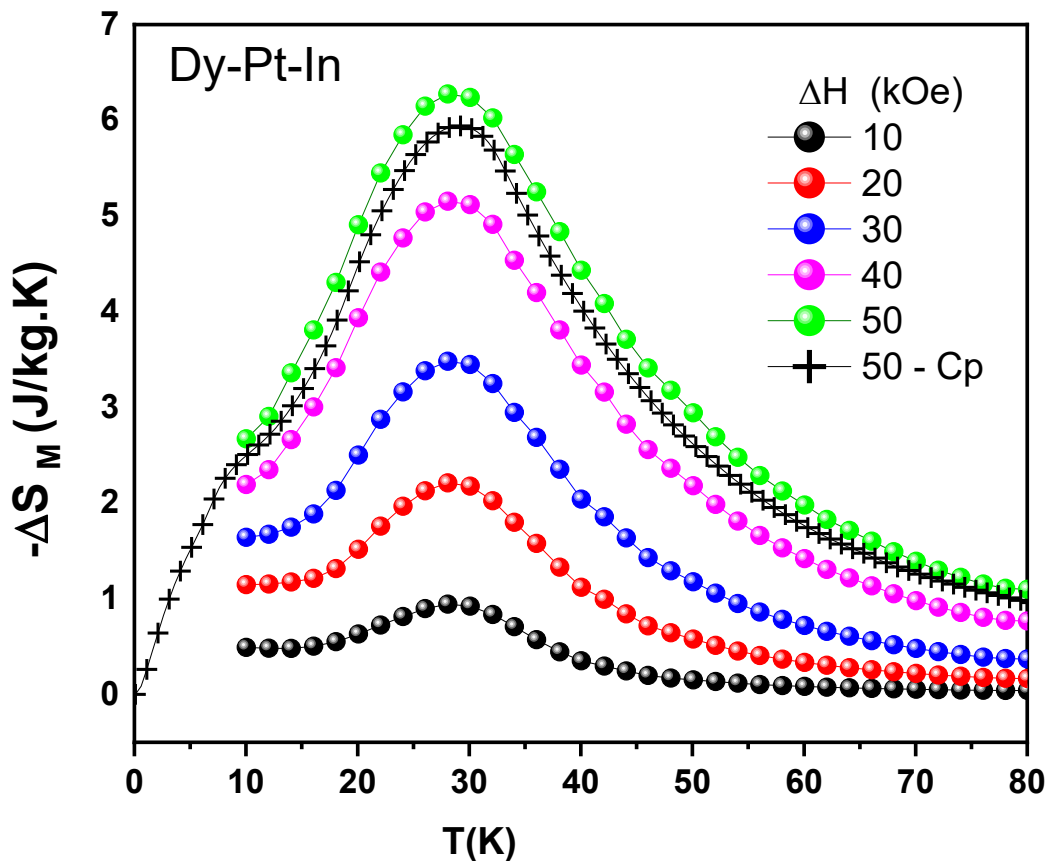
**Figura 4.7** – (a) Curvas de calor específico em função da temperatura, medidas realizadas em zero e 50 kOe. (b) Calor específico normalizado em função da temperatura, evidenciando melhor as transições magnéticas do composto Dy-Pt-In. **Fonte:** própria autoria.

#### 4.1.5 Propriedades magnetocalóricas

Para determinar a variação da entropia magnética em função da temperatura do material investigado, foram utilizadas as curvas de magnetização isocampo por meio de uma integração numérica da derivada da magnetização em relação a temperatura, como

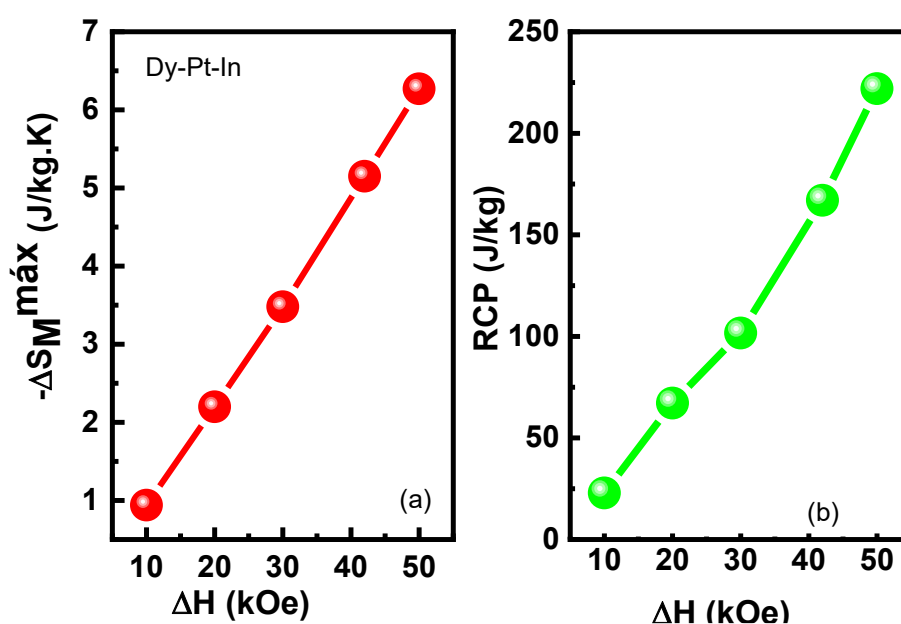
previsto na equação 39. Esta análise foi realizada considerando variações de campo magnético de 10 a 50 kOe. As representações gráficas de  $-\Delta S_M$  para as diferentes variações de campo magnético são mostradas na Figura 4.6. Também foi determinada a variação de entropia magnética através das medidas de calor específico coletadas em  $H=0$  e 50 kOe, este dado é mostrado na Figura 4.8, para efeito de comparação. Nota-se que o cálculo de  $-\Delta S_M$  obtido por duas metodologias distintas apresenta boa concordância entre si.

No intervalo de 10 a 60 K, observa-se que as curvas de  $-\Delta S_M$  exibem um perfil de pico alargado, atribuído à sobreposição das contribuições magnéticas associadas aos ordenamentos em  $T_{C1}$  e  $T_{C2}$ . Além disso, o ombro na curva de  $-\Delta S_M$  abaixo de 10 K é devido à contribuição da transição de fase em  $DyPt_2In$ . Conforme a variação do campo magnético aplicado aumenta, percebe-se um alargamento adicional da curva de  $-\Delta S_M$ , acompanhado de um aumento de seu valor máximo.



**Figura 4.8** - Variação da entropia magnética em função da temperatura, obtida para o composto Dy-Pt-In, para variações de campo magnético entre 10 e 50 kOe. Os dados obtidos usando as curvas de magnetização isocampo são comparados com a respectiva curva em  $\Delta H = 50$  kOe obtida por dados de calor específico. **Fonte:** própria autoria.

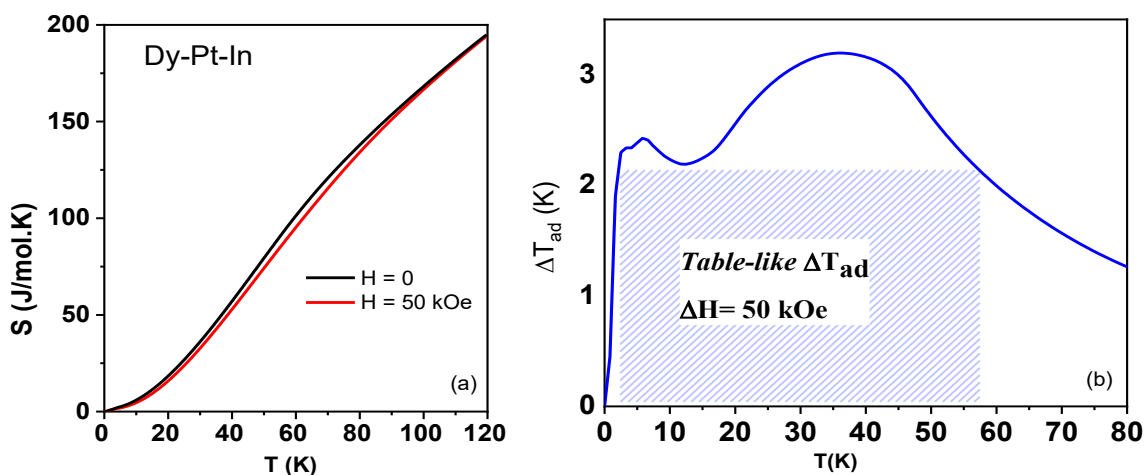
A Figura 4.9 (a) mostra os valores máximos de variação da entropia magnética ( $-\Delta S_M^{\max}$ ) em função do campo magnético aplicado, para o compósito Dy-Pt-In. Observa-se que o valor de  $-\Delta S_M^{\max}$  aumenta com o campo aplicado e não apresenta tendência de saturação para variações de campo de até 50 kOe, com um máximo valor observado de 6,33 J/kgK. O poder de resfriamento relativo foi calculado usando a aproximação mostrada pela equação 41. Os valores de *RCP* em função do campo magnético, obtidos para o compósito Dy-Pt-In são mostrados na Figura 4.7 (b). Em 50 kOe o compósito atinge um RCP de 221 J/kg.



**Figura 4.9** – (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 o compósito Dy-Pt-In. **Fonte:** própria autoria.

Usando as curvas de calor específico apresentadas na Figura 4.7 calculou-se as curvas de entropia com o auxílio da equação (40), conforme detalhado no item 2.4.1, foi possível calcular a variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) para o compósito Dy-Pr-In. Esses resultados estão representados na Figura 4.10 (a). A influência do campo magnético pode ser observada pela redução da entropia na região em torno das transições magnéticas, evidenciada pela abertura da curva medida a 50 kOe em comparação com a medida em campo magnético nulo. A variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) é definida como a diferença de temperatura isentrópica entre  $S(T, 0)$  e  $S(T, H)$ , conforme exemplificado na Figura 2.8. A Figura 4.10 (b) mostra a dependência de  $\Delta T_{ad}$  em função

da temperatura para o composto Dy-Pt-In. Similar a curva de  $-\Delta S_M$ ,  $\Delta T_{ad}$  exibe um perfil de curva extremamente alargada em temperaturas abaixo de 60 K. Este formato de curva evidencia um comportamento conhecido como “*table-like*”, no qual o valor de  $\Delta T_{ad}$ , aproximadamente 2.1 K, é obtido entre 2,5 e 57 K.



**Figura 4.10 – (a)** Curvas da entropia em função da temperatura, obtidas em campo nulo e em 50 kOe. **(b)** Variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) obtida para o composto Dy-Pt-In em  $\Delta H = 50$  kOe. **Fonte:** própria autoria.

## 4.2 Compósito Gd-Pt-In.

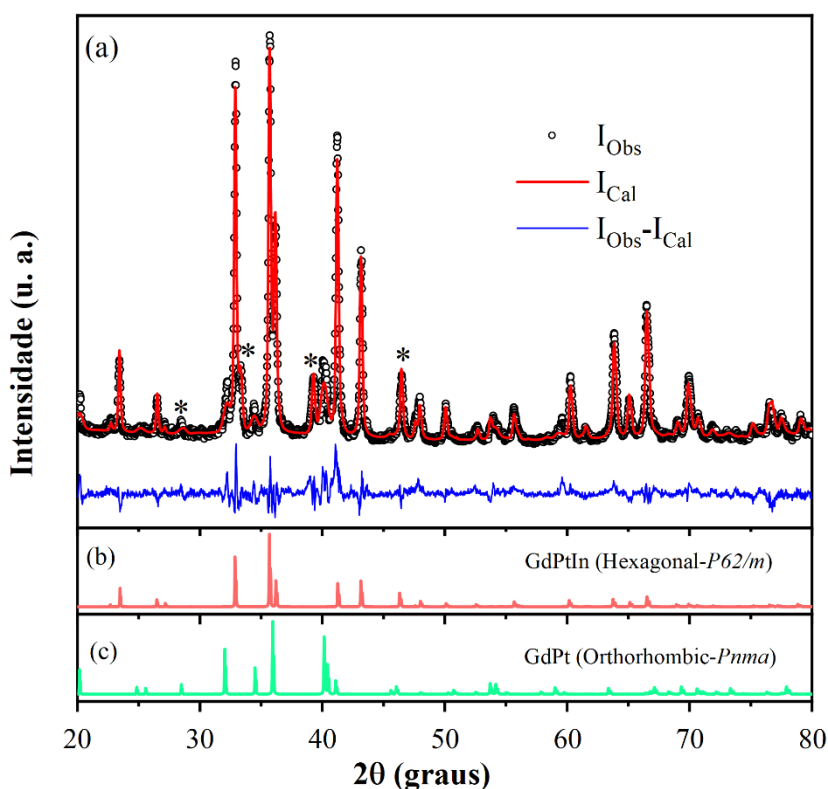
### 4.2.1 Difração de Raios X

O padrão de difração de raios X obtido experimentalmente para a liga Gd-Pt-In, é apresentado na Figura 4.11 (a). Juntamente com os dados experimentais (pontos) são mostrados os respectivos difratogramas calculados usando o Método Rietveld (linhas vermelhas). A diferença entre o difratograma calculado e o observado é destacada em azul.

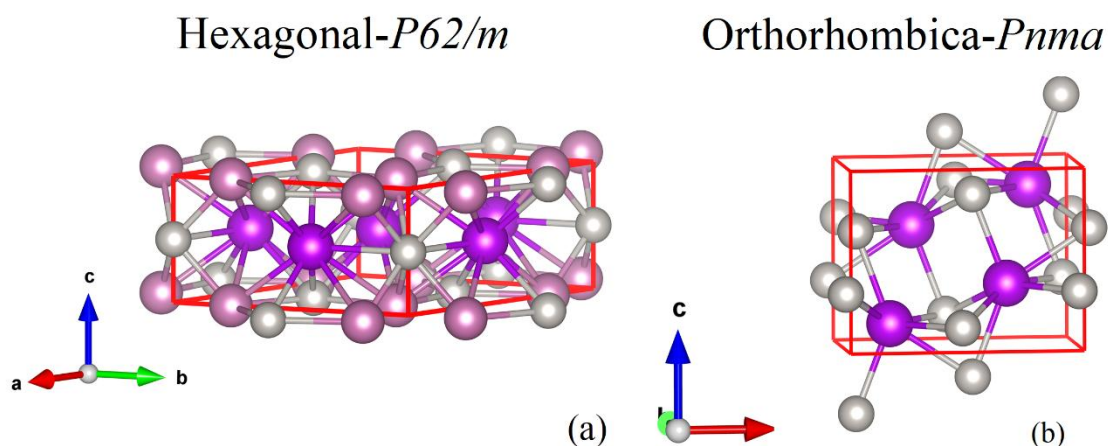
Assim como no caso anterior, as análises do padrão de difração obtido indicam a presença de três estruturas distintas na liga investigada. A fase majoritária da liga corresponde ao composto GdPtIn que se cristaliza com a estrutura hexagonal do tipo P-62m. A segunda fase, com picos característicos relativamente intensos indicando uma fração significativa da liga, é o composto GdPt, que possui estrutura ortorrômbica tipo Pnma. Também foram identificados picos de baixa intensidade correspondente ao  $GdO_2$ ,

identificados no difratograma por asteriscos (\*). O padrão de difração das fases GdPtIn e GdPt é mostrado na Figura 4.11 (b)-(c). A Figura 4.12, mostra as duas células unitárias das estruturas hexagonal P-62m e ortorrômbica Pnma utilizadas para o refinamento da liga Gd-Pt-In.

As análises por difração de raios X confirmam a obtenção de um composto formado pelas fases, GdPtIn, GdPt e PtIn. Na tabela 4.2, mostramos os parâmetros de rede e o volume da célula unitária de cada fase cristalográfica presente no composto Gd-Pt-In. Também são apresentados os parâmetros  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $S$ , que medem a confiabilidade do refinamento. A presença de direções preferenciais no difratograma pode ser um dos motivos que contribuíram para valores ligeiramente maiores nos parâmetros de confiabilidade, quando comparados aos valores padrão esperados para um refinamento otimizado. A presença de duas fases na liga também adiciona complexidade ao refinamento e contribui para o aumento destes índices.



**Figura 4.11** – (a) Padrão de difração de raios X obtido para a liga Gd-Pt-In (pontos), difratograma refinado usando o método de Rietveld (linhas vermelhas), e a respectiva diferença entre os difratogramas observado e calculado (curva em azul). Os painéis (c) a (d) mostram o padrão de difração de cada fase presente na liga. **Fonte:** própria autoria.



**Figura 4.12** - Células unitárias (a) hexagonal P-62m e (a) ortorrômbica Pnma das fases GdPtIn e GdPt, respectivamente. **Fonte:** própria autoria.

**Tabela 4.2-** Parâmetros de rede, volume da célula unitária, das fases presentes no composto Gd-Pt-In e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld.

**Fonte:** própria autoria.

Composto	Estrutura	a	b	c	Vol.	Grupo
Gd-Pt-In		(Å)	(Å)	(Å)	(Å <sup>3</sup> )	espacial
GdPtIn	hexagonal	7,575(3)	-	3,902(4)	193,90(5)	P-62m
GdPt	ortorrômbica	7,085(3)	4,465(6)	5,593(5)	176,91(8)	Pnma
Parâmetros do ajuste	R <sub>wp</sub> = 12%		R <sub>p</sub> = 9%		S = 1,59	

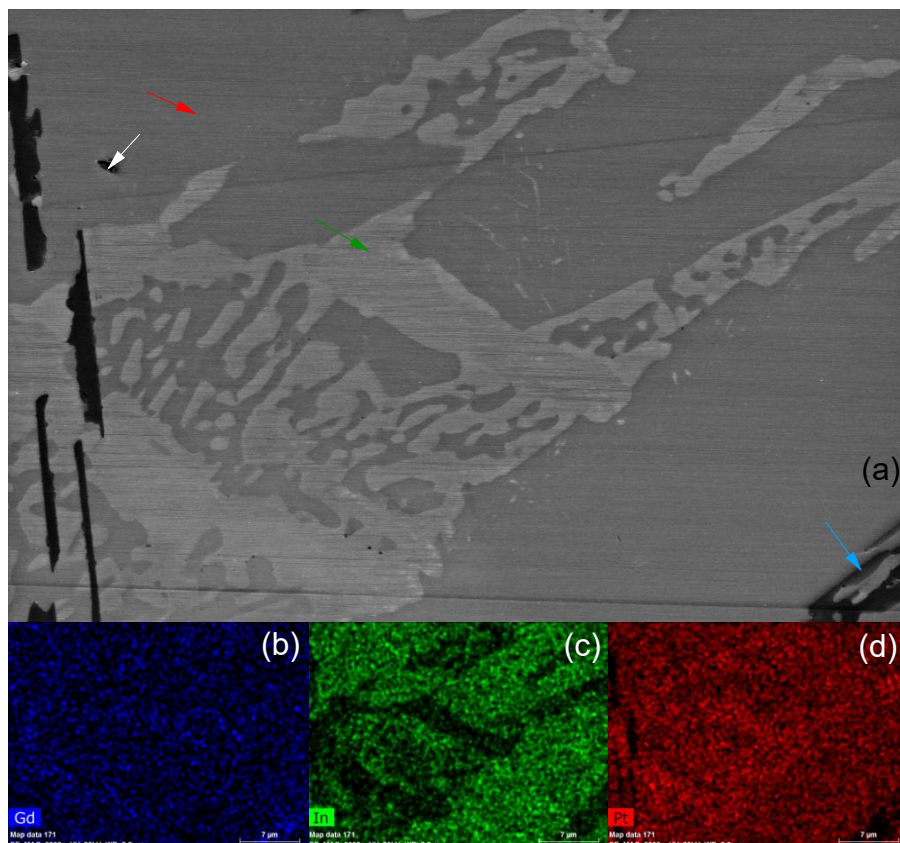
#### 4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A fotomicrografia da liga Gd-Pt-In (Figura 4.13(a)) indica a presença de uma fase matriz representada pela coloração cinza (seta em vermelho). A segunda fase, representada em cinza-claro, está dispersa na matriz e corresponde a uma porção significativa do material (seta em verde). Também são observadas pequenas regiões com coloração preta, correspondentes ao óxido de Gd (seta em branco) e poros (seta em azul). Os mapas composicionais da amostra são mostrados na Figura 4.13 (b)-(d), onde se

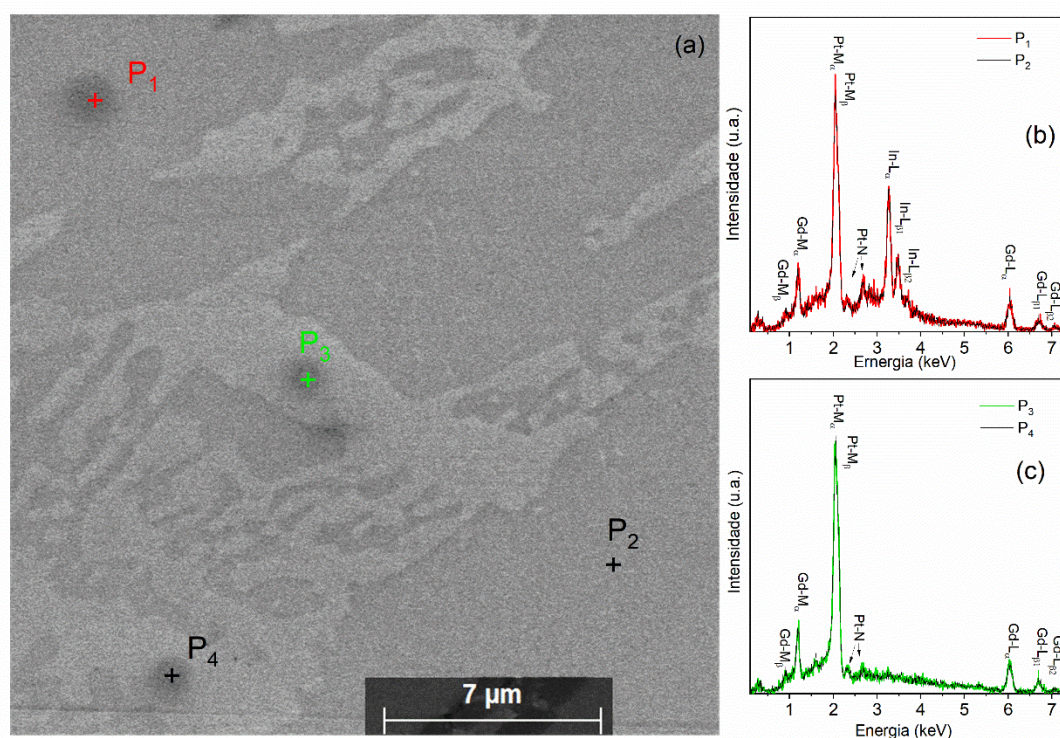
observa uma distribuição uniforme de Gd e Pt no material. Por outro lado, observam-se regiões bem distintas com variação composicional de In.

A Figura 4.14 (a) mostra a fotomicrografia da liga Gd-Pt-In indicando as respectivas regiões da amostra nas quais foram realizadas as medidas de EDS. A matriz corresponde aos pontos P1 e P2 e indica a presença dos elementos Gd, Pt e In em proporções semelhantes, considerando os erros experimentais (Figura 4.14(b)). Já os pontos P3 e P4 correspondem a fase dispersa caracterizada pela presença dos elementos Gd e Pt, mostrada na Figura 4.14 (c).

Comparando-se as micrografias obtidas com MEV, os espectros de EDS e os dados de XRD, podemos concluir pela presença da fase matriz composta por GdPtIn e de uma fase dispersa em quantidade significativa de GdPt. Além disso, uma pequena fração de  $GdO_3$  também está presente na amostra. Estes dados evidenciam a natureza microestrutural da liga formada, como um compósito metálico Gd-Pt-In composto por duas fases principais.



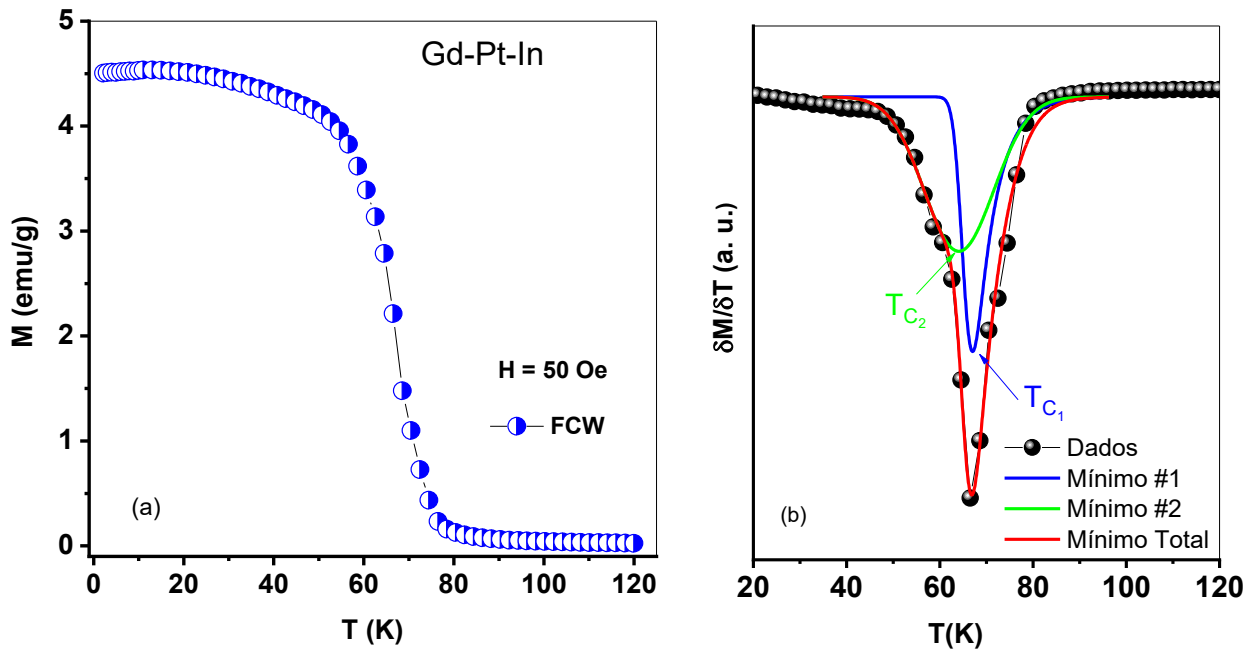
**Figura 4.13** – (a) Fotomicrografia da liga Gd-Pt-In obtida por MEV. Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos (b) Gd, (c) In e (d) Pt na amostra. **Fonte:** própria autoria.



**Figura 4.14** – (a) Fotomicrografia da liga Gd-Pt-In com os respectivos pontos nos quais foram realizadas medidas de EDS. (b) e (c) Espectros de EDS dos respectivos pontos selecionados. **Fonte:** própria autoria.

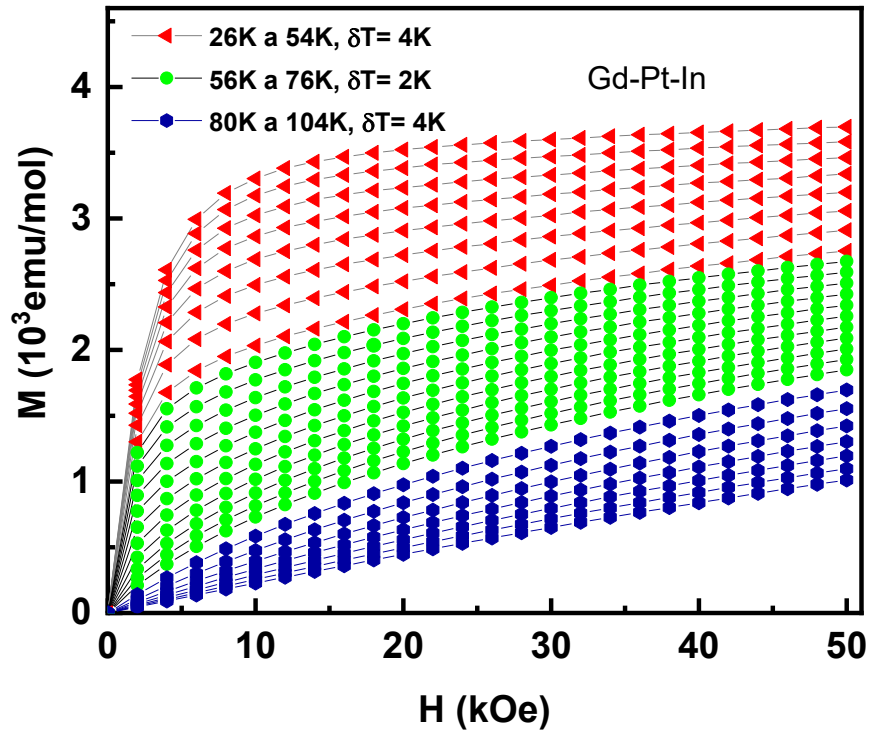
### 4.2.3 Magnetização

A Figura 4.15 (a) mostra os dados de magnetização FCW em função da temperatura (2 K a 120 K), obtidos para o composto Gd-Pt-In sob a aplicação de um campo magnético de 50 Oe. A curva de magnetização indica que a amostra apresenta comportamento paramagnético em temperaturas acima de 80 K. Abaixo desta temperatura, o material sofre uma transição magnética, caracterizada pelo aumento abrupto da magnetização. A derivada da magnetização em função da temperatura, Figura 4.15 (b), apresenta dois mínimos sobrepostos que podem ser melhor evidenciados por meio da análise de deconvolução, indicando duas transições FM. O mínimo denominado  $T_{C1}$  em torno de 67 K corresponde à transição FM da fase GdPtIn, enquanto  $T_{C2}$  em torno de 63,5 K corresponde à transição FM da fase GdPt. Estes dados estão de acordo com a literatura para os compostos puros GdPtIn<sup>[13]</sup> e GdPt<sup>[64]</sup>.



**Figura 4.15** - (a) Magnetização em função da temperatura, medida no modo FCW, para o compósito Gd-Pt-In. (b) Derivada da magnetização mostrando os mínimos correspondentes às transições FM em  $T_{C1}$  e  $T_{C2}$ , juntamente com a deconvolução desses mínimos com duas funções gaussianas. **Fonte:** Própria autoria.

Na Figura 4.16, são exibidas as curvas de magnetização isotérmica em função do campo magnético aplicado (de 0 a 50 kOe) em diferentes temperaturas (de 26 a 104 K) para o compósito Gd-Pt-In. Em baixas temperaturas, por exemplo,  $T = 26$  K, a magnetização aumenta de forma gradual e contínua à medida que o campo é intensificado, alcançando a saturação em campos elevados. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, a agitação térmica reduz gradativamente o valor máximo da magnetização. Em temperaturas superiores a 80 K, a saturação não é mais observada devido a todas as fases do compósito estarem acima de suas temperaturas de Curie.

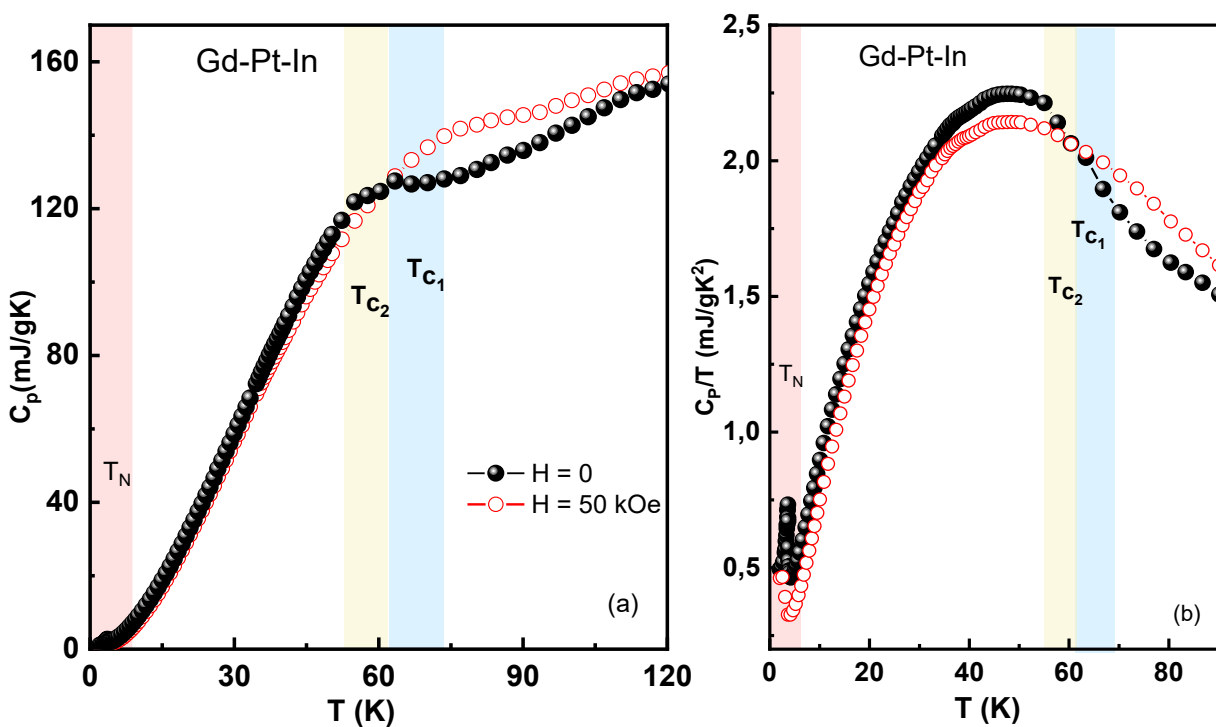


**Figura 4.16** - Magnetização em função do campo magnético, em várias temperaturas entre 26 e 104 K, para o composto Gd-Pt-In. **Fonte:** Própria autoria.

#### 4.2.4 Calor específico

As curvas de calor específico do composto Gd-Pt-In em função da temperatura são mostradas na Figura 4.17 (a). As medidas foram realizadas em campo nulo e com a amostra submetida a 50 kOe. Estes dados complementam as medidas de magnetização sobre as propriedades magnéticas que ocorrem no material. Observam-se descontinuidades na curva em campo nulo que corresponde a contribuição das duas transições ferromagnéticas para o calor específico do material. Estas descontinuidades podem ser visualizadas no gráfico do calor específico normalizado pela temperatura, Figura 4.17(b). Observa-se que a ação de um campo magnético de 50 kOe influencia significativamente a contribuição destas transições, em acordo com os dados de magnetização. Além da contribuição das transições FM para o calor específico do composto Gd-Pt-In, observa-se um pico tipo bem definido em torno de 3,8 K, que se desloca para 3,1 K em 50 kOe, mas o formato do pico não se altera significativamente na presença do campo magnético. O formato do pico, bem como seu comportamento sob a ação de  $H=50$  kOe, sugere que se trata de uma transição antiferromagnética associada ao

Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, devido à pequena fração desse óxido presente na amostra (~3%) e à menor magnitude da magnetização resultante do ordenamento antiferromagnético em comparação com o ordenamento ferromagnético, não se esperaria observar uma contribuição significativa dessa transição nas medidas de magnetização isocampo. Além disso, estudos anteriores documentaram uma transição antiferromagnética a 3,5 K em nanopartículas bifásicas (cúbicas e monoclinicas) de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>[65]</sup> Além disso, interações antiferromagnéticas em baixa temperatura foram observadas em formas cúbicas de nanobastões e nanofolhas de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>[66]</sup>

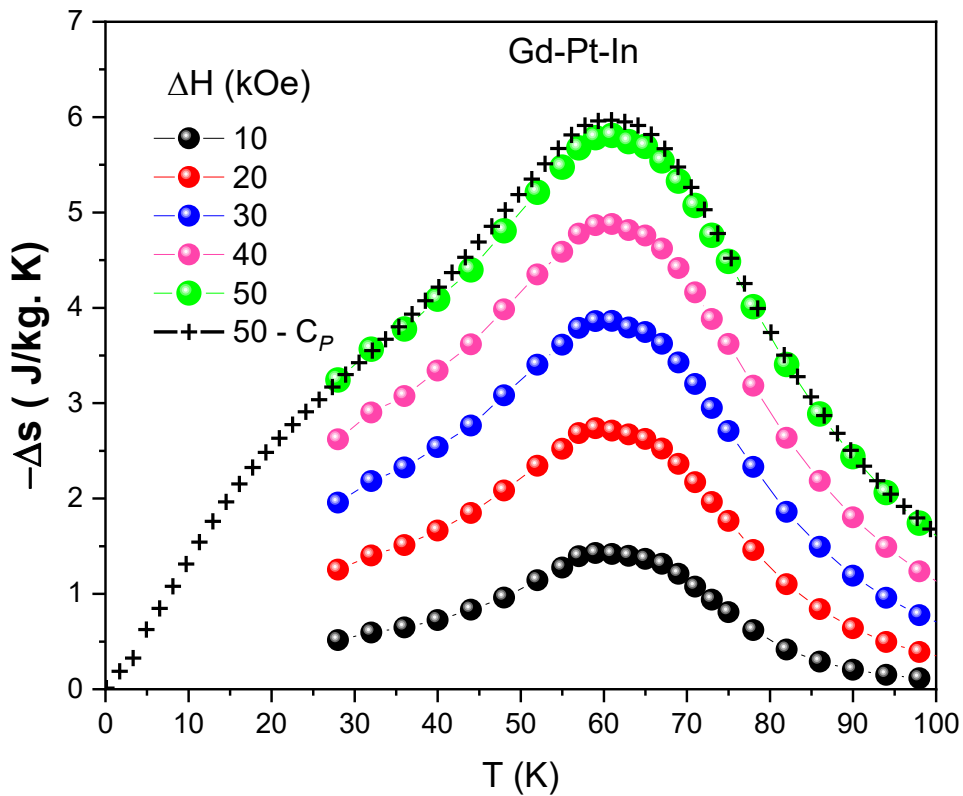


**Figura 4.17** – (a) Curvas de calor específico em função da temperatura, medidas em 0 e 50 kOe. (b) Calor específico normalizado em função da temperatura, evidenciando melhor as transições magnéticas do composto Gd-Pt-In. **Fonte:** Própria autoria.

#### 4.2.5 Propriedades magnetocalóricas

A variação da entropia magnética em função da temperatura foi determinada usando-se os dados de magnetização isotérmica mostrados na Figura 4.16. A Figura 4.18 mostra a representação gráfica dos dados de  $-\Delta S_M$  para variações de campo magnético entre 10 e 50 kOe. Para fins de comparação, na mesma figura, também está plotada a

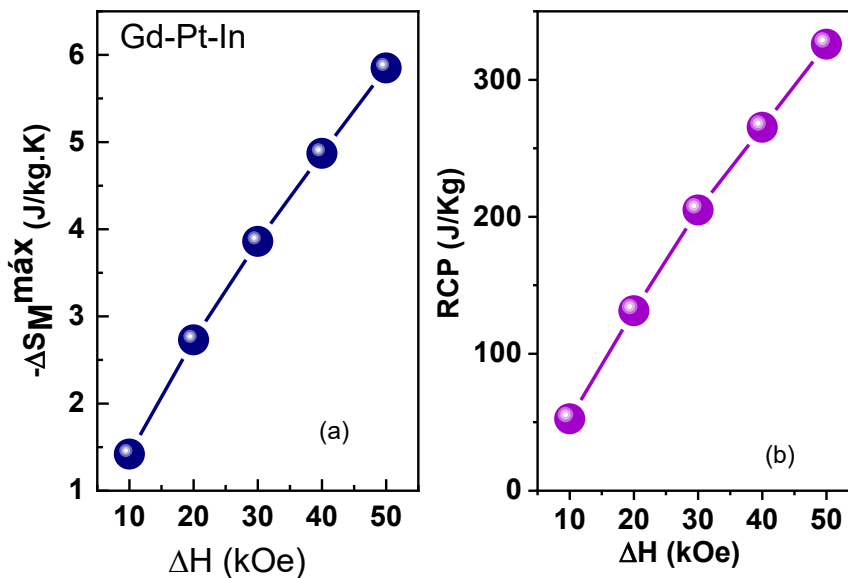
curva de variação da entropia magnética obtida a partir das medidas de calor específico realizadas em campos magnéticos de 0 e 50 kOe. Observa-se uma concordância consistente entre os dados de  $-\Delta S_M$  obtidos por calor específico e por magnetização. As curvas de  $-\Delta S_M$  apresentam um perfil de pico alargado, atingindo o máximo em torno de 65 K. Esse alargamento é resultado da sobreposição das contribuições magnéticas associadas aos ordenamentos em  $T_{C1}$  e  $T_{C2}$ . No entanto, é importante notar que, neste caso, o alargamento da curva de  $-\Delta S_M$  é menor do que no compósito contendo Dy, uma vez que as transições estão mais próximas entre si. À medida que a variação do campo magnético aplicado aumenta, observa-se um alargamento adicional nas curvas de  $-\Delta S_M$ .



**Figura 4.18** – Variação da entropia magnética em função da temperatura, obtida para o compósito Gd-Pt-In, com variações de campo magnético entre 10 e 50 kOe. Os dados obtidos a partir de curvas de magnetização isotérmicas são comparados com a respectiva curva em  $\Delta H = 50$  kOe, obtida a partir de dados de calor específico. **Fonte:** própria autoria.

A Figura 4.19 (a) mostra a dependência de  $-\Delta S_M^{\max}$  em função da variação de campo magnético aplicado, para o compósito Gd-Pt-In. Também neste caso, o valor de  $-\Delta S_M^{\max}$  aumenta com o campo aplicado e não apresenta tendência de saturação para

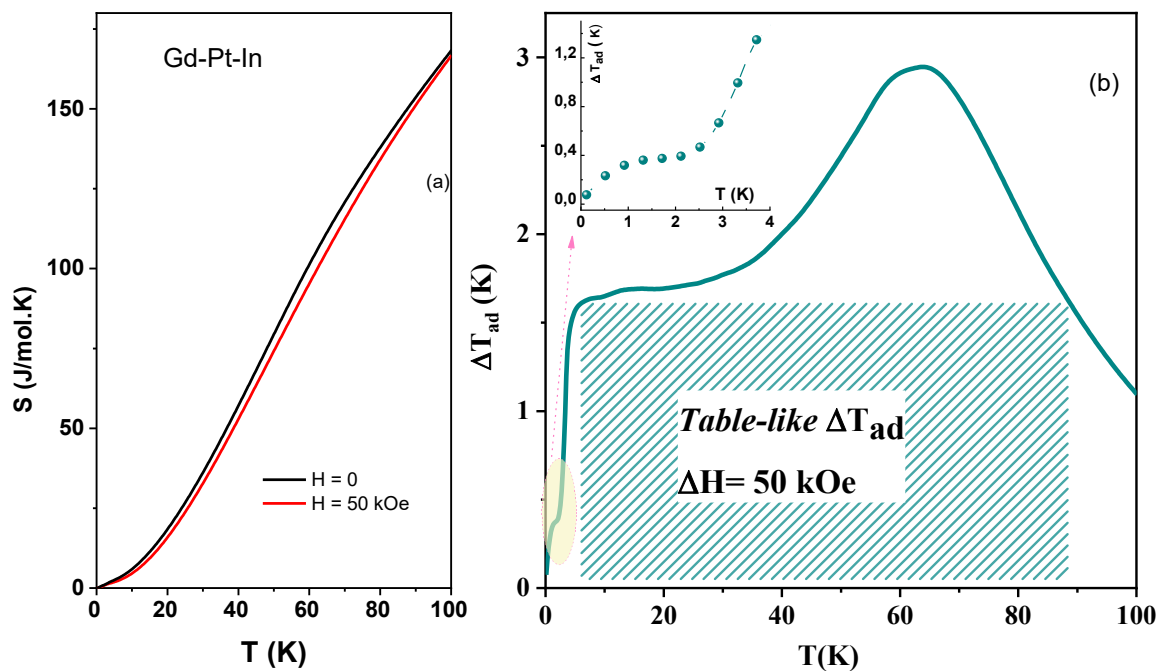
variações de campo de até 50 kOe, com um valor máximo observado de 6 J/kgK. O poder de resfriamento relativo em função da variação do campo magnético aplicado é mostrado na Figura 4.19 (b). Em 50 kOe, o compósito atinge um RCP de 327 J/kg, o que corresponde a um aumento de 45% em comparação com o RCP do compósito com Dy. É importante lembrar que o valor absoluto de RCP depende principalmente da variação de temperatura e da magnitude de  $-\Delta S_M^{\max}$ . No caso do compósito com Gd embora a magnitude da variação máxima de entropia seja equivalente ao caso do compósito com Dy, o intervalo de temperatura é significativamente maior e isso contribui o aumento de RCP. Na prática, este aumento no RCP equivale a um incremento na quantidade de calor efetiva que pode ser transferida da fonte quente para a fonte fria no caso do compósito com Gd, em comparação com o material com Dy.



**Figura 4.19** - (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 o compósito Gd-Pt-In. **Fonte:** própria autoria.

Usando os dados de calor específico apresentados na Figura 4.18 (a), calculamos as curvas de entropia em função da temperatura para a medida realizada em campo externo nulo e em 50 kOe. O campo magnético reduz a entropia na região em torno das transições magnéticas, evidenciada pela abertura da curva medida a 50 kOe em comparação com a curva medida em campo magnético nulo. A partir dos dados de entropia, determinou-se a variação adiabática da temperatura para o compósito Gd-Pt-In, apresentada na Figura 4.18 (b).  $\Delta T_{ad}$  exibe um comportamento “table-like” no intervalo

entre 6 e 89 K, com o valor aproximado de 1,6 K. Observa-se um efeito magnetocalórico inverso em baixas temperaturas, indicado por um pico de intensidade muito baixa centrado em 2,5 K, conforme mostrado no detalhe da Figura 4.18 (b). É importante destacar que o efeito magnetocalórico inverso ocorre em sistemas que exibem ordenamento antiferromagnético, pois a ação do campo externo aplicado eleva a entropia do material devido ao desordenamento da subrede magnética orientada na direção oposta ao campo aplicado. Como consequência, a ação do campo magnético tem efeito contrário ao magnetocalórico convencional.



**Figura 4.20 - (a)** Curvas da entropia em função da temperatura obtidas em campo nulo e em 50 kOe. **(b)** Variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) obtida para o composto Gd-Pt-In em  $\Delta H = 50$  kOe. **Fonte:** Própria autoria.

### 4.3 Comparação das propriedades magnetocalóricas de Dy-Pt-In e Gd-Pt-In.

Comparando as propriedades magnetocalóricas dos dois compostos metálicos, podemos destacar que, no caso do Dy-Pt-In, a principal contribuição magnética para o EMC provém das fases DyPtIn ( $T_{C1}=32,5$  K) e DyPt ( $T_{C2}=23$  K), com uma pequena contribuição da fase DyPt<sub>2</sub>In, que ordena em 7,5 K. No composto Gd-Pt-In, as fases relevantes são GdPtIn ( $T_{C1}=67$  K) e GdPt ( $T_{C2}=63,5$  K). Apesar da proximidade das

temperaturas de Curie para o compósito Gd-Pt-In, obteve-se um EMC significativo para um amplo intervalo de temperatura, na qual  $\Delta T_{ad}$  permanece constante com cerca de 54% (1,6 K) do seu valor máximo ( $\Delta T_{ad}=2,95$  K) em um intervalo de temperaturas de 83 K (entre 6 e 89 K). Já no compósito Dy-Pt-In, mesmo com  $T_{C1}$  mais distante de  $T_{C2}$  do que no compósito Gd-Pt-In, isso não resultou em um efeito *table-like* mais amplo. Neste caso, observou-se  $\Delta T_{ad}$  constante em cerca de 65% (2,1 K) do seu valor máximo ( $\Delta T_{ad}=3,2$  K) em um intervalo de temperaturas de 54 K (entre 2,5 e 57 K). Estes resultados, obtidos para uma variação de campo magnético de 50 kOe, se refletem no poder de resfriamento relativo que apresentou um valor 47% maior para o compósito Gd-Pt-In (RCP~327 J/kgK) quando comparado com o compósito Dy-Pt-In (RCP ~221 J/kgK).

Vale destacar que ambos os compósitos exibem valores similares das grandezas magnetocalóricas  $\Delta S_M^{m\acute{a}x}$  e  $\Delta T_{ad}^{m\acute{a}x}$ . Estes dados evidenciam que a natureza das transições magnéticas desempenha um papel crucial nas propriedades magnetocalóricas do material compósito. Portanto, para ampliar a região de operação de um determinado compósito, não apenas os valores máximos de  $\Delta S_M$  e  $\Delta T_{ad}$  e as temperaturas de transição magnética selecionadas de maneira conveniente são parâmetros determinantes; deve-se também considerar a natureza das transições magnéticas de cada componente do compósito. Materiais com transições magnéticas mais largas, quando combinados, podem fornecer um intervalo de operação bem maior sem, contudo, perder muito dos valores máximos de pico.

Na Tabela 4.3 resumimos as grandezas magnetocalóricas: variação de entropia magnética máxima, poder de resfriamento relativo, largura a meia altura do pico de  $-\Delta S_M$  juntamente com as temperaturas de ordenamento e variação do campo magnético aplicado dos materiais em estudo e de outros compósitos reportados na literatura, para efeito de comparação. Podemos observar que Dy-Pt-In e Gd-Pt-In apresentam propriedades magnetocalóricas similares ou superiores às de outros compósitos relatados na literatura.

**Tabela 4.3-** Parâmetros magnetocalóricos dos compostos Dy-Pt-In e Gd-Pt-In em comparação com outros compostos reportados na literatura. A tabela fornece informações sobre a temperatura de ordenamento ( $T_{ord}$ ), a variação máxima de entropia magnética ( $-\Delta S_M^{max}$ ), o poder de resfriamento relativo (RCP) e a variação do campo magnético ( $\Delta H$ ).

Materiais compostos	$T_{ord}$ (K)	$\Delta H$ (kOe)	$-\Delta S_M^{max}$ (J/kgK)	$\delta T_{FWHM}$ (K)	RCP (J/kg)	Referência
Dy-Pt-In	5/28/32	50	6,33	34,9	221	Este estudo
Gd-Pt-In	57/66	50	6,0	63,54	327	Este estudo
(Tm/Dy/Tb)Mn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> - HoCoSi	5-62*	50	4,6	67,2	246	[67]
0.77Dy <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd- 0.23Tm <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	-	50	11	60	417	[68]
Mn <sub>5x</sub> Ge <sub>3</sub> (Co,Fe) <sub>x</sub>	-	10	1,42	45,5	52,3	[69]
ErZn <sub>2</sub> /ErZn	20/9	50	19,5	22,9	362	[70]
0.4Er <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> In- 0.6Tm <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> In		50	11.4	30	290	[71]
La <sub>1.4</sub> Ca <sub>1.6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> - La <sub>1.3</sub> Eu <sub>0.1</sub> Ca <sub>1.6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	240/200	50	40,07	68,2	233	[72]
V/YGdTbDyHo	184	50	5,36	101,6	545	[73]

\* Intervalo de temperatura onde corre as transições magnéticas.

## 5 CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento deste trabalho foi possível sintetizar com sucesso compósitos a base de ligas metálicas com Dy-Pt-In e Gd-Pt-In, além de estudá-los por meio das técnicas de difração de raios-X, magnetização e calor específico. Os resultados apresentados na seção anterior possibilitaram obter conclusões gerais acerca do presente estudo, as quais são apresentadas a seguir.

As análises dos difratogramas de raios X com o refinamento Rietveld e de MEV/EDS mostraram que o compósito Dy-Pt-In é formado por uma fase matriz de DyPtIn uma fase dispersa DyPt compreendendo uma porção significativa do material e uma segunda fase dispersa minoritária de DyPt<sub>2</sub>In. Já o compósito Gd-Pt-In é composto pela fase matriz de GdPtIn, uma fase dispersa de GdPt e possivelmente uma segunda fase dispersa de PtIn presente em pequena quantidade.

As análises das propriedades magnéticas revelaram que estes compósitos apresentam três transições magnéticas referentes às fases cristalinas presentes no material. No caso do compósito com Dy observa-se a presença de duas transições ferromagnéticas consecutivas em 32,5 K e 23,0 K, além de uma transição antiferromagnética em 7,5 K que, com a aplicação de campo magnético, sofre transição metamagnética para o estado ferromagnético, conforme evidenciada pelos dados de calor específico. No compósito Gd-Pt-In, observam-se duas transições ferromagnéticas próximas, em 67 e 63,5 K.

A presença das três transições consecutivas resulta em um efeito magnetocalórico em uma ampla faixa de temperatura, de 2,5 a 57 K, no compósito Dy-Pt-In. Já no compósito Gd-Pt-In, embora as duas transições ferromagnéticas sejam relativamente próximas, elas são suficientemente alargadas de forma a promover EMC significativo entre 6 e 89 K, ou seja, em uma faixa maior de temperatura que no caso do compósito com Dy. Notavelmente, os valores máximos de variação de entropia são similares para os dois compósitos (6,3 e 6 J/kg.K), porém o poder de resfriamento relativo é duas vezes maior no compósito com Gd.

Com o desenvolvimento deste estudo, podemos destacar que a síntese bem-sucedida de compósitos metálicos formados por dois ou mais compostos que exibem transições ferromagnéticas convenientemente espaçadas representa uma rota eficiente para produzir novos sistemas magnéticos com efeito magnetocalórico maximizado em amplos intervalos de temperatura. Essa abordagem não só amplia nosso entendimento

sobre os fenômenos magnéticos em materiais metálicos multifásicos, como representa um avanço no sentido de otimizar os materiais magnetocalórico visando aplicação tecnológica na refrigeração magnética ou em outras áreas como para armazenamento de energia e dispositivos magneto-mecânicos.

## **6 PERSPECTIVAS**

Como perspectivas, pretende-se expandir este estudo com o objetivo de produzir outros compósitos metálicos, buscando maximizar tanto a magnitude do efeito magnetocalórico quanto o intervalo de temperatura em que ele ocorre, além de melhorar outros parâmetros importantes, como a condutividade térmica e a magnitude do campo magnético, para produzir um EMC relevante. Isso envolverá a exploração de novas combinações de terras raras com outros metais dos grupos d e p da tabela periódica, a otimização de processos de síntese e a investigação detalhada das propriedades magnéticas e térmicas desses novos compósitos. Espera-se, assim, contribuir para o avanço no desenvolvimento de materiais com potencial de aplicação em tecnologias de refrigeração magnética e em outras áreas relacionadas.

## REFERÊNCIAS

- 
- <sup>1</sup> Brück, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, (2005) R381–R391.
- <sup>2</sup> B. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Meng, Z. Chen, Review on research of room temperature magnetic refrigeration, *Int. J. Refrig.*, 26 (2003) 622 - 636.
- <sup>3</sup> 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.*, 17 (2013) 74 - 82.
- <sup>4</sup> V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr, Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, *J. Magn. Magn. Mater.*, 200 (1999) 44 - 56.
- <sup>5</sup> V. Pecharsky, K. Gschneidner, A. Pecharsky, & A. Tishin, Thermodynamics of the magnetocaloric effect, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 144406.
- <sup>6</sup> N. A. De Oliveira, P. J. Von Ranke, Theoretical aspects of the magnetocaloric effect, *Phys. Rep.*, 489 (2010) 89 - 159.
- <sup>7</sup> P. J. Shirron, Applications of the magnetocaloric effect in single-stage, multi-stage and continuous adiabatic demagnetization refrigerators, *Cryogenics*, 62 (2014) 130 - 139.
- <sup>8</sup> 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*, 487 (2016) 85 - 89.
- <sup>9</sup> S. Gupta & K. G. Suresh, Variations of magnetocaloric effect and magnetoresistance across RCuGe (R = Tb, Dy, Ho, Er) compounds, *J. Magn. Magn. Mater.*, 391 (2015) 151 - 155.
- <sup>10</sup> A. Castets E D. Gignoux. Magnetic Properties and Structures of Equiatomic Rare Earth-Platinum Compounds RPt (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). *J. Solid State Chem.* 31 (1980) 197-207.
- <sup>11</sup> S. Baran, Ł. Gondek, et. al. Ferromagnetic ordering in ErPtIn. *J. Magn. Magn. Mater.*, 300 (2006) 484–489.
- <sup>12</sup> S. Barana, Ł. Gondekb, et al. Magnetic ordering in RPtIn (R = Dy and Ho) ternary intermetallic, *J. Magn. Magn. Mater.*, 305 (2006) 196–201.
- <sup>13</sup> E. Morosan, S. L. Bud'ko, And P. C. Canfield. Magnetic ordering and effects of crystal electric field anisotropy in the hexagonal compounds RPtIn, R=Y,Gd–Lu. *Phys. Rev. B* 72 (2005) 014425.
- <sup>14</sup> Zhang, H., Shen, B. G., Xu, Z. Y., Shen, J., Hu, F. X., Sun, J. R., Long, Y., Large reversible magnetocaloric effects in ErFeSi compound under low magnetic field change

---

around liquid hydrogen temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 102, n. 9 (2013) 2011–2015.

<sup>15</sup> Wada, H., Morikawa, T., Taniguchi, K., Shibata, T., Yamada, Y., Akshige, Y. Giant magnetocaloric effect of  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sbx}$  in the vicinity of first-order magnetic transition. *Phys. B*, 328 (2003) 114–116.

<sup>16</sup> Nikitin, S. A., Ovtchenkova, I. A., Morozin, A. V., Magnetic properties of ternary scandium rare earth silicides and germanides. *J. Alloys Compd.*, 345 (2002) 50–53.

<sup>17</sup> Klosek, V., Vernière, A., Ouladdiaf, B., Malaman, B. Crystal and magnetic structures of the (R = Y, Dy – Tm) $\text{MnGe}$  compounds. *J. Magn. Magn. Mater.*, 256 (2003) 69–92.

<sup>18</sup> Pecharsky, V. K., Gschneidner, K. A. Jr. Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold. *Int. J. Refrig.*, 29 (2006) 1239–1249.

<sup>19</sup> Tishin, A. M., Spichkin, I. *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2003.

<sup>20</sup> Jun, Z., Shen, J., Qin, X., Chun, C., Feng, J. A giant reversible magnetocaloric effect in  $\text{Ho}_2\text{PdSi}_3$  compound. *J. Alloys Compd.*, 618 (2015) 512–515.

<sup>21</sup> Chen, J, Shen, B. G., Dong, Q. Y., Hu, F. X., Sun, J. R. Large reversible magnetocaloric effect caused by two successive magnetic transitions in  $\text{ErGa}$  compound. *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 1–46.

<sup>22</sup> da Silva, L. M., dos Santos, A. O., Coelho, A. A., Cardoso, L. P., Magnetic properties and magnetocaloric effect of the  $\text{HoAgGa}$  compound. *Appl. Phys. Lett.*, 103 (2013) 1–4.

<sup>23</sup> França. E. L. T, Santos, A. O. Coelho. A. A, Silva. L.M. Magnetocaloric effect of the ternary Dy, Ho and Er platinum gallides. *J. Magn. Magn. Mater.*, 401 (2016) 1088–1092.

<sup>24</sup> C. J.M.D. *Magnetism and Magnetic Materials*, First Edition, New York: Cambridge University Press, 2010.

<sup>25</sup> N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*, First Edition, Cengage Learning: Brooks Cole, 1976.

<sup>26</sup> K. H. J. Buschow, F. R. De Boer. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, First Edition, Boston, MA: Springer US, 2003.

<sup>27</sup> M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, First Edition, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.

<sup>28</sup> A. V. Narlikar, *Frontiers in Magnetic Materials*, First Edition, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005.

<sup>29</sup> A. Planes, L. Mañosa, A. Saxena, *Magnetism and Structure in Functional Materials*, vol. 79, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005.

<sup>30</sup> C. Late B. D, G. C.D. *Introduction to Magnetic Materials*, Second Edition, Hoboken,

---

New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

<sup>31</sup> C. J.M.D, D. Trinity College, Magnetism and Magnetic Materials, First Edition, New York: Cambridge University Press, 2010.

<sup>32</sup> R. Skomski. Simple Models of Magnetism, First Edition, New York: Oxford University Press, 2008.

<sup>33</sup> R. A. Layfield & M. Murugesu, Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.

<sup>34</sup> J. E. Crow, R. P. Guertin, T. W. Mihalisin, Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems, Boston, MA: Springer US, 1980.

<sup>35</sup> N. H. Luong, Crystalline-electric-field effect in some rare-earth intermetallic compounds, Phys. B Condens. Matter, 319 (2002) 90 - 104.

<sup>36</sup> Yosida, K. Magnetic Properties of Cu - Mn Alloys, Phys. Rev., 106 (1957) 893 – 898.

<sup>37</sup> Kasuya, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model, Prog. Theor. Phys. 16 (1956) 45 – 57.

<sup>38</sup> Ruderman, M. A. Kittel, C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons, Phys. Rev., 96 (1954) 99 – 102.

<sup>39</sup> K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A. Tsokol, Recent developments in magnetocaloric materials, Rep. Prog. Phys. 68, (2005) 1479-1539.

<sup>40</sup> K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, C.B. Zimm, Recent developments in magnetic refrigeration, Mater. Sci. Forum. 315-317 (1999) 69-76.

<sup>41</sup> A. Smith, C.R.H. Bahl, R. Bjørk, K. Engelbrecht, K.K. Nielsen, N. Prydz, Materials Challenges for High Performance Magnetocaloric Refrigeration Devices, Adv. Energy. Mater. 2 (2012) 1288-1318.

<sup>42</sup> Sousa, Vinícius da Silva Ramos de. O efeito magnetocalórico anisotrópico nos compostos  $RAI_2$  (R = Dy, Er, Ho, Nd, Tb). 2008. 101 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

<sup>43</sup> Hugh D. Young, Roger A. Física de Sears & Zemansky: Vol II: Termodinâmica e Ondas: Vol. 2. Editora: Pearson Universidades Ed: 14. 2015.

<sup>44</sup> Reis, D. C., et. al., Propriedades Magnéticas E Magnetocalóricas Do Sistema  $RMn_2Si_2$  (R= Tm, Dy e Tb). Dissertação de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Maranhão.2016.

<sup>45</sup> Ivan, V. M. Crystal Growth For Beginners. Copyright. 1995.

<sup>46</sup> Sousa, Ronilson Lima. Estudo Das Propriedades Magnéticas E Magnetocalóricas Dos Sistemas  $RCoSn$  (R = Dy, Ho e Er) e  $RNiSi$  (R = Nd, Tb e Dy). Dissertação de Pós-

- <sup>47</sup> Tian Hc, Zhong Xc, Liu Zw, Zheng Zg, Min Jx. Achieving table-like magnetocaloric effect and large refrigerant capacity around room temperature in Fe<sub>78-x</sub>Ce<sub>x</sub>Si<sub>4</sub>Nb<sub>5</sub>B<sub>12</sub>Cu<sub>1</sub> (x=0–10) composite materials. *Mater Lett.* 138 (2015) 64-6.
- <sup>48</sup> Rigon. Felipe Mello, Santos. Andressa dos, Oliveira. Jean Halison de, et. al, Mechanical and Magnetocaloric Properties the Composite Based on PMMA and Gd-Ge-Si as Reinforcement, *Materials Research.*, 24 (2021) e20200400.
- <sup>49</sup> Imamura W, Coelho Aa, Kupfer Vl, Carvalho Amg, Zago Jg, Rinaldi Aw, et al. A new type of magnetocaloric composite based on conductive polymer and magnetocaloric compound. *J. Magn. Magn. Mater.*, 425 (2017) 65-71.
- <sup>50</sup> Zhang H, Liu J, Zhang M, Shao Y, Li Y, Yan A. LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub>Hy/ Sn magnetocaloric composites by hot pressing. *Scr. Mater.* 120 (2016) 58-61.
- <sup>51</sup> A. Castets E D. Gignoux, Magnetic Properties and Structures of Equiatomic Rare Earth-Platinum Compounds RPt (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm), *J. Solid State Chem.* 31 (1980) 197-207.
- <sup>52</sup> Callister, W. D.; Rethwisch, D. G., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.* 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 845 f., 2012.
- <sup>53</sup> Toby, B. H. Expgui, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.*, 34 (2001) 210–213.
- <sup>54</sup> Young, R. A. *The Rietveld Method.* New York: Oxford University Press, 1. ed. 1993.
- <sup>55</sup> Post, J. E.; Bish, L. D. Rietveld refinemnt of crystal strcutures using powder X-ray diffraction data. *Rev. Mineral. Geochem.*, 20 (1989) 277-308.
- <sup>56</sup> Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials.* [S.l.]: Springer US. 2. Ed, 2009.
- <sup>57</sup> 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.
- <sup>58</sup> 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.
- <sup>59</sup> 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.
- <sup>60</sup> Josephson, B. D. Supercurrents through barriers. *Adv. Phys.*, 14 (1965) 419-451.
- <sup>61</sup> Hwang. J. S, Lin. K. J, Tien. C. Measurement of heat capacity by fitting the Whole temperature response of heat-pulse calorimeter. *Rev. Sci. Instrum.*, 68 (1997) 94-101.

- 
- <sup>62</sup> W.A. Mannheimer, *Microscopia dos materiais: uma introdução*, 1st ed., Rio de Janeiro, 2002.
- <sup>63</sup> P.J. Beanland, R., Goodhew, J. Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*, 3rd ed., 2001.
- <sup>64</sup> A. Castets, D. Gignoux, J. C. Gomez-Sal. Magnetic Properties and Structures of Equiatomic Rare Earth-Platinum Compounds RPt (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm), *J. Solid State Chem.* 31 (1980) 197-207.
- <sup>65</sup> Kurlyandskaya, G. V.; Beketov, I. V.; Maksimov, A. D.; Medvedev, A. I.; Arkhipov, A. V.; Neznakhin, D. S.; Yushkov, A. A.; Gorkovenko, A. N.; Burban, E. A.; Svalov, A. V. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by spark discharge method: Structure and magnetocaloric properties. *J. Magn. Magn. Mater.*, 588 (2023) 171408.
- <sup>66</sup> Hazarika, S.; Mohanta, D.; Morozkin, A. V.; Nirmala, R. Large magnetocaloric effect in free-standing Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures near liquid helium boiling point. *Mater. Res. Express*, 12 (2025) 016101.
- <sup>67</sup> D. C. dos Reis, J. K. P. França, R. Andrade-Araujo, A. O. dos Santos, A. A. Coelho, L. P. Cardoso, L. M. da Silva, The Wide Operating Temperature Range in the Magnetocaloric Composite Formed by RMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (R=Tm, Tb, and Dy) and HoCoSi Compounds, *J. Supercond. Nov. Magn.* 33 (2020) 3780.
- <sup>68</sup> Y. Zhang, Y. Yang, X. Xu, S. Geng, L. Hou, X. Li, Z. Ren, G. Wilde, Excellent magnetocaloric properties in RE<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Cd (RE = Dy and Tm) compounds and its composite materials, *Sci. Rep.*, 6 (2016) 34192.
- <sup>69</sup> Y. Kim, K. H. Kang, J. H. Kim; E. J. Kim, K. Choi, W. B. Han, H. S. Kim, Y. Oh, C. S. Yoon, Magnetocaloric refrigerant with wide operating temperature range based on Mn<sub>5-x</sub>Ge<sub>3</sub>(Co, Fe)<sub>x</sub> composite, *J. Alloys Compd.*, 644(2015) 464–469.
- <sup>70</sup> L. Li, Y. Yuan, Y. Qi, Q. Wang, S. Zhou, Achievement of a table-like magnetocaloric effect in the dual-phase ErZn<sub>2</sub>/ErZn composite, *Mater. Res. Lett.*, 6 (2018) 67-71.
- <sup>71</sup> Y. Zhang, Y. Yang, X. Xu, L. Hou, Z. Ren, X. Li, G. Wilde, Large reversible magnetocaloric effect in RE<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>In (RE = Er and Tm) and enhanced refrigerant capacity in its composite materials, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 49 (2016) 145002.
- <sup>72</sup> R. Manasi, M. M. Nofal, P. De Rango, N. Chniba-Boudjada, Magnetic entropy table-like shape and enhancement of refrigerant capacity in La<sub>1.4</sub>Ca<sub>1.6</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-La<sub>1.3</sub>Eu<sub>0.1</sub>Ca<sub>1.6</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> composite, *RSC Adv.*, 9 (2019) 14916.
- <sup>73</sup> S.A. Uporov, E.V. Sterkhov, I.A. Balyakin, V.A. Bykov, I.S. Sipatov, A.A. Rempel, Synthesis and magnetic properties of some monotectic composites containing ultra-dispersed particles of YGdTbDyHo high-entropy alloy, *Intermetallics*, 65 (2024) 10812.