



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



RONALDO ANDRADE DE ARAÚJO

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS DO
SISTEMA $RNiGe_3$ ($R = Pr, Nd, Eu, Dy, Ho$ e Er)**

Imperatriz – MA,

2019

RONALDO ANDRADE DE ARAÚJO

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS DO
SISTEMA RNiGe_3 (R = Pr, Nd, Eu, Dy, Ho e Er)**

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

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra

Orientadora: Profa. Dra. Luzeli Moreira da Silva

Imperatriz – MA,

2019

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

Andrade de Araújo, Ronaldo.

Propriedades magnéticas e magnetocalóricas do sistema
 $RNiGe_3$ $R = Pr, Nd, Eu, Dy, Ho$ e Er / Ronaldo Andrade de
Araújo. - 2019.

82 f.

Orientador(a): Luzeli Moreira da Silva.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do
Maranhão, Imperatriz, 2019.

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

Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado do aluno **Ronaldo Andrade de Araújo**, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (PPGCM).

Imperatriz, 08 de julho de 2019

COMISSÃO JULGADORA:

Profª Drª. Luzeli Moreira da Silva (Orientadora do Candidato)
PPGCM/UFMA

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos
PPGCM/UFMA

Prof. Dr. Leonardo de Sousa Silva
IFTO

*A minha mãe,
Helenir Pereira de Andrade,
por acreditar nos meus sonhos e,
por não poupar esforços para me possibilitar alcançá-los.*

AGRADECIMENTOS

A Prof^ª. Dra. Luzeli Moreira da Silva pela sua orientação neste trabalho e pelas inúmeras contribuições para minha formação como pesquisador.

A todos os professores do programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da UFMA. Em especial ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, Prof. Dr. Alysson Steimacher e a Prof^ª Dra. Franciana Pedrochi pelas contribuições para este trabalho e pelos ensinamentos em sala de aula e nos laboratórios de grande contribuição para minha formação como pesquisador atuante na sociedade.

Ao José Carlos Botelho Monteiro pela colaboração com as medidas de magnetização realizadas no Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW da Unicamp.

Agradeço ao grupo do Laboratório de Materiais Metálicos – LMM, os ex-membros Ronilson Lima e Edileide Alves e membros atuais Jéssica Kamilly, Andreza Leite, Emanuella Fabrícia, Beatriz Batista Natália, Lucas e Kariny.

A UFMA, IFMA, CNPQ e FAPEMA pelo apoio a pesquisa, e a CAPES pela bolsa concedida.

*Não temas, pois eu sou contigo, não te assombres,
porque eu sou teu Deus, eu te fortaleço e te ajudo e
te sustento com a minha destra fiel (Isaías 41: 10).*

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas dos compostos da série RNiGe_3 ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Ho e Er}$). As amostras foram sintetizadas via fusão em forno à arco voltaico, sob atmosfera de argônio. Medidas de difração de Raios X e a análise pelo método de Rietveld confirmaram que todas as amostras apresentaram a fase cristalográfica desejada. Medidas de magnetização mostraram que esses compostos apresentam ordenamento antiferromagnético com temperatura de Néel (T_N) em torno de 21 K, 12,5 K, 14 K, 21 K, 9 K e 6 K, para $\text{R} = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Ho e Er}$, respectivamente. Uma transição adicional em $T = 6,1 \text{ K}$ e 5 K , foi observada para $\text{R} = \text{Nd e Eu}$, respectivamente. Já o composto PrNiGe_3 apresenta duas transições adicionais (18,5 K, 15,5 K) em $T < T_N$. A aplicação de campo magnético externo induz transição metamagnética em todos os compostos em estudo, porém em altos campos magnéticos os valores dos momentos magnéticos em $T = 2 \text{ K}$ estão reduzidos comparando-se com os respectivos íons livres. O campo crítico da transição metamagnética (H_C) ocorre em 16 kOe, 17,3 kOe, 26,5 kOe, 10,5 kOe e 9,5 kOe, para $\text{R} = \text{Pr, Nd, Dy, Ho e Er}$, respectivamente e de 20 e 28 kOe para $\text{R}=\text{Eu}$. A magnitude do efeito magnetocalórico (EMC) dos compostos foi avaliada por meio da variação isotérmica da entropia magnética ($-\Delta S_M$), tendo sido caracterizado por um pico alargado nas curvas de $-\Delta S_M$ associado com a transição magnética. EMC negativo foi observado para todas as amostras (em $\Delta H < H_C$), devido ao ordenamento antiferromagnético. O composto HoNiGe_3 mostrou variação de entropia isotérmica mais intensa quando comparada aos outros compostos deste estudo. Os valores máximos da $-\Delta S_M$ ($-\Delta S_M^{\text{max}}$) e poder de resfriamento relativo (RCP) obtidos para a série RNiGe_3 foram, respectivamente, 6,1 J/kg.K e 72,9 J/kg, 4,2 J/kg.K e 68,2 J/kg, 7,5 J/kg.K e 113,6 J/kg, 5,0 J/kg.K e 106 J/kg, 16,7 J/kg.K e 308,5 J/kg, e 11,3 J/kg.K e 214,7 J/kg, para $\text{R} = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Ho e Er}$, em $\Delta H = 50 \text{ kOe}$. Estes valores são comparáveis aos relatados na literatura para outros compostos magnetocalóricos, na mesma faixa de temperatura. Os resultados obtidos indicam que os compostos RNiGe_3 apresentam propriedades magnetocalóricas interessantes para aplicação na refrigeração magnética em temperaturas criogênicas.

Palavras-chave: Compostos intermetálicos. Propriedades magnéticas. Efeito magnetocalórico.

ABSTRACT

Structural, magnetic and magnetocaloric properties of the RNiGe_3 ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Ho}$ and Er) compounds were studied. The samples were synthesized by arc melting technique under argon atmosphere. X-ray diffraction (XRD) measurements and analysis by using the Rietveld method confirm the desired crystallographic phase for all studied samples. Magnetization data shows antiferromagnetic ordering for RNiGe_3 compounds, with Néel temperature (T_N) around 21 K, 12.5 K, 14 K, 21 K, 9 K and 6 K for $\text{R} = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Ho}$ and Er , respectively. For $T < T_N$, the compounds NdNiGe_3 and EuNiGe_3 present an additional transition around 6.1 K and 5 K, respectively, while PrNiGe_3 presents two additional transitions around 18.5 and 15.5 K. External magnetic field application induces metamagnetic phase transitions from antiferromagnetic to ferromagnetic state. However, the observed values of the magnetic moments in high magnetic field ($H = 60$ and 90 kOe) and low temperatures ($T = 2$ K) are reduced compared to the respective free ions. The metamagnetic critical magnetic field (H_C) occurs around 16 kOe, 17.3 kOe, 26.5 kOe, 10.5 kOe and 9.5 kOe, for $\text{R} = \text{Pr, Nd, Dy, Ho}$ and Er , respectively, and around 20 and 28 kOe for $\text{R} = \text{Eu}$. Magnetocaloric effect (MCE) of studies compounds was evaluated by means of the isothermal magnetic entropy change ($-\Delta S_M$), in which a broad peak in $-\Delta S_M$ curve associated with the magnetic transition was observed. In addition, negative MCE was observed for all samples (in $\Delta H < H_C$) due to antiferromagnetic ordering. Among the studies compounds, the highest value of $-\Delta S_M$ was observed for HoNiGe_3 . The maximum values of $-\Delta S_M$ ($-\Delta S_M^{\max}$) and relative cooling power (RCP) observed for RNiGe_3 series were respectively, 6.1 J/kg.K and 72.9 J/kg, 4.2 J/kg.K and 68.2 J/kg, 7.5 J/kg.K and 113.6 J/kg, 5.0 J/kg.K and 106 J/kg, 16.7 J/kg.K and 308.5 J/kg, and 11.3 J/kg.K and 214.7 J/kg, for $\text{R} = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Ho}$ and Er , in $\Delta H = 50$ kOe. These values are comparable to those reported in the literature for other magnetocaloric compounds, in the same temperature range. The obtained results indicate that the RNiGe_3 compounds presented interesting magnetocaloric properties for application in magnetic refrigeration at cryogenic temperatures.

Keywords: Intermetallic compounds. Magnetic properties. Magnetocaloric effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração do alinhamento dos momentos magnéticos para os principais comportamentos magnéticos em $H = 0$.	6
Figura 2 - Susceptibilidade em função da temperatura para materiais diamagnéticos. Fonte: Adaptado de [31]	7
Figura 3 - Susceptibilidade magnética (χ) e sua recíproca (χ^{-1}) em função da temperatura. A curva em azul representa a susceptibilidade magnética e a reta vermelha representa o inverso da susceptibilidade magnética. Fonte: Adaptado de [31].	9
Figura 4 - Suscetibilidade magnética (em azul) e inverso da suscetibilidade magnética (em vermelho) em função da temperatura de materiais (a) ferromagnéticos e (b) antiferromagnéticos. Fonte: Adaptado de [31]	11
Figura 5 - Ilustração do ciclo de histerese típico de um material ferromagnético. A linha tracejada em azul representa a curva de magnetização de um material desmagnetizado. A linha em vermelho representa o laço de histerese. H_{Coer} , M_R e M_S , representam o campo coercitivo, a magnetização remanescente e a magnetização de saturação, respectivamente. Fonte: Adaptado de [30]	12
Figura 6 - Arranjo antiferromagnético composto de duas sub-redes ferromagneticamente ordenadas. Adaptado de [33].	14
Figura 7 - Curva característica do parâmetro de troca J_{nm} em função da distância r entre dois íons localizados. O caráter oscilatório da interação leva ao ferromagnetismo ($J_{nm} > 0$), ao antiferromagnetismo ($J_{nm} < 0$) e ao paramagnetismo ($J_{nm} = 0$).	19
Figura 8 - Diagrama representativo da entropia vs T 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 ΔS_M ou ΔT_{ad} de um material ferromagnético. Adaptado de [4].	22
Figura 9 - Disposição dos domínios magnéticos de uma amostra com ordenamento FM antes e depois da aplicação adiabática do campo magnético.	23
Figura 10 - Disposição dos domínios magnéticos de uma amostra com ordenamento FM antes e depois da aplicação isotérmica do campo magnético.	24

Figura 11 - Ilustração das curvas de (a) magnetização em função do campo magnético em temperatura constante (b) magnetização em função da temperatura em campo magnético constante.	26
Figura 12 – Curva de variação da entropia magnética em função da temperatura, para o composto DyCoSn em $\Delta H = 50$ kOe. A seta horizontal corresponde a largura $\delta T = T_2 - T_1$ na meia altura do pico de ΔS_M . O valor máximo do pico corresponde a $-\Delta S M_{\text{máx}}$, indicado pela seta vertical. O composto apresenta ordenamento AFM em $T_N = 10$ K e transição metamagnética em $H_C = 7,78$ kOe. Adaptado de	28
Figura 13 - Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética simples. A partir do topo, o campo magnético é aplicado adiabaticamente resultando no aumento da temperatura do material refrigerante, acima da temperatura do reservatório quente ($T_2 > T_1$). O excesso de calor é removido por um fluido ($T_3 < T_2$). O campo magnético é removido adiabaticamente resultando na diminuição da temperatura do material refrigerante abaixo da temperatura do reservatório frio ($T_4 < T_1$). E o calor é transferido do reservatório frio para o material refrigerante, recomeçando o ciclo. Referência [5].	29
Figura 14 - Forno à arco voltaico utilizado na preparação das amostras. Na imagem as setas indicam: cadinho de cobre (seta verde), esfera de titânio (seta vermelha), ponta de tungstênio (seta amarela) e tampa de aço (seta azul).	31
Figura 15 - Difração de Raios X por um cristal, onde θ é o ângulo do raio incidente com a superfície, d é a distância entre dois planos paralelos e λ é o comprimento de onda. Fonte: Referência [83]	31
Figura 16 – Padrões de difração de raios X obtidos para os compostos da série $R\text{NiGe}_3$, com $R = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Ho e Er}$. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente com a amostra pulverizada.....	36
Figura 17 - Padrão de difração de raios X do composto do sistema EuNiGe_3 . Os círculos pretos representam os dados experimentais, a linha contínua em vermelho representa o padrão calculado utilizando o método de Rietveld e a linha azul é a diferença entre os dados experimentais e o espectro calculado. As barras em verde na vertical representam as posições de Bragg.....	36
Figura 18 - Padrões de difração de raios X dos compostos do sistema $R\text{NiGe}_3$ (onde $R = \text{Pr, Nd, Dy, Ho e Er}$). Os círculos pretos representam os dados experimentais, a linha contínua em vermelho representa o padrão calculado utilizando método de Rietveld e a linha azul é a diferença	

entre os dados experimentais e espectro calculado. As barras em verde e rosa na vertical representam as posições de Bragg das fases RNiGe_3 e RNi_2Ge_2 , respectivamente.	37
Figura 19 - Estrutura cristalina do tipo: (a) BaNiSn_3 e (b) SmNiGe_3 . As esferas vermelhas representam os átomos terra-raras, pretas níquel e azuis o germânio.	38
Figura 20 – Parâmetros de rede e Volume da célula unitária em função do raio iônico das terras raras Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Eu^{2+}	40
Figura 21 - Susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura para os compostos RNiGe_3 , com o ajuste usando a lei de Curie – Weiss em um campo magnético externo $H = 500$ Oe. O detalhe mostra as transições que ocorrem nos compostos.	42
Figura 22 - Inverso susceptibilidade magnética (χ^{-1}) em função da temperatura para as amostras RNiGe_3	43
Figura 23 - Loop de histerese obtido em 2 K para a amostra PrNiGe_3 . O detalhe mostra uma ampliação entre -1 kOe e 1 kOe para melhor visualização desta região, onde ocorre a coercitividade.....	44
Figura 24 - Curvas de magnetização isoterma e suas derivadas (no detalhe) em função do campo magnético externo aplicado para os compostos RNiGe_3 em $T = 2$ K. A linha em vermelho representa o ajuste realizado com a lei de aproximação da magnetização de saturação.	46
Figura 25 - Curvas de magnetização isotérmica em função do campo magnético para os compostos RNiGe_3 com $R =$ (a) Pr, (b) Nd, (c) Dy, (d)Ho e (e) Er no intervalo de temperaturas entre 2 e 60 K.	48
Figura 26 - Curvas H/M em função de M^2 , denominado Arrott Plot. No detalhe a região com $T < T_N$ e $H < H_C$	49
Figura 27 - Projeção bidimensional da derivada da magnetização isotérmica em relação ao campo magnético em função da temperatura e do campo magnético (mapeamento $\delta M/\delta H : H-T$) obtido para os compostos RNiGe_3 com $R =$ (a) Pr, (b) Nd, (c) Dy, (d) Ho e (e) Er.....	51
Figura 28 - Curvas de magnetização em função da temperatura em campos magnético constante para os compostos RNiGe_3 com $R =$ (a) Pr, (b) Nd, (c) Eu, (d) Dy e (e) Er.	53
Figura 29 - Projeção bidimensional da derivada da magnetização isocampo em relação a temperatura ($\delta M/\delta T$), em função do campo magnético e temperatura (mapeamento $\delta M/\delta T : T-H$), obtido para os compostos RNiGe_3 com $R =$ (a) Pr, (b) Nd, (c) Eu, (d) Dy e (e) Er.	54

Figura 30 - Projeção tridimensional da variação isotérmica da entropia magnética em função da temperatura e variação de campo magnético (ΔH) para os compostos da série $RNiGe_3$	56
Figura 31 - Variação da entropia magnética em função da temperatura para $\Delta H = 20$ kOe [(a) e (b)] e $\Delta H = 50$ kOe [(c) e (d)] para os compostos $RNiGe_3$	57
Figura 32 - (a)Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta SM_{max}$), (b) largura a meia altura do pico de $-\Delta S_M$ (δ_{TFWHM}) e (c) poder de resfriamento relativo (RCP), em função da variação de campo magnético aplicado.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Configuração eletrônica dos lantanídeos e representação do estado fundamental, determinados pelas regras de Hund.	16
Tabela II - Parâmetros de rede e de confiança do ajuste usando o método de Rietveld.	39
Tabela III - Parâmetros magnéticos dos compostos da série RNiGe_3	44
Tabela IV - Valores dos campos críticos (H_c), dos momentos magnéticos observados em 60 kOe ($\mu_{60\text{kOe}}$) 90 kOe ($\mu_{90\text{kOe}}$), momento magnético de saturação (M_s) e momento magnético esperado para os compostos RNiGe_3	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 Magnetismo na matéria	5
2.1.1 Diamagnetismo	6
2.1.2 Paramagnetismo	7
2.1.3 Magnetismo coletivo	9
2.1.4 Ferromagnetismo	11
2.1.5 Antiferromagnetismo	13
2.2 Magnetismo das Terras-Raras.....	14
2.3 Campo Cristalino	17
2.4 Interação de troca.....	18
2.5 Princípio de Banergee	20
2.6 Efeito Magnetocalórico	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Preparação das amostras.....	30
3.2 Caracterização por Difração de Raios X.....	31
3.3 Método de Rietveld.....	32
3.4 Medidas Magnéticas.....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Difração de raios X.....	35
4.2 Magnetização dos compostos RNiGe₃.....	41
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	60
REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

O efeito magnetocalórico (EMC) é uma característica de materiais magnéticos de apresentarem uma variação na sua temperatura quando colocados na presença de um campo magnético aplicado sob condições adiabáticas¹. Sob condições isotérmicas, o EMC pode ser avaliado em termos de uma variação da entropia do sistema magnético na presença do campo magnético externo. O EMC pode ocorrer devido a uma variação da magnetização do material a qual induz variação de entropia. Tais variações de entropia estão associadas as transições de fase sofridas pelo material e, em geral, o EMC é mais significativo ao redor das transições de fase de primeira ordem, onde as variações de entropia são mais intensas².

Nas últimas décadas tal fenômeno tem despertado grande interesse em muitos pesquisadores, que são motivados principalmente pela possibilidade de aplicação na refrigeração magnética (RM) em temperaturas próximas à ambiente, no resfriamento de componentes eletrônicos ou mesmo na liquefação de gases em temperaturas criogênicas³.

Os estudos do EMC em sistemas que apresentam este efeito, na faixa de temperatura ambiente, são motivados pela busca de uma alternativa para os sistemas de refrigeração atuais, que são baseados em um ciclo de compressão/descompressão de gases e que atualmente se encontra perto do seu limite fundamental de eficiência energética. Estes sistemas além de consumirem grandes quantidades de energia, também fazem uso de gases poluentes como os CFCs (compostos de Cloro, Flúor e Carbono), que agredem a camada de ozônio ou HCFCs (Hidrogênio, Cloro, Flúor e Carbono), que provocam o efeito estufa^{4,5}. A refrigeração magnética, por outro lado, dispensa o uso dos gases poluentes, e promete um menor consumo de energia comparado com os sistemas atuais. Além disso, estima-se uma eficiência que pode chegar a 60-70% do ciclo termodinâmico de Carnot, enquanto a tecnologia atual alcança uma eficiência máxima de 30%⁶, e menor quantidade de ruídos, já que não necessita do uso de compressores⁷. Portanto, o EMC se coloca como uma opção vantajosa tanto economicamente quanto ambientalmente.

Outra grande área de interesse de aplicação do EMC é na região de temperaturas criogênicas devido as inúmeras aplicações como na liquefação de gases (como exemplo nitrogênio, hidrogênio e hélio) que são de grande importância em diversos setores. Também em diversos processos nos setores científico e tecnológico que são desenvolvidos em temperaturas

criogênicas^{8,9}. Apesar da necessidade de modernização das tecnologias para refrigeração na faixa de temperatura ambiente, os protótipos de refrigeradores já desenvolvidos usando o EMC ainda são de custo alto e espaçosos quando comparado a refrigeradores convencionais. Desta forma, acredita-se que a refrigeração magnética possa encontrar maior espaço para atuação na região de temperaturas criogênicas, visto que os processos convencionais são de alto custo e sofisticados neste segmento, a refrigeração magnética se mostra mais competitiva, mostrando maior capacidade de refrigeração em menor tempo em relação a outras tecnologias existentes^{10,11,12}.

O efeito magnetocalorico foi observado pela primeira vez em 1881¹³ quando E. Warburg notou o aquecimento de amostras de ferro sujeitas a aplicação de campo magnético. Alguns anos depois, na década de 1920, umas das primeiras aplicações foi realizada por Giauque e McDougal, que construíram um refrigerador operando por desmagnetização adiabática e o utilizaram para atingir temperaturas abaixo de 1 K partindo da temperatura do hélio líquido, utilizando $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ como refrigerante magnético¹⁴. Entretanto, o EMC não chamou muita atenção até a década de 70, somente após a descoberta de métodos de separação e purificação de terras raras e após estudos realizados no Gd puro mostrarem que o mesmo apresenta grande EMC ($\Delta S \sim 14 \text{ J/kgK}$ em $\Delta H = 70 \text{ kOe}$)¹⁵ é que este efeito começou a ganhar notoriedade novamente.

Um dos fatos que alavancaram as pesquisas na área foi a descoberta 1997 por Gschneidner e Pecharsky de um material com propriedades magnetocaloricas superiores às do Gd puro. Eles utilizaram $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ e obtiveram o EMC denominado gigante ($\Delta S \sim -20 \text{ J/kg-K}$ e $\Delta T \sim 15 \text{ K}$ para $\Delta H = 50 \text{ kOe}$)¹⁶. Em seguida, observou-se que compostos obtidos com variação estequiométrica entre Ge e Si nesse material era bem mais interessante, permitindo alterar a temperatura de transição por meio da concentração de Silício¹⁷. Além disso, eles mostraram a possibilidade de construir um refrigerador que opera em um largo intervalo de temperaturas utilizando um compósito obtido a partir da mistura de várias concentrações de Si. A característica essencial deste composto é a coexistência transições magnética e estrutural na mesma temperatura, ingredientes presentes em transições de primeira ordem. Diversas pesquisas na área mostraram que outros tipos de transição, como por exemplo as transições metamagnéticas (transições Antiferromagnéticas-Ferromagnéticas) induzidas por campo magnético, também podem ser convenientemente utilizadas para obtenção de grande EMC. Este tipo de transição tem sido observada em diferentes compostos intermetálicos principalmente em temperaturas abaixo da ambiente^{18,19,20}.

É importante mencionar que para aplicação do EMC na refrigeração magnética são necessários materiais que tenham o máximo efeito em extensa faixa de temperaturas, sob aplicação de baixos campos magnéticos, perdas insignificantes por histerese e sejam bons condutores de calor.

Como mencionado anteriormente, tem sido observado grandes variações de entropia em sistemas que apresentam transição de fase metamagnética de 1ª ordem induzida por campo. Neste sentido os compostos da série RNiGe_3 despertaram interesse para este estudo por apresentarem ordenamento antiferromagnético em baixas temperaturas e transições metamagnéticas induzidas por campo magnético^{21,22}. As temperaturas de ordenamento magnético desses compostos são próximas da temperatura de liquefação do hidrogênio (20 K) e hélio (4,2 K). Além disso, a transição metamagnética ocorre em campos magnéticos menores que 20 kOe, como é o caso dos compostos com $R = \text{Pr, Nd, Ho e Er}$, o que pode ser uma característica bastante promissora para aplicação, já que campos magnéticos desta magnitude podem ser gerados por um ímã permanente ($\approx 20 \text{ kOe}$)^{23,24}. É importante mencionar também que uma das dificuldades de construção de refrigeradores magnéticos competitivos é a necessidade de grandes campos magnéticos para induzir um efeito magnetocalórico apreciável, o que faz necessário a utilização de ímãs supercondutores.

Outra característica interessante da série de compostos RNiGe_3 é a possibilidade de apresentar efeito magnetocalórico inverso. Compostos com ordenamento antiferromagnético apresentam variação da entropia magnética positiva e resfriam quando lhes é aplicado campos magnéticos menores ou da ordem do campo requerido para a transição metamagnética^{25,26,27}, o que é bastante vantajoso, já que além do arrefecimento propriamente dito, esses materiais poderiam também ser aplicados como dissipador de calor para remover o excesso de calor gerado pelos materiais que apresentam EMC convencionais. Neste sentido, como os compostos ordenam antiferromagneticamente, eles podem ainda apresentar efeito magnetocalórico inverso que também é uma característica interessante. Além disso, as propriedades magnéticas desta família são pouco exploradas na literatura, o que justifica um estudo mais detalhado destes compostos.

O presente trabalho tem a finalidade de estudar as propriedades magnéticas e o efeito magnetocalórico de compostos da família RNiGe_3 com $R = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Ho e Er}$. As amostras RNiGe_3 foram sintetizadas na forma policristalina pela técnica de fusão a arco voltaico,

caracterizadas estruturalmente por medidas de difração de raios X e as propriedades magnéticas foram obtidas por medidas de magnetização DC em função da temperatura e campo magnético.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão abordados aspectos teóricos importantes para a compreensão e análise dos dados experimentais obtidos no trabalho. O objetivo é introduzir os conceitos básicos e fornecer ao leitor algumas referências que o ajudem na busca de maiores informações.

2.1 Magnetismo na matéria

O magnetismo e as propriedades magnéticas dos materiais tem origem na estrutura eletrônica dos átomos ou íons. O momento magnético de um átomo isolado pode ser atribuído ao spin intrínseco dos elétrons, ao momento angular orbital dos elétrons (associado ao movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo), ao spin intrínseco do núcleo (que é da ordem de 10^{-3} do momento eletrônico e pode ser desprezado) e à variação do momento angular orbital causada por um campo magnético externo^{28,29,30}. Assim o momento magnético do átomo corresponde a soma dos momentos magnéticos de cada um de seus elétrons. Na maioria dos materiais os momentos magnéticos são cancelados devido ao preenchimento das camadas eletrônicas (buscando uma configuração de menor energia). Contudo, em alguns materiais o cancelamento não é completo devido a camadas eletrônicas parcialmente preenchidas que dão origem aos momentos magnéticos intrínsecos do material. Os momentos magnéticos intrínsecos podem ser classificados em: localizados, quando provenientes de elétrons de camadas internas parcialmente preenchidas (como é o caso dos elementos terras raras), e itinerantes, provenientes de camadas externas parcialmente preenchidas (elementos do bloco d)^{31,32}. Esses momentos podem ou não interagir entre si.

Na presença de um campo de indução magnética (B), tanto os momentos magnéticos intrínsecos quando a magnetização induzida, reagem de forma a produzir um campo de indução próprio que modifica o campo aplicado no interior do material^{33,34}. De modo que, a indução magnética pode ser obtida pela soma vetorial da indução magnética no vácuo com a indução magnética devido a magnetização do material:

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

na qual μ_0 é denominado permeabilidade magnética do vácuo ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$), H é chamado de intensidade de campo magnético e M é a magnetização do material. O primeiro termo do lado direito na Equação (1) representa a indução magnética do vácuo.

Nos materiais magnéticos (exceto os diamagnéticos) observa-se que a magnetização M é proporcional a H e pode ser escrita como:

$$M = \chi H, \quad (2)$$

em que χ é a susceptibilidade magnética. Em geral, essa grandeza depende da temperatura (T) e de H ²⁹.

Dentre as classificações dos materiais, quanto a sua resposta magnética, destacamos neste trabalho o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo³⁵. A Figura 1 ilustra, de forma representativa, a organização dos momentos magnéticos para estes comportamentos.

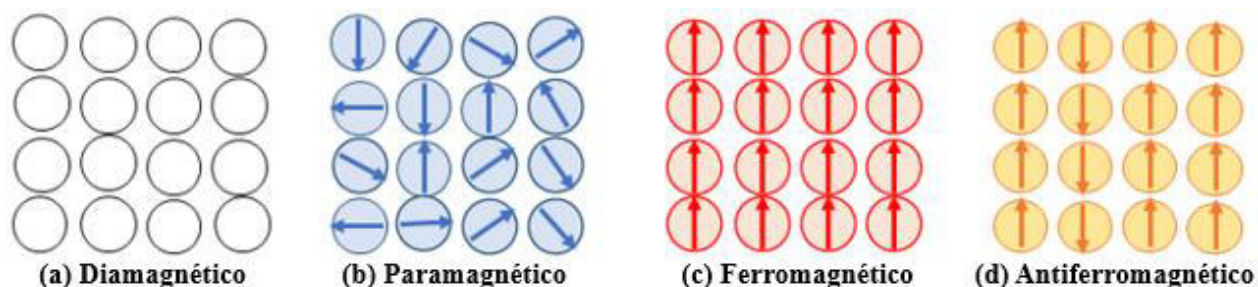


Figura 1 – Ilustração do alinhamento dos momentos magnéticos para os principais comportamentos magnéticos em $H = 0$.

2.1.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo se mostra como uma susceptibilidade magnética negativa, de forma que nos materiais diamagnéticos a magnetização se opõe ao campo magnético aplicado. Tais materiais possuem camadas eletrônicas totalmente preenchidas e o fenômeno tem como origem a lei de Lenz na qual o momento de dipolo magnético proveniente das correntes induzidas por um campo externo se opõem ao campo³⁶. Com a exceção do átomo Hidrogênio todos os materiais

apresentam o diamagnetismo. Contudo, em boa parte dos casos, a existência de um momento de dipolo magnético permanente mascara o fenômeno³⁰.



Figura 2 - Susceptibilidade em função da temperatura para materiais diamagnéticos. Fonte: Adaptado de [31]

2.1.2 Paramagnetismo

Materiais paramagnéticos apresentam momentos magnéticos permanentes, que são associados com o spin e com o movimento orbital dos elétrons. Quando expostos a um campo magnético externo, os momentos magnéticos tendem a se orientar na direção do campo, a fim de minimizar a energia interna, resultando numa suscetibilidade magnética positiva. A tendência dos dipolos magnéticos de se orientarem na direção do campo é contrariada pela agitação térmica que tende a tornar a orientação dos mesmos aleatória^{30,34,37}. Desta forma, a susceptibilidade será dependente da temperatura; Curie observou que a mesma é inversamente proporcional a temperatura, conforme a lei:

$$\chi_P = \frac{C}{T}, \quad (3)$$

na qual C é a constante de Curie. A dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura é mostrada na Figura 3. Em sólidos magnéticos a lei de Curie pode ser escrita como:

$$\chi_P = \frac{N(\mu_B \mu_{eff})^2}{3k_B T}, \quad (4)$$

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

$$\mu_{\text{eff}} = g_j [J(J + 1)]^{1/2}, \quad (5)$$

na qual J é o número quântico de momento angular total do íon magnético e g_j é o fator de Landé:

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right], \quad (6)$$

sendo S e L o momento angular de spin e orbital, respectivamente. Ao plotar um gráfico do inverso da susceptibilidade, χ^{-1} , em função da temperatura, é obtida uma reta de coeficiente angular C^{-1} , que passa pela origem no caso de materiais paramagnéticos, conforme mostra a Figura 3.

A partir do coeficiente angular C^{-1} , obtido por meio do ajuste linear do inverso da susceptibilidade paramagnética, é possível calcular o momento magnético efetivo por íon magnético com o auxílio da seguinte equação³⁰:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A \mu_B^2}} = \sqrt{8C}, \quad (7)$$

na qual N_A é o número de Avogadro.

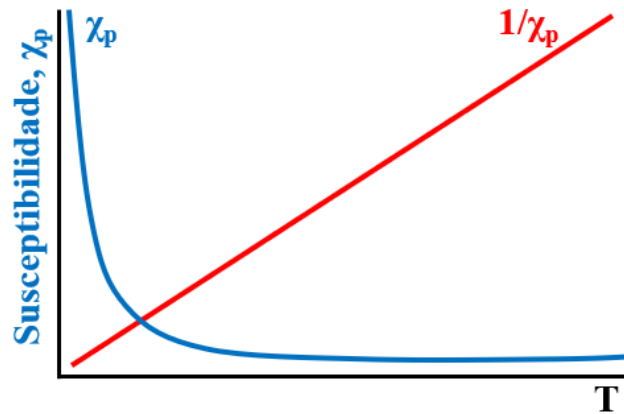


Figura 3 - Susceptibilidade magnética (χ) e sua recíproca (χ^{-1}) em função da temperatura. A curva em azul representa a susceptibilidade magnética e a reta vermelha representa o inverso da susceptibilidade magnética. Fonte: Adaptado de [31].

2.1.3 Magnetismo coletivo

Existem três tipos básicos de magnetismo coletivo: o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. O magnetismo coletivo é resultado de uma forte interação entre íons magnéticos vizinhos formando uma rede magnética. Esta interação é conhecida como interação de troca³⁶. A interação de troca pode ser de curto alcance (troca direta) ou de longo alcance (troca indireta). Além disso, assim como ocorre no paramagnetismo, os momentos magnéticos podem ser localizados ou itinerantes.

Nos materiais que apresentam magnetismo coletivo, existe uma temperatura crítica (T^*) abaixo da qual ocorre um ordenamento magnético espontâneo dos momentos magnéticos (ou seja, estes se orientam mesmo na ausência de um campo magnético externo). Acima da temperatura crítica a energia térmica predomina sobre o ordenamento magnético e o material torna-se paramagnético.

Devido a natureza da interação de troca pode resultar que a menor energia do sistema ocorra quando os momentos magnéticos vizinhos se alinhem paralelamente, ou quando estes se alinharem antiparalelamente. No primeiro caso o sistema será ferromagnético, já no segundo caso o sistema será antiferromagnético (se os momentos magnéticos vizinhos tiverem magnitude iguais) ou ferrimagnético (caso a magnitude dos momentos magnéticos seja maior em uma das direções).

Um modelo simples, que considera a interação entre os momentos magnéticos, é a aproximação de campo médio desenvolvida por Pierre Weiss que postula a existência de um campo magnético interno (H_{int}) proporcional a magnetização³⁷:

$$H_{\text{int}} = \lambda M, \quad (8)$$

de modo que a interação entre momentos magnéticos e seus vizinhos é substituída por um campo médio de origem “molecular”, representado por λM , onde λ é o parâmetro de troca na aproximação de campo médio. No estado paramagnético o campo no material será dado pela soma do campo magnético externo (H_{ext}) com o campo médio, dessa forma a magnetização pode ser escrita como:

$$M = \chi_P (H_{\text{ext}} + \lambda M). \quad (9)$$

Reorganizando a Equação (9) e utilizando a lei de Curie [Equação (3)], obtemos:

$$\chi = \frac{M}{H_{\text{ext}}} = \frac{\chi_P}{1 - \lambda \chi_P} = \frac{C}{T - \theta_{\text{CW}}}. \quad (10)$$

A Equação (10) é conhecida como lei de Curie-Weiss e $\theta_{\text{CW}} = \lambda C$ é a temperatura de Curie-Weiss. Quando $\theta_{\text{CW}} = 0$ a Equação (10) é reduzida a lei de Curie, que descreve o comportamento de um material paramagnético. O parâmetro θ_{CW} está relacionado com a intensidade da interação entre os momentos magnéticos, e seu sinal depende de se a interação tende a orientar os momentos magnéticos paralelamente ou antiparalelamente uns aos outros: materiais que apresentam interações ferromagnéticas possuem temperatura de Curie-Weiss positiva ($\theta_{\text{CW}} > 0$), enquanto nos materiais com interações antiferromagnéticas a temperatura de Curie-Weiss é negativa ($\theta_{\text{CW}} < 0$)^{30,38}. A temperatura de Curie-Weiss pode ser determinada a partir do gráfico do inverso da susceptibilidade magnética (χ^{-1}) em função da temperatura (Figura 4). Além disso, para materiais ferromagnéticos a magnetização será máxima em 0 K, onde todos os momentos magnéticos tendem a ficar alinhados, e persistirá até a temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie (T_C)^{29, 30, 36}. Acima de T_C a agitação térmica predomina e o material torna-

se paramagnético. Nos materiais antiferromagnéticos, abaixo da temperatura de transição, conhecida como temperatura de Néel (T_N), os spins alinham-se antiparalelamente causando redução repentina na magnetização que é mínima em 0 K onde todos os momentos magnéticos estão orientados antiparalelamente³⁸.

Em alguns casos, a curva experimental do inverso da suscetibilidade apresenta curvatura e não pode ser ajustada simplesmente pela lei de Curie-Weiss. Nesses casos o ajuste da suscetibilidade magnética na região paramagnética é realizado por meio da lei de Curie-Weiss modificada³⁹:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_{CW}}, \quad (11)$$

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

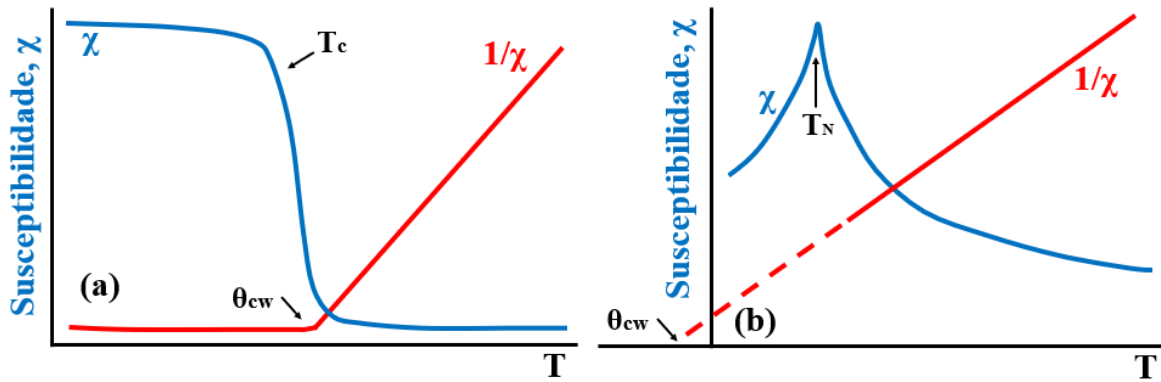


Figura 4 - Suscetibilidade magnética (em azul) e inverso da suscetibilidade magnética (em vermelho) em função da temperatura de materiais (a) ferromagnéticos e (b) antiferromagnéticos. Fonte: Adaptado de [31]

2.1.4 Ferromagnetismo

Materiais que apresentam ordenamento ferromagnético, possuem microestrutura constituída de pequenas regiões chamadas domínios magnéticos. Em cada domínio os momentos magnéticos encontram-se orientados paralelamente uns aos outros³⁸. Na ausência de campo magnético externo a orientação de um domínio pode ser diferente da de outro, resultando numa magnetização macroscópica nula. Quando o campo magnético é aplicado a distribuição dos

domínios magnéticos é modificada: eles tendem a se alinhar na mesma direção do campo magnético aplicado, até atingirem o valor máximo, conhecido como magnetização de saturação (M_s).

Quando o campo magnético é removido a magnetização decresce até atingir um valor a campo nulo, conhecido como magnetização remanescente (M_R). Esse efeito se deve ao fato de que os limites dos domínios magnéticos não retornam as suas posições originais quando o campo externo é removido. Invertendo a direção do campo magnético para valores negativos a magnetização se extingue ao atingir o campo coercivo (H_{Coer}), reduzindo ainda mais o campo na mesma direção chega-se novamente a uma região de saturação com spins alinhados na direção oposta. Quando o campo é incrementado novamente na direção inicial completa-se o ciclo, conhecido como ciclo de histerese^{40,41}. Um ciclo de histerese típico de um material ferromagnético está ilustrado na Figura 5.

O ciclo de Histerese apresenta informações sobre propriedades intrínsecas como a magnetização de saturação e extrínsecas, como a magnetização remanescente e o campo coercivo, que dependem de fatores externos, tais como a forma da amostra, aspereza da superfície, defeitos microscópicos e tratamentos térmicos.

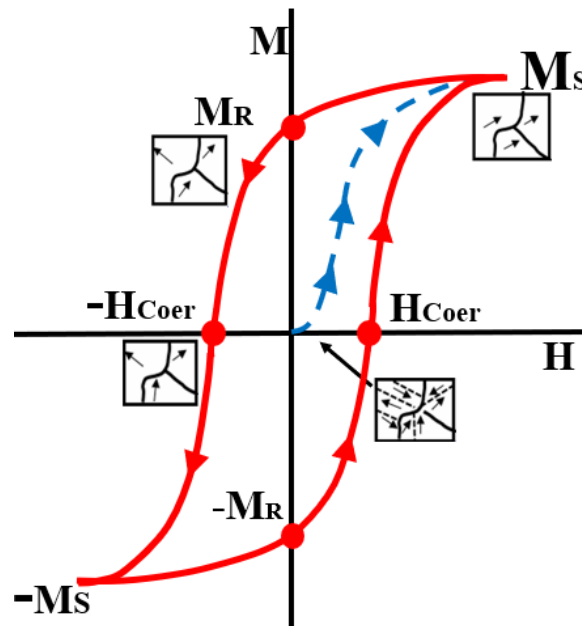


Figura 5 - Ilustração do ciclo de histerese típico de um material ferromagnético. A linha tracejada em azul representa a curva de magnetização de um material desmagnetizado. A linha em vermelho representa o laço de histerese. H_{Coer} , M_R e M_s , representam o campo coercitivo, a magnetização remanescente e a magnetização de saturação, respectivamente. Fonte: Adaptado de [30]

Em materiais policristalinos e em campos suficientemente alto, quando a magnetização se encontra próxima a região de saturação, pode ser utilizada uma lei de aproximação da magnetização de saturação para obter o momento magnético de saturação⁴²:

$$M = M_S \left(1 - \frac{B}{H^2}\right) + \chi_0 H, \quad (12)$$

na qual M_S representa a magnetização de saturação, o termo B representa as contribuições da anisotropia magnetocristalina e o termo $\chi_0 H$ representa o aumento da magnetização induzido pela magnetização espontânea do material. Este termo é pequeno em temperaturas abaixo do ordenamento magnético e em geral pode ser considerado nulo. A Equação (12) é obtida a partir de considerações teóricas, contudo, experimentalmente observa-se que um melhor ajuste entre as curvas experimentais e teóricas é obtido com o uso do termo adicional $(-A/H)$ no qual o termo A é conhecido como dureza magnética e decorre do estresse local causado pelos defeitos cristalinos⁴³.

2.1.5 Antiferromagnetismo

No caso de um material antiferromagnético, o campo molecular H_{int} , se opõe ao campo magnético externo aplicado H : enquanto H age para alinhar os momentos magnéticos paralelamente, H_{int} age para alinhá-los antiparalelamente. De forma que, qualquer tendência de um momento magnético em apontar em uma direção é imediatamente neutralizada por uma tendência de um momento adjacente que aponta na direção oposta. Abaixo da temperatura crítica T_N , a tendência ao alinhamento antiparalelo é forte o suficiente para atuar mesmo na ausência de campo magnético externo. Essa tendência se torna maior a medida que a temperatura é reduzida, até que em 0 K todos os momentos magnéticos encontram-se alinhados antiparalelamente e a magnetização é nula³³.

A rede magnética de um material antiferromagnético, conforme mostra a Figura 6, é constituída de duas sub-redes magnéticas (com ordenamento paralelo dentro da sub-rede) de momentos magnéticos idênticos, porém opostos, entre 0 K e a temperatura de ordenamento magnético, o cancelamento não é perfeito devido a ação da agitação térmica, e o material apresenta uma magnetização líquida³³.

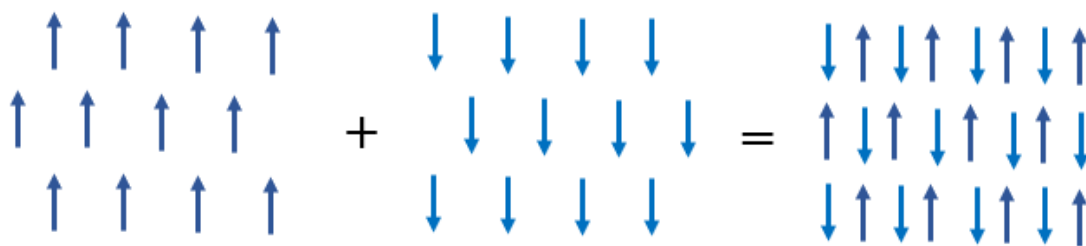


Figura 6 - Arranjo antiferromagnético composto de duas sub-redes ferromagneticamente ordenadas. Adaptado de [33].

2.2 Magnetismo das Terras-Raras

As terras raras são um grupo de 17 elementos da tabela periódica, sendo 15 desses formadores da série dos lantanídeos, elementos compreendidos desde o lantânio (La, $Z = 57$) até o lutécio ($Z = 71$), além do escândio (Sc, $Z = 21$) e Ítrio (Y, $Z = 39$)^{44,45}. Com exceção do Sc, Y e La, todos os elementos da série são caracterizados pela presença de elétrons 4f e sua configuração eletrônica pode ser escrita da seguinte maneira: $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$ ou $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$, em que n varia de 1 a 14 conforme o número atômico aumenta na série.

As subcamadas 5d e 6s possuem a mesma configuração eletrônica na maioria dos lantanídeos, resultando em propriedades químicas semelhantes. Os elétrons 4f determinam os estados eletrônicos de interesse, eles encontram-se bem localizados no interior do íon, sendo parcialmente blindados dos efeitos do ambiente externo pelas subcamadas 5d e 6s. De maneira que os elétrons 4f das terras raras comportam-se, em primeira aproximação, como elétrons em átomos livres (eles não participam das ligações químicas). As propriedades físicas são profundamente afetadas pelo preenchimento parcial da subcamada 4f, que varia de elemento para elemento⁴⁶. Além disso, geralmente esses elementos se apresentam na forma trivalente (R^{3+}) quando inseridos numa matriz metálica, formando um composto intermetálico⁴⁴.

O estado fundamental do íon isolado é dado pela aplicação das três regras de Hund^{34, 35}:

1. **Primeira Regra:** O spin total S tem o valor máximo consistente com o princípio de exclusão de Pauli. Esta é a configuração de menor energia, pois reduz a repulsão entre elétrons e, portanto, a energia Coulombiana é minimizada, já que o princípio de exclusão de Pauli impede elétrons com spins paralelos de possuírem as mesmas coordenadas espaciais;

2. **Segunda Regra:** O momento angular orbital L tem seu valor máximo respeitando a primeira regra e o princípio de exclusão de Pauli;

3. **Terceira Regra:** O momento angular total J assume o valor:

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

Quando a subcamada se encontra preenchida pela metade as duas primeiras regras levam a $L = 0$, de forma que $J = S$. A Tabela I mostra a configuração básica dos lantanídeos, o estado fundamental obtido pela aplicação das regras de Hund assim como o número efetivo de magnétons de Bohr.

Quando isolados, os íons terras raras apresentam quatro interações dominantes, apresentadas em ordem decrescente de magnitude⁴⁷:

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

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

$$H = \sum_k P_k^2 + \left(\sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \frac{e^2}{2m_e c^2 R^3} \hat{L} \cdot \hat{S}, \quad (13)$$

em que o primeiro termo se refere à energia cinética dos elétrons, o segundo termo representa as interações Coulombianas elétron-elétron e elétron-núcleo, respectivamente, e o terceiro termo representa a interação Spin-órbita. As interações Coulombianas definem os estados L e S , já o acoplamento spin-órbita, interação que acopla os números quânticos S e L , resulta em momentos magnéticos totais J , acarretando num desdobramento dos níveis ^{2S+1}L em multipletos $^{2S+1}L_J$ ⁴⁸.

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

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

Fonte: Adaptado de [45,81]

Quando um íon terra-rara está inserido numa matriz cristalina, seu comportamento pode ser descrito de acordo com duas aproximações: o modelo de campo cristalino (CC) e a teoria do orbital molecular (TOM)^{49,50}. Na TOM o tratamento dado a uma molécula é análogo ao tratamento dado a um átomo, por meio de orbitais moleculares (OM). O orbital molecular é obtido por meio da superposição de orbitais atômicos com mesma simetria e energias próximas. O modelo CC baseia-se no pressuposto de que em um sólido cristalino, o íon sofre a ação de um campo eletrostático gerado pelos primeiros vizinhos. Apesar da TOM ser fisicamente mais atraente e rigorosa, ela apresenta cálculos extremamente complexos, de modo que a teoria do campo cristalino, embora seja uma aproximação, em algumas situações é preferível por ser mais simples e descrever em bom acordo as propriedades espectroscópicas e magnéticas da matéria.

2.3 Campo Cristalino

Para uma modelagem teórica usando CC os elétrons desemparelhados são considerados suficientemente bem localizados no íon, de forma que o potencial eletrostático gerado pelos primeiros vizinhos pode ser tratado como um potencial de carga pontual⁴⁸. Deste modo a Hamiltoniana de campo cristalino pode ser escrita como:

$$H_{CC} = -|e| \sum_i V_{CC}(\vec{r}_i), \quad (14)$$

em que $|e|$ é o valor absoluto da carga do elétron e $V_{CC}(\vec{r}_i)$ é formalmente descrito como um potencial eletrostático entre o i -ésimo elétron 4f e os ligantes vizinhos, dado por:

$$V_{CC}(\vec{r}_i) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}, \quad (15)$$

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

A hamiltoniana H_{CC} pode ser convenientemente escrita em termos de harmônicos tesserais, $Z(\theta, \varphi)$, os quais podem ser associados aos operadores equivalentes de Stevens,

permitindo calcular de modo mais simples os elementos de matriz entre os diferentes estados de H_{CC} ⁵¹⁵². De modo que a hamiltoniana de campo cristalino pode ser escrita como:

$$H_{CC} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m, \quad (16)$$

em que $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$ são os parâmetros de CC que dependem da parte radial da função de onda, do fator numérico A_n^m e do fator multiplicativo θ_n (chamado de coeficiente de Stevens). O_n^m são os operadores equivalentes de Stevens, que dependem dos operadores de momento angular total J , J_z , J_+ e J_- e suas comutações.

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 níveis de campo cristalino e encontram-se separados por deltas de campo cristalino. 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.

2.4 Interação de troca

Além da interação de campo cristalino, os íons f em um sólido cristalino podem estar sujeitos a interações de troca magnética, que também podem causar separação de níveis de energia. A interação de troca pode ter origem entre elétrons de um mesmo átomo (troca intra-atômica), localizada em átomos diferentes (troca interatômica), ou entre elétrons que podem percorrer diversos átomos (troca itinerante). Além disso a troca pode se dar de maneira direta, entre os elétrons relacionados ao magnetismo em átomos magnéticos vizinhos (troca direta) ou por meio do intermédio de elétrons de condução (troca indireta).

Nos átomos e íons terras-raras os momentos magnéticos se devem a elétrons desemparelhados da camada $4f$ que está bem localizada no interior do íon/átomo. As funções de onda da camada f não se superpõem, devido a isso a interação de troca direta entre íons f é muito fraca, de modo que a interação se processa indiretamente via elétrons de condução. Esta interação indireta é comumente chamada de interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)^{53,54,55}.

A interação RKKY acopla indiretamente os momentos magnéticos por meio da polarização dos elétrons de condução: o spin do íon de terra-rara polariza o spin de um elétron de

condução da vizinhança, este por sua vez pode se acoplar com o spin de outro terra-rara, gerando um acoplamento indireto entre íons de terra-rara⁵⁴.

O acoplamento entre os momentos magnéticos de íons n e m na interação RKKY é representado pelo parâmetro de troca J_{nm} e é dado por⁵³:

$$J_{nm}(R) = -6\pi z n(\epsilon_F) j^2 \left[\frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3} - \frac{\sin(2k_F R)}{(2k_F R)^4} \right], \quad (17)$$

na qual z é o número de elétrons de condução por unidade de volume, k_F representa o raio da superfície de Fermi, ϵ_F é a energia de Fermi, R a distância entre os momentos magnéticos, $n(\epsilon_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e j é o parâmetro de troca entre o momento magnético localizado e o elétron de condução.

A Equação (17) mostra uma interação de longo alcance, pois mesmo para grandes valores de R haverá uma interação, podendo ser fraca ou não e possuindo uma dependência oscilatória em R , como mostrado na Figura 7. Dependendo do valor de R , o caráter oscilatório da troca leva ao comportamento observado em materiais magnéticos: ferromagnetismo (troca positiva), antiferromagnetismo (troca negativa) e paramagnetismo (troca nula)⁵². Contudo, em sistemas reais, outras interações devem ser consideradas, de modo que materiais paramagnéticos podem apresentar parâmetros de troca diferentes de zero. Além disso, o modelo de RKKY apresenta dificuldades de aplicação quantitativa, como a suposição de que a superfície de Fermi é esférica.

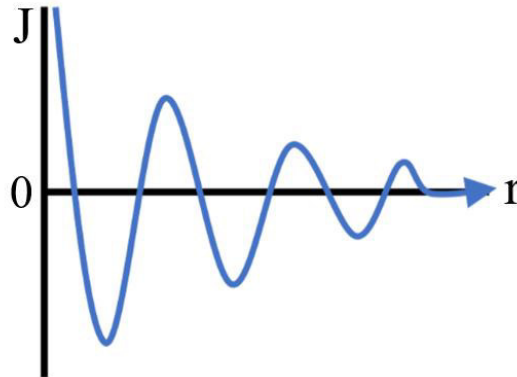


Figura 7 - Curva característica do parâmetro de troca J_{nm} em função da distância r entre dois íons localizados. O caráter oscilatório da interação leva ao ferromagnetismo ($J_{nm} > 0$), ao antiferromagnetismo ($J_{nm} < 0$) e ao paramagnetismo ($J_{nm} = 0$).

2.5 Princípio de Banerjee

Um sistema termodinâmico pode exibir diferentes fases. Quando uma fase se torna instável em certas condições termodinâmicas o material pode sofrer uma transição de fase para outra fase diferente da inicial. Durante a transição de fase a energia livre de Gibbs permanece constante, no entanto algumas quantidades termodinâmicas como entropia, volume, calor específico sofrem variações descontínuas. A classificação das transições de fase fundamenta-se na análise da ordem das derivadas do potencial termodinâmico cujo mínimo corresponde ao estado de equilíbrio do sistema em relação a uma variável de controle. Uma transição de fase é de primeira ordem quando há calor latente de transformação, e esta é caracterizada por descontinuidades nas primeiras derivadas do potencial termodinâmico característico do sistema^{56,57}. Se as primeiras derivadas do potencial característico forem contínuas, mas existirem descontinuidades nas derivadas de ordem mais elevada a transição é dita de segunda ordem ou contínua e não lhe está associado qualquer calor latente⁵⁵.

As transições magnéticas de primeira ordem podem ser divididas em duas categorias: transições magnetoestruturais e transições magnetoelásticas. Nas transições magnetoestruturais, a estrutura cristalina é diferente em ambos os lados da transição. Geralmente, esse tipo de transição apresenta grandes histereses térmica e magnética. Já as transições magnetoelásticas ocorrem sem mudança de estrutura cristalina. No entanto, é observada uma pequena distorção da rede cristalina que pode ser acompanhada de alterações no volume da célula unitária nas proximidades do ponto crítico de transição. Além disso, os compostos que apresentam transições magnetoelásticas geralmente exibem histereses pequenas ou desprezíveis.

A investigação da ordem da transição de fase é realizada utilizando a teoria de Landau para transições de fase. De acordo com a teoria de Landau a energia magnética livre, $F(T,M)$, em função da temperatura e magnetização pode ser desenvolvida como^{58,59}:

$$F(T,M) = G_0 + \frac{A(T)}{2} M^2 + \frac{B(T)}{4} M^4 + \dots - MH, \quad (18)$$

onde os coeficientes $A(T)$ e $B(T)$ são parâmetros dependentes da temperatura que incluem a energia de condensação eletrônica e o acoplamento magnetoelástico⁵⁸. A condição de equilíbrio térmico implica que $\delta F(T, M)/\delta M = 0$, o que leva a:

$$H/M = A(T) + B(T)M^2. \quad (19)$$

O parâmetro $B(T)$ determina o tipo de transição de fase magnética. A transição de fase magnética é de primeira ordem quando $B(T)$ é negativo e de segunda ordem quando $B(T)$ é positivo. Dessa forma, fazendo-se um gráfico de H/M em função de M^2 , conhecido como *Arrott Plot*, é possível extrair a dependência dos coeficientes $A(T)$ e $B(T)$ em função da temperatura. De acordo com o critério de Banerjee, uma transição magnética é de primeira ordem quando a inclinação das curvas de Arrott é negativa, enquanto, será de segunda ordem se a inclinação for positiva^{57, 60}. Esse critério tem sido amplamente utilizado na análise de transições de fase do estado ordenado para o não ordenado, como por exemplo do estado ferromagnético para o paramagnético^{61,62}, e em transições fase magnéticas envolvendo dois estados ordenados, como por exemplo do antiferromagnético para o ferromagnético^{63,64,65}.

2.6 Efeito Magnetocalórico

O resfriamento em estado sólido baseado em efeitos i-calóricos é considerado a alternativa mais promissora para substituir os sistemas convencionais de refrigeração por compressão/descompressão de vapor. Um efeito i-calórico consiste na resposta térmica observada em um material sobre a aplicação de um campo externo caracterizado por uma variação de temperatura adiabática (ΔT_{ad}) ou variação de entropia isotérmica (ΔS_T). Os efeitos i-calóricos podem ser categorizados como efeito magnetocalórico, efeito eletrocalórico e efeito mecanocalórico, dependendo da natureza do campo externo (campo magnético, campo elétrico ou campo de estresse). O efeito mecanocalórico pode ainda ser subdividido em: efeito elastocalórico, impulsionado pelo estresse uniaxial; efeito barocalórico, impulsionado pelo estresse isotrópico (pressão); e efeito torsionalcalórico, impulsionado por um torque em uma barra prismática, causando uma tensão de torção pura. O efeito eletrocalórico consiste na resposta térmica de um material quando um estímulo elétrico é aplicado, já no efeito magnetocalórico a resposta térmica é observada na presença de variação de campo magnético.

O EMC é uma característica intrínseca de todos os materiais magnéticos de apresentarem uma variação na sua temperatura e entropia magnética quando o campo magnético externo é variado^{66,67,68}. Este efeito ocorre devido à redistribuição da energia interna de

substâncias magnéticas entre o sistema de íons magnéticos e a rede cristalina. Quantitativamente o efeito magnetocalórico é caracterizado pela variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) quando a variação de campo magnético ocorre em processo adiabático ou pela mudança na entropia magnética (ΔS_M) se a variação do campo magnético é realizada em processo isotérmico^{4,6,19}. A Figura 8 mostra 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)⁴.

Quando o campo é aplicado de forma adiabática e reversível, a entropia total do sistema permanece constante, de modo que o efeito magnetocalórico é obtido na forma de 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 mostra a seta horizontal da Figura 8. Se o campo é aplicado de forma isotérmica, o EMC é obtido como a variação isotérmica da entropia magnética ($\Delta S_M = S_1 - S_0$), que está representada pela seta vertical na Figura 8.

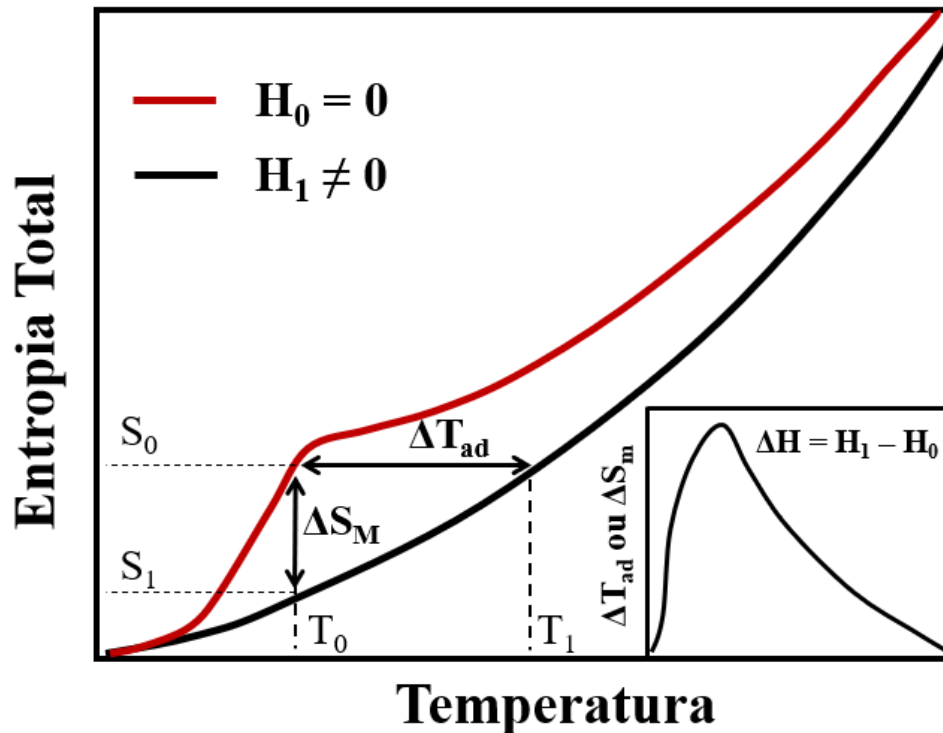


Figura 8 - Diagrama representativo da entropia vs T mostrando as grandezas que caracterizam o EMC sob dois campos magnéticos distintos. A seta vertical indica a variação isotérmica da entropia e a seta horizontal mostra a variação adiabática da temperatura. No detalhe é mostrado uma curva típica de ΔS_M ou ΔT_{ad} de um material ferromagnético. Adaptado de [4]

Uma característica importante de um material magnético é a sua entropia. A entropia é uma medida da ordem do sistema: quanto maior a ordem dos momentos magnéticos menor a entropia em relação ao sistema desordenado. Em materiais magnéticos, além da temperatura e/ou pressão, a entropia pode ser modificada com a variação do campo magnético externo. De forma que a entropia total (S) de um sistema magnético pode ser escrita como a soma das entropias: eletrônica (S_e) - devido aos elétrons de condução, da rede (S_r) – devido a vibração dos íons presos a estrutura cristalina e magnética (S_m)⁶⁹:

$$S_T(H, T) = S_m(H, T) + S_r(T) + S_e(T). \quad (20)$$

As entropias da rede (exceto nas transições estruturais induzidas por campo) e eletrônica, em muitos sistemas e compostos podem ser consideradas independentes do campo magnético e dependentes da temperatura. A entropia magnética, por outro lado, é altamente dependente do campo magnético e da temperatura

Quando um material ferromagnético, por exemplo, é submetido a um campo magnético externo em condições adiabáticas, os spins atômicos se alinham (aumenta a magnetização) levando a redução da entropia magnética, para que a entropia total permaneça constante, a agitação térmica dos íons aumenta, levando ao aumento da entropia da rede e da temperatura do material, como está esquematizado na Figura 9. Quando o campo é removido adiabaticamente o processo inverso ocorre e a temperatura do material diminui.

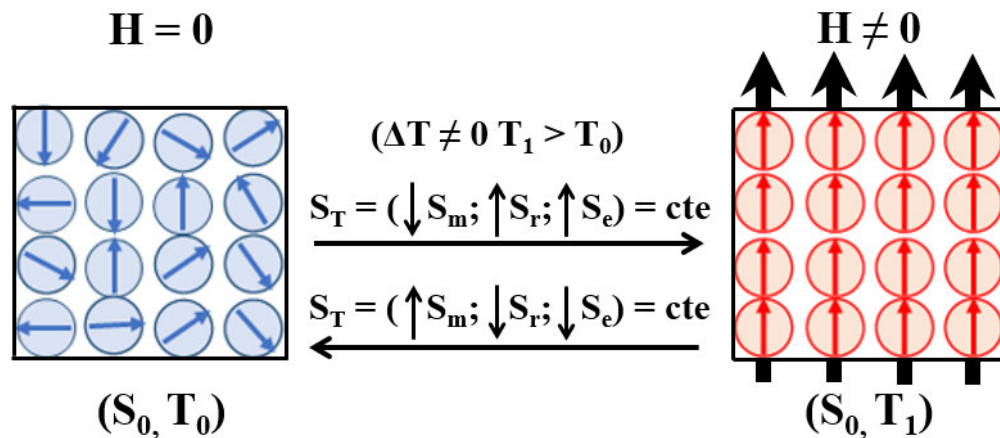


Figura 9 - Disposição dos domínios magnéticos de uma amostra com ordenamento FM antes e depois da aplicação adiabática do campo magnético.

Se a aplicação do campo magnético se dá de maneira isotérmica, a entropia total diminui devido a diminuição da entropia magnética, uma vez que as entropias eletrônica e de rede não varia, já que elas são dependentes da temperatura, que é mantida constante. Este processo está esquematizado na Figura 10.

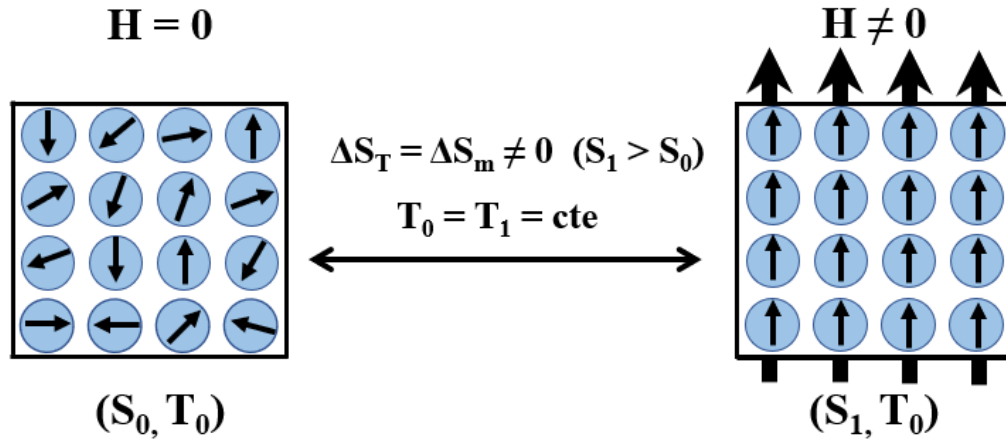


Figura 10 - Disposição dos domínios magnéticos de uma amostra com ordenamento FM antes e depois da aplicação isotérmica do campo magnético.

O efeitos i-calóricos são resultados da primeira e segunda lei da termodinâmica. De modo que para determinar as quantidades que caracterizam o efeito magnetocalórico é necessária uma descrição termodinâmica do sistema. Supondo que o material seja submetido à uma variação de campo magnético e uma troca de calor reversível que resulta na realização de um trabalho magnético. Durante o processo, a entropia do material, $S(T, H, p)$, muda com o tempo em função da temperatura (T), campo magnético (H) e pressão (p). De modo que a diferencial da entropia em relação a T , H e p é dada por:

$$dS(T, H, p) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} dp. \quad (21)$$

Para um processo isotérmico e isobárico dT e dp são nulos ($dT = dp = 0$) e a Equação (21) se reduz a seguinte forma:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} dH. \quad (22)$$

A variação na entropia magnética (S) pode ser relacionada com a mudança na magnetização do sistema (M) por meio da relação de Maxwell⁶⁸:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} . \quad (23)$$

Substituindo a Equação (23) na Equação (22) e integrando-se em relação a H em um processo isobárico e isotérmico, no qual o campo magnético varia de H_1 para H_2 , obtemos^{4,68}:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,P} = S_T(T, H_2, p) - S_T(T, H_1, p) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH. \quad (24)$$

A equação (24) mostra que a variação da entropia magnética é proporcional a derivada da magnetização em relação a temperatura a campo magnético constante, de forma que o efeito magnetocalórico apresenta valores máximos para temperaturas em torno de transições de fase magnéticas. Podemos de modo semelhante escrever uma relação para a variação da temperatura adiabática (ΔT_{ad})⁶⁸:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H,P} = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} dH, \quad (25)$$

na qual $C_{p,H}$ é a capacidade térmica molar a pressão constante.

A magnitude do EMC pode ser determinada de maneira direta pela medida da variação da temperatura da amostra ΔT sob variação de campo ΔH ou estimá-la indiretamente a partir de medidas de magnetização e calor específico. Para estimar o EMC de forma indireta, é necessária a utilização de métodos numéricos, onde as integrais das Equações (24) e (25) são substituídas por somatórios. A fim de evitar erros de medida do efeito, é importante a utilização de dados experimentais com alta precisão. O ΔS_M pode ser calculado a partir dos dados de magnetização em função do campo magnético em temperatura constante (isotermas) ou medidas de magnetização em função da temperatura em campo constante (isocampo). De acordo com

Pecharsky e seus colaboradores a variação da entropia magnética pode ser calculada de forma mais apropriada com uma aproximação numérica da Equação (24) na forma⁷⁰:

$$\Delta S_M(H, T) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(H)}{\partial T} \right)_{p, H} dH = \frac{1}{2\delta T} (\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n), \quad (26)$$

em que $\delta T = T_u - T_v$ é a diferença de temperatura entre duas curvas de magnetização isotérmica consecutivas ou (indicado na Figura 11) ou de dois pontos de temperatura consecutivos na curva de magnetização isocampo, $\delta H = H_k - H_{k-1}$ é o espaçamento da medida, n é o número de pontos medidos nas isotermas, $\delta M_k = M(H_k, T_v) - M(H_k, T_u)$ é a variação da magnetização entre as temperaturas entre as temperaturas T_u e T_v para cada campo magnético de 1 até n .

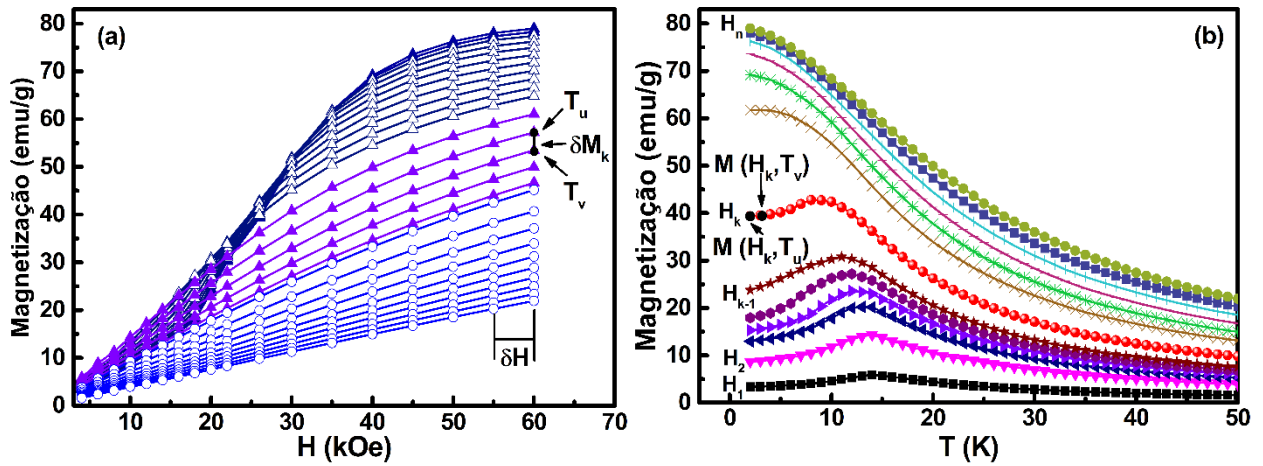


Figura 11 - Ilustração das curvas de (a) magnetização em função do campo magnético em temperatura constante (b) magnetização em função da temperatura em campo magnético constante.

A Equação (24) é válida para materiais que apresentam transição de fase magnética de segunda ordem, onde as relações de Maxwell são válidas, pois nesse caso, o parâmetro de ordem, a magnetização, varia de modo contínuo em torno da transição de fase. Enquanto, teoricamente, em transições magnéticas de primeira ordem o parâmetro de ordem apresenta descontinuidade em torno da transição, e as relações de Maxwell deixam de ser válidas. Contudo, grandezas como a magnetização, entropia e capacidade calorífica, não são realmente descontínuas experimentalmente, de maneira que a transição apresenta uma largura bem definida, e as relações

de Maxwell podem ser adotadas como uma aproximação para calcular o EMC via medidas de magnetização.

A fim de comparar diferentes materiais para aplicação na refrigeração magnética, além da variação da entropia magnética, um parâmetro importante é a capacidade refrigerante, definida como se segue⁴:

$$q^s = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT, \quad (27)$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas das fontes quente e fria, respectivamente. A grandeza q^s indica a quantidade de calor que será transferida entre as fontes quente e fria em um ciclo de refrigeração termomagnético ideal. Outra aproximação para caracterizar a transferência de calor nos materiais magnetocalóricos é o poder de resfriamento relativo (RCP, do inglês *relative cooling power*), que pode ser calculado como o produto da máxima variação de entropia ($\Delta S_M^{\text{máx}}$) pela largura a meia do pico que corresponde ao $\Delta S_M^{\text{máx}}, (\delta T_{\text{FWHM}}^{\Delta S_M}$, do inglês *full-width at half maximum*)^{68, 71}, conforme mostra a Figura 12. O RCP é expresso numericamente por:

$$\text{RCP}(S) = - [\Delta S_M(T)_{\Delta H}]_{\text{max}} \delta T_{\text{FWHM}}. \quad (28)$$

Os valores de RCP ou q^s são tão relevantes na caracterização das propriedades magnetocalóricas dos materiais quanto ΔS_M , já que alguns materiais podem apresentar valores apreciáveis de ΔS_M em uma faixa estreita de temperaturas resultando em um pequeno intervalo de trabalho o que corresponde a uma limitação. Já outros materiais podem apresentar valores de ΔS_M relativamente menores, contudo, se estendendo numa ampla faixa de temperaturas, o que resulta em um grande intervalo de trabalho.

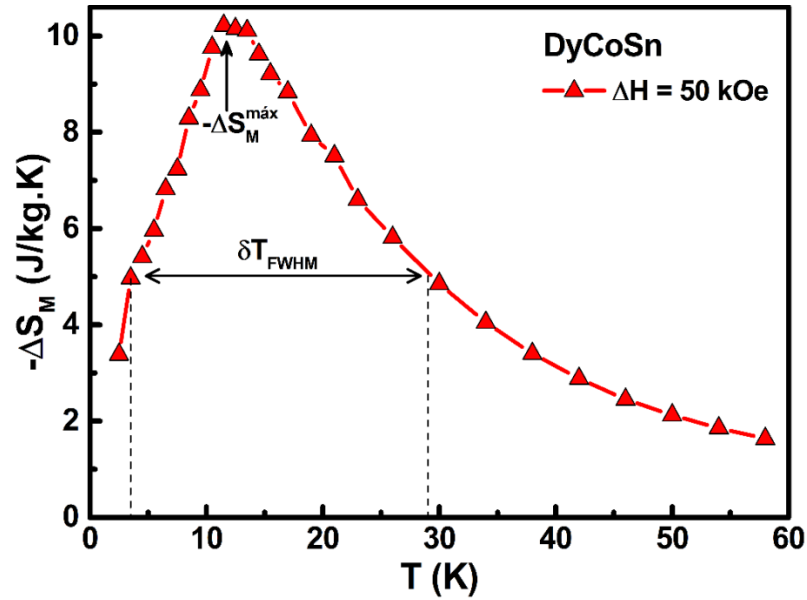


Figura 12 – Curva de variação da entropia magnética em função da temperatura, para o composto DyCoSn em $\Delta H = 50$ kOe. A seta horizontal corresponde a largura $\delta T = T_2 - T_1$ na meia altura do pico de ΔS_M . O valor máximo do pico corresponde a $-\Delta S_M^{\max}$, indicado pela seta vertical. O composto apresenta ordenamento AFM em $T_N = 10$ K e transição metamagnética em $H_C = 7,78$ kOe. Adaptado de ⁷²

Refrigeradores são baseados em sistemas de refrigeração que dependem da temperatura e de um parâmetro de controle externo. No caso dos refrigeradores convencionais esse parâmetro é a pressão, já na refrigeração magnética é o campo magnético. Um ciclo típico para a refrigeração convencional inclui quatro processos: 1-2 compressão isentrópica (entropia constante) do fluido refrigerante, 2-3 remoção de calor a pressão constante, 3-4 expansão isoentálpica resultando em uma combinação de líquido e gás a temperatura e pressão inferiores, 4-1 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 volta então ao compressor para completar o ciclo termodinâmico. Na refrigeração magnética a compressão é substituída pela magnetização adiabática, a extração de calor é realizada a campo magnético constante, a expansão é substituída pela desmagnetização adiabática. A Figura 13 ilustra um ciclo simples de refrigeração magnética, no qual é observado os seguintes processos⁵:

1. Magnetização adiabática $T_1 \rightarrow T_2$: Num processo adiabático é aplicado campo magnético no material refrigerante. Os momentos magnéticos se ordenam, o que leva a diminuição da entropia magnética e consequentemente o material aquece.

2. Extração de calor a campo constante $T_2 \rightarrow T_3$: o calor gerado no processo é removido para o ambiente por um fluido, como água ou gás, enquanto o campo magnético é mantido constante.
3. Desmagnetização adiabática $T_3 \rightarrow T_4$: Com o material magnetocalórico devidamente resfriado pelo fluido, retira-se o campo magnético adiabaticamente. Com isso a orientação dos momentos magnéticos se torna aleatória, a entropia magnética aumenta e a temperatura diminui.
4. Absorção de calor a campo nulo $T_4 \rightarrow T_1$: Nesta etapa, o material é colocado em contato com o reservatório a ser resfriado. Uma vez atingido o equilíbrio térmico entre o reservatório e o material refrigerante o ciclo recomeça.

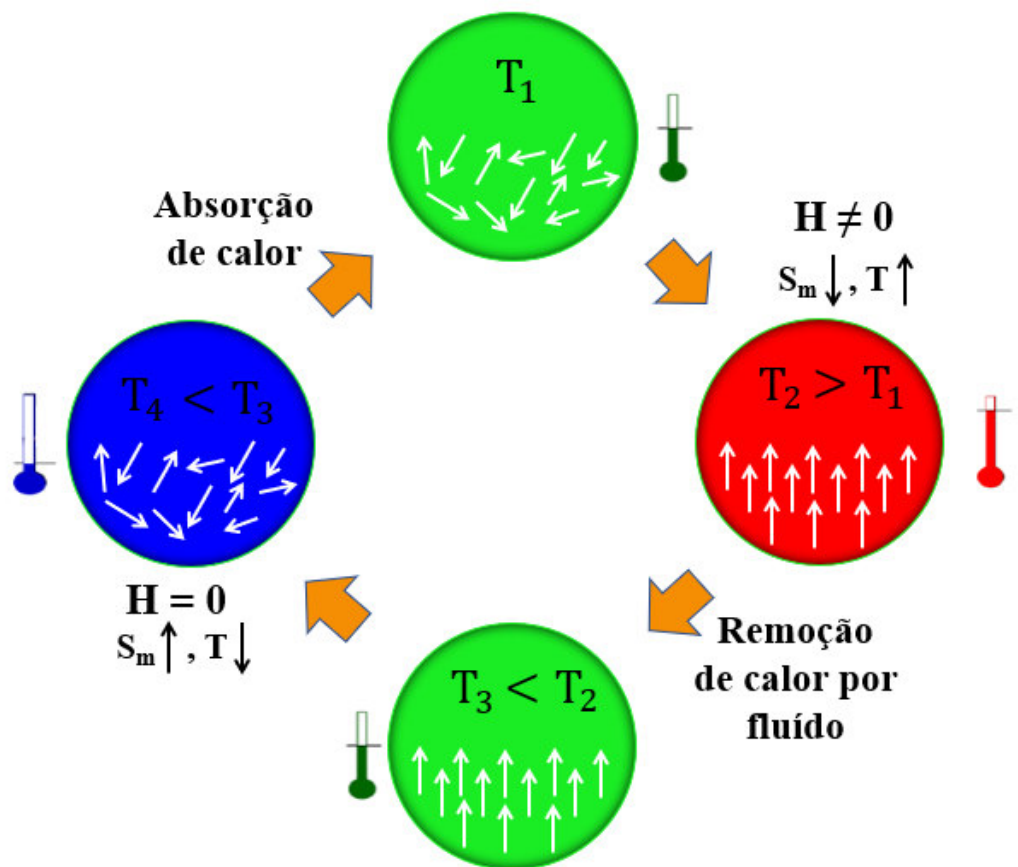


Figura 13 - Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética simples. A partir do topo, o campo magnético é aplicado adiabaticamente resultando no aumento da temperatura do material refrigerante, acima da temperatura do reservatório quente ($T_2 > T_1$). O excesso de calor é removido por um fluido ($T_3 < T_2$). O campo magnético é removido adiabaticamente resultando na diminuição da temperatura do material refrigerante abaixo da temperatura do reservatório frio ($T_4 < T_1$). E o calor é transferido do reservatório frio para o material refrigerante, recomeçando o ciclo. Referência [5].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será feita uma breve descrição dos procedimentos experimentais adotados para a síntese e caracterização das propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas dos compostos em estudo neste trabalho.

3.1 Preparação das amostras

As amostras policristalinas das ligas da série RNiGe_3 foram sintetizadas por fusão em forno à arco voltaico, no Laboratório de Materiais Metálicos (LMM), localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão – Campus de Imperatriz. Inicialmente foram aferidas as massas de cada elemento de acordo com a estequiometria pré-estabelecida (elementos de partida com grau de pureza $\geq 99,9$, Sigma Aldrich elements®) para obtenção de amostras de aproximadamente 800 mg cada. Posteriormente, os elementos de partida foram levados para fusão. O forno à arco voltaico utilizado é constituído por uma câmara de fusão, composta por um cadinho de cobre com orifícios arredondados onde são depositados os elementos de partida, eletrodo móvel de tungstênio, por meio do qual o arco é aberto para fusão dos elementos e tampa de aço que permite o fechamento hermético do sistema (Figura 14). Além disso, a câmara de fusão encontra-se ligada a uma bomba mecânica, linha de gás argônio (ultrapuro - 99,999%), sistema de válvulas que permite bombeamento da câmara e adição de argônio, e um sistema de circulação de água para refrigeração do cadinho durante as fusões.

Após o fechamento do forno foi feito vácuo, posteriormente o gás argônio foi adicionado. Esse procedimento foi realizado três vezes para purificação de atmosfera. As amostras foram fundidas, viradas e refundidas 3 vezes para garantir boa homogeneidade dentro da matriz metálica. Posteriormente elas foram seladas em ampolas de quartzo sob atmosfera de argônio e colocadas para tratamento térmico em forno resistivo a temperatura de 800 °C para a amostra EuNiGe_3 durante 1 semana, 900 °C para amostra DyNiGe_3 e 850 °C para as demais amostras (contendo Er, Ho, Pr e Nd) durante 100 horas. O objetivo do tratamento térmico é aliviar tensões induzidas durante o processo de fusão e estabilizar a fase formada.

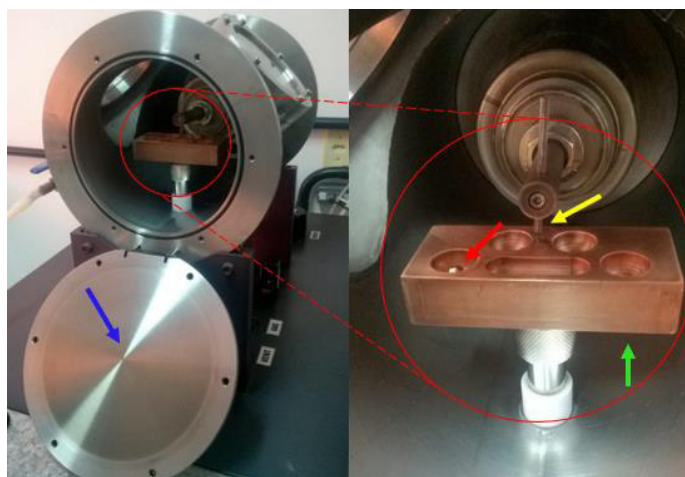


Figura 14 - Forno à arco voltaico utilizado na preparação das amostras. Na imagem as setas indicam: cadinho de cobre (seta verde), esfera de titânio (seta vermelha), ponta de tungstênio (seta amarela) e tampa de aço (seta azul).

3.2 Caracterização por Difração de Raios X

Para determinação das propriedades estruturais das amostras, bem como para verificar se a fase pretendida foi formada, foram realizadas medidas de difração de raios X, em temperatura ambiente, nas amostras sintetizadas neste trabalho.

Quando feixes de raios X incidem sobre um material cristalino em um determinado ângulo, uma porção da radiação é espalhada, devido a interação entre a radiação incidente e os elétrons presentes na amostra, e a outra parte do feixe, não espalhada, penetra nas camadas interiores e assim sucessivamente. Uma representação geométrica do fenômeno é mostrada na Figura 15, na qual θ é o ângulo de incidência, medido a partir do plano de átomos, e d é a distância interplanar.

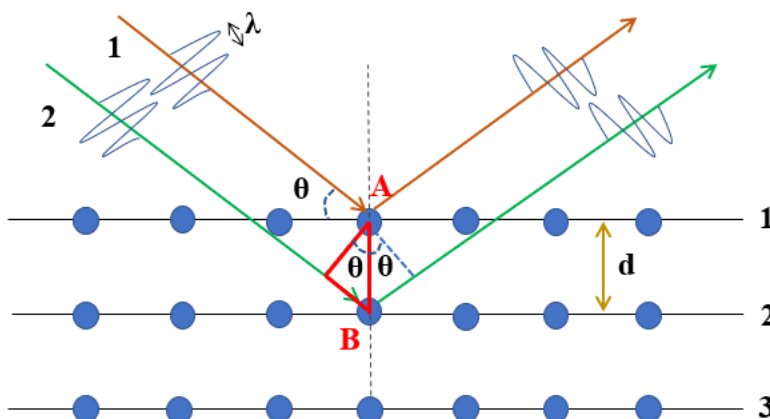


Figura 15 - Difração de Raios X por um cristal, onde θ é o ângulo do raio incidente com a superfície, d é a distância entre dois planos paralelos e λ é o comprimento de onda. Fonte: Referência [83]

Todos os planos pertencentes ao material podem difratar, no entanto, somente serão observados máximos de difração (picos) quando as ondas difratadas interferirem construtivamente⁷³. A interferência construtiva ocorre quando a diferença de caminho for um múltiplo inteiro n do comprimento de onda λ . A diferença de caminho depende do ângulo de incidência e da distância interplanar, para raios provenientes de planos adjacentes ela é $2d\sin\theta$, de modo que:

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (29)$$

A Equação (29) é conhecida como lei de Bragg e os ângulos onde ocorre a difração são chamados ângulos de Bragg.

As amostras da série RNiGe_3 foram pulverizadas em almofariz de ágata com pistilo e em seguida fixadas em um porta amostra de silício (Zero Background) utilizando graxa de vácuo. As medidas de difração de raios-X foram realizadas em temperatura ambiente, com varredura angular 2θ , de 15° a 100° utilizando os difratômetros Rigaku Miniflex II e Empyrean. As medidas foram realizadas na geometria Bragg-Brentano empregando radiação $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$). Os difratogramas obtidos foram em seguida analisados a fim de identificar as fases obtidas por meio do software Philips X'pert HighScore Plus, que utiliza o banco de dados de estruturas cristalinas ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

3.3 Método de Rietveld

Os parâmetros de rede e posições atômicas foram obtidos por meio da análise das posições dos picos de difração mediante uso do método de Rietveld, onde os parâmetros de rede da amostra foram usados como dados de entrada no programa de uso livre EXPGUI (GSAS)⁷⁴.

O método de Rietveld tem por base a minimização da diferença entre o difratograma calculado e o experimental por meio do método dos mínimos quadrados. O refinamento dos mínimos quadrados é realizado até o melhor ajuste entre os padrões de difração observado e calculado⁷⁵. Além disso, esta técnica pode ser utilizada para o refinamento de estruturas cristalinas de monocristais bem como de policristais utilizando dados de difração de raios X ou nêutrons.

A qualidade do refinamento é verificada por meio de indicadores estatísticos tais como: o resíduo dos mínimos quadrados (R_p), o fator residual do perfil ponderado (R_{wp}) e o resíduo teórico mínimo esperado para o difratograma (R_{exp}). Os valores de R_{wp} e R_p para bons refinamentos são da ordem de 2% a 10% (e de 10% a 20% para refinamentos aceitáveis). A convergência do refinamento é determinada por meio do *goodness-of-fit* ($GOF = R_{wp}/R_{exp}$), refinamentos perfeitos apresentam GOF igual a 1,0, contudo, valores abaixo de 5,0 são aceitáveis caracterizando refinamentos otimizados.

3.4 Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização DC (*Direct Current*) em função da temperatura e do campo magnético, foram realizadas em dois equipamentos comerciais fabricados pela empresa Quantum Design, o PPMS (Physical Properties Measurement System) e o MPMS (Magnetic Properties Measurement System), pertencentes ao Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Nestes equipamentos o material é colocado na presença de um campo magnético constante, de forma que a amostra, caso seja magnética, tenha seus momentos magnéticos ordenados criando um campo magnético em torno dela. Movimentando a amostra, gera-se, de acordo com a lei de Faraday, uma força eletromotriz nas espiras supercondutoras que é proporcional ao momento magnético das amostras.

No MPMS a corrente induzida pela força eletromotriz é conduzida por fios supercondutores a um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), o qual age, basicamente, como um conversor corrente-tensão extremamente sensível. Pela comparação com o sinal de uma amostra de referência de momento conhecido (geralmente paládio), o equipamento é capaz de fornecer o valor da magnetização do material. O aparelho permite realizar medidas no intervalo de 1,8 K a 800 K (com auxílio de forno) sob campo magnético de até 7 T.

O SQUID consiste num anel supercondutor com duas pequenas camadas isolantes conhecidas como junções Josephson. O sistema é baseado no fenômeno de interferência quântica, que prevê que na junção de dois supercondutores é possível ocorrer o tunelamento dos chamados pares de Cooper sem resistência elétrica. A junção Josephson permite que a corrente que flui pelo

anel supercondutor seja alterada pela variação do fluxo magnético causada pela movimentação da amostra magnética em seu interior⁷⁶. Como o momento magnético da amostra é proporcional a variação de corrente, é possível obter a resposta magnética pela sua medida. O sensor SQUID permite a determinação com extrema exatidão e sensibilidade ($> 10^{-6}$ emu).

Para a realização das medidas a amostra é colocada numa capsula gelatinosa transparente e em seguida a mesma é fixada em um canudo de plástico preso na extremidade inferior de uma vareta. A extremidade superior da haste é conectada ao sistema de transporte do magnetômetro, permitindo o movimento da amostra no interior do sistema de detecção SQUID durante a realização das medidas.

No PPMS o sinal é detectado por um conjunto de bobinas coletoras (*pickup coils*), em que limite de detecção do equipamento é da ordem de até 10^{-5} emu. Para quantificar a magnetização da amostra, o sistema a movimenta verticalmente no interior de uma sonda magnetométrica, com uma frequência típica de 40 Hz, em torno de alguns milímetros (no MPMS o material percorre uma distância maior e lentamente). A movimentação induz pequenas correntes nas bobinas coletoras, com as quais o sistema determina a magnetização. No PPMS são feitas medidas em função da temperatura e campo magnético que podem variar de 1,8 a 330 K e de 0 a 9 T, respectivamente.

As medidas magnéticas em função da temperatura e em campo magnético constante foram realizadas nos modos FCC (*Field Cooled Cooling*), FCW (*Field Cooling Warming*) e ZFC (*Zero Field Cooling*). No modo FCC a amostra é resfriada até baixas temperatura (2 K) com campo magnético aplicado e a aquisição dos dados é feita no resfriamento. No modo FCW, após resfriar a amostra com campo aplicado os dados são adquiridos no aquecimento. Já no modo ZFC, a amostra é resfriada até baixas temperaturas (2 K) na ausência de campo magnético, na sequência um campo magnético constante é aplicado e a aquisição dos dados é feita durante o aquecimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as amostras da série RNiGe_3 . Primeiramente serão expostos os resultados da caracterização estrutural por difração de raios X, a qual forneceu informações sobre a estrutura e qualidade cristalina das amostras. Em seguida serão apresentados os resultados obtidos a partir das medidas magnéticas, que nos permitiram obter importantes parâmetros que quantificam o efeito magnetocalórico como a variação isotérmica da entropia magnética ($-\Delta S_M$) e o poder de resfriamento relativo (RCP).

4.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras da série RNiGe_3 (com $R = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Ho}$ e Er) são mostrados na Figura 16. Os padrões observados para as amostras com $R = \text{Pr, Nd, Dy, Ho}$ e Er são semelhantes, indicando que eles apresentam o mesmo de tipo estrutura cristalina. Já no caso de $R = \text{Eu}$, observa-se que este composto apresenta estrutura cristalina diferente da dos demais. Além disso, a alteração do íon terra rara provoca um deslocamento dos picos para maiores valores de 2θ , a partir do PrNiGe_3 para o composto ErNiGe_3 , melhor visualizado no detalhe da Figura 16 (exceto o EuNiGe_3), indicando uma redução dos parâmetros de rede.

Nas Figuras 17 e 18 estão exibidos os padrões de difração de raios X das amostras da série RNiGe_3 , juntamente com os respectivos difratogramas calculados usando o método de Rietveld. Os pontos em pretos representam os dados experimentais, a curva em vermelho representa o difratograma calculado utilizando o método de Rietveld e a linha em azul mostra a diferença entre os difratogramas experimental e calculado. As análises dos difratogramas pelo método de Rietveld mostram boa concordância entre os dados experimentais e o espectro calculado, evidenciando a formação da fase desejada.

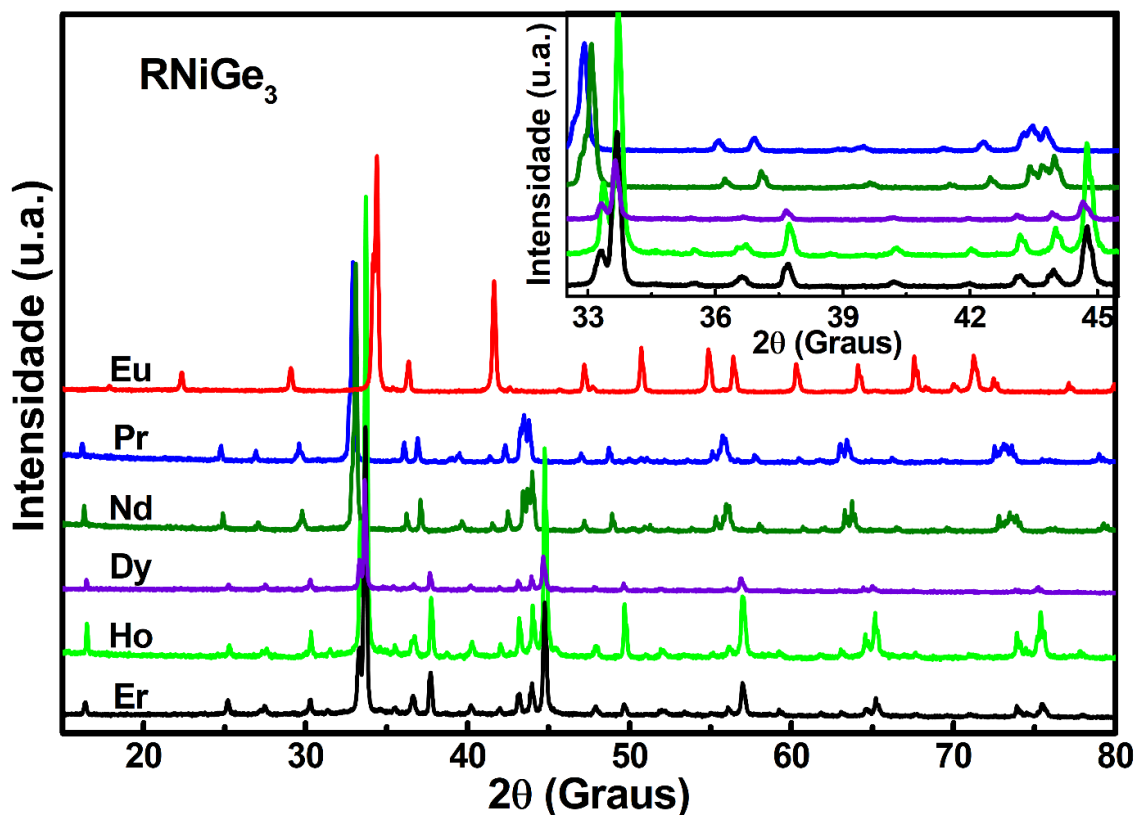


Figura 16 – Padrões de difração de raios X obtidos para os compostos da série $RNiGe_3$, com $R = Pr, Nd, Eu, Dy, Ho$ e Er . As medidas foram realizadas em temperatura ambiente com a amostra pulverizada.

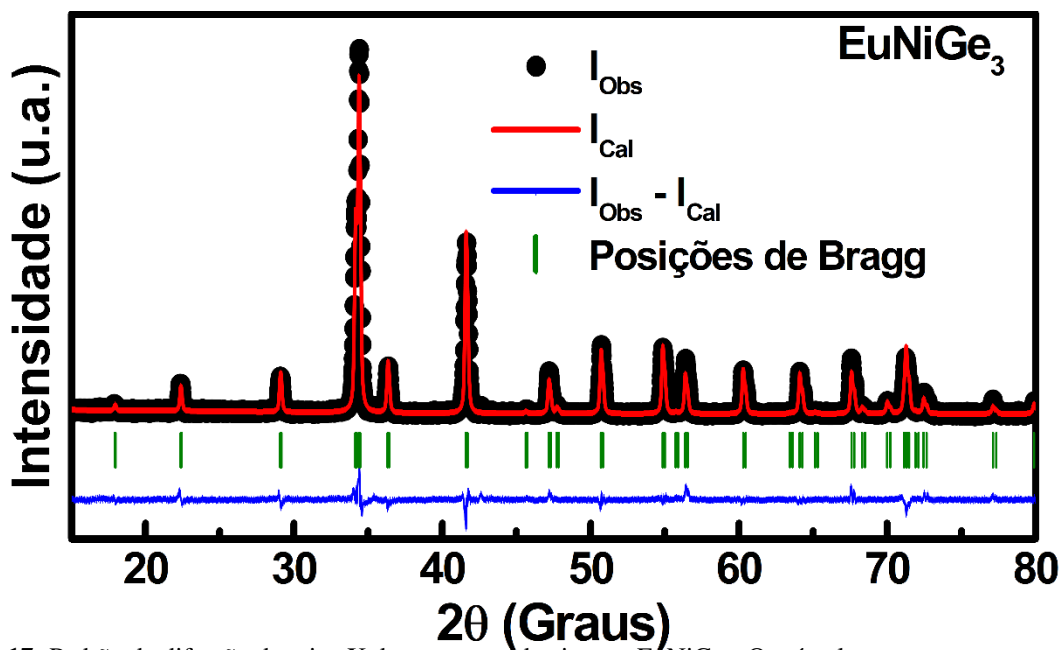


Figura 17- Padrão de difração de raios X do composto do sistema $EuNiGe_3$. Os círculos pretos representam os dados experimentais, a linha contínua em vermelho representa o padrão calculado utilizando o método de Rietveld e a linha azul é a diferença entre os dados experimentais e o espectro calculado. As barras em verde na vertical representam as posições de Bragg.

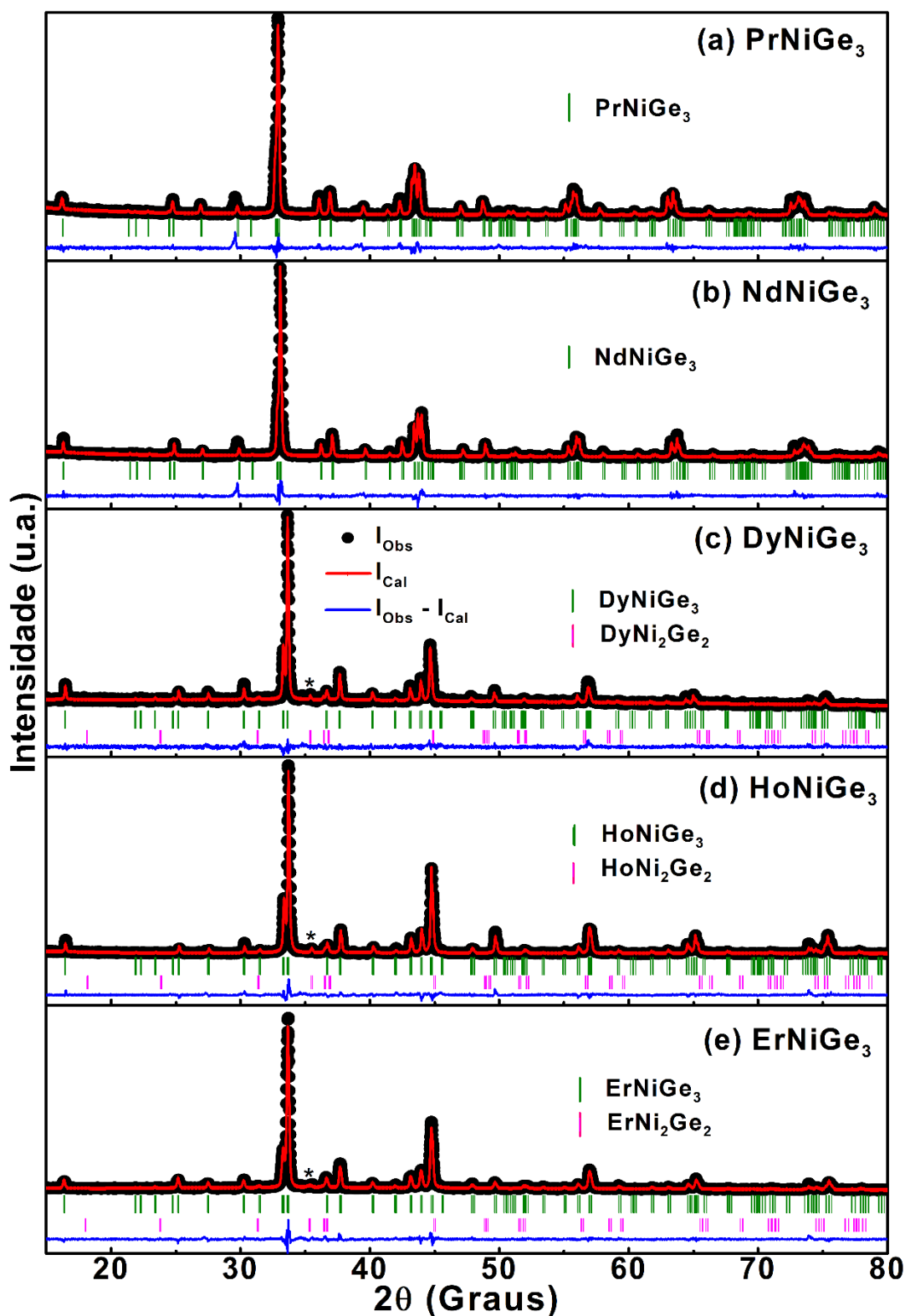


Figura 18 - Padrões de difração de raios X dos compostos do sistema RNiGe_3 (onde $R = \text{Pr, Nd, Dy, Ho e Er}$). Os círculos pretos representam os dados experimentais, a linha contínua em vermelho representa o padrão calculado utilizando método de Rietveld e a linha azul é a diferença entre os dados experimentais e espectro calculado. As barras em verde e rosa na vertical representam as posições de Bragg das fases RNiGe_3 e RNi_2Ge_2 , respectivamente.

Para o refinamento dos difratogramas das amostras com $R = \text{Pr, Nd, Dy, Ho e Er}$, que são isoestruturais, foi usada a estrutura ortorrômbica do tipo SmNiGe_3 mostrada na Figura 19 (b) de grupo espacial Cmmm (# 65)^{77,78}. Nesta estrutura, os átomos R ocupam o sítio 4h na posição $(x, 0, \frac{1}{2})$, o Ni está localizado no sítio 4g na posição $(x, 0, 0)$ e os átomos de Ge nos sítios 4g e 4h nas posições $(x, 0, 0)$ e $(x, 0, \frac{1}{2})$, respectivamente. O composto EuNiGe_3 cristaliza no sistema tetragonal com estrutura do tipo BaNiSn_3 [Figura 19(a)] de grupo espacial I4mm (# 107)²². Nesta estrutura, os átomos de Eu e Ni ocupam o sítio 2a nas posições $(0, 0, 0)$ e $(0, 0, z)$, respectivamente, e os átomos de Ge ocupam os sítios 2a e 4b nas posições $(0, 0, z)$ e $(0, \frac{1}{2}, z)$, respectivamente.

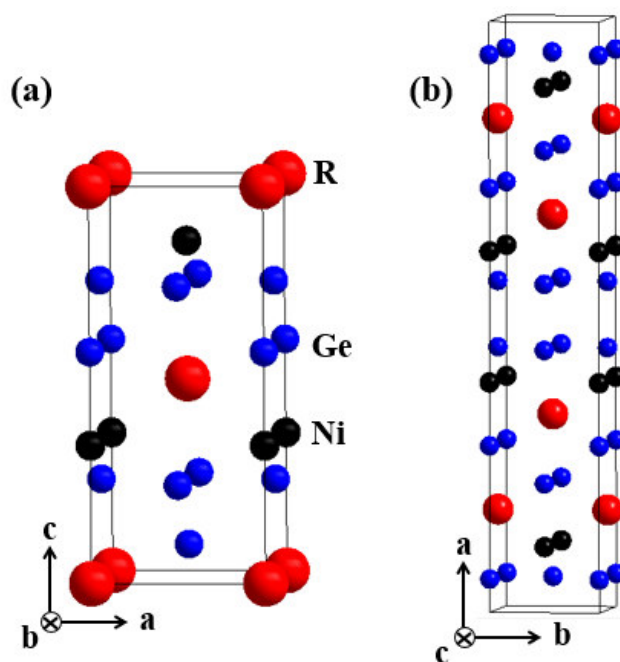


Figura 19 - Estrutura cristalina do tipo: (a) BaNiSn_3 e (b) SmNiGe_3 . As esferas vermelhas representam os átomos terra-raras, pretas níquel e azuis o germânio.

Nos difratogramas obtidos para os compostos PrNiGe_3 e NdNiGe_3 foi observado um pico não muito bem refinado em torno de $2\theta = 30^\circ$, que provavelmente se deve a sobreposição da reflexão (150) da fase RNiGe_3 com um pico de uma fase extra não identificada. O mais provável é que sejam referentes a algum óxido das terras raras. Nos compostos com $R = \text{Dy, Ho e Er}$ foi identificada uma pequena proporção de fase secundária, menor que 4%, referente a fase RNi_2Ge_2 , de estrutura tetragonal do tipo ThCr_2Si_2 de grupo espacial I4/mmm (# 139). Os compostos

RN₂Ge₂ com R = Dy, Ho e Er apresentam ordenamento antiferromagnético nas temperaturas 7,9 K, 3,6 K e 2,6 K, respectivamente^{79,80}.

Os parâmetros de rede obtidos por meio da análise pelo método de Rietveld estão de acordo com os dados relatados na literatura. Os valores dos parâmetros de rede juntamente com os índices de confiança do refinamento (*Goodness off it* – GOF, *Rwp* e *Rp*) são mostrados na Tabela II.

Tabela II - Parâmetros de rede e de confiança do ajuste usando o método de Rietveld.

Composto	a (Å)	b(Å)	c(Å)	V (Å³)	χ^2	R_{wp}(%)	R_p(%)
ErNiGe₃	21,4634(6)	4,0362(2)	4,0360(2)	349,65(4)	1,551	12,17	9,41
HoNiGe₃	21,4908(6)	4,0456(2)	4,0473(2)	351,89(2)	2,400	10,52	7,94
DyNiGe₃	21,5222(8)	4,0537(2)	4,0578(2)	354,02(3)	1,093	13,84	9,98
NdNiGe₃	21,734(1)	4,1137(1)	4,1387(1)	370,04(1)	1,642	12,31	9,17
PrNiGe₃	21,7932(6)	4,1282(1)	4,1573(1)	374,03(2)	1,528	12,19	8,84
EuNiGe₃	4,3390(1)	4,3390(1)	9,8856(1)	186,12(1)	1,617	12,87	9,96

A partir dos valores da Tabela II é possível notar um aumento nos valores dos parâmetros de rede e no volume da célula unitária a medida em que se aumenta o raio do íon terra rara inserido na matriz NiGe₃, que pode ser melhor visualizada na Figura 20, onde estão plotados os parâmetros de rede e o volume da célula unitária em função do raio iônico do íon terra rara. Os valores dos parâmetros de rede e, conseqüentemente, no volume da célula unitária aumentam continuamente do Er para o Pr seguindo o comportamento do raio iônico das terras raras (R³⁺)⁸¹ a exceção é a amostra com R = Eu, que apresenta estrutura cristalina diferente da dos demais. Essa diferença estrutural se deve, provavelmente, a troca do íon R³⁺ pelo Eu²⁺ (o que é corroborado pelas medidas de magnetização) que apresenta raio iônico maior que os íons R³⁺, o que provoca grandes distorções na rede cristalina e leva a estrutura diferente observada.

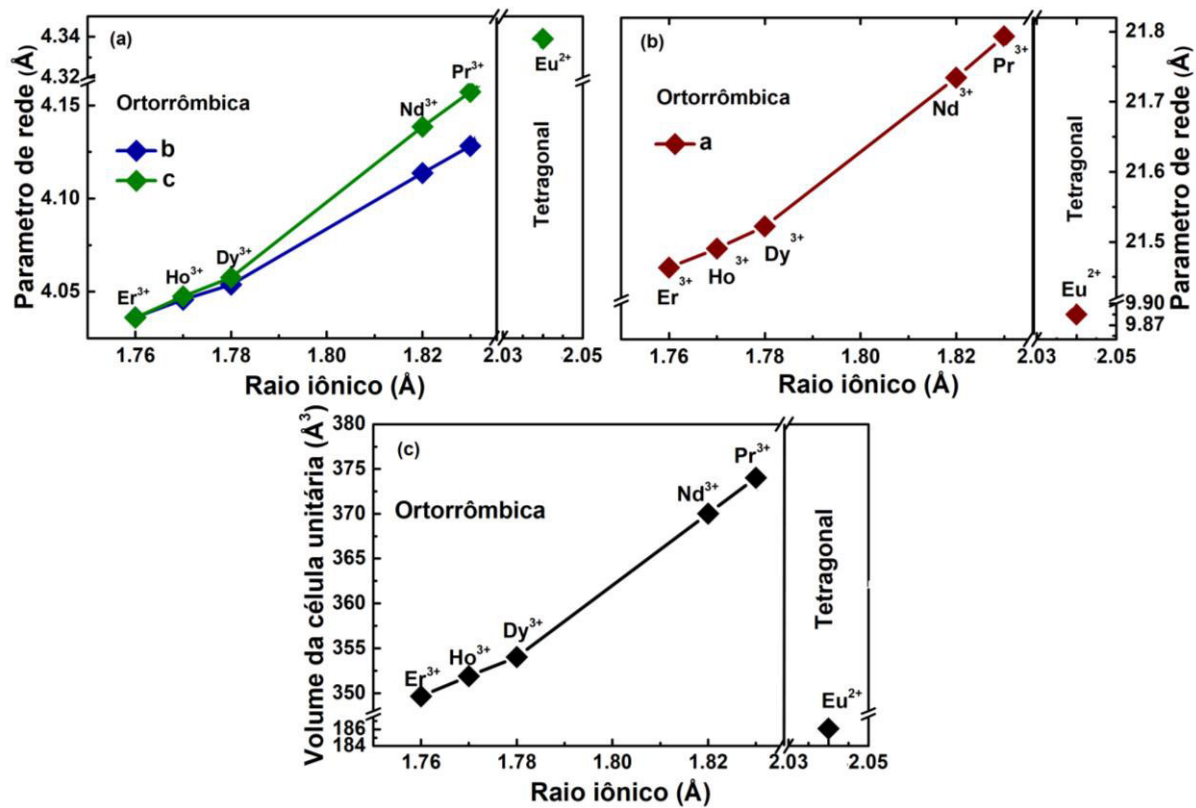


Figura 20 – Parâmetros de rede e Volume da célula unitária em função do raio iônico das terras raras Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Eu^{2+} .

4.2 Magnetização dos compostos RNiGe₃

A Figura 21 mostra a dependência da susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura para as amostras da série RNiGe₃. As medidas foram realizadas nos modos FCC e FCW para R = Eu e nos modos ZFC e FCW para as demais amostras, todas sob campo magnético aplicado de 500 Oe.

Nas curvas de susceptibilidade magnética dos compostos da série RNiGe₃ é observado um pico tipo- λ , característico de uma transição do estado paramagnético para o estado antiferromagnético. A temperatura de ordenamento antiferromagnético (T_N), foi adotada como a temperatura na qual ocorre o máximo na curva de magnetização. Os valores de T_N obtidos para R = Pr, Nd, Eu, Dy, Ho e Er foram, respectivamente, 21 K, 12,5 K, 14 K, 21 K, 9 K e 6K. Essas temperaturas de ordenamento magnético estão próximas as temperaturas críticas do Hidrogênio e Hélio líquidos (20 K e 4,2 K, respectivamente), o que os torna materiais magnetocalóricos interessantes para aplicação nessa região de temperaturas. Em $T < T_N$ foram observadas transições adicionais nos compostos PrNiGe₃ em 18,5 K e 15,5 K, NdNiGe₃ em 6,1 K e EuNiGe₃ em 5 K.

Outra característica importante é a irreversibilidade termomagnética observada nos compostos com R = Pr, Nd, Ho e Er, sendo mais pronunciada no PrNiGe₃. A irreversibilidade termomagnética pode ser observada em muitos casos, tais como sistemas magnéticos frustrados, sistemas com *spin glass* e em materiais com alta anisotropia magnética^{82,83}. Para materiais com alta anisotropia e baixa temperatura de ordenamento magnético a irreversibilidade termomagnética pode ser proveniente do efeito de fixação de parede dos domínios magnéticos. No modo ZFC, as paredes de domínios magnéticos são fixadas, e a energia térmica não é forte o bastante para vencer as barreiras de energia. Isto leva ao menor valor da magnetização em baixas temperaturas. Por outro lado, no modo FC, os domínios magnéticos são orientados na direção do campo magnético aplicado. Com o aumento da temperatura, a partir de baixas temperaturas (abaixo da T_N) os domínios se movem mais facilmente, o que leva ao maior valor da magnetização na região. Dessa forma, a irreversibilidade observada nesses compostos pode ser atribuída a existência de anisotropia magnética, o que é corroborado pela medida do *Loop* de histerese magnética (Figura 23).

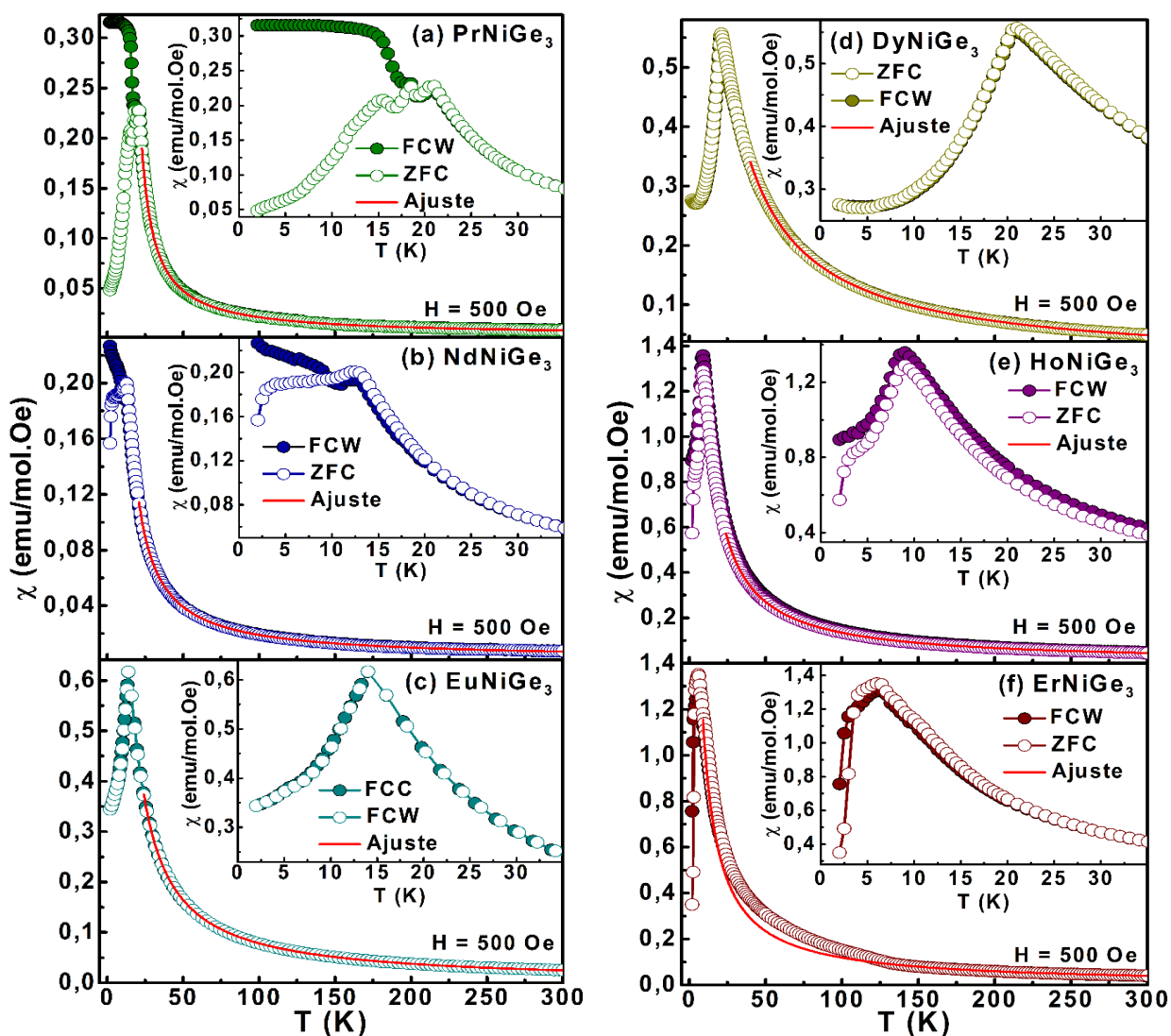


Figura 21 - Susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura para os compostos RNiGe_3 , com o ajuste usando a lei de Curie – Weiss em um campo magnético externo $H = 500$ Oe. O detalhe mostra as transições que ocorrem nos compostos.

O momento magnético efetivo (μ_{eff}) e a temperatura de Curie-Weiss foram obtidos a partir do ajuste na susceptibilidade magnética utilizando a lei de Curie-Weiss. Estes dados são mostrados na Tabela III. Observa-se uma boa concordância entre o ajuste e os dados experimentais em $T > 30$ K para todos os compostos em estudo, exceto o caso de $R = \text{Er}$, onde tal concordância foi observada apenas para $T > 150$ K. Diferentemente dos demais compostos o ErNiGe_3 mostra uma descontinuidade em torno de $T = 130$ K como pode ser visualizado na Figura 22, que mostra o inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para as

amostras em estudo. Esta descontinuidade pode ser devido a contribuições de campo elétrico cristalino provenientes dos multipletos de mais alta energia.

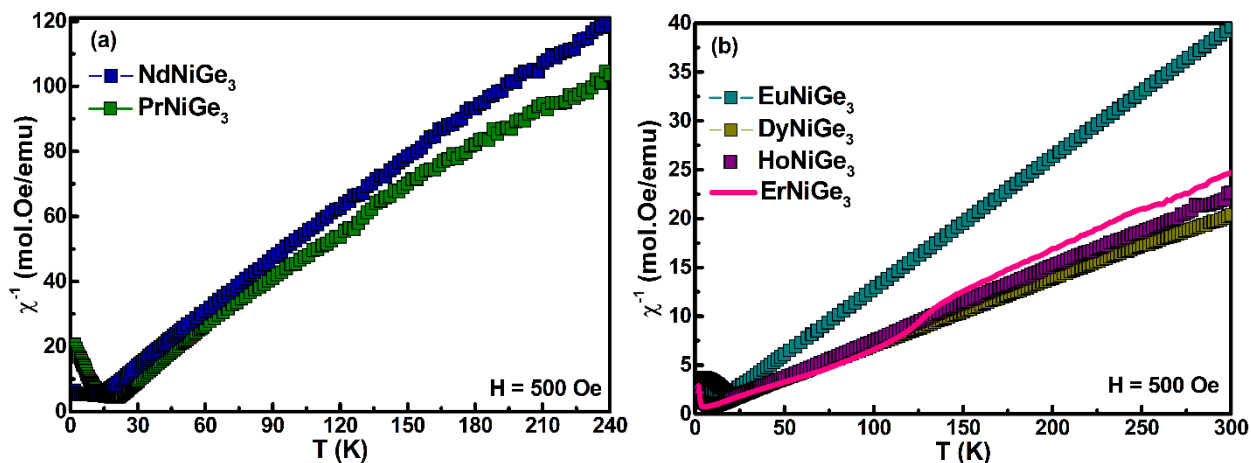


Figura 22 - Inverso susceptibilidade magnética (χ^{-1}) em função da temperatura para as amostras $RNiGe_3$.

Analisando os dados da Tabela III, podemos destacar que os valores do momento magnético efetivo obtidos para os compostos $RNiGe_3$ estão próximos dos respectivos valores do momento magnético esperado para os íons livre na forma trivalente para os casos de $R = Pr, Nd, Dy, Ho$ e Er e na forma bivalente para $R = Eu$. Confirmando que o momento magnético do composto é proveniente do íon terra rara.

Os valores positivos ou próximos de zero da temperatura de Curie-Weiss sugerem uma possível coexistência de interações ferromagnéticas de curto alcance com interações antiferromagnéticas. A existência de interações ferromagnéticas será investigada por meio de medidas de magnetização em função do campo magnético mostradas a seguir.

Tabela III - Parâmetros magnéticos dos compostos da série RNiGe₃.

Composto	T _N (K)	θ_{CW} (K)	μ_{eff} ($\mu_B/u.f.$)	
			Experimental	Teórico ^[36, 37]
PrNiGe ₃	21	14,43	$3,59 \pm 0,2$	3,58
NdNiGe ₃	12,5	7,31	$3,64 \pm 0,2$	3,62
EuNiGe ₃	14	-0,50	$7,73 \pm 0,3$	7,94
DyNiGe ₃	21	-3,20	$10,85 \pm 0,3$	10,65
HoNiGe ₃	9	1,65	$10,27 \pm 0,4$	10,61
ErNiGe ₃	6	-1,44	$9,82 \pm 0,7$	9,58

A Figura 23 mostra o ciclo de histerese magnética da amostra PrNiGe₃ medido em T = 2 K. Foi observado a presença de histerese e um campo coercitivo $H_{Coer} = 577,5$ Oe. A existência de histerese e do campo coercitivo é consistente com a existência de anisotropia magnética⁸⁴ no PrNiGe₃. O valor de H_{Coer} foi estimado usando a relação $H_{Coer} = |H_1 - H_2|/2$, onde H_1 e H_2 são os campos nos quais a magnetização é nula quando o campo é reduzido de um valor máximo e quando o campo aumenta de um valor mínimo, respectivamente.

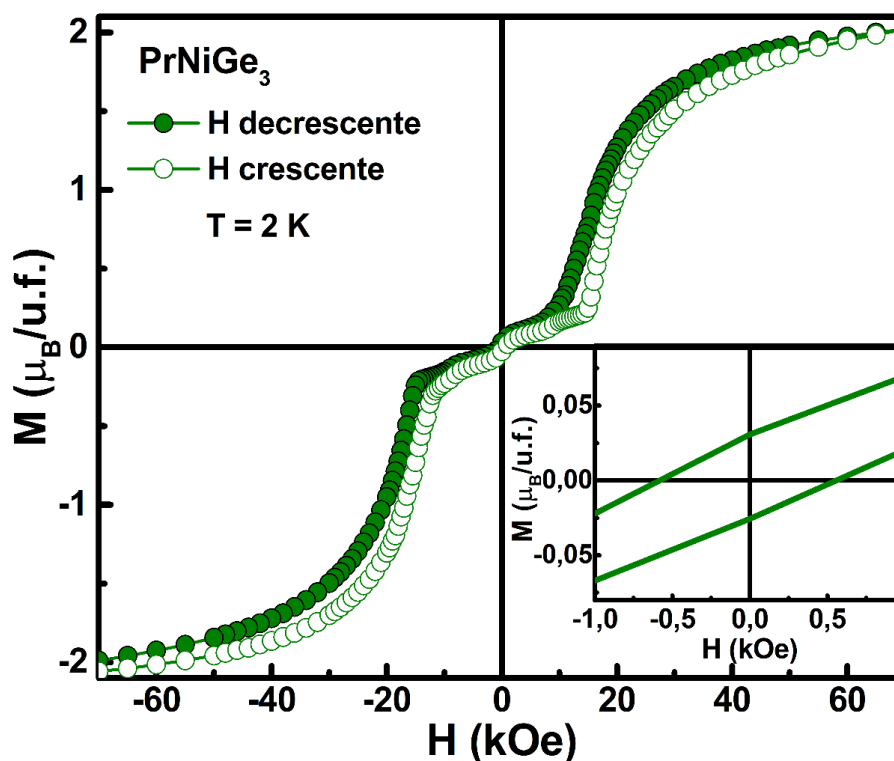


Figura 23 - Loop de histerese obtido em 2 K para a amostra PrNiGe₃. O detalhe mostra uma ampliação entre -1 kOe e 1 kOe para melhor visualização desta região, onde ocorre a coercitividade.

A Figura 24 exibe as curvas de magnetização isoterma em função do campo magnético na temperatura de 2 K para os compostos RNiGe_3 com $\text{R} = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Ho e Er}$. Observa-se que a magnetização é uma função linear (ou quase linear) do campo magnético até atingir o campo crítico H_C . Em campos superiores a H_C ocorre uma mudança na inclinação da curva $M \times H$, evidenciando uma transição metamagnética do estado antiferromagnético para o ferromagnético. O campo crítico H_C foi adotado como o campo no qual ocorre um máximo na derivada dM/dH (mostrado nos detalhes da Figura 24). No caso do composto EuNiGe_3 foi observado um comportamento tipo-M na derivada $\delta M/\delta H$ indicando a existência de duas transições metamagnéticas, a primeira ocorrendo em $H_{C1} = 20 \text{ kOe}$ e a segunda em $H_{C2} = 28 \text{ kOe}$. Além disso, a histerese magnética observada nesse composto é desprezível ou nula. Nos demais compostos uma pequena histerese magnética foi observada.

Os compostos com Pr, Dy, Ho e Er mostram tendência em saturar em campos superiores a 90 kOe, como pode ser observado pelo formato da curva na Figura 24(a), (d), (e) e (f) e pelos valores da magnetização muito próximos a 90 kOe. Já magnetização para o composto EuNiGe_3 mostra uma tendência de saturar em campos superiores a 60 kOe, já para os compostos NdNiGe_3 e DyNiGe_3 é observada uma maior inclinação na curva de magnetização, sugerindo que a magnetização nesses compostos está mais longe da saturação mesmo em $H = 90 \text{ kOe}$. A fim de se obter uma estimativa para o momento magnético de saturação (M_s) foi realizado um ajuste usando a Equação (12). Os valores obtidos estão exibidos na Tabela IV juntamente com o campo crítico H_C , os valores dos momentos magnéticos em 60 kOe ($\mu_{60\text{kOe}}$) e 90 kOe ($\mu_{90\text{kOe}}$) e momento magnético teórico esperado na direção de H .

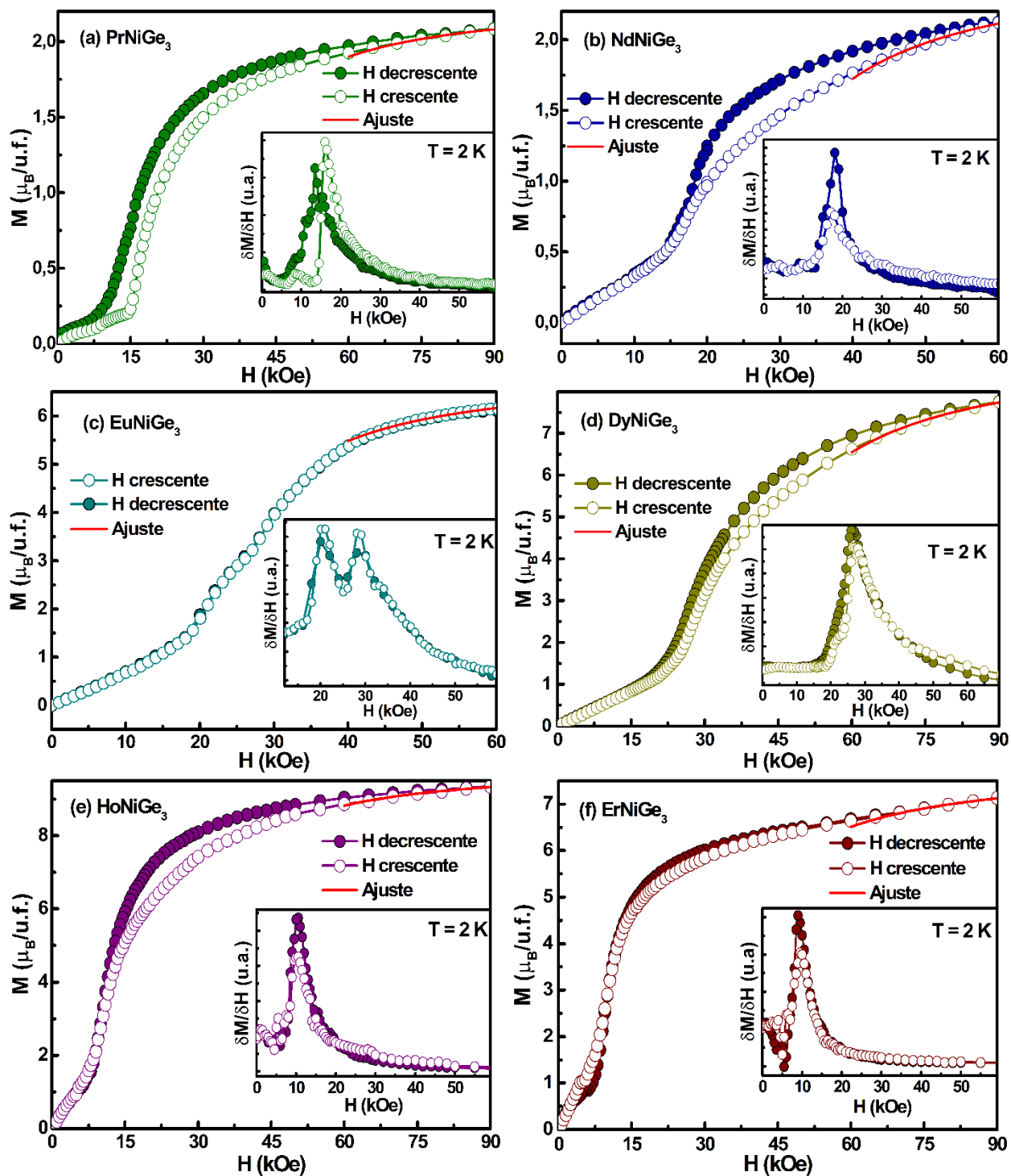


Figura 24 - Curvas de magnetização isoterma e suas derivadas (no detalhe) em função do campo magnético externo aplicado para os compostos RNiGe_3 em $T = 2 \text{ K}$. A linha em vermelho representa o ajuste realizado com a lei de aproximação da magnetização de saturação.

A diferença entre os valores de M_s e da magnetização para o campo magnético máximo ($H_{\text{máx}}$) aplicado em cada composto sugere que uma fração dos momentos magnéticos dos íons terras-raras não estão alinhados na direção do campo em $H_{\text{máx}}$. Além disso, os valores de M_s estão abaixo dos valores do momento magnético esperado, essa diferença é causada, possivelmente, pela presença de anisotropia magnetocristalina no estado ordenado.

Tabela IV - Valores dos campos críticos (H_c), dos momentos magnéticos observados em 60 kOe ($\mu_{60\text{kOe}}$) 90 kOe ($\mu_{90\text{kOe}}$), momento magnético de saturação (M_s) e momento magnético esperado para os compostos $R\text{NiGe}_3$.

Composto	H_c (kOe)	$\mu_{60\text{kOe}}$ ($\mu_B/\text{u.f.}$)	$\mu_{90\text{kOe}}$ ($\mu_B/\text{u.f.}$)	M_s Teórico = gJ ($\mu_B/\text{u.f.}$) ⁸⁵	(M_s M_s ($\mu_B/\text{u.f.}$)
PrNiGe₃	16	1,93	2,08	3,2	$2,23 \pm 0,01$
NdNiGe₃	17,3	2,12	-	3,27	$2,46 \pm 0,01$
EuNiGe₃	20/28	6,15	-	7,0	$6,71 \pm 0,01$
DyNiGe₃	26,5	6,62	7,75	10,0	$8,69 \pm 0,02$
HoNiGe₃	10,5	8,86	9,34	10,0	$9,73 \pm 0,03$
ErNiGe₃	9,5	6,64	7,13	9,0	$7,61 \pm 0,01$

A Figura 25 exibe as curvas de magnetização isotérmica em função do campo magnético externo entre 0 e 60 kOe para os compostos $R\text{NiGe}_3$ para $R = \text{Pr, Nd, Dy, Ho e Er}$. Para $T < T_N$ e $H < H_c$ a magnetização aumenta de forma lenta e linear com o aumento do campo magnético. Para $H > H_c$ a magnetização aumenta rapidamente com o campo magnético aplicado, comportamento decorrente da transição metamagnética, que promove a rotação dos spins na direção do campo externo aplicado, e o material passa a exibir um comportamento típico de materiais ferromagnéticos, isto é, a magnetização aumenta rapidamente e, com exceção do DyNiGe_3 , mostra tendência a saturação em campos superiores a 60 kOe.

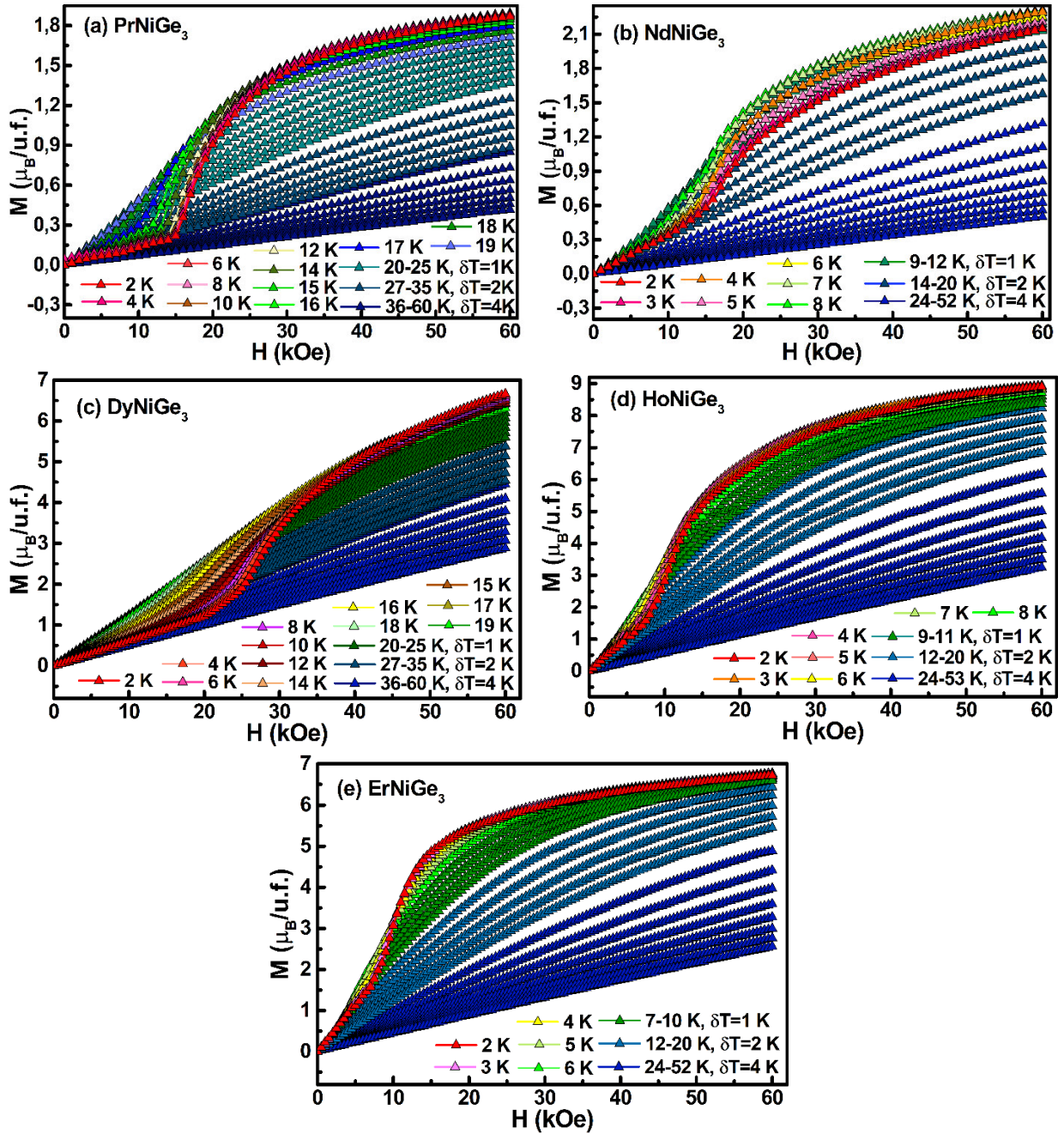


Figura 25 - Curvas de magnetização isotérmica em função do campo magnético para os compostos $RNiGe_3$ com $R =$ (a) Pr, (b) Nd, (c) Dy, (d) Ho e (e) Er no intervalo de temperaturas entre 2 e 60 K.

Na Figura 26 estão exibidos as curvas H/M em função de M^2 , também conhecidos como Plot de Arrott. A partir dos Plot de Arrott é possível obter informações sobre a ordem das transições de fase magnéticas desses compostos. De acordo com o critério de Banerjee, uma inclinação negativa nas curvas $H/M-M^2$ é atribuída a transições de primeira ordem, enquanto inclinações positivas indicam transições de segunda ordem⁵⁸. Na Figura 26 pode ser observado

que as curvas em $T < T_N$ e $H < H_C$ apresentam inclinação negativa, indicando que a transição metamagnética do estado antiferromagnético para o ferromagnético é de primeira ordem.

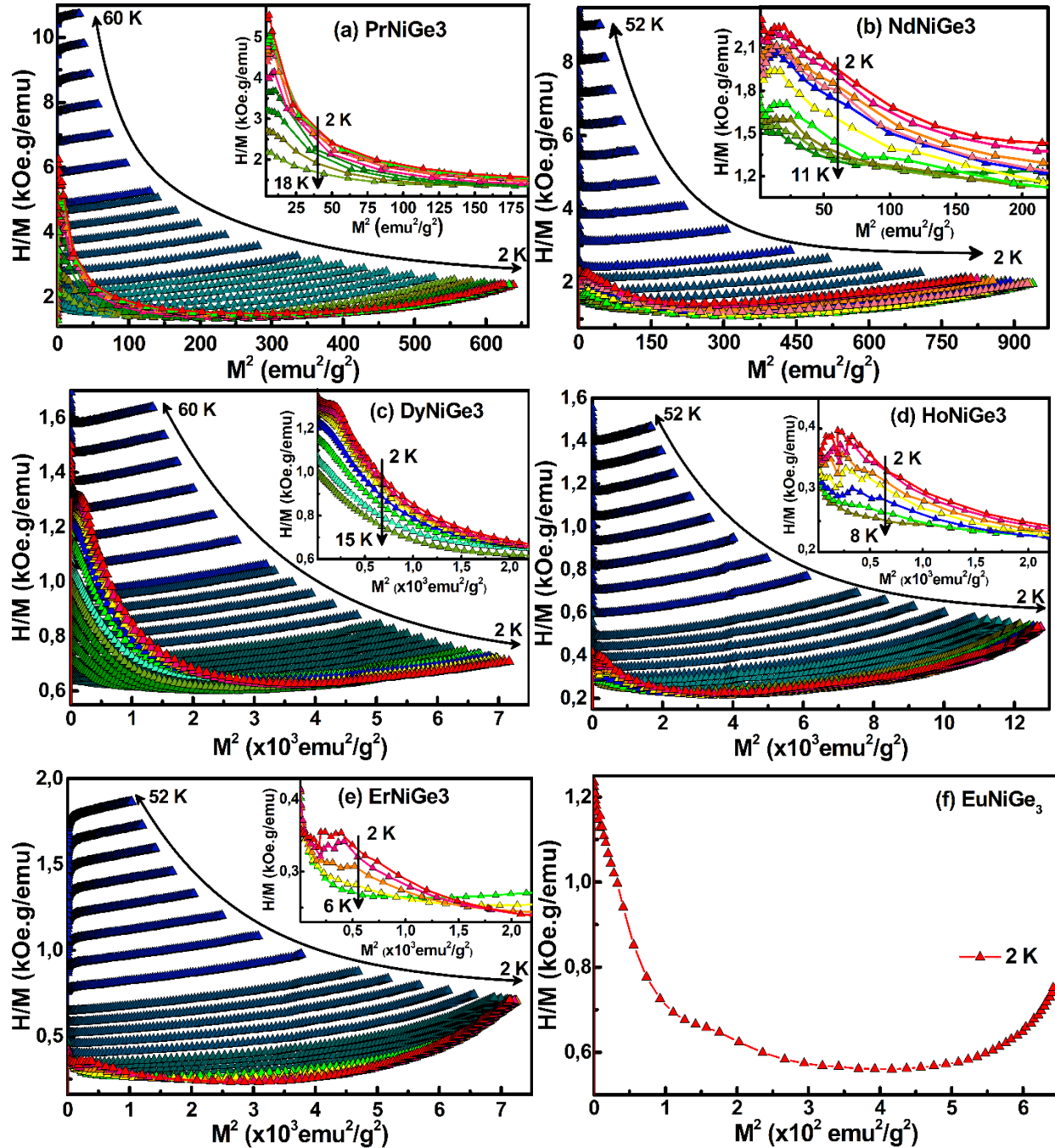


Figura 26 - Curvas H/M em função de M^2 , denominado Arrott Plot. No detalhe a região com $T < T_N$ e $H < H_C$.

A Figura 27 mostra a dependência da derivada da magnetização isotérmica em relação ao campo magnético ($\delta M/\delta H$) em função do campo magnético aplicado e da temperatura, para os compostos com $R = \text{Pr, Nd, Dy, Ho e Er}$, representada como um mapa de iso-intensidade de $\delta M/\delta H$ (mapeamento $\delta M/\delta H : H\text{-}T$). A escala de cores indica a magnitude de $\delta M/\delta H$ que mostra uma visualização global do comportamento da transição metamagnética (que ocorre em $T < T_N$) em função das variáveis T e H . Em todos os compostos foi observada uma área de coloração avermelhada que corresponde a região onde a transição metamagnética ocorre com maior intensidade. A largura da área da região avermelhada indica a natureza da transição metamagnética, sendo que a rotação da rede antiparalela ao campo externo aplicado ocorre de forma mais abrupta para o $R = \text{Pr}$ (região avermelhada mais estreita) e mais alargada para os demais compostos em estudo, melhor visualizado no composto com $R = \text{Dy}$. Em temperaturas próximas a T_N a transição metamagnética se mostra mais alargada como pode ser visto na região esverdeada, isto ocorre devido ao efeito da agitação térmica na interação AFM de longo alcance.

A posição da região avermelhada em relação ao eixo H fornece informação sobre os valores de H_c . Os compostos com $R = \text{Ho e Er}$ apresentam menores valores de H_c , o que indica que o estado fundamental antiferromagnético destes compostos exibe uma estabilidade menor em relação aos demais, visto que pode ser convertido em ferromagnético com aplicação de campos magnéticos relativamente baixos ($\sim 10 \text{ kOe}$). Além disso, nos compostos PrNiGe_3 e DyNiGe_3 a transição metamagnética se desloca para menores campo magnéticos a medida em que se aumenta a temperatura.

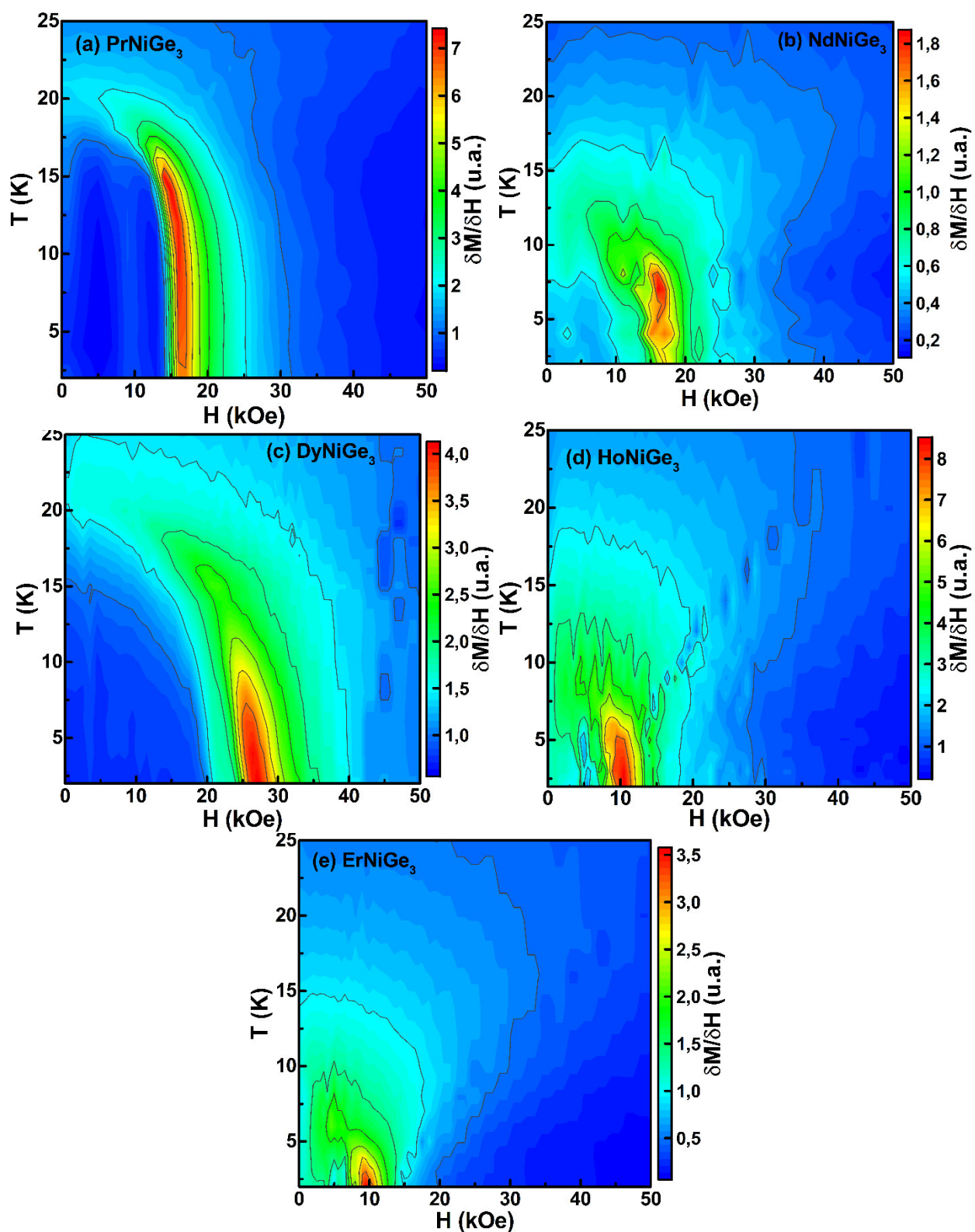


Figura 27 - Projeção bidimensional da derivada da magnetização isotérmica em relação ao campo magnético em função da temperatura e do campo magnético (mapeamento $\delta M/\delta H$: H - T) obtido para os compostos $RNiGe_3$ com R = (a) Pr, (b) Nd, (c) Dy, (d) Ho e (e) Er.

Com o intuito de compreender melhor o efeito do campo magnético nas transições de fase magnéticas dos compostos RNiGe_3 , foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura em diferentes campos magnéticos, como pode ser observado na Figura 28. Para os cinco compostos em estudo a magnetização aumenta continuamente com o aumento do campo magnético aplicado em $T = 2 \text{ K}$. Nas curvas obtidas em $H < H_c$ é observado um deslocamento da T_N para temperaturas menores com o aumento do campo magnético, comportamento que geralmente é observado em materiais antiferromagnéticos. Já as curvas de magnetização obtidas com $H > H_c$ assumem um comportamento típico de materiais ferromagnéticos. No caso do EuNiGe_3 o comportamento ferromagnético ocorre para H maior que H_{c2} o segundo campo da transição metamagnética.

No detalhe das Figuras 28 (a)-(c), (e) é mostrado a evolução das curvas de magnetização nos compostos PrNiGe_3 , NdNiGe_3 , EuNiGe_3 e ErNiGe_3 em $H < H_c$. Para o composto PrNiGe_3 o pico em torno de 15 K desaparece para campos magnéticos da ordem de 2 kOe e os picos em torno de 18 K e 21 K fundem-se em um único pico. No caso do composto NdNiGe_3 o pico em torno de 6 K desaparece para campos superiores a 4 kOe, contudo um comportamento que parece estar relacionado com uma transição continua até campos magnéticos da ordem de 14 kOe. Vale ressaltar que as transições 15 K para o PrNiGe_3 e NdNiGe_3 não foram observadas nas medidas de magnetização, calor específico e resistividade realizadas por outros autores em trabalhos anteriores com amostras policristalina e monocristalinas^{21,76}. Para o EuNiGe_3 , a transição que ocorre por volta de 5 K é observada até campos magnéticos de 2 kOe. D. H. Ryan e colaboradores, usando espectroscopia Mossbauer e difração de nêutrons em amostra policristalina observaram que o EuNiGe_3 adota uma estrutura magnética complexa helicoidal incomensurável em 3,6 K, e acima de 6 K o material apresenta uma estrutura seno modular incomensurável. Como não foram realizadas medidas no intervalo de 3,6 K a 6 K não se conhece exatamente a temperatura da transição, contudo, é possível que o pico em 5 K marque a transição de um ordenamento constante para um modulado. Além disso, eles observaram que o ordenamento permanece incomensurável em todas as temperaturas abaixo de 14 K⁸⁶. Outros autores, contudo, trabalhando com monocristais de EuNiGe_3 não observaram a transição em 5 K e apontam que abaixo de 10,5 K o material sofre uma transição de fase para uma estrutura AFM comensurável^{87,88}.

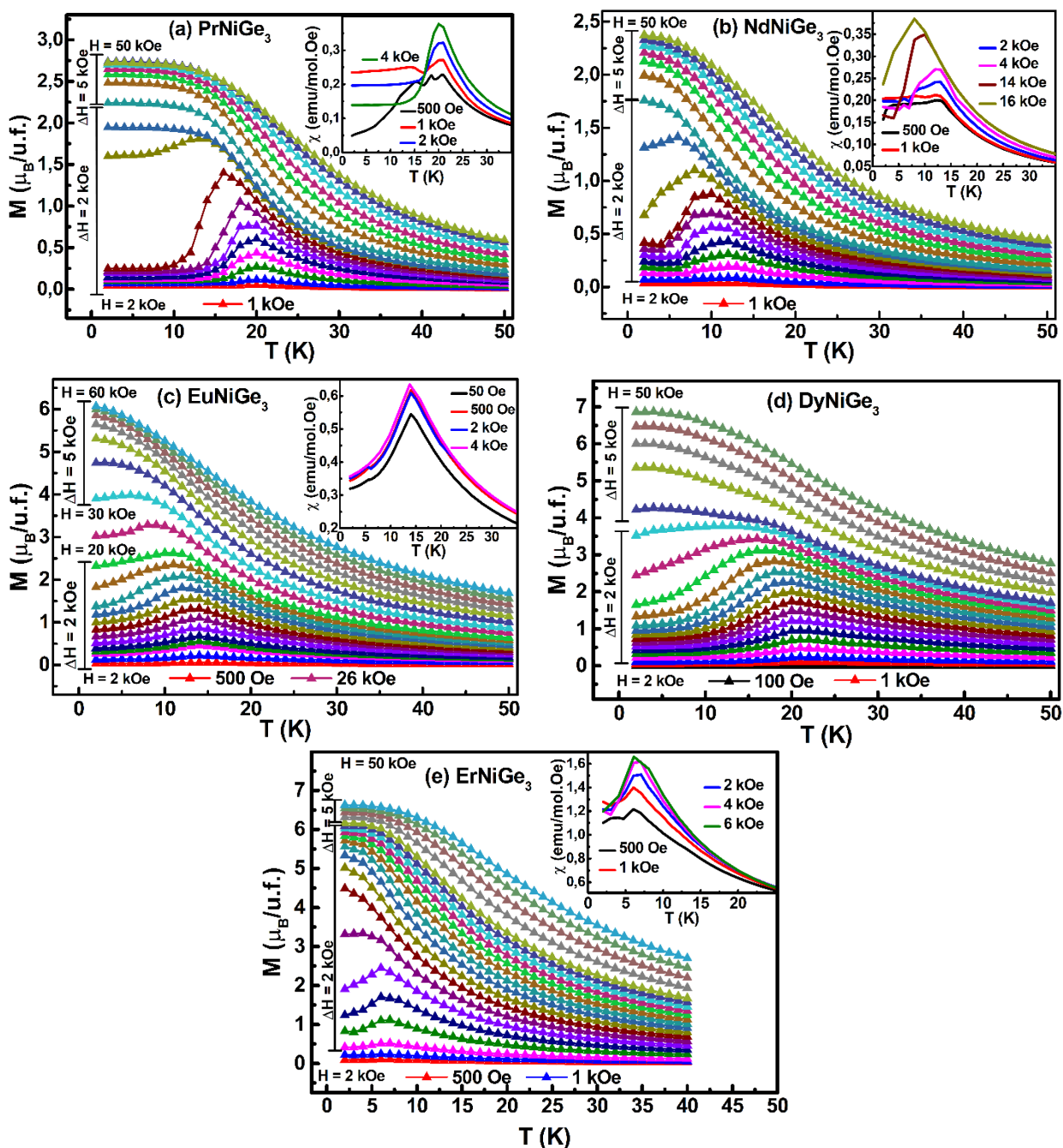


Figura 28 - Curvas de magnetização em função da temperatura em campos magnético constante para os compostos $RNiGe_3$ com $R =$ (a) Pr, (b) Nd, (c) Eu, (d) Dy e (e) Er.

A Figura 29 mostra a dependência da derivada da magnetização em relação a temperatura ($\delta M/\delta T$) em função da temperatura e do campo magnético aplicado para os compostos com $R =$ Pr, Nd, Eu, Dy e Er, representada como um mapa de iso-intensidade de $\delta M/\delta T$ (mapeamento $\delta M/\delta T$: T-H). A escala de cores indica a magnitude da derivada da

magnetização e este mapeamento foi construído visando compreender melhor a dependência da transição magnética com T e H para as amostras.

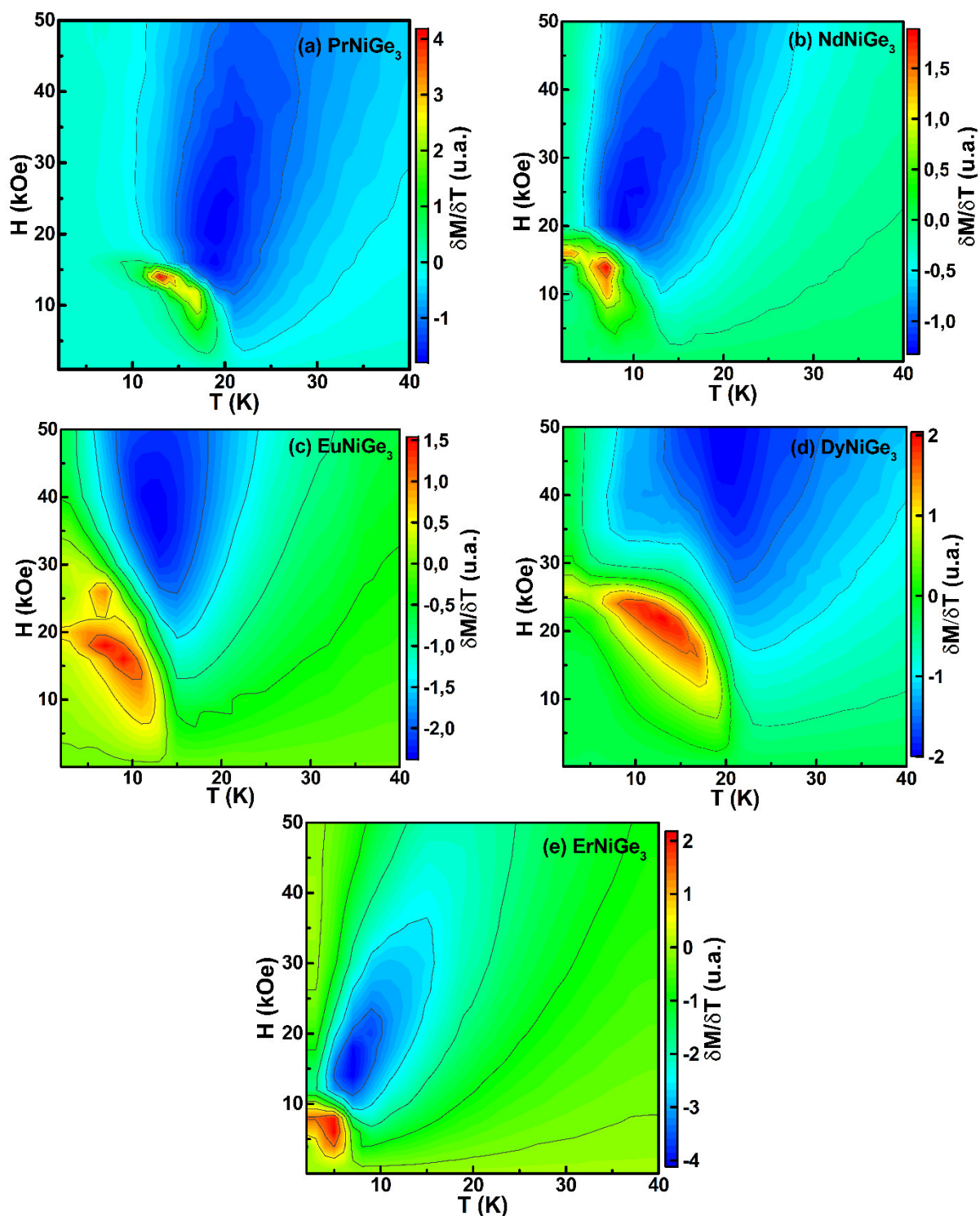


Figura 29 - Projeção bidimensional da derivada da magnetização isocampo em relação a temperatura ($\delta M/\delta T$), em função do campo magnético e temperatura (mapeamento $\delta M/\delta T : T$ - H), obtido para os compostos $R\text{NiGe}_3$ com $R =$ (a) Pr, (b) Nd, (c) Eu, (d) Dy e (e) Er.

Em baixas temperaturas ($T < T_N$) e baixos campos magnéticos ($H < H_C$) é observada uma contribuição positiva em $\delta M/\delta T$ que se deve ao caráter antiferromagnético das amostras. Essa característica é mais acentuada nos compostos EuNiGe_3 e DyNiGe_3 que apresentam as maiores áreas de $\delta M/\delta T$ positiva. Em $H > H_C$ observa-se um mínimo na derivada evidenciando que o material se encontra na fase ferromagnética induzida por campo. Particularmente no caso de $R = \text{Er}$ os valores mínimos de $\delta M/\delta T$ centralizados em torno da temperatura de ordenamento deslocam-se para maiores temperaturas a medida de H aumenta. Além disso, com o aumento do campo magnético a intensidade de $\delta M/\delta T$ diminui e se estende por maiores faixas de temperaturas, evidenciando um alargamento da transição magnética, este comportamento é mais pronunciado nos compostos com $R = \text{Pr}$ e Eu .

A variação isotérmica da entropia magnética ($-\Delta S_M$) em função da temperatura das amostras da série RNiGe_3 foi determinada a partir das curvas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura. A variação da entropia magnética foi calculada usando uma aproximação baseada na Equação 24. A Figura 30 mostra a dependência de $-\Delta S_M$ com a variação de campo magnético (entre 0,1 e 50 kOe) e temperatura (2 a 40 K) na forma de um gráfico 3D para as seis amostras em estudo. Em campos magnéticos menores que o campo da transição metamagnética ($H < H_C$) $-\Delta S_M$ apresenta um pico negativo centrado em temperaturas menores que a temperatura de ordenamento magnético. Para altos campos magnéticos ($H > H_C$) observa-se um pico positivo em $-\Delta S_M$, que se alarga com o aumento do valor de H . Em sistemas antiferromagnéticos a ação do campo magnético promove um aumento da entropia em relação ao estado a campo nulo devido ao fato de que os momentos magnéticos na sub-rede contrária ao campo aplicado tendem a rotacionar na direção do mesmo, levando o sistema para um estado de maior entropia que o existente a campo nulo. Já em sistemas ferromagnéticos o estado de menor entropia ocorre quando os momentos magnéticos estão alinhados na direção do campo magnético externo. O EMC inverso é mais pronunciado nos compostos com $R = \text{Eu}$ e Dy , com $-\Delta S_M = -1,6$ J/kg.K e $2,6$ J/kg.K em $\Delta H = 30$ kOe, nesses compostos a rotação dos momentos magnéticos ocorre de maneira mais lenta com o aumento do campo magnético, como foi observado na curvas de magnetização isotérmica (Figura 24).

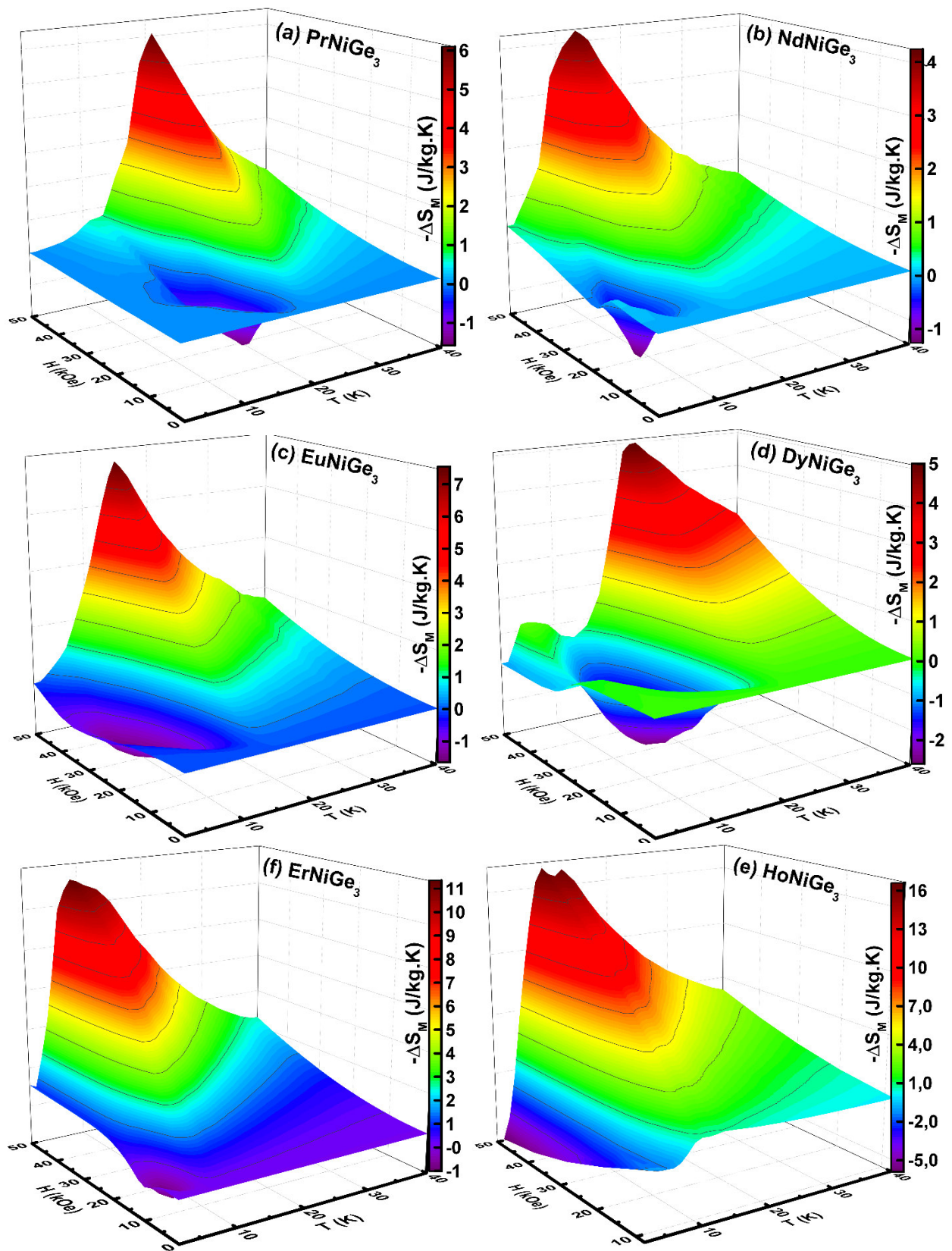


Figura 30 - Projeção tridimensional da variação isotérmica da entropia magnética em função da temperatura e variação de campo magnético (ΔH) para os compostos da série $RNiGe_3$.

Na Figura 31 estão comparadas as curvas de $-\Delta S_M$ obtidas em $\Delta H = 20$ kOe e $\Delta H = 50$ kOe para as seis amostras estudadas neste trabalho. Em 20 kOe o composto DyNiGe_3 apresenta EMC inverso com máximo valor de entropia magnética ($-\Delta S_M^{\text{max}}$) ≈ -2 J/kg.K e largura a meia altura do pico de $-\Delta S_M$ (δT_{FWHM}) de aproximadamente 10 K. Os demais compostos também apresentam EMC inverso contudo, ocorrendo em menor faixa de temperaturas. Os valores máximos do EMC convencional obtidos para os compostos em 50 kOe foram 6,1 J/kg.K, 4,2 J/kg.K, 7,5 J/kg.K e 5,0 J/kg.K, 16,7 J/kg.K e 11,3 J/kg.K, para $R = \text{Pr}$, Nd , Eu , Dy , Ho e Er , respectivamente. Esses valores são comparáveis aos obtidos para outros materiais magnéticos na região de temperaturas criogênicas sob as mesmas variações de campo magnético aplicado^{6,26,59,62,64,82}.

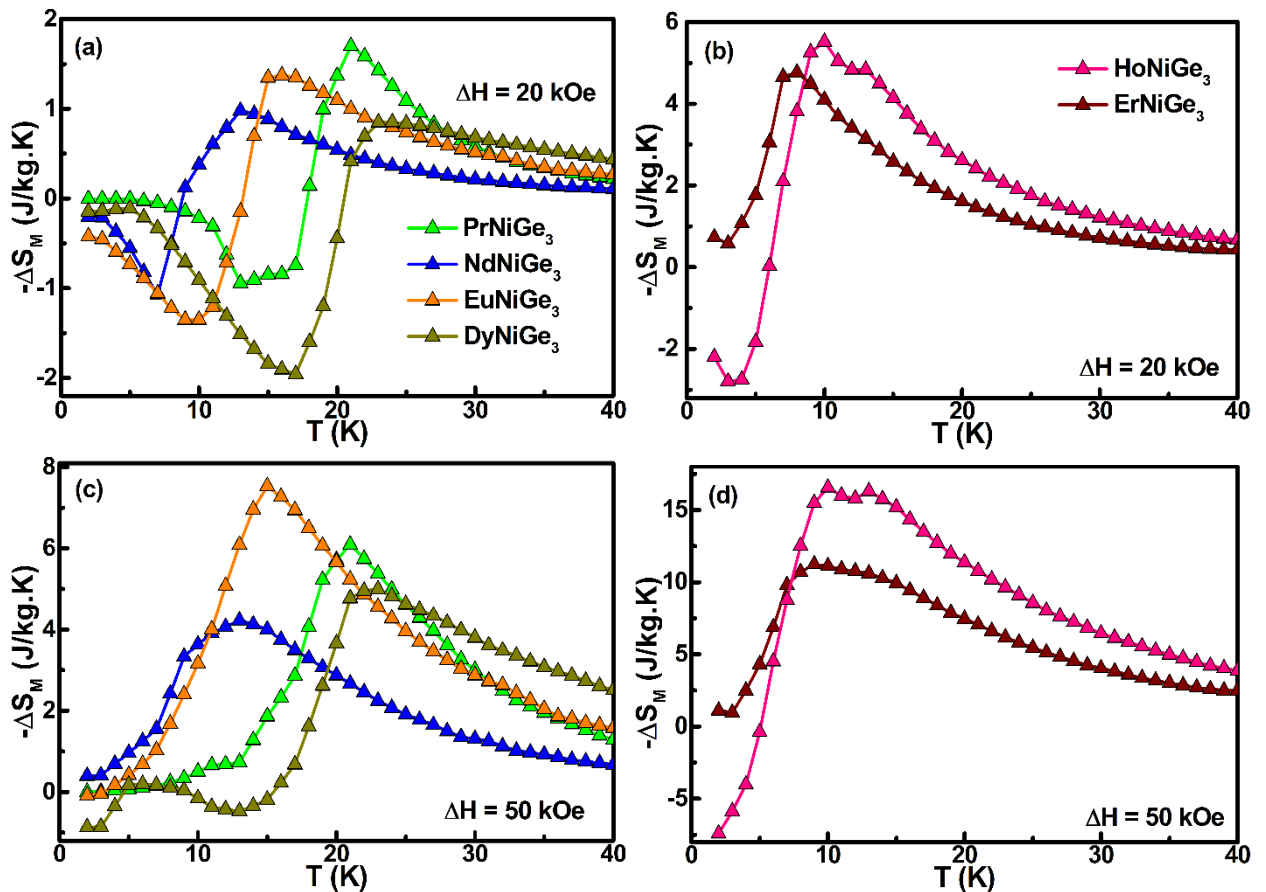


Figura 31 - Variação da entropia magnética em função da temperatura para $\Delta H = 20$ kOe [(a) e (b)] e $\Delta H = 50$ kOe [(c) e (d)] para os compostos RNiGe_3 .

A Figura 32 (a) mostra os valores de $-\Delta S_M^{\max}$ em função do campo magnético aplicado para as amostras da série RNiGe₃. Observa-se que $-\Delta S_M^{\max}$ aumentam quase linearmente com o aumento do campo magnético e as curvas não mostram tendência a saturação para variações de campo de até 50 kOe. Os compostos com R = Pr, Nd, Eu e Dy apresentaram valores de $-\Delta S_M^{\max}$ próximos. Para os compostos com Pr e Nd os menores valores são esperados, já que eles apresentam menores valores de momento magnético. No caso dos compostos EuNiGe₃ e DyNiGe₃ é necessário um campo magnético maior para promover a rotação dos spins da sub-rede antiparalela do estado AFM no sentido do campo aplicado, de modo que a transição metamagnética ocorre de maneira lenta e gradual, o que leva aos menores valores da variação de entropia magnética. Nesses compostos também apresentam transição magnética mais alargada com a temperatura [Figura 29(c) e (d)], o que amplia a faixa de temperaturas em que o EMC ocorre de maneira apreciável, como pode ser observado na Figura 32 (b) que exibe a largura a meia altura do pico de $-\Delta S_M$ (δT_{FWHM}) em função da variação de campo magnético aplicado. O composto DyNiGe₃ apresenta δT_{FWHM} aproximadamente constante de cerca de 20 K em todo o intervalo de ΔH . Para os compostos HoNiGe₃ e ErNiGe₃ δT_{FWHM} aumenta quase linearmente com o aumento da variação de campo magnético o que resulta em valores comparáveis de δT_{FWHM} aos do DyNiGe₃ para $\Delta H = 50$ kOe.

A Figura 32 (c) apresenta os valores de RCP em função da variação de campo magnético aplicado, obtidos usando a aproximação dada pela Equação (29). O RCP estima a quantidade de calor que pode ser trocado entre as fontes quente e fria durante um ciclo de refrigeração ideal. O composto DyNiGe₃ que apresenta os menores valores de $-\Delta S_M^{\max}$ (junto com o NdNiGe₃) apresenta valores de RCP comparáveis aos do EuNiGe₃, que apresenta $-\Delta S_M^{\max}$ relativamente maior, isso ocorre devido ao fato do DyNiGe₃ apresentar os maiores valores de largura a meia altura desta série. Os valores máximos de RCP foram 72,9 J/kg, 68,2 J/kg, 113,6 J/kg, 106,0 J/kg, 308,5 J/kg e 214,7 J/kg, para R = Pr, Nd, Eu, Dy, Ho e Er, respectivamente, sob variação de campo de 50 kOe. Os maiores valores de RCP foram obtidos para HoNiGe₃ e ErNiGe₃, esses compostos apresentam os maiores valores de $-\Delta S_M$ da série. Além disso, o valor de δT_{FWHM} aumenta continuamente com a variação de campo magnético.

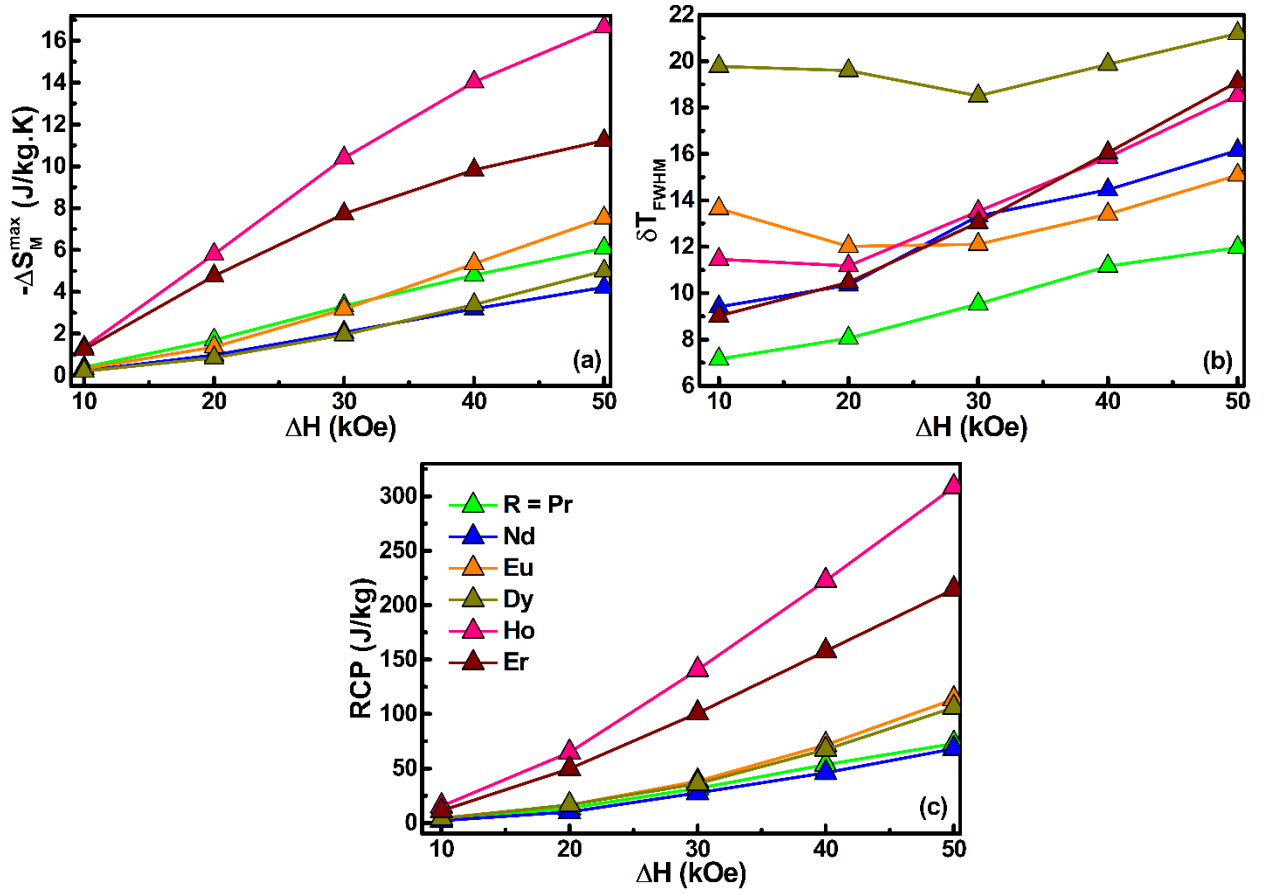


Figura 32 - (a) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_M^{\max}$), (b) largura a meia altura do pico de $-\Delta S_M$ (δT_{FWHM}) e (c) poder de resfriamento relativo (RCP), em função da variação de campo magnético aplicado.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com base nos resultados discutidos na seção anterior podemos concluir que as amostras RNiGe_3 com $R = \text{Pr, Nd, Dy, Ho e Er}$ são iso-estruturais e cristalizam na estrutura ortorrômbica do tipo SmNiGe_3 , sendo que os parâmetros de rede da célula unitária aumentam em função do raio iônico. Já o EuNiGe_3 apresenta estrutura tetragonal do tipo BaNiSn_3 , esta mudança estrutural possivelmente está relacionada ao maior raio iônico do Eu que se apresenta na forma $2+$.

Em baixas temperaturas, os compostos apresentam uma transição de fase do estado paramagnético para o antiferromagnético em $T_N = 21, 12,5, 14, 21, 9$ e 6 K, para $R = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Ho e Er}$, respectivamente. Foram observadas transições adicionais em $T < T_N$ para os compostos PrNiGe_3 ($T = 18,5$ e $15,5$ K), NdNiGe_3 ($T = 6,1$ K) e EuNiGe_3 ($T = 5$ K), que desaparecem com o aumento do campo magnético aplicado, indicando se tratar de mudanças na configuração da rede AFM.

A aplicação de campo magnético em $T < T_N$ induz uma transição metamagnética com características de primeira ordem, que ocorre devido a rotação dos momentos magnéticos antiparalelos ao campo aplicado. Em altos campos magnéticos (~ 60 kOe) o valor do momento magnético assim como o valor estimado para a magnetização de saturação (M_S), foram significativamente reduzidos comparando-se com os valores esperados para os respectivos íons livres. Tal redução pode ser devido a fatores tais como: anisotropia magnetocristalina, indicativo de que nem todos os spins antiparalelos rotacionaram na direção do campo externo aplicado ou ainda devido a extinção do momento angular ($L = 0$ ou próximo de zero).

Quanto às propriedades magnetocalóricas, observou-se contribuições negativas e positivas nas curvas de $-\Delta S_M$ em $T < T_N$ e $H < H_C$, sendo que as contribuições negativas foram mais pronunciadas nos compostos EuNiGe_3 e DyNiGe_3 . Já em $H > H_C$ apenas a contribuição positiva foi observada. Os maiores valores de $-\Delta S_M$ e RCP foram obtidos para os compostos HoNiGe_3 ($-\Delta S_M^{\text{max}} = 16,7$ J/kg.K e $\text{RCP} = 308,5$ J/kg) e ErNiGe_3 ($-\Delta S_M^{\text{max}} = 11,3$ J/kg.K e $\text{RCP} = 214,7$ J/kg). Esses compostos se destacam também pelos valores apreciáveis de δT_{FWHM} , baixos valores de H_C e por apresentarem baixa histerese térmica e magnética. Essas características lhes conferem propriedades magnetocalóricas comparáveis, ou até melhores, que as de outros compostos intermetálicos reportados na literatura, no mesmo intervalo de temperatura, tornando-os atrativos para aplicação da refrigeração magnética em baixas temperaturas ($T < 20$ K).

Como perspectivas futuras de continuação deste trabalho, podemos destacar uma investigação mais aprofundada das propriedades dos compostos desta série em função de parâmetros externos como pressão física ou química, por meio da substituição parcial do Ni ou do Ge por outro átomo não magnético ou a substituição da terra rara por outro R magnético ou não. Outra alternativa é sintetizar o material em escala de tamanho reduzido (partículas, filmes, etc) visando obter mudanças magneto estruturais, que possam promover alterações relevantes nas propriedades magnetocalóricas. Além disso, é importante continuar os estudos do EMC em outros compostos das famílias $RNiX_3$, visando encontrar outros materiais interessantes para a aplicação na refrigeração magnética em temperaturas criogênicas.

REFERÊNCIAS

-
- ¹ A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, The Magnetocaloric Effect and its Applications, London, England: **IOP Publishing** (2003).
- ² W. Zuo, F. Hu, S. Jirong and B. Shen, Low-field large reversible magnetocaloric effect in the RNi_2Si_2 ($\text{R}=\text{Dy}$, Ho , Er) compounds, **J. Magn. Magn Mater.** 344 (2013) 96–100.
- ³ V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, **J. Magn. Magn. Mater.** 200 (1999) 44–56.
- ⁴ K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky and A. O. Tsokol, Recent developments in magnetocaloric materials, **Rep. Prog. Phys.** 68 (2005) 1479–1539.
- ⁵ E. Brück, Developments in magnetocaloric refrigeration, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 38 (2015) 381-391.
- ⁶ E. J. R. Plaza, V. S. R. De Sousa, M. S. Reis and P. J. Von Ranke, A comparative study of the magnetocaloric effect in RNi_2 ($\text{R} = \text{Dy}$, Ho , Er) intermetallic compounds, **J. Alloys Compd.** 505 (2010) 357–361.
- ⁷ O. Gutfl, M. A. Willard, E. Brück and C. H. Chen, Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient, **Adv. Mater.** 23 (2011) 821-842.
- ⁸ U. Cardella, L. Decker, J. Sundberg and H. Klein, Process optimization for large-scale hydrogen liquefaction, **Int. J. Hydrogen Energy**, 42 (2017) 12339–12354.
- ⁹ P. J. Shirron, Applications of the magnetocaloric effect in single-stage, multi-stage and continuous adiabatic demagnetization refrigerators, **Cryogenics**, 62 (2014) 130-139.
- ¹⁰ J. Bartlett, G. Handy, I. D. Hepburn, C. Brockley-Blatt, P. Coker, E. Crofts, B. Winter, S. Milward, R. Stafford-Allen, M. Brovnhill, J. Reed, M. Linder, N. Rando, Improved performance of an engineering model cryogen free double adiabatic demagnetization refrigerator, **Cryogenics**, 50 (2010) 582–590.
- ¹¹ K. Matsumoto, L. Li, S. Hirai, E. Nakamura, D. Murayama, Y. Ura, Large magnetocaloric effect in sintered ferromagnetic EuS , **Cryogenics**, 79 (2016) 45–48.
- ¹² K. Dey, A. Indra, S. Majumdar, and S. Giri, Cryogenic magnetocaloric effect in zircon-type RVO_4 ($\text{R} = \text{Gd}$, Ho , Er , and Yb), **J. Mater. Chem. C**, 5 (2017) 1646–1650.
- ¹³ E. Warburg, Magnetische Untersuchungen, **Ann. Phys.** 249 (1881) 141-164.

-
- ¹⁴ W. F. Giauque and D. P. MacDougall, Attainment of temperatures below 1° absolute por demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, **Phys. Rev.** 43 (1933) 768.
- ¹⁵ G. V. Brown, Magnetic heat pumping near room temperature, **J. Appl. Phys.** 47 (1976) 3673–3680.
- ¹⁶ K. A. Pecharsky and V. K.; Gschneidner, Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, **J. Magn. Magn. Mater.** 167 (1997) 179–184.
- ¹⁷ V. K. Pecharsky, G. D. Samolyuk, V. P. Antropov, A. O. Pecharsky and K. A. Gschneidner, The effect of varying the crystal structure on the magnetism, electronic structure and thermodynamics in the $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ system near $x=0.5$, **J. Solid State Chem**, 171 (2003) 57–68.
- ¹⁸ R. D. dos Reis, L. M. da Silva, A. O. dos Santos, A. M. N. Medina, L. P. Cardoso and F. C. G. Gandra, Anisotropic magnetocaloric effect in ErGa_2 and HoGa_2 single-crystals, **J. Alloys Compd.** 582 (2014) 461–465.
- ¹⁹ E. L. T. França, A. O. dos Santos, A. A. Coelho and L. M. da Silva, Magnetocaloric effect of the ternary Dy, Ho and Er platinum gallides, **J. Magn. Magn. Mater.** 401 (2016) 1088–1092.
- ²⁰ L. M. da Silva, A. O. dos Santos, A. A. Coelho and L. P. Cardoso, Magnetic properties and magnetocaloric effect of the HoAgGa compound, **Appl. Phys. Lett.** 103 (2013) 162413.
- ²¹ E. D. Mun, S. L. Bud'ko, H. Ko, G. J. Miller and P. C. Canfield, Physical properties and anisotropies of the RNiGe_3 series ($R = \text{Y}, \text{Ce-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$), **J. Magn. Magn. Mater.** 322 (2010) 3527–3543.
- ²² R. J. Goetsch, V. K. Anand and D. C. Johnston, Antiferromagnetism in EuNiGe_3 , **Phys. Rev. B**, 87 (2013) 064406.
- ²³ Z. Mo, Z. Hao, J. Deng, J. Shen, L. Li, J. Wu, F. Hu, J. Sun, B. Shen, Observation of giant magnetocaloric effect under low magnetic field in $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, **J. Alloys Compd.**, 694 (2017) 235-240.
- ²⁴ S. Roy, N. Khan and P. Mandal, Giant low-field magnetocaloric effect in single-crystalline $\text{EuTi}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$, **APL Mater.** 4 (2016) 026102.
- ²⁵ V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner and B. J. Korte, Anomalous behavior of the magnetic entropy in PrNi_5 , **Phys. Rev.** 58 (1998) 436–441.
- ²⁶ P. J. von Ranke, M. A. Mota, D. F. Granjeia, A. M. G. Carvalho, F. Gandra, A. A. Coelho, A. A. Coelho, A. Caldas, N. A. de Oliveira, and S. Gama, Magnetocaloric effect in the RNi_5 ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) series, **Phys. Rev. B**, 70 (2004) 134428.

-
- ²⁷ J. H. Schelleng and S. A. Friedberg, Cooling of an Antiferromagnet by Adiabatic Magnetization, **J. Appl. Phys.** 34 (2004) 1087-1089.
- ²⁸ M. Getzlaff, Fundamentals of magnetism, 1 ed. New York: **Springer**, 2008.
- ²⁹ K. H. J. Buschow and F. R. De Boer, Physics of magnetism and magnetic materials, 1 ed. New York: **Kluwer Academic**, 2003.
- ³⁰ J. M. D. Coey, Magnetism and magnetic materials, 1 ed. New York: **Cambridge University Press**, 2010.
- ³¹ A. V. Narlikar, Frontiers in magnetic materials, 1 ed. Berlin: **Springer berlin Heidelberg**, 2015.
- ³² A. Planes, L. Manosa, and A. Saxena, Magnetism and Structure in functional materials, 1 ed. Berlin: Springer berlin Heidelberg, 2005.
- ³³ B. D. Cullity and C. D. Graham, Introduction to magnetic materials, 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- ³⁴ C. Kittel, Introdução a física do estado sólido, 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- ³⁵ N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Física do estado sólido, 1 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- ³⁶ R. Eisberg and R. Resnick, Física Quântica, 9 ed. Elsevier, 1994.
- ³⁷ N. Spaldin, Magnetic Materials: Fundamentals and applications, 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
- ³⁸ R. Skomski, Simple Models of Magnetism, 1 ed. New York: Oxford University Press, 2008.
- ³⁹ G. Amoretti and J. M. Fournier, On the interpretation of magnetic susceptibility data by means of a modified Curie-Weiss law, **J. Magn. Magn. Mater.** 43 (1984) 217–220.
- ⁴⁰ S. Chikazumi, Physics of ferromagnetism, 2 ed. New York: Oxford University Press, 1997.
- ⁴¹ W. D. Callister Jr., D. G. Rethwisch, Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- ⁴² W. Fuller Brown Jr., Magnetostatic Principles in Ferromagnetism, 1 ed. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1962.
- ⁴³ W. Fuller Brown Jr., Theory of Approach to Magnetic Saturation, **Phys. Rev.** 58 (1940) 736–743.

-
- ⁴⁴ R. A. Layfield and M. Murugesu, Lanthanides and Actinides in Molecular magnetism, 1 ed. Weinheim, Germany: Wiley – VCH, 2015
- ⁴⁵ Z. Liu, Rare Earths: New Research, 1 ed. New York: Nova Science Publishers, 2013.
- ⁴⁶ A. R. Mackintosh and J. Jensen, Rare Earth: structures and excitations. 1 ed. Copenhagen: Clarendon Press, 1991.
- ⁴⁷ T. Miyazaki and H. Jin, Physics of ferromagnetism. 1 ed. New York: Springer berlin Heidelberg, 2012.
- ⁴⁸ J. E. Crow, R. P. Guertin, and T. W. Mihalisin, Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems. 1 ed. Boston: Springer, 1980.
- ⁴⁹ P. Atkins, Inorganic Chemistry, 5 ed. Oxford University Press, 2010.
- ⁵⁰ A. Leite Coelho, Química Inorgânica. 1 ed. Fortaleza: Núcleo gráfico da UECE, 2010.
- ⁵¹ N. H. Luong, Crystalline-electric-field effect in some rare-earth intermetallic compounds, **Physica B**, 319 (2002) 90–104.
- ⁵² K. W. H. Stevens, Proc. Phyc. Soc. A 65 (1952) 209.
- ⁵³ M. A. Ruderman and C. Kittel, Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic moments by conduction electrons, **Phys. Rev.** 96 (1954) 99–102.
- ⁵⁴ K. Yosida, Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys, **Phys. Rev.** 106 (1957), 893–898.
- ⁵⁵ T. Kasuya, A theory of metallic ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model, **Prog. Theor. Phys.** 16 (1956) 45–57.
- ⁵⁶ J. P. Casquilho and I. C. Teixeira, Introdução à Física estatística, 1 ed. São Paulo: Ed. Livraria da física, 2012.
- ⁵⁷ S. R. A. Salinas, Introdução à Física estatística, 2 ed. São Paulo: EdUSP, 2008.
- ⁵⁸ S. K. Banerjee, On a generalised approach to first and second order magnetic transitions, **Phys. Lett.** 12 (1964) 16–17.
- ⁵⁹ M. Balli, D. Fruchart and D. Gignoux, Magnetic behaviour and experimental study of the magnetocaloric effect in the pseudobinary Laves phase $\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_2$, **J. Alloys Compd.** 509 (2011) 3907–3912.

-
- ⁶⁰ T. Samanta I. Das, S. Banerjee, Giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic Giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic ErRu_2Si_2 compound, **Appl. Phys. Lett.** 91 (2012) 152506.
- ⁶¹ S. N. Dembele, Z. Ma, Y. F. Shang, H. Fu, E. A. Balfour, R. L. Hadimani, D. C. Jiles, B. H. Teng, Y. Luo, Large magnetocaloric effect of GdNiAl_2 compound, **J. Magn. Magn. Mater.** 391 (2015) 191–194.
- ⁶² Y. Zhang, B. Yang and G. Wilde, Magnetic properties and magnetocaloric effect in ternary REAgAl ($\text{RE} = \text{Er}$ and Ho) intermetallic compounds, **J. Alloys Compd.** 619 (2015) 12–15.
- ⁶³ L. C. Wang K. Y. Dang, J. Lu, X. P. Shao, Z. J. Mo, Z. Y. Xu, J. R. Sun, F. X. Hu, B. G. shen, Low-temperature large magnetocaloric effect in the antiferromagnetic CeSi compound, **J. Alloys Compd.** 587 (2014) 10–13.
- ⁶⁴ J. Chen, B. G. Shen, Q. Y. Dong and J. R. Sun, Giant magnetic entropy change in antiferromagnetic DyCuSi compound, **Solid State Commun.**, 150 (2010) 1429–1431.
- ⁶⁵ B. Maji, M. K. Ray, M. Modak, S. Mondal, K. G. Suresh, and S. Banerjee, Magnetic properties and large reversible magnetocaloric effect in Er_3Pd_2 , **J. Magn. Magn. Mater.** 456 (2018) 236–240.
- ⁶⁶ A. M. Aliev, A. B. Batdalov and V. S. Kalitka, Magnetocaloric properties of manganites in alternating magnetic fields, **Jetp Lett.** 90 (2009) 663–666.
- ⁶⁷ K. A. Pecharsky, V. K.; Gschneidner, A. O. Pecharsky and C. B. Zimm, Recent Developments in magnetic refrigeration, **Mater. Sci. Forum**, 315–317 (1999) 69–76.
- ⁶⁸ J. S. Amaral, M. S. Reis, V. S. Amaral, T. M. Mendonça, J. P. Araújo, M. A. Sá, P. B. Tavares, J. M. Vieira, Magnetocaloric effect in Er- and Eu-substituted ferromagnetic La-Sr manganites, **J. Magn. Mater.** 290–291 (2005) 686–689.
- ⁶⁹ V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, A. O. Pecharsky and A. M. Tishin, Thermodynamics of the magnetocaloric effect, **Phys. Rev. B**, 64 (2001) 144406.
- ⁷⁰ V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, **J. Appl. Phys.** 86 (1999) 565–575.
- ⁷¹ K. A. Pecharsky and V. K.; Gschneidner, Magnetocaloric Materials, **Annu. Rev. Mater. Sci.** 30 (2000) 387–429.
- ⁷² R. L. Souza, Estudo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas dos sistemas RCoSn ($\text{R} = \text{Dy}$, Ho e Er) e RNiSi ($\text{R} = \text{Nd}$, Tb e Dy), 2017, 112 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do Maranhão, 2017.

-
- ⁷³ B. D. Cullity and J. W. Weymouth, Elements of X-ray diffraction, **Am. J. Phys.** 25 (1957) 394-395.
- ⁷⁴ B. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, **J. Appl. Crystallogr.** 34 (2001) 210–213.
- ⁷⁵ R. A. Young, The Rietveld Method. 1 ed. New York: Oxford University Press, 1993.
- ⁷⁶ D. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials, 2 ed. New York: Taylor & Francis, 2010.
- ⁷⁷ O. I. Bodak, V. K. Pecharskii, O. Y. Mruz, V. E. Zavodnik, G. M. Vitvitskaya and P. S. Salamakha, Crystal structure of the compounds RNiGe₃ (R = Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu). **RSR Ser. B Geol. Khim. Biol. Nauk.** 36 (1985) 37–39.
- ⁷⁸ V. K. Anand, Z. Hossain and C. Geibel, Magnetic and transport properties of PrTGe₃ (T = Ni, Rh), **Solid State Commun.** 146 (2008) 335–339.
- ⁷⁹ S. L. Bud'ko, Z. Islam, T. A. Wiener, I. R. Fisher, A. H. Lacerda and P. C. Canfield, Anisotropy and metamagnetism in the RNi₂Ge₂ (R = Y, La-Nd, Sm-Lu) series, **J. Magn. Magn. Mater.** 205 (1999) 53–78.
- ⁸⁰ G. André, P. Bonville, F. Bourée, A. Bombik, M. Kolenda, A. Oles, A. Pacyna, W. Sikora, S. Szytula, Magnetic structures of RNi₂Ge₂ (R = Dy, Ho and Er) and YbNi₂Si₂, **J. Alloys Compd.** 224 (1995) 253–261.
- ⁸¹ C. J. Jones, A química dos elementos dos blocos d e f, 1 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- ⁸² N. K. Singh, P. Kumar, K. G. Suresh and A. K. Nigam, Investigations on magnetic and magnetocaloric properties of the intermetallic compound TbAgAl, **J. Appl. Phys.** 105 (2009) 023901.
- ⁸³ J. L. Wang, C. Marquina, M. R. Ibarra and G. H. Wu, Structure and magnetic properties of RNi₂Mn compounds (R=Tb, Dy, Ho, and Er), **Phys. Rev. B**, 73 (2006) 094936.
- ⁸⁴ J. C. Debnath and J. Wang, Magnetocaloric effect in HoMn₂Si₂ compound with multiple magnetic phase transitions, **Intermetallics**, 78 (2016) 50–54.
- ⁸⁵ C. W. Chen, Magnetism and Metallurgy of soft magnetic materials, North Holland, 1977.
- ⁸⁶ D. H. Ryan, J. M. Cadogan, R. Rejali and C. D. Boyer, Complex incommensurate helicoidal magnetic ordering of EuNiGe₃, **J. Phys.: Condens. Matter**, 28 (2016) 266001.

⁸⁷ X. Fabrèges, A. Gukasov, P. Bonville, A. Maurya, A. Thamizhavel and S. K. Dhar, Exploring metamagnetism of single crystalline EuNiGe_3 by neutron scattering, **Phys. Rev. B**, 93 (2016) 214414.

⁸⁸ A. Maurya, P. Bonville, A. Thamizhavel and S. K. Dhar, “ EuNiGe_3 , an anisotropic antiferromagnet, **J. Phys. Condens. Matter**, 26 (2014) 216001.