



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



JÉSSICA KAMILLY PEREIRA FRANÇA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E
MAGNETOCALÓRICAS DO COMPOSTO DyMn_2Si_2 NA FORMA
NANOESTRUTURADA**

Imperatriz-MA

2020

JÉSSICA KAMILLY PEREIRA FRANÇA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E
MAGNETOCALÓRICAS DOS COMPOSTOS DyMn_2Si_2 NA FORMA
NANOESTRUTURADA**

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

Orientadora: Prof. Dra. Luzeli Moreira da Silva

Imperatriz-MA

2020

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

Pereira França, Jéssica Kamilly.
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS
DO COMPOSTO DyMn_2Si_2 NA FORMA NANOESTRUTURADA / Jéssica
Kamilly Pereira França. - 2020.
82 f.

Orientador(a): Luzeli Moreira da Silva.
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do
Maranhão, Imperatriz, 2020.

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

JÉSSICA KAMILLY PEREIRA FRANÇA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E
MAGNETOCALÓRICAS DOS COMPOSTOS DyMn_2Si_2 NA FORMA
NANOESTRUTURADA**

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

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra

Aprovado em: 04 /12/ 2020

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

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

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

Imperatriz-MA
2020

“Dedico este trabalho em especial a minha mãe Maria das Graça, minha vó Maria Anunciação e, minha Tia Lena, por estarem sempre ao meu lado me incentivando, apoiando e me dando todo o carinho durante todas as etapas da minha vida”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Jesus Cristo por todo amor, por todo cuidado e pela determinação colocada meu coração, que me fez nunca desistir. Obrigada Senhor todo amparo nos momentos mais difíceis, pela sua graça e misericórdia comigo mesmo não sendo merecedora, pela oportunidade de realizar mais esse sonho.

Agradeço especialmente professora Dra. Luzeli Moreira da Silva pela confiança e dedicação ao me orientar, agradeço a paciência comigo, pelos incentivos, discussões e pelas sugestões no decorrer deste trabalho. Também manifesto minha eterna gratidão por compartilhar sua sabedoria de vida, pelo convívio e ensinamentos, você me inspira.

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

Ao José Carlos Botelho pela colaboração com as medidas de magnetização realizadas no instituto de física IFGW da Unicamp.

A minha família e aos amigos pelo amor, dedicação e confiança que sempre depositaram em mim.

A minha amiga Andreza pelo apoio, por aguentar os meus desabafos, por toda força e cumplicidade durante todos esses anos.

Aos meus amigos Felipe e Luiz Henrique pelos momentos de descontração, alegria e pela contribuição valiosa durante toda a jornada da graduação até o mestrado. Aos meus amigos especiais que adquiri durante o mestrado João, Gleison, Otavio, Kamila, Raychimam, Alexandre em especial agradeço por todas as caronas.

Aos amigos do laboratório LMM, Beatriz, Ronaldo, Emanuella, Natalia, pelas conversas e convívio com eles. E agradeço aos ex-membros Fernanda, Jhom Leyven, Mayanny, Edileide e Andira. Em especial a Delcicleide, pela ajuda e contribuição à cerca do seu conhecimento sobre o material DyMn_2Si_2 .

Aos meus amigos que realizaram as disciplinas acadêmicas juntos comigo, obrigado por estarem comigo nos momentos de estudos e descontração, vocês foram essenciais. Em especial à minha turma 2019.1.

Agradeço a todos os alunos da UFMA, que contribuíram de forma direta ou indiretamente para o preparo deste trabalho que fazem ou fizeram parte dos laboratórios: LEOF, LMM, LABFARMA, LER, LAT. Agradeço a todos.

A todos os professores do PPGCM pelo ensinamento dentro e fora de sala, incentivo e disposição em ajudar.

A todos os servidores e funcionários da UFMA, pela disposição em ajudar quando solicitados.

À UFMA, CNPQ e FAPEMA pelo apoio a pesquisa, e à CAPES pela bolsa concedida.

“O céu é o limite.”
(Miguel De Cervantes)

RESUMO

Neste trabalho propomos a síntese do composto intermetálico DyMn_2Si_2 em escala microscópica, através da técnica de moagem mecânica em alta energia. Esta abordagem rejeita a ideia convencional de que a desordem deve ser totalmente minimizada para maximizar as propriedades magnéticas e magnetocalóricas. Ao reduzir as dimensões físicas também é induz

ida uma desordem atômica no material e, com isso espera-se promover pequenas alterações nas interações microscópicas deste sistema a fim de alterar suas propriedades magnéticas visando incrementar as propriedades magnetocalóricas do material. A amostra policristalina de DyMn_2Si_2 na forma bulk é submetida a um processo de moagem (entre 2 e 32 horas) e, posteriormente as partículas são tratadas termicamente para alívio de tensões na rede. A técnica de difração de raios X foi usada para caracterizar as propriedades estruturais das partículas obtidas após diferentes tempos de moagem, as medidas foram feitas antes e após o tratamento térmico. Os resultados mostram aumento da microdeformação com o tempo de moagem, indicando desordem atômica. No entanto o grau de microdeformação pode ser reduzido com o tratamento térmico das partículas. Verificou-se uma redução de, respectivamente, 83 % no tamanho médio de cristalito das amostras submetidas a 32 horas de moagem em comparação com a amostra bulk, porém com o tratamento térmico esta redução vai para 67%. A investigação das propriedades magnéticas indica que a moagem induz modificações nas interações magnéticas do DyMn_2Si_2 . A variação isotérmica da entropia magnética ($-\Delta S_M$) é sensível à redução do tamanho médio de cristalitos, na qual se observa alargamento dos picos de $-\Delta S_M$ que leva a um comportamento tipo table-like do EMC. Particularmente as amostras com 2 e 4 horas de moagem apresentaram alargamento dos picos de $-\Delta S_M$ sem, contudo, reduzir significativamente os valores máximos, consequentemente promovendo aumento de 63% e 72% respectivamente, no poder de resfriamento relativo destas amostras, comparado com o DyMn_2Si_2 na forma bulk. Isso ocorre possivelmente devido ao fortalecimento da transição ferrimagnética como consequência de certo nível de desordem atômica induzida pela moagem. Por outro lado, uma possível existência de superparamagnetismo exibida pelo material após 32 horas de moagem, pode ser atribuída a uma fração dos cristalitos que atingiram tamanho crítico para entrarem no estado bloqueado.

Palavras chaves: Moagem mecânica. Efeito Magnetocalórico. Propriedades Magnéticas.

ABSTRACT

In this study, we propose the high-energy ball milling technique to synthesize the DyMn_2Si_2 intermetallic compound on a microscopic scale. This approach rejects the conventional idea that atomic disorder should be minimized to maximize magnetic and magnetocaloric properties. A controlled atomic disorder is induced in this material by reducing its physical dimensions through the mechanical milling process. As a result, it is expected to promote small changes in the system microscopic interactions to change its magnetic properties and increase the magnetocaloric properties. DyMn_2Si_2 polycrystalline sample was mechanical milled (between 2 and 32 hours) to obtain small particles. Subsequently, the obtained particles are thermally annealed to relieve residual strain. X-ray diffraction technique was used to characterize the particle's structural properties, the measurements were performed before and after the particles thermal annealing. The results show an increase in the particle micro-deformation as the milling time increases, indicating atomic disorder. However, the micro-deformation level is reduced for annealed particles. A reduction of 83% in the average crystallite size was observed for 32h samples compared to the bulk sample; however, this reduction decrease to 67% for 32h sample submitted to thermal annealing. The magnetic properties investigation indicates that the milling process induces changes in the DyMn_2Si_2 magnetic interactions. The isothermal magnetic entropy change ($-\Delta S_M$) responds to the crystallites reduction, i.e. a gradual widening of the $-\Delta S_M$ peaks is observed as the average crystallite size decrease, promoting a table-like magnetocaloric effect. Particularly, the samples milled for 2 and 4 hours showed an appreciable widening of the $-\Delta S_M$ peaks without a significant reduction of the maximum values of $-\Delta S_M$ peaks. It promotes an increase of 63% and 72% respectively, in the relative cooling power of these samples, compared with bulk DyMn_2Si_2 . This result can be related to the strengthening of the ferrimagnetic transition induced by the moderated level of atomic disorder in these samples. On the other hand, the possible existence of a superparamagnetic state exhibited by the 32 hours sample can be attributed to a fraction of the crystallites that reached a critical size to enter the blocked state.

Keywords: Mechanical milling. Magnetocaloric effect. Magnetic Properties.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO

Artigos publicados:

 DOS REIS, DC; FRANÇA, J. K. P.; ANDRADE-ARAÚJO, R.; SANTOS, A. O.; COELHO; CARDOSO, L. P.; da SILVA; L. M. The Wide Operating Temperature Range in the Magnetocaloric Composite Formed by RMn_2Si_2 ($\text{R}=\text{Tm}$, Tb , and Dy) and HoCoSi Compounds. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2020. DOI: 10.1007 / s10948-020-05644-6

Patentes depositadas:

 OLIVEIRA NETO, J. G.; da SILVA, G. L.; QUEIROZ, L. H. S.; FRANÇA, J. K. P.; STEIMACHER, A.; PREDOCHI, F.; CARVALHO, J. O.; SANTOS, A. O. Sais de Tutton luminescentes do tipo $\text{K}_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2$ dopados com íons lantanídeos (Sm , Tb e Dy) para uso em sistemas ópticos emissores de luz visível. Universidade Federal do Maranhão. 2020.

Resumos publicados em anais de congresso:

 REIS, I.F.S.; DIAS, A.L.; FRANÇA, J. K. P.; NETO, J.G.O.; ABREU, K.R.; SANTOS, A.O. Síntese e Caracterização de cristais de L-Histidina bis(fluorídrica). In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu – PR.

 DOS SANTOS, E.A.; DIAS, A.L.; FRANÇA, J. K.P.; SANTOS, A.O.; DOS REIS, D.C.; MONTEIRO, J.B.; GANDRA, F.G.; DA SILVA, L.M. Propriedades magnéticas e magnetocalóricas do composto $\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{NiGe}$ na forma de micropartículas. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu – PR.

 DOS SANTOS, E.A.; COSTA, A.O.; DO CARMO, D.; DOS REIS, D.C.; FRANÇA, J. K. P.; DIAS, A.L.; SANTOS, A.O.; DOS REIS, DC.; SOUSA, M. L.; DA SILVA, L.M. Efeitos da pressão e da temperatura nas propriedades estruturais do

composto $\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{NiGe}$. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu – PR.

✚ ANDRADE DE ARAÚJO, R.; DIAS, A. L., FRANÇA, J. K. P., DOS SANTOS, E.A.; MONTEIRO, J. C. B.; SANTOS, A. O.; DA SILVA; L. M. Direct and inverse magnetocaloric effect in antiferromagnetic DyNiGe_3 compound. In: XVIII Brazil MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú - SC.

✚ ANDRADE DE ARAÚJO, R.; FRANÇA, J. K. P.; DIAS, A. L.; SOUZA, R. L.; J. C. B.; SANTOS, A. O.; DA SILVA; L. M. Metamagnetic phase transition induces magnetocaloric effect in EuNiGe_3 compound. In: XVIII Brazil MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú - SC.

✚ FRANÇA, J. K. P.; DIAS, A. L.; ANDRADE DE ARAÚJO, R.; REIS, I. F. S.; SANTOS, A. O.; DA SILVA; L. M. Table-like magnetocaloric effect in GdPtIn compound. In: XVIII Brazil MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú - SC.

✚ DIAS, A. L.; FRANÇA, J. K. P.; ANDRADE DE ARAÚJO, R.; REIS, I. F. S.; SANTOS, A. O.; DA SILVA; L. M. Effect of the particle size reduction on the structural properties of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloy. In: XVIII Brazil MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú - SC.

✚ REIS, I. F. S.; OLIVEIRA NETO, J. G.; DIAS, A. L.; FRANÇA, J. K. P.; RODEIGUES, J. A. O.; SANTOS, A. O. Complexo ternário antitumoral de ferro (III) com fenantrolina e ácido malônico: Síntese e caracterização. In: 59º Congresso Brasileiro de Química, 2019, João Pessoa - PB.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dependência da Magnetização em função da temperatura para o DyMn_2Si_2 , em $H = 37$ e 250 Oe ^[30]	5
Figura 2. Dependência da Magnetização em função da temperatura para o DyMn_2Si_2 , em $H = 250$ Oe ^[35]	6
Figura 3. Ilustração do alinhamento dos momentos magnéticos para comportamentos paramagnético, ferromagnético antiferromagnético e ferrimagnetismo. Os ferromagnetos exibem alinhamento paralelo de momentos magnéticos adjacentes. Os antiferromagnetos exibem antiparalelo de momentos magnéticos adjacentes. Os ferrimagnetos são compostos de dois spins magnéticos de magnitude diferente e exibem alinhamento antiparalelo. Adaptado da referência ^[47]	7
Figura 4. Susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura (T) para um material diamagnético. Fonte: Adaptado da referência ^[50]	8
Figura 5. Susceptibilidade magnética (χ_p) em função da temperatura (T) para um material paramagnético. Fonte: Adaptado da referência ^[52]	9
Figura 6. Susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material ferromagnético. Adaptado da referência ^[52]	11
Figura 7. (a) Arranjo dos momentos magnéticos em uma célula unitária do antiferromagneto YMn_2Si_2 abaixo da temperatura de Néel. Os círculos rosas representam os átomos de Y, os círculos achurados em azul representam os átomos de Mn e os círculos verdes representam os átomos de Ge. (b) Dependência da magnetização e do inverso da susceptibilidade de um material antiferromagnético. Adaptado da referência ^[51] e ^[53] . ..	12
Figura 8. (a) Disposição dos momentos magnéticos do GdCo_5 na célula unitária. Fonte: Adaptado da referência ^[51] . (b) Inverso da susceptibilidade magnética de um ferromagneto em função da temperatura. Fonte; Adaptado da referência ^[40]	13
Figura 9. Representação do ciclo de histerese para um material ferromagnético	17
Figura 10. Diagrama esquemático da configuração de momentos magnéticos de uma bicamada FM-AFM em diferentes estágios (a) - (e) de um ciclo de histerese com tendência exchange bias. No esboço, (a) mostra a configuração dos momentos magnéticos acima da temperatura T_N , mas abaixo da T_C na presença de campo. (b) Descreve a nova configuração dos momentos AFM após o resfriamento até uma temperatura $T < T_N$ na presença de campo. Em (c) o campo externo é invertido, girando os momentos FM para	

uma direção oposta. Os momentos FM são totalmente invertidos em um campo maior (d) e em (e) os momentos FM começam a retornar a posição original. O deslocamento da curva no eixo do campo é igual ao campo de exchange bias Adaptado da referência [70].

..... 19

Figura 11. Ilustração esquemática das relações coercividade-tamanho de pequenas partículas. Adaptado da referência [75]. 21

Figura 12. Diagrama esquemático da Temperatura vs Entropia, mostrando as grandezas que caracterizam o EMC. Adaptado da referência [90]. 24

Figura 13. Disposição dos domínios magnéticos de uma amostra com ordenamento ferromagnético antes e depois da aplicação adiabática do campo magnético. Adaptado da referência [90]. 26

Figura 14. Disposição dos domínios magnéticos de uma amostra com ordenamento ferromagnético antes e depois da aplicação isotérmica do campo magnético. Adaptado da referência [90]. 26

Figura 15. (a) Ilustração das curvas magnetização em função do campo magnético em temperatura constante. (b) Magnetização em função da temperatura em campo magnético constante. Fonte: Próprio autor. 29

Figura 16. Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnético. Adaptado da referência [103]. 31

Figura 17. Curva de variação da entropia magnética (normalizada por $-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$) em função da temperatura, para o composto HoCoSi em $\Delta H = 50$ kOe. A seta horizontal corresponde a largura $\delta T_{FWHM} = T_2 - T_1$ na meia altura do pico de $\Delta S_M^{m\acute{a}x}$. O valor máximo do pico corresponde a $-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$, indicado pela seta vertical. 32

Figura 18. (a) Forno á arco voltaico utilizado na preparação das amostras, (b) compartimento onde as amostras são fundidas, (c) interior do forno, as setas indicam o cadinho de cobre e o eletrodo de tungstênio. 34

Figura 19. (a) Painéis com as esferas de aço utilizadas para a moagem das amostras. (b) Moinho Planetário. 36

Figura 20. 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: Adaptado da referência [109]. 37

Figura 21. Célula unitária do composto $DyMn_2Si_2$, com estrutura tetragonal I4/mmm. 41

Figura 22. Difratoograma de raios X obtidos para a amostra DyMn₂Si₂. Os dados experimentais são indicados por círculos fechados, a linha vermelha representa o espectro calculado usando o método de Rietveld e a diferença do espectro calculado e observado é mostrado na curva azul. 42

Figura 23. (a) Difratoogramas de raios X das amostras de DyMn₂Si₂ STT submetidas a diferentes tempos de moagem. (b) Detalhe da evolução dos picos de reflexão corresponde aos planos (004) e (112) (intensidade normalizada) com o aumento do tempo de moagem..... 43

Figura 24. (a) Difratoogramas de raios X das amostras de DyMn₂Si₂ CTT submetidas a diferentes tempos de moagem. Detalhe da evolução dos picos de reflexão corresponde aos planos (004) e (112) com o aumento do tempo de moagem (b). A intensidade foi normalizada para melhor visualização..... 44

Figura 25. (a)-(c) Padrões de difração de raios X moído por 4, 16 e 32 horas, tratados termicamente (círculo azul) e sem tratamento térmico (círculo rosa). (d) Largura a meia altura FWHM do pico do plano (112)..... 45

Figura 26. Padrões de difração de raios X das amostras de DyMn₂Si₂ submetidas a diferentes tempos de moagem CTT. I_{Obs} são as intensidades experimentais (círculos abertos); I_{Cal} são as intensidades teóricas calculadas (linha azul continua), em azul temos a diferença I_{Obs} - I_{Cal}. Posição dos picos de Bragg da fase I4/mmm (barra rosa). 46

Figura 27. Padrões de difração de raios X das amostras de DyMn₂Si₂ submetidas a diferentes tempos de moagem com tratamento térmico. I_{Obs} são as intensidades experimentais (círculos abertos); I_{Cal} são as intensidades teóricas calculadas (linha azul continua), em vermelho temos a diferença I_{Obs} - I_{Cal}. Posição dos picos de Bragg da fase I4/mmm (barra azul). 47

Figura 28. Variação da constante de tetragonalidade (c/a) das amostras STT e CTT em função do tempo de moagem. 49

Figura 29. Cristalinidade relativa da amostra de DyMn₂Si₂ em função do tempo de moagem..... 50

Figura 30. Tamanho do cristalito das amostras de DyMn₂Si₂ com tratamento térmico (CTT) e sem tratamento térmico (STT) em função do tempo de moagem. 51

Figura 31. Microdeformação das amostras DyMn₂Si₂ com tratamento térmico (CTT) e sem tratamento térmico (STT) em função do tempo de moagem. 52

Figura 32. (a)-(f) Dependência da magnetização (M) em função da temperatura (T) para o composto DyMn₂Si₂ na forma bulk e submetido a moagem por 2 h, 4h, 8h, 16

h e 32 h, em um campo magnético externo $H = 500$ Oe. (g) Valores da histerese térmica em T_C em função do tempo de moagem..... 54

Figura 33. (a) Derivada da magnetização em função da temperatura para as amostras submetidas a moagem até 16 horas. (b) Derivada da magnetização em função do tempo de moagem exibindo a ampliação da transição T. (c) Temperatura de Curie (T_C) em função do tempo de moagem. (d) Derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra submetida a 32 horas de moagem. 55

Figura 34. (a) Curvas de magnetização isoterma em função do campo magnético aplicado para as amostras $DyMn_2Si_2$ na forma bulk ($T = 2$ K) e (b) magnetização de saturação das amostras submetidas a moagem 32 horas de moagem..... 58

Figura 35. (a)–(f) Ciclos de histerese em função do campo magnético aplicado para o composto $DyMn_2Si_2$ em diferentes tempos de moagem..... 59

Figura 36. (a) Loops de histerese das amostras submetidas aos diferentes tempos de moagem. Campo coercivo (b) e campo de Exchange Bias (HEB) (c), ambos em função do tempo de moagem para o $DyMn_2Si_2$ 61

Figura 37. Curvas de magnetização isocampo em função da temperatura em vários campos para o composto $DyMn_2Si_2$ em função do tempo de moagem. 63

Figura 38. Derivada da magnetização em função da temperatura em vários campos para o $DyMn_2Si_2$ submetido a 32 horas de moagem. 65

Figura 39. Projeção bidimensional do mapeamento H-T em função da derivada da magnetização para o $DyMn_2Si_2$ submetido a diferentes tempos de moagem. 66

Figura 40. Variação isotérmica da entropia ($-\Delta S_M$) para o composto $DyMn_2Si_2$ bulk (0h) e após 2, 4, 8, 16 e 32 h de moagem, em variações de campos entre 10 e 50 kOe. 67

Figura 41. (a) Variação da entropia magnética em função da temperatura para $\Delta H = 20$ kOe. (b) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_M^{max}$), (c) largura a meia altura do pico de ΔS_M ($\delta TFWHM$) e (d) poder de resfriamento relativo (RCP), em função da variação de campo magnético aplicado. 70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades eletrônicas para íons trivalentes terras raras. Adaptado da referência (57)	23
Tabela 2. Tempo e temperatura de tratamento térmico das amostras submetidas a diferentes tempos de moagem.	37
Tabela 3. Parâmetros de rede e índices de confiabilidade para o DyMn ₂ Si ₂ submetido a diferentes tempos de moagem sem tratamento térmico (STT).	48
Tabela 4. Parâmetros de rede, volume da célula unitária e índices de confiabilidade para o DyMn ₂ Si ₂ submetido a diferentes tempos de moagem com tratamento térmico (CTT).....	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2 ASPECTOS TEÓRICOS	4
2.1 Compostos RT_2X_2	4
2.1.1 $DyMn_2Si_2$	4
2.2 Magnetismo nos materiais	7
2.2.1 Diamagnetismo	8
2.2.2 Paramagnetismo	8
2.2.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo	10
2.2.4 Ferrimagnetismo	13
2.3 Anisotropia Magnética	14
2.3.1 Anisotropia Magnetocristalina	14
2.3.2 Anisotropia de forma.....	15
2.3.3 Anisotropia de superfície	15
2.4 Histerese magnética	16
2.5 Exchange bias.....	17
2.6 Magnetismo em escala de tamanho reduzido.....	20
2.7 Magnetismo nas terras raras	22
2.8 Efeito Magnetocalórico (EMC)	24
2.8.1 Termodinâmica do EMC.....	27
2.9 Refrigeração Magnética	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Síntese da amostra.....	33
3.2 Moagem em alta energia	35
3.3 Caracterização por Difração de Raios X.....	37
3.4 Método de Rietveld	38
3.5 Medidas magnéticas	40
4. RESULTADOS.....	41

4.1 Difração de raios X	41
4.2 Medidas magnéticas	52
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	71
REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento da ciência levou não somente a novas e empolgantes descobertas, mas à mudanças fundamentais em nossa qualidade de vida. Passamos a exigir processos mais eficientes e menos poluentes, materiais que não agredam o meio ambiente e a utilização de recursos renováveis. Com estas preocupações em foco, atualmente tem se observado uma crescente demanda por requisitos de energia para processos de resfriamento. A refrigeração convencional é alvo de muitas críticas por consumir muita energia e por poluir diretamente o meio ambiente, através da utilização de gases como os CFC's e HCFC's como refrigerantes, nocivos à camada de ozônio e que contribuem para o efeito estufa. Por este motivo é vital que abordemos o desenvolvimento de tecnologias de refrigeração mais eficientes como uma prioridade. [1,2,3].

A refrigeração magnética, baseada no fenômeno físico conhecido como efeito magnetocalórico (EMC), é uma excelente candidata para o futuro da refrigeração [1,4]. Esta tecnologia se propõe a eliminar a existência de gases poluentes, reduzir perdas de energia (maior eficiência do ciclo termomagnético) e eliminar os ruídos existentes dos compressores. Refrigeradores convencionais, com ciclo de vapor, podem atingir até 40% de eficiência, já para refrigeradores magnéticos é esperado que atinjam 50 a 60% de eficiência do ciclo de Carnot [5].

O EMC ganhou relevância após o trabalho pioneiro de Debye & Giauque [6-8] na década de 1920, a refrigeração adiabática por desmagnetização tornou-se uma tecnologia comercial bem aceita, empregada para atingir temperaturas ultra baixas em ambientes de pesquisa. Cerca de 50 anos depois, o trabalho de Brown, Steyert e Barclay [9-12] demonstrou que o efeito magnetocalórico pode ser útil em torno da temperatura ambiente, delineando assim um roteiro para intervalos de temperatura muito maiores [13,14], isto é, variando de baixíssimas temperaturas ($T < 2$ K) até temperaturas acima da ambiente ($T \sim 510$ K) [15,16].

Grandes avanços ocorreram cerca de 20 anos depois, quando Pecharsky & Gschneidner [17,18,19] relataram a descoberta do efeito magnetocalórico gigante em $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, Zimm et al (1998) [20] demonstraram um refrigerador magnético para operar em temperatura ambiente, produzindo de forma confiável potências de resfriamento superiores a 500 W, usando o metal Gd na presença de campo de acionamento de 5 T.

Esses dois desenvolvimentos abriram um novo capítulo no resfriamento magnetocalórico, promovendo os primeiros passos para que uma curiosidade laboratorial se transforme em uma linha de dispositivos comerciais de resfriamento usando o efeito magnetocalórico.

A refrigeração magnética não é mais um problema de engenharia, mas sim de ciência dos materiais, apesar das inúmeras vantagens que a refrigeração magnética apresenta frente aos atuais sistemas de refrigeração, os materiais utilizados como protótipos até hoje necessitam de altos campos magnéticos (3 – 5 T) para se alcançar valores apreciáveis na variação da temperatura. Para que esta tecnologia se torne uma realidade é de fundamental importância a descoberta de novos materiais que apresentem um grande EMC em campos magnéticos relativamente pequenos (2 T), atuando em uma ampla faixa de temperatura ^[21].

Numerosos estudos têm sido realizados em diferentes materiais magnéticos, incluindo à base de lantanídeos e metais de transições. Os materiais da família RT_2X_2 (sendo R íons terras raras, T metais de transição e X um elemento do bloco p) tem recebido considerável atenção nos últimos anos ^[22-28]. Em especial os compostos da família RMn_2Si_2 que apresentam coexistências dos íons magnéticos 3d (mangans) e 4f (íon R). Interações de troca entre os momentos induzem as múltiplas transições e anomalias nas propriedades magnéticas destes materiais ^[29,30]. Outra propriedade interessante exibida por essa classe de materiais é o *exchange bias* que se manifesta no loop de histerese magnética durante o resfriamento. Este fenômeno ocorre devido a anisotropia unidirecional em sistemas com interface ferro/antiferromagnético. Tal comportamento faz com que estes materiais sejam interessantes em uma ampla gama de aplicações, por exemplo no design de dispositivos spintrônicos, como válvulas de spin e junções de túneis magnéticos ^[26,31].

Particularmente o composto intermetálico $DyMn_2Si_2$, na forma policristalina, ^[24,30,32-36] se destaca por apresentar múltiplas transições magnéticas o que faz com que este material apresenta um efeito magnetocalórico que se estende em uma ampla faixa de temperatura (~40 K) ^[33]. Este composto foi sintetizado pela primeira vez em 1978 por Rossi et al. ^[34], o material possui uma estrutura tetragonal de corpo centrado. Estudos revelam que o $DyMn_2Si_2$ exibe uma estrutura magnética complexa em baixa temperatura ($T < 100$ K) ^[35]. No entanto, a dependência da magnetização com a temperatura em baixos campos magnéticos bem como as temperaturas de transição magnética mostram divergências em alguns estudos relatados na literatura ^[24,30,36]. Além disso, a complexidade das propriedades magnéticas deste composto ainda não foi completamente

explicada. Desta forma, estudos visando uma melhor compreensão das propriedades magnéticas desse material podem revelar contribuições relevantes para o desenvolvimento do magnetismo fundamental e aplicado.

É importante mencionar que os estudos até então reportados na literatura no composto DyMn_2Si_2 abordaram a caracterização das propriedades físicas deste material na sua forma macroscópica (bulk). Sendo que não se observam estudos deste composto em outras escalas de tamanho como, por exemplo, na forma de filmes, fitas ou partículas. Usualmente, em escala microscópica os materiais exibem propriedades magnéticas distintas daquelas observadas quando se encontram na forma bulk. Desta forma, faz-se necessário também investigar o papel dos diferentes mecanismos físicos subjacentes que podem emergir nestes materiais quando estes são sintetizados com dimensões reduzidas.

Do ponto de vista de aplicações tecnológicas, há um futuro para materiais magnéticos em escala nano e micro a ser explorado que poderá impulsionar o desenvolvimento de novos dispositivos. Particularmente, a capacidade única de produzir materiais magnetocalóricos nanoestruturados ampliará o leque de novas aplicações destes materiais em áreas como: a microrrefrigeração, interruptores térmicos, dispositivos multiferróicos, captação de energia, entrega de medicamentos e hipertermia etc. ^[37-39] As propriedades citadas tornam o DyMn_2Si_2 interessante para aplicações em alta tecnologia. No entanto, algumas características precisam ser ajustadas para que se possa adequar às propriedades deste material visando atender aos requisitos necessários para sua utilização em regenerador em ciclos termomagnéticos.

Desta forma, neste estudo, propomos uma nova abordagem que consiste na obtenção do composto intermetálico DyMn_2Si_2 em escala microscópica através da técnica da moagem de alta energia. Esta abordagem rejeita a ideia convencional de que a desordem atômica e os efeitos de superfície devem ser totalmente minimizados para maximizar as propriedades magnéticas e magnetocalóricas. Em vez disso, introduzimos um certo grau de desordem (inerente ao processo de moagem mecânica) controlada no sistema ao mesmo tempo em que se reduz as dimensões físicas do material. Espera-se que tais modificações possam induzir uma resposta positiva no acoplamento dos subsistemas magnéticos do material contribuindo para uma ampliação na magnetização bem como nas propriedades magnetocalóricas do material em estudo. Nosso estudo pode levar ao aprimoramento deste material em escala microscópica, podendo também ser utilizado em uma tentativa de projetar novos tipos de materiais magnetocalóricos.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Compostos RT_2X_2

Os compostos intermetálicos ternários contendo terras raras (R), metais de transição (T) e um elemento do bloco p (X), particularmente os materiais com estequiometria 1: 2: 2, representada pela forma RT_2X_2 , têm atraído um grande interesse durante os últimos 30 anos ^[40-44]. Em especial, os compostos com X = Ge ou Si foram bastante estudados, devido à grande diversidade de propriedades físicas interessantes que estes compostos podem apresentar, dentre elas destacam-se: estruturas magnéticas complexas com múltiplas transições, supercondutividade, efeito de férmions pesados, valência intermediária, entre outros ^[33].

A maioria dos sistemas RT_2X_2 exibe a estrutura do tipo $ThCr_2Si_2$, que pode ser visualizada como um conjunto de camadas empilhadas ao longo do eixo c tetragonal. As camadas são compostas de tetraedros formados por elementos do bloco p, com um átomo de transição dentro. As distâncias X – X são geralmente próximas, da mesma forma que a distância T – X. Assim, uma forte interação química é esperada dentro das camadas. Por outro lado, esses comprimentos de ligação são criticamente dependentes dos valores de z (o parâmetro de posição do átomo X) e da razão c/a (onde a e c são os parâmetros de rede da célula unitária). Além disso, as propriedades magnéticas desses compostos quando T = Mn são especialmente interessantes principalmente devido à ordem magnética que surge dos íons 3d do manganês, em altas temperaturas ^[33,40,42]. Investigações sobre o efeito magnetocalórico da família RT_2X_2 foram realizadas na literatura relatando EMC significativo em vários compostos desta família, como por exemplos os compostos $ErMn_2Si_2$ ^[45], $NdMn_2Ge_{0,4}Si_{1,6}$ ^[46], $TbMn_2Si_2$ ^[26] e $DyMn_2Si_2$ ^[33].

2.1.1 $DyMn_2Si_2$

O $DyMn_2Si_2$ é um dos compostos pertencentes a família RT_2X_2 que exibem algumas das propriedades magnéticas citadas anteriormente. Este material foi reportado pela primeira vez na literatura em 1978 por Rossi e colaboradores ^[34], neste estudo os autores analisaram compostos ternários com terras raras, Mn e Si (na proporção estequiométrica 1: 2: 2) por meio da técnica de difração de raios X na qual foi observado que o composto $DyMn_2Si_2$ exibe estrutura tetragonal de corpo centrado do tipo $ThCr_2Si_2$ com grupo espacial $I4/mmm$. Em 1981 Szytula & Szott ^[36] reportaram os primeiros estudos sobre as propriedades magnéticas deste material, revelando que o $DyMn_2Si_2$

exibe ordenamento antiferromagnético (AFM) em torno de 473 K e uma fase magnética adicional em 55 K. Posteriormente em 1992, Onodera e seus colaboradores^[30] estudaram mais detalhadamente as fases magnéticas no composto DyMn_2Si_2 usando as técnicas de magnetização e espectroscopia mossbauer. Foi observada uma transição AFM em torno de ~ 511 K (em temperatura superior à relatada por Szytula e Szott^[36]) associada à interação Mn-Mn. Já em baixas temperaturas ($T < 90$ K) os autores mostraram que o material apresenta uma estrutura complexa com múltiplas transições magnéticas em baixas temperaturas associadas as interações de longo alcance entre a sub-rede ferromagnética do Dy e a sub-rede antiferromagnética do Mn. A Figura 1 mostra a dependência da magnetização com a temperatura para o composto DyMn_2Si_2 , retirada do trabalho de Onodera e seus colaboradores. Em campos magnéticos da ordem de 37 e 250 Oe, observa-se claramente a existência três picos em torno de 14,5 K, 22,4 K, 36,7 K e 83,4 K denominadas como T1, T2, T3 e T4.

Neste estudo, Onodera e colaboradores^[30] argumentaram que a estrutura magnética abaixo de T_2 é considerada essencialmente ferrimagnética, por outro lado, acima de T_2 , a estrutura magnética da sub-rede Mn é antiferromagnética enquanto a subrede Dy tem uma ordem ferromagnética complexa. T_3 corresponde a temperatura na qual ocorre ordenamento ferromagnético de longo alcance entre momentos Dy enquanto T_4 é associada a uma ordem magnética de curto alcance dos momentos Dy.

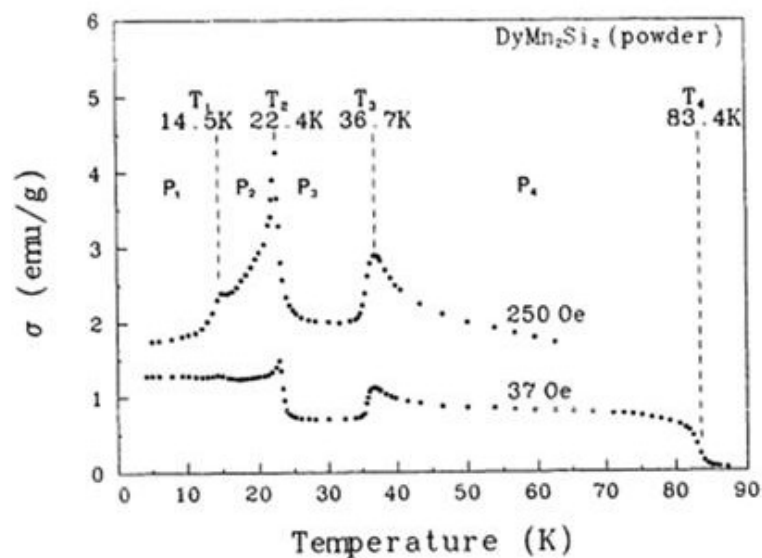


Figura 1. Dependência da Magnetização em função da temperatura para o DyMn_2Si_2 , em $H = 37$ e 250 Oe^[30].

No ano seguinte, em 1993, Ono e coautores ^[35] investigaram as propriedades magnéticas de compostos pseudo-ternares com a substituição em diferentes concentrações de Dy por Ge e relatam quatro transições para DyMn₂Si₂ em T < 100 K. No entanto, a forma da curva de magnetização em H = 250 Oe e as temperaturas de transição apresentam algumas diferenças em relação aos resultados relatados na referência ^[30], como mostra a Figura 2, retirada do trabalho de Ono e coautores. Os autores alegam que a diferença observada se deve a uma grande anisotropia magnética.

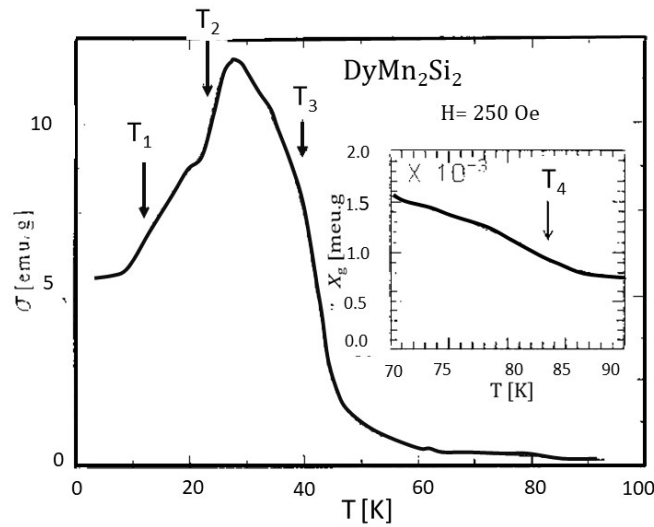


Figura 2. Dependência da Magnetização em função da temperatura para o DyMn₂Si₂, em H = 250 Oe ^[35].

Outro estudo usando monocristais de DyMn₂Si₂ reportado por Kudou e colaboradores ^[24] em 2003 também mostrou característica magnética com múltiplas transições (T_C em 44 K e três descontinuidades de 40, 20 e 15 K) para este material. Recentemente, Reis et al. (2017) ^[33] estudaram as propriedades magnéticas e o efeito magnetocalóricas do composto DyMn₂Si₂, na qual também foi observado quatro transições magnéticas sucessivas em baixa temperatura, em torno de 31, 38 e 82 K, além de uma anomalia em torno de 20 K. Neste estudo os autores observaram um efeito magnetocalórico apreciável no DyMn₂Si₂ comparável ao Gd ^[19], sendo que o valor máximo da variação de entropia magnética ($-\Delta S_M$) alcança 8,2 J/kgK para uma variação do campo magnético de 50 kOe. Além disso, a presença de múltiplas transições magnéticas presentes no material induz a efeito magnetocalórico com comportamento table like, ou seja, um EMC que se estende em uma ampla faixa de temperatura ^[33]. Tais

atributos qualificam este material como interessante para refrigeração magnética em baixas temperaturas.

2.2 Magnetismo nos materiais

O magnetismo é uma propriedade dos átomos que tem origem em sua estrutura atômica. É resultado da combinação do momento angular orbital e do momento angular de spin do elétron. Particularmente, em compostos intermetálicos, a existência de íons magnéticos e a influência da vizinhança são fatores que determinam como o material irá se comportar na presença de campo magnético externo. É de acordo com esse comportamento que as propriedades magnéticas dos materiais são definidas. Os tipos mais conhecidos de materiais magnéticos são o diamagnetismo, paramagnetismo, antiferromagnetismo, ferromagnetismo e ferrimagnetismo^[47]. A Figura 3 ilustra de forma representativa a organização dos momentos magnéticos para algumas das classes citadas acima.

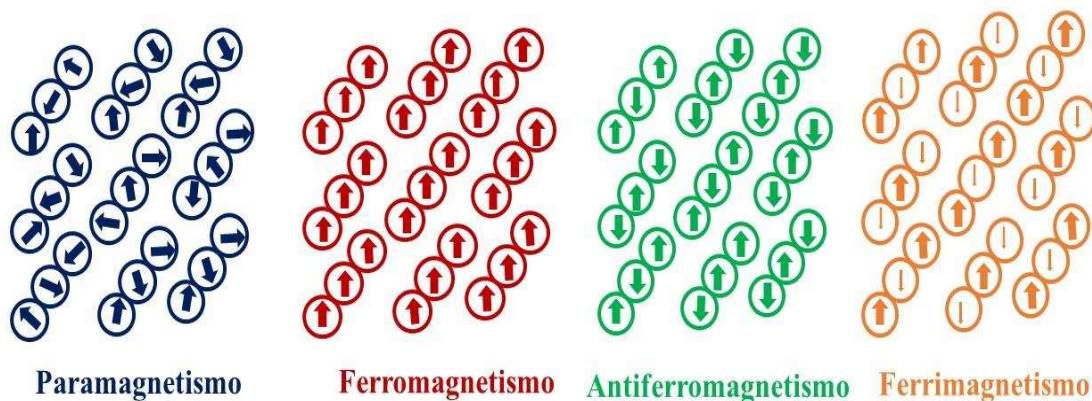


Figura 3. Ilustração do alinhamento dos momentos magnéticos para comportamentos paramagnético, ferromagnético antiferromagnético e ferrimagnetismo. Os ferromagnetos exibem alinhamento paralelo de momentos magnéticos adjacentes. Os antiferromagnetos exibem antiparalelo de momentos magnéticos adjacentes. Os ferrimagnetos são compostos de dois spins magnéticos de magnitude diferente e exibem alinhamento antiparalelo. Adaptado da referência^[47].

Dentro destas classificações, um material pode apresentar mais de um ordenamento, o qual vai depender da competição entre as energias térmica e magnética do sistema, sendo que a temperatura onde ocorre o ordenamento magnético é denominada de temperatura crítica. Para um material que apresenta um único tipo de ordenamento

magnético, acima da temperatura crítica este apresenta comportamento paramagnético [48].

2.2.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo surge nos materiais como resultado de camadas eletrônicas totalmente preenchidas. O diamagnetismo está presente em todos os tipos de materiais (com exceção do átomo de hidrogênio), em alguns materiais esse fenômeno é camuflado por um comportamento paramagnético ou ordenamento magnético que é mais intenso e ocorre simultaneamente com o diamagnetismo [49].

Na presença de um campo magnético o diamagnetismo pode ser visto como um fenômeno característico da lei de Lenz, gerados pelo movimento orbital dos elétrons, na qual os dipolos magnéticos do átomo se alinham na direção oposta ao campo aplicado com intuito de diminuir o campo interno do material, gerando uma susceptibilidade negativa. O modelo não sugere uma dependência térmica da susceptibilidade [50]. A Figura 4 mostra o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura de um material diamagnético.

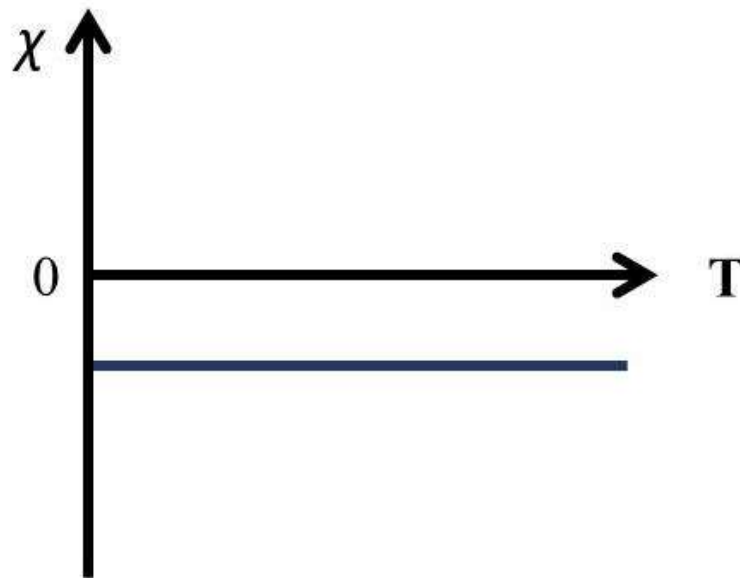


Figura 4. Susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura (T) para um material diamagnético. Fonte: Adaptado da referência [50].

2.2.2 Paramagnetismo

Materiais que em campo nulo não apresentam magnetização espontânea, e se magnetizam no mesmo sentido de um campo magnético externo aplicado, são

classificados como materiais paramagnéticos ^[51]. Os átomos de tais materiais possuem camadas eletrônicas incompletas, dando origem a momentos magnéticos atômicos não-nulos resultantes do spin e do movimento orbital de seus elétrons. Nos materiais paramagnéticos não há interação entre os momentos magnéticos à distância e por este motivo não exibem ordem magnética. Na ausência de campo magnético externo, as substâncias paramagnéticas possuem susceptibilidade magnética de intensidade comparável à dos materiais diamagnéticos, no entanto é positiva e depende do inverso da temperatura absoluta. Pode-se fazer uma análise de como um material paramagnético comporta-se quando se varia a temperatura do sistema a partir da Figura 5.

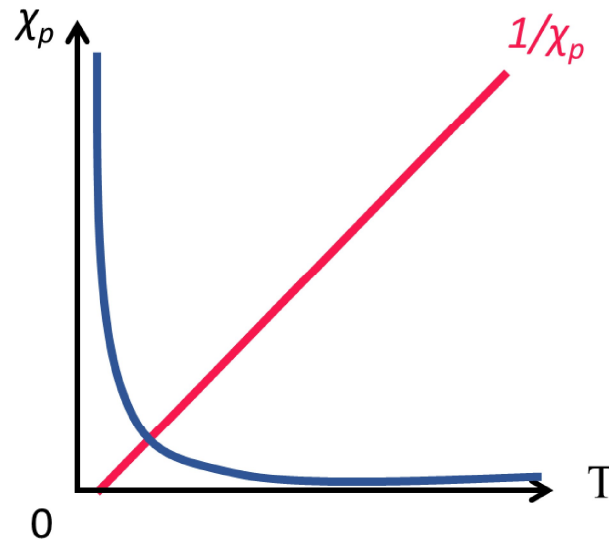


Figura 5. Susceptibilidade magnética (χ_p) em função da temperatura (T) para um material paramagnético. Fonte: Adaptado da referência ^[52].

De acordo com a Lei de Curie, temos a susceptibilidade paramagnética:

$$\chi_p = \frac{C}{T} \quad (1)$$

em que C é a constante de Curie. O valor de χ_p diminui com o aumento da temperatura pois o alinhamento dos momentos magnéticos tenderá a ir em oposição à agitação térmica. Em sólidos, a lei de Curie pode ser escrita como:

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

onde N é o número de elementos magnéticos; μ_B é o magnéton de Bohr ($\mu_B = 5,79.10^{-2}$ meV.T⁻¹), K_B a constante de Boltzmann e p é o “número efetivo de magnétons de Bohr”, o qual por sua vez é dado por:

$$p = g_j [J(J + 1)]^{1/2} \quad (3)$$

onde J é o momento angular total do elemento magnético, S é o momento angular do spin, L é o momento angular do orbital, o g_j é o fator Landé, definido como:

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S + 1) - L(L + 1)}{J(J + 1)} \right] \quad (4)$$

O momento magnético efetivo (μ_{eff}) por íon magnético, em unidades Gaussianas, é calculado através da equação:

$$\mu_{eff} = p = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2}} C \cong \sqrt{8C} \quad (5)$$

onde N_A é o número de Avogadro e C a constante de Curie.

2.2.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos possuem momento magnético permanente com direções e sentidos iguais, a magnetização é diferente de zero, mesmo em campo nulo. A existência de um momento magnético permanente tem origem nas camadas eletrônicas internas d e f , quando estas se encontram incompletas. A ordem magnética desaparece acima da temperatura de Curie (T_C), que é a temperatura crítica acima da qual a magnetização espontânea se anula^[51], como pode ser visto na Figura 6.

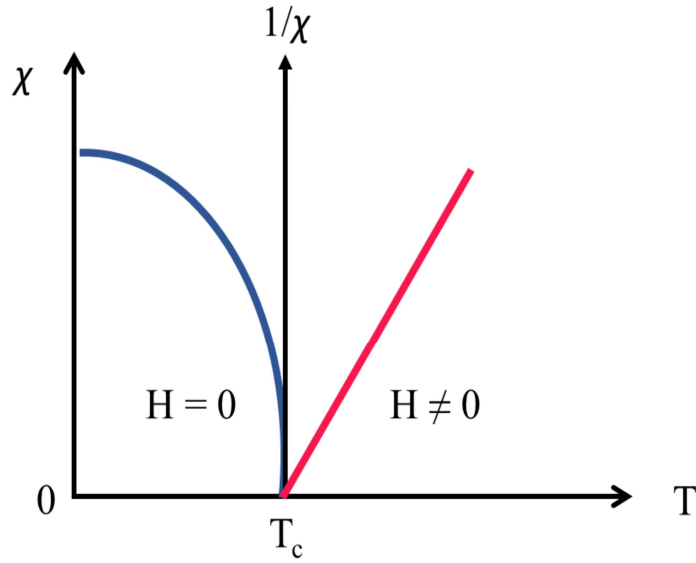


Figura 6. Susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material ferromagnético. Adaptado da referência ^[52].

Pierre Weiss em 1907 desenvolveu um modelo simples através da aproximação de campo molecular médio para explicar o ordenamento ferromagnético. Neste, considera-se a existência de um campo molecular resultante da interação entre os átomos do material, ou seja, cada dipolo magnético atômico sofre a ação de um campo magnético efetivo (H_m) criado pelos vizinhos, que tende alinhá-los no mesmo sentido ^[51]. Esse campo é proporcional a magnetização (M), sendo denotado por:

$$H_m = \lambda M \quad (6)$$

Onde λ é denominado de parâmetro de troca. H_m é denominado como campo molecular médio. No estado paramagnético o campo no material será dado pela soma do campo magnético externo (H_{ext}) com o campo médio e a magnetização pode ser escrita como:

$$M = \chi_p (H_{ext} + \lambda M) \quad (7)$$

Reorganizando a equação (7), usando o fato que a susceptibilidade magnética pode ser definida pela razão entre a magnetização e o campo externo aplicado (Equação 1), obtemos:

$$\chi = \frac{M}{H_{\text{ext}}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda\chi_p} = \frac{c}{T - \theta_{cw}} \quad (8)$$

A equação 8 é conhecida como lei de Curie-Weiss, e descreve o comportamento magnético de materiais ferromagnéticos. A temperatura de Curie -Weiss, $\theta_{cw} = \lambda C$ representa a temperatura de transição magnética. Para valores acima dessa temperatura o material se encontra na região paramagnética. Entretanto a lei de Curie-Weiss falha ao descrever o comportamento magnético em temperaturas abaixo de θ_{cw} . O valor de θ_{cw} pode ser obtido experimentalmente por meio de gráficos do inverso da susceptibilidade magnética (χ^{-1}) em função da temperatura.

O sinal de θ_{cw} define o perfil da interação, sendo que:

- para $\theta_{cw} > 0$ temos uma interação ferromagnética com $\lambda > 0$;
- para $\theta_{cw} < 0$ temos uma interação antiferromagnética com $\lambda < 0$.

Um material que apresenta ordenamento antiferromagnético pode ser descrito como um sistema formado por duas subredes, ambas ordenadas ferromagneticamente, porém com os spins opostos, fazendo com que a magnetização resultante dentro do domínio magnético seja nula. A Figura 7 (a) mostra um arranjo dos momentos magnéticos em uma célula unitária do antiferromagneto YMn_2Si_2 abaixo da temperatura de ordenamento antiferromagnético, denominada de Temperatura de Néel (T_N). A Figura 7 (b) mostra a dependência da magnetização com a temperatura e o inverso da susceptibilidade magnética para materiais antiferromagnéticos.

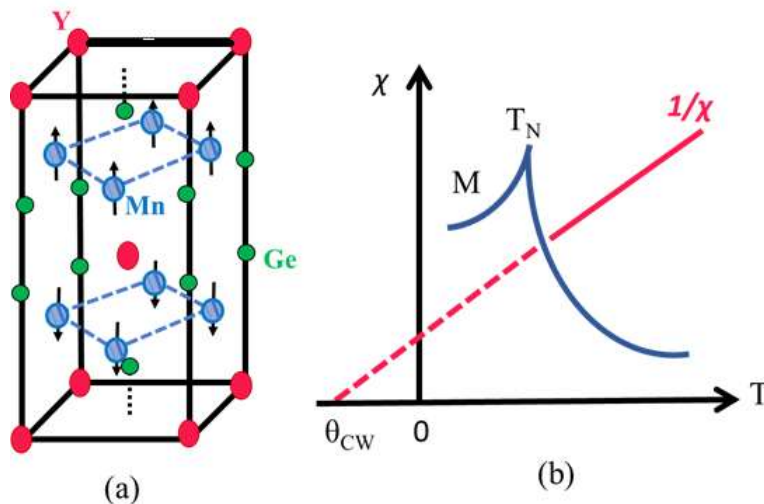


Figura 7. (a) Arranjo dos momentos magnéticos em uma célula unitária do antiferromagneto YMn_2Si_2 abaixo da temperatura de Néel. Os círculos rosas representam os átomos de Y, os círculos achurados em azul representam os átomos de Mn e os círculos verdes representam os átomos de Ge. (b) Dependência da magnetização e do inverso da susceptibilidade de um material antiferromagnético. Adaptado da referência ^[51] e ^[53].

2.2.4 Ferrimagnetismo

Ferrimagnetismo é um termo que foi originalmente proposto por Néel e descreve um tipo específico de ordenamento em um sistema de momentos magnéticos ^[54]. Neste caso os íons presentes em alguns materiais magnéticos exibem propriedades distintas, como é o caso de materiais que possuem dois tipos diferentes de íons magnéticos e também quando os íons magnéticos ocupam sítios cristalográficos diferentes, e que pode induzir interações distintas com a matriz não magnética ^[55].

Materiais que apresentam ordenamento ferrimagnético são caracterizados por exibirem momentos magnéticos com magnitudes distintas que se ordenam antiparalelamente entre si. Há, nesta situação, uma magnetização espontânea em temperaturas abaixo da temperatura de transição, proporcionando uma estrutura do material que engloba componentes do tipo "spin para cima" e "spin para baixo", o que proporciona um momento magnético resultante não nulo no domínio magnético ^[56]. A Figura 8 (a) mostra um arranjo dos momentos magnéticos em uma célula unitária de um material ferrimagnético do GdCo_5 onde se observa a rede de íons de Gd acoplada antiparalelamente a rede de íons do Co.

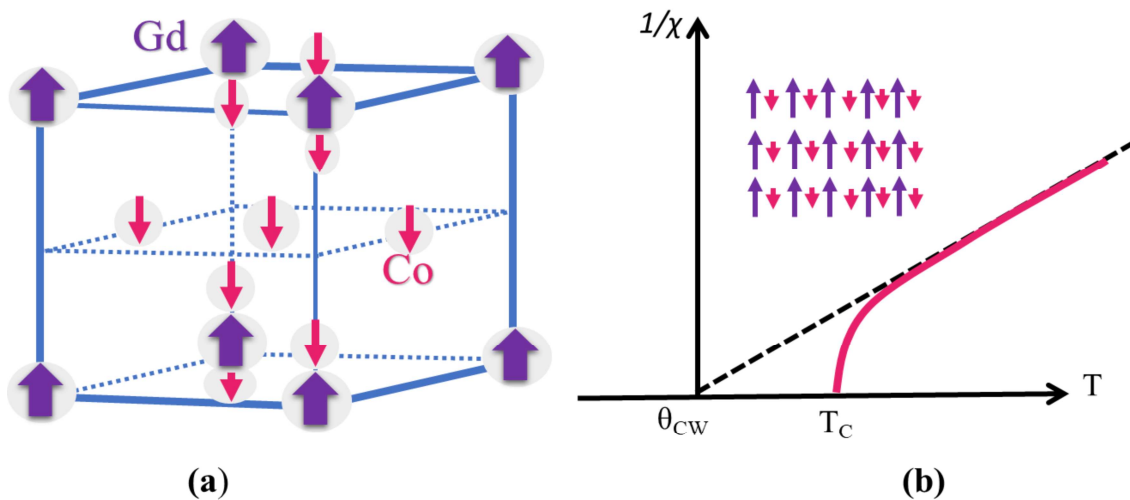


Figura 8. (a) Disposição dos momentos magnéticos do GdCo_5 na célula unitária. Fonte: Adaptado da referência ^[51]. (b) Inverso da susceptibilidade magnética de um ferromagneto em função da temperatura. Fonte; Adaptado da referência ^[40].

Assim como nos materiais ferromagnéticos a temperatura na qual os materiais ferrimagnéticos se tornam paramagnéticos é denominada Temperatura de Curie. Dessa forma, os ferrimagnéticos possuem comportamento semelhante aos ferromagnéticos, apresentando, inclusive, as propriedades de saturação remanência e coercividade na curva

de magnetização. Em temperaturas bem mais altas que T_C , os materiais ferrimagnéticos exibem comportamento paramagnético seguindo a lei de Curie-Weiss. Entretanto em determinado intervalo de temperatura próximo e acima de T_C , a dependência $1/\chi$ vs. T forma uma curva, como visto na Figura 8 (b), o que difere de um material ferromagnético. Além da não linearidade do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura o ferrimagnetismo também se caracteriza pelo fato da magnetização de saturação ser reduzida mais rapidamente com o aumento da temperatura [56, 57].

2.3 Anisotropia Magnética

Anisotropia é uma tendência direcional de uma dada propriedade física de um material. Tomamos como exemplo a medida da suscetibilidade magnética de um determinado material, se esta não apresentar variação quando a medida é realizada ao longo dos eixos cristalográficos do material, dizemos que a amostra é isotrópica em relação a sua suscetibilidade magnética. Caso contrário, se houver variações entre as medidas nas respectivas direções, dizemos que existe uma anisotropia da suscetibilidade magnética.

De uma forma geral, a anisotropia magnética reflete a dependência das propriedades magnéticas de um material com a direção em que são medidas. A anisotropia magnética está intimamente ligada à simetria da rede cristalina que resulta de interações intrínsecas e extrínsecas do material. Além da simetria da rede, outros fatores como a distância entre íons vizinhos e a intensidade dos momentos magnéticos associados aos íons magnéticos também são fatores determinantes para a anisotropia magnética do material [58,59]. As entropias mais comuns observadas em um sistema magnético compostos por partículas são: anisotropia magnetocristalina, anisotropia de forma e anisotropia de superfície.

2.3.1 Anisotropia Magnetocristalina

O ordenamento magnético origina-se na interação de troca, o que favorece o alinhamento de spins mais próximos. A anisotropia magnetocristalina é originada principalmente devido ao acoplamento spin-orbita. Quando um campo externo tenta reorientar o spin de um elétron, sua órbita também o faz. Mas como a órbita está fortemente acoplada à rede, há uma resistência a essa reorientação. Assim, num material

cristalino, o acoplamento entre elétrons de um íon das camadas magnéticas e o campo eletrostático gerado pelos íons vizinhos (denominado de campo cristalino) conduz a direções preferenciais da distribuição eletrônica e do movimento orbital associado a orbita, ao longo de certos eixos cristalográficos^[58]. Desta forma observam-se diferentes energias associadas a cada direção assumida pela magnetização. A energia de anisotropia magnetocristalina está associada às direções de alinhamento preferenciais. Quando os momentos magnéticos estão orientados ao longo dessas direções a energia é mínima e a amostra apresenta o menor campo de saturação. Nessa situação os eixos preferenciais são chamados de eixos de fácil magnetização, enquanto a direção com maior campo de saturação é definida como eixo de difícil magnetização. ^[50,58-61].

2.3.2 Anisotropia de forma

Consideremos agora uma partícula magnética de magnetização uniforme. Além da anisotropia magnetocristalina, uma anisotropia magnética pode ser induzida devido a fuga de esfericidade da forma da partícula. A não continuidade da magnetização na superfície, ou seja, devido à presença de dipolos não compensados na superfície da partícula, induz a um campo desmagnetizante contrário ao campo magnético externo. A energia do um campo desmagnetizante depende do número de dipolos não compensados que, por sua vez, dependem do formato da amostra. Para uma partícula com formato elipsoidal a energia do campo desmagnetizante é relacionada com a direção de orientação da magnetização da partícula em relação aos eixos do elipsoide na forma ^[58,61,62]:

$$E = \frac{V}{2} = N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2 \quad (9)$$

onde V é o volume da partícula e $N_{x,y,z}$, representam os fatores de campo desmagnetizante. Os coeficientes de campo desmagnetizante obedecem à relação acima, sendo que para uma esfera, eles são iguais a $4\pi/3$. Neste caso, a energia magneto estática não depende da orientação da magnetização e, portanto, a energia de anisotropia de forma é nula ^[58].

2.3.3 Anisotropia de superfície

Filmes magnéticos finos ou partículas pequenas (de ordem nanométrica) de um determinado material podem apresentar anisotropia magnética muito diferente daquela na

sua forma massiva (bulk). Esta anisotropia, denominada de anisotropia de superfície magnetocristalina é resultado de redução da simetria local em superfícies e interfaces. A anisotropia de superfície tem origem estrutural, pois ocorre devido a não continuidade das interações de troca entre os spins que estão localizados na superfície, comparado com os spins localizados no interior da partícula. Ela também depende do formato da superfície do material. Numa superfície esférica a contribuição da energia de superfície para a energia total é isotrópica, porém a ausência de simetria esférica leva a uma contribuição anisotrópica de superfície. A anisotropia de superfície está ainda diretamente associada à orientação dos orbitais atômicos no campo eletrostático peculiar na superfície. Em função disso, a camada superficial é caracterizada por uma constante de anisotropia superficial em um eixo localmente perpendicular à superfície ^[63,64].

2.4 Histerese magnética

Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético que esteja a uma temperatura abaixo de T_c , é composto de regiões de pequeno volume denominadas de domínios magnéticos, nas quais o alinhamento é mútuo, e todos os momentos magnéticos estão alinhados na mesma direção ^[65]. Se um campo magnético externo suficientemente grande for aplicado, todos os momentos magnéticos serão alinhados com a direção do campo, saturando magneticamente o material (M_{s+}). Podemos ver na Figura 9 abaixo uma ilustração do ciclo de histerese para um material ferromagnético. A primeira curva (pontilhada), chamada de curva virgem, é a resposta a um campo externo a partir de um estado desmagnetizado. Se a magnitude do campo for reduzida a zero, após a saturação, alguns materiais reterá uma magnetização restante diferente de zero, chamada de remanência ou magnetização remanescente (M_{R+}). Para reverter a magnetização a zero, o campo precisará ser invertido para um valor conhecido como campo coercitivo ou simplesmente coercividade (H_c). Reduzindo, ainda mais, o campo externo, alcançamos a magnetização de saturação oposta (M_{s-}). Dessa forma, ao se magnetizar novamente o material, temos a repetição do processo originando uma curva fechada que chamamos de histerese magnética ^[66].

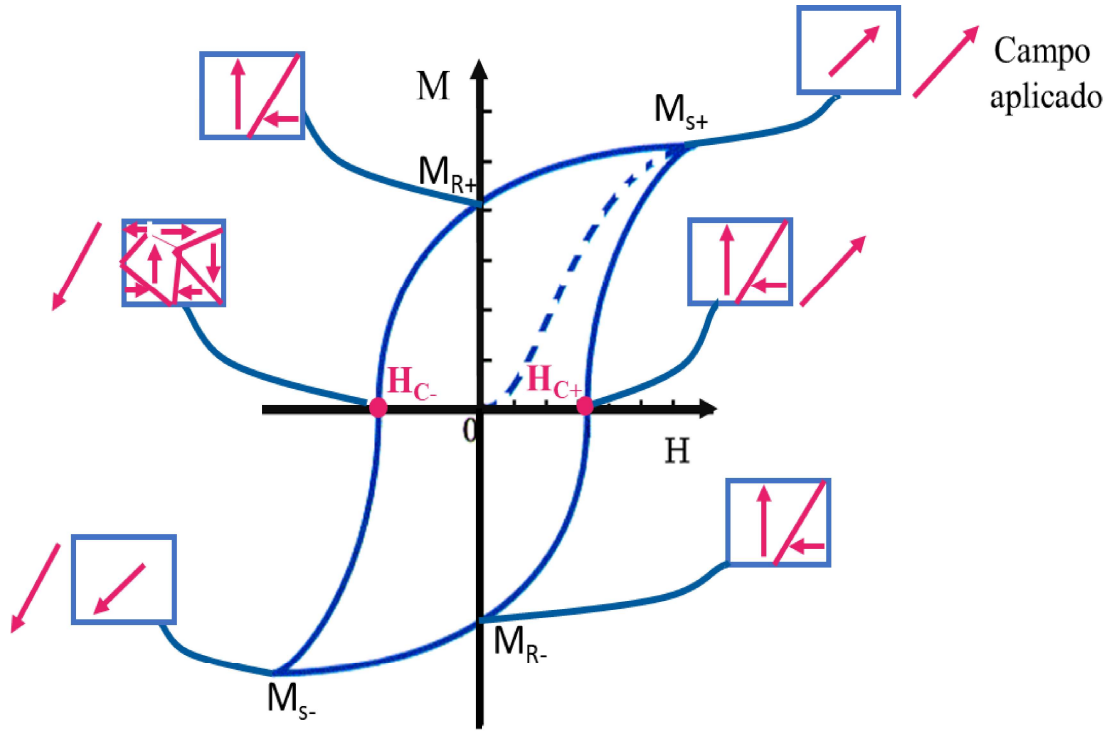


Figura 9. Representação do ciclo de histerese para um material ferromagnético

A curva de histerese fornece informações importantes sobre propriedades intrínsecas dos materiais, que podem ser estimadas a partir da área da curva de magnetização gerada ao longo do ciclo completo. A coercividade (largura da curva) é definida como:

$$H_C = \frac{|H_{C+} - H_{C-}|}{2} \quad (10)$$

em que, H_{C+} e H_{C-} são os zeros da curva de histerese. Normalmente H_{C+} e H_{C-} têm valores (em módulo) muito parecidos, de tal forma que H_C tende a ser igual a H_{C+} e a H_{C-} , assim como M_{R+} tende a ser igual a $|M_{R-}|$.

2.5 Exchange bias

O exchange bias (EB) é outra propriedade importante de certas classes de materiais magnéticos e tem muitas aplicações no design de dispositivos spintrônicos, como válvulas de spin, junções de túneis magnéticos, entre outros [26]. O efeito foi descoberto em 1956 por Meiklejohn e Bean [67] e ocorre devido ao acoplamento de troca entre camadas ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AFM), ferrimagnética (FEM)

ou spin-glasss. Manifesta-se no desvio horizontal no ciclo histerese em relação ao ponto de campo zero. Esse desvio é atribuído à anisotropia unidirecional do sistema. O EB foi extensivamente estudado nas últimas décadas ^[68], contudo, o seu mecanismo ainda não é totalmente compreendido.

Nogués & Schuller (1999) ^[69] estudaram o EB e propuseram um modelo intuitivo baseado no trabalho de Meiklejohn e Bean, em termos de alinhamentos paralelos de spins ^[67], esquematizado na Figura 10. Neste modelo assume-se que existe uma interface FM-AFM, supondo que o sistema está abaixo da temperatura de Curie T_C e acima da temperatura de Néel T_N ($T_N < T < T_C$). Quando aplicado um magnético externo, os momentos da parcela FM se orientam com o campo, ao mesmo tempo que a parcela AFM está aleatoriamente distribuída (Figura 10 (a)). Então se resfria o sistema com o campo magnético aplicado o qual alinha os momentos da camada FM. Quando $T < T_N$, os momentos na camada AFM próximos a interface se alinham paralelamente aos momentos da camada FM de forma que a magnetização líquida total é baixa nesta camada (Figura 10 (b)). Durante o processo de inversão do campo, a camada AFM mantém seu estado magnético confinado devido a sua forte anisotropia, enquanto os momentos da camada FM tendem a girar (Figura 10 (c)). Os momentos da camada AFM exercem um torque microscópico sobre os momentos da camada FM para manter sua orientação original. É devido a este torque que o campo necessário para inverter a magnetização é maior, geralmente, do que para um material na ausência de um material AFM. Ou seja, aumenta-se ainda mais o campo, com sentido negativo ao do resfriamento consegue-se vencer o torque exercido pelos os momentos interfaciais da camada AFM e os momentos da camada FM tem liberdade parar girar até se obter a saturação negativa (Figura 10(d)). Portanto, para inverter a magnetização na camada FM para a sua orientação original é necessário reduzir ainda mais o campo magnético (Figura 10 (e)), o sistema se comporta como se houvesse um campo adicional, deslocando o centro da curva de histerese para o sentido oposto do campo de resfriamento, tal desvio é denominado de exchange bias.

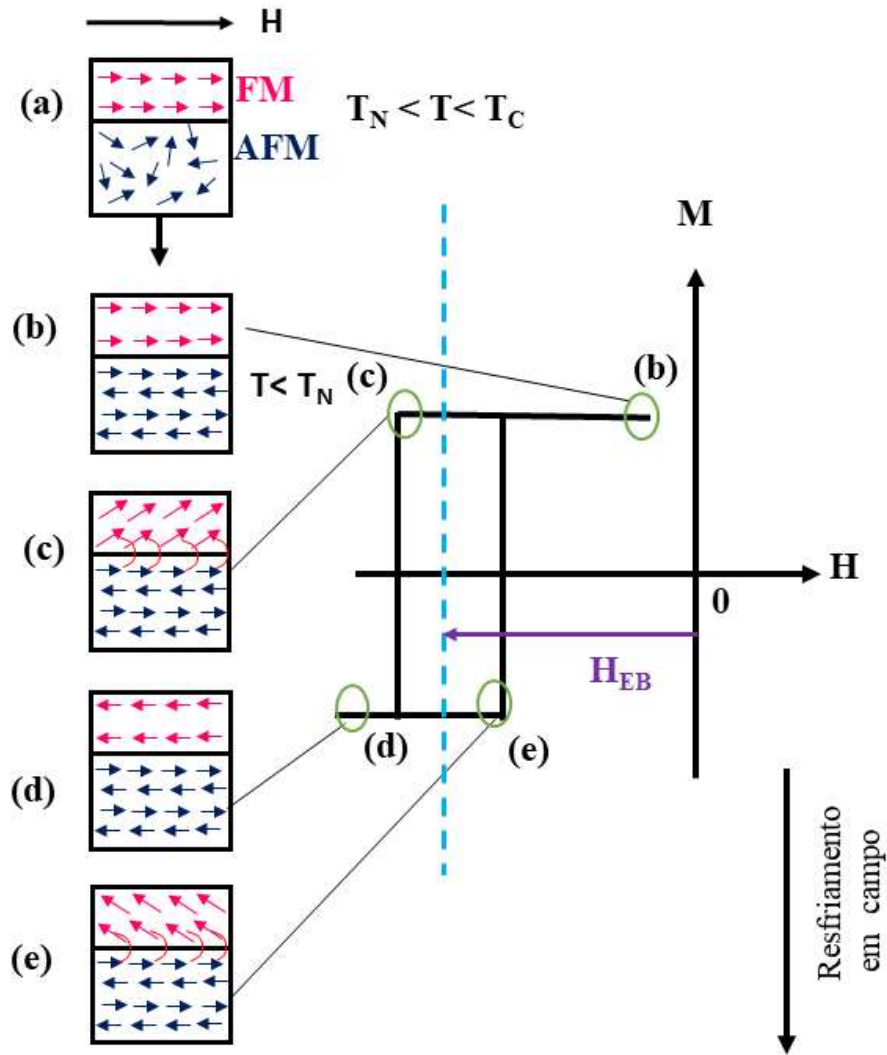


Figura 10. Diagrama esquemático da configuração de momentos magnéticos de uma bicamada FM-AFM em diferentes estágios (a) - (e) de um ciclo de histerese com tendência exchange bias. No esboço, (a) mostra a configuração dos momentos magnéticos acima da temperatura T_N , mas abaixo da T_C na presença de campo. (b) Descreve a nova configuração dos momentos AFM após o resfriamento até uma temperatura $T < T_N$ na presença de campo. Em (c) o campo externo é invertido, girando os momentos FM para uma direção oposta. Os momentos FM são totalmente invertidos em um campo maior (d) e em (e) os momentos FM começam a retornar a posição original. O deslocamento da curva no eixo do campo é igual ao campo de *exchange bias* Adaptado da referência [70].

Resumidamente podemos dizer que o mecanismo faz com que seja criado no material AFM uma direção preferencial da magnetização, onde os momentos ficaram fortemente alinhados, esta é a definição de anisotropia uniaxial. O EB é caracterizado por duas grandezas: o campo coercivo (H_C) e o campo de exchange bias (H_{EB}) que é definido como:

$$H_{EB} = \frac{|H_{c+} + H_{c-}|}{2} \quad (11)$$

A Figura 10 mostra que houve o aumento do campo coercivo, após o processo de resfriamento devido a anisotropia criada no AFM, isto significa, que é mais difícil mudar a magnetização do FM para uma direção que não seja a direção da anisotropia. Nos sistemas com EB, a temperatura crítica na qual o efeito de extingue é denominada temperatura de bloqueio (TB), sendo que $T_B < T_N$ [70].

2.6 Magnetismo em escala de tamanho reduzido

As propriedades magnéticas de compostos intermetálicos com momento de dipolo magnético diferente de zero são fortemente dependentes da sua geometria e dimensão. Se um sistema macroscópico quebra sua simetria de translação em regiões pequenas, é esperado o aparecimento de defeitos, vórtices, deslocamentos e, principalmente, paredes de domínios, além de outras singularidades. Materiais FM macroscópicos possuem muitos domínios. Dentro de cada domínio, a magnetização assume valores de saturação, mas as direções da magnetização total de cada domínio não são necessariamente paralelas entre si [71-73].

Domínios vizinhos possuem uma região de transição chamada de paredes de domínios que necessitam de energia para sua formação [74]. Os materiais na forma bulk, formam espontaneamente multidomínios, o motivo para isso é que a formação de domínios diminui a energia associada à formação de campos dipolares. A energia dipolar também conhecida como energia desmagnetizante é minimizada quebrando a magnetização contínua em domínios magnetizados. Assim, a concepção de domínios é definida por meio do balanço energético entre a perda de energia para manter o campo desmagnetizante e o custo para formar a parede de domínio. Dessa forma, o tamanho do domínio é definido pelo balanço entre as energias de troca e de anisotropia [71,75]. Contudo, o número de domínios não pode ser aumentado indefinidamente, pois existe uma competição entre a energia magnetostática favorecendo a formação de domínios e as energias de troca e de anisotropia, que tendem a dificultar essa formação.

Por outro lado, quando o tamanho de uma partícula composta por átomos magnéticos é pequeno o suficiente, a energia necessária para se dividir em domínios magnéticos é maior do que a energia necessária para permanecer como um único domínio magnético (monodomínio), isto se deve ao fato que a fração de spins é tal que o aumento

da energia de troca é maior que a diminuição da energia dipolar, fazendo com que a criação de domínios fique dispendiosa do ponto de vista energético [76-78]. Consequentemente, no caso de amostras com dimensões muito reduzidas, estrutura de domínios não é favorecida sob o ponto de vista energético. As partículas menores que se ordenam magneticamente tendem a formar monodomínio, e as maiores (acima de certo diâmetro crítico) serão multidomínio. As propriedades magnéticas de um conjunto de partículas monodomínio são estudadas na denominada teoria superparamagnética, em analogia com os sistemas paramagnéticos [50] [79] [75].

De acordo com a teoria do superparamagnetismo, o tamanho crítico do domínio único é afetado por vários fatores, incluindo o valor da saturação magnética, a força da anisotropia do cristal e forças de troca, energia da superfície ou da parede do domínio e a forma das partículas. O comportamento de materiais ferromagnéticos em um campo aplicado é bem descrito por um ciclo de histerese (mostrado no tópico 2.4), caracterizado por dois parâmetros principais: remanência e coercividade. Este último como já foi mencionado está relacionado à espessura da curva. Lidando com partículas finas, a coercividade é uma propriedade importante e depende fortemente do tamanho. À medida que o tamanho da partícula é reduzido, a coercividade aumenta até um máximo e depois diminui para zero (Figura 11).

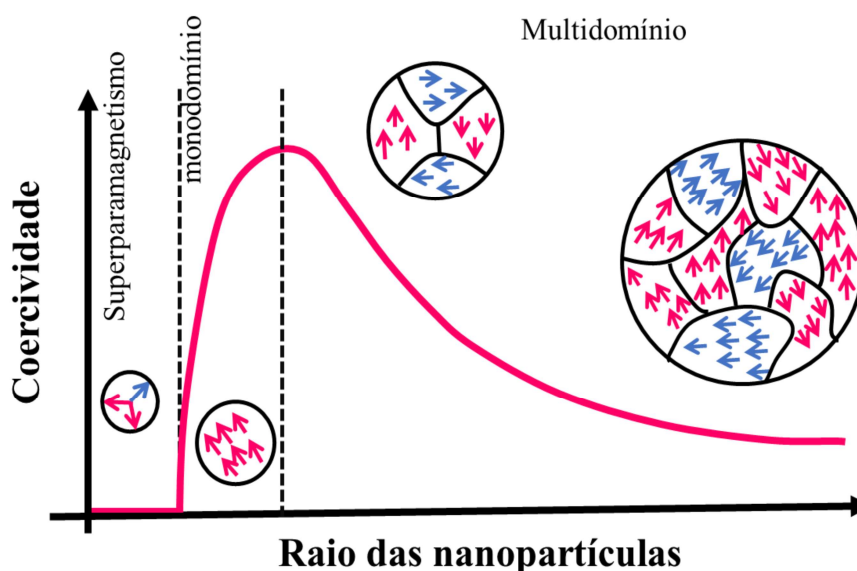


Figura 11. Ilustração esquemática das relações coercividade-tamanho de pequenas partículas. Adaptado da referência [75].

É importante salientar que ao analisar nanopartículas magnéticas, coercividade e remanência extremamente baixa ou inexistente, juntamente com magnetização de alta saturação, são bons indicadores de que o superparamagnetismo foi alcançado [80].

2.7 Magnetismo nas terras raras

Os elementos terras raras pertencem à série dos lantanídeos formada por quinze elementos químicos. A série é caracterizada pela presença de elétrons 4f. A configuração eletrônica destes elementos pode ser descrita através da configuração eletrônica do Xenônio (Xe) considerando a presença de N elétrons f, isto é: $[\text{Xe}]4f^N d^0 6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^N 5d^1 6s^2$ [81], em que N varia de 1 a 14 conforme o número atômico aumenta na série.

Os átomos terras raras possuem geralmente valência +3. Seus orbitais 5s e 4d blindam os elétrons fazendo com que estes não participem das ligações químicas. Mas, se o íon se encontra em meio sólido, ocorrerá transporte de um dos elétrons f da camada de condução para a camada externa 5d de valência. Quando o estado de oxidação atinge o nível +3, o elemento químico passa então para a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{N-1} d^0 6s^0$. Mesmo nesta nova configuração, os elétrons f continuam blindados pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$, não participando mais uma vez das ligações químicas, mas contribuindo para as propriedades magnéticas e ópticas de seu elemento [81-83].

Em virtude da camada 4f parcialmente preenchida, os átomos de terras raras exibem comportamento paramagnético em altas temperaturas, podendo manifestar alguma ordem magnética a mais baixas temperaturas. Isso os torna elementos interessantes para obtenção de novos compostos com propriedades magnéticas distintas.

O estado fundamental dos íons de terra rara é dado pelas regras de Hund, descritas abaixo [84]:

- 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;
- Segunda Regra: O momento angular orbital L tem seu valor máximo respeitando a primeira regra e o princípio de exclusão de Pauli;
- Terceira Regra: O momento angular total J assume o valor: $J = |L - S|$, quando a subcamada 4f está a menos da metade e $J = |L + S|$, 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 1 mostra algumas propriedades físicas dos lantanídeos tais como: o número atômico Z de cada elemento químico, o nível de ocupação dos elétrons nos orbitais 4f, o momento angular orbital total L , o spin total S e o momento angular total J , o fator de Landé g , o estado fundamental obtido pela aplicação das regras de Hund e o número efetivo de magnétons de Bohr.

Tabela 1. Propriedades eletrônicas para íons trivalentes terras raras. Adaptado da referência [82].

Íon $^{3+}$	Z	4f ^N	L	S	J	g	$^{2S+1}X_J$	$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$
La	57	0	0	0	0	-	1S	0
Ce	58	1	1/2	5/2	5/2	6/7	$^2F_{5/2}$	2,53
Pr	59	2	5	1	4	4/5	3H_4	3,58
Nd	60	3	6	3/2	9/2	8/11	$^4I_{9/2}$	3,62
Pm	61	4	6	2	4	3/5	5I_4	2,68
Sm	62	5	5	5/2	5/2	2/7	$^6H_{5/2}$	0,84
Eu	63	6	3	3	0	-	7F_0	-
Gd	64	7	0	7/2	7/2	2	$^8S_{7/2}$	7,94
Tb	65	8	3	3	6	3/2	7F_6	9,72
Dy	66	9	5	5/2	5/2	4/3	$^6H_{15/2}$	10,65
Ho	67	10	6	2	8	5/4	5I_8	10,61
Er	68	11	6	3/2	15/2	6/5	$^4I_{15/2}$	9,58
Tm	69	12	5	7/6	6	7/6	3H_6	7,56
Yb	70	13	3	8/7	7/2	8/7	$^2F_{7/2}$	4,53
Lu	71	14	0	-	0	-	1S	-

Para os íons de terra rara livres, as quatro interações dominantes são, em ordem de magnitude:

- i) Interação coulombiana;
- ii) Interação spin-órbita;
- iii) Interação nuclear;
- iv) Interação quadrupolar.

A equação 12 mostra a hamiltoniana para um íon terra-rara isolado considerando apenas as duas interações mais fortes: coulombiana e a spin-órbita. O primeiro termo deve-se a energia cinética dos elétrons, o segundo a interação coulombiana elétron-elétron e elétron-núcleo e o terceiro à interação spin-órbita [85]:

$$H = \sum_k \frac{P_k^2}{2m} + \left(\sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jr}} - \sum_k \frac{ze^2}{r_k} \right) + \frac{e^2}{2m_e c^2 R^3} \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (12)$$

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 $^{2S+1}L_J$ [86].

2.8 Efeito Magnetocalórico (EMC)

O efeito magnetocalórico consiste na resposta térmica de um material quando submetido a uma alteração no campo magnético [87,88]. É uma propriedade intrínseca de todos os materiais magnéticos [89]. Pode ser quantificada como a mudança reversível de temperatura (ΔT_{ad}) no material quando a variação de campo magnético ocorre em um processo adiabático, ou a mudança reversível de entropia magnética (ΔS_m) se a mudança de campo magnético ocorrer em um processo isotérmico [90,91]. A relação entre as duas propriedades pode ser ilustrada por um diagrama esquemático T - S (Figura 12).

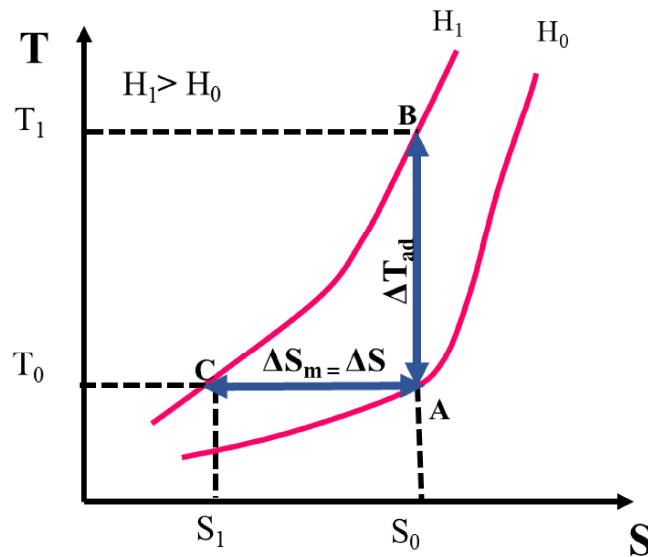


Figura 12. Diagrama esquemático da Temperatura vs Entropia, mostrando as grandezas que caracterizam o EMC. Adaptado da referência [90].

A existência de EMC na temperatura T_0 pode causar uma alteração de temperatura adiabática no sistema ($\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$) ou uma alteração isotérmica da entropia magnética ($\Delta S_M = S_1 - S_0$). O primeiro ocorre quando a entropia é mantida constante, enquanto o segundo é produzido quando a temperatura é mantida constante. ΔT_{ad} e ΔS_M são valores característicos do efeito magnetocalórico, de acordo com a temperatura inicial T_0 e o valor da mudança no campo magnético. Com o aumento do valor da variação de campo magnético externo, a ordem do spin magnético aumenta e a entropia magnética diminui [92,90].

Uma das características mais importantes de um material magnético é a sua entropia total (S_T) e a entropia magnética do sistema (S_m). A entropia pode ser modificada variando-se o campo magnético, a temperatura e outros parâmetros termodinâmicos. A aplicação de um campo magnético em um material ferromagnético causa uma ordem magnética de rotação dos momentos magnéticos, orientando-se na mesma direção do campo aplicado e diminuindo a entropia do sistema. A temperatura do material influencia diretamente a cinética dos elétrons e as vibrações da rede. A redução da temperatura (liberando energia do sistema) favorece o ordenamento do sistema e, portanto, redução na entropia.

A entropia magnética (S_m) e sua alteração estão intimamente relacionadas ao valor do EMC e à contribuição magnética para a capacidade de aquecimento. A alteração da entropia magnética também é usada para determinar as características dos refrigeradores magnéticos, como a capacidade do refrigerante, além de outras características.

A entropia total de um material magnético pode ser apresentada a pressão constante como [93]:

$$S_T(H, T) = S_m(H, T) + S_r(T) + S_e(T) \quad (13)$$

na qual a contribuição para a entropia total S_T é dada por: entropia magnética do material, entropia da rede causada pelas vibrações da rede cristalina e entropia eletrônica dos elétrons livres do material (denotados como S_m , S_r e S_e , respectivamente). As entropias de rede e eletrônica podem ser consideradas independentes do campo magnético e dependem apenas da temperatura. A entropia magnética, no entanto, é altamente dependente do campo magnético e da temperatura [94,95].

Ao aplicar um campo magnético, sob condições adiabáticas, em uma amostra ferromagnética (Figura 13), a entropia total deve permanecer constante durante o

processo de magnetização. Assim, quando a entropia magnética é reduzida, as entropias de rede e eletrônica precisam aumentar para compensar, isso ocorre por meio do aumento na agitação térmica dos íons. Consequentemente aumenta-se a temperatura do material, tal aumento é proporcional ao campo magnético aplicado. Quando o campo externo é removido, o processo inverso ocorre e a temperatura do material diminui ^[90].

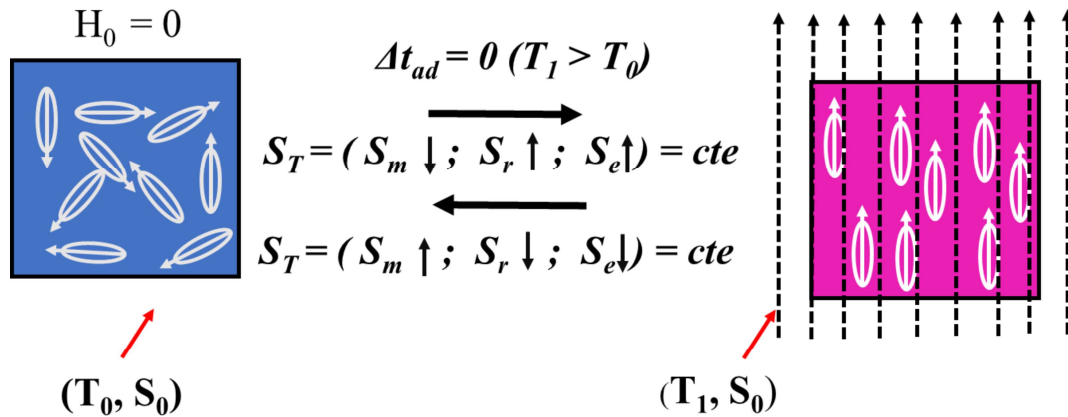


Figura 13. Disposição dos domínios magnéticos de uma amostra com ordenamento ferromagnético antes e depois da aplicação adiabática do campo magnético. Adaptado da referência ^[90].

Se a aplicação do campo magnético se dá de maneira isotérmica, a entropia total diminui devido a diminuição na contribuição magnética, uma vez que as entropias eletrônica e de rede não variam, devido a temperatura que é mantida constante. Este processo é esquematizado na Figura 14.

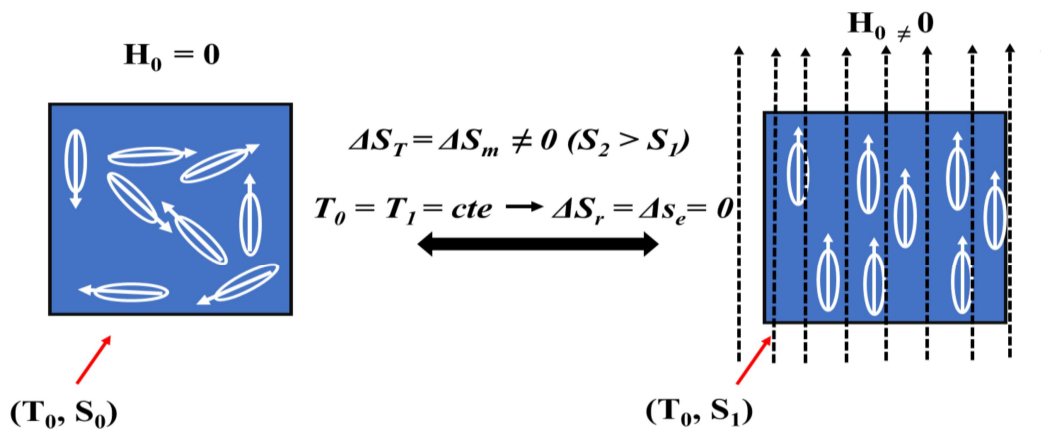


Figura 14. Disposição dos domínios magnéticos de uma amostra com ordenamento ferromagnético antes e depois da aplicação isotérmica do campo magnético. Adaptado da referência ^[90].

2.8.1 Termodinâmica do EMC

O efeito magneto calórico surge da aplicação conjunta da primeira e segunda lei da termodinâmica. Nesta perspectiva para determinar as grandezas que caracterizam o EMC é necessária uma descrição termodinâmica. Suponhamos que um material ferromagnético seja submetido ao 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:

$$dS(T, H, P) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} dp \quad (14)$$

Para um processo isotérmico e isobárico onde dT e dp são nulos, a equação acima pode ser reescrita como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH \quad (15)$$

A variação da entropia magnética (S) pode ser expressa em termos da magnetização (M) por meio da relação de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (16)$$

Substituindo a equação (16) na equação (15) e integrando-se em relação a H em um processo isobárico e isotérmico, no qual o campo magnético varia de H_1 a H_2 , resulta na seguinte expressão:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,p} = S_T(T, H_2, p) - S_T(T, H_1, p) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (17)$$

A equação (17) evidencia que a variação da entropia magnética é proporcional a derivada da magnetização em relação a temperatura a campo magnético constante, portanto, o EMC apresenta valores máximos para as temperaturas em torno de transições de fase magnéticas que é onde a magnetização do material mais varia. De forma semelhante podemos escrever uma relação para a variação de temperatura adiabática (ΔT_{ad}):

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H,p} = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (18)$$

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

O EMC pode ser determinado de maneira direta pela medida da variação da temperatura da amostra ΔT sob variação de campo ΔH ou ainda indiretamente a partir de medidas de magnetização e calor específico ^[95-97]. Para obtenção do EMC de forma indireta, é necessária a utilização de métodos numéricos, onde as integrais das Equações (18) e (19) são substituídas por somatórios. Para evitar erros de medida do efeito, é importante a utilização de dados experimentais de alta precisão. Pode-se calcular ΔS_M 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). Pecharsky e seus colaboradores (1999) ^[96] propuseram uma aproximação numérica obter os valores de ΔS_M a partir da Equação (19), na forma:

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T) &= \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \\ &= \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right) \end{aligned} \quad (19)$$

Na qual $\delta T = T_u - T_v$ é a variação de temperatura entre duas curvas de magnetização isotérmica consecutivas (mostrado na Figura 15) 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 T_u e T_v para cada campo magnético de 1 até n .

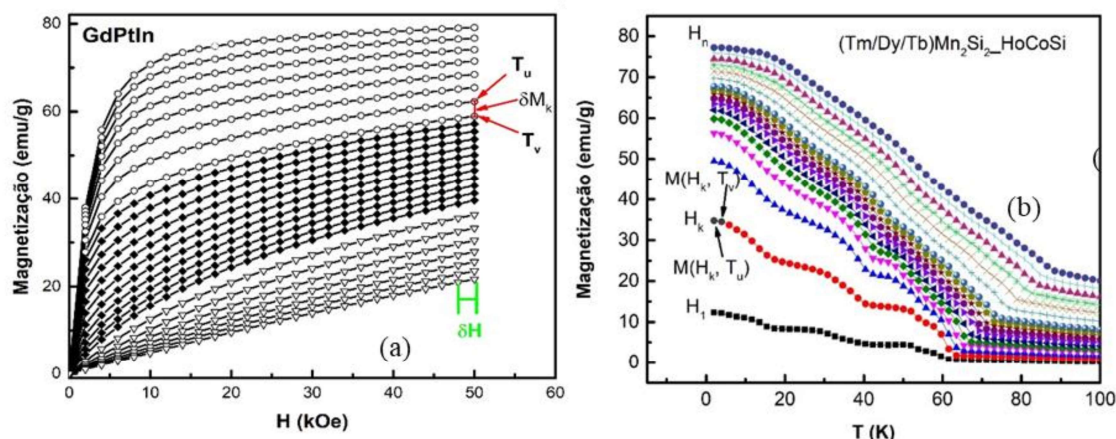


Figura 15. (a) Ilustração das curvas magnetização em função do campo magnético em temperatura constante. (b) Magnetização em função da temperatura em campo magnético constante. Fonte: Próprio autor.

A Equação (17) é apropriada 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 fases. Por outro lado, 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. Apesar disso, usualmente as grandezas como a magnetização, entropia e capacidade calorífica, não são realmente descontínuas experimentalmente, de modo que a transição exibe uma largura bem definida, e as relações de Maxwell podem ser usadas como uma aproximação para calcular o EMC.

2.9 Efeito Magnetocalórico Inverso

O efeito magnetocalórico inverso corresponde a situação na qual a entropia aumenta com o aumento do campo magnético. Consequentemente, no efeito magnetocalórico inverso, a temperatura do material em um processo adiabático diminui e a entropia em um processo isotérmico aumenta, à medida que aumentamos o campo magnético. Neste sentido, compostos com ordenamento antiferromagnético, podem apresentar efeito magnetocalórico inverso que também é uma característica interessante [98,99]. Como citado anteriormente o ordenamento antiferromagnético pode ser descrito como sendo um sistema formado por duas sub-redes interpenetrantes orientadas antiparalelas entre si. Na presença de um campo externo aplicado, somente uma das redes estará orientada na direção do campo enquanto a outra se opõe a este campo devido à natureza do ordenamento antiferromagnético. Neste sentido, à medida que se aumenta o

campo magnético externo, a sub-rede contrária a este campo sofre um torque nesta direção, sendo que a magnitude deste torque é proporcional ao campo aplicado. Este movimento induz desordem nos momentos magnéticos opostos ao campo e consequentemente leva o sistema para uma configuração de entropia maior que a observada na ausência de campo externo, caracterizando assim o EMC inverso.

É importante ressaltar que sistemas que apresentam EMC inverso também pode ser usado no processo de refrigeração por desmagnetização adiabática (em conjunto com materiais com EMC direto), aumentando assim a taxa de transferência de calor, e elevando a eficiência do ciclo de refrigeração magnética. ^[100]

2.10 Refrigeração Magnética

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 ^[101,102]. Em um ciclo de refrigeração convencional o fluido refrigerante entra no evaporador a baixa pressão, na forma de mistura de líquido vapor de duas fases (mas principalmente líquido), e retira energia do meio interno enquanto passa para o estado de vapor. O vapor entra no compressor onde é comprimido adiabaticamente e bombeado, tornando-se vapor superaquecido e deslocando-se para o condensador, que tem a função de liberar a energia retirada do ambiente. O fluido, ao liberar energia, passa do estado de vapor superaquecido para líquido (condensação) e finalmente entra no dispositivo de expansão, onde tem sua pressão reduzida, para novamente ingressar no evaporador e repetir-se assim o ciclo.

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 16 ilustra um ciclo simples de refrigeração magnética, no qual é observado os seguintes processos ^[97]:

1. Magnetização adiabática $T1 \rightarrow T2$: 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 $T2 \rightarrow T3$: 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 $T3 \rightarrow T4$: 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 $T4 \rightarrow T1$: 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.

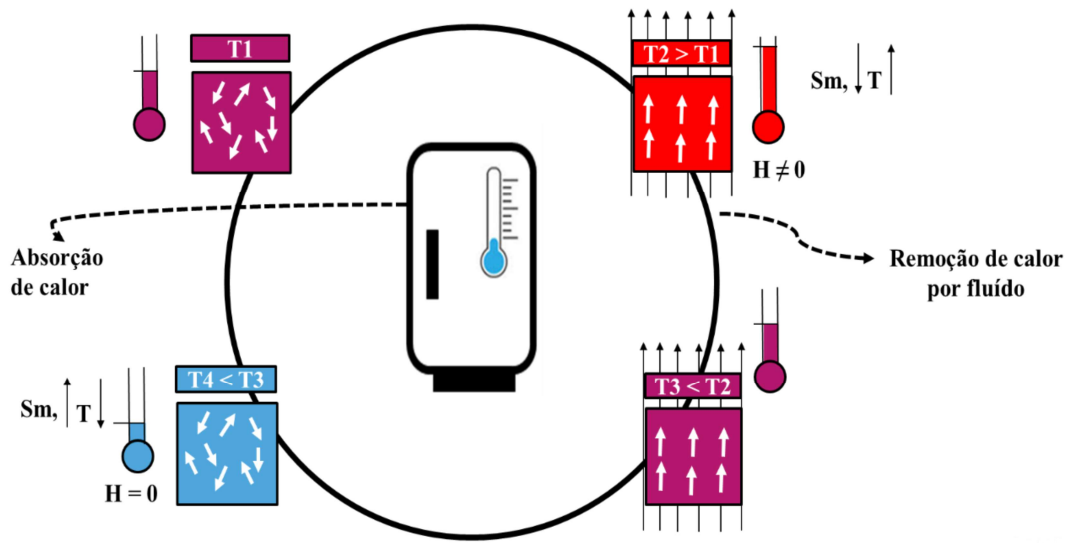


Figura 16. Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnético. Adaptado da referência [103].

Para analisar a utilização de um composto como material refrigerante, é necessário determinar a sua capacidade de refrigeração (q^s), que é dada por [92]:

$$q^s = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT \quad (20)$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas das fontes quente e fria, respectivamente. Assim a capacidade de refrigeração indica a quantidade de calor que pode ser transferido entre as fontes quente e fria em um ciclo de refrigeração ideal. Mais tarde foi postulado que a capacidade de refrigeração pode ser caracterizada através do produto da máxima variação de entropia ($\Delta S_M^{\text{máx}}$) pela largura a meia do pico que corresponde, (δT_{FWHM} , do *inglês full-width at half maximum*). Este parâmetro ficou definido como o poder de resfriamento relativo (RCP, do inglês *relative cooling power*) e é expresso numericamente por [92]:

$$\text{RCP}(S) = [\Delta S_M(T)_{\Delta H}]^{\text{máx}} \delta T_{\text{FWHM}} \quad (21)$$

Grandes valores de q^s ou RCP para uma mesma variação de campo magnético indicam que o composto intermetálico tem potencial para utilização como material magnetocalórico ^[96]. A Figura 17 mostra uma curva de ΔS_M para o composto HoCoSi indicando as grandezas usadas no cálculo do RCP.

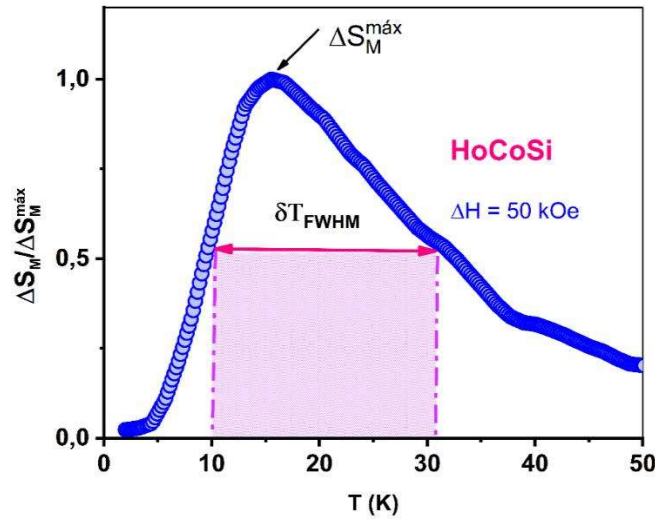


Figura 17. Curva de variação da entropia magnética (normalizada por $-\Delta S_M^{\text{máx}}$) em função da temperatura, para o composto HoCoSi em $\Delta H = 50$ kOe. A seta horizontal corresponde a largura $\delta T_{\text{FWHM}} = T_2 - T_1$ na meia altura do pico de $\Delta S_M^{\text{máx}}$. O valor máximo do pico corresponde a $-\Delta S_M^{\text{máx}}$, indicado pela seta vertical.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese da amostra

A amostra policristalina de DyMn_2Si_2 foi sintetizada por fusão, 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 calculadas as massas dos metais de alta pureza (>99.9%). Para compensar possíveis perdas dos constituintes por evaporação, foi adicionado 3% de excesso do manganês (Mn). As massas de cada elemento foram medidas conforme cálculos estequiométricos com uma balança analítica digital (de marca Shimadzu, modelo AUW220D), com precisão de 0.00001g, em seguida foram levadas a um forno a arco voltaico para serem fundidas.

No forno a arco voltaico, é possível produzir ligas com ponto de fusão de até 3000 K, na qual todo procedimento é efetuado em atmosfera controlada (gás argônio). O argônio serve tanto para gerar o plasma como para minimizar possíveis oxidações da amostra que possam ocorrer durante o processo de fusão. O sistema do forno a arco voltaico é mostrado na Figura 18, com seus componentes descritos a seguir:

- Cadinho de cobre com orifícios arredondados, onde são depositados os materiais a serem fundidos. Essa base encontra-se também fixada ao eletrodo móvel de tungstênio pelo o qual o arco é aberto para fusão dos elementos.
- Tampa de aço em formato circular, que permite o fechamento do sistema impedindo a passagem de ar. A câmara de fusão está acoplada a um sistema de vácuo e a uma linha gás argônio (de alta pureza) que servirá também para o processo de purificação de atmosfera descrito abaixo.
- Sistema de válvulas, que permite o bombeamento da câmara e adição do gás de argônio, que é usado para criar o arco voltaico (plasma, formado na ionização do argônio). Tanto a base de cobre do forno, quanto o eletrodo móvel são refrigerados com água.

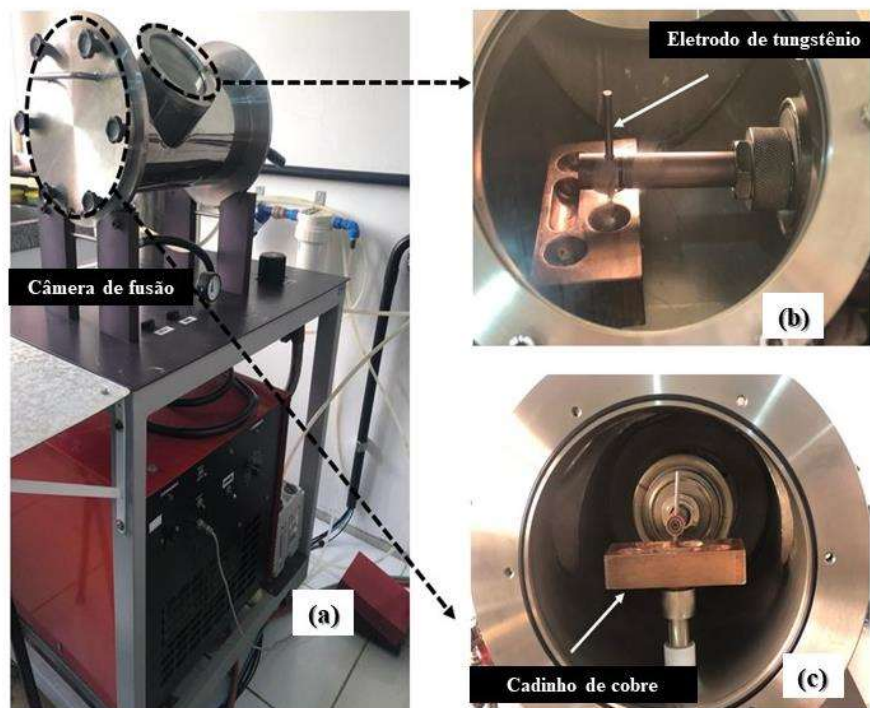


Figura 18. (a) Forno á arco voltaico utilizado na preparação das amostras, (b) compartimento onde as amostras são fundidas, (c) interior do forno, as setas indicam o cadinho de cobre e o eletrodo de tungstênio.

Os materiais foram inseridos no interior da câmara do forno, seguindo uma ordem em que o elemento de menor ponto de fusão é colocado na parte de baixo e acima deste o de maior ponto de fusão. Em seguida o forno é devidamente fechado, e é feito vácuo em seu interior, iniciando o processo de purificação de atmosfera, colocando e retirando o argônio. Após este procedimento foi realizado primeiramente a fusão do botão de titânio (com intuito de absorver eventuais moléculas de O_2 que possam subsistir após as lavagens), em seguida é realizada a fusão dos metais. As amostras são viradas e refundidas três vezes para garantir uma boa homogeneidade da liga.

Por fim a amostra é selada em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio, para realização do tratamento térmico. O tratamento térmico consiste no recozimento da liga em seu estado sólido para obtenção de condições ou propriedades desejadas, tais como melhorar seu manuseio, alterar suas microestruturas, aliviar eventuais tensões e estabilizar a fase formada. Para o tratamento térmico a amostra foi aquecida a uma temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo por 7 dias. Após este período a amostra foi retirada do forno e imediatamente submetidas a um processo de resfriamento rápido em água gelada (processo *Quenching*).

3.2 Moagem em alta energia

A moagem mecânica é um processo que visa a redução da escala de tamanho de uma amostra estequiométrica previamente sintetizada na forma bulk. A técnica consiste basicamente no processamento de materiais na forma de pó, juntamente com corpos de moagem, que podem ser esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos em um vaso de moagem, geralmente feito do mesmo material das esferas. Por vibração ou rotação as esferas chocam-se com as paredes do vaso resultando em uma prensagem do pó a cada impacto, e deste modo o pó é repetidamente levado a solda, fratura e ressolda num intenso processo cíclico de transferência de energia que possibilita a nanoestruturação dos materiais moídos [104].

Vários parâmetros influenciam o processo de moagem, e os mais importantes são: o tipo de moinho, a quantidade de pó na câmara de moagem, a velocidade de rotação do moinho, a temperatura e o tempo de duração do processo. Provavelmente, entre estes, o tempo de moagem é o mais importante. A redução substancial no tamanho das partículas geralmente ocorre com o tempo de moagem e geralmente assume a forma de decaimento exponencial [105-107].

Para o processo de moagem as amostras são pulverizadas em almofariz de ágata, o pó resultante é colocado dentro de painéis de aço temperado juntamente com esferas de aço (Figura 19 (a)). Foi realizado um vácuo prévio com subsequente adição de gás argônio, para evitar possíveis oxidação durante a moagem, este processo foi feito três vezes por períodos de cinco minutos. Por fim, as painéis foram vedadas e levadas ao moinho.

A moagem foi realizada utilizando um moinho planetário de alta energia, da marca Fritsch Pulverisette 5 (Figura 19 (b)). Os tempos de moagem foram definidos em: 2, 4, 8, 16 e 32 horas, onde foram retiradas amostras com a finalidade de acompanhar o processo de redução do tamanho das partículas. A cada 2 horas de moagem foram feitas descompactações, com intuito de melhorar a eficiência do processo. As condições para a obtenção das nanopartículas no moinho foram: relação de massa das esferas por massa de pó 12:1 e velocidade de rotação de 200 rpm.



Figura 19. (a) Painéis com as esferas de aço utilizadas para a moagem das amostras. (b) Moinho Planetário.

Com intuito de analisar a influência do tratamento térmico nas amostras moídas, elas foram divididas em dois grupos: com tratamento térmico (CTT) e sem tratamento térmico (STT). O tratamento térmico, foi realizado a fim de reduzir as tensões decorrentes da moagem. Nesta etapa, cada amostra referente ao tempo de moagem foi selada em uma ampola de quartzo em cujo interior também é mantido sob atmosfera de Argônio. As ampolas foram submetidas a tratamento térmico (em forno mufla) e posteriormente resfriadas até a temperatura ambiente por choque térmico em água gelada. As amostras coletadas foram armazenadas sob atmosfera controlada para evitar possíveis reações com O_2 . A Tabela 2 detalha a temperatura e o tempo de tratamento térmico para cada tempo de moagem.

Tabela 2. Tempo e temperatura de tratamento térmico das amostras submetidas a diferentes tempos de moagem.

Moagem (horas)	Temperatura de tratamento térmico (°C)	Tempo de tratamento térmico (horas)
2	500	15
4	500	15
8	500	15
16	500	12
32	500	10

3.3 Caracterização por Difração de Raios X

Com a finalidade de se verificar a estrutura cristalina das amostras obtidas foram realizadas medidas de difração de raios X. Quando feixes de raios X incidem sobre um arranjo periódico de átomos em um determinado ângulo, a interação dos raios dos feixes resultará em raios espalhados, se as distâncias interatômicas forem da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X, o fenômeno de interferência construtiva poderá observado, caso os raios espalhados apresentem a mesma fase ^[108]. Para exemplificar essa condição para um arranjo de átomos paralelos, com o feixe formando um ângulo θ em relação aos planos. Se a distância entre os planos consecutivos é d , a diferença entre as distâncias percorridas por raios espalhados por planos consecutivos será $2d\sin\theta$ como mostrado na Figura 20.

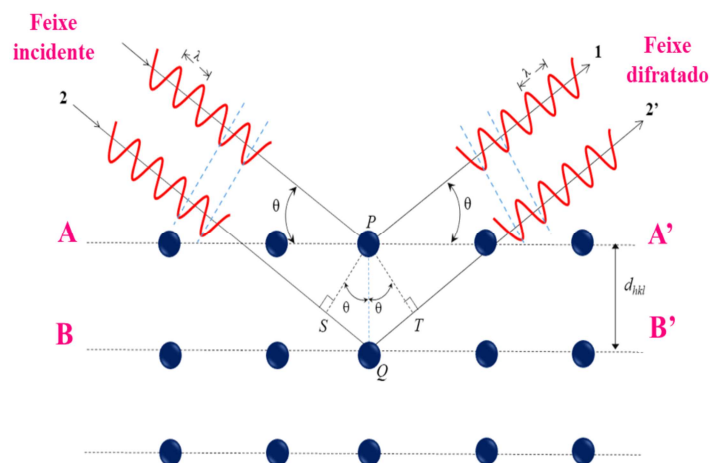


Figura 20. Difração de Raios X por um cristal, onde θ é o ângulo do raio incidente com a superfície, d é a distância entre dois planos paralelos e λ é o comprimento de onda. Fonte: Adaptado da referência ^[109].

Para que a interferência entre dois raios seja construtiva, é necessário que essa diferença de caminhos percorridos seja um múltiplo inteiro de seu comprimento de onda, $n\lambda$, onde n é um inteiro. Assim, a condição de planos paralelos espaçados por d é:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (22)$$

Em materiais cristalinos onde os átomos estão organizados em redes periódicas de longas distâncias, pode haver diversas famílias de planos paralelos que satisfazem a equação acima, também conhecida como Lei de Bragg ^[110].

Para realização das medidas da amostra bulk esta foi pulverizada em almofariz de ágata com pistilo e em seguida colocada em uma 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 , no intervalo de 20° a 80° . O equipamento utilizado foi o Empyrean, com passo de $0,013^\circ$ usando o detector PIXcel^{3D}. Ambas as medidas foram realizadas na geometria Bragg-Brentano empregando radiação Cu $k\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm). Os parâmetros de rede e posições atômicas foram obtidos por meio do método de Rietveld. As demais amostras submetidas a moagem foram medidas na forma como estas se apresentavam após o processo de moagem.

3.4 Método de Rietveld

Para a obtenção de informações estruturais confiáveis, fez-se o refinamento da estrutura cristalina pelo Método de Rietveld, utilizando o programa GSAS ^[111]. O método de Rietveld é uma técnica bastante usada para a análise quantitativa de fases, a ideia básica é ajustar o modelo teórico a um conjunto de dados experimentais através do controle de parâmetros, utilizando o método dos mínimos quadrados para ajustar o padrão de difração calculado ao padrão de difração medido ^[112], este ajuste é também chamado de refinamento de estrutura.

Um refinamento é satisfatório quando os parâmetros não variam mais e a função minimização atingiu o valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, e que fornecem um subsídio ao usuário para tomar decisões sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento. Esses índices são o perfil ponderado (R_{wp}), “goodness of fit” (S), o resíduo dos mínimos quadrados (R_p) e o fator estatisticamente esperado (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 ($S = R_{wp}/R_{exp}$), refinamentos perfeitos apresentam S igual a 1,0, apesar disso, valores abaixo de 5,0 são aceitáveis caracterizando refinamentos otimizados ^[112-114].

O programa GSAS apresenta grande versatilidade tanto para dados com difração de raios X como difração de nêutrons, sendo amplamente difundido na comunidade científica internacional e com constante atualização ^[115]. Para a amostra de $DyMn_2Si_2$, foram refinados os seguintes parâmetros: parâmetros de rede (a , b e c), posições atômicas (x , y e z), parâmetros da largura à meia altura (GU , GV e GW), deslocamento das amostras (Shift), coeficientes de Lorentz (L_x e L_y) e assimetria dos picos de difração (S/L e H/L), de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base nesses parâmetros, se aproximasse da melhor maneira possível do difratograma observado.

A partir dos dados obtidos pelo programa GSAS foi possível calcular o tamanho de cristalito por meio da Equação de Scherrer (equação 23) ^[116]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (23)$$

Nesta equação, D representa o tamanho do cristalito, K é uma constante cujo valor depende da forma da partícula (sendo igual a 0,9 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$, valor referente à radiação característica principal emitida pelo cobre), θ é a metade do ângulo de difração ou ângulo de Bragg e β é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia-altura do pico de difração correspondente em radianos, obtida a partir do Método de Rietveld.

A microdeformação são defeitos (variações) nos parâmetros de rede, considerando, por sua vez, que as microdeformações são isotrópicas, podemos calcular seu percentual pela equação (24).^[111]

$$S = 100\% \frac{\pi}{18000} LY. \quad (24)$$

Na qual o alargamento do perfil da espécie devido aos efeitos das microdeformações é representado por uma curva Lorentziana (LY).

3.5 Medidas magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas em colaboração com o instituto de física Gleb Wataghin (IFGW), na universidade estadual de campinas (UNICAMP). Para a caracterização magnética das amostras utilizou-se o magnetômetro comercial da PPMS (*Physical Properties Measurement System*) seguindo protocolos adequados de medida. Foram extraídas medidas de magnetização em função da temperatura, em intervalos de 2 a 300K, e em função de campos magnéticos que atingiram um valor máximo de 50 kOe.

Para a realização das medidas, o material é acoplado em um suporte não magnético, o qual é fixado a extremidade inferior de uma vareta. Esta, por sua vez, é inserida ao sistema de transporte do magnetômetro de forma a permitir o movimento vertical de todo o conjunto. No PPMS o sinal é detectado por um conjunto de bobinas coletoras (*pickup coils*) O limite de detecção do equipamento é de até 2×10^{-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. A movimentação induz pequenas correntes nas bobinas coletoras, com as quais o sistema determina a magnetização.

Para este trabalho, foram realizadas medidas de magnetização por temperatura (curvas isocampo - $M \times T$) e magnetização por campo aplicado (curvas isotermas - $M \times H$). As curvas isocampo são essenciais para investigar as transições magnéticas de cada amostra e permitem uma análise quantitativa ao evidenciar mudanças no comportamento da magnetização da amostra devido a moagem mecânica.

4. RESULTADOS

4.1 Difração de raios X

Posteriormente ao processo de preparação da liga DyMn_2Si_2 foram realizadas medidas de difração de raios X em temperatura ambiente, a fim de se obter informações estruturais. Para o refinamento das amostras foi utilizada como dados de entrada a estrutura tetragonal do tipo ThCr_2Si_2 com grupo espacial $I4/mmm$ número 139 ^[34]. Nesta estrutura os átomos de Dy ocupam o sítio 2a posição $(0, 0, 0)$, enquanto o Mn está localizado no sítio 4d $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ e os átomos de Si no sítio 4e $(0, 0, Z)$. A Figura 21 ilustra a unidade estrutural básica dos compostos em estudo, na célula unitária, os átomos Dy, Si e Mn estão dispostos em forma de camadas separadas com sequência de planos atômicos Dy-Si-Mn-Si-Dy ao longo do eixo c ^[33].

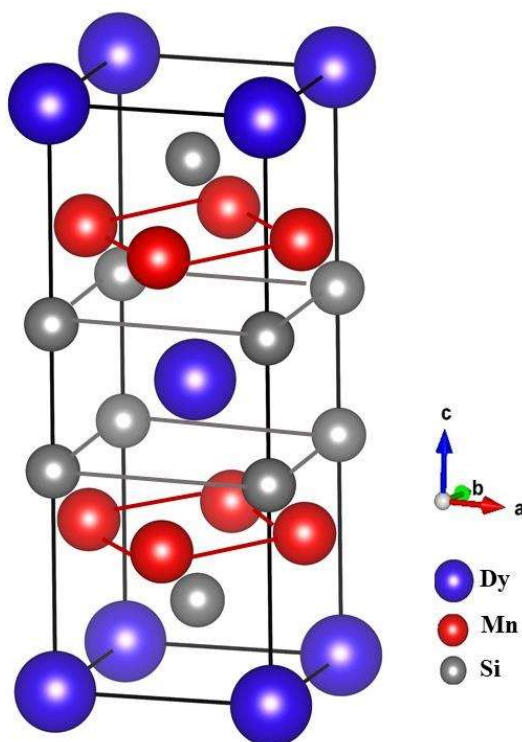


Figura 21. Célula unitária do composto DyMn_2Si_2 , com estrutura tetragonal $I4/mmm$.

A Figura 22 mostra o padrão de difração obtido para o DyMn_2Si_2 na forma bulk, ou seja, sem a moagem mecânica (também chamada de $0\ h$), após fusão e tratamento térmico. Os círculos abertos são os pontos experimentais (I_{Obs}), a linha vermelha é a simulação do espectro pelo método de Rietveld (I_{Cal}), e em azul é apontado à diferença

entre o difratograma experimental e calculado. Os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld são $a = b = 3,917(2) \text{ \AA}$ e $c = 10,441(8) \text{ \AA}$, mostram boa concordância com a literatura [33] [35] [36]. Nos difratogramas foram identificados picos característicos e bem definidos evidenciando a formação da fase cristalina e o alto grau de cristalinidade da amostra. Contudo, o Dy apresentou pequenas porções de fases extras, evidenciadas por picos de baixa intensidade não simulados na faixa de $2\theta = 20 - 45^\circ$. Os índices de confiabilidade do refinamento Rietveld são $R_{wp} = 12,56\%$, $R_p = 9,45\%$ e o $S = 1,67$ estão dentro da faixa aceitável para este tipo de ajuste.

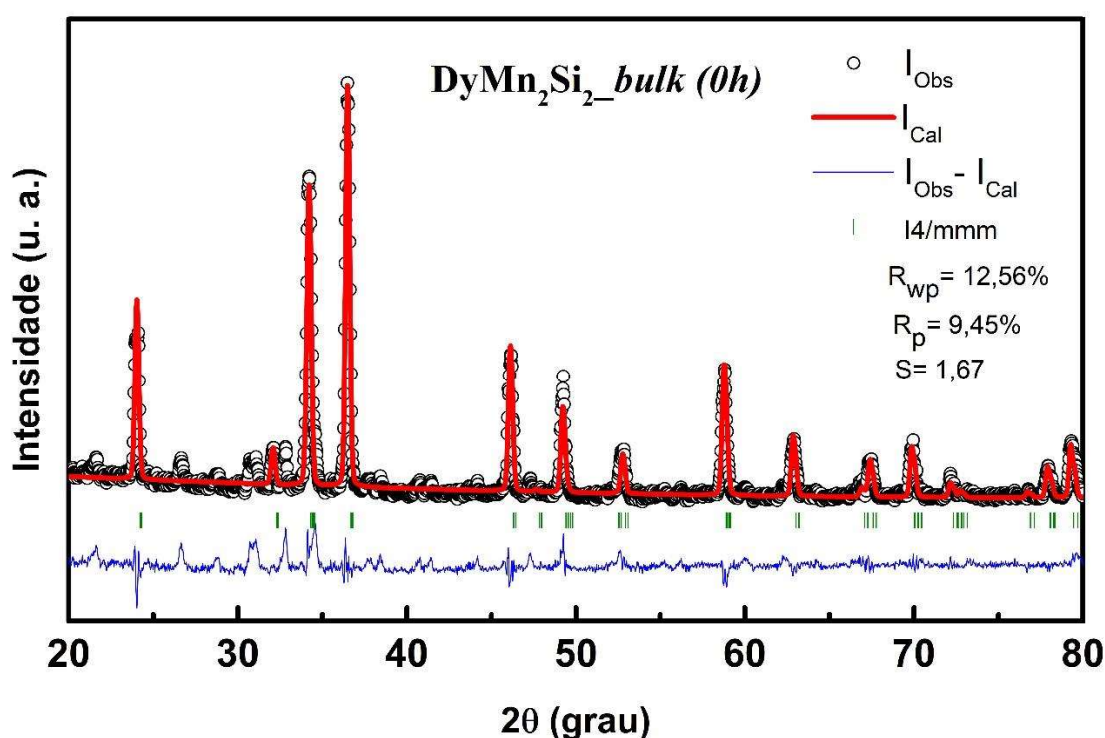


Figura 22. Difratograma de raios X obtidos para a amostra DyMn_2Si_2 . Os dados experimentais são indicados por círculos fechados, a linha vermelha representa o espectro calculado usando o método de Rietveld e a diferença do espectro calculado e observado é mostrado na curva azul.

As Figuras 23 e 24 exibem os difratogramas para as amostras de DyMn_2Si_2 submetidas a 2, 4, 8 e 16 e 32 horas de moagem. O padrão 0h foi considerado como referência. As medidas foram realizadas nos protocolos sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico (CTT) pós-moagem. A análise dos espectros evidencia a redução das intensidades e aumento da largura dos picos para os dois grupos com o aumento do tempo de moagem. A redução da intensidade dos picos pelo o processo de moagem induz

o alargamento gradual com o decorrer do tempo de moagem. Isso ocorre devido a vários fatores, como a tensão induzida nas partículas e aumento os números de defeitos cristalinos. O detalhe das Figuras 23 e 24 mostram os dois picos principais correspondentes aos planos (004) e (112). Aqui as intensidades foram normalizadas para melhor visualização. O aumento significativo da largura dos picos com o aumento do tempo de moagem pode ser um indicativo de redução do tamanho do cristalito ou devido ao processo de amorfização. As amostras STT e CTT moídas por 32 horas exibem possivelmente indícios de amorfização, formada devido à alta intensidade da moagem. É importante ressaltar que a distinção entre o material na forma amorfa e nanocristalina é dificultada, pois em ambos os efeitos ocorre redução de intensidade e o alargamento dos picos de difração. Ou seja, tanto o processo de amorfização como a redução de partícula reduzem drasticamente a intensidade e alarga os picos de difração.

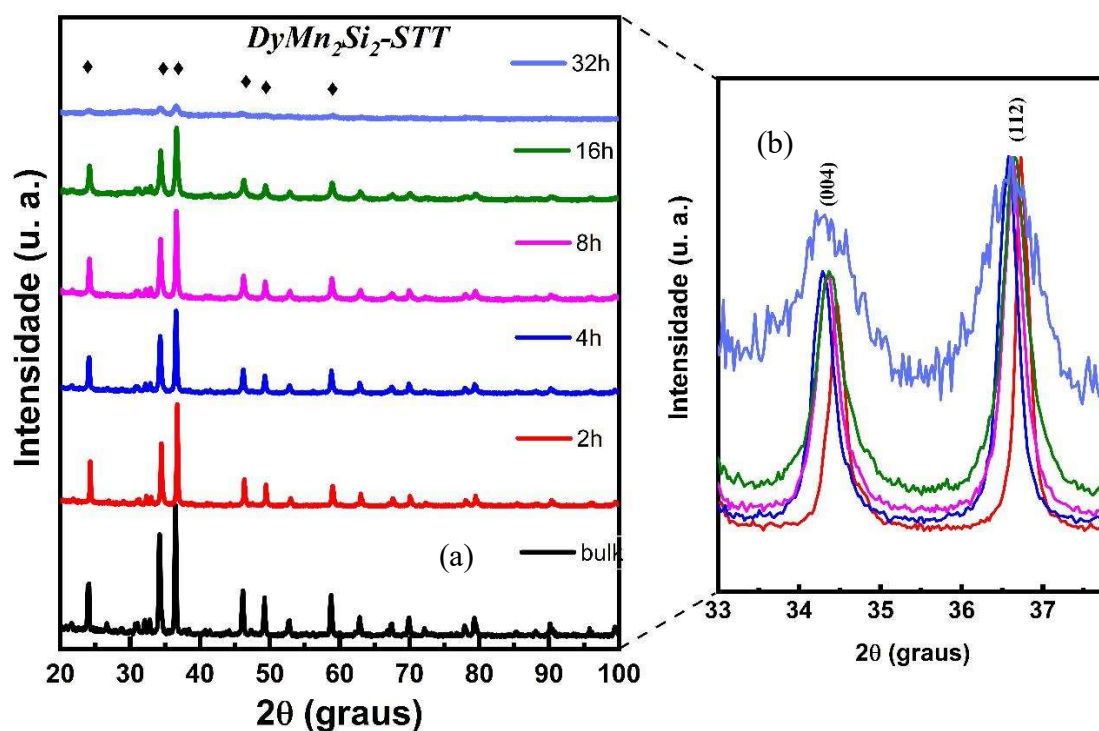


Figura 23. (a) Difrátogramas de raios X das amostras de DyMn_2Si_2 STT submetidas a diferentes tempos de moagem. (b) Detalhe da evolução dos picos de reflexão corresponde aos planos (004) e (112) (intensidade normalizada) com o aumento do tempo de moagem.

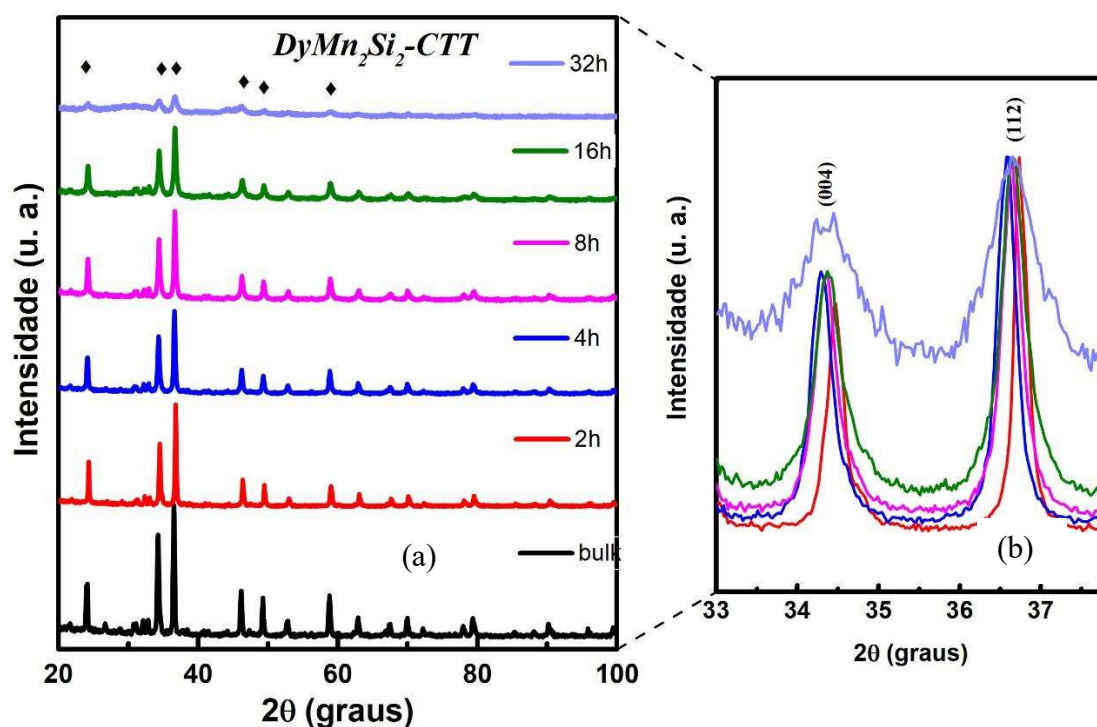


Figura 24. (a) Difratoformas de raios X das amostras de DyMn_2Si_2 CTT submetidas a diferentes tempos de moagem. Detalhe da evolução dos picos de reflexão corresponde aos planos (004) e (112) com o aumento do tempo de moagem (b). A intensidade foi normalizada para melhor visualização.

A comparação entre os difratogramas dos pós com e sem tratamento para as amostras de 4, 16 e 32 horas de moagem são mostrados na Figura 25 (a)-(c) (intensidade normalizada). As amostras moídas por 4, 16 e 32 horas foram tratadas a 500 °C por 15 horas, 12 e 10 horas, respectivamente. Conforme podem ser observadas as curvas das amostras STT e CTT apresentam pequenas diferenças que, são mais perceptíveis nas amostras submetidas à moagem por 16 e 32 horas, sendo que os pós sem tratamento térmico apresentam os picos de difração mais amplos e irregulares sugerindo possíveis diferenças no tamanho de cristalito e na microdeformação das amostras após o tratamento térmico. Por meio da função matemática pseudo-Voight foi realizado o ajuste dos picos de difração correspondente ao plano (112) o que possibilitou a obtenção da largura à meia altura do pico de difração (FWHM). A Figura 25 (d) mostra claramente que, o aumento do tempo de moagem mecânica promove o aumento significativo dos valores de FWHM, tal comportamento é observado tanto para as amostras STT e CTT.

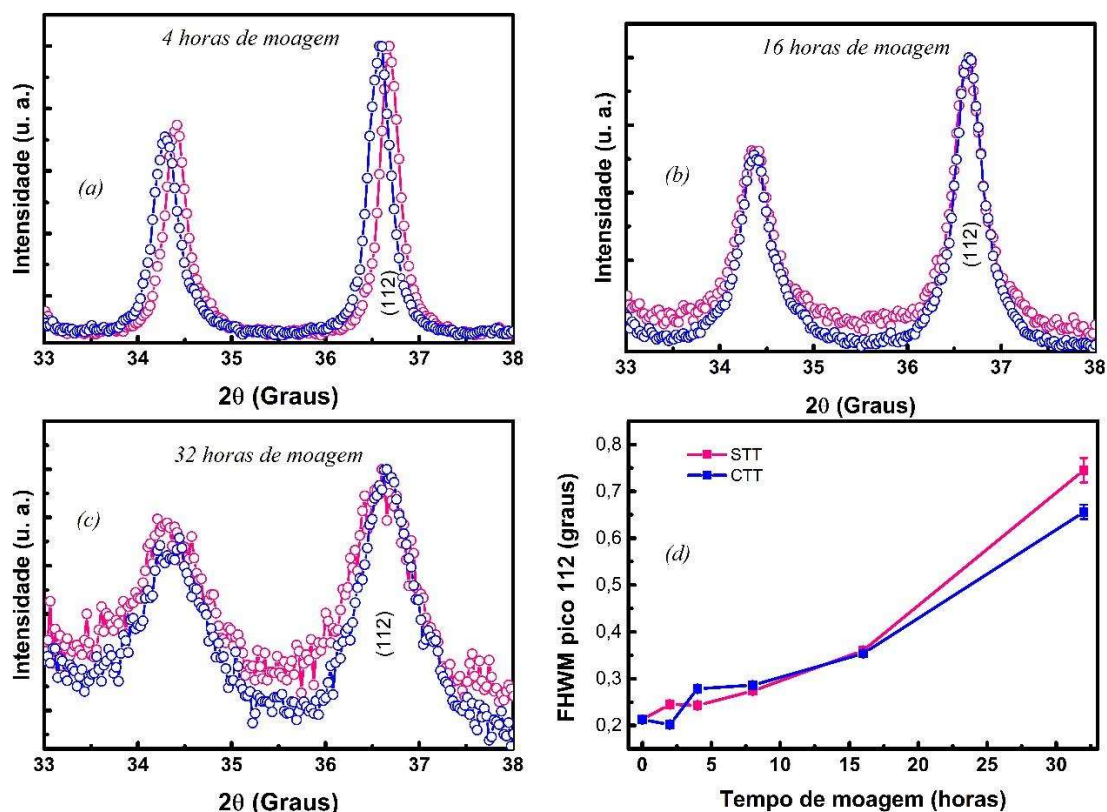


Figura 25. (a)-(c) Padrões de difração de raios X das amostras moídas por 4, 16 e 32 horas, tratados termicamente (círculo azul) e sem tratamento térmico (círculo rosa). (d) Largura a meia altura FWHM do pico do plano (112).

As possíveis deformações e redução no tamanho da partícula, ocasionados por colisões durante o processo de moagem, também pode influenciar na disposição atômica interna, ocasionando desordens advindas da geração de antisítios e vacâncias [117]. A questão da redução do tamanho dos grãos, simultaneamente com a inserção de defeitos na estrutura cristalina, após a moagem, fica mais clara, quando analisamos os difratogramas de raios X para os diferentes tempos de moagem. Portanto foi realizado o refinamento pelo o método de Rietveld das amostras moídas STT e CTT (Figura 26 e 27 respectivamente). As análises confirmam que não houve formação de outras fases cristalográficas secundárias indesejadas, oriundas o processo de moagem ou do tratamento térmico, também não foi observado evidência de contaminação e oxidação das amostras com o processo de moagem. Em outra perspectiva, é possível observar pequenas mudanças nas posições dos picos e em suas larguras. As Figuras 26 e 27 mostram as análises dos difratogramas usando o refinamento Rietveld. Como mencionado anteriormente, as amostras moídas apresentam comportamento similar ao observado no DyMn_2Si_2 bulk, contudo a partir 16 horas observa-se alteração da linha de base, sendo

mais perceptível na amostra moída por 32 horas. A alteração da linha de base pode estar relacionada com o aumento da desordem atômica que leva a amorfização como também a redução de cristalinidade.

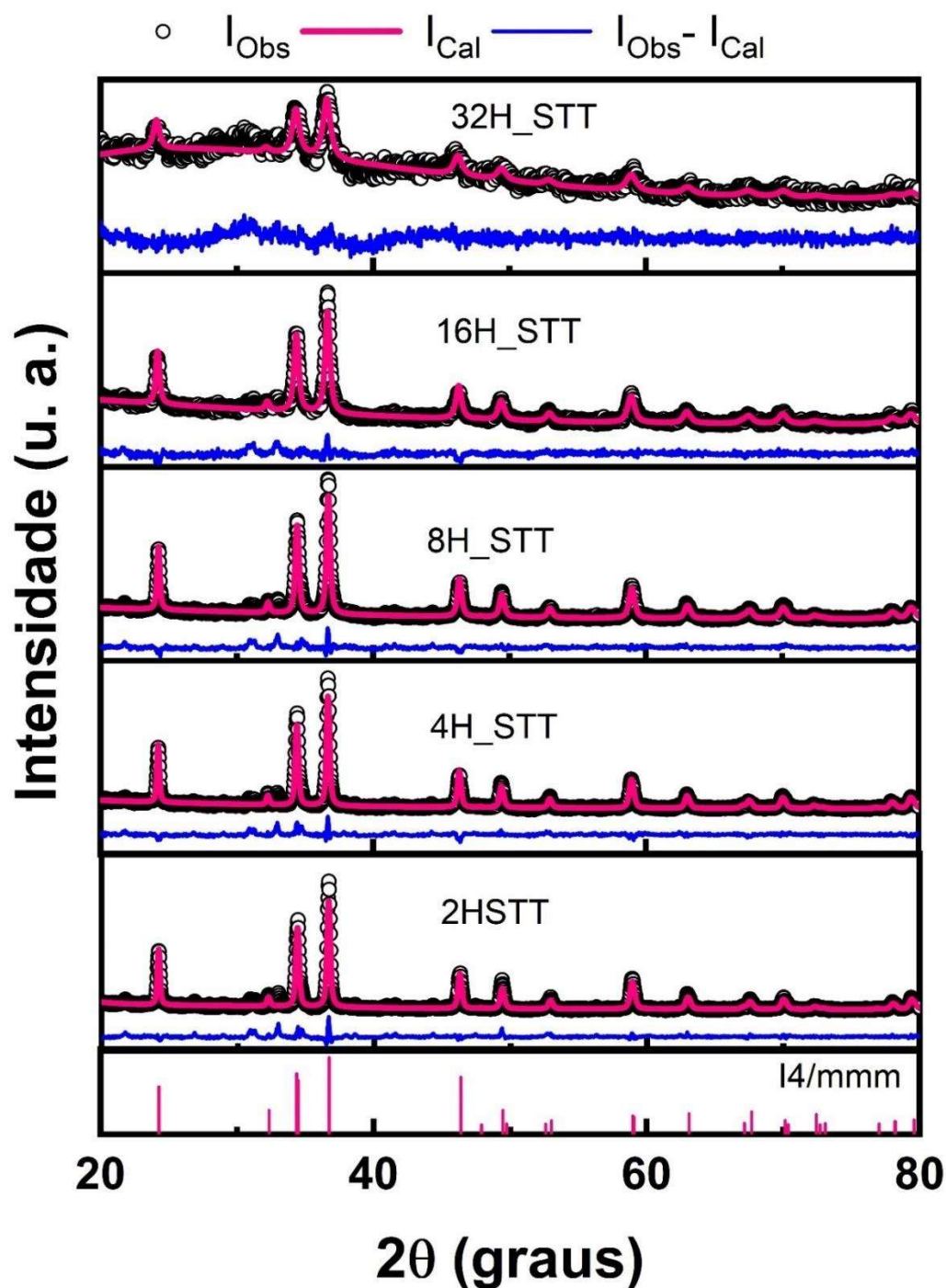


Figura 26. Padrões de difração de raios X das amostras de DyMn_2Si_2 submetidas a diferentes tempos de moagem STT. I_{Obs} são as intensidades experimentais (círculos abertos); I_{Cal} são as intensidades teóricas calculadas (linha rosa continua), em azul temos a diferença $I_{\text{Obs}} - I_{\text{Cal}}$. Posição dos picos de Bragg da fase $I4/mmm$ (barra rosa).

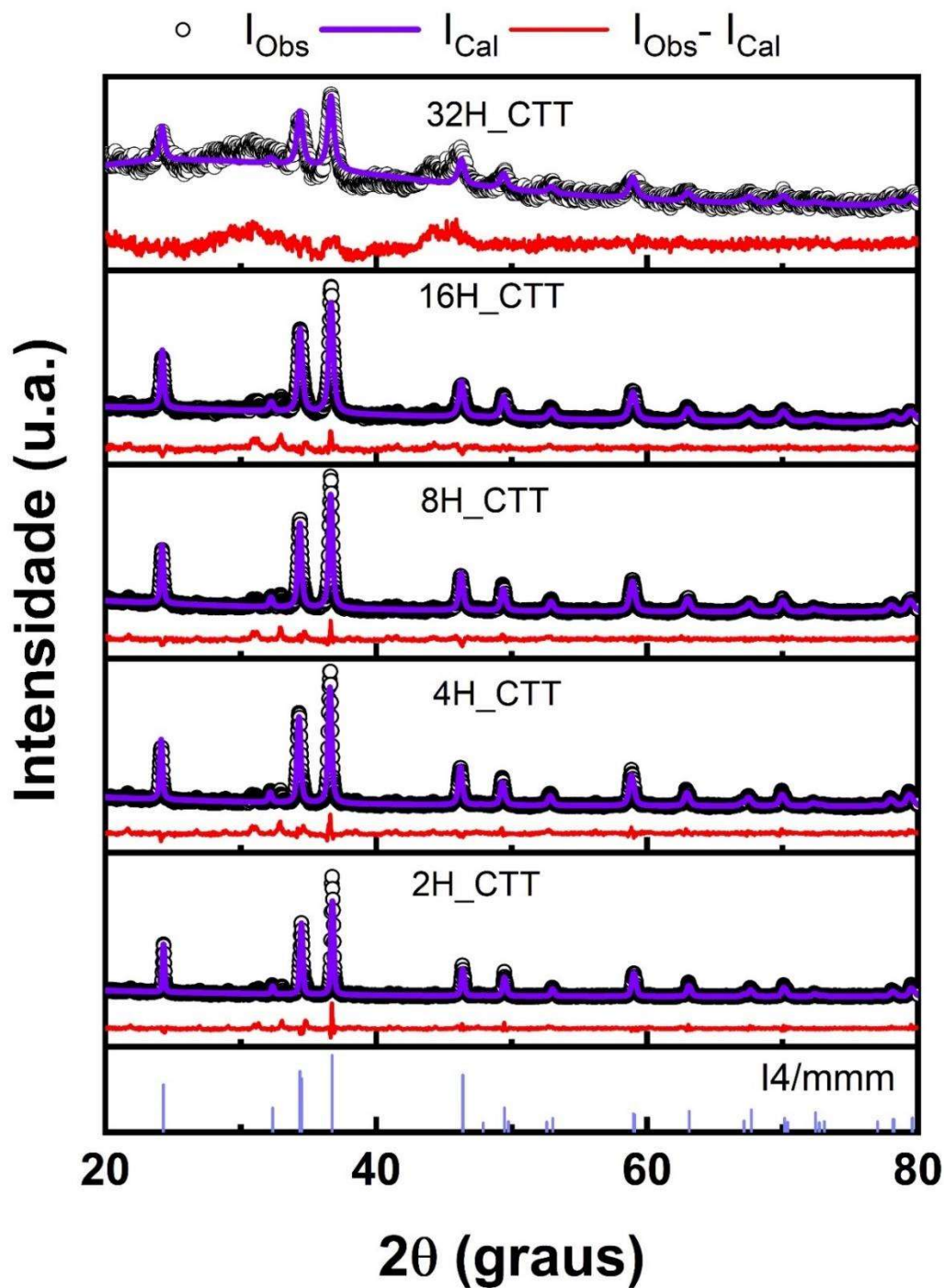


Figura 27. Padrões de difração de raios X das amostras de DyMn_2Si_2 submetidas a diferentes tempos de moagem com tratamento térmico. I_{Obs} são as intensidades experimentais (círculos abertos); I_{Cal} são as intensidades teóricas calculadas (linha azul contínua), em vermelho temos a diferença $I_{\text{Obs}} - I_{\text{Cal}}$. Posição dos picos de Bragg da fase $I4/mmm$ (barra azul).

As Tabelas 3 e 4 exibem os parâmetros de rede e os índices de confiança para as amostras em estudo. Observa-se que os parâmetros de rede não são significativamente

alterados com a moagem mecânica por até 32 horas. Os ajustes se mostraram satisfatórios, uma vez que os índices de confiança estão adequados, indicando que os parâmetros físicos obtidos a partir deste refinamento são coerentes.

Tabela 3. Parâmetros de rede e índices de confiabilidade para o DyMn₂Si₂ submetido a diferentes tempos de moagem sem tratamento térmico (STT).

Sem tratamento térmico (STT)						
<i>Tempo de moagem</i>	<i>Volume (Å³)</i>	<i>Parâmetro de rede a (Å)</i>	<i>Parâmetro de rede c (Å)</i>	<i>R_p (%)</i>	<i>R_{wp} (%)</i>	<i>S</i>
Bulk	160,18(2)	3,917(2)	10,441(8)	9,45	12,56	1,67
2 horas	160,25(1)	3,917(1)	10,442(6)	7,62	10,43	1,67
4 horas	160,40(2)	3,918(2)	10,445(7)	9,35	7,06	1,37
8 horas	160,40(3)	3,918(2)	10,447(3)	6,26	8,42	1,28
16 horas	160,37(5)	3,918(5)	10,443(1)	5,74	7,36	1,03
32 horas	159,63(2)	3,914(2)	10,415(7)	4,89	6,17	1,00

Tabela 4. Parâmetros de rede, volume da célula unitária e índices de confiabilidade para o DyMn₂Si₂ submetido a diferentes tempos de moagem com tratamento térmico (CTT).

Com tratamento térmico (CTT)						
<i>Tempo de moagem</i>	<i>Volume (Å³)</i>	<i>Parâmetro de rede a (Å)</i>	<i>Parâmetro de rede c (Å)</i>	<i>R_p (%)</i>	<i>R_{wp} (%)</i>	<i>S</i>
Bulk	160,18(2)	3,917(2)	10,44(8)	9,45	12,56	1,67
2 horas	160,30(2)	3,917(2)	10,444(6)	7,09	9,50	1,41
4 horas	160,35(3)	3,918(2)	10,443(8)	6,83	9,48	1,40
8 horas	160,40(3)	3,918(2)	10,446(6)	5,46	7,48	1,32
16 horas	160,20(4)	3,917(3)	10,440(1)	5,51	7,29	1,34
32 horas	160,11(2)	3,916(2)	10,439(7)	5,60	7,20	1,39

A Figura 28 mostra o comportamento da razão c/a, também chamada de fator de tetragonalidade, em função do tempo de moagem, observa-se que a moagem mecânica não provocou distorções significativas na rede tetragonal do DyMn₂Si₂, sendo que os valores de c/a se mantem aproximadamente constante, observou-se apenas uma pequena

redução em c/a na amostra de 32h sem tratamento térmico, que desaparece após o tratamento. Além disso, os valores de c/a estão próximos ao valor teórico igual a 2,66 [34].

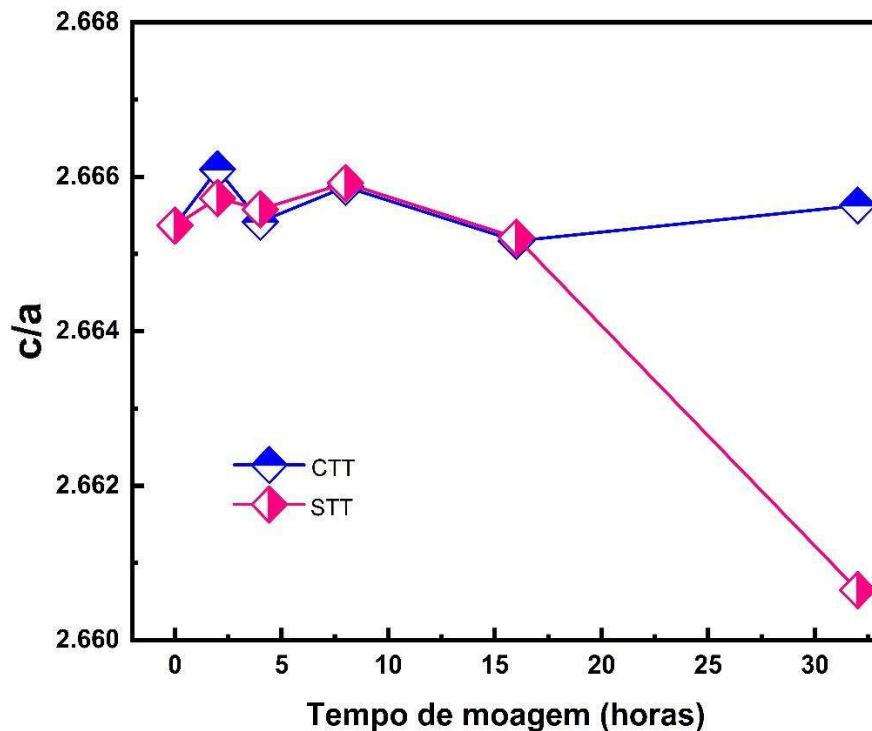


Figura 28. Variação da constante de tetragonalidade (c/a) das amostras STT e CTT em função do tempo de moagem.

Os padrões de difração mostrados nas Figuras 26 e 27 revelam que a estrutura perde seu grau de cristalinidade a medida em que se aumenta o tempo de moagem. Isso pode ser observado na redução das intensidades dos picos e, pelo gradual aumento em área da linha de base. A presença do halo amorfo, centrado aproximadamente em $2\theta \approx 30$ graus é claramente visível nas amostras submetidas a 32 horas de moagem com e sem tratamento térmico, indicando uma possível redução de ordenamento estrutural a longo-alcance. Estes padrões de difração foram utilizados para estimar o percentual de cristalinidade das amostras, usando a equação [118]:

$$\text{Cristalinidade relativa (\%)} = \frac{A_c}{A_t} \cdot 100 \quad (25)$$

Ac se refere área correspondente a fração cristalina, enquanto At se refere a área total integrada (fração cristalina e fração amorfa). A Figura 29 exibe o percentual de fase cristalina das amostras calculado a partir da equação (25). Observa-se que a moagem mecânica provoca uma significativa redução na cristalinidade relativa do sistema em estudo, induzindo amorfização na amostra. A cristalinidade cai para aproximadamente 49 % quando a amostra é submetida a 32 horas de moagem, porém com o tratamento térmico observa-se uma leve recuperação da fração cristalina do material aumentando para 53% de cristalinidade.

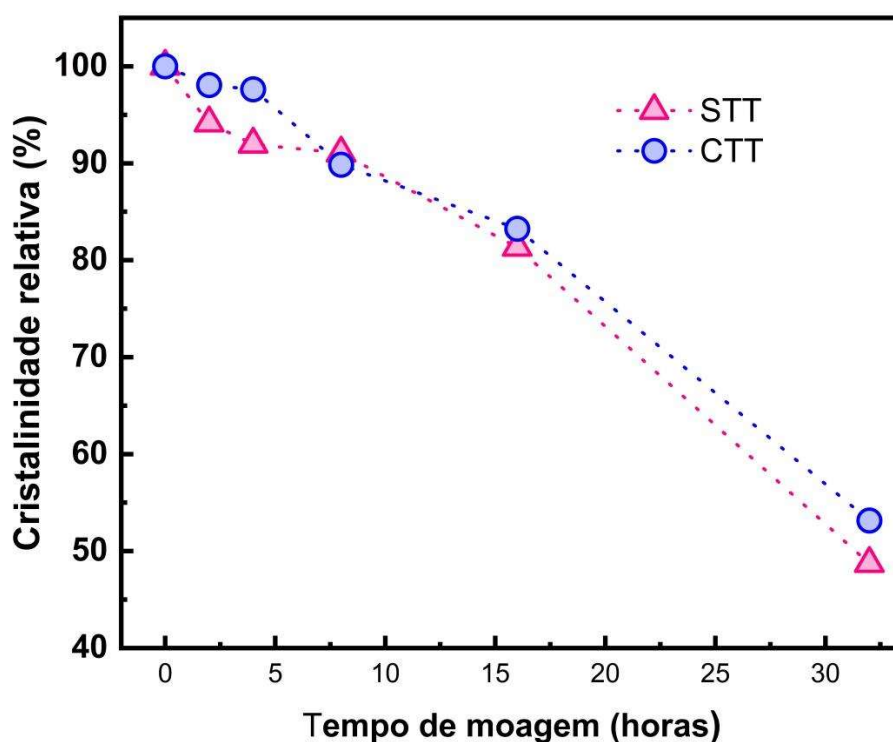


Figura 29. Cristalinidade relativa da amostra de DyMn_2Si_2 em função do tempo de moagem.

O tamanho médio do cristalito da amostra DyMn_2Si_2 submetida a diversos tempos de moagem foi determinado a partir dos padrões de difração de raios X. Para o cálculo foram utilizadas as larguras dos picos de difração dos planos (004) e (112) e a equação de Scherrer (equação 23). É importante mencionar que o tamanho de cristalito é uma medida diferente do tamanho da partícula, o primeiro estima o tamanho de domínio que contém uma estrutura cristalina mais ou menos perfeita, enquanto o segundo é a dimensão física dos grãos do material separáveis individualmente ^[119]. A Figura 30 exibe o tamanho médio do cristalito em função do tempo de moagem. Observa-se uma redução

significativa no tamanho médio de cristalito de 38,83 nm (bulk) para 6,33 nm (STT) e 12,64 nm (CTT) em 32 horas de moagem, isso equivale a uma variação de 83% para a amostra não tratada e 67% para a amostra com tratamento térmico. Não se observa grandes variações no tamanho de cristalito.

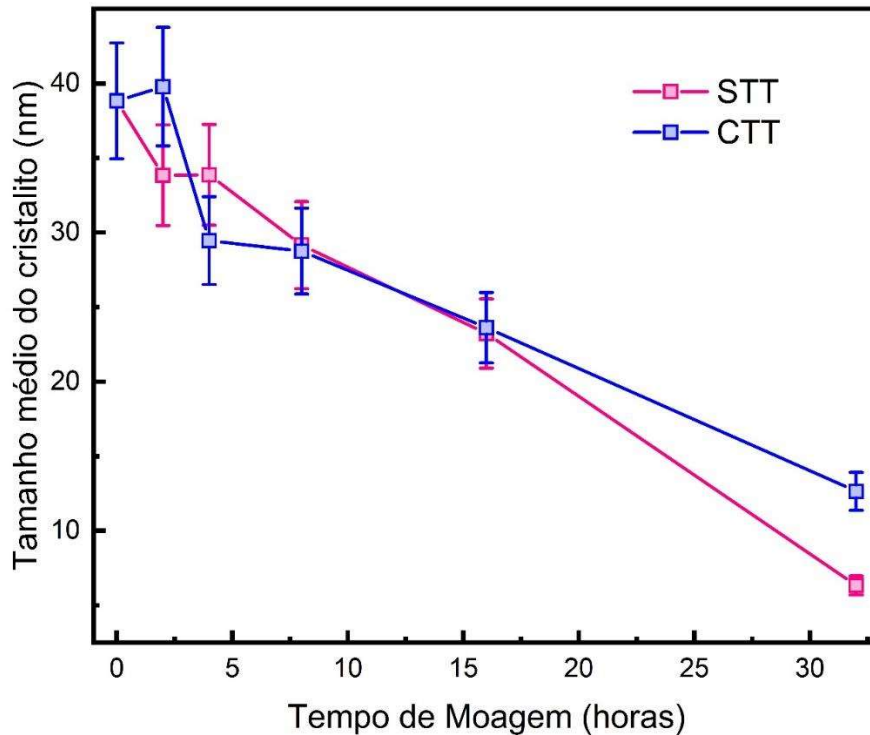


Figura 30. Tamanho do cristalito das amostras de DyMn_2Si_2 com tratamento térmico (CTT) e sem tratamento térmico (STT) em função do tempo de moagem.

Outra importante análise a ser feita é com relação às deformações geradas na estrutura cristalina do material submetido ao processo de moagem. Na Figura 31 é apresentado o gráfico da microdeformação da rede cristalina em função do tempo de moagem calculada por meio da equação 24. Analisando estes dados observa-se um aumento da microdeformação com decorrer do tempo de moagem, os valores da microdeformação aumentam de 0.03% (amostra bulk) até atingir 1.28 % (amostra 32 horas) o que indica um aumento da desordem atômica das amostras induzida pela moagem mecânica. Essa desordem tem origem tanto na amorfização parcial da estrutura cristalina quanto na criação de defeitos na rede. Por outro lado, o tratamento térmico alivia tensões internas e consequentemente reduz a microdeformação. O efeito do tratamento térmico realizado para reduzir tensões nas amostras foi mais eficiente para a amostra com

32 horas de moagem. Nesta amostra a microdeformação reduziu de 1,28 (amostra STT) para 0,55% (amostra CTT). O aumento da microdeformação bem como a redução na cristalinidade são indicativos da introdução gradativa de desordem no material a medida em que se aumenta o tempo de moagem.

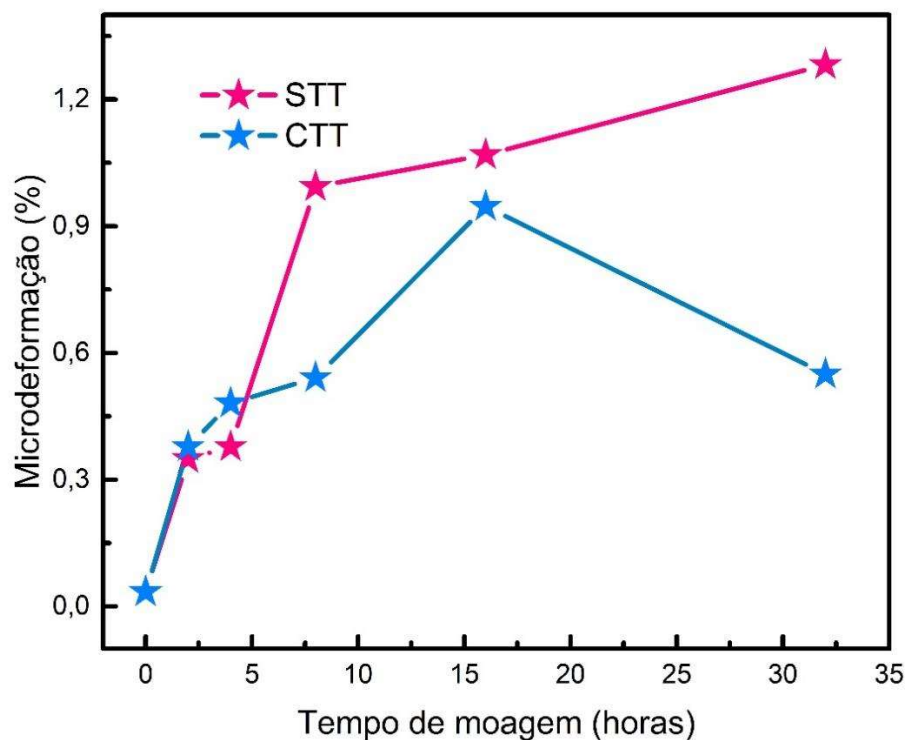


Figura 31. Microdeformação das amostras DyMn_2Si_2 com tratamento térmico (CTT) e sem tratamento térmico (STT) em função do tempo de moagem.

4.2 Medidas magnéticas

As propriedades magnéticas e magnetocalóricas do composto DyMn_2Si_2 já são conhecidas, no entanto as possíveis mudanças nas propriedades magnéticas bem como seus efeitos nas propriedades magnetocalóricas induzidas pela redução do tamanho de partícula são investigadas neste estudo e serão apresentadas a seguir. Considerado que o tratamento térmico mostrou resultados interessantes ao reduzir a microdeformação das partículas, optamos por estudar as propriedades magnéticas e magnetocalóricas nas partículas submetidas ao tratamento térmico. Estes dados são mostrados a seguir.

A Figura 32 mostra a dependência da magnetização (M) em função da temperatura (T) para a amostra DyMn_2Si_2 bulk e amostras submetidas a 2, 4, 8, 16 e 32 horas de moagem com posterior tratamento térmico. As medidas foram realizadas nos protocolos

de medida ZFC (*zero field cooled*) e FCC (*field cooled cooling*), variando-se a temperatura entre 2 e 100 K e na presença de um campo magnético de 500 Oe. No protocolo ZFC a amostra é resfriada na ausência de campo magnético até 2 K e a obtenção dos dados foi realizada durante o aquecimento da amostra. Para o modo FCC a amostra é resfriada na presença de campo magnético e a obtenção dos dados foi realizada no resfriamento.

O composto DyMn_2Si_2 sintetizado neste trabalho exibe uma estrutura magnética, consistente com os resultados reportados por Onodera et al.^[30] e Reis et al.^[33], no entanto, as temperaturas de transição estão ligeiramente diferentes. Essas diferenças podem ser atribuídas a pequenos defeitos dentro da rede tetragonal do DyMn_2Si_2 . Os dados de magnetização em função da temperatura mostram uma transição de caráter ferromagnético em torno de $T_C \sim 39$ K, que pode ser atribuída a interação ferromagnética de longo alcance entre os íons terras raras Dy-Dy em acordo com a literatura^[30]. Não foram observadas mudanças expressivas no valor de T_C nas amostras com tempo de moagem inferiores a 16 horas, sendo que os valores T_C permaneceram entre 38 e 39 K dentro do erro experimental como mostrado na Figura 33 (c) onde se observa um mínimo na derivada da magnetização em função da temperatura. No entanto observa-se que esta transição vai se alargando gradativamente com o aumento do tempo de moagem, sendo que este alargamento é mais expressivo na amostra com 32 horas. Apesar da maior incerteza na determinação de T_C em 32 horas, observa-se uma leve redução no valor de $T_C \sim 37$ K. De fato, pode ocorrer um deslocamento em T_C provocado nas amostras com maior tempo de moagem devido a não-homogeneidade do material, causada pela desordem atômica em cada grão.

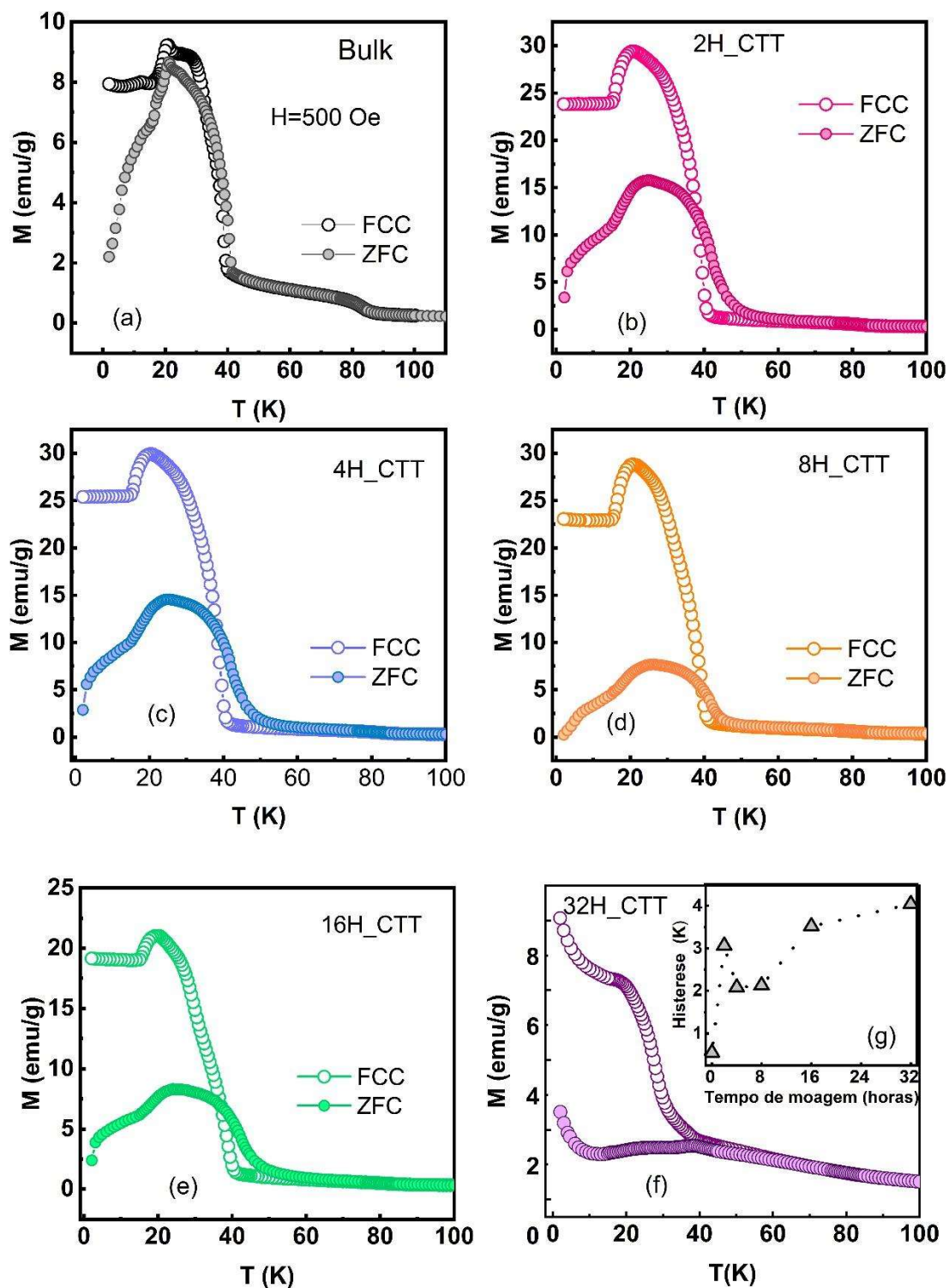


Figura 32. (a)-(f) Dependência da magnetização (M) em função da temperatura (T) para o composto DyMn_2Si_2 na forma bulk e submetido a moagem por 2 h, 4h, 8h, 16 h e 32 h, em um campo magnético externo $H = 500$ Oe. (g) Valores da histerese térmica em T_C em função do tempo de moagem.

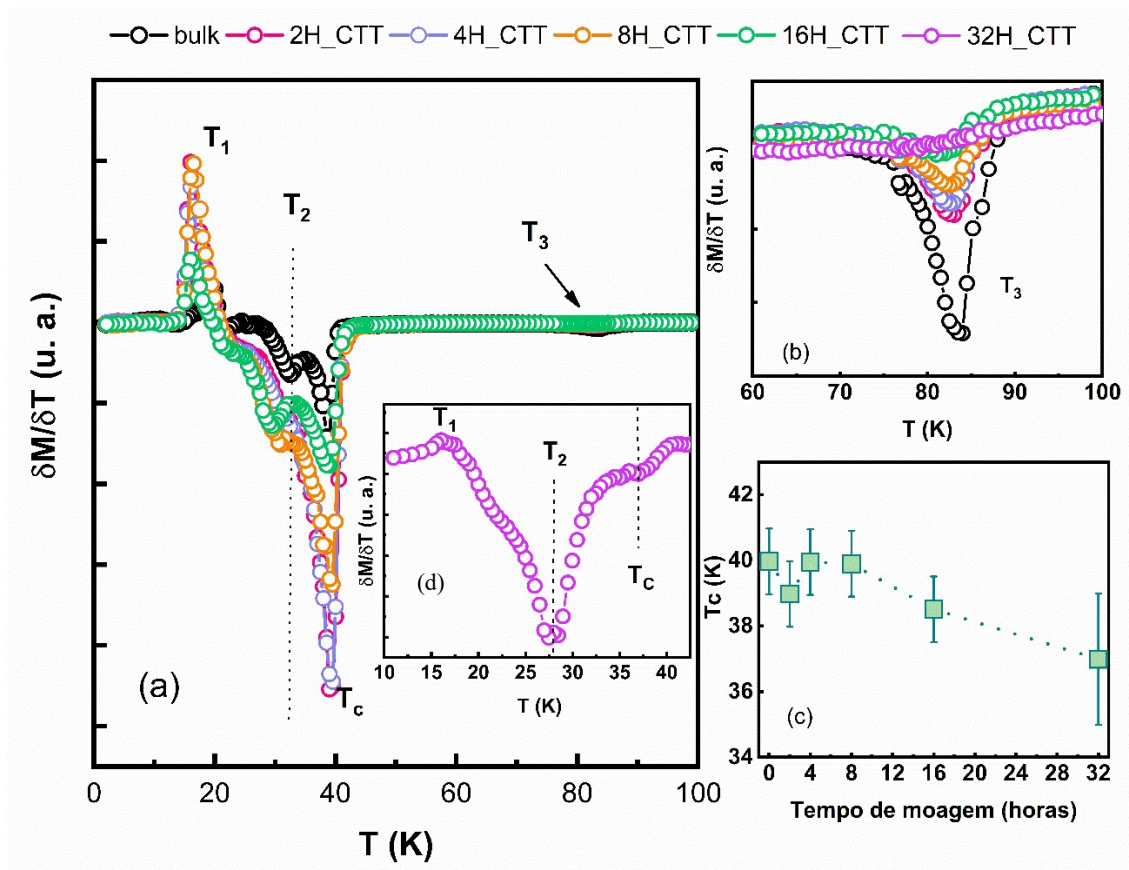


Figura 33. (a) Derivada da magnetização em função da temperatura para as amostras submetidas a moagem até 16 horas. (b) Derivada da magnetização em função do tempo de moagem exibindo a ampliação da transição T . (c) Temperatura de Curie (T_c) em função do tempo de moagem. (d) Derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra submetida a 32 horas de moagem.

A derivada da magnetização mostra ainda a presença de duas transições adicionais indicada na Figura 33 (a) como T_2 e T_3 . Além disso, uma descontinuidade na curva de magnetização em $T < 20$ K pode ser vista claramente em $\delta M/\delta T$, sendo denominada de transição T_1 . A transição $T_3 \sim 84$ K tem caráter ferromagnético, porém com característica de transição de curto alcance. Esta transição se alarga devido ao processo de moagem, como pode ser visualizado na Figura 33 (b). A transição T_1 possivelmente está relacionada com alterações na estrutura antiferromagnética da sub-rede Mn, enquanto T_2 próxima a 31 K possivelmente está relacionada a uma transição ferrimagnética proveniente da interação de troca de longo alcance entre as subredes magnéticas Dy-Dy e Mn-Mn. Com o aumento do tempo de moagem observa-se que a transição T_1 perde intensidade, sendo pouco perceptível para a amostra com 32 horas, enquanto T_2 se desloca para temperaturas mais baixas. Particularmente na amostra de 32

horas a transição T_2 exibe comportamento mais acentuado na curva de magnetização em baixo campo, como observado por um pico mais intenso em $\delta M/\delta T$ indicando que a moagem contribui para o fortalecimento da transição ferrimagnética. Comportamento semelhante foi relatado no estudo de partículas finas de GdMn_2Ge_2 e TbMn_2Ge_2 [120]. É importante mencionar que a redução no tamanho de partículas muda a razão número de átomo superficiais/número de átomos do interior da partícula. O aumento desta razão impacta na magnetização porque a ausência de vizinhos prejudica a interação de longo alcance dos átomos de superfície o que consequentemente reduz a força desta interação nas partículas, comparado com o bulk. No caso das amostras em estudo é possível que o enfraquecimento nas interações de trocas nas sub-redes magnéticas (Dy-Dy e Mn-Mn) dificulte o acoplamento destas em mais altas temperaturas, e isso ocorre de forma gradual na medida em que se diminui o tamanho da partícula e do cristalito.

Analisando a dependência da magnetização com a temperatura mostrada na Figura 32, observa-se uma abertura entre curvas FCC e ZFC, evidenciando uma irreversibilidade termomagnética ($M_{\text{FCC}} \neq M_{\text{ZFC}}$). Esta irreversibilidade aumenta com a redução do tamanho de partícula. Estudos mostram [121] que um sistema magneticamente ordenado, quando resfriado sob influência de um campo magnético externo, propicia uma direção preferencial de alinhamento dos seus momentos magnéticos, sendo que quanto mais reduz a desordem térmica a magnetização se aproxima de um valor máximo e assim a magnetização no protocolo FCC atingirá os valores de equilíbrio em função da temperatura. Por outro lado, para as medidas do protocolo ZFC, quando se resfria a amostra sem campo os domínios magnéticos estarão dispostos de forma aleatória entre si, podendo ser influenciados por anisotropia magnetocristalina ou por defeitos no material, como vacâncias, que impõem barreiras para haver movimento das paredes dos domínios. Assim a magnetização resultante na medida realizada no protocolo ZFC é menor que a observada no protocolo FCC.

O DyMn_2Si_2 exibe ainda uma pequena histerese térmica em T_c , de acordo com a literatura [33] esta histerese ocorre devido a uma distorção na rede tetragonal (variações isoestrutural no volume) do material acoplada a T_c . Nas amostras submetidas a moagem observa-se uma abertura significativa entre as curvas ZFC e FCC em torno de T_c . Esta abertura é caracterizada por um formato mais alargado da transição na curva ZFC em comparação com FCC. Isso faz com que os valores de T_c obtidos nas duas medidas sejam diferentes, o que configura uma histerese térmica. Para amostra bulk a histerese térmica é $\sim 0,5$ K, enquanto para as amostras moídas a histerese térmica varia entre ~ 2 e 4 K, como

mostra a Figura 32(g). Este aparente aumento na histerese das amostras submetidas a moagem pode ser devido a alguma alteração/distorção estrutural em baixas temperaturas, no entanto medidas de difração de raios X em baixa temperatura são necessárias para confirmar tal efeito.

Para estimar o valor do momento magnético de saturação das amostras em $T = 2$ K foi feita uma simulação da curva de magnetização usando a lei de aproximação à magnetização de saturação ^[122] na forma $M = M_s \left[1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right]$, na região com $H > 40$ kOe (Figura 34 (a)). Os resultados obtidos indicam que a moagem por até 16 horas contribui para o aumento da magnetização saturação do material (veja Figura 34(b)). Os valores obtidos para μ_s foram 5,27; 6,40 ;6,50; 5,84, 5,28 e 4,91 $\mu\text{B/f.u.}$, para as amostras bulk, 2h, 4h, 8h, 16 h e 32 horas respectivamente. Os resultados indicam uma correlação entre a magnetização e o tempo de moagem, onde se observa um incremento na magnetização de saturação nas amostras entre 2 e 8 horas de moagem, em comparação com o DyMn_2Si_2 bulk. Vale lembrar que a medida em que se reduz o tamanho de partícula aumenta-se a razão número de átomos superficiais/ número de átomos no volume e com isso observa-se efeitos de superfícies que incluem a quebra de simetria translacional dos íons localizados na superfície. Com o aumento do número de íons f superficiais (no caso o Dy) espera-se um enfraquecimento do ordenamento magnético de longo alcance, sendo que esse efeito se torna mais significativo a medida em que se diminui muito o tamanho de partícula. Por outro lado, a presença de desordem atômica induz alargamento da transição ferromagnética. No caso das amostras em questão acredita-se que os efeitos de superfície não sejam tão significativos visto que a redução de partícula ou mesmo de cristalito não é tão grande comparada com a amostra bulk (~ 38 nm). Em contrapartida, a microdeformação apresenta aumento significativo até 16 horas de moagem e diminui em 32 horas. Desta forma, o aumento na magnetização de saturação nas amostras entre 2 e 8 horas de moagem pode estar relacionado a mudanças nas propriedades magnéticas do sistema, ou seja, mudanças na interação FM de longo alcance entre íons de Dy que podem estar fortalecendo o acoplamento entre as subredes FM e AFM (entre os íons Mn-Mn), com o conseqüente aumento da magnetização.

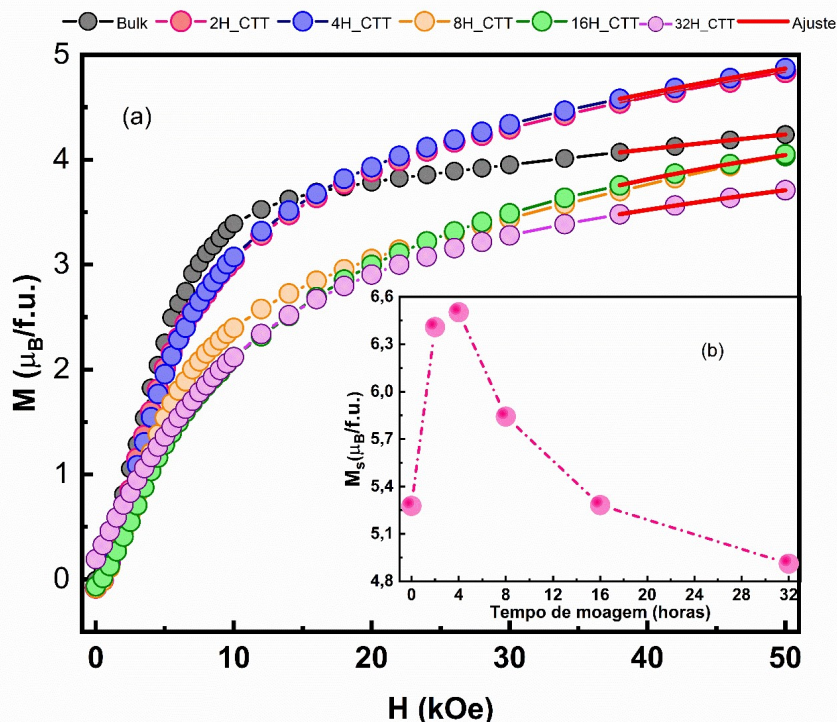


Figura 34. (a) Curvas de magnetização isoterma em função do campo magnético aplicado para as amostras DyMn_2Si_2 na forma bulk ($T = 2 \text{ K}$) e (b) magnetização de saturação das amostras submetidas a moagem 32 horas de moagem.

A Figura 35 mostra os ciclos de histerese em função do campo magnético aplicado para os compostos em estudo em $T = 2 \text{ K}$, 40 K e 60 K . A amostra bulk apresenta histerese magnética significativa em $T = 2 \text{ K}$, que é reduzida com o aumento da temperatura. Por outro o valor da magnetização em altos campos magnéticos também é reduzida com o aumento da temperatura. Isso ocorre porque à medida que a temperatura aumenta mais energia térmica é fornecida e os spins individuais dos elétrons têm maior probabilidade de estar em estados de maior energia, devido a agitação térmica, o que consequentemente dificulta a interação com seus vizinhos levando a uma redução na magnetização total. Além disso, um campo menor é necessário para reduzir a magnetização remanescente a zero, levando a uma redução na histerese magnética. Observa-se ainda que a amostra submetida a moagem por 8 horas apresenta aumento nos valores da histerese até temperaturas mais altas, visível até $T = 40 \text{ K}$. Contudo em 32 horas de moagem a histerese é minimizada mesmo em $T = 2 \text{ K}$, e o DyMn_2Si_2 exibe comportamento característico de materiais ferromagnéticos moles apresentando magnetização residual baixa. Em $T = 60 \text{ K}$ a magnetização aumenta com o campo aplicado e não mostra tendência a saturação, este comportamento é consistente com a

presença do ordenamento AFM proveniente da sub-rede magnética de íons de Mn e ao estado paramagnético da sub-rede dos íons de Dy.

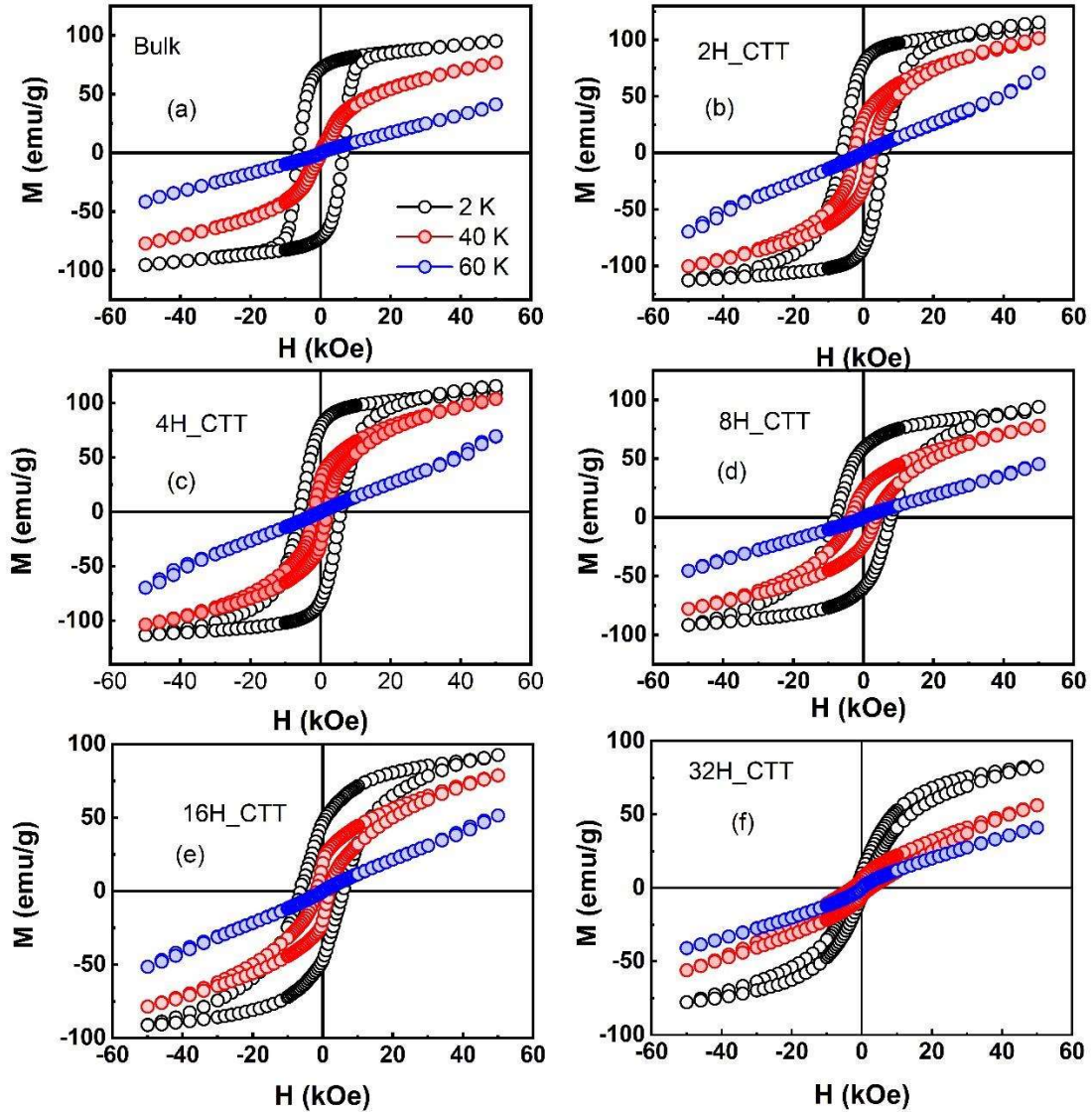


Figura 35. (a)–(f) Ciclos de histerese em função do campo magnético aplicado para o composto DyMn_2Si_2 em diferentes tempos de moagem.

A presença de histerese confirma a anisotropia magnética nas amostras. Em relação a anisotropia magnética é importante mencionar que os sistemas magnéticos formados por partículas pequenas podem apresentar elevada anisotropia, devido a fatores como: fortes interações magnéticas (do tipo dipolo-dipolo e interações de trocas entre partículas vizinhas) e morfologia superficial das partículas levando a uma alteração nas barreiras de energia ^[123,124].

A Figura 36 (b) exibe o comportamento da coercividade (obtida por meio da equação 10) em função do tempo de moagem, observa-se uma redução do campo coercitivo nas amostras com 2, 4, 16 e especialmente em 32 horas de moagem em relação a amostra bulk. Já a amostra com 8 h de moagem apresenta comportamento inverso com aumento de coercividade ($H_c = 7,81$ kOe) comparado com a amostra bulk. De uma forma geral, a coercividade depende do processo de magnetização do material que consiste basicamente em movimento de paredes de domínios e rotação de spins. As paredes de domínio são mais facilmente deslocadas com a aplicação de campo enquanto a rotação de spins demanda mais energia para ser realizada visto que esta depende de superar barreiras energéticas. Portanto mudanças na anisotropia magnetocristalina pode ser um fator importante para o aumento da coercividade. Por outro lado, a coercividade também mostra uma dependência com o tamanho de partícula, sendo que um sistema ideal ela aumenta com a redução do tamanho de partículas até um determinado diâmetro crítico que corresponde ao estágio de transição do estado multidomínio para monodomínio. Isso ocorre porque a medida em que se diminui a quantidade de domínios magnéticos dentro da partícula, o aumento da magnetização depende principalmente da rotação dos spins que é mais difícil de ser realizada o que consequentemente também é válido na desmagnetização. Porém em partículas muito pequenas geralmente formadas por monodomínio a coercividade tende a cair quando o sistema entra no estado superparamagnético, isso porque a energia térmica supera a barreira de energia magnética, e a flutuação térmica leva a redução da coercividade. Portanto o pico máximo na coercividade em um determinado tamanho de partícula, depende tanto da estrutura de domínios da partícula como das constantes anisotrópicas do sistema. Particularmente no caso das amostras em estudo é possível que efeitos de tamanho de partícula ou mesmo dos cristalitos estejam influenciando. Portanto o aumento da coercividade na amostra de 8 horas possivelmente se deve mais a mudanças na anisotropia magnetocristalina do que ao tamanho de partícula e cristalito. Tais mudanças na anisotropia magnetocristalina do material podem estar correlacionadas com possíveis alterações nas propriedades magnéticas do sistema, mencionadas anteriormente.

As curvas de magnetização em função do campo magnético mostradas na Figura 36 (a) estão deslocadas da origem o que é indicativo do fenômeno de *Exchange Bias (EB)*. O EB surge devido à forte anisotropia unidirecional gerada pela interação magnética de troca, entre os spins interfaciais de fases magnética distintas, presentes na amostra. Ele é induzido pelo o resfriamento do sistema ordenado na presença de campo magnético

externo aplicado. Com auxílio da equação (11) calculou-se o campo de *Exchange Bias* (H_{EB}) das amostras em estudo, estes dados são mostrados na Figura 36 (c). Nesta, observa-se um aumento nos valores de H_{EB} em função do tempo de moagem, sendo que a amostra moída por 32 horas apresentou $H_{EB} = 0,45$ kOe. Como mencionado anteriormente a redução no tamanho de partícula afeta as interações de troca entre íons magnéticos vizinhos. O aumento em H_{EB} é um indicativo de que a moagem está alterando as interações FM (entre os íons de Dy) e AFM (entre os íons de Mn) e consequentemente modificando as interações entre os spins nas interfaces destas duas redes magnéticas o que pode estar dando origem ao aumento do EB nas amostras submetidas a moagem.

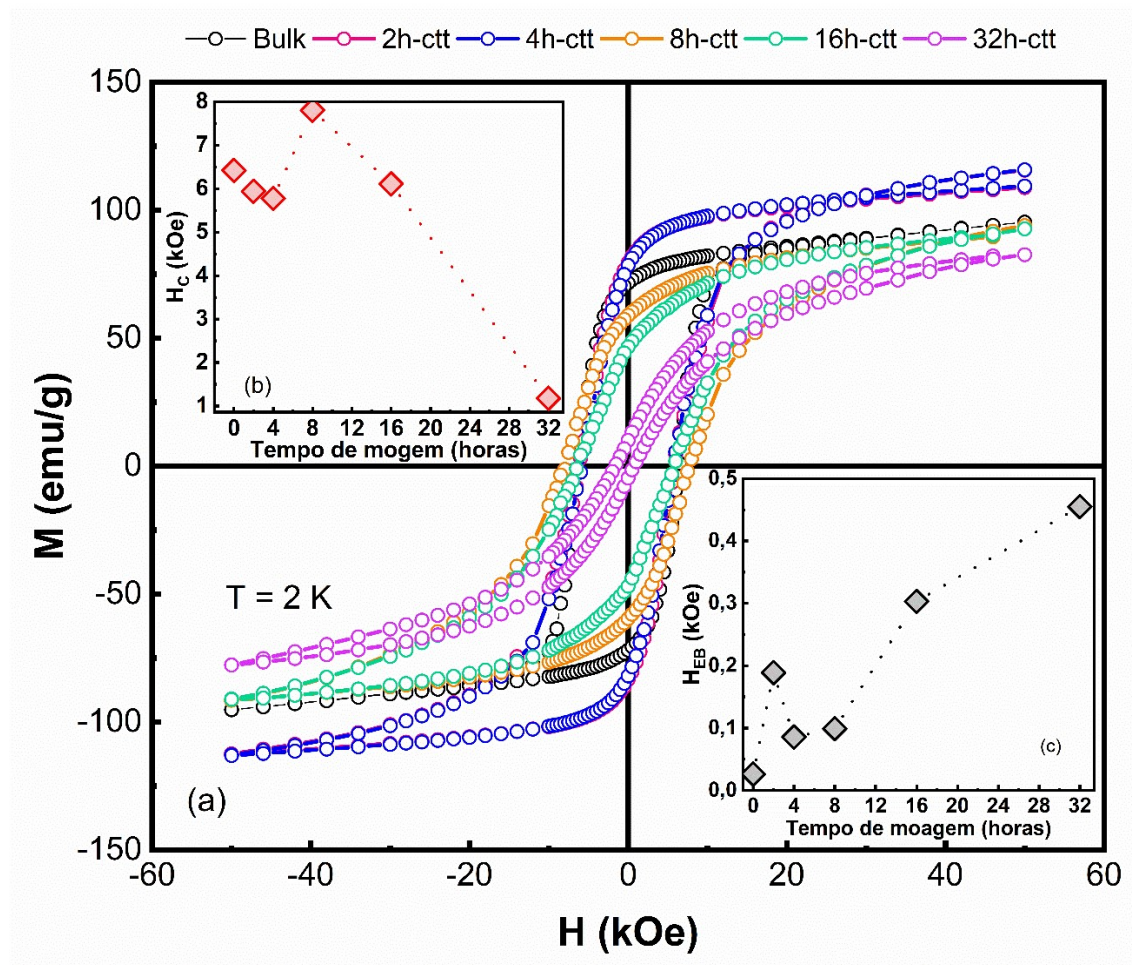


Figura 36. (a) Loops de histerese das amostras submetidas aos diferentes tempos de moagem. Campo coercivo (b) e campo de Exchange Bias (H_{EB}) (c), ambos em função do tempo de moagem para o $DyMn_2Si_2$.

Com o intuito de compreender melhor o efeito do campo magnético nas transições de fase magnéticas do composto $DyMn_2Si_2$ submetido a moagem mecânica, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura em diferentes

campos magnéticos. Como pode ser observado na Figura 37, é possível notar que a magnetização aumenta continuamente com o acréscimo do campo magnético aplicado. No entanto, com o aumento do tempo de moagem as curvas se alargam mostrando um comportamento mais assintótico, esse comportamento é bem visível para a amostra moída por 16 horas. Já para a amostra 32 horas além do alargamento da magnetização observa-se também uma redução importante nos valores da magnetização em T_C e T_2 . Nota-se ainda que a anomalia denominada T_1 apresentada na Figura 33 (a) aparece claramente como um pico alargado para campos superiores a 30 kOe para amostra bulk. A partir de 2 horas de moagem as curvas não apresentam tal comportamento. Por outro lado, em todos os tempos de moagem observa-se que T_C se desloca para temperaturas mais altas à medida que o campo magnético aplicado aumenta.

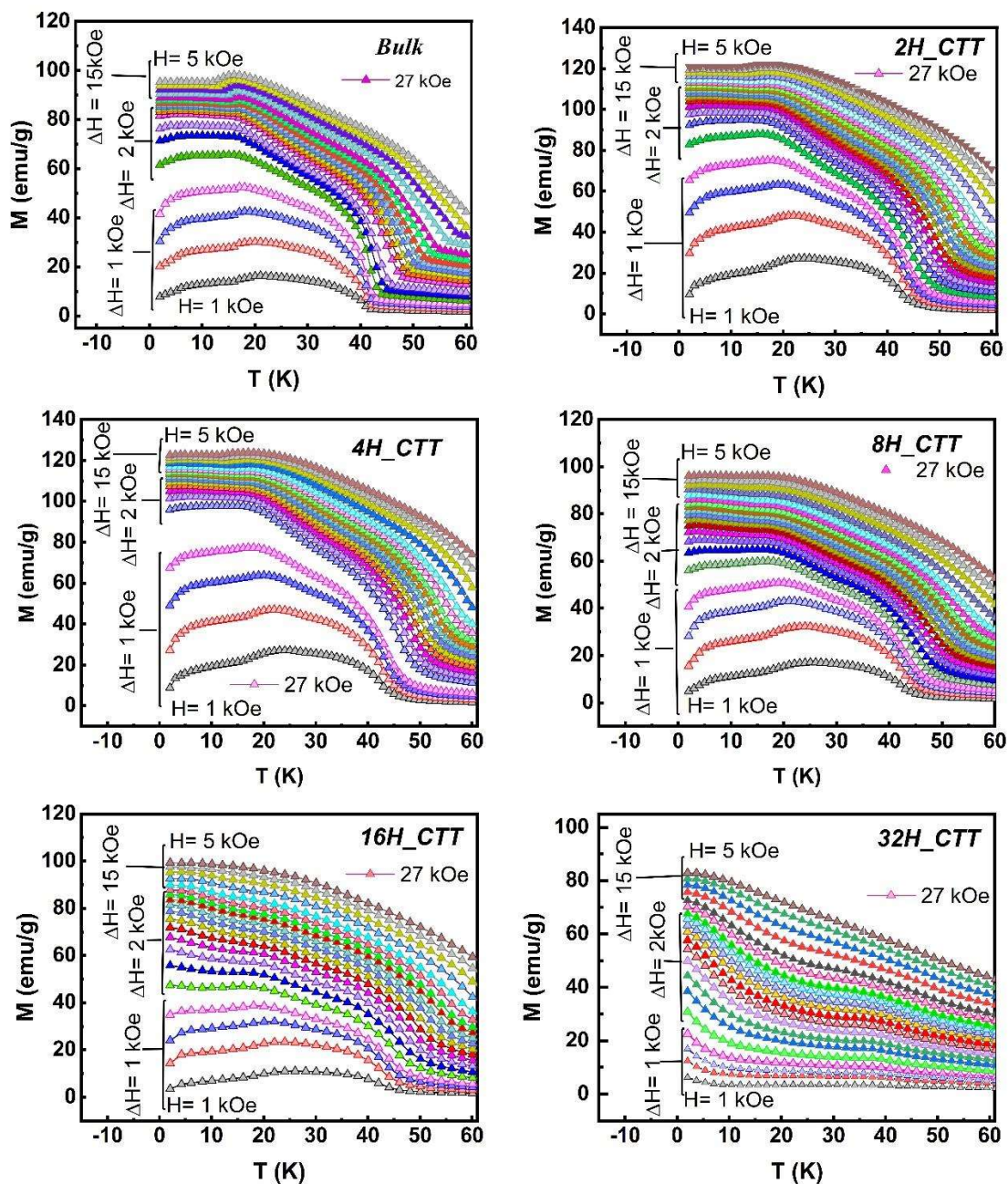


Figura 37. Curvas de magnetização isocampo em função da temperatura em vários campos para o composto DyMn_2Si_2 em função do tempo de moagem.

A Figura 38 mostra a derivada da magnetização em relação a temperatura ($\delta M/\delta T$) da amostra DyMn_2Si_2 submetida a 32 horas de moagem em campos magnéticos entre 2 e 50 kOe. Através da derivada pode-se observar de forma mais evidente as alterações na dependência da magnetização com temperatura e campo magnético. Além do alargamento das transições já mencionadas, induzidas pelo aumento do tempo de moagem e também aumento de campo magnético aplicado. A amostra de 32 horas chama a atenção por uma contribuição na magnetização em $T < 15 \text{ K}$ não observada nas amostras

submetidas a menores tempos de moagem. Nesta região a magnetização apresenta um mínimo em $T \sim 3\text{K}$ (para $H=10\text{ kOe}$) que se desloca para $T \sim 10$ (para $H=50\text{ kOe}$). Este súbito aumento da magnetização nesta região não apresenta características similares as da transição T_1 , indicando que possa estar havendo algum outro tipo de evento magnético nesta região para a amostra com 32 horas. Dentre as possíveis explicações podemos sugerir uma eventual presença de comportamento superparamagnético nesta amostra. Outra hipótese seria a presença de frustração magnética resultando num estado tipo vidro de spin.

A presença de um estado superparamagnético na amostra de DyMn_2Si_2 submetida a 32 horas de moagem, poderia ser explicado se considerarmos que as partículas desta amostra são constituídas de nanocristalitos com tamanho médio de 38 nm. Neste caso supõe-se que exista uma fração significativa de nanocristalitos com tamanhos pequenos o suficiente para que estejam no estado bloqueado em baixas temperaturas e, portanto, serem responsáveis pela presença do estado superparamagnético neste material. Por outro lado, o estado de vidro de spin poderia surgir devido a frustração induzida por uma eventual competição de as interações ferromagnética e antiferromagnética presentes no material, porém, o que se observa na amostra bulk e nas demais amostras submetidas a menos tempo de moagem é o efeito contrário, ou seja, ocorre um acoplamento entre as redes FM do Mn e AFM do Dy. No entanto, para amostra com 32 horas de moagem observa-se um elevado nível de desordem que induz alargamento em T_C . Além disso, observa-se uma redução no tamanho de cristalito indicando também redução no tamanho de partículas que por sua vez ampliam os efeitos de superfície resultando no enfraquecimento da interação de troca entre íons de Dy. Esta combinação entre alargamento de T_C e enfraquecimento da interação de troca entre íons de Dy na superfície das partículas poderia eventualmente criar uma situação não favorável ao acoplamento entre estas redes, resultando em competição entre interações que levaria a frustração. Porém para comprovar uma eventual existência de comportamentos como o superparamagnético ou vidro de spin nesse material é necessária realização de outras medidas, como por exemplo, observar a dependência da susceptibilidade AC com a variação das frequências aplicadas.

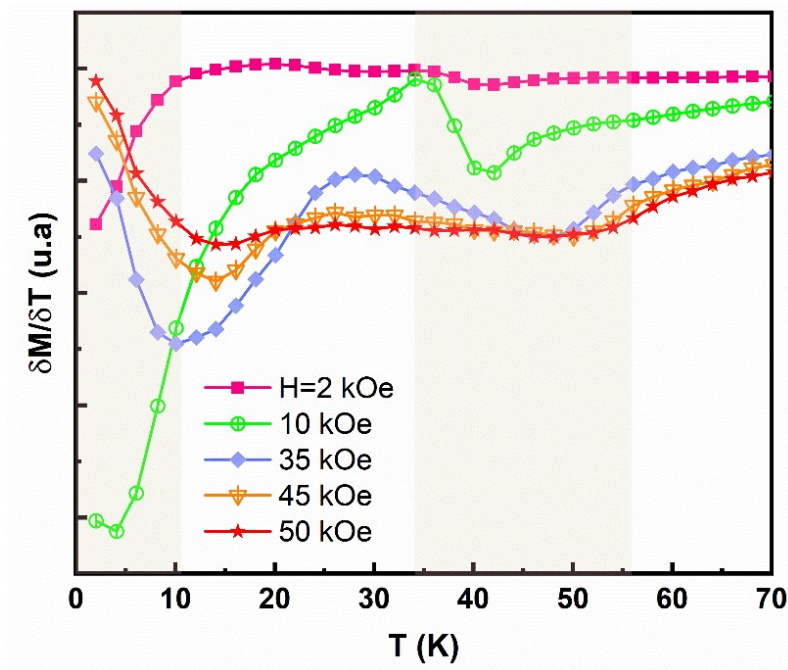


Figura 38. Derivada da magnetização em função da temperatura em vários campos para o DyMn_2Si_2 submetido a 32 horas de moagem.

A Figura 39 mostra a dependência da derivada da magnetização em relação a temperatura ($\delta M/\delta T$) em função do campo magnético aplicado da temperatura para DyMn_2Si_2 submetido a diferentes tempos de moagem, ilustrado 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, este mapeamento foi construído visando visualizar melhor a dependência das transições magnéticas com T e H nas amostras. O mapeamento H : T mostra que amostra bulk exibe valores mínimos de $\delta M/\delta T$ centralizados em torno da temperatura de ordenamento (T_C) e valores máximo em $T < 20$ K. Além disso, com o aumento do campo magnético ($H > 30$ kOe) a região de mínimo em $\delta M/\delta T$ perde intensidade devido ao alargamento das transições T_C e T_2 . Por outro lado, nas amostras submetidas a moagem até 16 horas apresentam uma região maior com coloração azulada evidencia o alargamento progressivo das transições T_C e T_2 com o aumento do tempo de moagem. A inclinação desta região evidencia a dependência dos valores de T_C e T_2 com o aumento de H . Pequenas alterações no padrão de cores observado em $T < 20$ K fornece informações sobre a transição T_1 em altos campos, que mostra alterações significativas quando se compara a amostra bulk com as amostras moídas. Indicando que o enfraquecimento no ordenamento de longo alcance afeta a interação Mn-Mn AFM bem como as mudanças na configuração desta rede em baixa temperatura até 16 horas de

moagem. Em complemento ao resultado apresentado na Figura 37, em 32 horas de moagem, o mapa bidimensional exibe uma região de mínimo em $T < 10$ K que perde intensidade com o aumento do campo aplicado e se desloca levemente para mais altas temperaturas. Observa-se que a transição T_C se torna menos pronunciada em 32 horas não sendo mais claramente visível no mapa.

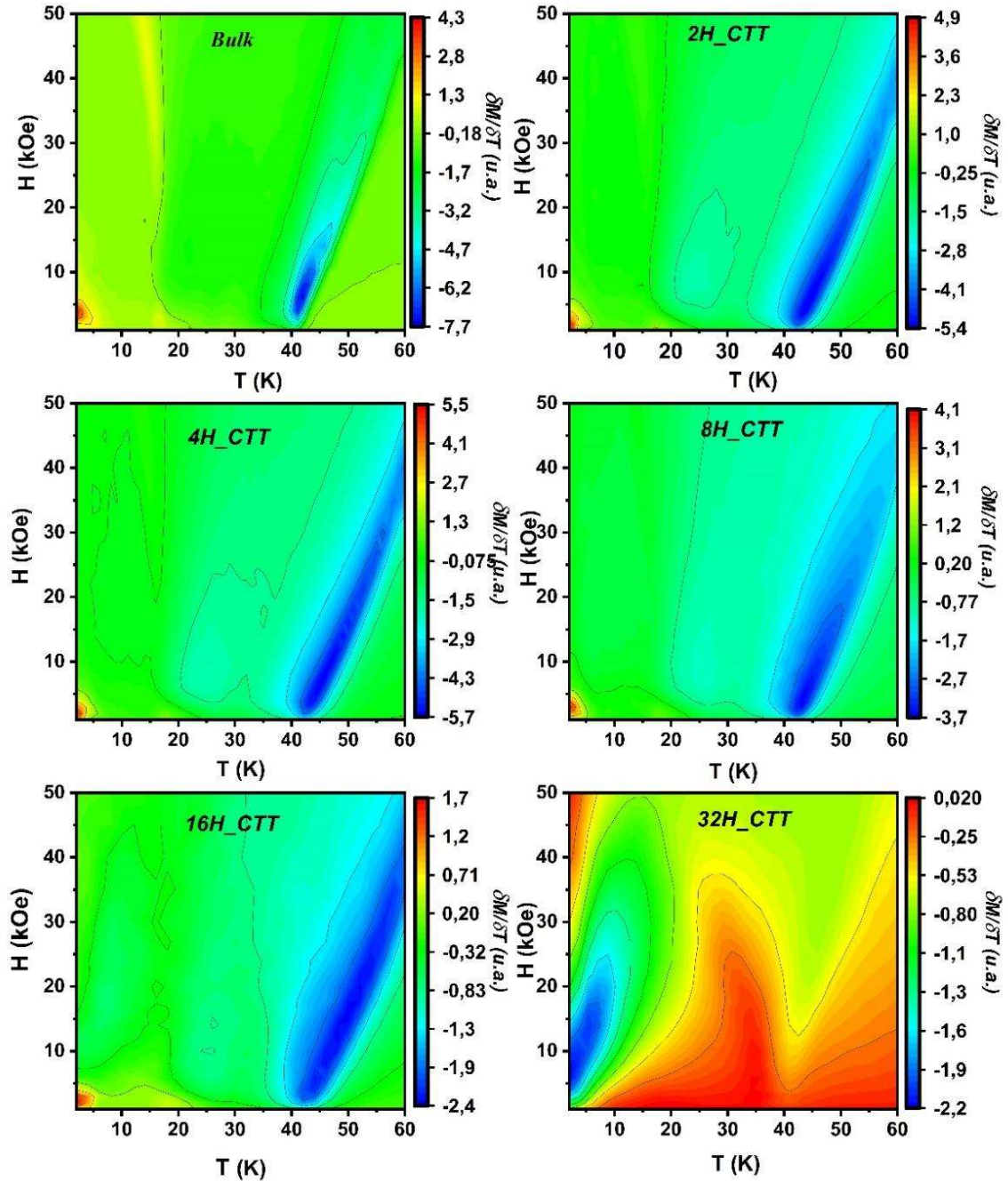


Figura 39. Projeção bidimensional do mapeamento H-T em função da derivada da magnetização para o DyMn_2Si_2 submetido a diferentes tempos de moagem.

A Figura 40 mostra as curvas $-\Delta S_M$ obtidas para a DyMn_2Si_2 na forma bulk e para o material submetido a moagem mecânica.

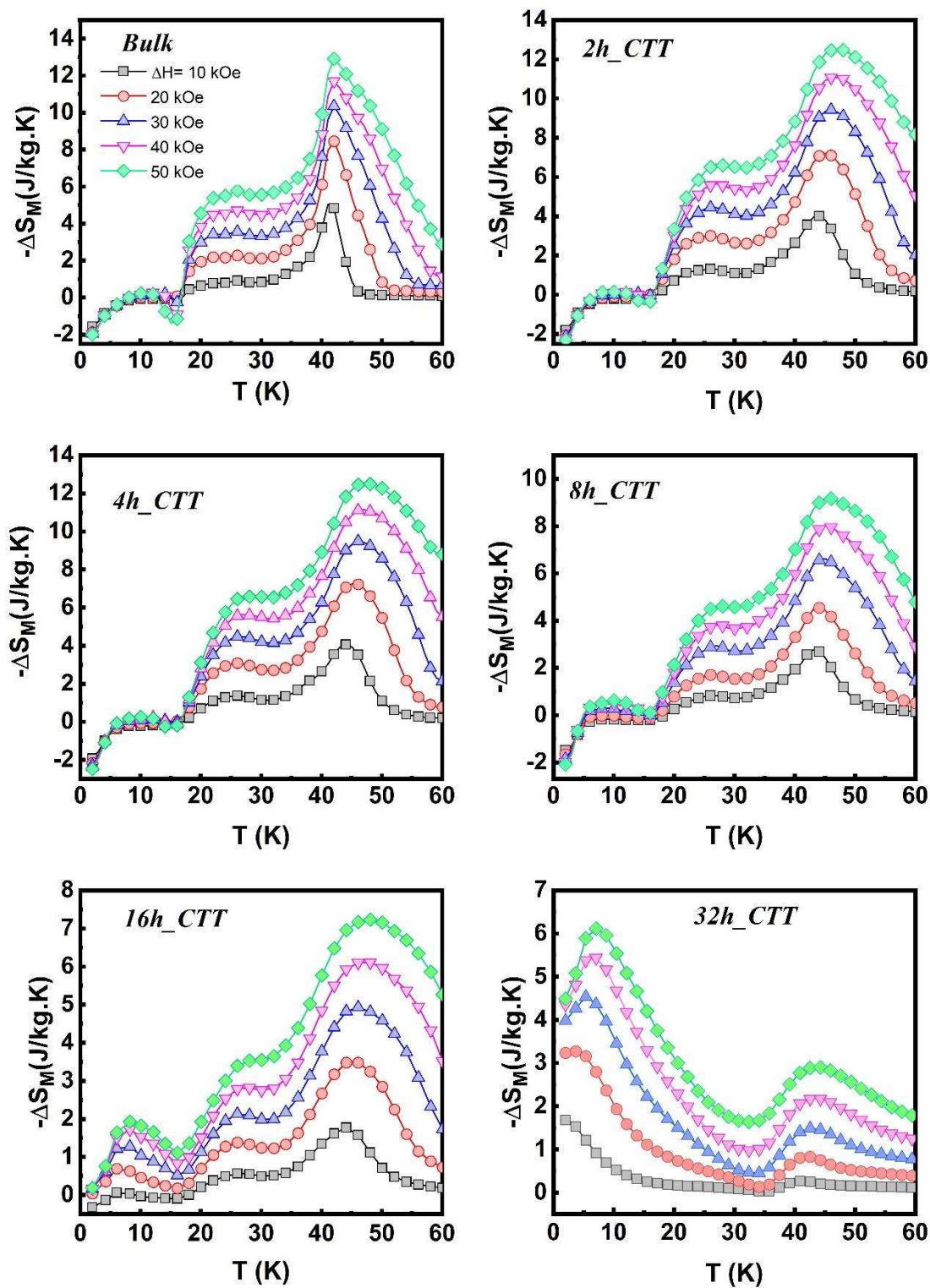


Figura 40. Variação isotérmica da entropia ($-\Delta S_M$) para o composto DyMn_2Si_2 bulk (0h) e após 2, 4, 8, 16 e 32 h de moagem, em variações de campos entre 10 e 50 kOe.

A variação isotérmica da entropia ($-\Delta S_M$) foi calculada a partir das curvas de magnetização isocampo (Figura 37) usando a aproximação numérica mostrada na equação (19). As curvas apresentam dois picos amplos em torno das transições T_2 e T_C , que se deslocam para mais altas temperaturas com o aumento do campo magnético externo, promovendo um EMC significativo em uma extensa faixa de temperatura (table-like). Na amostra bulk percebe-se um pico negativo em aproximadamente 15 K, que está relacionado com a transição T_1 de caráter AFM. É interessante mencionar que EMC inverso é esperado para redes magnéticas ordenadas antiparalelamente, isso porque a ação do campo externo tende a rotacionar a sub-rede contrária a direção de H, o que resulta em um pequeno aumento na entropia comparado ao estado inicial de campo nulo. Observa-se que esta contribuição negativa ocorre nas curvas com $\Delta H = 40$ e 50 kOe porque esta transição é mais intensa em altos campos magnéticos. Isso ocorre porque a ação de altos campos magnéticos desestabiliza os momentos do Mn devido a interação das redes Dy-Mn que também pode ser perturbada com o aumento da temperatura, como observado por Onodera colaboradores [30]. O EMC negativo é suavizado com o aumento do tempo de moagem mecânica. Na amostra com 16 horas de moagem a contribuição negativa é praticamente nula. O valor máximo de $-\Delta S_M$, observado ao redor de T_C , diminui progressivamente com a redução do tamanho de cristalito, ou seja, com o aumento do tempo de moagem e, como resultado, o pico do EMC se alarga consideravelmente, o que acaba gerando um comportamento tipo table-like ainda maior que o observado na amostra bulk, resultado importante para a aplicação prática do material.

Particularmente, a amostra submetida a 32 horas de moagem exibe um perfil da curva $-\Delta S_M$ significativamente diferente das amostras submetidas a tempos de moagem menores. O valor máximo da curva de ΔS_M ($-\Delta S_M^{max}$) em torno de T_C é substancialmente reduzido ($\sim 50\%$ do valor de $-\Delta S_M^{max}$ observado para a amostra com 16h de moagem) ao mesmo tempo que em $T < 10$ K observa-se a presença de um pico relativamente intenso na curva de variação de entropia ($-\Delta S_M^{max} = 6,1$ J/kg.K). É importante mencionar que o incremento nos valores $-\Delta S_M$, em baixas temperaturas, devido a contribuição do superparamagnetismo já foi relatado na literatura para sistemas de partículas contendo cristalitos com dimensões nanométricas [125]. Vale lembrar que a variação na magnetização de uma nanopartícula paramagnética pode ser descrita pelas energias Zeeman, energia de excitação térmica, barreira de energia anisotrópica e energia de interação [50]. Estas energias atuam como obstáculos para a rotação dos momentos magnéticos, sendo que em baixas temperaturas e campo magnético constante o

sistema se encontra em equilíbrio e os momentos magnéticos permanecem bloqueados. Qualquer alteração nestas condições induz mudanças na orientação dos momentos magnéticos levando a variação abrupta em $(\partial M/\partial T)_H$ o que contribui para variação apreciável da entropia magnética. Por outro lado, é esperado que a variação de entropia para o estado vidro de spin não seja muito significativa, como mostrado na literatura [126]. Desta forma, os dados de variação de entropia observados para a amostra com 32 horas de moagem são mais consistentes com a presença de comportamento superparamagnético neste material. Porém, como mencionado anteriormente são necessárias ainda outras evidências experimentais para confirmar esta hipótese.

A Figura 41 (a) exibe as curvas $-\Delta S_M$ em função da temperatura para o composto DyMn_2Si_2 na bulk e após submetido 2,4, 8 e 16 horas de moagem em $\Delta H = 20$ kOe. Nota-se que o aumento do tempo de moagem contribui para redução do valor máximo da curva de $-\Delta S_M$ ($-\Delta S_M^{\text{max}}$) sendo que esta redução é mais significativa para as amostras submetidas a 8 e 16h de moagem, como mostra a figura 41 (b) onde se observa a dependência de $-\Delta S_M^{\text{max}}$ com o campo magnético aplicado para as amostras em estudo. Os valores de $-\Delta S_M^{\text{max}}$ obtidos em 50 kOe foram 12,9 J/kg.K para a amostra bulk e 12,49 J/kg.K, 12,54 J/kg.K, 9,18 J/kg.K e 7,23 J/kg.K, para os tempos de moagem de 2,4, 8 e 16 horas respectivamente. Concomitantemente com a redução em $-\Delta S_M^{\text{max}}$, observa-se um alargamento dos picos de $-\Delta S_M$ que pode ser mais bem visualizado no comportamento do parâmetro δT_{FWHM} que corresponde a largura a meia altura do pico de $-\Delta S_M$. A Figura 41 (c) mostra os valores de δT_{FWHM} em função de ΔH para as amostras em estudo. Grandes valores de $-\Delta S_M$ são desejados para um material refrigerante, porém o parâmetro δT_{FWHM} é muito importante, pois ele está diretamente relacionado ao intervalo de operação do material num ciclo termomagnético. Os fatores $-\Delta S_M^{\text{max}}$ e δT_{FWHM} estão intrinsicamente associados entre si, e são consequência direta da desordem estrutural induzida pela moagem, a qual gera uma distribuição de valores T_c (associada a cada cristalito individual) que alargam o pico de variação de entropia magnética do composto. A mesma desordem também causa a redução na intensidade máxima do EMC devido ao enfraquecimento das interações magnéticas de longo alcance uma vez que estas dependem do arranjo periódico dos íons magnéticos na rede, que é prejudicado com a redução da quantidade de vizinhos para os íons superficiais. A Figura 41 (d) apresenta os valores de RCP em função da variação de campo magnético aplicado, obtidos usando a aproximação dada pela equação (21). O RCP está diretamente ligado aos valores de

$-\Delta S_M^{max}$ e δT_{FWHM} e é um parâmetro que estima a quantidade de calor que pode ser trocado entre as fontes quente e fria durante um ciclo de refrigeração ideal. Os resultados obtidos mostram que as amostras com 2 e 4 horas de moagem apresentaram um aumento superior a 63% e 72% respectivamente nos valores de RCP quando comparados a amostra bulk. Os valores máximos de RCP obtidos foram 167,33 J/kg, 272,87 J/kg, 289,19 J/kg, 194,36 J/kg, e 165,68 J/kg, para as amostras bulk e moídas por 2, 4, 8 e 16 horas respectivamente para um campo magnético de 40 kOe. Os valores de $-\Delta S_M^{max}$ e RCP são bem significativos; sendo comparáveis ou até melhores, que as de outros compostos intermetálicos reportados na literatura [33,127-129], no mesmo intervalo de temperatura, tornando os atrativos para aplicação da refrigeração magnética em baixas temperaturas.

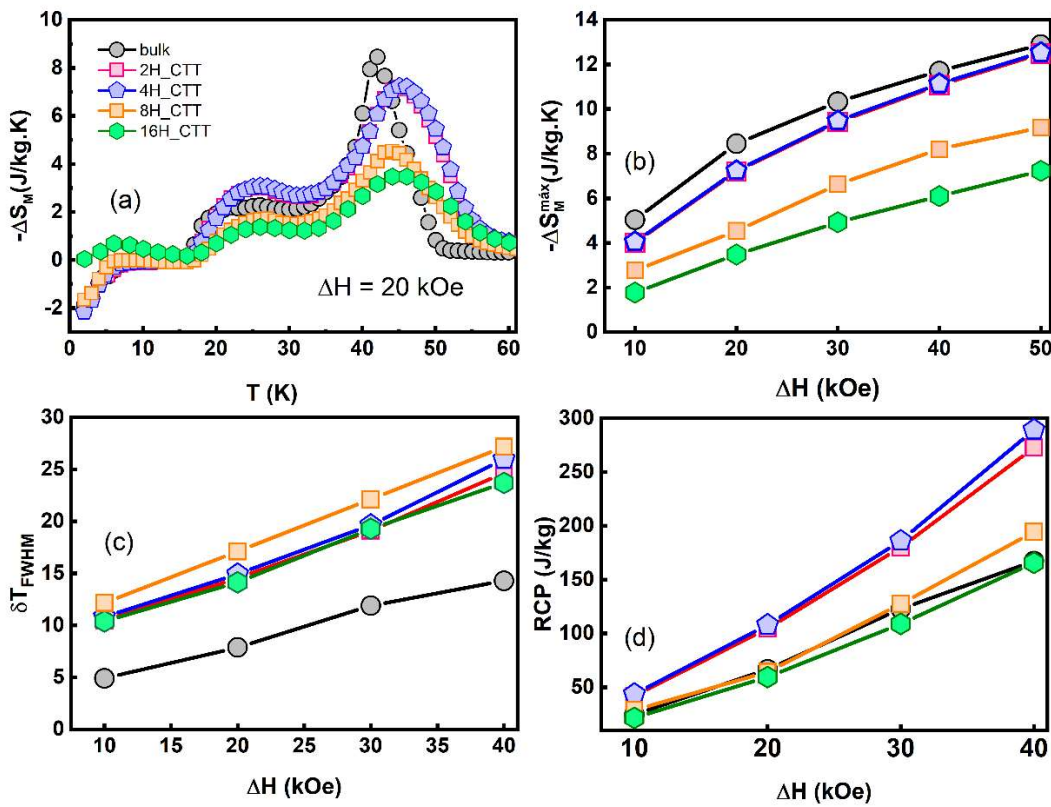


Figura 41. (a) Variação da entropia magnética em função da temperatura para $\Delta H = 20$ kOe. (b) Valores máximos da variação da entropia magnética ($-\Delta S_M^{max}$), (c) largura a meia altura do pico de ΔS_M (δT_{FWHM}) e (d) poder de resfriamento relativo (RCP), em função da variação de campo magnético aplicado.

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

A moagem mecânica foi eficiente em produzir amostras de DyMn_2Si_2 com dimensões reduzidas. As análises por difração de raios X forneceu informações sobre as propriedades estruturais das partículas, onde se observou uma progressiva redução no tamanho médio dos cristalitos, em função do tempo de moagem, bem como aumento da desordem atômica, caracterizado pelo aumento dos valores de microdeformação. No entanto o grau de microdeformação pode ser reduzido quando as amostras são submetidas a tratamento térmico.

Quanto aos parâmetros estruturais, observa-se que mesmo após tempos mais longos de moagem (32 horas), as amostras analisadas não apresentaram mudanças significativas no parâmetro de rede e volume da célula unitária.

Na análise das propriedades magnéticas, observa-se um progressivo alargamento da transição magnética com o aumento do tempo de moagem que pode ser atribuído a desordem atômica local que induz uma distribuição de valores de T_C dentro de partículas com diferentes graus de desordem. Esta distribuição local de valores de T_C é visualizada macroscopicamente como uma transição magnética alargada. Observou-se um aumento na magnetização de saturação para as amostras submetidas a 2, 4 e 8 horas de moagem, este aumento foi maior na amostra com 4 horas. Já a amostra com 32 h de moagem apresentou comportamento magnético distinto das demais amostras em estudo, caracterizado por um forte enfraquecimento das transições T_C e T_2 ao mesmo tempo que se observa uma contribuição na magnetização em $T < 10$ K indicando formação de um estado magnético de outra natureza, como por exemplo, o superparamagnético ou o vidro de spin. Por meio das medidas do loop de histerese foi possível quantificar o fenômeno de *Exchange Bias* (EB), que aumentou com o tempo de moagem, o que pode ser atribuído a modificação na interação entre momentos magnéticos na interface entre as rede FM (entre os íons de Dy) e AFM (entre os íons de Mn) induzida pela redução no tamanho de partícula.

As análises mostraram que a variação isotérmica de entropia magnética do composto DyMn_2Si_2 é sensível a redução de partículas e cristalitos, na qual as amostras submetidas a moagem apresentam alargamento dos picos de $-\Delta S_M$ que leva a um comportamento table-like do EMC, característica desejável para aplicações práticas do material na refrigeração magnética. Dentre os diferentes tempos de moagem, as amostras com 2 e 4h de moagem apresentaram melhores valores de $-\Delta S_M^{max}$ e δT_{FWHM} o que

promoveu aumento superior a 63% e 72% respectivamente, no poder de resfriamento relativo comparado com a amostra bulk. A amostra com 32 horas apresenta um EMC significativo em $T < 10$ K que poderia ser devido a uma resposta de nanocristalitos a variação do campo externo aplicado. Isto poderia ser entendido considerando que o material apresenta uma distribuição de tamanhos de nanocristalitos, sendo que uma fração destes apresenta tamanho crítico suficiente para entrarem no estado bloqueado característico do superparamagnetismo.

Como perspectivas para continuação deste estudo sugere-se caracterizar as propriedades magnéticas e magnetocalóricas das amostras de DyMn_2Si_2 moídas sem tratamento, objetivando avaliar o real o efeito do tratamento térmico nessas propriedades. Além disso, é interessante realizar tratamentos térmicos por tempos maiores ou em temperaturas diferentes a fim de avaliar qual o melhor tratamento para cada tamanho de partícula a fim de se obter a maior redução na microdeformação sem, contudo, provocar coalescência de partículas. Além disso, é importante verificar a dependência do campo de H_{EB} em diferentes temperaturas com intuito de se obter o limite máximo onde será possível observar tal efeito e sua dependência com o tempo de moagem. Também deverão ser realizadas medidas de susceptibilidade AC a fim de se obter mais informações sobre a natureza da transição em $T < 10$ K na amostra submetida a 32 horas de moagem. Ampliar este estudo para outros compostos da família RMn_2Si_2 que também apresentam comportamento magnético complexo, visando obter mudanças magneto-estruturais, que possam promover alterações relevantes nas propriedades magnetocalóricas.

REFERÊNCIAS

- 1 GOTTSCALL, T. et al. A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis. **Nature Materials**, v. 17, p. 929–934, 2018.
- 2 BELMAN-FLORES, J. M. et al. Enhancements in domestic refrigeration, approaching a sustainable refrigerator - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 955–968, 2015.
- 3 TUSEK, J. et al. Magnetic Cooling - Development of Magnetic Refrigerator. **Journal of Mechanical Engineering**, v. 55, p. 293-302, 2009.
- 4 YU, B. F. et al. Review on research of room temperature magnetic refrigeration,. **International Journal of Refrigeration** , v. 26 622-636, 2003.
- 5 GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, V. K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: where are we today and future prospects. **International Journal of Refrigeration**, v. 31, n. 6, p. 945-961, 2008.
- 6 DEBYE, P. Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. **Annals of Physics**, v. 81, p. 1154–1160, 1926.
- 7 GIAUQUE, W. F. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute. **Journal of the American Chemical Society**, v. 49, p. 1864–1870., 1927.
- 8 GIAUQUE, W. F.; MACDOUGALL, D. P. Attainment of temperatures below 1 degrees absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. **Physical Review**, v. 43, p. 768 , 1933.
- 9 BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 47, p. 3673–3680, 1976.
- 10 BROWN, G. V. 8 Practical and efficient magnetic heat pump. **NASA Tech**, v. Brief 3, p. 190–191, 1978.
- 11 STEYERT, W. A. Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 49, p. 1216–1226, 1978.
- 12 BARCLAY, J. A.; STEYERT, W. A. Active magnetic regenerato. 4,332,135, 1982.
- 13 PECHARSKY, V. K.; CUI, J.; JOHNSON, D. D. (Magneto)caloric refrigeration: is there light at the end of the. **Published by the Royal Society**, v. 374, p. 20150305, 2016.

- 14 WARBURG, E. Magnetische Untersuchungen. **Annals of Physics**, v. 249, n. 5, p. 141–164, 1881.
- 15 GONDEKA, L. et al. Electronic structure and magnetism of $RPtIn$ compounds ($R=La, Ce, Pr, Nd$). **Solid State Communications**, v. 142, p. 556–560, 2007.
- 16 VENTURINI, G.; MALAMANA, B.; RESSOUCHE, E. Neutron diffraction study of the $TbMnGe$ compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 243, p. 98–105, 1996.
- 17 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR, K. A. Giant magnetocaloric effect in $Gd_5Si_2Ge_2$. **Physical Review Letters**, v. 78, p. 4494–4497, 1997.
- 18 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. 7 Tuneable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~ 20 to ~ 290 K. **Physical Review Letters**, v. 70, p. 3299–3301, 1997.
- 19 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR, K. A. Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of $Gd_5Si_2Ge_2$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 167, p. L179–L194, 1997.
- 20 ZIMM, C. B. et al. Description of performance of a near-room temperature magnetic refrigerator. **Advances in Cryogenic Engineering**, v. 43, p. 1759–1766, 1998.
- 21 TEGUS, O. et al. Transition -metal-based magnetic refrigerants for room temperature applications. **Nature**, v. 415, n. 6868, p. 150–152, 2002.
- 22 KIRSTE, A. et al. Induced Magnetic Phase Transitions in Rare-Earth Intermetallics compounds RMn_2Ge_2 in Ultrasound Magnetic Fields. **Physics of the Solid State**, v. 43, n. 9, p. 1731–1734, 2001.
- 23 KOLMAKOVA, N. P.; SIDORENKO, A. A.; LEVITIN, R. Z. Features of the magnetic properties of rare-earth intermetallides RMn_2Ge_2 (Review). **Low Temperature Physics**, v. 8, p. 653, 2002.
- 24 KUDOU, K. et al. Crystal growth and some properties of $RE_{1-x}Mn_2Si_2$ ($RE=Y, Tb, Dy, Ho$). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 358, p. 182–187, 2003.
- 25 LI, L. et al. Magnetic Properties and large reversible magnetocaloric effect in $TmMn_2Si_2$. **Journal of alloys and compounds**, v. 582, n. 1, p. 670–673, 2014.
- 26 MAJI, B. et al. Large exchange bias and magnetocaloric effect in $TbMn_2Si_2$. **Journal of Applied Physics**, v. 116, p. 213913, 2014.
- 27 LI, L. et al. Giant reversible magnetocaloric effect in $ErMn_2Si_2$ compound with a second order magnetic phase transition. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 15152403–4, 2012.

- 28 VENTURINIA, G.; MALAMANA, B.; RESSOUCHEB, E. Magnetic ordering in ternary RMn_2Ge_2 compounds ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) from neutron diffraction study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 8388, n. 96, p. 139-150, 1996.
- 29 BLANCO, J. A. et al. Magnetic Properties of singlet ground states in RM_2X_2 compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275-277, p. 565-568, 1998.
- 30 ONODERA, H. et al. Magnetic phases in DyMn_2Si_2 compound studied by ^{161}Dy Mossbauer spectroscopy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 109, p. 249-259, 1992.
- 31 BERKOWITZ, A. E.; TAKANO, K. Exchange anisotropy- a review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 123, p. 133-140, 1993.
- 32 SIL, D. et al. Magnetic Properties in intermetallic compounds $\text{DyMn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 123, p. 133-140, 1993.
- 33 REIS, D. C. D. et al. Magnetic and magnetocaloric properties of DyMn_2Si_2 compound with multiple magnetic phase transition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 424, p. 84–88, 2017.
- 34 ROSSI, D.; MARAZZA, R.; FERRO, R. Ternary RMe_2X alloys of the rare earths with the precious metals and silicon (or germanium). **Journal of the Less-Common Metals**, v. 66, p. 17-25, 1978.
- 35 ONO, T. et al. Magnetic properties in intermetallic compounds $\text{DyMn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2 (0 \leq x \leq 1)$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 123, p. 133-140, 1993.
- 36 SZYTUŁA, A.; SZOTT, I. Magnetic properties of ternary RMn_2Si_2 and RMn_2Ge_2 compounds. **Solid State Communications**, v. 40, n. 2, p. 199-202, 1981.
- 37 MILLER, C. W.; BELYEA, D. D. Magnetocaloric effect in nanoscale thin films and heterostructures. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 32, n. 4, p. 040802-18, 2014.
- 38 BELO, J. et al. Magnetocaloric materials: From micro- to nanoscale. **Journal of Materials Research**, n. 34, v. 1, p. 134-157, 2019.
- 39 DUDEK, M. R. et al. Magnetocaloric materials with ultra-small magnetic nanoparticles working at room temperature. **Scientific Reports**, v. 9, 2019.
- 40 BAZELA, W. The influence of the crystal structure on the magnetic ordering in RT_2X_2 and RTX_3 compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 442, n. 1-2, p. 132-135, 2007.

- 41 MOROZKIN A. V. et al. Analysis of the melting temperatures of RT₂ compounds (MgCu₂ structure) (R=Rare Earth, T=Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) and RT₂X₂ compounds (R=La, Ce, Sm, Er; T=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt; X=Si, Ge). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 256, p. 175-191, 1997.
- 42 IVANOV, V.; SZYTULA, A. Magnetic and electrical resistivity of RT₂X₂, RTX₂ and RTX intermetallic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 262-263, n 14, p. 253-257, 1997.
- 43 MOROZKIN, A. V. et al. Analysis of the melting temperatures of RTX₂ (CeNiSi₂ structure) and RT₂X₂ (CeGa₂Al₂ structure) compounds [R=La,Ce,Sm,Er,Tm; T=Fe,Co,Ni; X=Si,Ge]. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 264, n 1-2, p. 190-196, 1998.
- 44 YAKINTHOS, J. K. Crystal and magnetic structures of TmFe₂Si₂ and TmNi₂Ge₂ compounds. Influence of the d-metal charge on the anisotropy direction of the RT₂X₂ (R = rare earth, T = 3d or 4d metal and X = Si, Ge) compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 99, n 1-3, p. 190-196, 1991.
- 45 LI, L. et al. Giant reversible magnetocaloric effect in ErMn₂Si₂ compound with a second order magnetic phase transition. **Applied Physics Letters** v. 100, n. 15, 2012.
- 46 WANG, J. L. et al. Magnetocaloric effect in layered NdMn₂Ge_{0.4}Si_{1.6}. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 23, 2011.
- 47 MAURER, J. A. Structure-Function Analysis of the Mechanosensitive Channel of Large Conductance. II. **Design of Novel Magnetic Materials using Crystal Engineering**, California: [s.n.], 2003.
- 48 RODITI, I. **Dicionário de Física**. Rio de Janeiro: Objetiva, 2005.
- 49 COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. [S.l.]: [s.n.], 2010.
- 50 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials, Second Edition**. Second edition. ed. [S.l.]: [s.n.], 2009.
- 51 BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. D. **Physics of magnetism and magnetic materials**. [S.l.]: Kluwer Academic / Plenum Publishers , 2003.
- 52 NARLIKAR, A. V. **Frontiers in magnetic materials**. 1 ed. ed. Berlin: Springer berlin Heidelberg, 2015.

- 53 GETZLAFF, M. **Fundamentals of magnetism**. [S.l.]: Springer-Verlag berlin Heidelberg, 2007.
- 54 SMART, J. S. The Néel Theory of Ferrimagnetism. **American Journal of Physics**, v. 23, p. 356-370, 1955.
- 55 YAN, A. G. A. D. (Ed.). Mineral Processing Design and Operations An Introduction. 2. ed. [S.l.]: [s.n.], 2016.
- 56 CÁMARA, P. M. Spin-dependent transport in antiferro and ferrimagnetic nanostructures. Université de Grenoble. [S.l.], p. 174, 2014.
- 57 SECHOVSKÝ, V. **Magnetism in Solids: General Introduction**. In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition). [S.l.]: [s.n.], 2001.
- 58 LEITE, R. C. **Coercividade e anisotropia magnética e magne-óticas em nanocoloides**. Universidade de Brasília. Brasília, p. 101. 2011.
- 59 JILES, D. Introduction to magnetism and magnetic materials. CRC Press, Boca Raton, FL [S.l.], 2015.
- 60 MALDONADO-CARMAGO, L.; UNNI, M.; RINALDI, C. Magnetic Characterization of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. **Methods in Molecular Biology**. v. 1570: 47-71, p. 1-24, 2017.
- 61 KIRCHMAYR, H. **Magnetic Anisotropy**. In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition). [S.l.]: [s.n.], 2001.
- 62 DUBOWIK, J. Shape anisotropy of magnetic heterostructures. **Physical Review B**, v. 54, n. 2, 1996.
- 63 CHAPPERT, C; BRUNO, P. Magnetic anisotropy in metallic ultrathin films and related experiments on cobalt films (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 64, p. 5736, 1988.
- 64 DEN BROEDER F. J. A.; HOVING, W.; BLOEMEN B; P.J.H. Magnetic anisotropy of multilayers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 93, p. 562 570, 1991.
- 65 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, J. D. G. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 8th. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- 66 WHITE, R. M. Quantum Theory of Magnetim. 3. ed. [S.l.]: Springer, 2006.
- 67 MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New Magnetic Anisotropy. **Physical Review**, v. 102, n. 5, 1956.

- 68 BASHIR AHMMAD et al. Anomalous coercivity enhancement with temperature and tunable exchange bias in Gd and Ti co-doped BiFeO₃ multiferroics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, p. 7, 2016.
- 69 NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. Exchange Bias. **Journal of Magnetism Materials**, v. 192, p. 203-232, 1999.
- 70 NOWAK, U.; USADEL, K. D. Domain state model for exchange bias. I. Theory. **Physical Review B**, v. 66, p. 014430, 2002.
- 71 FRANSCISQUINI, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA., J. A. Nanopartículas Magnéticas e suas aplicações. **Química Supramolecular** , v. 10, p. 269-288, 2014.
- 72 BHUSHAN, B. **Springer handbook of nanotechnology**. Ohio: Springer, 2004.
- 73 VARANDA JR., L. C. M. J. Temperature dependence and magnetocrystalline anisotropy studies of self-assembled L10-Fe₅₅Pt₄₅ ferromagnetic nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 123918, 2007.
- 74 CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering an introduction**. New York: [s.n.], 2007.
- 75 AKBARZADEH, A.; SAMIE, M.; DAVARAN, S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, 2012.
- 76 GUIMARÃES, A. P. Principles of Nanomagnetism. Berlin: (Springer-Verlag, 2009.
- 77 NOLTING, W.; RAMAKANTH, A. **Quantum Theory of Magnetism**. Berlin: Springer, p.762, 2009.
- 78 FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo nos materiais**. São Paulo: Livraria da Física, 1995.
- 79 QU, L. H.; Z.A.PENG; PENG, X. G. **Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals**, v. 1, n. 6, p. 333–337, 2001.
- 80 CLEMONS, T. D.; H.KERR, R.; JOOS, A. **Multifunctional Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis, and Biomedical Applications**. In: ANDREWS, D. L.; LIPSON, R. H.; NANN, T. Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology. [S.l.]: [s.n.], v. 3, 2019. p. 193-210.
- 81 LAPOLLI, A. L. **Handbook on the physics and chemistry of rare earths: Metals**. , Handbook on the physics and chemistry of rare earths: Metals. North-Holland, v. 1, 1978.

82 SALES, F. H. S.; PINHEIRO, F. S. H. T. Análise teórica sobre a influência da estrutura eletrônica nas propriedades magnéticas dos elementos terras-raras. **Holos**, v. 4, n. 29, p. 111-116, 2013.

83 FREEMAN, A. J.; WATSON, R. E. Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions. **Physical Review Journals**, v. 127, n. 6, 1962.

84 KITTEL, C. Introdução a física do estado sólido. 8 ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

85 HUTCHINGS, M. T. Point-charge calculations of energy levels of magnetism ions in crystalline electric field. **Solid State Physics**, v. 16, p. 227-273, 1964.

86 CROW, J. E.; GUERTIN, R. P.; MIHALISIN, T. W. **Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems**. 1ed. ed. Boston: Springer, 1980.

87 BRUECK, E. developments in magnetocaloric refrigeration. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, p. R381, 2005.

88 TISHIN, A. M. et al. A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body. **International Journal of Refrigeration**, v. 68, p. 177-186, 2016.

89 PECHARSK, V. K.. et al. Recent Developments in magnetic refrigeration. **Materials Science Forum**, v. 315-317, p. 69-76, 1999.

90 GÓMEZ, J. R. et al. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 17, p. 74-82, 2013.

91 AMARAL, J. S. et al. Magnetocaloric effect in Er- and Eu-substituted ferromagnetic La-Sr manganites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290-29, p. 686-689, 2005.

92 GSCHNEIDNER JR, K. A.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, p. 1479-1539, 2005.

93 PECHARSKY, V.; GSCHNEIDNER, K.; A. PECHARSKY, A. T. Thermodynamics of the magnetocaloric effect. **Physical Review B**, v. 64, n. 14, 2001.

94 TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The magnetocaloric effect and its applications, series in condensed matter physics**. [S.l.]: Institute of Physics, Publishing Ltd, 2003.

95 PLAZA, E. J. R et al. comparative study of the magnetocaloric effect in RNi_2 ($R = Dy, Ho, Er$) intermetallic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, p. 357–361, 2010.

96 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR, K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: magnetization and heat capacity. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 1, p. 565-575, 1999.

97 PLACKOWSKI, T.; WANG, Y.; JUNOD, A. Specific heat and magnetocaloric effect measurements using commercial heat-flow sensors. **Review of Scientific Instruments**, v. 73, n. 7, p. 2755-2765, 2002.

98 PECHARSKY, V. K. et al. Anomalous behavior of the magnetic entropy in $PrNi_5$. **Physical Review Journals**, v. 58, 1998.

99 VON RANKE, P. J. et al. Magnetocaloric effect in the RNi_5 ($R = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) series. **Physical Review B**, v. 70, 2004.

100 KRENKE, T, et al. Inverse Magnetocaloric Effect in Ferromagnetic Ni-Mn-Sn Alloys. **Nature Materials**, v. 4, p. 450 – 454, 2005.

101 STEYERT, W. A. Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 3, p. 1216-1226, 1978.

102 GUTFLEISCH, O. et al. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. **Advanced Materials**, v. 23, n. 7, p. 821-842, 2011.

103 MEZAAL, N. A.; OSINTSEV, K. V.; ZHIRGALOVA, T. B. Review of magnetic refrigeration system as alternative to conventional refrigeration system. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science**, v. 87, p. 032024, 2017.

104 TORRES, C. S.; SHAEFFER, L. Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni. **Revista Matéria**, v. 15, n. 1, p. 088 – 095, 2010.

105 TJONG, S. C.; CHEN, H. **Nanocrystalline materials and coatings**, v. 45, p. 1-88, 2004.

106 GORRASI, G.; SORRENTINO, A. Mechanical milling as a technology to produce structural and functional bio-nanocomposites. **Green Chemistry**, v. 17, p. 2610–2625, 2015.

107 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling,. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.

- 108 BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. **X rays and crystal structure**. [S.l.]: Bell, 1915.
- 109 BRAGG, W. L. **The diffraction of short eletromagnetic waves by a crystal**. [S.l.]: [s.n.], 1929.
- 110 CULLITY, B. Elements of X-ray Diffraction. [S.l.]: [s.n.], v. 2, 1978.
- 111 TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p.210-213, 2001.
- 112 YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 1993.
- 113 POST, J. E.; BISH, L. D. Rietveld refinemnt of crystal strucutres using powder X-ray diffraction data. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 20, n. 1, p. 277-308, 1989.
- 114 PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. 2. ed. [S.l.]: Springer US, 2009.
- 115 IBIAPINO, A. L. et al. Síntese e caracterização de CaZrO_3 e BaZrO_3 nanoestruturados. **Quimica Nova**, v. 36, n. 6, p. 762-767, 2013.
- 116 JAFARI, M.; KHAYATI, G. R. Prediction of hydroxyapatite crystallite size prepared by sol–gel route: gene expression programming approach. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 86, p. 112–125, 2018.
- 117 COELHO, R. E. et al. Effect of Heat Treatment on Fe-B-Si-Nb alloy Powder Prepared by Mechanical Alloying. **Materials Research**, v. 8, n. 2, p. 161-163, 2005.
- 118 KHAN, A. et al. Influence of Fe doping on the structural, optical, and thermal properties of $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowires. **Materials Research Express**, v. 6, n. 6, 2019.
- 119 XIE, W. et al. Effect of ball milling and heat treatment process on MnBi powders magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 680, n. 5, p. 1-5, 2016.
- 120 MUKHERJEE, K.; IYER, K. K.; SAMPATHKUMARAN, E. V. Ferromagnetic feature from Mn near room temperature in the fine particles of GdMn_2Ge_2 and TbMn_2Ge_2 . **A Letters Journal Exploring the Frontiers of physics**, v. 90, n. 1, 2010.
- 121 CHAUDHARY, S.; ROY, S. B.; CHADDAH, P. DC-Magnetization studies in the $\text{La-xSr}_x\text{CoO}_3$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 326, p. 112-116, 2001.

122 DEVI, E. C.; SOIBAM, I. Magnetic properties and law of approach to saturation in Mn-Ni mixed nanoferrites. **Journal of Alloys and Compounds** **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 920-924, 2019.

123 TAGHVAEI, A. H. et al. Investigating the magnetic properties of soft magnetic composites based on mechanically alloyed nanocrystalline Fe-5 wt% Ni powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 1, 2011.

124 O'HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 1999.

125 PAULA, V. G. et al. Magnetocaloric effect and evidence of superparamagnetism in GdAl₂ nanocrystallites: A magnetic-structural correlation. **Physical Review B**, v. 93, p. 094427, 2016.

126 Xi, S. B. et al. Surface spin-glass, large surface anisotropy, and depression of magnetocaloric effect in La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 112, p.123903, 2012

127 LIA, L.; NISHIMURA, K. Magnetic properties and large reversible magnetocaloric effect in PrCo₂B₂ compound. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 023903, 2009.

128 KUMAR, P. et al. Magnetic and magnetocaloric properties of Sm_xGd_{1-x}Mn₂Si₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 427, n. 1-2, p. 42-45, 2007.

129 LIU, L. et al. Critical behavior and magnetocaloric effect in Mn-doped Eu₈Ga₁₄Mn₂Ge₃₀type-I clathrate. **Journal of Alloys Compounds**, v. 745, p. 825-833, 2018.