



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO-UFMA

Centro de Ciências de Imperatriz – CCIIm

Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM



JÉSSICA KAMILLY PEREIRA FRANÇA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DAS LIGAS
INTERMETÁLICAS GdAgGa , TbMn_2Si_2 e $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$: EFEITO DA DESORDEM
E/OU REDUÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA**

Imperatriz – MA, 2024

JÉSSICA KAMILLY PEREIRA FRANÇA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DAS LIGAS INTERMETÁLICAS
GdAgGa, TbMn₂Si₂ e Ni₅₀Mn₃₅In₁₅: EFEITO DA DESORDEM E/OU REDUÇÃO DO
TAMANHO DE PARTÍCULA**

Tese 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 Doutora em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciência exatas e da Terra

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

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 E MAGNÉTICAS DAS LIGAS
INTERMETÁLICAS GdAgGa, TbMn₂Si₂ e Ni₅₀Mn₃₅In₁₅: EFEITO DA
DESORDEM E/OU REDUÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA / Jéssica
Kamilly Pereira França. - 2024.

131 f.

Orientador(a): Luzeli Moreira da Silva.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do
Maranhão, Imperatriz-ma, 2024.

1. Propriedades Magnéticas. 2. Difração de Raios X.
3. Desordem Atômica. I. Moreira da Silva, Luzeli. II.
Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA

Centro de Ciências de Imperatriz - CCIM

Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



Membros da comissão julgadora da defesa da tese de doutorado da aluna **Jéssica Kamilly Pereira França** apresentada e aprovada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos materiais (PPGCM), em 19/09/2024.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof^ª. Dr^ª. Luzeli Moreira da Silva (PPGCM/UFMA)- Presidente e Orientadora.
- Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández (UFPE)- Avaliador externo.
- Prof. Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho (UERJ) - Avaliador externo.
- Prof. Dr. Rossano Lang (UNIFESP/PPGCM)-Avaliador interno.
- Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (PPGCM/UFMA)-Avaliador interno.

OBS.: Ata de defesa com as respectivas assinatura dos membros encontra-se na coordenação do programa da unidade.

*"Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei
para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser,
mas graças a Deus, não sou o que era antes."*

Martin Luther King

Dedico este trabalho a Deus por nortear a minha vida.

A minha família, pelo apoio, amor e carinho.

Aos meus amigos pela convivência, incentivo e atenção nos momentos alegres e tristes.

AGRADECIMENTOS

A Deus, como expressar minha gratidão por todas as bênçãos que tenho recebido?

À minha mãe Graça França e minhas irmãs Luanny França e Amanda França, aos meus sobrinhos lindos Felipe Gabriel, Laninha e João Leonardo. Pelo amor e vivência que me acrescentaram valores inestimáveis, minha eterna gratidão.

À Prof. Luzeli Moreira da Silva, pelo conhecimento transmitido e pelo tempo dedicado em minha orientação. Sua inteligência, dedicação, paciência e inspiração são admiráveis. É evidente que você ama o que faz. Sou eternamente grata por compartilhar sua sabedoria de vida comigo.

Ao Prof. Adenilson Oliveira dos Santos, por sempre me ajudar nos desafios do refinamento, por acreditar em mim e me convidar para a iniciação científica anos atrás. Se não fosse por você, eu não estaria aqui hoje.

À Kamila Rodrigues e ao Raychiman Bezerra, pela amizade e perspicácia. Pela paciência e confiança durante todos esses anos, por compartilhar os momentos de desespero e pelas inúmeras discussões, por ficarem comigo na UFMA enquanto eu cuidava do equipamento, pelo carinho e conforto que vocês me deram, e pelas pipocas amanteigadas. Amo vocês.

À Andreza Leite, pela amizade desde os tempos de graduação e por ser uma amiga inquestionável em qualquer situação.

Aos amigos do laboratório LMM, especialmente à Aline Alves, por todo o cuidado comigo. Ao Àlefe Roger, Erick Rates, Beatriz da Silva Batista, Adryel, Wesley e Hudson, pelas conversas e convivência.

Aos meus amigos João Gomes, Otávio Cândido e Jailton Romão, Hellen Barros, obrigado por estarem comigo nos momentos de estudo e descontração. Vocês foram essenciais.

Agradeço a todos os alunos da UFMA que contribuíram, direta ou indiretamente, para a preparação deste trabalho, especialmente aos que fizeram ou fazem parte dos laboratórios LDRX, LEOF, LABFARMA, LER e LAT. Agradeço a todos.

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

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

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

A todos que de alguma forma me ajudaram e torceram por mim, minha sincera gratidão.

PRODUÇÕES E ATIVIDADES DESENVOLVIDAS DURANTE O DOUTORADO

ARTIGOS PUBLICADOS

1. **J. K. P. França**, D. C. dos Reis, H. Fabrelli, E. M. Bittar, A. O. dos Santos & L. M. da Silva, Evidence of re-entrant spin-glass behavior in the GdAgGa compound, Applied Physics A, 129 (2023) 437.
2. E. A. Dos Santos 1, **J. K. P. França**, A. Oliveira Dos Santos, A. Nurrieli, D. Do Carmo, R. D. Dos Reis, L. M. da Silva, High pressure induces reverse martensitic transformation in low temperatures for the $\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{NiGe}$ half-Heusler alloy. J Phys Condens. Matter. 28 (2023) 28.
3. M. Gomes Silva, R. J. Dias dos Santos, **J. K. P. França**, R. Lang, A. O. dos Santos, and L. M. da Silva, On the nonmagnetic atom disorder influence in the magnetic and magnetocaloric properties of the $\text{Er}_2\text{Cu}_{0.92}\text{Si}_{2.76}$ off-stoichiometric single-phase compound. Journal of Alloys and Compounds, 1010 (2025), 177338.

PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS CIENTIFICOS

1. XX B-MRS Meeting 2022, Foz do Iguaçu-25 a29 de setembro 2022.
2. 1º Workshop PPGCM, online, 26 a 29 de Agosto de 2024.

APRESENTAÇÕES DE TRABALHO

1. **J. K. P. França**, E. M. Bittar, A. O. dos Santos, L. Moreira da Silva, Effects of structural disorder on the magnetic properties of the TbMn_2Si_2 intermetallic compound, XX B-MRS Meeting 2022, Foz do Iguaçu-25 a29 de September.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos intermetálicos GdAgGa, TbMn₂Si₂ e a liga Heusler Ni₅₀Mn₃₅In₁₅, com foco nos diferentes aspectos de relevância em cada material. Os sistemas foram sintetizados por fusão em arco voltaico, sendo que os dois últimos foram também processados para redução do tamanho de partícula. Posteriormente, foram caracterizados usando as técnicas de difração de raios X, magnetização e calor específico. Os resultados mostraram que a desordem estrutural devido a aleatoriedade na ocupação do sítio não magnético do composto GdAgGa contribui para a formação de um estado magnético complexo com coexistência ordenamento ferromagnético de longo alcance com uma fase *spin glass* reentrante. Um efeito magnetocalórico significativo com valor máximo da variação de entropia magnética em torno de aproximadamente 7 J/kg.K em $\Delta H = 50$ kOe foi observado neste material. A moagem de alta energia no sistema TbMn₂Si₂, reduz tamanho de cristalito e introduz desordem atômica no sistema, como por exemplo defeitos, amorfização etc. Observa-se um enfraquecimento das interações de troca que leva ao declínio na magnetização em altos campos magnéticos enquanto a desordem promove um alargamento das transições magnéticas. As micropartículas submetidas ao tratamento térmico exibem um significativo efeito de *exchange bias*, sugerindo uma modificação na interação entre os momentos magnéticos na interface entre as redes ferromagnéticas e antiferromagnéticas do material. Por outro lado, micropartículas (diâmetro $\leq 0,25$ μ m) na liga Heusler Ni₅₀Mn₃₅In₁₅, submetidas a tratamento térmico estabiliza a fase austenita em baixas temperaturas. A combinação de energia mecânica e energia térmica suprime a transformação estrutural que por sua vez governa as propriedades magnéticas da liga. Esses resultados destacam que as características microestruturais do material são cruciais para suas propriedades magnéticas. Portanto, as desordens atômicas e os tratamentos específicos aplicados aos materiais ajustaram as temperaturas de transformação martensítica da liga Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ e expandiram efetivamente as propriedades magnéticas, como o aumento do efeito de *exchange bias* no sistema TbMn₂Si₂, confirmando a importância da microestrutura para a funcionalidade magnética dos compostos estudados.

Palavras-chave: Propriedades magnéticas, difração de raios X, desordem atômica.

ABSTRACT

This study aimed to investigate the structural and magnetic properties of the intermetallic compounds GdAgGa, TbMn₂Si₂, and the Heusler alloy Ni₅₀Mn₃₅In₁₅, focusing on the different relevant aspects of each material. The systems were synthesized by arc melting, with the TbMn₂Si₂ and Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ also undergoing processing for particle size reduction. Subsequently, they were characterized using X-ray diffraction, magnetization, and specific heat techniques. The results indicated that structural disorder due to randomness in the non-magnetic site induces a complex magnetic state with the coexistence of long-range ferromagnetic order and a reentrant spin-glass phase for the GdAgGa compound. A significant magnetocaloric effect was observed with a maximum magnetic entropy change of ~ 7 J/kg.K at $\Delta H = 50$ kOe. High-energy milling in the TbMn₂Si₂ system reduces crystallite size and increases atomic disorder, i.e., defects, amorphization, etc. A weakening of exchange interactions leads to a decline in magnetization at high magnetic fields, while disorder broadens the magnetic transitions. Thermally annealed particles exhibit a significant exchange bias effect, which suggests changes in the interaction between magnetic moments at the interface of the ferromagnetic and antiferromagnetic lattices. On the other hand, thermally annealed Heusler alloy Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ microparticles (diameter ≤ 0.25 μ m) stabilize the austenite phase at low temperatures. The combination of mechanical and thermal energy suppresses the structural transformation, which drives the magnetic properties of this alloy. These results highlight that the microstructural characteristics of the material are crucial for its magnetic properties. Therefore, the atomic disorders and specific treatments applied to the materials tune the Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ alloy martensitic transformation temperatures and effectively improve the exchange bias effect in the TbMn₂Si₂ system, confirming the importance of microstructure for the magnetic functionality of the studied compounds.

Keywords: Magnetic properties, X-ray diffraction, atomic disorder.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	10
1. INTRODUÇÃO GERAL	10
1.1 Justificativa	10
1.2 Organização da tese.....	11
CAPÍTULO 2	13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 Terras-raras	13
2.2 Campo Cristalino.....	15
2.3 Interação RKKY.....	17
2.6.1 Estrutura Cristalina das ligas Heusler.....	29
2.6.2 Transição martensítica	30
CAPÍTULO 3	34
3. CARACTERIZAÇÕES	34
3.1 Difração de raios X (DRX).....	34
3.2 Refinamento de Rietveld	36
3.3 Magnetização	37
3.4 Calor específico	38
3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	41
CAPÍTULO 4	42
Comportamento tipo <i>Spin Glass</i> Reentrante no composto GdAgGa	42
4.1 Introdução	42
4.2 Preparação das amostras	43
4.3 Resultados e discussão.....	45
4.4 Conclusão	57
CAPÍTULO 5	59
Efeitos da desordem estrutural nas propriedades magnéticas do composto intermetálico TbMn ₂ Si ₂	59
5.1 Introdução	59
5.2 Preparação das amostras	61
5.3 Resultados e discussão.....	64
5.4 Conclusão	86

CAPÍTULO 6	87
Estudo da transição estrutural austenita-martensita em partículas da liga Heusler Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅ : Efeito da moagem mecânica e influência do tratamento térmico.....	87
6.1 Introdução	87
6.2 Preparação das amostras	88
6.3 Resultados e discussão.....	89
6.4 Conclusão	108
CONCLUSÃO GERAL	110
PERSPECTIVAS	111
REFERÊNCIAS	113

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Justificativa

Compostos intermetálicos à base de íons de terras-raras ou metais de transição, são amplamente reconhecidos por suas propriedades magnéticas notáveis. O desenvolvimento de novos materiais com propriedades magnéticas e eletrônicas distintas, assim como a investigação experimental e teórica dessas propriedades, são de grande importância tanto do ponto de vista fundamental quanto prático.

Nesse contexto, as ligas Heusler, descobertas há mais de 100 anos pelo químico alemão F. Heusler^[1,2], se destacam como tema de grande interesse nas pesquisas atuais^[3 - 6]. Essas ligas exibem uma ampla gama de propriedades multifuncionais^[7], como por exemplo as propriedades magnéticas^[8 - 12], magnetoelásticas^[13], topológicas^[14 - 16], condutoras^[17,18] e térmicas^[19] que, podem ser ajustáveis e acopladas. O alto grau de ajustabilidade destas propriedades deve-se a fatores internos, como arranjo estrutural e composição, quanto a fatores externos, como temperatura, campo magnético, pressão, entre outros. Isso torna as ligas de Heusler um sistema interessante para o design de novos materiais^[20].

Assim como as ligas Heusler, os compostos intermetálicos à base das terras raras,^[21] também vem sendo amplamente investigados nas últimas décadas, tanto por exibirem propriedades físicas interessantes, mas também por seu potencial de aplicação em diversos campos da indústria^[22,23]. Além das propriedades mencionadas acima, estes materiais exibem uma gama de características magnéticas únicas, incluindo a capacidade de manifestar ordenação magnética, flutuações de spin/valência, supercondutividade, comportamento de *heavy fermion*, efeito de *exchange bias*, magnetorresistência gigante e efeito magnetocalórico ou elastocalórico^[21,23], dentre outros.

Outro aspecto importante do ponto de vista tecnológico é a capacidade de produzir materiais em escalas de tamanho reduzida, pois abrem oportunidades de aplicação. Particularmente a obtenção de materiais na forma de partículas, fitas ou filmes tem se consolidado como uma rota alternativa e promissora na pesquisa para o desenvolvimento de novas tecnologias^[24, 25].

Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo o estudo dos compostos intermetálicos GdAgGa, TbMn₂Si₂ e da liga Heusler Ni₅₀Mn₃₅In₁₅. As propriedades serão exploradas abordando os diferentes aspectos de relevância em cada material, tais como o efeito magnetocalórico, efeito de *exchange bias* e transição martensítica. Estes sistemas foram sintetizados e posteriormente processados (com exceção do GdAgGa) para redução do tamanho de partícula. As propriedades estruturais e magnéticas foram investigadas com foco em aspectos como dimensão das partículas e influência da desordem atômica em suas propriedades. A compreensão e o aprimoramento dessas propriedades podem contribuir para inovações tecnológicas importantes, justificando a relevância deste estudo.

1.2 Organização da tese

Esta tese foi dividida em 6 capítulos. O capítulo 1, já apresentado, oferece uma introdução geral sobre os diferentes tipos de materiais abordados nesta pesquisa. O capítulo 2 exibe uma fundamentação teórica sobre os principais assuntos que direcionam este trabalho no qual serão abordados conceitos de forma concisa para um melhor entendimento dos resultados nos capítulos subsequentes.

O capítulo 3 descreve as técnicas e parâmetros utilizados nas caracterizações das amostras estudadas. O capítulo 4 apresenta o estudo do composto intermetálico GdAgGa, desde a síntese até a caracterização das suas propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas, a fim de compreender a natureza das interações magnéticas desse composto.

O capítulo 5 mostra o estudo do efeito da moagem de alta energia e do tratamento térmico no composto TbMn₂Si₂, com o objetivo de compreender como a redução do tamanho de partícula induzida pela moagem mecânica influencia o comportamento magnético do material.

O capítulo 6 apresenta um estudo sobre o efeito da moagem mecânica na obtenção de micropartículas da liga Heusler Ni₅₀Mn₃₅In₁₅, cujas propriedades estruturais e magnéticas serão avaliadas e comparadas com a amostra na forma *bulk*. O efeito do tratamento térmico nestas micropartículas também será avaliado. Para compreender as transformações magnetoestruturais neste sistema, foi adotada uma abordagem que combina técnicas de

difração de raios X em função da temperatura, juntamente com a realização de medidas magnéticas.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, apresentaremos uma fundamentação teórica sobre os principais tópicos abordados nesta tese. A revisão incluirá os seguintes temas: Terras-raras, Campo cristalino, *Exchange bias*, *Spin glass*, Magnetismo em escala de tamanho reduzida, e as propriedades básicas das ligas de Heusler. Cada tópico fornecerá uma visão detalhada e contextualizada de conceitos e fenômenos relevantes para a compreensão dos resultados discutidos.

2.1 Terras-raras

Os terras-raras (TR) são um grupo de 17 elementos da tabela periódica, incluindo 15 que formam a série dos lantanídeos, do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), além do escândio (Sc, $Z = 21$) e do ítrio (Y, $Z = 39$). Com exceção do Sc, Y e La, todos os elementos da série são caracterizados pela presença de elétrons $4f$, e sua configuração eletrônica pode ser escrita como: $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$ ou $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$, onde n varia de 1 a 14 conforme o número atômico aumenta^[26,27].

A maioria dos compostos metálicos formados por lantanídeos apresentam três elétrons na banda de condução. Os elétrons $4f$ permanecem parcialmente blindados pelas camadas $5d$ e $6s$, não participando das ligações químicas, mas contribuindo para as propriedades magnéticas e ópticas do elemento^[28,29]. Por possuírem as mesmas camadas externas eles exibem propriedades químicas semelhantes. Por exemplo, todos têm praticamente a mesma eletronegatividade, permitindo a substituição fácil de um elemento TR por outro em um composto intermetálico. Além disso exibem comportamento paramagnético em altas temperaturas, podendo manifestar ordem magnética em temperaturas mais baixas. Isso os torna interessantes para a obtenção de novos compostos com propriedades magnéticas distintas.

O estado fundamental dos íons de terras raras é determinado pelas regras de Hund, descritas abaixo^[30,31]:

1. **Primeira Regra:** O spin total S tem o valor máximo consistente com o princípio de exclusão de Pauli. Esta configuração é de menor energia, pois reduz a repulsão entre

elétrons e minimiza a energia Coulombiana, já que o princípio de exclusão de Pauli impede elétrons com spins paralelos de possuírem as mesmas coordenadas espaciais.

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

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

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

Quando a subcamada $4f$ está metade preenchida, as duas primeiras regras resultam em $L = 0$, e, portanto, $J = S$.

A Tabela 2.1 mostra algumas características atômicas dos lantanídeos, como o número atômico Z , o nível de ocupação dos elétrons nos orbitais $4f$, o momento angular orbital total L , o spin total S , o momento angular total J , o fator de Landé g , o estado fundamental obtido pela aplicação das regras de Hund .

Tabela 2.1- Propriedades eletrônicas para íons trivalentes terras-raras. Adaptado da referência [28].

Íon $^{3+}$	Z	$4f^n$	L	S	J	g	$^{2S+1}X_J$
La	57	0	0	0	0	-	1S_0
Ce	58	1	1/2	5/2	5/2	6/7	$^2F_{5/2}$
Pr	59	2	5	1	4	4/5	3H_4
Nd	60	3	6	3/2	9/2	8/11	$^4I_{9/2}$
Pm	61	4	6	2	4	3/5	5I_4
Sm	62	5	5	5/2	5/2	2/7	$^6H_{5/2}$
Eu	63	6	3	3	0	-	7F_0
Gd	64	7	0	7/2	7/2	2	$^8S_{7/2}$
Tb	65	8	3	3	6	3/2	7F_6
Dy	66	9	5	5/2	5/2	4/3	$^6H_{15/2}$
Ho	67	10	6	2	8	5/4	5I_8
Er	68	11	6	3/2	15/2	6/5	$^4I_{15/2}$
Tm	69	12	5	7/6	6	7/6	3H_6
Yb	70	13	3	8/7	7/2	8/7	$^2F_{7/2}$
Lu	71	14	0	-	0	-	1S

Para os íons de terras raras livres, as quatro interações dominantes, em ordem de magnitude, são:

1. Interação Coulombiana;

2. Interação spin-órbita;
3. Interação nuclear;
4. Interação quadrupolar.

A equação 2.1 mostra a hamiltoniana para um íon de terra rara isolado, considerando apenas as duas interações mais fortes: a Coulombiana e a spin-órbita. O primeiro termo refere-se à energia cinética dos elétrons, o segundo à interação Coulombiana elétron-elétron e elétron-núcleo, e o terceiro à interação spin-órbita^[32]:

$$H = \sum_k \frac{P_k^2}{2m} + \left(\sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jr}} - \sum_k \frac{ze^2}{r_k} \right) + \frac{e^2}{2m_e c^2 R^3} \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (2.1)$$

A interação Coulombiana definem os estados L e S . O acoplamento spin-órbita, que acopla os números quânticos S e L , resulta em momentos magnéticos totais J , levando ao desdobramento dos níveis ^{2S+1}L em multipletos $^{2S+1}L_J$.

2.2 Campo Cristalino

Em um sólido, os íons terras-raras são parte de uma rede cristalina e as interações dos elétrons $4f$ com os demais íons devem ser considerados. A teoria do campo cristalino postula que, em um sólido cristalino, os íons sentem a presença de outros íons dispostos nos pontos da rede cristalina. Os íons vizinhos geram um campo eletrostático que modifica densidade de carga do íon, os quais podem ser tratados como cargas pontuais. Esse campo eletrostático criado pelas cargas dos átomos vizinhos, é conhecido como campo elétrico cristalino ^[33]. Dessa forma, a hamiltoniana do campo cristalino para todos os primeiros vizinhos do íon central pode ser expressa por:

$$H_{CC} = -|e| \sum_i V_{CC}(\vec{r}_i), \quad (2.2)$$

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

$$V_{CC}(\vec{r}_i) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}, \quad (2.3)$$

q_j é a carga do j -ésimo ligante (que pode ser positiva ou negativa), $\vec{R}_j$ e $\vec{r}_i$ são as posições do j -ésimo ligante e do i -ésimo elétron $4f$, respectivamente. A hamiltoniana H_{CC} pode ser, convenientemente, expressa em termos de harmônicos esféricos, $Z(\theta, \phi)$, que podem ser associados aos operadores equivalentes de Stevens, permitindo calcular de modo mais simples os elementos de matriz entre os diferentes estados de H_{CC} [34]. Assim, a hamiltoniana de campo cristalino pode ser escrita como:

$$H_{CC} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m \quad (2.4)$$

Os operadores equivalentes de Stevens, O_n^m , dependem do momento angular total (J, J_z, J_+, J_-) , enquanto os parâmetros de campo cristalino, $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$, dependem da parte radial da função de onda, do fator numérico A_n^m e do coeficiente de Stevens O_n .

A ação de H_{CC} sobre o múltiplo fundamental do íon magnético, com momento angular total J , remove a degenerescência em $2J+1$ níveis de energia, chamados níveis de campo cristalino, que estão separados por diferenças de energia denominadas "deltas de campo cristalino", como pode ser observado na Figura 2.1 que fornece uma descrição qualitativa dos níveis de energia dos lantanídeos. A primeira coluna representa a excitação eletrônica. A segunda coluna indica separações de energia da ordem de 10^4 cm^{-1} devido às interações elétron-elétron. A terceira coluna mostra separações de acoplamento spin-órbita na escala de 10^3 a 10^4 cm^{-1} . A última coluna ilustra a separação de campo cristalino na escala de 10^2 cm^{-1} [35]. É importante mencionar que parâmetros físicos do material, como entropia, calor específico e magnetização, são diretamente influenciados pelos níveis de energia de campo cristalino.

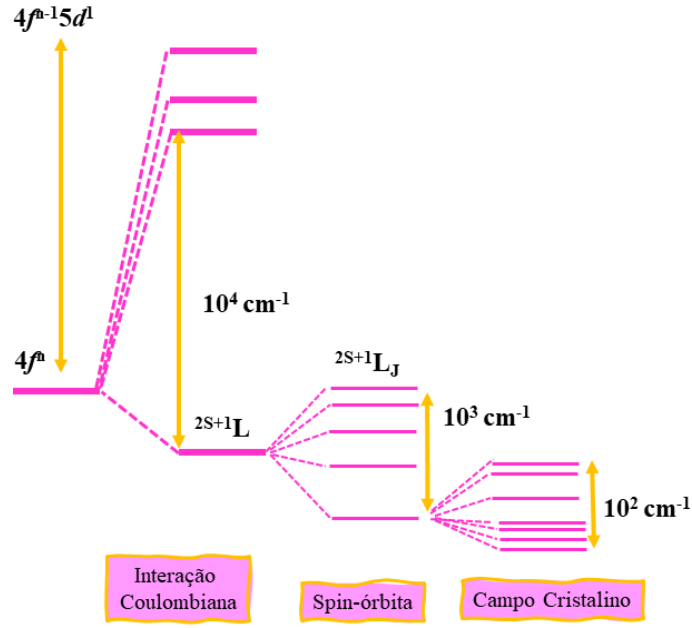


Figura 2.1-Escala de energia das estruturas eletrônicas dos íons lantanídeos. Da esquerda para a direita, são mostradas as interações coulombiana, acoplamento spin-órbita e campo cristalino. Adaptado da referência [35].

2.3 Interação RKKY

Os momentos magnéticos dos íons de terras raras estão intimamente ligados à camada $4f$, que, como mencionado anteriormente, está localizada no interior do íon e é blindada pelos orbitais $5s$ e $5p$. Geralmente, a interação direta entre os momentos magnéticos vizinhos é pequena, especialmente, em compostos com parâmetros de rede relativamente grandes ($\geq 10 \text{ \AA}$). No entanto, em vários metais de terras-raras, observa-se ordem magnética, persistindo em alguns compostos acima de 300 K . Isso ocorre devido a um mecanismo indireto de interação conhecido como interação RKKY, que facilita uma forte interação de troca de longo alcance. A interação RKKY possui um caráter oscilatório e atua em distâncias relativamente grandes, sendo capaz de originar diversos tipos de ordenamentos [36,37].

O coeficiente de acoplamento J_{RKKY} caracteriza essa interação e é expresso por:

$$J_{\text{RKKY}} = -\frac{9\pi}{8} n_c^2 \frac{J^2}{\epsilon F} \frac{1}{r^3} \left[2k_F \cos(2k_F r) - \frac{\sin((2k_F r))}{r} \right] \quad (2.5)$$

n_c é a densidade de elétrons de condução, r à distância entre os momentos magnéticos e J é a interação de troca entre os momentos magnéticos locais e os elétrons de condução.

O J_{RKKY} oscila entre valores positivos e negativos, apresentando um alcance significativo, mas seu valor absoluto diminui com o aumento da distância do íon magnético, conforme ilustrado na Figura 2.2. Portanto, dependendo da separação entre os íons, o acoplamento magnético pode ser ferromagnético (FM), para $J_{\text{RKKY}} > 0$ ou antiferromagnético (AFM), para $J_{\text{RKKY}} < 0$.

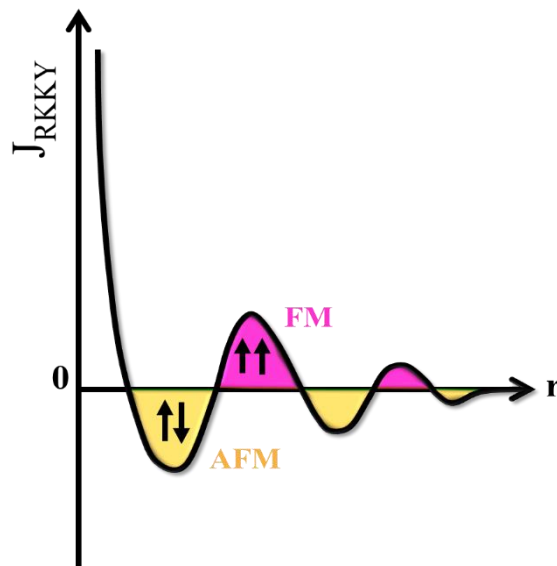


Figura 2.2 - Curva característica do parâmetro de troca J_{RKKY} em função da distância r entre dois íons localizados. O caráter oscilatório da interação leva ao ferromagnetismo ($J_{\text{RKKY}} > 0$), ao antiferromagnetismo ($J_{\text{RKKY}} < 0$) e ao paramagnetismo ($J_{\text{RKKY}} = 0$). Adaptado da referência [37].

2.4 Spin Glass

Nos últimos 50 anos, surgiu na Física da Matéria Condensada uma série de novos sistemas magnéticos que se distinguem do magnetismo tradicional, pois apresentam fenômenos como a desordem e a frustração. A desordem atômica pode ser caracterizada por defeitos e/ou inhomogeneidade no arranjo regular dos átomos resultando em uma distribuição aleatória na vizinhança do íon magnético. Esta aleatoriedade pode afetar a resposta

magnética local, quando a interação entre íons magnéticos é uma interação de longo alcance mediada por elétrons de condução, como é o caso da interação RKKY. Como resultado observa-se inomogeneidade nas interações de troca em determinadas regiões levando ao surgimento de *clusters* magnéticos. Dependendo da quantidade de *clusters* e da interação entre estes observa-se um determinado grau de desordem magnética no sistema, caracterizado pela competição destas interações locais (como por exemplo competição entre interações FM e AFM). Elevados graus de desordem podem impedir o estabelecimento de uma rede magnética ordenada, de longo alcance. Este fenômeno é denominado de frustração magnética. A combinação de desordem e frustração contribui para o surgimento de estados magnéticos exóticos, como o *spin glass* (SG)^[38,39].

O estado magnético denominado de *SG* é um tipo de arranjo magnético caracterizado por uma temperatura de transição (T_f) abaixo da qual ocorre um congelamento dos spins em um estado desordenado, porém, estável ou metaestável^[40, 41]. Acima da T_f , os spins podem flutuar termicamente assumir diferentes configurações. Abaixo de T_f , essas flutuações tornam-se tão lentas que o sistema parece estar preso em uma das muitas configurações desordenadas possíveis. Este estado fundamental é definido por um sistema com alto grau de desordem e frustração. A frustração, pode ocorrer devido à competição entre as interações (principalmente em sistemas anisotrópicos), de forma que diferentes tipos de interação magnéticas coexistem simultaneamente no sistema, ou devido à frustração geométrica^[42,43].

A primeira evidência do *spin glass* (SG) foi observada no início da década de 1970 por Cannella e Mydosh^[44], ao realizarem medidas da susceptibilidade nos sistemas CuMn e AuFe. Eles observaram que a susceptibilidade AC apresentava um pico acentuado em uma determinada temperatura, (identificada como T_f , a temperatura de transição da fase paramagnética para a fase de vidro de spin). Conforme mencionado anteriormente, os momentos magnéticos, quando inseridos numa matriz metálica, podem polarizar os elétrons de condução, os quais influenciam outros momentos magnéticos vizinhos, induzindo um acoplamento efetivo, a interação RKKY. Esta interação é oscilatória, podendo ser positiva (ferromagnética) ou negativa (antiferromagnética), dependendo das distâncias entre íons vizinhos. Para um sistema com impurezas magnéticas, as interações entre as impurezas variam em magnitude e sinal, criando uma situação em que estão presentes os dois ingredientes necessários para o comportamento típico de *spin glass*: desordem e frustração.

Atualmente, sabe-se que o estado SG pode ser criado devido a diferentes situações nas quais favorecem a desordem e a frustração.

Existem algumas características experimentais que são usadas para identificar sistemas SG. Dentre elas, destacam-se:

- ✚ pico acentuado na curva da susceptibilidade AC, o qual depende da frequência do campo magnético aplicado;
- ✚ ausência de ordem magnética de longo alcance abaixo da temperatura de transição T_f ;
- ✚ congelamento dos momentos magnéticos em direções aleatórias abaixo de T_f ;
- ✚ efeitos de histerese e remanência magnética, que decai lentamente com o tempo e efeito de irreversibilidade termomagnética abaixo da temperatura T_f nas curvas da susceptibilidade DC em função da temperatura.

O modelo de Mydosh^[40] é usado para descrever o deslocamento da temperatura de congelamento em função da frequência. Esse deslocamento relativo (Φ) é dado por:

$$\Phi = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta \log \nu}, \quad (2.6)$$

onde ΔT_f é a variação na temperatura de congelamento, T_f é a temperatura de congelamento em uma frequência de referência e ν é a frequência.

2.5 Histerese magnética

Os domínios magnéticos são pequenas regiões em materiais ferromagnéticos dentro das quais todos os dipolos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente uns aos outros ^[45]. Quando um material ferromagnético está desmagnetizado, os vetores de magnetização nos diferentes domínios possuem diferentes orientações, a campo zero e temperatura abaixo da temperatura de Curie (T_C). O processo de magnetização alinha todos os domínios na mesma direção. Já os materiais antiferromagnéticos são caracterizados por apresentarem domínios com momentos magnéticos antiparalelos.

Se um campo magnético externo suficientemente grande for aplicado, todos os momentos magnéticos se alinharão com a direção do campo, saturando magneticamente o material (M_s). A Figura 2.3 abaixo ilustra o ciclo de histerese para um material ferromagnético. A primeira curva (pontilhada), chamada de curva virgem, representa 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 reterão uma magnetização residual 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). Quando o campo é incrementado novamente na direção inicial completa-se o ciclo, originando uma curva fechada que chamamos de histerese magnética ^[46, 47].

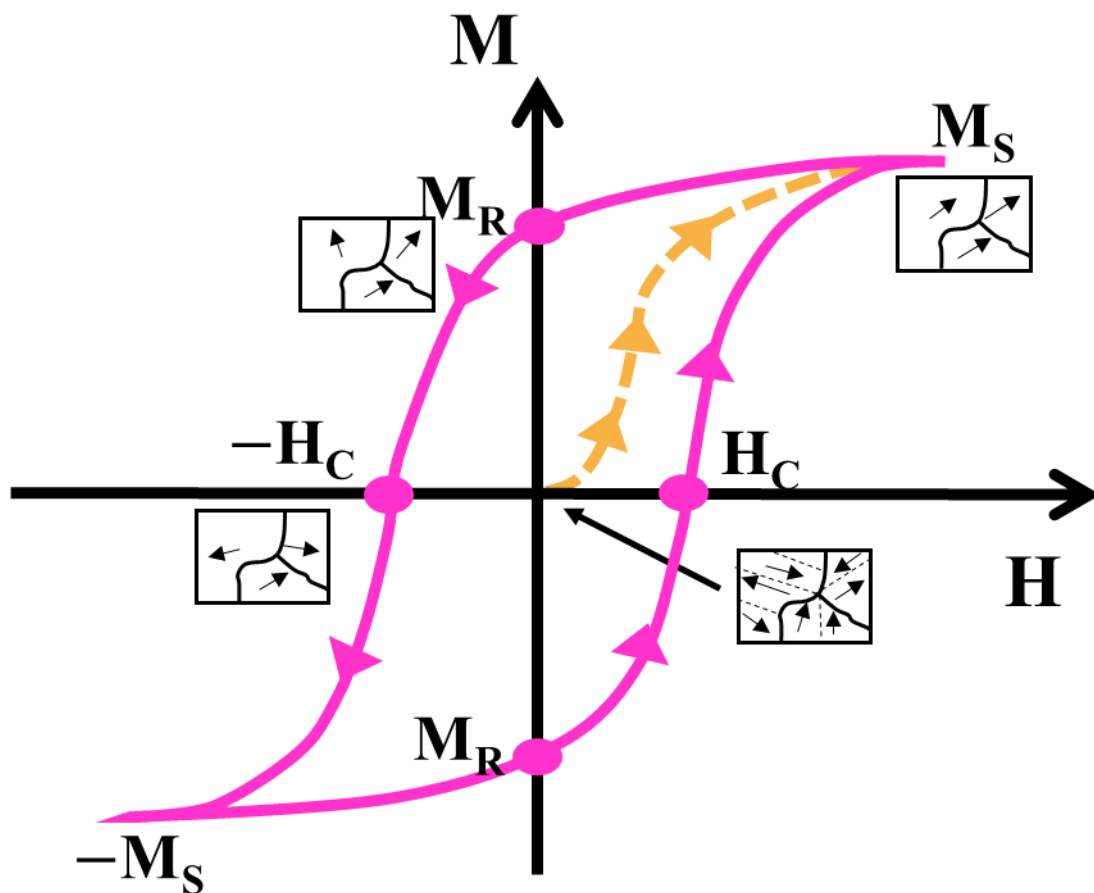


Figura 2.3-Representação do ciclo de histerese para um material ferromagnético. A linha tracejada laranja representa a curva de magnetização de um material desmagnetizado. A linha contínua em rosa representa o laço de histerese. H_C é o campo coercivo, M_R a magnetização remanente e M_S a magnetização de saturação. Adaptado da referência ^[45].

A curva de histerese fornece informações importantes sobre as propriedades intrínsecas dos materiais magnéticos. Essas propriedades podem ser estimadas a partir da

área da curva de magnetização obtida ao longo de um laço completo. A coercividade, definida como a largura da curva de histerese é dada por:

$$H_c = \frac{|H_{c+} - H_{c-}|}{2} \quad (2.7)$$

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 $|M_{R-}|$.

2.6 Exchange bias

O fenômeno de *exchange bias* (EB) geralmente ocorre em sistemas com interface ferromagnética e antiferromagnética. A manifestação mais conhecida desse fenômeno é o deslocamento da curva de histerese em relação ao valor zero do eixo do campo magnético, quando o sistema é resfriado na presença de um campo até uma temperatura inferior à temperatura de Néel (T_N) do material. Esse efeito está associado à anisotropia de troca adicional, ou anisotropia unidirecional, criada na interface FM/AFM ^[48,49]. O efeito de EB pode ser utilizado em diversas aplicações tecnológicas. Uma das aplicações mais importantes do EB é em dispositivos de válvula de spin, onde um material antiferromagnético artificial acoplado com um antiferromagnético normal permite a geração de magnetorresistência em baixos campos, estabilizando o estado magnético durante ciclos repetidos.

O EB é caracterizado por duas grandezas: o campo coercivo (H_c) e o campo de *exchange bias* (H_{EB}) que é definido como:

$$H_{EB} = \frac{(H_{c+} + H_{c-})}{2} \quad (2.7)$$

O EB foi bastante estudado nas últimas décadas ^[50], entretanto, mesmo havendo enorme conhecimento sobre as propriedades dos materiais nos quais o fenômeno se manifesta e embora ele tenha sido investigado, extensivamente, ao longo das últimas

décadas, os mecanismos responsáveis pela sua origem ainda não estão, suficientemente, esclarecidos.

Historicamente, o fenômeno de EB foi observado pela primeira vez, em 1956, por Meiklejohn e Bean ^[51], em partículas de Co revestidas por uma camada de CoO. Nogués & Schuller (1999) ^[52] aprofundaram o estudo sobre o EB e propuseram um modelo intuitivo baseado no trabalho de Meiklejohn e Bean, descrevendo-os em termos de alinhamentos paralelos de spins, conforme o esquematizado na Figura 2.4.

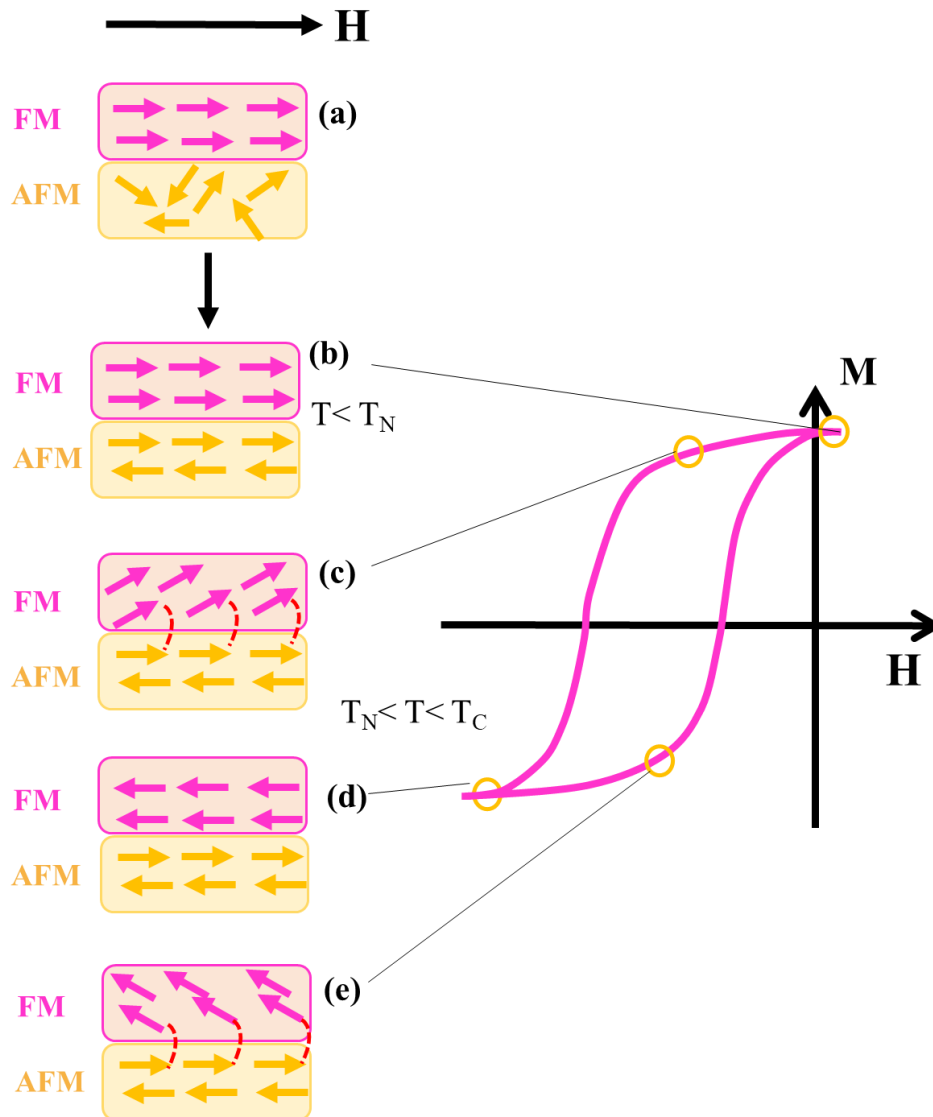


Figura 2.4- Diagrama da configuração de *spins* e sua curva de magnetização associada. O lado esquerdo da figura é uma descrição da configuração de *spins* em diferentes pontos (a)-(e) da curva de magnetização (lado direito) de uma bicamada AFM/FM com *exchange bias*. No esboço, (a) mostra a configuração de *spins* acima da temperatura T_N , mas abaixo da T_C na presença de campo. (b) descreve a nova configuração dos *spins* AF

após o resfriamento até uma temperatura $T < T_N$ na presença de campo. Em (c) o campo externo é invertido, girando os *spins* FM para uma direção oposta. Os *spins* FM são totalmente invertidos em um campo maior (d) e em (e) os *spins* FM começam a retornar à posição original. O deslocamento da curva no eixo do campo é igual ao campo de *exchange bias*.

Neste modelo, assume-se que existe uma interface FM-AFM, no qual a camada é depositada sem aplicação de um campo magnético externo e está a uma temperatura T , inferior à temperatura de Curie do material FM, mas acima da temperatura de Néel do material (Figura 2.4(a)). Quando a amostra é resfriada até uma temperatura menor que T_N , na presença de campo magnético, os *spins* na camada AFM ordenam-se antiferromagneticamente (Figura 2.4(b)). Durante o processo de inversão do campo, a camada AFM mantém seu estado magnético, enquanto a magnetização da camada FM é girada (Figura 2.4(c)). Os *spins* da camada AFM exercem um torque microscópico sobre os *spins* 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 seria na ausência de um material AFM (Figura 2.4(d)). Ou seja, aumenta-se ainda mais o campo, com sentido negativo ao do resfriamento consegue-se vencer o torque exercido pelos momentos interfaciais da camada AFM e os momentos da camada FM tem liberdade para girar até se obter a saturação negativa. Portanto, para inverter totalmente a magnetização na camada FM para a sua orientação original, é necessário reduzir ainda mais o campo magnético. Como consequência observa-se um deslocamento do ciclo de histerese quando a amostra é resfriada na ausência de campo magnético em comparação a condição de resfriamento sob campo magnético.

Tendo em vista o estado magnético anômalo nos compostos RMn_2X_2 , é de interesse investigar tal efeito e as propriedades multifuncionais desta série. Marji et. al.^[53] relataram um grande H_{EB} $TbMn_2Si_2$ em baixas temperaturas, atribuído ao estado magnético complexo. A observação do comportamento EB indica a presença de pequenos domínios com interações AFM e FM no material. A Figura 2.5 mostra as curvas de magnetização em função do campo para amostras resfriadas em campo zero (curva azul) e resfriadas em um campo de 50 kOe (curva em vermelho) em $T = 3$ K. Um deslocamento do centro da curva em direção ao eixo do campo negativo também é claramente observado na curva em vermelho. Este estudo foi realizado para o composto intermetálico *bulk*. Contudo, ainda não há relatos na literatura sobre efeito de EB na liga $TbMn_2Si_2$ com a diminuição do tamanho de partícula, o

que constitui um dos tópicos investigados nesta tese. Isso possibilita ampliar o conhecimento sobre o comportamento do sistema TbMn_2Si_2 .

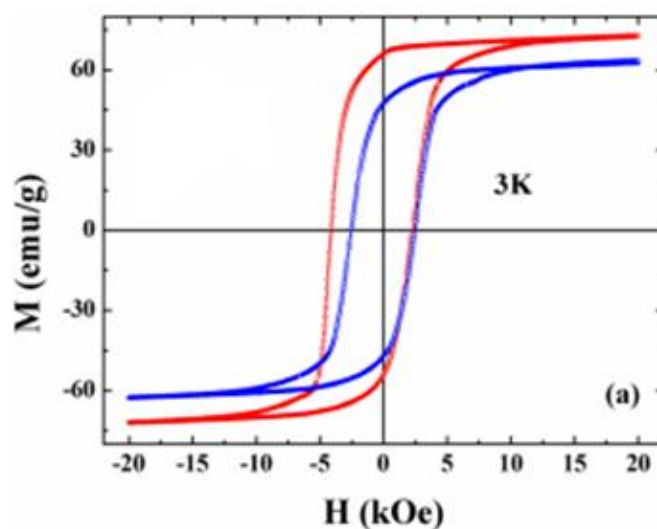


Figura 2.5- Curvas de histerese magnética do composto intermetálico TbMn_2Si_2 medidas em $T = 3$ K, após resfriamento em campo nulo ($H = 0$ kOe, curva azul) e em um campo aplicado de $H = 50$ kOe (curva em vermelho). ^[53]

2.7 Magnetismo em escala de tamanho reduzida

Os compostos intermetálicos sintetizados em escala de tamanho reduzida, por exemplo no caso de nanopartículas, diferem em relação ao exibido pelo mesmo composto em sua forma *bulk*. Esta diferença é atribuída a vários efeitos físicos associados à redução de tamanho e ao aumento da proporção de átomos na superfície em relação ao volume. Portanto, as propriedades magnéticas de compostos intermetálicos com momento de dipolo magnético diferente de zero são influenciadas por sua geometria e dimensão.

Quando um sistema macroscópico quebra sua simetria de translação em regiões pequenas, surgem defeitos, vórtices, deslocamentos e, principalmente, mudanças na dinâmica das paredes de domínios, entre outras singularidades. Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético abaixo de sua temperatura de Curie contém pequenas regiões onde ocorre o alinhamento mútuo de todos os momentos de dipolo magnético na mesma direção, os domínios magnéticos. Dentro de cada domínio, a magnetização possui seu próprio valor de saturação. A estrutura dos domínios é organizada para reduzir a energia

magnetostática. Dependendo do tamanho, forma e orientação dos domínios vizinhos, estes, requerem uma dada região de transição chamada paredes de domínios, que necessitam de uma energia específica para sua formação^[54,55].

A região de transição entre os domínios magnéticos com orientações distintas, possui uma certa densidade superficial de energia que aumenta a energia do sistema. Quando um material é reduzido a dimensões comparáveis às dessas regiões, a redução na energia magnetostática total provocada pela criação de domínios magnéticos torna-se insignificante em relação ao custo energético de mantê-los. Nessa situação, forma-se um único domínio magnético, que não se dividirá em outros domínios, pois não é satisfatório do ponto de vista energético^[54, 56]. Em 1930, Frankel e Doefman ^[57] apresentaram um estudo pioneiro sobre amostras magnéticas em escala nanométrica, evidenciando que, abaixo de um tamanho crítico de partícula, é mais energeticamente favorável que as partículas apresentem um único domínio magnético. Portanto, em amostras com dimensões muito reduzidas, a estrutura de domínios não é favorecida do ponto de vista energético. Partículas menores tendem a formar monodomínios, enquanto partículas maiores, acima de certo diâmetro crítico, serão multidomínios ^[58].

As propriedades magnéticas de um conjunto de partículas monodomínio são estudadas pela teoria do superparamagnetismo^[59], em analogia com os sistemas paramagnéticos. Segundo esta teoria, o tamanho crítico do monodomínio é afetado por vários fatores, incluindo o valor da saturação magnética, a força da anisotropia do cristal e as forças de troca, a 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, caracterizado por dois parâmetros principais: remanência e coercividade. Este último, como já mencionado, está relacionado à largura da curva de histerese. Em 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, conforme o ilustrado na Figura 2.6 ^[56, 60].

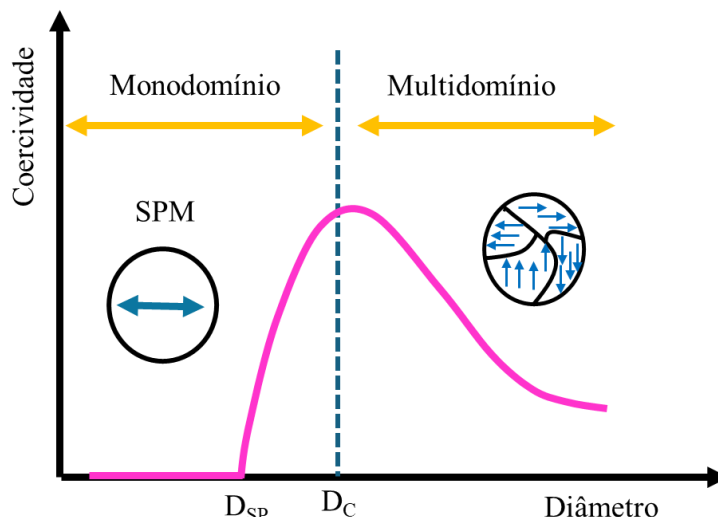


Figura 2.6- Esquema de variação da coercividade em relação ao diâmetro das partículas. Adaptado da referência [56]. SP: Superparamagnetismo, D_{SP} : diâmetro de partículas superparamagnéticas, D_C : diâmetro crítico.

Além disso, os efeitos de superfície, bem como a desordem magnética, desempenham um papel crucial nas propriedades magnéticas em nanoescala. Em nanopartículas, a fração de átomos na superfície aumenta significativamente em comparação com o interior, alterando as propriedades magnéticas devido à quebra de simetria, estados eletrônicos de superfície e anisotropia de superfície. Por outro lado, a redução da coordenação e mudanças nas distâncias interatômicas, também alteram as propriedades magnéticas tanto das nanopartículas como do material *bulk* [61].

2.8 Ligas de Heusler

As ligas Heusler foram descobertas em 1903, pelo Engenheiro e Químico Friedrich Heusler, e receberam esse nome em sua homenagem. Em sua investigação, Heusler descobriu que a liga Cu_2MnAl se tornava ferromagnética, apesar de nenhum dos constituintes (na forma metálica) serem ferromagnéticos [2].

Compostos Heusler são intermetálicos ternários que abrangem a maior parte da tabela periódica e constituem uma família de mais de 1.500 compostos intermetálicos com propriedades excepcionais, fundamentais para diversas aplicações. Estes materiais têm atraído considerável atenção devido às suas propriedades multifuncionais como propriedades magnéticas^[8,9] magnetoelásticas^[13], topológicas^[14-16], condutoras^[17,18], e

térmicas^[19] altamente ajustáveis (e acopladas). As propriedades notáveis observadas nesses materiais multifuncionais estão relacionadas às transições de fase magnéticas e estruturais. Identificar as conexões entre essas propriedades e suas relações com as transições de fase é essencial para uma melhor compreensão desta classe de materiais ^[62].

As ligas Heusler possuem duas composições estequiométricas básicas X_2YZ ou XYZ , onde a primeira estequiometria é conhecida como Heusler completamente ordenada (*Full-Heusler*), e a segunda como Heusler semiordenada, (*Half-Heusler*). Os compostos com estequiometria X_2YZ geralmente incluem metais de transição nos sítios X e Y, embora em alguns casos o Y possa ser substituído por um metal alcalino ou uma terra rara. Por outro lado, os compostos com estequiometria XYZ são caracterizados por possuírem uma parte covalente (X e Y) e uma parte iônica (Z)^[63, 64]. A Figura 2.7 apresenta uma visão geral das possíveis combinações para formar esses materiais. A composição estequiométrica utilizada neste trabalho é do tipo X_2YZ . Os elementos precursores usados para síntese das ligas foram o Ni, Mn, In. A combinação destes precursores permitiu a síntese da liga *full Heusler* $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$, onde a composição básica deste material corresponde a forma Ni_2MnIn . Porém uma variação na estequiometria dos elementos pode levar a diferentes denominações para a mesma liga. Especificamente, substituindo 40% da composição de In por Mn, obtemos a liga com composição nominal $Ni_2Mn_{1,4}In_{0,6}$ que também é representada como $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xn
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figura 2.7-Tabela periódica a representação dos possíveis elementos que podem ocupar as posições X, Y e Z para constituir uma liga Heusler. Adaptada da referência ^[64].

Estas ligas intermetálicas podem apresentar diversos comportamentos estruturais e magnéticos, tais como ferromagnetismo, antiferromagnetismo, magnetorresistência gigante,

superelasticidade magnética, efeito de memória de forma, expansão térmica negativa, *exchange bias*, *heavy fermion*, *spin glass*, efeito magnetocalórico gigante etc., dependendo da sua composição e estrutura^[65 - 70]. Seu momento magnético está associado aos átomos X e/ou Y em que as interações entre átomos vizinhos ocorrem por meio de momentos localizados mediados por elétrons de condução via interação RKKY^[71, 72]. Este é o caso de ligas na forma X_2MnZ , nos quais seu magnetismo está, majoritariamente, associado a átomos de Mn que se encontram a uma distância espacial grande, sendo bem maior que o raio intra-atômico (da camada d), na qual estados $3d$, não se sobrepõem^[73].

2.6.1 Estrutura Cristalina das ligas Heusler

À temperatura ambiente, as ligas Heusler completamente ordenadas são descritas como uma interpenetração de quatro sub-redes cúbicas de face centrada (CFC), com oito átomos X que ocupam a posição c (número *Wyckoff* 8c) e quatro átomos Y e Z como vizinhos mais próximos ocupando a posição a (número *Wyckoff* 4a) e b (número *Wyckoff* 4b), respectivamente^[63]. Este tipo de estrutura é mostrado na Figura 2.8.

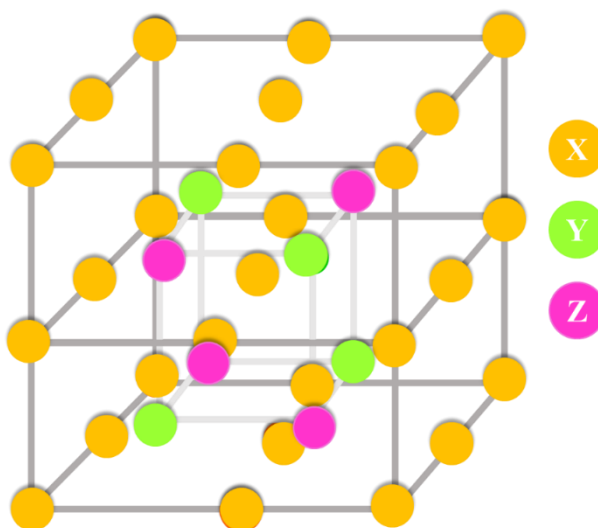


Figura 2.8 - Estrutura cristalina da liga Heusler completamente ordenada. Adaptada da referência^[63].

As ligas Heusler semi-ordenadas (Figura 2.9) geralmente cristalizam na estrutura cúbica do $C1_b$, pertencente ao grupo espacial $F43M$, número 216, e são descritas por apresentarem três sub-redes CFC, com ocupação de três sítios cristalinos X_1 , Y e Z. O arranjo

dessa estrutura é similar à estrutura completamente ordenada ($L2_1$), o que difere é a ausência de átomos X, que ocupam os sítios cúbicos X_2 [74].

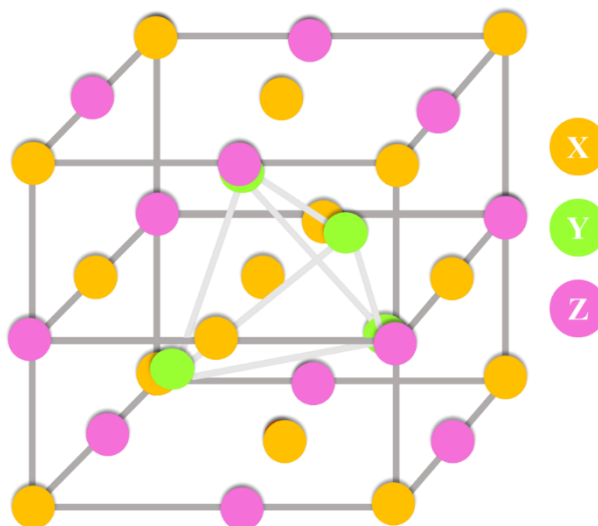


Figura 2.9 - Estrutura cristalina da liga Heusler semiordenada. Adaptada da referência [63].

Além das estruturas $L2_1$ e Cl_b , algumas transformações podem ocorrer nas ligas Heusler durante o processo de fabricação das amostras, resultando no surgimento de outras estruturas cúbicas, como as de ordenamento A_2 e B_2 . Portanto, é possível associar essas desordens atômicas com a sensibilidade das propriedades das ligas Heusler aos arranjos atômicos, o que provoca mudanças magnéticas nas ligas.

2.6.2 Transição martensítica

As ligas de Heusler passam por uma transição estrutural com a diminuição da temperatura, transforma-se de uma estrutura cúbica de alta simetria (a austenita) para uma estrutura de menor simetria (a martensita). A fase martensita pode exibir as estruturas por exemplo: tetragonal, monoclinica, ortorrômbica, modulada. Trata-se de uma transição de primeira ordem que ocorre no estado sólido e é caracterizada por pequenos deslocamentos entre primeiros vizinhos, menores que a distância interatômicas. Além disso, tais transições ocorrem sem que haja difusão dos átomos [75].

A literatura também se refere à transição martensítica como transformação martensítica, transformação de cisalhamento ou transformação de deslocamento. O caráter

sem difusão das transições martensíticas implica na possibilidade de formação da martensita a temperaturas muito baixas, para as quais a difusão, até mesmo de átomos intersticiais, não é concebível dentro do período de realização do experimento. A natureza transições é de grande interesse tecnológico, porém, após mais de um século de pesquisas ainda se trata de um fenômeno sem muitas explicações [76].

Em compostos de Heusler que apresentam uma transição estrutural, os valores de interesse incluem a temperatura de transição martensítica (T_M), a temperatura de início da transição martensítica (M_s), a temperatura de início da transição austenítica (A_s), a temperatura de término da transição martensítica (M_f), a temperatura de término da transição austenítica (A_f) e a temperatura de ordenamento magnético (T_C ou T_N). A Figura 2.10 exibe a curva de magnetização em função da temperatura para a liga $Ni_{40}Mn_{50}In_{10}$, ilustrando esses valores de interesse [77].

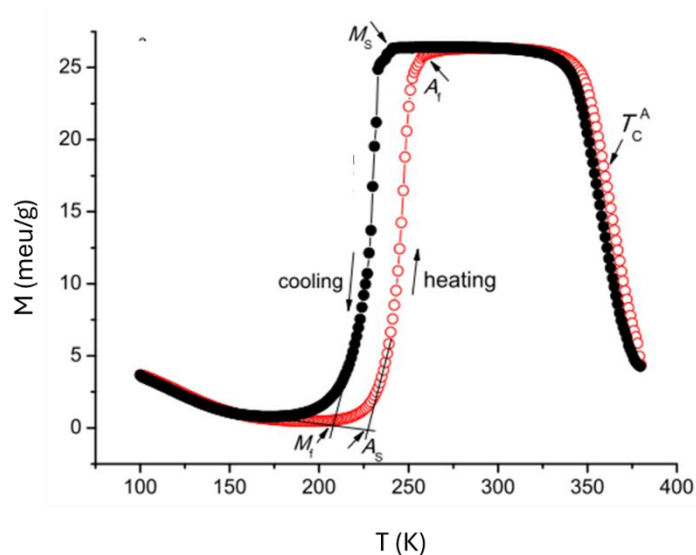


Figura 2.10- Curva de magnetização em função da temperatura para $Ni_{40}Mn_{50}In_{10}$ destacando as temperaturas de transição martensítica (T_M), início da transição martensítica (M_s), término da transição (M_f), início da transição austenítica (A_s), término da transição austenítica (A_f) e a temperatura de Curie da fase austenita (T_C) [77].

A transição martensítica inicia-se com a deformação de Bain, na qual os planos são contraídos na direção [001] e expandidos na direção [110]. Esse processo resulta em uma estrutura instável, devido à grande tensão gerada na estrutura cristalina do sistema. Para aliviar essa tensão, o sistema passa por outra transição, em que o reagrupamento dos planos leva a um estado de menor energia através dos processos de escorregamento e maclagem

dos planos cristalinos ^[78,79]. A Figura 2.11 ilustra o esquema do processo em que a estrutura muda da fase austenita para a fase martensítica.

A microestrutura da fase martensítica pode ser descrita como uma combinação de domínios cristalográficos. Dependendo do eixo contraído, três domínios cristalográficos podem ser formados, sendo que dois destes que são adjacentes, podem formar um dos planos gêmeos^[79]. Dessa forma, a fase martensítica é representada como um policristal composto por frações volumétricas variáveis de domínios cristalográficos. Os planos gêmeos podem ser movidos pela aplicação de um campo magnético externo, de modo que os domínios cristalográficos posicionados paralelamente ao eixo fácil de magnetização na presença de campo magnético se expandem, com a redução simultânea dos dois outros domínios magnéticos.

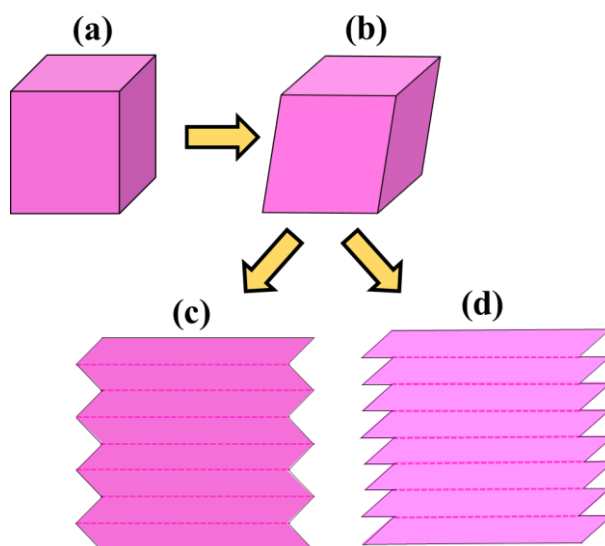
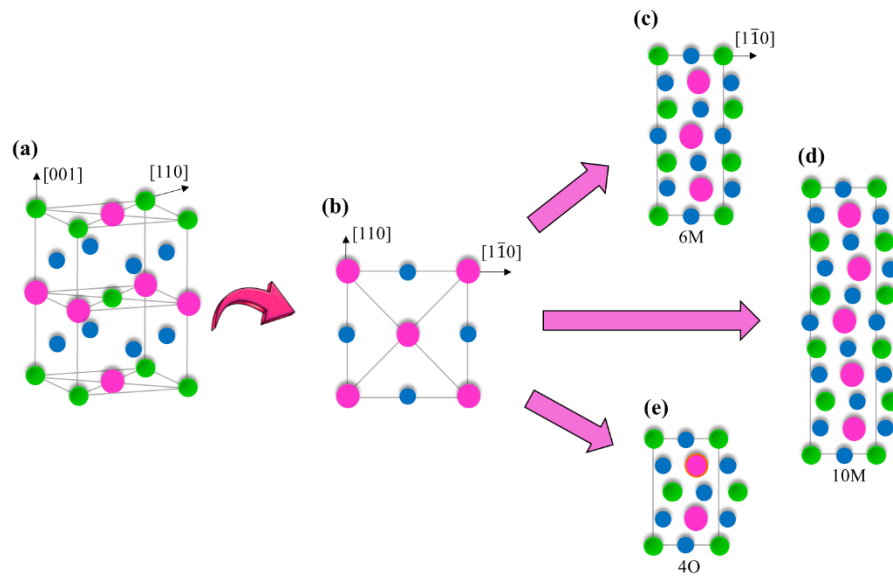


Figura 2.11- Esquema da transição de fase martensítica (a) estrutura na fase austenítica (cúbica), (b) estrutura martensítica após distorção da rede de Bain, (c) cisalhamento realizado por geminação e (d) escorregamento dos planos. Adaptada da referência ^[79].

A literatura também relata uma transição de fase martensítica reversa induzida por campo em alguns sistemas no qual a magnetização de saturação é maior para a fase austenita^[79]. Nesses casos, o campo magnético aplicado consegue estabilizar a fase austenita, deslocando a transição martensítica para temperaturas suficientemente baixas.

As estruturas martensíticas são classificadas em dois tipos: não modulada e modulada. Uma estrutura não modulada resulta do ordenamento em camadas compactas da

estrutura martensítica após a distorção de Bain na estrutura original austenita (Figura 2.12(a)) e após passar por um cisalhamento uniforme entre dois planos vizinhos. Por outro lado, a modulação surge devido a uma onda estática de deslocamentos atômicos (embaralhamento) no plano (110) da fase austenita, com polarização na direção $\pm[1\bar{1}0]$ e propagação na direção $[110]$ da estrutura não modulada (Figura 2.12(b)-(e)). Esse embaralhamento é o cisalhamento com desvio dos átomos descritos por uma função de modulação^[80].



2.12-Representação esquemática da estrutura martensítica: (a) estrutura não modulada após a distorção de Bain; (b) célula unitária tetragonal modulada por cisalhamento ou deslocamento dos planos (110); (c) estrutura martensítica modulada monoclinica 6M; (d) estrutura martensítica modulada monoclinica 10M; (e) estrutura martensítica modulada ortorrômbica 4O. Adaptado da referência ^[79].

CAPÍTULO 3

3. CARACTERIZAÇÕES

Nesta seção, são apresentadas as técnicas e parâmetros utilizados para a realização das caracterizações das amostras estudadas. As informações estão agrupadas, uma vez que os parâmetros de análise possuem características semelhantes. Quando necessário, serão destacadas as características específicas de cada material estudado.

3.1 Difração de raios X (DRX)

Historicamente, grande parte da nossa compreensão dos arranjos atômicos nos sólidos resultou de investigações por difração de raios X. Além disso, os raios X ainda são muito importantes no desenvolvimento de novos materiais. A seguir, é apresentada uma visão geral sucinta do fenômeno de difração^[81].

Atualmente, sabe-se que os raios X podem ser produzidos por dois métodos distintos [82,83].

- ✚ Radiação sincrotrônica: ocorre quando um feixe de elétrons é acelerado em órbita circular por meio de intensos campos magnéticos gerados por eletroímãs. Nesse processo, os elétrons atingem velocidades próximas à da luz, e sua desaceleração resulta na emissão de radiação abrangendo uma ampla faixa de comprimentos de onda.
- ✚ (II) Tubos de raios X: consiste no bombardeamento de um alvo metálico catódico com elétrons de alta energia. A colisão dos elétrons com o alvo provoca a emissão de raios X.

Em 1914, a dupla composta pelo pai e filho, William Henry Bragg e William Laurence Bragg, conceituou a radiação difratada como sendo refletida por conjuntos de planos paralelos de átomos, incidindo nos planos sob um ângulo θ , conhecido como o ângulo de Bragg. A difração de um conjunto de objetos igualmente espaçados só é possível em ângulos específicos, como apresentado na Figura 3.1. Os possíveis ângulos θ , são estabelecidos a partir da lei de Bragg^[84].

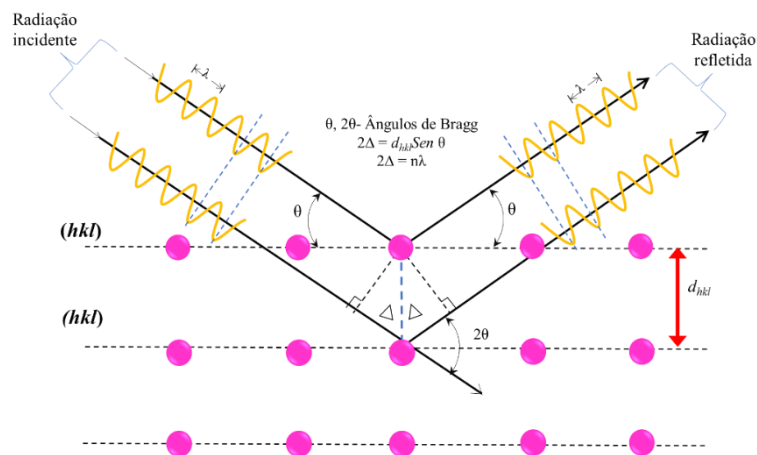


Figura 3.1-Representação da difração de raios X por meio de um cristal. Fonte: Adaptado da referência [85].

A lei de Bragg estabelece que as diferenças de caminho introduzidas entre um par de ondas, antes e depois de refletidas pelos planos vizinhos, Δ , são designadas pela distância interplanar como $\Delta = d_{hkl} \sin \theta$. A diferença total do caminho é 2Δ , e a interferência construtiva é observada quando $2\Delta = n\lambda$, onde n é inteiro e λ é o comprimento de onda da onda incidente. Essa análise geométrica simples resulta na lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta , \quad (3.1)$$

no qual θ é o ângulo de incidência dos raios X aos planos, λ é o comprimento de onda dos raios X e d_{hkl} é a distância interplanar. Portanto, difratogramas de raios X contêm picos característicos, isto é, determinados valores de 2θ a intensidade das ondas refletidas é mais acentuada, por causa das interferências construtivas das ondas de raios X após serem refletidas pelos planos cristalinos das amostras.

As medidas de difração de raios X (DRX) pelo método de pó a temperatura ambiente foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) da UFMA, em Imperatriz. Estas medidas foram obtidas utilizando o equipamento Empryean, operando com uma energia de 40 kV/40 mA com radiação Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm), o difratômetro é equipado com o detector PIXcel3D. Os padrões de DRX foram obtidos no intervalo entre 20 e 100° (2θ), com um passo de 0,02° e tempo de aquisição de 2 segundos por passo. As medidas de DRX em função da temperatura (entre 20 e 320 K) foram realizadas na Central Analítica de Materiais da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), em São Luís. Nestas medidas

utilizou-se em um difratômetro D8 discover da marca Bruker, que opera com uma energia de 40 kV/40 mA e equipado com o detector linear LynxEye e câmara de temperatura Anton-Paar TTK-450. Os parâmetros de medidas são os mesmos utilizados no equipamento Empyrean.

3.2 Refinamento de Rietveld

Os difratogramas de raios X foram analisados utilizando o Método de Rietveld para o refinamento estrutural por meio do *software* GSAS [86, 87]. A partir dessas análises, foram extraídos dados estruturais como parâmetros de rede, posições atômicas, distância entre vizinhos na célula unitária. O método de Rietveld é amplamente utilizado na caracterização de materiais cristalinos, principalmente na forma de pó. Este método foi desenvolvido em 1960 pelo físico Hugo Rietveld, ele foi inicialmente aplicado para o tratamento de dados de difração de nêutrons, sendo sua abordagem posteriormente estendida para a DRX [88, 89].

O refinamento de Rietveld busca ajustar um modelo matemático que descreve a estrutura cristalina do material às intensidades observadas nos padrões de difração de raios X medidos experimentalmente. Utiliza-se o método dos mínimos quadrados para minimizar a diferença entre as intensidades calculadas pelo modelo e as intensidades observadas [90]. A qualidade do refinamento é avaliada por indicadores estatísticos, como fator residual do perfil ponderado (R_{wp}), fator residual do perfil (R_p), fator residual esperado (R_{exp}) e a qualidade do ajuste (S). O ajuste matemático é representado pela expressão a seguir:

$$S_y = \sum w_i (y_{obs} - y_{calc})^2 \quad (3.2)$$

$w_i = \frac{1}{y_{obs}}$ é a função peso, y_{obs} é a intensidade observada no i -ésimo passo; e y_{calc} é a intensidade calculada no i -ésimo passo. O método Rietveld ajustará os parâmetros refináveis de forma a minimizar a quantidade S_y , e para isso, necessitamos estabelecer que quantidades serão utilizadas para estimar a concordância entre os resultados experimentais e o modelo assumido. Essas quantidades são monitoradas durante o refinamento e definidas por:

$$R_p = \frac{\sum w_i |y_{obs} - y_{calc}|}{y_{obs}} \quad (3.3)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i |y_{obs} - y_{calc}|^2}{\sum w_i (y_{obs.})^2}} \quad (3.4)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i (y_{obs})^2}} \quad (3.5)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.6)$$

N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados. O índice “obs” indica observado e o “calc” indica calculado. 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). Refinamentos adequados apresentam S próximo a 1, contudo, valores abaixo de 5 são aceitáveis [91,92].

3.3 Magnetização

Para o estudo das propriedades magnéticas do $TbMn_2Si_2$, foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético (até 70 kOe) e da temperatura (2 a 300 K) utilizando um equipamento comercial PPMS (*Physical Property Measurement System*) Dynacool da Quantum Design, acoplado com um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Estas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário no centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Para o estudo dos sistemas $GdAgGa$ e $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ foram realizadas medidas de magnetização em um equipamento comercial MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) com sensor SQUID. Estas medidas foram realizadas no Instituto de Física Gleb Wataghin na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

O VSM é um módulo projetado para medir a magnetização sob a abordagem dipolar, utilizando bobinas captadoras que são acopladas no PPMS. Ele funciona por meio de um transdutor mecânico (vibrador) que oscila a amostra dentro de um campo magnético. Como resultado, a amostra magnetizada induz uma corrente proporcional ao momento nas bobinas captadoras que, seguindo a Lei de Faraday, gera um sinal que representa a magnetização na forma de corrente elétrica. A oscilação da amostra em torno de sua posição de equilíbrio

ocorre em frequências de 40 a 80 Hz, resultando na geração de sinais elétricos à medida que a amostra se move. A precisão do sinal deve-se ao dispositivo eletrônico *lock-in*, que detecta o sinal em fase do transdutor com o sinal da bobina, permitindo a filtragem do ruído e a amplificação do sinal de interesse^[93].

O magnetômetro com sensor SQUID é um equipamento com alta sensibilidade, capaz de medir amostras com sinal magnético extremamente baixo ($\leq 10^{-8}$ emu). Este equipamento possui um excelente sistema de controle de temperatura com possibilidade de realização de medidas em um intervalo de 1,8 a 400 K e ainda conta um magneto supercondutor capaz de gerar campos magnéticos de até 7 T.

Os sensores SQUID usam o fenômeno de tunelamento quântico teorizado por Brian David Josephson para detectar sinais magnéticos em um circuito supercondutor fechado^[94,95]. Nesse tipo de magnetômetro, o sensor SQUID é conectado às bobinas de detecção, chamada de gradiômetro. Nesse sistema, uma variação de fluxo magnético é gerada pelo movimento da amostra magnetizada no interior de bobinas supercondutoras, induzindo uma corrente elétrica no gradiômetro. Esta corrente é convertida em uma tensão mensurável que é proporcional ao momento magnético da amostra. Assim como os SQUIDs, os magnetômetros PPMS usam ímãs supercondutores para gerar campos magnéticos. O PPMS usado neste trabalho é capaz de gerar campos magnéticos de até 9 T com possibilidade de realizar medidas numa faixa de temperatura de 1,8 a 400 K.

3.4 Calor específico

A análise de calor específico (C_p) em sólidos fornece informações importantes sobre as propriedades eletrônicas, magnéticas e da estrutura de um material específico. A partir dos gráficos de $C_p(T)$ podemos identificar anomalias que podem representar transições de fases nos materiais, bem como analisar os resultados usando modelos teóricos que descrevem o calor específico nos sólidos^[96].

As medidas de calor específico foram realizadas utilizando um equipamento comercial PPMS Dynacool da Quantum Design disponível no Laboratório de Materiais Metálicos (LMM) da UFMA. Esse equipamento permite medidas sobre um intervalo de 1,8 a 400 K e aplicação de campo magnético de até 90 kOe. Neste equipamento, a medida de calor específico à pressão constante é obtida por meio da técnica da relaxação térmica.

No método de relaxação térmica, assume inicialmente que todo o conjunto (reservatório térmico e calorímetro composto por plataforma de safira com resistor e sensor de temperatura, fios de ouro que serve para fornecer o contato elétrico e térmico e amostra) está em equilíbrio térmico a uma determinada temperatura fixa (T_0) como mostrado na ilustração da Figura 3.2. Nessas condições, um pulso de calor é dissipado do substrato, causando um gradiente de temperatura (ΔT) no sistema (plataforma e amostra) em relação ao reservatório térmico. Os vínculos térmicos dissipam este pulso de calor para o reservatório térmico enquanto o sensor monitora o valor de ΔT em função do tempo (t) de escoamento do pulso de calor. O comportamento do ΔT em função do tempo pode ser descrito por uma função tipo exponencial na proporção inversa ao tempo de relaxação (τ) do sistema, conforme a equação:

$$\Delta T = \Delta T_{m\acute{a}x} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3.7)$$

no qual, τ corresponde a razão entre a capacidade térmica total do sistema (C_{total}) e a condutividade dos vínculos térmicos (K_w). Fazendo-se um ajuste da curva ΔT versus t , determina-se τ . Como K_w já é conhecido, podemos determinar a capacidade térmica do sistema na forma:

$$C_{total} = \tau K_w. \quad (3.8)$$

Para a realização das medidas, foi utilizado aproximadamente 5 mg de amostra, que é fixada na plataforma do calorímetro (denominado de *puck*) com uma graxa térmica específica para baixas temperaturas, como mostrado na ilustração da Figura 3.2. A graxa térmica tem a finalidade de melhorar o contato térmico entre a plataforma e a amostra e aumenta a aderência entre elas.

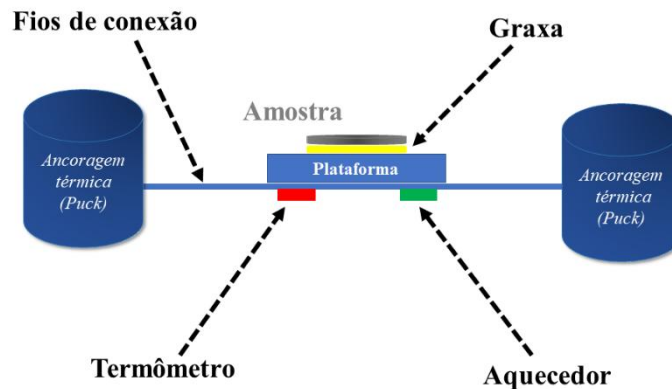


Figura 3.2: Esquema da configuração experimental do calorímetro para a medida de calor específico pelo método de relaxação térmica. Fonte: Próprio autor.

Para colocar a amostra na plataforma do calorímetro, é necessário que esta esteja presa por vácuo em um sistema de troca amostra. Isso mantém a plataforma firme enquanto a amostra é colocada sobre ela, já que os fios que sustentam a plataforma são muito frágeis (espessura de $\sim 0,55$ mm). Qualquer deformação neles pode causar uma mudança em sua condutividade e afetar a calibração do calorímetro. Para a realização das medidas, o calorímetro é inserido em uma câmara sob alto vácuo, de 0,01 mTorr.

A medida é realizada em duas etapas. Primeiramente, é medido o sistema (plataforma + graxa) sem amostra para se determinar a contribuição deste na medida de capacidade térmica total. Na segunda etapa, a amostra é colocada na plataforma e nova medida é realizada para se determinar a capacidade térmica total. Ao subtrair a contribuição do sistema, obtemos a capacidade térmica da amostra.

3.4 Susceptibilidade AC

A susceptibilidade magnética é medida utilizando campos magnéticos alternados com frequência (ω). Essa abordagem possibilita a compreensão da dinâmica de magnetização de um sistema magnético. A partir da dependência da susceptibilidade em relação à frequência do campo magnético alternado, permitindo o estudo dinâmico do sistema magnético.

Para realizar as medições de susceptibilidade AC, foi utilizado um equipamento PPMS com sonda ACMS acoplada. Estas medidas também foram realizadas na UNICAMP.

A sonda ACMS, composta por um conjunto de bobinas ACMS para detecção. O sistema engloba um servo motor (responsável pelo movimento da amostra), uma haste vibrante (acoplada ao suporte da amostra), um conjunto de bobinas AC (que gera o campo de excitação AC), bobinas coletoras (onde o sinal da amostra é registrado ao ser retirada de sua posição, provocando a excitação do sistema) e um conjunto de bobinas de calibração e compensação (para isolar o sistema de influências externas). As medidas foram realizadas no intervalo de temperaturas entre 1.8 e 100 K com campo de excitação ac de 10 Oe, variando-se a frequência entre 50 e 5 kHz.

3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os termogramas DSC das amostras de TbMn_2Si_2 foram obtidos utilizando o instrumento *Shimadzu*, modelo DSC-60. As amostras foram colocadas em cadinhos de platina e aquecidas a uma taxa de 10 K/min em atmosfera de N_2 , numa faixa de temperatura de 300 K a 600 K. As medidas foram realizadas no Laboratório de Análises térmicas (LAT) da UFMA). A análise DSC quantifica a diferença de energia concedida à amostra e um material de referência em função da temperatura sob uma programação controlada^[97]. Neste trabalho a calorimetria exploratória diferencial foi um enfoque alternativo para investigar as transições de fase magnética no âmbito de altas temperaturas (acima de 400 K).

Comportamento tipo *Spin Glass* Reentrante no composto GdAgGa

4.1 Introdução

Compostos intermetálicos ternários RTX (R = lantanídeos e urânio, T = metal de transição, X = metal do bloco p) são uma classe de materiais que exibem uma ampla gama de propriedades físicas notáveis^[98 - 104]. Estudos revelaram várias propriedades interessantes, como campo elétrico cristalino (CeRhSn^[105]), flutuação de valência (CeRhIn^[98], EuPtP^[106] e EuPdAs^[107]), efeito Kondo (CePdAl^[108] e YbNiSn^[109, 110]), *heavy-Fermion* (YbIrGe^[111] e YbAgGe^[112]), *spin-glass* (SG, por exemplo, EuAgGe^[113] e CeCoGa^[114]), e coexistência de supercondutividade e ferromagnetismo (UCoGe^[115] e URhGe^[116, 117]). Tipicamente, essas propriedades físicas são observadas em compostos que contêm íons R, como Ce, Yb, Eu e urânio, os quais podem ter outras valências iônicas além de 3⁺ e exibir hibridização de estados f ^[118].

Interações ferromagnéticas (FM) ou antiferromagnéticas (AFM) de longo alcance são mais frequentes em compostos RTX que contêm íons R trivalentes estáveis, como Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho e Er^[119 - 122]. No entanto, a matriz metálica não magnética também desempenha um papel essencial nas interações magnéticas, mesmo com íons trivalentes estáveis. Por exemplo, a literatura cita diferentes estruturas cristalinas e propriedades eletrônicas distintas da matriz não magnética para compostos RTX, dependendo da combinação de elementos T e X^[110 - 127]. Tais propriedades podem afetar as interações magnéticas dos íons R, consequentemente, estados magnéticos incomuns também podem ser observados em compostos com íons R trivalentes estáveis, como Gd.

Os compostos GdTX podem apresentar comportamentos magnéticos distintos, dependendo da matriz TX na qual os íons de Gd estão inseridos. Observa-se ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético em diferentes faixas temperatura, tais como no caso dos compostos GdNiSn^[128] e GdAuGa^[129] que apresentam ordenamento magnético em baixas temperaturas ($T < 50$ K), enquanto GdFeSi^[130], GdCoAl^[131] e GdNiIn^[132] ordenam em temperaturas moderadas (100–300 K) ao passo que GdScSi^[133] e GdTiGe^[134] apresentam ordenamento magnético em altas temperaturas ($T > 300$ K). Por outro lado, foi

observada uma transição de fase metamagnética para GdRhGe ^[135] e GdAgSi ^[136], enquanto um estado *Spin Glass* reentrante (RSG) foi observado para GdMnGa ^[137]. É importante ressaltar que a inserção de íons Gd em matrizes pouco estudadas, como Ag-Ga, tem o potencial de melhorar a compreensão sobre as interações magnéticas desses materiais.

O composto GdAgGa foi citado pela primeira vez na literatura por Dwight e coautores ^[138], em um estudo que caracterizou as propriedades estruturais de uma série de compostos $\text{RAg}_2\text{-RGa}_2$. Posteriormente, Sill e Esau ^[139] investigaram as propriedades magnéticas da série RAgGa e classificou o GdAgGa como um composto ferromagnético típico com temperatura de Curie (T_C) em torno de 27 K. Enquanto o estudo anterior priorizou as propriedades estruturais, o último estudo relatou as propriedades magnéticas da série de compostos RAgGa ($R = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm}$). No entanto, não houve uma análise detalhada das propriedades magnéticas do composto GdAgGa em baixos campos magnéticos. Tampouco das propriedades térmicas e efeito magnetocalórico, sendo este o principal foco do estudo detalhado neste capítulo.

Compostos que possuem Gd em sua composição, geralmente, exibem um grande efeito magnetocalórico (EMC) em torno de suas temperaturas de Curie ^[102,121]. Portanto, o estudo aprofundado do GdAgGa é de grande interesse para compreender o magnetismo fundamental desse sistema e pode ser favorável para aplicação na refrigeração magnética ^[140,141]. Apresentamos neste capítulo uma investigação detalhada das propriedades magnéticas e magnetocalóricas do composto GdAgGa .

4.2 Preparação das amostras

O composto de GdAgGa foi sintetizado no Laboratório de Materiais Metálicos da UFMA. Inicialmente foram calculadas as quantidades estequiométricas dos metais de alta pureza (>99.9%) que constituem a liga. As massas dos elementos foram pesadas em uma balança analítica (*Shimadzu*, modelo *AUW220D* com precisão de 0,01mg) e em seguida foram levadas a um forno a arco voltaico para serem fundidas. O forno a arco, esquema exibido na Figura 4.1 (a), é constituído por uma câmara de fusão com tampa para isolamento do seu interior, que contém os seguintes itens: cadinho de cobre onde são depositados os elementos para fusão, eletrodo móvel de tungstênio pelo qual o arco é aberto para fusão dos elementos. A câmara de fusão está acoplada a um sistema de vácuo e a uma linha de gás

argônio (de alta pureza), o argônio é ionizável e é utilizado para criar o arco voltaico. O cadinho é refrigerado por um sistema de circulação de água, de forma a se impedir que o cobre se funda ou contamine a amostra durante a fusão. O forno possui um sistema de segurança que só permite a abertura do arco com a circulação da água.

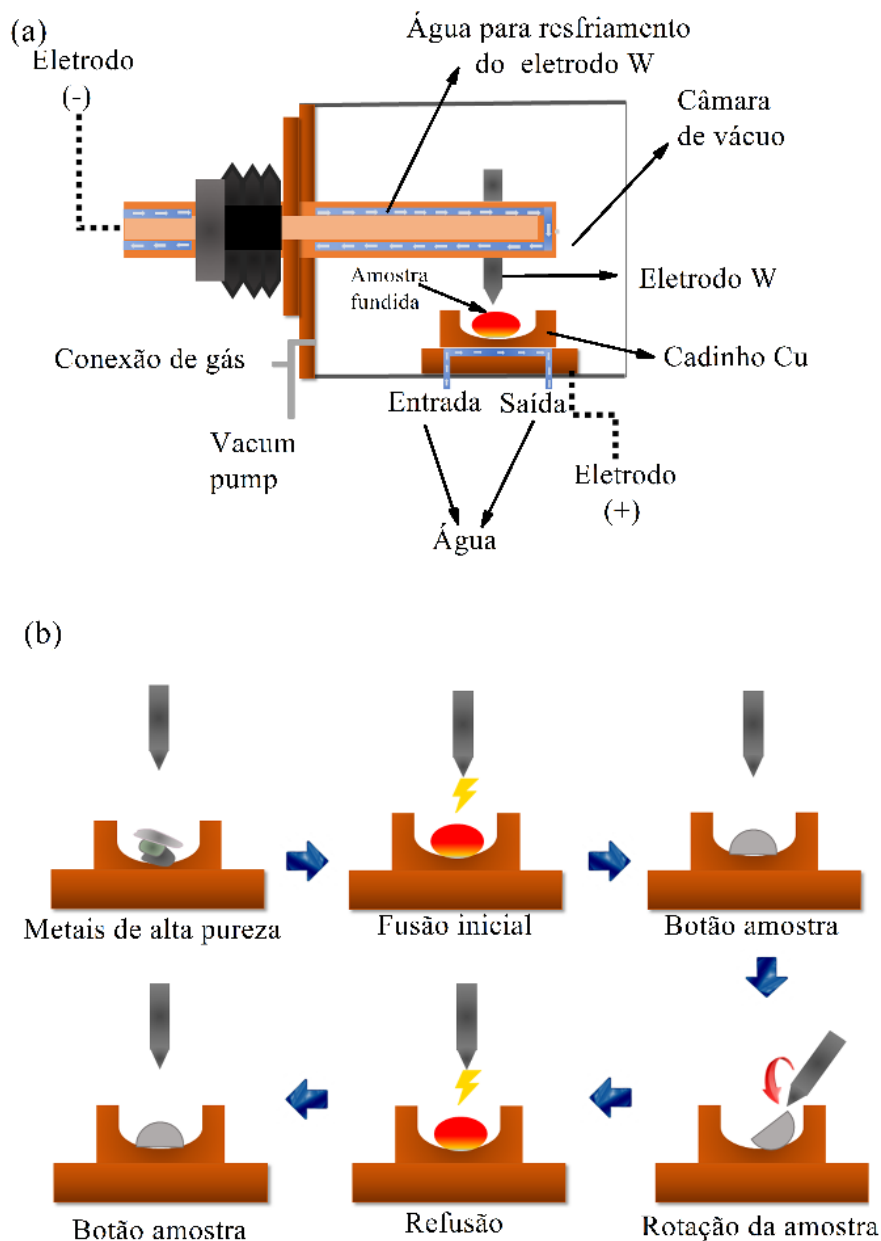


Figura 4.1. Diagrama esquemático exibindo os componentes que integram o forno de fusão a arco voltaico (a). Etapas do processo de fusão (b). Adaptado da referência [142].

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, dando início ao processo de purificação de atmosfera, colocando e retirando o argônio. Uma vez que a câmara de amostras está sob atmosfera inerte realizou-se primeiramente a fusão do titânio (com intuito de absorver eventuais moléculas de O₂ que possam subsistir após o processo de purificação), em seguida é realizada a fusão dos metais. As amostras são viradas e refundidas várias vezes para garantir uma boa homogeneidade da liga. As etapas do processo de fusão são ilustradas na Figura 4.1 (b).

Após a fusão a amostra foi submetida a tratamento térmico, com intuito de reduzir as tensões intrínsecas ao processo de fusão. Nessa etapa, a amostra foi selada em ampola de quartzo sob atmosfera de argônio. A amostra de GdAgGa foi tratada a 1073 K por 7 dias. Finalizado o tratamento a amostra foi rapidamente resfriada em água gelada para estabilizar a estrutura cristalina, que não seria possível obter com um resfriamento mais lento. Um procedimento semelhante foi utilizado para sintetizar o composto de referência não magnético LaAgGa.

4.3 Resultados e discussão

A Figura 4.2 (a) exibe o padrão de difração de raios X do composto intermetálico GdAgGa, obtido a temperatura ambiente, juntamente com o correspondente difratograma refinado obtido por meio do método de Rietveld usando o *software* GSAS. Os padrões experimentais e refinados mostram uma boa concordância. Os coeficientes obtidos pelo refinamento de Rietveld são $R_p = 7,4\%$, $R_{wp} = 10,2\%$ e $S = 1,58$. A análise confirma que o GdAgGa cristaliza na estrutura ortorrômbica com grupo espacial *Imma* (n° 74) ^[143], cujo padrão de difração é mostrado na Figura 4.2(b).

Na estrutura ortorrômbica *Imma*, os átomos de Ag e Ga compartilham a posição Wyckoff *8h* (0,0; 0,54; 0,84), enquanto átomos de Gd ocupam a posição Wyckoff *4e* (0,0; 0,25; 0,53) da célula unitária, mostrada na Figura 4.2(c). Os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld apresentam boa concordância com os valores previamente relatados na literatura para esse composto ^[143, 144], conforme o detalhado na Tabela 4.1.

Observou-se uma quantidade insignificante (inferior a 1%) de uma fase extra identificada como Gd₂O₃ (estrutura cúbica *Ia3*). O símbolo ♦ indica o pico correspondente desse óxido. É importante ressaltar que o Gd₂O₃ não exibe ordem magnética ^[145]. Portanto, a impureza de Gd₂O₃ observada na amostra não tem um impacto significativo nas propriedades magnéticas da liga GdAgGa. A análise do padrão de difração para a amostra

de LaAgGa mostrou a mesma estrutura ortorrômbica *Imma*, no qual foi obtido seguintes parâmetros de rede: $a = 4,693(2) \text{ \AA}$, $b = 7,553(4) \text{ \AA}$ e $c = 7,937(3) \text{ \AA}$.

Tabela 4.1-Parâmetros de rede da amostra de GdAgGa comparados com valores de referência. Os valores obtidos para os parâmetros de rede são apresentados junto com as diferenças percentuais em relação aos valores de referência.

	Valor experimental	Valor referência ^[143]	Diferença Percentual(%)
$a \text{ (\AA)}$	4,572(7)	4,569	0,066
$b \text{ (\AA)}$	7,119(7)	7,153	0,475
$c \text{ (\AA)}$	7,837(6)	7,819	0,23

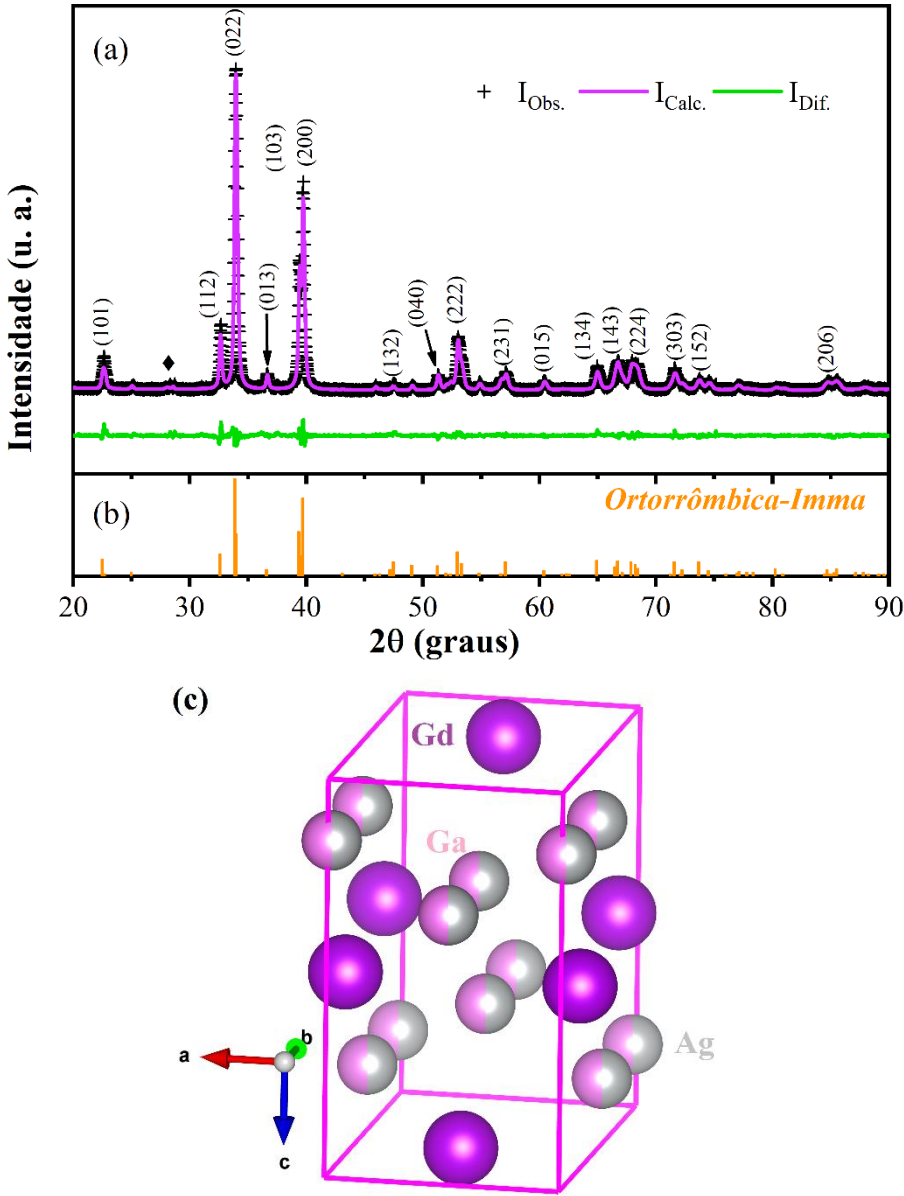


Figura 4.2-(a) Padrão de difração de raios X pós refinado pelo método Rietveld para o GdAgGa. (b) Intensidades das reflexões da estrutura ortorrômbica *Imma* (b). (c) célula unitária do GdAgGa.

A Figura 4.3(a) mostra a variação da susceptibilidade magnética DC em função da temperatura (2-300 K) para o GdAgGa, a medida foi realizada em um campo magnético (H) de 200 Oe usando os protocolos ZFC (*Zero Field Cooling*) e FCW (*Field Cooling Warming*). O protocolo ZFC corresponde em resfriar a amostra da temperatura ambiente até 2 K em campo nulo, subsequentemente aplica-se o campo magnético e realiza-se a medida durante o aquecimento do material. Enquanto o protocolo FCW corresponde em resfriar a amostra na presença do campo magnético e a coleta de dados também é feita durante o aquecimento.

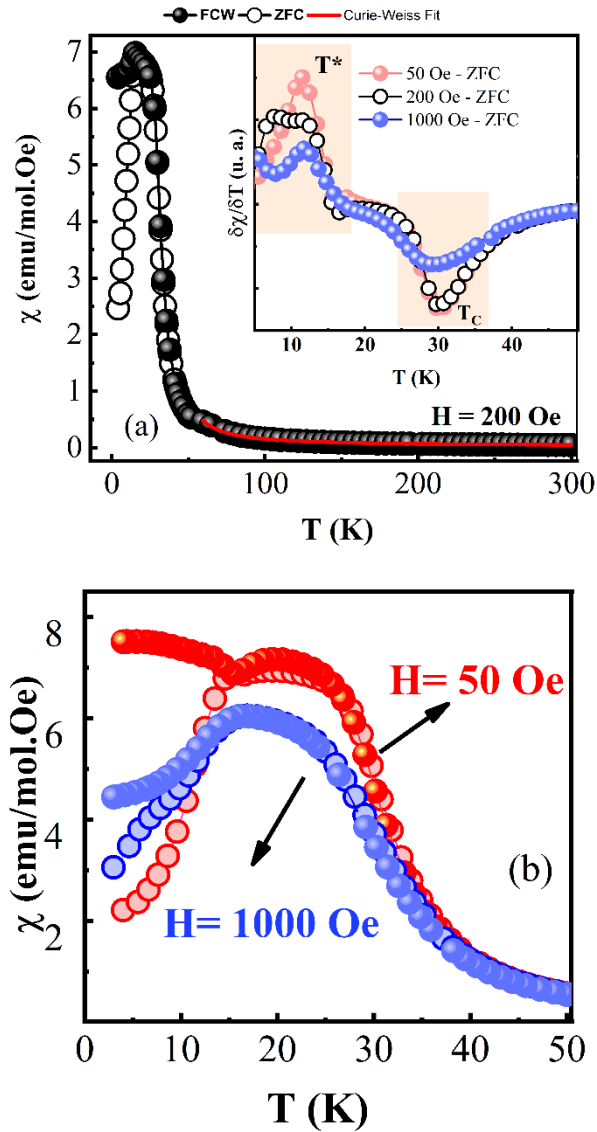


Figura 4.3 (a)-Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura (2–300 K) , dados experimentais (pontos) e ajuste Curie-Weiss (linha vermelha) em $H = 200$ Oe. O detalhe mostra a derivada $\delta\chi / \delta T$. (b) Suscetibilidade magnética em baixas temperaturas ($T < 50$ K) para $H = 50$ e 1000 Oe.

Analisando os dados da Figura 4.3 (a) observa-se que a curva de magnetização apresenta um comportamento tipicamente paramagnético na faixa de temperatura entre 50 e

300 K. Fazendo-se um ajuste dos dados experimentais ($50 < T < 300$) usando a Lei de Curie-Weiss Modificada (linha continua vermelha) obteve-se a temperatura paramagnética de Curie (θ_p) $\sim 42 \pm 2$ K. O sinal positivo de θ_p sugere uma interação de troca predominantemente ferromagnética para este composto. O momento magnético efetivo obtido a partir desse ajuste é de $7,9 \pm 0,6 \mu_B$ por íon de Gd, próximo ao valor do íon trivalente de Gd livre ($\sim 7,94 \mu_B$), indicando que a contribuição magnética deste composto provém exclusivamente dos íons de Gd. À medida que a temperatura diminui, a magnetização aumenta abruptamente, indicando o surgimento de uma transição de fase magnética.

A derivada da susceptibilidade em relação à temperatura ($\delta\chi/\delta T$) em $H = 50, 200$ e 1000 Oe é exibida no detalhe da Figura 4.3 (a). Observa-se um mínimo na curva de $\delta\chi/\delta T$, consistente com uma transição de fase paramagnética para ferromagnética em torno de $T_C \sim 30$ K ($H \leq 200$ Oe). Por outro lado, a segunda anomalia dependente do campo (T^*), observada abaixo de 14 K na curva $\delta\chi/\delta T$ parece ter uma natureza distinta. Nesta região, a curva de magnetização em 50 Oe mostra uma variação abrupta. À medida que o campo aplicado aumenta, essa variação em torno de T^* diminui, tornando-se indistinguível nas curvas de magnetização em função da temperatura medidas em $H = 1$ kOe, conforme mostrado na Figura 4.3(b). Esse comportamento está em conformidade com os dados de magnetização relatados na referência ^[146].

A abertura entre as curvas ZFC e FCW abaixo de T^* indica a presença de irreversibilidade termomagnética. Com o aumento do campo magnético, a magnitude dessa irreversibilidade diminui e desloca-se para temperaturas mais baixas. A natureza magnética de T^* e as causas dessa irreversibilidade serão investigadas mais a fundo em estudos adicionais, conforme descrito posteriormente.

O valor da temperatura de Curie observado é ligeiramente maior ao valor relatado por Sill e Esau ^[139] ($T_C = 27$ K) para o composto GdAgGa. É importante mencionar que uma eventual interação direta entre o íon Gd -Gd para este composto é improvável, considerando que a distância entre os primeiros vizinhos (aproximadamente $3,594 \text{ \AA}$) é significativamente maior que o raio atômico do Gd ($\sim 1,8 \text{ \AA}$). Portanto, assumimos que a interação Gd-Gd pode ser predominantemente indireta pela polarização dos elétrons de condução. Logo, a diferença observada no valor de T_C relatada aqui em comparação com a referência ^[150] pode ser devido a mudanças na interação do tipo RKKY entre íons Gd. Como ambos os átomos não magnéticos (Ag e Ga) estão distribuídos aleatoriamente na posição *Wyckoff* de $8 h$ da célula unitária ortorrômbica, diferentes condições de tratamento térmico

podem afetar essa distribuição aleatória ^[147]. Consequentemente, pequenas diferenças nas vizinhanças locais podem afetar a interação RKKY, uma vez que os elétrons de condução viabilizam esta interação. Comportamento semelhante foi observado para HoAgGa ^[120].

Para investigar mais detalhadamente o estado fundamental do GdAgGa, foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético em $T = 2$ K, que são mostradas na Figura 4.4. As medidas foram realizadas aumentando e reduzindo o campo magnético externo aplicado.

Observa-se que a magnetização mostra uma dependência quase linear com o campo magnético até atingir o campo crítico H_C . Aumentando-se o campo magnético a magnetização aumenta gradualmente não mostrando saturação em $H = 50$ kOe. O valor de H_C foi adotado como o campo no qual ocorre um máximo na derivada $\delta M / \delta H$ (mostrado no detalhe da Figura 4.4), na qual obteve-se $H_C = 7,4$ e $3,3$ kOe para as medidas realizadas aumentando-se e reduzindo-se o campo magnético, respectivamente. O comportamento da magnetização em função do campo indica uma possível interação antiferromagnética em $H < H_C$, porém esta interação se torna instável com o aumento do campo magnético indicando uma transição metamagnética para o estado ferromagnético. O valor do momento magnético em 50 kOe atinge cerca de $7,1 \mu_B$ por íon de Gd, um valor levemente menor que o momento magnético esperado ($7,6 \mu_B$), assumindo que todos os íons de Gd estejam alinhados na mesma direção do campo magnético aplicado, formando uma estrutura ferromagnética ordenada de longo alcance.

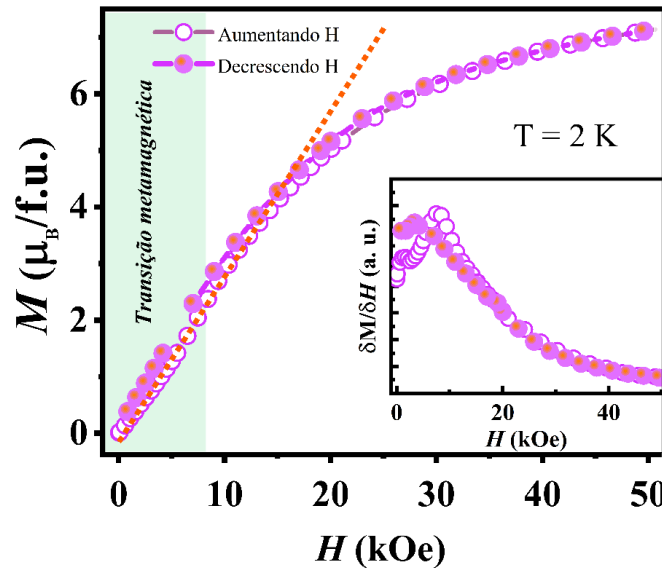


Figura 4.4- Curvas de magnetização isotérmica e sua derivada (no detalhe) em função do campo magnético externo aplicado em $T = 2$ K. A linha tracejada em laranja destaca a mudança na inclinação da curva após a transição metamagnética.

Foram realizadas medidas de relaxação magnética para avaliar a dinâmica da magnetização com o tempo após o resfriamento da amostra da temperatura ambiente até $T = 5$ K seguido da aplicação de um campo magnético de 2 kOe por 5 minutos. Os dados foram coletados após desligar o campo magnético. A Figura 4.5 mostra a magnetização normalizada $m(t) = M_t/M_{t=0}$ em função do tempo (t). A curva pode ser satisfatoriamente ajustada com uma equação exponencial modificada, na forma ^[148-150]:

$$m(t) = m_0 + m_g \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (4.1)$$

no qual, m_0 está relacionado a uma componente ferromagnética intrínseca, que para um SG clássico é zero. O m_g está relacionado a uma componente de magnetização vítrea, τ é a constante de tempo de relaxação característica e β é um parâmetro relacionado à taxa de relaxação (permanece na faixa $0 < \beta < 1$ para um sistema *spin-glass*). A partir do ajuste, obteve-se $m_g/m_0 = 0,56$; $\tau = 1444$ s e $\beta = 0,27$. O valor não nulo de m_0 no processo de relaxação pode ser atribuído à coexistência dos componentes *FM* e *SG* ^[150].

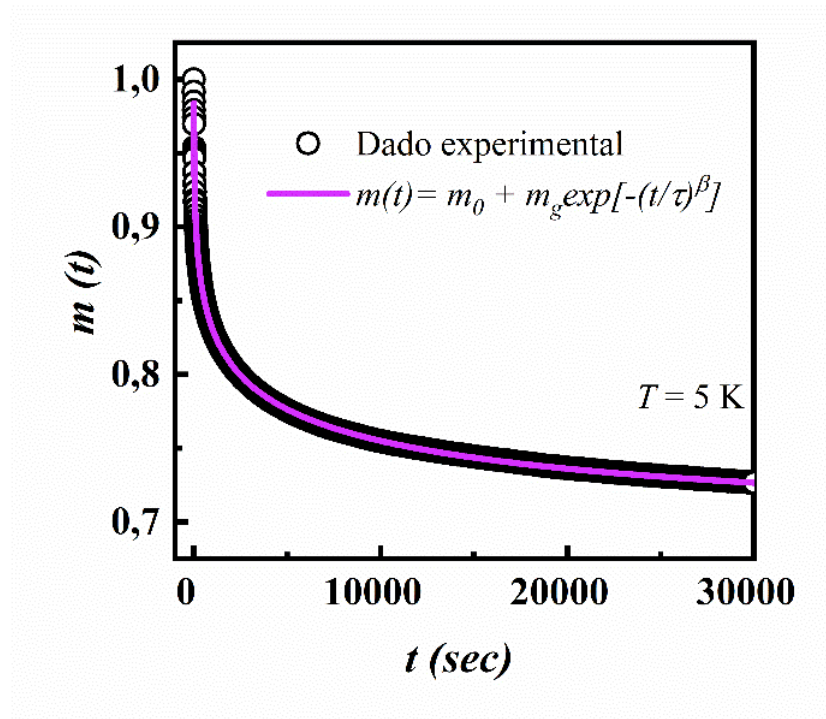


Figura 4.5-Magnetização remanente normalizada, $m(t) = M_t/M_{t=0}$ a $T = 5$ K

A Figura 4.6 exibe as curvas de calor específico (C_P) para GdAgGa e para o composto de referência não magnético LaAgGa. A curva de C_P do GdAgGa não apresenta um pico bem definido do tipo λ , comumente observado para interação ferromagnética de longo alcance. O calor específico magnético (C_m) foi obtido pela subtração das contribuições eletrônicas e de fônons do composto de referência não magnético LaAgGa, utilizando o método adotado por Bouvier et al. [151]

O detalhe da Figura 4.6(a) mostra o gráfico C_m/T , no qual se observa um máximo largo em torno de T^* e uma descontinuidade na região de T_C . É importante destacar que a ausência de um pico λ na curva C_P , combinada com os dois máximos observados em T_C e T^* na curva C_m/T indicam um comportamento magnético mais complexo do que um simples ordenamento ferromagnético para GdAgGa, conforme relatado por Sill e coautores [139].

A Figura 4.6(b) apresenta as curvas de entropia em $H = 0$ e 50 kOe, obtida a partir dos dados de calor específico. A abertura entre as curvas de entropia em torno de 30 K é devida à resposta FM ao campo magnético aplicado.

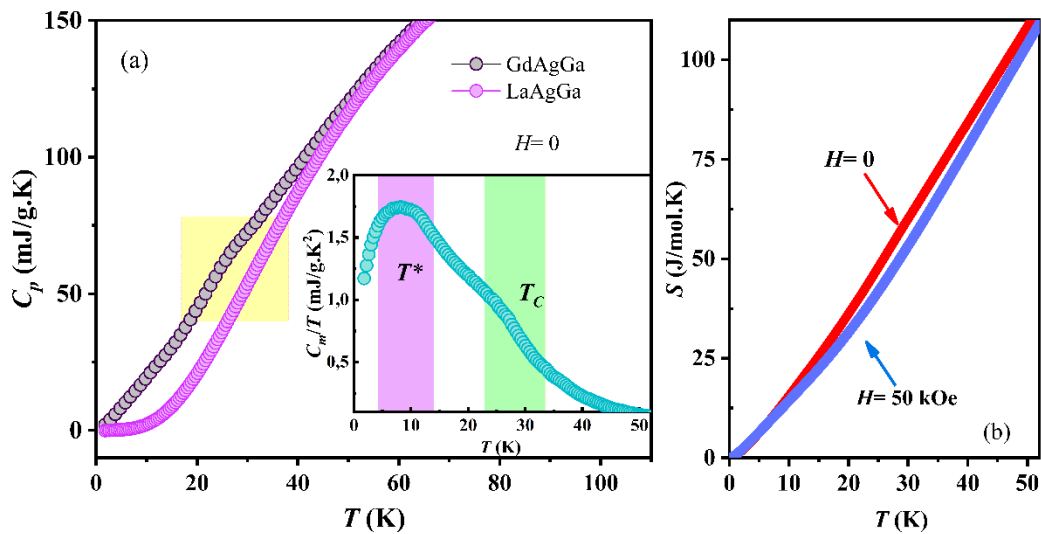


Figura 4.6 -(a) Calor específico em função da temperatura para GdAgGa e o composto de referência não magnético LaAgGa. O detalhe mostra o calor específico magnético dividido pela temperatura (C_m / T). (b) Curva de entropia em função da temperatura para $H=0$ e 50 kOe.

Para investigar mais detalhadamente o comportamento magnético do GdAgGa, foram realizadas medidas de suscetibilidade AC em função da temperatura (2–50 K), variando a frequência de 10 Hz a 10 kHz e aplicando um campo alternado AC de 10 Oe. Os componentes reais (χ'_{AC}) e imaginários (χ''_{AC}) da suscetibilidade são mostrados na Figura 4.7(a) e Figura 4.7 (b) respectivamente. Ambas as curvas χ'_{AC} e χ''_{AC} mostram dois máximos

bem definidos em baixas temperaturas relacionadas a T^* e T_C que mudam sua intensidade e deslocam o máximo com frequência.

Salienta-se, que a dependência do pico de suscetibilidade ac com a frequência é geralmente observada para sistemas que apresentam comportamentos *spin-glass*, *cluster glass* (CG) ou superparamagnetismo (SPM). Além disso, a mudança de frequência na suscetibilidade AC difere para os sistemas SG, CG e SPM. Esses efeitos podem ser distinguidos utilizando um fator sensível à frequência chamado parâmetro Mydosh ^[40], definido na equação 2.6.

Valores típicos do parâmetro de Mydosh (Φ) nas faixas entre 0,005 e 0,01 e 0,03–0,06 são esperados para sistemas SG e CG, respectivamente, enquanto valores superiores a 0,1 são esperados para o sistema SPM ^[40]. Usando os dados da Figura 4.7 determinou-se $\Phi = 0,012$ para o pico T^* em ambas as medidas χ'_{AC} e χ''_{AC} , o qual está muito próximo do intervalo esperado para um sistema SG. Por outro lado, para o pico de T_C obteve-se $\Phi = 0,009$ e $\Phi = 0,018$ para χ'_{AC} e χ''_{AC} , respectivamente. Embora o valor do parâmetro Mydosh obtido para o pico T_C usando a curva χ'_{AC} esteja na região esperada para o comportamento do SG, os dados de suscetibilidade DC são compatíveis com um ordenamento FM. Comparando-se os resultados obtidos com as medidas de susceptibilidade DC e AC podemos inferir que o ordenamento FM em torno de 30 K tem um relaxamento magnético mais curto do que o observado para o ordenamento ferromagnético convencional. Essa dualidade no comportamento magnético destaca a complexidade do sistema GdAgGa.

De acordo com Sato ^[152], o ferromagnetismo reentrante é uma fase ferromagneticamente ordenada não uniforme composta por regiões contendo spins com diferentes tempos de relaxação, por exemplo, spins com tempos de relaxação curtos e spins ferromagneticamente alinhados com tempos de relaxação mais longos. Ao reduzir a temperatura, esse estado FM caótico induz um comportamento semelhante ao do *spin glass* chamado fase de *spin glass* reentrante. O campo magnético aplicado na fase RSG desestabiliza o estado *spin glass* e o sistema exibe apenas o comportamento FM.

Analisando os dados obtidos para o composto GdAgGa, podemos extrair algumas conclusões. Primeiramente, os dados de relaxamento magnético e suscetibilidade ac são consistentes com uma fase *spin glass* reentrante. Em segundo lugar, a ausência de um pico λ em torno de T_C pode ser atribuída a um ordenamento ferromagnético não convencional que evolui para um estado *spin glass* conforme a temperatura diminui. Além disso, a irreversibilidade termomagnética entre as curvas ZFC e FCW é consistente com a presença

da fase RSG. Finalmente, o surgimento de um estado fundamental singular no composto GdAgGa pode ser originado da desordem dos átomos não magnéticos na estrutura cristalina. Como antes mencionado, a distribuição aleatória dos vizinhos não magnéticos (Ag e Ga ocupando a mesma posição de Wyckoff $8h$) e seu caráter eletrônico devem estar propiciando a presença de uma fase ferromagnética não uniforme. À medida que a temperatura diminui, esse estado ferromagnético não uniforme contribui para o desenvolvimento de correlações tipo *spin glass*, resultando em um estado magnético com coexistência da fase RSG e ordenamento ferromagnético de longo alcance em baixos campos magnéticos.

As características da curva de magnetização e seu aumento gradual com o campo magnético aplicado indicam o enfraquecimento do estado de SG. É importante mencionar que o estado SG foi observado em outros compostos intermetálicos de Gd por diferentes motivos. Estudos revelam, o estado RSG em Gd₄PtAl foi atribuído à competição entre interações antiferromagnéticas e ferromagnéticas, associada à interação complexa entre íons Gd em três sítios diferentes ^[153]. Além disso, o estado SG em GdMnGa foi associado ao momento magnético nos íons Gd e Mn e à ocupação aleatória da posição de Wyckoff $16d$ na estrutura Cúbica-C1₅ por átomos Mn e Ga ^[137]. A literatura também relata o estado de SG devido à desordem de átomos não magnéticos em outros compostos, como ErGaAg ^[127], e em outros sistemas, como na família R₂TX₃ ^[154-156]. Para os compostos R₂TX₃, a distribuição aleatória de átomos T e X dentro da estrutura hexagonal AlB₂ induz à frustração magnética em virtude da competição entre interações locais ferromagnéticas e antiferromagnéticas.

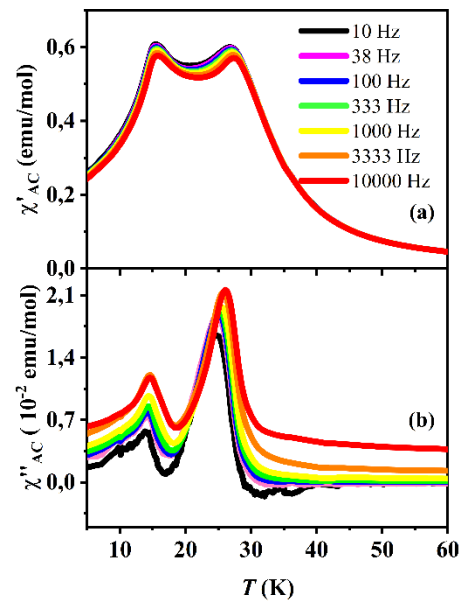


Figura 4.7- (a) Dependência da temperatura das partes real— χ'_{AC} e imaginária — χ''_{AC} (b) da suscetibilidade ac (campo magnético aplicado de 10 Oe) para uma variação de frequência de 10 Hz a 10 kHz.

A Figura 4.8(a) mostra o conjunto de curvas da magnetização isotérmica (M versus H) medidas em diferentes temperaturas na faixa de 2 a 59 K e campos magnéticos variando de 0 a 50 kOe. A Figura 4.8 (b) exibe as respectivas curvas para baixos campos magnéticos (até 5 kOe). Um ligeiro deslocamento das curvas M versus H é observado em $H = 0$ para as medidas em $T = 4$ e 6 K devido à pequena magnetização remanescente em baixas temperaturas. Além disso, para $T < 12$ K, a resposta da magnetização ao aumento do campo magnético aplicado é mais lenta que as curvas medidas entre 12 e 30 K. Tal comportamento pode ser atribuído à presença da fase RSG nesta faixa de temperatura.

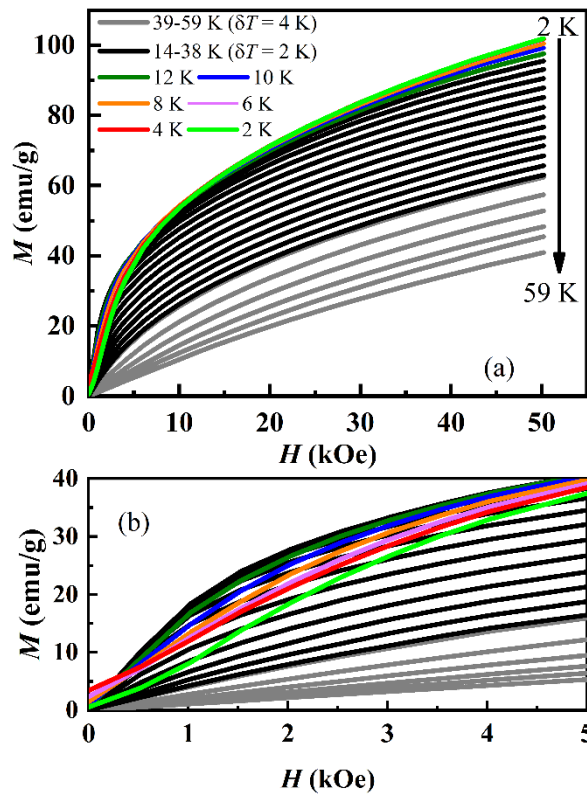


Figura 4.8-(a) Magnetização isotérmica GdAgGa em função do campo magnético para a faixa de temperatura de 2–59 K. (b) Dados de magnetização isotérmica para $H < 5$ kOe mostrando em detalhes a região de baixo campo magnético.

O efeito magnetocalórico foi medido indiretamente usando dados de magnetização e calor específico. A variação isotérmica de entropia magnética ($-\Delta S_M$) pode ser obtida a partir das curvas de magnetização isoterma $M(T, H)$ integrando a relação de Maxwell:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (4.2)$$

Também é possível calcular a variação isotérmica de entropia magnética a partir de um par de curvas de entropia (ver Figura 4.6 (b)), obtidas por meio de medidas de calor específico em $H_0 = 0$ e $H_F > 0$, utilizando a seguinte equação:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_0^T \left(\frac{C(T)_{H_f} - C(T)_{H_0}}{T} \right) dH \quad (4.3)$$

A Figura 4.9(a) mostra a dependência da variação isotérmica da entropia magnética para GdAgGa em relação a temperatura, calculada a partir de dados de magnetização em diferentes variações de campo magnético (ΔH) de 10 até 50 kOe. A curva $-\Delta S_M$ calculada a partir dos dados de calor específico ($\Delta H = 50$ kOe) exibe boa concordância com a respectiva curva obtida a partir dos dados de magnetização. Além disso, as curvas $-\Delta S_M$ mostram um pico positivo centrado em torno de 30 K e uma contribuição negativa para $T < 10$ K. O EMC positivo em torno de T_C é devido ao ordenamento FM, enquanto a contribuição negativa é consistente com a presença de interação antiferromagnética neste sistema devido à fase RSG. O EMC negativo pode surgir devido a um aumento de entropia proveniente de uma rotação parcial na sub-rede magnética antiparalela ao campo magnético externo aplicado. O valor máximo das curvas de variação isotérmica de entropia magnética ($-\Delta S_M^{Max}$) em função da variação de campo magnético é mostrada na Figura 4.9 (c), na qual se observa que $-\Delta S_M^{Max}$ aumenta linearmente com o aumento do campo magnético aplicado, alcançando aproximadamente 7 J/kgK para $\Delta H = 50$ kOe

A variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}), outro parâmetro importante para avaliar as propriedades magnetocalóricas dos materiais, pode ser obtida a partir das curvas de entropia mostradas na Figura 4.6 (b). Essas curvas foram medidas em $H_0 = 0$ e H_F , ou seja, $S(T)_{H_0}$ e $S(T)_{H_F}$, e pode ser calculada usando a equação ^[157]:

$$\Delta T_{ad} \cong [T(S)_{H_F} - T(S)_{H_0}]_S \quad (4.4)$$

A Figura 4.9 (b) mostra a curva de ΔT_{ad} em função da temperatura (1,8 - 60 K), para uma variação de campo magnético de 50 kOe, na qual observa-se um pico amplo com um valor máximo de 2,8 K. O perfil de pico alargado observado em ambas as curvas ΔT_{ad} e $-\Delta S_M$ mostra que o composto GdAgGa exibe um EMC pronunciado nas vizinhanças da T_C .

Avaliando as propriedades magnetocalóricas do composto GdAgGa, foi calculado o poder de resfriamento relativo (RCP , do inglês *relative cooling power*), que corresponde a uma grandeza que quantifica a transferência de calor entre os reservatórios frio e quente em um ciclo de refrigeração magnética. O RCP foi determinado através do produto de $-\Delta S_M^{Max}$ com o correspondente valor da largura a meia altura do pico (δT_{FWHM} , do inglês *full-width at half maximum*) e é expresso numericamente por^[157]:

$$RCP = -\Delta S_M^{Max} \delta T_{FWHM} \quad (4.5)$$

A escala direita da Figura 4.9 (c) apresenta os valores de RCP em função da variação de campo magnético. Nota-se que RCP aumenta proporcionalmente ao incremento da ΔH , atingindo 264 J/kg para $\Delta H = 50$ kOe.

Os resultados das propriedades magnetocalóricas do composto GdAgGa são comparáveis aos obtidos para outros compostos magnetocalóricos pertencentes à família RTX, como por exemplo DyFeAl (6,4 J/kg K)^[158], PrPdIn (6,3 J/kg K), NdPdIn (6 J/kg K)^[159] GdCuSi (7,2 J/kg K)^[160] e GdRhSn (6,5 J/kg K)^[161] para a mesma faixa de temperatura e $\Delta H = 50$ kOe. Em contrapartida, alguns compostos à base de Gd com transição de fase magnética de segunda ordem apresentam EMC gigante na mesma faixa de temperatura e variação de campo magnético, como GdNiGa (~ 20 J/kg K)^[162], GdPd ($\sim 20,14$ J/kg K)^[163] GdCrO₂ (~ 30 J/kg K)^[164] e GdAlO₃ (~ 23 J/kg K)^[165]. Isto evidencia que a natureza do estado magnético desempenha um papel essencial nas propriedades magnetocalóricas do material. No presente estudo, a desordem devido a distribuição aleatória Ag e Ga contribui para interações magnéticas não uniformes, enquanto a frustração magnética também reduz a magnitude do EMC para o GdAgGa.

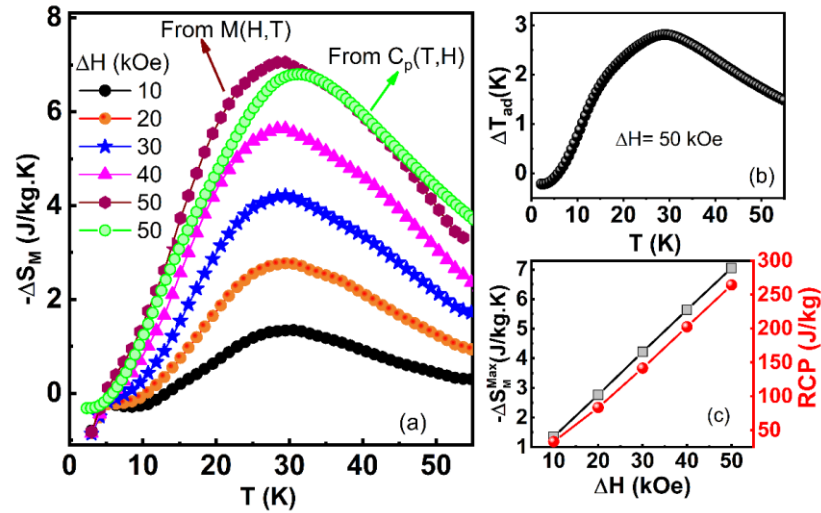


Figura 4.9- (a) Variação isotérmica da entropia magnética ($-\Delta S_M$) para o GdAgGa em função da temperatura, para $10 \text{ kOe} \leq \Delta H \leq 50 \text{ kOe}$. (b) Variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}) em função da temperatura para $\Delta H = 50 \text{ kOe}$. (c) Valores máximos da $-\Delta S_M^{Max}$ (escala esquerda) e RCP (escala direita) em função da variação do campo magnético.

4.4 Conclusão

Neste estudo, foram investigadas as propriedades estruturais, magnéticas, calorimétricas e magnetocalóricas do composto intermetálico policristalino GdAgGa. O material cristaliza na estrutura ortorrômbica. A dependência da magnetização com a temperatura mostra uma transição de fase magnética do estado PM para FM em torno de $T_C = 30 \text{ K}$ e uma segunda anomalia abaixo de 14 K para campos magnéticos baixos.

Os resultados indicam uma estrutura magnética complexa para o composto GdAgGa em baixos campos magnéticos. A coexistência do comportamento *spin-glass* reentrante com ordenamento ferromagnético de longo alcance foi evidenciado por características tais como: irreversibilidade termomagnética nas curvas de magnetização ZFC e FCW em $T < T^*$, dependência temporal nas medidas de relaxação magnética, ausência de um pico do tipo λ nas medidas de calor específico em campo zero e a dependência com a frequência das componentes real e imaginária da suscetibilidade ac. Além disso, o EMC inverso ($T < 10 \text{ K}$) manifesta-se devido à presença da fase RSG, na qual as interações antiferromagnéticas promovem um aumento da entropia em resposta ao campo magnético aplicado.

Ao correlacionar os resultados experimentais, é possível construir uma compreensão abrangente da natureza intrínseca das fases RSG e FM do composto GdAgGa. Observa-se que: (i) A desordem atômica não magnética, resultante da aleatoriedade nas posições Ag e

Ga dentro da célula unitária, induz um ordenamento não uniforme na fase ferromagnética em torno de 30 K. Isso é evidenciado pela ausência de um pico λ na curva de calor específico e pela dependência do pico de suscetibilidade χ com frequência. (ii) Além disso, essa inomogeneidade na fase ferromagnética pode ser atribuído a regiões contendo spins com diferentes tempos de relaxação, por exemplo, alguns spins ferromagneticamente ordenados e com tempos de relaxação mais longos, enquanto outros spins têm tempos de relaxação curtos, que são facilmente perturbados. (iii) À medida que a temperatura diminui, a não uniformidade da FM contribui para o desenvolvimento de correlações tipo *spin glass*, devido à presença de spins com tempos de relaxação mais curtos. Na fase RSG (abaixo de 14 K) predomina a desordem magnética devido à aleatoriedade nas interações de troca Gd – Gd coexistindo com o ferromagnetismo de longo alcance; (iv) o estado RSG torna-se instável à medida que se aumenta a magnitude do campo magnético externo aplicado, e o sistema evolui gradualmente mostrando características mais próximas a um sistema FM convencional.

Um EMC significativo é observado para o composto GdAgGa em torno de 30 K, com valor máximo da variação de entropia magnética em torno de ~ 7 J/kg.K em $\Delta H = 50$ kOe e correspondente variação de temperatura associada de 2,8 K. A presença da fase RSG devido a heterogeneidades nas interações de troca ferromagnética, pode resultar em uma distribuição espacial complexa para a variação de entropia do sistema em resposta ao campo magnético aplicado. Consequentemente, $-\Delta S_M$ e ΔT_{ad} exibem uma curva alargada e assimétrica. Estes dados ressaltam a importância da natureza do estado magnético como um fator crítico que influencia o efeito magnetocalórico do material.

Efeitos da desordem estrutural nas propriedades magnéticas do composto intermetálico TbMn_2Si_2

5.1 Introdução

A maioria dos compostos intermetálicos ternários RT_2X_2 (R = terra raras, T = metal de transição e X = Si/Ge), cristaliza na estrutura tetragonal de corpo centrado do tipo ThCr_2Si_2 , que pode ser representada como uma sequência de camadas planas de átomos R-X-T-X-R ^[166, 167]. Em muitos casos, o magnetismo é proveniente exclusivamente do elemento R . Porém, quando $\text{T} = \text{Mn}$, tanto os íons de Mn quanto os íons do elemento terra rara possuem momentos magnéticos, fazendo com que as propriedades magnéticas sejam influenciadas pela interação entre os estados eletrônicos f (do metal terra rara) e d (do Mn).^[168 - 173]

Particularmente alguns compostos RMn_2X_2 apresentam ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Mn em altas temperaturas (acima de 300 K), enquanto a sub-rede R permanece no estado paramagnético e se ordena ferromagneticamente em T_C ^[168] em baixas temperaturas, bem abaixo de T_N . Outro fator importante nesses compostos é que os estados magnéticos da sub-rede do Mn dependem sensivelmente das distâncias Mn-Mn entre camadas (interplanar e intraplanar). Isso faz com que a sub-rede de Mn possa apresentar variações em sua configuração magnética induzidas pela temperatura o que leva à presença de transições de fase magnética secundárias^[174-176]. Além disso algumas estruturas ferrimagnéticas colineares e não colineares podem ser estabilizadas nesses compostos^[177,178].

Os compostos RMn_2X_2 são exemplos de sistemas modelo para o estudo da dependência da ordem magnética com o volume da célula unitária^[179]. Além disso, eles também oferecem oportunidades para investigar parâmetros magnéticos críticos, como o tipo ou a ordem das transições de fase magnética, e a capacidade de deslocar as temperaturas de transição, controlando a distância de separação interplanar Mn-Mn com pressão mecânica ou química, que pode ser aplicada via substituição por elementos de diferentes tamanhos atômicos^[180 -182]. Do ponto de vista tecnológico, esses compostos podem ter aplicações

como materiais magnetoelásticos e magnetocalóricos, nos quais as transições de fase magnética desempenham um papel crucial ^[173]. Além disso, foram realizadas simulações baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, *Density Functional Theory*) visando esclarecer a origem das interações de troca entre as camadas Mn, Si e R^[183,184].

Em particular, o composto com R=Tb já teve suas propriedades magnéticas bem estudadas ^[175,185,186-190,53], no entanto, existem resultados conflitantes quanto à natureza do seu magnetismo. De acordo com Shigeoka et al. ^[185], o TbMn₂Si₂ exibe uma transição antiferromagnética em T_N = 550 K devido ao ordenamento antiferromagnético dos íons de Mn, seguida por duas transições em 53 K e 65 K. Neste intervalo de temperatura evidencia-se o ordenamento dos momentos do Tb formando uma rede ferromagnética em 65 K. Ao reduzir a temperatura, ocorre uma interação das redes antiferromagnética proveniente do ordenamento Mn-Mn com a rede FM do Tb-Tb, sendo que o acoplamento destas duas redes promove a transição em 53 K. Por outro lado, Kolenda et al. ^[186] mencionaram T_N = 501 K, seguida por uma única transição de caráter ferromagnético em 90 K, abaixo dos quais ocorre ordenamento ferromagnético da sub-rede Tb e Mn.

Maji e colaboradores (2015) ^[53] também investigaram as propriedades magnéticas do TbMn₂Si₂, encontrando duas transições magnéticas em 46 K e 67 K. Segundo esses pesquisadores, acima de 67 K, a sub-rede do Tb torna-se desordenada, enquanto a sub-rede do Mn mantém seu ordenamento antiferromagnético até 550 K, devido à forte interação entre as camadas Mn-Mn. Abaixo de 46 K, o composto exibe uma estrutura ferrimagnética. Li et al ^[190] relataram duas transições magnéticas sucessivas em torno de 50 K e 64 K, consistentes com outros relatos^[185,53]. Um aspecto interessante em termos de aplicação é que o TbMn₂Si₂ apresenta um grande $\Delta S_M/\Delta T_{ad}$ ^[190] e um significativo efeito *exchange bias* associado às múltiplas transições magnéticas ^[53].

As pesquisas sobre o composto intermetálico TbMn₂Si₂ têm se concentrado na caracterização de suas propriedades magnéticas em escala macroscópica, ou seja, na sua forma *bulk*. Recentemente, a síntese de nanopartículas magnéticas tem recebido considerável atenção devido às suas propriedades distintas e/ou aprimoradas em comparação com suas contrapartes em escala macroscópica. Neste sentido, a técnica de moagem em alta energia é amplamente empregada para redução de tamanho de partículas. Este método oferece uma maneira fácil e rápida de produzir partículas em diferentes tamanhos dependendo do tempo e controle dos parâmetros de moagem^[191]. Estudos anteriores mostraram que a redução do

tamanho das partículas por moagem afeta significativamente as propriedades magnéticas e magnetocalóricas dos materiais, fornecendo *insights* importantes para o desenvolvimento de materiais com propriedades magnetocalóricas aprimoradas [192-194].

Apesar da vasta literatura sobre as propriedades magnéticas e estruturais do TbMn_2Si_2 , ainda há uma lacuna de informações sobre o efeito da redução do tamanho de partícula sobre suas propriedades magnéticas. Considerando as propriedades descritas anteriormente TbMn_2Si_2 é um sistema magnético interessante para investigações na forma de micro/nanopartículas. Portanto, o objetivo deste capítulo é investigar o efeito da moagem de alta energia, assim como o tratamento térmico pós moagem, nas propriedades estruturais e magnéticas do TbMn_2Si_2 . Para compreender as alterações induzidas pela moagem mecânica, adotamos uma abordagem abrangente combinando técnicas de difração de raios X, juntamente com medidas calorimétricas e magnéticas. Além disso, as amostras moídas serão comparadas com o material *bulk*. Nosso estudo visa esclarecer como a redução no tamanho de partícula associada com as mudanças induzidas pelo processamento mecânico influenciam o comportamento magnético do composto. Efeitos decorrentes da redução do tamanho médio de cristalito e do aumento da microdeformação induzida pela moagem mecânica serão apresentados e discutidos neste capítulo.

5.2 Preparação das amostras

Para a preparação das amostras de TbMn_2Si_2 foram utilizados precursores com alto grau de pureza analítica Tb: (99,99%), Mn (99,98%) e Si (99,999%) da marca Sigma-Aldrich. Os elementos foram separados nas quantidades estequiométricas desejadas e processadas em dois estágios distintos. O primeiro estágio consistiu na síntese da liga intermetálica na sua forma macroscópica ou em massa (*bulk*) por fusão a arco voltaico, seguindo procedimentos semelhantes ao descrito no capítulo 4. A massa de amostra obtida foi de aproximadamente 5g. A amostra *bulk* foi tratada a 1073 K por uma semana e submetida a um resfriamento rápido em água gelada.

O segundo estágio envolveu a realização do processo de moagem de alta energia. Inicialmente, foi realizada uma pré-moagem da amostra *bulk* em almofariz de ágata. O pó resultante foi depositado em uma panela de aço juntamente com as esferas de aço, conhecidas como de corpos de moagem, conforme o ilustrado na Figura 5.1 (a). A panela

foi hermeticamente fechada, seu interior foi evacuado e subsequente preenchido com argônio ultrapuro de modo a manter a atmosfera inerte para a amostra durante a moagem.

Para realizar a moagem mecânica dos compostos estudados nesta tese, foi utilizado um moinho planetário de alta energia marca Fritsch, modelo Pulverisette 7, mostrado na Figura 5.1 (b). Nesse tipo de moinho, a panela contendo a amostra realiza um movimento semelhante ao movimento orbital dos planetas, ou seja, cada panela gira em torno do centro do moinho e em torno de seu próprio eixo (estas são montadas em discos que permitem o giro em seu próprio eixo). Uma característica fundamental desse modelo de moinho é que os discos e as panelas giram em sentidos opostos, e as forças centrífugas resultantes de ambos os movimentos atuam no material contido nas panelas. Tais forças operam alternadamente na mesma direção e em direções opostas, fazendo com que tanto as esferas quanto a amostra em pó colidam entre si e com as paredes internas das panelas. Os efeitos de fricção e impacto gerados por esse movimento são os principais agentes responsáveis pelo processo de moagem mecânica. A Figura 5.1 (c) ilustra um diagrama esquemático que representa a disposição das panelas durante o movimento de um moinho planetário, similar ao utilizado neste estudo.

Os tempos de moagem para o TbMn_2Si_2 foram definidos como: 2, 4, 8, 16 e 32 horas, durante os quais foram retiradas amostras com a finalidade de acompanhar o processo de redução do tamanho das partículas. A cada 2 horas de moagem, foram realizadas descompactações da amostra com o objetivo de melhorar a eficiência do processo. As condições para a obtenção das micropartículas nesse moinho incluíram uma relação de massa das esferas para a massa da amostra de 12:1 e uma velocidade de rotação de 200 rotações por minuto (rpm).

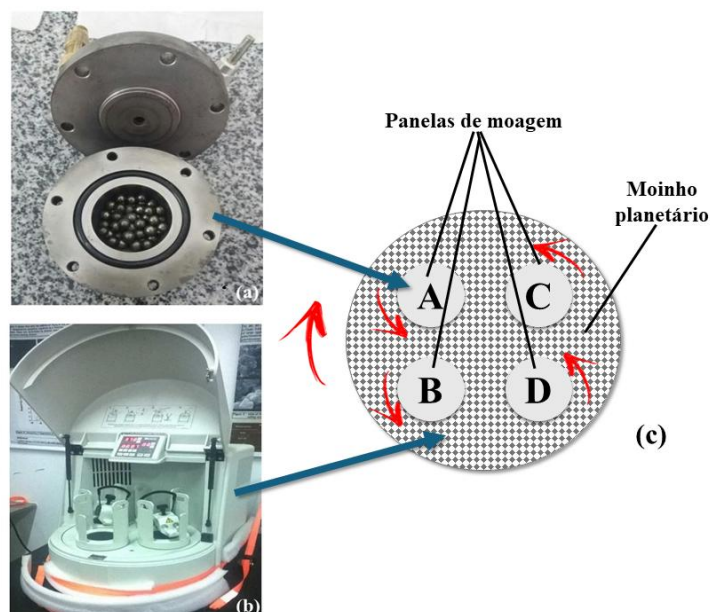


Figura 5.1 (a) -Painel de aço e esferas de moagem. (b) Moinho de bolas planetário Fritsch Pulverisete 7 com a tampa superior aberta. (c) Esquema do moinho de bolas.

A fim de analisar a influência do tratamento térmico, as amostras coletadas após moagem foram divididas em dois conjuntos. O primeiro conjunto consiste nas amostras como moída, ou seja, sem submeter a tratamento térmico após a moagem (STT). O segundo grupo consiste das amostras submetidas a tratamento térmico após moagem (CTT). O tratamento térmico, foi realizado com o intuito de reduzir as tensões decorrentes da moagem. Nesta etapa, cada amostra coletada após a moagem mecânica foi selada em uma ampola de quartzo 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. O material coletado foi armazenado sob atmosfera controlada para evitar possíveis reações com O_2 . Os detalhes sobre a temperatura e o tempo de tratamento térmico para cada período de moagem podem ser encontrados na Tabela 5.1. O tempo de tratamento térmico foi reduzido para as amostras com partículas menores de forma a evitar coalescência das partículas.

Tabela 5.1. Tempo e temperatura de tratamento térmico do composto intermetálico $TbMn_2Si_2$ submetido a diferentes tempos de moagem.

Tempo de moagem (horas)	Temperatura de tratamento térmico (K)	Tempo de tratamento térmico (horas)
2	773	15
4	773	15
8	773	15

16	773	12
32	773	10

5.3 Resultados e discussão

A Figura 5.2 exibe o padrão de difração obtido para o TbMn_2Si_2 após fusão e tratamento térmico. O padrão de difração experimental foi refinado usando o método de Rietveld, com auxílio do programa GSAS. Os dados experimentais são representados pelo símbolo “+” (I_{Obs}). A curva com cor magenta representa o padrão teórico simulado usando o método de Rietveld (I_{Cal}), enquanto a diferença entre o difratograma experimental e calculado é mostrado na curva em azul.

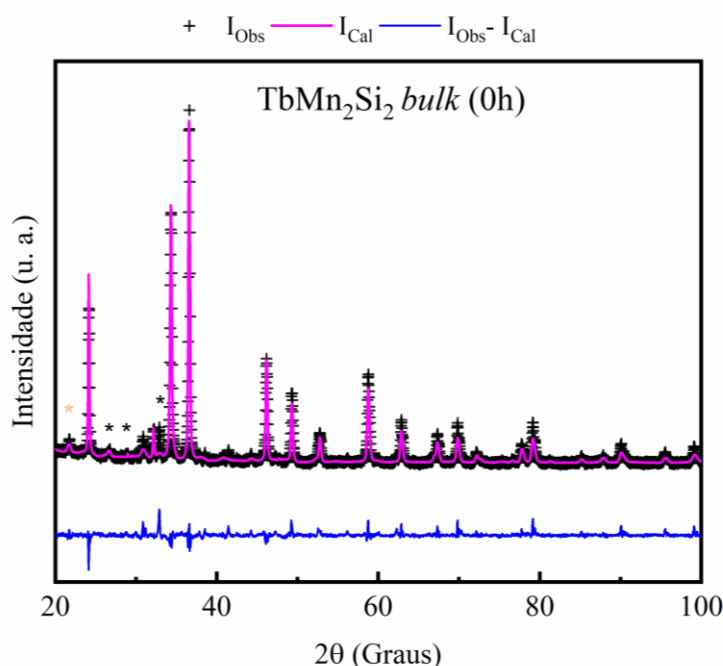


Figura 5.2-Difratograma de raios X obtidos para o TbMn_2Si_2 . Os dados experimentais são indicados pelo símbolo +, a linha magenta representa o difratograma calculado usando o método de Rietveld e a diferença entre as intensidades calculada e observada é mostrado na curva em azul. As fases extras estão identificadas com o símbolo (*) no gráfico.

Os parâmetros de rede obtidos após o refinamento mostraram uma boa concordância com a literatura ^[166]. No entanto, notou-se a presença de pequenas frações (cerca de 1 a 5%) de fases extras, identificadas como Tb_2O_3 , ^[195] TbSi_2 ^[196] e $\text{Tb}_2\text{Mn}_3\text{Si}_5$ ^[197], identificadas pelo símbolo (*) no gráfico. Essas fases foram inseridas como dados de entrada juntamente com a fase TbMn_2Si_2 , para realizar o refinamento de Rietveld.

O composto intermetálico TbMn_2Si_2 , cristaliza-se na estrutura tetragonal semelhante à configuração ThCr_2Si_2 , representando um sistema multicamadas natural ideal. A Figura

5.3 ilustra a unidade estrutural básica deste material. Nessa célula unitária, os átomos Tb, Si e Mn estão dispostos em camadas monoatômicas com a sequência Tb-Si-Mn-Si-Tb perpendicular ao eixo c. Os átomos ocupam posições de *Wyckoff*, com Tb e Mn nos sítios $2a$ (0; 0; 0) e $4d$ (0; 0,5; 0,25), respectivamente. Essas disposições dão origem a uma sub-rede tetragonal direta, onde os átomos de Si se estabelecem no sítio $4e$ (0 0 z)^[198]. A rica variedade de transições de fase magnética e estruturas magnéticas surge principalmente devido às interações de troca Tb-Tb, Tb-Mn e Mn-Mn entre camadas. Portanto, as características magnéticas do composto devem refletir essa estrutura em camadas.

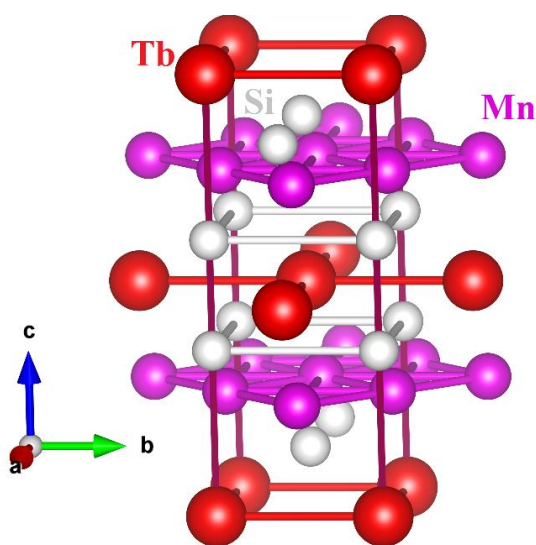


Figura 5. 3- Célula unitária do composto TbMn_2Si_2 , estrutura tetragonal do tipo ThCr_2S_2 grupo espacial $I4/mmm$.

Além disso os índices de confiabilidade (R_{wp} , R_p e o S) do ajuste estão dentro da faixa aceitável para este tipo de medida. Os parâmetros de rede e os índices de confiança são mostrados na Tabela 5.2. Nas análises realizadas, optou-se por utilizar exclusivamente a fase majoritária de interesse, TbMn_2Si_2 , com o objetivo de manter o foco na investigação das propriedades intrínsecas da fase.

Tabela 5.2- Parâmetros de rede, volume da célula unitária e índices de confiabilidade obtidos com o refinamento do composto TbMn_2Si_2 .

	a (Å)	c (Å)	R_p (%)	R_{wp} (%)	S
Experimental	3,928(1)	10,459(7)	8,48	11,56	1,64
Literatura ^[166]	3,927(1)	10,458(6)	-	-	-

A difração de raios X foi utilizada para análise das amostras após moagem de alta energia, os padrões foram adquiridos na faixa angular de 20° a 80° , para as amostras de TbMn_2Si_2 , submetida a 2, 4, 8 e 16 e 32 horas de moagem. As medidas foram realizadas para as amostras sem tratamento térmico (STT) e para aquelas submetidas a tratamento térmico (CTT) pós-moagem, como descrito anteriormente no item 5.2. As Figuras 5.4 e 5.5 apresentam os padrões de difração de raios X experimental e calculados usando o Método de Rietveld, para as amostras STT e CTT, respectivamente. As posições das reflexões de Bragg nos padrões de difração correspondentes das amostras permanecem quase inalteradas, indicando assim que a estrutura cristalina do TbMn_2Si_2 é mantida. A moagem sem e com tratamento térmico não foi suficiente para extinguir as fases secundárias. Entretanto é possível observar que o aumento do tempo de moagem resulta em um alargamento dos picos de difração e uma ligeira redução de intensidade.

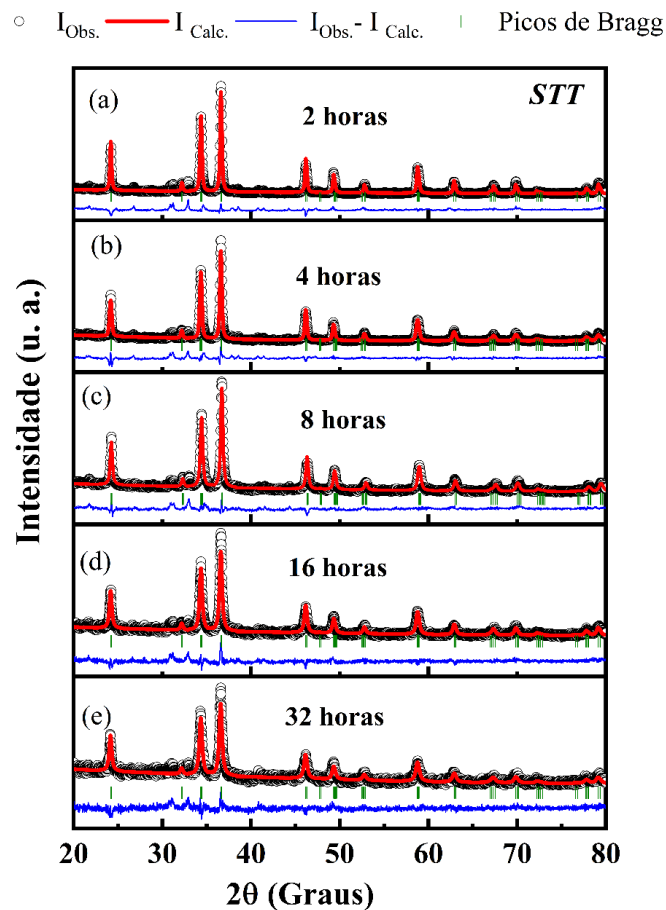


Figura 5.4- Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras de TbMn_2Si_2 submetidas a diferentes tempos de moagem sem tratamento térmico pós-moagem (STT), juntamente com os respectivos difratogramas calculados pelo método de Rietveld.

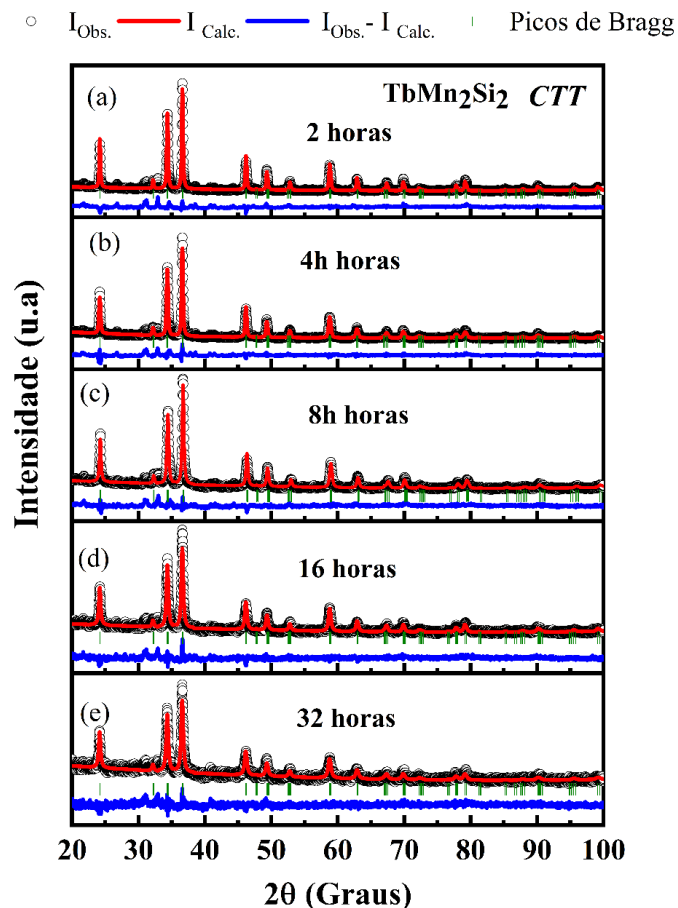


Figura 5.5- Difrátogramas de raios X obtidos para a amostra de TbMn_2Si_2 submetidas a diferentes tempos de moagem e tratamento térmico pós-moagem (CTT) em função do tempo de moagem, juntamente com os respectivos difratogramas calculado pelo método de Rietveld.

Não foi observada evidência de oxidação ou formação de outras fases cristalográfica decorrentes do processo de moagem. As Tabelas 5.3 e 5.4 mostram os parâmetros de rede e os índices de confiança dos conjuntos de amostras TbMn_2Si_2 CTT e STT. O parâmetro de rede não apresentou alterações significativas nos diferentes tempos de moagem empregados.

Tabela 5.3- Parâmetros de rede, volume da célula unitária e índices de confiabilidade para o TbMn_2Si_2 submetido a diferentes tempos de moagem sem tratamento térmico (STT).

Sem tratamento térmico (STT)						
Tempo	$V(\text{\AA}^3)$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	Rp (%)	Rwp(%)	S
2 horas	161,490(1)	3,929(1)	10,460(3)	9,67	12,99	2,08
4 horas	161,592(2)	3,929(1)	10,461(9)	8,25	11,24	1,73
8 horas	161,353(1)	3,918(4)	10,443(2)	6,93	9,15	1,39
16 horas	161,621(1)	3,931(7)	10,456(9)	9,31	11,95	1,12

32 horas	161,621(1)	3,931(7)	10,456(9)	8,64	11,00	1,017
-----------------	------------	----------	-----------	------	-------	-------

Tabela 5.4- Parâmetros de rede, volume da célula unitária e índices de confiabilidade para o TbMn₂Si₂ submetido a diferentes tempos de moagem com tratamento térmico (CTT).

Com tratamento térmico (CTT)						
Tempo	V(Å³)	a(Å)	c (Å)	Rp (%)	Rwp (%)	S
2 horas	161,810(1)	3,931(9)	10,466(3)	15,34	11,65	1,50
4 horas	161,479(2)	3,929(1)	10,461(9)	11,13	14,73	1,37
8 horas	161,650(1)	3,931(4)	10,456(2)	10,42	13,53	1,34
16 horas	161,621(1)	3,931(2)	10,456(5)	10,04	12,75	1,17
32 horas	161,621(1)	3,931(2)	10,456(5)	8,77	11,20	1,07

As Figuras 5.6(a) e 5.6(b) exibem a comparação dos picos, de maior intensidade, correspondentes as reflexões (004) e (112) nos diferentes tempos de moagem para as amostras STT e CTT, respectivamente. As intensidades foram normalizadas para uma melhor visualização. Observa-se um aumento gradativo na largura dos picos de difração a medida em que se aumenta o tempo de moagem evidenciando um certo impacto do efeito do processo de moagem na microestrutura do material. Os picos de difração correspondentes aos planos (004) e (112) foram simulado usando a função matemática pseudo-Voight para obtenção da largura a meia altura do pico de difração (β). Em seguida foi calculado a média dos valores obtidos. O valor médio de β em função do tempo de moagem, mostrado na Figura 5.6 (c), evidencia um aumento linear (exceto para a amostra com 8 h CTT) do alargamento dos picos de difração. O parâmetro β está relacionado com as grandezas tamanho do cristalito e da deformação na rede cristalina. Sua determinação é de extrema importância, pois reflete a convolução destes dois efeitos no material.

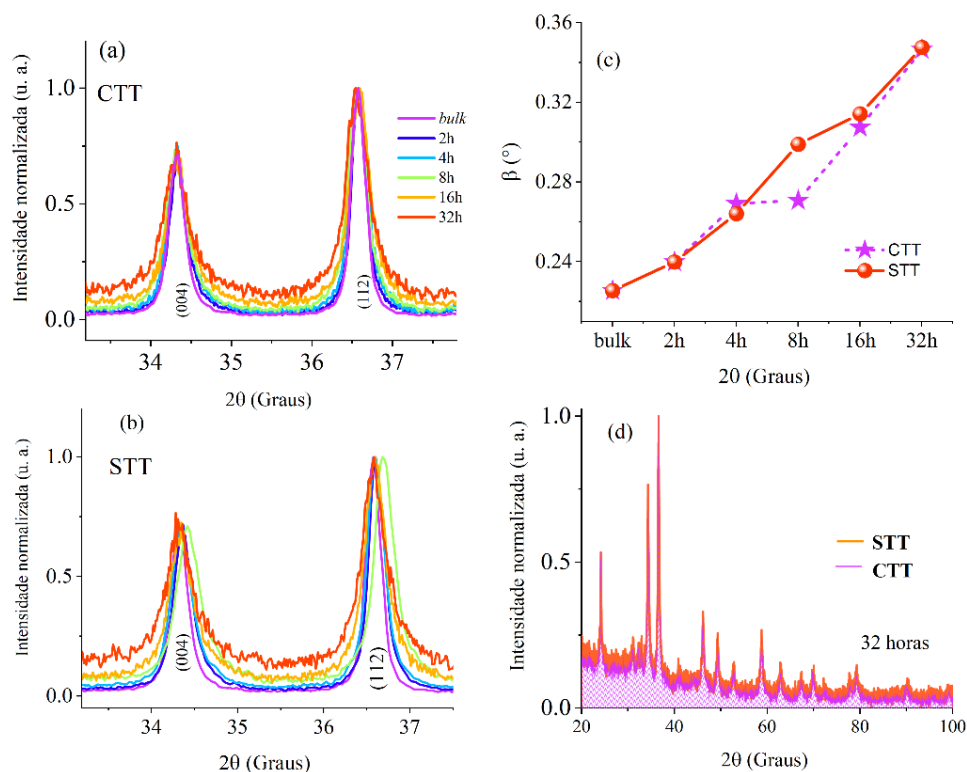


Figura 5.6-Detalhe da evolução dos picos de reflexão (004) e (112) (intensidade normalizada) com o aumento do tempo de moagem (a) CTT - (b) STT. (c) Variação do valor médio de β em função do tempo moagem. (d) Difratogramas de raios X para as amostras de 32 horas, a região hachurada evidência o início da formação da fase amorfa.

A Figura 5.6 (d) exibe a comparação dos difratogramas de raios X das amostras submetidas por até 32 horas de moagem, antes (amostra STT) e após (amostra CTT) o tratamento térmico em 773 K por 10 horas. O alargamento dos picos de difração é decorrente do processo de moagem, isto porque as partículas podem ser severamente deformadas plasticamente pelas sucessivas colisões das bolas aumentando a densidade de defeitos cristalinos. O aumento na densidade de defeitos leva ao início de um processo de amorfização, evidenciada pelo surgimento de uma região abaulada na linha de base em 2θ entre 20° a 60° . Esse processo se amplifica gradualmente com tempo de moagem, sendo mais evidente na amostra de 32 horas. O fenômeno de amorfização, é frequentemente atribuído à interferência da moagem mecânica no ordenamento atômico, resultando em desordem atômica. A amorfização pode influenciar no ordenamento magnético do material, isso porque a introdução de defeitos estruturais, como por exemplo discordância, vacâncias

e distorções cristalinas interferem nas interações de troca entre os íons magnéticos vizinhos, dificultando o estabelecimento de uma rede magnética de longo alcance. A presença desses defeitos são uma consequência de fatores como o aumento da energia interna da estrutura cristalina, compressão e cisalhamento etc. Desse modo, o tratamento térmico foi realizado com o intuito de reduzir os efeitos da moagem sobre a microestrutura do material.

A Figura 5.7 apresenta a dependência do tempo de moagem em função do tamanho médio do cristalito e da microdeformação. Para efeito de ilustração são mostrados os efeitos mecânicos envolvidos no processo da moagem. O tamanho médio do cristalito (D) e a microdeformação (ϵ) foram determinados a partir dos padrões de difração de raios X. Para o cálculo foi utilizada as seguintes equações^[199]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.1)$$

$$\epsilon = \frac{\beta}{4\text{tg}\theta} \quad (5.2)$$

onde, D representa o tamanho do cristalito, K é uma constante de Scherrer (geralmente é 0,9 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação X utilizada ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$), θ é a metade do ângulo de difração ou ângulo de Bragg e β é a largura do pico a meia altura (FWHM) em radianos.

Analisando a Figura 5.7 podemos observar o impacto da moagem sobre o tamanho médio de cristalito e a microdeformação. A amostra *bulk* exibe um tamanho médio de cristalito de 38 nm, este é reduzido para 25 nm para 32 horas de moagem STT, isso equivale a uma redução de aproximadamente 34 %. O mesmo comportamento é observado para as amostras CTT, indicando que o tratamento térmico não é eficiente em recuperar o tamanho de cristalito. Em contraste, observa-se um o aumento no valor da microdeformação induzido pela moagem mecânica no TbMn_2Si_2 indicando a presença de desordem estrutural como consequência dos defeitos criados nos domínios cristalinos. Este comportamento é consistente com outros estudos envolvendo moagem de alta energia em ligas metálicas^[200, 201]. Nesta situação, um aumento substancial na porcentagem de átomos na superfície de partículas e / ou limites de grão começa a desempenhar um papel que não pode ser

descartado. Esses átomos exibem comportamento distintos, resultando em valores medidos de quantidades físicas que diferem daqueles esperados na liga *bulk*.

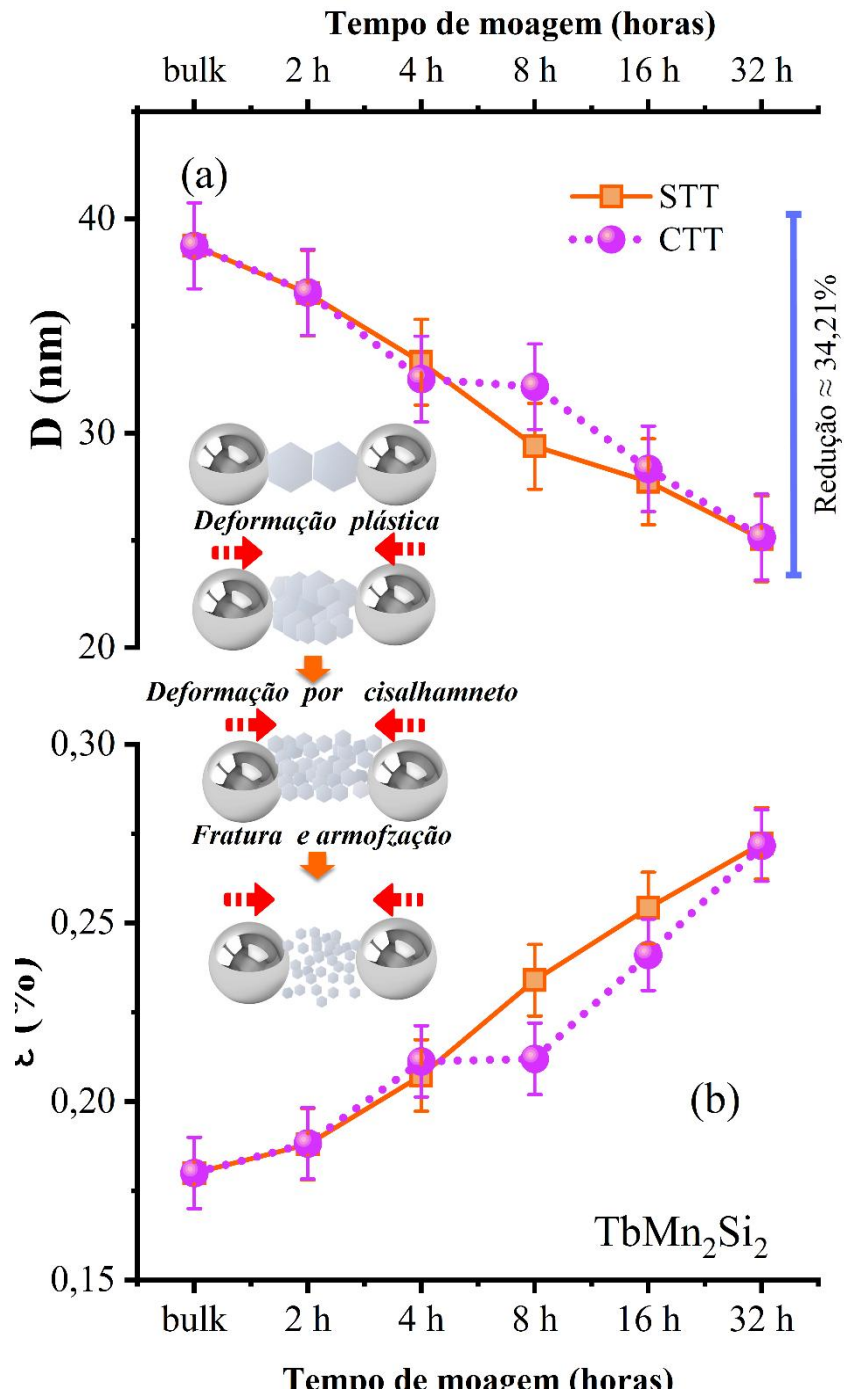


Figura 5.7-Tamanho do cristalito das amostras e microdeformação em função do tempo de moagem. No detalhe estágios do processo de moagem mecânica.

A cristalinidade relativa em função do tempo moagem foi calculada a partir dos padrões de DRX. Essa medida pode ser expressa quantitativamente utilizando a equação (5.3):

$$\text{Cristalinidade} = \frac{A_C}{A_T} \times 100 \quad (5.3)$$

no qual A_T se refere a área total integrada (região cristalina e amorfa) e A_C se refere a área integrada da linha de base que corresponde a região cristalina. A cristalinidade pode ser definida como a fração de massa das regiões cristalinas do material e indica seu grau de ordem estrutural [202].

A Figura 5.8 mostra o perfil de cristalinidade das amostras de TbMn_2Si_2 submetida por até 32h de moagem. A perda da cristalinidade é acentuada com o aumento das horas de moagem, sendo decorrente do aumento de defeitos, que resulta na quebra das ligações interatômicas que mantêm a estrutura cristalina. O tratamento térmico não mostrou relevância para recuperar a cristalinidade do material, similar ao que ocorre com o tamanho de cristalito e microdeformação.

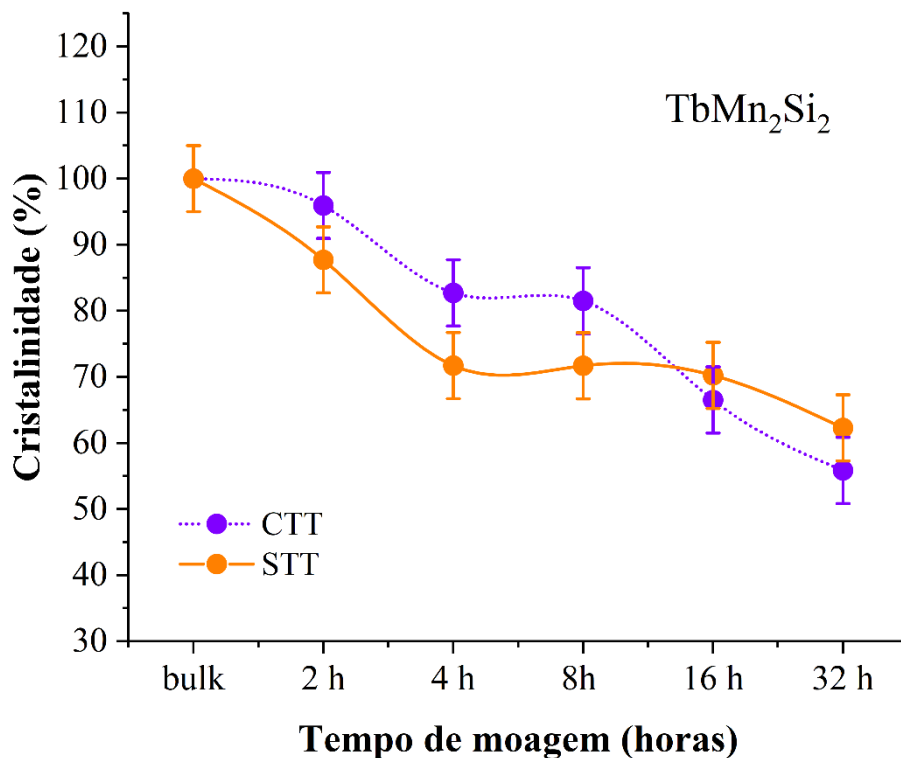


Figura 5.8- Cristalinidade em função do tempo de moagem.

Foram realizadas medidas de calorimetria de varredura diferencial (DSC) em função da temperatura (300 - 600 K) para as amostras de TbMn_2Si_2 . As medidas foram realizadas durante o aquecimento das amostras a uma taxa constante de 10 K/min, com o objetivo de investigar os efeitos da moagem e respectiva redução de tamanho de partícula na transição paramagnética para antiferromagnética. Conforme mostrado na Figura 5.9 (a), a amostra *bulk* exibe uma descontinuidade na curva de fluxo de calor, em torno de 544 K, atribuído a temperatura de ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Mn. O valor estimado para T_N está próximo ao relatado por Shigeoka et al. ^[185] Após 2 horas de moagem, esta descontinuidade é menos perceptível e se desloca para aproximadamente 506 K, indicando um deslocamento de T_N para temperaturas mais baixas, como mostra a Figura 5.9 (b). O formato mais amplo e menos pronunciado da curva na transição, na região de T_N , pode ser atribuído ao enfraquecimento da interação AFM Mn-Mn devido aos efeitos do processo de moagem. Notavelmente, em 32 horas não é possível observar qualquer descontinuidade na faixa de 400 a 600 K, conforme o representado na Figura 5.9 (c).

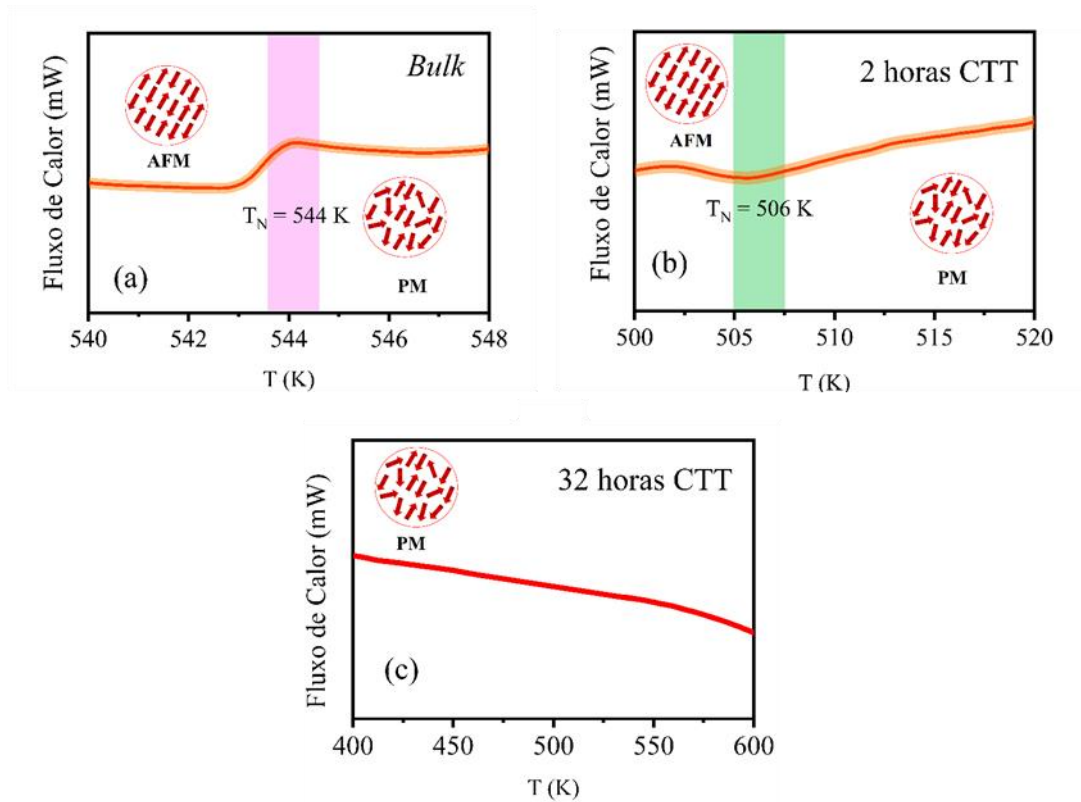


Figura 5.9-Fluxo de calor em função da temperatura para as amostras (a) bulk, (b) 2 horas e (c) 32 horas do conjunto submetido ao tratamento térmico (CTT) .

Para uma análise mais detalhada do comportamento da magnetização do TbMn_2Si_2 em função da temperatura, foram realizadas medidas nos modos ZFC (*zero field cooled*) e FCC (*Field cooled cooling*) variando a temperatura de 2 a 300 K na presença de campos magnéticos de 500 e 50 Oe. As medidas de $M(T)$ da amostra *bulk* são apresentadas na Figura 5.10. Os resultados mostram três transições, indicadas como T_1 , T_C e T_2 que podem ser visualizadas na derivada da curva da magnetização em relação a T ($\delta M/\delta T$), mostrada nos detalhes das Figuras 5.10 (a) e (b). A curva de $\delta M/\delta T$ evidencia as transições FM como pontos de mínimo no qual se determina o valor da temperatura de Curie. Já as temperaturas características das transições AFM ou ferrimagnéticas são caracterizadas como pontos de inflexão na curva, ou seja, onde ocorre a mudança de sinal de negativo para positivo em $\delta M/\delta T$.

Como mencionado anteriormente TbMn_2Si_2 na forma *bulk* exibe uma transição do estado paramagnético para antiferromagnético em temperaturas em torno de 544 K, relacionado a interação entre íons de Mn. Resfriando o material observa-se uma transição de natureza ferromagnética denominada de T_2 em torno de 90 K. A origem dessa transição não está completamente esclarecida. Medidas de difração de nêutrons reportadas por Kolenda et al. em 1996 ^[187] sugerem que esta transição está associada aos íons de Tb. Especula-se que ela esteja relacionada a um ordenamento de curto alcance dos íons de Tb. Reduzindo-se ainda mais a temperatura observa-se duas transições sucessivas uma transição em $T_C = 61$ K e em $T_1 = 54$ K. Um estudo de difração de nêutrons anterior, reportado por Shigeoka et. al em 1986 ^[185] afirma que a transição T_C é de natureza FM, sendo associado a interação de troca de longo alcance dos íons terras raras Tb-Tb enquanto uma interação de troca entre as subredes magnéticas Tb-Tb e Mn-Mn dá origem a transição T_1 de natureza ferrimagnética. É possível observar ainda uma descontinuidade na curva de 50 Oe em torno de 43 K, denominada de T^* , que possivelmente está associada a mudanças na estrutura AFM da sub-rede de Mn. Essa descontinuidade não é estável e, conforme demonstrado na Figura 5.10 (a), torna-se imperceptível à medida que se aumenta o campo magnético para 500 Oe. A derivada da magnetização em relação à temperatura mostra claramente as transições T_1 e T^* , como pode ser visualizado nas inserções das Figura 5.10(a) e Figura 5.10(b). Estes dados estão em conformidades com o reportado por Reis et al. ^[178] e Wang et. al ^[203].

É possível observar uma pequena histerese térmica, de aproximadamente 3 K, entre as curvas FCC e ZFC em T_C e T_1 (O detalhe inferior Figura 5.10 (a) mostra a curva $M(T)$

ampliada na região de 0 a 60K). Esse comportamento indica que a transição é de primeira ordem. Wang e colaboradores ^[203] observaram uma histerese térmica de aproximadamente 3 K para $\text{TbMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$. Geralmente uma histerese térmica relativamente grande entre 5 e 25 K é observada em uma transição magnetoestrutural, ou seja, transição magnética acoplada a uma transição estrutural. Em contrapartida, é esperado uma histerese térmica menor no caso de uma transição magnetoelástica, sem mudança na estrutura do material. Portanto, a histerese térmica observada no TbMn_2Si_2 implica que estas transições podem estar associadas a uma mudança isoestrutural no volume do material.

Observa-se uma irreversibilidade termomagnética entre as curvas ZFC e FCC em baixas temperaturas. Uma explicação plausível para esta irreversibilidade termomagnética é devido ao movimento de paredes de domínio em sistemas com anisotropia magnetocristalina. Isto significa, que os domínios magnéticos que estão aleatoriamente orientados quando resfriados em campo zero, resultam em uma contribuição menor para a magnetização do que na medida FCC. Por outro lado, a magnitude do campo magnético durante o resfriamento da amostra induz um certo grau de alinhamento dos domínios magnéticos resultando em uma magnetização maior na medida realizada no modo FCC. Uma possível competição entre as anisotropias magnéticas dos subsistemas Tb-Tb e Mn-Mn podem contribuir para a formação da complexa estrutura magnética observada neste material.

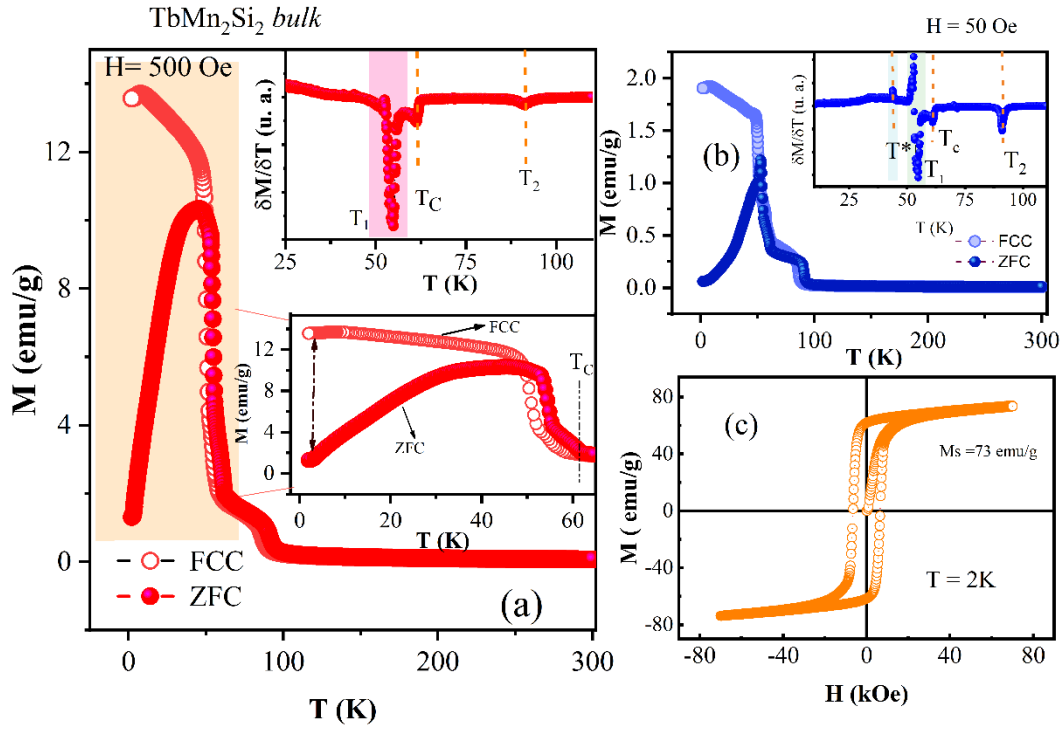


Figura 5.10- Dependência da magnetização (M) em função da temperatura (T) para o TbMn_2Si_2 bulk em (a) $H = 500$ Oe e (b) $H = 50$ Oe. Na Figura 5.10(a), os inserts mostram a derivada $\delta M/\delta T$ da curva ZFC em 500 Oe e a ampliação de $M(T)$ na região abaixo de 60 K. Na Figura 5.10(b), o insert mostra a derivada $\delta M/\delta T$ da curva ZFC em 50 Oe. (c) Loop de histerese em função do campo magnético em $T = 2$ K.

A Figura 5.10 (c) exibe a curva de histerese magnética da amostra TbMn_2Si_2 na forma *bulk* obtida em $T = 2$ K. A coleta dos dados foi realizada aumentando e diminuindo o campo (H). Observa-se uma histerese significativa com elevada remanência (magnetismo residual). A presença de histerese é consistente com a presença de anisotropia magnética no TbMn_2Si_2 em baixas temperaturas. A magnetização mostra tendência a saturação em altos campos magnéticos, atingindo 73,54 emu/g em $H = 70$ kOe.

A fim de sondar o efeito da redução no tamanho de partícula sobre as múltiplas transições de fase magnética do composto TbMn_2Si_2 , foram realizadas medidas de magnetização em $H = 500$ Oe para as amostras submetidas a moagem em alta energia. Como pode-se visualizar nas Figuras 5.11 (a) e (b), as curvas de magnetização ZFC e FCC das amostras submetidas a moagem sem tratamento térmico exibem um comportamento bastante similar ao da amostra *bulk*. As amostras STT apresentam as quatro transições T_C , T_1 , T_2 e T^* . Destaca-se que a transição T^* se mostrou mais estável nas amostras STT quando comparado com a amostra *bulk*, na qual T^* não é perceptível em $H = 500$ Oe, como pode ser visualizado na derivada da magnetização mostrada no detalhe da Figura 5.11 (b).

Em contrapartida, as amostras CTT (submetidas a moagem e posterior tratamento térmico) exibem apenas as transições T_C , T_1 e T_2 . É importante mencionar que a liga *bulk* apresenta as transições bem definidas, enquanto a determinação mais precisa das transições para as amostras moídas se torna mais difícil, porque as curvas exibem descontinuidades amplas e assimétricas.

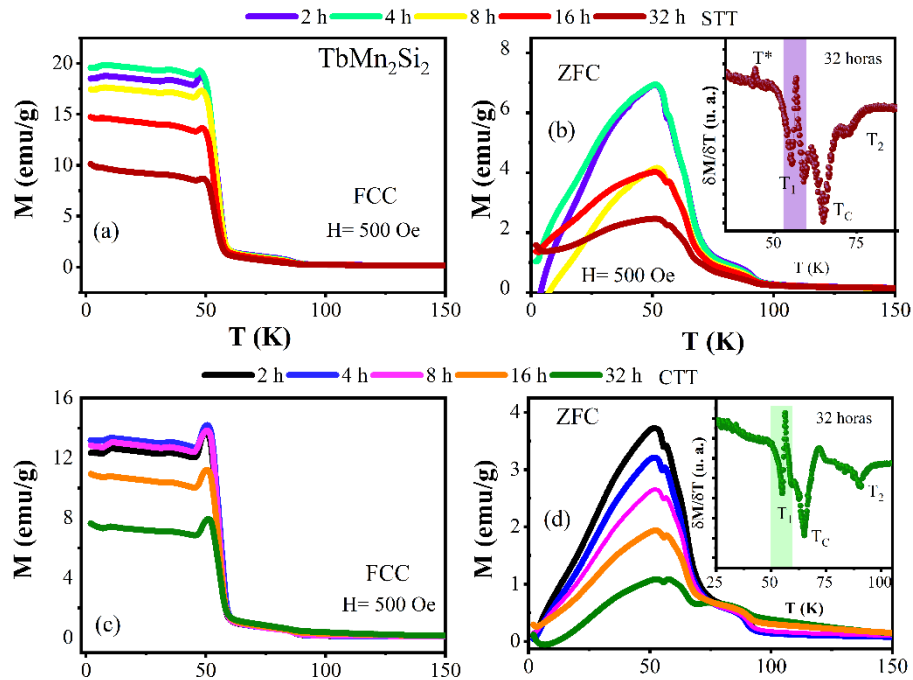


Figura 5.11- Dependência da magnetização (M) em função da temperatura (T) sob um campo magnético de 500 Oe para o $TbMn_2Si_2$ submetido a moagem: Amostras sem tratamento térmico (STT) nas condições FCC (a) e ZFC (b). Amostras com tratamento térmico (CTT) nas condições de FCC (c) e ZFC (d). Nos inserts das Figuras 5.11(b) e 5.11(d), são mostradas as derivadas $\delta M / \delta T$ das curvas ZFC a 500 Oe.

A Tabela 5.5 e a Tabela 5.6 detalham as temperaturas de transição magnéticas das amostras, no qual se observa pequenas oscilações nas temperaturas de ordenamento das amostras submetidas à moagem, em comparação a amostra na forma *bulk*. Vale ressaltar que a redução no tamanho das partículas mostrou-se capaz de alterar as temperaturas de transição em outros compostos de terras raras e materiais magnetocalóricos como o caso dos sistemas $LaMn_2Si_2$ [204] e $CoMnGe_{0.95}Ga_{0.05}$ [205].

Tabela 5.5- Temperaturas de transição para as amostras de $TbMn_2Si_2$ na forma *bulk* e após moagem de alta energia, determinadas por meio das medidas de magnetização para o conjunto STT.

Sem tratamento térmico (STT)					
Tempo de moagem	T_C (K)	T_1 (K)	T_2 (K)	T^* (K)	M_{50kOe} ($\mu_B/f.u.$)

bulk	61,8(2)	54,9 (2)	91,0(2)	43,8(2)	4,15
2 horas	65,2(5)	55,1(5)	90,9(5)	40,8 (5)	3,66
4 horas	65,5(5)	55,1(5)	90,9(5)	40,3(5)	3,50
8 horas	65,5(5)	55,1(5)	90,9(5)	40,4(5)	3,51
16 horas	65(1)	58(1)	92(1)	43(1)	3,44
32 horas	65(1)	55 (1)	90 (1)	44(1)	3,09

Tabela 5.6- Temperaturas de transição para as amostras de TbMn₂Si₂ na forma *bulk* e após moagem de alta energia, determinadas por meio das medidas de magnetização para o conjunto CTT.

Com tratamento térmico (CTT)					
Tempo de moagem	T _C (K)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	T* (K)	M _{50kOe} (μ _B /f.u.)
bulk	61,8(2)	54,9(2)	91,0(2)	43,8(2)	4,15
2 horas	65,0(5)	54,9(5)	90,3(5)	-	3,45
4 horas	63,8(5)	54,5(5)	89,8(5)	-	3,19
8 horas	64,1(5)	54,9(5)	91,7(5)	-	3,18
16 horas	65(1)	58(1)	92(1)	-	2,96
32 horas	65(1)	55(1)	90(1)	-	2,84

A Figura 5.12 mostra a comparação entre as curvas das amostras STT e CTT submetidas a moagem por 32 horas. Ao analisar os dados, destacam-se as seguintes características: (i) A amostra CTT apresenta um pico mais acentuado próximo a T₁, indicando uma transição magnética mais definida. Em contraste, a amostra tratada STT exibe um pico mais suave e arredondado, sugerindo uma transição magnética menos abrupta. (ii) A irreversibilidade termomagnética aumentou significativamente em 32 horas, evidenciada pela maior separação entre as duas curvas FCC e ZFC. Além disso a bifurcação entre as curvas de resfriamento e aquecimento se deslocou para aproximadamente 100 K, indicando mudanças nas propriedades magnéticas devido ao tempo de moagem.

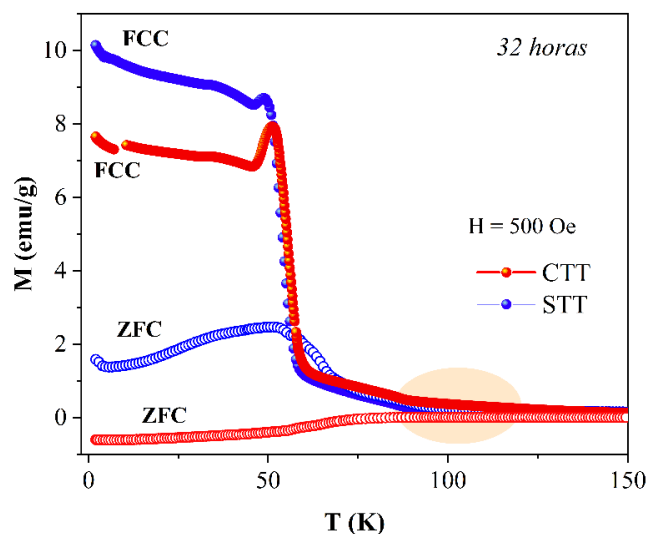


Figura 5.12- Comparação das curvas magnetização (M) em função da temperatura (T) sob um campo magnético de $H = 500$ Oe para o TbMn_2Si_2 submetido a moagem de 32 horas nos conjuntos CTT e STT.

As Figuras 5.13 e 5.14 (a) exibem as curvas de histerese magnética medidas em $T = 2$ K para as amostras não tratadas (STT) e tratadas (CTT), respectivamente. Observa-se um pequeno alargamento do loop de histerese quando se prolonga o tempo de moagem por até 8h, sendo que esta tendência inverte (voltando a reduzir) para as moagens subsequentes. O momento magnético em 50 kOe ($M_{50\text{kOe}}$) foi obtido por meio das curvas exibidas nas Figuras 5.13 e 5.14 (b). Analisando o gráfico observa-se que a magnetização em altos campos magnéticos reduz com o tempo de moagem. Para as amostras STT os valores de $M_{50\text{kOe}}$ reduziram de $4,15 \mu_B/\text{f.u.}$ na amostra *bulk* para $3,09 \mu_B/\text{f.u.}$ na amostra submetida a 32 horas. Particularmente, as amostras com 8 e 16 horas de moagem interrompem a tendência de queda em $M_{50\text{kOe}}$, quando comparada com as demais, conforme o mostrado na Figura 5.13 (c). Já para as amostras CTT, $M_{50\text{kOe}}$ reduziu monotonamente até atingir $2,84 \mu_B/\text{f.u.}$ depois de 32 horas de moagem.

É importante mencionar que o impacto dos corpos de moagem com o material induz dois efeitos importantes: redução do tamanho das partículas e de cristalitos e promove desordem estrutural. Os defeitos induzem a desordem estrutural, dificultando o estabelecimento de uma rede magnética de longo alcance no material. Como consequência, têm-se um alargamento das transições magnéticas. Por outro lado, a medida em que se reduz o tamanho de partícula e/ou cristalito 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, 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 (tempos mais longos de moagem). No caso das amostras de TbMn_2Si_2 tanto o alargamento das transições magnéticas como a redução gradual do momento magnético próximo à saturação são decorrentes da desordem estrutural e redução no tamanho de partículas. Estes resultados são coerentes com o observado anteriormente em outros materiais magnéticos submetidos à moagem ^[206]. Além disso o acoplamento entre as subredes Tb-Tb e Mn-Mn é influenciado pela amplitude das interações de troca magnética.

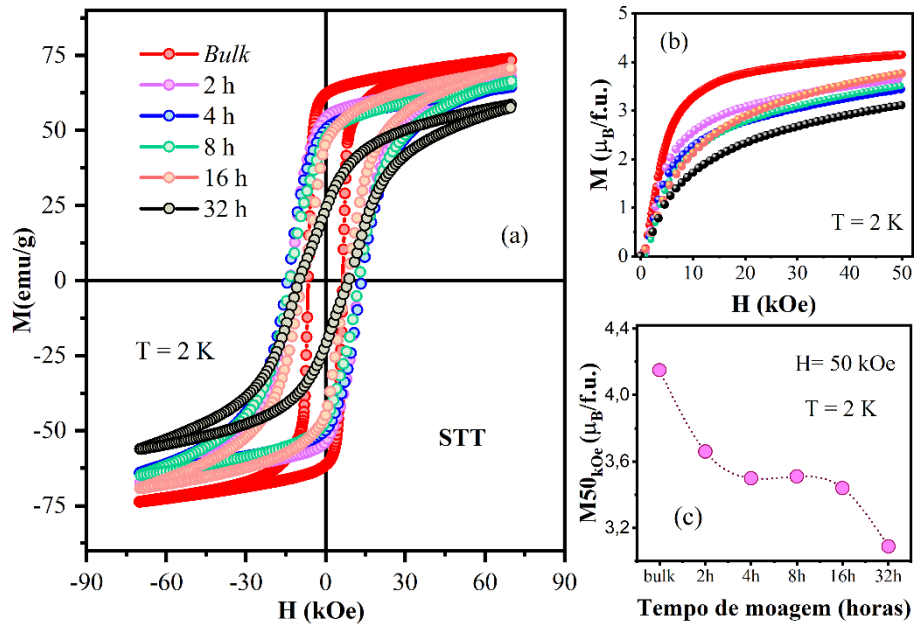


Figura 5.13- (a) *Loops* de histerese das amostras submetidas a diferentes tempos de moagem (STT) . (b) Curvas de magnetização isoterma em função do campo aplicado. (c) Magnetização de saturação em função do tempo de moagem.

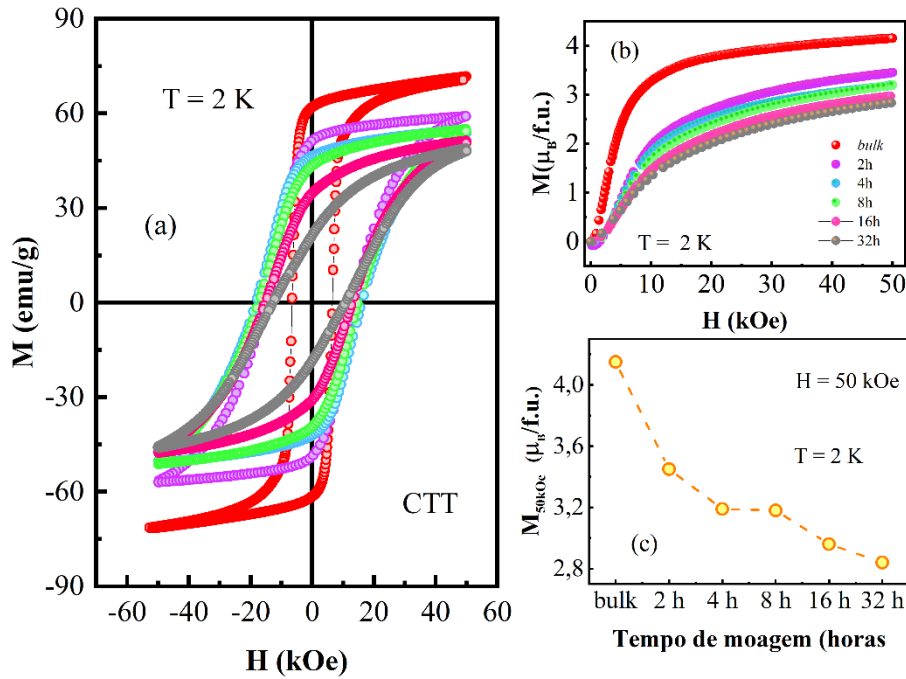


Figura 5.14- (a) *Loops* de histerese das amostras submetidas a diferentes tempos de moagem (CTT) . (b) Curvas de magnetização isoterma em função do campo aplicado. (c) Magnetização de saturação em função do tempo de moagem.

A coercividade (H_c) em função do tempo moagem, obtida por meio da equação 2.6, é exibida na Figura 5.15. Observa-se que a H_c aumenta significativamente durante as primeiras 4 horas de moagem, atingindo 17 kOe e 13 kOe para as amostras 4 h STT e 4 h CTT, respectivamente. Esta tendência é revertida à medida em que se aumenta ainda mais o tempo de moagem, H_c reduz para 11,81 kOe e 9,36 kOe para as amostras 32 h STT e 32 h CTT, respectivamente. Em relação ao efeito do tratamento térmico das partículas, ele é importante para reduzir magnitude do campo coercitivo.

É importante mencionar que alguns fatores influenciam no aumento da coercividade, em sistemas representados por múltiplos domínios magnéticos como, por exemplo, o aparecimento de fronteiras de grãos, precipitação e desordem,^[207] diminuição do acoplamento entre grãos ferromagnéticos via região intergranular^[208, 209] e aumento na densidade de discordâncias.^[210] Outro fator que influencia na coercividade de sistemas em escala de tamanho reduzido é a anisotropia de superfície devido as interações de troca entre os spins dos átomos da superfície e do interior da partícula.^[211] A anisotropia de superfície torna-se mais significativa à medida que o tamanho das partículas é reduzido para o intervalo nanométrico devido à maior relação superfície/volume.^[59]

De acordo com a literatura, o comportamento típico de H_c exibido por sistemas de partículas finas na qual a coercividade aumenta inicialmente para depois diminuir ^[212] pode ser atribuído a mudanças no mecanismo de rotação dos momentos magnéticos, que passa de predominantemente feito por movimento de paredes de domínios (caso de partículas maiores) para rotação coerente de spins (caso de nanopartículas pequenas o suficiente para se viabilizarem como monodomínios).

No caso das amostras em estudo, uma interpretação física é a de que as contribuições provenientes dos nanocristalitos seriam responsáveis por dominarem o comportamento de H_c , sobrepujando eventuais contribuições das partículas nos quais os nanocristalitos estão embebidos. Portanto, o aumento inicial da coercividade deve estar relacionado com o aumento da microdeformação e redução do tamanho de cristalito, no entanto, a redução de H_c para as amostras submetidas a tempos maiores que 4 h pode estar relacionada com o tamanho de cristalito que atinge dimensões críticas para a manutenção de múltiplos domínios magnéticos. Portanto, o perfil de curva de H_c obtido para as amostras de TbMn_2Si_2 submetido a moagem mecânica sugere uma mudança do estado de multidomínios magnéticos para até 4 h de moagem (onde a coercividade é diretamente proporcional ao inverso do diâmetro) para um estado monodomínio magnético nas amostras com tempos superiores a 4 h, onde H_c diminui com a redução do tamanho dos cristalitos.

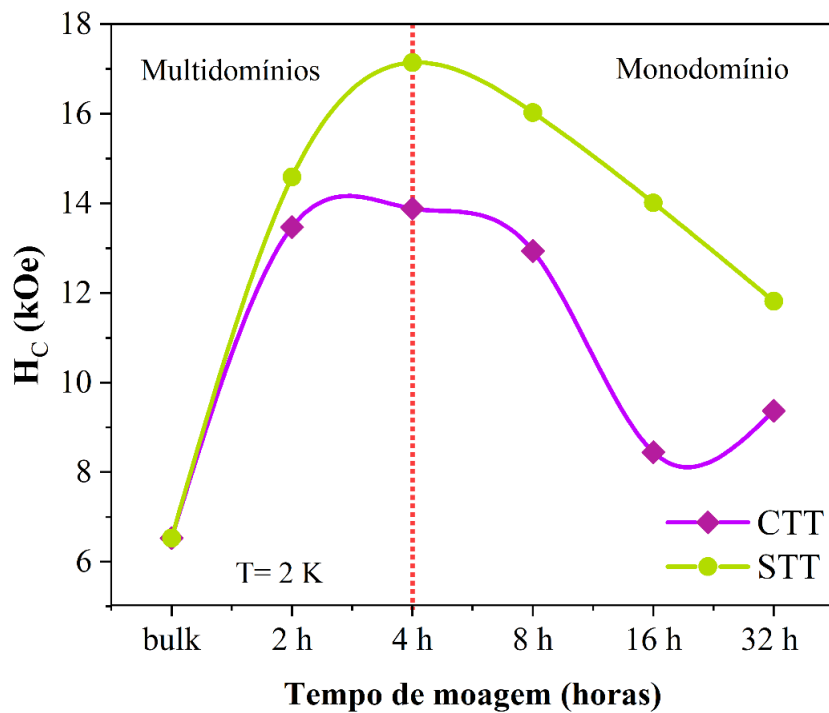


Figura 5.15-Variação da coercividade (H_c) em função do tempo de moagem

Os *loops* de histerese das amostras STT e CTT, apresentados nas Figuras 5.13 (a) e 5.14 (a), estão deslocadas da origem. Tal comportamento indica a presença *exchange Bias* (EB) nas amostras. O EB surge devido à forte anisotropia unidirecional gerada pela interação magnética de troca entre os spins interfaciais de fases magnéticas distintas em um material, cuja especificidade se estende aos sistemas de interface FM/AFM. Com o auxílio da equação (2.7), foi calculado o campo *exchange bias* (H_{EB}) das amostras em estudo, e esses dados são apresentados na Figura 5.16. Observa-se que a amostra *bulk* não exibe o efeito de EB, diferente do reportado por Maji et al. ^[53] que obteve $H_{EB} = 600$ Oe para a liga $TbMn_2Si_2$ em $T = 5$ K. No entanto, a moagem induziu este efeito nas amostras, mostrando um aumento significativo nos valores H_{EB} nas primeiras 2 horas de moagem. Ao comparar os dois conjuntos de amostra, destaca-se que a amostra 8 h CTT registrou um $H_{EB} = 1,2$ kOe, o valor máximo entre as amostras em estudo, indicando que o tratamento térmico também potencializou o H_{EB} das amostras.

Analisando os resultados obtidos, pode-se deduzir que a moagem está alterando as interações FM (entre os íons de Tb) e AFM (entre os íons de Mn), modificando, consequentemente, as interações entre os spins nas interfaces dessas duas redes magnéticas, o que pode ter contribuído para o aumento do viés de troca nas amostras submetidas à moagem. Além disso, o valor encontrado no presente estudo para as amostras submetidas ao processo de moagem de alta energia em $T = 2$ K é maior que o obtido por Maji et al. A partir desses resultados é possível ver que tanto o H_{EB} quanto o H_C são possivelmente afetados pelo tamanho das partículas, desde que diversos trabalhos na literatura têm argumentado que o tamanho da partícula desempenha um papel importante na determinação da magnitude do H_{EB} . Esses trabalhos mostram que a redução do tamanho da partícula contribui para o surgimento e crescimento de estados magnéticos como spin/clusters glass na superfície da partícula, que favorece o surgimento do efeito de EB em alguns sistemas, bem como modifica sua intensidade ^[213,214].

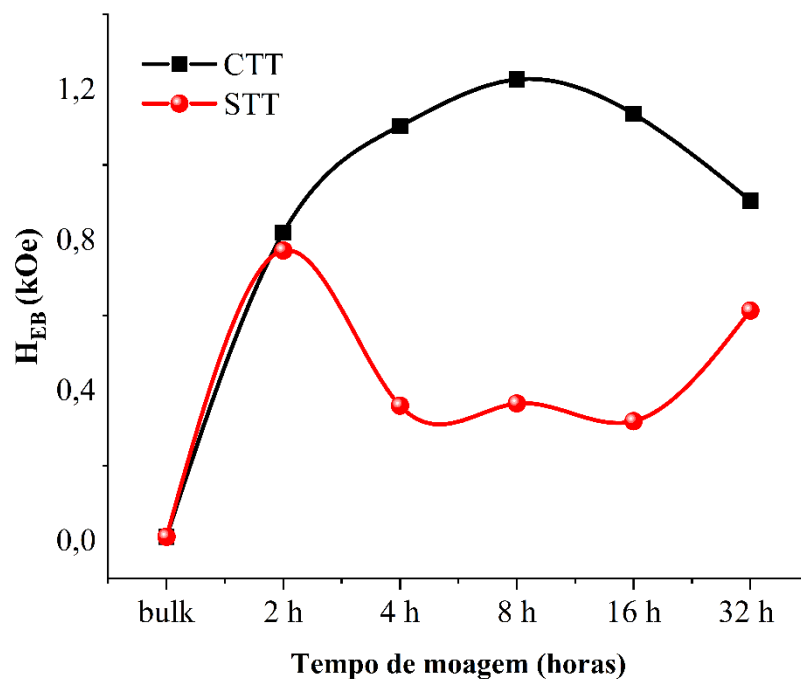


Figura 5.16-Variação do campo de *exchange bias* (H_{EB}) em função do tempo de moagem.

A Figura 5.17 mostra as curvas de calor específico (C_p) em função da temperatura. A amostra *bulk*, conforme o mostrado na Figura 5.17 (a), apresenta dois picos definidos em torno de T_1 e de T_C e uma descontinuidade acentuada em torno de T^* , em campo nulo. A ausência de pico em torno da transição T_2 (~ 90 K) é um indicativo de que esta transição pode ser de curto alcance. Aumentando-se o campo magnético, observa-se que as transições se T_1 e T_C deslocam para temperaturas mais altas, como pode ser visualizado no detalhe da Figura 5.17 (a). Em altos campos magnéticos, como $H = 50$ kOe, o alargamento dos picos se amplifica, não sendo possível distinguir nitidamente as transições, isso leva a uma descontinuidade em torno delas na faixa de 60 a 90 K (veja Figura 5.17 (a)). Estes resultados complementam os dados obtidos com as medidas de magnetização.

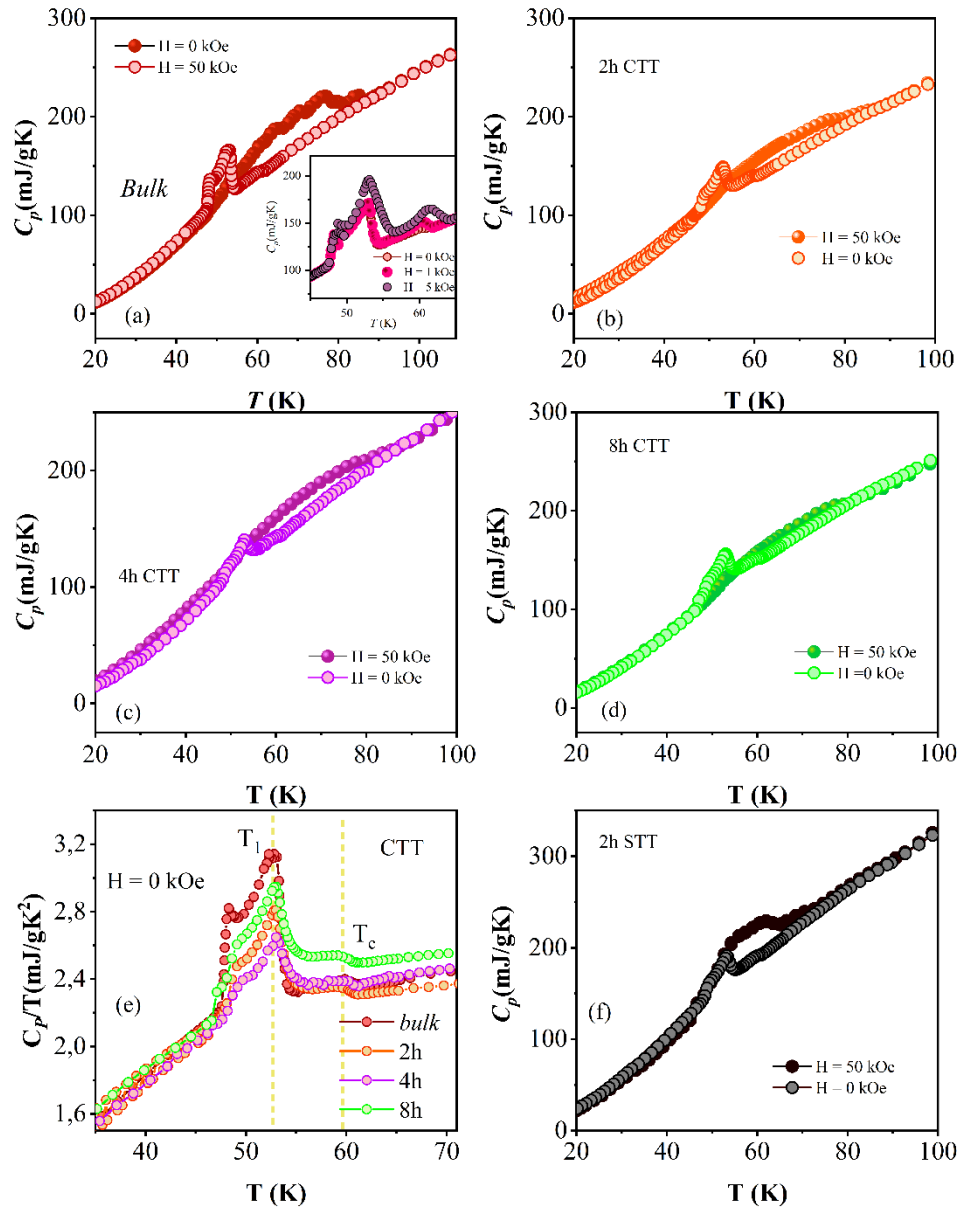


Figura 5.17- Calor específico (C_p) em função da temperatura para a amostra *bulk* (a) e submetidas a moagem por 2 h (b), 4 h (c) e 8 h (d) do conjunto CTT, em $H = 0$ e 50 kOe. No detalhe Figura 17.(a) temos C_p/T para a amostra *bulk* em $H = 0$ kOe, 1 kOe e 5 kOe. (e) Comparação das curvas de C_p/T para as amostras *bulk* e moídas. (f) Calor específico em função da temperatura para a amostra moída por 2h do conjunto STT, em $H = 0$ e 20 kOe.

As medidas de C_p em função de T também foram realizadas para as micropartículas de TbMn_2Si_2 submetidas a 2 h, 4 h e 8 h de moagem CTT. Mesmo em campo nulo, os resultados evidenciam o alargamento das transições T_c , T_l e T^* à medida que se aumenta o tempo de moagem, em acordo com o observado nas medidas de magnetização. Com o aumento do campo magnético para 50 kOe, observa-se comportamento semelhante ao

observado na amostra *bulk*. A Figura 5.17 (e) apresenta as curvas de calor específico normalizadas pela temperatura C_p/T versus a temperatura, em $H=0$, comparando a amostra *bulk* com as moagens, no qual é possível visualizar pequenas diferenças no formato dos picos decorrente do alargamento das transições. A Figura 5.17 (f) mostra a curva de C_p obtida para a amostra de 2 h STT em $H=0$ e 20 kOe. Observa-se que o comportamento da curva é semelhante ao das amostras tratadas.

5.4 Conclusão

Neste estudo, foram investigadas as propriedades estruturais, magnéticas e calorimétricas de micropartículas de $TbMn_2Si_2$ submetidas a moagem de alta energia. As análises por difração de raios X evidenciaram uma diminuição progressiva no tamanho médio dos cristalitos com o aumento do tempo de moagem, acompanhada por um aumento na desordem atômica. Apesar dos prolongados períodos de moagem (32 horas), não foram observadas mudanças significativas nos parâmetros estruturais, como os parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras analisadas.

Investigando o efeito da redução de tamanho de partícula sobre as múltiplas transições de fase magnética do $TbMn_2Si_2$ verificou-se que as quatro transições T_C , T_1 , T_2 e T^* são progressivamente alargadas à medida que o tempo de moagem aumenta. Este efeito pode ser atribuído à introdução de desordem atômica que influencia as interações de troca, resulta em uma distribuição de valores de temperatura de transição no material. Observa-se ainda um declínio no momento magnético em altos campos magnéticos, decorrente do enfraquecimento das interações de troca devido à quebra de simetria translacional dos íons de superfície, cuja fração em relação aos íons do interior das partículas aumenta à medida em que se reduz o tamanho de partícula. Por outro lado, verifica-se um aumento significativo no campo coercitivo para moagens de até 8h, seguindo por posterior redução, o que evidencia uma possível mudança de regime na qual os nanocristalitos com múltiplos domínios magnéticos se transformam em cristalitos monodomínio. Além disso, a análise dos loops de histerese permitiu quantificar o fenômeno de EB, induzido pela redução no tamanho das partículas, sugerindo uma modificação na interação entre os momentos magnéticos na interface entre as redes ferromagnéticas (FM) e antiferromagnéticas (AFM) do material.

Estudo da transição estrutural austenita-martensita em partículas da liga Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$: Efeito da moagem mecânica e influência do tratamento térmico

6.1 Introdução

Atualmente, diversos aspectos das ligas Heusler à base de Ni-Mn-In tem sido objeto de estudo, incluindo a estrutura cristalina, a microestrutura, a transformação martensítica, os efeitos de memória de forma, além dos efeitos magnetocalóricos e elastocalóricos. ^[215 - 218] As ligas Ni-Mn-In não estequiométricas, que possuem composições diferentes da composição completa de *full* Heusler 2:1:1 e dentro de um estreito intervalo de concentrações, passam por uma transição estrutural martensítica. Essa transição ocorre de uma fase cúbica de alta temperatura ($L2_1$, austenita) para a fase martensítica de baixa temperatura com menor simetria estrutural (assumindo simetria tetragonal, ortorrômbica ou monoclinica) perto da temperatura ambiente^[219].

Além disso, as ligas Ni-Mn-In com composição próxima à estequiométrica $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ($\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,4}\text{In}_{0,6}$), exibem características peculiares relacionadas, principalmente, à transformação martensítica magnetoestrutural ^[220,221]. Essa faixa de composição estequiométrica é de particular importância, pois permite um controle preciso sobre as temperaturas de transformação martensítica e propriedades magnéticas. Por exemplo, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ apresenta uma clara transição de fase de primeira ordem próxima à temperatura ambiente, mas essa transição pode ser deslocada para temperaturas mais baixas, deixando apenas uma transição de segunda ordem próximo à temperatura ambiente com uma leve diminuição na concentração de Mn e aumento na concentração de In^[222]. Além disso um dos efeitos mais notáveis que se manifestam perto dessa transição é o efeito magnetocalórico gigante e inverso, que é bastante promissor para aplicações tecnológicas^[223, 224].

Além da importância fundamental das propriedades estruturais e magnéticas da liga Heusler na forma *bulk*, pode-se também explorar a possibilidade de aplicações adicionais que eventualmente podem surgir com a diminuição do tamanho de partícula^[225]. No entanto, ao trabalhar com amostras em escala de tamanho reduzida, cujas propriedades dependem

significativamente das condições externas e internas do sistema, os parâmetros do procedimento de síntese tornam-se extremamente importantes. Neste sentido, nos últimos anos, diversos estudos têm sido dedicados à síntese de amostras da liga Heusler Ni-Mn-In em outras morfologias e escalas de tamanho [226 - 232].

A síntese de micropartículas e nanopartículas magnéticas é de grande relevância devido às suas inúmeras aplicações potenciais nos campos da ciência dos materiais, medicina, engenharia, tecnologia da informação, eletrônica, entre outros[233,234]. O comportamento magnético complexo desses materiais é governado por muitos fatores, incluindo seu tamanho, forma, composição, morfologia e estrutura núcleo-casca[235]. O aumento da razão superfície-volume nas nanopartículas introduz muitos fenômenos dependentes do tamanho, que podem ser usados para ajustar suas propriedades físicas e químicas, a sequência de transformação de fase e as propriedades magnéticas[232].

Neste capítulo, apresentamos os resultados das propriedades magnetoestruturais de micropartículas da liga Heusler Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ obtidas com moagem mecânica. A possível alteração de suas propriedades magnéticas pode ser relevante tanto para aspectos tecnológicos quanto científicos fundamentais. Para compreender as alterações induzidas nas partículas, adotamos uma abordagem combinando as técnicas de difração de raios X e magnetização em função da temperatura. As propriedades magnéticas e estruturais de micropartículas da referida liga com diâmetro $\leq 25 \mu\text{m}$ foram analisadas antes e após tratamento térmico. Os dados são comparados com os respectivos resultados obtidos para a amostra na forma *bulk*.

6.2 Preparação das amostras

Para o preparo da amostra de Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ foram utilizados precursores com alto grau de pureza analítica Ni: (99,99%, Sigma-Aldrich), Mn (99,98%, Alfa-aesar) e In (99,9%, Sigma-Aldrich). A síntese da liga Heusler foi realizada por fusão a arco voltaico, seguindo procedimentos semelhantes ao descrito nos capítulos 4 e 5. A massa de amostra foi de aproximadamente 6 g. A amostra foi tratada a 1073 K por uma semana e submetida a um resfriamento rápido em água gelada.

Para obtenção das partículas, uma parte da liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ foi submetida a moagem mecânica em um almofariz de ágata. O pó resultante foi passado em uma peneira com malha de 25 μm , obtendo assim partículas com granulometria igual ou inferior a 25 μm , conforme o ilustrado na Figura 6.1(a) e (b). As micropartículas foram separadas em dois conjuntos de amostras; o conjunto I (denominadas de P_3) corresponde as partículas avaliadas logo após serem submetidas ao trabalho a frio, e conjunto II corresponde as partículas que após o trabalho a frio foram submetidas a tratamento térmico para alívio de tensões, como indicado na Figura 6.1(c). Para realização do tratamento térmico, a amostra foi selada em uma ampola de quartzo sob atmosfera de argônio e submetida a um tratamento térmico a 873 K por 22 horas em forno mufla (a amostra tratada foi denominada P3T). A Figura 6.1(d) mostra uma foto das micropartículas após moagem e peneiramento. Uma parte da liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ foi mantida sem moagem, que corresponde a amostra *bulk*.

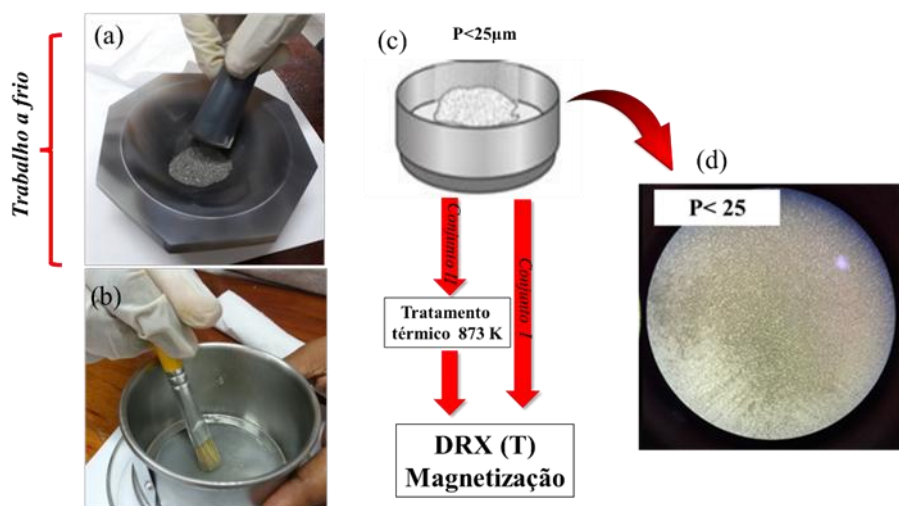


Figura 6.1- (a) Moagem da amostra no almofariz de ágata. (b) Separação do pó na malha (b). (c) Esquema da seleção granulométrica seguida da caracterização. (d) Imagem das micropartículas de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ com granulometrias $\leq 25 \mu\text{m}$.

6.3 Resultados e discussão

A estrutura cristalina é uma das informações mais fundamentais dos materiais cristalinos. Em geral, a determinação da estrutura cristalina é o primeiro passo para a compreensão das propriedades físicas ou mecânicas dos materiais^[236]. Em alta temperatura a liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ apresenta a estrutura típica de liga Heusler estequiométrica 2:1:1 na fase austenita, ou seja, uma estrutura cúbica altamente ordenada tipo $L2_1$ do Cu_2MnAl (grupo

espacial $Fm-3m$, n°. 225). A Figura 6.2 (a) mostra o modelo estrutural cristalino $L2_1$. A estrutura $L2_1$ é composta por quatro sub-redes cúbicas de face centrada (CFC) interpenetradas, com posições *Wyckoff* para os átomos de In no sítio $4a$ (0 0 0), Mn ocupando o sítio $4b$ (0,5 0,5 0,5) e Ni ocupando duas posições distintas no sítio $8c$ (0,25 0,25 0,25) e (0,75 0,75 0,75).

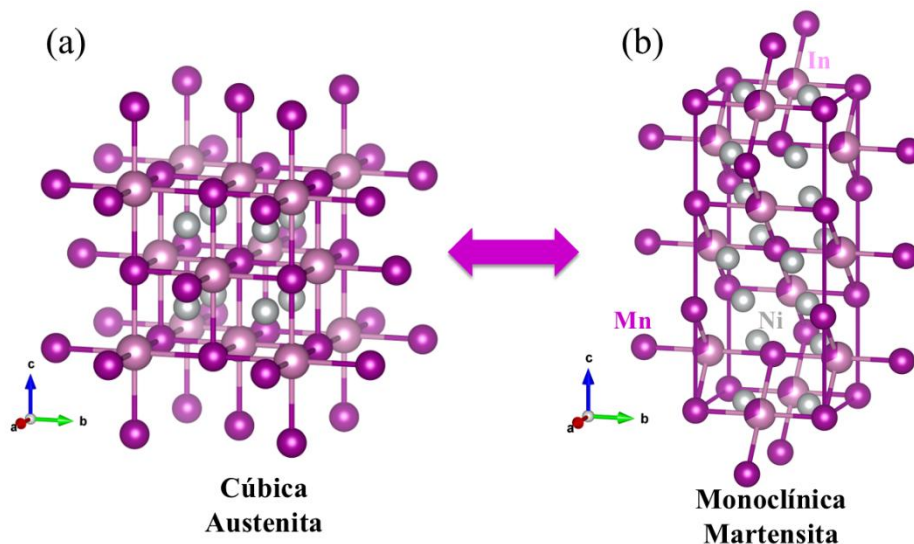


Figura 6.2- Célula unitária(a) cúbica (grupo espacial $Fm-3m$, n°225) e (b) monoclinica (grupo espacial $P2_1/m$, n° 10).

O grau de ordenação da estrutura cristalina afeta significativamente as propriedades mecânicas e funcionais nas ligas Heusler Ni-Mn-In ^[237, 238]. Além disso, o grau de ordenamento da estrutura cúbica $Fm-3m$ da fase austenita é sensível ao processo de síntese e à composição química ^[239]. Em contrapartida, a estrutura cristalina da fase martensita de baixa temperatura em ligas Ni-Mn-In não estequiométricas tem sido um tópico de debate. Descobriu-se que a estrutura depende fortemente da composição química junto com o processamento do material da liga. A este respeito, vários estudos sugerem uma ampla gama de estruturas cristalinas para a fase martensita, variando de ortorrômbica, tetragonal a estruturas moduladas 4M, 6M, 10 ou 14M ^[239, 240]. Uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pmm2$ também foi relatada^[241]. Outro estudo indicou uma estrutura modulada incomensurável pertencente grupo espacial monoclinico $P2_1/m$. No presente trabalho, foi sintetizada uma amostra com estequiometria $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ e encontramos uma estrutura monoclinica semelhante ao relatado por Ali et al.^[242], cuja célula unitária é mostrada na Figura 6.2(b).

Como mencionado anteriormente, a liga Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ apresenta uma transição estrutural com a redução de temperatura. Visando acompanhar o processo de mudança estrutural desta liga, foram realizadas medidas de difração de raios X em função da temperatura, na região angular 2θ , entre 20 e 100°. O protocolo de medida utilizado consistiu em resfriar a amostra até 20 K, as medidas foram obtidas durante o aquecimento até 317 K. Para os experimentos, a amostra *bulk* foi pulverizada e colocada em suporte de amostra de silício zero *background*. Os resultados de difração de raios X são correlacionados com medidas de magnetização desta liga no intervalo considerado.

A Figura 6.3(a) mostra os padrões de difração de raios X obtidos para amostra *bulk* em função da temperatura, com reflexões condensadas no intervalo angular 2θ de 35° a 55°. A análise dos dados experimentais revela que os picos de difração obtidos à temperatura ambiente foram indexados satisfatoriamente como uma mistura de fases, sendo a fase majoritária austenita que possui estrutura cúbica $L2_1$, juntamente com uma fase martensítica de estrutura monoclinica $P12/m_1$. O padrão de DRX em 317 K na Figura 6.3(c), exibe as três reflexões principais da fase cúbica: (022), (004) e (224). Enquanto isso, em 20 K (Figura 6.3 (d)), a liga Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ mostra uma estrutura completamente monoclinica.

A Figura 6.3 (b) exibe o mapa bidimensional que mostra a sequência das transições de fase em função da temperatura, no intervalo 2θ de 35 a 55°. Diferentes cores são usadas para diferenciar a intensidade dos picos de difração, variando de vermelho (mais intenso) e azul escuro (menos intenso). Quando a temperatura é inferior a 300 K, a estrutura monoclinica se torna mais estável, e é claramente visível no mapa com aumento da intensidade do pico em 41° (2θ), que corresponde a reflexão (006)M. Com o aumento da temperatura, iniciam-se as transformações para a fase austenita cúbica.

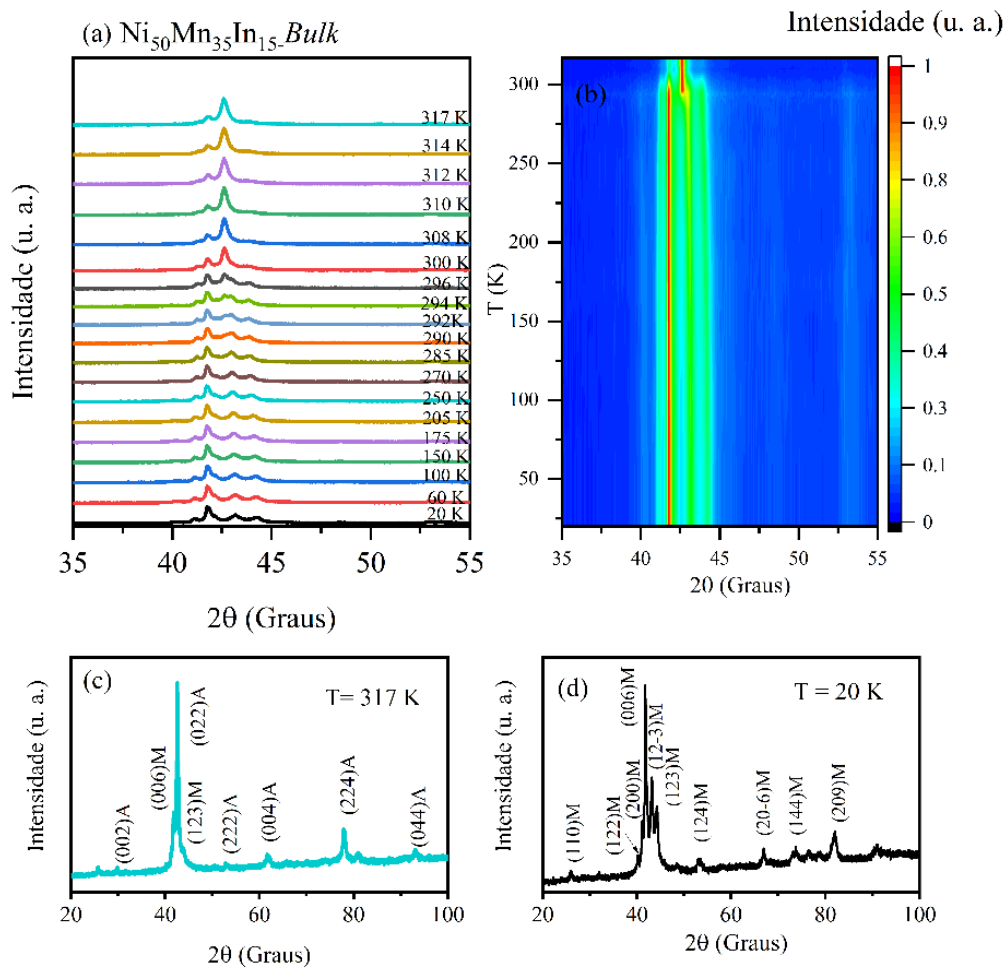


Figura 6.3-Difratogramas de raios X em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ bulk (a). Mapa de contorno bidimensional (b). Difratograma de raios X em $T = 317$ K (c) e em $T = 20$ K (d).

Os padrões de DRX da amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ bulk mostrados na Figura 6.3 foram analisados pelo método de Rietveld. Para o refinamento, foram utilizadas as estruturas cúbica e monoclinica apresentadas anteriormente na Figura 6.2 (a) e Figura 6.2 (b). Os difratogramas experimentais e calculados pelo método de Rietveld das amostras em 20 K e 317 K são apresentados na Figura 6.4. Os círculos pretos representam os difratogramas observados, as linhas contínuas em vermelho representam os difratogramas calculados pelo método de Rietveld, e as linhas azuis representam a diferença entre os difratogramas observados e calculados. As barras em violeta e laranja indicam as intensidades de Bragg das fases cúbica e monoclinica, respectivamente.

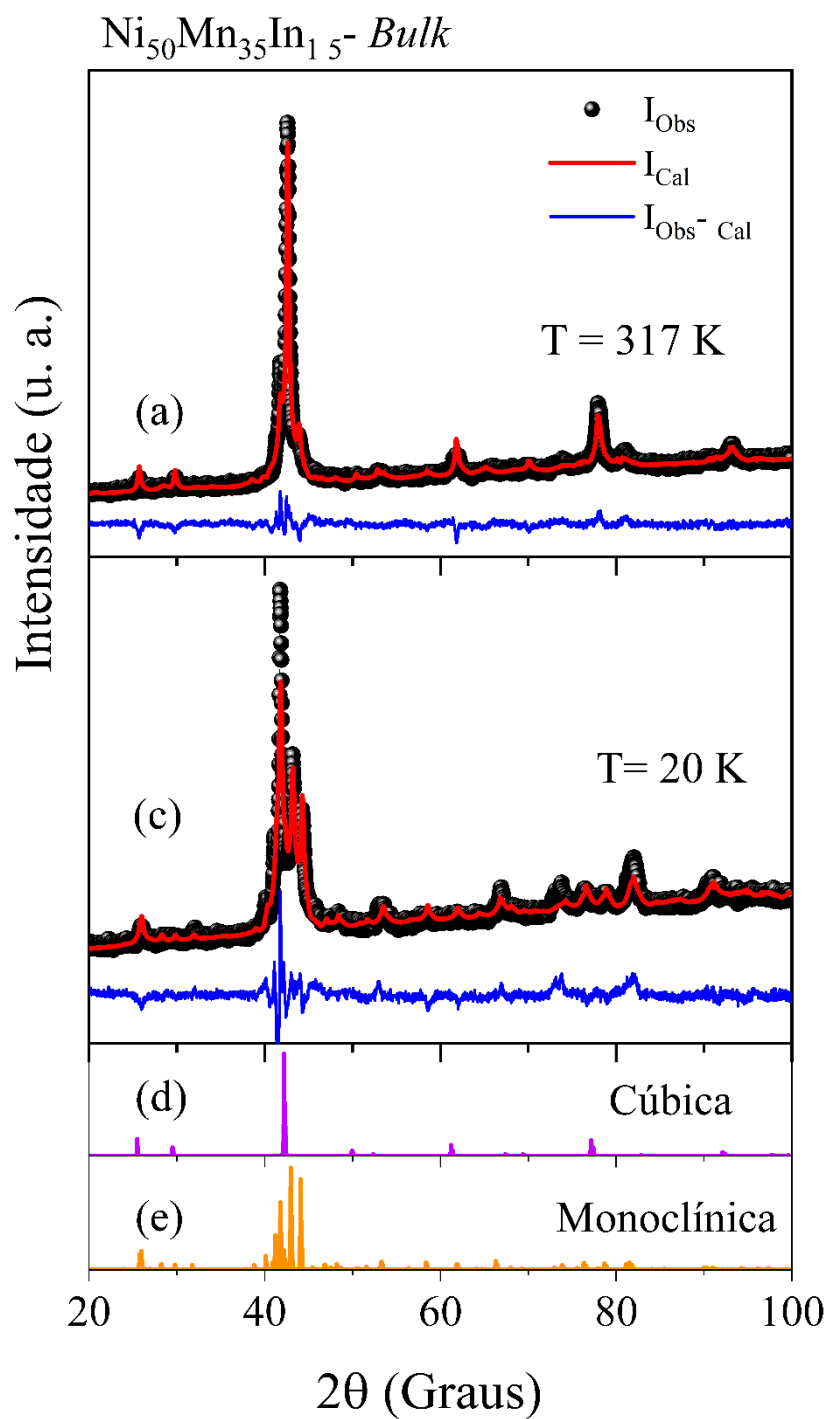


Figura 6.4 –Padrões de difração de raios X a 20 K e 317 K da amostra de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ -Bulk, juntamente com as correspondentes análises de refinamento de Rietveld. Os difratogramas são comparados com as reflexões de Bragg das estruturas cúbica (grupo espacial Fm_3m) e monoclínica (grupo espacial P12/m_1).

A Figura 6.5(a) mostra a evolução dos difratogramas de raios X em função da temperatura, no intervalo angular 2θ de 40° a 46° , para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ -Bulk, com

intensidade normalizada para uma melhor visualização. Analisando os difratogramas de DRX da amostra *bulk*, observa-se que os picos relativos à estrutura austenita surgem a partir de 290 K. Abaixo dessa temperatura a amostra exibe apenas as reflexões características da estrutura monoclinica (martensita). É possível observar que a reflexão (200)M se desloca para maiores ângulos com o aumento da temperatura. A reflexão (-123)M perde intensidade, dando lugar a reflexão (022)A. A reflexão (123)M se desloca para ângulos menores até 300 K. A reflexão (006)M mantém a posição angular 2θ . A transição da fase martensítica (monoclinica) para a fase austenítica (cúbica) é evidenciada pelas mudanças nas intensidades e posições angulares das reflexões no difratograma de raios X. Essas variações são fundamentais para entender como a estrutura cristalina responde às condições térmicas.

A Figura 6.5(c)-(e) apresenta os parâmetros de rede da estrutura monoclinica martensita em função da temperatura. De acordo com Yang *et. al* ^[243], em temperaturas mais altas, os átomos na liga Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ exibem maior mobilidade e podem reorganizar-se em uma estrutura cúbica mais regular e simétrica. Esta transição frequentemente resulta em alterações nos parâmetros de rede e nos ângulos, conforme o mostrado neste estudo. Analisando os dados para a fase martensita monoclinica, observou-se que o parâmetro de rede "*a*" decresce com o aumento da temperatura, apresentando uma redução de 0,02%. Em contrapartida, o parâmetro de rede "*b*" aumenta aproximadamente 1,75%, enquanto "*c*" não variou significativamente. Estes dados indicam uma distorção anisotrópica da estrutura cristalina induzida pela energia térmica cedida ao sistema.

A região destacada na figura 6.5(c)-(e) é atribuída a mistura de fases martensita e austenita. Nesta região, os parâmetros de rede não seguem uma tendência linear, e o nível de flutuação dos pontos aumenta, possivelmente devido a diminuição da fração de fase monoclinica que dificulta o refinamento usando o Método de Rietveld. Os picos indexados a fase monoclinica acima de 300 K perdem consideravelmente a intensidade, e o ajuste de pico se torna mais difícil. Os parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento da liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ -*bulk*, juntamente com os índices de confiança do refinamento, são apresentados na Tabela 6.1, onde a qualidade dos refinamentos é descrita pelos valores de R_p e R_{wp} . Além disso, os resultados obtidos estão de acordo com ligas semelhantes reportadas na literatura ^[244,245]. A Figura 6.4 (f) mostra a evolução das fases monoclinica e cúbica em função da temperatura. A fração de fase monoclinica foi estimada em aproximadamente

100% no intervalo de 20 - 285 K, esse percentual diminui gradualmente com o aumento da temperatura, atingindo cerca de 10% em $T = 317$ K.

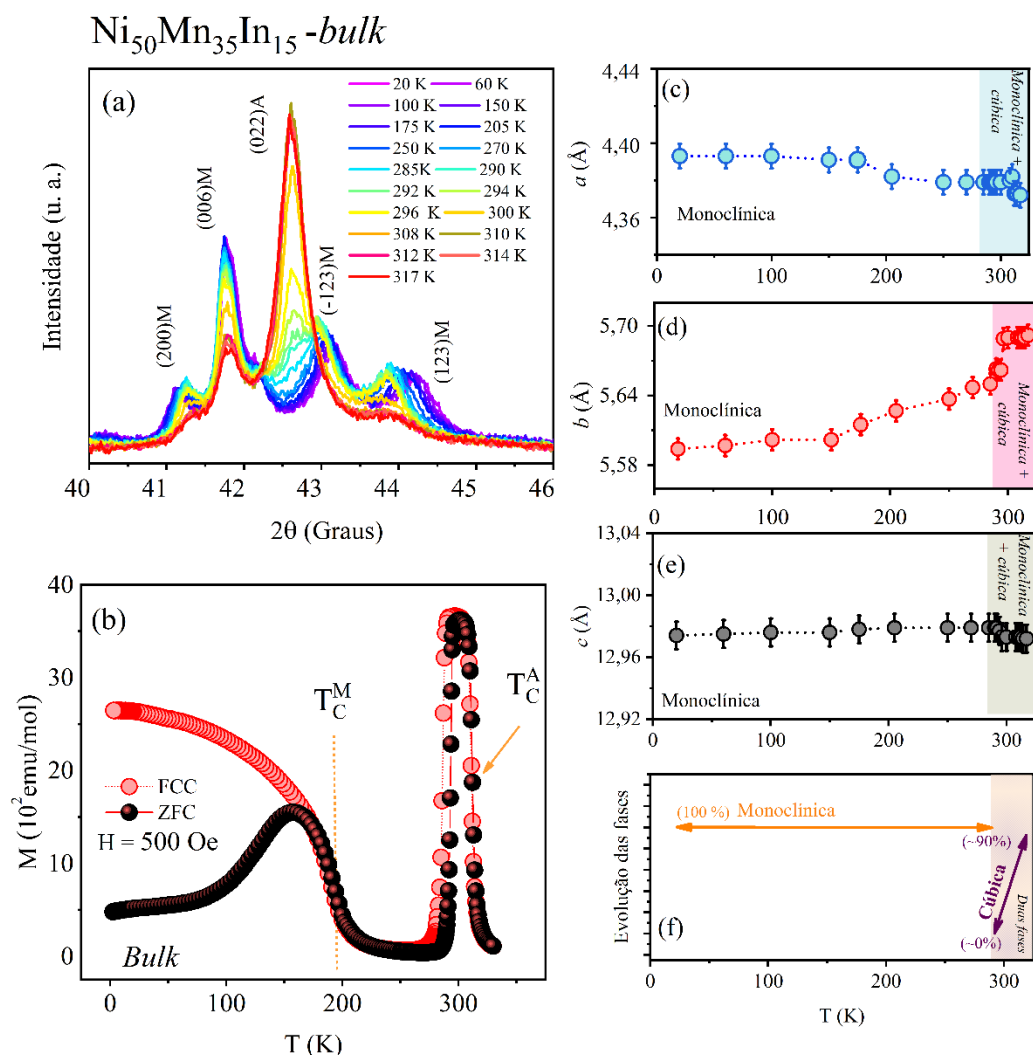


Figura 6.5- (a) Padrões de difração de raios X a diferentes temperaturas. (b) Curvas de magnetização nos modos *zero field cooled* (ZFC) e *field cooled cooling* (FCC) em função da temperatura, sob aplicação de um campo magnético de 500 Oe. (c)-(e) Parâmetros de rede em função da temperatura para a estrutura monoclinica do Ni₅₀Mn₃₅In₁₅-bulk. (f) Diagrama de evolução das fases em função da temperatura.

Tabela 6.1- Parâmetros de rede e índices de confiança do ajuste usando o método de Rietveld para o Ni₅₀Mn₃₅In₁₅-bulk.

T (K)	Monoclínica				Cúbica	Índices		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β_M		R _p	R _{wp}	S
20	4,393(6)	5,594(9)	12,974(9)	92,90(2)		4,59	6,43	1,69
60	4,393(6)	5,597(9)	12,975(9)	92,90(2)		4,92	6,90	2,04
100	4,391(6)	5,602(9)	12,976(9)	92,80(2)		4,65	6,63	1,96
150	4,391(6)	5,602(9)	12,976(9)	92,80(2)		4,55	6,43	1,90

175	4,389(6)	5,615(9)	12,978(9)	92,70(2)		3,99	5,56	1,64
205	4,382(6)	5,627(9)	12,979(9)	92,70(2)		4,17	5,73	1,69
250	4,379(6)	5,637(9)	12,979(9)	92,40(2)		4,00	5,33	1,60
270	4,379(6)	5,647(9)	12,979(9)	92,40(2)		3,74	5,15	2,34
285	4,379(6)	5,650(9)	12,979(9)	92,80(2)		3,97	5,43	2,59
290	4,379(6)	5,663(9)	12,979(9)	92,80(2)	5,975(6)	4,04	5,41	2,58
292	4,379(6)	5,662(9)	12,977(9)	92,80(2)	5,979(6)	4,35	5,97	1,77
294	4,379(6)	5,662(9)	12,973(9)	93,00(2)	5,989(6)	3,96	5,33	1,58
296	4,379(6)	5,689(9)	12,973(9)	93,00(2)	5,993(6)	4,40	6,24	1,58
300	4,379(6)	5,690(9)	12,973(6)	93,00(2)	5,994(6)	3,80	5,11	1,51
308	4,380(6)	5,690(9)	12,973(9)	93,02(2)	5,995(6)	4,71	7,26	2,15
310	4,382(6)	5,690(9)	12,973(9)	93,02(2)	5,995(6)	4,42	6,84	2,06
312	4,382(6)	5,690(9)	12,973(6)	93,02(2)	5,995(6)	3,93	5,73	1,66
314	4,382(6)	5,690(9)	12,972(6)	93,02(2)	5,998(6)	4,35	6,50	1,91
317	4,383(6)	5,692(9)	12,972(9)	93,02(2)	5,998(6)	4,69	6,33	1,87

β_M é o angulo diferente de 90 ° da estrutura monoclinica.

Curvas de magnetização isocampo medidas na presença de um campo magnético externo de 500 Oe são apresentadas na Figura 6.5 (b). As medidas foram realizadas nos protocolos ZFC e FCC. No protocolo ZFC, a amostra é resfriada na ausência de campo magnético, desde a temperatura ambiente até 2 K. Em seguida, aplica-se um campo magnético constante, e os dados são coletados durante o aquecimento da amostra. No modo FCC, a amostra é resfriada com campo magnético aplicado, e os dados são coletados durante o processo de resfriamento.

Na presença de um campo magnético externo (H) de 500 Oe, a medida em que se reduz a temperatura, a magnetização da fase de austenita paramagnética aumenta abruptamente, devido a sua transição do estado paramagnético (PM) para o ferromagnético (FM) na faixa de temperatura de 329 K a 307 K. Em seguida, observa-se uma redução também abrupta na magnetização na faixa de temperatura de 288 K a 284 K. Posteriormente a magnetização volta a aumentar em $T < 200$ K indicando um retorno do ordenamento ferromagnético agora na fase martensita. Quando a medida é realizada no aquecimento, observa-se um aumento rápido na magnetização na faixa de temperatura de 288 K a 295 K, região onde se observa o aparecimento dos picos de difração associados a fase austenita, seguido por uma rápida diminuição na magnetização na faixa de temperatura de 309 K a 314 K devido a transição FM-PM austenita. Esse comportamento indica que o escorregamento de planos responsável pela transição austenita para martensita muda as distâncias entre Mn-Mn, consequentemente aniquilando o ordenamento ferromagnético em torno da temperatura ambiente estabelecido quando o material se encontra no arranjo estrutural cúbico altamente

simétrico. Por outro lado, a fase martensita só recupera o ordenamento ferromagnético em temperatura abaixo de 200 K. A presença de irreversibilidade termomagnética nas curvas de magnetização ZFC e FCC em temperaturas abaixo de 167 K pode ser um indicativo da presença de correlações antiferromagnéticas na fase martensítica^[246].

As temperaturas características da curva $M(T)$ incluem a temperatura de início e término da transição estrutural martensítica (M_s e M_f , respectivamente) e da transição para fase austenítica (A_s e A_f), conforme o mostrado na Figura 6.6(a). Observa-se que a transição de austenita para martensita, que ocorre durante o resfriamento (transição direta), é totalmente reversível no aquecimento (transição reversa). No entanto, devido às diferentes barreiras das transições direta e reversa, além dos processos de dissipação envolvidos, ocorre uma variação nas temperaturas de transição, resultando em valores distintos entre os ciclos de aquecimento e resfriamento^[247, 248].

Para determinar as temperaturas de transição ferromagnética para os ciclos de aquecimento e resfriamento, foram realizadas as derivadas das curvas magnetização em função da temperatura, apresentada na Figura 6.6(b). A amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ -*bulk* exibe uma transição FM na fase austenita em torno de $T_C^A = 310$ K, enquanto a transição FM na fase martensita $T_C^M = 190$ K. A natureza das transições magnéticas está de acordo com estudos anteriores para ligas semelhantes Ni-Mn-In^[242, 249].

A histerese térmica é uma marca registrada da natureza de primeira ordem da transição magnetoestrutural que pode ser estimada partindo do máximo em $\delta M/\delta T$ nos ciclos de aquecimento e resfriamento na região da transição. O valor da histerese térmica obtido para o $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ -*bulk* foi de aproximadamente 7 K.

A análise estrutural por difração de raios X em função da temperatura, evidenciou que de 20 K até 285 K a amostra *bulk* exibe uma estrutura martensita monoclinica, acima desta temperatura é possível observar o início da formação da fase cúbica. Comparando os dados de difração de raios X com as medidas de magnetização podemos concluir que a transformação estrutural influencia diretamente nas propriedades magnéticas. O arranjo bem ordenado da fase austenita propicia uma distância entre primeiros vizinhos magnéticos que favorece a ordem magnética em temperaturas mais altas, porém a redução de temperatura desestabiliza este arranjo que por sua vez também afeta esta ordem magnética. A estrutura estável em temperaturas menores que 285 K, fase martensita, embora seja caracterizada por

pequenos deslocamentos nas posições atômicas é suficiente para reduzir a temperatura de ordenamento magnético em cerca de 100 K.

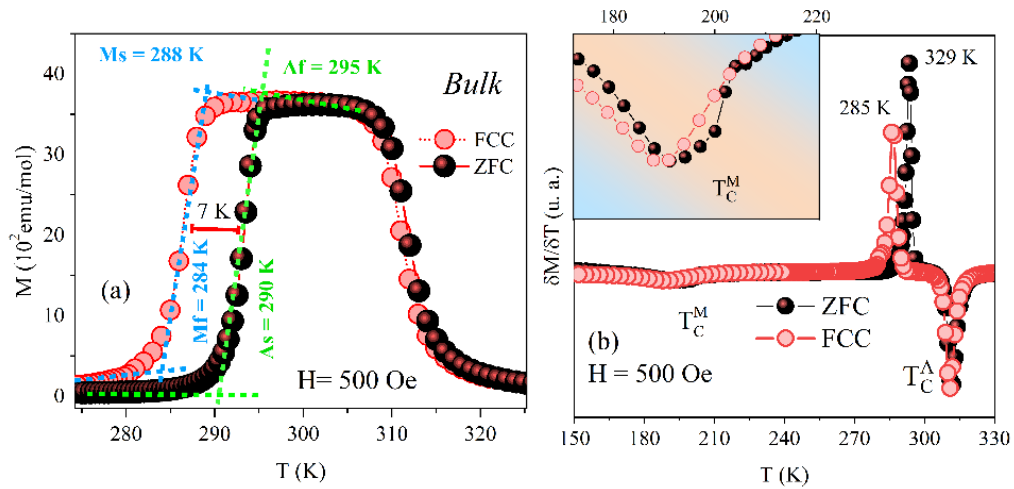


Figura 6.6- (a) Curvas de magnetização nos modos *zero field cooled* (ZFC) e *field cooled cooling* (FCC) em função da temperatura sob aplicação de um campo magnético de 500 Oe, região ampliada mostrando as temperaturas de transformação martensítica e austenítica. (b) Derivada das curvas de magnetização FCC e ZFC em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ -bulk, o *insert* da derivada exhibe a região ampliada da transição T_C^M .

Um dos objetivos principais deste capítulo foi reduzir o tamanho de partícula da liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ por meio da moagem mecânica (manual) e avaliar possíveis mudanças estruturais e magnéticas provocadas no material. A moagem induz uma quantidade excessiva de estresse mecânico. Para compensar este efeito, foi realizado um tratamento térmico a 873 K durante 6 horas, seguido de choque térmico em água gelada. A amostra tratada que passou por este tratamento foi denominada P3T, enquanto a amostra não tratada foi nomeada P3. Os resultados são apresentados a seguir.

Foram feitas medidas de difração de raios X em função da temperatura, a fim de obter informações sobre as propriedades estruturais das micropartículas de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. A Figura 6.7 exhibe os mapas que mostram a sequência das transições de fase em função da temperatura, no intervalo 2θ de 40 a 45° , para amostra *bulk*, P3 e P3T. Um perfil semelhante ao da amostra *bulk* também é observado para a amostra P3 sem tratamento térmico. Por outro lado, amostra tratada termicamente P3T apresenta picos característicos da fase cúbica em todo o intervalo de temperatura investigado.

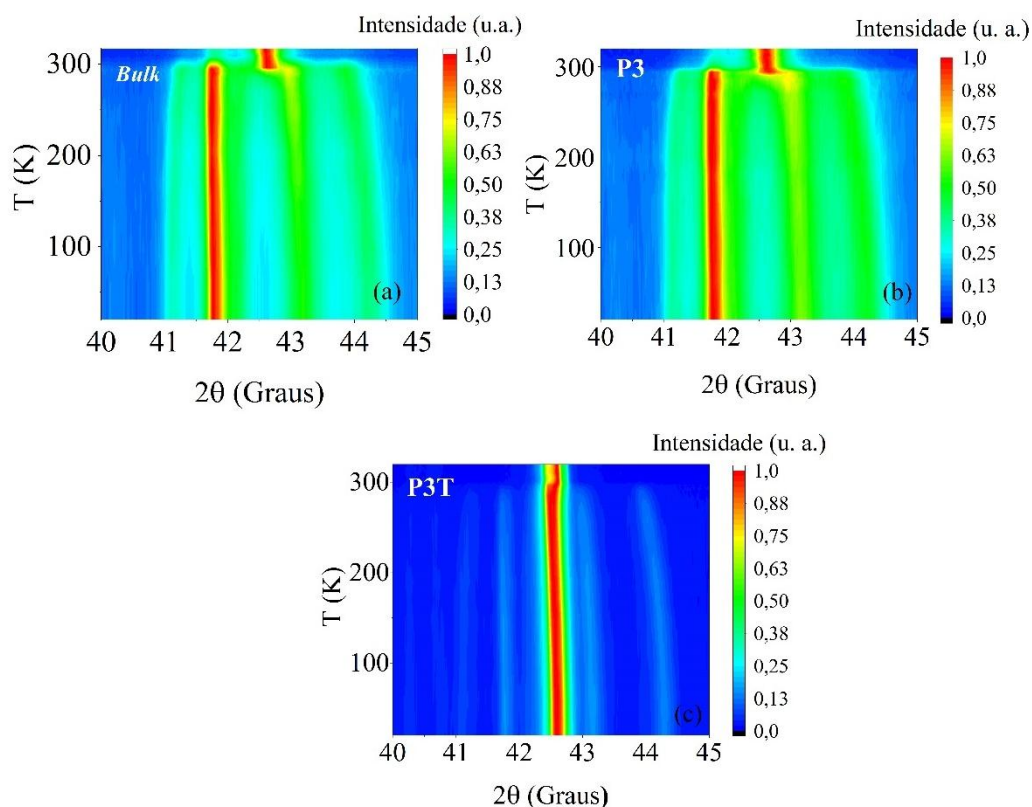


Figura 6.7- Mapa de contorno bidimensional para as amostras (a) *bulk*, (b) P3 e (c) P3T.

A Figura 6.8 apresenta os difratogramas de raios X juntamente com o refinamento de Rietveld para a amostra P3 de 20 K a 315 K. O refinamento de Rietveld foi realizado para confirmar a estrutura cristalina e determinar os parâmetros de rede. A análise dos dados experimentais revela que assim como a amostra *bulk* os padrões obtidos à temperatura ambiente, são indexados a uma mistura das estruturas $L2_1$ cúbica (fase majoritária), juntamente com uma estrutura monoclinica. Enquanto em $T = 20$ K exibe uma estrutura completamente monoclinica. A moagem não mostra impacto significativo na mudança de fase observada nos padrões de difração da estrutura cristalina da amostra P3. No entanto, ela leva à deformação da rede cristalina e/ou redução do tamanho dos grãos cristalinos devido a defeitos pontuais e deslocamentos introduzidos pela deformação plástica durante o processo de moagem. Isso é manifestado pelo alargamento dos picos da amostra P3.

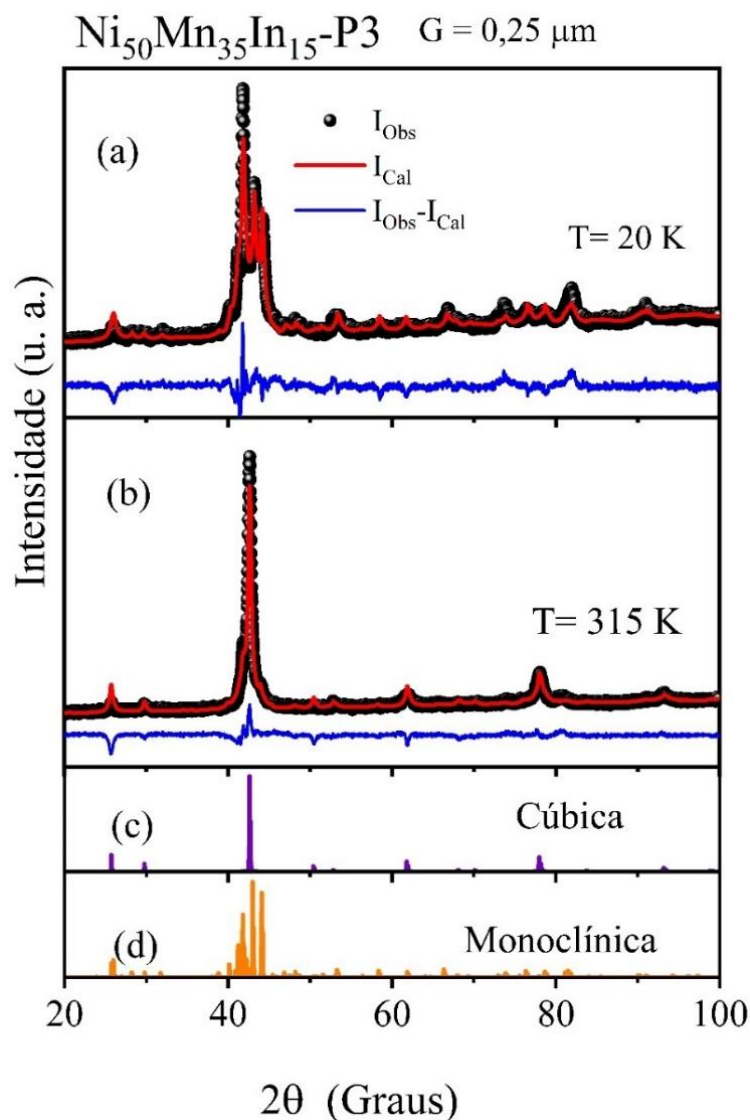


Figura 6.8 –Padrões de difração de raios X a 20 K e 315 K da amostra de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{-P3}$, juntamente com as correspondentes análises de refinamento de Rietveld. Os difratogramas são comparados com as reflexões de Bragg das estruturas cúbica (grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) e monoclínica (grupo espacial $\text{P1}_2/\text{m}_1$).

A Figura 6.9(a) apresenta a evolução dos difratogramas de raios X, no intervalo angular 2θ de 40° a 46° , em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{-P3}$. As medidas foram realizadas durante o aquecimento, variando a temperatura de 20 K a 320 K. Ao analisar os difratogramas de DRX, observa-se que as reflexões correspondentes a estrutura austenita surgem a partir de 290 K. Em temperaturas abaixo de 290 K, a amostra exibe apenas as reflexões da estrutura monoclínica semelhante ao relatado para amostra *bulk*.

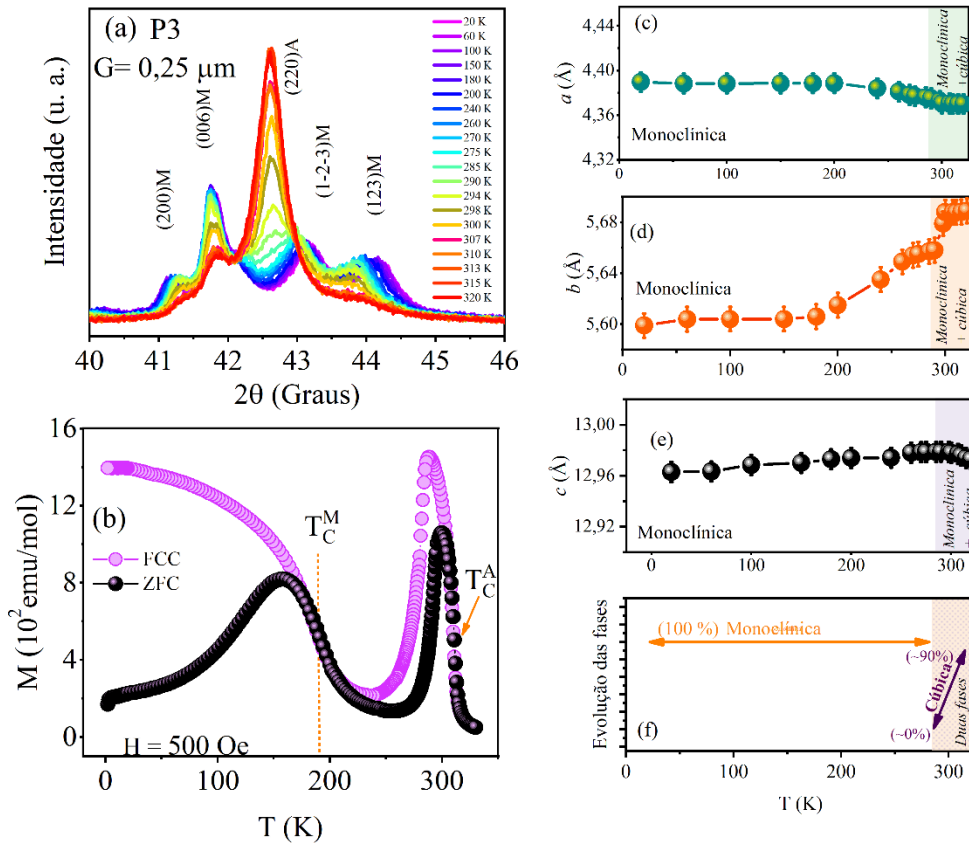


Figura 6.9-(a) Padrões de difração de raios X em diferentes temperaturas da amostra de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{-P3}$. (b) Curvas de magnetização nos modos zero field cooled (ZFC) e field cooled cooling (FCC) em função da temperatura sob aplicação de um campo magnético de 500 Oe (b). (c)-(e) Parâmetros de rede em função da temperatura da estrutura monoclinica. (f) Diagrama de evolução das fases em função da temperatura.

Quanto ao perfil dos picos, é possível observar que a reflexão (200)M se desloca para maiores ângulos com o aumento da temperatura, a partir de 313 K a reflexão perde significativamente a intensidade. A reflexão (-123)M desaparece em 290 K, dando lugar a reflexão (022)A. A reflexão (123)M se desloca para ângulos menores e o pico desaparece em 313K. A reflexão (006)M mantém a posição angular 2θ , quando comparada a amostra *bulk* a intensidade é reduzida. A Figura 6.9(c)-(e) exibe o comportamento dos parâmetros de rede da estrutura monoclinica martensita em função da temperatura. Similar ao observado na amostra *bulk*. O parâmetro de rede "a" diminui com o aumento da temperatura, apresentando uma redução de 0,45%. Em contrapartida, o parâmetro de rede "b" aumenta 1,60 %, enquanto o parâmetro de rede "c" aumenta 0,10%. Os índices de qualidade do refinamento calculados Rwp, Rp e S e os parâmetros de rede obtidos para estrutura cúbica e monoclinica para o $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{-P3}$ estão listados na Tabela 6.2, estes apresentam boa concordância. Assim como observado na amostra *bulk*, a fração de fase monoclinica da amostra P3 foi estimada em cerca de 100% (entre 20 e 285 K), conforme ilustrado na Figura

6.8 (f). Com o aumento da temperatura, essa fração diminui progressivamente, chegando a menos que 10% em T= 320 K. Em particular o estresse residual provocado pela moagem pode induzir a fase martensítica em temperaturas mais altas do que a temperatura de transição martensítica, conforme relatado anteriormente para $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,4}\text{In}_{0,6}$ ^[250].

Tabela 6.2- Parâmetros de rede e índices de confiança do ajuste usando o método de Rietveld para o $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ -P3 (G = 0,25 μm).

T(K)	Monoclínica				Cúbica	Índices		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β_M	a (Å)	R _p	R _{wp}	S
20	4,389(8)	5,598(9)	12,962(9)	93,00(2)	-	3,66	5,15	1,66
60	4,388(8)	5,603(9)	12,963(9)	93,00(2)	-	4,17	5,89	1,90
100	4,388(8)	5,604(9)	12,968(9)	92,92(2)	-	4,08	5,72	1,86
150	4,388(8)	5,604(9)	12,970(9)	92,70(2)	-	4,10	5,79	1,87
180	4,388(8)	5,612(9)	12,972(9)	92,50(2)	-	3,65	5,10	1,66
200	4,886(8)	5,622(9)	12,973(9)	92,50(2)	-	4,23	5,99	1,94
240	4,384(8)	5,635(9)	12,974(9)	92,50(2)	-	4,05	5,68	1,85
260	4,381(8)	5,649(9)	12,978(9)	92,50(2)	-	3,94	5,52	1,80
270	4,378(8)	5,654(9)	12,978(9)	92,50(2)	-	4,15	5,85	1,90
275	4,377(8)	5,655(9)	12,978(9)	92,50(2)	-	3,75	5,29	1,72
285	4,376(8)	5,657(9)	12,978(9)	92,40(2)	-	4,29	6,32	2,05
294	4,375(8)	5,658(9)	12,978(9)		5,998(6)	4,08	5,96	1,94
298	4,372(8)	5,678(9)	12,978(9)		5,994(6)	3,81	5,34	1,74
300	4,370(8)	5,687(9)	12,978(9)		5,994(6)	4,13	6,31	2,06
307	4,370(8)	5,687(9)	12,977(9)		5,995(6)	4,06	6,40	2,08
310	4,370(8)	5,687(9)	12,976(9)		5,996(6)	4,56	7,06	2,29
315	4,369(8)	5,688(9)	12,974(9)		5,994(6)	4,25	6,73	2,19
320	4,369(8)	5,688(9)	12,973(9)		5,996(6)	4,24	6,94	1,51

β_M é o ângulo diferente de 90 ° da estrutura monoclínica.

Os dados de magnetização obtidos para a amostra P3 estão apresentados na Figura 6.9 (b). As medidas foram realizadas nas mesmas condições que a amostra *bulk*. Observa-se que a transição T_C^A ocorre em torno de 309 K e T_C^M , em cerca de 187 K, ligeiramente menor que o observado para a amostra *bulk*. As temperaturas características $M_s = 285$ K, $M_f = 272$ K, $A_s = 287$ K e $A_f = 296$ K da transição estrutural de austenita para a fase martensítica se mostram ligeiramente deslocadas para mais baixas temperaturas quando comparadas com a amostra *bulk*. A histerese térmica da transição magnetoestrutural obtida pelo máximo da primeira derivada da curva ZFC e FCC (não mostrada aqui) foi de 13 K, evidenciando que houve um aumento significativo da histerese com a diminuição do tamanho de partícula.

A Figura 6.10 apresenta os padrões de DRX juntamente com o refinamento de Rietveld para a amostra P3T em $T=20\text{ K}$ e 313 K . O perfil dos picos em $T=20\text{ K}$ é indexado a uma mistura da estrutura cúbica $L2_1$ correspondente à fase de austenita ($Fm3m$) e à fase de martensita monoclinica ($P12/m_1$). Já em 313 K exibe uma estrutura completamente cúbica. A quantidade de fase austenita aumentou pós-tratamento térmico, como o sugerido pelo pico de reflexão (022)A, em $2\theta = 42,5^\circ$, que possui maior intensidade mesmo em 20 K . A Tabela 6.3 detalha os valores dos parâmetros de rede e índices de confiabilidade obtidos para amostra P3T.

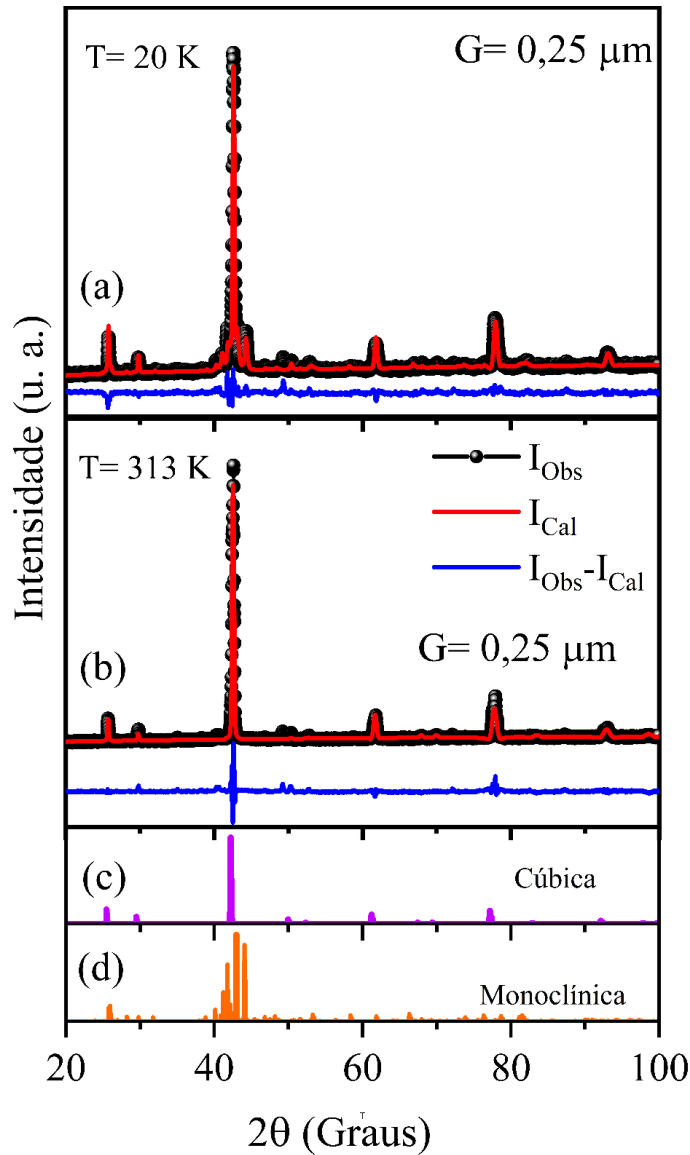


Figura 6.10 – Padrões de difração de raios X a 20 K e 313 K da amostra de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{-P3T}$, juntamente com as correspondentes análises de refinamento de Rietveld. Os difratogramas são comparados com as reflexões de Bragg das estruturas cúbica (grupo espacial $Fm3m$) e monoclinica (grupo espacial $P12/m_1$).

Tabela 6.3- Parâmetros de rede e índices de confiança do ajuste usando o método de Rietveld para o $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{-P3T}$ ($G = 0,25\mu\text{m}$).

T (K)	Monoclínica				Cúbica	Índices		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β_M	a (Å)	R_p	R_{wp}	S
20	4,394(8)	5,590(8)	12,977(9)	93,00(2)	5,995(9)	4,35	6,34	2,06
60	4,394(8)	5,590(8)	12,978(9)	93,00(2)	5,999(9)	4,74	6,67	2,11
100	4,394(8)	5,590(8)	12,978(9)	93,00(2)	6,001(9)	4,39	6,77	2,21
150	4,393(8)	5,594(8)	12,984(9)	93,00(2)	6,002(9)	4,25	6,32	2,06
170	4,391(8)	5,603(8)	12,989(9)	93,00(2)	6,004(9)	4,24	6,46	2,11
190	4,391(8)	5,599(8)	12,989(9)	93,00(2)	6,005(9)	4,24	6,66	2,17
210	4,391(8)	5,615(8)	12,989(9)	93,00(2)	6,005(9)	4,37	7,09	2,31
260	4,390(8)	5,634(8)	12,989(9)	93,00(2)	6,008(9)	4,20	6,46	2,11
285	4,383(8)	5,634(8)	12,989(9)	92,50(2)	6,008(9)	4,19	6,59	2,15
293	4,383(8)	5,645(8)	12,989(9)	92,50(2)	6,005(9)	4,37	6,66	2,17
295	4,382(8)	5,645(8)	12,989(9)	92,50(2)	6,005(9)	3,05	6,67	2,18
297	-	-	-	-	6,003(9)	4,87	7,12	2,32
300	-	-	-	-	6,003(9)	5,00	8,10	2,64
305	-	-	-	-	6,003(9)	5,69	8,92	2,91
310	-	-	-	-	5,999(9)	5,04	7,71	2,51
313	-	-	-	-	5,999(9)	4,78	7,37	2,40

β_M é o ângulo diferente de 90° da estrutura monoclínica

A Figura 6.11(a) apresenta a evolução dos difratogramas de raios X em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{-P3T}$. As medidas foram realizadas variando a temperatura de 20 K a 313 K. Como discutido anteriormente, observa-se uma mistura de estruturas monoclínica e cúbica. O pico com reflexão (022)A da estrutura cúbica é mais intenso mesmo a 20 K, evidenciando que a moagem seguida de tratamento térmico estabiliza a estrutura cúbica mesmo em baixas temperaturas. A estrutura cúbica do tipo $L2_1$ é altamente ordenada, e o fato de induzir essa estrutura a 20 K esclarece que houve um aumento no grau de ordem atômica. Estudos em ligas policristalinas Ni–Mn–X ($X = \text{Ga}, \text{Sn}, \text{In}$) revelaram que o grau de ordem atômica de longo alcance da austenita $L2_1$ controla os comportamentos das transições de fase magnética e estrutural. Além disso, a literatura relata que as temperaturas de transformação martensíticas de ligas *bulk* de Ni–Mn–In diminuem com o aumento do grau de ordem atômica $L2_1$ [251].

Em relação ao perfil dos picos, é possível observar que a reflexão (022)A é majoritária, juntamente com quatro reflexões da estrutura monoclínica: (200)M, (006)M, (-123)M e (123)M que permanecem até 295 K. As reflexões (200)M e (006)M se deslocam para ângulos maiores, enquanto as reflexões (-123)M e (123)M se deslocam para ângulos menores, além disso, elas estão mais separadas em comparação com a amostra *bulk* e P3. O

padrão de DRX da amostra não tratada, P3, mostra picos de difração mais alargados (Figura 6.10) que, após o recozimento a 873 K, tornam-se bem mais definidos.

O efeito do tratamento nas ligas de Heusler é bem conhecido. Desde a década de 70, tratamentos térmicos foram prescritos para eliminar deslocamentos atômicos e deformações na rede introduzidas durante a trituração/moagem da amostra [252, 253]. O efeito depende da fragilidade do material. Ligas frágeis como NiMnSb, tendem a quebrar facilmente em vez de assumir uma deformação plástica e, portanto, não mostram efeitos evidentes do tratamento térmico nas propriedades do material [254]. Já as ligas de Heusler cúbicas $L2_1$ têm muita plasticidade, que permite a acumulação de muitos deslocamentos, deformações originadas da moagem mecânica. O alargamento dos picos observado no padrão de difração de raios X da amostra não tratada confirma a presença de uma densidade relevante de defeitos estruturais e deformações. É esperado que o tratamento térmico tenha o efeito de reduzir parcialmente as deformações e os defeitos.

A Figura 6.11(c)-(e) apresenta o comportamento dos parâmetros de rede da estrutura monoclinica em função da temperatura. O parâmetro de rede " a " da estrutura cúbica não obteve variação significativa. O parâmetro de rede " a " da estrutura monoclinica diminui com o aumento da temperatura, apresentando uma redução de 0,3%. Ao mesmo tempo, os parâmetros de rede " b " e " c " aumentam aproximadamente 1% e 0,09%, respectivamente. A Figura 6.11(f) mostra o diagrama de evolução das fases para a amostra P3T. A fração de fase cúbica foi estimada em aproximadamente 90% em $T = 20$ K e atingi 100% a partir de 297 K.

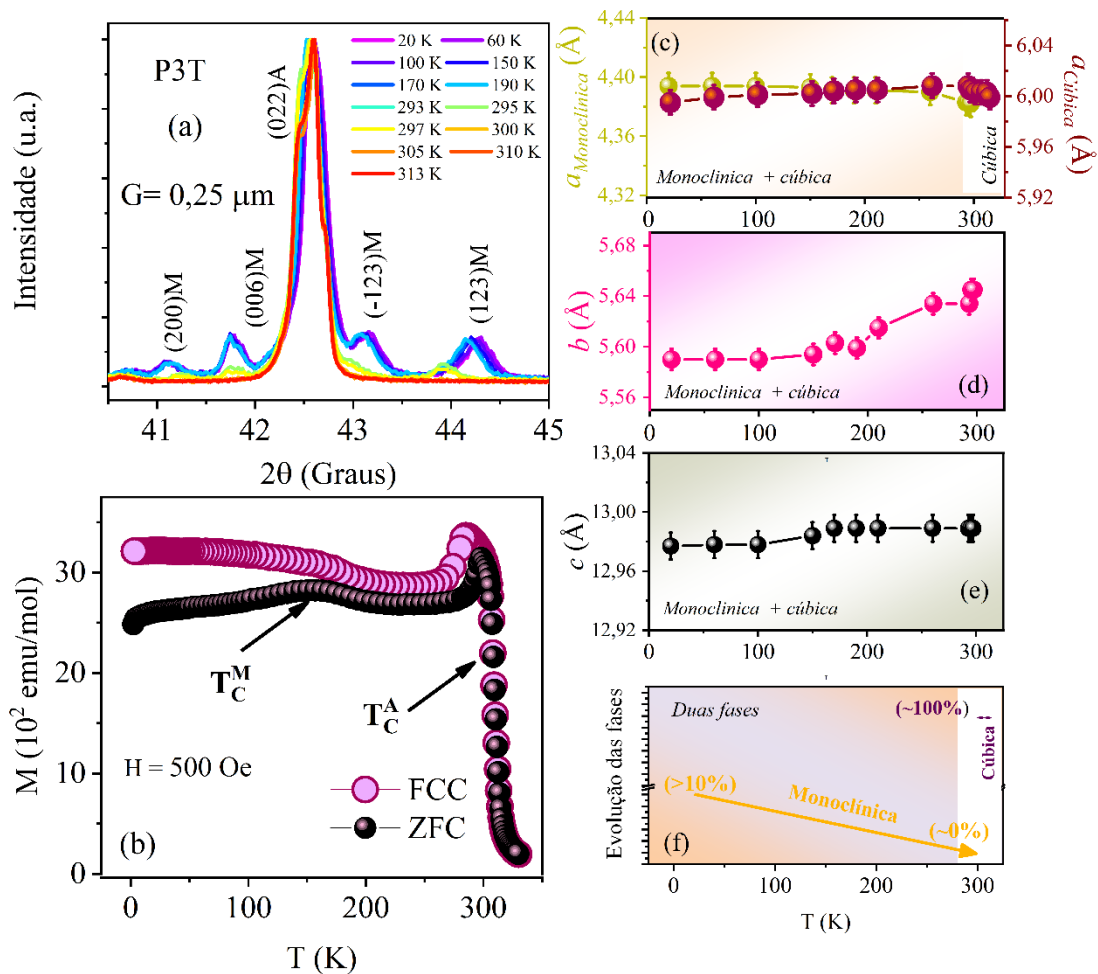


Figura 6.11-Padrões de difração de raios X em diferentes temperaturas (a). Curvas de magnetização nos modos *zero field cooled* (ZFC) e *field cooled cooling* (FCC) em função da temperatura sob aplicação de um campo magnético de 500 Oe (b). Parâmetros de rede em função da temperatura para o $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ -P3T. (f) Diagrama de evolução das fases em função da temperatura.

A Figura 6.11(b) mostra os dados de magnetização em função da temperatura, obtidos para a amostra P3T. Observa-se que a transição T_C^A é reduzida para 308 K. A estabilidade da fase austenita em baixas temperaturas e consequente redução da fração de fase transformada em martensita, faz com que a transição T_C^M perca intensidade e se alargue significativamente, sendo visualizada apenas uma fraca contribuição próxima a 180 K. As temperaturas de transformação características das fases martensita e austenita foram $M_s = 289$ K, $M_f = 297$ K, $A_s = 284$ K e $A_f = 269$ K. Por outro lado, a histerese térmica de transição magnetoestrutural obtida foi de 20 K, valor 100% maior que amostra *bulk* e P3. Estes dados indicam que a porção de fase transformada reduz drasticamente na amostra P3T além de que a transformação ocorre muito mais lentamente do que nas amostras P3 e *bulk*. Além disso, o tratamento térmico pós-moagem em amostras de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ com granulometria de 25

um resultam em grandes modificações estruturais e magnéticas. Portanto, submeter o material a uma pequena pressão oriunda do processo de moagem mecânica seguida do fornecimento de energia térmica é suficiente para estabilizar a fase cúbica.

A Figura 6.12 mostra o tamanho médio do cristalito e a microdeformação (escala à direita) que foram determinados a partir dos padrões de difração de raios X das amostras a $T = 20\text{ K}$ para a fase monoclinica e para $T > 310\text{ K}$ para a fase cúbica. Para o cálculo, foram utilizadas as equações 5.1 e 5.2 descritas no capítulo 5.

Analisando os dados, observa-se que o tamanho do cristalito diminui na amostra P3, tanto na fase de alta temperatura (Figura 6.12(b)) quanto na fase de baixa temperatura (Figura 6.12(a)). Comparando com a amostra *bulk*, a redução no tamanho do cristalito é de aproximadamente 48,28% na fase martensítica monoclinica e 9,09% na fase austenita cúbica. Em contrapartida a microdeformação aumenta nas duas fases, sendo mais relevante para a fase monoclinica.

Já a amostra P3T exibe um efeito inverso, aumentando significativamente o tamanho médio do cristalito em comparação com as amostras P3 e *bulk*. O percentual de aumento é de aproximadamente 51,72% para a fase martensita e 32,48% para a fase austenita quando comparada à amostra *bulk*. Os difratogramas de DRX exibiram uma melhora no espalhamento de raios X, houve uma redução significativa na largura do pico principal, o que pode ser atribuído a uma melhoria no grau de cristalinidade da amostra P3T. Além disso houve uma redução na microdeformação. O efeito do tratamento térmico é evidente na amostra P3T, destacando-se pelo aumento do tamanho do cristalito e pela diminuição da microdeformação. Estes resultados sugerem que o tratamento térmico melhora a qualidade cristalina da amostra.

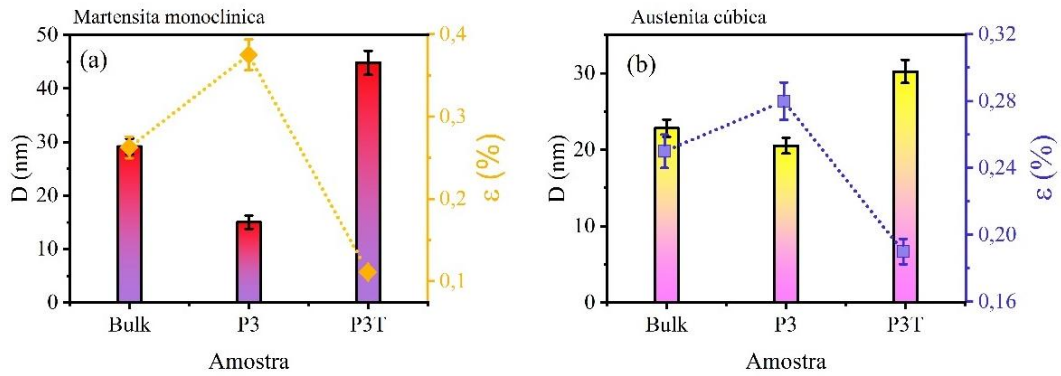


Figura 6.12-Tamanho médio do cristalito da fase martensita monoclínica (a) e austenita cúbica (b) e microdeformação escala a direita.

6.4 Conclusão

Neste estudo, foi possível sintetizar a liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, caracterizá-las pelas técnicas de difração de raios X e magnetização visando correlacionar as propriedades estruturais e magnéticas em função da temperatura bem como avaliar a liga na forma de micropartículas, com tamanho de 25 μm ou inferior, e o efeito do tratamento térmico para alívio de tensões no material, decorrente do processamento a frio.

As análises por DRX mostraram que a moagem induz redução ($\sim 48,28\%$ na fase martensita e $\sim 9,09\%$ na fase austenita) no tamanho médio de cristalito e consequente aumento da microdeformação indicado um acréscimo na desordem atômica. Em contrapartida o tratamento térmico das micropartículas aumenta o tamanho médio dos cristalitos ($\sim 51,72\%$ e $\sim 32,48\%$ nas fases martensita e austenita, respectivamente) reduzindo significativa no valor da microdeformação, o que corresponde a uma melhora na cristalinidade do material, sendo a martensita mais afetada pela moagem.

Além disso o tratamento térmico nas partículas também induz a estabilidade na fase austenita em baixa temperatura reduzindo drasticamente a porção da amostra que sofre transição da fase austenita para a fase martensita quando comparada com as partículas não tratadas e a amostra *bulk*. Este resultado mostra que submeter partículas de 25 μm da liga Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ a uma pequena pressão oriunda do processo de moagem mecânica seguida do fornecimento de energia térmica (durante o tratamento a 873 K) é suficiente para estabilizar da fase cúbica em baixas temperaturas.

Como consequência das transformações estruturais na liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ observa-se uma forte dependência da ordem magnética com a estrutura. A fase martensita reduz a temperatura de ordenamento magnético em 100K, quando comparada com a fase austenita. A redução do tamanho de partícula do material *bulk* para micropartículas provoca alterações sutis nas transições magnéticas, principalmente devido à desordem induzida no sistema. Além disso, a energia térmica adicional cedida às partículas por meio do tratamento térmico não apenas modifica a transformação estrutural, mas também influencia as propriedades magnéticas. A estabilidade da estrutura austenita implica na manutenção da fase ordenada quando se reduz a temperatura, sendo que apenas a fração do material transformada em martensita é que contribui para as transições magnéticas observadas em temperaturas menores que T_C^A . Estes resultados indicam que a redução na escala de tamanho do material, do *bulk* para micropartículas, promove pequenas mudanças no comportamento magnético. Contudo, é a dinâmica da transformação estrutural que de fato governa o comportamento magnético da liga.

CONCLUSÃO GERAL

Nesta tese, realizamos um estudo das propriedades estruturais e magnéticas de compostos intermetálicos. Três sistemas distintos foram utilizados, sendo eles: GdAgGa, TbMn₂Si₂ e Ni₅₀Mn₃₅In₁₅, cada um abordado com foco em diferentes aspectos de relevância tendo como ponto em comum a influência da desordem em suas propriedades. Os estudos incluíram a síntese do material e, no caso do caso do TbMn₂Si₂ e Ni₅₀Mn₃₅In₁₅, também o processamento posterior para redução do tamanho de partícula. As propriedades estruturais foram caracterizadas usando difração de raios X, enquanto as propriedades magnéticas foram investigadas usando as técnicas de magnetização e calor específico. Os dados obtidos foram analisados e correlacionados, permitindo a obtenção de informações relevantes sobre os mecanismos microscópicos que governam o magnetismo intrínseco em cada um desses sistemas.

No caso do GdAgGa, observou-se que a desordem atômica proveniente da ocupação aleatória do Ag-Ga no sítio não magnético (*2a*) na célula unitária hexagonal contribuiu para a formação de um estado magnético complexo com coexistência ordenamento ferromagnético de longo alcance com uma fase *spin glass* reentrante. A presença da fase RSG, é causada por heterogeneidades nas interações de troca ferromagnética. A presença do campo externo desestabiliza o estado *spin glass* e o sistema evolui gradualmente para com comportamento ferromagnético convencional. Um efeito magnetocalórico significativo com valor máximo da variação de entropia magnética em torno de ~ 7 J/kg.K em $\Delta H = 50$ kOe e correspondente variação de temperatura associada de 2,8 K foi observado neste material. Os resultados ressaltam a importância da natureza do estado magnético como um fator crítico que influencia o efeito magnetocalórico do material.

No sistema TbMn₂Si₂, a moagem de alta energia é eficiente em reduzir significativamente o tamanho médio de cristalito (redução de 34%), além de introduzir desordem atômica no sistema, evidenciada pelo aumento da microdeformação com o tempo de moagem. O tratamento térmico das partículas pós-moagem não altera parâmetros estruturais, como tamanho de cristalito e tensão induzida no processo. Em relação às propriedades magnéticas, observa-se um enfraquecimento das interações de troca que leva ao declínio na magnetização em altos campos magnéticos, enquanto a desordem promove um alargamento das transições magnéticas. O efeito de EB, induzido pela moagem é mais pronunciado nas partículas submetidas a tratamento térmico e sugere uma modificação na

interação entre os momentos magnéticos na interface entre as redes ferromagnéticas (FM) e antiferromagnéticas (AFM) do material.

A moagem mecânica em almofariz de ágata, usada para produzir micropartículas (diâmetro $\leq 0,25$ mm) da liga Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, causa uma redução expressiva no tamanho do cristalito e um aumento na microdeformação. Esses efeitos são mais expressivos do que aqueles obtidos após 32 horas de moagem de alta energia no sistema TbMn_2Si_2 . Isso evidencia a fragilidade da liga Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ frente ao processo de moagem mecânica, em comparação com o sistema à base de terras raras. Em contrapartida, o tratamento térmico pós-moagem melhora significativamente a cristalinidade da liga Heusler, efeito que tem pouca relevância no TbMn_2Si_2 . Além disso, o tratamento térmico nas micropartículas da liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ estabiliza a fase austenita em baixas temperaturas, reduzindo drasticamente a fração da amostra que passa pela transição austenita – martensita, em comparação com as partículas não tratadas e a amostra *bulk*. Os resultados indicam que a energia térmica adicional transferida durante o tratamento térmico modifica a transição estrutural, que por sua vez influencia diretamente as propriedades magnéticas da liga.

Estes resultados mostram que, além da escala de tamanho, as características estruturais são fatores cruciais nas propriedades magnéticas do material. A introdução controlada de desordem atômica na estrutura pode gerar variações controladas no comportamento magnético, ampliando assim tanto os efeitos presentes no material bem como sua funcionalidade.

PERSPECTIVAS

Como perspectivas para continuação deste estudo, é sugerido avaliar o efeito de tratamentos térmicos em diferentes tempos e temperaturas, buscando correlacionar o protocolo de tratamento térmico e a modulação da transição austenita-martensita para as partículas do composto $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Desta forma, seria possível investigar a existência de um possível tratamento ideal para promover a total supressão da transição martensita, bem como tratamentos intermediários visando produzir o controle da fração de fase transformada.

Além disso, pode-se investigar o efeito do processo de moagem mais prolongado em moinho de alta energia nas propriedades estruturais e magnéticas deste material. Realizar medidas magnéticas para quantificar as propriedades magnetocalóricas. Este trabalho

também pode ser ampliado para incluir outras ligas Heusler, visando caracterizar as propriedades magnéticas destes materiais.

Realizar a moagem de alta energia em outros materiais da família RMn_2Si_2 , além de explorar a substituição parcial do elemento Tb por outros elementos terras raras, como Gd, Dy e Er. Também seria interessante investigar a substituição de Si por Ge e verificar o comportamento magnético resultante. Também é importante realizar medidas magnéticas para quantificar as propriedades magnetocalóricas. Fazer substituição no sítio não magnético do composto GdAgGa .

REFERÊNCIAS

- ¹ F. Heusler, W. Starck, and E. Haupt, Über die Synthese ferromagnetischer Manganlegierungen, Verh. d. DPG. 5 (1903) 220.
- ² T. Graf, S. S. P. Parkin, C. Felser. Heusler Compounds—A Material Class With Exceptional Properties. IEEE Trans. Magn. 47 (2011) 367, <https://doi.org/10.1109/TMAG.2010.2096229>
- ³ V. V. Marchenkov, V. Yu. Irkhin, Magnetic States and Electronic Properties of Manganese-Based Intermetallic Compounds Mn_2YAl and Mn_3Z ($Y = V, Cr, Fe, Co, Ni$; $Z = Al, Ge, Sn, Si, Pt$), Materials 16 (2023) 6351, <https://doi.org/10.3390/ma16196351>
- ⁴ E. A. Dos Santos, J. K. P. França, A. O. dos Santos, A. Nurrieli, D. Do Carmo, R. D. Dos Reis, L. M. da Silva, Pressure tuning reverse martensitic transformation in the $Mn_{0.9}Co_{0.1}NiGe$ half-Heusler alloy. J. Phys. Condens. Matter 36 (2024) 135404, <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ad13d6>
- ⁵ X. Zhang, H. Zhang, M. Qian, L. Geng, Enhanced magnetocaloric effect in Ni-Mn-Sn-Co alloys with two successive magnetocrystallographic transformations, Sci. Rep. 8 (2018) 8235, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26564-5>
- ⁶ X.-Z. Li, W.-Y. Zhang, S. Valloppilly, D. J. Sellmyer, New Heusler compounds in Ni-Mn-In and Ni-Mn-Sn alloys. Sci Rep 9 (2019) 7762, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44179-2>
- ⁷ S. Tavares, K. Yang, M. A. Meyers. Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects, Prog. Mater. Sci. 132 (2023) 101017, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101017>
- ⁸ M. Jourdan, J. Minár, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H.J.J. Elmers, G. Schönhense, H. Ebert, C. Felser, M. Kläui, Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co_2MnSi , Nat. Commun. 5 (2014) 3974, <https://doi.org/10.1038/ncomms4974>
- ⁹ R. A. de Groot, F. M. Mueller, P.G. van Engen, K. H. J. Buschow, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, Phys. Rev. Lett. 50, 15 (1983), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
- ¹⁰ Y. Xu, D. Yang, L. Ding, L. Yi, S. W. Fan, L. Pan, J. Li, F. Hu, G. Yu and J. Q. Xiao. Relationship Between Asymmetric Magnetoresistive Effect and Magnetocaloric Effect in $Ni_{43}Co_7Mn_{39-x}Cr_xSn_{11}$ Heusler Alloys, Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 8092, <https://doi.org/10.1039/C9CP00145J>.
- ¹¹ A. N. Khan, L. M. Moreno-Ramírez, Á. Díaz-García, J. Yan Law, V. Franco. All-d-metal Ni(Co)-Mn(X)-Ti ($X = Fe$ or Cr) Heusler alloys: Enhanced magnetocaloric effect for moderate magnetic fields, J. Alloys Compd. 931 (2023) 167559, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167559>
- ¹² Yan-Ru Li, Hui-Ling Su, Ji-Bing Sun, Y. Li. Exchange interactions and magnetocaloric effects of the Heusler alloys Ni-Mn-In-R ($R = Fe, Co$). Mod. Phys. Lett. A B 32 (2018) 1850146, DOI: 10.1142/S0217984918501464.

- ¹³ R. Niemann, U.K. Rößler, M.E. Gruner, O. Heczko, L. Schultz, S. Fähler, The Role of Adaptive Martensite in Magnetic Shape Memory Alloys, *Adv. Eng. Mater.* 14(8), 562 (2012), <https://doi.org/10.1002/adem.201200058>
- ¹⁴ J. A. Logan, S. J. Patel, S. D. Harrington, C. M. Polley, B. D. Schultz, T. Balasubramanian, A. Janotti, A. Mikkelsen, C. J. Palmstrøm, Observation of a topologically non-trivial surface state in half-Heusler PtLuSb (001) thin films, *Nat. Commun.* 7 (2016) 11993, <https://doi.org/10.1038/ncomms11993>
- ¹⁵ S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, S.C. Zhang, Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds, *Nat Mater.* 9 (2010) 541, <https://doi.org/10.1038/nmat2770>
- ¹⁶ Y. Nakajima, R. Hu, K. Kirshenbaum, A. Hughes, P. Syers, X. Wang, K. Wang, R. Wang, S.R. Saha, D. Pratt, J.W. Lynn, J. Paglione, Topological RPdBi half-Heusler semimetals: A new family of noncentrosymmetric magnetic superconductors, *Sci. Adv.* 1 (2015) 2021, <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500242>
- ¹⁷ W.Y. S. Lim, D. Zhang, S. S. F. Duran, X. Y. Tan, C. K. I. Tan, J. Xu, A. Suwardi, A Systematic Approach for Semiconductor Half-Heusler, *Front. Mater. Sci* 8 (2021) 745698, <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.745698>
- ¹⁸ P.C. Canfield, J.D. Thompson, W.P. Beyermann, Magnetism and heavy fermion-like behavior in the RBiPt series, *J. Appl. Phys.* 70 (1991)5800, <https://doi.org/10.1063/1.350141>
- ¹⁹ K. Mastronardi, D. Young, C.C. Wang, P. Khalifah, R.J. Cava, A.P. Ramirez, Antimonides with the half-Heusler structure: New thermoelectric materials, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1415 (1999), <https://doi.org/10.1063/1.123596>
- ²⁰ J. K. Kawasaki, Heusler interfaces Opportunities beyond spintronics? *APL Mater.* 7 080907 (2019), <https://doi.org/10.1063/1.5099576>
- ²¹ S. Gupta, Kg. Suresh, Review on magnetic and related properties of RTX compound, *J. Alloys Compd.* 5 (2015) 562, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.079>
- ²² K. H. J Buschow, Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals. *Rep. Prog. Phys.* 40 (1977) 1179, <https://doi.org/10.1088/0034-4885/40/10/002>
- ²³ L. Li, Mi.Yan, Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration, *J. Alloys Compd.* 823 (2020) 153810, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153810>
- ²⁴ J. S. Blázquez, J. J. Ipus, L. M. Moreno-Ramirez, J. M. Álvarez-Gómez, D. Sánchez-Jiménez, S. Lozano-Pérez, V. Franco, A. Conde, Ball milling as a way to produce magnetic and magnetocaloric materials: A review, *J Mater Sci* 52 (2017) 11834, <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1089-3>.
- ²⁵ J. Wang, Z. Li, Z. Gu, A comprehensive review of template-synthesized multi-component nanowires: From interfacial design to sensing and actuation applications, *Sens. Actuators Rep.* 3 (2021) 100029, <https://doi.org/10.1016/j.snr.2021.100029>
- ²⁶ R. A. Layfield, M. Murugesu, Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism, 1 ed. Weinheim, Germany: Wiley – VCH, 2015.

-
- ²⁷ Z. Liu, *Rare Earths: New Research*, 1 ed. New York: Nova Science Publishers, 2013
- ²⁸ F. H. S. Sales, F. S. H. T, Pinheiro, Análise teórica sobre a influência da estrutura eletrônica nas propriedades magnéticas dos elementos terras-raras, *Holos* 4 (2013)111, <https://doi.org/10.15628/holos.2013.622>
- ²⁹ A. L. Lapolli, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths: Metals*. North-Holland, vol. 1, 1978.
- ³⁰ C. Kittel, *Introdução a física do estado sólido*, 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013
- ³¹ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Física do estado sólido*, 1 ed. São Paulo:Cengage Learning, 2011.
- ³² M. T Hutchings, Point-charge calculations of energy levels of magnetism ions in crystalline electric field, *Solid State Phys.* 16 (1964) 227, [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60517-2](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60517-2)
- ³³ . E. Crow, R. P. Guertin, T. W. Mihalisin. *Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems*. 1 ed. Boston: Springer, 1980.
- ³⁴ N. H. Luong, Crystalline-electric-field effect in some rare-earth intermetallic compounds, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 319 (2002) 90, [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01111-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01111-0)
- ³⁵ S. D. Jiang, B. W. Wang, S. Gao, *Advances in Lanthanide Single-Ion Magnets. Structure and Bonding* 164 (2014) 111, https://doi.org/10.1007/430_2014_153
- ³⁶ K. N. R. Taylor, M. I. Darby. *Physics of Rare Earth Solids*. London: Chapman and Hall, 1972.
- ³⁷ H. Tsunetsugu, M. Sigrist e K. Ueda, The ground-state phase diagram of the one-dimensional Kondo lattice model, *Rev. Mod. Phys.* 69 (1997) 809, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.69.809>
- ³⁸ E. A. Goremychkin, R. Osborn, B. D. Rainford, R. T. Macaluso, D. T. Adroja, M. Koza, Spin-glass order induced by dynamic frustration, *Nature Phys* 4, 766 (2008), <https://doi.org/10.1038/nphys1028>
- ³⁹ A. P. Ramirez, Geometric frustration: Magic moments, *Nature* 421 (2003) 483, <https://doi.org/10.1038/421483a>
- ⁴⁰ J. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*. Taylor & Francis, 1993.
- ⁴¹ K. Binder, A. P. Young, Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Rev. Mod. Phys.* 58 (1986) 801, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.58.801>
- ⁴² J. Mydosh, J, Spin glasses - recent experiments and systems, *J. Magn. Magn. Mater.*, 7 (1978) 237, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(78\)90192-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(78)90192-0)
- ⁴³ J. A. Mydosh, Disordered magnetism and spin glasses. *J. Magn. Magn. Mater.*157 (1996) 606, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)01272-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)01272-9)

-
- ⁴⁴ V. Cannella, J. Mydosh, Magnetic ordering in gold-iron alloys, *Phys. Rev. B*, 6 (1972) 4220, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4220>
- ⁴⁵ W. D. Callister, J. D. G. Rethwisch. *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- ⁴⁶ A. V. Narlikar, *Frontiers in Magnetic Materials*. Germany: Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- ⁴⁷ R. M. White, R. M. Quantum Theory of Magnetism. 3. ed. [S.l.]: Springer, 2006.
- ⁴⁸ W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, New Magnetic Anisotropy, *Phys. Rev.* 102 (1956) 904, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.904>
- ⁴⁹ B. Ahmmad, M. Z. Islam, A. Billah, M. A. Basith, Anomalous coercivity enhancement with temperature and tunable exchange bias in Gd and Ti co-doped BiFeO₃ multiferroics, *Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016), <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/9/095001>
- ⁵⁰ F. Radu, H. Zabel, Exchange Bias Effect of Ferro-/Antiferromagnetic Heterostructures. In: Zabel, H., Bader, S.D. (eds) *Magnetic Heterostructures*. Springer Tracts in Modern Physics, 227. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-73462-8_3
- ⁵¹ W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, New Magnetic Anisotropy, *Phys. Rev.* 105 (1957), New Magnetic Anisotropy,
- ⁵² J. Nogués, I. K. Schuller, Exchange Bias, *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999) 203, [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00266-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00266-2)
- ⁵³ B. Maji, M. K. Ray, K. Suresh, S. Banerjee. Large exchange bias and magnetocaloric effect in TbMn₂Si₂. *J. Appl. Phys.* 116, 213913 (2014), <https://doi.org/10.1063/1.4903770>
- ⁵⁴ M. A. G. Soler, L.G. Paterno, *Magnetic Nanomaterials, Nanostructures* (2017) 47. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-49782-4.00006-1>
- ⁵⁵ B. Bhushan, *Springer handbook of nanotechnology*. Ohio: Springer, 2004.
- ⁵⁶ A. Akbarzadeh, M. Samie, S. Davaran, Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Res. Lett* 7 (2012) 144, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7->
- ⁵⁷ J. Frenkel, J. Doefman, Spontaneous and Induced Magnetisation in Ferromagnetic Bodies, *Nature* 126 (1930) 274, <https://doi.org/10.1038/126274a0>
- ⁵⁸ C. Binns, Tutorial Section on Nanomagnetism. *Frontiers of Nanoscience* 6(2014) 1, <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-098353-0.00001-4>
- ⁵⁹ B. D. Cullity e C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials* (Wiley, New Jersey, 2009).
- ⁶⁰ S. A. R. Gonçalves, B. Zucolotto, Uma ferramenta para simulação de sistemas superparamagnéticos, *Rev. Bras. Ensino Fis.* 42 (2020), <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2020-0313>

-
- ⁶¹ Guimarães, A. P. (2009). Principles of Nanomagnetism, NanoScience and Technology. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-01482->
- ⁶² C. Felser, A. Hirohata Heusler Alloys Properties, Growth, Applications 1st edn (Springer Series in Materials Science), 2016.
- ⁶³ T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compound, Prog. Solid State Chem. 39 (2011) 1, <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>
- ⁶⁴ Z. Bai, L. Shen, G. Han, Y. P. Feng, Data Storage: Review of Heusler Compounds, Spin 02 (2012) 1230006, doi:10.1142/s201032471230006x
- ⁶⁵ T. Graf, J. Winterlik, L. MÜchler, G. H. Fecher, C. Felser, S. S.P. Parkin Magnetic Heusler Compounds. In: Handbook of Magnetic Materials. Holland: Elsevier, 2013, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59593-5.00001-5>
- ⁶⁶ C. L. Zhang, D. H. Wang, Q. Q. Cao, Z. D. Han, H. C. Xuan, Y. W. Du, Magnetostructural phase transition and magnetocaloric effect in off-stoichiometric $\text{Mn}_{1.9-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$ alloys, Appl. Phys. 93 (2008) 122505, <https://doi.org/10.1063/1.2990649>.
- ⁶⁷ V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, A. Khandelwal, S. B. Roy, Martensitic transition near room temperature and the temperature- and magnetic-field-induced multifunctional properties of $\text{Ni}_{49}\text{CuMn}_{34}\text{In}_{16}$ alloy, Phys. Rev. B 82 (2010) 172411, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.172411>
- ⁶⁸ I. Dubenko, T. Samanta, A. K. Pathak, A. Kazakov, V. Prudnikov, S. Stadler, A. Granovsky, A. Zhukov, N. Ali, Magnetocaloric effect and multifunctional properties of Ni–Mn-based Heusler alloys, J. Magn. Mater. 34 (2012) 3530, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.082>
- ⁶⁹ P.C. Canfield, J.D. Thompson, W.P. Beyermann, Magnetism and heavy fermion-like behavior in the RBiPt series, J. Appl. Phys. 70, 5800 (1991), <https://doi.org/10.1063/1.350141>
- ⁷⁰ X. Zhang, H. Zhang, M. Qian, Lin Geng, Enhanced magnetocaloric effect in Ni-Mn-Sn-Co alloys with two successive magnetostructural transformations, Sci Rep 8, 8235 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26564-5>
- ⁷¹ F. Aguilera-Granja, R. H. Toro, R. H. Aguilera-del; J. L. Morán-López, A first principles systematic study of the structural, electronic, and magnetic properties of heusler x_2mnz with $\text{x} = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au}$ and $\text{z} = \text{Al, Si, Ga, Ge, In}$ and Sn , Mater. Res. Express 6 (2019) 10, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab243c>
- ⁷² E. Sasioglu, L. M. Sandratskii, P. BRUNO, Role of conduction electrons in mediating exchange interactions in Mn-based Heusler alloys, Physical Review B 77(2008)064417, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.064417>
- ⁷³ P. J Webster, K. ZIEBECK, Dynamics. In: WIJN, H. (Ed.). Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1988.

⁷⁴ J. K. Kawasaki, S. Chatterjee, P. C. Canfield, Full and half-Heusler compounds. *MRS Bulletin* 47 (2022) 555, <https://doi.org/10.1557/s43577-022-00355-w>

⁷⁵ H. Xu, J. Wang, C. Jiang, Y. Li, Ni–Mn–Ga shape memory alloys development in China, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 9 (2005) 319, <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2006.02.010>

⁷⁶ Nishiyama, Z. *Martensitic Transformation*. New York : Academic Press, 1978. pp. 74-108.

⁷⁷ J. Ren, H. Li, S. Feng, Q. Zhai, J. Fu, Zhiping Luo, Hongxing Zheng, Giant magnetocaloric effect in a Heusler $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{In}_{10}$ unidirectional crystal, *Intermetallics* 65 (2015) 10, <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2015.05.004>

⁷⁸ S. Singh, S. R. Barman, D. PANDEY, Incommensurate modulations in stoichiometric Ni_2MnGa ferromagnetic shape memory alloy: an overview. *Cryst. Mater.* 230 (2015) 12, <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1784>

⁷⁹ S. AKSOY, Magnetic interactions in martensitic Ni-Mn based Heusler systems. Duisburg: [s.n.]

⁸¹ B. D. Cullity, S. R. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3 ed., Pearson New International Edition, 2014.

⁸² V. Krastev, G.K. Exner, 100 years of X-ray diffraction: From Röntgen's discovery to top-of-the-art synchrotron source applications, *Bulg. Chem. Commun.* 45 (2013) 411, https://doi.org/4_2013_PDF/BCC-45-4-2013_1

⁸³ B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing (1978).

⁸⁴ V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, United States of America (2009).

⁸⁵ B. D. Cullity, R. S. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 3 ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc. 2001.

⁸⁶ V. Shatok, *Sintering Methods and, Products*, 1st (2012), BoD–Books on Demand.

⁸⁷ B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.* 34, 210 (2001). <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>

⁸⁸ H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65, doi.org/10.1107/s0021889869006558.

⁸⁹ G. Will, *Powder diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, Springer, 2006.

⁹⁰ L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>

-
- ⁹¹ B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? Powder Diffr. 21 (2006) 67, <https://doi.org/10.1154/1.2179804>
- ⁹² R.A. Young, The Rietveld Method, Oxford Univ. Press. Oxford. (1993)
- ⁹³ Quantum Design. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User 's Manual. 122 (2011).
- ⁹⁴ B. D. Josephson, Possible new effects in superconductive tunnelling. Physics Letters Appl. Phys. Lett. 1 (1962) 251, [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(62\)91369-0](https://doi.org/10.1016/0031-9163(62)91369-0)
- ⁹⁵ B. D. Josephson, Supercurrents through barriers, Adv. Phys. 14 (1965) 419, <https://doi.org/10.1080/00018736500101091>
- ⁹⁶ J. S. Hwang, K. J. Lin, C. Tien, Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of heat-pulse calorimeter. Review of Scientific Instruments, 68, p. (1997) 94, <https://doi.org/10.1063/1.1147722>.
- ⁹⁷ P. J. Haines, Thermal methods of analysis: principles, applications and problems, Springer Science & Business Media (2012).
- ⁹⁸ E. Morosan, D. Natelson, A.H. Nevidomskyy, Q. Si, Strongly correlated materials. Adv. Mater. 24 (2012) 4896, <https://doi.org/10.1002/adma.201202018>
- ⁹⁹ V. V. Sokolovskiy, O. N. Miroshkina, V. D. Buchelnikov, Review of modern theoretical approaches for study of magnetocaloric materials. Phys. Met. Metallogr. 123n(2022) 319, <https://doi.org/10.1134/S0031918X22040111>
- ¹⁰⁰ S. Yang, C. Ying, X. Han, S. Ma, K. Yu, K. Liu, Z. Zhang, D. Hou, M. Yuan, X. Luo, C. Chen, Z. Zhong, Tuning the magnetostructural transformation in slightly Ni-substituted MnCoGe ferromagneto. J. Alloys Compd. 773(2019) 1114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.266>
- ¹⁰¹ F. Li, D. Zhao, J. Liu, A. Kamantsev, E. Dilmieva, Y. Koshkid'ko, C. Zhu, L. Ma, C. Zhen, D. Hou, Entropy change of magnetostructural transformation and magnetocaloric properties in a Ni₅₀Mn_{18.5}Ga₂₅Cu_{6.5} Heusler alloy. Mater Res Bull 158 (2023) 112050, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112050>
- ¹⁰² V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~20 to ~290 K. Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3299. <https://doi.org/10.1063/1.119206>
- ¹⁰³ M. Naveed, F. Fei, H. Bu, X. Bo, S. Adil Shah, B. Chen, Y. Zhang, Q. Liu, B. Wei, S. Zhang, J. Guo, C. Xi, A. Rahman, Z. Zhang, M. Zhang, X. Wan, F. Song, Magneto-transport and Shubnikov-de Haas oscillations in the layered ternary telluride topological semimetal candidate Ta₃SiTe₆. Appl. Phys. Lett. 116(2020) 092402, <https://doi.org/10.1063/1.5131618>
- ¹⁰⁴ M. Naveed, F. Fei, H. Bu, X. Bo, S. Adil Shah, B. Chen, Y. Zhang, Q. Liu, B. Wei, S. Zhang, J. Guo, C. Xi, A. Rahman, Z. Zhang, M. Zhang, X. Wan, F. Song, Magneto-transport and Shubnikov-de Haas oscillations in the layered ternary telluride topological semimetal candidate Ta₃SiTe₆. Appl. Phys. Lett. 116 (2020) 092402, <https://doi.org/10.1063/1.5131618>

- ¹⁰⁵ H. Higaki, I. Ishii, D. Hirata, M. Kim, T. Takabatake, T. Suzuki, Elastic, thermal, magnetic and transport properties of kondo compounds CeRhIn and CeRhSn. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 024709, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.75.024709>
- ¹⁰⁶ N. Lossau, H. Kierspel, G. Michels, F. Oster, W. Schlabitz, D. Wohlleben, C. Sauer, A. Mewis, Three magnetic order transitions in mixed valent EuPtP. *Z. Phys. B Condensed Matter* **77**, 393 (1989). <https://doi.org/10.1007/BF01453788>
- ¹⁰⁷ G. Michels, S. Junk, N. Lossau, W. Schlabitz, D. Wohlleben, D. Johrendt, A. Mewis, Ch. Sauer, Th. Woike, Mixed valency and first-order phase transition in EuPdAs. *Z. Phys. B Condensed Matter* (1992). <https://doi.org/10.1007/BF01323547>
- ¹⁰⁸ V. Fritsch, S. Lucas, Z. Huesges, A. Sakai, W. Kittler, C. Taubenheim, S. Woitschach, B. Pedersen, K. Grube, B. Schmidt, P. Gegenwart, O. Stockert, H. Lohneysen, CePdAl- a Kondo lattice with partial frustration. *J. Phys. Conf. Ser.* **807** (2017)032003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/807/3/032003>
- ¹⁰⁹ M. Kasaya, T. Tani, F. Iga, T. Kasuya, Electrical resistivity, hall constant and magnetic susceptibility in the Kondo states Ce(Ni_{1-x}Pd_x)Sn and YbNiSn. *J. Magn. Magn. Mater.* **76–77**(1988) 278,[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(88\)90395-2](https://doi.org/10.1016/0304-8853(88)90395-2)
- ¹¹⁰ M. Kasaya, T. Tani, K. Ohoyama, M. Kohgi, Y. Isikawa, Magnetic properties of the dense Kondo compounds CePdSn and YbNiSn. *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107** (1992) 665, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90974-S](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90974-S)
- ¹¹¹ K. Katoh, E. Honda, T. Matsuo, S. Nakamura, T. Nojima, A. Ochiaic, Unconventional magnetic phase transition in antiferromagnetic heavy-fermion YbIrGe. *Physica B Condens. Matter* **429**(2013) 63, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.08.010>
- ¹¹² S.L. Bud'ko, E. Morosan, P.C. Canfield, Magnetic field induced non-Fermi-liquid behavior in YbAgGe single crystals. *Phys. Rev. B* **69**(2004) 014415, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.014415>
- ¹¹³ R. Müllmann, B.D. Mosel, H. Eckert, R. Pöttgen, R.K. Kremer, ¹⁵¹Eu Mossbauer spectroscopic, electric, and magnetic measurements of EuAgGe and EuAuGe. *Hyperfine Interact.* **108** (1997) 389,<https://doi.org/10.1023/A:1012643720079>
- ¹¹⁴ J. Goraus, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, Electronic and magnetic properties of CeCoGa. *Intermetallics* **32** (2013) 219, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.08.011>
- ¹¹⁵ N.T. Huy, D.E. de Nijs, Y.K. Huang, A. de Visser, Unusual upper critical field of the ferromagnetic superconductor UCoGe. *Phys. Rev. Lett.* **100**(2008) 077002, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.077002>
- ¹¹⁶ F. Hardy, A.D. Huxley, p-Wave superconductivity in the ferromagnetic superconductor URhGe. *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 247006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.247006>
- ¹¹⁷ K. Machida, Nonunitary triplet superconductivity tuned by field-controlled magnetization: URhGe, UCoGe, and UTe₂. *Phys. Rev. B* **104** (2021) 014514, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.014514>

-
- ¹¹⁸ K.A. Gschneidner Jr., L. E. G. H. Lander, G.R. Choppin, Handbook on the physics and chemistry of rare earths—Lanthanides/Actinides: Physics I, Elsevier (1993).
- ¹¹⁹ Z. Hu, S. Bao-Gen, Magnetocaloric effects in RTX intermetallic compound ($R = \text{Gd-Tm}$, $T = \text{Fe-Cu}$ and Pd , $X = \text{Al}$ and Si). Chin. Phys. B 24 (2015)127504. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/12/127504>
- ¹²⁰ L. M. da Silva, A.O. dos Santos, A.A. Coelho, L.P. Cardoso, Magnetic properties and magnetocaloric effect of the HoAgGa compound. Appl. Phys. Lett. 103 (2013)162413. <https://doi.org/10.1063/1.4826440>
- ¹²¹ S. Gupta, K.G. Suresh, Observation of giant magnetocaloric effect in HoCoSi . Mater. Lett. 113(2013)195. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.076>
- ¹²² S. Gupta, K. Suresh, Review on magnetic and related properties of RTX compounds. J. Alloys Compd. 618, 562 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.079>
- ¹²³ A. Szytuła, A. Jezierski, B. Penc, D. Fus, Valence band studies of the RTX ($R=\text{Pr, Nd}$; $T=\text{Cu, Ag, Au}$; $X=\text{Ge, Sn}$) compounds. J. Magn. Magn. Mater. 222 (2000) 47, [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00528-X](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00528-X)
- ¹²⁴ R. L. Souza, J. C. B. Monteiro, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, L. M. da Silva, Large magnetocaloric effect in ErCoSn driven by metamagnetic phase transition and short-range ferromagnetic correlations. J. Magn. Magn. Mater. 492 (2019)165653. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165653>
- ¹²⁵ C. Wang, Y. Guo, T. Wang, Correlation between slanted magnetic structure and electromagnetic responses in the RAlGe ($R = \text{Tb}$ and Er) System. J. Phys. Chem. C 125 (2021)21764. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c07073>
- ¹²⁶ A. Herrero, A. Oleaga, P. Manfrinetti, A. Provinob, A. Salazar, Critical behavior of the ferromagnetic transition in $\text{GdSc}(\text{Si, Ge})$ intermetallic compounds. Intermetallics 101 (2018) 64. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.07.011>
- ¹²⁷ V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, C.B. Zimm, New Er-based materials for active magnetic refrigeration below 20K. Adv. Cryog. Eng. 42 (1996) 451, https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9059-7_60
- ¹²⁸ Ch. Routsis, J.K. Yakinthos, E. Gamari-Seale, Magnetic characteristics of some RNiSn ternary equiatomic alloys. J. Magn. Magn. Mater. 98 (1991) 257, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(91\)90240-b](https://doi.org/10.1016/0304-8853(91)90240-b)
- ¹²⁹ L.R. Sill, C.J. Hitzman, Magnetic properties of some RAuGa intermetallic compounds. J. Appl. Phys. 52 (1981) 2061, <https://doi.org/10.1063/1.329615>
- ¹³⁰ M. Napoletano, F. Canepa, P. Manfrinetti, F. Merlo, Magnetic properties and the magnetocaloric effect in the intermetallic compound GdFeSi . J. Mater. Chem 10 (2000) 1663, <https://doi.org/10.1039/a910204n>
- ¹³¹ X. X. Zhang, F. W. Wang, G. H. Wen, Magnetic entropy change in RCoAl ($R = \text{Gd, Tb, Dy, and Ho}$) compounds: candidate materials for providing magnetic refrigeration in the temperature range 10 K to 100 K. J. Phys. Condens. Matter. 13 (2001) L747, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/31/102>

- ¹³² H. Zhang, Z.Y. Xu, X.Q. Zheng, J. Shen, F.X. Hu, J.R. Sun, B.G. Shen, Magnetocaloric effects in RNiIn (R = Gd-Er) intermetallic compounds. J. Appl. Phys. 109 (2011)123926. <https://doi.org/10.1063/1.3603044>
- ¹³³ S. Couillaud, E. Gaudin, V. Franco, A. Conde, R. Pöttgen, B. Heying, UCh. Rodewald, B. Chevalier, The magnetocaloric properties of GdScSi and GdScGe. Intermetallics 19 (2011)1573. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.06.001>
- ¹³⁴ E. Gaudin, S.F. Matar, R. Pöttgen, M. Eul, B. Chevalier, Drastic change of the ferromagnetic properties of the ternary Germanide GdTiGe through hydrogen insertion. Inorg. Chem. 50 (2011)11046, <https://doi.org/10.1021/ic201579r>
- ¹³⁵ S. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam, Observation of large positive magnetoresistance and its sign reversal in GdRhGe. J. Alloys Compd. 586 (2014)600, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.123>
- ¹³⁶ S. Baran, M. Hofmann, J. Leciejewicz, B. Penc, M. Ślaski, A. Szytuła, A. Zygmunt, Magnetic properties and magnetic structures of RAgSi (R=Gd-Er) compounds. J. Alloys Compd. 222 (2000) 277. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00565-5](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00565-5)
- ¹³⁷ J. Sakurai, K. Inaba, J. Schweizer, Spin-glass states in compounds RMnGa (R; rare earth metals). Solid State Commun. 87 (1993)1073, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90563-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90563-3)
- ¹³⁸ A.E. Dwight, Ternary compound in RE(Au, Ga)₂ and RE(Ag, Ga)₂ alloys, in *The rare earths in modern science and technology*. ed. by G.J. McCarthy, J.J. Rhyne, H.B. Silber (Plenum Press, New York, 1982), pp.359–360. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3406-4>
- ¹³⁹ L.R. Sill, E.D. Esau, Magnetic characteristics of RAgGa compounds. J. Appl. Phys. 55 (1984)1844,<https://doi.org/10.1063/1.333496>
- ¹⁴⁰ A.V. Pavlishchuk, V.V. Pavlishchuk, Principles for creating “molecular refrigerators” derived from Gadolinium (III) coordination compounds: a review. Theor. Exp. Chem. 56, (2020) 1, <https://doi.org/10.1007/s11237-020-09635-5>
- ¹⁴¹ V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez, A. Conde, Magnetocaloric effect: from materials research to refrigeration devices. Prog. Mater. Sci. 93 (2018) 112,<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>
- ¹⁴² J. K. P. França, D. C. dos Reis, H. Fabrelli, E. M. Bittar, A. O. dos Santos & L. M. da Silva. Evidence of re-entrant spin-glass behavior in the GdAgGa compound. Applied Physics A 129 (2023) 437, <https://doi-org/10.1007/s00339-023-06719-6>.
- ¹⁴³ A. E. Dwight, Ternary compound in RE(Au, Ga)₂ and RE(Ag, Ga)₂ alloys, in *The rare earths in modern science and technology*. ed. by G.J. McCarthy, J.J. Rhyne, H. B. Silber (Plenum Press, New York, 1982), pp.359–360. <https://doi-org/10.1007/978-1-4613-3406-4>
- ¹⁴⁴ D. Rossi, D. Macciò, Ternary intermetallic Ternary rare earth (R) alloys occurring in the RAg₂-RGa₂ section. J. Alloys Compd. 281 (1998) 222, [https://doi-org/10.1016/S0925-8388\(98\)00785-3](https://doi-org/10.1016/S0925-8388(98)00785-3)

- ¹⁴⁵ A.E. Miller, F.J. Jelinek, K.A. Gschneidner, B.C. Gerstein, Low temperature magnetic behavior of several oxides of Gadolinium. *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 2647. <https://doi-org.ez14.periodicos.capes.gov.br/10.1063/1.1676474>
- ¹⁴⁶ L. R. Sill, E. D. Esau, Magnetic characteristics of RAgGa compounds, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 1844, <https://doi-org/10.1063/1.333496>
- ¹⁴⁷ W. L. Bragg, E. J. Williams, The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. *Processo. R.Soc. Londres. A* 145 (1934) 699. <https://doi/10.1098/rspa.1934.013>
- ¹⁴⁸ S. Ghara, B. Jeon, K. Yoo, K. Hoon Kim, A. Sundaresan, Reentrant spin-glass state and magnetodielectric effect in the spiral magnet $\text{BiMnFe}_2\text{O}_6$, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 024413, <https://doi/10.1103/PhysRevB.90.024413>
- ¹⁴⁹ PK Gupta, K. Anand, M. Alam, S. Ghosh, S. Kumari, A. Pal, M. Singh, KK Shukla, P. Tsung-Wen Yen, S. Huang, AK Ghosh, S. Chatterjee, Reentrant double glassy states and simultaneous presence of short- and long-range ordering in metamagnetic Co-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ multiferroic. *Solid State Sci.* 131(2022)106930. <https://doi/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106930>
- ¹⁵⁰ S. Mohammad-Yasin, V. Srinivas, S. Kasiviswanathan, M. Vagadia, AK Nigam, Evidence for reentrant spin glass behavior in transition metal substituted Co-Ga alloys near critical concentration, *J. Magn. Magn. Mater.* 451 (2018) 327, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.061>
- ¹⁵¹ M. Bouvier, P. Lethuillier, D. Schmitt, Specific heat in some gadolinium compounds. I. *Experimental Phys. Rev. B* 43 (1991)13137, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.13137>
- ¹⁵² T. Sato, T. Ando, T. Ogawa, Spin freezing and the ferromagnetic and re-entrant spin-glass phases in a re-entrant ferromagnet. *Phys. Rev. B* 64, 184432 (2001). <https://doi.org/10.1103/physrevb.64.184432>
- ¹⁵³ R. Kumar, J. Sharma, K.K. Iyer, E.V. Sampathkumaran, Re-entrant spin-glass and transport behavior of Gd_4PtAl , a compound with three sites for Gd. *J. Magn. Magn. Mater.* 490 (2019) 165515, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165515>
- ¹⁵⁴ D. Li, Y. Homma, F. Honda, T. Yamamura, Low temperature spin-glass behavior in nonmagnetic atom disorder compound Pr_2CuIn_3 . *Phys. Procedia* 75 (2015) 703, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.12.091>
- ¹⁵⁵ C. Tien, C.H. Feng, C.S. Wur, J.J. Lu, Ce_2CuGe_3 : a nonmagnetic atom-disorder spin glass. *Phys. Rev. B* 61(2000)12151, <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.12151>
- ¹⁵⁶ D.X. Li, T. Yamamura, K. Yubuta, S. Nimori, Y. Haga, T. Shikama, Evidence for spin-glass state in nonmagnetic atom disorder compound Pr_2AgIn_3 . *J. Phys. Conf. Ser.* 320 (2011) 012041, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/320/1/012041>
- ¹⁵⁷ V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 565, [doi:10.1063/1.370767](https://doi.org/10.1063/1.370767)

- ¹⁵⁸ L. Li, D. Huo, Q. Zhenghong, K. Nishimura, Study of the critical behaviour and magnetocaloric effect in DyFeAl. *Intermetallics* **46** (2014) 231, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.11.019>
- ¹⁵⁹ D.X. Li, S. Nimori, T. Shikama, Magnetic ordering and magnetocaloric effect in PrPdIn and NdPdIn. *J. Phys. Conf. Ser.* **400** (2012)032045, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/400/3/032045>
- ¹⁶⁰ S. Gupta, K.G. Suresh, A.V. Lukoyanov, Effect of complex magnetic structure on the magnetocaloric and magneto-transport properties in GdCuSi. *J. Mater. Sci.* **17**, 5723 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9116-8>
- ¹⁶¹ S. Gupta, K. G. Suresh, A. K. Nigam, Y. Mudryk, D. Paudyal, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., The nature of the first order isostructural transition in GdRhSn. *J. Alloys Compd.* **613**(2014) 280, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.027>
- ¹⁶² F. Canepa, M. Napoletano, A. Palenzona, F. Merlo, S. Cirafici, Magnetocaloric properties of GdNiGa and GdNiIn intermetallic compounds. *J. Phys. D Appl. Phys.* **32** (1999) 2721, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/21/303>
- ¹⁶³ J. Huo, Y. Du, G. Cheng, X. Wu, L. Ma, J. Wang, Z. X. G. Rao, Magnetic properties and large magnetocaloric effects of GdPd intermetallic compound. *J. Rare Earths* **36** (2018) 1044, <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.03.016>
- ¹⁶⁴ S. Mahana, U. Manju, D. Topwal, GdCrO₃: a potential candidate for low temperature magnetic refrigeration. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** (2018) 305002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aacc98>
- ¹⁶⁵ S. Mahana, U. Manju, D. Topwal, Giant magnetocaloric effect in GdAlO₃ and a comparative study with GdMnO₃. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** (2017) 035002, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/3/035002>
- ¹⁶⁶ D. Rossi, R. Marazza, D. Mazzone, R. Ferro. Lattice parameters of RMn₂Si₂ and RMn₂Ge₂ compounds, *J. Less-Common Met.* **59** (1978) 79, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90113-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90113-3).
- ¹⁶⁷ R. Marazza, R. Ferro, G. Ramba, G. Zanicchi. Some phases in ternary alloys of thorium and uranium with the A₁₄Ba-ThCu₂Si₂, -type structure. *J. Less-Common Met.* **53** (1977) 193, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90103-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90103-5).
- ¹⁶⁸ S. Pandey, V. Siruguri, R. Rawat, Sign reversal of magnetoresistance in TbMn₂Si₂, *AIP Conf. Proc.* **1832** (2017) 130037 <https://doi.org/10.1063/1.4980757>
- ¹⁶⁹ A. Szytula, J. Leciejewicz, in: K.A. Gschneider Jr., L. Erwin (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 12, Elsevier, Amsterdam (1989).
- ¹⁷⁰ A. Szytula, in: K.H.J. Buschow (Ed.), *Handbook on Magnetic Materials*, vol. 6, Elsevier, Amsterdam, (1991).

¹⁷¹G. Li, Jianli Wang, Z. Cheng, Q. Yon Ren, C. Fang. Large entropy change accompanying two successive magnetic phase transitions in TbMn₂Si₂ for magnetic refrigeration. *Appl. Phys. Lett.*, 106 (2015) 182405-1-182405-5. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4919895>

¹⁷² T. Samanta; I. Das; S. Banerjee. Giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic ErRu₂Si₂ compound, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 152506 <https://doi.org/10.1063/1.2798594>

¹⁷³ E. G. Gerasimov, P. B. Terentev, A. F. Gubkin, H.E. Fischer, D. I. Gorbunov, N.V. Mushnikov, Easy-plane magnetic anisotropy in layered GdMn₂Si₂ compound with easy-axis magnetocrystalline anisotropy, *J. Alloys Compd.* 8 (2020) 152902, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152902>.

¹⁷⁴ E. Duman , M. Acet , I. Dincer , A. Elmali , Y. Elerman, Competing magnetic interactions in rare-earth manganese silicides and germanides. *J. Magn. Magn. Mater.* 309 (2007) 40, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.010>

¹⁷⁵ E.G. Gerasimov, N.V. Mushnikov, P.B. Terentev, A. N. Pirogov. Magnetic structure of La_{1-x}Tb_xMn₂Si₂ compounds. *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 397, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.050>

¹⁷⁶ G. Venturini, R. Welter, E. Ressouche, B. Malaman. Neutron diffraction study of Nd_{0.35}La_{0.65}Mn₂Si₂" A SmMn₂Ge₂-like magnetic behaviour compound. *J. Magn. Magn. Mater.* 150 (1995) 197, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00120-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00120-4)

¹⁷⁷ I. S. Dubenko, I. Yu. Gaidukova and S. A. Granovsky, K. Inoue, A. S. Markosyan, S. Roy, N. Alia, Magnetic phase transitions in (Tb,Y)Mn₂M₂ (M=Ge and Si) systems *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 8185 <https://doi.org/10.1063/1.1541652>

¹⁷⁸ D. C. dos Reis, J. K. P. França, R. Andrade-Araujo, A. O. dos Santos, A. A. Coelho, L. P. Cardoso, L. M. da Silva, The Wide Operating Temperature Range in the Magnetocaloric Composite Formed by RMn₂Si₂ (R=Tm, Tb, and Dy) and HoCoSi Compounds, *J. Supercond. Nov. Magn.* 33 (2020) 3773, <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05644-6>

¹⁷⁹ M. F. Md Din ,J. L. Wang ,Z. X. Cheng ,S. X. Dou,S. J. Kennedy, M. Avdeev, S. J. Campbell, Tuneable Magnetic Phase Transitions in Layered CeMn₂Ge_{2-x}Si_x Compounds. *Sci Rep* 5 (2015)11288, <https://doi.org/10.1038/srep11288>

¹⁸⁰ M. Hofmann, S. J. Campbell, K. Knorr, S. Hull, and V. Ksenofontov. Pressure-induced magnetic transitions in LaMn₂Si₂. *J. Appl. Phys.*, 91(10) 8126. <https://doi.org/10.1063/1.1456433>

¹⁸¹ M. F. Md Din, J. L. Wang, S. J. Campbell, A. J. Studer, M. Avdeev, S. J. Kennedy, Q. F. Gu, R. Zeng, S. X. Dou. Magnetic phase transitions and entropy change in layered NdMn_{1.7}Cr_{0.3}Si₂. *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 042401, <https://doi.org/10.1063/1.4863230>.

¹⁸² P. Kumar, K. G. Suresh, A. K. Nigam, A. Magnus, A. A. Coelho, S. Gama, Pressure-induced changes in the magnetic and magnetocaloric properties of RMn₂Ge₂ (R = Sm, Gd). *Phys. Rev. B* 77 (2008) 224427, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.224427>

¹⁸³ Dm. M. Korotin, E.V. Rosenfeld, N.V. Mushnikov, E. G. Gerasimov, I. S. Zhidkov, A. I. Kukharensko, L. D. Finkelstein, S. O. Cholakh, E. Z. Kurmaev, Electronic structure of

- RMn₂Si₂ (R = Y, La) intermetallics: DFT and XPS studies. J. Alloys Compd. 695 (2017)1663, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.314>
- ¹⁸⁴ Dm. M. Korotin, L. D. Finkelstein, S. V. Streltsov, E. G. Gerasimov, E. Z. Kurmaev, N. V. Mushnikov, Origin of magnetic phase transition in RMn₂Si₂ (R = rare-earth ion or Y) intermetallics. Comput. Mater. Sci. 184 (2020) 109901, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109901>
- ¹⁸⁵ T. Shigeoka, N. Iwata, H. Fujii, T. Okamoto. Magnetic characteristics of TbMn₂Si₂, J. Magn. Magn. Mater. 54–57(1986) 1343, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(86\)90848-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(86)90848-6).
- ¹⁸⁶ S. Okada, K. Iizumi, T. Shishido, K. Kudou. Crystal growth, microhardness and oxidation behavior of RMn₂Si₂ compounds (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd), J. Alloys Compd. 383 (2004) 254, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.038>
- ¹⁸⁷ M. Kolenda, J. Leciejewicz, A. Szytula, N. Sttisser, Z. Tomkowicz, Magnetic transition in TbMn₂Si₂, J. Alloys Compd. 241 (1996) 3, [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02333-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02333-X)
- ¹⁸⁸ H. Y. Hao, W. Q. Wang, W. D. Hutchison, J. Y. Li, C. W. Wang, Q. F. Gu, S. J. Campbell, Z. X. Cheng, J. L. Wan. Enhanced magnetocaloric effect accompanying successive magnetic transitions in TbMn₂Si_{2-x}Ge_x, J. Magn. Magn. Mater. 590 (2024)171654, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171654>
- ¹⁸⁹ S. Pandey, V. Siruguri, R. Rawat. Neutron diffraction study of Tb_{0.5}Ho_{0.5}Mn₂Si₂, J. Magn. Magn. Mater. 448 (2018) 310, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.082>
- ¹⁹⁰ G. Li; J. Wan; Z. Cheng; Q. Ren, C. Fang; S. Dou, Large entropy change accompanying two successive magnetic phase transitions in TbMn₂Si₂ for magnetic refrigeration. Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 182405, <https://doi.org/10.1063/1.4919895>
- ¹⁹¹ M. Kaya, M. Rezaeivala, E. Yüz, S. Akturk, I. Dincer, Y. Elerman. Effects of size reduction on the magnetic and magnetocaloric properties of NdMn₂Ge₂ nanoparticles prepared by high-energy ball milling. Phys. Status Solidi B 252 (2015) 192, <https://doi.org/10.1002/pssb.201451127>
- ¹⁹² A. L. Pires, J. H. Belo, J. Turcaud, G. N. P. Oliveira, J. P. Araújo, A. Berenov, L. F. Cohen, A. M. L. Lopes, A. M. Pereira, Influence of short time milling in R₅(Si, Ge)₄, R = Gd and Tb, magnetocaloric materials, Mater. Des. 85 (2015) 32, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.099>
- ¹⁹³ D. M. Rajkumar, M. Manivel Raja, R. Gopalan, V. Chandrasekaran, Magnetocaloric effect in high-energy ball-milled Gd₅Si₂Ge₂ and Gd₅Si₂Ge₂/Fe nanopowders, J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) 1479, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.12.005>
- ¹⁹⁴ M. H. Phan, M. B. Morales, C. N. Chinnasamy, B. Latha, V. G. Harris, H. Srikanth, Magnetocaloric effect in *bulk* and nanostructured Gd₃Fe₅O₁₂ materials, J. Phys. D. Appl. Phys. 42 (2009) 115007, <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/11/115007>

-
- ¹⁹⁵ R W. Hill. The specific heats of Tb_2O_3 and Tb_4O_7 between 0.5 and 2 K. J. Phys. C: Solid State Phys. 19, 673 (1986), <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/5/007>
- ¹⁹⁶ P. Schobinger-Papamantello, S. T. Janssen, D. B. DE Mooij, K. H. J. Buschow. Symmetry reduction and magnetic ordering in the defect α -GdSi_x-type compound $TbSi_x$, $1.75 < x < 1.85$. J. Less-Common Met. 162, 197 (1990), [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90337-j](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(90)90337-j)
- ¹⁹⁷ R. Nirmala , A. V. Morozkin , M. Hofmann , V. Sankaranarayanan , K. Sethupathi, Y. Yamamoto, H. Hori. Magnetic structure of $Tb_2Mn_3Si_5$. J. Alloys Compd. 335, 43 (2002), [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01824-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01824-2).
- ¹⁹⁸ M. Shatruck, ThCr₂Si₂ structure type: The “perovskite” of Intermetallics, J. Solid State Chem. 272 (2019) 198, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.012>.
- ¹⁹⁹ M. Faraji, Y. Yamini, N. Salehi, Characterization of magnetic nanomaterials, Magnetic Nanomaterials in Analytical Chemistry (2021) 39, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822131-0.00014-5>
- ²⁰⁰ F. Hamadi , M. Fellah, N. Hezil, D. Bouras, S. Eddine Laouini, A. montagne, Hamiden Abd El-Wahed Khalifa, A. Obrosof, G. A. El-Hiti j, K. Kumar Yadav. Effect of milling time on structural, physical and tribological behavior of a newly developed Ti-Nb-Zr alloy for biomedical applications. Adv. Powder Technol. 35 (2024) 104306, <https://doi.org/10.1016/j.appt.2023.104306>.
- ²⁰¹ L. Dekhil, N. Hanneche, M. Fellah, M. Bououdina, A. M. Mercier, Structural analysis and densification study of the mechanically alloyed Cr₅₀Ni₅₀ powders Int. J. Adv. Manuf. Technol. 108 (2020) 2515, <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05504-6>
- ²⁰² I. Uzun. Methods of determining the degree of crystallinity of polymers with X-ray diffraction: A review. J Polym Res 30, (2023) 394, <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03744-0>.
- ²⁰³ X. X. Wang, W. Q. Wang, W. D. Hutchison, F. Su, Y. F. Xue, C.W. Wang, W. Sun, J. M. Cadogan, S. J. Campbell, Z. X. Cheng, J. L. Wang. Plateau-like magnetocaloric effect in layered intermetallic compounds activated by tripled magnetic cell. Mater. Today Phys. 21 (2021)100501, <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100501>
- ²⁰⁴ S. N. Jammalamadaka, S. D. Das, B. A. Chalke, E.V. Sampathkumaran. Magnetic behavior of nanocrystalline LaMn₂Ge₂ J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) L129, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.05.021>
- ²⁰⁵ E. Yüzüak, G. Durak, I. Dincer, and Y. Elerman. The magnetic and magnetocaloric properties of nanostructured CoMnGe_{0.95}Ga_{0.05}. J. Alloys Compd. 541(2012) 256,<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.077>
- ²⁰⁶ P. Alvarez , P. Gorriall, V. Franco , J. Sanchez Marcos, M. J. Perez, J. L. Sanchez Llamazares, I. Puente Orench, J. A. Blanco. Nanocrystalline Nd₂Fe₁₇ synthesized by high-

energy ball milling: crystal structure, microstructure and magnetic Properties. *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 216005, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/21/216005>

²⁰⁷ T.D. Shen, R. B. Schwarz, J. D. Thompson, Soft magnetism in mechanically alloyed nanocrystalline materials. *Phys. Rev. B* 72 (2005) 014431 <https://doi.org/10.1103/physrevb.72.014431>

²⁰⁸ R. Daly, N. Khitouni, M. L. Escoda, Microstructure, Magnetic and Mössbauer Studies of Mechanically Alloyed FeCoNi Nanocrystalline Powders. *Arab. J. Sci. Eng.* 46 (2021)5633. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-05166-2>

²¹⁰ M. Jurczyk, Nanocomposite Nd–Fe–B type magnets, *J. Alloys Compd.* 299 (2000) 283, [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00751-3](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00751-3).

²¹¹ J. N. P. K. Chintala, M. C. Varma, G. S. V. R. K. Choudary, K. H. Rao, Control of Coercivity and Magnetic Anisotropy Through Cobalt Substitution in Ni-Zn Ferrite. *J. Supercond. Nov. Magn.* 34 (2021) 2357, <https://doi.org/10.1007/s10948-021-05965-0>

²¹² B. D. Cullity e C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials* (Wiley, New Jersey, 2009)

²¹³ F. Huang, X. Xu, X. Lu, M. Zhou, J. Zhu. The exchange bias behavior of BiFeO₃ nanoparticles with natural core-shell structure, *Sci Rep* 8 (2018) 2311, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19676-5>

²¹⁴ T. Zhang, M. Dressel, Grain-size effects on the charge ordering and exchange bias Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃: The role of spin configuration. *Phys. Rev. B* 80 (2009)014435, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.014435>

²¹⁵ J. Liu, X. You, B. Huang, I. Batashev, M. Maschek, Y. Gong, X. Miao, F. Xu, Reversible low-field magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-based Heusler alloys, *Phys. Rev. Materials* 3 (2019) 084409, <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.084409>

²¹⁶ F. J. Romero, José-María Martín-Olalla, J. S. Blázquez, M. C. Gallardo, D. Soto-Parra, E. Vives, A. Planes, Thermo-magnetic characterization of phase transitions in a Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloy, *J. Alloys Compd.* 887 (2021) 161395, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161395>

²¹⁷ B. Lu, J. Liu, Elastocaloric effect and superelastic stability in Ni–Mn–In–Co polycrystalline Heusler alloys: hysteresis and strain-rate effects. *Sci Rep* 7(2017)2084. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02300-3>

²¹⁸ L. Mañosa, D. González-Alonso, A. Planes, E. Bonnot, M. Barrio, J. Tamarit, M. Acet, Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy, *Nature Materials*, 9 (2010) 478, <https://doi.org/10.1038/nmat2731>

-
- ²¹⁹ A. Aryal, A. Quetz, S. Pandey, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, Effect of Bi substitution on the magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Bi}_x$ Heusler alloys, 47 (2011) 367, <https://doi.org/10.1063/1.5004694>
- ²²¹ I. D. Rodionov, Yu. S. Koshkid'ko, J. Cwik, A. Quetz, S. Pandey, A. Aryal, I. S. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, I. S. Titov, M. Blinov, M. V. Prudnikova, V. N. Prudnikov, E. Lähderanta & A. B. Granovskii, Magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloy in low and high magnetic fields, *Jetp Lett.* 101(2015)385, <https://doi.org/10.1134/S0021364015060107>
- ²²² B. R. Dahal, C. Huber, W. Zhang, S. Valloppilly, Y. Huh, P. Kharel, D. Sellmyer, Structural, Magnetic, and Magnetocaloric Properties of $(\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})\text{YFe}_{17}$, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 52(2019) 425305.
- ²²³ C. Salazar Mejía, A. K Nayak, J. A. Schiemer, C. Felser, M. Nicklas M. A. Carpenter, Strain behavior and lattice dynamics in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, *J. Phys. Condens. Matter* 27 (2015) 415402, doi:10.1016/10.1088/0953-8984/27/41/415402
- ²²⁴ A. Quetz, Y. S. Koshkid'ko, I. Titov, I. Rodionov, S. Pandey, A. Aryal, N. Ali, Giant reversible inverse magnetocaloric effects in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloys, *J. Alloys Compd.* 683 (2016) 139, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.106>
- ²²⁵ J. Belo, A. Pires, J P. Araújo, A. M. Pereira, Magnetocaloric materials: From micro- to nanoscale, *J. Mater. Res. Technol.* 34 (2019) 134, <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.352>
- ²²⁶ J. Dubowik, Y. Kudryavtsev, Y. P. Lee, N. N. Lee, B. S. Hong, Influence of structural order on magnetic properties of Ni_2MnIn Heusler alloy films, *Molecular Physics Reports.* 40 (2004) 55.
- ²²⁷ M. Kurfi, B. Schultz, R. Anton R, G. Meier, L. Sawilski, J. Kotzler, Structural and magnetic properties of Ni_2MnIn Heusler alloy films. *J. Magn. Magn. Mater.* 591(2005) 290, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.272>
- ²²⁸ B. Bohse, A. Zolotaryov, W. Kreuzpaintner, D. Lott, A. Kornowski, A. Stemmann, Ch. Heyn, W. Hansen, Suppression of interfacial intermixing between MBE-grown Heusler alloy Ni_2MnIn and (0 0 1) InAs or InAs-HEMT structures *J. Cryst. Growth* 323 (2011) 368, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.11.031>
- ²²⁹ R. Niemann, L. Schultz, S. Fahler, Growth of sputter-deposited metamagnetic epitaxial Ni-Co-Mn-In films *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 093909, <https://doi.org/10.1063/1.4712310>
- ²³⁰ R. Niemann, O. Heczko, L. Schultz, S. Fahler, Metamagnetic transitions and magnetocaloric effect in epitaxial Ni-Co-Mn-In films, *Appl. Phys. Lett.* (2010) 97 222507 <https://doi.org/10.1063/1.3517443>
- ²³¹ C. Jing, L. Yu, D. Zheng, P. Liao, Y. Cao, J. liang, Z. Li, B. Kang, J. Zhang, Structure and magnetic properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ thin film, *Prog. Mater. Sci.* 25 (2015) 117, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.03.004>

-
- ²³² M. Ghahremani, A. Aslani, M. Hosseinnia, L. H. Bennett, E. Della Torres, Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in bulk and nanostructured Ni-Mn-In heusler alloy, *AIP Adv.* 8 (2018) 056426, <https://doi.org/10.1063/1.5007223>
- ²³³ S. P. Gubin, Yu A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yurkov, Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties, *Russian Chemical Reviews* 74 (2005) 489, <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>
- ²³⁴ A. Aslani, M. Ghahremani, M. Zhang, L. Bennett, E. Della Torre, Enhanced magnetic properties of yttrium-iron nanoparticle, *AIP Adv.* 7 (2017) 056423, <https://doi.org/10.1063/1.4975695>,
- ²³⁵ A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov, R. C. Willson, T. R. Lee, Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci.* 14 (2013)15977, <https://doi.org/10.3390/ijms140815977>
- ²³⁶ H. Yan, X. Huang, C. Esling, Recent Progress in Crystallographic Characterization, Magnetoresponse and Elastocaloric Effects of Ni-Mn-In-Based Heusler Alloys—A Review, *Front. Mater.* 9 (2022) 812984, <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.812984>
- ²³⁷ B. Ravel, M. P. Raphael, V. G. Harris, Q. Huang, EXAFS and Neutron Diffraction Study of the Heusler alloy Co_2MnSi , *Phys. Rev. B* 65 (2002) 184431, [doi:10.1103/physrevb.65.184431](https://doi.org/10.1103/physrevb.65.184431)
- ²³⁸ V. G. Harris, Y. Chen, Equilibrium Chemical Disorder at the Surface of a Single-Crystal C1b NiMnSb Half-Heusler Alloy: Implications for Spintronics. *IEEE Magn. Lett.* 6 (2015) 1, [doi:10.1109/lmag.2015.2476778](https://doi.org/10.1109/lmag.2015.2476778)
- ²³⁹ T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Ferromagnetism in the Austenitic and Martensitic States of Ni–Mn–In alloys, *Phys. Rev. B* 73, 174413 (2006), [doi:10.1103/PhysRevB.73.174413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.174413)
- ²⁴⁰ A. Kazakov, V. Prudnikov, A. Granovsky, A. Zhukov, J. Gonzalez, I. Dubenko, A. Pathak, S. Stadler, N. Ali, Direct measurements of field-induced adiabatic temperature changes near compound phase transitions in Ni–Mn–In based heusler alloys. *Applied Physics Letters* 98, 131911(2011).
- ²⁴¹ A. K. Pathak, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, Large magnetic entropy change in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ heusler alloys, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 262504, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2752720>
- ²⁴² T. Ali, L. Gigli, A. Ali, M. N. Khan, Structural transformation and inverse magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{In}_{17}$, *J. Magn. Magn. Mater.* 473 (2019) 370, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.036>
- ²⁴³ Y Yang, Z. B. Li, C. F. Sánchez-Valdés, J. L. S. Llamazares, B. Yang, Y. D. Zhang, C. Esling, X. Zhao; L. Zuo, Phase transformation and magnetocaloric effect of Co-doped Mn–

Ni–In melt-spun ribbons, J. Appl. Phys. 128 (2020) 055110
<https://doi.org/10.1063/5.0014883>

²⁴⁴ M. M. Cicek, , M. Saritas, O. Yildirim, B. Emre, Effect of the low constituent boron on martensitic transformation, magnetic, and magnetocaloric properties of Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ Heusler alloys, J. Alloys Compd. 10 (2020) 155493. doi:10.1016/j.jallcom.2020.155493

²⁴⁵ Y. H. Qu, D.Y. Cong, X. M. Sun, Z. H. Nie, W. Y. Gui, R.G. Li, Y. Ren, Y. D. Wang, Giant and reversible room-temperature magnetocaloric effect in Ti-doped Ni-Co-Mn-Sn magnetic shape memory alloys, Acta Mater. 134 (2017) 236, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.010>

²⁴⁶ I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. Phys. Rev. B Condens. Matter. (2002) 1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.174429>

²⁴⁷ N. M. Bruno, Y. J. Huang, C. L. Dennis, J. G. Li, R. D. Shull, J. H. Ross, Y. I. Chumlyakov, I. Karaman, Effect of grain constraint on the field requirements for magnetocaloric effect in Ni₄₅Co₅Mn₄₀Sn₁₀ melt-spun ribbons, J. Appl. Phys. 120 (2016) 075101, <https://doi.org/10.1063/1.4960353>

²⁴⁸ M. M. Cicek, S. Saritas, O. Yildirim, B. Emre, Effect of the low constituent boron on martensitic transformation, magnetic, and magnetocaloric properties of Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ Heusler alloys, J. Alloys Compd. (2020) 155493, doi:10.1016/j.jallcom.2020.155493

²⁴⁹ Z. Li, Z. Li, Y. Lu, X. Lu, L. Zuo, Enhanced elastocaloric effect and refrigeration properties in a Si-doped Ni-Mn-In shape memory alloy, Journal of Materials Science & Technology 117 (2022) 167, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.11.051>

²⁵⁰ B. L. Ahuja, A. Dashora, N. L. Heda, K. R. Priolkar, L. Vadkhiya, M. Itou, N. Lobo, Y. Sakurai, A. Chakrabarti, S. Singh, S. R. Barman, Temperature dependent spin momentum densities in Ni–Mn–In alloys, J. Phys. Condens. Matter. 22 (2010) 446001, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/44/446001>.

²⁵¹ J. Liu, Z. Liao, F. Xu, W. Tan, Effect of atomic order on the phase transitions of melt-spun Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ ribbons, Phys. Status Solidi B 252 (2015) 1350, <https://doi.org/10.1002/pssb.201451702>

²⁵² J.V. Kunzler, T.A. Grandi, W.H. Schreiner, P. Pureur, D.E. Brandao, Electrical resistivity measurements on the Cu₂MnAl Heusler alloy, J. Phys. Chem. Solid. 40 (1979) 427, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(79\)90057-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(79)90057-X)

²⁵³ M. Blizzard, P. Boolchand, G. Langouche, Preparation, characterization, mechanical and heat treatment effects on the Heusler alloy Pd₂MnSb, J. Appl. Phys. 50 (1979) 2075, <https://doi.org/10.1063/1.327114>

²⁵⁴ J. Schaf, K. Le Dang, P. Veillet, I.A. Campbell, Extended and local effects of cold work in Heusler alloys, J. Phys. F Met. Phys. 13 (1983) 1311, <https://doi.org/10.1088/0305-4608/13/6/028>