

# Da síntese e do efeito magnetocalórico de compostos derivados do $\text{Fe}_2\text{P}$ , $\text{Mn}_2\text{Sb}$ e $\text{MnAs}$

*Luana Caron*

**Orientador: Prof. Dr Sergio Gama**  
*Universidade Estadual de Campinas*

**Co-Orientador: Prof. Dr. Ekkes Brück**  
*Delft University of Technology*

*Este exemplar corresponde ao original da tese de Luana Caron e da tese de doutorado defendida por Luana Caron e aprovada pelo conselho de professores.*

*31/03/2008*



Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Março de 2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

C222d

Caron, Luana

Da síntese e do efeito magnetocalórico de compostos derivados do Fe<sub>2</sub>P, Mn<sub>2</sub>Sb e MnAs / Luana Caron. – Campinas, SP : [s.n.], 2008.

Orientadores: Sergio Gama e Ekkes Brück.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Efeito magnetocalórico. 2. Materiais baseados em metais de transição. 3. Refrigeração magnética. I. Gama, Sergio. II. Brück, Ekkes. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. IV. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** On the synthesis and magnetocaloric effect of Fe<sub>2</sub>P, Mn<sub>2</sub>Sb and MnAs based compounds
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Magnetocaloric effect
  2. Transition-metal compounds
  3. Magnetic refrigeration
- **Área de concentração:** Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas
- **Titulação:** Doutora em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Sergio Gama  
Prof. Renato de Figueiredo Jardim  
Prof<sup>a</sup> Maria Luisa Sartorelli  
Prof. Oscar Ferreira de Lima  
Prof. Mário Antonio Bica de Moraes
- **Data da defesa:** 26.03.2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LUANA CARON - RA 002003**,  
APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 26/03/2008.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Sergio Gama – DFA/IFGW/UNICAMP  
(Orientador da Candidata)

---

Prof.ª. Dr.ª. Maria Luisa Sartorelli – DF/UFSC

---

Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim – IF/USP/SP

---

Prof. Dr. Mário Antônio Bica de Moraes – DFA/IFGW/UNICAMP

---

Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima – DFMC/IFGW/UNICAMP



***Dedico este trabalho aos meus pais,  
aos meus avós  
e a força de todos os que vieram antes  
“per fare l’America”***



***Dare to be naive.***  
R. Buckminster Fuller



## Resumo

Nesta tese de doutoramento são apresentados os resultados do estudo das propriedades magnéticas, magnetocalóricas e estruturais de algumas séries de compostos que são de interesse para aplicação em refrigeração magnética baseada no efeito magnetocalórico.

Os métodos de preparação da série  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  são estudados de forma a otimizar o tempo de preparação e as propriedades magnetocalóricas. Uma nova série de compostos baseada na anterior, a  $\text{MnFeGe}_{1-x}\text{Si}_x$  foi descoberta, apresentando transições de fase magnética de segunda ordem e uma variação linear dos parâmetros de rede em função da concentração de Si no intervalo  $0 \leq x \leq 0,7$ . Também foi descoberto, associado à uma transição magnética de segunda ordem, o efeito magnetocalórico no composto  $\text{MnFeSn}$  cujo  $T_C$  situa-se em torno da temperatura ambiente.

Foi feito o estudo do efeito magnetocalórico dos compostos baseados no  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  com o Mn parcialmente substituído por Cr, V, Co e Cu e o Sb substituído por Ge. Nestes compostos uma transição do tipo Exchange Inversion é induzida pelas substituições, transformando o estado ferrimagnético em antiferromagnético em baixa temperatura, dando origem ao chamado efeito magnetocalórico inverso. Ainda foi desenvolvido um modelo fenomenológico para descrever tal transição e o efeito magnetocalórico associado.

Por fim é reportado o efeito magnetocalórico colossal nos compostos  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ , devido ao qual os métodos de medida magnéticos do efeito magnetocalórico são revistos. A partir dos resultados em diferentes procedimentos de medida, é proposta uma forma de medir o efeito em materiais altamente histeréticos que não leva a resultados espúrios.



## Abstract

On this PhD thesis some results on the magnetic, magnetocaloric and structural properties of some series of compounds suitable for applications on magnetocaloric effect-based refrigeration are presented.

The  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$  series preparation methods are studied in order to optimize their magnetocaloric properties as well as to shorten its preparation time. A new series of compounds based on the previous one was studied, the  $\text{MnFeGe}_{1-x}\text{Si}_x$ . These compounds present a second-order magnetic phase transition and a linear change in lattice parameters with Si content on the  $0 \leq x \leq 0.7$  range. Also associated with a second-order phase transition, the magnetocaloric effect on  $\text{FeMnSn}$  was discovered around room-temperature.

A careful study of  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ -based compounds with Mn partially substituted by Cr, V, Co and Cu and Sb by Ge was performed. On these compounds an Exchange Inversion transition is induced by substitutions taking the material from the ferrimagnetic to the antiferromagnetic state with decreasing temperature, giving rise to the so-called inverse magnetocaloric effect. A phenomenological theoretical model was also developed to describe such transitions and their associated magnetocaloric effect.

Finally we report on the colossal magnetocaloric effect on Cu-substituted MnAs compounds. Due to this compound's unusual behavior, the magnetic measurements of the magnetocaloric effect are reviewed. Based on the results of different measurement procedures a new method of measurement for highly hysteretic compounds is proposed which leads to non spurious results.



# Índice

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introdução</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>Motivação do trabalho</b> .....                                     | <b>1</b>  |
| <b>Estrutura deste manuscrito</b> .....                                | <b>3</b>  |
| <b>Capítulo 1 – Teoria</b> .....                                       | <b>5</b>  |
| <b>1.1 O Efeito Magnetocalórico</b> .....                              | <b>5</b>  |
| <b>1.2 Descrição Termodinâmica</b> .....                               | <b>6</b>  |
| <b>1.3 Modelos Teóricos</b> .....                                      | <b>12</b> |
| 1.3.1 Modelos Microscópicos .....                                      | 12        |
| 1.3.2 Modelos Semi-Clássicos .....                                     | 14        |
| <b>1.4 Transições de Fase Magnéticas e Classificações do EMC</b> ..... | <b>16</b> |
| <b>1.5 Refrigeração Magnética</b> .....                                | <b>17</b> |
| <b>Capítulo 2 - Técnicas experimentais</b> .....                       | <b>21</b> |
| <b>2.1 Técnicas de preparação de amostras</b> .....                    | <b>21</b> |
| 2.1.1 Fusão em forno a arco voltaico.....                              | 21        |
| 2.1.2 Preparo por moagem .....   | 22        |
| 2.1.3 Tratamentos térmicos.....  | 22        |
| <b>2.2 Medidas de Caracterização</b> .....                             | <b>23</b> |
| 2.2.1 Magnéticas .....   | 23        |
| 2.2.2 Análise metalográfica e Microscopia eletrônica.....              | 23        |
| 2.2.3 Difração de Raios-X .....  | 24        |
| <b>Capítulo 3 – <math>FeMnP_{1-x}As_x</math></b> .....                 | <b>25</b> |
| <b>3.1 Motivação</b> .....   | <b>25</b> |
| <b>3.2 Características magnéticas e estruturais</b> .....              | <b>25</b> |
| <b>3.3 Propriedades magnetocalóricas</b> .....                         | <b>27</b> |
| <b>3.4 Métodos de preparação</b> .....                                 | <b>29</b> |
| 3.4.1 Preparo em cadinho de Nb.....                                    | 29        |
| 3.4.2 Preparo sob pressão .....  | 31        |
| 3.4.3 Preparo por moagem de alta energia .....                         | 32        |
| <b>Capítulo 4 - Série <math>FeMnGe_{1-x}Si_x</math></b> .....          | <b>42</b> |
| <b>4.1 Motivação</b> .....   | <b>42</b> |
| <b>4.2 Experimental</b> .....  | <b>42</b> |
| <b>4.3 Resultados</b> .....  | <b>43</b> |
| 4.3.1 Propriedades Magnéticas.....                                     | 43        |
| 4.3.2 Propriedades Estruturais .....                                   | 46        |
| <b>4.4 FeMnSn</b> .....  | <b>48</b> |
| 4.4.1 Técnicas Experimentais e Resultados .....                        | 48        |
| <b>4.5 Discussões</b> .....  | <b>53</b> |
| <b>Capítulo 5 - Compostos derivados do <math>Mn_2Sb</math></b> .....   | <b>54</b> |



|   |            |
|---|------------|
| <b>5.1 Revisão Bibliográfica.....</b>   | <b>54</b>  |
| 5.1.1 O Efeito Magnetocalórico Inverso.....   | 57         |
| <b>5.2 Experimental .....</b>   | <b>60</b>  |
| <b>5.3 Propriedades Magnéticas .....</b>  | <b>62</b>  |
| 5.3.1 Sistema $Mn_{2-x}Cr_xSb$ .....  | 62         |
| 5.3.2 Sistema $Mn_{2-x}Co_xSb$ .....  | 67         |
| 5.3.3 Sistema $Mn_{2-x}V_xSb$ .....   | 69         |
| 5.3.4 Sistema $Mn_{2-x}Cu_xSb$ .....  | 73         |
| 5.3.5 Sistema $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$ .....  | 75         |
| <b>5.4 Propriedades estruturais .....</b>   | <b>77</b>  |
| <b>5.5 Considerações finais.....</b>  | <b>78</b>  |
| <b>Capítulo 6 – Modelos teóricos do Antiferro e Ferrimagnetismo .....</b>   | <b>80</b>  |
| <b>6.1 Motivação .....</b>  | <b>80</b>  |
| <b>6.2 Simplificação da rede magnética .....</b>  | <b>80</b>  |
| <b>6.3 Modelo do Ferrimagnetismo.....</b>   | <b>82</b>  |
| <b>6.4 Casos Especiais do Ferrimagnetismo.....</b>  | <b>85</b>  |
| <b>6.5 Extensão do tipo Bean &amp; Rodbell para o Ferrimagnetismo .....</b>   | <b>86</b>  |
| <b>6.6 Resultados do Modelo para a Série <math>Mn_{2-x}Cr_xSb</math>.....</b>   | <b>88</b>  |
| 6.6.1 Ajustes de $MxT$ .....  | 88         |
| 6.6.2 Ajuste de $MxT$ para diversos $H$ 's .....  | 90         |
| 6.6.3 Ajuste de $\Delta SxT$ .....  | 93         |
| <b>Capítulo 7 - Estudo dos compostos <math>Mn_{1-x}Cu_xAs</math> e das diferentes medidas do Efeito Magnetocalórico em Compostos Altamente Histeréticos. ....</b> | <b>96</b>  |
| <b>7.1 O efeito magnetocalórico colossal .....</b>  | <b>96</b>  |
| <b>7.2 Os compostos <math>Mn_{1-x}Cu_xAs</math>.....</b>  | <b>97</b>  |
| 7.2.1 Método de preparo.....  | 98         |
| 7.2.2 Resultados.....   | 98         |
| <b>7.3 Efeitos da histerese térmica na medida da variação entrópica .....</b>   | <b>101</b> |
| <b>7.4 “Virgin Effect” no <math>Mn_{0,99}Cu_{0,01}As</math> .....</b>   | <b>109</b> |
| <b>Capítulo 8 – Conclusões.....</b>   | <b>111</b> |
| <b>Agradecimentos Finais.....</b>   | <b>115</b> |
| <b>Apêndice A Algoritmos utilizados na modelagem teórica dos compostos derivados do <math>Mn_2Sb</math>.....</b>  | <b>118</b> |
| <b>Apêndice B Algoritmo para o cálculo da variação de entropia a partir de medidas isotérmicas de magnetização em função do campo magnético. ....</b>             | <b>121</b> |



## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.2-1 Diagrama da entropia total em função da temperatura em um sistema magnético sujeito a uma variação de campo magnético.....   | 8  |
| Figura 1.2-2 Medida da magnetização em função do campo para diversas temperaturas com as grandezas envolvidas na equação (1-2-11) são representadas .....   | 10 |
| Figura 3.2-1 Diagrama de fases para a série $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ encontrado na ref. 3. ....  | 26 |
| Figura 3.2-2 Variação dos parâmetros de rede em função da temperatura para diversas composições da série $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ da ref. 3. ....  | 27 |
| Figura 3.3-1 Magnetização em função da temperatura para a série $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ preparada por Tegus (ref. 4) .....  | 28 |
| Figura 3.3-2 Variação de entropia em função da temperatura para a série $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ preparada por Tegus (ref. 4) .....  | 28 |
| Figura 3.4-1 Cadinho de Nb utilizado nas reações de estado sólido da série $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ .....  | 29 |
| Figura 3.4-2 $\text{FeMnP}_{0,47}\text{As}_{0,53}$ preparado por reação de estado sólido em cadinho de Nb. ....   | 30 |
| Figura 3.4-3 $\text{FeMnP}_{0,47}\text{As}_{0,53}$ preparado sob pressão. ....  | 32 |
| Figura 3.4-4 Magnetização em função da temperatura e do campo magnético para $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ preparado por moagem seguido de tratamento térmico a 1073 K e resfriada por quenching..... | 33 |
| Figura 3.4-5 Variação de entropia em função da temperatura para $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ preparado por moagem seguido de tratamento térmico a 1073 K e resfriada por quenching.....              | 34 |
| Figura 3.4-6 Magnetização em função da temperatura para $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ preparado por método similar ao de Kim <sup>5</sup> . ....  | 35 |
| Figura 3.4-7 Variação de entropia em função da temperatura para $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ preparado por método similar ao de Kim. ....  | 35 |
| Figura 3.4-8 Magnetização em função da temperatura a 0,02 T para a série $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ .....  | 36 |
| Figura 3.4-9 $T_C$ e magnetização de saturação para a série $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ .....   | 37 |
| Figura 3.4-10 Variação de entropia em função da temperatura para série $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ .....  | 38 |
| Figura 3.4-11 Magnetização em função do campo magnético em torno da transição de fases para o $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ .....   | 39 |
| Figura 3.4-12 Magnetização em função da temperatura em diversos campos magnéticos para $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ . ....   | 40 |
| Figura 4.3-1 Variação da magnetização em função da temperatura na série $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ (B= 0,02 T).....   | 44 |
| Figura 4.3-2 Variação das temperaturas críticas das duas transições de fase magnéticas observadas na série $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ .....   | 45 |
| Figura 4.3-3 Variação da magnetização de saturação em função da concentração de Si para a série $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ .....  | 45 |



|  |    |
|--|----|
| Figura 4.3-4 Magnetização de saturação em função do campo magnético em baixa temperatura para a série $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$   | 46 |
| Figura 4.3-5 Variação do volume da célula unitária em função da concentração de Si (x) para a série $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$   | 47 |
| Figura 4.4-1 Diagrama de fases para o sistema Mn-Sn  | 49 |
| Figura 4.4-2 Magnetização em função da temperatura para $\text{FeMnSn}$ como fundido e após tratamento térmico.  | 50 |
| Figura 4.4-3 Imagens obtidas em microsonda eletrônica para $\text{FeMnSn}$ submetido à tratamento térmico.   | 51 |
| Figura 4.4-4 Variação de entropia em função da temperatura para $\text{FeMnSn}$ submetido à tratamento térmico.  | 52 |
| Figura 4.4-5 Magnetização e variação da entropia em função da temperatura para $\text{FeMnSn}$ crescido direcionalmente e tratado termicamente.  | 53 |
| Figura 5.1-1 Mecanismo da transição Ferri - Antiferro em compostos baseados no $\text{Mn}_2\text{Sb}$  | 55 |
| Figura 5.1-2 Comportamento do eixo tetragonal e da magnetização em função da temperatura para o sistema $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ (ref. 7)   | 56 |
| Figura 5.1-3 Temperatura da transição AF-Fi e variação do eixo tetragonal em função da temperatura para os compostos $\text{Mn}_{2-x}\text{A}_x\text{Sb}$ e $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Z}_x$ (ref. 16) | 57 |
| Figura 5.1-4 Diagrama da entropia em função da temperatura para um sistema apresentando o efeito magnetocalórico inverso.  | 58 |
| Figura 5.1-5 Variação de entropia em função da temperatura para $\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}$ para variações de campo magnético de 2 de 5 T medidos por Tegus (ref. 12)                        | 59 |
| Figura 5.1-6 Variação de entropia em função da temperatura para $\text{Mn}_{1.82}\text{V}_{0.18}\text{Sb}$ para uma variação de campo magnético de 5 T (ref. 14)   | 59 |
| Figura 5.2-1 Diagrama de fases binário Mn-Sb   | 60 |
| Figura 5.3-1 Diferentes $T_N$ 's para o composto $\text{Mn}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{Sb}$ para as várias fusões e tratamentos térmicos  | 62 |
| Figura 5.3-2 Foto obtida em medida de EPMA para $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$  | 63 |
| Figura 5.3-3 Medidas de magnetização em função da temperatura da série $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ para as amostras como fundidas e tratadas   | 64 |
| Figura 5.3-4 Comportamento das temperaturas críticas, $T_N$ e $T_C$ e da magnetização de saturação em $T_N$ para 5 T em função da composição para a série $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$              | 64 |
| Figura 5.3-5 Magnetização em função do campo isotérmica para o $\text{Mn}_{1.92}\text{Cr}_{0.08}\text{Sb}$   | 65 |
| Figura 5.3-6 Variação da entropia em função da temperatura para a série $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ numa variação de campo magnético de 0 a 5 T  | 66 |
| Figura 5.3-7 Temperaturas críticas em função da temperatura para o sistema $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ (ref. 15)   | 67 |
| Figura 5.3-8 Magnetização em função da temperatura para os compostos $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$   | 68 |
| Figura 5.3-9 Variação de entropia em função da temperatura para o composto $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$   | 68 |
| Figura 5.3-10 Magnetização em função da temperatura para o composto $\text{Mn}_{1.88}\text{V}_{0.12}\text{Sb}$ como fundido  | 69 |



|  |     |
|--|-----|
| Figura 5.3-11 Diagrama de $T_N$ em função da composição do trabalho de Humphries <sup>17</sup> .....   | 70  |
| Figura 5.3-12 Magnetização e temperaturas críticas em função da temperatura para a série $Mn_{2-x}V_xSb$ .....   | 71  |
| Figura 5.3-13 Variação da entropia em função da temperatura para a série $Mn_{2-x}V_xSb$ .....   | 71  |
| Figura 5.3-14 Magnetização em função da temperatura em diversos campos magnéticos para o composto $Mn_{1,82}V_{0,18}Sb$ .....  | 72  |
| Figura 5.3-15 Temperaturas críticas em função da temperatura para a série $Mn_{2-x}Cu_xSb$ .....   | 73  |
| Figura 5.3-16 Magnetização em função da temperatura para o composto $Mn_{1,88}Cu_{0,12}Sb$ .....   | 74  |
| Figura 5.3-17 Variação de entropia em função da temperatura para a série $Mn_{2-x}Cu_xSb$ .....  | 74  |
| Figura 5.3-18 Magnetização em função da temperatura para a série $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$ .....  | 75  |
| Figura 5.3-19 Variação de entropia em função da temperatura para a série $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$ .....  | 76  |
| Figura 5.4-1 Difrátograma para o composto $Mn_{1,88}V_{0,12}Sb$ sobreposto aos picos de referência da fase $Mn_2Sb$ .....  | 77  |
| Figura 6.2-1 Esquema do arranjo dos momentos do $Mn_2Sb$ na fase ferri e antiferromagnética assim como a redução para uma rede simples. ....   | 81  |
| Figura 6.6-1 Ajuste da magnetização em função da temperatura para o $Mn_{1,92}Cr_{0,08}Sb$ .....   | 90  |
| Figura 6.6-2 Curvas de $MxT$ para diversos campos magnéticos para o $Mn_{1,94}Cr_{0,06}Sb$ .....   | 91  |
| Figura 6.6-3 Ajuste das curvas de $MxT$ para diversos campos magnéticos para o $Mn_{1,94}Cr_{0,06}Sb$ .....  | 92  |
| Figura 6.6-4 Parâmetros de troca do ajuste das curvas de $MxT$ para diversos campos magnéticos para o $Mn_{1,94}Cr_{0,06}Sb$ .....   | 93  |
| Figura 6.6-5 Ajuste das curvas de variação da entropia em função da temperatura para a série $Mn_{2-x}Cr_xSb$ .....  | 94  |
| Figura 6.6-6 Curvas de magnetização em função da temperatura traçadas utilizando os mesmos parâmetros de ajuste de $\Delta T$ para a série $Mn_{2-x}Cr_xSb$ .....                            | 95  |
| Figura 7.1-1 Variação da entropia em função da temperatura para o $MnAs$ sob pressão hidrostática <sup>1</sup> .....   | 97  |
| Figura 7.2-1 Magnetização em função da temperatura para um campo de 0.02 T e em função do campo para uma temperatura de 10 K. ....   | 99  |
| Figura 7.2-2 Variação da entropia em função da temperatura experimental e ajuste através do modelo desenvolvido para descrever o $MnAs$ sob pressão na série $Mn_{1-x}Cu_xAs$ (ref. 4) ..... | 99  |
| Figura 7.2-3 Variação dos parâmetros de rede com a concentração de Cu na série $Mn_{1-x}Cu_xAs$ .....  | 100 |
| Figura 7.3-1 Isotermas medidas do modo tradicional para $Mn_{0,99}Cu_{0,01}As$ .....   | 102 |



|  |     |
|--|-----|
| Figura 7.3-2 Variação da entropia calculada a partir de isotermas medidas usando o procedimento usual de medidas, com passos de 1 e 2 K entre as isotermas. ....                             | 103 |
| Figura 7.3-3 Magnetização em função da temperatura para diversos campos magnéticos $Mn_{0,99}Cu_{0,01}As$ .....  | 104 |
| Figura 7.3-4 Diagrama do comportamento magnético do $Mn_{0,99}Cu_{0,01}As$ em torno da transição de fases. ....  | 105 |
| Figura 7.3-5 Isotermas medidas com o loop para a região paramagnética para $Mn_{0,99}Cu_{0,01}As$ .....  | 106 |
| Figura 7.3-6 Variação de entropia para os dois métodos de medida. ....   | 107 |
| Figura 7.3-7 Variação de entropia em função da temperatura para $Mn_{0,99}Cu_{0,01}As$ utilizando o loop em temperatura na medida das isotermas para passos de 1 e 2 K entre isotermas. .... | 108 |
| Figura 7.4-1 “Virgin effect” para o composto $Mn_{0,99}Cu_{0,01}As$ . ....   | 109 |

### ***Índice de Tabelas***

|   |    |
|---|----|
| Tabela 3-1 Resumo das medidas de magnetização, difração de raios-X e WDS para a série $FeMnP_{1-x}As_x$ ..... | 38 |
| Tabela 5-1 Temperatura e duração dos tratamentos térmicos da série $Mn_2Sb$ ..                                | 61 |
| Tabela 5-2 Deslocamento da temperatura de transição em função .....   | 66 |
| Tabela 5-3 Deslocamento da temperatura de transição em função .....   | 72 |
| Tabela 5-4 Resumo das principais propriedades dos compostos do sistema $Mn_2Sb$ . ....                        | 78 |



# Introdução

*“It is a miracle that curiosity survives formal education.”*

*Albert Einstein*

## ***Motivação do trabalho***

O último século foi lugar de um florescimento científico jamais visto pela humanidade. O rápido desenvolvimento da ciência levou não somente a novas e empolgantes descobertas, mas a mudanças fundamentais em nosso modo de vida.

Em apenas duas gerações perdemos a memória de como nossos pais e avós viviam. Sem energia elétrica ou eletrodomésticos a vida era regida por necessidades tão simples quanto a luz do dia ou a conservação de alimentos. A ciência e seus subprodutos tecnológicos nos tornaram independentes dos ciclos naturais do dia e da noite, das estações do ano, diminuíram distâncias, controlaram o tempo. O homem moderno não é capaz de viver sem a tecnologia que o cerca, sem os confortos e facilidades proporcionados por ela.

Mas, tão rápido quanto o desenvolvimento deste novo e poderoso controle sobre a natureza foi o surgimento de suas conseqüências. Em nossa recentemente adquirida pressa, pois nossa percepção do tempo também foi alterada, utilizamos processos e materiais sem a preocupação de como podem afetar o meio ambiente e conseqüentemente a nós mesmos. A consciência de que os recursos que suportam nosso modo de vida são finitos só foi despertada quando estes estavam à beira de um colapso.

Nas últimas décadas o desenvolvimento da ciência e tecnologia foi marcado por uma profunda mudança. Passamos a exigir processos mais eficientes e menos poluentes, materiais que não agredam ao meio ambiente e aos que o habitam e a utilização de recursos renováveis.

Com estas preocupações em mente, muitas tecnologias antigas têm sido revistas, e um exemplo clássico e, no entanto, bastante atual, é a refrigeração. A refrigeração alterou não apenas o modo como vivemos por permitir o armazenamento de alimentos por longos períodos, como também alterou o modo como nos relacionamos com o ambiente que nos cerca, permitindo criar, por exemplo, espaços completamente climatizados ou transportar alimentos em grandes distâncias. Nas últimas duas décadas a refrigeração foi alvo de muitas críticas por consumir muita energia e por poluir diretamente o meio ambiente, através da utilização de gases como os CFC's e HCFC's como refrigerantes, nocivos à camada de ozônio e que contribuem para o efeito estufa.

Por conta dessas críticas novos gases refrigerantes foram desenvolvidos. No entanto, a refrigeração baseada em ciclos de compressão e descompressão de um gás chegou ao limite de seu desenvolvimento, não existindo formas de torná-la mais eficiente, para que consuma menos energia.

À luz dessa motivação, alternativas vêm sendo estudadas, e uma das mais promissoras é sem dúvida a refrigeração magnética baseada no efeito magnetocalórico (EMC).

O EMC foi descoberto por Warburg<sup>1</sup> em 1881, e a refrigeração magnética tem sido utilizada há décadas para obter temperaturas abaixo do hélio líquido. Apenas recentemente foram descobertos materiais que permitem sua aplicação em torno da temperatura ambiente, onde a maior parte da demanda por esse tipo de tecnologia se encontra.

Com a descoberta do efeito magnetocalórico gigante no intermetálico  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ <sup>2</sup> em 1997 e a subsequente demonstração da viabilidade e maior eficiência da refrigeração magnética, a busca por materiais adequados à esse tipo de aplicação foi intensificada. Vários destes materiais foram apresentados como candidatos promissores para aplicação em refrigeração magnética. No entanto, encontrar compostos adequados, não apenas do ponto de vista físico, mas também econômico, ainda é um desafio.

O objetivo deste trabalho foi o de estudar um nicho de materiais que além de boas propriedades magnetocalóricas utilizam elementos de baixo custo contribuindo para a viabilidade econômica desta tecnologia. Sem, entretanto, deixar de pesquisar sistemas por puro interesse acadêmico, pois estes podem vir a servir de base para o desenvolvimento de novos materiais.

### ***Estrutura deste manuscrito***

Este trabalho começa por expor uma explicação simples do efeito magnetocalórico, seguida pelas devidas considerações termodinâmicas e modelos utilizados para descrevê-lo. Em seguida, expõe em linhas gerais as implicações práticas ligadas à refrigeração magnética e que afetam diretamente a busca por novos materiais.

No capítulo 2 são expostas as diversas técnicas de preparação de materiais e de caracterização das propriedades, tanto magnéticas quanto estruturais, utilizadas neste trabalho.

Os capítulos 3 e 4 são dedicados aos sistemas derivados do  $\text{Fe}_2\text{P}$  estudados, cada um deles com a revisão bibliográfica necessária, descrição específica de métodos de preparo e caracterização, e resultados.

O quinto e sexto capítulos são dedicados ao sistema  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ . O primeiro apresenta os resultados experimentais, o segundo a modelagem teórica das transições de fase antiferromagnética-ferrimagnética e ferrimagnética-paramagnética utilizando uma extensão do modelo de Bean e Rodbell<sup>9</sup> aplicado aos estados antiferro e ferrimagnéticos. A partir deste modelo fenomenológico curvas experimentais são ajustadas, utilizando um algoritmo auto-consistente implementado em Fortran.

O sétimo capítulo reúne os resultados da série  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ , que apresenta o chamado efeito magnetocalórico colossal. Este capítulo, ainda inclui uma importante discussão a respeito das técnicas de medida do efeito magnetocalórico em compostos altamente histeréticos.

No oitavo e último capítulo, uma conclusão geral do trabalho é feita.

---

<sup>1</sup> E. Warburg, *Ann. Phys. Chem.* **13** (1881) 141

<sup>2</sup> V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4494

<sup>3</sup> C. P. Bean and D. S. Rodbell, *Phys. Rev* **126**, 104 (1962)

## Capítulo 1 – Teoria

*“Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all.*

*The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points.*

*The third time you go through it, you know you don't understand it, but  
by that time you are so used to it, it doesn't bother you any more.”*

*Arnold Sommerfeld*

### 1.1 O Efeito Magnetocalórico

O Efeito Magnetocalórico apresenta-se como a absorção ou emissão de calor por um material magnético quando submetido a um campo magnético.

O EMC é facilmente compreendido considerando que um material magnético tem dois reservatórios de energia principais: o sistema de momentos magnéticos ou spins e a rede cristalina.

Como exemplo, consideremos um ferromagneto acima de sua temperatura de Curie, onde os momentos magnéticos estão alinhados aleatoriamente em uma configuração de alta entropia. Se um campo magnético for aplicado a este ferromagneto, seus momentos magnéticos serão alinhados na direção do campo, resultando em uma diminuição da entropia magnética. Em um sistema isolado, a energia armazenada na forma de entropia magnética é transferida para a rede cristalina, resultando em um aumento de temperatura. Removido o campo magnético, em um processo reversível, o sistema retorna à sua configuração inicial.

Desta explicação é simples deduzir quais as grandezas características do efeito magnetocalórico. A mais óbvia é, sem dúvida, a variação de temperatura observada quando o campo magnético é aplicado e subsequentemente, retirado. A outra, menos óbvia, é a variação de entropia envolvida no processo.

O EMC é intrínseco a todos os materiais magnéticos, mas é mais intenso nas vizinhanças de transições de fase magnéticas, especialmente as de primeira

ordem, onde a variação de entropia e, portanto a transferência de energia entre os dois reservatórios, é grande, senão máxima.

## 1.2 Descrição Termodinâmica

Como colocado na seção anterior, o efeito magnetocalórico é caracterizado por duas quantidades: a variação de temperatura observada quando o material é submetido a um campo magnético e a entropia constante ( $\Delta T_{ad}$ ) e a variação de entropia em temperatura constante ( $\Delta S_T$ ) associada à transição de fase magnética. Apenas  $\Delta T_{ad}$  pode ser obtido diretamente enquanto a variação de entropia deve ser calculada a partir de dados magnéticos ou calorimétricos. Alternativamente, o  $\Delta T_{ad}$  também pode ser calculado a partir de medidas calorimétricas, como será discutido mais adiante.

Para determinar tanto a variação de temperatura como a de entropia, faz-se necessária a descrição termodinâmica do sistema em questão.

Um sistema magnético mantido à pressão constante é descrito pela energia livre de Gibbs na seguinte forma:

$$G = U - TS + PV - MH \quad (1-2-1)$$

Onde  $U$  é a energia interna do sistema,  $S$  a entropia total,  $P$  a pressão externa aplicada,  $V$  o volume,  $T$  a temperatura absoluta,  $M$  a magnetização e  $H$  o campo magnético aplicado. O diferencial total da energia livre de Gibbs é dado por:

$$dG = -SdT + VdP - MdH \quad (1-2-2)$$

Mantendo sempre dois parâmetros constantes, definimos  $S$ ,  $V$  e  $M$  em função das primeiras derivadas parciais da energia livre de Gibbs:

$$S(T, H, P) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (1-2-3)$$

$$V(T, H, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{H, T} \quad (1-2-4)$$

$$M(T, H, P) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P} \quad (1-2-5)$$

Combinando as segundas derivadas de (1-2-3) e (1-2-5) é obtida a seguinte relação de Maxwell:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, P} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (1-2-6)$$

A partir da integração desta última é possível obter a variação de entropia do sistema em função da variação de campo  $\Delta H$  e da temperatura:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{dM}{dT} \right)_H dH \quad (1-2-7)$$

Esta integral permite que a variação isobárica e isotérmica da entropia seja calculada a partir de medidas magnéticas. Ainda é utilizada a aproximação de que a entropia total pode ser dividida em três contribuições: aquela ligada ao sistema de momentos magnéticos ou spins  $S_M$ , a entropia eletrônica  $S_E$  e àquela ligada à rede cristalina  $S_R$ . Devido à propriedade aditiva da entropia, essas três contribuições podem ser separadas:

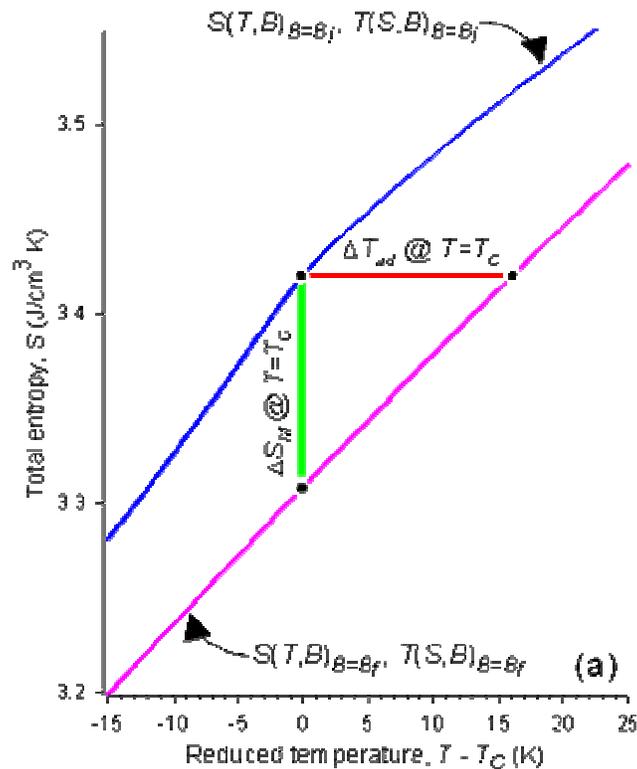
$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_R(T) + S_E(T) \quad (1-2-8)$$

Assumindo que  $S_R$  e  $S_E$  não dependam do campo magnético, a variação de entropia total é dada pela variação de entropia magnética, advinda da interação com o campo magnético e, portanto, associada ao EMC.

$$\Delta S(T)_{\Delta H} \equiv S(T, H_1) - S(T, H_0) = S_M(T, H_1) - S_M(T, H_0) \equiv \Delta S_M(T)_{\Delta H} \quad (1-2-9)$$

Na Figura 1.2-1, retirada de um trabalho de Pecharsky et al.<sup>1</sup>, está representada a variação isotérmica da entropia observada, assim como a contribuição das redes cristalina e eletrônica que como não dependem do campo magnético aplicado não contribuem para o EMC. Nesta mesma figura está representada a variação adiabática ou isoentrópica da temperatura.

A segunda lei da termodinâmica relaciona diretamente a variação isotérmica da entropia com a quantidade de calor absorvida ou expelida por um sistema. Assim, quanto maior a variação da entropia maior a capacidade de um material trocar calor com um reservatório, por exemplo. Já a variação adiabática da temperatura dá a resposta em temperatura do sistema quando o campo magnético é aplicado mas nenhuma troca de calor é permitida, mantendo a entropia constante.



**Figura 1.2-1 Diagrama da entropia total em função da temperatura em um sistema magnético sujeito a uma variação de campo magnético.**

Da equação (1-2-7) é simples concluir que, o máximo da variação de entropia acontecerá quando  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$  também for máximo.

A princípio a integral da relação de Maxwell, e portanto a equação (1-2-7), é válida apenas para transições de fase magnéticas de segunda ordem, ou seja, em que grandezas definidas como primeiras derivadas da energia livre de Gibbs

permaneçam contínuas. Para transições de primeira ordem, onde ocorrem descontinuidades, a priori, tal aproximação não deveria ser aplicável.

Giguère<sup>2</sup> e Liu<sup>3</sup> sugerem que a equação de Clausius-Clapeyron magnética (1-2-10) seja utilizada nos casos de transições de primeira ordem. No entanto, Sun et al.<sup>4</sup> mostram que esta é apenas um caso especial das relações de Maxwell integradas e, portanto têm a mesma validade

$$\Delta S = \Delta M \left( \frac{\partial B}{\partial T_c} \right)_p \quad (1-2-10)$$

De fato, experimentalmente são observadas transições estreitas, mas raramente descontínuas. E, apenas no caso de transições de primeira ordem altamente histeréticas é necessário um maior cuidado na realização da medida magnética do  $\Delta S_T$  que, se seguido à risca permite a utilização das relações de Maxwell da mesma forma que para transições de segunda ordem. Este ponto será discutido em maior detalhe na seção 7.3.

Portanto, através da equação (1-2-7) podemos calcular a variação de entropia de medidas puramente magnéticas utilizando uma aproximação para sua integração numérica (na forma apresentada por Pecharsky e Gschneidner<sup>5</sup>):

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \frac{1}{2\delta T} \left( \delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right) \quad (1-2-11)$$

Na Figura 1.2-2 as grandezas envolvidas na expressão acima estão representadas em medidas isotérmicas de magnetização em função do campo magnético. Estas medidas são feitas estabilizando uma temperatura  $T_1$  a campo zero e medindo a resposta da magnetização da amostra ao campo magnético que é aumentado em passos  $\partial H$  de zero até cinco Tesla. A próxima medida é feita zerando o campo magnético e levando a amostra a uma temperatura  $T_2$ , onde  $\partial T = T_2 - T_1$  é o intervalo de temperatura entre duas isotermas adjacentes. Por fim,  $\partial M$  é a diferença da magnetização para o mesmo campo magnético em isotermas adjacentes.

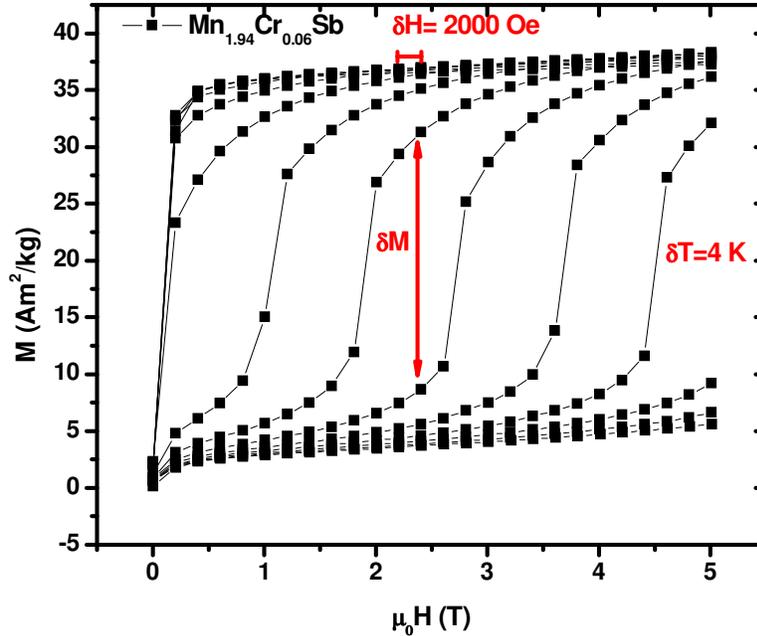


Figura 1.2-2 Medida da magnetização em função do campo para diversas temperaturas com as grandezas envolvidas na equação (1-2-11) são representadas

Já o método calorimétrico permite não somente a obtenção indireta da variação de entropia como também a variação adiabática da temperatura.

Lembrando que a capacidade térmica a um parâmetro constante ( $x$ ) é dada por (1-2-12) e a segunda lei da termodinâmica (1-2-13) (onde  $\delta Q$  é a quantidade de calor trocada no sistema à temperatura  $T$ ), temos que a capacidade térmica a  $x$  constante é dada por (1-2-14).

$$C_x = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad (1-2-12)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1-2-13)$$

$$C_x = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_x \quad (1-2-14)$$

Isolando  $dS$  e integrando em  $T$  para um dado campo magnético  $H$  temos:

$$dS(T)_{H,P} = \frac{C(T)_{H,P}}{T} dT \quad (1-2-15)$$

Integrando (1-2-15) obtemos:

$$S(T)_{H,p} = \int_{T \rightarrow 0}^T \frac{C(T)_{H,p}}{T} dT + S(0)_H \quad (1-2-16)$$

Onde  $S(0)_H$  é a entropia em 0 K. Assumindo que a entropia a zero kelvin é a mesma para os campos 1 e 2, a variação de entropia é dada por:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,p} = \Delta S(T)_{\Delta H,p} = \int_0^T \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_p}{T} dT \quad (1-2-17)$$

Ou seja, basta subtrair as áreas abaixo de curvas de  $C(T)_{H}/T$  para dois campos magnéticos diferentes e a variação de entropia para essa variação do campo é obtida.

Para obter o  $\Delta T_{ad}$  indiretamente através de medidas calorimétricas, primeiramente consideremos o diferencial total da entropia:

$$dS(T, H, p) = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} dp \quad (1-2-18)$$

Como o processo é isobárico:

$$dS(T, H, p) = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH \quad (1-2-19)$$

Substituindo (1-2-6) e (1-2-14) obtém-se:

$$dT = - \frac{T}{C_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (1-2-20)$$

Através da integração de (1-2-20) o  $\Delta T_{ad}$  pode ser calculado. No entanto, esta integral é de difícil execução. Diversas aproximações foram propostas, no entanto Pecharsky e Gschneidner<sup>5</sup> mostram que a aplicação desta equação com o mínimo de precisão, especialmente em torno de transições de primeira ordem é praticamente impossível. Entretanto a medida direta desta grandeza não só é

mais complicada como incorre em tantos erros quanto a medida indireta. Portanto, o cálculo indireto do  $\Delta T_{ad}$  ainda é a melhor opção.

### 1.3 Modelos Teóricos

Os modelos teóricos do efeito magnetocalórico podem ser divididos em três classes. Os modelos que levam em consideração grandezas exclusivamente quânticas como o momento angular total  $J$  e partem de considerações microscópicas. Os modelos que utilizam considerações puramente termodinâmicas, como descrito nos trabalhos de V. Basso<sup>6</sup> e Y. I. Tishin e A. M. Spichkin<sup>7,8</sup> os quais saem da abrangência desta tese e, portanto, não serão discutidos. E os modelos semi-clássicos, que combinam considerações tanto de natureza quânticas como termodinâmicas.

Os modelos microscópicos ainda podem ser subdivididos naqueles que descrevem sistemas com magnetismo localizado e itinerante.

#### 1.3.1 Modelos Microscópicos

Em um modelo simples para uma rede de momentos magnéticos localizados, a Hamiltoniana quântica magnética possui dois termos\*:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{\mathcal{H}}_i = \sum_i \left( -g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{H} - \sum_j \lambda_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \right) \quad (1-3-1)$$

O primeiro termo da somatória corresponde à interação do momento angular total  $\vec{J}$  com o campo magnético externo  $\vec{H}$ , através do efeito Zeeman. O segundo corresponde à interação de troca entre os spins da rede. Nesta relação  $g$  é o fator de Landè,  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr e  $\lambda_{ij}$  é a integral de troca.

Esta Hamiltoniana pode ser simplificada utilizando a aproximação de campo médio ou molecular:

---

\* Deste ponto em diante  $\hat{\mathcal{H}}$  ou  $\mathcal{H}$  representam a Hamiltoniana, enquanto o campo magnético é representado como  $\vec{H}$ ,  $H$  ou  $h$ . Esta notação também é adotada no sexto capítulo.

$$\hat{\mathcal{H}} = -g\mu_B \sum_i (\bar{H} + \lambda\bar{M})\vec{J}_i \quad (1-3-2)$$

Onde assumimos que a integral de troca  $\lambda$  entre dois íons  $J_i$  e  $J_j$  é uma constante do sistema.  $\bar{M}$  é a magnetização do sistema, e  $\lambda\bar{M}$  corresponde ao campo magnético molecular médio que descreve a interação do spin  $J_i$  com todos os outros spins do sistema.

Os autovalores desta Hamiltoniana são dados por:

$$E_m = -g\mu_B\hat{\mathcal{H}}(-J), -g\mu_B\hat{\mathcal{H}}(-J+1)\dots -g\mu_B\hat{\mathcal{H}}(J) \quad (1-3-3)$$

Sabendo os autovalores da Hamiltoniana a função de partição do sistema pode ser calculada:

$$Z = \sum_{m=-J}^{+J} e^{-E_m/k_B T} \Rightarrow Z = \sum_{m=-J}^{+J} e^{-g\mu_B\hat{\mathcal{H}}m/k_B T} \quad (1-3-4)$$

Onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Realizando a somatória a função de partição adquire a forma:

$$Z = \sinh\left(\frac{2J+1}{2}x\right) / \sinh\left(\frac{x}{2}\right) \quad (1-3-5)$$

Onde  $x = g\mu_B\hat{\mathcal{H}}/k_B T$ .

Através da energia livre  $F$  a magnetização do sistema pode ser calculada. A energia livre é dada por:

$$F = k_B T \ln Z \quad (1-3-6)$$

Por sua vez, a magnetização, em termos da energia livre, é dada por:

$$\frac{M}{N} = -\frac{\partial F}{\partial \bar{H}} \quad (1-3-7)$$

Onde  $N$  é o número de íons magnéticos por unidade de volume.

Desta forma, obtemos para a magnetização:

$$M = Ng\mu_B J \left\{ \coth \left[ \frac{2J+1}{2J} y \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[ \frac{1}{2J} y \right] \right\} \quad (1-3-8)$$

Ou, em termos da função de Brillouin  $B_J(y)$  :

$$M = Ng\mu_B JB_J(y) \quad (1-3-9)$$

Onde  $y = gJ\mu_B\hat{H}/k_B T$ .

Como a Hamiltoniana em si é dada em função da magnetização, esta última é dada por uma função transcendental que deve ser resolvida numericamente para temperatura e campo magnético dados. A entropia do sistema pode ser calculada da mesma forma como é realizado experimentalmente ou através das relações termodinâmicas.

Este modelo é utilizado, em geral, com algum tipo de extensão, como a adição da contribuição do campo elétrico cristalino<sup>9</sup> ou da entropia da rede através da aproximação de Debye<sup>10,11</sup>.

### 1.3.2 Modelos Semi-Clássicos

Buscando uma forma de justificar, termodinamicamente, o aparecimento de uma transição ferro-para de primeira ordem no composto MnAs, Bean e Rodbell<sup>12</sup> desenvolveram um modelo microscópico que inclui considerações termodinâmicas e fenomenológicas ao acoplar as redes magnética e estrutural.

Seguindo o desenvolvimento feito por von Ranke et al.<sup>13</sup>, partimos da energia livre de Gibbs por unidade de volume, já na aproximação de campo molecular para um sistema ferromagnético:

$$G = -\frac{3}{2} \left( \frac{J}{J+1} \right) Nk_B T_C \sigma^2 - \bar{H} g \mu_B J N \sigma + \frac{1}{2K} \left[ \frac{V - V_0}{V_0} \right]^2 + P \left( \frac{V - V_0}{V_0} \right) - TS \quad (1-3-10)$$

Onde  $K$  é a compressibilidade isotérmica do sistema,  $V_0$  o volume específico a zero Kelvin,  $\sigma = M/g\mu_B JN$  a magnetização normalizada pela magnetização de saturação, e  $T_C$  é a temperatura de Curie.

O acoplamento das redes é feito amarrando a temperatura de Curie à deformação volumétrica do sistema, da seguinte forma:

$$T_C = T_0 \left( 1 + \beta \frac{V - V_0}{V_0} \right) \quad (1-3-11)$$

Onde  $T_0$  é a temperatura de Curie para um sistema em que deformações volumétricas não são permitidas e  $\beta = 1/k_B T$ . A deformação que minimiza a relação (1-3-10) é dada por:

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{3}{2} \frac{J^2}{J(J+1)} N k_B K T_0 \beta \sigma^2 - PK \quad (1-3-12)$$

Substituindo a deformação dada em (1-3-12) na energia livre de Gibbs e minimizando-a novamente em relação à magnetização  $\sigma$  levando em consideração que  $B_J^{-1}(\sigma) = -\frac{1}{N k_B} \frac{\partial S}{\partial \sigma}$ , obtemos:

$$\sigma = B_J \left\{ \frac{1}{T} \left[ 3T_0 \left( \frac{J}{J+1} \right) \sigma + \frac{g \mu_B J}{k_B} H + \frac{9}{5} \left( \frac{(2J+1)^4 - 1}{[2(J+1)]^4} \right) T_0 \eta \sigma^3 - 3 \frac{J \beta P K}{J+1} T_0 \sigma \right] \right\} \quad (1-3-13)$$

Onde o parâmetro  $\eta$  controla a ordem da transição de fase magnética, e é dado por:

$$\eta = \frac{5}{2} \frac{[4J(J+1)]^2}{2[(2J+1)^4 - 1]} N k_B K T_0 \beta^2 \quad (1-3-14)$$

Para  $\eta < 1$  a transição de fase magnética é de segunda ordem e, portanto contínua. Para  $\eta > 1$  a transição é de primeira ordem e, conseqüentemente descontínua.

Assim, dados o campo magnético externo, a temperatura e a pressão, respectivamente  $H$ ,  $T$  e  $P$ , pode ser calculada a função  $\sigma = \sigma(T, H, P, \sigma)$  auto consistentemente.

A partir da magnetização em função do campo magnético para diversas temperaturas (isotermas), a variação de entropia pode ser calculada através da relação de Maxwell.

No capítulo 6 este modelo é retomado e aplicado ao caso do ferrimagnetismo para descrever as transições antiferro-ferri e ferri-para nos compostos derivados do  $Mn_2Sb$ .

### ***1.4 Transições de Fase Magnéticas e Classificações do EMC***

Cabe aqui um breve comentário a respeito dos tipos de transição de fase magnéticas. Neste trabalho adotamos uma classificação similar a de Ehrenfest<sup>14</sup> para as transições de fase magnéticas, que toma como referência as derivadas da energia livre de Gibbs, que até agora foi utilizada para descrever, termodinamicamente, o sistema de interesse.

Ehrenfest nomeia as transições de fase de acordo com o grau de não analiticidade que apresentam. Em transições onde as primeiras derivadas da energia livre de Gibbs são descontínuas, ou seja, ocorre uma descontinuidade em uma ou mais das grandezas  $(M, S, V)$ , é chamada de transição de fase de primeira ordem. As transições de segunda ordem, por sua vez, ocorrem quando são observadas descontinuidades em grandezas que são segundas derivadas da energia livre de Gibbs, como  $C_p$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ , i. e., o calor específico, coeficiente de expansão térmica do volume e a compressibilidade, respectivamente.

No entanto, a classificação de Ehrenfest falha no limite termodinâmico, onde a primeira derivada da energia livre de Gibbs pode divergir. Classificações mais recentes nomeiam as transições de fase de modo similar, levando em consideração a presença ou ausência de variação no calor latente durante a transição. Durante transições de primeira ordem uma quantidade fixa de calor é absorvida ou liberada, com a temperatura do sistema permanecendo constante enquanto este calor é adicionado ou subtraído. Transições de segunda ordem são aquelas nas quais tal comportamento não é observado.

Neste trabalho são estudados quatro tipos de transições de fase magnéticas. O  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$  apresenta uma transição de fase do estado ferromagnético para o paramagnético com o aumento de temperatura, acoplada à uma transição descontínua dos parâmetros de rede, ou volume, que por sua vez é primeira derivada da energia livre de Gibbs. Simultaneamente à transição do estado ferromagnético para o paramagnético ocorre uma transição metamagnética induzida pelo campo magnético

Já o  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$  apresenta uma transição de fase tipicamente de segunda ordem, na qual não são observadas quaisquer discontinuidades na magnetização ou no volume.

Os compostos derivados do  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  são caso especial por apresentarem uma transição de fase magnética do tipo ordem-ordem, no caso ferrimagnética-antiferromagnética com a diminuição da temperatura, que é essencialmente de primeira ordem. Ainda, acopladas à transição magnética estão uma transição descontínua no volume e uma transição metamagnética induzida por campo.

Já o  $\text{MnAs}$  dopado com  $\text{Cu}$  apresenta uma transição magnética da fase ferromagnética para a paramagnética com o aumento de temperatura acoplada à uma transição da simetria hexagonal para a ortorrômbica, caracterizando uma transição de primeira ordem.

### ***1.5 Refrigeração Magnética***

A refrigeração magnética é, de certa forma, uma seqüência natural do entendimento do efeito magnetocalórico.

Uma vez compreendido que o sistema, no caso do ferromagneto, libera energia na forma de calor quando submetido a um campo magnético, em um processo reversível, porque não retirar o calor desse sistema com o campo magnético aplicado tornando-o capaz de absorver calor de uma fonte quando o campo é removido?

O princípio da refrigeração baseada na desmagnetização adiabática (ou EMC) foi proposto independentemente por Debye<sup>15</sup> e Giauque<sup>16</sup> cerca de 40 anos após o descobrimento do EMC por Warburg<sup>17</sup>.

No entanto, por um longo período, os materiais disponíveis apresentavam uma variação de entropia utilizável apenas em temperaturas muito baixas.

Apesar de apresentar um método bastante eficiente de alcançar temperaturas abaixo daquela do hélio líquido, foram necessários quase 100 anos para que materiais com uma variação de temperatura e entropia consideráveis à temperatura ambiente fossem encontrados.

Mas, o material ideal para aplicação em refrigeração magnética deve apresentar diversas características, que até agora ainda não foram reunidas em um único composto.

São de diferentes naturezas as características que um material ideal deve apresentar. Do ponto de vista puramente termodinâmico, é desejável um material com uma transição de fase magnética de primeira ordem, pois esta maximiza a variação de entropia que pode ser obtida. No entanto, do ponto de vista de aplicação é importante que essa transição (geralmente acompanhada por, no mínimo, uma variação descontínua dos parâmetros de rede) não tenha grandes variações de volume, para que o material não se quebre quando submetido a um ciclo de refrigeração magnética. Ainda considerando diretamente as aplicações, também é importante que a histerese, intrínseca às transições de primeira ordem, seja tão pequena quanto possível.

Existem evidências de que é possível diminuir drasticamente a histerese através do processamento adequado dos materiais. E, é nesse ponto que o custo final de um refrigerador magnético começa a pesar. Processamentos podem ser caros, e o material em si deve ser tão barato e abundante quanto possível. Os primeiros protótipos de refrigeradores utilizaram Gd, (no qual muitos compostos com boas propriedades magnetocalóricas são baseados), que tem um custo bastante elevado e quantidade limitada, quando comparado aos materiais *3d*, por exemplo.

Também é necessário que este material trabalhe em campos magnéticos gerados por ímãs permanentes (que geram no máximo 2 T utilizando configurações geométricas especiais), tanto pela questão do custo como pela segurança das pessoas ao redor de uma máquina destas.

Portanto, é desejável um material que apresente uma transição de primeira ordem com grande variação de temperatura e entropia e baixa histerese em campos de no máximo 2 T, cuja temperatura de funcionamento possa ser facilmente ajustada e que tenha uma variação de entropia utilizável em um intervalo grande de temperaturas, estável durante a transição, de baixo custo tanto dos materiais primários como de processamento.

Devido à dificuldade de reunir tais características em materiais apresentando transições de primeira ordem, alguns materiais que apresentam transições de fase de segunda ordem voltaram a ser estudados, sacrificando a magnitude da variação entrópica por maior estabilidade e ausência de histerese.

É possível resolver o problema de intervalo de temperatura de operação de um material utilizando compósitos que combinam materiais de diferentes intervalos de temperatura de forma a obter um *working material* com um grande intervalo de temperatura de operação. Mas, é claro que este tipo de arranjo só é viável se o EMC dos materiais em questão forem bastante significativos.

De forma similar, o efeito magnetocalórico é classificado de acordo com a ordem da transição de fases magnéticas associadas. O EMC associado a uma transição de segunda ordem é simplesmente chamado de EMC ou EMC convencional. Já o EMC associado a transições de primeira ordem é chamado de gigante.

O efeito magnetocalórico colossal foge a esta regra, recebendo tal denominação exclusivamente por sua magnitude.

---

<sup>1</sup> V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, J. *Magn. Magn. Mater.* **200**, 44 (1999)

<sup>2</sup> A. Giguère *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2262 (1999).

- 
- <sup>3</sup> G.J. Liu, R. Sun, J. Shen, B. Gao, H.W. Zhang, F.X. Hu and B.G. Shen, *Appl. Phys Lett.* **90** 032507 (2007)
- <sup>4</sup> J. R. Sun, F. X. Hu and B. G. Shen, *Phys. Rev Lett.* **85** 4191 (2000)
- <sup>5</sup> V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *J. Appl. Phys.* **86** 565 (1999)
- <sup>6</sup> V. Basso, G. Bertotti, M. Lobue and C. P. Sasso, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**, 654 (2005).
- <sup>7</sup> Y. I. Spichkin and A. M. Tishin, *J. Alloys Comp.* **403**, 38 (2005).
- <sup>8</sup> Y. I. Spichkin and A. M. Tishin, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**, 700 (2005).
- <sup>9</sup> E. P. Nóbrega, N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke and A. Troper, *Phys. Rev. B* **72**, 134426 (2005).
- <sup>10</sup> P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. B* **58** (18), 12110 (1998).
- <sup>11</sup> P. J. von Ranke, E. P. Nobrega, I. G. de Oliveira, A. M. Gomes and R. S. Sarthour, *Phys. Rev. B* **63** (18), 184406 (2001).
- <sup>12</sup> C. P. Bean e D. S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962).
- <sup>13</sup> P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira and S. Gama, *J. Magn. Magn. Mater.* **277**, 78 (2004)
- <sup>14</sup> P. Ehrenfest, *Proc. Amsterdam Acad.*, **36**, 153 (1933).
- <sup>15</sup> P. Debye, *Ann. Physic* **81**, 1154 (1926)
- <sup>16</sup> W.F. Giaouque, *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 1864 (1927)
- <sup>17</sup> E. Warburg, *Ann. Phys. Chem.* **13** (1881) 141.

## Capítulo 2 - Técnicas experimentais

*"I have not failed. I've just found 10,000 ways that won't work."*

*Thomas Alva Edison*

### **2.1 Técnicas de preparação de amostras**

#### **2.1.1 Fusão em forno a arco voltaico**

Neste trabalho foram utilizados dois fornos a arco voltaico diferentes. Para a série  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$  foi utilizado um forno a arco voltaico horizontal do Laboratório de Baixas Temperaturas da Unicamp. Este forno possui a vantagem de permitir que a amostra seja “escorrida” durante a fusão, por ter um mecanismo que movimenta o forno inteiro rotacionando-o em torno de um eixo que passa no centro do forno, paralelo à horizontal. As amostras preparadas neste forno foram fundidas 3 ou 4 vezes, sempre escorrendo a amostra durante a fusão e virando o botão ou lingote resultante de uma fusão para outra, garantindo assim maior homogeneidade.

Para a série de compostos baseados no  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , foi utilizado um forno a arco voltaico de montagem vertical, que permite a fusão de 3 amostras por vez, dependendo do cadinho utilizado. Sem que a montagem do forno permitisse que a amostra fosse escorrida durante a fusão, cada amostra era fundida de 4 a 5 vezes, virando o botão obtido entre as fusões para garantir a homogeneidade da amostra.

Em ambos os casos, os cadinhos de Cu dos fornos eram rigorosamente limpos antes de cada fusão, a câmara do forno devidamente evacuada e preenchida por Ar para cada fusão.

### **2.1.2 Preparo por moagem**

Para a série  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$  foi utilizado um moinho SPEX-8000 pertencente ao Laboratório de Magnetometria e Efeito Mössbauer da UFES. Este moinho permite a preparação de amostras de até 4 g (nos cadinhos menores), permitindo o selamento destas amostras sob atmosfera de Ar em caixa de luvas.

### **2.1.3 Tratamentos térmicos**

Os tratamentos térmicos das amostras da série  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$  e a fusão e tratamento térmico das amostras da série  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$  foram realizados em tubos de quartzo evacuados e “lavados” com Ar no mínimo 3 vezes e selados sob atmosfera de Ar. No caso das amostras da série  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ , em que as amostras eram resfriadas por quenching, a pressão de selamento era regulada em torno de meia atmosfera para evitar que a ampola explodisse durante o quenching.

No tratamento térmico foram utilizados fornos resistivos verticais, e a ampola colocada de tal forma que a amostra ficasse na parte mais “fria” do forno e o topo da ampola na parte mais quente, criando assim uma corrente de convecção que levava todo o material evaporado a ser condensado novamente sobre a amostra, evitando dessa forma a perda de material por evaporação. O controle de temperatura desses fornos é feito através de termopares colocados junto à amostra.

No caso das amostras da série  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , as amostras foram igualmente seladas em tubos de quartzo sob atmosfera de Ar cuja pressão variava de 100 a 500 mbar. As amostras foram tratadas termicamente em fornos resistivos horizontais, exceto pelas amostras que foram resfriadas por quenching, onde foram utilizados fornos verticais.

Todos os quenchings em questão foram feitos em água à temperatura ambiente e, a princípio, sem quebra intencional da ampola de quartzo.

## **2.2 Medidas de Caracterização**

### **2.2.1 Magnéticas**

As propriedades magnéticas das amostras foram medidas em magnetômetros comerciais da Quantum Design, MPMS 7 e PPMS na Unicamp e MPMS 5 no WZI, com campos máximos de 7, 9 e 5 T, respectivamente.

As medidas de magnetização em função da temperatura foram todas realizadas na seqüência zero field cooling – field heating – field cooling, sob campo magnético de 0,02 T. As medidas de magnetização de saturação foram feitas sempre (exceto para o PPMS) até o máximo campo disponível, em passos de 0,1 T para o primeiro tesla e depois em passos de 0,2 T, sempre em baixa temperatura, entre 4 e 10 K.

As medidas de efeito magnetocalórico foram todas feitas no sentido crescente da temperatura (a não ser quando especificado de outra forma), em um intervalo de campo que vai de 0 a 5 T com passos de 0,2 T.

### **2.2.2 Análise metalográfica e Microscopia eletrônica**

Para a maior parte das amostras foi realizada análise metalográfica utilizando um microscópio óptico Neophot-Zeiss com uma câmara CCD acoplada, da qual é possível obter imagens digitais.

Outras análises, utilizando microscopia eletrônica, foram feitas com o objetivo de obter maiores informações sobre as composições de fases e a distribuição destas. Para as séries  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$  e  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$  as medidas foram realizadas pelo grupo do Prof. Aba I. C. Persiano da UFMG, utilizando WDS (Wavelength-dispersion Spectroscopy). Para algumas amostras da série  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$  as medidas foram realizadas por Tom Gortenmulder utilizando Electron Dispersion Spectroscopy no van der Waals-Zeeman Institute.

### **2.2.3 Difração de Raios-X**

As medidas de difração de raios-X foram todas realizadas utilizando um difratômetro de pó Philips, com radiação Cu-K $\alpha$ , em uma montagem  $\theta$ -2 $\theta$ .

Os difratogramas obtidos foram tratados por Refinamento Rietveld utilizando o programa GSAS.

Exceto para as amostras da série Mn<sub>2</sub>Sb (que foram medidas no WZI), todas as medidas foram realizadas e analisadas pelo grupo do Prof. Lisandro Pavie Cardoso, da Unicamp.

## Capítulo 3 – $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$

*“The important thing in science is not so much to obtain new facts  
as to discover new ways of thinking about them.”*

*William Lawrence Bragg*

### **3.1 Motivação**

Em 2002, o efeito magnetocalórico gigante no composto  $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ <sup>1</sup> à temperatura ambiente é descoberto. Com magnitude comparável ao de compostos como  $\text{Gd}_4\text{Ge}_2\text{Si}_2$ <sup>2</sup> e baseado em elementos 3d, este material é considerado uma alternativa promissora aos compostos à base de terras raras, por se equiparar à estes em termos de magnitude do  $\Delta S$  e por baixar o custo da matéria prima, visando uma futura produção comercial em escala industrial.

Esta série de compostos reúne um conjunto de características altamente desejáveis. A variação da proporção P:As possibilita a sintonia do  $T_C$  destes materiais sem perder suas características magnetocalóricas. A transição de primeira ordem à qual o EMC está associado é acompanhada apenas por uma mudança descontínua no parâmetro de rede, fazendo com que o material se mantenha íntegro durante a transição. No entanto contém As, um composto tóxico e de difícil manipulação.

Devido a tais características e à possibilidade de utilização deste material como ponto de partida para o desenvolvimento de outros compostos com propriedades semelhantes, um estudo dos métodos de preparação foi realizado. E, uma vez encontrado um método de preparação satisfatório, um estudo sistemático da série foi feito.

### **3.2 Características magnéticas e estruturais**

Os compostos desta série cristalizam em três estruturas principais, dependendo da proporção P:As. Para compostos com pouco As ( $0 < x < 0,15$ ) a estrutura

ortorrômbica do tipo  $\text{Co}_2\text{P}$  é favorecida. Para um intervalo intermediário ( $0,15 < x < 0,66$ ) tem estrutura hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$  e, para os compostos com maior conteúdo de As ( $0,66 < x < 1$ ) estabiliza em uma estrutura tetragonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{As}$ .

Dentro do intervalo em que estes compostos cristalizam numa estrutura hexagonal, apenas aqueles no intervalo  $0,30 < x < 0,66$  apresentam transições do estado ferromagnético para o estado paramagnético. Esta transição do tipo ordem desordem é acompanhada por uma transição metamagnética e por uma transição estrutural. Esta última transição apenas altera os parâmetros de rede e, conseqüentemente o volume da célula unitária, sem alterar a simetria do cristal. Um resumo destas propriedades é dado no diagrama da Figura 3.2-1.

A variação dos parâmetros de rede na transição magnetoelástica é estudada de forma bastante elegante, através de difração de raios-X, por Zach et al.<sup>3</sup> Na Figura 3.2-2 nota-se que os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  apresentam comportamentos distintos durante a transição. Enquanto o parâmetro  $c$  aumenta, o parâmetro  $a$  diminui. No entanto,  $c$  aumenta mais lentamente que  $a$  diminui, causando uma pequena diminuição no volume com o aumento da temperatura. Através deste estudo fica claro que a transição estrutural, apesar de descontínua, é bastante suave.

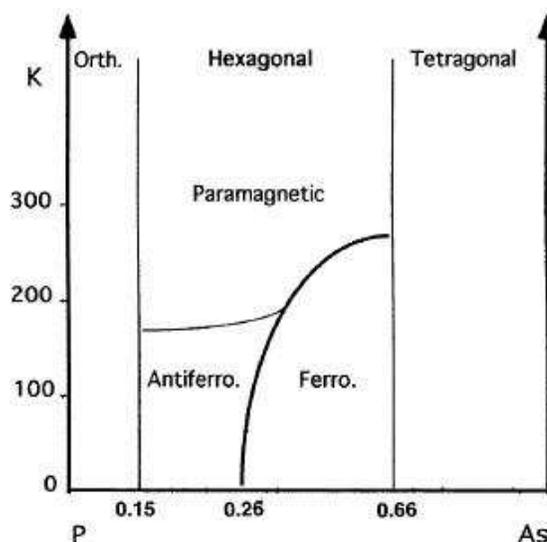


Figura 3.2-1 Diagrama de fases para a série  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$  encontrado na ref. 3.

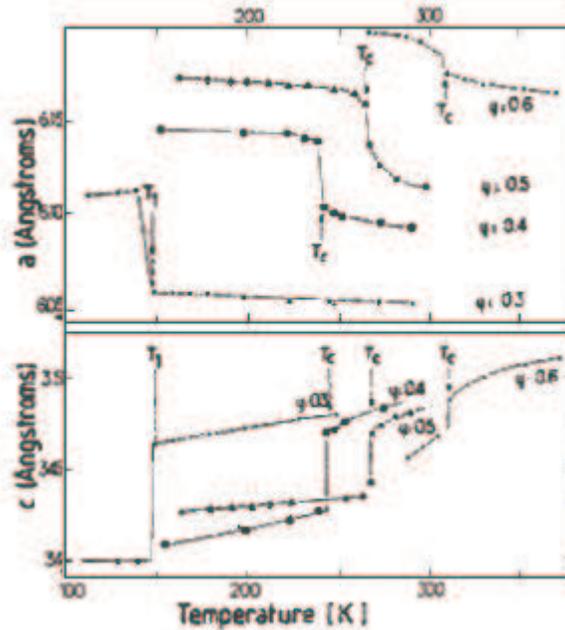


Figura 3.2-2 Variação dos parâmetros de rede em função da temperatura para diversas composições da série  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$  da ref. 3.

### 3.3 Propriedades magnetocalóricas

Como referência das propriedades magnetocalóricas desta série de compostos utilizamos o estudo realizado por Tegus<sup>4</sup>.

Tegus prepara estes compostos através de uma longa moagem (de cerca de 200 h em moinho vibratório) de compostos binários como o  $\text{Fe}_2\text{P}$  e o  $\text{FeAs}_2$  com os elementos Mn e P para obter a liga. A moagem é então seguida por tratamentos térmicos a 1273 K por 100 h e 973 por mais 120 h.

Estes compostos apresentam uma transição de fase magnética de primeira ordem bastante estreita (Figura 3.3-1), com a temperatura de Curie variando quase linearmente com a proporção P:As. Essa transição é acompanhada de uma pequena histerese térmica, e a magnetização de saturação se mantém quase constante em todo o intervalo de composições.

A variação de entropia decresce consideravelmente com o aumento do  $T_C$ , no entanto ainda tem magnitude gigante em torno da temperatura ambiente, como pode ser observado na Figura 3.3-2.

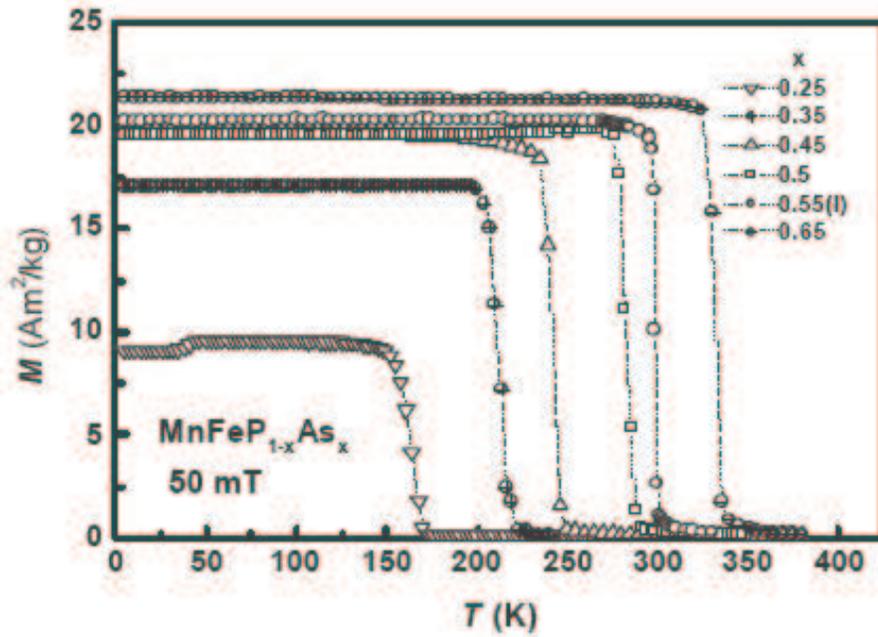


Figura 3.3-1 Magnetização em função da temperatura para a série  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$  preparada por Tegus (ref. 4)

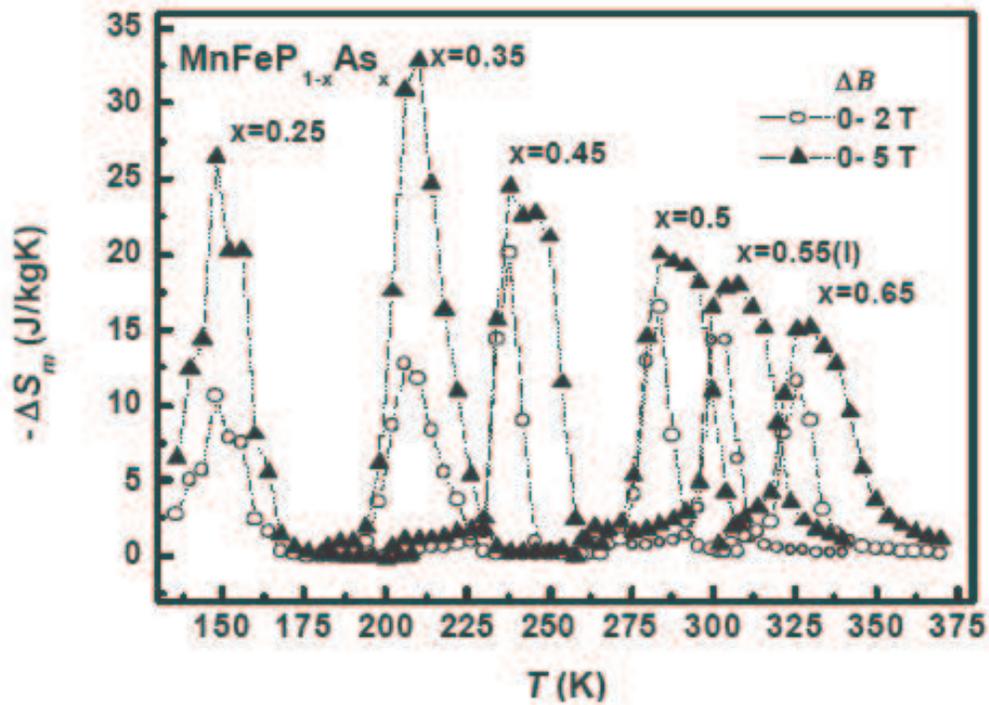


Figura 3.3-2 Variação de entropia em função da temperatura para a série  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$  preparada por Tegus (ref. 4)

### 3.4 Métodos de preparação

Para o preparo dos compostos desta série, foram utilizados três métodos, que serão discutidos em detalhes nas seções seguintes.

O primeiro método utiliza uma reação longa de estado sólido a partir dos elementos que resulta em pouca homogeneidade devido à perda de P e, conseqüentemente, da estequiometria. Para evitar a perda de estequiometria durante o processo, o segundo método utiliza alta pressão na tentativa de confinar o P.

O último método utiliza moagem de alta energia associada a reações longas de estado sólido para a obtenção destes compostos.

#### 3.4.1 Preparo em cadinho de Nb

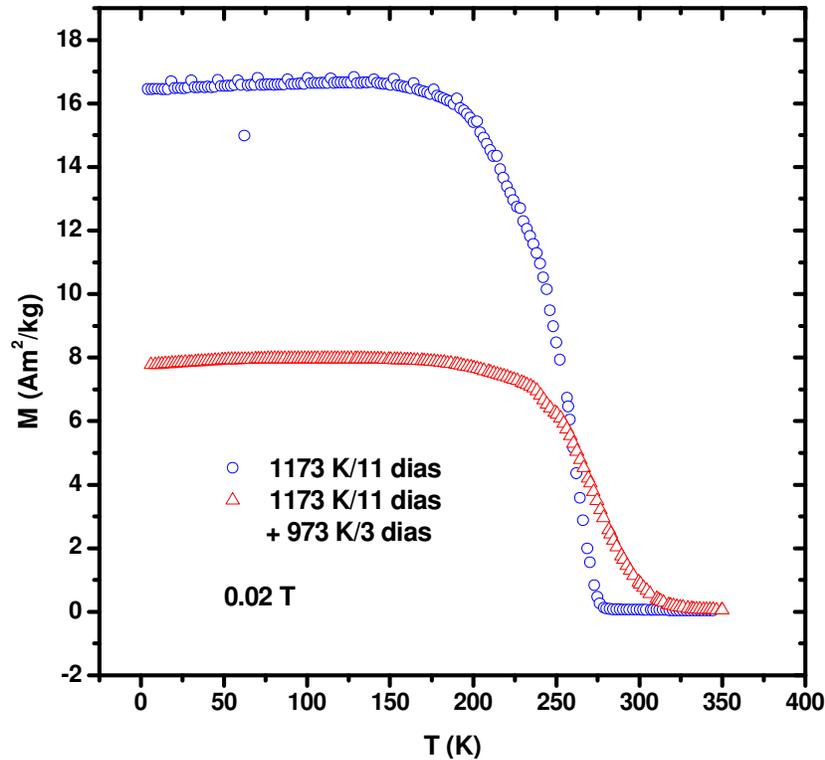
O método de preparação utilizado é bastante simples e consiste em colocar os elementos nas proporções corretas dentro de um cadinho de Nb (Figura 3.4-1) onde ocorrerá a reação de estado sólido. O cadinho é selado sob atmosfera de Ar dentro de um forno a arco voltaico. Este cadinho é então duplamente selado em ampolas de quartzo, também sob atmosfera de Ar.



**Figura 3.4-1** Cadinho de Nb utilizado nas reações de estado sólido da série  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ . Utilizando este método foi produzida a estequiometria  $\text{FeMnP}_{0,47}\text{As}_{0,53}$  que foi tratada por 11 dias a 1323 K em forno resistivo tubular vertical. O resfriamento da amostra foi condicionado pela inércia térmica do forno que foi simplesmente desligado e deixado resfriar.

As curvas de magnetização em função da temperatura para esta amostra são largas sugerindo um gradiente de composição e, revelam um  $T_C$  diferente do

que seria esperado tendo como referência o trabalho de Tegus<sup>4</sup>. E, como a composição ajusta o  $T_C$  fica óbvia a perda de estequiometria devido à alta pressão de vapor do P.



**Figura 3.4-2  $\text{FeMnP}_{0,47}\text{As}_{0,53}$  preparado por reação de estado sólido em cadinho de Nb.**

Um tratamento térmico adicional foi feito com a amostra encapsulada em quartzo sob atmosfera de Ar. O tratamento durou 3 dias a 973 K.

Este tratamento resultou em maior perda de P deslocando o  $T_C$  para temperaturas ainda mais altas, alargando ainda mais a transição.

Os resultados dos dois tratamentos podem ser comparados na Figura 3.4-2. Fica claro através deste resultado que este método não é efetivo no confinamento dos elementos com maior pressão de vapor e resulta em perda de estequiometria.

### 3.4.2 Preparo sob pressão

Como forma alternativa de preparo, um forno de crescimento de cristais que permite o controle da pressão de síntese foi utilizado.

Os elementos são colocados em cadinhos abertos de alumina e cobertos por óxido de boro. A função do óxido de boro no processo é similar àquela de um pistão. Como o óxido de boro funde a uma temperatura inferior aos pontos de fusão de qualquer um dos elementos em questão, forma uma película sobre a amostra que, sob pressão, age como um pistão confinando os elementos de maior pressão de vapor.

Todo o processo é feito sob atmosfera de Ar a cerca de 60 atm e em diversos estágios. A temperatura é inicialmente elevada a 673 K, na qual é mantida por 10 min, para a fusão completa do óxido de boro. O segundo estágio dura 3 h, durante o qual a amostra é mantida em torno da temperatura de fusão do As, em torno de 873 K. E, por fim, um estágio de 20 min entre 1673 e 1723 K. Como o controle de temperatura neste forno não é feito diretamente na amostra, é bastante provável que a temperatura tenha atingido cerca de 1873 K.

As elevadas temperaturas necessárias à fusão deste composto favorecem a reação entre a alumina e o óxido de boro, que formam um composto de aparência vítrea bastante resistente.

A perda de P foi constatada na abertura da câmara, que se encontrava vermelha. A amostra obtida além de divergir da estequiometria desejada, tem um gradiente ainda maior de composição, chegando mesmo a apresentar duas transições de fase magnéticas (Figura 3.4-3).

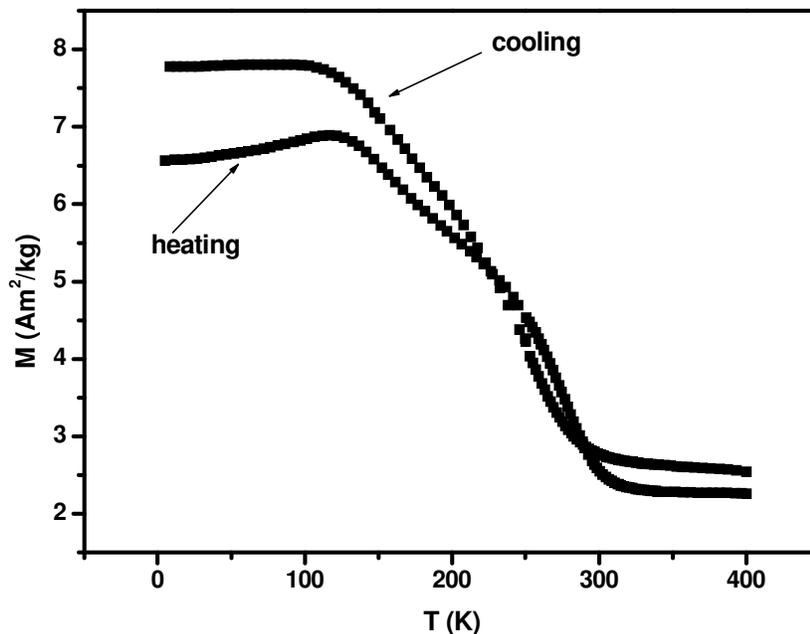


Figura 3.4-3 FeMnP<sub>0,47</sub>As<sub>0,53</sub> preparado sob pressão.

### 3.4.3 Preparo por moagem de alta energia

As tentativas anteriores de confinamento e reação dos elementos foram pouco eficientes, portanto foi retomada a idéia de iniciar a reação de estado sólido por moagem, como forma de confinar o P.

Baseados no trabalho de Tegus<sup>4</sup> e de Kim<sup>5</sup>, foram desenvolvidos processos de moagem e tratamentos térmicos adequados aos equipamentos disponíveis. O método de preparação descrito por Kim foi seguido, utilizando um moinho de alta energia do tipo SPEX-8000. As moagens foram realizadas nos moinhos do grupo do Prof. Edson Passamani Caetano, do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Materiais Magnéticos da Universidade Federal do Espírito Santo.

#### Definição do tratamento térmico

Como amostra teste foi utilizada a composição FeMnP<sub>0,45</sub>As<sub>0,55</sub>. Cerca de 4 g dos elementos nas proporções corretas foram colocados dentro de um cadinho com 4 bolas de aço com ¼ pol. de diâmetro. O cadinho foi selado em uma caixa de luvas sob atmosfera de Ar. O tempo de moagem foi determinado parando a

moagem em intervalos e verificando, por espectroscopia Mössbauer, se todo o Fe na amostra havia reagido e, portanto já não podia ser detectado.

O tempo de moagem foi definido em 2 h. O pó resultante foi prensado em pastilhas cilíndricas de cerca de 3 mm de diâmetro e de 3 a 5 mm de comprimento. As pastilhas foram então seladas em ampolas de quartzo sob atmosfera de Ar e submetidas a diversos tratamentos térmicos.

Os tratamentos foram realizados em fornos resistivos tubulares verticais, aproveitando o gradiente de temperatura existente no forno para minimizar ainda mais a perda de P. Todos os resultados apresentados nesta seção para a estequiometria  $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$  provém do mesmo batch de moagem, diferindo apenas nos tratamentos térmicos.

Primeiramente foram feitos 3 tratamentos térmicos a 1073 K com durações de 2 h, 18 h e 48 h, onde as amostras foram resfriadas por quenching em água a temperatura ambiente,.

O aumento do tempo de tratamento estreita a transição e aumenta a magnetização de saturação, como pode ser observado na Figura 3.4-4.

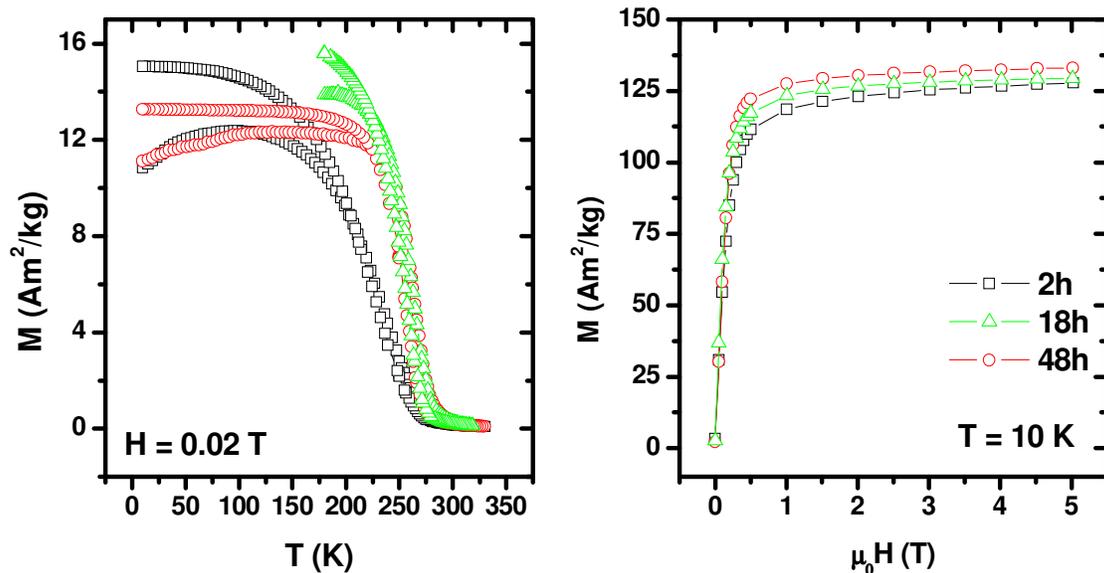
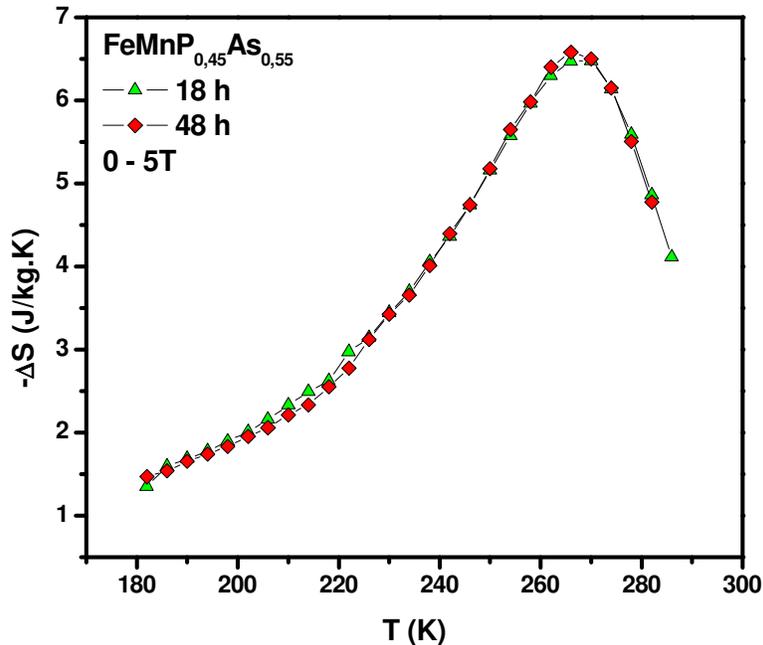


Figura 3.4-4 Magnetização em função da temperatura e do campo magnético para  $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$  preparado por moagem seguido de tratamento térmico a 1073 K e resfriada por quenching.

Apesar da transição de fase única, esta ainda é extremamente larga e apresenta um  $T_C$  baixo quando comparada aos resultados de Tegus, além do que o efeito magnetocalórico nestas amostras está muito aquém do esperado (Figura 3.4-5).



**Figura 3.4-5** Variação de entropia em função da temperatura para  $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$  preparado por moagem seguido de tratamento térmico a 1073 K e resfriada por quenching.

Também foi reproduzida a seqüência de preparo utilizada por Kim, com uma pequena modificação. Kim realiza um tratamento que consiste em, utilizando uma taxa de aquecimento e resfriamento de 1 K/min, aquecer a amostra a 923 K e então a 1173 K por 2 h cada. O tratamento de fato utilizado inverteu a ordem das temperaturas, o estágio de alta temperatura sendo realizado antes do de baixa, uma vez que o objetivo é obter a liga e posteriormente homogeneizá-la e eliminar tensões. E o estágio de baixa temperatura foi elevado para 1023 K, a taxa de aquecimento e resfriamento assim como os tempos dos tratamentos, foram mantidos.

A transição obtida é consideravelmente mais estreita comparada tanto aos resultados anteriores como ao resultado obtido por Kim<sup>5</sup>. O  $T_C$  e a magnetização de saturação, em torno de 140 Am<sup>2</sup>/kg correspondem aos dos resultados de Tegus (Figura 3.4-6).

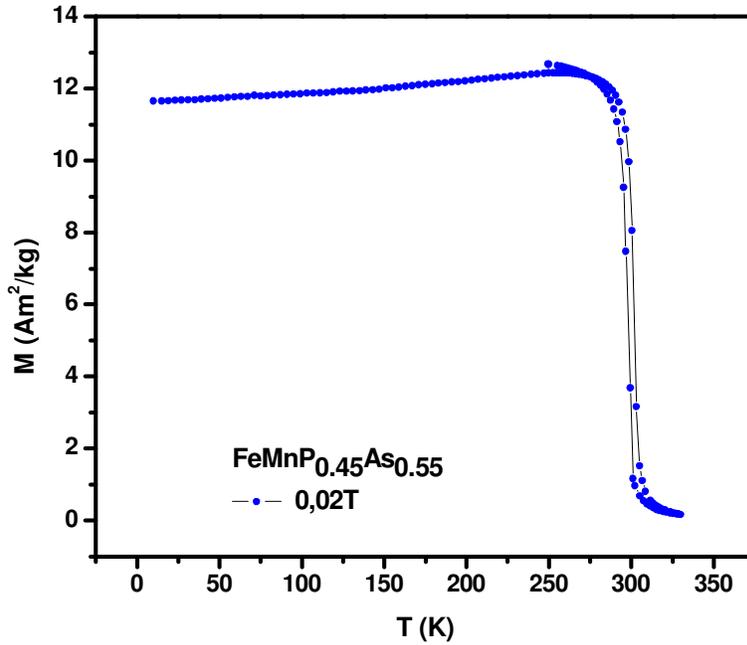


Figura 3.4-6 Magnetização em função da temperatura para FeMnP<sub>0,45</sub>As<sub>0,55</sub> preparado por método similar ao de Kim<sup>5</sup>.

A variação de entropia é apresentada na Figura 3.4-7.

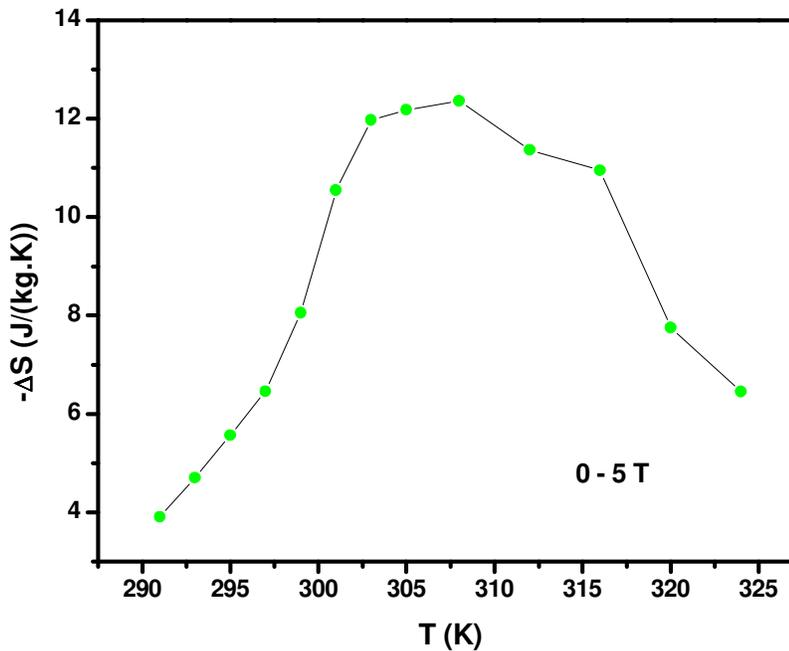


Figura 3.4-7 Variação de entropia em função da temperatura para FeMnP<sub>0,45</sub>As<sub>0,55</sub> preparado por método similar ao de Kim.

Por fim, o método que produz melhores resultados consiste de uma mescla dos métodos de Kim e Tegus.

Do método de Kim vem a utilização dos elementos no preparo, a moagem em moinho do tipo SPEX-8000 e a taxa de resfriamento e aquecimento. Do método de Tegus foram utilizados os tempos e temperaturas de tratamento térmico: 100 h a 1273 K e 120 h a 923 K.

A amostra obtida por este processo tem histerese ainda menor, cerca de 1,5 K, e efeito magnetocalórico maior.

### Série $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ preparada por moagem de alta energia

Adotando este método foram produzidas as seguintes amostras da série:  $x = 0,40, 0,50, 0,53, 0,60$  e  $0,70$ .

Nestes compostos o  $T_C$  aumenta com o acréscimo de As. Na Figura 3.4-8 nota-se que a série produzida não apresenta o comportamento esperado. Notadamente, a composição  $x = 0,53$  tem o  $T_C$  maior que o das composições  $x = 0,55$  e  $0,60$ . Na Figura 3.4-9 é possível observar este desvio de comportamento mais claramente, que é seguido pela magnetização de saturação.

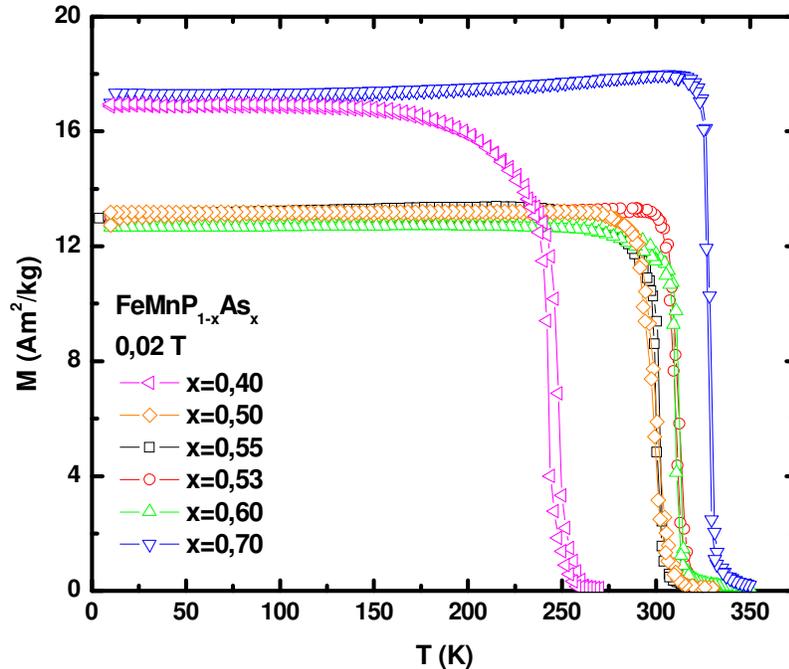


Figura 3.4-8 Magnetização em função da temperatura a 0,02 T para a série  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$

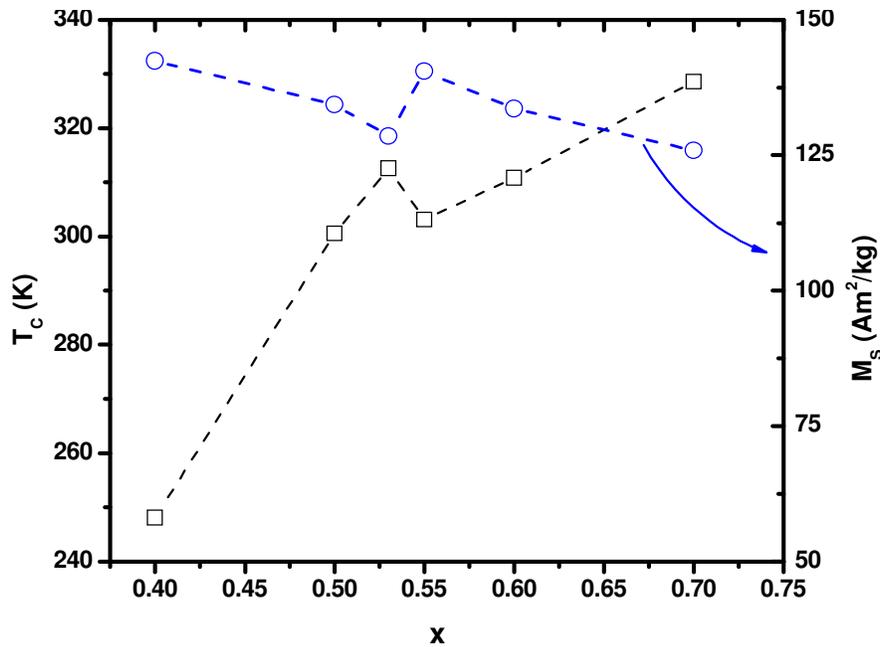


Figura 3.4-9  $T_c$  e magnetização de saturação para a série  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$

Utilizando tempos de moagem diversos, como foi o caso, chega-se à conclusão que estes compostos são extremamente sensíveis a este parâmetro. Isto pôde ser diretamente verificado por microscopia eletrônica de varredura. Na Tabela 3-1 estão resumidos os resultados das medidas de magnetização, difração de raios-X e WDS.

Dos resultados de WDS nota-se diretamente que todas as amostras perdem Mn e, exceto por  $x = 0,53$ , têm excesso de P. Por sua estequiometria seria esperado que a composição  $x = 0,53$  tivesse um  $T_c$  abaixo de 300 K, no entanto, devido à perda de P a razão  $\frac{P}{As}$  leva a um  $T_c$  mais elevado.

Já a composição  $x = 0,70$  está no limite em que os compostos desta série cristalizam em simetria hexagonal e, apresenta uma segunda fase além do óxido de manganês tendo um comportamento anômalo. O óxido de manganês está presente em todas as composições em pequena quantidade.

A variação de entropia desta série está dentro da faixa reportada por Tegus e é apresentada na Figura 3.4-10.

| $x$                 | 0,40   | 0,50   | 0,53   | 0,55   | 0,60   | 0,70*  |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $Fe$                | 1,09   | 1,04   | 1,06   | 1,051  | 1,07   | 0,925  |
| $Mn$                | 0,90   | 0,97   | 0,93   | 0,935  | 0,925  | 1,088  |
| $P$                 | 0,665  | 0,525  | 0,446  | 0,5    | 0,434  | 0,36   |
| $As$                | 0,35   | 0,464  | 0,49   | 0,51   | 0,579  | 0,88   |
| $P/As$              | 1,90   | 1,13   | 0,91   | 0,98   | 0,75   | 0,41   |
| $T_c(K)$            | 248,0  | 300,6  | 312,6  | 303,1  | 310,8  | 328,6  |
| $M_s(Am^2 / kg)$    | 142,42 | 134,36 | 128,51 | 140,46 | 133,61 | 125,87 |
| $\Delta S(J / kgK)$ | 23,8   | 16,63  | 18,67  | 16,09  | 14,18  | 13,8   |
| $a(\text{\AA})$     | 6,100  | 6,145  | 6,177  | 6,1659 | 6,190  | 6,214  |
| $c(\text{\AA})$     | 3,485  | 3,478  | 3,452  | 3,463  | 3,458  | 3,463  |
| $c/a$               | 0,5713 | 0,5659 | 0,5588 | 0,5616 | 0,5586 | 0,5572 |
| Tempo de moagem (h) | 2      | 4      | 9      | 2      | 4      | 4      |

Tabela 3-1 Resumo das medidas de magnetização, difração de raios-X e WDS para a série  $FeMnP_{1-x}As_x$

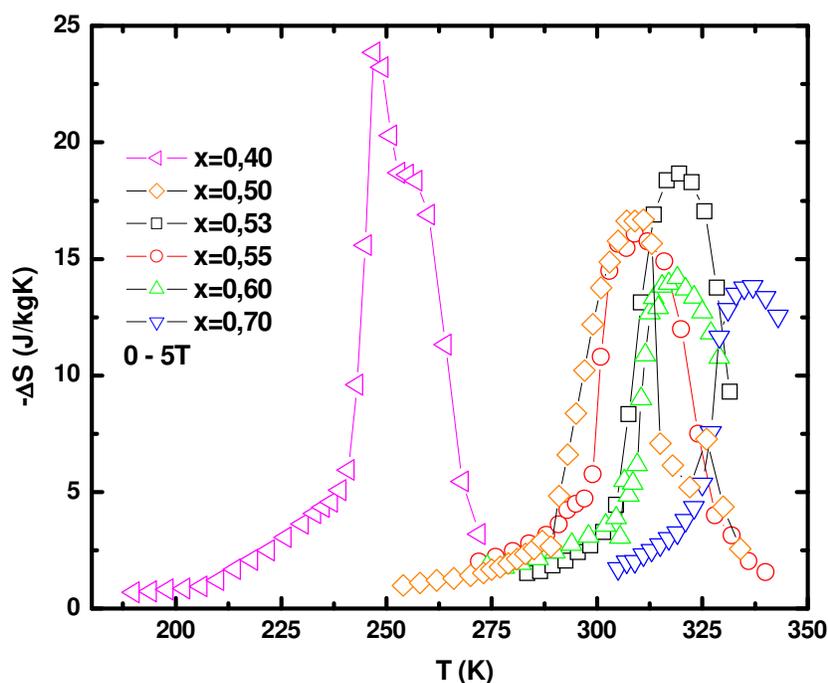


Figura 3.4-10 Variação de entropia em função da temperatura para série  $FeMnP_{1-x}As_x$

Medidas mais detalhadas do comportamento da magnetização durante a transição de fases (Figura 3.4-11) e da magnetização em função da temperatura para diversos campos magnéticos (Figura 3.4-12) foram feitas para a composição  $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ .

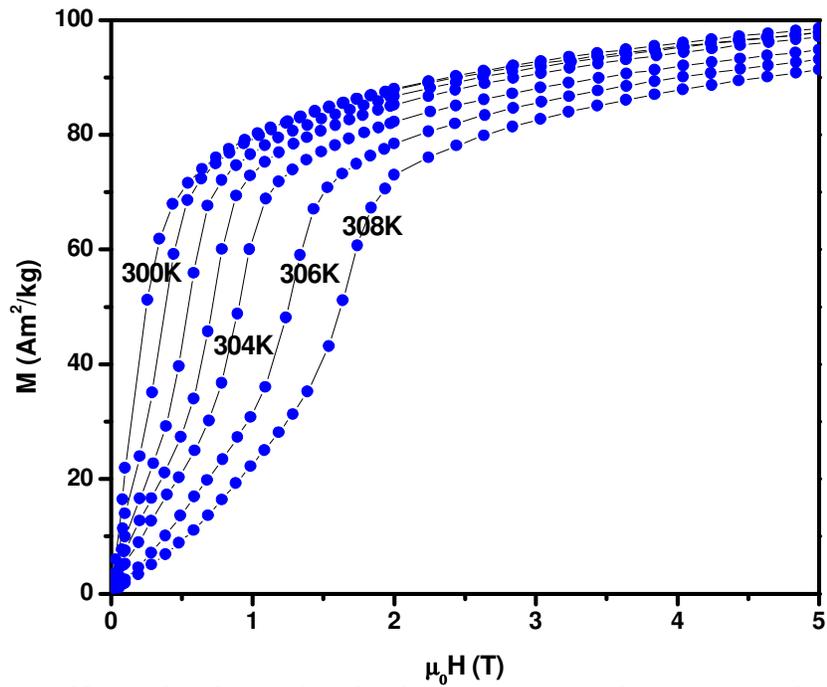


Figura 3.4-11 Magnetização em função do campo magnético em torno da transição de fases para o  $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ .

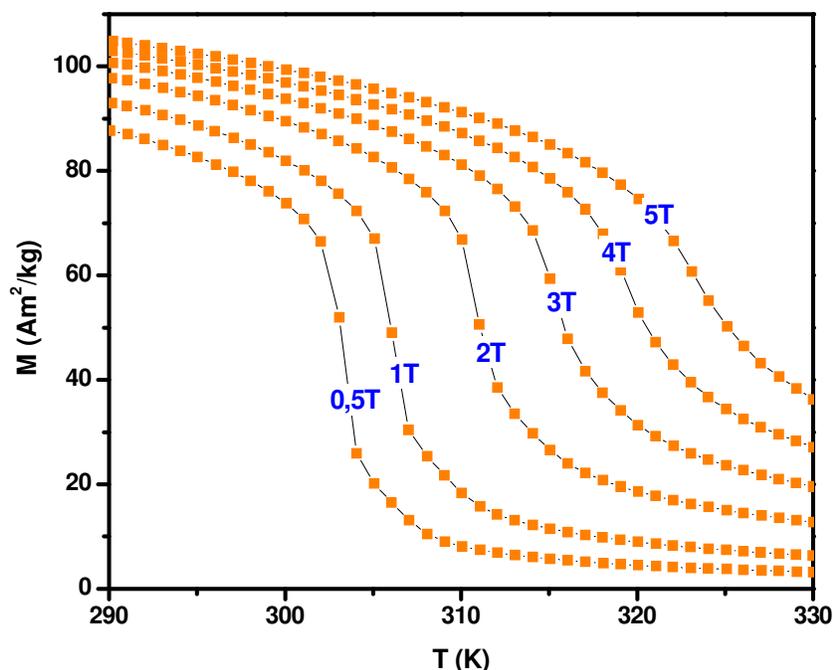


Figura 3.4-12 Magnetização em função da temperatura em diversos campos magnéticos para  $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ .

A partir desta última medida é possível calcular o deslocamento da temperatura de Curie em função do campo magnético:  $\frac{dT_c}{d\mu_0 H} = 4,4 \text{ K/T}$ . E, pode-se notar o alargamento da transição com o campo magnético, que não tem mais o caráter descontínuo tão pronunciado quanto na medida a campos pequenos.

### Considerações finais da série $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$

A partir dos diversos métodos estudados, conclui-se que o mais eficaz é aquele que inicia a reação de estado sólido por moagem de alta energia. Verificou-se que a estequiometria dos compostos é extremamente sensível ao tempo de moagem e este deve ser cuidadosamente controlado.

Apesar dos elementos tóxicos esta série merece atenção devido à sua versatilidade, em especial porque séries com variação de entropia ainda maior foram produzidas substituindo completamente o As por Ge e Si.

Neste trabalho foi feita uma tentativa similar substituindo tanto o As como o P por Ge e Si, descrita no capítulo seguinte.

- 
- <sup>1</sup> O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Nature*, **415**:150–152, 2002.
- <sup>2</sup> V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4494
- <sup>3</sup> R. Zach, M. Guillot and R. Fruchart, *J. Magn. Magn. Mater.* **89** (1990) 221
- <sup>4</sup> O. Tegus, *Novel materials for magnetic refrigeration*, Ph.D. thesis, Universiteit van Amsterdam (2003)
- <sup>5</sup> Y. K. Kim and Y. W. Cho, *J. Alloys Comp.* **394** (2005) 19-23

## Capítulo 4 - Série $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$

*"If we knew what it was we were doing,  
it would not be called research, would it?"*

*Albert Einstein*

### **4.1 Motivação**

Dando prosseguimento ao estudo iniciado pelos compostos  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$  e no espírito de criar materiais mais seguros e de fácil preparo, foi desenvolvida uma nova linha de compostos.

O objetivo é combinar as boas propriedades magnetocalóricas de dois materiais bem estudados, o  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ <sup>1</sup> e o  $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ <sup>2</sup>. Os critérios dessa combinação foram facilitar o método de preparação e eliminar os elementos tóxicos e de alto custo.

Levando em consideração esses critérios, foi escolhida a composição  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ , que ainda não elimina o Ge, que tem um alto custo, mas elimina o P e o As que não são apenas tóxicos como elevam o custo do preparo do composto por conta do alto custo do manuseio.

O único outro composto semelhante encontrado na literatura é a série  $\text{Fe}_2\text{MnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ <sup>3</sup>, que tem propriedades tanto estruturais como magnéticas bastante similares àquelas observadas para o  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ , mas utiliza um método de preparação completamente diferente.

### **4.2 Experimental**

As amostras desta série foram preparadas a partir dos elementos de alta pureza fundidos em um forno a arco voltaico sob atmosfera de Ar. Cada amostra foi fundida e virada três vezes e ainda escorrida durante a fusão para garantir a homogeneidade dos botões.

De cada botão foi cortada a parte central, de onde foram realizadas todas as análises, tanto magnética quanto estrutural.

As medidas de difração de raios-X foram feitas à temperatura ambiente em uma montagem  $\theta$ - $2\theta$  e os difratogramas obtidos tratados por refinamento Rietveld. As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro SQUID Quantum Design MPMS 7. As medidas de magnetização de saturação foram feitas a uma temperatura de 4 K e variação de campo magnético de 0 a 7 T. As medidas da variação de magnetização com a temperatura foram feitas sempre na seqüência *zero field cooling - field heating - field cooling*, sob um campo magnético de 0.02 T.

### **4.3 Resultados**

A série de compostos em questão foi estudada sistematicamente variando a concentração de Si em passos de 10% no intervalo  $0 \leq x \leq 1$ . Esses compostos se apresentam monofásicos no intervalo  $0 \leq x \leq 0,7$ . Para maiores concentrações de Si, aparecem outras fases, algumas delas identificadas através das medidas de microsonda eletrônica.

#### **4.3.1 Propriedades Magnéticas**

São observadas duas transições de fase magnética para todo o intervalo de composição. A primeira em mais alta temperatura, de um estado ferromagnético para o estado paramagnético. A segunda em mais baixa temperatura, que se apresenta cada vez mais pronunciada quanto maior a concentração de Si, e que provavelmente se trata de uma transição de um ordenamento antiferromagnético, mesmo que parcial, para o estado ferromagnético (Figura 4.3-1).

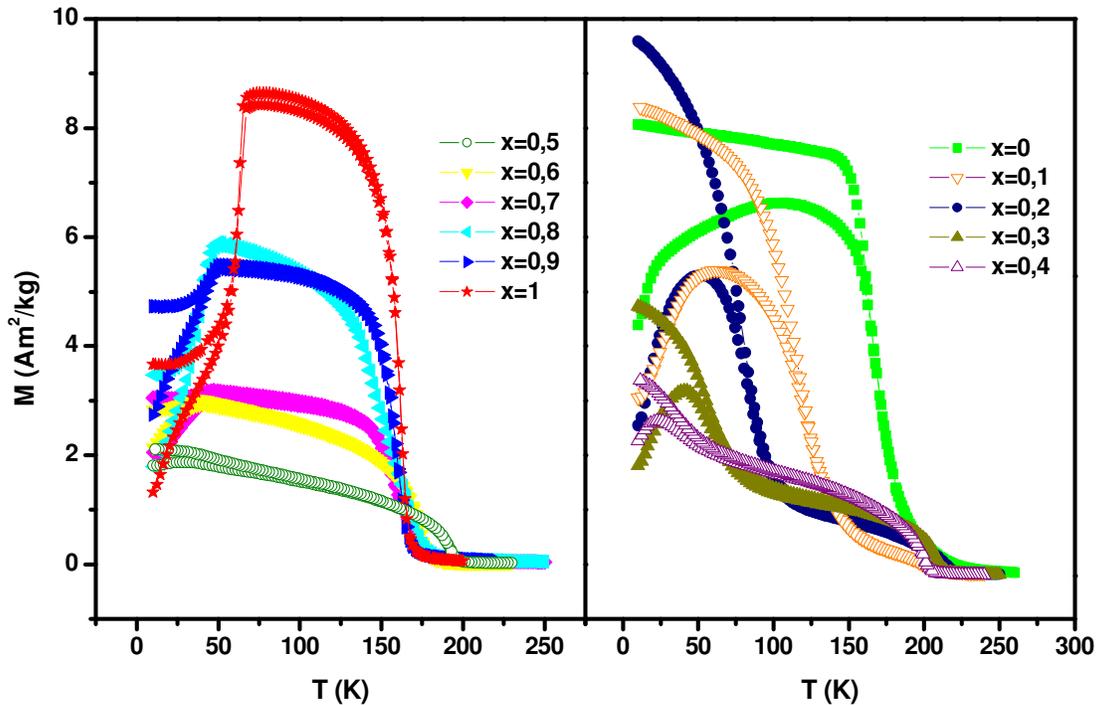


Figura 4.3-1 Variação da magnetização em função da temperatura na série  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $B = 0,02 \text{ T}$ )

A variação das temperaturas críticas das duas transições pode ser vista na Figura 4.3-2.

Tanto a variação da magnetização com a temperatura como com o campo magnético aplicado, têm comportamentos distintos quando a concentração de Si ultrapassa o limite marcado pelo surgimento de mais fases. Esse comportamento é mais claro quando observamos a variação da magnetização de saturação com a composição (Figura 4.3-3). De fato, para algumas composições a magnetização apresentada na Figura 4.3-3 como sendo de saturação é a magnetização para um campo magnético de 5 T, uma vez que não ocorre saturação em um comportamento bastante similar ao de um estado antiferromagnético.

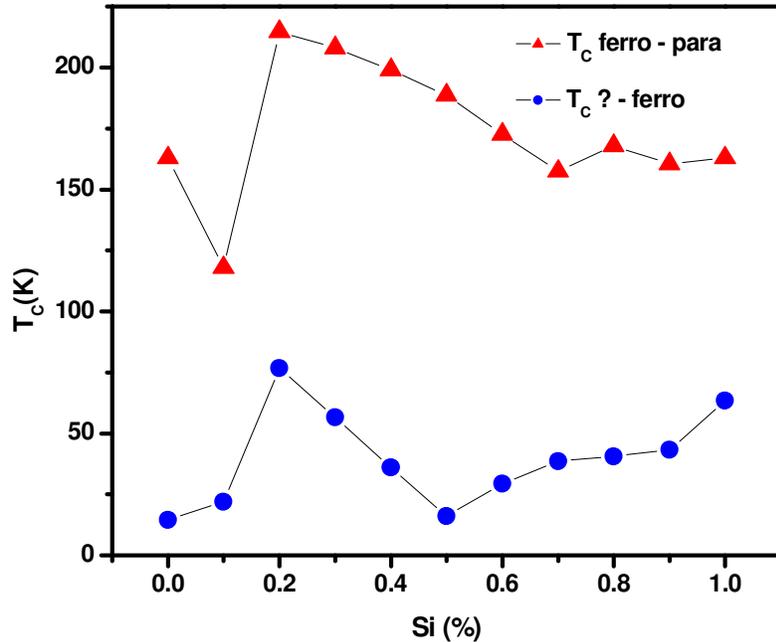


Figura 4.3-2 Variação das temperaturas críticas das duas transições de fase magnéticas observadas na série  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$

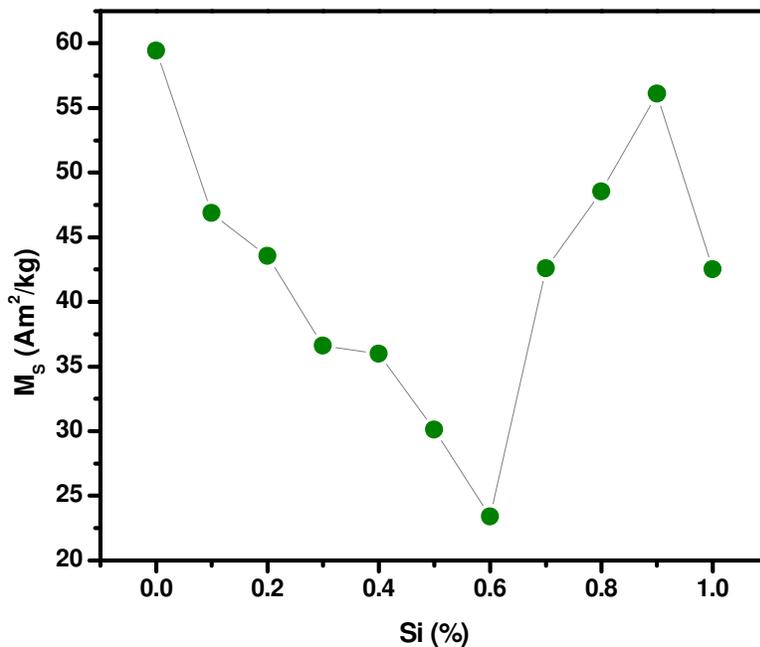


Figura 4.3-3 Variação da magnetização de saturação em função da concentração de Si para a série  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$

A magnetização de saturação a baixa temperatura nestes compostos é bastante inferior, por exemplo, à magnetização de saturação na série  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ . E, apresenta dois comportamentos claramente distintos segundo a concentração de Si (Figura 4.3-4). Na região monofásica esses compostos saturam abaixo de

1 T, tendo um comportamento marcadamente ferromagnético e com pequena ou nenhuma histerese magnética. Na região de duas fases não é observada saturação, como para um antiferromagneto, comportamento acompanhado por um aumento da histerese térmica.

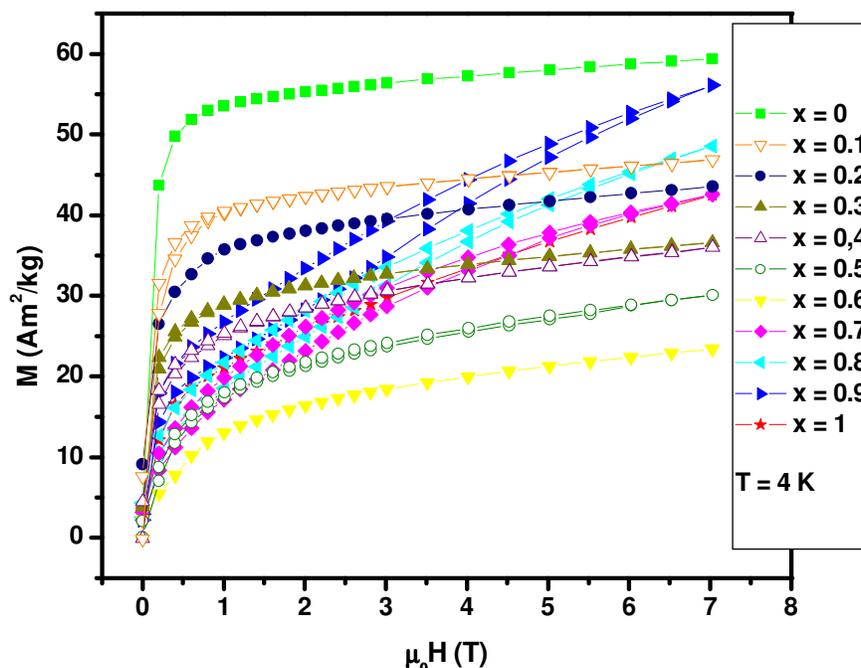


Figura 4.3-4 Magnetização de saturação em função do campo magnético em baixa temperatura para a série  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$

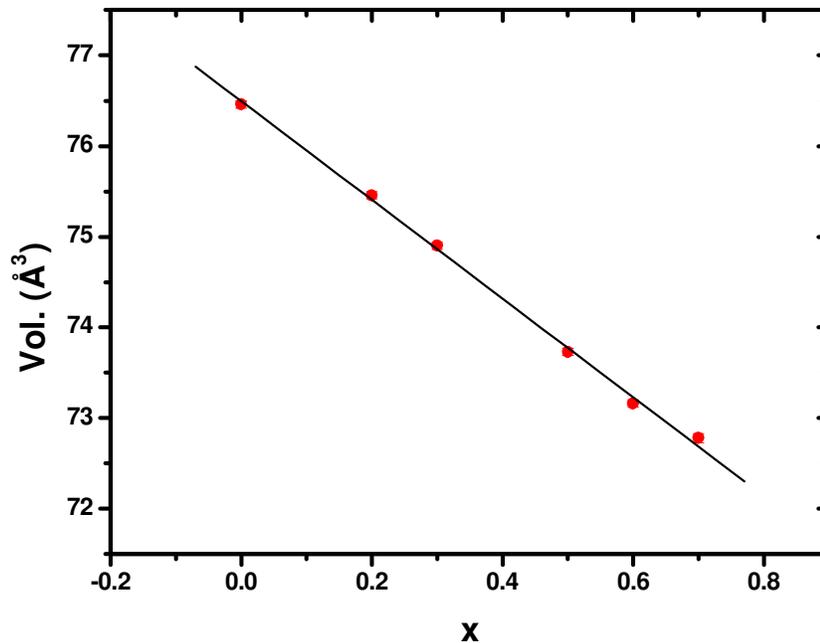
### 4.3.2 Propriedades Estruturais

Resultados das medidas de difração de raios-X tratados por refinamento Rietveld mostram que os compostos dessa série no intervalo  $0 \leq x \leq 0,7$  cristalizam em uma estrutura hexagonal do tipo  $\text{Ni}_2\text{In}$  (grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ).

Concomitantemente ao aparecimento de um comportamento diverso da magnetização, ocorre a formação de uma segunda fase que não pôde ser identificada por métodos cristalográficos.

O limite de formação desta segunda fase se situa no intervalo de composições rico em Si. Através do refinamento, é possível identificar em que composições essa fase ocorre.

Para  $x \geq 0,6$  quantidades crescentes da segunda fase são observadas nas diversas composições, mas apenas a partir de  $x = 0,8$  ela passa a interferir no refinamento Rietveld. Para o intervalo de composições  $0 \leq x \leq 0,7$  os compostos podem ser considerados quase monofásicos e os parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , assim como o volume decrescem linearmente com o aumento da concentração de Si ( $x$ ), como pode ser observado na Figura 4.3-5.



**Figura 4.3-5** Variação do volume da célula unitária em função da concentração de Si ( $x$ ) para a série  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$

Medidas de microscopia eletrônica de varredura para as composições  $\text{FeMnGe}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$  e  $\text{MnFeGe}$  indicam que cerca de 15% do Ge é perdido na fusão, fazendo com que estas amostras tenham composições reais  $\text{MnFe}_{0,99}\text{Ge}_{0,43}\text{Si}_{0,49}$  e  $\text{MnFeGe}_{0,85}$ , respectivamente.

O extremo rico em Si apresenta duas fases, uma rica em Si e relativamente pobre em Fe e outra com maior conteúdo de Fe e menor de Si,  $\text{Mn}_{0,88}\text{Fe}_{0,84}\text{Si}$  e  $\text{Mn}_{0,84}\text{FeSi}_{0,60}$ , respectivamente.

Já para a composição intermediária na região rica em Si,  $\text{FeMnGe}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$ , a microestrutura é mais complexa, apresentando 4 fases:  $\text{Mn}_{0,99}\text{Fe}_{0,985}\text{Ge}_{0,116}\text{Si}$ ,  $\text{MnFe}_{0,845}\text{Ge}_{0,4}\text{Si}_{0,423}$ ,  $\text{Mn}_{0,90}\text{FeGe}_{0,144}\text{Si}_{0,45}$  e  $\text{Mn}_{0,995}\text{FeGe}_{0,26}\text{Si}_{0,612}$ . Apesar de

apresentar 4 fases, uma delas é bastante rica em Si enquanto as outras 3 são mais pobres, seguindo o mesmo comportamento da composição FeMnSi.

Este último resultado mostra que a estrutura dos compostos ricos em Si pode ser mais complexa que o simples aparecimento de uma segunda fase.

#### **4.4 FeMnSn**

Apesar das interessantes propriedades magnéticas e estruturais dos compostos da série  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ , estes não são de interesse para aplicação em refrigeração magnética. No entanto, outras substituições no mesmo sistema poderiam ser de interesse neste contexto.

Na tentativa de eliminar um elemento de alto custo, foi feita a substituição do Ge por um elemento de raio atômico similar, o Sn. E objetivando a eliminação da segunda fase que não pôde ser identificada na série  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$  o Si foi retirado da composição em questão.

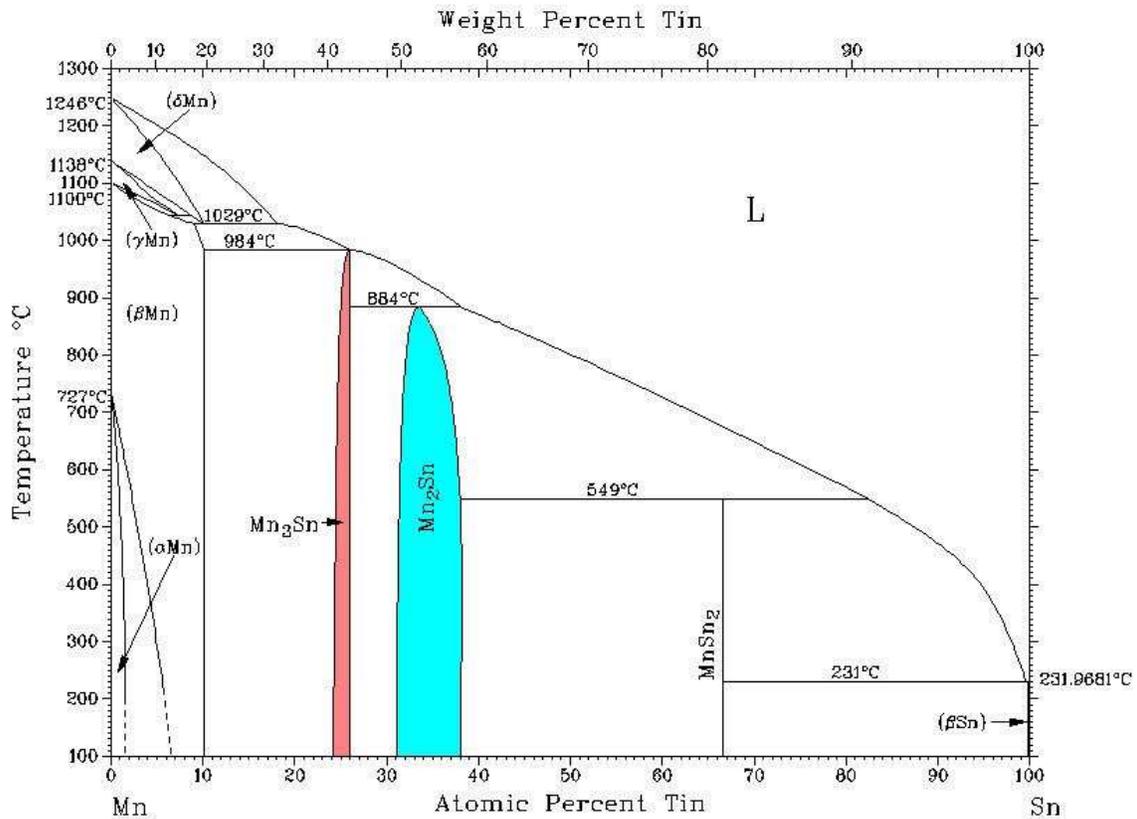
O FeMnSn apresenta uma transição do estado ferromagnético para o paramagnético de segunda ordem em torno da temperatura ambiente, o que, aliado ao baixo custo da matéria-prima de produção, torna-o um candidato especialmente atraente à “working material” (material para aplicação).

##### **4.4.1 Técnicas Experimentais e Resultados**

O composto FeMnSn foi preparado por fusão em forno a arco, de forma similar aos compostos da série  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ . Na amostra como fundida são esperadas duas fases que podem ser diretamente identificadas no diagrama de fases binário Mn-Sn.

De acordo com este diagrama (Figura 4.4-1), a partir do líquido em alta temperatura são formadas duas fases em torno da estequiometria desejada. A fase principal  $(\text{Mn,Fe})_2\text{Sn}$ , um peritético com um grande gap de solubilidade, e uma certa quantidade de  $(\text{Mn,Fe})_3\text{Sn}$  que tem ponto de solidificação mais alto e se apresenta como um precipitado primário.

No composto como fundido são observadas duas fases magnéticas. Para eliminar ou ao menos diminuir a quantidade da fase indesejada, neste caso a  $(\text{Mn,Fe})_3\text{Sn}$ , foi feito um tratamento térmico abaixo da temperatura de solidificação da fase  $(\text{Mn,Fe})_2\text{Sn}$ , em torno de 1073 K por 72 h com resfriamento por quenching em água a temperatura ambiente.



**Figura 4.4-1 Diagrama de fases para o sistema Mn-Sn**

Este tratamento térmico diminui consideravelmente a quantidade do precipitado e torna a transição, que por não apresentar histerese é de segunda ordem, bastante estreita, como pode ser visto na Figura 4.4-2.

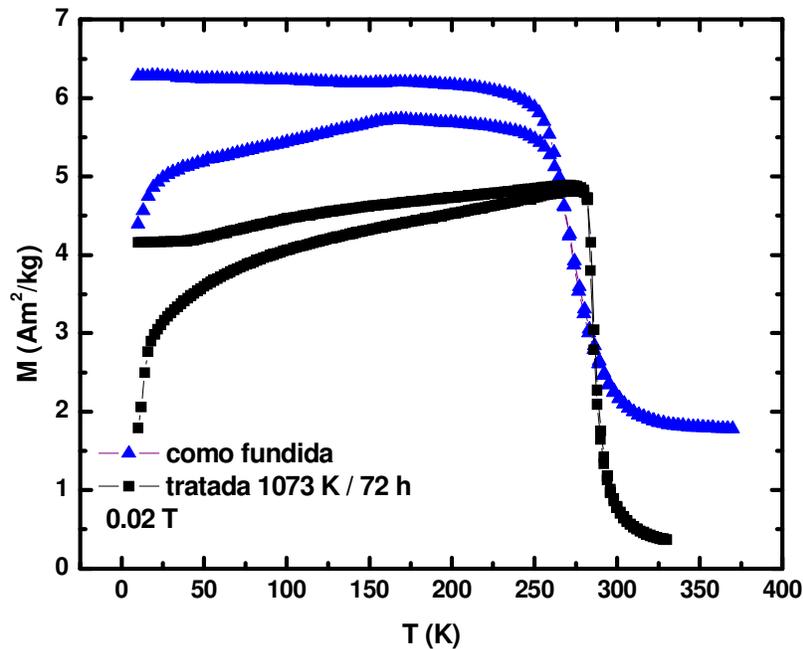
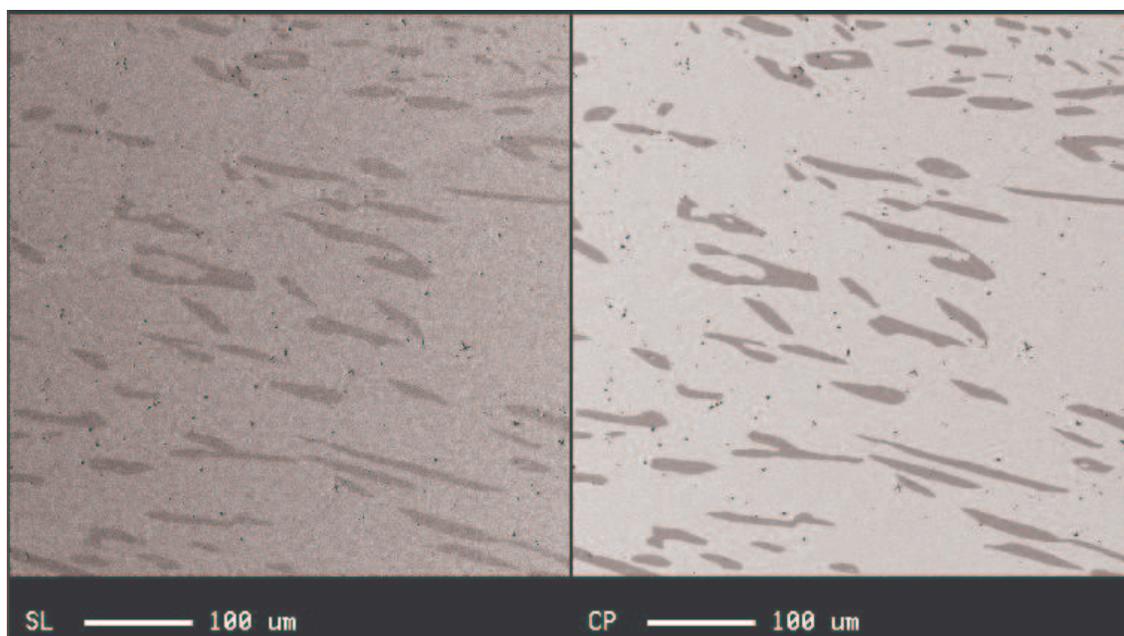


Figura 4.4-2 Magnetização em função da temperatura para FeMnSn como fundido e após tratamento térmico.

O mesmo grupo espacial observado nas amostras  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$  foi confirmado para este composto por medidas de difração de raios-X.

A estequiometria e quantificação das fases foram obtidas através de análise em microsonda eletrônica. A fase majoritária de estequiometria FeMnSn forma cerca de 85,5% da amostra, enquanto a segunda fase, que se apresenta morfológicamente como manchas mais escuras na matriz clara (Figura 4.4-3), tem estequiometria  $\text{Mn}_{1,34}\text{Fe}_{1,68}\text{Sn}$ , sendo de fato a fase  $(\text{Mn,Fe})_3\text{Sn}$  prevista pelo diagrama de fases.

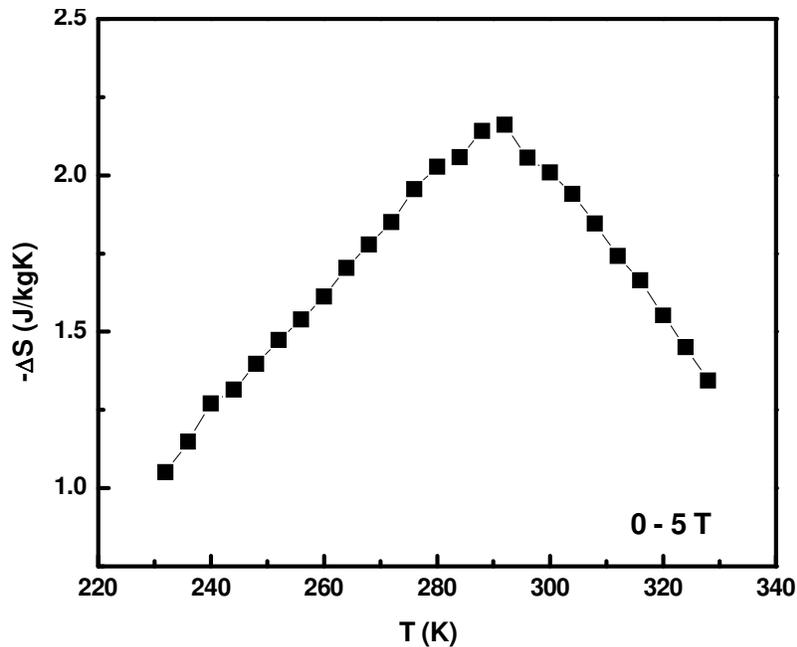


**Figura 4.4-3** Imagens obtidas em microssonda eletrônica para FeMnSn submetido à tratamento térmico.

A variação entrópica observada no composto tratado termicamente é compatível com valores obtidos para materiais apresentando transições de segunda ordem, tendo seu máximo em torno de 2,2 J/kgK para variações de campo de 0 a 5 T (Figura 4.4-4).

Analisando mais detalhadamente o diagrama de fases do sistema Fe-Sn, percebemos que a fase  $(\text{Mn,Fe})_3\text{Sn}$  solidifica em uma temperatura mais alta que a fase de interesse. Desta forma é possível separar espacialmente estas duas fases utilizando um processo de crescimento direcional.

Assim sendo, uma amostra foi fundida em forno a arco e então puxada pela zona quente de um forno de rádio frequência dentro de um cadinho de alumina a uma velocidade de 2 mm/h. Porque a fase  $(\text{Mn,Fe})_3\text{Sn}$  solidifica a uma temperatura mais alta, acaba por concentrar-se no fundo do cadinho quando este passa pela zona quente do forno.



**Figura 4.4-4** Variação de entropia em função da temperatura para FeMnSn submetido à tratamento térmico.

O crescimento direcional por si só produz amostras com transições magnéticas ainda mais largas que aquelas encontradas no composto como fundido. Com o intuito de melhorar as propriedades magnéticas e homogeneizar a amostra, um pedaço do topo da amostra crescida direcionalmente foi submetido ao mesmo tratamento térmico utilizado nas amostras como fundidas.

Desta forma foi obtida uma amostra monofásica, como pode ser visto na Figura 4.4-5. No entanto, suas propriedades magnetocalóricas pouco são alteradas, mantendo o máximo observado para a amostra submetida apenas ao tratamento térmico.

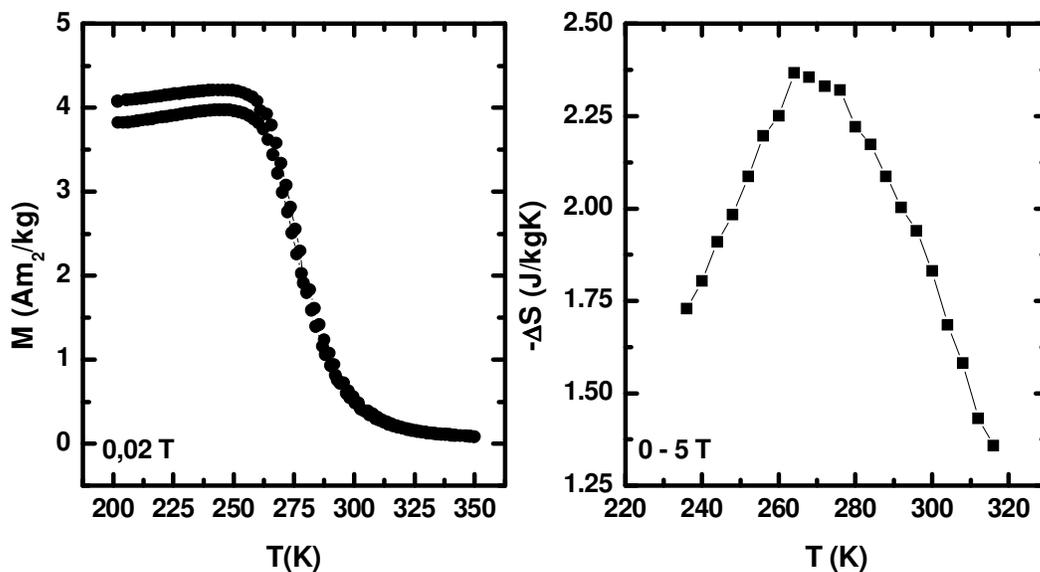


Figura 4.4-5 Magnetização e variação da entropia em função da temperatura para FeMnSn crescido direcionalmente e tratado termicamente.

#### 4.5 Discussões

Os compostos  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$  possuem propriedades magnéticas e estruturais bastante interessantes, apresentando um intervalo de composições monofásicas no qual a variação dos parâmetros de rede em função da concentração de Si é linear. Devido a transições largas, de segunda ordem e distantes da temperatura ambiente, e baixa magnetização de saturação, não são de interesse do ponto de vista de aplicação do efeito magnetocalórico em refrigeração magnética.

No entanto, são o ponto de partida para a elaboração de novos compostos, como o FeMnSn, que apresenta propriedades magnéticas e magnetocalóricas interessantes, como uma transição de segunda ordem em torno da temperatura ambiente. Este composto não é um candidato a aplicações, devido à baixa magnitude do efeito, mas merece estudos mais aprofundados, que através de outras substituições possam induzir transições de primeira ordem e obter efeitos magnetocalóricos gigantes.

<sup>1</sup> O. Tegus et al., *Nature*, **415**:150–152, 2002.

<sup>2</sup> V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4494

<sup>3</sup> L. Zhang et al., *Physica B*, **328**:295–301, 2003.

## Capítulo 5 - Compostos derivados do Mn<sub>2</sub>Sb

*"Research" means "to search again." Why not?*

*Sometimes, a new interpretation emerges that is of vast importance.*

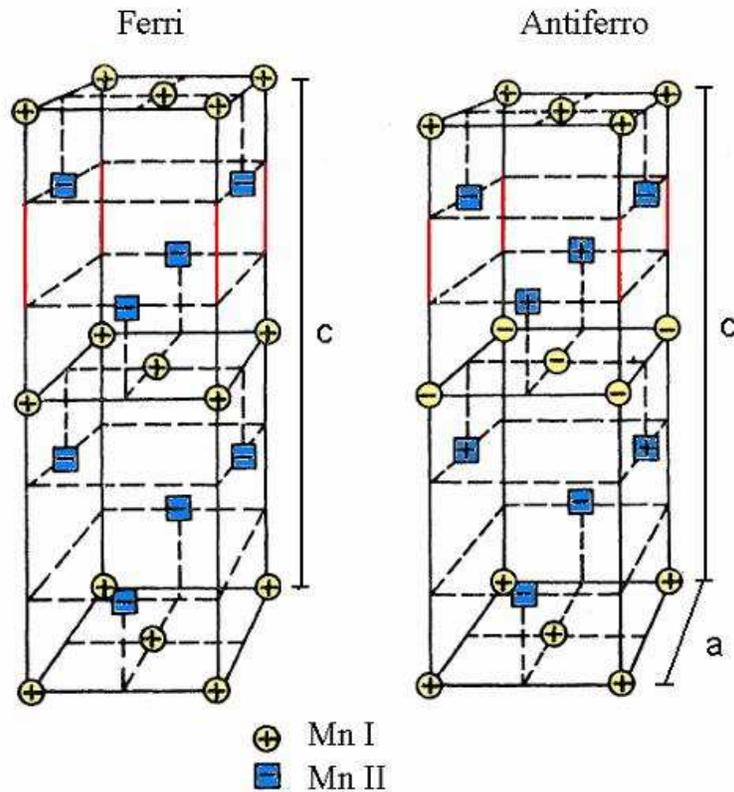
*Isaac Asimov*

### 5.1 Revisão Bibliográfica

O composto Mn<sub>2</sub>Sb é um ferrimagneto com temperatura de Curie em torno de 550 K<sup>1</sup> e estrutura tetragonal do tipo Cu<sub>2</sub>Sb (grupo espacial D<sub>4h</sub><sup>7</sup> P4/nmm)<sup>2</sup>.

O magnetismo deste composto deve-se somente ao Mn que ocupa dois sítios cristalográficos não equivalentes, tendo também magnitudes de momento magnético diferentes. Um desses sítios está em uma camada ocupada apenas por átomos de Mn e o outro em uma camada compartilhada por átomos de Mn e Sb (sítios Mn1 e Mn2, respectivamente). As camadas estão distribuídas de forma que entre duas camadas Mn1 há duas camadas Mn2, como pode ser visto na Figura 5.1-1.

Sobre a origem da existência de dois momentos magnéticos diferentes, muito é discutido<sup>1</sup>. Através de medidas de difração de nêutrons, foi determinado experimentalmente que os momentos magnéticos do Mn1 e Mn2 são, respectivamente,  $2,13 \pm 0,20 \mu_B$  e  $3,87 \pm 0,40 \mu_B$ . Para explicar essa diferença, Guillaud supõe que os sítios Mn2 são ocupados por átomos de Mn cuja configuração eletrônica é  $3d^5 4s^2$ , já o sítio Mn1 é ocupado por uma mistura termicamente dependente de átomos com a configuração do Mn2 e outros com configuração eletrônica  $3d^7$ , dando origem aos diferentes momentos magnéticos e ainda justificando o fato de não serem inteiros.



**Figura 5.1-1 Mecanismo da transição Ferri - Antiferro em compostos baseados no  $Mn_2Sb$**

O interessante neste arranjo cristalográfico é que as duas camadas Mn2 estão distantes o suficiente para que os momentos magnéticos tenham o mesmo sentido, permitindo que as camadas Mn1 por sua vez tenham o mesmo alinhamento entre si, favorecendo um ordenamento ferrimagnético devido às diferentes magnitudes dos momentos magnéticos.

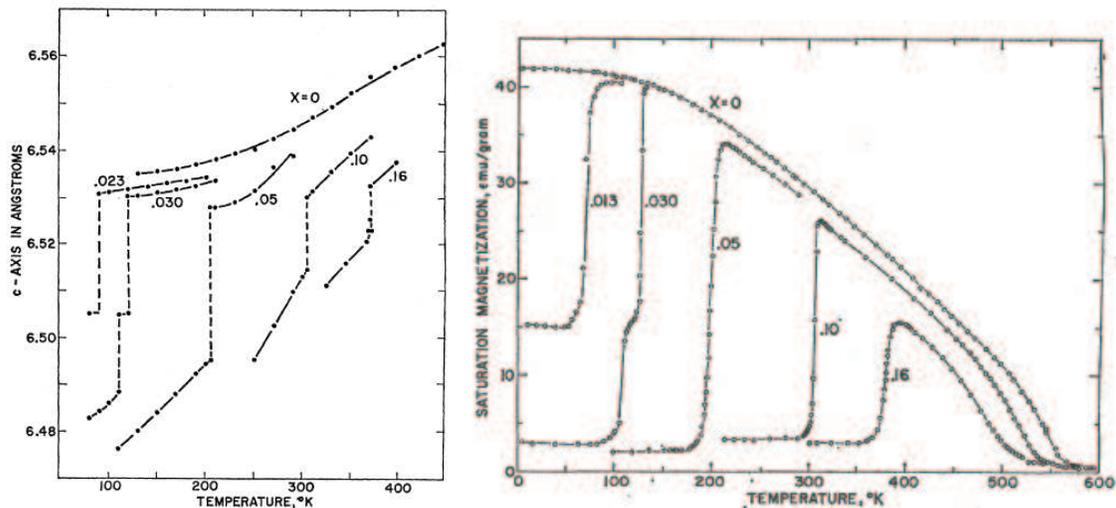
No entanto, se as duas camadas Mn2 estiverem suficientemente próximas, ocorre uma inversão na interação de troca entre elas. Pelo princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons não podem estar no mesmo estado e portanto, quando as camadas Mn2 estão próximas o suficiente uma delas deve inverter o sentido de alinhamento dos momentos magnéticos. Conseqüentemente, ocorre um rearranjo das camadas Mn1, dando origem a um ordenamento antiferromagnético.

Este fenômeno é conhecido como “exchange inversion” e foi modelado por Kittel<sup>9</sup> no início dos anos 60. Trata-se de uma transição de fase magnética do

tipo ordem-ordem e necessariamente de primeira ordem. Esta transição ainda é acompanhada por uma mudança descontínua dos parâmetros de rede sem mudança de estrutura cristalográfica.

Neste composto este tipo de transição é induzida através de substituições, tanto no sítio do Mn como do Sb, que diminuem a distância entre as camadas Mn2 o suficiente para que, através da contração térmica normal do composto, o estado antiferromagnético possa ser atingido em baixa temperatura.

O melhor exemplo do comportamento do parâmetro de rede e da magnetização em função da temperatura é o sistema com substituição no sítio do Mn por Cr. Na Figura 5.1-2 a contração normal do eixo tetragonal no caso do  $Mn_2Sb$  e a variação de magnitude desse eixo para as várias concentrações da substituição exemplificam perfeitamente o papel desta última no “triggering” da transição magnética. E à direita desta mesma figura a transição magnética resultante.



**Figura 5.1-2 Comportamento do eixo tetragonal e da magnetização em função da temperatura para o sistema  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  (ref. 7)**

São várias as substituições em ambos os sítios que tornam o estado antiferromagnético termicamente acessível (Figura 5.1-3). Dentre elas diversos metais 3d, que ocupam um dos sítios do Mn, como o  $Cr^{4,5,6,7,8}$ ,  $Co^9$ ,  $Cu^{13}$  e  $V^{14}$ . E, por fim, as substituições no sítio do Sb por  $Ge^{10}$ ,  $Sn^{11}$  e As.

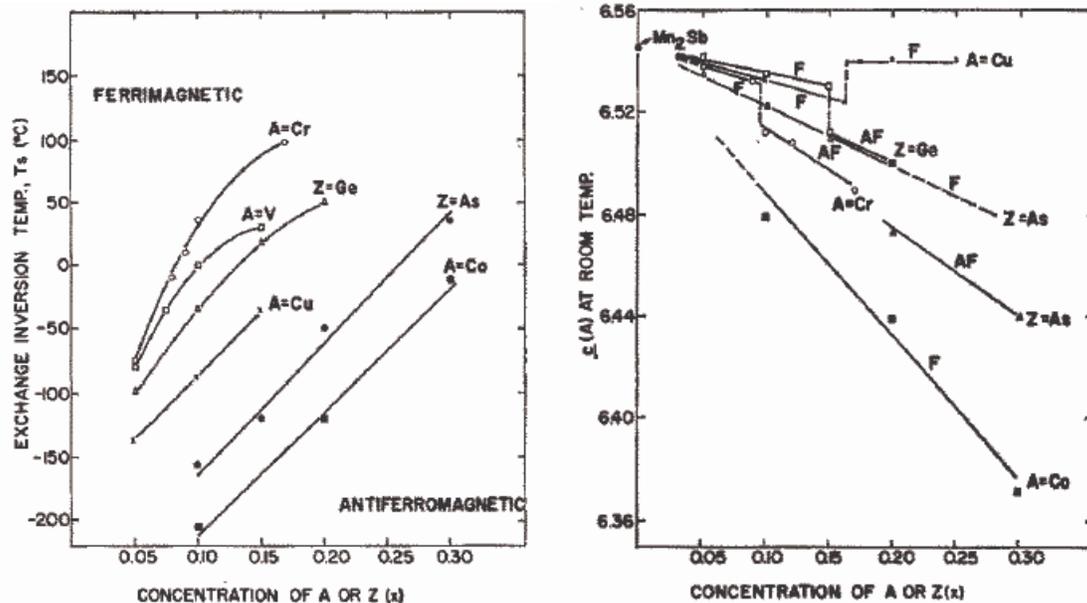


Figura 5.1-3 Temperatura da transição AF-Fi e variação do eixo tetragonal em função da temperatura para os compostos  $Mn_{2-x}A_xSb$  e  $Mn_2Sb_{1-x}Z_x$  (ref. 16)

### 5.1.1 O Efeito Magnetocalórico Inverso

Como já colocado anteriormente, a inversão no sinal do parâmetro de troca entre as camadas Mn2 é induzida pela contração da rede cristalina, mais especificamente do eixo tetragonal  $c$ . Com a adição de uma substituição que reduz o parâmetro de rede, o estado antiferromagnético é acessado através da contração normal da rede, devido à temperatura.

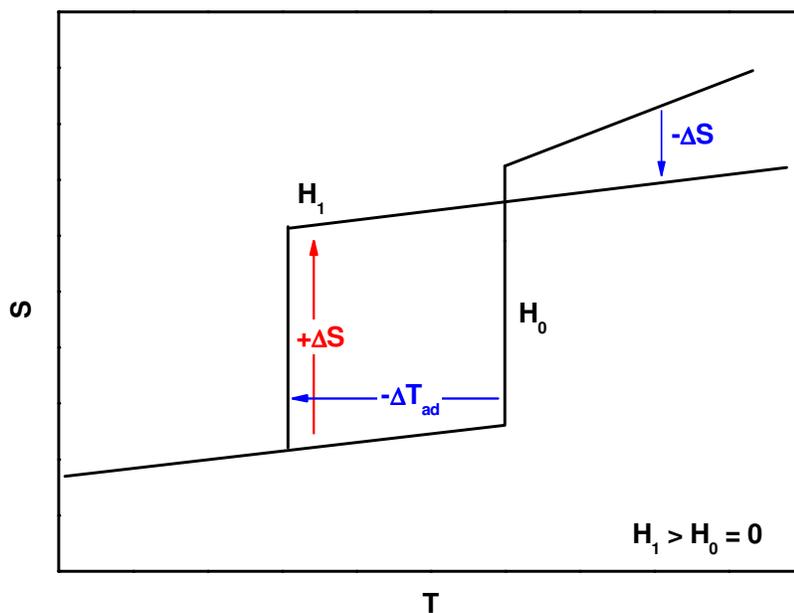
Em termos de variação de entropia este fenômeno é bastante diverso da transição entre os estados ferromagnético e paramagnético.

No estado ferrimagnético (alta temperatura) as camadas Mn1 e Mn2 estão arranjadas de tal forma que as camadas de mesmo tipo estejam alinhadas na mesma direção e sentido, resultando num ordenamento ferrimagnético.

Com a contração normal da rede o eixo tetragonal diminui, aproximando as camadas até que, quando as camadas Mn2 estiverem próximas o suficiente, uma delas gira no plano basal até que seus momentos magnéticos estejam alinhados no sentido contrário da outra, simplesmente pelo princípio de exclusão de Pauli.

Quando isso ocorre, temos um arranjo periódico que se repete a cada 6 camadas, onde os momentos magnéticos se cancelam em uma configuração antiferromagnética.

Portanto a magnetização aumenta (ao invés de diminuir) com a temperatura. Para que esse estado seja acessado é necessário que a rede de spins absorva energia da rede cristalina, sendo observada uma diminuição da temperatura ( $\Delta T_{ad}$  negativo). E, lembrando da equação (1-2-7) e que a magnetização aumenta com o campo magnético, é observado um aumento da entropia ( $\Delta S$  positivo). A Figura 5.1-4 apresenta um diagrama ilustrativo de como seria o comportamento da entropia em função da temperatura para diferentes campos magnéticos em um sistema apresentando efeito magnetocalórico inverso.

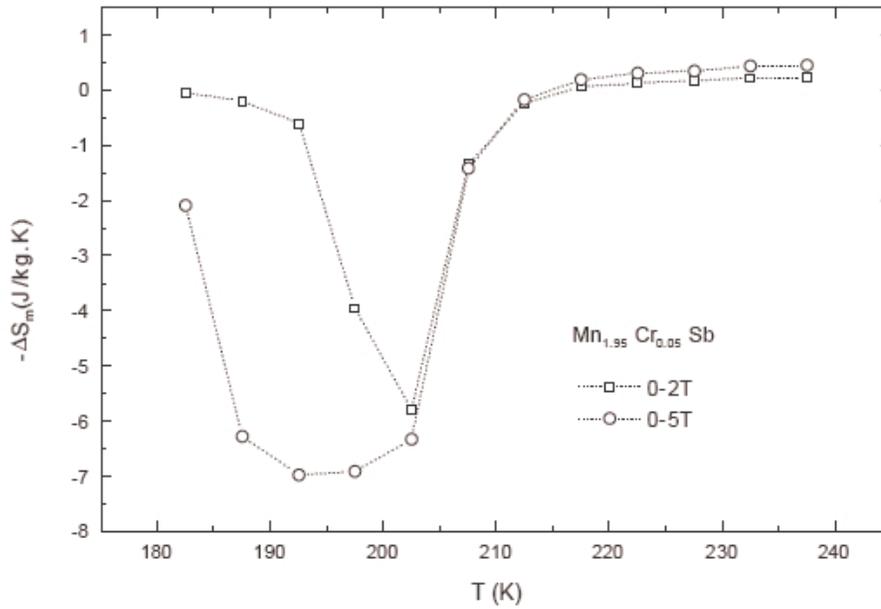


**Figura 5.1-4 Diagrama da entropia em função da temperatura para um sistema apresentando o efeito magnetocalórico inverso.**

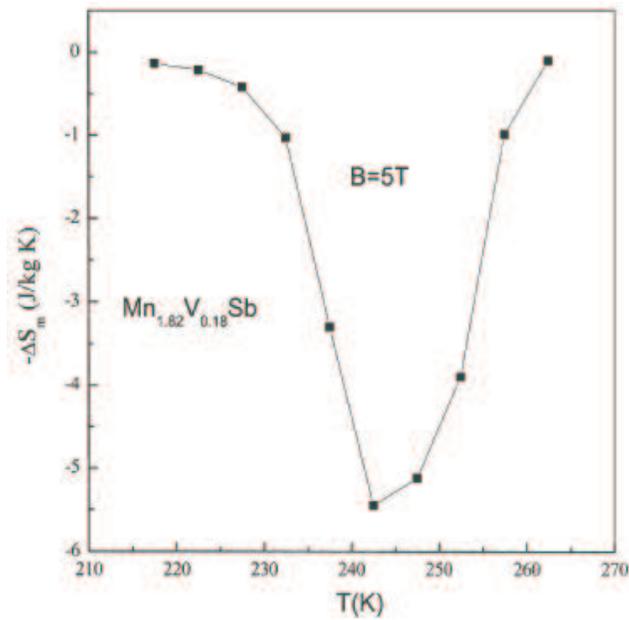
Outro ponto importante a ser levado em consideração é o de que uma transição ferri-antiferro (com a diminuição da temperatura) é uma transição entre dois estados ordenados, e a variação de entropia que pode ser extraída desta é menor que o obtido de uma transição do tipo ordem-desordem.

Na literatura encontramos poucas medidas da variação da entropia em função da temperatura para esta família de compostos. Tegus<sup>12</sup> mediu o composto com

substituição de  $x = 0.05$  de Cr (Figura 5.1-5). E mais recentemente Zhang et al.<sup>14</sup> mediu o composto com substituição de  $x = 0.18$  de V (Figura 5.1-6).



**Figura 5.1-5** Variação de entropia em função da temperatura para  $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb$  para variações de campo magnético de 2 de 5 T medidos por Tegus (ref. 12).



**Figura 5.1-6** Variação de entropia em função da temperatura para  $Mn_{1.82}V_{0.18}Sb$  para uma variação de campo magnético de 5 T (ref. 14).

## 5.2 Experimental

Neste trabalho foram estudados quatro sistemas: substituições por Cr, Co, V, e Cu no sítio do Mn e Ge no sítio do Sb.

As amostras foram preparadas fundindo os elementos de alta pureza em um forno a arco voltaico. Cada amostra foi fundida cuidadosamente de 3 a 5 vezes, virando o botão após cada fusão para garantir maior homogeneidade.

Com exceção da substituição por Co, todas as amostras foram tratadas termicamente em fornos resistivos a temperaturas e intervalos de tempo que variaram de acordo com o elemento da substituição.

No caso do Cr foi feito um estudo dos vários tratamentos térmicos possíveis. Seguindo o diagrama de fases binário Mn-Sb (Figura 5.2-1), foram feitos tratamentos a 1073 K por 72 horas com resfriamento lento de cerca de 5 K/min e com resfriamento rápido em água à temperatura ambiente (quenching). Esses dois tratamentos foram feitos para três composições (0.06, 0.10 e 0.12), mas com pedaços do mesmo batch.

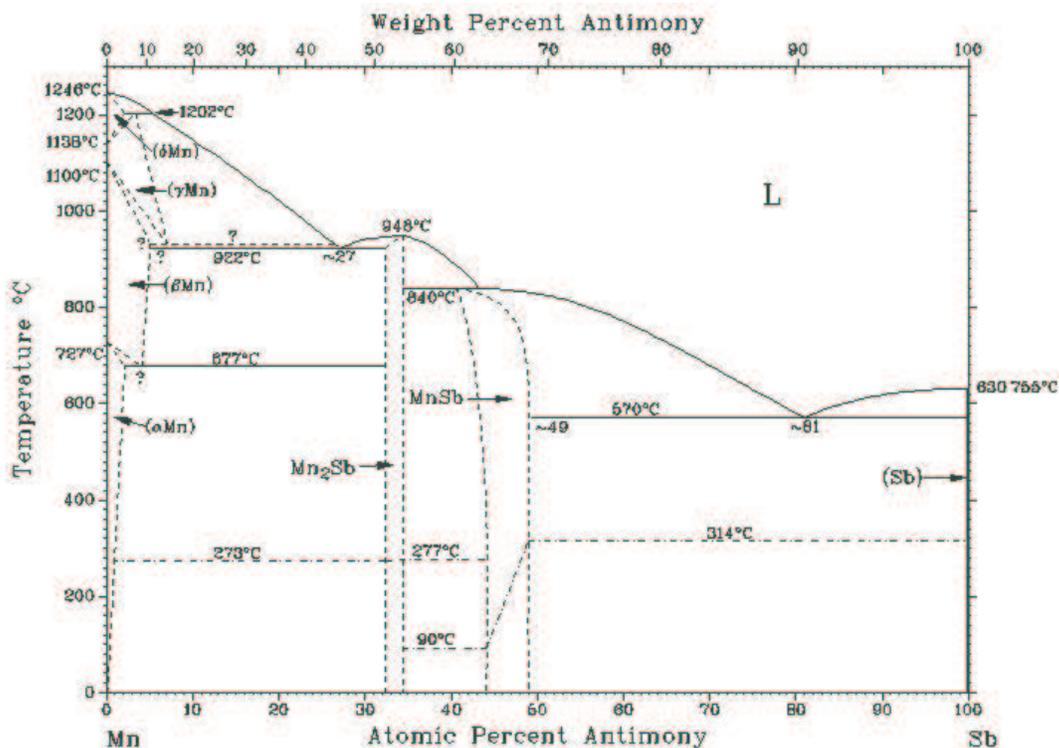


Figura 5.2-1 Diagrama de fases binário Mn-Sb

Tendo sido observado um comportamento anômalo na magnetização das amostras resfriadas por quenching, além de uma variação de entropia menor que das amostras resfriadas lentamente, foi feita a opção pelo resfriamento lento, que foi adotado para todas as substituições. O tempo do tratamento térmico foi aumentado de 72 para 120 horas em uma tentativa de melhorar ainda mais as propriedades magnéticas da série.

Para as diversas composições as temperaturas e a duração dos tratamentos térmicos são resumidas na Tabela 5-1

| <b>Elemento</b> | <b>T (°C)</b> | <b>Duração (h)</b> |
|-----------------|---------------|--------------------|
| <b>Cromo</b>    | 800           | 120                |
| <b>Cobalto</b>  | --            | --                 |
| <b>Vanádio</b>  | 750           | 120                |
| <b>Cobre</b>    | 750           | 120                |
| <b>Germânio</b> | 750           | 120                |

**Tabela 5-1 Temperatura e duração dos tratamentos térmicos da série Mn<sub>2</sub>Sb**

Para as substituições por V, Cu e Ge, foi colocado Mn em excesso (10 wt%), como no procedimento adotado por Zhang (Cu<sup>13</sup>, Ge<sup>10</sup>, Sn<sup>11</sup>, V<sup>14</sup>). Zhang justifica este excesso como compensação pela perda de Mn observada na fusão. Não foi observada, em nenhuma das fusões, perda de massa suficiente para justificar tal excesso.

No entanto, foi observado o completo desaparecimento ou a drástica redução de uma segunda fase magnética que ocasionava uma magnetização não nula no estado antiferromagnético. Por uma questão de controle do método, foi preparada uma amostra de uma dada composição para cada uma das substituições, para que pudesse ser feita a comparação do composto com e sem o excesso de Mn.

## 5.3 Propriedades Magnéticas

### 5.3.1 Sistema $Mn_{2-x}Cr_xSb$

O sistema  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  é o mais extensivamente estudado de todos, sendo encontradas referências na literatura ao longo das quase 5 décadas desde que a exchange inversion foi primeiramente observada neste material.

A partir destas referências fica claro que o controle da quantidade de Cr que efetivamente entra na rede do  $Mn_2Sb$  depende muito de como a amostra é fundida e possivelmente do tratamento térmico. Isto pode ser diretamente observado no parâmetro de rede do eixo tetragonal e, portanto na temperatura de transição  $T_N$ .

Para a composição  $x = 0.06$  foram preparadas 3 amostras diferentes com tratamentos térmicos distintos, sendo observados 3  $T_N$ 's diferentes, um para dois tratamentos térmicos do mesmo batch e outros dois para tratamentos e batches diferentes (Figura 5.3-1).

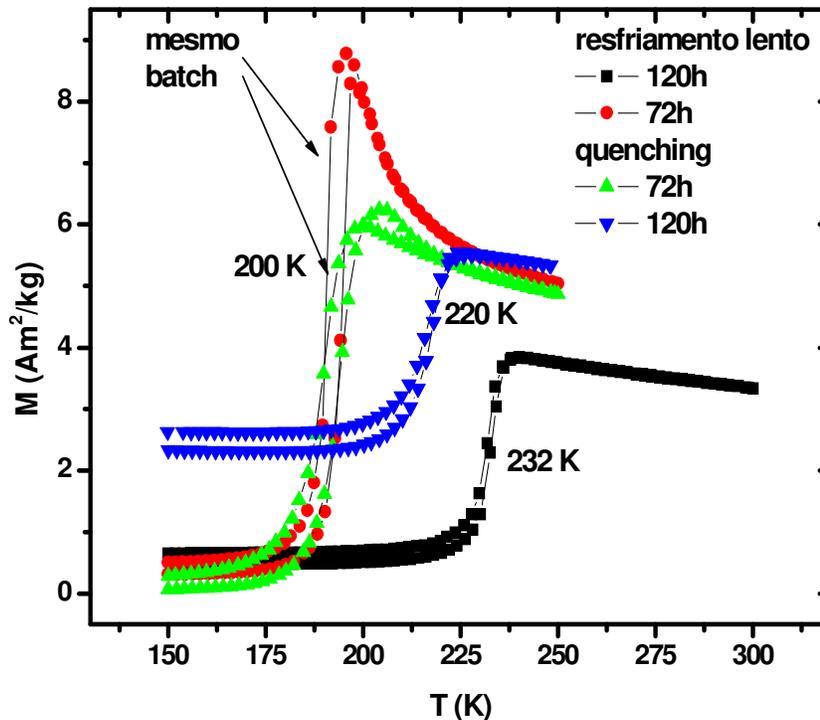
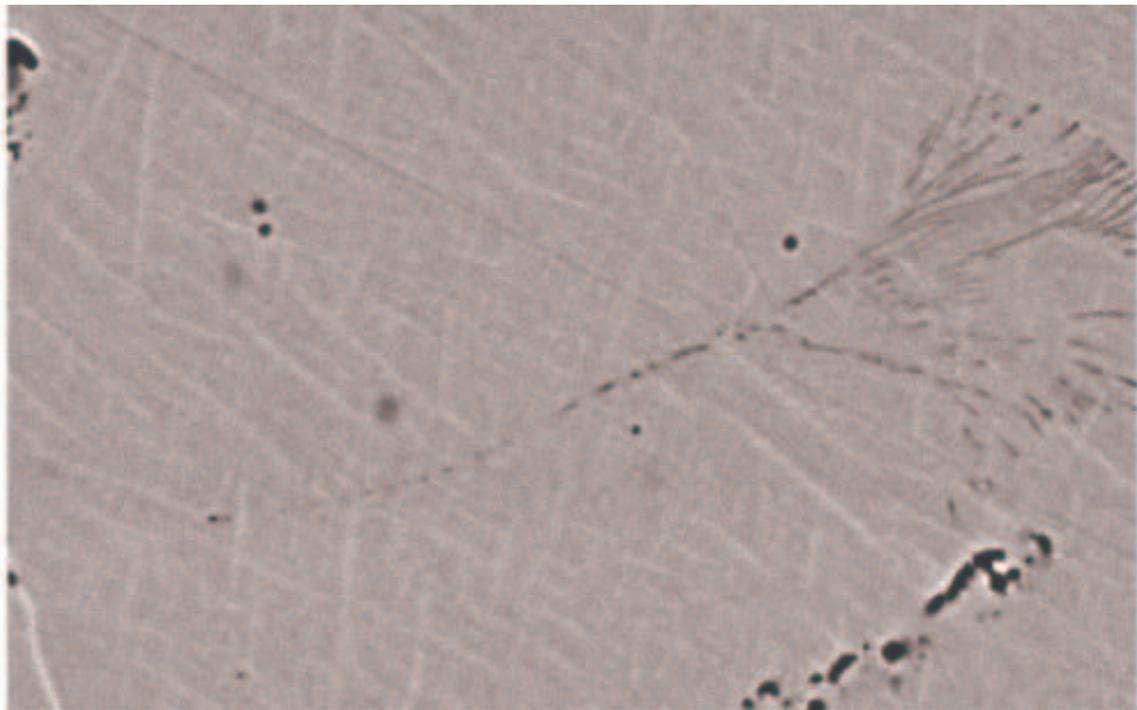


Figura 5.3-1 Diferentes  $T_N$ 's para o composto  $Mn_{1.94}Cr_{0.06}Sb$  para as várias fusões e tratamentos térmicos

Uma vez estabelecido como padrão o tratamento térmico mais longo com resfriamento lento, foram feitas amostras com quatro composições  $x = 0.06$ ,  $0.08$ ,  $0.10$  e  $0.12$ . Como controle, foram feitas medidas de magnetização para as amostras como fundidas (Figura 5.3-3 – esquerda) que mostram que o tratamento térmico tem o efeito de deixar a transição magnética mais estreita (Figura 5.3-3 – direita). Além disso, com o tratamento térmico surge uma segunda fase magnética, cuja resposta pode ser vista na região antiferromagnética, que deveria ter magnetização nula.

Wolf<sup>6</sup> atribui essa magnetização não nula à outra única fase magnética conhecida no sistema Mn-Sb, o composto MnSb, que surge como um precipitado nas regiões da amostra deficientes em Mn. A morfologia desta fase, que aparece de maneira semelhante a um precipitado de Widmanstätten com dimensões no limite de resolução de EPMA, impossibilita uma identificação satisfatória. O precipitado pode ser identificado como o padrão de “jogo da velha” na Figura 5.3-2, obtida em uma medida de EPMA para o composto  $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$  resfriado por quenching.



**Figura 5.3-2 Foto obtida em medida de EPMA para  $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$**

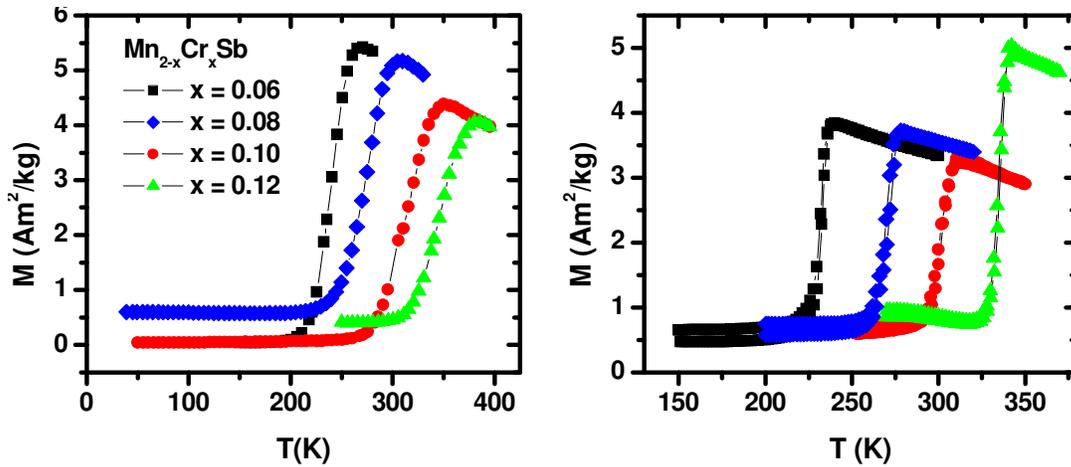


Figura 5.3-3 Medidas de magnetização em função da temperatura da série  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  para as amostras como fundidas e tratadas

Através da derivada das curvas de magnetização em função da temperatura obtemos a temperatura de transição  $T_N$  e de medidas similares para altas temperaturas (utilizando um VSM), o  $T_C$  (Figura 5.3-4). O comportamento das duas temperaturas críticas é quase linear no intervalo de composições estudado, sendo que  $T_N$  cresce muito mais rapidamente com a composição do que  $T_C$  decresce.

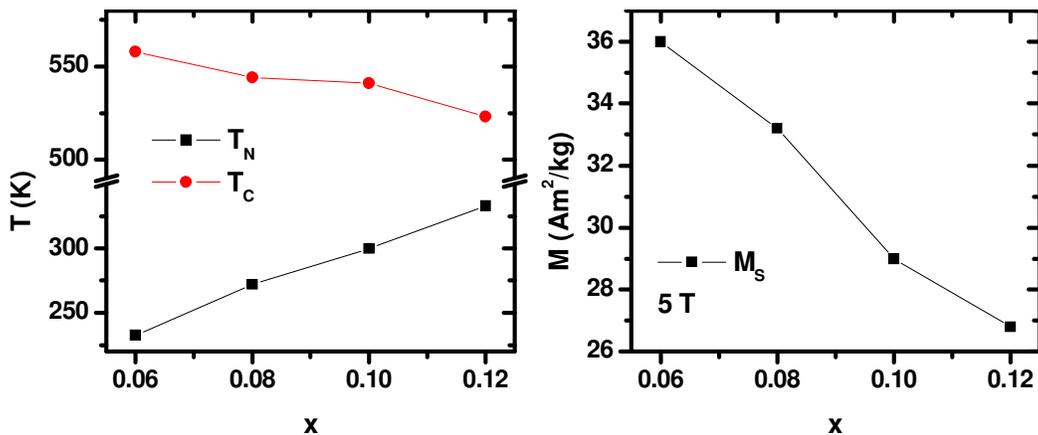
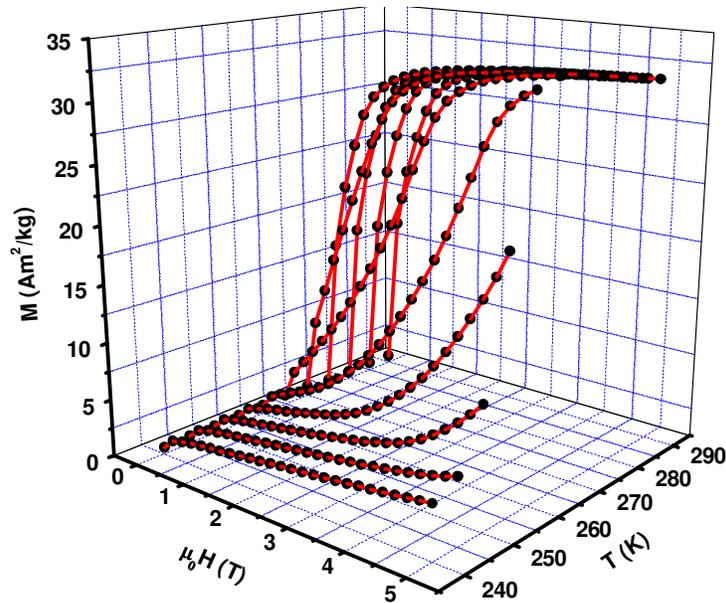


Figura 5.3-4 Comportamento das temperaturas críticas,  $T_N$  e  $T_C$  e da magnetização de saturação em  $T_N$  para 5 T em função da composição para a série  $Mn_{2-x}Cr_xSb$

O efeito magnetocalórico é calculado a partir de um conjunto de dados como o da Figura 5.3-5, utilizando a equação 1.2.10. Neste gráfico é possível ver claramente o aumento da magnetização com a temperatura, comportamento oposto àquele observado para a série  $FeMnP_{1-x}As_x$ , por exemplo.



**Figura 5.3-5 Magnetização em função do campo isotérmica para o  $\text{Mn}_{1.92}\text{Cr}_{0.08}\text{Sb}$**

Deste mesmo conjunto de dados, além do efeito magnetocalórico, também foi obtida a magnetização de saturação em  $T_N$  para um campo magnético de 5 T, verificando que em  $T_N$  a magnetização de fato atinge o seu máximo no estado ferrimagnético, como esperado. A dependência da magnetização de saturação em  $T_N$  com a composição pode ser vista na Figura 5.3-4— direita.

A variação de entropia em função da temperatura para as composições estudadas é apresentada na Figura 5.3-6. O máximo da variação de entropia cai com a temperatura, mas pouco comparado a outros materiais. E como a temperatura deste máximo varia linearmente com a composição este material pode ser um bom candidato para um compósito de forma que um efeito “table-like” (constante ao longo de um intervalo de temperatura) possa ser obtido.

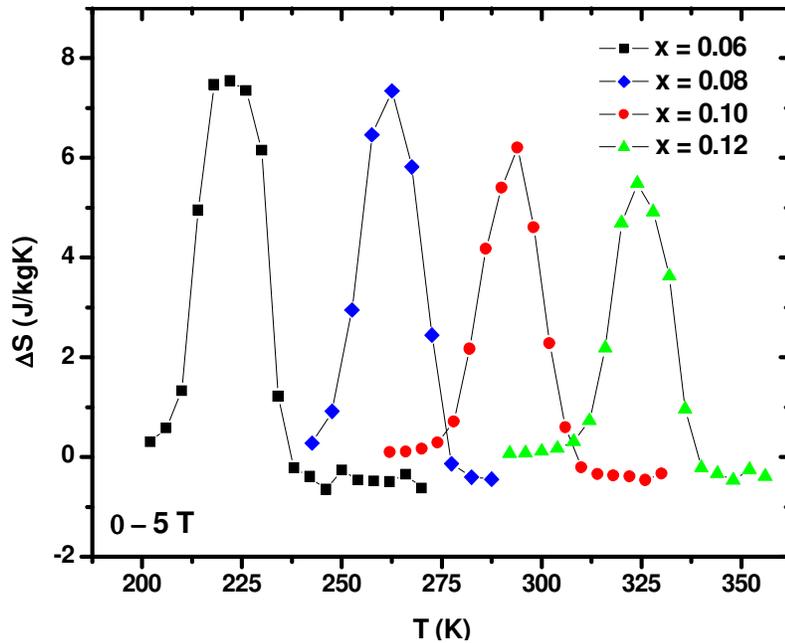


Figura 5.3-6 Variação da entropia em função da temperatura para a série  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  numa variação de campo magnético de 0 a 5 T.

Foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura sob diversos campos magnéticos, para que a taxa de deslocamento da temperatura de transição em função do campo magnético aplicado pudesse ser determinada e, para que o comportamento da transição com o campo magnético pudesse ser ajustado através do modelo fenomenológico desenvolvido no Capítulo 6. Estes resultados estão resumidos na Tabela 5-2.

| $x$       | 0,06 | 0,08 | 0,10 | 0,12 |
|-----------|------|------|------|------|
| $dT_N/dB$ | 3,95 | 4,28 | 3,70 | 4,07 |

Tabela 5-2 Deslocamento da temperatura de transição em função do campo magnético para a série  $Mn_{2-x}Cr_xSb$ .

### 5.3.2 Sistema $Mn_{2-x}Co_xSb$

A substituição por Co foi a única exceção aos tratamentos térmicos. Apesar de não haver motivo para um comportamento diferente, quando as amostras são submetidas ao tratamento térmico, a fase é aparentemente destruída. Por isso, os resultados apresentados são para as amostras como fundidas.

Este sistema, a princípio, é bastante interessante, uma vez que o momento magnético do Co poderia contribuir para o aumento da variação de entropia nestes compostos. No entanto, esta substituição aproxima as transições antiferro-ferri e ferri-para, formando um ponto triplo e reduzindo consideravelmente a variação de entropia, especialmente em temperaturas próximas à ambiente, como pode ser visto no diagrama da Figura 5.3-7 (Ref. <sup>15</sup>).

Assim, foram produzidas apenas duas composições, 0.25 e 0.30. As duas transições magnéticas são bastante largas, aparentando transições de segunda ordem, sendo que quanto maior a concentração de Co mais as transições se aproximam, como pode ser observado na Figura 5.3-8.

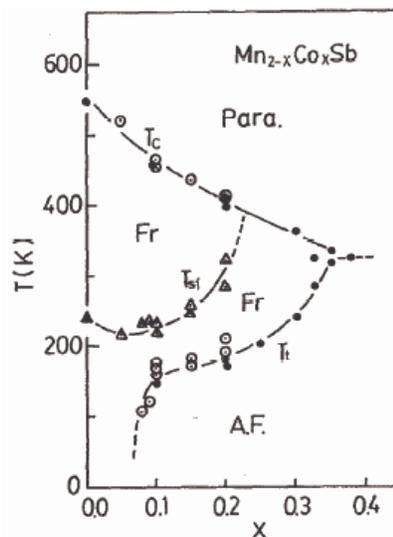


Figura 5.3-7 Temperaturas críticas em função da temperatura para o sistema  $Mn_{2-x}Co_xSb$  (ref. 15)

A variação de entropia, como já mencionado, é bastante baixa para uma variação de campo magnético de 5 T, e espalhada ao longo de um intervalo

grande de temperaturas para ambas as composições (Figura 5.3-9). E quanto mais próximo do ponto triplo, menor a variação de entropia observada.

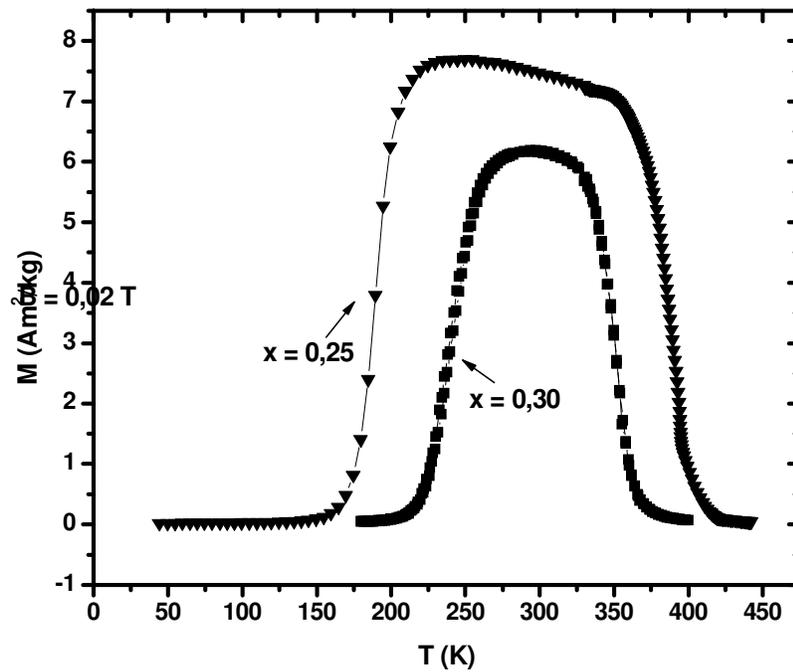


Figura 5.3-8 Magnetização em função da temperatura para os compostos  $Mn_{2-x}Co_xSb$

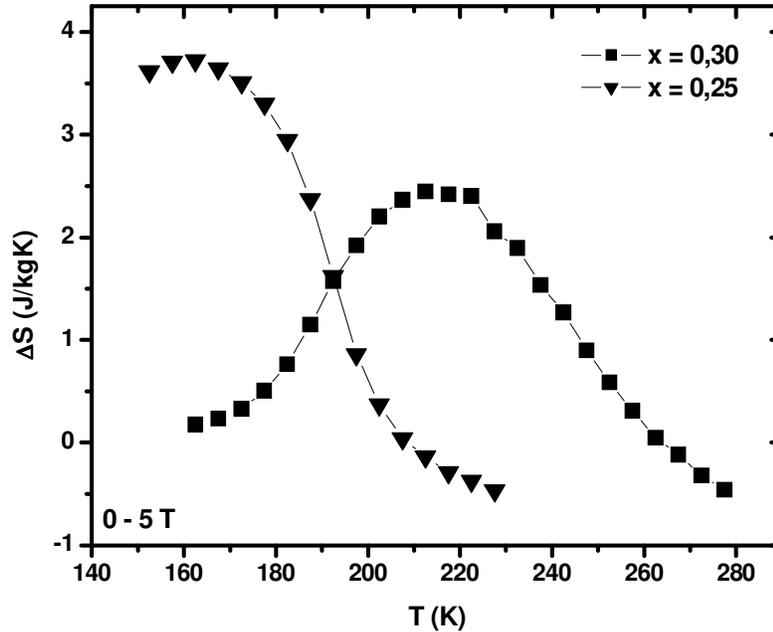


Figura 5.3-9 Variação de entropia em função da temperatura para o composto  $Mn_{2-x}Co_xSb$

A grande limitação deste composto realmente é a proximidade do ponto triplo próximo à temperatura ambiente, causando o decréscimo da variação de entropia e tornando o material desinteressante para aplicações.

### 5.3.3 Sistema $Mn_{2-x}V_xSb$

Os compostos com substituição de Mn por V têm comportamento similar àqueles com substituição por Cr, mas são necessárias maiores concentrações de V para fazer com que  $T_N$  varie no mesmo intervalo de temperatura que para o Cr.

Foram produzidas quatro amostras de composições  $x = 0,12; 0,18; 0,22$  e  $0,26$ .

Nas amostras como fundidas, podemos ver um comportamento bastante interessante da magnetização. Na Figura 5.3-10 o composto com menor conteúdo de V exemplifica este comportamento. A magnetização apresenta uma forma em “V” após a transição que pode ser devida a uma variação de composição e, portanto duas transições.

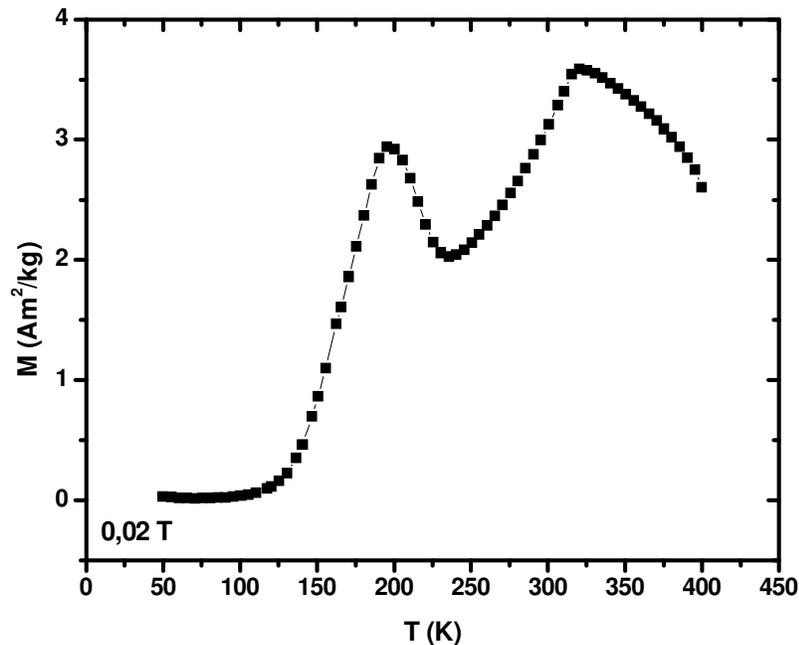


Figura 5.3-10 Magnetização em função da temperatura para o composto  $Mn_{1.88}V_{0.12}Sb$  como fundido

A transição antiferro-ferri é bastante estreita para baixas concentrações e sofre um alargamento à medida que a concentração e, portanto o  $T_N$  aumenta e, é acompanhada por uma pequena histerese de cerca de 3 K (Figura 5.3-12).

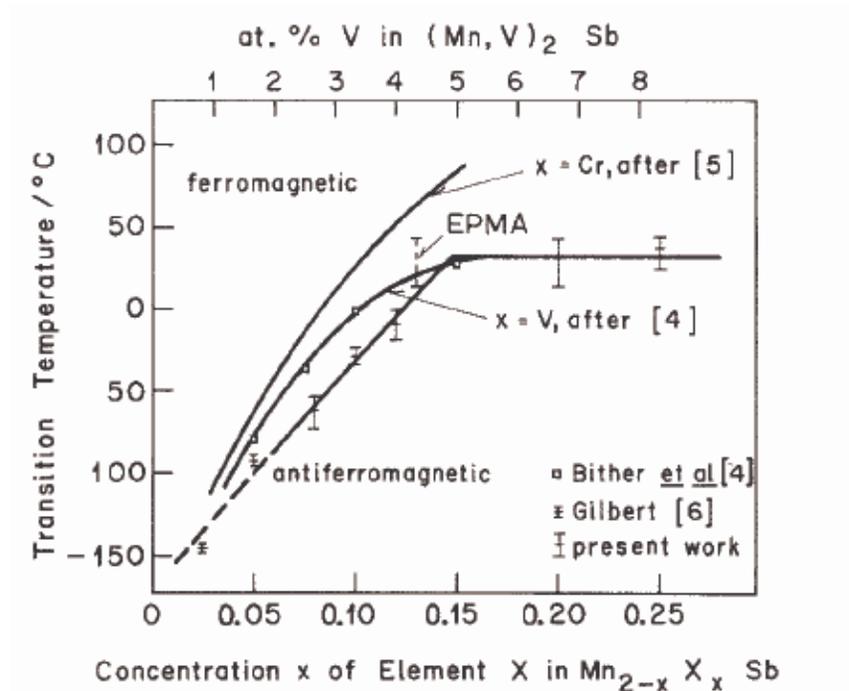


Figura 5.3-11 Diagrama de  $T_N$  em função da composição do trabalho de Humphries<sup>17</sup>

A variação das temperaturas críticas é semelhante à encontrada para a série com Cr, no entanto, não confirma o comportamento observado no diagrama de fase de Bither<sup>16</sup> ou de Humphries<sup>17</sup> (Figura 5.3-11), que prevêem uma saturação do aumento de  $T_N$  com a concentração, o que não é observado neste estudo (Figura 5.3-12).

Esta divergência pode ser facilmente justificada lembrando que existe uma grande dificuldade do controle da quantidade de substituição que de fato entra na rede. Portanto, é esperado que séries com métodos de preparo diferentes apresentem resultados diferentes.

Mesmo utilizando um excesso de Mn, pôde ser observado o surgimento de uma segunda fase magnética para concentrações mais altas, facilmente identificável pela resposta não nula da magnetização na fase antiferromagnética. Esta

segunda fase pode se tratar do mesmo tipo de segunda fase encontrada nos compostos com substituição de Mn por Cr.

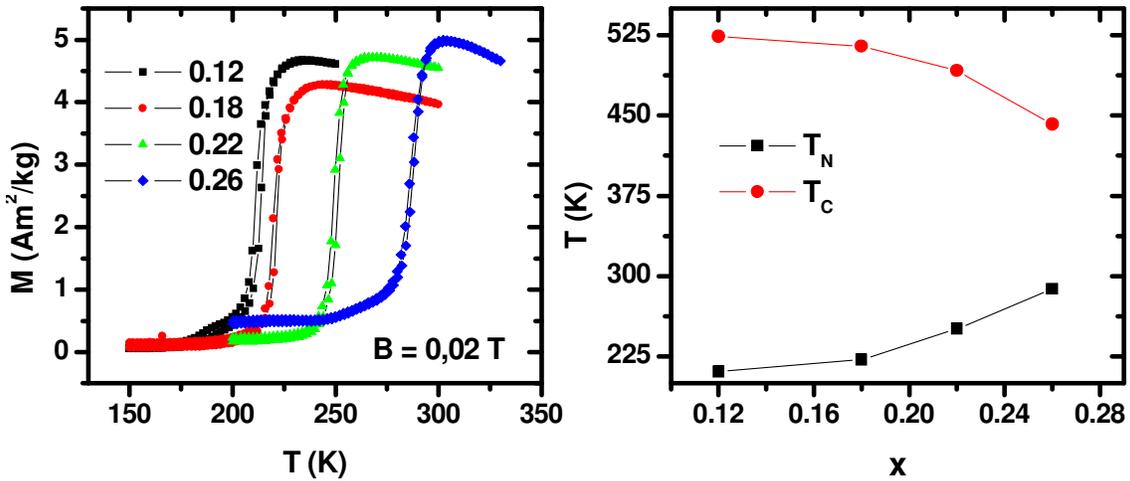


Figura 5.3-12 Magnetização e temperaturas críticas em função da temperatura para a série  $\text{Mn}_{2-x}\text{V}_x\text{Sb}$

Diferentemente da série com substituição de Mn por Cr, a variação de entropia cai consideravelmente com a concentração e temperatura (Figura 5.3-13), tornando essa série de difícil aplicação.

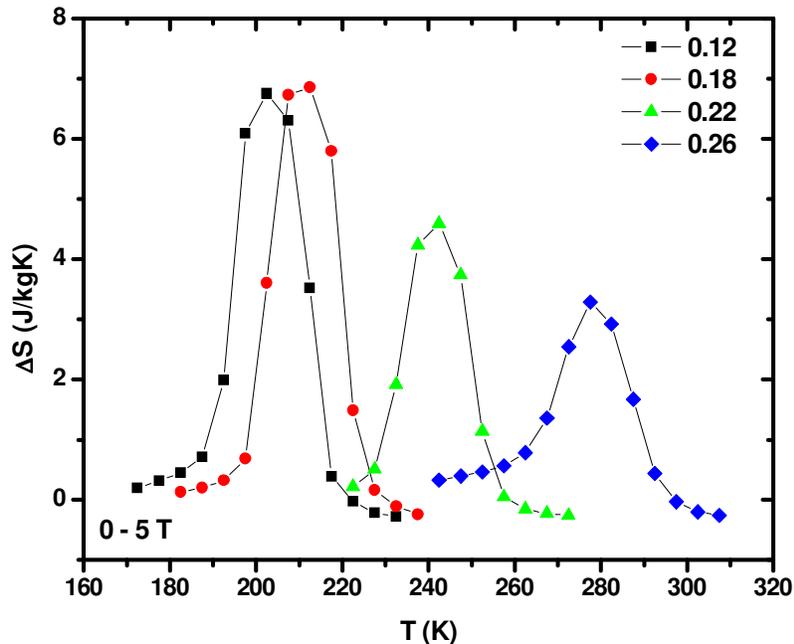


Figura 5.3-13 Variação da entropia em função da temperatura para a série  $\text{Mn}_{2-x}\text{V}_x\text{Sb}$

Também foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura (apenas curvas de aquecimento) para diversos campos magnéticos, como a da Figura 5.3-14.

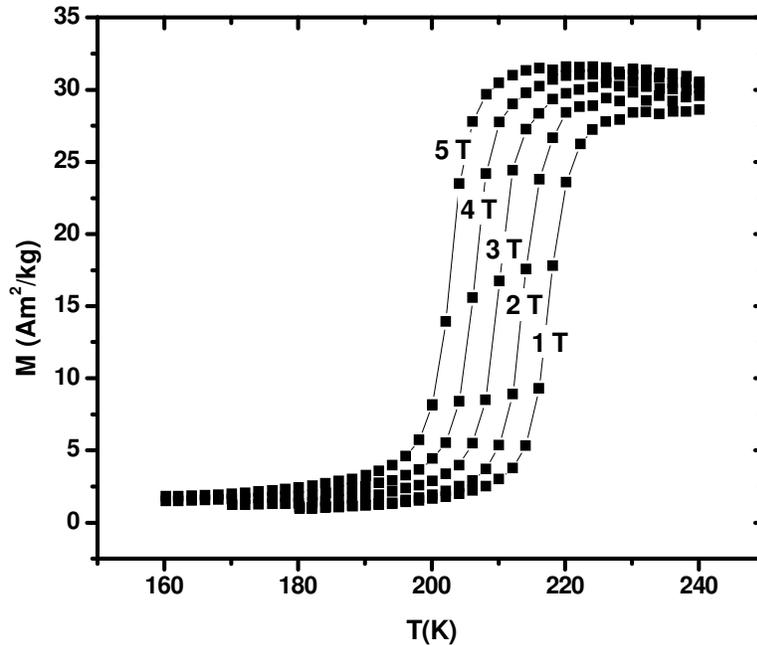


Figura 5.3-14 Magnetização em função da temperatura em diversos campos magnéticos para o composto  $Mn_{1,82}V_{0,18}Sb$ .

A partir destas medidas a taxa de deslocamento da temperatura de transição com o campo magnético  $dT_N/dB$  pode ser determinada. Essas medidas estão resumidas na Tabela 5-3.

| $x$       | 0,12 | 0,18 | 0,22 | 0,26 |
|-----------|------|------|------|------|
| $dT_N/dB$ | 3,82 | 3,65 | 3,60 | 3,54 |

Tabela 5-3 Deslocamento da temperatura de transição em função do campo magnético para a série  $Mn_{2-x}V_xSb$ .

### 5.3.4 Sistema $Mn_{2-x}Cu_xSb$

O diagrama de Bither (Figura 5.1-3) mostra o comportamento de transição para esta substituição com concentrações de até  $x = 0,2$ . Neste estudo foram produzidas cinco amostras, numa tentativa de complementar esse diagrama e trazer  $T_N$  para a temperatura ambiente. Para as duas amostras com  $x > 0.18$  os resultados não são apresentados, pois apresentam um comportamento magnético anômalo, se é que a fase de interesse chega a ser formada. Portanto, na prática 3 amostras foram estudadas.

Para as três composições mais baixas observamos o deslocamento mais lento do  $T_N$  para temperaturas próximas à ambiente, assim como a queda igualmente lenta do  $T_C$  (Figura 5.3-15).

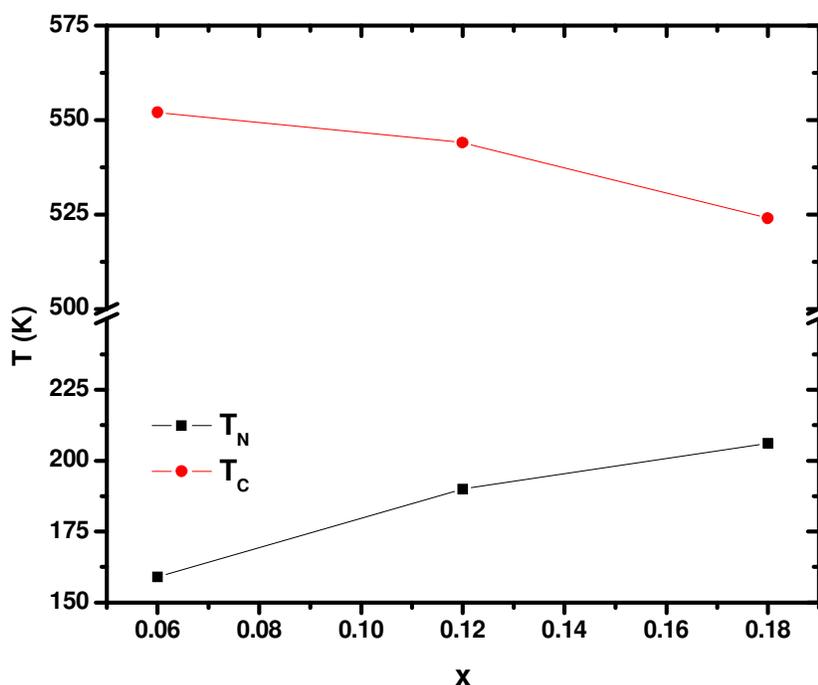


Figura 5.3-15 Temperaturas críticas em função da temperatura para a série  $Mn_{2-x}Cu_xSb$

As transições são bastante largas e acompanhadas por histereses em torno de 5 K, como pode ser observado na Figura 5.3-16. Quando a concentração é aumentada ainda mais, a transição da fase antiferromagnética para a ferrimagnética sofre um alargamento ainda maior, acompanhado por um aumento da histerese e uma diminuição do  $T_N$ .

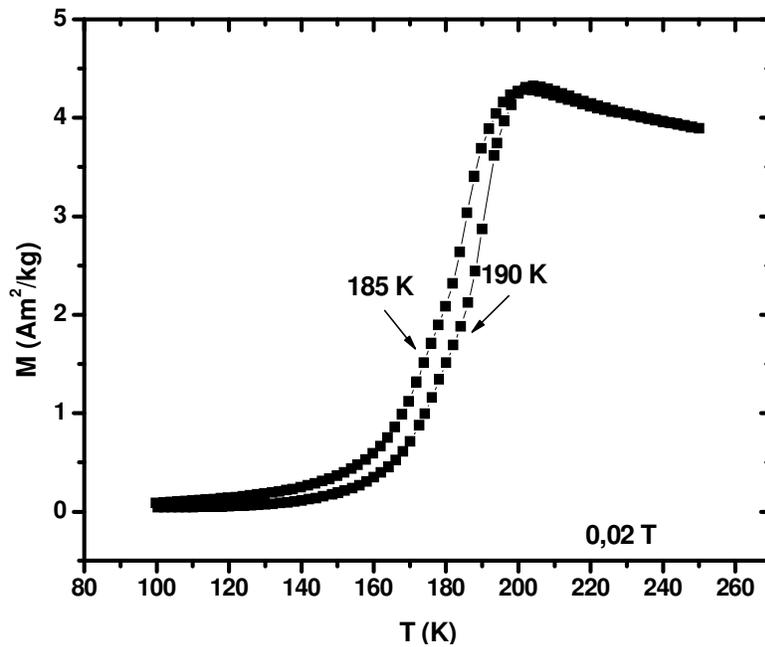


Figura 5.3-16 Magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{Mn}_{1,88}\text{Cu}_{0,12}\text{Sb}$

A variação da entropia permanece em torno dos 5 J/kgK no intervalo de composições  $0,06 \leq x \leq 0,18$  (Figura 5.3-17), algo extremamente interessante para a produção de um compósito com variação de entropia table-like, mas que é inviável em torno da temperatura ambiente.

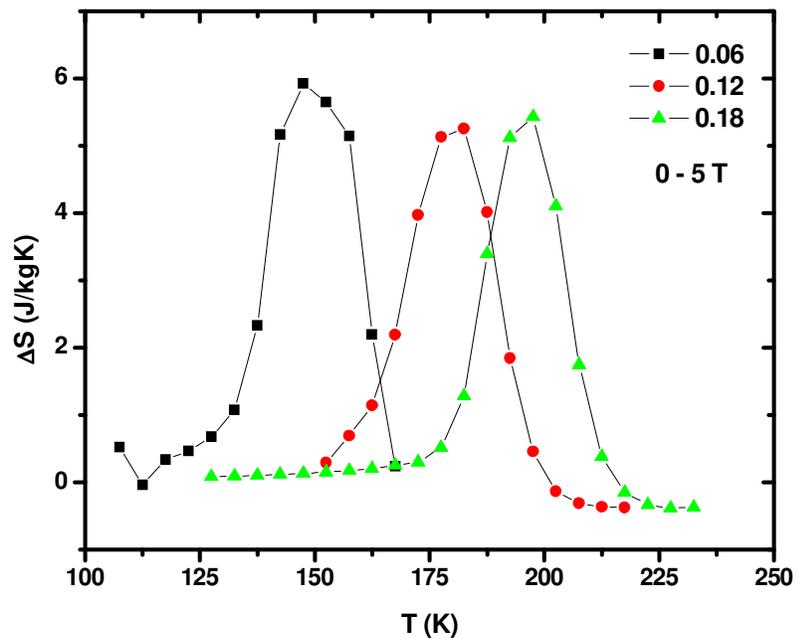


Figura 5.3-17 Variação de entropia em função da temperatura para a série  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$

### 5.3.5 Sistema $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$

As substituições por Ge precisam de uma variação menor da composição para que  $T_N$  se desloque para a temperatura ambiente.

Foram produzidas amostras com duas concentrações  $x = 0,12$  e  $0,16$ , pois a transição atingiu a temperatura ambiente sem que fossem necessárias outras tentativas.

Na Figura 5.3-18 são apresentadas as duas transições de fase magnéticas observadas nestes compostos, sendo que  $T_N$  varia mais rapidamente que  $T_C$  com a composição. A histerese nestes compostos é ainda menor que aquela observada nos compostos com Cr, tornando-os bastante atraentes do ponto de vista de aplicações.

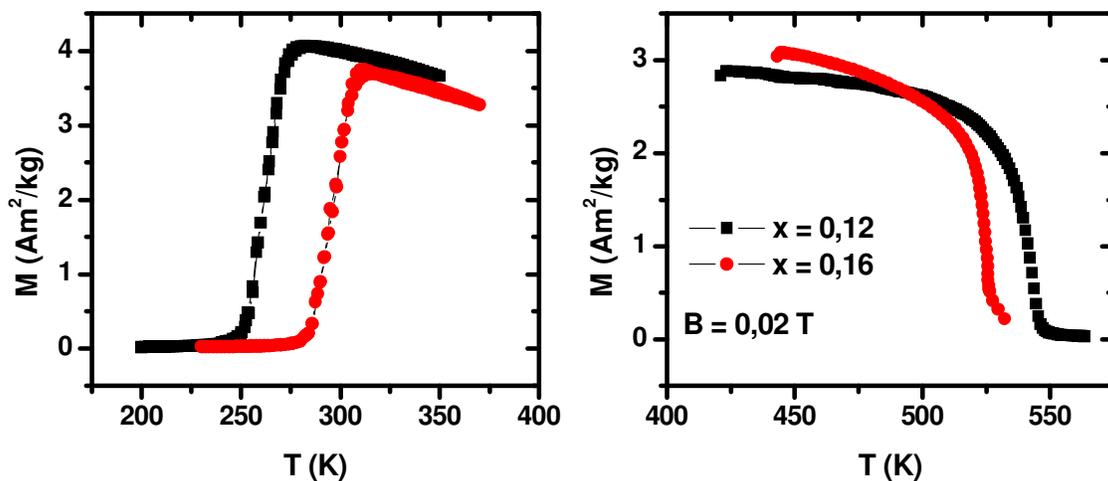


Figura 5.3-18 Magnetização em função da temperatura para a série  $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$

No entanto, a variação de entropia em função da temperatura (Figura 5.3-19) é menor que a dos compostos com Cr e cai rapidamente com o aumento da concentração e, portanto, com a aproximação da temperatura ambiente.

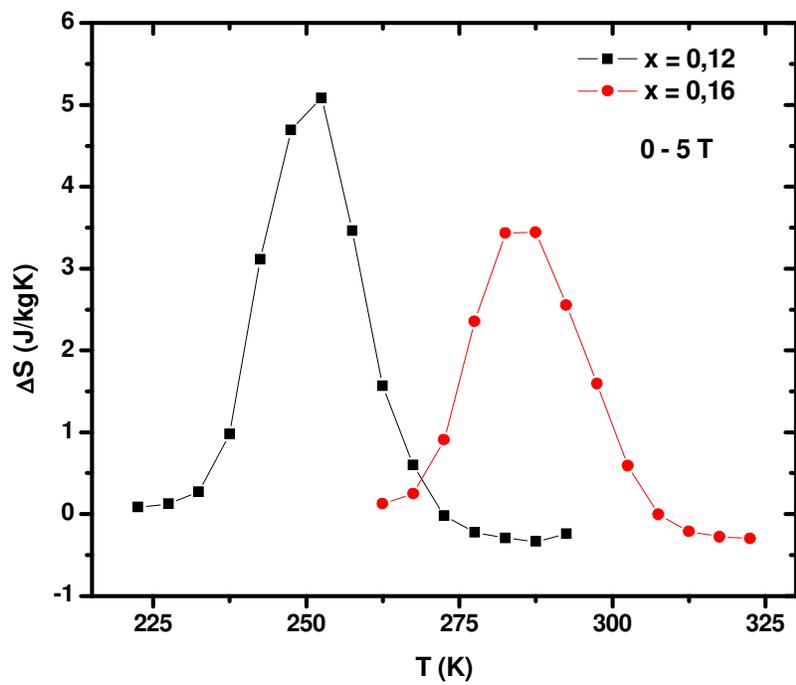


Figura 5.3-19 Variação de entropia em função da temperatura para a série  $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$

## 5.4 Propriedades estruturais

Todos os compostos da série foram caracterizados através de medidas de difração de raios-X. Nestas medidas verificou-se que todos apresentam a estrutura esperada para o  $Mn_2Sb$ , possuindo simetria tetragonal com grupo espacial  $D_{4h}^7 P4/nmm$ .

A análise destes dados, e a retirada de parâmetros de rede, é dificultada por picos sobrepostos aos picos mais intensos da fase  $Mn_2Sb$ . Não é possível ajustar os picos da fase principal através de procedimentos como o refinamento Rietveld e, não puderam ser obtidos os parâmetros de rede que dariam uma segunda visão da dinâmica da transição causada pelo fenômeno da Exchange Inversion. Na Figura 5.4-1 é apresentado o difratograma obtido utilizando radiação Cu K- $\alpha$  para o composto  $Mn_{1.88}V_{0.12}Sb$  sobrepostos aos picos de referência para o  $Mn_2Sb$ .

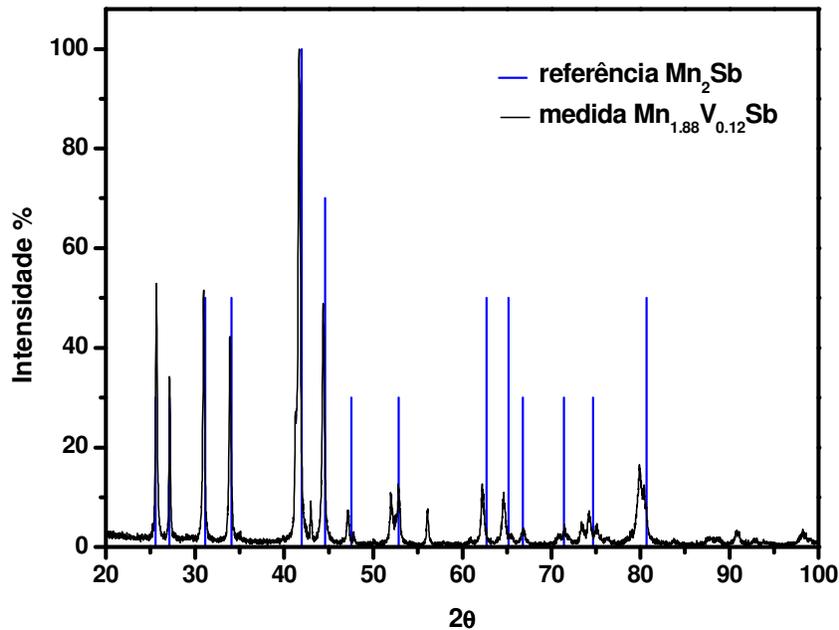


Figura 5.4-1 Difratograma para o composto  $Mn_{1.88}V_{0.12}Sb$  sobreposto aos picos de referência da fase  $Mn_2Sb$ .

A configuração da segunda fase, similar a um precipitado de Widmanstätten, como discutido na seção 5.3.1, impossibilita a obtenção precisa da

estequiometria da fase principal pois tem dimensões no limite da resolução do equipamento de EDS utilizado.

### 5.5 Considerações finais

As temperaturas de transição, variação de entropia (0 – 5 T), a taxa de deslocamento da temperatura de transição com o campo magnético e o deslocamento da temperatura de transição com a porcentagem de substituição para estes sistemas estão resumidos na Tabela 5-4.

| <b>A</b>  | <b>B</b> | $x$  | $T_N(K)$ | $T_C(K)$ | $\Delta S(J/kgK)$ | $-\frac{dT_N}{d\mu_0 H}$<br>(K/T) | $\frac{dT_N}{d\%_{Mn/Ge}}$<br>(K/%) |
|-----------|----------|------|----------|----------|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Cr</b> |          | 0.06 | 232      | 558      | 7.54              | 3.95                              | 32.9                                |
|           |          | 0.08 | 232      | 544      | 7.34              | 4.28                              |                                     |
|           |          | 0.10 | 300      | 541      | 6.21              | 3.70                              |                                     |
|           |          | 0.12 | 333      | 523      | 5.48              | 4.07                              |                                     |
| <b>Co</b> |          | 0.25 | 190      | 394      | 3.72              |                                   | 19.2                                |
|           |          | 0.30 | 238      | 352      | 2.40              |                                   |                                     |
| <b>V</b>  |          | 0.12 | 211      | 524      | 6.75              | 3.82                              | 10.9                                |
|           |          | 0.18 | 222      | 515      | 6.86              | 3.65                              |                                     |
|           |          | 0.22 | 251      | 492      | 4.58              | 3.60                              |                                     |
|           |          | 0.26 | 288      | 442      | 3.29              | 3.54                              |                                     |
| <b>Cu</b> |          | 0.06 | 159      | 552      | 5.92              |                                   | 7.8                                 |
|           |          | 0.12 | 190      | 544      | 5.25              |                                   |                                     |
|           |          | 0.18 | 206      | 524      | 5.43              |                                   |                                     |
| <b>Ge</b> |          | 0.12 | 262      | 541      | 5.09              |                                   | 8.5                                 |
|           |          | 0.16 | 296      | 524      | 3.44              |                                   |                                     |

**Tabela 5-4 Resumo das principais propriedades dos compostos do sistema Mn<sub>2</sub>Sb.**

De todas as substituições estudadas no sistema Mn<sub>2</sub>Sb, a do Mn por Cr é a que apresenta características mais promissoras para aplicações.

Análises mais detalhadas das propriedades estruturais e, da dinâmica da transição não puderam ser realizadas devido à morfologia do composto como descrito na seção 5.3.1.

Ainda é necessário um estudo mais cuidadoso dos métodos de preparação destes compostos. Mais especificamente, os tratamentos térmicos podem ser ajustados de forma que as amostras apresentem melhores propriedades magnéticas e magnetocalóricas.

A fabricação de compósitos, principalmente com os materiais com substituição de Mn por Cr deve ser explorada. Outras substituições como o Sn e o Bi devem ser estudadas.

- 
- <sup>1</sup> M. K. Wilkinson, N. S. Gingrich and C. G. Shull, *J. Phys. Chem. Solids*. Vol. **2**. (1957) 289
- <sup>2</sup> L. Heaton and N. S. Gingrich, *Acta Cryst.* **8**, (1955) 207
- <sup>3</sup> C. Kittel, *Phys. Rev.* **120** (1960) 335
- <sup>4</sup> T. J. Sowoboda, W. H. Cloud, T. A. Bither, M. S. Sadler and H. S. Jarret, *Phys. Rev. Let.* **4** (1960) 509
- <sup>5</sup> W. H. Cloud, H. S. Jarret, A. E. Austin and E. Adelson., *Phys. Rev.* **120** (1960) 1969
- <sup>6</sup> J. D. Wolf and J. E. Hanlon, *J. Appl. Phys.* Vol. **32** (1961) 2584
- <sup>7</sup> F. J. Darnell, W. H. Cloud and H. S. Jarrett, *Phys. Rev.* **130** (1963) 647
- <sup>8</sup> A. E. Austin, E. Adelson and W. H. Cloud, *Phys. Rev.* **131** (1963) 1511
- <sup>9</sup> T. Kanomata and H. Ido. *J. Appl. Phys.* **55**, (1984) 2039.
- <sup>10</sup> Y. Q. Zhang and Z. D. Zhang. *J. of Phys. D* **37**, (2004) 819.
- <sup>11</sup> Y. Q. Zhang, Z. D. Zhang and J. Aarts, *Phys. Rev. B* **70**, (2004) 132407.
- <sup>12</sup> O. Tegus, K. Koyama, J. L. Her, K. Watanabe, E. Brück, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physica B* **319** (2002) 174–192
- <sup>13</sup> Y. Q. Zhang Z. D. Zhang, D. K. Xiong, W. F. Li, and J. He., *J. Appl. Phys.* **94**, (2003) 4726.
- <sup>14</sup> Yu Qin Zhang and Zhi Dong Zhang, *J. Alloys Comp.* **365**, (2004) 35.
- <sup>15</sup> T. Kanomata, Y. Hasebe, T. Ito, H. Yoshida, T. Kaneko. *J. Appl. Phys.* **69**, (1991) 4642.
- <sup>16</sup> T. A. Bither, P.H. L. Walter, W. H. Cloud, T. J. Sowoboda, P.E. Biersted, *J. Appl. Phys.*, **33**, (1962), 1346
- <sup>17</sup> C. W. Humphries and N. Ridley, *J. Mat. Scie.*, **12** (1977) 853

## Capítulo 6 – Modelos teóricos do Antiferro e Ferrimagnetismo

*“It is a capital mistake to theorize before one has data.  
Insensibly one begins to twist facts to suit theories, instead of theories to suit facts.”*  
Arthur Conan Doyle , *A Scandal in Bohemia*

### 6.1 Motivação

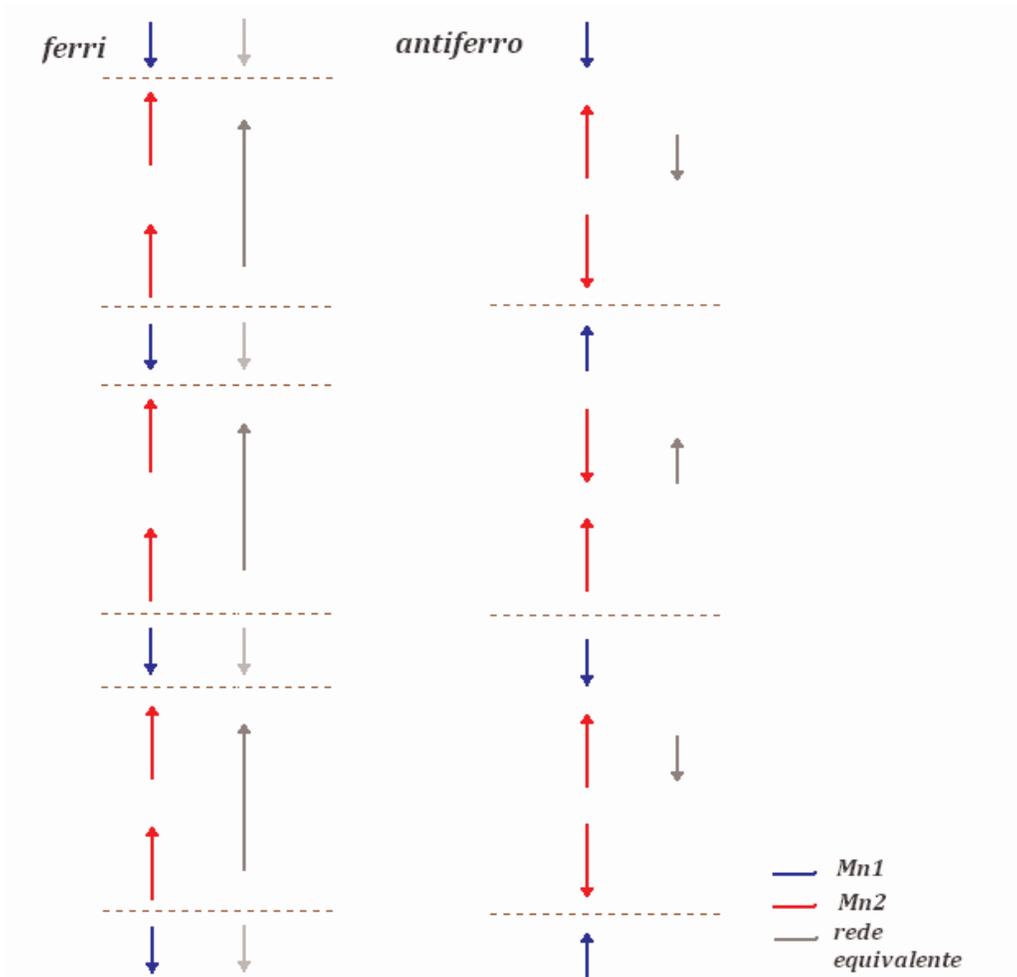
O primeiro modelo para descrição do comportamento magnético destes materiais foi desenvolvido por Kittel<sup>1</sup>, mas faltava um tratamento fenomenológico para o sistema e que incluísse a possibilidade de transições de fase de primeira ordem. A partir desta motivação e do desejo de simular a “exchange inversion” através de cálculos foi desenvolvido um modelo fenomenológico auto-consistente implementado em Fortran.

### 6.2 Simplificação da rede magnética

Como colocado anteriormente, tanto em sua estrutura cristalográfica como magnética, esse sistema é descrito por um conjunto de camadas triplas Mn1-Mn2-Mn2 que se repetem periodicamente. No estado ferrimagnético sub-redes do mesmo tipo têm acoplamento ferromagnético e de tipos diferentes, antiferromagnético. Já no estado antiferromagnético, as sub-redes têm acoplamento antiferromagnético, independentemente do tipo.

Para que seja possível modelar consistentemente uma estrutura tão complexa é desejável que esta seja reduzida a uma forma mais simples, de forma que seja necessário um número mínimo de parâmetros. Assim, as duas redes foram reduzidas a duas subredes, o que foi feito considerando-se momentos e conseqüentemente, trocas efetivas. O esquema da Figura 6.2-1 exemplifica o arranjo magnético desse sistema nos estados antiferro e ferrimagnético além das redes equivalentes reduzidas, que serão modeladas.

No estado ferrimagnético duas sub-redes Mn2 adjacentes foram tomadas como uma única sub-rede efetiva, de forma que, na redução sua estrutura é formada por apenas um par de camadas Mn1-Mn2 que se repetem periodicamente.



**Figura 6.2-1** Esquema do arranjo dos momentos do  $Mn_2Sb$  na fase ferri e antiferromagnética assim como a redução para uma rede simples.

A simplificação do estado antiferromagnético transforma cada tripla Mn1-Mn2-Mn2 em um único momento magnético efetivo que alterna de sinal periodicamente numa estrutura +M –M.

Assim, ambas as redes são transformadas em redes ferri e antiferromagnéticas simples, facilitando a modelagem. No entanto, deve-se manter sempre em mente que, os parâmetros de troca obtidos nos ajustes são efetivos e não reais.

### 6.3 Modelo do Ferrimagnetismo

O modelo teórico utilizado foi de magnetismo localizado, apesar do caráter itinerante do momento magnético do Mn. Sua elaboração é idêntica àquela da seção 1.3.1, no entanto, para o ferrimagnetismo são utilizadas 2 sub-redes. O formalismo utilizado na descrição das sub-redes é aquele desenvolvido por Smart<sup>2</sup> que considera que as sub-redes possam ter momentos magnéticos e ocupações diferentes.

Neste modelo, a rede é formada por duas sub-redes de spins  $J^a$  e  $J^b$  na presença de um campo magnético externo e em equilíbrio termodinâmico.

De forma similar ao que foi desenvolvido para um sistema ferromagnético no capítulo 1, a Hamiltoniana deste sistema é dada por:

$$\mathcal{H} = -\lambda_{ab} \sum_{i,j} J_i^a \cdot J_j^b - \lambda_{aa} \sum_{i,j} J_i^a \cdot J_j^a - \lambda_{bb} \sum_{i,j} J_i^b \cdot J_j^b - \mu_B h \sum_i (g_a J_i^a + g_b J_i^b) \quad (6-3-1)$$

Onde  $\lambda_{ab}$ ,  $\lambda_{aa}$  e  $\lambda_{bb}$  são os parâmetros de interação de troca entre pares de primeiros vizinhos de íons magnéticos  $(J^a, J^b)$ ,  $(J^a, J^a)$  e  $(J^b, J^b)$ , respectivamente.  $J^a$ ,  $J^b$ ,  $g_a$  e  $g_b$  representam os operadores de momento angular e os fatores de Landè dos íons a e b.

Os três primeiros termos correspondem à interação de troca e o último à interação Zeeman, portanto  $h$  é o campo magnético externo.

Na aproximação de campo molecular a equação (6-3-1) é reescrita como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{\lambda_{ab}}{2} \sum_i [N_a \langle J^a \rangle \cdot J_i^b + N_b \langle J^b \rangle \cdot J_i^a] - \lambda_{aa} \sum_i N_a \langle J^a \rangle \cdot J_i^a - \lambda_{bb} \sum_i N_b \langle J^b \rangle \cdot J_i^b \\ & - \mu_B h \cdot \sum_i (g_a J_i^a + g_b J_i^b) \end{aligned} \quad (6-3-2)$$

Na rede magnética existem  $N_a = \lambda N$  átomos magnéticos do tipo  $J^a$  e  $N_b = \mu N$  do tipo  $J^b$ .  $N$  é o número total de átomos magnéticos,  $\lambda$  é a fração dos átomos magnéticos no sítio  $a$  e  $\mu = 1 - \lambda$  é a fração de átomos magnéticos no sítio  $b$ . As

médias termodinâmicas  $\langle J^a \rangle$  e  $\langle J^b \rangle$  estão diretamente relacionadas à magnetização das sub-redes dadas por:

$$M_a = N_a g_a \mu_B \langle J^a \rangle \quad (6-3-3)$$

$$M_b = N_b g_b \mu_B \langle J^b \rangle \quad (6-3-4)$$

Substituindo a magnetização das sub-redes na Hamiltoniana (6-3-2) obtemos a seguinte Hamiltoniana efetiva para um único íon:

$$\mathcal{H} = -\mu_B g_a h_a J^a - \mu_B g_b h_b J^b \quad (6-3-5)$$

Com os campos efetivos para cada íon das redes  $h_a$  e  $h_b$  dados por:

$$h_a = h + \gamma_{ab} M_b + \gamma_{aa} M_a \quad (6-3-6)$$

$$h_b = h + \gamma_{ab} M_a + \gamma_{bb} M_b \quad (6-3-7)$$

$\gamma_{ab} = \lambda_{ab} / (2g_a g_b \mu_B^2)$ ,  $\gamma_{aa} = \lambda_{aa} / (2g_a^2 \mu_B^2)$  e  $\gamma_{bb} = \lambda_{bb} / (2g_b^2 \mu_B^2)$  são os parâmetros de troca devidamente normalizados.

Utilizando os autovalores e autovetores da Hamiltoniana (6-3-5) os valores médios das quantidades  $J^a$  e  $J^b$  podem ser calculados das relações (6-3-3) e (6-3-4), levando às seguintes equações de estado magnéticas acopladas:

$$M_a = \lambda N \mu_B g_a J_a B_J [\mu_B g_a J_a h_a / k_B T] \quad (6-3-8)$$

$$M_b = \lambda N \mu_B g_b J_b B_J [\mu_B g_b J_b h_b / k_B T] \quad (6-3-9)$$

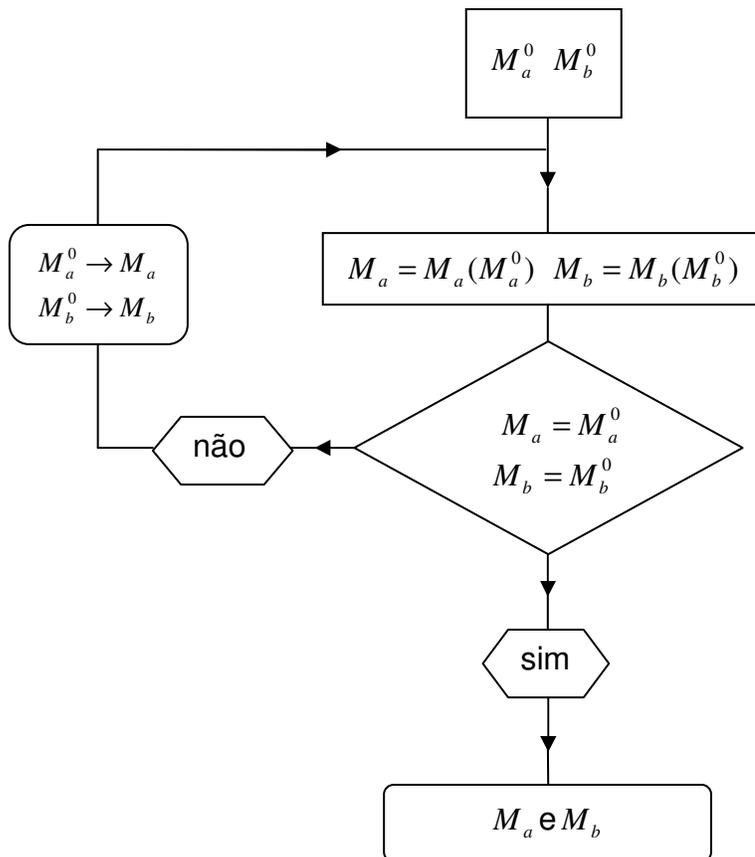
$B_J$  é a função de Brillouin e  $J_a$  e  $J_b$  são o número do momento angular total e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Queremos extrair desse modelo a magnetização total do sistema dada por  $M = M_a + M_b$ , tanto em função da temperatura para campo constante como em função do campo para temperatura constante.

Mas, (6-3-8) e (6-3-9) são equações transcendentais, pois  $h_a$  e  $h_b$  dependem de  $M_a$  e  $M_b$ . Para resolver este par de equações será utilizado um procedimento numérico auto-consistente.

Este método consiste em alimentar um algoritmo com valores iniciais para as grandezas a serem calculadas  $M_a$  e  $M_b$ , digamos  $M_a^0$  e  $M_b^0$  nas equações (6-3-6) e (6-3-7) para campo magnético e temperatura dados. Então  $h_a$  e  $h_b$  obtidos das equações (6-3-6) e (6-3-7) são usados como input nas equações (6-3-8) e (6-3-9). Os valores de  $M_a$  e  $M_b$  assim obtidos são então comparados com  $M_a^0$  e  $M_b^0$ . Se  $M_a = M_a^0$  e  $M_b = M_b^0$  (dentro da precisão numérica desejada) temos a solução. Caso contrário, a interação numérica é repetida substituindo os valores iniciais por  $M_a^0 \rightarrow M_a$  e  $M_b^0 \rightarrow M_b$ .

Como dados de entrada são fornecidos: as magnetizações iniciais  $M_a^0$  e  $M_b^0$ , os parâmetros de troca  $\lambda_{ab}$ ,  $\lambda_{aa}$  e  $\lambda_{bb}$ , os parâmetros referentes aos íons  $J^a$ ,  $J^b$ ,  $g_a$  e  $g_b$  e, por fim a fração de ocupação das sub-redes  $\lambda$ , a partir da qual  $\mu = 1 - \lambda$  é obtido. O fluxograma a seguir resume o processo acima descrito.



Outras grandezas, como a variação da entropia em função da temperatura, podem ser obtidas através da integração da relação de Maxwell a partir de curvas de magnetização isotérmicas, simulando o procedimento experimental:

$$\Delta S(T) = \frac{1}{\Delta T} \left[ \int_0^H M(T + \Delta T) dh - \int_0^H M(T) dh \right] \quad (6-3-10)$$

O algoritmo em questão foi implementado em Fortran pelo professor Pedro von Ranke, da Universidade Estadual do Rio de Janeiro. Tal algoritmo, incluindo a extensão de Bean e Rodbell, é apresentado na íntegra no 0.

### 6.4 Casos Especiais do Ferrimagnetismo

As equações deduzidas para o ferrimagnetismo podem ser reduzidas para o antiferro e ferromagnetismo, tratando estes dois como casos especiais do modelo desenvolvido.

A temperatura de transição do estado ferri para o paramagnético pode ser obtida analiticamente a partir das equações de estado e é dada por:

$$T_{FI} = \frac{1}{4} \left[ (\lambda C_a \gamma_{aa} + \mu C_b \gamma_{bb}) + \sqrt{(\lambda C_a \gamma_{aa} + \mu C_b \gamma_{bb})^2 + 4\lambda\mu C_a C_b \gamma_{ab}^2} \right] \quad (6-4-1)$$

Onde  $C_a = g_a^2 \mu_B^2 J_a (J_a + 1) / 3k_B$  e  $C_b = g_b^2 \mu_B^2 J_b (J_b + 1) / 3k_B$  são as constantes de Curie.

O primeiro caso especial, o antiferromagnetismo, é obtido escolhendo  $\lambda = \mu = 1/2$ ,  $C_a = C_b = C$  e  $\gamma_{aa} \approx \gamma_{bb}$ , o que reduz a equação (6-4-1) à conhecida temperatura de Néel:

$$T_{AF} = \frac{C(\gamma_{aa} + |\gamma_{ab}|)}{2} \quad (6-4-2)$$

E, o segundo, escolhendo  $\gamma_{aa} = \gamma_{ab} = \gamma$ , que leva à conhecida temperatura de Curie:

$$T_F = C\gamma \quad (6-4-3)$$

## 6.5 Extensão do tipo Bean & Rodbell para o Ferrimagnetismo

Como a transição que desejamos tratar do antiferro para o ferrimagnetismo é intrinsecamente de primeira ordem, foi incluído um termo do tipo Bean & Rodbell<sup>3</sup> que permite ajustar a ordem e, portanto a descontinuidade da transição, uma vez que acopla as redes magnética e cristalina, como foi descrito na sessão 1.3.2.

Sem a extensão de Bean e Rodbell, para o caso do ferromagnetismo, temos que a magnetização é dada por uma função do tipo:

$$M = Ng\mu_B JB_J(\beta g\mu_B J\vec{H}) \quad (6-5-1)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = -g\mu_B \sum_i (\vec{H} + \lambda\vec{M})\vec{J}_i \quad (6-5-2)$$

Ou seja,  $B_J$  é uma função que depende em primeira ordem da magnetização.

Com a extensão de Bean e Rodbell a magnetização passa a depender de si mesma em primeiro e terceiro grau na forma:

$$\sigma = B_J \left\{ \frac{1}{T} \left[ 3T_0 \left( \frac{J}{J+1} \right) \sigma + \frac{g\mu_B J}{k_B} H + \frac{9}{5} \left( \frac{(2J+1)^4 - 1}{[2(J+1)]^4} \right) T_0 \eta \sigma^3 - 3 \frac{J\beta PK}{J+1} T_0 \sigma \right] \right\} \quad (6-5-3)$$

Onde  $\sigma = M / NgJ\mu_B$ . Ou seja, dentro da função de Brillouin, a aplicação da extensão de Bean e Rodbell é equivalente a efetuar uma troca do tipo:

$$M \rightarrow aM + bM^3 \quad (6-5-4)$$

Onde  $a$  e  $b$  são constantes a serem determinadas e, podem ser facilmente identificadas na equação (6-5-3).

A extensão de Bean e Rodbell pode ser aplicada ao ferrimagnetismo efetuando a mesma troca para cada sub-rede ferrimagnética, uma vez que, essencialmente, uma rede ferri é composta por duas redes ferromagnéticas diferentes com momentos e/ou ocupações diferentes.

Na expressão (6-5-3) o termo que envolve a pressão é desprezado, pois a descrição é de um processo isobárico. Como não se trata de um sistema ferromagnético, a temperatura de Curie é substituída por:

$$T_C = T_0 = C\gamma = g_i^2 J(J+1) \frac{\mu_B^2 \gamma}{k_B} \quad (6-5-5)$$

Dessa forma é obtida a magnetização para cada sub-rede:

$$M = Ng\mu_B JB_J \left\{ \beta \left[ gJ\mu_B\gamma M + g\mu_B JH + \frac{3}{5} \left( \frac{(2J+1)^4 - 1}{[2(J+1)]^4} \right) \frac{\gamma\eta(J+1)}{gJ^2\mu_B} M^3 \right] \right\} \quad (6-5-6)$$

Por uma questão de simplicidade utilizamos:

$$\frac{A}{3} = \frac{3}{5} \left( \frac{(2J+1)^4 - 1}{[2(J+1)]^4} \right) \quad (6-5-7)$$

$$B = \frac{(J+1)}{g^2\mu_B J^3} \quad (6-5-8)$$

Assim:

$$M = g\mu_B JNB_J \left\{ gJ\mu_B\beta \left[ \gamma M + H + AB\gamma M^3\eta \right] \right\} \quad (6-5-9)$$

Levando-se em conta que a magnetização no modelo ferrimagnético inclui a interação de troca e é dada por (6-3-8) e (6-3-9) com  $h_a$  e  $h_b$  dados por (6-3-6) e (6-3-7), a magnetização de cada sub-rede toma a forma:

$$M_1 = \lambda g_1\mu_B J_1 NB_J \left\{ g_1 J_1 \mu_B \beta \left[ \gamma_{11} (M_1 + M_1^3 AB\eta) + \gamma_{12} (M_2 + M_2^3 AB\eta) + h \right] \right\} \quad (6-5-10)$$

$$M_2 = \mu g_2\mu_B J_2 NB_J \left\{ g_2 J_2 \mu_B \beta \left[ \gamma_{12} (M_1 + M_1^3 AB\eta) + \gamma_{22} (M_2 + M_2^3 AB\eta) + h \right] \right\} \quad (6-5-11)$$

Mas o parâmetro  $\eta$  nestas equações não é o mesmo utilizado na extensão para o ferromagnetismo. No entanto, utilizando este último é possível obter um fator de normalização que coloca o  $\eta$  do ferrimagnetismo em função do  $\eta$  deduzido por Bean e Rodbell.

Para o caso ferromagnético vale a equação (6-5-9). Igualando o argumento da função de Brillouin da equação (6-5-9) ao da magnetização total para duas redes temos:

$$\eta_{FI} (\lambda^3 M_1^3 + \mu^3 M_2^3) = \eta_{Fe} M^3 \rightarrow \eta_{FI} = \frac{\eta_{Fe}}{\lambda^3 + \mu^3} \quad (6-5-12)$$

Da mesma forma que descrito para o modelo ferrimagnético sem a extensão de Bean e Rodbell, o algoritmo de auto-consistência é executado, agora com o parâmetro extra que introduz descontinuidades nas transições.

De fato, este algoritmo engloba em si transições ferri-para, antiferro-para e ferro-para, ou seja, de todos os estados ordenados possíveis para um estado desordenado, com as devidas considerações, como descritas na seção 6.4. Para contemplar transições do tipo ordem – ordem, como é o caso das transições antiferro-ferri, seria necessário que a troca entre sub-redes diferentes mudasse de sinal, o que implica na utilização de mais do que duas sub-redes na auto-consistência, o que, não necessariamente, atinge convergência.

## **6.6 Resultados do Modelo para a Série $Mn_{2-x}Cr_xSb$**

### **6.6.1 Ajustes de MxT**

Utilizando o modelo descrito neste capítulo, é impossível modelar a transição do estado antiferro para o ferrimagnético. Portanto, as duas regiões são modeladas separadamente truncando a curva na temperatura de transição. No entanto, o modelo não é capaz de descrever transições entre estados ordenados, apenas entre um estado ordenado e um estado desordenado ou paramagnético. Portanto, a transição de primeira ordem efetivamente modelada foi entre estado antiferromagnético e o paramagnético. Já com a transição entre os estados ferrimagnético e paramagnético não é necessária aproximação alguma.

Na região antiferromagnética,  $\gamma_{aa}$  e  $\gamma_{bb}$  foram tomados bem próximos, mas não iguais. Porque a transição obtida no modelo é de fato do estado antiferro para o

paramagnético, este não é capaz de elevar a magnetização aos valores observados na transição antiferro-ferrimagnética.

Assim, para ajustar a magnitude de  $M \times T$ ,  $\gamma_{aa}$  foi feito pouco diferente de  $\gamma_{bb}$ , quebrando a simetria do sistema sem a perda do caráter antiferromagnético, mas permitindo extrair mais magnetização da rede. Já a temperatura de transição é ajustada através da proporção  $\gamma_{aa} / \gamma_{bb} : \gamma_{ab}$  em conjunto com o parâmetro  $\eta$  que, além de alterar o formato da curva, regula a temperatura de transição. A magnitude da magnetização é ajustada pela proporção  $\gamma_{aa} : \gamma_{bb}$  e por  $\eta$ .

Na região ferrimagnética,  $\lambda$  foi feito pouco diferente de 0,5, a proporção  $\gamma_{aa} / \gamma_{bb} : \gamma_{ab}$  é bastante alterada, e o  $\eta$  ajusta o formato da curva sem mudar a ordem da transição.

Na Figura 6.6-1 temos um ajuste de  $M \times T$  para o  $Mn_{1,92}Cr_{0,08}Sb$ . Em ambos os estados a curva foi ajustada pelas mesmas trocas diretas  $\gamma_{aa}$  e  $\gamma_{bb}$ , sendo que apenas  $\gamma_{ab}$  muda significativamente. No estado ferri,  $\gamma_{ab}$  é muito maior que no estado antiferromagnético, o que é consistente com a rede reduzida que é mantida estável, tendo momentos magnéticos de magnitude muito diferentes alinhados antiparalelamente. Já  $\lambda$  praticamente não é alterado, e  $\eta$  no estado antiferro produz uma transição com forte caráter de primeira ordem e no estado ferri é mantido menor que 1, produzindo uma transição de segunda ordem.

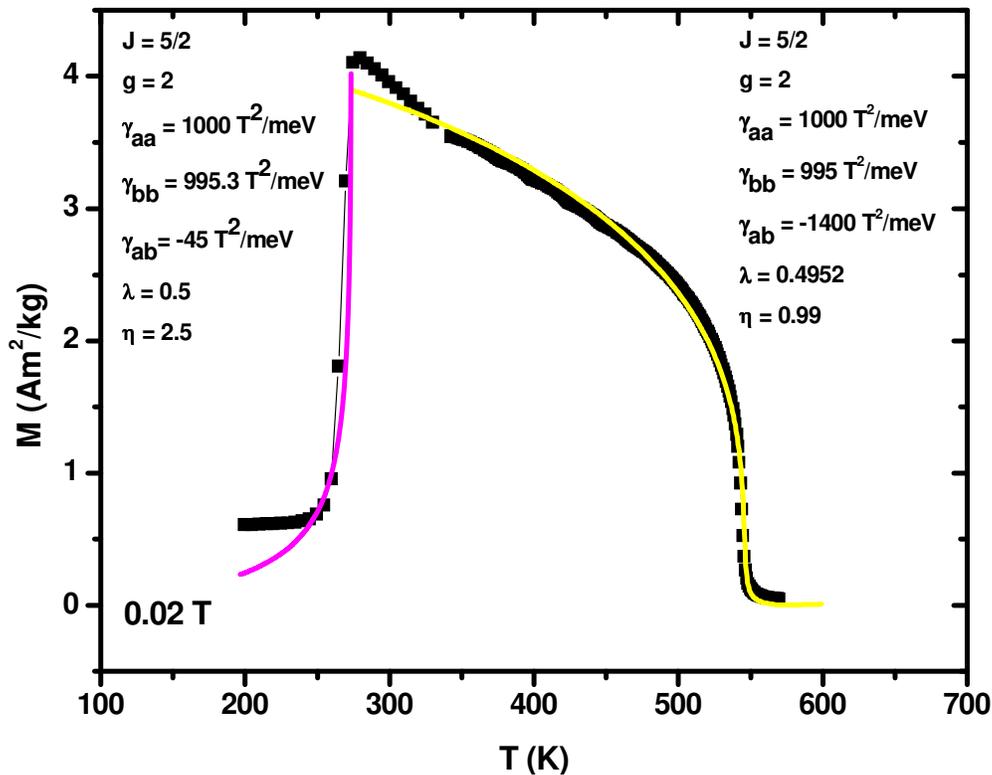


Figura 6.6-1 Ajuste da magnetização em função da temperatura para o  $\text{Mn}_{1,92}\text{Cr}_{0,08}\text{Sb}$

Neste ajuste, os mesmos  $J$  e  $g$  foram utilizados para as duas sub-redes, já que as duas são ocupadas por átomos de Mn.  $J$  foi extrapolado para o limite superior possível para o Mn para que mais magnetização pudesse ser extraída da rede.

O fato de as duas redes terem átomos de Mn com distribuições eletrônicas diferentes e, portanto momentos magnéticos diferentes que são térmicamente dependentes, foi omitido, já que o modelo em si implica em diversas simplificações que tornam essa característica do material irrelevante.

### 6.6.2 Ajuste de $M \times T$ para diversos $H$ 's

Este ajuste foi feito utilizando o modelo na região antiferromagnética. Uma das limitações encontradas é a de que não é possível simular o deslocamento da temperatura de transição em função do campo magnético e, ao mesmo tempo, obter a magnitude correta do momento magnético observado experimentalmente. Tal limitação é coerente com o fato de que a transição que está sendo utilizada para modelar os dados experimentais não é a antiferro-ferri, mas a antiferro-para.

Na ausência da extensão de Bean & Rodbell, as trocas são dadas por duas relações simples, em função da temperatura de transição:

$$\gamma_{aa} + \gamma_{ab} = 2T_{AF}/C \quad (6-6-1)$$

$$\gamma_{aa}^{máx} = (\gamma_{aa} + \gamma_{ab}) 3/4 \quad (6-6-2)$$

Onde  $\gamma_{aa}^{máx}$  é o valor máximo de  $\gamma_{aa}$  antes que o sistema se torne ferrimagnético, dando assim a máxima magnetização que pode ser obtida no estado antiferromagnético.

Com a introdução de  $\eta$ , os parâmetros encontrados na ausência da extensão têm que ser ajustados para compensar o maior deslocamento da temperatura de transição.

Este ajuste foi feito para a composição  $Mn_{1,94}Cr_{0,06}Sb$ . A Figura 6.6-2 contém as medidas realizadas para o composto. Note que, como mencionado na seção 5.3.1 a dependência da temperatura de transição com o campo magnético é linear.

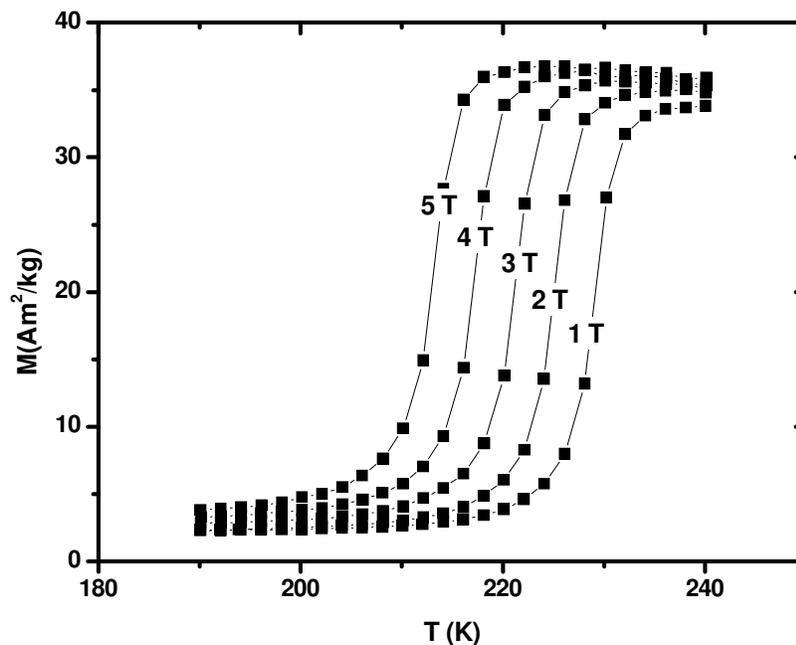


Figura 6.6-2 Curvas de MxT para diversos campos magnéticos para o  $Mn_{1,94}Cr_{0,06}Sb$

No ajuste (Figura 6.6-3) é perdida a magnitude do momento magnético, no entanto, a dependência da temperatura de transição com o campo magnético é perfeitamente reproduzida, e a variação dos parâmetros de troca (Figura 6.6-4) com a temperatura e, portanto, com o campo magnético, também é linear, como esperado das equações (6-6-1) e (6-6-2).

Os parâmetros J e G utilizados neste ajuste foram os mesmos que os da seção anterior, apenas  $\eta$  foi feito igual a 1,4, por se tratar de um composto diferente.

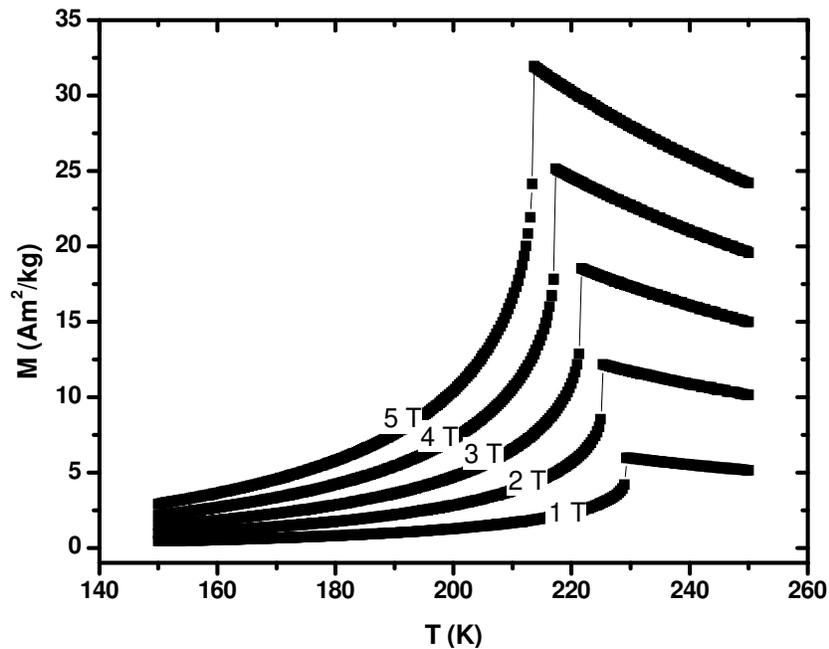


Figura 6.6-3 Ajuste das curvas de  $M \times T$  para diversos campos magnéticos para o  $Mn_{1,94}Cr_{0,06}Sb$

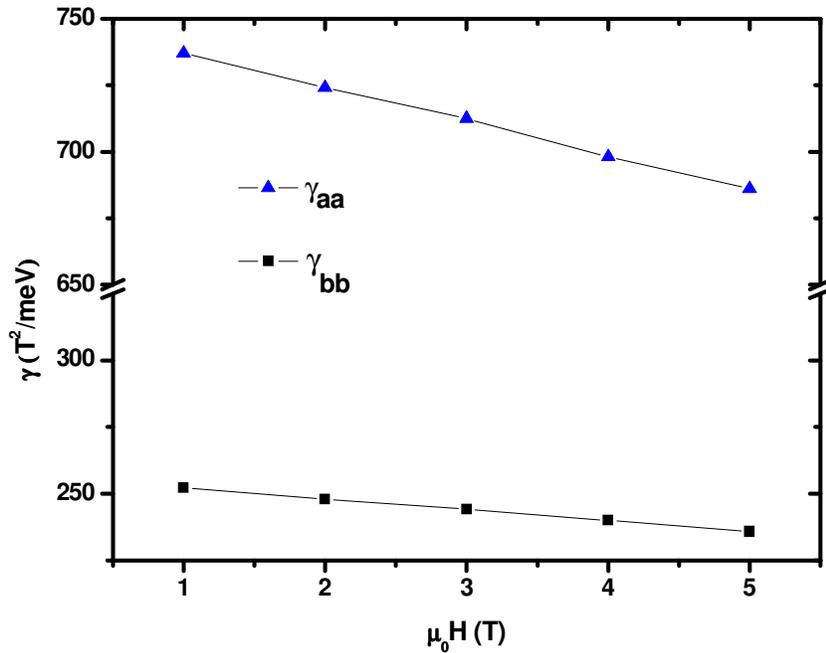


Figura 6.6-4 Parâmetros de troca do ajuste das curvas de MxT para diversos campos magnéticos para o  $\text{Mn}_{1,94}\text{Cr}_{0,06}\text{Sb}$

### 6.6.3 Ajuste de $\Delta SxT$

Por fim, o ajuste da variação de entropia em função da temperatura é um processo de tentativa e erro muito menos intuitivo que os anteriores por se tratar de uma grandeza calculada indiretamente.

Entretanto, é possível conseguir um bom ajuste das curvas, como pode ser observado na Figura 6.6-5 (onde os parâmetros de troca estão em  $T^2/\text{meV}$ ). Ainda assim esse ajuste é fruto de tentativa e erro, não tendo sido encontrada nenhuma regra que determine os parâmetros de troca ou o  $\eta$ .

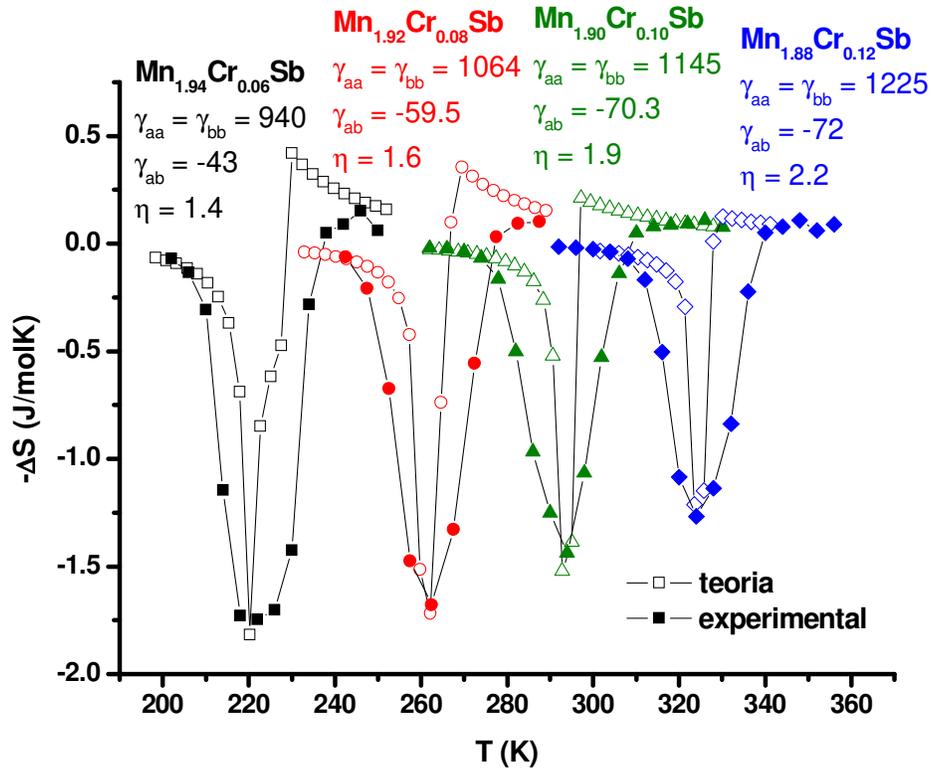


Figura 6.6-5 Ajuste das curvas de variação da entropia em função da temperatura para a série  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$

Apesar da falta de um padrão para a sua determinação, os parâmetros de troca encontrados no ajuste variam quase que linearmente com a concentração de Cr.

Os mesmos parâmetros utilizados no ajuste de  $\Delta S$  foram utilizados para traçar as curvas correspondentes de  $M_x T$ , de forma a verificar a validade desses ajustes. Como pode ser verificado na Figura 6.6-6, as curvas, a menos da magnitude do momento magnético, apresentam  $T_N$ 's dentro do intervalo esperado de temperaturas para cada composição.

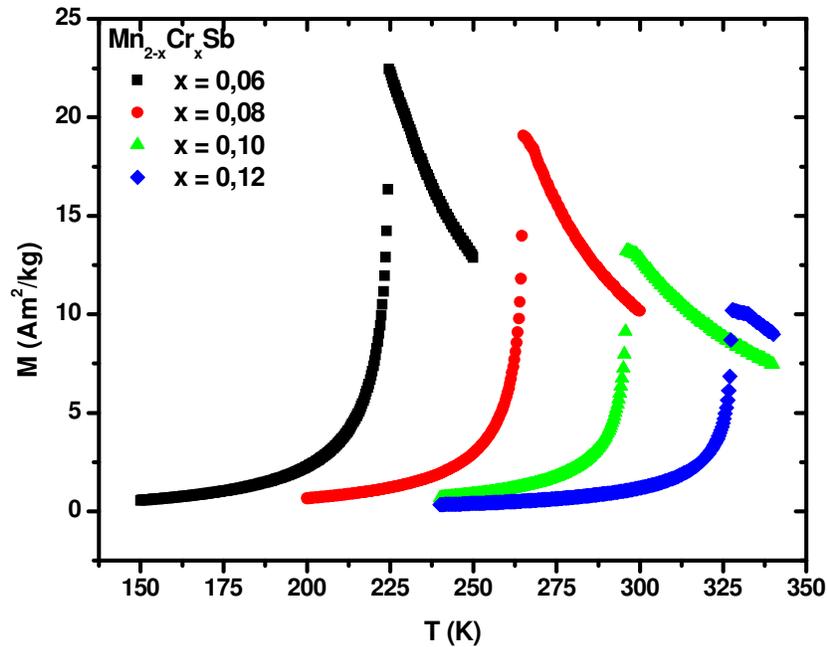


Figura 6.6-6 Curvas de magnetização em função da temperatura traçadas utilizando os mesmo parâmetros de ajuste de  $\Delta T$  para a série  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$

Este modelo foi desenvolvido para a descrição das transições observadas nos compostos derivados do  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , no entanto, pode ser aplicado para qualquer sistema magnético que apresente transições contempladas. Com a inclusão da extensão de Bean & Rodbell esta modelagem fenomenológica é uma ferramenta extremamente poderosa na descrição do comportamento de sistemas magnéticos.

<sup>1</sup> C. Kittel, *Phys. Rev.* **120** (1960) 335

<sup>2</sup> J. Samuel Smart, *Effective Field Theories of Magnetism*

<sup>3</sup> C. P. Bean and D. S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962)

## **Capítulo 7 - Estudo dos compostos $Mn_{1-x}Cu_xAs$ e das diferentes medidas do Efeito Magnetocalórico em Compostos Altamente Histeréticos.**

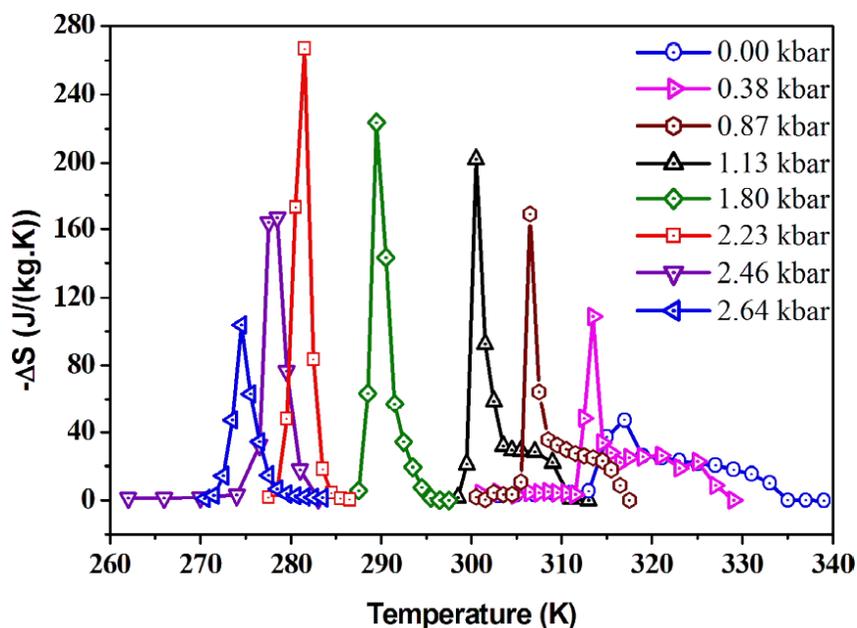
*“There must be no barriers for freedom of inquiry.  
There is no place for dogma in science.  
The scientist is free, and must be free to ask any question,  
to doubt any assertion,  
to seek for any evidence,  
to correct any errors.”*  
*Robert Oppenheimer*

### **7.1 O efeito magnetocalórico colossal**

O efeito magnetocalórico colossal, assim batizado por apresentar uma variação de entropia que ultrapassa o limite da entropia puramente magnética de um sistema, foi primeiramente observado no composto MnAs sob pressão hidrostática<sup>1</sup>.

No MnAs sob pressões hidrostáticas bastante moderadas a variação de entropia atinge valores muito superiores ao limite magnético dado por  $\Delta S_M^{\max} = \ln(2J + 1)$ , atingindo um máximo em torno de 280 J/kgK (Figura 7.1-1).

A curva característica da variação de entropia colossal em função da temperatura apresenta um degrau de magnitude gigante, seguido por um pico que ultrapassa o limite magnético. À medida que a pressão é aumentada, esse degrau desaparece, e toda a entropia é concentrada no pico, que decresce após uma dada pressão. Desta forma, acompanhando o aumento de pressão ocorre um aumento relativamente linear do  $\Delta S$  (até o máximo) e uma diminuição gradativa do  $T_C$ . De fato, a mudança no formato destas curvas reflete a conservação da área abaixo da curva na Figura 7.1-1, que nada mais é que a entropia total. Outro efeito da pressão é aumentar consideravelmente a histerese térmica do MnAs, que na ausência de pressão já é bastante grande.



**Figura 7.1-1** Variação da entropia em função da temperatura para o MnAs sob pressão hidrostática<sup>1</sup>

Na tentativa de explicar uma variação de entropia dessa magnitude, foi desenvolvido um modelo baseado no de Bean e Rodbell<sup>2</sup> que leva em consideração as variações de entropia magnética e da rede cristalina, de forma a reproduzir os resultados experimentais, supondo que a entropia “extra” é retirada da rede cristalina devido à pressão.

## **7.2 Os compostos $Mn_{1-x}Cu_xAs$**

A descoberta do efeito magnetocalórico colossal no MnAs sob pressão por si só não representou um grande avanço no sentido da obtenção de um material com variação de entropia altíssima e que pudesse ter aplicações práticas. No entanto, abriu uma nova frente de pesquisas: a busca por materiais em que essa entropia extra proveniente da rede pudesse ser observada sem o auxílio da pressão hidrostática.

A resposta veio na forma de pequenas substituições no sítio do Mn do MnAs. Para elementos com raio atômico similar, mas menor, como o  $Fe^3$  e o  $Cu^4$  a substituição simula o efeito de pressão hidrostática. Variar a concentração da

substituição implica na obtenção de uma pressão química diferente e, portanto uma variação de entropia maior ou menor.

Estas substituições têm praticamente o mesmo efeito que a pressão hidrostática. O formato da curva de variação de entropia em função da temperatura, a tendência do  $T_C$  e da histerese térmica são idênticos àqueles observados para o MnAs especialmente para as substituições de Mn por Fe<sup>3</sup>.

### **7.2.1 Método de preparo**

Os compostos dessa série têm uma preparação simples, que segue duas etapas. Em uma primeira etapa é fundida em forno a arco voltaico uma liga  $Mn_{0.38}Cu_{0.62}$ , que será usada para introduzir o “dopante”. Mn e As em pedaços e a liga  $Mn_{0.38}Cu_{0.62}$  nas proporções corretas são colocados em um tubo de quartzo que é selado sob atmosfera de Ar. Dessa forma a amostra é fundida dentro do tubo de quartzo em um forno resistivo vertical à temperatura de 1373 K por cerca de 2 h. A fusão é finalizada por um resfriamento rápido da amostra em água a temperatura ambiente. Em seguida a amostra é submetida a um tratamento térmico a 1073 K por mais 48 h e novamente resfriada em água.

Sua estrutura cristalina é a mesma do MnAs, apenas com variações dos parâmetros de rede, devido à substituição de parte do Mn por Cu. O acoplamento da transição estrutural à transição da fase ferromagnética para paramagnética é preservada. Desta forma este composto é hexagonal do tipo NiAs na fase ferromagnética, e ortorrômbico do tipo MnP na fase paramagnética assim como o MnAs.

### **7.2.2 Resultados**

No caso das substituições de Mn por Cu, é observado um comportamento anômalo, onde a variação da concentração de Cu é compensada por outros efeitos no material, de tal forma que a variação de entropia e o  $T_C$  permanecem constantes para diversas composições (Figura 7.2-1 e Figura 7.2-2).

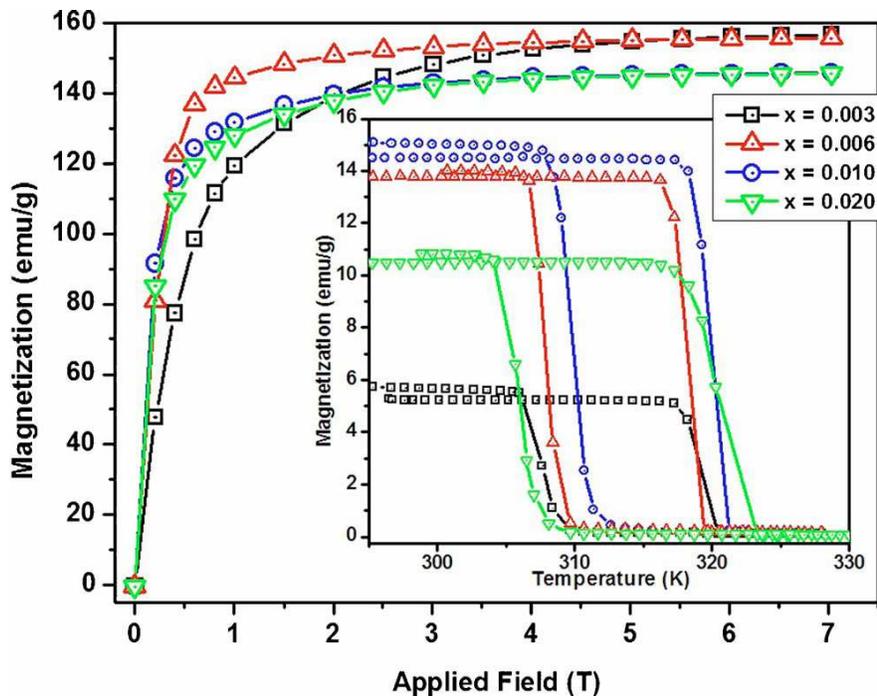


Figura 7.2-1 Magnetização em função da temperatura para um campo de 0.02 T e em função do campo para uma temperatura de 10 K.

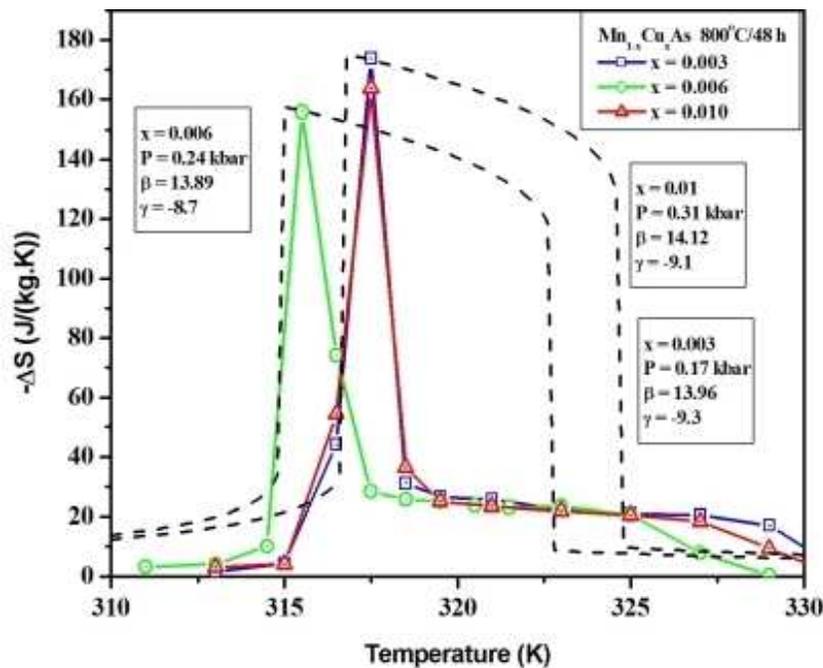


Figura 7.2-2 Variação da entropia em função da temperatura experimental e ajuste através do modelo desenvolvido para descrever o MnAs sob pressão na série  $Mn_{1-x}Cu_xAs$  (ref. 4)

Os parâmetros de rede deste composto se comportam de forma diversa com a concentração da substituição do que, por exemplo, a substituição de Mn por Fe.

Para a substituição por Fe ambos os parâmetros de rede hexagonais decrescem com o aumento da concentração da substituição. Já para o Cu os parâmetros de rede não variam da mesma forma. Na Figura 7.2-3 podemos ver que enquanto o parâmetro  $a$  aumenta com a concentração,  $c$  diminui, denotando algum tipo de compensação na rede que leva à conservação das propriedades magnetocalóricas com a variação da concentração de Cu.

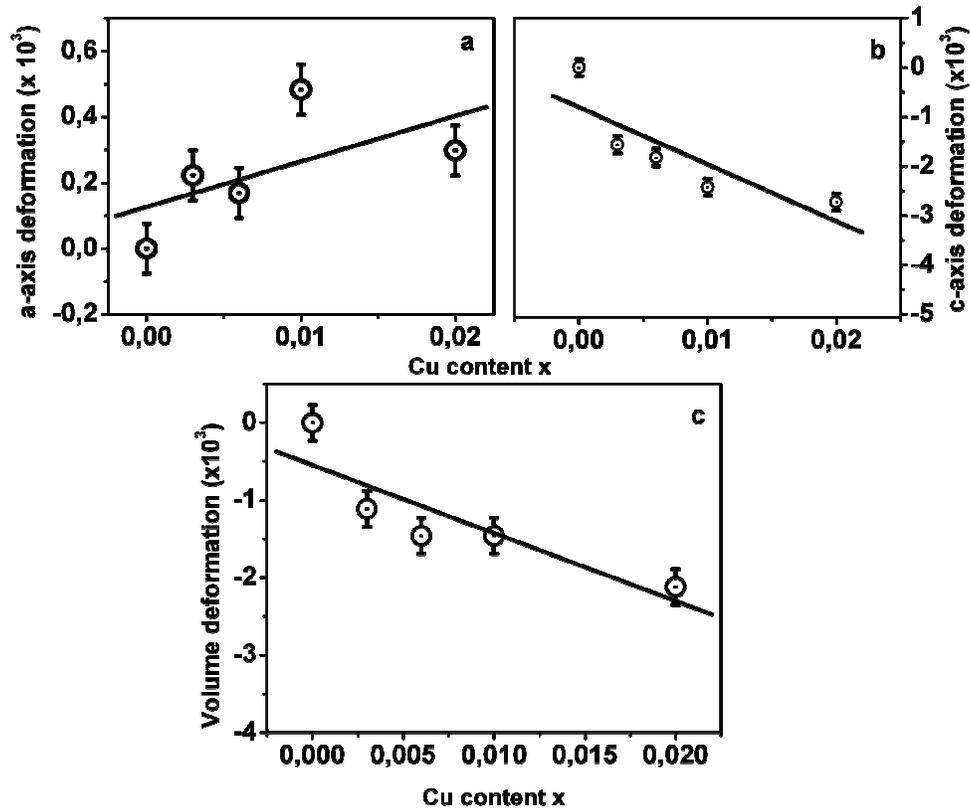


Figura 7.2-3 Variação dos parâmetros de rede com a concentração de Cu na série  $Mn_{1-x}Cu_xAs$ .

O modelo desenvolvido para o ajuste das curvas de magnetização e entropia do MnAs sob pressão hidrostática<sup>5</sup> foi aplicado para as substituições com Cu. Utilizando o fator de Gruneisen e a deformação da rede para encontrar pressões equivalentes, os dados experimentais da Figura 7.2-2 puderam ser ajustados. Note que o modelo utilizado descreve bem a magnitude do pico, mas não o seu formato.

### **7.3 Efeitos da histerese térmica na medida da variação entrópica**

O aparecimento de picos estreitos na variação de entropia calculada pela integração da relação de Maxwell, como observado para o MnAs e seus derivados, não é um fenômeno novo. É apontada por Wada<sup>6</sup> no MnAsSb como sendo um resultado espúrio.

Mais recentemente Liu *et al.*<sup>7</sup> argumentam, após análise de medidas magnéticas do sistema  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , que os métodos de determinação do efeito magnetocalórico devem ser revistos, pois a integração da relação de Maxwell não deve ser utilizada para o cálculo da variação de entropia em transições de primeira ordem.

Mais especificamente, resultados da variação de entropia calculados através de medidas magnéticas e calorimétricas foram comparados. Enquanto a entropia calculada dos dados magnéticos exibe um pico estreito seguido por um platô, os dados calorimétricos apresentam apenas o platô. Com base nessa comparação, Liu invalida o cálculo da variação de entropia através da integração das relações de Maxwell e propõe a subtração da área extra causada pela coexistência de fases.

A subtração efetuada por Li equivale a simplesmente desprezar toda e qualquer contribuição à variação de entropia não advinda da transição metamagnética observada. No entanto, a transição metamagnética não é a única fonte de variação de entropia que contribui para o efeito magnetocalórico.

Materiais altamente histeréticos, como o MnAs e seus derivados aqui apresentados, apresentam uma convivência de fases magnéticas que pode ser facilmente reconhecida nas isotermas medidas para o cálculo da variação de entropia.

O método adotado na literatura para a medida de tais isotermas consiste em resfriar a amostra na ausência de campo magnético até a temperatura mais baixa que se deseja medir. Em seguida a isoterma é medida, variando o campo

magnético em passos de 0.2 T de 0 a 5 T e medindo a resposta da magnetização. Uma vez concluída uma isoterma, o campo magnético é retirado e a amostra é levada até a próxima temperatura de medida, que é a temperatura mais baixa acrescida de um  $\Delta T$ , onde o procedimento de medida é repetido. Esse processo é repetido até atingir a temperatura máxima que se deseja medir.

Na Figura 7.3-1 a convivência de fases magnéticas corresponde ao platô na curva de magnetização em função do campo magnético em 314 K. Liu aponta que a entropia quando calculada através das equações de Maxwell não reflete corretamente esta convivência de fases, levando a resultados espúrios.

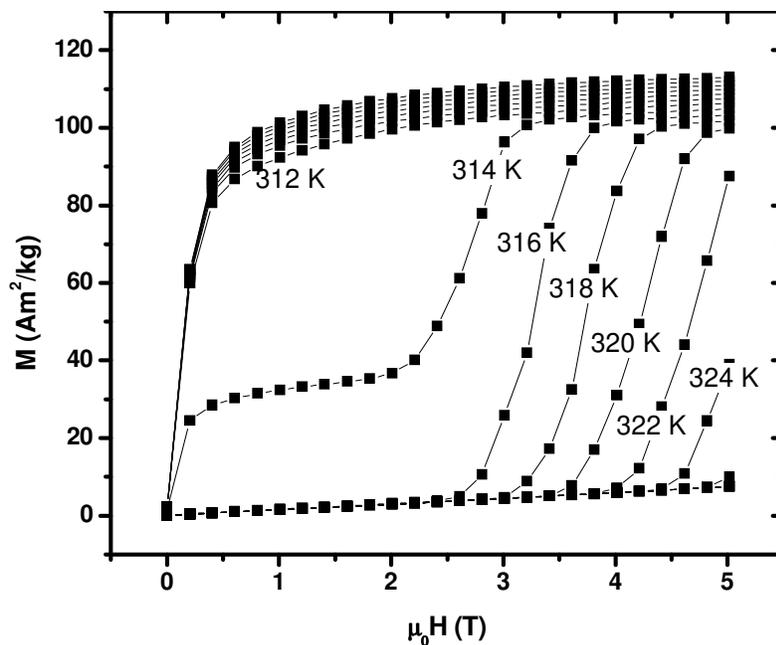


Figura 7.3-1 Isotermas medidas do modo tradicional para  $\text{Mn}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{As}$ .

Outro comportamento curioso observado neste tipo de medida é que, quanto menor o passo em temperatura entre as isotermas, maior é o pico na variação da entropia em torno da temperatura onde é observado o degrau na isoterma. Na Figura 7.3-2 as duas medidas são realizadas da forma usual com intervalos de 1 e 2 K entre as isotermas. Note que o pico para o passo de 1 K é mais de 100 J/kgK maior que o pico para o passo de 2 K.

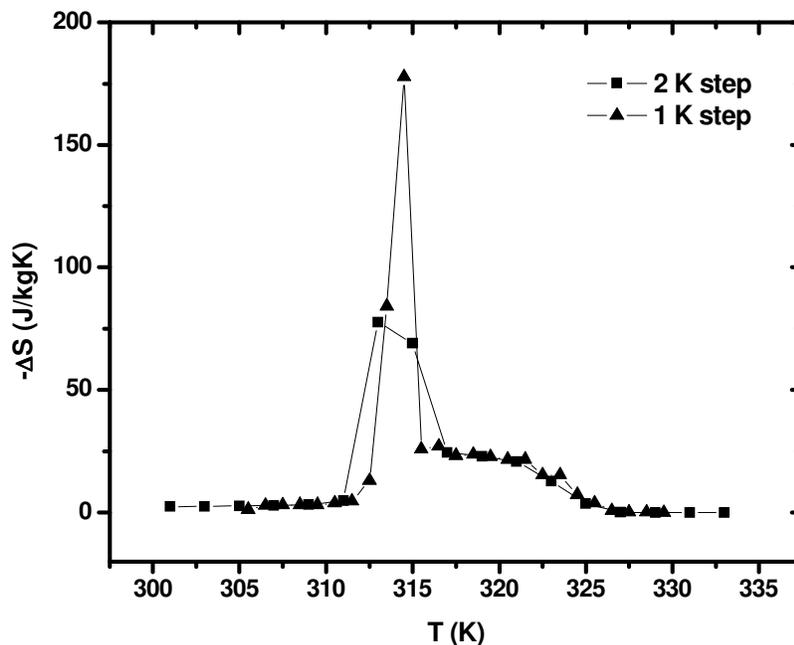


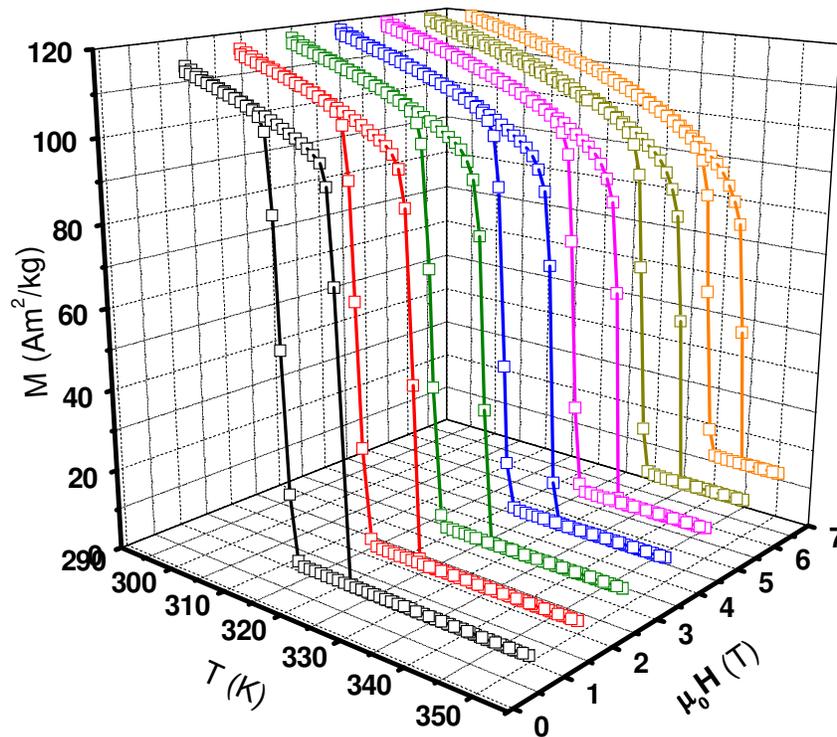
Figura 7.3-2 Variação da entropia calculada a partir de isotermas medidas usando o procedimento usual de medidas, com passos de 1 e 2 K entre as isotermas.

A relação de Maxwell diz que a entropia magnética varia com o campo magnético da mesma forma que a magnetização a campo constante varia com a temperatura. Isso significa que, em medidas isotérmicas da magnetização realizadas em temperaturas eqüidistantes, uma grande variação na magnetização entre isotermas adjacentes resulta em uma grande variação isotérmica da entropia. Mas, esta afirmação só é válida se isotermas adjacentes refletirem a dependência em temperatura da magnetização isocampo.

Para um material apresentando uma transição magnética de segunda ordem esta condição é sempre obedecida. Mas, para materiais apresentando transições magnéticas de primeira ordem o histórico da temperatura e do campo devem ser levados em consideração para que a entropia possa ser corretamente determinada.

Para melhor estudar o comportamento anômalo que dá origem à grande variação de entropia, foi construído o diagrama da Figura 7.3-4. Este diagrama utiliza dados de medidas tanto de magnetização isotérmica (Figura 7.3-1) como de magnetização isocampo (Figura 7.3-3), devendo refletir, portanto a forma como estas grandezas estão relacionadas através das equações de Maxwell.

Através das derivadas das curvas de magnetização isocampo da Figura 7.3-3 foram construídas as retas de símbolo ■ com as temperaturas de transição no aquecimento e resfriamento da amostra, que correspondem às linhas FM-PM e PM-FM, respectivamente (onde FM significa ferromagnético e PM paramagnético). Destas linhas fica claro que a histerese é praticamente independente do campo magnético aplicado. Para comparação com os dados isotérmicos, adotamos como critério a metade da magnetização de saturação.



**Figura 7.3-3 Magnetização em função da temperatura para diversos campos magnéticos  $\text{Mn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{As}$**

A linha de símbolo ● foi construída a partir dos dados de magnetização a “meia-altura” apresentados na Figura 7.3-1. Uma vez que o ponto à meia altura das curvas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético (respectivamente isocampo e isotérmico) devem representar o mesmo estado, as duas curvas no diagrama deveriam ser, no mínimo, paralelas.

No entanto, o que esta linha reflete é que em baixas temperaturas um campo pequeno é suficiente para saturar a amostra, sendo fácil atingir a metade da

magnetização de saturação. Em torno de 315 K é observada uma transição induzida pelo campo magnético, resultante da indução de um estado ferromagnético em uma amostra no estado paramagnético. A partir desta, um campo cada vez maior é necessário para que o estado ferromagnético seja induzido.

Especialmente em materiais apresentando transições de primeira ordem altamente histeréticas, é essencial levar em consideração a história da dependência magnética ao realizar estas medidas, uma vez que a convivência de fases na amostra é observada em temperaturas separadas por mais de uma dezena de graus dependendo do estado inicial da amostra. Assim sendo, o mesmo cuidado utilizado em medidas isocampo deve ser utilizado em medidas isotérmicas.

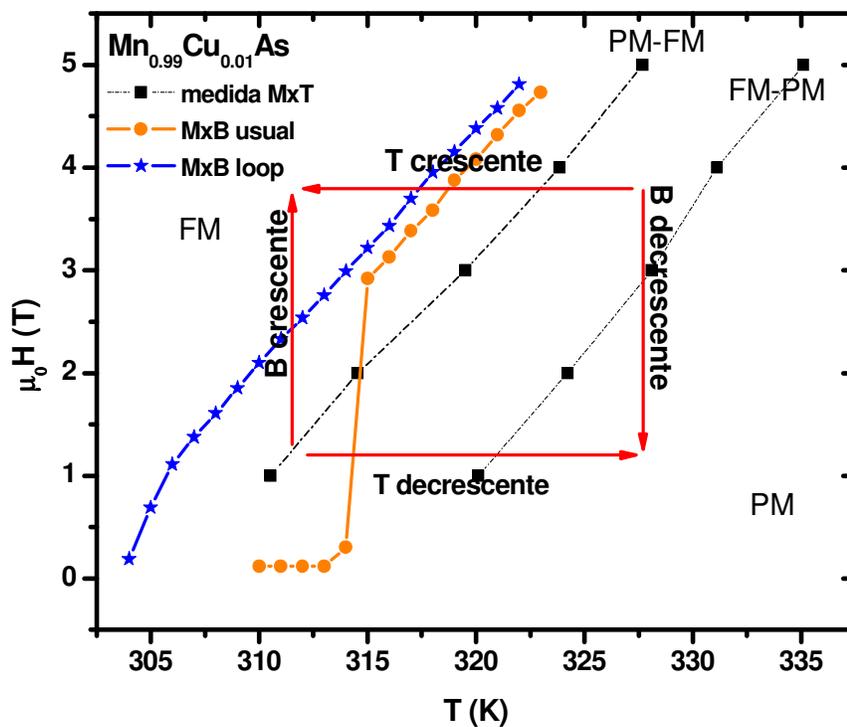


Figura 7.3-4 Diagrama do comportamento magnético do  $Mn_{0,99}Cu_{0,01}As$  em torno da transição de fases.

Para que não sejam observados resultados espúrios foi adotado um procedimento que prepara o estado da amostra antes de cada isoterma de forma a evitar ou ao menos minimizar tais efeitos.

Após a medida de cada isoterma a temperatura da amostra é elevada a campo zero até a região paramagnética, longe da transição. Uma vez no estado paramagnético, a amostra é deixada entrar em equilíbrio, para que os efeitos da medida anterior desapareçam. Só então a temperatura é novamente reduzida até a temperatura desejada para a próxima isoterma. Dessa forma, entre duas isotermas, é realizado um *loop* de temperatura que “apaga” a memória da amostra quanto à medida anterior, fazendo com que a amostra volte a um certo estado inicial.

Utilizando este procedimento de medida, o estado inicial da amostra a cada medida isotérmica é o mesmo, garantindo que memória alguma da medida anterior seja carregada na seguinte.

O resultado de tal procedimento é a eliminação quase que completa do platô observado na medida usual, como pode ser claramente observado na Figura 7.3-5. Na ausência do platô nas isotermas o pico estreito na variação de entropia não é mais observado. Na Figura 7.3-6 são apresentados os resultados de variação da entropia para os dois procedimentos de medida para comparação.

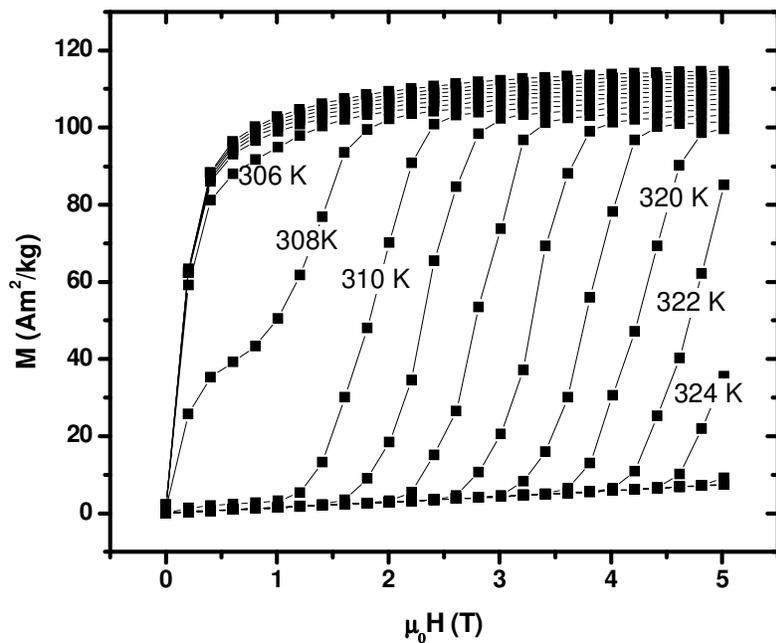


Figura 7.3-5 Isotermas medidas com o loop para a região paramagnética para  $Mn_{0,99}Cu_{0,01}As$ .

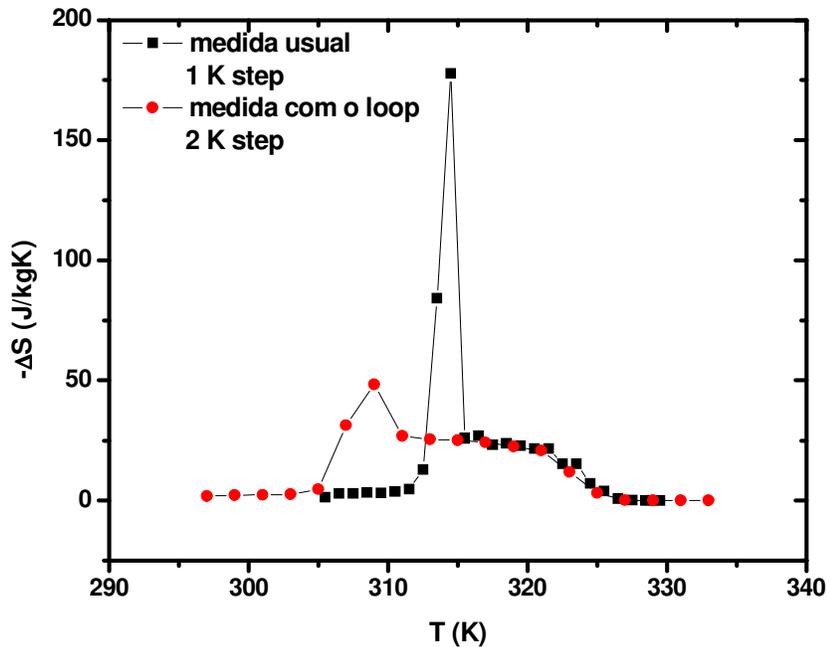
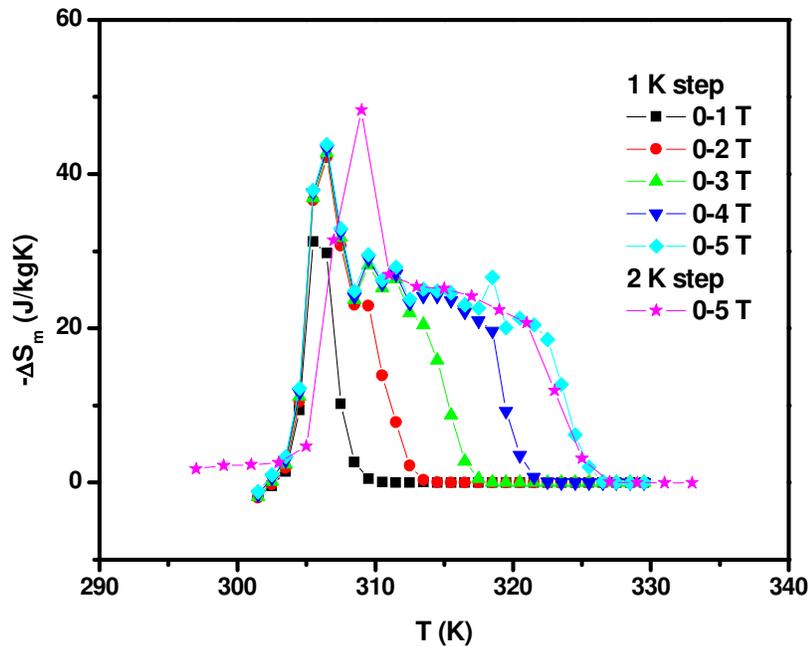


Figura 7.3-6 Variação de entropia para os dois métodos de medição.

Voltando ao diagrama da Figura 7.3-4 podemos ver a diferença. No processo usual representado na curva de símbolo ●, a amostra que para temperaturas abaixo de 315 K estava no estado ferromagnético, passa direto para o estado paramagnético, e daí por diante vemos a transição do estado paramagnético para o ferromagnético induzida pelo campo. Em um intervalo muito pequeno de temperatura é observada uma variação muito grande de magnetização e, portanto de entropia. No entanto este comportamento não reflete o comportamento da magnetização isocampo.

Já na medida com o loop sempre é observada a transição do estado paramagnético para o ferromagnético induzida pelo campo, ou seja, a convivência de fases deixa de influenciar a medida das isotermas. Portanto a amostra sempre transforma sobre a linha PM-FM em um processo de aquecimento e resfriamento a campo zero, exatamente como para as medidas isocampo e refletindo o comportamento destas últimas como esperado. Assim, a linha formada pelas magnetizações à meia altura retiradas da medida da Figura 7.3-5 e representada pelo símbolo \* é paralela à linha PM-FM.

Desta forma, para a medida com o loop em temperatura a altura do pequeno pico observado está dentro do limite de entropia magnética do sistema, e é independente do tamanho do passo em temperatura entre isotermas, como pode ser claramente verificado comparando medidas com passos de 1 e 2 K da Figura 7.3-7 . A diferença em formato destas curvas é facilmente explicada por um pequeno overshoot no controle de temperatura do equipamento de medida.



**Figura 7.3-7** Variação de entropia em função da temperatura para  $Mn_{0.99}Cu_{0.01}As$  utilizando o loop em temperatura na medida das isotermas para passos de 1 e 2 K entre isotermas.

O máximo da variação de entropia é deslocado para o ponto médio entre as temperaturas de transição de resfriamento e aquecimento, como seria esperado.

A área sob as curvas das medidas com e sem o loop em temperatura é a mesma, evidência direta de que a mesma capacidade de refrigeração é observada. No entanto, a medida usual artificialmente concentra a maior parte desta entropia em um pico espúrio.

Assim sendo, o procedimento que utiliza o loop em temperatura para a região paramagnética é mais adequado para a medida de amostras altamente histeréticas que o procedimento usual, sendo capaz de estimar corretamente o máximo da variação de entropia.

## 7.4 “Virgin Effect” no $Mn_{0,99}Cu_{0,01}As$

O chamado “virgin effect” é caracterizado por uma transição anômala observada na primeira medida de magnetização em função da temperatura. Quando resfriada pela primeira vez a amostra apresenta um  $T_C$  que não é repetido após ciclagem térmica.

Como essa transição só é observada em uma amostra virgem, o efeito foi batizado de “virgin effect”.

Esse efeito foi primeiramente observado em compostos derivados do  $FeMnP_{1-x}As_x$  com o As substituído completa ou parcialmente por Ge e Si<sup>8,9</sup>, sendo ausente no composto-base.

Um comportamento bastante similar foi observado no composto  $Mn_{0,99}Cu_{0,01}As$ , em que o  $T_C$  no primeiro resfriamento é bastante inferior àquele observado após ciclagem térmica. Na medida da Figura 7.4-1 o  $T_C$  observado em 1, ou o  $T_C$  virgem, é cerca de 10 K inferior ao observado após a primeira ciclagem térmica em 3.

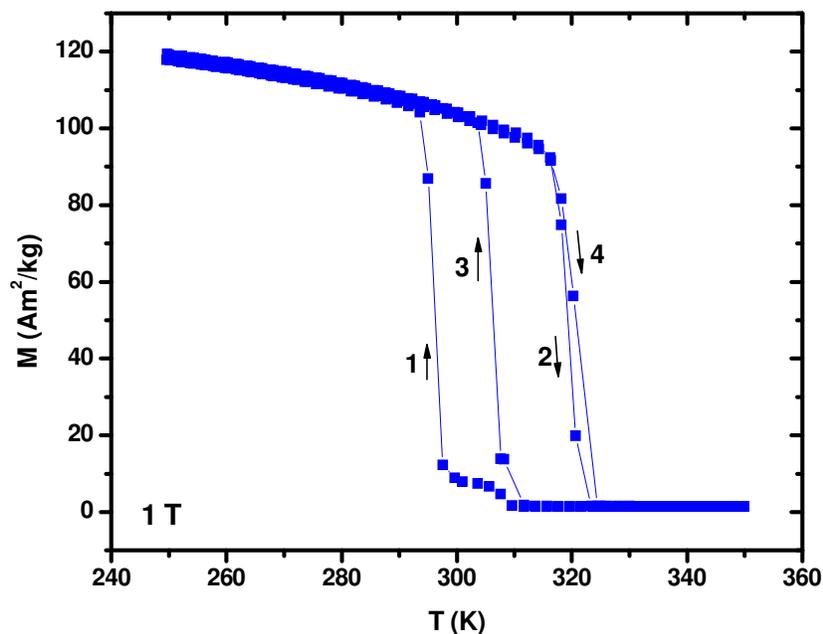


Figura 7.4-1 “Virgin effect” para o composto  $Mn_{0,99}Cu_{0,01}As$ .

Medidas de nêutrons para o composto  $MnFeP_{0,6}Si_{0,4}$ <sup>10</sup> revelam a convivência de duas fases na amostra virgem, que desaparece após ciclagem térmica. Mas,

pouco pôde ser inferido sobre a natureza desta convivência de fases a partir de tais medidas.

Mesmo sem saber qual a natureza desse fenômeno, a similaridade entre o  $Mn_{1-x}Cu_xAs$ ,  $MnAs$  e o  $Mn_{1-x}Fe_xAs$  sugere que estes dois últimos compostos também devem apresentar o virgin effect, sendo necessária apenas a confirmação experimental.

Esse fenômeno é deveras inesperado neste composto, uma vez que as propriedades magnéticas e estruturais do  $MnAs$  vêm sendo estudadas há décadas e tal comportamento não foi reportado anteriormente na literatura.

---

<sup>1</sup> S. Gama, Adelino A. Coelho, Ariana de Campos, A. Magnus G. Carvalho, and Flávio C.G. Gandra, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237202 (2004)

<sup>2</sup> C. P. Bean and D. S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962)

<sup>3</sup> A. de Campos, D. L. Rocco, A. Magnus G. Carvalho, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gama, L. M. da Silva, F. C. G. Gandra, A. O. Dos Santos, L. P. Cardoso, P. J. von Ranke and N. A. De Oliveira., *Nat. Mater.* **5**, 802 - 804 (2006)

<sup>4</sup> D. L. Rocco, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gama, F. C. G. Gandra, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 242507 (2007)

<sup>5</sup> P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, A. Magnus G. Carvalho and S. Gama, *Phys. Rev. B* **71**:054410(2005)

<sup>6</sup> H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3302 (2001)

<sup>7</sup> G.J. Liu, R. Sun, J. Shen, B. Gao, H.W. Zhang, F.X. Hu and B.G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 032507 (2007)

<sup>8</sup> D. T. Cam Thanh, E. Brück, O. Tegus, J. C. P. Klaasse, T. J. Gortenmulder and K. H. J. Buschow, *J. Appl. Phys.* **99**, 08Q107 (2006)

<sup>9</sup> W. Dagula, O. Tegus, X. W. Li, L. Song, E. Brück, D. T. Cam Thanh, F. R. de Boer and K. H. J. Buschow, *J. Appl. Phys.* **99**, 08Q105 (2006)

<sup>10</sup> L. Zhang, O. Možeb, K. Prokeš, O. Tegus, E. Brück, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**, 679 (2005)

## Capítulo 8 – Conclusões

*“When I am working on a problem I never think about beauty.*

*I only think about how to solve the problem.*

*But when I have finished, if the solution is not beautiful, I know it is wrong.”*

*R. Buckminster Fuller*

Neste trabalho foram estudados quatro sistemas distintos. Foi realizado um estudo dos métodos de preparação dos compostos  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$  que aperfeiçoou o tratamento térmico utilizado por Kim<sup>1</sup>, resultando no desenvolvimento de um método de preparo que combina a moagem realizada por este último e o tratamento térmico descrito por Tegus<sup>2</sup>. Este método combinado otimiza o tempo de moagem apesar de não ser capaz de diminuir o tempo de tratamento térmico.

Na tentativa de eliminar os elementos tóxicos do  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$  foram desenvolvidos dois novos materiais: o  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$  e o  $\text{FeMnSn}$ . Ambos apresentam transições magnéticas de segunda ordem. Surpreendentemente, o primeiro apresenta um intervalo monofásico considerável em  $0 \leq x \leq 0.6$ , onde tanto os parâmetros de rede da estrutura hexagonal como o volume variam linearmente com a proporção Ge:Si. No entanto, as temperaturas de transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético dos compostos da série  $\text{FeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$  estão muito abaixo da ambiente, tornando a série desinteressante do ponto de vista de aplicações.

Já o  $\text{FeMnSn}$  apresenta um  $T_C$  ao redor da temperatura ambiente, com um efeito magnetocalórico em torno de 2,4 J/kgK, espalhados em um intervalo bastante grande de temperaturas.

Foi realizado um estudo bastante completo dos compostos derivados do  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , que apresentam o efeito magnetocalórico inverso associado ao fenômeno de exchange inversion que permite o acesso a um estado antiferromagnético a partir do estado ferrimagnético com o decréscimo da temperatura. Foram

estudadas as substituições de Mn por Cr, Co, V e Cu, além da substituição de Sb por Ge.

Nestes compostos a substituição tem o papel de tornar a exchange inversion possível, ao mesmo tempo que permite a sintonia da temperatura em que esta ocorre. Desta forma é possível o design de um compósito que trabalhe em intervalos de temperatura de até 150 K sem perdas na magnitude do efeito. E, como associada à exchange inversion existe uma transição metamagnética, quando são utilizados campos magnéticos menos intensos, como aqueles apresentados por ímãs permanentes, a variação de entropia diminui apenas cerca de 25% em comparação com variações de 5 T.

Nos compostos com substituição do Mn por Cr ainda foi observada uma inversão da histerese, causada por tensões induzidas pelo método de resfriamento adotado após o tratamento térmico.

Para descrever os estados ferri e antiferromagnéticos observados foi desenvolvido um modelo fenomenológico implementado através de um algoritmo auto-consistente escrito em linguagem Fortran. Além da descrição dos estados em questão o modelo ainda descreve transições de primeira e segunda ordem através de uma extensão do tipo Bean e Rodbell<sup>3</sup>. De fato o modelo pode ser reduzido a qualquer um dos estados ordenados simples: ferri, antiferro, ferro e para e descreve o comportamento destes estados além das transições dos estados ordenados para o estado paramagnético.

Por fim foi estudado o material  $Mn_{1-x}Cu_xAs$ , que apresenta o chamado efeito magnetocalórico colossal a pressão ambiente. Além do EMC colossal, também foi constatado o aparecimento do chamado virgin effect nestes compostos.

A partir dos resultados do EMC colossal e de recentes discussões a respeito da validade da integração das relações de Maxwell em torno de transições de primeira ordem<sup>4</sup>, foi desenvolvido um novo procedimento de medida de materiais altamente histeréticos que minimiza o aparecimento de resultados espúrios no cálculo da variação de entropia.

---

<sup>1</sup> Y. K. Kim and Y. W. Cho, *J. Alloys Comp.* **394** (2005) 19-23

<sup>2</sup> O. Tegus, *Novel materials for magnetic refrigeration*, Ph.D. thesis, Universiteit van Amsterdam (2003)

<sup>3</sup> C. P. Bean and D. S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962)

<sup>4</sup> G.J. Liu, R. Sun, J. Shen, B. Gao, H.W. Zhang, F.X. Hu and B.G. Shen, *Appl. Phys Lett.* **90** 032507 (2007)

***“Yes, I am a dreamer.  
For a dreamer is one who can find his way by moonlight,  
and see the dawn before the rest of the world.”***

Oscar Wilde

## **Agradecimentos Finais**

Agradeço aos meus pais, Maria Carmen e Gilberto Caron por sempre acreditarem em mim, me apoiarem em tudo o que quis fazer e principalmente por me ensinarem a sempre dar o melhor de mim, a realizar toda e qualquer tarefa a qual me propusesse da melhor forma possível. Não fosse a paixão pela ciência e a curiosidade de meu pai e o amor pelo método e história de minha mãe, jamais teria me tornado uma cientista.

Agradeço aos meus avós Celina e José Caron, que apesar de nunca entenderem de que trata a física, fizeram questão de que cada filho e neto seu tivessem a melhor educação possível no que quer que escolhessem. Para meus avós era um orgulho que cada um de seus descendentes tivesse a chance que nunca tiveram. Grazie tante.

Agradeço a força herdada de minha avó Maria Clarinda Pompeo Palucci e a certeza de que meu avô Antônio Hallan Kardeck Palucci e meus bisavós Santo e Vita Palucci sempre me acompanharam e cuidaram de mim, me mantendo sã.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Sergio Gama por ter me lembrado porque eu estudava física. Quando eu havia quase desistido do curso foi o seu convite para iniciação científica que me fez continuar na Unicamp. Obrigada por acreditar em mim.

Aos colegas, alguns dos quais considero meus amigos, que seguiram o mesmo caminho que eu, desde a graduação: Danilo Mustafá, Emiliano Augusto Chagas, Fernando Rossi Torres, José Roberto Mialichi, e por fim, a Camila Sanches que, apesar de ter descoberto que sua vocação não era a física teórica, permanecerá como grande amiga sem a qual eu jamais teria aprendido termodinâmica, de fato uma das pessoas mais inteligentes e competentes que já conheci.

E alguns dos colegas e amigos que conheci na pós: Marcelo Falsarella Carazzolle, Diego Rossi, Gustavo Valdivieso, William de Oliveira, Alexandre Pancotti, Júlio César Guimarães Tedesco.

Um grande obrigada aos amigos que de alguma forma fizeram parte de tudo isso, ouvindo os desabafos, me incentivando ou simplesmente por estarem lá: Ana Beatriz Motta Abdo, Lilian Bruhn Otero, Marcelo Lancellotti, Matheus Pila, Stela Politano, Fernando Giroto, Rafael Espíndola, Pedro Raposo Barros e André Dias Biscassi. Especialmente à Bia por me chamar de maluca, lembrando-me que a vida não se resume à física.

Obrigada ao Álvaro Arruda, que apesar da recente presença em minha vida me trouxe paz de espírito em uma das horas que eu mais precisava.

Aos colegas de grupo e amigos Alexandre Magnus Gomes Carvalho, Daniel Leandro Rocco e Adelino de Aguiar Coelho pelas muitas medidas rodadas para mim, longas discussões e por todos os “galhos” que quebraram ao longo desses quase 6 anos.

Ao colega de área e amigo Pierre Louis de Assis, grande consultor de tópicos de física e principalmente de assuntos aleatórios.

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Difração de Raios-X sob a supervisão do Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso: Allan Menezes, Adenilson dos Santos e José Alfredo Fraymann, pelas medidas, refinamentos e discussões.

À equipe do Laboratório de Baixas Temperaturas, Cleusa e Celinha. Da Oficina Mecânica, Orival (Jacaré) e Walter, Vidraria, Alemão e Roberto, e Criogenia, Milton e João. Aos alunos do Prof. Dr. Marcelo Knobel pela ajuda nas medidas com o VSM.

Ao grupo dos Professores Doutores Edson Passamani Caetano e Carlos Larica, da Universidade Federal do Espírito Santo, pela acolhida e ajuda na moagem das amostras da série  $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ . Agradeço especialmente ao Prof. Dr. José Rafael Cápua Proveti por moer a primeira amostra, permitindo que essa linha de preparo fosse utilizada.

Ao Prof. Dr. Pedro Jorge von Ranke Perlingeiro da Universidade Estadual do Rio de Janeiro pelo desenvolvimento da modelagem teórica do antiferro e ferrimagnetismos. É de sua autoria o primeiro artigo que li e tanto me fascinou sobre o efeito magnetocalórico.

À equipe do Prof. Dr. Aba Cohen Persiano da Universidade Federal de Minas Gerais pelas medidas de microssonda eletrônica.

I would like to thank all the staff in the WZI for the warm welcome and all the help. My “dutch” labmates for the help and useful discussions.

Prof. Dr Ekkes Brück for the faith and guidance. Dr. Jacques Klaasse for the patience and striking competence. Some people are born to make others think, you are both of this rare kind.

Dr. Frank de Boer and Dr. Jürgen Buschow for sharing their extensive experience, especially on confirming that manganese jumps like “pop corn” under a voltaic arc.

Dr. O. Tegus for the insights and group meeting discussions. Thank you Cam Thanh for your beautiful smile and for always being in such a good mood. Trung, Ou and Li for being so helpful, always willing to give a hand when asked.

Thank you Hugo Schlatter for laughing at me when I broke the arc-melting furnace glass, I was too scared. Ton Riemersma, Bert Moleman and Tom Gotenmulder for sharing so many stories. Rita and Inike for the kind help.

Thank you Bert Zwart for the warm welcome, and for showing us “kids” from Ekkes research group the countryside of Holland.

Agradeço ao pessoal da Secretaria de Pós-graduação pela orientação burocrática e, principalmente, por resolver todos “os pepinos” com os quais eu não tenho competência para lidar: Cássia, Maria Ignez e Armando.

Por fim, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Fapesp (processo 02/12604-6) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes (BEX 4631-06-4) pelo suporte financeiro.

# Apêndice A Algoritmos utilizados na modelagem teórica dos compostos derivados do Mn<sub>2</sub>Sb

C DATA 30/10/2007  
C PROGRAMA PARA CALCULAR A MAGNETIZAÇÃO NUM SISTEMA  
FERRIMAGNÉTICO  
C LIVRO Effective Field Theories of Magnetism, J. Samuel Smart  
C  
C

PARAMETER(MAX=14,NPP=2000)

REAL\*8 Y,X,BJ1,BJ2,COTGH1A,COTGH1B,COTGH2A,COTGH2B,ESCA,TN,C,PICO  
REAL\*8 H,MIB,KB,T,TMIN,M1,M2,M01,M02,TMAX , GAMA,M0,M,ESCALA,V  
REAL\*8 a1,B1,b2,sis1,SIS2,TCNi,TCAI,T1,T2,TC,DIFSM,DIFSM1,DELC  
REAL\*8 J11,J12,J21,J22,Z11,Z12,Z21,Z22,H1,H2,J1,J2,G1,G2,F1,F2,F  
REAL\*8 S(NPP),SH(NPP),Z1,DELS(NPP),SL(NPP),SEL(NPP),BJL,U  
REAL\*8 STOT(NPP),STOTH(NPP),SL1(NPP), SL2(NPP),DELT(NPP)  
REAL\*8 C1,C2,SUSCN,SUSCD, INVSUSC  
REAL\*8 ALFA, BETA,BET, LABDA,MI,Jaa,Jbb,Jab  
REAL\*8 A,B,ETA,NORMA  
OPEN(UNIT=3, STATUS='UNKNOWN', FILE='MAG\_T.DAT')  
OPEN(UNIT=4, STATUS='UNKNOWN', FILE='MAG\_TOTAL.DAT')  
OPEN(UNIT=5, STATUS='UNKNOWN', FILE='SUSCP.DAT')  
OPEN(UNIT=6, STATUS='UNKNOWN', FILE='INV\_SUSC.DAT')

eps=0.0001  
KB=0.086  
MIB=0.0578838

R=8.314

M01=3.  
M02=1.

G1=2.  
G2=2.  
J1=5./2.  
J2=5./2.  
F1=(2\*J1+1)/(2\*J1)  
T1=1/(2\*J1)  
F2=(2\*J2+1)/(2\*J2)  
T2=1/(2\*J2)

c PARAMETROS DE TROCA ALFA=Jaa/Jab ; BETA=Jbb/Jab  
Jaa=701.  
Jbb=716.  
Jab=-90.

ALFA=Jaa/Jab  
BET=Jbb/Jab

```

C   FRAÇÃO DE OCUPAÇÕES DOS SÍTIOS a E b SÃO LABDA E MI,
RESPECTIVAMENTE
LABDA=0.5
MI=1-LABDA
C   CALCULO DA CONSTANTE C
C1=(J1*(J1+1)*G1*G1*MIB*MIB)/(3*KB)
C2=(J2*(J2+1)*G2*G2*MIB*MIB)/(3*KB)
C   CALCULO DE TN
C   CUIDADO COM O SINAL NA FRENTE DA RAIZ, O MAIOR VALOR DE TN QUE
DEVE SER USADO.
TN=(C1/2.)*Jab*((LABDA*ALFA+MI*BET)+
$SQRT((LABDA*ALFA-MI*BET)**2 +4*LABDA*MI))
IF (TN.LT.0) THEN
TN=(C1/2.)*Jab*((LABDA*ALFA+MI*BET)-
$SQRT((LABDA*ALFA-MI*BET)**2 +4*LABDA*MI))
ENDIF
WRITE(*,*)"Jaa", Jaa
WRITE(*,*)"Jbb", Jbb
WRITE(*,*)"Jab", Jab
WRITE(*,*)"ALFA", ALFA
WRITE(*,*)"BET", BET
WRITE(*,*)"LABDA", LABDA, "MI", MI
WRITE(*,*)"C1", C1, "C2", C2
WRITE(*,*)"TN", TN
WRITE(*,*)"TC", C1*Jbb
TMIN=0.5
TMAX=650.
NT=650.

ANT=FLOAT(NT)
DT=(TMAX-TMIN)/ANT
C   *****
C   BEAN RODBELL
A=(9./5.)*(((2*J1+1)**4 - 1)/((2*(J1+1))**4))
B=(J1+1)/(3*G1*G1*MIB*MIB*J1*J1*J1)
ETA=10.
C   O FATOR NORMA ABAIXO AJUSTA A EQUAÇÃO DE ESTADO FERRI COM A
FERROMAGNETICA DO NOSSO PAPER [JMMM 277 (2004) 78]
C   ESSE FATOR OCORRE POIS TEMOS O CUBO DA MAGNETIZAÇÃO M**3 E NO
FERR1 TOMAMOS (LABDA*Ma)**3 + (MI*Mb)**3
C   NOTANDO AINDA QUE APARE NO CAMPO EFFETIVO FERRI AS MAGNETIZAÇÕES
DAS DUAS SUB-REDES. PARA TRANSFORMAR
C   PARA O CAMPO EFFETIVO DO FERROMAGNETISMO: (LABDA*Ma)**3 +
(MI*Mb)**3 = M*[(LABDA)**3 + (MI)**3]
C   NOTAMOS ASSIM A NECESSIDADE DO FATOR NORMA PARA NORMALIZAÇÃO
DO ETA !
NORMA=(1./(LABDA**3 + MI**3))
ETA=ETA*NORMA
C   *****
C   *****

```

H=0.02

```
C *****
DO 20 IT=1,NT+1
T=TMIN+(IT-1)*DT
BETA=1/(KB*T)
CONT=0.
23 X1=G1*MIB*J1*BETA*(H+Jab*(ALFA*(M01+A*B*ETA*M01**3)
$ +(M02+A*B*ETA*M02**3)))
X2=G2*MIB*J2*BETA*(H+Jab*((M01+A*B*ETA*M01**3)
$+BET*(M02+A*B*ETA*M02**3)))

CONT=CONT+1

COTGH1A=1/TANH(X1*F1)
COTGH1B=(1/TANH(X1/(2*J1)))
COTGH2A=1/TANH(X2*F2)
COTGH2B=(1/TANH(X2/(2*J2)))

BJ1=(F1*COTGH1A)-(T1*COTGH1B)
BJ2=(F2*COTGH2A)-(T2*COTGH2B)

M1=LABDA*G1*J1*MIB*BJ1
M2=MI*G2*J2*MIB*BJ2

DIFSM=ABS(M1-M01)+ABS(M2-M02)

IF(DIFSM.GT.0.0001) THEN
IF(CONT.GT.1000) GO TO 20
M01=M1
M02=M2
GO TO 23

END IF

WRITE (3,*) T,M1/MIB,M2/MIB
C PROVAVELMENTE PRECISO COLOCAR EM MODULO M1+M2 ....
WRITE (4,*) T,abs((M1+M2)/MIB)
C INVERSO DA SUSCEPTIBILIDADE
WRITE (5,*) T,(M1+M2)/H
C RELAÇÃO PARA O INVERSO DA SUSCEPTIBILIDADE NA FASE PARAMAGNÉTICA
SUSCN=C1*(T+LABDA*MI*C1*Jab*(2-ALFA-BET))
SUSCD=T*T - C1*Jab*(LABDA*ALFA+MI*BET)*T +
$LABDA*MI*C1*C1*Jab*Jab*(ALFA*BET-1)
INVSUSC= SUSCD/SUSCN

WRITE (6,*) T,INVSUSC

20 CONTINUE

STOP
END
```

## Apêndice B Algoritmo para o cálculo da variação de entropia a partir de medidas isotérmicas de magnetização em função do campo magnético

Algoritmo implementado no Mathematica 5.1.

```
(* Cálculo do  $\Delta S$  a a partir das curvas de M x H *)

(* Dados iniciais *)
Clear[dT1,dT2,dT3,temp,temp1,temp2,temp3,dH,campo,tempinicial,tempfinal]

dT1=4; dT2=4; dT3=4;
temp1=Table[j,{j,200,224,dT1}];
temp2=Table[k,{k,228,240,dT2}];
temp3=Table[m,{m,244,272,dT3}];
temp=Flatten[{temp1,temp2,temp3}]
dH=2000;
campo=Table[i,{i,0,50000,dH}];
tempinicial=temp[[1]];
tempfinal=temp[[Dimensions[temp][[1]]]];

{200,204,208,212,216,220,224,228,232,236,240,244,248,252,256,260,264,268,
,272}
Clear[ler,medidas,Mag,a,u,v,i];

ler=Import["F:\\doc\\WZI\\MnCrSb\\LC57\\LC57-Mn1.94Cr0.06Sb-800C-5days-
mag.dat","Table"];
a=Flatten[ler];
b=Dimensions[campo][[1]];

(* Lista dos momentos magnéticos para cada isoterma(dados iniciais) *)
Do[
  Mag[v]=Table[a[[u]],{u,(b*v)-(b-1),b*v}];
  ,{v,1,Dimensions[a][[1]]/b}
temper=Table[(temp[[i+1]]+temp[[i]])/2/N,{i,1,Dimensions[temp][[1]]-
1}];

Dimensions[a]
{494}

(* Somatório dos momentos magnéticos entre duas temperaturas diferentes,
para todo o intervalo de campo considerado *)
Clear[p,deltaH,soma1a,soma1b,soma2a,soma2b,soma3a,soma3b]
deltaH=Table[p,{p,0,50000,dH}];
Clear[i,n]
Do[
  soma1a[n]=Sum[Mag[n+1][[i]]-Mag[n][[i]],{i,1,Dimensions[deltaH][[1]]-
1}];
  ,{n,1,Dimensions[temp1][[1]]-1}
Do[
  soma1b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-
Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];
  ,{n,1,Dimensions[temp1][[1]]-1}
Do[
  soma2a[n]=Sum[Mag[n+1][[i]]-Mag[n][[i]],{i,1,Dimensions[deltaH][[1]]-
1}];
  ,{n,Dimensions[temp1][[1]],Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]]-
-1}]
```

```

Do[
  soma2b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-
  Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];

, {n, Dimensions[temp1][[1]], Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]]-
-1}
Do[
  soma3a[n]=Sum[Mag[n+1][[i]]-Mag[n][[i]], {i, 1, Dimensions[deltaH][[1]]-
1}];

, {n, Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]], Dimensions[temp][[1]]-
1}
Do[
  soma3b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-
  Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];

, {n, Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]], Dimensions[temp][[1]]-
1}

soma1=Table[soma1a[n]+(soma1b[n]/2), {n, 1, Dimensions[temp1][[1]]-1}
soma2=Table[soma2a[n]+(soma2b[n]/2), {n, Dimensions[temp1][[1]], Dimensions
[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]]-1}];
soma3=Table[soma3a[n]+(soma3b[n]/2), {n, Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions
[temp2][[1]], Dimensions[temp][[1]]-1}];

{6.08157, 11.5343, 26.534, 98.9017, 149.376, 150.83}
Clear[t, i, n, DS]

DS=Table[{10^(-4)*(-dH/dT1)*soma1, 10^(-4)*(-dH/dT2)*soma2, 10^(-4)*(-
dH/dT3)*soma3}];
DS2=Flatten[DS]
DSfinal=Table[{temper[[i]], DS2[[i]]}, {i, 1, Dimensions[temper][[1]]}
fig 1=ListPlot[DSfinal, PlotRange->{{temper[[1]]-
20, temper[[Dimensions[temper][[1]]]]+20}, {3, -10}}];

listafinal=Transpose[DSfinal]

Clear[n, f, t]
f=Interpolation[DSfinal, InterpolationOrder->1][t];
fig1=Plot[f, {t, temper[[1]], temper[[Dimensions[temper][[1]]]]}, PlotRange
->All];

Integrate[f, {t, temper[[1]], temper[[Dimensions[temper][[1]]]]}

Export["F:\\doc\\WZI\\MnCrSb\\LC57\\LC57-Mn1.94Cr0.06Sb-800C-5days-
temp.dat", listafinal[[1]], "List"];
Export["F:\\doc\\WZI\\MnCrSb\\LC57\\LC57-Mn1.94Cr0.06Sb-800C-5days-
dS.dat", listafinal[[2]], "List"

```