

Estudo de propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas de compostos à base de Gd, Ge e Si

Alexandre Magnus Gomes Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Sergio Gama

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro J. von Ranke

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

Julho de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Carvalho, Alexandre Magnus Gomes
C253e Estudo de propriedades estruturais, magnéticas e
magnetocalóricas de compostos à base de Gd, Ge e Si /
Alexandre Magnus Gomes Carvalho. -- Campinas, SP :
[s.n.], 2006.

Orientadores: Sérgio Gama e Pedro Jorge von Ranke.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Metais de terras raras. 2. Efeito magnetocalórico.
3. Sinterização. 4. Hidrogenação. 5. Pressão hidrostática.
I. Gama, Sérgio. II. Ranke, Pedro Jorge von. III. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb
Wataghin".
IV. Título.

- **Título em inglês:** Study of structural, magnetic and magnetocaloric properties of Gd-Ge-Si based compounds
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Rare earth metals
 2. Magnetocaloric effect
 3. Sintering
 4. Hydrogenation
 5. Hydrostatic pressure
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Sérgio Gama
Prof. Alberto Passos Guimarães
Prof. Nilson Antunes de Oliveira
Prof. Flávio César Guimarães Gandra
Prof. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch
- **Data da defesa:** 21/07/2006
- **Programa de Pós Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ALEXANDRE MAGNUS GOMES CARVALHO – RA 014699** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 21 / 07 / 2006.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Sérgio Gama (Orientador do Candidato) – DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Alberto Passos Guimarães Filho – CBPF



Prof. Dr. Nilson Antunes de Oliveira – IF/UERJ



Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra – DEQ/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch – DFA/IFGW/UNICAMP

“O Universo não é uma idéia minha.
A minha idéia do Universo é que é uma idéia minha.”
Fernando Pessoa (A. Caieiro), 1986

“Prefiro ser essa metamorfose ambulante
do que ter aquela velha opinião formada sobre tudo.”
Raul Seixas

“Não esqueça: jamais seja arrogante com os humildes.
E jamais seja humilde com os arrogantes.”
A arrogância do poder, texto de Paulo Coelho

“A ciência, tal como a vida, não é um monólogo.
É preciso dialogar.”
A. Magnus G. Carvalho, 2004

**A meus pais
Antonio Carvalho Filho e
Maria Alice Gomes Carvalho,
à minha avó
Maria da Purificação,
à minha tia-avó,
Maria Aldina e
à minha irmã
Fabiana Gomes Carvalho**

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por ter criado o(s) universo(s).

Agradeço muito aos meus pais, sobretudo, por terem me colocado no mundo. Sou grato também pelos seus sentimentos e ensinamentos que ajudaram a construir meu caráter e personalidade. Tenho uma enorme gratidão pela minha tia-avó Maria Aldina que ajudou a me criar desde que nasci. Agradeço muito à minha avó Maria que sempre me ajudou, afetivamente e financeiramente. À minha irmã, a melhor que eu tenho e a única que conheço, agradeço pelo convívio e pelas correções parciais da redação desta tese.

Aos meus orientadores oficiais, Sergio Gama e Pedro von Ranke, minha enorme gratidão pelo tempo e paciência dispensados na minha formação acadêmica nesses últimos anos. Ao Adelino Coelho, que também foi meu orientador na prática, agradeço pelo convívio e ensinamentos. Aos meus colegas de grupo: Ariana de Campos, Bráulio Trava, Cleber Alves, Daniel Rocco, Edison Plaza, Juan Campoy, Juraci Sampaio, Luana Caron, Marilsa Mota, Rockefeller Peçanha, agradeço pelo convívio e pelo meu aprendizado em trabalhar em conjunto e com pessoas de tão diferentes personalidades.

Às pessoas que moraram comigo durante meu doutoramento: André Braga, Leandro, Carol, Sirley, Daniela, Guilherme, Gustavo, Fernando, Wagner Love, Juliano Denardin, Rockefeller, Manaus, Diego Rossi, Felipe Arretche, Rogério Menezes, Julio Tedesco, muito obrigado mesmo. Especialmente ao André Braga por ter me recebido na Moradia da Unicamp e me motivado a retomar minhas práticas com o violão; e ao Julio Tedesco (Chef Boladô) por ter garantido a minha ótima alimentação desde que cheguei a Campinas em agosto de 2004.

Agradeço muito a quatro mulheres (e suas famílias) muito importantes e especiais que estiveram presentes em certos períodos do meu doutorado: Thaís Neuza de Almeida, Nadeje Mialchi, Clésia Nascentes e Ana Flávia Pattaro.

Sou grato também aos amigos e familiares que não foram citados, mas que de algum modo colaboraram para que eu não enlouquecesse nesses últimos quatro anos.

Este trabalho foi realizado com o suporte financeiro das agências de fomento CNPq e CAPES.

Resumo

Este trabalho apresenta resultados de estudos estruturais, magnéticos e magnetocalóricos de alguns compostos à base de gadolínio, germânio e silício. Os estudos estruturais incluem análises por microscopia ótica e eletrônica, além de difração de raios-X. As análises magnéticas restringem-se a medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético.

Utilizando essas técnicas, são estudados compostos sob diferentes condições de processamento, tais como: amostras como fundidas; tratadas termicamente; pulverizadas e sinterizadas. Os compostos Gd_5Ge_4 e $Gd_5Ge_2Si_2$ são também analisados magneticamente sob pressão hidrostática. Adicionamos hidrogênio aos compostos Gd_5Si_4 , $Gd_5Ge_2Si_2$ e $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$ e substituímos Ge e Si por Sn no composto $Gd_5Ge_2Si_2$, criando novas famílias de materiais, as quais também foram analisadas pelas técnicas supracitadas.

Além do trabalho experimental, são apresentados resultados teóricos para o efeito magnetocalórico, utilizando o modelo de Landau-Devonshire. Apresentamos também resultados fenomenológicos para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ sob pressão hidrostática, utilizando o Modelo de Acoplamento Spin-Rede (MASR).

Abstract

This work presents the results from structural, magnetic and magnetocaloric studies about some compounds based on Gd, Ge and Si. Structural studies include optical and electronic microscopy analyses, besides X-ray diffraction. Magnetic analyses are limited to measurements of magnetization as a function of temperature and magnetic field.

Using these techniques, the compounds are investigated under different processing conditions, such as: as-cast, heat-treated, powdered and sintered samples. Gd_5Ge_4 and $Gd_5Ge_2Si_2$ compounds are also analyzed through magnetic measurements performed under hydrostatic pressure. We have inserted hydrogen atoms into Gd_5Si_4 , $Gd_5Ge_2Si_2$ and $Gd_5Ge_{2.1}Si_{1.9}$ compounds and substituted Sn for Ge and Si in $Gd_5Ge_2Si_2$ compound. Thus, new families of materials were developed, which are also investigated in this work using the techniques mentioned above.

Besides the experimental work, theoretical results are presented for the magnetocaloric effect using the Landau-Devonshire model. We also present phenomenological results for $Gd_5Ge_2Si_2$ compound under hydrostatic pressure using the Coupling Magnetic-Lattice Model.

Conteúdo

Lista de Figuras	xvi
Lista de Tabelas	xxiii
Introdução	1
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	3
1.1 O Efeito Magnetocalórico (EMC)	3
1.2 Termodinâmica do Efeito Magnetocalórico	6
1.3 Modelos Teóricos	12
1.3.1 Modelos microscópicos (quânticos)	13
1.3.2 Modelos macroscópicos (termodinâmicos)	18
1.3.3 Modelos semi-clássicos	20
1.4 A série de ligas $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$	24
1.4.1 O composto Gd_5Si_4	29
1.4.2 O composto Gd_5Ge_4	31
1.4.3 O composto $Gd_5Ge_2Si_2$	36
1.5 Efeitos de diferentes parâmetros de processamento nas ligas de Gd-Ge-Si	43
1.5.1 Pureza do gadolínio	44
1.5.2 Tratamentos térmicos	46
1.5.3 Diferentes taxas de resfriamento	50
1.6 Efeito da pressão hidrostática nas ligas de Gd-Ge-Si	53
1.6.1 Gd_5Ge_4	53
1.6.2 $Gd_5Ge_{2.2}Si_{1.8}$	55
1.6.3 $Gd_5Ge_2Si_2$	57
1.7 Substituições e adições atômicas nas ligas de Gd-Ge-Si	60
1.7.1 $Gd_5Ge_{2-y}Si_{2-y}M_{2y}$ e $Gd_5Ge_2Si_2M_z$, M = Ga, Al, C, Cu, Co, Fe, Ni	60
1.7.2 $Gd_5Ge_{1.9}Si_2Fe_{0.1}$	61
1.7.3 Ligas de Gd-Ge-Si-Sn	63

1.7.4 Adição de oxigênio no composto $Gd_5Ge_{2.05}Si_{1.95}$	67
Capítulo 2 - Métodos Experimentais	69
2.1 Preparação das amostras	69
2.1.1 Fundição	69
2.1.2 Tratamentos térmicos	71
2.1.3 Sinterização	74
2.1.4 Hidrogenação	75
2.2 Caracterização das amostras	76
2.2.1 Metalografia	77
2.2.2 Microanálise por Microsonda Eletrônica	78
2.2.3 Difração de Raios-X	79
2.2.4 Magnetometria e o cálculo de ΔS_T	80
2.2.5 Magnetometria sob pressão hidrostática	85
Capítulo 3 - Ligas de Gd-Ge-Si fundidas e tratadas termicamente – resultados e discussões	89
3.1 Gd_5Si_4	89
3.2 $Gd_5Ge_2Si_2$	91
3.3 $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$	95
3.4 Gd_5Ge_4	98
3.5 Conclusões	100
Capítulo 4 - Ligas de Gd-Ge-Si submetidas a pressões hidrostáticas – resultados e discussões	103
4.1 $Gd_5Ge_2Si_2$	103
4.2 Gd_5Ge_4	109
4.3 Conclusões	115
Capítulo 5 - Ligas de Gd-Ge-Si pulverizadas, prensadas e sinterizadas – resultados e discussões	117
5.1 $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$	117
5.2 $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$	126

5.3 Conclusões	129
Capítulo 6 - Hidrogenação de ligas de Gd-Ge-Si – resultados e discussões	131
6.1 $Gd_5Si_4H_x$	131
6.2 $Gd_5Ge_2Si_2H_x$	136
6.3 $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$	138
6.4 Conclusões	145
Capítulo 7 - Aplicação do modelo de Landau-Devonshire ao cálculo do EMC – resultados e discussões	147
7.1 Da expansão de Landau-Devonshire às isotermas de magnetização	147
7.2 Comparação com dados experimentais	155
7.3 Conclusões e propostas para melhoria do modelo	156
Capítulo 8 - Aplicação do modelo MASR ao composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a pressões hidrostáticas – resultados e discussões	159
8.1 Revisitando o modelo MASR	159
8.2 Ajustando os dados de magnetização e EMC	162
8.3 Conclusões e propostas para melhoria do modelo	169
Conclusão	171
Referências Bibliográficas	175
Apêndice A - Unidades de medidas e constantes físicas	184
Apêndice B - Programas escritos na plataforma <i>Mathematica 4.1</i>	185
Apêndice C - Artigos publicados e aceitos para publicação	189

Lista de figuras

Figura 1-1: Diagrama entropia-temperatura ($S-T$), que ilustra a existência do efeito magnetocalórico, representado aqui por seus dois parâmetros ΔS_M e ΔT_{ad} . S_{Lat+El} é a soma das entropias da rede e eletrônica [7]..... 4

Figura 1-2: Curvas de entropia em função da temperatura para campo magnético nulo (nesta figura, representado por $B = 0$) e campo aplicado B_0 . Os processos isotérmicos AB e CD juntamente com os processos “isocampos” BC e DA formam o ciclo de Ericsson magnético. ΔS_J é a entropia magnética ΔS_M [9]..... 5

Figura 1-3: Diagrama que ilustra como os parâmetros ΔS_T e ΔT_{ad} podem ser obtidos a partir de medidas diretas e indiretas, como calorimetria e magnetometria. 6

Figura 1-4: Diagrama $H-T$ teórico para estados de equilíbrio metaestável [16]..... 18

Figura 1-5: (a) Curvas a campos constantes e (b) isotermas obtidas com o auxílio do diagrama da Figura 1-4. Gráficos retirados da referência [16]..... 19

Figura 1-6: Curvas de ΔS_T em função da temperatura obtidas a partir de curvas de magnetização para diferentes pressões hidrostáticas (círculos) e curvas de $\Delta S_T \times T$ calculadas (linhas), utilizando o modelo modificado de P. J. von Ranke e colaboradores [81]..... 23

Figura 1-7: Representação esquemática da cristalografia das fases de baixa temperatura existentes na família de compostos $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$. As esferas verdes e vermelhas representam os átomos de Ge e Si e os átomos de Gd são representados por esferas azuis e também estão nos vértices dos paralelogramos. Figura retirada da referência [92]..... 24

Figura 1-8: Diagrama de fases magnéticas e cristalográficas do sistema $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ 25

Figura 1-9: Curvas de variação isotérmica da entropia (efeito magnetocalórico) em função da temperatura para alguns compostos do sistema $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ comparados com outros materiais [97]..... 27

Figura 1-10: Diagrama de fases do sistema binário Gd-Si [119]. 29

Figura 1-11: Entalpias de formação de alguns compostos do sistema binário Gd-Si em comparação com o diagrama de fases esquemático proposto por N. I. Usenko e colaboradores [120]. 30

Figura 1-12: Diagrama de fases do sistema binário Gd-Ge [119]..... 32

Figura 1-13: Dependência da susceptibilidade magnética χ com a temperatura, medida durante o aquecimento, em um campo magnético de 0,8 T paralelo a diferentes eixos cristalográficos de um monocristal de Gd_5Ge_4 . O pequeno gráfico inserido mostra o inverso da susceptibilidade em função da temperatura para o campo aplicado na direção c [126]. 33

Figura 1-14: Magnetização em função do campo magnético externo medida em diferentes direções cristalográficas do monocristal de Gd_5Ge_4 . Figura retirada da referência [122]. 34

Figura 1-15: Ampliação da Figura 1-13 na região de campo magnético entre 0 e 1,52 T [122]..... 35

Figura 1-16: Dependência da magnetização com a temperatura, medida durante o aquecimento, em diferentes campos magnéticos na direção do eixo c . O pequeno gráfico inserido mostra $M \times T$, aquecendo e resfriando, para o campo magnético de 1,6 T [122]. 36

Figura 1-17: (a) Parte real da susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ como fundido [94]. (b) Isotermas de magnetização em função do campo magnético para o mesmo composto [1]. 37

Figura 1-18: (a) Variação isotérmica da entropia ΔS_T para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ como fundido comparada com os resultados para o Gd metálico. (b) Variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} para os dois materiais [1]..... 38

Figura 1-19: Dependência com a temperatura da variação isotérmica da entropia ΔS_T para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ como fundido calculada para cinco diferentes intervalos de campo magnético ΔH . A seta indica uma possível contribuição da segunda fase cristalográfica da amostra [103].	39
Figura 1-20: Dependência com a temperatura da variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ como fundido calculada para três diferentes intervalos de campo magnético aplicado ΔH . A seta indica uma possível contribuição da segunda fase cristalográfica da amostra [103].	40
Figura 1-21: Medidas de magnetização em função da temperatura, em um campo magnético de 100 Oe (0,01 T), ao longo da direção dos três eixos cristalográficos do monocristal de $Gd_5Ge_2Si_2$ [127].	41
Figura 1-22: Medidas de magnetização em função da campo magnético, na temperatura de 5 K, ao longo da direção dos três eixos cristalográficos do monocristal de $Gd_5Ge_2Si_2$ [127].	42
Figura 1-23: Difratomogramas de raios-X para duas amostras como fundidas do composto $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$ preparadas com Gd de alta pureza (difratograma I) e com Gd de baixa pureza (difratograma II); os outros difratogramas são das fases encontradas nessas amostras [107].	44
Figura 1-24: Difratomogramas de raios-X para duas amostras como fundidas do composto $Gd_5Ge_{2,28}Si_{1,72}$ preparadas com Gd de alta pureza (difratograma I) e com Gd de baixa pureza (difratograma II); os outros difratogramas são das fases encontradas nessas amostras [107].	45
Figura 1-25: Medidas de calor específico em função da temperatura, em diferentes campos magnéticos aplicados, para o composto $Gd_5Ge_2S_2$ (a) como fundido e (b) tratado a 1570 K (~1300°C) por 1 hora. Gráficos retirados da referência [103].	47
Figura 1-26: Variação isotérmica da entropia ΔS_M (ΔS_T) em função da temperatura para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ tratado a 1570 K (~1300 °C) por 1 hora calculada para cinco diferentes intervalos de campo magnético ΔH [103].	48
Figura 1-27: Dependência com a temperatura da variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ tratado a 1570 K (~1300 °C) calculada para três diferentes intervalos de campo magnético aplicado ΔH [103].	49
Figura 1-28: Isotermas de magnetização em função do campo magnético para as amostras de (a) $Gd_5Ge_2Si_2$ e (b) $Gd_5Ge_{2,3}Si_{1,7}$ como fundidas (“cast”); tratadas a 1273 K por 3 dias e resfriadas rapidamente (“quenched”); tratadas nas mesmas condições e resfriadas a 1 K por minuto (“slowly cooled”) [106].	51
Figura 1-29: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para as amostras de (a) $Gd_5Ge_2Si_2$ e (b) $Gd_5Ge_{2,3}Si_{1,7}$ como fundidas (“cast”); tratadas a 1273 K por 3 dias e resfriadas rapidamente (“quenched”); tratadas nas mesmas condições e resfriadas a 1 K por minuto (“slowly cooled”) [106].	52
Figura 1-30: Medidas de magnetização em função da temperatura, em um campo magnético de 0,05 T, para certas pressões hidrostáticas aplicadas. As setas sólidas indicam o sentido da variação da temperatura [130].	54
Figura 1-31: Isotermas a 5 K de magnetização em função do aumento e da redução do campo magnético para duas pressões hidrostáticas aplicadas ao composto Gd_5Ge_4 . O pequeno gráfico inserido mostra a isoterma de magnetização para o material sem pressão aplicada [130].	55
Figura 1-32: Medidas de susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para o composto $Gd_5Ge_{2,2}Si_{1,8}$ em pressão ambiente e nas pressões hidrostáticas aplicadas de 5 e 9 kbar [129].	56
Figura 1-33: Diagrama temperatura-pressão (T - P) obtido a partir das medidas de susceptibilidade ac para o composto $Gd_5Ge_{2,2}Si_{1,8}$ em diferentes pressões aplicadas. O conjunto superior de pontos é devido à segunda fase presente no composto (Figura 1-31) e o conjunto inferior é devido à fase majoritária [129].	57
Figura 1-34: Medidas de magnetização em função da temperatura, em diferentes pressões aplicadas e em campo magnético de 0,05 T aplicado na direção a do monocristal de $Gd_5Ge_2Si_2$ [127].	58

Figura 1-35: Dependência do campo magnético crítico com a temperatura a pressão ambiente, e a pressões aplicadas de 3,7 e 5,2 kbar. Símbolos abertos indicam valores obtidos aumentando o campo e símbolos fechados indicam valores obtidos reduzindo o campo [127].	59
Figura 1-36: Curvas da variação isotérmica da entropia em função da temperatura calculadas no intervalo de 0 a 5 Teslas a partir de curvas de magnetização. (a) Substituição de Ge e Si no composto base 5:2:2 por metais de transição. (b) Substituição de Ge e Si no composto base 5:2:2 por Al ou Ga e adição de carbono ao composto base. Gráficos retirados da referência [132].	61
Figura 1-37: Isotermas de magnetização em função do aumento e redução do campo magnético externo para os compostos (a) $Gd_5Ge_2Si_2$ e (b) $Gd_5Ge_{1,9}Si_2Fe_{0,1}$ ambos tratados termicamente a 1573 K (1300 °C) por 1 hora [105].	62
Figura 1-38: Diagrama de fases magnéticas e estruturais para a série $Gd_5Si_xSn_{4-x}$ deduzido a partir de medidas de susceptibilidade magnética ac em função da temperatura. Os círculos indicam as transições magnéticas observadas [133].	63
Figura 1-39: Medidas de susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para três compostos da série $Gd_5Si_xSn_{4-x}$, com $x = 0; 1,2$ e $2,4$ [133].	64
Figura 1-40: Dependência da magnetização com a temperatura, em campo magnético aplicado de 0,01 T, para compostos da série $Gd_5Si_{3,5-x}Ge_xSn_{0,5}$, com $x = 1,4; 1,8; 2,1$ e $2,625$. O pequeno gráfico inserido mostra a dependência linear da temperatura de Curie com a concentração de Ge [135].	65
Figura 1-41: Variações isotérmicas da entropia em função da temperatura para os compostos da série $Gd_5Si_{3,5-x}Ge_xSn_{0,5}$ ($x = 1,4; 1,8; 2,1$ e $2,625$) calculadas para uma variação de campo magnético de 0 a 1,8 T [135].	66
Figura 1-42: Efeito magnetocalórico (variação isotérmica da entropia) para o composto $Gd_5Ge_{2,05}Si_{1,95}$ como fundido e tratado termicamente a 1573 K (1300 °C) por 1 hora e para os compostos oxigenados $Gd_5Ge_{2,05}Si_{1,95}O_{0,05}$ e $Gd_5Ge_{2,05}Si_{1,95}O_{0,10}$, calculado a partir de curvas de magnetização para vários intervalos de campo magnético aplicado [128].	67
Figura 2-1: Fotografia da parte interna do nosso forno a arco voltaico.	69
Figura 2-2: Fotografia de um botão de 5 g resultante da fundição do composto Gd_5Ge_4 .	70
Figura 2-3: Fotografia de três amostras encapsuladas em um tubo de quartzo pronto para ser colocado em um dos nossos fornos resistivos.	71
Figura 2-4: (a) Parte interna do forno de indução magnética fotografada em funcionamento. (b) Bobina, (c) susceptor e (d) porta-amostra.	72
Figura 2-5: Matriz de aço para preparação das pastilhas, (a) montada e (b) desmontada.	74
Figura 2-6: Fotografia de uma pastilha feita com o pó de uma liga de Gd-Ge-Si.	75
Figura 2-7: Reator utilizado no processo de hidrogenação das ligas de Gd-Ge-Si.	76
Figura 2-8: Fotografia de uma liga de Gd-Ge-Si embutida em resina para análise metalográfica.	77
Figura 2-9: Esquema da parte interna do PPMS. A figura foi retirada do manual do equipamento e as legendas foram traduzidas.	80
Figura 2-10: (a) Sonda magnetométrica, na qual a amostra é introduzida. O colchete vermelho indica a região onde estão localizadas as bobinas coletoras. (b) Haste que suporta o canudo com a amostra.	81
Figura 2-11: Isotermas de magnetização em função da temperatura para o composto MnAs. δT é a diferença de temperatura entre duas isotermas consecutivas; δH é o intervalo de campo magnético medido e δM é a diferença entre a magnetização em uma isoterma para um determinado campo H_i e a magnetização na isoterma seguinte para o mesmo campo H_i .	83
Figura 2-12: Variação isotérmica da entropia calculada a partir das isotermas da Figura 2-11, usando as equações (1.12) e (1.13)	84
Figura 2-13: Fotografia da célula de pressão utilizada nas medidas magnéticas sob pressão hidrostática. (a) A célula montada e (b) desmontada, onde pode-se ver a cápsula de Teflon® (cilindro branco), no interior da qual inserem-se as amostras.	86

Figura 2-14: Temperatura de Curie em função da pressão hidrostática aplicada para o MnAs. Dados retirados da referência [83].	87
Figura 3-1: (a) Metalografia ótica da amostra de Gd_5Si_4 (CA3a) como fundida. (b) Outra região da mesma amostra analisada por microsonda eletrônica. Nas duas imagens estão identificadas as fases 5:4 (matriz), 1:1 (fase escura) e 5:3 (fase clara). Na imagem da direita, o que parece uma arte pontilhista, na verdade é o resultado de um ajuste de contraste para melhor observarmos as fases.	90
Figura 3-2: Medidas de magnetização em função da temperatura, a campo de 0,02 T, para a amostra CA3a do composto Gd_5Si_4 , como fundida e como tratada termicamente.	91
Figura 3-3: Metalografia ótica da amostra de $Gd_5Ge_2Si_2$ (CA1b) como fundida (a) e como tratada a 1650° C por 48 horas (b).	92
Figura 3-4: Medidas de magnetização em função da temperatura, a campo de 0,02 T, para a amostra de $Gd_5Ge_2Si_2$ (CA1b) como fundida e como tratada a 1650° C por 48 horas.	93
Figura 3-5: Medidas de magnetização em função da temperatura, a campo de 0,02 T, para a amostra CA1a tratada a 1100° C por 13 dias em tubos de quartzo, sendo os tubos resfriados em duas condições distintas: na água e ao ar.	94
Figura 3-6: Imagem produzida por microsonda eletrônica da amostra de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ (AM70) como fundida. Essa amostra apresenta duas fases: 5:2:2 (matriz) e 5:3 (fase clara).	95
Figura 3-7: Medidas de magnetização em função da temperatura, a campo magnético de 0,02 T, para a amostra AM5 do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundida, tratada a 1300° C por 1 hora e tratada a 1500° C por 16 horas.	96
Figura 3-8: Variação isotérmica da entropia calculada a partir de curvas de magnetização em função do campo magnético, 0 a 5 T, para a amostra AM5 do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundida, tratada a 1300° C por 1 hora e tratada a 1500° C por 16 horas.	97
Figura 3-9: Imagem produzida por microsonda eletrônica da amostra de Gd_5Ge_4 (AM84) como fundida.	99
Figura 3-10: Medidas de magnetização em função da temperatura, a campo magnético aplicado de 0,02 T, para o composto Gd_5Ge_4 (amostra AM84) como fundido e como tratado termicamente a 1100° C por 7 dias. No pequeno gráfico inserido na figura, podemos perceber a discreta transição de Néel ao redor de 120 K para a amostra como tratada.	100
Figura 4-1: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para a amostra CA1a do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a diferentes pressões hidrostáticas.	104
Figura 4-2: Variação das temperaturas das transições de 1ª e 2ª ordens com relação à pressão hidrostática aplicada. Entre 0,1 e 0,59 GPa, a transição de 1ª ordem varia com taxa de 61 K.GPa ⁻¹ ; a transição de 2ª ordem varia em todo o intervalo de pressões com taxa aproximada de 9 K.GPa ⁻¹ .	105
Figura 4-3: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, em 4 K, para a amostra CA1a do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a diferentes pressões hidrostáticas.	106
Figura 4-4: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para a amostra CA1a do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ calculada a partir de isotermas de M x H em um intervalo de campo de 0 a 5 T e em pressão constante, para diversos valores de pressão aplicada.	107
Figura 4-5: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para a amostra CA2 do composto Gd_5Ge_4 submetido a diferentes pressões hidrostáticas. As medidas foram realizadas no processo conhecido como <i>zero-field cooling – field warming – field cooling</i> (ZFC-FW-FC). O pequeno gráfico inserido na figura mostra em destaque a transição de Néel para a amostra não submetida à pressão.	109
Figura 4-6: Medidas de magnetização em função do campo magnético para a amostra CA2 do composto Gd_5Ge_4 , a 4 K, submetida a duas pressões hidrostáticas, além da pressão nula aplicada. As medidas foram realizadas aumentando e reduzindo o campo externo.	110

Figura 4-7: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para o composto Gd_5Ge_4 calculada a partir de isotermas de magnetização, como as mostradas na Figura 4-8, para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. As seis curvas correspondem a seis pressões hidrostáticas aplicadas.	111
Figura 4-8: (a) Isotermas de magnetização em função do campo magnético externo para o composto Gd_5Ge_4 medidas sem pressão hidrostática aplicada. O intervalo entre as isotermas é de 2 K entre 4 a 28 K, e de 4 K de 32 K em diante. (b) Isotermas medidas em pressão hidrostática de 0,58 GPa. O intervalo entre as isotermas é de 2 K de 4 a 26 K, e de 4 K de 30 K em diante.	112
Figura 4-9: Região ampliada de parte da Figura 4-7, mostrando valores positivos para a variação isotérmica da entropia total.	113
Figura 4-10: Capacidade de refrigeração do composto Gd_5Ge_4 calculada a partir das curvas de $\Delta S_T \times T$ da Figura 4-7, em um intervalo de temperatura de 51 K ao redor do pico de mais alta temperatura.	114
Figura 5-1: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para a amostra AM60 fundida em volume e em pó. Mesmas medidas para o pó prensado da amostra AM66 e para esta tratada em volume. Há também uma medida de momento magnético em função da temperatura para o pó tratado da AM60, a qual apresenta somente a transição de 2ª ordem.	118
Figura 5-2: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para a amostra AM66 fundida em volume; o pó compactado a 0,134 GPa; o pó tratado a 1350°C por 4 horas; duas pastilhas prensadas a 0,134 e 0,267 GPa e sinterizadas a 1350°C por 4 horas.	119
Figura 5-3: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para a amostra AM60 fundida em volume e para quatro pastilhas prensadas a 0,134; 0,178; 0,223 e 0,267 GPa e sinterizadas a 1100°C por 20 horas.	120
Figura 5-4: Variação da temperatura da transição de 2ª ordem com a pressão de compactação das pastilhas sinterizadas do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$.	121
Figura 5-5: Difratogramas de raios-X, em temperatura ambiente, para o pó da amostra AM60 como fundida; o pó tratado a 1100°C por 20 horas; e as quatro pastilhas sinterizadas.	122
Figura 5-6: Variação da temperatura da transição de 2ª ordem com o tamanho do cristalito das pastilhas sinterizadas do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$.	123
Figura 5-7: (a) Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para a amostra AM60 fundida em volume; a pastilha prensada a 0,134 GPa e sinterizada a 1100°C por 20 horas; e pedaços desta pastilha sinterizada que foram posteriormente tratados a 1300°C por 1, 2 e 11 horas. (b) Mesmas medidas para a pastilha prensada a 0,267 GPa e sinterizada e tratada nas mesmas condições.	124
Figura 5-8: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para pastilhas preparadas a partir de partículas de pó com 3 intervalos diferentes de granulometria e sinterizadas a 1100°C por 20 horas. Essas partículas de pó, compactadas a 0,223 GPa, provêm das amostras AM-UEM13, 14 e 15, de mesma composição da AM60 e AM66.	125
Figura 5-9: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para pastilhas sinterizadas a 1050°C por 23 horas preparadas a partir da amostra base CA11 de composição $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ e compactadas com 5 pressões diferentes.	127
Figura 5-10: Difratogramas de raios-X, em temperatura ambiente, para as pastilhas compactadas a 0,188 e 0,313 GPa e sinterizadas. O terceiro difratograma, publicado por A. O. Pecharsky e colaboradores [94], refere-se à fase monoclinica do composto $Gd_5Ge_2Si_2$.	128
Figura 5-11: Medidas de magnetização em função do campo magnético, a 4 K, para pastilhas sinterizadas a 1050°C por 23 horas preparadas a partir da amostra base CA11 de composição $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ e compactadas com 5 pressões diferentes.	129
Figura 6-1: Medidas de magnetização em função da temperatura (aquecendo e resfriando), em campo de 0,02 T, para o composto base Gd_5Si_4 e seus derivados hidrogenados. O pequeno gráfico inserido na	

figura mostra o comportamento da magnetização para a amostra com 2,5 átomos de hidrogênio por fórmula unitária em baixas temperaturas.....	132
Figura 6-2: (a) Variação dos parâmetros de rede a , b e c e (b) do volume da célula unitária com a concentração de átomos de hidrogênio no composto.	133
Figura 6-3: Medidas de magnetização em função do campo magnético, a 4 K, para as amostras hidrogenadas e o composto base. O pequeno gráfico inserido é uma ampliação da região de baixos campos magnéticos.....	134
Figura 6-4: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura calculada a partir das isotermas de magnetização medidas de 0 a 5 T para as amostras hidrogenadas e o composto base.....	135
Figura 6-5: Medidas de magnetização em função da temperatura (aquecendo e resfriando), em campo de 0,02 T, para a amostra CA1h do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ tratada a 1600°C por 48 horas (amostra base) e suas derivadas hidrogenadas.....	137
Figura 6-6: Medidas de magnetização em função da temperatura (aquecendo e resfriando), em campo de 0,02 T, para a amostra base CA12 e para a amostra hidrogenada com $x = 0,09$. O pequeno gráfico inserido na figura ressalta a transição de 2ª ordem presente na amostra base.....	139
Figura 6-7: Medidas de magnetização em função da temperatura durante o aquecimento (ZFC-FW), em campo de 0,02 T, para as amostras hidrogenadas. O pequeno gráfico inserido na figura mostra a dependência da temperatura de transição de 2ª ordem com a concentração de hidrogênio.....	140
Figura 6-8: (a) Dependência dos parâmetros a , b e c da fase ortorrômbica com a concentração de hidrogênio; (b) variação da temperatura da transição de 2ª ordem com o volume da célula unitária; (c) variação do volume da célula unitária com a concentração de hidrogênio.....	141
Figura 6-9: Medidas de magnetização em função da temperatura (processo ZFC-FW-FC), em campo de 0,02 T, para três amostras hidrogenadas.....	142
Figura 6-10: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura, calculada a partir das isotermas de magnetização medidas de 0 a 5 T, para as amostras hidrogenadas e a amostra base CA12 de estequiometria $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$	143
Figura 6-11: Capacidade de refrigeração dos compostos $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$ calculada a partir das curvas de $\Delta S_T \times T$ da Figura 6-10, em um intervalo de temperatura de 52 K ao redor do máximo do ΔS_T	145
Figura 7-1: Diagrama calculado com os parâmetros indicados na própria figura. T_{crit} e B_{crit} são valores de temperatura e campo magnético, respectivamente, que definem o ponto crítico. As curvas $B_1(T)$ e $B_2(T)$ separam as fases ferromagnética (FM) e paramagnética (PM), respectivamente, da região de possível coexistência das duas (FM+PM). $B_3(T)$ representa transições de equilíbrio estável.....	149
Figura 7-2: Magnetização (por íon magnético) calculada em função temperatura para campo magnético de 1 T. A transição descontínua entre dois estados de equilíbrio estável é ilustrada em preto; as transições entre estados metaestáveis estão ilustradas em vermelho; a curva azul mostra a transição entre estados de equilíbrio instável.....	150
Figura 7-3: Magnetização (por íon magnético) calculada em função do campo magnético aplicado a temperatura de 321 K. As curvas de subida e descida em campo são devidas a processos metaestáveis.....	151
Figura 7-4: Energia livre Φ calculada em função da temperatura em campo magnético de 1 T. Os pontos A, D, C, C', E, F e F' representam estados do sistema. ADE é um processo em equilíbrio estável; ADC e EDF são processos metaestáveis; CF é um processo instável.....	152
Figura 7-5: Isotermas de magnetização em função do campo magnético externo calculadas em dois processo distintos: (a) aumentando o campo e (b) reduzindo o campo magnético. Em ambos os casos, a diferença de temperatura entre uma isoterma e sua anterior é positiva. Os parâmetros utilizados são os mesmos das outras figuras.	153
Figura 7-6: Isotermas de magnetização em função do campo magnético externo medidas em dois processo distintos: (a) aumentando o campo e (b) reduzindo o campo magnético, ambos com $\Delta T > 0$	154

- Figura 7-7: Variação isotérmica da entropia para a amostra AC144 do composto MnAs calculada a partir de dados experimentais de magnetização (Figura 7-6) e curvas teóricas calculadas a partir das isotermas da Figura 7-5. A escala inferior de temperatura refere-se aos dados experimentais, enquanto a superior refere-se aos resultados teóricos. A ordenada é a mesma nos dois casos..... 156
- Figura 8-1: Medidas de magnetização em função da temperatura (aquecendo e resfriando), em campo de 0,02 T, juntamente com os resultados teóricos para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a pressões de (a) 0 GPa, (b) 0,15 GPa e (c) 0,27 GPa. 164
- Figura 8-2: Resultados experimentais e teóricos para $\Delta S_T \times T$, obtidos para um intervalo de campo de 0 a 5 T, para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a pressões de (a) 0 GPa, (b) 0,15 GPa e (c) 0,27 GPa. .. 165
- Figura 8-3: Variação da temperatura de Debye (linhas tracejadas) e da deformação (linhas cheias) da fase 1 com a temperatura, em campo magnético de 5 T, para as pressões de (a) 0 GPa, (b) 0,15 GPa e (c) 0,27 GPa. A linha pontilhada em $\omega = 0$ (ordenada da direita) é apenas uma referência visual..... 166
- Figura 8-4: Dependência da temperatura de Debye (símbolos cheios) e da deformação (símbolos abertos) com a pressão hidrostática para as fases magnéticas 1 e 2 em duas condições: (a) $H = 0$ T (magnetização nula) e $T = 400$ K; (b) $H = 5$ T e $T = 10$ K. A fase 1 é responsável pela transição de 1ª ordem e a fase 2 pela de 2ª ordem ao redor de 300 K..... 167

Lista de tabelas

Tabela 1-1: Temperaturas de transição para os campos magnéticos de 0 e 1 T para diferentes ângulos entre o eixo b e o campo aplicado no plano $a-b$ [104].....	42
Tabela 1-2: Temperaturas de transição magnética e máximos da variação isotérmica da entropia ΔS_M (ΔS_T) para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ tratado termicamente em diversas condições [103].....	46
Tabela 2-1: Relação das amostras como fundidas e tratadas termicamente estudadas nesta tese. A amostra AC144 do composto MnAs foi preparada pela Dra. Ariana de Campos. As amostras com os códigos iniciados por CA e AM-UEM foram preparadas pelo Dr. Cleber S. Alves. Preparamos as outras amostras com códigos iniciados por AM.....	73
Tabela 4-1: Temperaturas das transições de 1 ^a e 2 ^a ordem e valores do máximo do EMC para cada valor de pressão hidrostática aplicada à amostra CA1a do composto $Gd_5Ge_2Si_2$. Os traços que aparecem na tabela indicam que os respectivos valores não foram determinados.	108
Tabela 4-2: Temperatura e intensidade do pico de mais alta temperatura do EMC para cada valor de pressão hidrostática aplicada à amostra CA2 do composto Gd_5Ge_4 . Na última coluna, estão os valores da capacidade de refrigeração para um intervalo de 51 K ao redor do pico em questão. Os erros da temperatura são estimados como sendo o intervalo entre as isotermas e o desvio padrão de cada valor de capacidade de refrigeração é estimado em 8%.	115
Tabela 6-1: Temperatura da transição de 2 ^a ordem, valores do máximo do EMC e suas respectivas temperaturas para as amostras hidrogenadas do composto Gd_5Si_4 e para a amostra base AM65. σ^* é a magnetização de saturação normalizada pela M_S da amostra base ($x = 0$). μ_{para}^* é o momento magnético efetivo obtido na fase paramagnética e normalizado com relação ao momento da amostra base. Os traços que aparecem na tabela indicam que os respectivos valores não foram determinados.	136
Tabela 6-2: Temperatura da transição de 2 ^a ordem, valores do máximo do EMC e suas respectivas temperaturas para as amostras hidrogenadas do composto $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$ e para a amostra base CA12 ($x = 0$). Na última coluna são indicados os valores de capacidade de refrigeração e suas incertezas associadas. Os traços que aparecem na tabela indicam que os respectivos valores não foram determinados.....	144
Tabela 8-1: Parâmetros utilizados nos ajustes realizados com o modelo MASR para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a pressões hidrostáticas de 0, 0,15 e 0,27 GPa.....	163

Introdução

Os materiais magnetocalóricos vêm sendo estudados com crescente interesse, sobretudo desde 1997, com a descoberta do Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG) no composto $Gd_5Ge_2Si_2$ [1]. Esta descoberta e outros trabalhos que se sucederam foram a principal motivação para o desenvolvimento desta tese de doutorado. Outra motivação é a possibilidade de se utilizar materiais que apresentem o EMCG como refrigerantes em refrigeradores magnéticos que operem ao redor da temperatura ambiente. Já existem protótipos desses refrigeradores, os quais podem vir a ser uma opção econômica e ecologicamente correta para substituir os atuais aparelhos de ar-condicionado e geladeiras.

Nesta tese, são apresentados resultados experimentais e teóricos relacionados a alguns compostos à base de gadolínio, germânio e silício. Esses resultados estão dispostos nos seis últimos capítulos deste trabalho.

No primeiro capítulo, apresentamos uma extensa revisão bibliográfica sobre as ligas de Gd-Ge-Si. Também introduzimos ao leitor o fenômeno do Efeito Magnetocalórico (EMC) nos seus aspectos experimentais e teóricos, referindo-nos sempre ao que foi e está sendo discutido na literatura científica.

O segundo capítulo trata, em detalhes, dos métodos experimentais empregados na confecção deste trabalho.

No terceiro capítulo, inicia-se a apresentação dos resultados experimentais. Mostramos alguns dados estruturais, magnéticos e magnetocalóricos da maioria dos compostos analisados nos capítulos subsequentes.

O quarto capítulo trata dos resultados experimentais para os compostos submetidos a diferentes pressões hidrostáticas. A motivação principal para esse estudo foi a nossa descoberta do Efeito Magnetocalórico Colossal presente no composto MnAs submetido à pressão hidrostática [2].

No quinto capítulo, estudamos dois compostos de Gd-Ge-Si em diferentes condições de processamento, tais como: amostras em pó e pastilhas sinterizadas. O interesse nesse assunto deve-se a possibilidade de se usar esses compostos como regeneradores magnéticos ativos em

futuros refrigeradores magnéticos e a provável necessidade de se utilizar regeneradores com diferentes formatos. Diferentes formatos podem ser facilmente obtidos, por exemplo, a partir de pó prensado e sinterizado.

No sexto capítulo, são apresentados resultados experimentais para compostos hidrogenados. O intuito de se introduzir hidrogênio em ligas magnetocalóricas de Gd-Ge-Si foi verificar como e quanto variava o EMC nos novos compostos. Na realidade, o que moveu os experimentos envolvendo pressão hidrostática (Capítulo 4) e a preparação de compostos hidrogenados (Capítulo 6) foi o desejo de ver aumentado o Efeito Magnetocalórico nesses materiais.

Mostramos, no sétimo capítulo, uma alternativa ao cálculo do EMC, baseando-nos em um modelo fenomenológico. Não comparamos os resultados desse modelo com dados de nenhuma liga de Gd-Ge-Si, mas sim com nossos resultados experimentais obtidos para o composto MnAs.

Utilizando um outro modelo fenomenológico, apresentamos, no oitavo e último capítulo, cálculos para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ sob pressão hidrostática e comparamos com os resultados reportados no Capítulo 4.

Com o objetivo de organizar melhor o texto, esta tese foi escrita em capítulos (de 1 a 8) compostos de sub-capítulos (1.1, 1.2, e assim por diante) e alguns desses sub-capítulos foram ainda divididos em seções (1.1.1, 1.1.2, e assim por diante).

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

1.1 O Efeito Magnetocalórico (EMC)

Observado e reportado pela primeira vez por E. Warburg [3] em 1881, o efeito magnetocalórico (EMC) é intrínseco aos materiais magnéticos e se manifesta pela variação de temperatura de um material quando ocorre uma variação do campo magnético aplicado sobre ele. Para quem está familiarizado com o fenômeno conhecido como *desmagnetização adiabática*, denominação utilizada já em 1933 por W. F. Giaque e D. P. MacDougall [4], esclarecemos que se trata do mesmo efeito quando ocorre uma variação de temperatura num processo adiabático. O termo *efeito magnetocalórico* tem sido usado há algumas décadas [5,6], mas ganhou grande notoriedade a partir de 1997, com o trabalho de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [1], no qual reportaram o efeito magnetocalórico gigante (EMCG) no composto $Gd_5Ge_2Si_2$, ao redor da temperatura ambiente.

Para ilustrar e detalhar melhor o EMC, utilizaremos a Figura 1-1, na qual está representado um gráfico de entropia (S) em função da temperatura (T), retirado de um dos trabalhos de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [7]. A entropia $S(T, H)$, em pressão constante, é expressa nessa referência como:

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_R(T) + S_E(T), \quad (1.1)$$

onde H é o campo magnético aplicado, S_M é a entropia magnética, S_R é a entropia da rede de átomos e S_E é a entropia eletrônica. Foi imposto nessa expressão que S_R e S_E não dependem do campo magnético, e portanto, se subtrairmos o valor da entropia total a campo aplicado (H_1) da entropia a campo nulo (H_0), ambas na mesma temperatura, teremos:

$$\Delta S(T)_{\Delta H} \equiv S(T, H_1) - S(T, H_0) = S_M(T, H_1) - S_M(T, H_0) \equiv \Delta S_M(T)_{\Delta H}, \quad (1.2)$$

A variação isotérmica da entropia ΔS_M é um dos parâmetros importantes que quantificam o efeito magnetocalórico. Outro parâmetro importante do EMC é a variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} , também representado na Figura 1-1. Na próxima Seção (1.2), serão mostradas as expressões matemáticas para esses parâmetros, calculadas a partir de equações termodinâmicas clássicas.

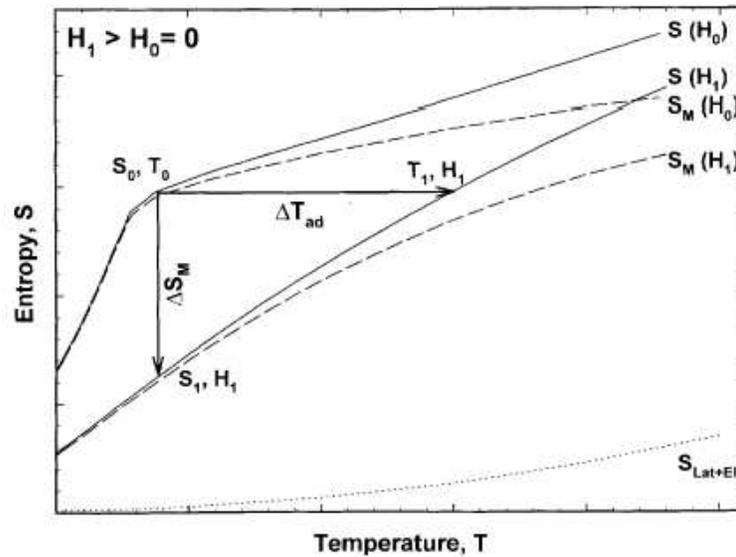


Figura 1-1: Diagrama entropia-temperatura (S - T), que ilustra a existência do efeito magnetocalórico, representado aqui por seus dois parâmetros ΔS_M e ΔT_{ad} . S_{Lat+El} é a soma das entropias da rede e eletrônica [7].

Mas, qual é a relevância do efeito magnetocalórico? Que informações obtemos de ΔS_M e ΔT_{ad} ? Começaremos respondendo à segunda pergunta. Pela segunda lei da termodinâmica, a variação isotérmica da entropia total ($\Delta S_T \equiv \Delta S$) está diretamente relacionada com a quantidade de calor entrando ou saindo do sistema analisado; como em temperatura constante $\Delta S_T = \Delta S_M$, ΔS_M está do mesmo modo relacionado com essa troca de calor. Assim, quanto maior o valor de ΔS_M , maior será o calor trocado entre o material magnetocalórico e sua vizinhança. O parâmetro ΔT_{ad} nos informa a variação de temperatura que ocorre num processo a entropia constante (adiabático), partindo, por exemplo, de um estado com entropia S_0 , temperatura T_0 e campo H_0 e

terminando em outro estado com a mesma entropia S_0 e temperatura e campos diferentes (T_1 e H_1), como está representado na Figura 1-1.

Se encerrarmos um ciclo termodinâmico, como o que está representado na Figura 1-2, teremos um ciclo de refrigeração, que, por se utilizar de materiais e campos magnéticos, trata-se de um ciclo de refrigeração magnética. A refrigeração magnética, sobretudo impulsionada pelo trabalho de G. V. Brown [8] em 1976, e a descoberta do EMCG no $Gd_5Ge_2Si_2$ [1] em 1997, tem como suporte físico o efeito magnetocalórico; ou seja, o EMC é a base para essa tecnologia emergente e promissora. Maior ΔT_{ad} significa maior intervalo de temperatura de trabalho de um refrigerador magnético. Quanto maior a variação isotérmica da entropia, doravante denominada ΔS_T , maior a troca de calor entre o material magnético refrigerante e as fontes fria e quente em cada ciclo de refrigeração.

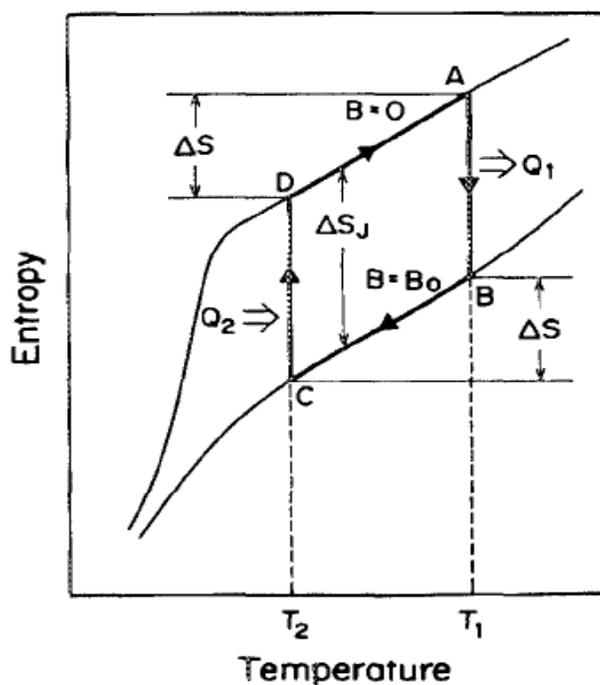


Figura 1-2: Curvas de entropia em função da temperatura para campo magnético nulo (nesta figura, representado por $B = 0$) e campo aplicado B_0 . Os processos isotérmicos AB e CD juntamente com os processos “isocampos” BC e DA formam o ciclo de Ericsson magnético. ΔS_j é a entropia magnética ΔS_M [9].

1.2 Termodinâmica do Efeito Magnetocalórico

Sobretudo a partir de 1997, foram publicados vários artigos que discutem a termodinâmica do EMC [10,11,12,13,14,15,16,17,18,19], incluindo questões sobre as transições de fases magnéticas e estruturais [11,13,15,16,17,18] e sobre histereses nessas transições [16,19]. No próximo Sub-capítulo (1.3), serão apresentados, com um pouco mais de detalhamento, alguns modelos microscópicos (quânticos), semi-clássicos e termodinâmicos (macroscópicos) que tratam o EMC de alguns sistemas magnéticos.

Dos parâmetros que quantificam o EMC, somente ΔT_{ad} pode ser obtido diretamente; ou seja, pode-se realizar um experimento, no qual consegue-se medir *in situ* a variação da temperatura que um certo material magnetocalórico sofre num processo adiabático. O ΔT_{ad} pode também ser obtido indiretamente com o auxílio de medidas calorimétricas e o ΔS_T pode ser obtido tanto por medidas magnéticas quanto por medidas calorimétricas. Isso está esquematizado na Figura 1-3. V. K. Pecharsky e K. A. Gschneider Jr. [12] mencionaram ainda a possibilidade de se calcular ΔT_{ad} utilizando, concomitantemente, dados de calorimetria e magnetometria, porém isso não será discutido no momento.

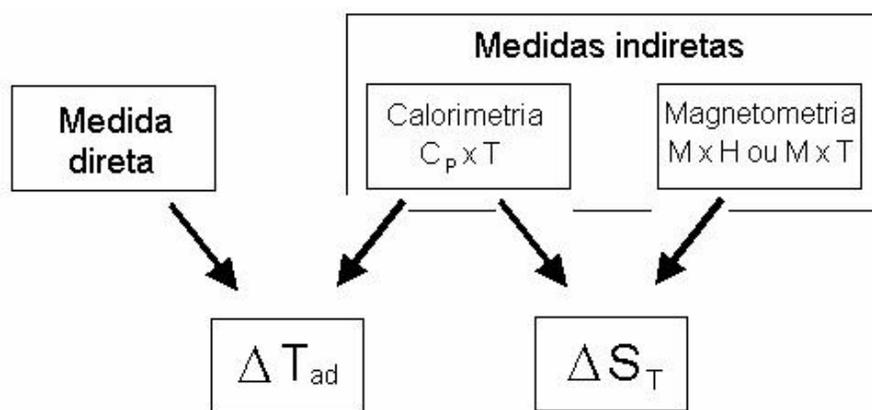


Figura 1-3: Diagrama que ilustra como os parâmetros ΔS_T e ΔT_{ad} podem ser obtidos a partir de medidas diretas e indiretas, como calorimetria e magnetometria.

Para determinar esses parâmetros indiretamente, temos, necessariamente, que lançar mão da termodinâmica e utilizar algumas de suas bem estabelecidas relações, como, por exemplo, as que são mostradas no livro de A. M. Tishin e Y. I. Spichkin [20] e que serão discutidas a seguir.

Duas grandezas termodinâmicas importantes são os potenciais F e G , a energia livre de Helmholtz e a energia livre de Gibbs, respectivamente. Elas são dadas por:

$$F = U - TS, \quad (1.3)$$

$$G = U - TS + PV, \quad (1.4)$$

onde U é a energia interna do sistema estudado, S é a entropia total, P é a pressão externa aplicada, V é o volume e T é a temperatura absoluta (em Kelvin). A energia livre de Helmholtz é usada para sistemas a volume constante e a energia livre de Gibbs para sistemas à pressão constante. Como as medidas realizadas para os sistemas estudados nesta tese foram feitas à pressão constante, daremos mais atenção, pelo menos por enquanto, à energia livre de Gibbs. Para $dU = TdS - pdV - MdH$, o diferencial total desse potencial é dado por:

$$dG = VdP - SdT - MdH, \quad (1.5)$$

com $G = G(T, H, P)$.

Derivando G em relação às suas três variáveis (T , H e P), encontramos três equações de estado que definem a entropia total (S), a magnetização (M) e o volume (V) também em função de T , H e P :

$$S(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, P}, \quad (1.6)$$

$$M(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P}, \quad (1.7)$$

$$V(T, H, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, H}. \quad (1.8)$$

Combinando as equações (1.6) e (1.7), obtemos uma das equações termodinâmicas de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P}. \quad (1.9)$$

Sem dificuldades, vemos que, a partir da equação (1.9), obtemos a seguinte integral para a entropia total:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH, \quad (1.10)$$

na qual está omitido o índice P , que representa um processo isobárico. A variação isotérmica da entropia total, que é um dos parâmetros do efeito magnetocalórico (EMC), depende da temperatura e do intervalo de campo magnético aplicado em um processo isotérmico. Fica evidente também que o máximo do ΔS_T ocorre ao redor da temperatura de transição magnética, onde $\partial M/\partial T$ atinge seu valor máximo. Temos, então, a primeira relação pela qual pode-se obter, de modo indireto, o parâmetro ΔS_T .

A validade dessa integral já foi discutida na literatura para o caso do composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ [21,22]. O questionamento foi devido ao caráter da transição magnética desse composto, que na realidade é uma transição magneto-estrutural de 1ª ordem (descontínua teoricamente)¹. A. Giguère e colaboradores [21] sugeriram que a equação (1.10) fosse usada somente para transições de 2ª ordem (contínuas teoricamente) e propuseram o uso da equação magnética de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dH}{dT} = -\frac{\Delta S_T}{\Delta M}, \quad (1.11)$$

onde ΔS_T e ΔM são obtidos exatamente na temperatura de transição. Já K. A. Gschneidner Jr. e colaboradores [22] retrucaram, afirmando que a equação (1.10) é geralmente válida para

¹ Uma transição puramente magnética da fase ferro para a fase paramagnética é, geralmente, de 2ª ordem [24].

transições de 1ª ordem, visto que, experimentalmente, não é observada transição descontínua de fato.

A equação numérica usada por nós e pela literatura, tal como V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [12]

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right), \quad (1.12)$$

na realidade, é aplicada a dados experimentais de magnetização em função do campo magnético, podendo ser usada mesmo para transições descontínuas, sem problemas com divergências. Na equação (1.12), δT é o intervalo de temperatura entre isotermas, δM é a diferença de magnetização entre duas isotermas para o mesmo campo magnético aplicado e δH é o intervalo de campo magnético entre dois pontos medidos. Outra equação numérica usada na literatura, tal como O. Tegus [23] em sua tese de doutorado, é apresentada a seguir:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \sum_i \frac{M_i(T'_i, H_i) - M_i(T_i, H_i)}{T'_i - T_i} \Delta H_i, \quad (1.13)$$

onde $T = (T'_i + T_i)/2$ e ΔH_i é o intervalo de campo aplicado. Maiores detalhes do uso dessas equações serão apresentados no próximo Capítulo (*Métodos Experimentais*).

Cabe aqui um breve comentário sobre o caráter das transições de fases, sejam elas magnéticas, estruturais ou de outra natureza. Entende-se por transição de 1ª ordem uma transição de fases descontínua em qualquer grandeza que seja, por definição, a primeira derivada da energia livre de Gibbs em relação a alguma de suas variáveis (T , H , P) [24,25]. Essas grandezas seriam, nesse caso, S , M e V [equações (1.6) a (1.8)]. No caso de uma transição de 2ª ordem, a transição de fases é descontínua em alguma grandeza que é segunda derivada da energia livre de Gibbs, como, por exemplo, o calor específico (c).

Como foi mencionado anteriormente, o parâmetro ΔS_T pode também ser obtido de modo indireto através de medidas de calorimetria. Para mostrar isso, vamos novamente recorrer à termodinâmica. A diferencial da entropia é dada pela seguinte relação [14,20]:

$$dS(T)_{H,P} = \frac{C(T)_{H,P}}{T} dT, \quad (1.14)$$

onde $C(T)_{H,P}$ é o calor específico a campo magnético e pressão constantes, $S(T)_{H,P}$ é a entropia total nas mesmas condições e T é a temperatura absoluta. Integrando os dois lados dessa equação, temos:

$$S(T)_H = \int_0^T \frac{C(T)_H}{T} dT + S(0)_H, \quad (1.15a)$$

onde $S(0)_H$ é a entropia a temperatura de zero Kelvin, para um campo aplicado H . Omitimos o índice P para simplificar a escrita. Para $H = 0$, a entropia total é dada do mesmo modo:

$$S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T)_{H=0}}{T} dT + S(0)_{H=0}. \quad (1.15b)$$

ΔS_T é calculado pela diferença entre as equações (1.15b) e (1.15a). E como em sistemas condensados $S(0)_H = S(0)_{H=0}$ [7,12,26], ΔS_T é escrito na forma:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = S(T)_H - S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T)_H - C(T)_{H=0}}{T} dT, \quad (1.16a)$$

ou na forma numérica que se segue:

$$\Delta S_T(T_n)_{\Delta H} = S(T_n)_H - S(T_n)_{H=0} = \frac{1}{2} \left\{ \begin{aligned} & C(T_1)_H - C(T_1)_{H=0} + (T_{i+1} - T_i) \times \\ & \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{C(T_i)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1})}{T_{i+1}} \right)_H - \left(\frac{C(T_i)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1})}{T_{i+1}} \right)_{H=0} \right] \end{aligned} \right\}, \quad (1.16b)$$

onde n é o número de dados obtidos entre T_1 e T_n .

Dessas equações, vê-se que, tendo os dados de calor específico do material em função da temperatura, para dois campos magnéticos H_1 e H_2 , pode-se obter facilmente ΔS_T , sendo $\Delta H = H_2 - H_1$. Porém, pelo mesmo motivo que não se utiliza diretamente a equação (1.10) no cálculo do ΔS_T , não se utiliza também a equação (1.16a) para o mesmo objetivo, mas sim a equação (1.16b) [12].

Temos, então, duas relações que permitem calcular a variação isotérmica da entropia (ΔS_T), tanto a partir de dados de magnetização em função do campo magnético aplicado [equação (1.12)], quanto a partir de dados de calor específico em função da temperatura [equação (1.16b)]. Nessas equações, entretanto, estão embutidos erros que advêm dos processos de aquisição de dados discutidos por V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [12,13]. Eles mostraram que os erros associados à magnetometria são bem distintos dos associados à calorimetria, e mesmo assim, as curvas de ΔS_T calculadas para o gadolínio (Gd), usando essas duas técnicas, apresentam resultados bem parecidos. Mais similares ainda são os resultados para o composto ErAl_2 [12].

E como calcular a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}), o outro parâmetro que define o EMC? Várias referências [15,27,28,29,30] citam a seguinte relação como ferramenta para esse cálculo:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right) dH, \quad (1.17)$$

entretanto, ela não é prática, mesmo usando uma forma numérica. Seriam necessárias, além das medidas de magnetização, medidas de calor específico em função da temperatura para vários (muitos) campos magnéticos diferentes. Aproximações foram feitas [17,18,31], mas elas foram vigorosamente rechaçadas por V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [12].

Não será detalhado aqui, mas o ΔT_{ad} , para cada temperatura, pode ser calculado a partir dos dados obtidos de equações numéricas equivalentes a (1.15a) e (1.15b) [12], com os quais se constroem curvas de entropia em função da temperatura, como as que estão representadas na Figura 1-1.

Resumindo, se dados de calor específico em função da temperatura, para campos magnéticos aplicados H_1 e H_2 , estiverem disponíveis, é possível calcular $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ e $\Delta S_T(T)_{\Delta H}$, com $\Delta H = H_2 - H_1$.

Há ainda outras maneiras de se obter o ΔT_{ad} . Uma delas é utilizar o ΔS_T calculado a partir de dados de magnetização em função do campo magnético, concomitante a uma curva de calor específico em função da temperatura [12], a campo nulo, por exemplo. Também não entraremos em detalhes. Certas referências citam outros métodos indiretos [20,32,33] e alguns métodos diretos [20] para obtenção do ΔT_{ad} .

Um terceiro parâmetro, pouco citado na literatura sobre materiais magnetocalóricos, porém muito importante para se analisar comparativamente esses materiais, é a *capacidade de refrigeração* (q), que é dada por [34,35]

$$q(\Delta T)_{\Delta H} = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_T(T)_{\Delta H} dT, \quad (1.18)$$

onde $\Delta S_T(T)_{\Delta H}$ é a variação isotérmica da entropia supracitada, T_1 é a temperatura da fonte fria do ciclo de refrigeração de interesse, T_2 é a temperatura da fonte quente e $\Delta T = T_2 - T_1$. De fato, q é a área sob a curva de $\Delta S_T \times T$ e quantifica o máximo de calor que pode ser transferido da fonte fria (T_1) para a fonte quente (T_2). Para se comparar materiais diferentes, deve-se, de preferência, calcular q em um mesmo ΔT [35].

1.3 Modelos Teóricos

Na última década, vários modelos teóricos e fenomenológicos surgiram com o intuito de tentar explicar o comportamento da variação isotérmica da entropia (ΔS_T) e a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) de certos materiais, ou somente tentar descrever o comportamento da magnetização em função da temperatura, campo magnético externo e pressão aplicada. Dividimos esses modelos em três grupos: os modelos microscópicos (quânticos) que se utilizam

basicamente de grandezas quânticas, como o momento angular total J ou operadores de criação e aniquilação, ou lançam mão de efeitos microscópicos, como o campo elétrico cristalino; os modelos macroscópicos (termodinâmicos) [16,17,18,36,37], que usam essencialmente potenciais termodinâmicos, como as energias livres de Gibbs ou de Helmholtz; e os modelos semi-clássicos [38,39,40], que se utilizam de premissas, sobretudo termodinâmicas, e grandezas físicas presentes nos dois grupos.

Os modelos microscópicos ainda podem ser subdivididos naqueles aplicados a materiais que possuem magnetismo de caráter localizado [41,42,43,44,45,46, 47,48,49,50,51,52,53,54,55], e os que são aplicados a materiais com magnetismo de caráter predominantemente itinerante [56,57,58,59]. Há ainda os materiais híbridos, ou seja, que possuem magnetismo localizado e itinerante [60,61,62]. Materiais típicos que apresentam magnetismo localizado são compostos à base de terras-raras (lantanídeos), como as ligas de Gd-Ge-Si. O momento magnético total apresentado por materiais desse tipo advém dos spins desemparelhados dos elétrons do sub-nível 4f, sub-nível este que se caracteriza por uma banda estreita (localizada) de energia, isto é, os elétrons desse sub-nível estão “presos” aos seus íons de terras-raras de origem. Os materiais típicos que apresentam magnetismo itinerante são compostos à base de metais de transição, tal como o MnAs. O momento magnético dessa classe de materiais advém dos elétrons desemparelhados da banda de energia 3d, que geralmente é larga (banda de condução). Isso significa que esses elétrons podem “saltar” de íon para íon, por isso esse tipo de magnetismo é denominado itinerante. Há ainda os materiais que possuem ambos os caracteres, pois possuem terras-raras e metais de transição em sua composição, como o ErCo_2 .

1.3.1 Modelos microscópicos (quânticos)

Os modelos microscópicos mais simples para descrever o EMC de materiais ferromagnéticos de caráter localizado partem de uma hamiltoniana quântica para um íon magnético, que possui dois termos:

$$\hat{H}_i = -g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{H} - \sum_j \lambda_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j. \quad (1.19a)$$

E a hamiltoniana magnética total do sistema a ser estudado é dada por:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i = -\sum_i \left(g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{H} + \sum_j \lambda_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \right). \quad (1.19b)$$

O primeiro termo da equação (1.19a) refere-se à interação de Zeeman e representa a interação do momento angular total \vec{J} com o campo magnético externo \vec{H} ; g é o fator de Landè e μ_B é o magneton de Bohr². O segundo termo é do tipo Heisenberg e representa a interação de troca que existe entre os spins, onde λ é a integral de troca³ e \vec{J} é o vetor de momento angular total⁴.

A grande maioria das referências teóricas citadas antes utilizam esses dois termos da equação (1.19a) em uma hamiltoniana mais geral e simplificam-nos usando a *aproximação de campo médio* ou *molecular* [63]. Nesta aproximação, a equação (1.19b) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\sum_i g\mu_B (\vec{H} + \lambda \vec{M}) \cdot \vec{J}_i, \quad (1.20)$$

onde \vec{M} é a magnetização do sistema, e $\lambda \vec{M}$ corresponde ao campo magnético médio, que descreve a interação do spin J_i com todos os demais spins do sistema.. O parâmetro de troca λ é agora uma constante para todo o sistema.

E. P. Nóbrega e colaboradores propuseram, recentemente, uma alternativa para o cálculo do ΔS_T e do ΔT_{ad} para compostos da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, com $x > 0,5$ e que apresentam transições de 2^a ordem, utilizando o *método de Monte Carlo* [52]. Eles partiram da equação (1.19b) para n íons de gadolínio e chegaram a resultados muito satisfatórios. Comparando os resultados obtidos pelo método de Monte Carlo e pela aproximação de campo molecular com os

² Os valores do magneton de Bohr e de outras constantes físicas são dadas no Apêndice A.

³ A integral de troca é comumente chamada de *parâmetro de troca*.

⁴ Mesmo se L (momento angular orbital) for nulo, será usado o J nas equações.

dados experimentais para os compostos com $x = 1$ e $x = 0.8$, viu-se que ambos os procedimentos levam a resultados parecidos tanto para o ΔS_T quanto para o ΔT_{ad} . Entretanto, ao se comparar os resultados de calor específico, nota-se que as curvas obtidas pelo método de Monte Carlo possuem perfis mais próximos aos perfis experimentais do que os resultados obtidos pela aproximação de campo molecular.

Se os materiais estudados forem compostos por terras-raras que não sejam o gadolínio, o lantânio ou o lutécio, a contribuição do *campo elétrico cristalino* [64] pode não ser desprezível e, portanto, deve-se acrescentar um termo a mais na hamiltoniana magnética:

$$\hat{H} = -\sum_i g\mu_B (\vec{H} + \lambda\vec{M}) \cdot \vec{J}_i + \hat{H}_{CEC}, \quad (1.21)$$

como foi feito em diversos trabalhos [41,42,43,44,46,47,56,48,49,51,54,61]. O campo elétrico cristalino (CEC) é tratado na *aproximação de carga pontual* [65] e sua hamiltoniana dependerá da simetria do sistema. Se o sistema for cúbico, por exemplo, a contribuição energética do CEC escrita na notação LLW [66] é dada por:

$$\hat{H}_{CEC} = W \left[\frac{X}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{(1-|X|)}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \right], \quad (1.22)$$

onde F_4 e F_6 são valores tabelados e usados em trabalhos sobre CEC, como na referência [67], O_l^m são operadores equivalentes de Stevens ⁵ [68] e os parâmetros W e X podem ser ajustados ⁶.

A introdução do termo (1.22) na hamiltoniana (1.21) torna o modelo teórico muito mais poderoso do que se nota à primeira vista. Fazendo uma análise mais aprofundada [43], chega-se a intervalos de combinações de parâmetros, com os quais pode-se descrever transições de 1ª ordem, ao contrário da hamiltoniana (1.20), que só descreve transições de 2ª ordem. No caso dos compostos da série $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, com $0,24 \leq x \leq 0,5$ e que apresentam transições magneto-estruturais de 1ª ordem, não podemos usar o termo de CEC, mas temos que acrescentar um termo

⁵ Os operadores de Stevens são uma combinação de diferentes componentes do vetor \vec{J} .

⁶ W e X podem ser determinados experimentalmente, utilizando-se espalhamento inelástico de nêutrons [67].

de interação magnetoelástica, modificando significativamente a abordagem, que será mostrada na Seção 1.3.3.

Dependendo do material, outro termo também poderá ser acrescentado à hamiltoniana (1.21). Trata-se da *interação quadrupolar elétrica* [44,45]:

$$\hat{H}_Q = -\lambda_Q \langle O_2^0 \rangle O_2^0, \quad (1.23)$$

onde λ_Q é o parâmetro quadrupolar e $\langle O_2^0 \rangle = \langle (J_i^z)^2 - J(J+1) \rangle$. Para diferentes simetrias, \hat{H}_Q poderá ter diferentes termos [67]. Assim como ocorre com o CEC, o termo quadrupolar somado ao termo (1.20) resulta na hamiltoniana

$$\hat{H} = -\sum_i g\mu_B (\vec{H} + \lambda\vec{M}) \cdot \vec{J}_i + \hat{H}_Q, \quad (1.24)$$

a qual pode produzir uma transição de 1^a ou de 2^a ordem, dependendo da combinação dos parâmetros [45].

Mas, como calcular ΔS_T e ΔT_{ad} partindo de alguma dessas hamiltonianas? O objetivo é calcular a entropia total do sistema estudado, pois a partir dessa grandeza termodinâmica chegamos facilmente aos dois parâmetros do EMC. Voltando ao início deste Capítulo, tem-se na equação (1.1) que a entropia total de um material magnético é dada pela soma das entropias magnética, da rede de átomos e dos elétrons de condução. É bom ressaltar que essa equação é válida para materiais à base exclusivamente de terras-raras, como é o caso das ligas de Gd-Ge-Si, mas pode não ser correta para materiais compostos por metais de transição [20].

A entropia eletrônica pode ser obtida pela relação [42,46]:

$$S_E(T) = aT, \quad (1.25)$$

a qual advém do calor específico eletrônico $C_E = aT$, dado pelo modelo de elétrons livres [69], e apresenta uma dependência linear com a temperatura. A entropia da rede de átomos, doravante denominada somente “entropia da rede”, é dada através da aproximação de Debye por [42,46]:

$$S_R(T) = -3R \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \right] + 12R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}, \quad (1.26)$$

onde R é a constante dos gases e T_D é a temperatura de Debye ⁷.

A entropia magnética é dada por [42,46]:

$$S_M(H, T) = R \left\{ \ln \left[\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right] + \frac{\langle E \rangle}{k_B T} \right\}, \quad (1.27)$$

onde k_B é a constante de Boltzman, E_n são os autovalores de energia calculados, por exemplo, a partir de qualquer uma dessas hamiltonianas supracitadas, e $\langle E \rangle$ é o valor médio da energia.

A entropia total do sistema a ser analisado é dada pela equação (1.1) e é a soma das entropias magnética, da rede e dos elétrons. Calculando essas três contribuições para a entropia total, a campo magnético nulo e a campo aplicado, teremos duas curvas de entropia em função da temperatura e, como foi mencionado no sub-capítulo anterior, poderemos calcular ΔS_T e ΔT_{ad} . É interessante notar que, considerando a independência de S_E e S_R com o campo magnético [equações (1.25) e (1.26)], ΔS_T só dependerá de S_M , ou melhor ainda, de como S_M varia com o campo magnético aplicado.

Como foi mencionado anteriormente, há ainda os modelos microscópicos para ferromagnetos de caráter itinerante ou misto, entretanto não iremos tratar deles aqui.

Além dos trabalhos referenciados antes, há alguns outros que se propõem a explicar o comportamento magnético de compostos da série $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, partindo das estruturas cristalina e eletrônica desses materiais [70,71,72,73]. Os cálculos para estrutura eletrônica são extensos e complexos e não serão discutidos nesta tese.

⁷ A definição da temperatura de Debye pode ser encontrada, por exemplo, na referência [69].

1.3.2 Modelos macroscópicos (termodinâmicos)

Alguns poucos modelos puramente termodinâmicos para o efeito magnetocalórico (EMC) foram reportados na literatura recentemente. V. Basso e colaboradores [19] discutiram a problemática da histerese, partindo da energia livre de Gibbs fora do equilíbrio. Já Y. I. Spichkin e A. M. Tishin [17,18] partiram da energia livre de Gibbs dada por:

$$G = G_t + G_{me} + G_a - HM , \quad (1.28)$$

onde G_t é a contribuição da interação de troca para a energia livre total, G_{me} é a contribuição da interação magnetoelástica, G_a diz respeito à energia de anisotropia e HM é a energia magnética. Chegaram a resultados razoáveis para materiais, tais como, Dy, Er e um composto mais complexo, $Gd_5Ge_{2.3}Si_{1.7}$. F. Casanova e colaboradores [36,74] se propuseram a explicar o comportamento de diferentes compostos da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, baseando-se em seus dados de magnetização e na equação de Clausius-Clapeyron [equação (1.11)].

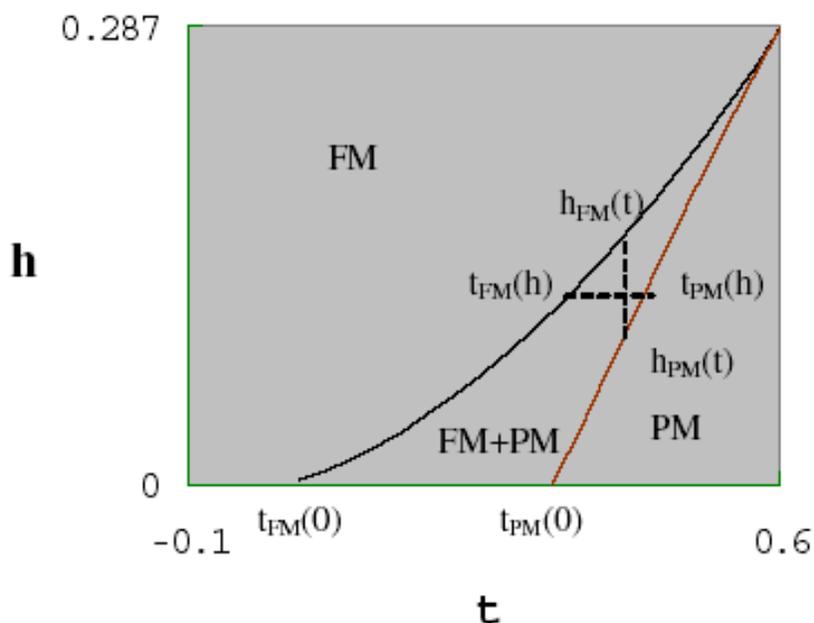


Figura 1-4: Diagrama $H-T$ teórico para estados de equilíbrio metaestável [16].

No entanto, o modelo termodinâmico/fenomenológico que mais chamou nossa atenção foi publicado por B. Teng e colaboradores [16], em 2002. Nesse trabalho, eles partem do potencial de Landau-Devonshire [75]:

$$\Phi(M, T, H) = \Phi_0(T) + \alpha(T - T_0)M^2 - \beta M^4 + \gamma M^6 - \delta MH, \quad (1.29)$$

e chegam a resultados interessantes, como o diagrama $H-T$ (Figura 1-4), onde se pode ver as regiões ferromagnética, paramagnética e de coexistência de ambas. Na equação (1.29), $\Phi_0(T)$ é uma parte do potencial que não depende da magnetização M ; α , β , γ , δ e T_0 são parâmetros de um material específico, no caso desse trabalho, compostos da série $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ que apresentam transição de 1ª ordem, ou seja, para $0,24 \leq x \leq 0,5$.

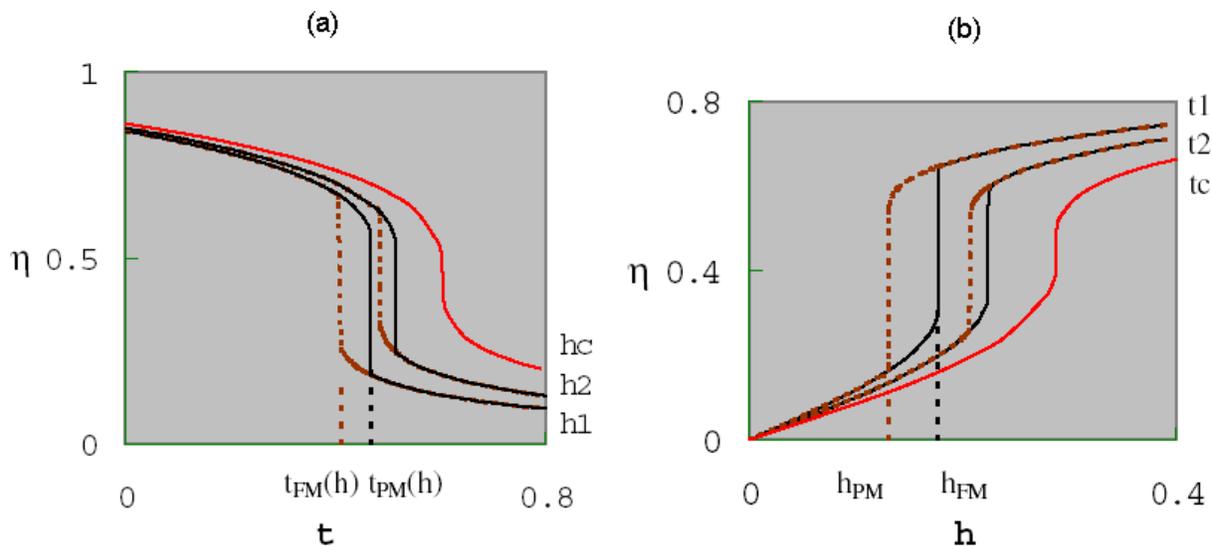


Figura 1-5: (a) Curvas a campos constantes e (b) isotermas obtidas com o auxílio do diagrama da Figura 1-4. Gráficos retirados da referência [16]

Um material que apresenta transição magnética de 1ª ordem, em equilíbrio estável, apresenta coexistência de fases em uma linha no diagrama $H-T$. Em estados de equilíbrio

metaestável, pode apresentar uma região de coexistência [24], como mostrado na Figura 1-4. Essa coexistência das fases ferromagnética e paramagnética foi reportada por E. M. Levin e colaboradores [76] para o composto $Gd_5Ge_{2.5}Si_{1.5}$, mas deve haver para todos os compostos da série $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ que apresentem transição de 1ª ordem.

Com o auxílio do diagrama $H-T$ da Figura 1-4, B. Teng e colaboradores [16] chegaram aos resultados da Figura 1-5, onde $\eta = \sqrt{\gamma/\beta}M$ é o parâmetro de ordem adimensional usado em seus cálculos. Eles conseguiram, então, descrever muito bem o comportamento da histerese térmica e magnética da magnetização. Os pesquisadores não vão adiante em seus cálculos para obter a variação isotérmica da entropia ΔS_T , mas, uma vez que tenhamos os dados numéricos da Figura 1-5b, conseguimos calcular ΔS_T em função da temperatura com o auxílio da equação (1.12).

1.3.3 Modelos semi-clássicos

No início da década de 60, C. P. Bean e D. S. Rodbell e, depois, R. W. de Blois [77,78], foram os primeiros a aplicar pressão hidrostática no composto MnAs e desenvolver um modelo fenomenológico para explicar seu comportamento termomagnético com a variação da pressão aplicada. Em seu modelo, eles partiram da energia livre de Gibbs, por unidade de massa, de um sistema magnético, que é dada por:

$$G = U - TS + PV - HM_S \sigma, \quad (1.30)$$

onde $M_S = g\mu_B JN$ é o momento magnético de saturação por unidade de massa a 0 Kelvin, σ é a magnetização relativa (M/M_S) e V é o volume específico do sistema. Numa aproximação de campo molecular e momento angular total arbitrário, a energia livre de Gibbs é dada por:

$$G = -\frac{3}{2} \frac{J}{J+1} Nk_B T_C \sigma^2 + \frac{1}{2K} \omega^2 - T(S_M + S_R) - Hg\mu_B JN\sigma + PV, \quad (1.31)$$

onde J é o momento angular total do íon magnético, N é o número de íons magnéticos por unidade de massa, k_B é a constante de Boltzmann, $K = -V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,H}$ é a compressibilidade isotérmica, ω é $(V - V_0)/V_0$, V_0 é o volume específico a 0 Kelvin na ausência de tensões induzidas por interações de troca e pressão externa, S_M é a entropia magnética por unidade de massa e S_R é a entropia da rede também por unidade de massa. T_C é a temperatura de Curie, que C. P. Bean, D. S. Rodbell e R. W. de Blois consideraram dependente da deformação volumétrica do sistema:

$$T_C = T_0(1 + \beta\omega), \quad (1.32)$$

onde T_0 é a temperatura de ordenamento na ausência da deformação e $\beta = d(T_C/T_0)/d(V/V_0)$.

Esse modelo funciona muito bem ao descrever o comportamento da magnetização em função da temperatura para diferentes pressões hidrostáticas aplicadas ao MnAs, mas falha no caso do Efeito Magnetocalórico Colossal (EMCC), que é induzido neste composto pela pressão hidrostática [2].

Recentemente, vários pesquisadores têm levado em consideração a dependência da entropia da rede de átomos com o campo magnético aplicado [2,40,79,80], explícita ou implicitamente, com isso, a variação isotérmica da entropia total também dependerá da variação isotérmica da entropia da rede. Desse modo, a equação (1.1) passa a ser escrita como:

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_R(T, H) + S_E(T), \quad (1.33)$$

onde $S_R(T, H)$ é a entropia da rede dependendo explicitamente do campo magnético. A variação isotérmica da entropia (ΔS_T) é, então, dada por:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \Delta S_M(T)_{\Delta H} + \Delta S_R(T)_{\Delta H}. \quad (1.34)$$

Em um trabalho publicado em 2003, V. K. Pecharsky e colaboradores [80] afirmaram que a relação a seguir é válida:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \Delta S_M(T)_{\Delta H} + \Delta S_{est}(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH + \Delta S_{est}(T)_{\Delta H}, \quad (1.35)$$

onde $\Delta S_{est}(T)_{\Delta H}$ é a variação isotérmica da entropia devida à transição estrutural que ocorre, por exemplo, no composto Gd_5Ge_4 [80], e que seria equivalente ao $\Delta S_R(T)_{\Delta H}$ da equação (1.34). L. Morellon e colaboradores [79] também utilizaram a equação (1.35) e os mesmos argumentos - com as mesmas palavras, inclusive - da referência [80] ao tratarem do composto magnetocalórico $Tb_5Ge_2Si_2$. Entretanto, considerando que a entropia tenha sido calculada a partir do potencial (energia livre) de Gibbs, a segunda igualdade da equação (1.35) não estaria correta. Essa equação nos induz a pensar que o ΔS_T , calculado a partir das curvas de magnetização, deve-se somente à variação da entropia magnética, mas a variação da entropia da transição estrutural também está incluída na integral da equação (1.35), visto que os experimentos em questão foram realizados e, geralmente, são realizados a pressão constante, em cuja condição se utiliza o potencial de Gibbs. Por isso, continua valendo a equação (1.10), em vez da segunda igualdade da equação (1.35). Para se utilizar a equação (1.35), deve-se partir do potencial de Helmholtz (volume constante), como foi discutido no recente trabalho de P. J. von Ranke e colaboradores [40].

Em vez de tratar a entropia da rede como dependente explicitamente do campo magnético externo (aplicado), P. J. von Ranke e colaboradores [40,81] consideraram-na dependente da deformação da rede, que, por sua vez, depende do campo magnético externo ⁸, ou seja, $S_R = S_R[\omega(H)]$. Essa dependência implícita em H e explícita em ω foi acrescida no modelo de C. P. Bean e D. S. Rodbell [77], modificando-o através da dependência da temperatura de Debye com a deformação da rede do seguinte modo:

$$T_D = T_D^0(1 - \gamma\omega), \quad (1.36)$$

⁸ A dependência da deformação da rede com relação ao campo magnético externo, $\omega(H)$, é referente à interação magnetoelástica.

onde T_D^0 é a temperatura de Debye no sistema sem deformação de qualquer espécie e γ é o parâmetro de Grüneisen, originalmente dado por [82]:

$$\gamma = \frac{d \ln T_D}{d \ln V} \quad (1.37)$$

Com esse modelo modificado, o EMCC é explicado [40] e conseguimos ajustar razoavelmente bem os resultados obtidos para o composto MnAs [81], como mostrado na Figura 1-6.

Outras modificações ao modelo de C. P. Bean e D. S. Rodbell foram propostas, em 1969, por N. Menyuk e colaboradores [83]. Eles sugeriram que fossem considerados múltiplos parâmetros de troca e deformações anisotrópicas, diferentemente do que é considerado no modelo original e no modelo modificado por P. J. von Ranke e colaboradores [40, 81].

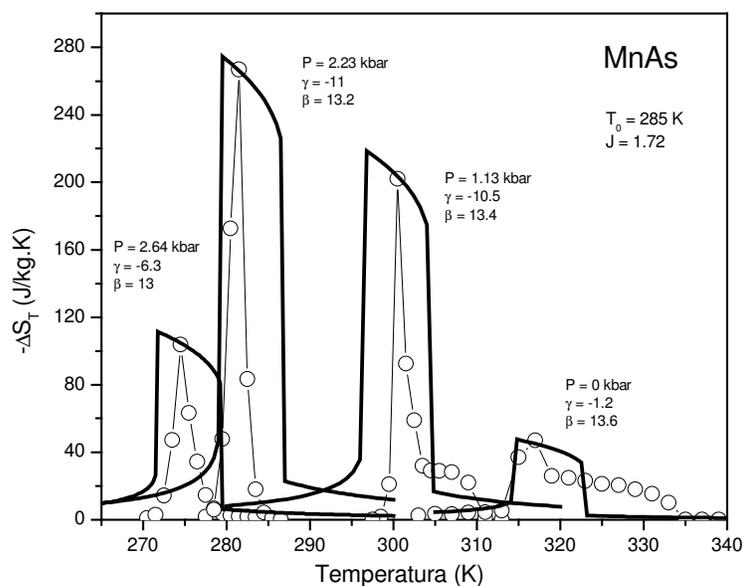


Figura 1-6: Curvas de ΔS_T em função da temperatura obtidas a partir de curvas de magnetização para diferentes pressões hidrostáticas (círculos) e curvas de $\Delta S_T \times T$ calculadas (linhas), utilizando o modelo modificado de P. J. von Ranke e colaboradores [81].

1.4 A série de ligas $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$

$Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ é considerada uma família ímpar de materiais devido às suas interessantes propriedades e comportamentos intrigantes. Pode-se destacar o efeito magnetocalórico (EMC), descoberto por V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [1], em 1997; grandes efeitos magneto-elásticos, verificados por L. Morellon e colaboradores [84,85,86] e magneto-resistência gigante [87,88,89]. Esse último fenômeno foi associado à estrutura cristalográfica desses compostos, com átomos dispostos em camadas sub-nanométricas (Figura 1-7), juntamente com uma transição de fase magnética e estrutural de 1ª ordem [90]. As transições magneto-estruturais acopladas presentes em parte dos integrantes dessa família de compostos podem ser induzidas, reversivelmente, por mudanças de parâmetros externos como temperatura e campo magnético [76,84,85,91].

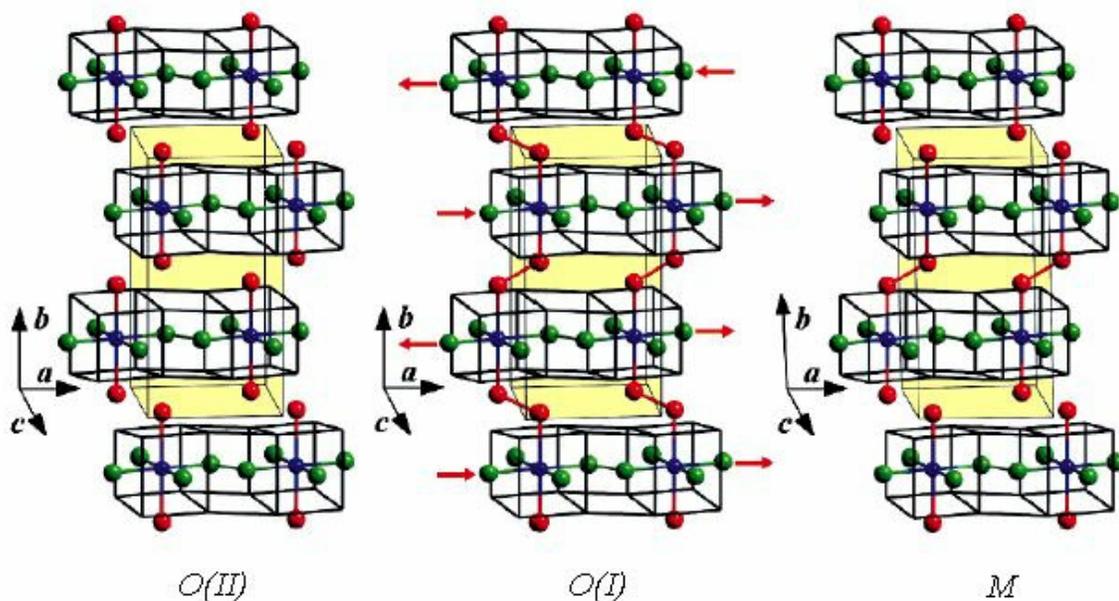


Figura 1-7: Representação esquemática da cristalografia das fases de baixa temperatura existentes na família de compostos $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$. As esferas verdes e vermelhas representam os átomos de Ge e Si e os átomos de Gd são representados por esferas azuis e também estão nos vértices dos paralelogramos. Figura retirada da referência [92].

Três regiões de soluções sólidas nessa série de compostos, que é considerada um sistema pseudobinário Gd_5Ge_4 - Gd_5Si_4 (Figura 1-8), foram previamente determinadas por V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [93] e, posteriormente, corrigidas por A. O. Pecharsky e colaboradores [94]:

I) A região $0,575 \leq x \leq 1$, que é rica em silício, possui estrutura do tipo Gd_5Si_4 ortorrômbica [O(I)], pertencendo ao grupo espacial Pnma. Aumentando a temperatura a partir da ambiente, os materiais desta faixa de composições apresentam uma transição magnética de 2ª ordem da fase ordenada ferromagnética para a fase desordenada paramagnética, sem mudança estrutural. As temperaturas de transição variam de 335 K, para $x = 1$, até quase 300 K, para $x = 0,575$ [94,95];

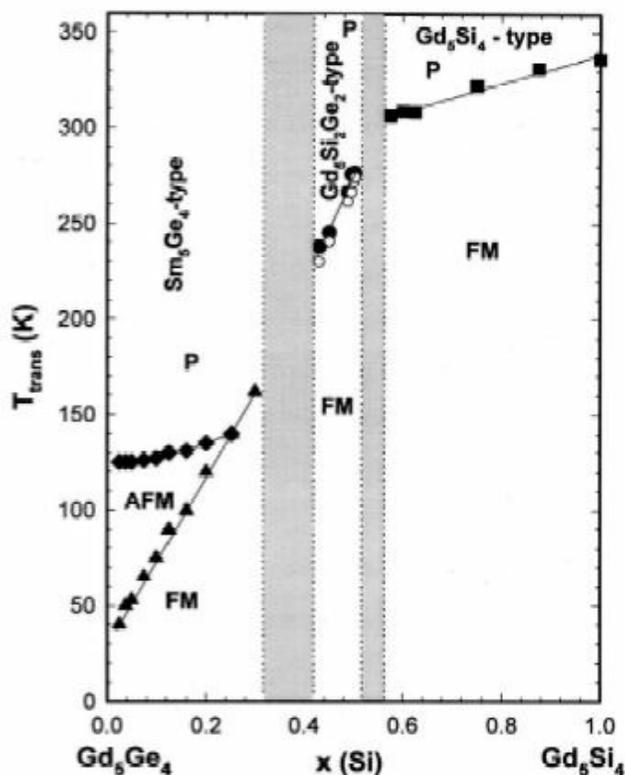


Figura 1-8: Diagrama de fases magnéticas e cristalográficas do sistema $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$.
Figura retirada da referência [94].

II) A fase intermediária $0,4 \leq x \leq 0,503$ possui estrutura monoclinica (M) à temperatura ambiente, pertencendo ao grupo espacial $P112_1/a$. Nessa região, a T_C varia de aproximadamente 275 K a cerca de 230 K e a transição é magnética e estrutural de 1ª ordem, com os compostos passando da fase ferromagnética-ortorrômbica para a fase paramagnética-monoclinica;

III) A região $0 < x \leq 0,3$ cristaliza em temperatura ambiente na estrutura do tipo Sm_5Ge_4 [$O(\text{II})$], também ortorrômbica e pertencendo ao grupo espacial Pnma . Os materiais deste intervalo de composições apresentam uma transição magneto-estrutural de 1ª ordem, passando de uma fase ferromagnética-ortorrômbica $O(\text{I})$ para uma fase antiferromagnética-ortorrômbica $O(\text{II})$, com a temperatura de transição variando de aproximadamente 130 K a cerca de 20 K, para x próximo de zero. Aumentando ainda mais a temperatura, os compostos passam por uma transição puramente magnética, da fase ordenada antiferromagnética (AFM) para a fase desordenada paramagnética (PM).

Essas três estruturas são compostas de camadas sub-nanométricas, praticamente bidimensionais, interconectadas por ligações covalentes X-X ($X = \text{Si}, \text{Ge}$). Na estrutura $O(\text{I})$, todas as camadas são interconectadas por ligações X-X; metade dessas ligações são quebradas na estrutura M e todas são quebradas na estrutura $O(\text{II})$. Portanto, as transições magneto-estruturais desse sistema envolvem quebra e reconstrução de ligações covalentes X-X, como reportado por W. Choe e colaboradores [90].

O estado fundamental, em baixa temperatura, para quase todas as composições ($0 < x \leq 1$) é sempre ferromagnético (FM), com todas as camadas sendo interconectadas, isto é, com estrutura $O(\text{I})$; a estrutura M é sempre paramagnética, enquanto que $O(\text{II})$ pode suportar paramagnetismo ou antiferromagnetismo [85,94]. O estado fundamental magnético do composto com $x = 0$, Gd_5Ge_4 , é antiferromagnético, com temperatura de Néel (T_N) de aproximadamente 130 K [96] e apresenta propriedades magnéticas bem peculiares, como será mostrado na Seção 1.4.1.

Através de medidas magnéticas, verifica-se que a substituição gradativa de Si por Ge, partindo do composto Gd_5Si_4 , faz com que a temperatura de Curie (T_C) do composto resultante diminua [97,98] e, segundo G. H. Rao [99], T_C diminui linearmente com a distância entre as ligações X-X entre as camadas sub-nanométricas. As temperaturas dos picos de ΔS_T também

seguem essa tendência de diminuição com a concentração de Ge, como reportado por Pecharsky e Gschneidner [97] (Figura 1-9).

As propriedades estruturais e magnéticas citadas e outras tantas têm sido determinadas, sobretudo desde 1997, utilizando-se diversas técnicas experimentais. Para caracterização estrutural de policristais e monocristais dos compostos da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, além da difração de raios-X [84,85,90,93,94,98,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109], têm-se usado também: espectroscopia de fotoelétrons de raios-X [100], microscopia ótica [108], microscopia eletrônica de varredura [84,85,100,105,107,108,110,111,112] e microscopia eletrônica de transmissão [111].

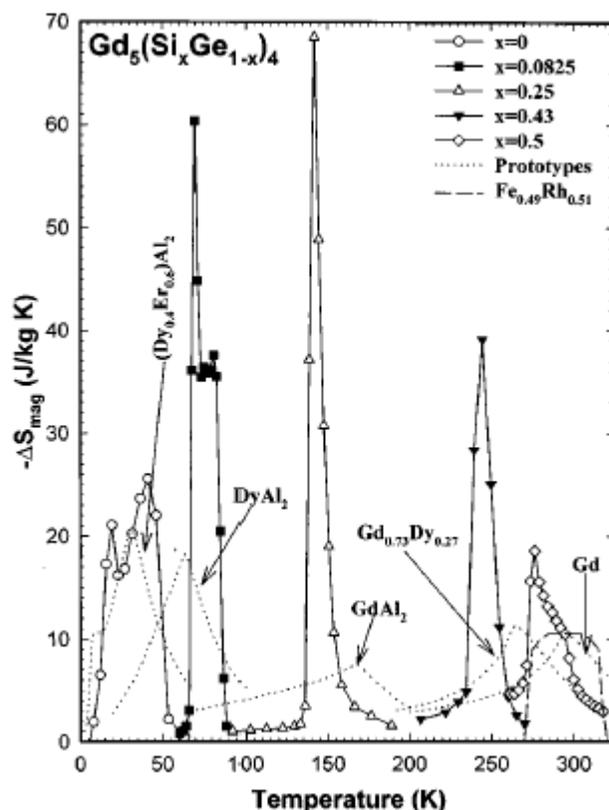


Figura 1-9: Curvas de variação isotérmica da entropia (efeito magnetocalórico) em função da temperatura para alguns compostos do sistema $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ comparados com outros materiais [97].

Para análises magnéticas, além das usuais medidas de susceptibilidade *ac* e *dc* e de magnetização em função da temperatura e campo magnético aplicado⁹, foram também realizadas, nessa última década, medidas de *microscopia de força magnética* [113] e *espalhamento magnético ressonante de raios-X* [114].

Estudos sobre a deformação da rede cristalina na presença de diferentes campos magnéticos aplicados e em função da temperatura têm sido realizados [86,115]. Esses estudos são essenciais para se tentar entender como se processam as interações magneto-elásticas nesses materiais.

Medidas de transporte têm sido realizadas durante a última década para alguns compostos da série $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ [87,96,116]. As medidas realizadas com diferentes campos magnéticos e em função da temperatura são importantes para se tentar entender a manifestação da magneto-resistência gigante nesses materiais. Até onde temos conhecimento, somente um único trabalho específico sobre efeito Hall foi publicado para algum composto da série, no caso, o $Gd_5Ge_{2.2}Si_{1.8}$ [116].

Apesar da relevância das medidas calorimétricas, poucas foram reportadas nos últimos anos para a série $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ [1,13,14,74,94,96,97,117], comparando com o número de trabalhos relacionados à magnetometria. Talvez, o principal motivo para essa escassez seja a maior dificuldade para se realizar medidas de calor específico em função da temperatura, sobretudo para os compostos com transição de fases de 1^a ordem na temperatura ambiente ou acima dela.

Nas próximas seções, três compostos representativos do sistema pseudobinário Gd_5Ge_4 - Gd_5Si_4 serão descritos com maiores detalhes. São eles os extremos, isto é, Gd_5Ge_4 e Gd_5Si_4 , e o composto $Gd_5Ge_2Si_2$, certamente o mais estudado e, talvez, o mais controverso desse sistema pseudobinário.

⁹ Maiores detalhes sobre essas medidas são dados no Capítulo 2 desta tese.

1.4.1 O composto Gd_5Si_4

O composto intermetálico Gd_5Si_4 foi primeiramente reportado em 1966 por G. S. Smith e colaboradores [118], e, em seguida, estudado também por F. Holtzberg e colaboradores [95]. Apresenta temperatura de Curie (T_C) em torno de 336 K, 42 K maior do que a T_C do elemento Gd, com transição puramente magnética, passando de uma fase ferromagnética (FM) para a fase paramagnética (PM). Enquanto o elemento Gd apresenta estrutura cristalina hexagonal, o composto Gd_5Si_4 apresenta uma estrutura ortorrômbica com o grupo de simetria Pnma, como foi mencionado antes.

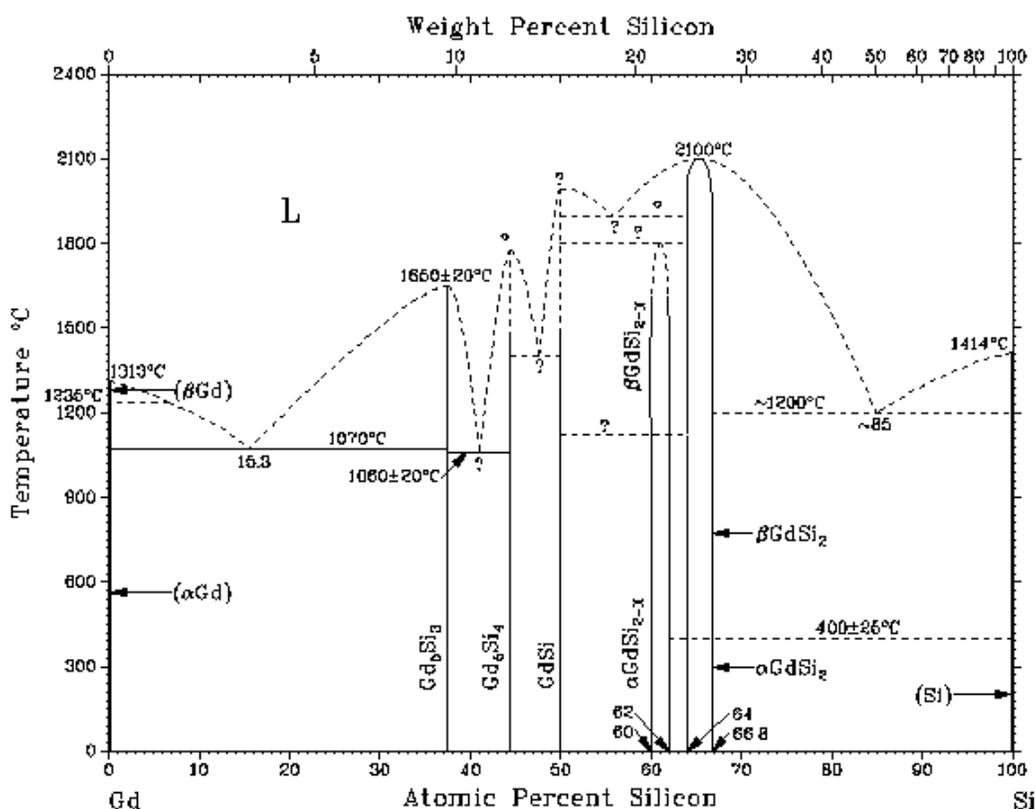


Figura 1-10: Diagrama de fases do sistema binário Gd-Si [119].

Analisando o diagrama de fases binário Gd-Si (Figura 1-10), vemos que, a princípio, esse composto pode ser estabilizado de forma congruente a partir da fase líquida. As linhas tracejadas

do diagrama ao redor da composição Gd_5Si_4 mostram que há incerteza com relação à afirmação anterior. Se o diagrama proposto estiver correto, esse composto solidifica de forma congruente, e não é necessário tratamento térmico para se estabilizar a fase Gd_5Si_4 . Basta fundir os elementos puros e na proporção correta e deixar solidificar, em qualquer taxa de resfriamento, que a fase desejada, e somente ela, será formada. Entretanto, H. Fu e colaboradores [107] afirmam que a fase Gd_5Si_4 somente se forma periteticamente e citam o trabalho de N. I. Usenko e colaboradores [120], no qual é apresentado um diagrama binário Gd-Si e nele somente a fase GdSi se forma de modo congruente (Figura 1-11).

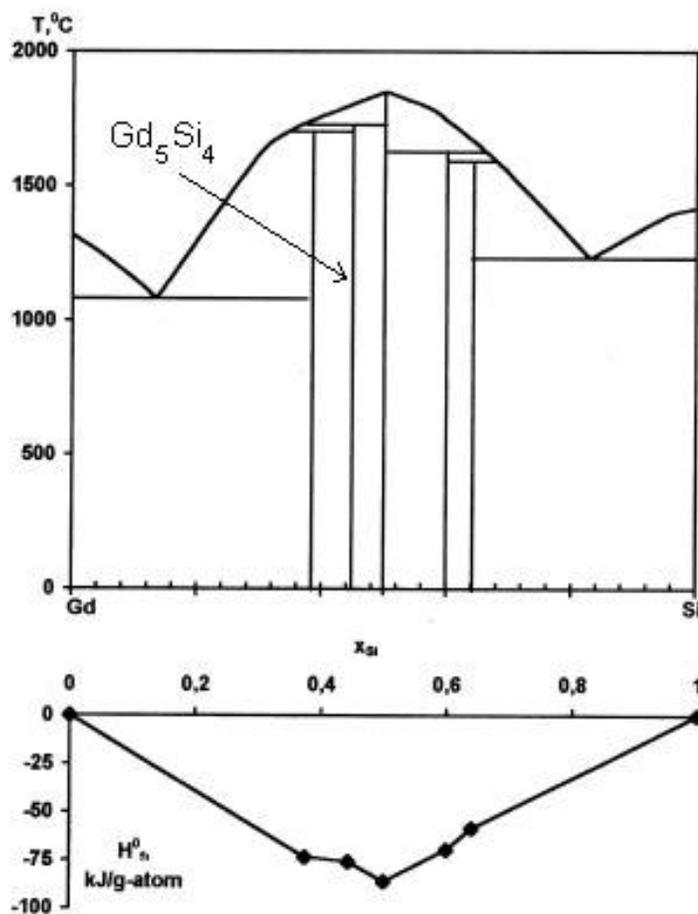


Figura 1-11: Entalpias de formação de alguns compostos do sistema binário Gd-Si em comparação com o diagrama de fases esquemático proposto por N. I.Usenko e colaboradores [120].

A variação isotérmica da entropia ΔS_T em função da temperatura para o Gd_5Si_4 foi obtida primeiramente por K. A. Gschneidner Jr. e colaboradores [121]. Seu valor máximo, que se encontra na temperatura de 339 K, é de $9 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, para uma variação de campo magnético de 0 a 5 Teslas¹⁰.

1.4.2 O composto Gd_5Ge_4

O composto Gd_5Ge_4 também foi reportado por G. S. Smith e colaboradores [118] em 1966, e estudado, em seguida, por F. Holtzberg e colaboradores [95]. Como foi mencionado anteriormente, esse composto binário é antiferromagnético abaixo de cerca de 130 K e não apresenta transição cristalográfica desde temperaturas próximas ao zero absoluto até, pelo menos, a temperatura ambiente, para campos magnéticos de até 1,7 T. Pequenas substituições de Ge por Si, porém, fazem com que surja uma transição magneto-estrutural próxima a 40 K, porém a temperatura de Néel continua em torno de 130 K [94].

Pelo diagrama de fases da Figura 1-12, vê-se que o composto Gd_5Ge_4 não é formado de modo congruente. Dependendo da taxa de resfriamento, duas outras fases poderão ser formadas: Gd_5Ge_3 e $GdGe$. Um tratamento térmico um pouco abaixo da *temperatura peritética*¹¹ de 1570°C ($\sim 1840 \text{ K}$) tende a homogeneizar a amostra preparada na estequiometria da fase 5:4

¹⁰ As diferentes unidades de medidas estão relacionadas no Apêndice A.

¹¹ Temperatura na qual uma única fase sólida é formada a partir de uma fase líquida e outra sólida, as quais coexistem desde temperaturas mais elevadas.

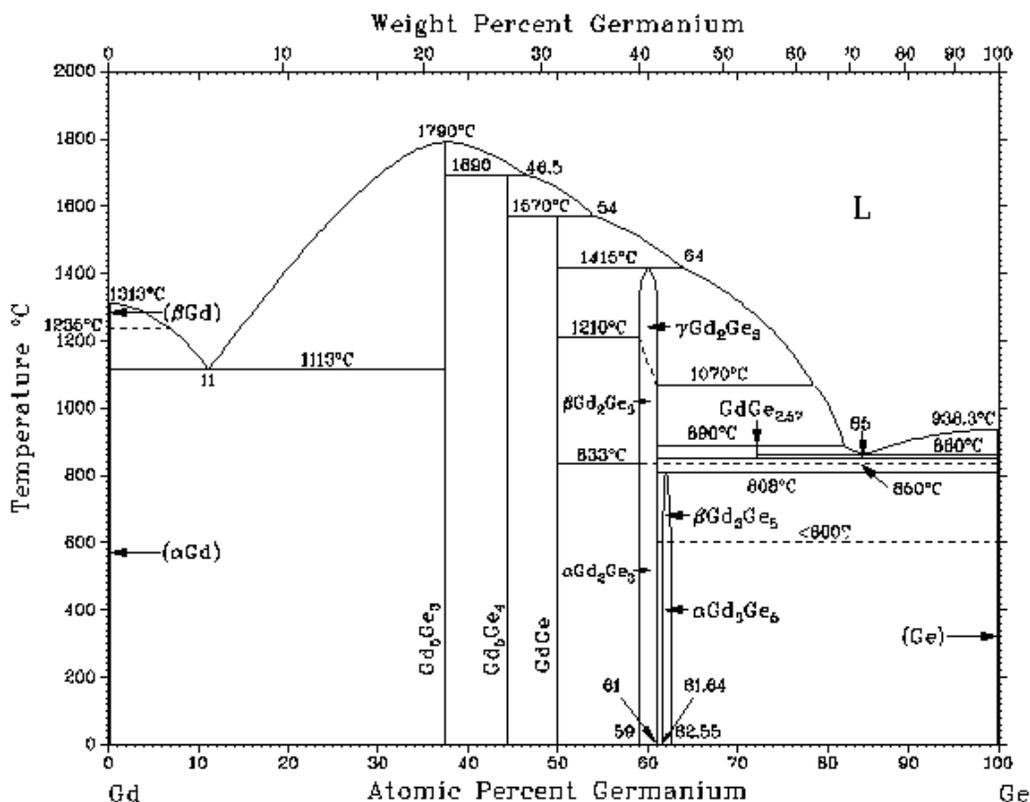


Figura 1-12: Diagrama de fases do sistema binário Gd-Ge [119].

Na última década, vários estudos foram realizados em policristais [80,86,117,122,123,124,125] e monocristais [114,126] do composto Gd_5Ge_4 e revelaram comportamentos muito interessantes. Na Figura 1-13, estão reportados os dados de susceptibilidade dc em função da temperatura para três direções de um monocristal de Gd_5Ge_4 . O comportamento da susceptibilidade na direção c é típico de um antiferromagneto, entretanto o inverso da susceptibilidade revela uma temperatura de Curie paramagnética positiva, o que, segundo E. M. Levin e colaboradores [126], é um indicativo de que as interações entre os íons de Gd têm, em geral, um caráter ferromagnético. L. Tan e colaboradores [114] confirmaram que os momentos magnéticos estão alinhados na direção c , contida no plano das camadas sub-nanométricas (Figura 1-7).

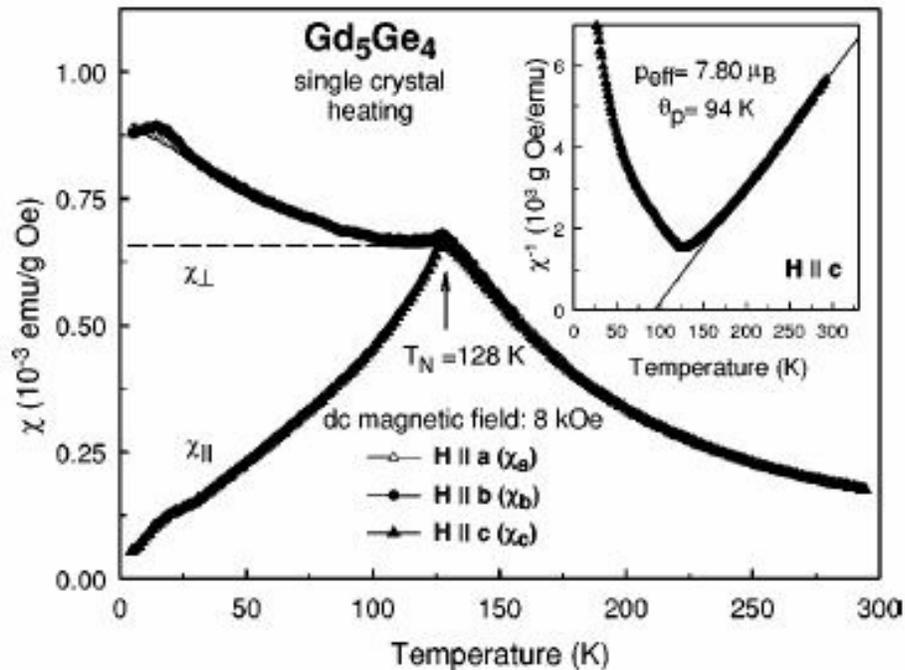


Figura 1-13: Dependência da susceptibilidade magnética χ com a temperatura, medida durante o aquecimento, em um campo magnético de 0,8 T paralelo a diferentes eixos cristalográficos de um monocristal de Gd_5Ge_4 . O pequeno gráfico inserido mostra o inverso da susceptibilidade em função da temperatura para o campo aplicado na direção c [126].

Medidas de magnetização em função do campo magnético externo revelaram uma significativa anisotropia no monocristal de Gd_5Ge_4 [126], como mostrado na Figura 1-14. A direção b é de mais fácil magnetização que a , que por sua vez é de mais fácil magnetização que a direção c . Pode-se notar também que o campo magnético necessário para a ocorrência da *transição metamagnética*¹² (AFM-FM) é diferente para as diferentes direções. Essa transição metamagnética, até a temperatura de 10 K, é irreversível, tanto para monocristais [126] como para policristais [117,122]; isto é, aumentando o campo magnético, o material passa pela transição metamagnética e torna-se ferromagnético; ao diminuir o campo a zero, o material

¹² A transição metamagnética é definida como uma transformação induzida pelo campo magnético da fase antiferro para a fase ferromagnética, na qual os spins que estão antiparalelos (ou quase) entre si viram-se repentinamente, de modo a ficarem ambos paralelos ao campo. De modo mais geral, essa nomenclatura também é empregada para transições do tipo paramagnética-ferromagnética induzidas pelo campo magnético.

continua ferromagnético. Ao repetir o ciclo, aumentando novamente o campo, o material segue praticamente a mesma curva de descida em campo magnético [117,122].

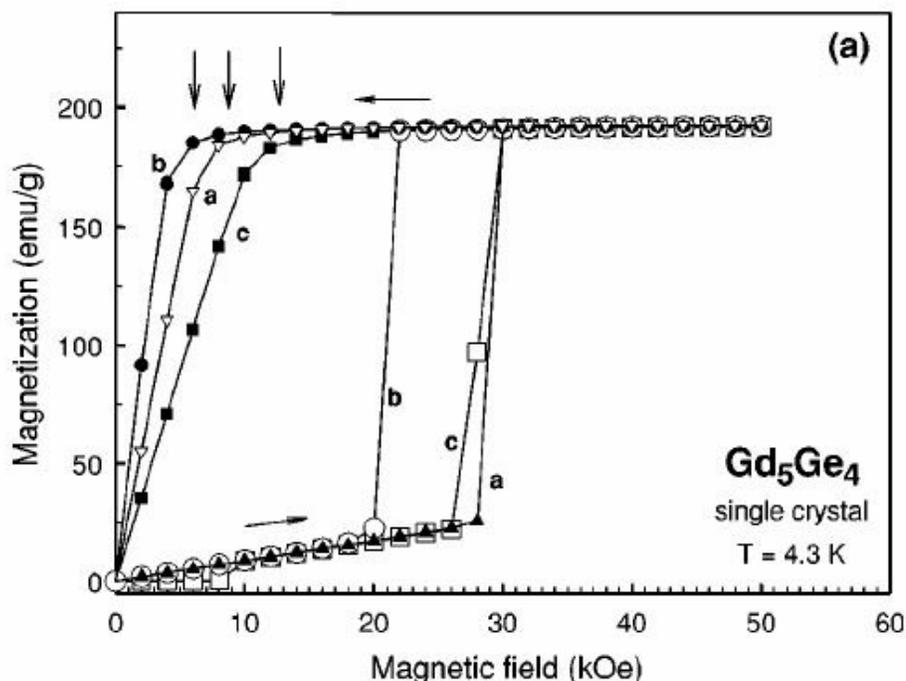


Figura 1-14: Magnetização em função do campo magnético externo medida em diferentes direções cristalográficas do monocristal de Gd_5Ge_4 . Figura retirada da referência [126].

Além da transição metamagnética, E. M. Levin e colaboradores [126] reportaram ainda uma transição do tipo *spin-flop*¹³, que ocorre somente na direção *c* (Figura 1-15). Segundo esses autores, essa transição indica que o ordenamento antiferromagnético que estivera paralelo à direção *c*, passa a estar perpendicular a essa direção. Aumentando ainda mais o campo magnético aplicado, os spins parcialmente girados experimentam a transição metamagnética mostrada na Figura 1-14. É interessante notar que, ao contrário da transição metamagnética, essa transição do tipo *spin-flop* é totalmente reversível.

¹³ A transição do tipo *spin-flop* caracteriza-se pela virada repentina de spins antiparalelos ao campo magnético a uma posição intermediária entre paralela e antiparalela ao campo.

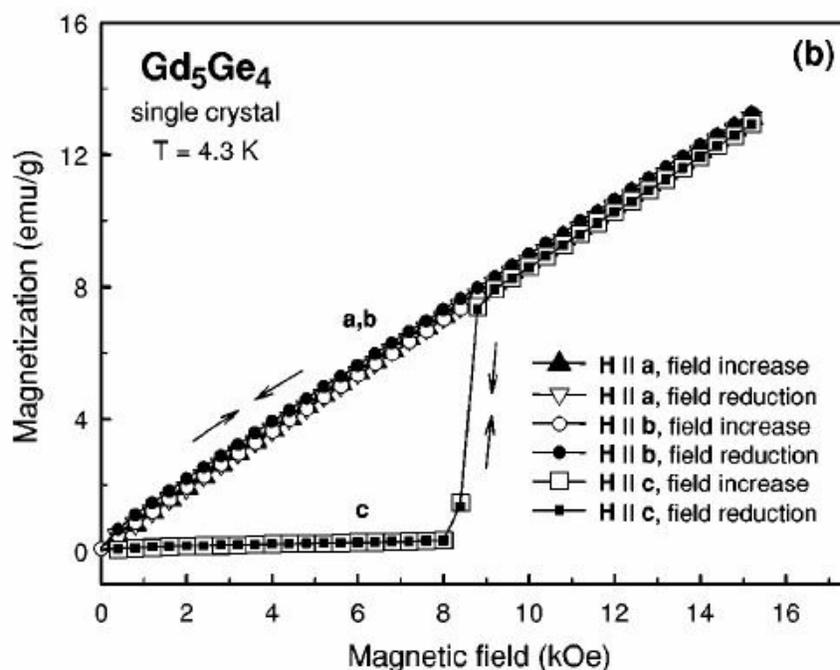


Figura 1-15: Ampliação da Figura 1-14 na região de campo magnético entre 0 e 1,52 T [126].

Na Figura 1-16, é mostrado o comportamento da magnetização em função da temperatura para diversos campos magnéticos aplicados na direção c do monocristal de Gd_5Ge_4 . Nota-se que, entre os campos de 1,6 T e 2,0 T, o material apresenta máximos proeminentes, com um pequeno patamar, na magnetização em baixa temperatura. Isso foi interpretado por alguns como sendo um indício de que esse composto passaria de uma fase AFM em baixa temperatura para uma fase FM (região do patamar) e, em seguida, para uma fase AFM, possivelmente, diferente da primeira [117,126,124]. Em 2005, Ya. Mudryk e colaboradores [125] mostraram, com o auxílio de difração de raios-X a campo magnético e temperatura variáveis, que as fases AFM são uma só e os máximos e patamares observados são devidos às variações das concentrações das fases FM e AFM em função da temperatura. Nesse caso, a fase FM é caracterizada por uma estrutura denominada HF- Gd_5Ge_4 , que possui estrutura do tipo $O(I)$, e a fase AFM possui uma estrutura denominada LF- Gd_5Ge_4 , que é do tipo $O(II)$, consistente com o que foi discutido no início deste sub-capítulo.

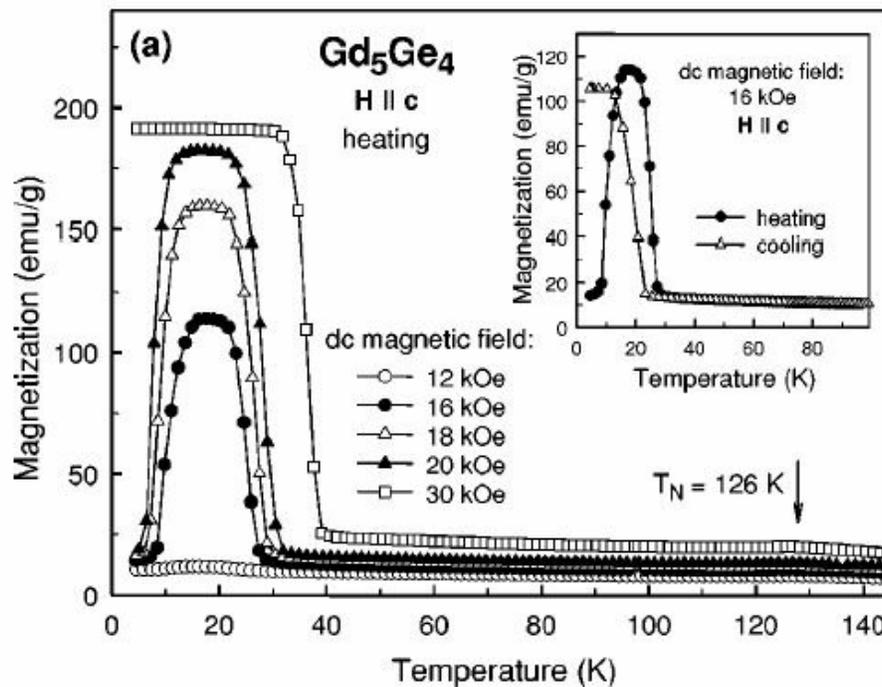


Figura 1-16: Dependência da magnetização com a temperatura, medida durante o aquecimento, em diferentes campos magnéticos na direção do eixo c . O pequeno gráfico inserido mostra $M \times T$, aquecendo e resfriando, para o campo magnético de 1,6 T [126].

No pequeno gráfico inserido na Figura 1-16, vemos que o composto Gd_5Ge_4 apresenta irreversibilidade na magnetização também em função da temperatura. Aumentando a temperatura, o material tem sua concentração da fase FM aumentada (até o patamar) e, em seguida, reduzida. Abaixando a temperatura, a concentração da fase FM é aumentada até um certo valor e não diminui com a subsequente redução de temperatura.

1.4.3 O composto $Gd_5Ge_2Si_2$

O composto ternário $Gd_5Ge_2Si_2$ foi primeiramente reportado por F. Holtzberg e colaboradores [95] em 1967. Porém, foi somente a partir de 1997 que esse composto passou a ser largamente estudado, devido ao seu grande potencial magnetocalórico [1]. Assim como o

composto binário Gd_5Ge_4 , o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ não é formado de modo congruente a partir do líquido. Isso significa que a liga de estequiometria 5:2:2 solidifica formando duas fases, uma delas a desejada. Uma medida de susceptibilidade ac em função da temperatura [94], mostrada na Figura 1-17a, revelou duas transições magnéticas ao redor da temperatura ambiente devidas às duas fases presentes no composto $Gd_5Ge_2Si_2$ como fundido. A transição de mais baixa temperatura é magnética e estrutural de 1ª ordem, com uma das fases sólidas do composto passando de monoclínica-paramagnética para uma fase ortorrômbia-ferromagnética em torno de 275 K. A outra fase, responsável pela transição magnética ao redor de 300 K, é ortorrômbica e assim permanece, mesmo ao passar por sua transição magnética, que é de 2ª ordem.

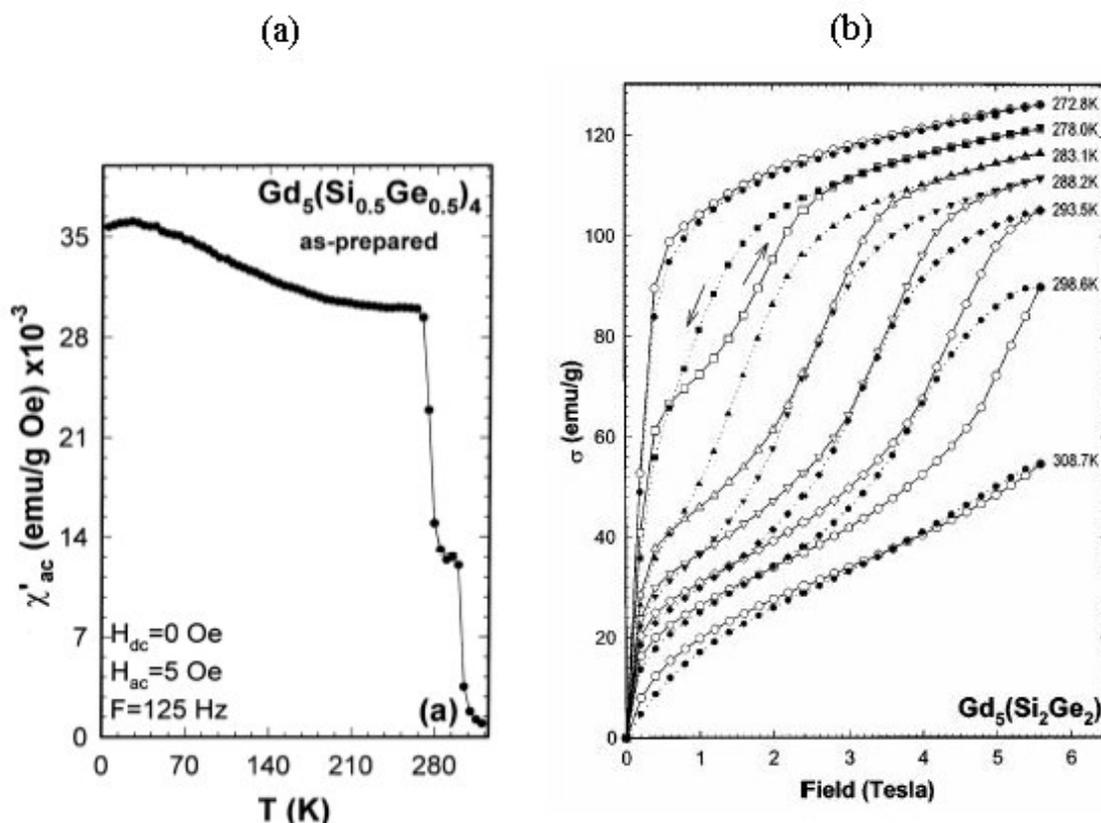


Figura 1-17: (a) Parte real da susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ como fundido [94]. (b) Isotermas de magnetização em função do campo magnético para o mesmo composto [1].

Para se estabilizar a fase de interesse, ou seja, a fase 5:2:2, que é monoclinica e metaestável à temperatura ambiente [94,106], é necessário realizar algum tratamento térmico e subsequente resfriamento rápido. Isso será discutido mais adiante no próximo sub-capítulo.

Na Figura 1-17b, são mostradas isotermas da magnetização em função do campo magnético crescente e decrescente. Pode-se notar as transições induzidas pelo campo magnético aplicado, da fase paramagnética para a fase ferromagnética. Além disso, há histereses magnéticas para as várias isotermas, típicas de transições de fase de 1ª ordem. As histereses são circunscritas a campos diferentes de zero, e o material retorna à condição inicial quando o campo é anulado, sendo o processo reversível nesse sentido.

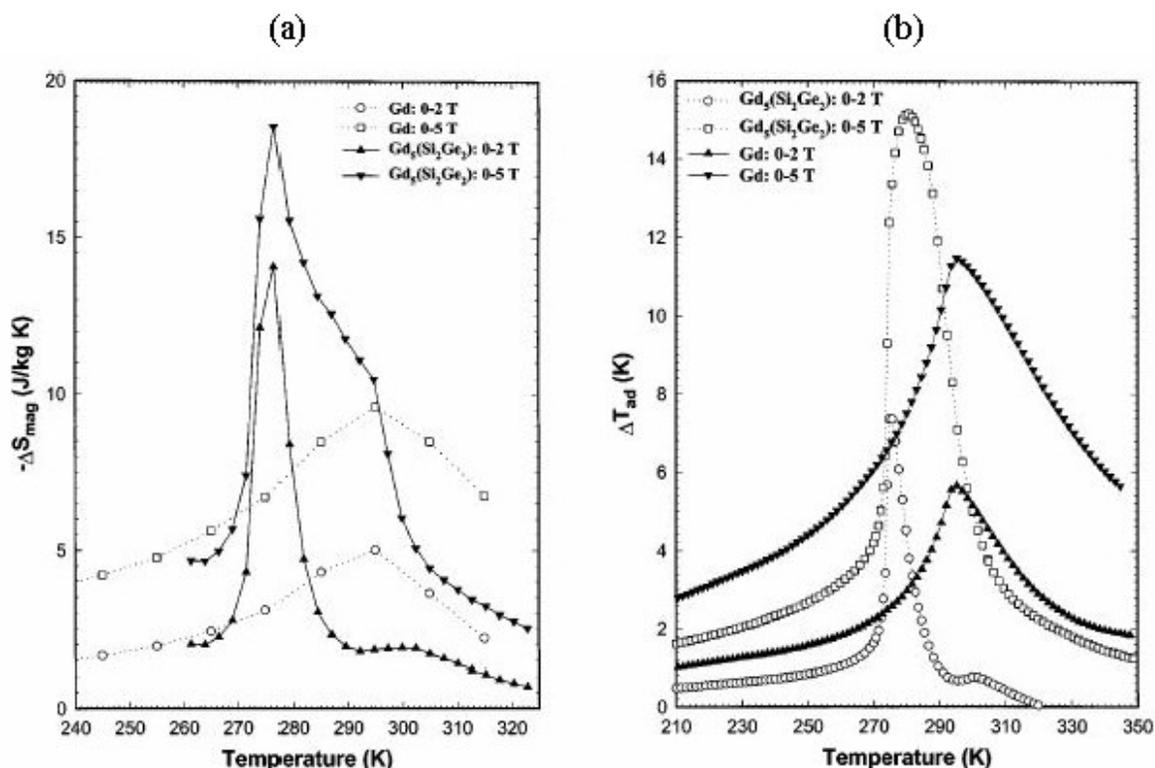


Figura 1-18: (a) Variação isotérmica da entropia ΔS_T para o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ como fundido comparada com os resultados para o Gd metálico. (b) Variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} para os dois materiais [1].

A partir dessas isotermas, V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. calcularam a variação isotérmica da entropia em função da temperatura, apresentada na Figura 1-18a. Percebe-se a

grande diferença no valor do pico do ΔS_T quando comparado com o gadolínio metálico, que é um material com transição de fase magnética de 2ª ordem. A variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) apresentada na Figura 1-18b foi calculada a partir da curva de calor específico em função da temperatura, a campo magnético nulo, e com o auxílio das curvas de $\Delta S_T \times T$ da Figura 1-18a [1]. Vemos claramente que o ΔT_{ad} é maior no $Gd_5Ge_2Si_2$, quando comparado com o Gd metálico.

Em 2003, A. O. Pecharsky e colaboradores [103] publicaram o efeito magnetocalórico (EMC) para outra amostra de $Gd_5Ge_2Si_2$ como fundida (Figura 1-19 e Figura 1-20). Na Figura 1-19, há uma seta que indica a presença da segunda fase ortorrômbica e seu efeito sutil no comportamento do ΔS_T . Isso está ressaltado na Figura 1-18a, onde pode-se ver um máximo ao redor de 300 K na curva de $\Delta S_T \times T$, para um intervalo de campo magnético de 0 a 2 T. Na Figura 1-20, é mostrada a variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} para três diferentes intervalos de campo magnético. Na curva de 0 a 2 T, é indicado pela seta um máximo que seria devido à segunda fase ortorrômbica. Esse máximo existe também na Figura 1-18b, para o mesmo intervalo de campo.

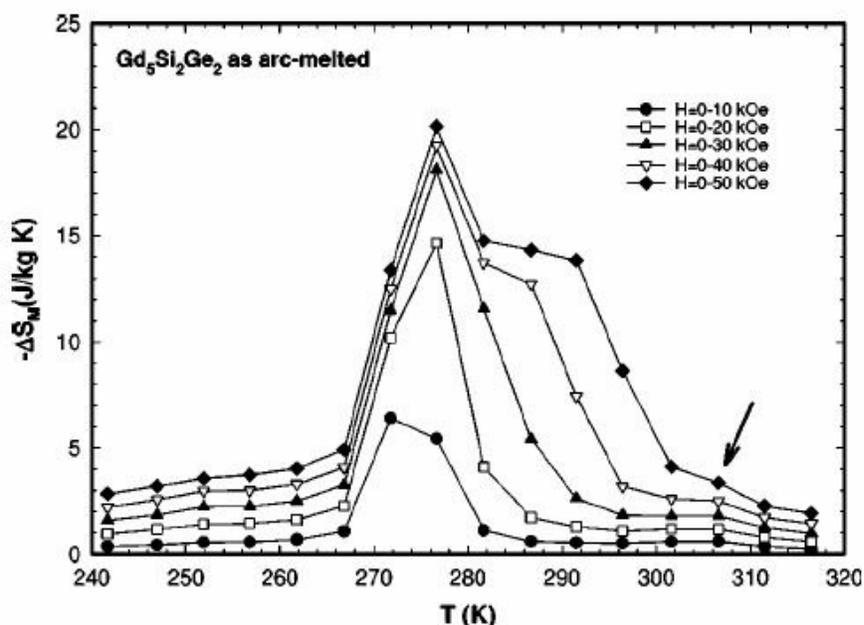


Figura 1-19: Dependência com a temperatura da variação isotérmica da entropia ΔS_T para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ como fundido calculada para cinco diferentes intervalos de campo magnético ΔH . A seta indica uma possível contribuição da segunda fase cristalográfica da amostra [103].

É interessante ressaltar a diferença entre os perfis do EMC (ΔS_T e ΔT_{ad}), de 0 a 5 T, por exemplo, para as amostras como fundidas reportadas em 1997 (Figura 1-18) e 2003 (Figura 1-19 e Figura 1-20). Como os próprios pesquisadores afirmaram em seu trabalho de 2003 [103], a técnica e a qualidade dos materiais de partida foram as mesmas empregadas no trabalho de 1997. Isso mostra a dificuldade de se reproduzir esse composto como fundido.

As medidas acima mencionadas foram realizadas em policristais de $Gd_5Ge_2Si_2$. Foram reportadas também por C. Magen e colaboradores [127] medidas magnéticas em monocristais desse mesmo composto ternário. Na Figura 1-21, são mostradas curvas de magnetização em função da temperatura para os casos em que o campo magnético externo é aplicado paralelamente aos eixos cristalográficos a , b e c . Os comportamentos distintos da magnetização em temperaturas menores que a da transição magneto-estrutural revelaram uma significativa anisotropia nesse material.

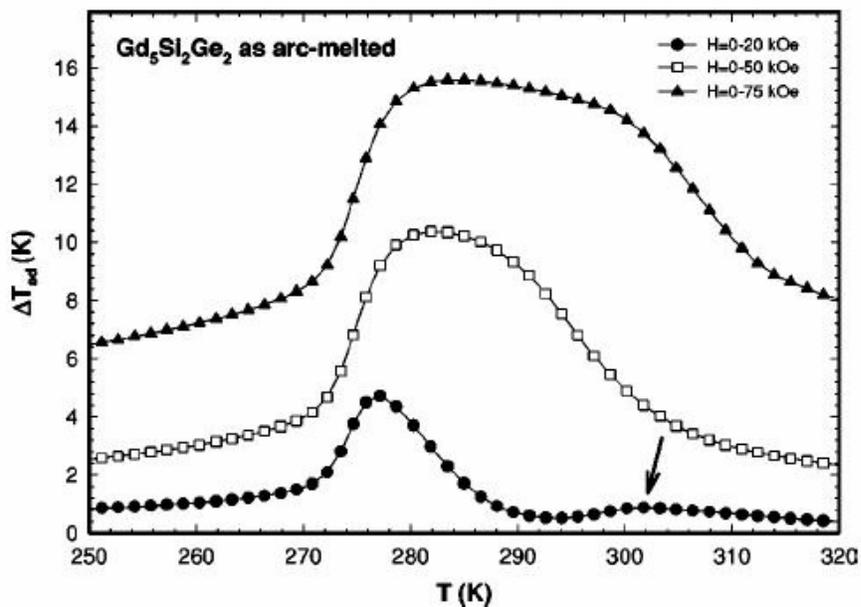


Figura 1-20: Dependência com a temperatura da variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ como fundido calculada para três diferentes intervalos de campo magnético aplicado ΔH . A seta indica uma possível contribuição da segunda fase cristalográfica da amostra [103].

Medidas de magnetização em função do campo externo aplicado corroboraram a anisotropia desse material e mostraram que a direção do eixo a é de mais fácil magnetização que a do eixo b , que por sua vez é de mais fácil magnetização que a direção do eixo c (Figura 1-22). Esse resultado é diferente do obtido para o Gd_5Ge_4 [126]. Como mostrado na Figura 1-14, nesse composto binário, a direção do eixo b é de mais fácil magnetização que a do eixo a , que por sua vez é de mais fácil magnetização que a do eixo c .

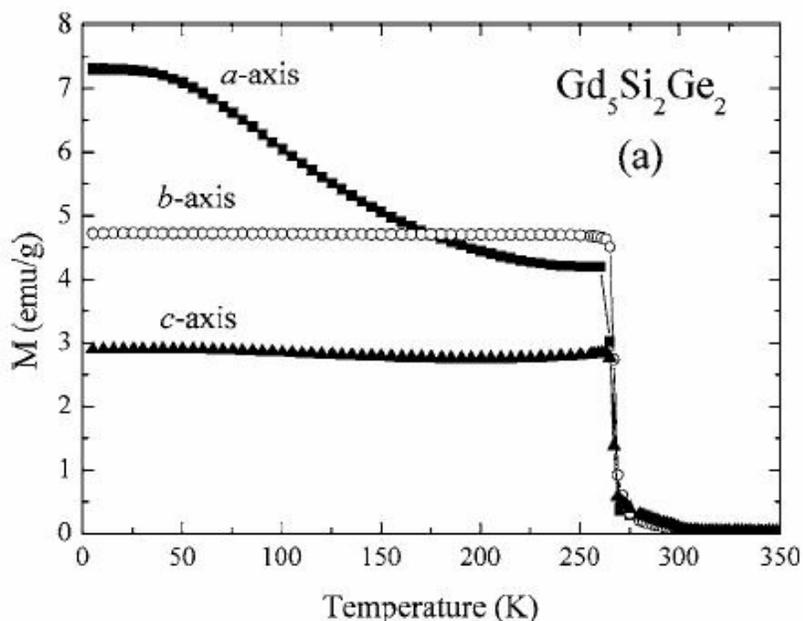


Figura 1-21: Medidas de magnetização em função da temperatura, em um campo magnético de 100 Oe (0,01 T), ao longo da direção dos três eixos cristalográficos do monocristal de $Gd_5Ge_2Si_2$ [127].

Outro estudo interessante com monocristal de $Gd_5Ge_2Si_2$ foi realizado por M. Han e colaboradores [104]. Eles analisaram a dependência da temperatura da transição magnética, durante o resfriamento do material, com o ângulo entre o campo magnético aplicado de 1 T e a direção do eixo b , no plano $a-b$. Na Tabela 1-2, a segunda coluna mostra valores de temperatura de Curie (T_C) obtidos de medidas de expansão térmica a campo nulo, entretanto os valores obtidos para cada ângulo são diferentes quando deveriam ser iguais. Com isso, os pesquisadores afirmaram que o erro esperado na T_C é de $\pm 0,4$ K. Na terceira coluna dessa tabela, estão os dados para campo magnético aplicado de 1 T para diferentes ângulos. A variação na T_C chega a 6,5 K

para o ângulo de 120° entre o campo aplicado e o eixo *b*, no plano *a-b*, bem acima do erro estimado.

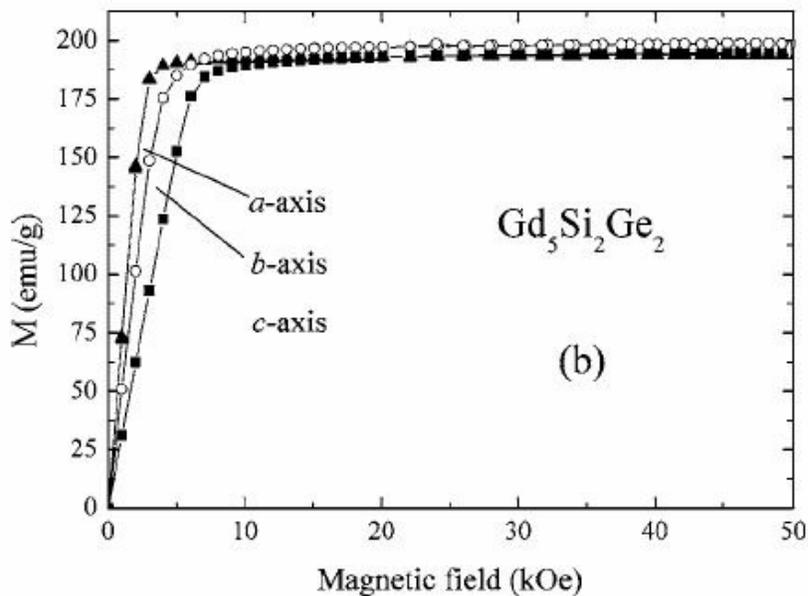


Figura 1-22: Medidas de magnetização em função da campo magnético, na temperatura de 5 K, ao longo da direção dos três eixos cristalográficos do monocristal de $Gd_5Ge_2Si_2$ [127].

Tabela 1-1: Temperaturas de transição para os campos magnéticos de 0 e 1 T para diferentes ângulos entre o eixo *b* e o campo aplicado no plano *a-b* [104].

Angle	T_c (K) under 0 Tesla	T_c (K) under 1 Tesla
0°	254.5	260.4
45°	255.2	265.9
90°	254.4	257.9
120°	254.9	266.5
165°	255.2	262.5
180°	254.5	260.4

Há, porém, uma discordância na literatura com relação ao eixo de mais fácil magnetização. Enquanto M. Han e colaboradores deixam claro que o eixo b é mais facilmente magnetizado, C. Magen e colaboradores [127] afirmaram que se trata do eixo a .

1.5 Efeitos de diferentes parâmetros de processamento nas ligas de Gd-Ge-Si

Algumas questões relacionadas à preparação e caracterização dos compostos da família $Gd_5(Ge_xSi_{1-x})_4$ reportadas na literatura são controversas. Uma das questões é a afirmação de que o uso de gadolínio (Gd) de baixa pureza (pureza comercial) para a fundição desses compostos compromete terrivelmente suas propriedades magnetocalóricas [103,128]. Será mostrado mais adiante nesta tese que se pode obter resultados equivalentes ou até melhores sem o uso de Gd ultrapuro.

Outro tópico interessante é a divergência entre resultados de caracterizações de compostos com mesma estequiometria preparados do mesmo modo por diferentes pesquisadores. Isso pode indicar um baixo grau de reprodutibilidade dos materiais. Alguns pesquisadores que, por exemplo, prepararam e estudaram o composto Gd_5Ge_4 , afirmaram que não conseguiram obter uma amostra monofásica a partir da fusão [86]. Outros, porém, utilizando as mesmas técnicas e metodologia, afirmaram que obtiveram esse composto com uma única fase, isto é a fase 5:4, confirmando-a por difração de raios-X e metalografia [96]. O diagrama de fases da Figura 1-12 mostra que pelo menos um pouco de uma outra fase sólida, no caso a fase Gd_5Ge_3 , deve aparecer durante o resfriamento do líquido da estequiometria 5:4.

Nas próximas seções, serão mostrados alguns resultados apresentados na literatura para amostras preparadas com gadolínio de diferentes purezas e os efeitos de alguns tratamentos térmicos e das subseqüentes taxas de resfriamento.

1.5.1 Pureza do gadolínio

Em 2005, H. Fu e colaboradores [107] reportaram os difratogramas de raios-X para os compostos $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,1}\text{Si}_{1,9}$ e $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,28}\text{Si}_{1,72}$ preparados com gadolínio de alta (99,94 wt%)¹⁴ e baixa (99,2 wt%) purezas. Em ambos os casos, as amostras foram analisadas como fundidas.

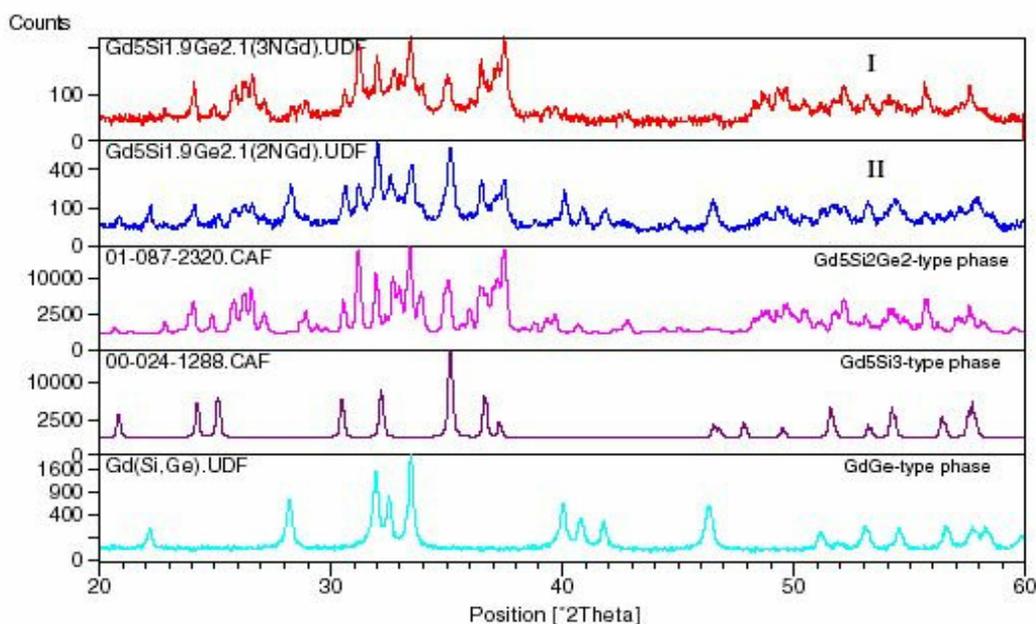


Figura 1-23: Difratogramas de raios-X para duas amostras como fundidas do composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,1}\text{Si}_{1,9}$ preparadas com Gd de alta pureza (difratograma I) e com Gd de baixa pureza (difratograma II); os outros difratogramas são das fases encontradas nessas amostras [107].

O primeiro e o segundo difratogramas da Figura 1-23 são relativos às amostras de $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,1}\text{Si}_{1,9}$ preparadas com gadolínio de alta e baixa purezas respectivamente. Apesar da má qualidade dos difratogramas, sobretudo do primeiro, os autores das medidas afirmam que a amostra preparada com Gd de alta pureza é monofásica, apresentando a estrutura monoclinica do tipo $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ (terceiro difratograma). Já a amostra preparada com o Gd de baixa pureza, além de apresentar uma fase sólida com essa estrutura, também possui fases do tipo Gd_5Si_3 , hexagonal (grupo espacial $P6_3/mcm$), e GdGe , ortorrômbico (grupo espacial $Cmcm$).

¹⁴ wt% significa percentagem em massa.

Na Figura 1-24, estão representados os resultados para o composto $Gd_5Ge_{2.28}Si_{1.72}$. Deles, H. Fu e colaboradores [107] concluíram que tanto a amostra preparada com Gd de alta pureza quanto a preparada a partir de Gd de baixa pureza são polifásicas. No primeiro caso, a amostra apresenta uma fase majoritária monoclínica do tipo $Gd_5Ge_2Si_2$ e outra ortorrômbica do tipo GdGe. No segundo, além dessas duas fases, a amostra possui uma fase hexagonal do tipo Gd_5Si_3 .

É interessante mencionar que, apesar de haver sido reportado anteriormente que o composto $Gd_5Ge_{2.2}Si_{1.8}$, de estequiometria intermediária às duas estudadas por H. Fu e colaboradores, apresenta uma fase minoritária ortorrômbica Pnma do tipo Gd_5Si_4 [129], esses pesquisadores não a observaram em seus dois compostos. A qualidade dos difratogramas nas quatro amostras estudadas pode ter prejudicado suas análises.

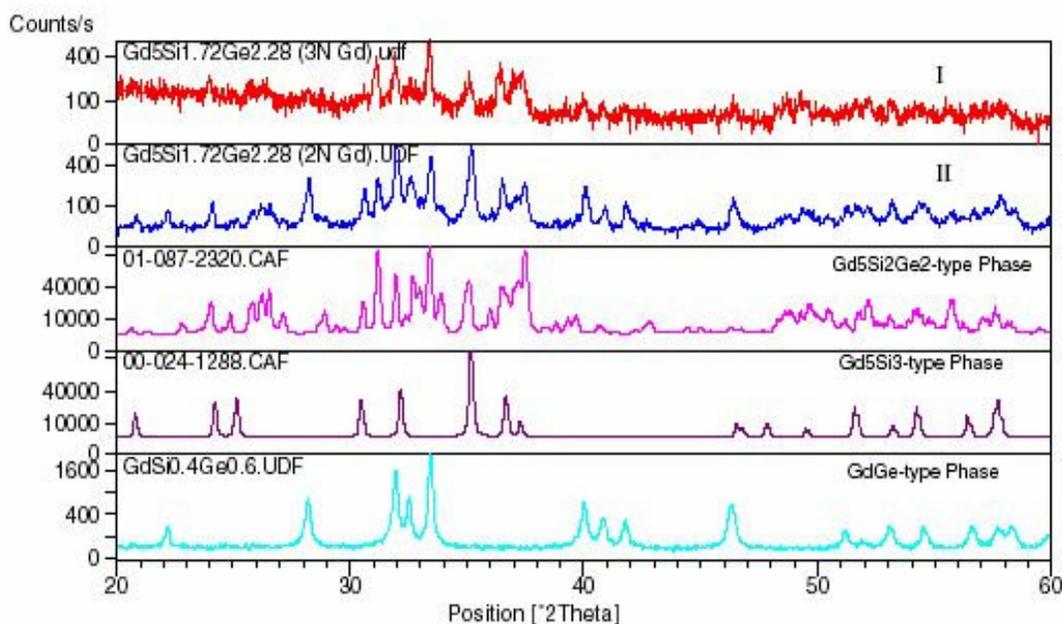


Figura 1-24: Difratoformas de raios-X para duas amostras como fundidas do composto $Gd_5Ge_{2.28}Si_{1.72}$ preparadas com Gd de alta pureza (difratograma I) e com Gd de baixa pureza (difratograma II); os outros difratogramas são das fases encontradas nessas amostras [107].

1.5.2 Tratamentos térmicos

Com o objetivo de eliminar fases sólidas diferentes da fase estequiométrica, isto é, a fase pretendida na fusão dos compostos, executam-se tratamentos térmicos em temperaturas e intervalos de tempo suficientes para promover a difusão atômica e homogeneizar os materiais. A princípio, quanto maior o tempo de tratamento, melhores serão os resultados, entretanto a temperatura de tratamento dependerá do diagrama de fases do material.

Tabela 1-2: Temperaturas de transição magnética e máximos da variação isotérmica da entropia ΔS_M (ΔS_T) para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ tratado termicamente em diversas condições [103].

Temperature/Time	T_{TR} (K)	Maximum $-\Delta S_M$ (J/kg K)
As-cast	277	22.5
670 K/340 h	~300	4.2
870 K/170 h	~300	7.5
970 K/170 h	277	20.0
1070 K/72 h	277	24.9
1170 K/72 h	277	25.5
1270 K/24 h	272	30.2
1370 K/1 h	272	31.0
1570 K/1 h	272	36.4
1570 K/2 h	272	32.2
1670 K/2 h	272	29.3
1770 K/1 h	267	25.0
670 K/340 h, then 1070 K/24 h	277	29.6

No caso dos compostos da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ no intervalo de $\sim 0,3 \leq x \leq 0,7$, os quais devem ser formados através de uma transformação peritética [94], devemos tratá-los termicamente um pouco abaixo da temperatura peritética. Segundo A. O. Pecharsky e colaboradores [94], o tratamento a 1570K ($\sim 1300^\circ\text{C}$) por 1 hora para compostos com $0,43 \leq x \leq 0,503$ é suficiente para homogeneizá-los e torná-los monofásicos. Um estudo sistemático no composto $Gd_5Ge_2Si_2$ para diferentes condições de tratamentos mostrou que, visando uma otimização do EMC, a melhor condição é em 1570 K durante 1 hora [103]. A variação isotérmica da entropia para o $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a esse tratamento térmico chega a um máximo de

$36,4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ao redor de 272 K (Tabela 1-2). Esse estudo revelou também que em temperaturas mais baixas, como 670 e 870 K, o tratamento térmico favorece a fase ortorrômbica do tipo Gd_5Si_4 , cujo EMC é muito reduzido. A existência desse intervalo de temperaturas onde a fase ortorrômbica é estabilizada justifica o resfriamento rápido após o tratamento em mais altas temperaturas, o qual objetiva formar a fase monoclinica.

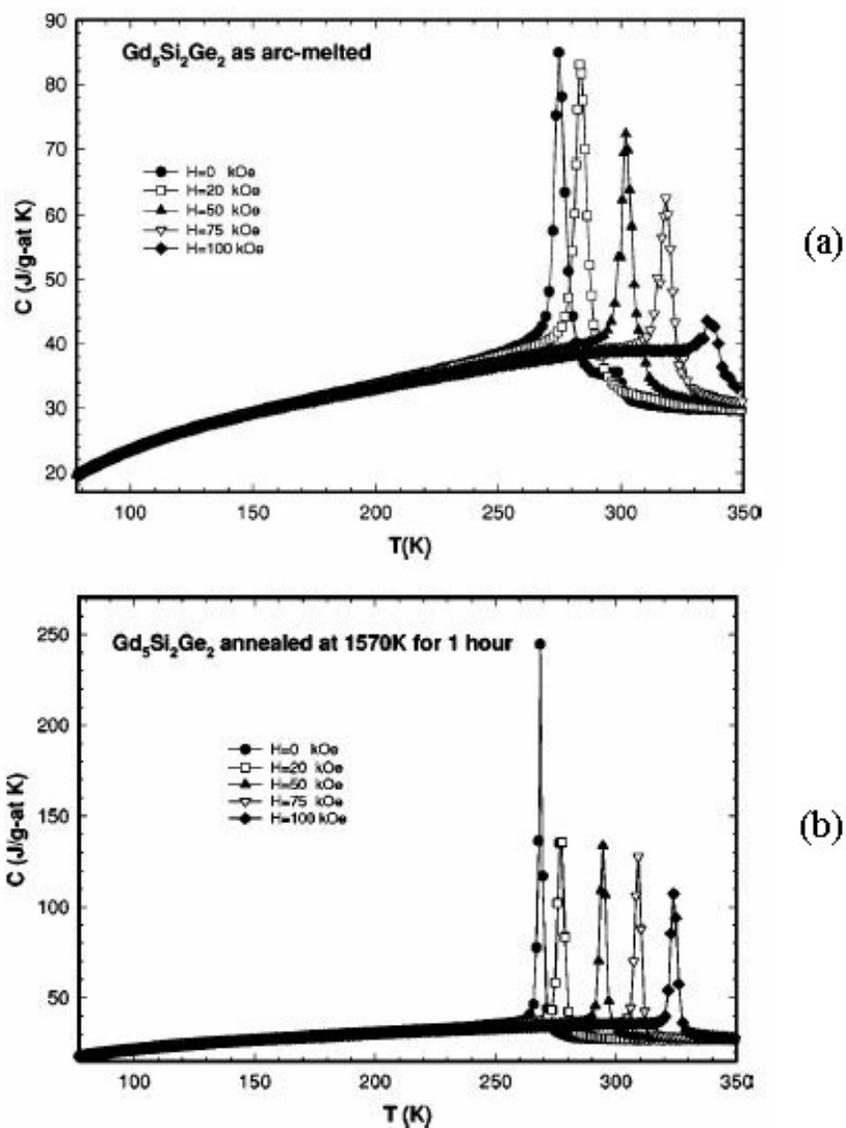


Figura 1-25: Medidas de calor específico em função da temperatura, em diferentes campos magnéticos aplicados, para o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{S}_2$ (a) como fundido e (b) tratado a 1570 K ($\sim 1300^\circ\text{C}$) por 1 hora. Gráficos retirados da referência [103].

Curvas de calor específico em função da temperatura, em diferentes campos magnéticos, para o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ como fundido e como tratado (1570 K por 1 hora) são mostradas na Figura 1-25. A campo magnético nulo, o composto como fundido apresenta uma pequena anomalia do tipo λ ao redor de 300 K devido à pequena quantidade da fase do tipo Gd_5Si_4 ortorrômbica, além do enorme pico ao redor de 275 K devido à transição magneto-estrutural da fase majoritária (Figura 1-25a). Para campos iguais ou superiores a 2 T, essa anomalia ao redor de 300 K não é mais observada. Após o tratamento térmico, essa anomalia não existe mais, mesmo a campo nulo, indicando que a fase ortorrômbica se transformou completamente em monoclinica (Figura 1-25b). É interessante notar a grande diferença entre os valores dos máximos do calor específico nos dois casos. Para todos os valores de campo magnético empregados no estudo de A. O. Pecharsky e colaboradores [103], os maiores valores máximos dos calores específicos são do material como tratado.

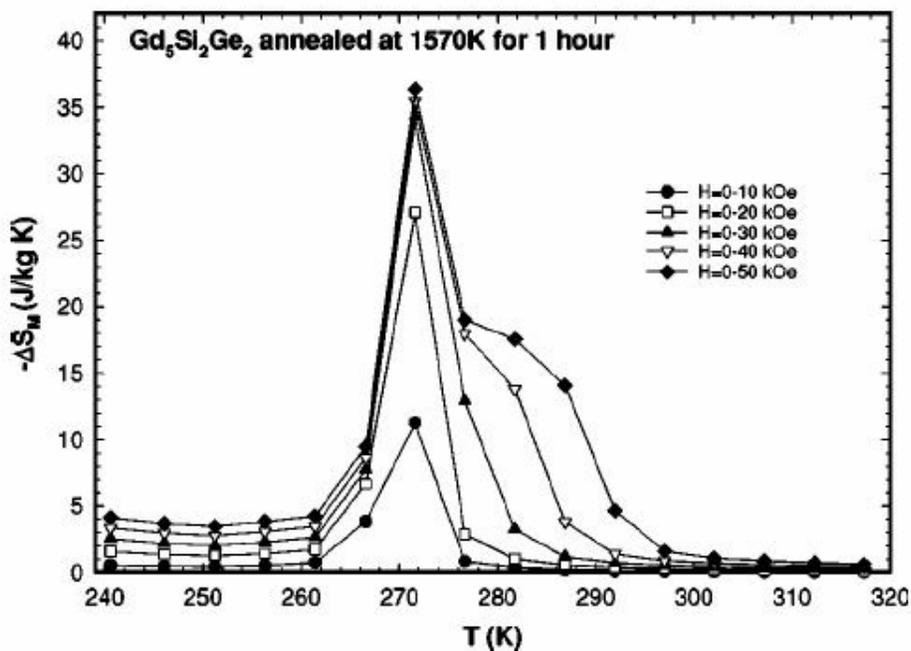


Figura 1-26: Variação isotérmica da entropia ΔS_M (ΔS_T) em função da temperatura para o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ tratado a 1570 K ($\sim 1300^\circ\text{C}$) por 1 hora calculada para cinco diferentes intervalos de campo magnético ΔH [103].

A princípio, esses valores maiores de pico sugerem que o tratamento térmico, ao homogeneizar a fase, estreita a transição, e isso provoca o aumento de ΔS_T para o material como tratado, os quais foram calculados a partir de curvas de magnetização em função da temperatura [103] e estão representados na Figura 1-26. De fato, os picos de ΔS_T são significativamente maiores do que os observados para o composto como fundido (Figura 1-19).

A partir das curvas de calor específico (Figura 1-25b), A. O. Pecharsky e colaboradores calcularam também a variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} em função da temperatura (Figura 1-27). Para um intervalo de campo magnético de 0 a 5 T, o ΔT_{ad} pode chegar a quase 17 K em torno de 275 K. Para os três intervalos de campo reportados, os valores máximos de ΔT_{ad} do material como tratado são maiores que os correspondentes máximos para o material como fundido, mostrado na Figura 1-20.

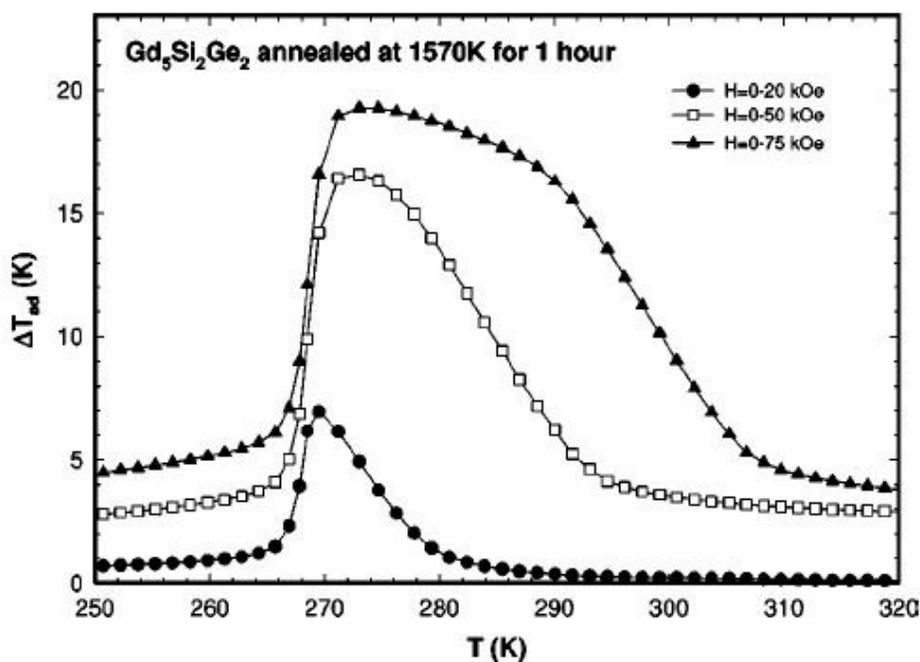


Figura 1-27: Dependência com a temperatura da variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ tratado a 1570 K ($\sim 1300^\circ\text{C}$) calculada para três diferentes intervalos de campo magnético aplicado ΔH [103].

1.5.3 Diferentes taxas de resfriamento

Uma das condições importantes para a preparação das ligas de Gd-Ge-Si é a taxa de resfriamento, tanto após a fusão quanto depois de algum tratamento térmico. Em um de seus trabalhos, A. O. Pecharsky e colaboradores [94] relataram que, ao fundirem pela última vez algum desses materiais, desligam a corrente imediatamente a fim de maximizar a taxa de resfriamento. Segundo esses autores, esse procedimento reduz a formação de fases indesejadas, pois, em geral, a estabilização da fase de interesse se processa de modo peritético, como foi mencionado anteriormente. Isso não impede, no entanto, a heterogeneidade das amostras obtidas, visto que o resfriamento não é homogêneo [30]: a base da amostra, que está em contato com o cadinho, resfria bem mais rápido do que o meio ou o topo.

A taxa de resfriamento pode ser um fator crítico após um tratamento térmico. Isso foi analisado por A. Yan e colaboradores [106] para os compostos $Gd_5Ge_{2,3}Si_{1,7}$ (Figura 1-28a) e $Gd_5Ge_2Si_2$ (Figura 1-28b). Na Figura 1-28, são mostradas curvas isotermas de magnetização em função do campo magnético externo para três amostras dos dois compostos preparadas em três condições diferentes: como fundida; como tratada e resfriada rapidamente; como tratada e resfriada lentamente (1 K por minuto).

Comparando as amostras resfriadas rapidamente após o tratamento com as respectivas amostras como fundidas, percebemos que as transições induzidas pelo campo magnético praticamente não mudam em ambos os compostos estudados $Gd_5Ge_{2,3}Si_{1,7}$ (Figura 1-28a) e $Gd_5Ge_2Si_2$ (Figura 1-28b). Porém, o tratamento e subsequente resfriamento rápido faz aumentar a histerese magnética do primeiro composto e faz diminuir a do segundo. Analisando as amostras tratadas e resfriadas lentamente, vemos que, no caso do composto $Gd_5Ge_{2,3}Si_{1,7}$, as transições induzidas pelo campo, assim como as histereses magnéticas, desaparecem. No caso do composto $Gd_5Ge_2Si_2$, as transições induzidas pelo campo e as histereses magnéticas diminuem na amostra tratada e rapidamente resfriada quando comparada com a amostra como fundida.

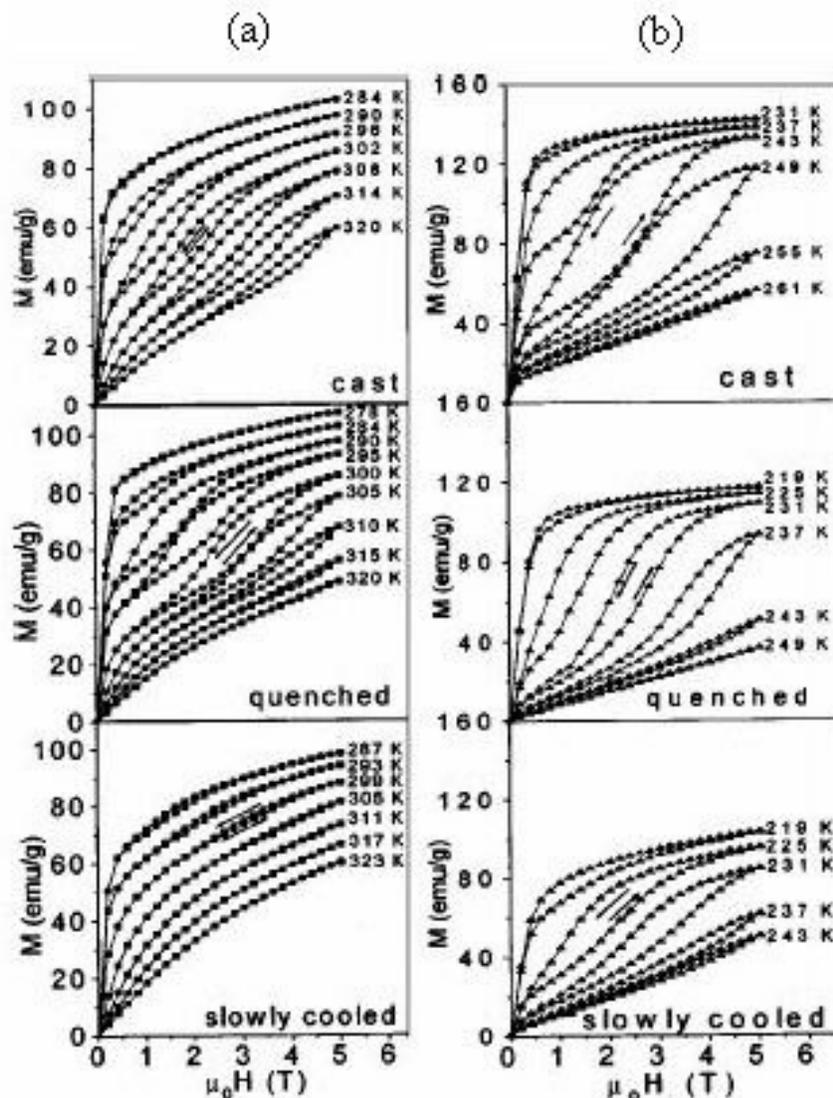


Figura 1-28: Isotermas de magnetização em função do campo magnético para as amostras de (a) $Gd_5Ge_2Si_2$ e (b) $Gd_5Ge_{2.3}Si_{1.7}$ como fundidas (“cast”); tratadas a 1273 K por 3 dias e resfriadas rapidamente (“quenched”); tratadas nas mesmas condições e resfriadas a 1 K por minuto (“slowly cooled”) [106].

Yan e colaboradores [106] também calcularam a variação isotérmica da entropia a partir das isotermas de magnetização em função do campo magnético externo. No caso do composto $Gd_5Ge_2Si_2$, os comportamentos do ΔS_T em função da temperatura para a amostra como fundida e a amostra tratada e resfriada rapidamente são bem parecidos, mas diferem significativamente da

amostra tratada e resfriada lentamente. Nessa última, $\Delta S_T \times T$ exibe dois picos, os quais esses pesquisadores atribuem às fases monoclinica (mais baixa temperatura) e ortorrômbica. Já para o composto $Gd_5Ge_{2,3}Si_{1,7}$, o resfriamento lento após o tratamento térmico, aparentemente, não induziu a formação da fase ortorrômbica, segundo os autores do trabalho. Porém, o EMC reduziu e seu pico se deslocou para temperatura mais baixa. Para a amostra tratada e resfriada rapidamente aconteceu o mesmo comportamento, mas em escala menor. Os pesquisadores especularam que isso é devido a uma redistribuição dos átomos de Ge e Si dentro do material e essa redistribuição seria diretamente afetada pela velocidade de resfriamento após o tratamento térmico.

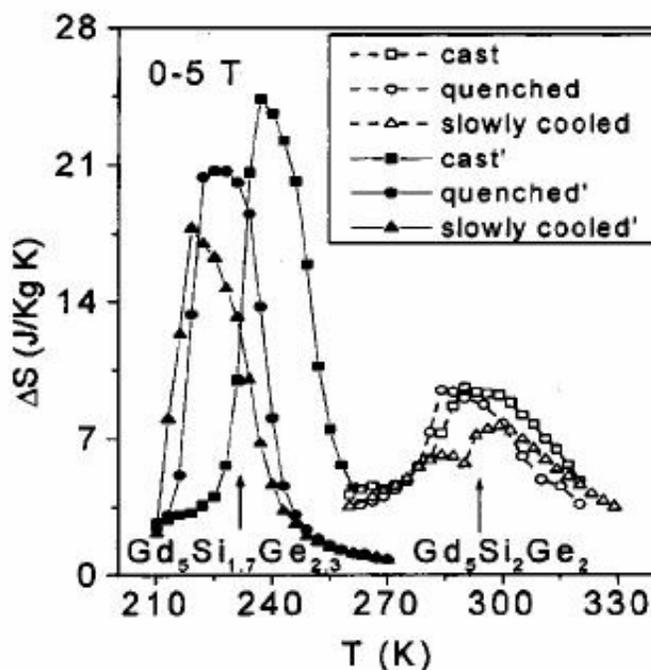


Figura 1-29: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para as amostras de (a) $Gd_5Ge_2Si_2$ e (b) $Gd_5Ge_{2,3}Si_{1,7}$ como fundidas (“cast”); tratadas a 1273 K por 3 dias e resfriadas rapidamente (“quenched”); tratadas nas mesmas condições e resfriadas a 1 K por minuto (“slowly cooled”) [106].

1.6 Efeito da pressão hidrostática nas ligas de Gd-Ge-Si

O primeiro composto da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ a ser estudado sob diferentes pressões hidrostáticas foi o Gd_5Ge_4 , por C. Magen e colaboradores [130] em 2003. Além das medidas magnéticas, esses pesquisadores estudaram o comportamento da expansão térmica linear do composto Gd_5Ge_4 em função da temperatura e para diferentes pressões hidrostáticas. No ano seguinte, L. Morellon e colaboradores [129] reportaram seus estudos sobre os efeitos da pressão em três outros compostos da série: $Gd_5Ge_{3,6}Si_{0,4}$, $Gd_5Ge_{2,2}Si_{1,8}$ e $Gd_5Ge_{0,8}Si_{3,2}$. Até o ano de 2004 inclusive, não havia sido reportado na literatura nenhum trabalho sobre EMC para qualquer composto dessa família submetido a pressões hidrostáticas. Em 2005, C. Magen e colaboradores [127] publicaram os primeiros resultados de medidas magnéticas e de expansão térmica linear para um monocristal de $Gd_5Ge_2Si_2$, mas também não apresentaram nenhum resultado para o EMC.

Nas próximas seções, serão apresentados alguns resultados da literatura para os compostos Gd_5Ge_4 , $Gd_5Ge_{2,2}Si_{1,8}$ e $Gd_5Ge_2Si_2$ submetidos a diferentes pressões hidrostáticas.

1.6.1 Gd_5Ge_4

Foi relatado no Sub-capítulo 1.4 que o composto Gd_5Ge_4 é antiferromagnético em baixa temperatura e possui estrutura ortorrômbica do tipo II [$O(II)$] e, induzida pelo campo magnético, há uma transição magneto-estrutural para a fase ferromagnética e ortorrômbica do tipo I [$O(I)$]. Na fase $O(I)$, todas as camadas sub-nanométricas são interligadas por ligações covalentes entre os átomos de Ge e Si, enquanto que na fase $O(II)$, nenhuma das camadas é interligada. C. Magen e colaboradores [130] mostraram que o efeito da pressão hidrostática é parecido ao do campo magnético, isto é, a pressão também induz a transição da fase antiferromagnética $O(II)$ para a fase ferromagnética $O(I)$.

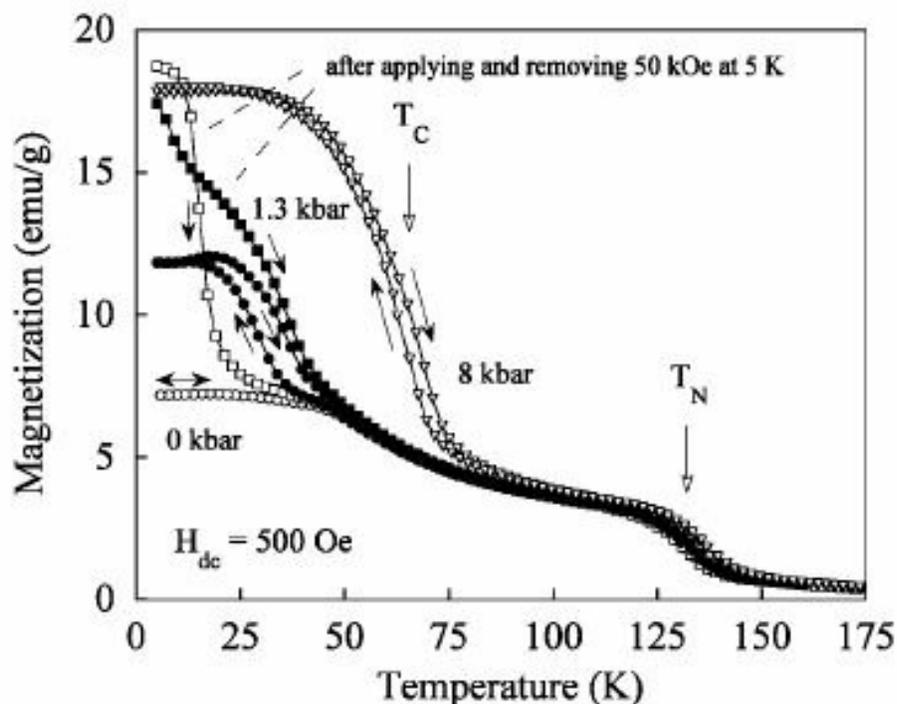


Figura 1-30: Medidas de magnetização em função da temperatura, em um campo magnético de 0,05 T, para certas pressões hidrostáticas aplicadas. As setas sólidas indicam o sentido da variação da temperatura [130].

Na Figura 1-30, são mostradas curvas de magnetização em função da temperatura para duas pressões hidrostáticas aplicadas, além da pressão nula [130]. A seta dupla na curva em pressão nula indica que a amostra foi medida aquecendo e resfriando e apresenta rigorosamente o mesmo comportamento. Em 5 K, a amostra foi magnetizada a um campo de 5 T. Nota-se, claramente, o aumento da magnetização, indicando a presença da fase ferromagnética. Aquecendo, há uma transição magneto-estrutural da fase ferromagnética $O(I)$ para a fase antiferromagnética $O(II)$, assim como ocorre com os compostos $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, com $0 < x \leq 0,3$. Aplicando 1,3 kbar de pressão, vemos que uma porção da amostra se transforma em ferromagnética. De acordo com estimativas feitas a partir da curva de magnetização em função do campo magnético para a mesma pressão aplicada mostrada na Figura 1-31, essa porção é de cerca de 30% [130]. Aplicando uma pressão de 8 kbar, a amostra se transforma quase inteiramente em ferromagnética (acima de 90%) e sua transição da fase ferromagnética para a

fase antiferromagnética ocorre em temperatura mais elevada. A temperatura de Néel não varia, significativamente, com a pressão aplicada.

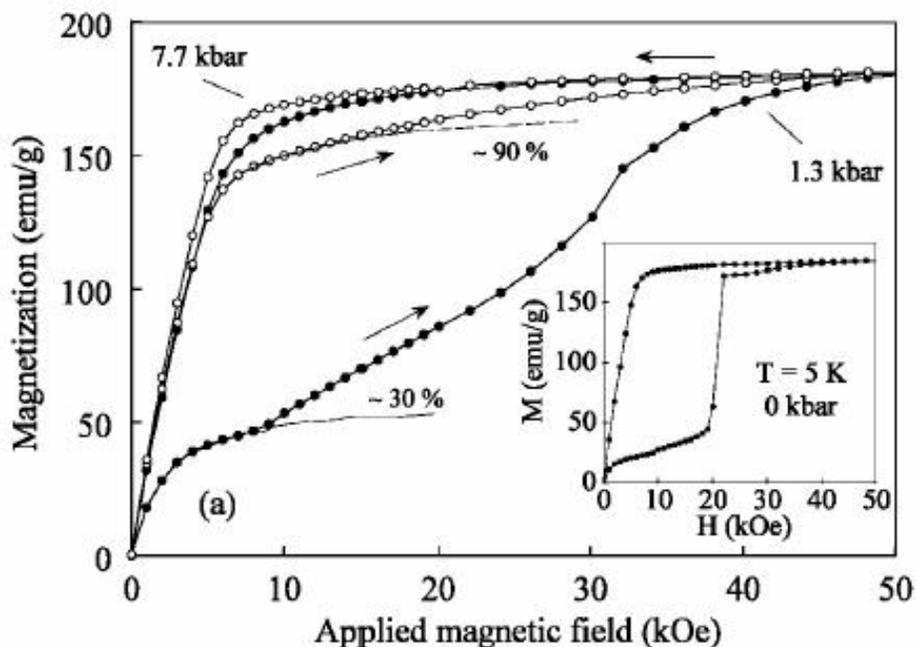


Figura 1-31: Isotermas a 5 K de magnetização em função do aumento e da redução do campo magnético para duas pressões hidrostáticas aplicadas ao composto Gd₅Ge₄. O pequeno gráfico inserido mostra a isoterma de magnetização para o material sem pressão aplicada [130].

1.6.2 Gd₅Ge_{2,2}Si_{1,8}

O composto Gd₅Ge_{2,2}Si_{1,8} como fundido apresenta duas transições magnéticas (Figura 1-32). A transição de mais baixa temperatura é magnética e estrutural de 1^a ordem, da fase ferromagnética-ortorrômbica, para a fase paramagnética-monoclínica; a de mais alta temperatura é puramente magnética e, segundo L. Morellon e colaboradores [129], ela é devida a uma fase sólida rica em Si.

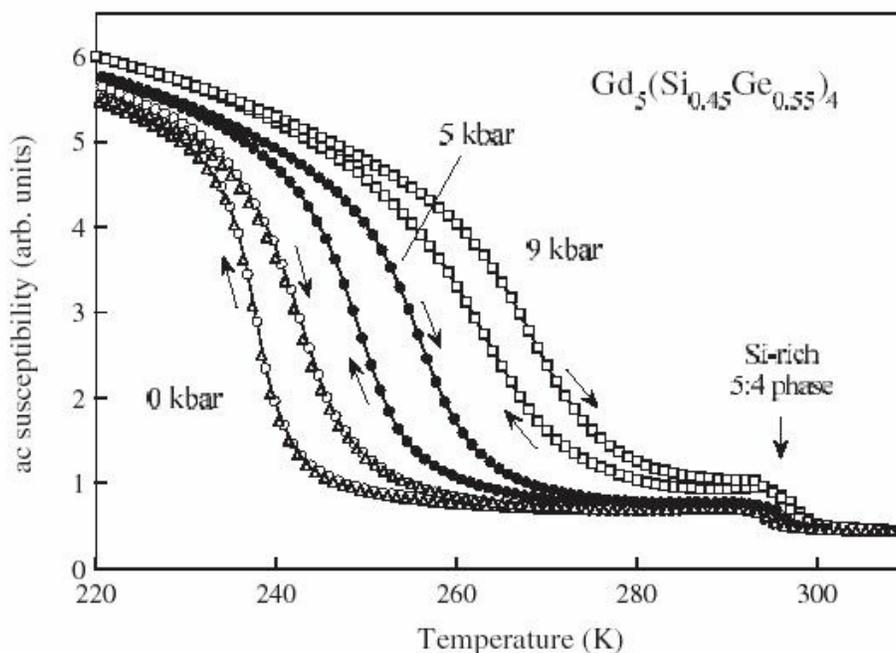


Figura 1-32: Medidas de susceptibilidade magnética *ac* em função da temperatura para o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2.2}\text{Si}_{1.8}$ em pressão ambiente e nas pressões hidrostáticas aplicadas de 5 e 9 kbar [129].

Aplicando diferentes pressões hidrostáticas, notamos que, assim como ocorre com o composto Gd_5Ge_4 , a transição magneto-estrutural desloca-se para temperaturas mais altas a uma taxa de 3,0 K/kbar. A transição de 2^a ordem sente pouco os efeitos das pressões aplicadas, deslocando-se a uma taxa de apenas 0,3 K/kbar (Figura 1-32 e Figura 1-33).

Na Figura 1-33, está representado um diagrama *T-P*, que mostra as temperaturas de transição em função das pressões hidrostáticas aplicadas. Vemos que a histerese térmica da transição magneto-estrutural permanece constante até a pressão de 10 kbar.

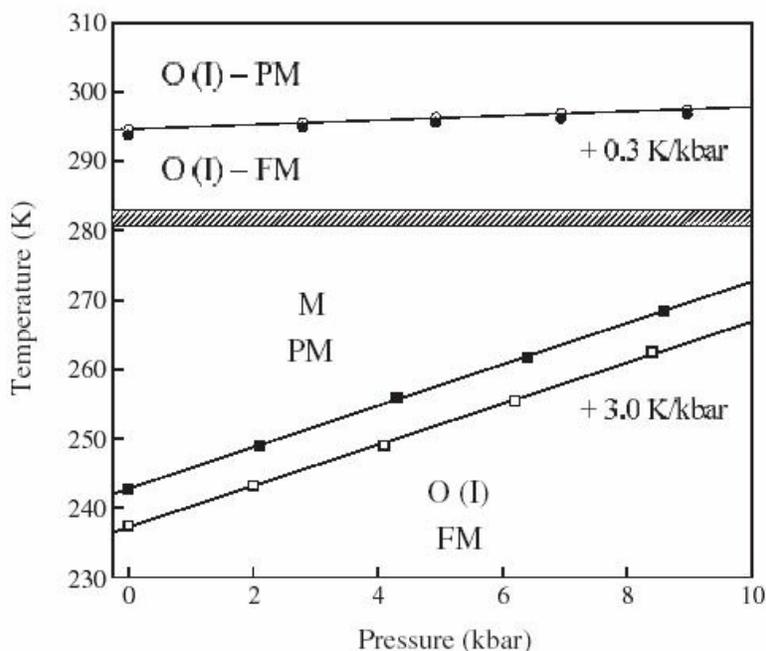


Figura 1-33: Diagrama temperatura-pressão (T - P) obtido a partir das medidas de susceptibilidade ac para o composto $Gd_5Ge_{2.2}Si_{1.8}$ em diferentes pressões aplicadas. O conjunto superior de pontos é devido à segunda fase presente no composto (Figura 1-32) e o conjunto inferior é devido à fase majoritária [129].

1.6.3 $Gd_5Ge_2Si_2$

Assim como o composto $Gd_5Ge_{2.2}Si_{1.8}$, o $Gd_5Ge_2Si_2$ apresenta uma transição magneto-estrutural de mesma natureza e pode ou não apresentar uma transição magnética de 2ª ordem em torno de 300 K, dependendo de seu modo de preparação. Poderia se esperar, portanto, que o comportamento magnético do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ sob pressão seja semelhante ao do primeiro composto.

Em 2005, C. Magen e colaboradores [127] reportaram seus estudos com um monocristal de $Gd_5Ge_2Si_2$ sob pressão hidrostática. Na Figura 1-34, são mostradas medidas de magnetização em função da temperatura para diferentes pressões hidrostáticas aplicadas. Tal como ocorre com o composto $Gd_5Ge_{2.2}Si_{1.8}$, a transição magneto-estrutural desloca-se para temperaturas mais altas com o aumento da pressão. A taxa de deslocamento é de cerca de 4,6 K/kbar, maior do que a taxa verificada para o composto um pouco mais rico em Ge. Segundo C. Magen e colaboradores, essa

divergência entre dois compostos tão parecidos em termos de estequiometria e transição magneto-estrutural seria devida a “efeitos de relaxação de pressão nas fronteiras de grãos do policristal, os quais poderiam retardar o progresso das transformações cristalográficas microscópicas e, dessa forma, diminuir a efetividade da pressão aplicada” [127].

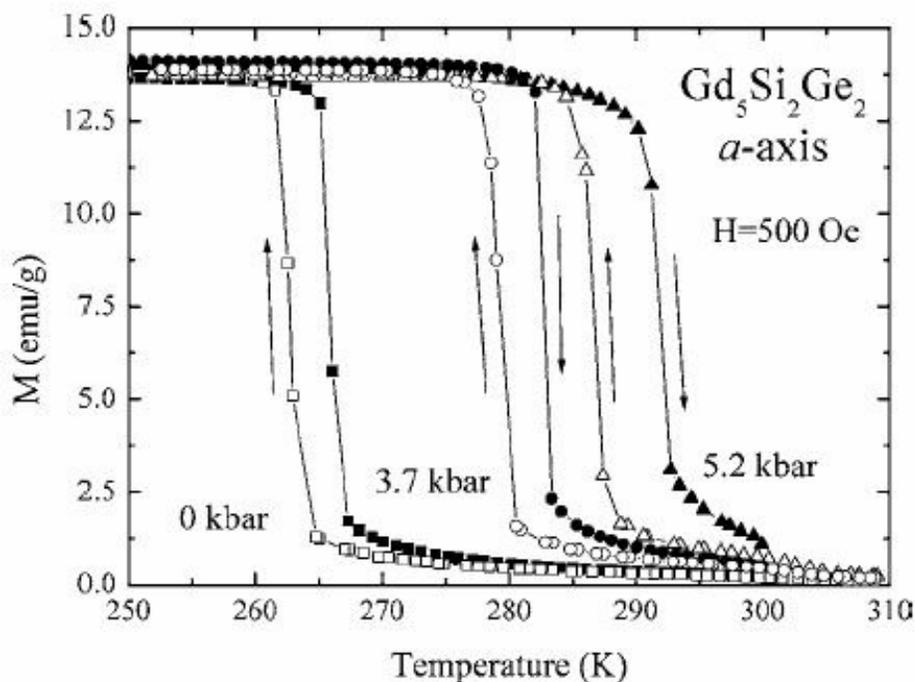


Figura 1-34: Medidas de magnetização em função da temperatura, em diferentes pressões aplicadas e em campo magnético de 0,05 T aplicado na direção a do monocristal de $Gd_5Ge_2Si_2$ [127].

Na Figura 1-35, é apresentado um diagrama H - T , onde H (H_C , no caso) é o campo magnético em que ocorre a transição da fase paramagnética para a fase ferromagnética nas curvas isotérmicas de magnetização em função do campo. Nesse diagrama são mostrados resultados para três pressões: 0; 3,7 e 5,2 kbar. Percebemos que nos três casos as histereses térmica e magnética permanecem constantes para um certo intervalo de temperatura e para um grande intervalo de campo magnético externo. É interessante notar que as linhas que separam as diferentes fases magnéticas têm suas inclinações reduzidas com o aumento da pressão a que é submetido o material. C. Magen e colaboradores [127] afirmaram que o aumento da pressão aplicada exacerba

a interação magnetoelástica do composto e isso seria responsável pela mudança da inclinação das linhas do diagrama.

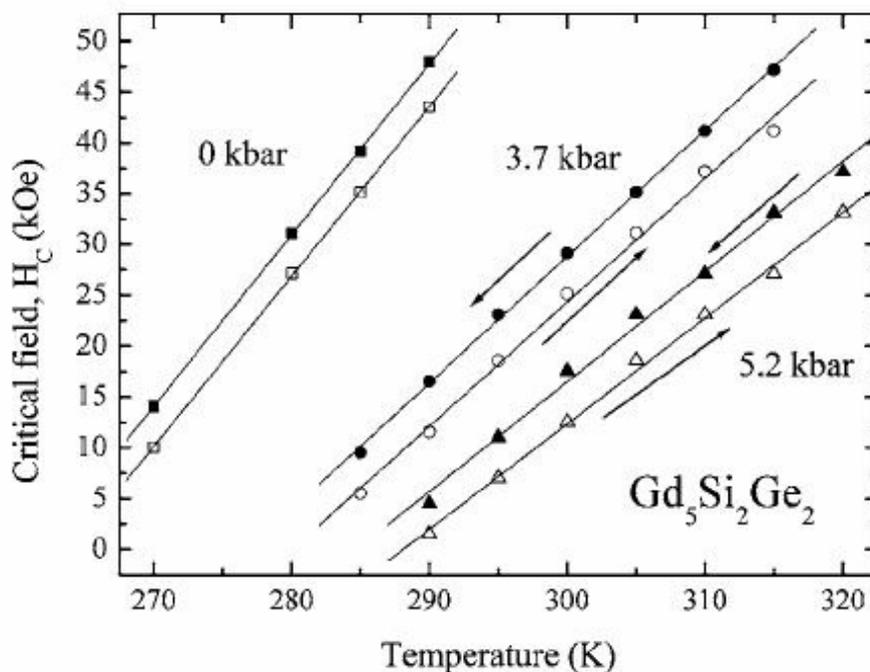


Figura 1-35: Dependência do campo magnético crítico com a temperatura a pressão ambiente, e a pressões aplicadas de 3,7 e 5,2 kbar. Símbolos abertos indicam valores obtidos aumentando o campo e símbolos fechados indicam valores obtidos reduzindo o campo [127].

Tanto o composto $Gd_5Ge_{2,2}Si_{1,8}$ quanto o $Gd_5Ge_2Si_2$ apresentam semelhantes transições polimórficas induzidas pela temperatura ou pelo campo magnético; ou seja, esses compostos passam da fase estrutural monoclinica para a ortorrômbica, e vice-versa, variando-se a temperatura ou o campo magnético externo. Ya. Mudryk e colaboradores [131] mostraram que esse polimorfismo é induzido também pela pressão hidrostática em um policristal de $Gd_5Ge_2Si_2$. Medidas de difração de raios-X em temperatura ambiente mostraram que até 8,2 kbar o composto é totalmente monoclinico; entre 12,2 e 17,4 kbar, o material apresenta as fases monoclinica e ortorrômbica; e a partir 21,5 kbar, ele é inteiramente ortorrômbico. Esse comportamento não seria difícil de prever, visto que o monocristal de $Gd_5Ge_2Si_2$ e o policristal de $Gd_5Ge_{2,2}Si_{1,8}$ haviam

apresentado um deslocamento de suas transições magneto-estruturais em direção à temperatura ambiente com o aumento da pressão.

1.7 Substituições e adições atômicas nas ligas de Gd-Ge-Si

Desde o famoso trabalho de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [1] publicado na revista *Physical Review Letters* em 1997, vários autores, inclusive eles, pesquisaram diversas maneiras de melhorar as propriedades magnetocalóricas do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ e de “primos” da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, seja realizando tratamentos térmicos [103]; substituindo parcialmente ou integralmente Ge e Si por outros átomos [105,132,133,134,135]; ou simplesmente adicionando átomos às fórmulas estequiométricas dos compostos dessa família [128,132].

Nas próximas seções serão apresentados vários resultados de um grande conjunto de tentativas, geralmente frustradas, de aumentar o efeito magnetocalórico (EMC) de compostos da série $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ via substituição ou adição atômica.

1.7.1 $Gd_5Ge_{2-y}Si_{2-y}M_{2y}$ e $Gd_5Ge_2Si_2M_z$, M = Ga, Al, C, Cu, Co, Fe, Ni

Ainda em 1997, V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [132] publicaram um trabalho sobre substituições parciais de Ge e Si por diversos átomos e adição de carbono ao composto estequiométrico $Gd_5Ge_2Si_2$. Na Figura 1-36, são apresentadas curvas da variação isotérmica da entropia em função da temperatura para vários compostos, os quais foram produzidos por esses pesquisadores com substituições iguais de Ge e Si por átomos de Fe, Co, Ni, Cu, Ga e Al, encerrando sempre a estequiometria 5:2:2. Para todos os casos o EMC diminuiu e seu pico deslocou-se em direção à temperatura ambiente, sugerindo que esses átomos substituintes tendem a estabilizar a fase ortorrômbica, cuja transição magnética é de 2^a ordem em torno de 300 K.

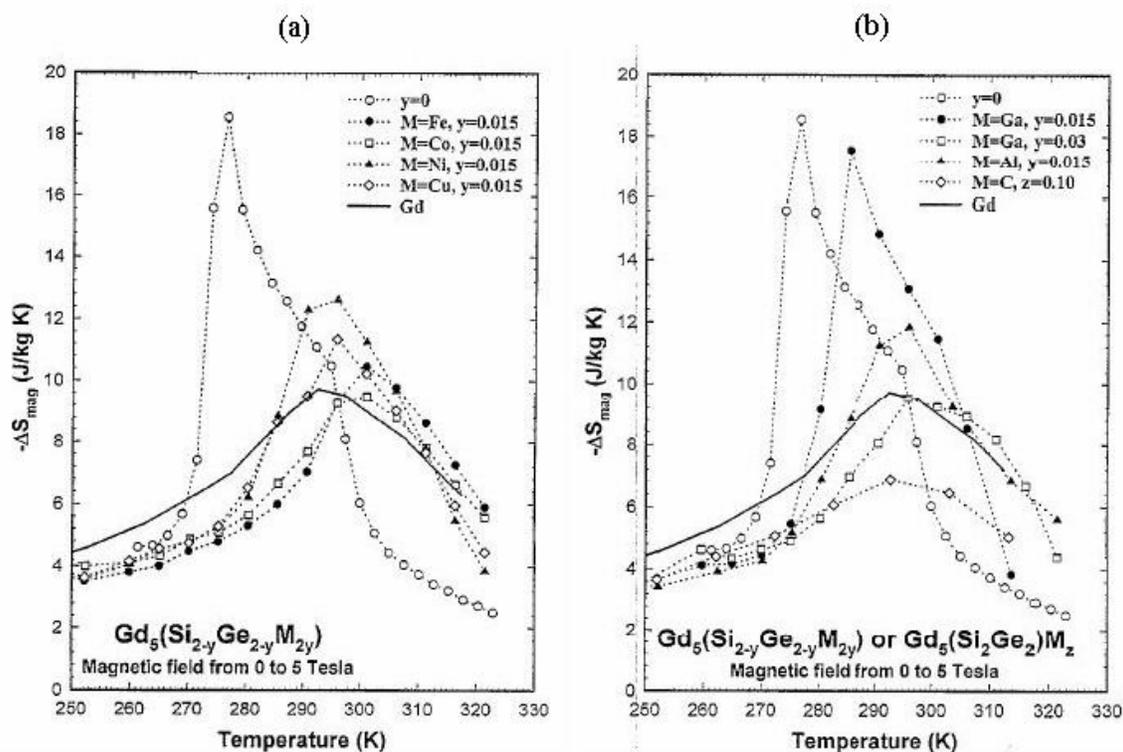


Figura 1-36: Curvas da variação isotérmica da entropia em função da temperatura calculadas no intervalo de 0 a 5 Teslas a partir de curvas de magnetização. (a) Substituição de Ge e Si no composto base 5:2:2 por metais de transição. (b) Substituição de Ge e Si no composto base 5:2:2 por Al ou Ga e adição de carbono ao composto base. Gráficos retirados da referência [132].

A adição de carbono acarretou os piores resultados (Figura 1-36b). Apenas 0,1 átomo de carbono por fórmula unitária, isto é, 1 átomo de carbono para 90 átomos de Gd, Ge e Si, fez com que o EMC reduzisse em quase 70%. Para a variação de campo magnético de 0 a 5 Teslas, o EMC do composto $Gd_5Ge_2Si_2C_{0,1}$ ficou ainda menor que o observado para o Gd metálico.

1.7.2 $Gd_5Ge_{1,9}Si_2Fe_{0,1}$

Em 2004, V. Provenzano e colaboradores [105] publicaram um artigo na revista Nature, no qual reportaram seus resultados para o composto $Gd_5Ge_{1,9}Si_2Fe_{0,1}$. Os pesquisadores substituíram parcialmente Ge por Fe, substituição essa não muito diferente da efetuada por V. K.

Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr [132]. V. Provenzano e colaboradores observaram que as perdas energéticas provenientes da histerese magnética diminuem em 95% com essa substituição por Fe (Figura 1-37b) quando comparadas com o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ (Figura 1-37a). Entretanto, o máximo do EMC do composto com Fe é quase três vezes menor que o observado para o $Gd_5Ge_2Si_2$.

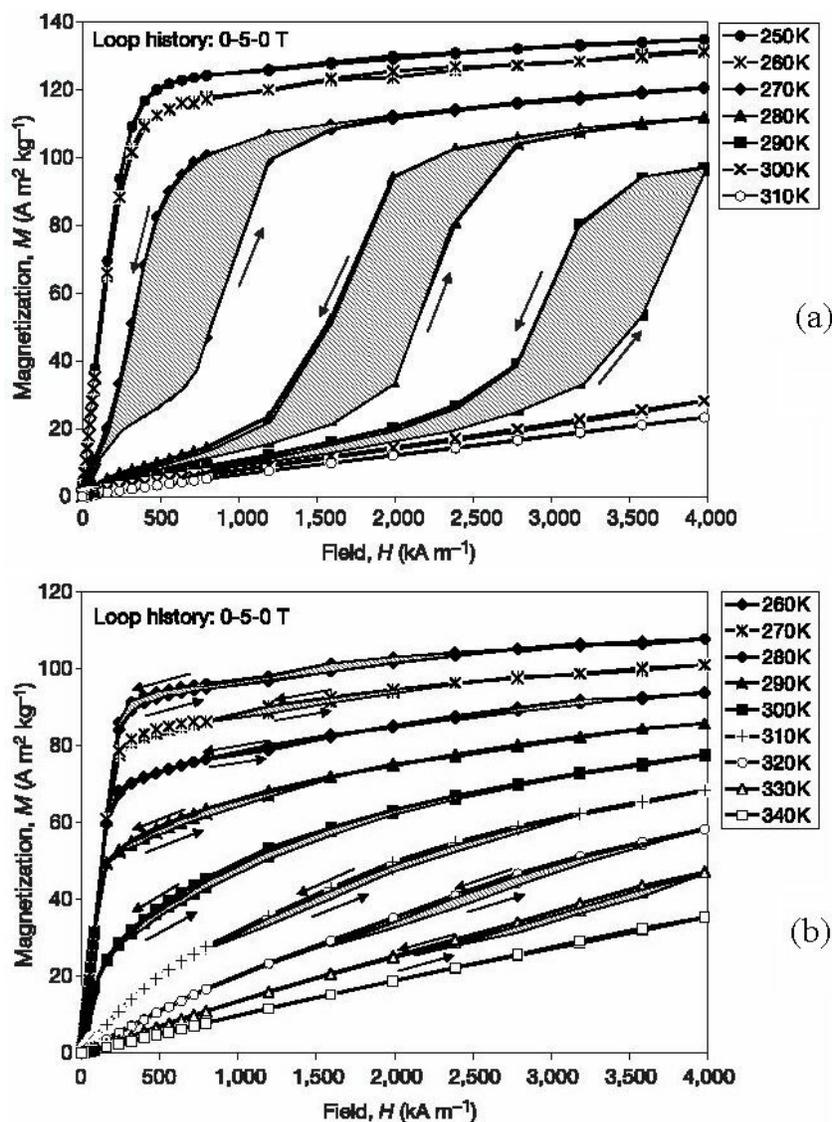


Figura 1-37: Isothermas de magnetização em função do aumento e redução do campo magnético externo para os compostos (a) $Gd_5Ge_2Si_2$ e (b) $Gd_5Ge_{1.9}Si_2Fe_{0.1}$ ambos tratados termicamente a 1573 K (1300 °C) por 1 hora [105].

Tendo em vista os resultados de 1997 [132], os mais recentes não trazem nada de surpreendente, confirmando somente que a substituição de Ge por Fe induz a formação da fase estrutural ortorrômbica em detrimento da fase monoclínica. A fase ortorrômbica possui transição de 2^a ordem, e como tal, não deveria mesmo apresentar histerese magnética ou térmica.

1.7.3 Ligas de Gd-Ge-Si-Sn

Antes de serem publicadas as primeiras pesquisas sobre ligas de Gd-Ge-Si com o estanho (Sn) sendo um substituinte parcial, a série $Gd_5Si_xSn_{4-x}$ foi estudada por alguns pesquisadores [133,136,137].

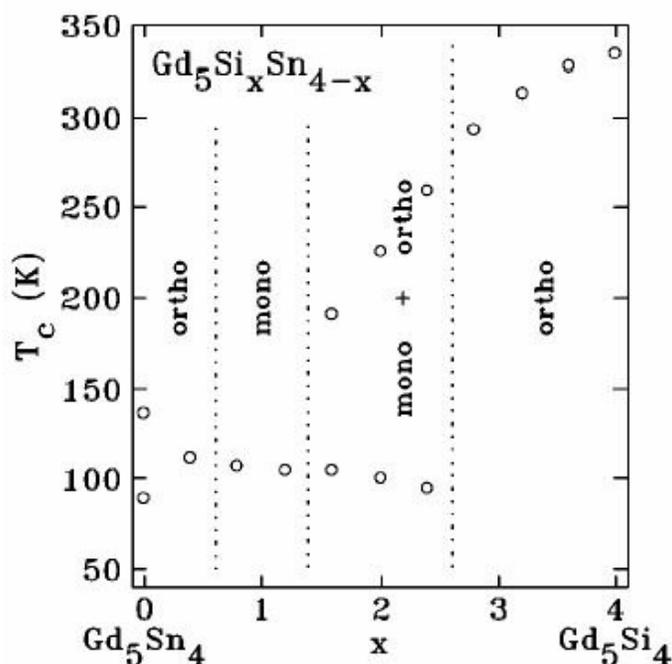


Figura 1-38: Diagrama de fases magnéticas e estruturais para a série $Gd_5Si_xSn_{4-x}$ deduzido a partir de medidas de susceptibilidade magnética ac em função da temperatura. Os círculos indicam as transições magnéticas observadas [133].

Na Figura 1-38, está representado o diagrama de fases magnéticas e estruturais para essa série, reportado por H. B. Wang e colaboradores [133]. Para $2,8 \leq x \leq 4,0$, os compostos possuem a estrutura ortorrômbica $Pnma$ em todo o intervalo de temperatura analisado, assim como ocorre o Gd_5Si_4 , ou seja, substituindo até 30% dos átomos de Si por Sn, a simetria não é modificada. Para $1,6 \leq x \leq 2,4$, os compostos possuem, concomitantemente, as estruturas ortorrômbica e monoclínica. A quantidade dessa última cresce com o aumento da concentração de Sn. No intervalo de $0,8 \leq x \leq 1,2$, os compostos são inteiramente monoclínicos. Para $x \leq 0,4$, os compostos são ortorrômbicos do tipo Gd_5Ge_4 em temperatura ambiente e passam por transições magneto-estruturais próximas a 100 K, para outra fase ortorrômbica do tipo Gd_5Si_4 [134].

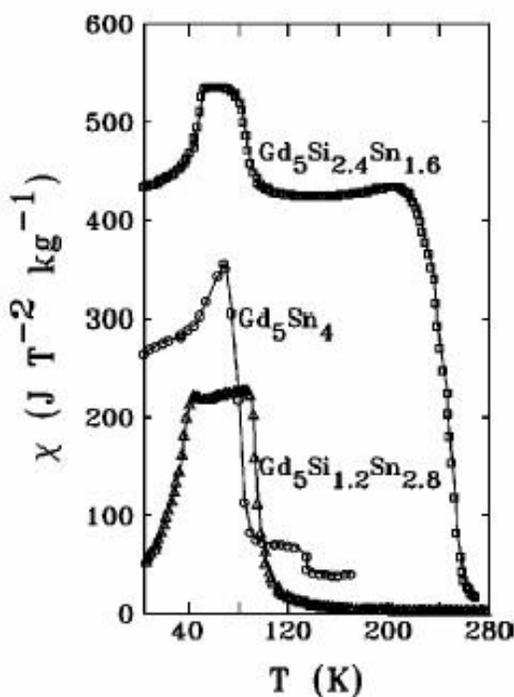


Figura 1-39: Medidas de susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para três compostos da série $Gd_5Si_xSn_{4-x}$, com $x = 0; 1,2$ e $2,4$ [133].

Curvas de magnetização em função da temperatura para três compostos da série $Gd_5Si_xSn_{4-x}$ são mostradas na Figura 1-39 [133]. O composto Gd_5Sn_4 que, segundo D. H. Ryan e colaboradores [136], é integralmente ortorrômbico, possui duas transições. Essas transições são

explicadas por eles através de análises de medidas de espectroscopia Mössbauer [136]. Já o composto $Gd_5Si_{1,2}Sn_{2,8}$ é totalmente monoclinico e possui somente uma transição magnética [133]. Enquanto no composto Gd_5Sn_4 o máximo antes da transição para a fase paramagnética é um pico, no composto $Gd_5Si_{1,2}Sn_{2,8}$ o máximo é um patamar de mais de 40 K. O composto $Gd_5Si_{2,4}Sn_{1,6}$ está na região do diagrama de fases onde há coexistência das estruturas ortorrômbica e monoclinica (Figura 1-38) e, claramente, possui uma transição magnética a mais que o composto com $x = 1,2$. De acordo com H. B. Wang e colaboradores [133], a transição de mais alta temperatura seria devida à fase ortorrômbica e a transição de mais baixa temperatura seria devida à fase monoclinica.

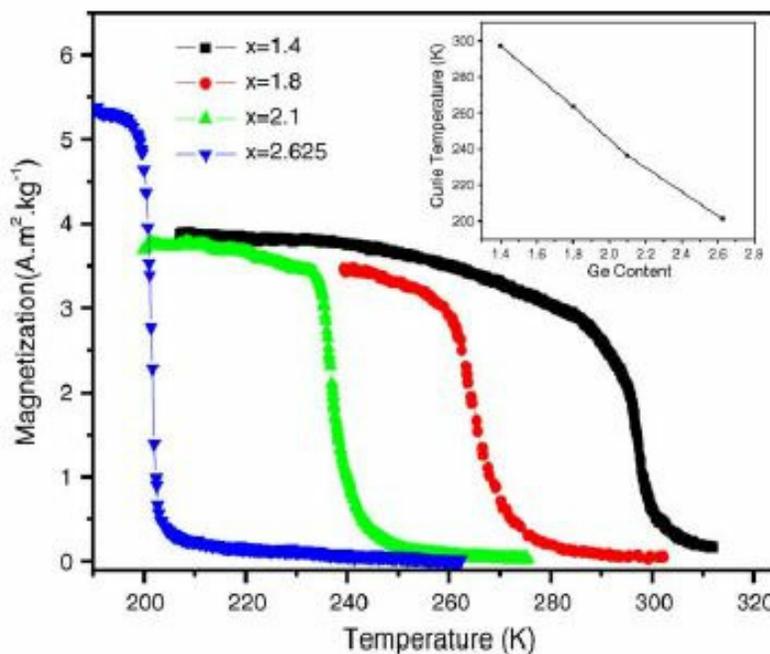


Figura 1-40: Dependência da magnetização com a temperatura, em campo magnético aplicado de 0,01 T, para compostos da série $Gd_5Si_{3,5-x}Ge_xSn_{0,5}$, com $x = 1,4; 1,8; 2,1$ e $2,625$. O pequeno gráfico inserido mostra a dependência linear da temperatura de Curie com a concentração de Ge [135].

Recentemente, estudos em ligas com os quatro elementos, Gd, Ge, Si e Sn foram reportados por T. Zhang e colaboradores [135]. A série estudada foi a $Gd_5(Si_{3,5-x}Ge_x)Sn_{0,5}$, na qual a quantidade de estanho está fixa e varia-se Ge e Si. Na Figura 1-40, são mostradas curvas de magnetização em função da temperatura para quatro compostos dessa série: $x = 1,4; 1,8; 2,1$ e

2,625. A partir dessas curvas, os autores afirmam que para $x \geq 1,8$ as transições são de 1ª ordem. É fácil ver que, quanto maior a concentração de Ge, menor a temperatura de transição magnética, assim como ocorre com a família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ [97,98]. O pequeno gráfico inserido na Figura 1-40 mostra que a dependência da temperatura de transição (T_C) com a concentração de Ge é linear.

Dados da variação isotérmica da entropia ΔS_T em função da temperatura também foram fornecidos por T. Zhang e colaboradores [135] para esses quatro compostos (Figura 1-41). Os valores de máximo do ΔS_T aumentam com a concentração de Ge, assim como ocorre com a família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ em um certo intervalo de composições [97], porém os compostos com Sn possuem valores de máximo do ΔS_T bem menores que os obtidos para os compostos da série $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ com temperaturas de transição próximas [97].

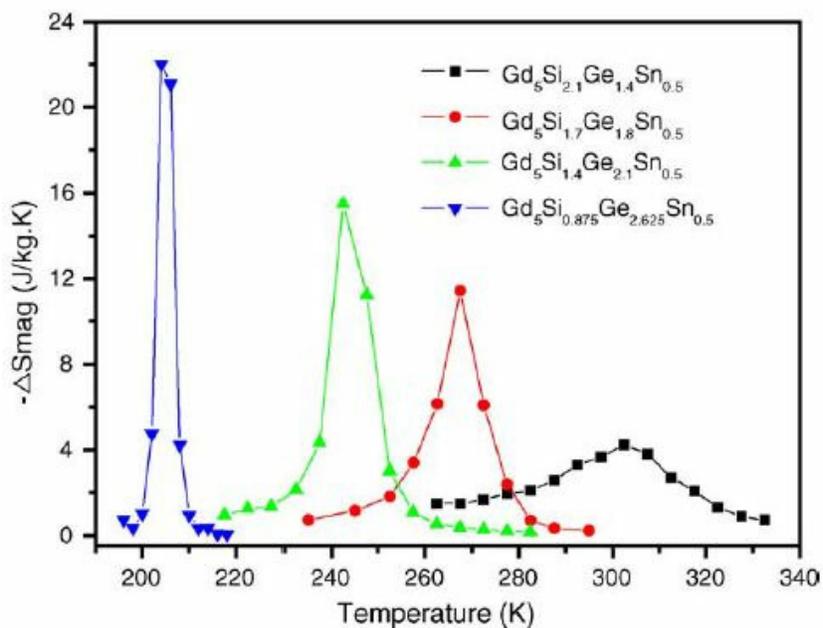


Figura 1-41: Variações isotérmicas da entropia em função da temperatura para os compostos da série $Gd_5Si_{3,5-x}Ge_xSn_{0,5}$ ($x = 1,4; 1,8; 2,1$ e $2,625$) calculadas para uma variação de campo magnético de 0 a 1,8 T [135].

1.7.4 Adição de oxigênio no composto $Gd_5Ge_{2.05}Si_{1.95}$

Em 2005, W. Wu e colaboradores [128] publicaram seus resultados de medidas magnéticas e difração de raios-X para o composto $Gd_5Ge_{2.05}Si_{1.95}$ oxigenado. Para inserir o oxigênio no material, eles fundiram uma liga de Gd-Ge-Si junto com 5 concentrações diferentes de óxido de gadolínio (Gd_2O_3), obtendo 5 compostos do tipo $Gd_5Ge_{2.05}Si_{1.95}O_x$, com $x = 0,05$; 0,10; 0,15; 0,40 e 0,50.

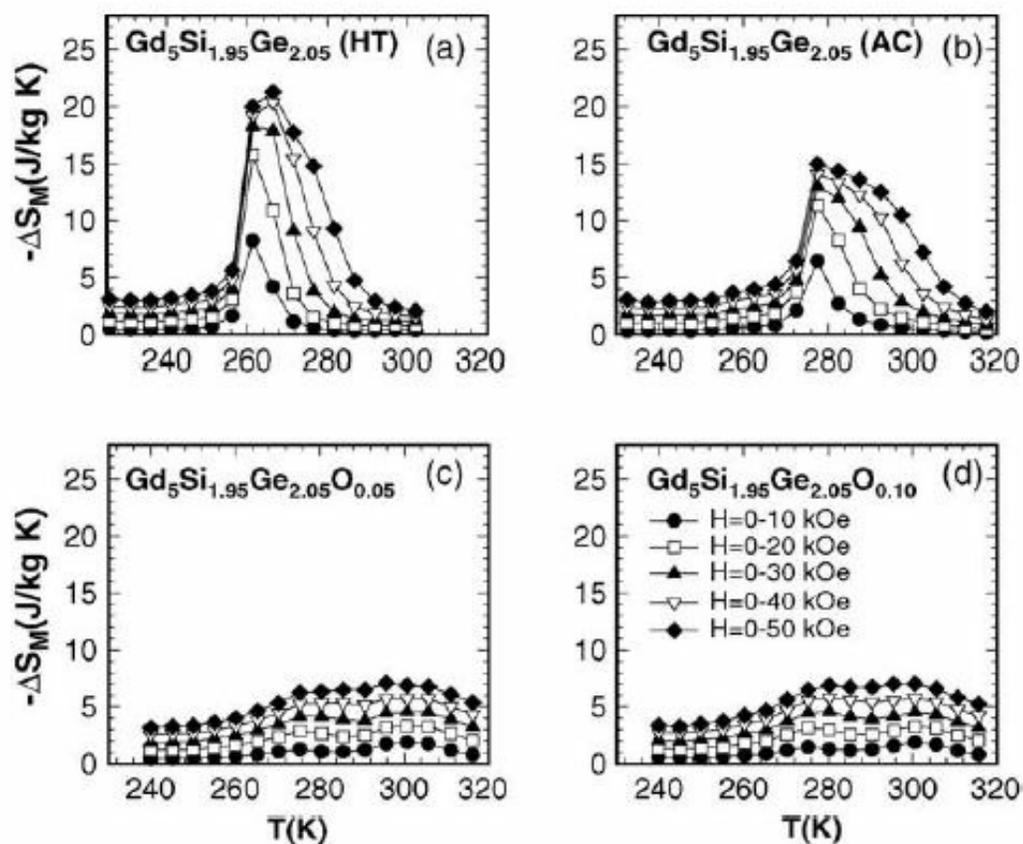


Figura 1-42: Efeito magnetocalórico (variação isotérmica da entropia) para o composto $Gd_5Ge_{2.05}Si_{1.95}$ como fundido e tratado termicamente a 1573 K (1300 °C) por 1 hora e para os compostos oxigenados $Gd_5Ge_{2.05}Si_{1.95}O_{0.05}$ e $Gd_5Ge_{2.05}Si_{1.95}O_{0.10}$, calculado a partir de curvas de magnetização para vários intervalos de campo magnético aplicado [128].

Segundo os pesquisadores, o composto como fundido $Gd_5Ge_{2.05}Si_{1.95}$ apresenta uma fase majoritária monoclinica (grupo espacial $P112_1/a$) e outra minoritária ortorrômbica tipo Gd_5Si_4

(Pnma). Esse composto tratado a 1300°C por 1 h é monofásico, com estrutura monoclinica. Os compostos oxigenados com $x = 0,05$ e $0,10$ apresentam um percentual maior da fase ortorrômbica quando comparados com o composto como fundido $Gd_5Ge_{2,05}Si_{1,95}$. Para $x \geq 0,15$, o percentual da fase monoclinica continua a decrescer e a fase ortorrômbica se decompõe nas fases $Gd(Ge,Si)$ 1:1 (Cmcm) e $Gd_5(Ge,Si)_3$ 5:3 (P6₃/mcm).

A partir de isotermas de magnetização em função do campo magnético aplicado, W. Wu e colaboradores calcularam as variações isotérmicas da entropia para o composto $Gd_5Ge_{2,05}Si_{1,95}$ como fundido e como tratado, e para os compostos oxigenados $Gd_5Ge_{2,05}Si_{1,95}O_{0,05}$ e $Gd_5Ge_{2,05}Si_{1,95}O_{0,10}$ (Figura 1-42). Eles afirmaram que os máximos observados nas curvas de $\Delta S_T \times T$ para os compostos oxigenados são devidos às fases monoclinica e ortorrômbica, sendo esta última a de mais alta temperatura de transição magnética. Segundo os autores, a fase monoclinica permanece nesses dois compostos oxigenados, mesmo na fase ferromagnética, e seria esse o primeiro caso em ligas de Gd-Ge-Si de haver uma fase monoclinica ferromagnética.

Capítulo 2

Métodos Experimentais

2.1 Preparação das amostras

2.1.1 Fundição

Todas as ligas ternárias de Gd-Ge-Si e as binárias Gd_5Ge_4 e Gd_5Si_4 estudados nesta tese foram preparados a partir de elementos com diferentes purezas: o gadolínio é de pureza comercial, cerca de 99,9 % em peso (wt%); germânio e silício são de alta pureza, 99,9999 wt%; o estanho utilizado tem pureza de 99 wt%.



Figura 2-1: Fotografia da parte interna do nosso forno a arco voltaico.

Esses compostos foram fundidos em um forno a arco voltaico disponível em nosso laboratório (Figura 2-1). O arco voltaico consiste em uma descarga elétrica de alta potência que se mantém devida a uma diferença de potencial elétrico entre uma ponta de tungstênio e o

cadinho de cobre que suporta a amostra. Esse cadinho é refrigerado por água fria e suporta a fundição de materiais com pontos de fusão superiores a 3000 °C. Os pontos de fusão dos nossos compostos giram em torno de 1800 °C, sendo, portanto, facilmente preparados nesse forno. Antes de fundir cada composto, evacuamos o interior do forno até a pressão de cerca de 2×10^{-2} mbar e, em seguida, injetamos pouco menos de 1 atm de pressão de argônio. Esse processo é repetido três vezes. Sob atmosfera de argônio (entre 1 e 1,4 atm), as ligas são fundidas de 3 a 4 vezes, sempre virando de ponta cabeça o botão resultante de cada fusão (Figura 2-2), a fim de homogeneizar o composto final. Para auxiliar nessa homogeneização, o material no estado líquido é escurrido pelo cadinho de uma ponta a outra. Isso é possível devido a um grau de liberdade de rotação que nosso forno possui. Por isso, para obter um composto o menos heterogêneo possível não precisamos fundir de 6 a 8 vezes, como é reportado na literatura [103], evitando assim possíveis desvios estequiométricos devido à evaporação dos elementos.



Figura 2-2: Fotografia de um botão de 5 g resultante da fundição do composto Gd₅Ge₄.

Os compostos de Gd-Ge-Si não são resfriados de maneira homogênea. A base das amostras, a qual está em contato com o cadinho de cobre refrigerado, resfria mais rapidamente que o topo e o efeito disso pode ser observado ao microscópio, como por exemplo a heterogeneidade dos tamanhos de grãos das fases formadas. Para minimizar essa e outras

possíveis heterogeneidades, os botões resultantes das nossas fundições possuem entre 3 e 5 gramas no máximo. As perdas de massa após as fundições foram desprezíveis para todas as amostras mencionadas nesta tese.

2.1.2 Tratamentos térmicos

Os diversos tratamentos térmicos realizados em nossas amostras objetivaram, principalmente, a eliminação de fases sólidas indesejadas. Esses tratamentos podem servir também para eliminar gradientes de composição presentes em uma mesma fase sólida.

Os tratamentos em temperaturas iguais ou inferiores a 1100 °C foram executados em fornos resistivos disponíveis em nosso laboratório. As amostras foram enroladas em folhas de tântalo e encapsuladas em tubos de quartzo sob atmosfera inerte de argônio (0,8 a 1 atm), como mostrado na Figura 2-3. O processo de evacuação e injeção de argônio nos tubos é igual ao processo realizado nas fundições dos compostos. Os tubos com as amostras permaneceram nos fornos por períodos que variaram de 1 hora a vários dias. Após cada tratamento térmico, retiramos dos fornos os tubos e rapidamente os resfriamos na água.

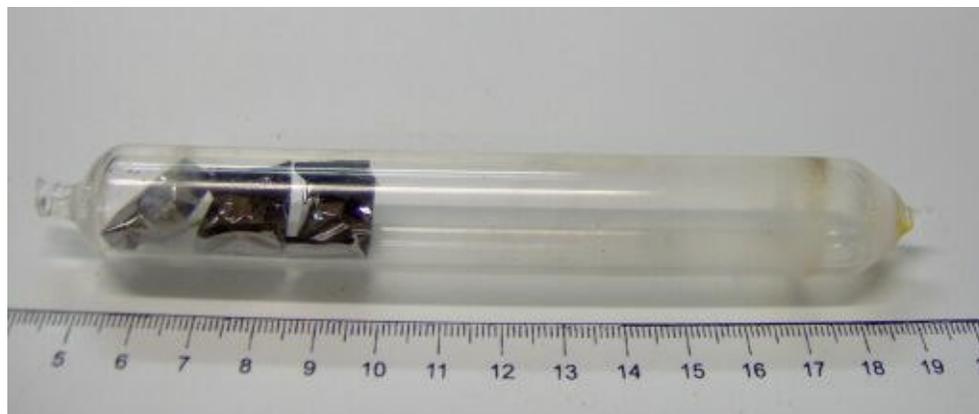


Figura 2-3: Fotografia de três amostras encapsuladas em um tubo de quartzo pronto para ser colocado em um dos nossos fornos resistivos.

Os tratamentos em temperaturas superiores a 1100 °C foram realizados em um forno de indução magnética também disponível em nosso laboratório. A Figura 2-4 mostra o interior desse forno em funcionamento e as peças que participam diretamente do processo de aquecimento do material que fora tratado termicamente. Pela bobina de cobre (Figura 2-4b) refrigerada por água fria passa uma corrente elétrica alternada (*ac*) que produz um campo magnético alternado no seu interior. Esse campo, por sua vez, induz uma corrente alternada no tubo de nióbio, também chamado de susceptor (Figura 2-4c), que por efeito Joule se aquece. Por conseguinte, a amostra, que é enrolada em folha de tântalo e suportada por uma haste metálica (Figura 2-4d) no interior desse tubo, também se aquece. Com esse forno, foi possível tratar amostras a temperaturas de até 1650 °C por períodos que variaram de 1 hora a alguns dias. Ao final de cada tratamento térmico, o forno foi desligado e as amostras resfriaram em seu interior. Portanto, esse resfriamento é bem mais lento do que aquele experimentado pelas amostras encapsuladas em tubos de quartzo, os quais foram resfriados em água.

As amostras como fundidas e tratadas termicamente analisadas nesta tese estão relacionadas na Tabela 2-1.

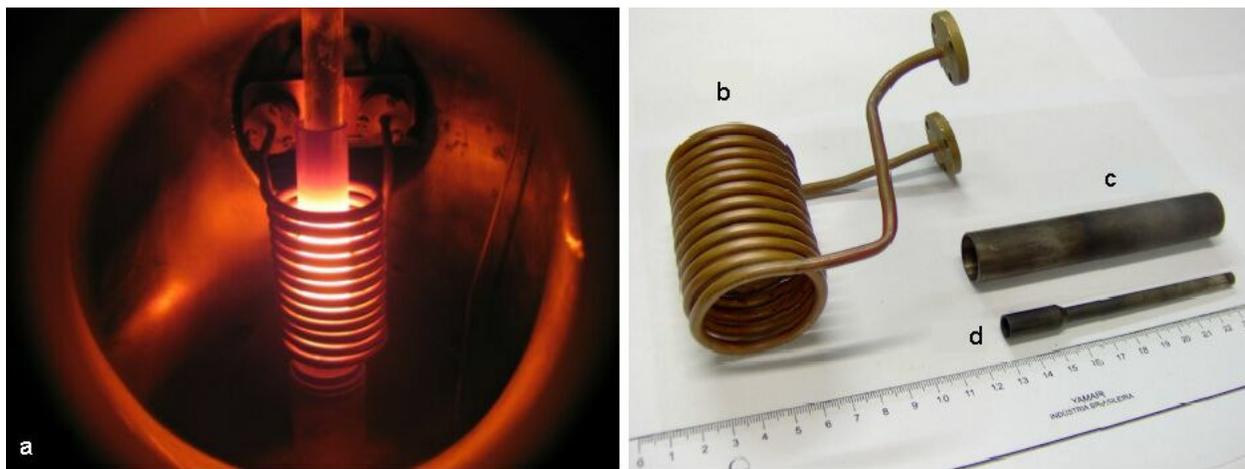


Figura 2-4: (a) Parte interna do forno de indução magnética fotografada em funcionamento. (b) Bobina, (c) susceptor e (d) porta-amostra.

Tabela 2-1: Relação das amostras como fundidas e tratadas termicamente estudadas nesta tese. A amostra AC144 do composto MnAs foi preparada pela Dra. Ariana de Campos. As amostras com os códigos iniciados por CA e AM-UEM foram preparadas pelo Dr. Cleber S. Alves. Preparamos as outras amostras com códigos iniciados por AM.

Estequiometria	Amostras como fundidas	Tratamentos térmicos
Gd_5Si_4	AM65	-
	CA3a	1600°C / 48 horas
$Gd_5Ge_2Si_2$	CA1a	1100°C / 13 dias 1300°C / 1 hora
	CA1b	1650°C / 48 horas
	CA1h	1600°C / 48 horas
$Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$	AM5	1300°C / 1 hora 1500°C / 16 horas
	AM60	1100°C / 20 horas
	AM66	1100°C / 20 horas 1350°C / 4 horas
	AM70	-
	AM-UEM 13	-
	AM-UEM 14	-
	AM-UEM 15	-
$Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$	CA12	1600°C / 48 horas
$Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$	CA11	1550°C / 23 horas
Gd_5Ge_4	AM84	1100°C / 7 dias
	CA2	-
MnAs	AC144	850°C / 48 horas

2.1.3 Sinterização

Sinterização é definida como um processo em que partículas sólidas se aglutinam pelo aquecimento a uma temperatura inferior a de fusão, mas suficientemente alta para possibilitar a difusão de átomos pelas redes cristalinas das partículas. Para essa difusão ocorrer, não bastam temperaturas elevadas; além disso, as partículas devem estar suficientemente próximas umas das outras. Essa aproximação é otimizada aplicando-se alguma pressão de compactação.

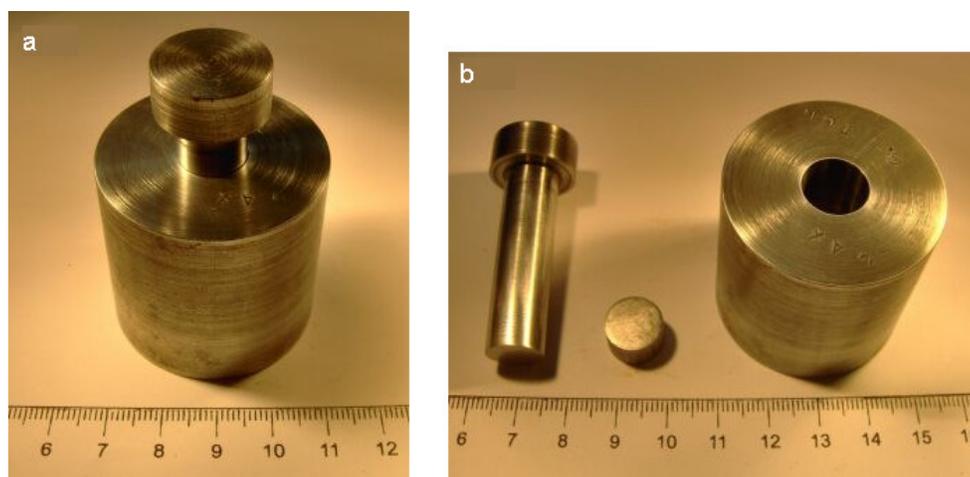


Figura 2-5: Matriz de aço para preparação das pastilhas, (a) montada e (b) desmontada.

Com o objetivo de sinterizar nossos compostos, pulverizamos as ligas em volume (amostras bases) utilizando almofarizes de cerâmica e de ágata. Os diferentes tamanhos de partículas de pó foram selecionados com o auxílio de peneiras. Para a compactação das partículas de pó, utilizamos matrizes de aço com diâmetros internos de 10 e 12 mm (Figura 2-5), capazes de suportar cerca de 3,5 tonf. Isso significa que podemos chegar a pressões de compactação da ordem de 0,3 GPa. A aplicação de diferentes valores de força na matriz foi feita com a utilização de uma célula de carga apta a atingir 5 tonf, com precisão de 0,5 kgf. Para efetivar o processo de sinterização, o pó prensado em forma de pastilha (Figura 2-6) é levado ao forno por intervalos de tempo que variam de 4 a 20 horas, dependendo da temperatura empregada. Em temperaturas de sinterização iguais ou inferiores a 1100 °C, as pastilhas prensadas foram embrulhadas em folhas

de tântalo e encapsuladas em tubos de quartzo e seguiram o procedimento descrito na Seção anterior (2.1.2). Em temperaturas superiores a 1100 °C, as pastilhas prensadas foram sinterizadas em nosso forno de indução magnética, seguindo o procedimento descrito na Seção anterior.



Figura 2-6: Fotografia de uma pastilha feita com o pó de uma liga de Gd-Ge-Si.

2.1.4 Hidrogenação

O processo de hidrogenação consiste na inserção de átomos de hidrogênio na estrutura de um material, com esses átomos entrando como intersticiais. Para inserir hidrogênio do modo mais homogêneo possível, é necessário utilizar partículas de pó do composto de interesse com um pequeno intervalo de granulometria e essa granulometria deve ter um tamanho máximo de algumas dezenas de micrômetros no caso das ligas de Gd-Ge-Si.

Embora possuamos um equipamento do tipo Sieverts próprio para ser usado no processo de hidrogenação, trabalhamos em colaboração com o Prof. Dr. César Canesin Colucci, da Universidade Estadual de Maringá, que ficou responsável pela hidrogenação de nossas ligas de Gd-Ge-Si, utilizando um equipamento semelhante.

O Dr. César Colucci tem trabalhado com partículas de pó dos nossos compostos com granulometria entre 20 e 32 μm . Esse pó é colocado no interior de um reator, como o mostrado na

Figura 2-8, o qual é conectado a um sistema de pequenos canos que interligam o reator, controladores de temperatura, bomba de vácuo, manômetro e entrada de gás de hidrogênio (Figura 2-7). Após evacuar o interior do reator e aquecê-lo até a temperatura de 400 °C, permite-se que o gás H₂ injetado em parte do encanamento e com pressão conhecida (em torno de 1 atm) entre no reator, o qual possui volume conhecido. Na temperatura de 400 °C o hidrogênio começa lentamente a ser absorvido pelas partículas de pó, em um processo que pode durar entre 24 e 48 horas, dependendo do material pulverizado. Sabendo o volume do reator, a pressão e temperatura iniciais do sistema e a pressão no final do processo, é possível determinar com grande precisão a quantidade de hidrogênio absorvido. Os cálculos para isso não serão detalhados aqui, mas é importante mencionar que o erro dessa determinação é relativamente baixo, girando em torno de 1%.



Figura 2-7: Reator utilizado no processo de hidrogenação das ligas de Gd-Ge-Si.

2.2 Caracterização das amostras

Várias técnicas para caracterização dos materiais estudados nesta tese foram utilizadas com sucesso e estão descritas com algum detalhe nas seções seguintes. Entretanto, alguns resultados de técnicas como *Espectroscopia de Absorção de Raios-X* e *Dicroísmo Circular*

Magnético de Raios-X não são conclusivos ou ainda não foram analisados completamente. Como esses resultados não interferem nas discussões e conclusões desta tese, não serão apresentados aqui.

2.2.1 Metalografia

Resumidamente, metalografia é a arte de estudar a microestrutura de metais e ligas com o auxílio de um microscópio. Não é possível em poucas linhas descrever ou explicar as diversas variáveis e sutilezas das análises metalográficas, por isso nos deteremos a descrever o processo de preparação das amostras para serem analisadas ao microscópio ótico. Maiores detalhes sobre análises metalográficas podem ser encontrados nas referências [138,139].

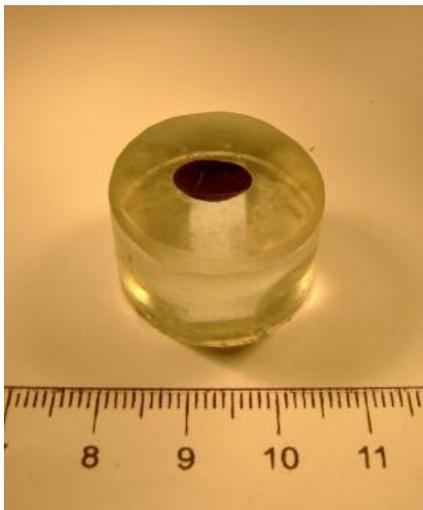


Figura 2-8: Fotografia de uma liga de Gd-Ge-Si embutida em resina para análise metalográfica.

Botões de algumas amostras fundidas ou tratadas termicamente, como aquele mostrado na Figura 2-2, foram cortados transversalmente de modo a extrair-se uma pequena fatia que abrangesse sua base, a qual estivera em contato com o cadinho, sua região central e seu topo. Esses cortes foram feitos com o auxílio de um disco de corte de diamante disponível em nosso

laboratório. Cada fatia foi embutida em uma resina (Figura 2-9), com o propósito de facilitar o manuseio da amostra para seu lixamento e polimento com feltros recobertos por pastas abrasivas de diamante de 6, 3 e 1 μm .

Após o polimento as amostras são levadas ao microscópio ótico para serem analisadas. Foi empregado nas análises metalográficas um microscópio da marca Neophot 32 disponível em nosso laboratório, o qual possui 5 lentes objetivas com aumentos de 3,2; 12,5; 25; 50 e 100 vezes e lentes oculares com aumentos de 8; 10; 12,5; 16 e 20 vezes. As imagens observadas através das oculares são produzidas por reflexões de luz branca ou luz polarizada, as quais podem ser escolhidas de acordo com nossas necessidades de análise. Há ainda uma câmera CCD acoplada a esse microscópio, possibilitando a visualização na tela de um computador das imagens observadas pela ocular e subsequente armazenamento em arquivos digitais.

2.2.2 Microanálise por Microsonda Eletrônica

Em colaboração com o Prof. Dr. Abá Cohen Persiano e o técnico responsável Willian Tito Soares, da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), foram realizadas microanálises por microsonda eletrônica em alguns compostos representativos do grande número de materiais estudados nesta tese.

Para analisar os compostos na microsonda eletrônica, é necessário, primeiramente, embuti-los em resina, lixá-los e poli-los, assim como é feito para as análises metalográficas (Figura 2-8). Finalmente, recobre-se o topo da resina e a superfície polida das amostras com uma fina camada de carbono, que serve para escoar os elétrons que chegam em suas superfícies durante as medidas.

Assim como o microscópio eletrônico de varredura (MEV), a microsonda eletrônica produz um feixe de elétrons que atinge uma pequena área da amostra, produzindo raios-X, elétrons secundários e retroespalhados. Diferentes imagens podem ser captadas por esses dois grupos de elétrons: os elétrons retroespalhados produzem imagens com diferentes tonalidades devidas às diferentes fases sólidas presentes no material analisado; os elétrons secundários

produzem imagens topológicas, proporcionando-nos noções de profundidade. Entretanto, somente a microssonda eletrônica é capaz de promover análises qualitativas e quantitativas dos elementos que compõem o material estudado¹⁵. O equipamento da UFMG possui um sistema de espectrometria por dispersão de energia (EDS), utilizando um detector de estado sólido, que indica a presença de elementos químicos, em geral sem quantificá-los. Possui também quatro espectrômetros de cristal dispersivo de comprimento de onda (WDS), com os quais é possível quantificar até quatro elementos distintos de uma única vez.

2.2.3 Difração de Raios-X

Amostras em pó de vários compostos foram analisadas por difração de raios-X convencional nas dependências do Laboratório de Difração de Raios-X do IFGW, coordenado pelo Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso. Maiores detalhes sobre a teoria e experimentos de difração de raios-X podem ser encontrados na referência [140].

A pulverização das amostras foi feita em almofariz de cerâmica até resultar em um pó visualmente fino e homogêneo. O pó resultante que era levado ao difratômetro não passara por nenhum processo de peneiramento. Todas as amostras foram medidas a temperatura ambiente (~ 300 K) no difratômetro comercial Philips, modelo PW1710, utilizando radiação Cu K α . As medidas foram executadas com passos angulares iguais ou maiores que 0,2° e intervalos de tempo de contagem iguais ou inferiores a 3 segundos, resultando em alguns difratogramas com resolução, intensidade e razão sinal/ruído deficientes. Todos os difratogramas apresentados nesta tese foram analisados pela Dra. Fabiana Cristina Nascimento, utilizando o método de Rietveld [141,142].

¹⁵ Um MEV com um analisador acoplado também pode fazer análises qualitativas e quantitativas.

2.2.4 Magnetometria e o cálculo de ΔS_T

Todas as medidas magnéticas apresentadas nesta tese foram realizadas em dois equipamentos comerciais fabricados pela empresa Quantum Design: o PPMS (Physical Properties Measurement System) e o MPMS (Magnetic Properties Measurement System), o qual utiliza um dispositivo quântico para medir fluxos magnéticos denominado SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

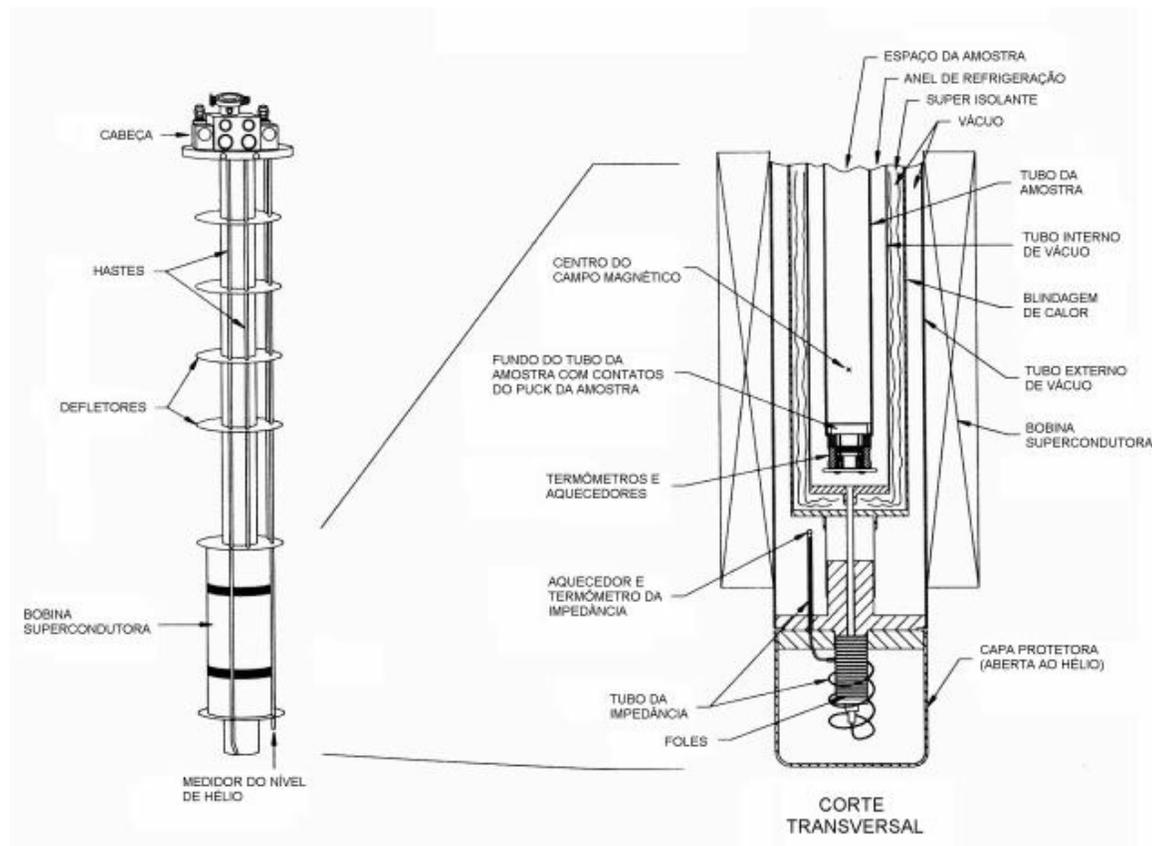


Figura 2-9: Esquema da parte interna do PPMS. A figura foi retirada do manual do equipamento e as legendas foram traduzidas.

Na Figura 2-9, está esquematizado o interior do PPMS. No espaço denominado *espaço da amostra* é colocada a sonda magnetométrica (Figura 2-10a). No interior da sonda, é introduzida a amostra a ser analisada, fixa em um canudo plástico, que por sua vez está seguro por uma vareta (Figura 2-10b). O campo magnético aplicado na amostra é produzido pela bobina

supercondutora¹⁶ que está ao redor do espaço da amostra. Para quantificar a magnetização da amostra, o sistema a põe a movimentar-se verticalmente no interior da sonda magnetométrica. Essa movimentação induz pequenas correntes nas bobinas coletoras na extremidade da sonda (Figura 2-10a), com as quais o sistema determina um certo valor de magnetização. O controle de temperatura é garantido pela presença de termômetros dispostos em diferentes posições, sobretudo um deles bem próximo da amostra. No nosso PPMS, podemos, com segurança, variar a temperatura de 1,8 a 350 K e variar o campo magnético de 0 a 9 T.

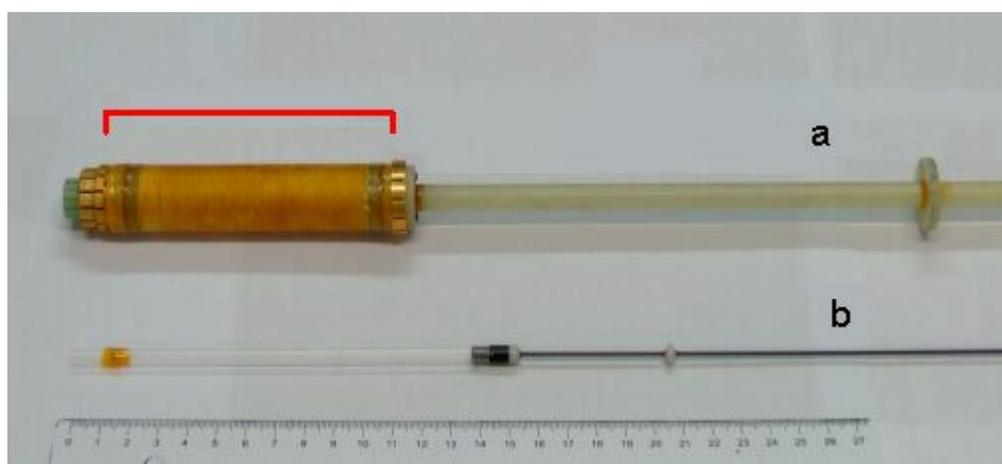


Figura 2-10: (a) Sonda magnetométrica, na qual a amostra é introduzida. O colchete vermelho indica a região onde estão localizadas as bobinas coletoras. (b) Haste que suporta o canudo com a amostra.

O princípio de funcionamento do MPMS é bem parecido com o procedimento magnetométrico do PPMS. Mas enquanto o PPMS é capaz de medir magnetização *dc* e susceptibilidade *ac*, o MPMS somente mede magnetização *dc*, porém com um diferencial: a presença do SQUID, apto a medir um quantum de fluxo magnético. Para os compostos estudados nesta tese, isso não faz diferença alguma, visto que os momentos magnéticos são altos, mesmo em campos magnéticos baixos. No entanto, para materiais diamagnéticos ou fracamente ferromagnéticos, o SQUID pode ser imprescindível. Segundo o fabricante, o MPMS pode chegar

¹⁶ Para manter a bobina no estado supercondutor e para atingir temperaturas próximas ao zero absoluto (0 K), utiliza-se hélio líquido no sistema.

a medir até 10^{-8} emu (10^{-11} A.m²). Podemos variar a temperatura de 1,9 a 400 K, sem o auxílio do forno, porém o MPMS só atinge um campo magnético máximo de 7 T.

Medidas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$) foram realizadas tanto no MPMS quanto no PPMS. Em ambos os equipamentos, as medidas executadas aquecendo e resfriando a amostra seguiram o procedimento conhecido por *zero field cooling – field warming – field cooling* (ZFC-FW-FC), isto é, a amostra é resfriada da temperatura ambiente até a temperatura do início da medida em campo magnético nulo (*zero field cooling*); só então é aplicado o campo de interesse e inicia-se a medição da magnetização com a temperatura aumentando (*field warming*) e resfria-se a amostra ainda com campo aplicado, medindo intermitentemente sua magnetização (*field cooling*).

Em temperaturas próximas ao zero absoluto, também foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) em ambos os equipamentos, a fim de se determinar as magnetizações de saturação de diversos compostos. Desses dados, comparamos dois conjuntos de valores: a magnetização de cada amostra a campo de 7 T e a magnetização de saturação obtida pela extrapolação de cada curva $M \times \frac{1}{H}$, com $H \rightarrow \infty$.

Para diversos compostos, foram medidas isotermas de magnetização em função do campo magnético aplicado ao redor da temperatura de transição magnética (T_C) com o objetivo de calcularmos a variação isotérmica da entropia total ΔS_T , um dos parâmetros do efeito magnetocalórico (EMC). O intervalo entre cada isoterma medida variou de 2 a 5 K; os intervalos de campo magnético utilizados foram de 0,2 T e 0,25 T.

Para compostos com transição de 2^a ordem, a princípio, seria indiferente determinar ΔS_T a partir de isotermas ou curvas isocampos. Entretanto, verificamos que em alguns casos há divergências consideráveis, por isso todos os resultados de $\Delta S_T \times T$ apresentados nesta tese foram obtidos a partir de isotermas de magnetização em função do campo magnético externo, utilizando um programa escrito na plataforma Mathematica 4.1.

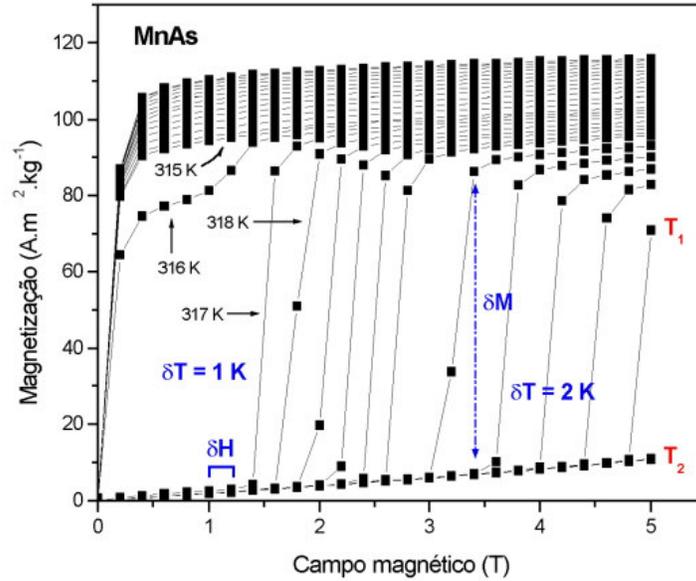


Figura 2-11: Isothermas de magnetização em função da temperatura para o composto MnAs. δT é a diferença de temperatura entre duas isothermas consecutivas; δH é o intervalo de campo magnético medido e δM é a diferença entre a magnetização em uma isoterma para um determinado campo H_i e a magnetização na isoterma seguinte para o mesmo campo H_i

Mostramos anteriormente as equações (1.12) e (1.13), rerepresentadas abaixo, com as quais podemos calcular a variação isotérmica da entropia total ΔS_T a partir dos dados de magnetização em função do campo magnético:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right) \quad (1.12)$$

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \sum_i \frac{M_i(T'_i, H_i) - M_i(T_i, H_i)}{T'_i - T_i} \Delta H_i. \quad (1.13)$$

Os termos da primeira equação estão representados na Figura 2-11. Comparando os termos das duas equações, temos que: $T'_i - T_i = \delta T$ quando os intervalos entre as isothermas forem sempre

iguais; $M_i(T'_i, H_i) - M_i(T_i, H_i) \equiv \delta M_i$, que significa a diferença entre a magnetização em uma isoterma para um determinado campo H_i e a magnetização na isoterma seguinte para o mesmo campo H_i ; e $\Delta H_i \equiv \delta H_i$, ou seja, os dois termos representam o intervalo de campo magnético medido.

Essas duas equações são derivadas da mesma equação (1.10), usando a aproximação dos trapézios [equação (1.12)] ou a dos retângulos [equação (1.13)]. Na prática, essas duas equações produzem os mesmos resultados se as curvas de $M \times H$ forem “bem comportadas”, como é o caso dos compostos com transição de 2ª ordem. Mesmo para transições de 1ª ordem, as quais produzem transições induzidas pelo campo como as mostradas na Figura 2-11, os valores de ΔS_T são muito semelhantes. Se δM_i for grande para o último H_i , como é o caso entre as isotermas T_1 e T_2 , haverá uma pequena diferença entre os valores ΔS_T obtidos pelas duas equações, como poder ser observado na Figura 2-12.

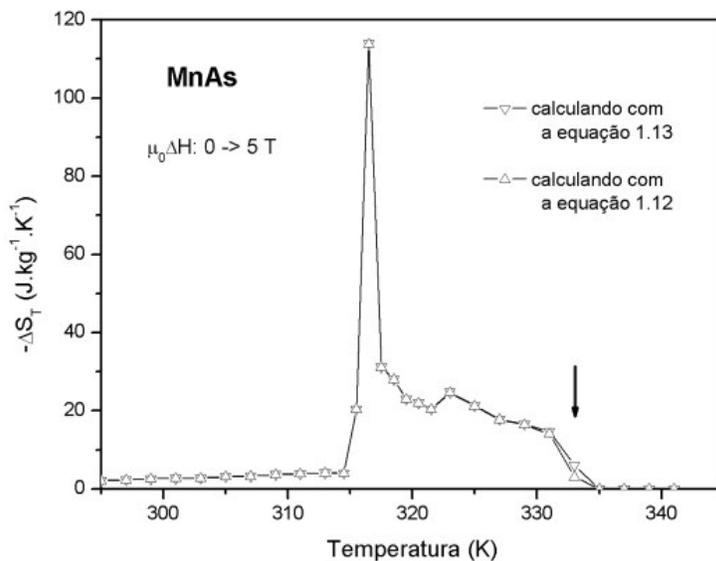


Figura 2-12: Variação isotérmica da entropia calculada a partir das isotermas da Figura 2-11, usando as equações (1.12) e (1.13)

Como os compostos analisados nesta tese não possuem transições induzidas pelo campo magnético tão acentuadas como o composto MnAs, pudemos utilizar ambas as equações (1.12) e (1.13), sem comprometer em nada os resultados obtidos. Foram escritos programas na plataforma

Mathematica 4.1 com o objetivo de calcular a variação isotérmica da entropia em função da temperatura, usando cada uma dessas equações (Apêndice B). Os erros estimados para os valores de variação isotérmica da entropia, obtidos a partir da equação (1.12), estão entre 20 e 30% para temperaturas próximas de T_C segundo cálculos de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [12]. Considerando os resultados obtidos por esses pesquisadores para o Gd metálico e o composto ErAl_2 , conforme mencionado no Sub-capítulo 1.2, e os nossos resultados para diversos materiais e condições de medidas, acreditamos que esses valores estão superestimados. Estimamos o desvio padrão de cada ponto de uma curva de $\Delta S_T \times T$ entre 5 e 8%. Consideraremos também erros sistemáticos de no máximo 12% para as curvas de $\Delta S_T \times T$. Esses valores serão válidos para as equações (1.12) e (1.13) e em qualquer intervalo de temperatura. Os erros nos cálculos da capacidade de refrigeração poderão variar entre 5 e 20%.

2.2.5 Magnetometria sob pressão hidrostática

Realizamos também medidas magnéticas em alguns compostos submetidos a diversas pressões hidrostáticas. Para realizá-las, foi necessário construir uma célula de pressão própria para ser usada no MPMS. Nossa célula, apresentada na Figura 2-13, é do tipo “parafuso de trava” e constituída de uma liga de Cu-Be.

A amostra a ser analisada é colocada no interior de uma cápsula de Teflon[®] (cilindro branco na Figura 2-13), a qual é preenchida por um óleo mineral. Esse óleo garante que as pressões aplicadas sejam hidrostáticas. Um conjunto de pinos e pequenas arruelas é depositado simetricamente de cada lado da cápsula no interior do corpo da célula, a fim de auxiliar no processo de compressão. Fecha-se a célula com parafusos furados, pelos quais deve passar um pino de aço que funciona como um êmbolo. Com o auxílio da mesma célula de carga utilizada para fabricar as pastilhas sinterizadas (Seção 2.1.3), aplicamos forças de 50 a 1100 kgf sobre esse êmbolo, apertando o parafuso no qual está o êmbolo para manter a força aplicada. O lado da célula onde aplicamos pressão é alternado a cada prensagem. Com a nossa célula, conseguimos

atingir até 12 kbar (1,2 GPa) a temperatura ambiente e cerca de 8 kbar (0,8 GPa) em temperaturas criogênicas.



Figura 2-13: Fotografia da célula de pressão utilizada nas medidas magnéticas sob pressão hidrostática. (a) A célula montada e (b) desmontada, onde pode-se ver a cápsula de Teflon[®] (cilindro branco), no interior da qual inserem-se as amostras.

Não somos capazes, no entanto, de saber de antemão a pressão a que está submetida a amostra, isto é, ao aplicarmos uma determinada força no pistão, não sabemos exatamente a pressão hidrostática resultante no interior da célula. Para resolver isso, utilizamos dois materiais que funcionam como manômetros: o chumbo para temperaturas criogênicas; e o composto MnAs para temperaturas ao redor da ambiente.

O chumbo possui uma transição supercondutora em 7,2 K e essa transição se desloca com a pressão, respeitando a seguinte relação [143]:

$$\Delta T_C = -0.365P, \quad (1.38)$$

onde ΔT_C é a diferença entre a temperatura (em Kelvin) da transição do chumbo sem pressão aplicada e a temperatura de transição deslocada pela pressão hidrostática P (dada em GPa). O

chumbo foi introduzido na cápsula de Teflon[®] junto com cada amostra em medidas abaixo de 200 K, sem interferir significativamente nos resultados, sobretudo para temperaturas superiores a sua transição supercondutora em 7,2 K.

Antes de efetuar as medidas de interesse na amostra, resfriamos o sistema um pouco abaixo de 7,2 K, sem força (pressão) aplicada e com o campo magnético nulo. Para garantir campo residual nulo, aquecemos a bobina supercondutora do MPSM via programa do próprio equipamento. Medimos a magnetização em função da temperatura ao redor de 7,2 K e determinamos a T_C do chumbo. Realizamos, então, as medidas de interesse na amostra. Esse processo é repetido para cada força aplicada e, com isso, determinamos a pressão correspondente a cada força previamente aplicada com o auxílio da relação (1.38), concomitante às medidas magnéticas na amostra.

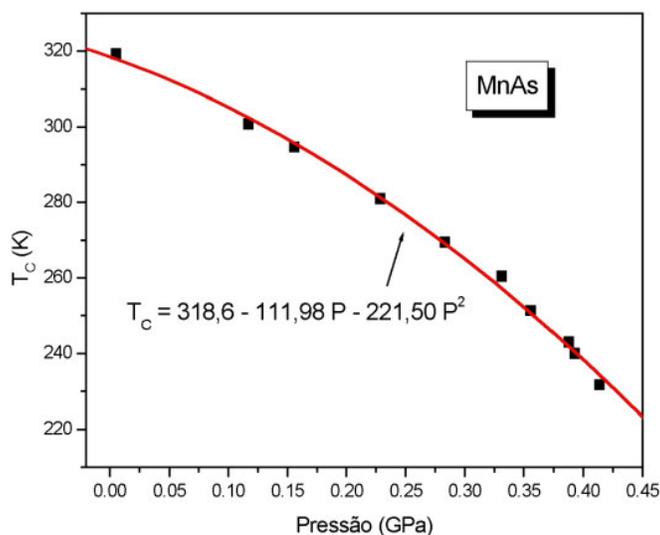


Figura 2-14: Temperatura de Curie em função da pressão hidrostática aplicada para o MnAs. Dados retirados da referência [83].

De acordo com Menyuk e colaboradores [83], a temperatura de Curie (T_C) do composto MnAs varia com a pressão de acordo com dados da Figura 2-14, cujo ajuste é dado por:

$$T_C = 318,6 - 111,98P - 221,50P^2. \quad (1.39)$$

Esse composto é utilizado para determinar os valores das pressões em medidas acima de 200 K. Ao contrário do chumbo, o MnAs interfere, e muito, na magnetização medida da amostra estudada. Por esse motivo, o processo de magnetometria utilizando esse composto como manômetro é realizado em duas etapas. Primeiramente, somente a amostra é analisada. Com a amostra dentro da célula de pressão, realizamos as medidas de interesse sem e com pressões aplicadas, sobretudo $M \times T$ para determinar com o menor erro possível suas temperaturas de transição em diferentes pressões. Na segunda etapa, retiramos o pedaço de amostra medido e colocamos outro semelhante da mesma amostra, junto com um pedaço de MnAs. Essa troca de material é para evitar efeitos de irreversibilidade que o composto analisado possa sofrer quando submetido à pressão. Então, são aplicadas forças iguais às empregadas na primeira etapa e são realizadas medidas de magnetização em função da temperatura de modo que as transições magnéticas da amostra e do MnAs sejam observadas. Sabendo as transições do MnAs, podemos determinar as pressões aplicadas na segunda etapa de medidas com o auxílio da expressão (1.39) e, por conseguinte, estabelecer uma relação entre a temperatura de transição da amostra analisada com a pressão aplicada. Analisando as temperaturas de transição da amostra obtidas na primeira etapa de medidas com a relação T_C / P obtida na segunda etapa, determinamos as pressões hidrostáticas aplicadas na amostra na primeira série de medidas.

É importante mencionar que a contribuição diamagnética da célula de pressão é desprezível frente aos altos momentos magnéticos dos compostos analisados em seu interior e reportados nesta tese.

Capítulo 3

Ligas de Gd-Ge-Si fundidas e tratadas termicamente – resultados e discussões

Todos os compostos estudados nesta tese foram caracterizados estruturalmente e, sobretudo, magneticamente. Para cada estequiometria, várias amostras foram produzidas e analisadas, porém somente algumas foram selecionadas para serem discutidas neste trabalho. Neste capítulo, apresentamos alguns dados magnéticos e micro-estruturais de amostras de quatro das estequiometrias estudadas (Gd_5Si_4 , $Gd_5Ge_2Si_2$, $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ e Gd_5Ge_4), quase sempre comparando amostras fundidas e tratadas termicamente.

Dois outros compostos da série $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$ e $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$, também serviram como materiais bases para distintos estudos desta tese. Eles não serão discutidos neste capítulo, mas terão a devida atenção em capítulos posteriores. O mesmo vale para os compostos com Sn substituinte ao Ge e Si.

3.1 Gd_5Si_4

Foi mencionado na Seção 1.4.1 que o composto Gd_5Si_4 não funde de modo congruente e a formação da fase 5:4 ocorre em um processo peritético. Dessa maneira, esperamos que além da fase 5:4, pelo menos mais uma fase sólida se forme durante o resfriamento da amostra a partir do líquido. Realmente isso ocorre, como pode ser observado na Figura 3-1. Tanto na imagem de microscópio ótico (Figura 3-1a), quanto na imagem produzida pela microsonda eletrônica (Figura 3-1b), a matriz da amostra como fundida corresponde à fase 5:4 (Gd_5Si_4), que é a fase de interesse; a fase mais clara deve-se à fase 5:3 (Gd_5Si_3) e a mais escura corresponde à fase 1:1 ($GdSi$). Esses resultados contrariam o diagrama de fases proposto por T. B. Massalski [119] e

corroboram o diagrama proposto por N. I. Usenko e colaboradores [120], no qual apresentam a fusão congruente da fase 1:1 e a formação peritética da fase 5:4.

As quantidades das fases 5:3 e 1:1, que de modo algum são desprezíveis, poderiam ser contabilizadas por análises de difração de raios-X, contudo os dados que possuímos não apresentam qualidade e confiabilidade para serem reportados.

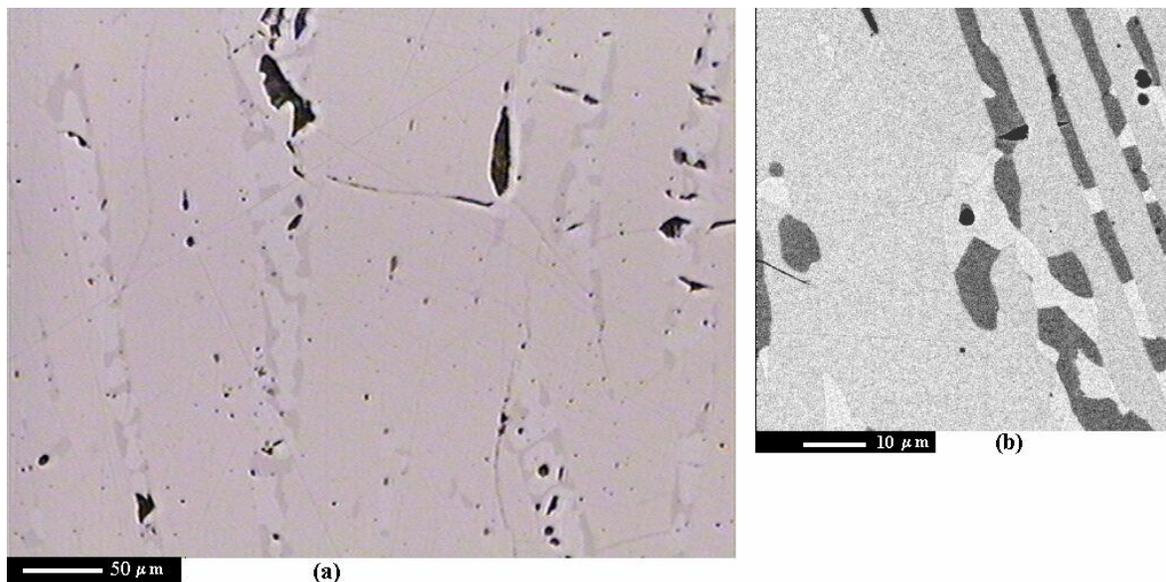


Figura 3-1: (a) Metalografia ótica da amostra de Gd_5Si_4 (CA3a) como fundida. (b) Outra região da mesma amostra analisada por microsonda eletrônica. Nas duas imagens estão identificadas as fases 5:4 (matriz), 1:1 (fase escura) e 5:3 (fase clara). Na imagem da direita, o que parece uma arte pontilhista, na verdade é o resultado de um ajuste de contraste para melhor observarmos as fases.

O tratamento térmico realizado a $1600^{\circ}C$ por 48 horas não elimina as fases minoritárias, apenas as reduz. Como as fases 5:3 e 1:1 não interferem na magnetização em alta temperatura, inclusive na transição magnética (T_C), espera-se que a transição não seja afetada pelo tratamento. Medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas para a mesma amostra como fundida e também para um pedaço dela tratado a $1600^{\circ}C$ por 48 horas (Figura 3-2). A transição magnética de 2ª ordem ocorre em torno de 338 K, consistente com dados da literatura [98], e essa temperatura não muda com o tratamento térmico, como esperado.

A magnetização antes da transição para a amostra tratada é consideravelmente inferior à mesma propriedade da amostra como fundida. Isso pode ser resultado de um aumento da

anisotropia do composto com o tratamento térmico ou, simplesmente, distintos fatores de desmagnetização originados por diferentes pedaços das amostras medidas. Isso, porém, não é relevante nas discussões que se seguirão. O mais importante é que o tratamento térmico não muda a T_C nem faz surgir outra transição magnética no composto, diferente do que ocorre com o composto $Gd_5Ge_2Si_2$, como é mostrado na seção seguinte.

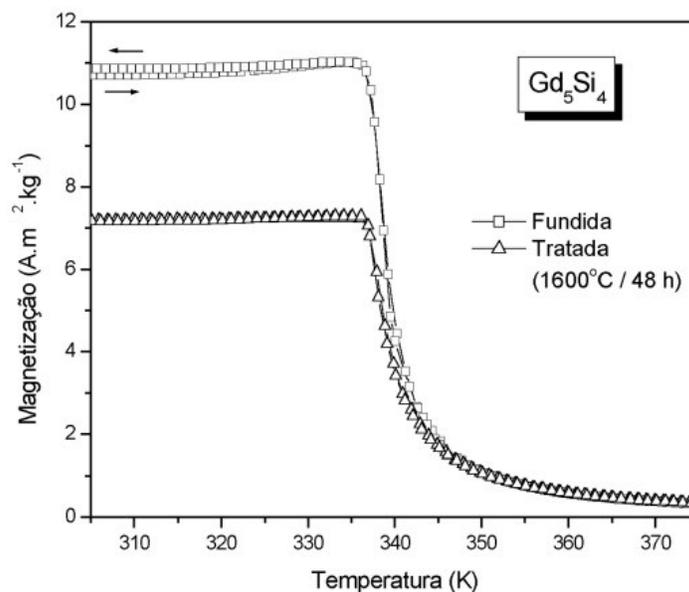


Figura 3-2: Medidas de magnetização em função da temperatura, a campo de 0,02 T, para a amostra CA3a do composto Gd_5Si_4 , como fundida e como tratada termicamente.

3.2 $Gd_5Ge_2Si_2$

O composto $Gd_5Ge_2Si_2$ como fundido apresenta pelo menos duas fases estequiométricas como fora determinado por S. Gama e colaboradores [112]: a fase majoritária é a ternária $Gd_5(Ge,Si)_4$ (5:2:2), correspondente à fase binária 5:4; a fase minoritária é a $Gd(Ge,Si)$ (2:1:1), correspondente à fase binária 1:1. Na Figura 3-3a é apresentada uma imagem por microscopia ótica de uma amostra de $Gd_5Ge_2Si_2$ como fundida, na qual podemos ver a presença de finas

estrias que contém essa segunda fase 2:1:1. Esse composto pode ainda conter uma pequena quantidade de uma terceira fase $Gd_5(Ge,Si)_3$ (10:3:3), correspondente à fase binária 5:3. A matriz é a fase 5:2:2, que é estabilizada na estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente. Diferentemente do que é reportado por A. O. Pecharsky e colaboradores [94], não verificamos a presença na matriz da forma alotrópica monoclínica, metaestável à temperatura ambiente.

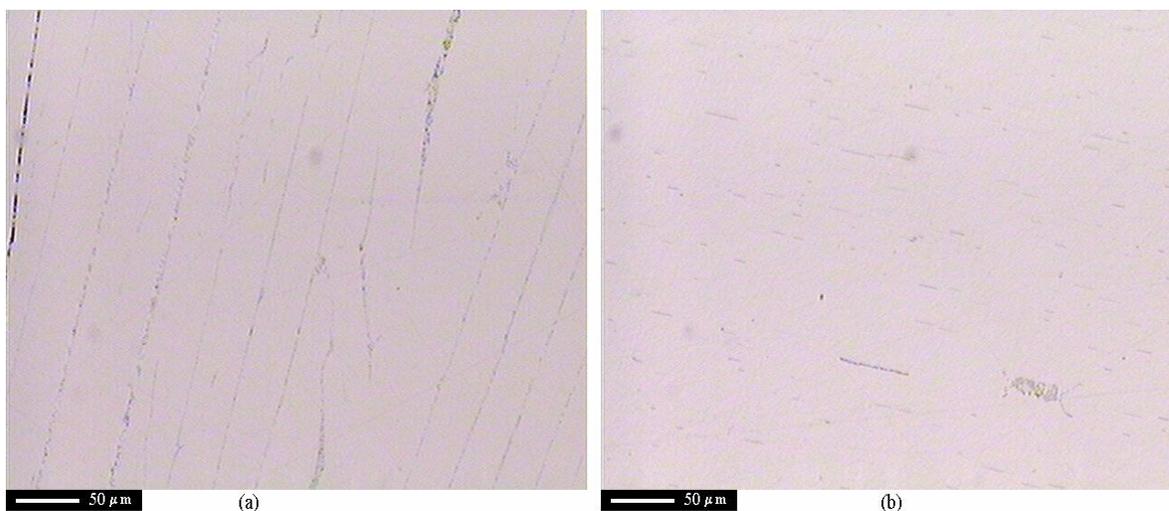


Figura 3-3: Metalografia ótica da amostra de $Gd_5Ge_2Si_2$ (CA1b) como fundida (a) e como tratada a 1650°C por 48 horas (b).

Para estabilizar a fase monoclínica à temperatura ambiente, realizamos tratamentos térmicos em um intervalo de temperatura favorável, entre 1000°C e 1650°C, resfriando a amostra o mais rápido possível. Entre 400°C e 800°C, a fase ortorrômbica é estabilizada. O tratamento de 1650°C por 48 horas, além de quase eliminar a fase alotrópica ortorrômbica 5:2:2, reduz também a segunda fase 2:1:1, como pode ser visto na Figura 3-3b. A razão entre as formas alotrópicas ortorrômbica e monoclínica pode ser quantificada por difração de raios-X, além de poder ser inferida pelas transições magnéticas devidas a cada uma delas. A fase alotrópica ortorrômbica possui transição magnética de 2ª ordem ao redor de 300 K e a fase monoclínica 5:2:2 é caracterizada por uma transição magneto-estrutural de 1ª ordem ao redor de 275 K. Podemos ver na Figura 3-4 que a amostra como fundida apresenta somente a transição magnética ao redor de 300 K, ou seja, a fase majoritária da amostra é inteiramente ortorrômbica; enquanto a fase 5:2:2

da amostra tratada a 1650°C por 48 horas é basicamente monoclinica, contendo uma pequena quantidade da fase ortorrômbica, que provoca uma discreta transição ao redor de 300 K.

Por que estabilizar a fase monoclinica 5:2:2 e não estudar a fase estável ortorrômbica? É sabido que as transições de 2ª ordem são responsáveis por efeitos magnetocalóricos convencionais. No caso dessa amostra como fundida do composto $Gd_5Ge_2Si_2$, o máximo do efeito magnetocalórico (EMC) gira em torno de $8 J.kg^{-1}.K^{-1}$. Transições de 1ª ordem são responsáveis por efeitos magnetocalóricos gigantes, bem maiores que os convencionais. No caso da fase monoclinica 5:2:2, os valores de máximo do EMC ultrapassam os $20 J.kg^{-1}.K^{-1}$, podendo chegar a $36 J.kg^{-1}.K^{-1}$ em condições especiais, como foi reportado por A. O. Pecharsky e colaboradores [94]. Assim, pensando na aplicação prática desse material, ele é muito mais interessante quando estabilizado na fase alotrópica monoclinica.

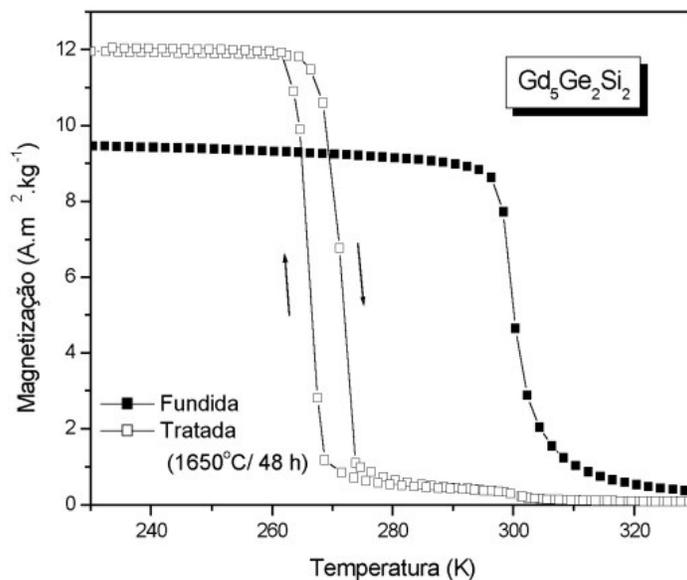


Figura 3-4: Medidas de magnetização em função da temperatura, a campo de 0,02 T, para a amostra de $Gd_5Ge_2Si_2$ (CA1b) como fundida e como tratada a 1650°C por 48 horas

Como foi mencionado anteriormente, a fase alotrópica monoclinica é estável em altas temperaturas e para mantê-la à temperatura ambiente de modo metaestável, é necessário um resfriamento rápido, visto que a fase ortorrômbica se estabiliza entre 400°C e 800°C. Dessa

forma, se tratarmos dois pedaços de uma mesma amostra do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ a uma mesma temperatura e mesmo intervalo de tempo, porém realizando resfriamentos em taxas bem diferentes, esperamos que sejam estabilizadas quantidades bem distintas da fase monoclinica, o que refletirá no comportamento e intensidade das transições magnéticas. Este experimento foi executado e as curvas de magnetização em função da temperatura são apresentadas na Figura 3-5. Dois pedaços vizinhos da mesma amostra de $Gd_5Ge_2Si_2$ foram tratados em diferentes tubos de quartzo a $1100^\circ C$ por 13 dias. Um dos tubos foi resfriado em água e o outro ao ar, sendo esse segundo processo de resfriamento bem mais lento que o primeiro. Pode-se ver claramente que a intensidade da transição de 2ª ordem do pedaço da amostra resfriado na água é bem menor do que a do pedaço resfriado ao ar, indicando bem menos fase ortorrômbica no primeiro caso do que no segundo.

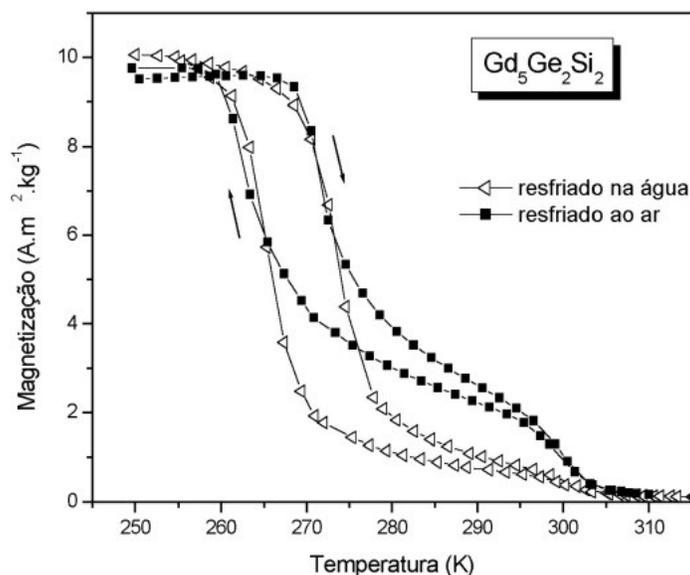


Figura 3-5: Medidas de magnetização em função da temperatura, a campo de 0,02 T, para a amostra CA1a tratada a $1100^\circ C$ por 13 dias em tubos de quartzo, sendo os tubos resfriados em duas condições distintas: na água e ao ar.

3.3 $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$

A estequiometria do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ advém de estudos com o composto $Gd_5Ge_2Si_2$, vizinho em estequiometria, porém significativamente diferente em suas propriedades estruturais e magnéticas, como será mostrado a seguir. Análises por microsonda eletrônica realizadas no composto $Gd_5Ge_2Si_2$ por S. Gama e colaboradores [112] revelaram que sua fase majoritária é realmente a fase 5:2:2, como mencionado na seção anterior. Porém, foi observado um desequilíbrio entre Ge e Si, além de o número de átomos de gadolínio (Gd) por fórmula unitária não resultar em exatamente 5, mas 5,09.

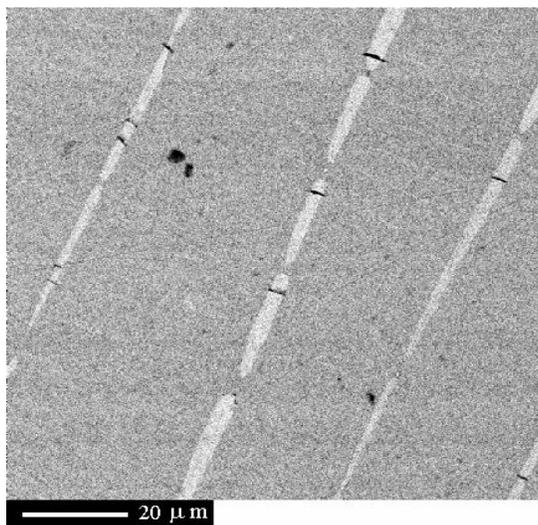


Figura 3-6: Imagem produzida por microsonda eletrônica da amostra de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ (AM70) como fundida. Essa amostra apresenta duas fases: 5:2:2 (matriz) e 5:3 (fase clara).

Esse novo material $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, com a estequiometria da fase majoritária do composto $Gd_5Ge_2Si_2$, foi preparado por nós e também analisado na microsonda eletrônica disponível na UFMG. As análises mostraram que esse novo composto apresenta somente duas fases estequiométricas. A matriz (fase majoritária) é a fase 5:2:2, com os percentuais atômicos de aproximadamente 57,4; 22,0 e 20,6% para Gd, Ge e Si respectivamente, bem próximos aos percentuais reportados por S. Gama e colaboradores [112]. Apesar da semelhança de morfologia da segunda fase do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ e da segunda fase desse novo composto (Figura 3-6),

suas estequiometrias são diferentes. No composto $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$, a segunda fase é a $\text{Gd}_5(\text{Ge,Si})_3$ (10:3:3) com os percentuais atômicos de 64,4; 18,8 e 16,6% para Gd, Ge e Si respectivamente.

Análises de microsonda eletrônica para o composto $\text{Gd}_{5,2}\text{Ge}_{1,9}\text{Si}_{1,9}$, ainda mais rico em Gd e iguais quantidades de Ge e Si, mostraram que também há somente duas fases: a fase 5:2:2 e a fase 10:3:3, aproximadamente em quantidades iguais. Esse resultado mostra que o excesso de gadolínio (acima de 5 átomos por fórmula unitária) nos compostos estudados $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ e $\text{Gd}_{5,2}\text{Ge}_{1,9}\text{Si}_{1,9}$ favorece a formação da fase $\text{Gd}_5(\text{Ge,Si})_3$ (10:3:3), o que não ocorre com o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$.

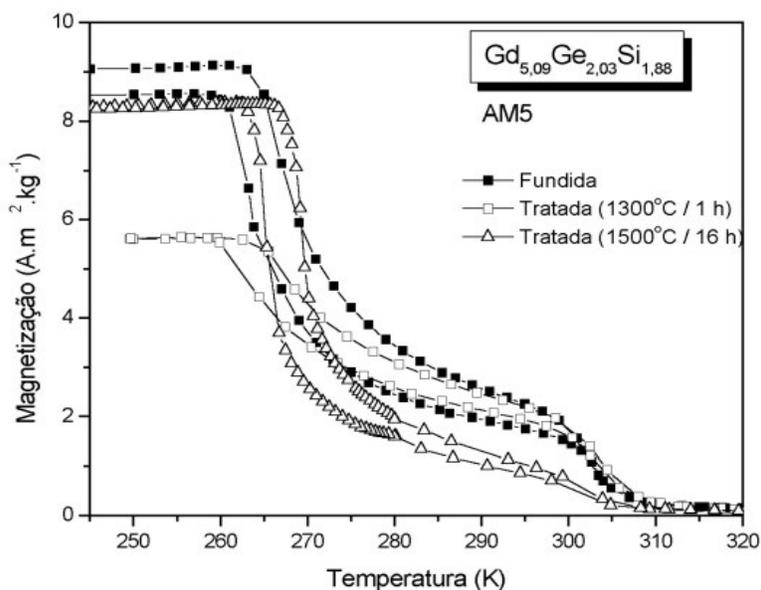


Figura 3-7: Medidas de magnetização em função da temperatura, a campo magnético de 0,02 T, para a amostra AM5 do composto $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ como fundida, tratada a 1300°C por 1 hora e tratada a 1500°C por 16 horas.

Na Figura 3-7 são apresentadas medidas de magnetização em função da temperatura para uma amostra do composto $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ como fundida e como tratada termicamente em duas condições distintas. É interessante notar que, diferentemente do que ocorre com o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ como fundido, nesse novo composto aparece claramente a transição magneto-

estrutural de 1ª ordem em torno de 270 K sem prévio tratamento térmico. O tratamento a 1300°C por 1 hora aparentemente não diminuiu a quantidade da fase alotrópica ortorrômbica 5:2:2, entretanto o tratamento a 1500°C por 16 horas reduziu significativamente a contribuição magnética da transição de 2ª ordem, indicando que houve uma redução do percentual da fase ortorrômbica presente na matriz 5:2:2. Em ambos os tratamentos, a amostra foi resfriada no interior do forno após o seu desligamento.

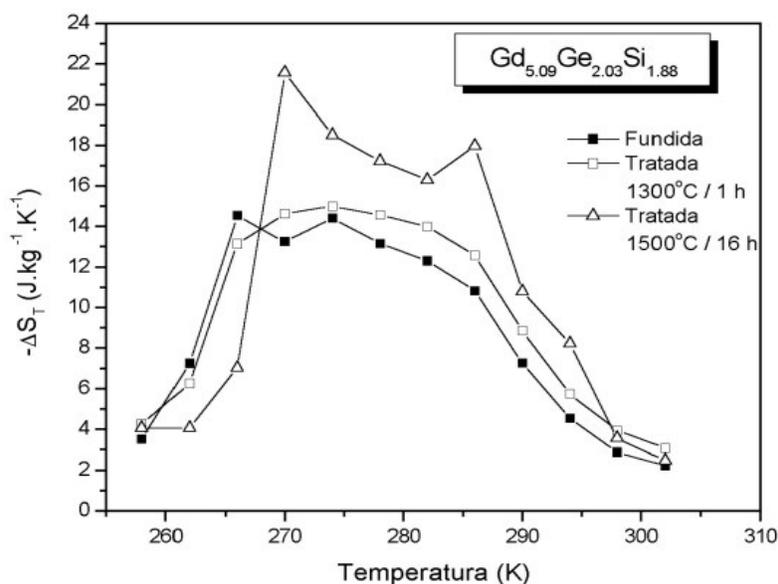


Figura 3-8: Variação isotérmica da entropia calculada a partir de curvas de magnetização em função do campo magnético, 0 a 5 T, para a amostra AM5 do composto $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$ como fundida, tratada a 1300°C por 1 hora e tratada a 1500°C por 16 horas.

Foi também calculada a variação isotérmica da entropia (ΔS_T), um dos parâmetros do efeito magnetocalórico (EMC), em função da temperatura (Figura 3-8) para essa amostra nas três condições de preparação supracitadas (fundida e com dois tratamentos distintos) a partir de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado. Podemos perceber que o tratamento térmico de 1300°C por 1 hora não mudou em nada o máximo valor do EMC do

material, $(15 \pm 3) \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, considerando um erro total de 20%¹⁷. Vale a pena lembrar que essa condição de tratamento é a mesma reportada por A. O. Pecharsky e colaboradores [103] como sendo a melhor para o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$. Pelo visto, não deve ser a melhor para o composto $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$, pois com o tratamento a 1500°C por 16 horas o material teve o máximo do seu EMC aumentado para $(22 \pm 4) \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ambos os resultados para os tratamentos térmicos são consistentes com os dados de magnetização mostrados na Figura 3-7, ou seja, nenhuma redução aparente da fase alotrópica ortorrômbica, no caso do tratamento a 1300°C , resultou em nenhuma alteração significativa do EMC, enquanto que o aumento da fase monoclinica em detrimento da fase ortorrômbica, no caso do tratamento a 1500°C , resultou no aumento do valor máximo da variação isotérmica da entropia.

3.4 Gd_5Ge_4

Assim como a liga Gd_5Si_4 , o composto Gd_5Ge_4 não funde de modo congruente. Ao resfriar a partir do líquido, a fase 5:4 é formada de modo peritético, havendo a possibilidade de se formar um pouco das fases 5:3 e 1:1, parecido com o que ocorre com a liga Gd_5Si_4 . A diferença é que no caso do composto Gd_5Ge_4 a fase 5:3 se forma em temperatura mais alta, enquanto que, no composto com silício, a fase 1:1 é estabilizada primeiramente.

Na Figura 3-9, é apresentada a micrografia de uma amostra de Gd_5Ge_4 (AM84) como fundida. A matriz é a fase de interesse 5:4, enquanto que a fase minoritária mais escura é a fase 1:1. Não foi detectada a fase 5:3. É interessante mencionar que a fase 1:1 está presente em pequeníssima quantidade, tanto que não foi detectada por difração de raios-X. Essa amostra AM84 é a única monofásica perante análises de difração de raios-X dentre várias outras amostras fundidas. Em outras amostras de Gd_5Ge_4 analisadas, a fase 1:1 foi detectada em quantidades superiores a 5 %, mas não houve indícios da presença da fase 5:3.

¹⁷ Desvio padrão de 8% somado a 12% em erros sistemáticos. Os erros sistemáticos incluem possíveis erros na calibração do equipamento à época das medidas de cada conjunto de isothermas, as quais são usadas no cálculo de cada curva de $\Delta S_T \times T$. Também estamos incluindo a incerteza da massa da amostra nesses erros sistemáticos.

O composto Gd_5Ge_4 possui temperatura de Néel entre 120 e 130 K, conforme reportado na literatura [86,96,130]. A amostra AM84, apesar de quase monofásica (monofásica perante difração de raios-X), não apresenta um comportamento magnético típico de um antiferromagneto quando analisamos sua magnetização em função da temperatura (Figura 3-10). A medida foi realizada em um processo conhecido por *zero-field cooling – field warming* (ZFC-FW)¹⁸, desse modo esperar-se-ia que a magnetização próxima do zero absoluto fosse quase nula, mas isso não foi observado. Além de a magnetização inicial ser relativamente alta ($4 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$), há uma queda acentuada da magnetização ao redor de 40 K, que não pode ser atribuída a alguma transição devida à segunda fase presente em quantidade desprezível.

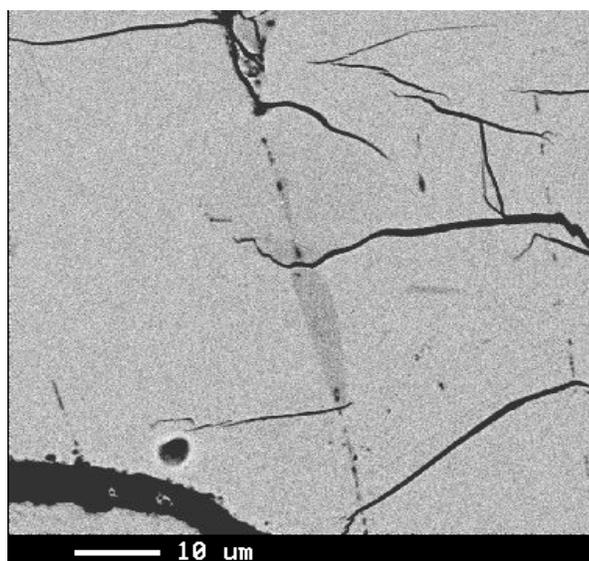


Figura 3-9: Imagem produzida por microsonda eletrônica da amostra de Gd_5Ge_4 (AM84) como fundida.

Após tratamento térmico, observamos que a magnetização em baixa temperatura e a variação de magnetização na temperatura de Néel diminuem significativamente (Figura 3-10). Talvez tensões internas resultantes do processo de fundição estejam induzindo ferromagnetismo em parte do material, assim como ocorre com a aplicação de pressão hidrostática, tal qual foi

¹⁸ Processo de medida que se caracteriza pelo prévio resfriamento da amostra em campo magnético nulo, subsequente aplicação de um campo magnético de interesse e medição da sua magnetização durante seu aquecimento.

mostrado na Seção 1.4.2. O tratamento térmico atuaria aliviando as tensões internas e reduzindo a magnetização em baixa temperatura.

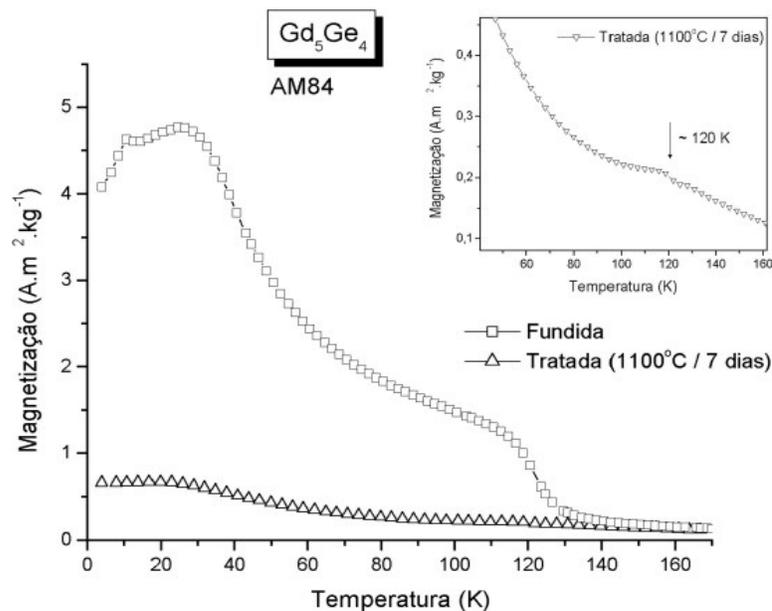


Figura 3-10: Medidas de magnetização em função da temperatura, a campo magnético aplicado de 0,02 T, para o composto Gd_5Ge_4 (amostra AM84) como fundido e como tratado termicamente a $1100^\circ C$ por 7 dias. No pequeno gráfico inserido na figura, podemos perceber a discreta transição de Néel ao redor de 120 K para a amostra como tratada.

3.5 Conclusões

Neste Capítulo, foram apresentados alguns comportamentos magnéticos e características estruturais dos quatro principais compostos estudados nesta tese.

Vimos que nenhum desses compostos como fundidos são monofásicos perante análises por microscopia, visto que eles se formam através de um processo peritético. Mesmo os tratamentos térmicos realizados não conseguem eliminar completamente as fases minoritárias.

Vimos também que os tratamentos modificam as propriedades magnéticas dos materiais analisados, sendo realmente importantes no composto $Gd_5Ge_2Si_2$, no qual tratamentos específicos favorecem a formação da fase monoclínica em temperatura ambiente em detrimento da fase ortorrômbica. No caso do composto Gd_5Ge_4 , os perfis da magnetização observados para a amostra como fundida e como tratada são muito parecidos com alguns que foram reportados na literatura para amostras como fundidas [86,130]. Por esse motivo, os resultados para esse composto, discutidos nos próximos capítulos, são para amostras como fundidas. As ligas Gd_5Si_4 e $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ não sofrem drásticas modificações com os tratamentos térmicos, como ocorre com o composto $Gd_5Ge_2Si_2$, por isso elas também foram utilizadas para estudos como fundidas.

Capítulo 4

Ligas de Gd-Ge-Si submetidas a pressões hidrostáticas – resultados e discussões

Neste Capítulo, são apresentados e discutidos os resultados de magnetometria para os compostos $Gd_5Ge_2Si_2$ e Gd_5Ge_4 submetidos a diferentes pressões hidrostáticas.

A motivação para se estudar o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ sob pressão hidrostática surgiu com a descoberta do efeito magnetocalórico colossal (EMCC) no composto MnAs, que também ocorre sob pressão [2]. Esses dois materiais possuem algumas propriedades semelhantes, tais como: transição magneto-estrutural de 1ª ordem ao redor da temperatura ambiente e grande variação de volume ao passar por essa transição. Portanto, um candidato em potencial para apresentar o EMCC seria o composto $Gd_5Ge_2Si_2$.

O composto Gd_5Ge_4 também foi estudado sob pressão hidrostática, sobretudo devido ao fato de esse material apresentar fase ferromagnética induzida por pressão externa [130].

4.1 $Gd_5Ge_2Si_2$

A amostra CA1a do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ analisada sob pressão hidrostática fora antes tratada a 1300°C por 1 hora, tratamento este considerado ótimo por A. O. Pecharsky e colaboradores [103].

Sem pressão aplicada (0 GPa), esse material apresenta duas transições esperadas: a magneto-estrutural de 1ª ordem ao redor de 274 K e a de 2ª ordem, bem menos intensa, ao redor de 298 K, como pode ser observado na Figura 4-1. Aplicando pressões hidrostáticas crescentes, nota-se que a transição de 1ª ordem se desloca progressivamente para temperaturas mais altas a uma taxa bem superior que o deslocamento da transição de 2ª ordem, até uma certa pressão na qual elas se transformam em uma só transição. Esse comportamento está melhor representado na

Figura 4-2. Analisando ainda a Figura 4-1, vemos que na pressão de 0,59 GPa, a transição de baixa temperatura (magneto-estrutural) se junta com a transição de 2ª ordem quando a medida é realizada aquecendo a amostra. Resfriando o material, verificamos que há histerese térmica e duas transições separadas. Acima de 0,59 GPa, não há mais histerese térmica, indicando que não há mais uma transição magneto-estrutural de 1ª ordem. Em um trabalho muito recente, Ya. Mudryk e colaboradores [131] mostram por difração de raios-X que a fase monoclinica do composto $Gd_5Ge_2Si_2$, responsável pela transição de 1ª ordem, desaparece completamente acima de 2,15 GPa em temperatura ambiente, restando somente a fase ortorrômbica, responsável pela transição de 2ª ordem. Além disso, esses pesquisadores afirmam que a fase monoclinica começa a se transformar em ortorrômbica, em temperatura ambiente, em pressões superiores 0,82 GPa. Pelos nossos dados, já em 0,59 GPa parte da fase monoclinica deve ter se transformado em ortorrômbica, visto que a transição magneto-estrutural ultrapassa a temperatura de 300 K.

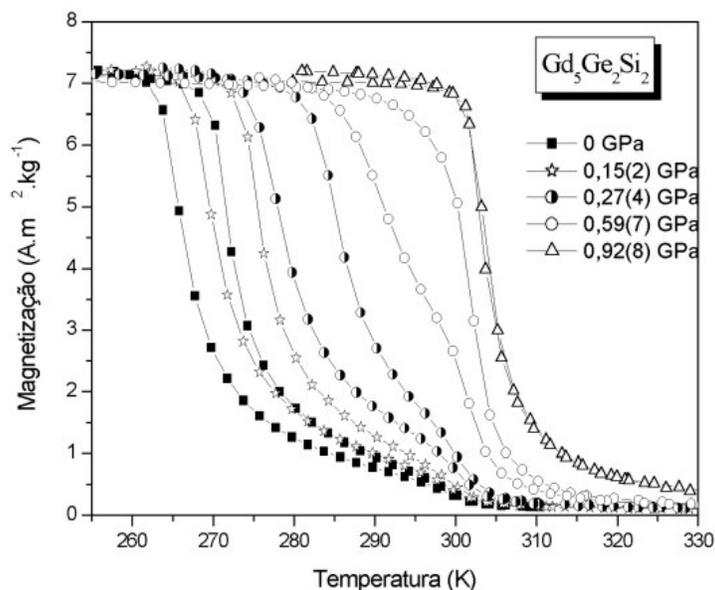


Figura 4-1: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para a amostra CA1a do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a diferentes pressões hidrostáticas.

Analisando agora a Figura 4-2, vemos que a transição de 2ª ordem se desloca pouco com a pressão hidrostática, a uma taxa aproximada de 9 K.GPa^{-1} . Vemos também que a transição de

mais baixa temperatura possui três regimes de comportamento. Até a pressão hidrostática de 0,1 GPa, a temperatura da transição magneto-estrutural não é alterada. Entre 0,1 e 0,59 GPa¹⁹, há uma grande variação na temperatura de transição magneto-estrutural, 61 K.GPa⁻¹, valor este bem superior ao reportado por L. Morellon e colaboradores [129] para o composto Gd₅Ge_{2,2}Si_{1,8} (30 K.GPa⁻¹). A partir de 0,59 GPa, a transição magnética segue a tendência da transição de 2^a ordem, ou seja, aumenta em temperatura com uma taxa de aproximadamente 9 K.GPa⁻¹.

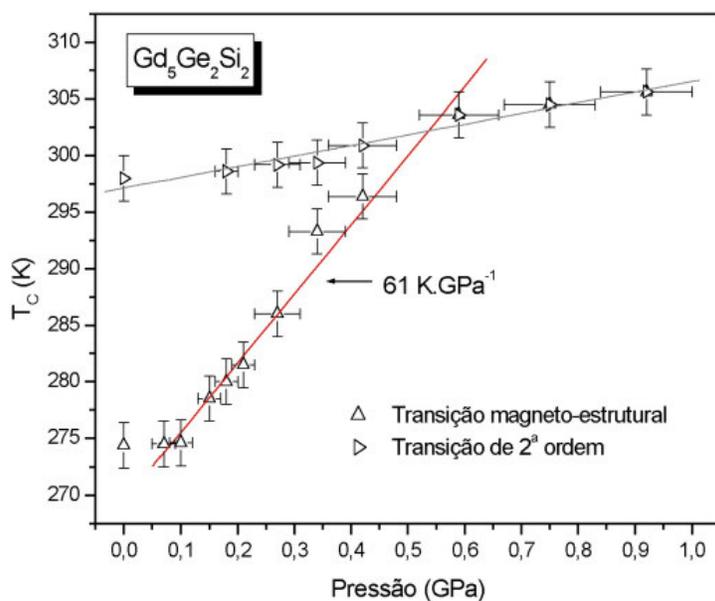


Figura 4-2: Variação das temperaturas das transições de 1^a e 2^a ordens com relação à pressão hidrostática aplicada. Entre 0,1 e 0,59 GPa, a transição de 1^a ordem varia com taxa de 61 K.GPa⁻¹; a transição de 2^a ordem varia em todo o intervalo de pressões com taxa aproximada de 9 K.GPa⁻¹.

As barras de erro para os valores de pressão acima de 0,21 GPa apresentadas na Figura 4-2 refletem a falta de precisão no processo de determinação desses valores, os quais foram inferidos de acordo com as forças aplicadas na célula de pressão. Entretanto, as pressões de até 0,21 GPa foram determinadas utilizando-se o composto MnAs como manômetro, tal como fora descrito na Seção 2.2.5 desta tese. Desse modo, quatro pontos ($P = 0,1; 0,15; 0,18$ e $0,21$ GPa) do ajuste linear que confere o valor de 61 K.GPa⁻¹ para a taxa de variação da temperatura da

¹⁹ O ajuste linear foi realizado com os valores de 0,1 a 0,59 GPa inclusive.

transição de 1ª ordem com a pressão são muito confiáveis. Os valores aproximados de pressão e temperatura de transição usados na Figura 4-2 estão explícitos na Tabela 4-1.

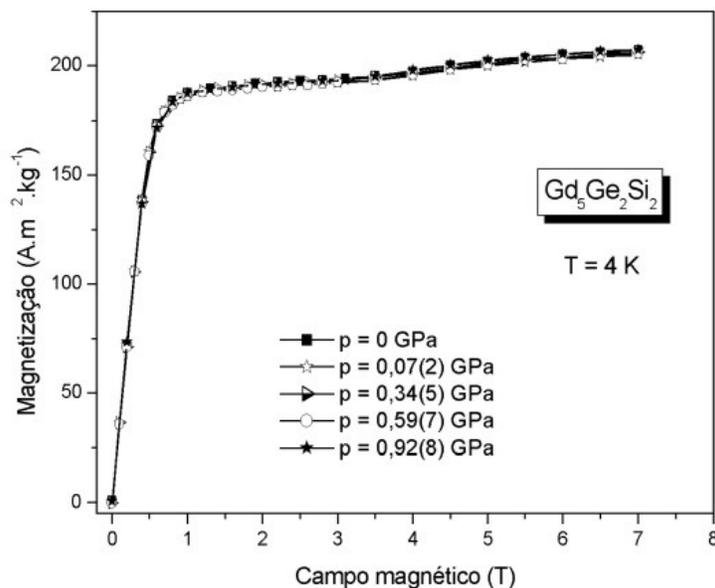


Figura 4-3: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, em 4 K, para a amostra CA1a do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a diferentes pressões hidrostáticas.

Na Figura 4-3, são mostradas curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, a 4 K, para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a diferentes pressões hidrostáticas. Nota-se claramente que a pressão de até 0,92 GPa não afeta em nada o comportamento da magnetização em função do campo magnético. Pode-se afirmar que as diversas pressões hidrostáticas aplicadas não alteram a dinâmica dos domínios magnéticos desse material. Outro fato importante é que a magnetização de saturação, que gira em torno de $7,6 \mu_B$ por íon de Gd, não muda com a pressão. Isso mostra que o subnível 4f do gadolínio nesse composto não se altera com a pressão aplicada.

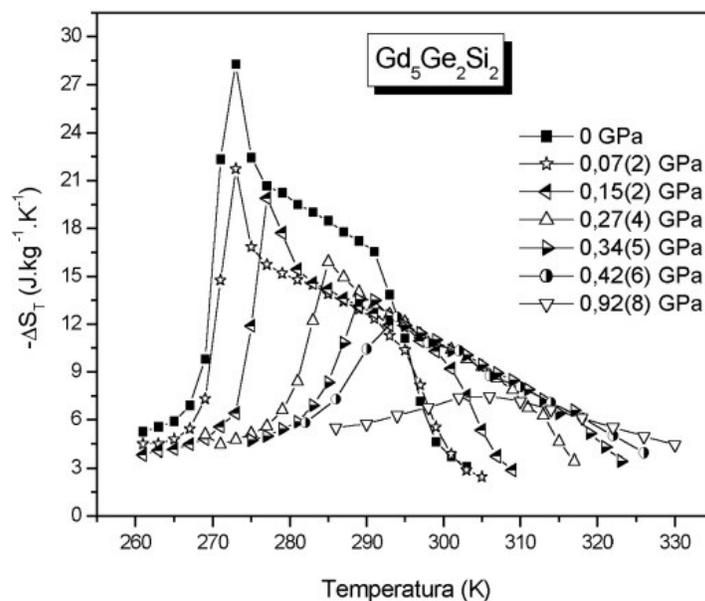


Figura 4-4: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para a amostra CA1a do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ calculada a partir de isotermas de $M \times H$ em um intervalo de campo de 0 a 5 T e em pressão constante, para diversos valores de pressão aplicada.

Foi calculada também a variação isotérmica da entropia (ΔS_T) para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ a partir de isotermas de magnetização em função do campo magnético externo medidas em pressão hidrostática constante, para vários valores de pressão (Figura 4-4). Sem pressão aplicada, a amostra estudada apresenta o máximo do efeito magnetocalórico (EMC) em 273 K com o valor de $(28 \pm 4) J.kg^{-1}.K^{-1}$. Com apenas 0,07 GPa de pressão aplicada, embora a temperatura do pico do EMC não mude, seu valor se reduz para $(22 \pm 3) J.kg^{-1}.K^{-1}$. Foi considerado um erro total de 15% nesses valores de máximo EMC: desvio padrão de 5% e 10% de erros sistemáticos. Como as medidas em 0 e 0,07 GPa foram realizadas em seqüência, com a mesma calibração do equipamento e mesma massa de amostra, podemos deixar de lado os erros sistemáticos ao compararmos valores das curvas da Figura 4-4. Dessa forma, podemos afirmar que houve realmente uma redução do EMC (Tabela 4-1). Aumentando a pressão aplicada, o máximo do EMC se desloca para temperaturas maiores, como ocorre com a T_C , e sua magnitude diminui significativamente, atingindo valores de EMC convencional.

Tabela 4-1: Temperaturas das transições de 1^a e 2^a ordem e valores do máximo do EMC para cada valor de pressão hidrostática aplicada à amostra CA1a do composto Gd₅Ge₂Si₂. Os traços que aparecem na tabela indicam que os respectivos valores não foram determinados.

Pressão (GPa)	Temperatura da transição de 1 ^a ordem (K)	Temperatura da transição de 2 ^a ordem (K)	Máximo de $ \Delta S_T $ ^(b) (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
0	(274 ± 2)	(298 ± 2)	(28 ± 1)
(0,07 ± 0,02)	(275 ± 2)	-	(22 ± 1)
(0,10 ± 0,02)	(275 ± 2)	-	-
(0,15 ± 0,02)	(279 ± 2)	-	(20 ± 1)
(0,18 ± 0,02)	(280 ± 2)	(299 ± 2)	-
(0,21 ± 0,02)	(282 ± 2)	-	-
(0,27 ± 0,04)	(286 ± 2)	(299 ± 2)	(15,9 ± 0,8)
(0,34 ± 0,05)	(293 ± 2)	(299 ± 2)	(13,5 ± 0,7)
(0,42 ± 0,06)	(296 ± 2)	(301 ± 2)	(12,5 ± 0,6)
(0,59 ± 0,07)	(304 ± 2)	(304 ± 2)	-
(0,75 ± 0,08)	(305 ± 2) ^(a)	(305 ± 2)	-
(0,92 ± 0,08)	(306 ± 2) ^(a)	(306 ± 2)	(7,5 ± 0,4)

^(a) Nas respectivas pressões, a transição já não é mais de 1^a ordem.

^(b) As incertezas de cada valor de máximo EMC não levam em conta os possíveis erros sistemáticos. Se qualquer uma dessas medidas for comparada com outra exterior a esse conjunto, um erro sistemático de cerca de 12% deve ser acrescido às incertezas acima.

4.2 Gd_5Ge_4

A amostra CA2 do composto Gd_5Ge_4 analisada sob pressão hidrostática não foi estudada, a priori, por difração de raios-X. Análises metalográficas mostraram que essa amostra como fundida apresenta uma segunda fase em quantidade um pouco maior do que a amostra AM84, discutida no Sub-capítulo 3.4. No entanto, as medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra CA2 como fundida (Figura 4-5) são muito parecidas com as mesmas medidas para a amostra AM84 como tratada (Figura 3-10) e com as que foram reportadas por H. Tang e colaboradores [117]. Por isso, a amostra CA2 foi selecionada para ser estudada sob pressão hidrostática e os resultados são apresentados a seguir.

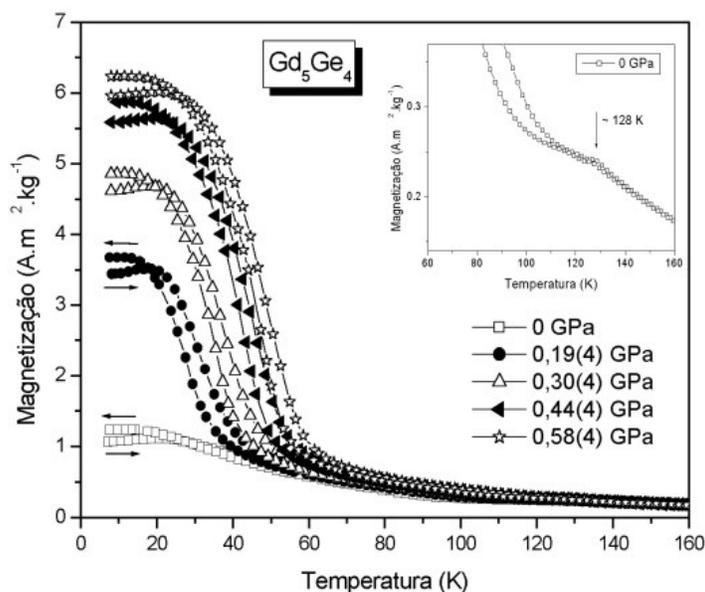


Figura 4-5: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para a amostra CA2 do composto Gd_5Ge_4 submetido a diferentes pressões hidrostáticas. As medidas foram realizadas no processo conhecido como *zero-field cooling – field warming – field cooling* (ZFC-FW-FC). O pequeno gráfico inserido na figura mostra em destaque a transição de Néel para a amostra não submetida à pressão.

Na Figura 4-5, são apresentadas curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra CA2 do composto Gd_5Ge_4 para quatro diferentes pressões hidrostáticas aplicadas, além das curvas de aquecimento e resfriamento obtidas sem pressão aplicada. Nota-se o surgimento de

uma transição magnética, a qual torna-se mais acentuada com o aumento da pressão, ocorrendo também um aumento da magnetização em baixa temperatura. Essa transição, na realidade, é uma transição magneto-estrutural de 1ª ordem da fase ferromagnética-ortorrômbica(I) para a fase antiferromagnética-ortorrômbica(II) induzida pela pressão hidrostática [130]. Percebe-se também que essa transformação de fase de 1ª ordem se desloca para temperaturas maiores com o aumento da pressão aplicada.

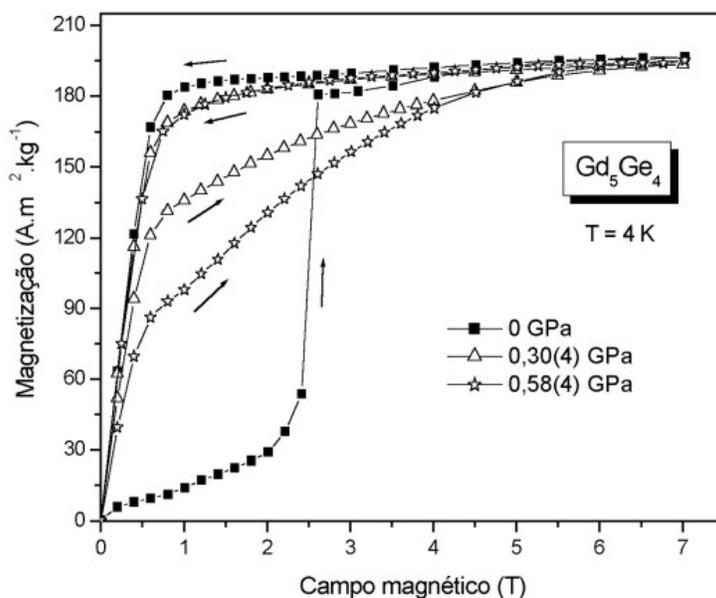


Figura 4-6: Medidas de magnetização em função do campo magnético para a amostra CA2 do composto Gd₅Ge₄, a 4 K, submetida a duas pressões hidrostáticas, além da pressão nula aplicada. As medidas foram realizadas aumentando e reduzindo o campo externo.

A fim de continuar a comparação com os dados da literatura, foram realizadas também medidas de magnetização em função do campo magnético externo, a 4 K, para três diferentes pressões (Figura 4-6). Sem pressão hidrostática aplicada, vemos que o composto Gd₅Ge₄ experimenta uma transição metamagnética da fase antiferro para a fase ferromagnética ao redor de 2,5 T, chegando próximo à saturação em 7 T. Reduzindo o campo magnético, o material se desmagnetiza como um ferromagneto típico. Como já mostrado na literatura [117, 122], esse processo é realmente irreversível, isto é, o composto Gd₅Ge₄, abaixo de 10 K, passa da fase

antiferro para a fase ferromagnética com a aplicação do campo e não retorna à fase antiferromagnética com sua retirada. Aplicando pressões hidrostáticas cada vez maiores, o material adquire porções cada vez maiores da fase ferromagnética antes mesmo de se aplicar o campo magnético. Aplicando-se o campo, o material apresenta um perfil de ferromagneto com valor maior de magnetização em baixo campo (1 T por exemplo) quanto maior a pressão hidrostática. Esse resultado também não é novidade na literatura científica [130].

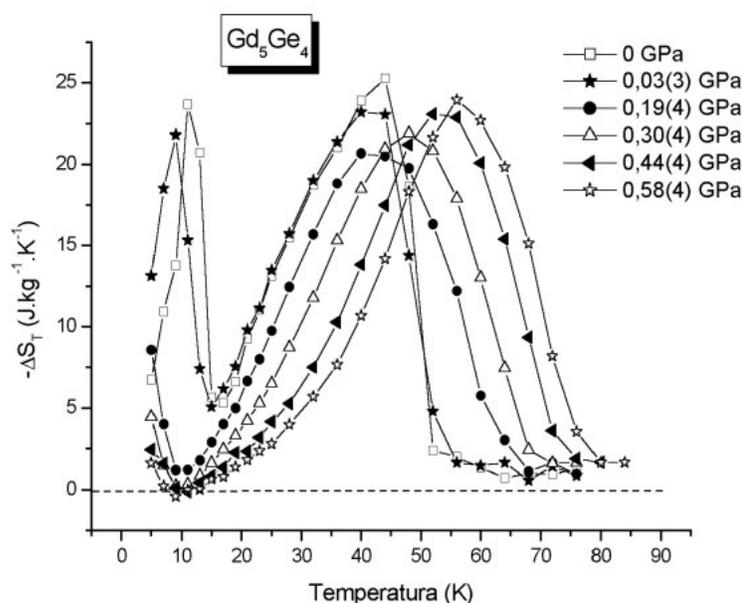


Figura 4-7: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para o composto Gd_5Ge_4 calculada a partir de isotermas de magnetização, como as mostradas na Figura 4-8, para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. As seis curvas correspondem a seis pressões hidrostáticas aplicadas.

O que é novo neste trabalho é a obtenção da variação isotérmica da entropia (ΔS_T), um dos parâmetros que caracterizam o efeito magnetocalórico (EMC), em função da temperatura para várias pressões hidrostáticas aplicadas, como mostrado na Figura 4-7. É interessante notar a existência de dois picos no EMC mesmo na amostra não submetida à pressão. O pico de mais alta temperatura (43 K) está relacionado com as transições magneto-estruturais observadas nas curvas de $M \times T$, para campos magnéticos superiores a 2 T, tal como a curva a 3 T mostrada na Figura 1-16. O pico de mais baixa temperatura (11 K) advém de uma irreversibilidade parcial que o

composto Gd_5Ge_4 apresenta e pode ser melhor entendida analisando-se as isotermas da Figura 4-8a.

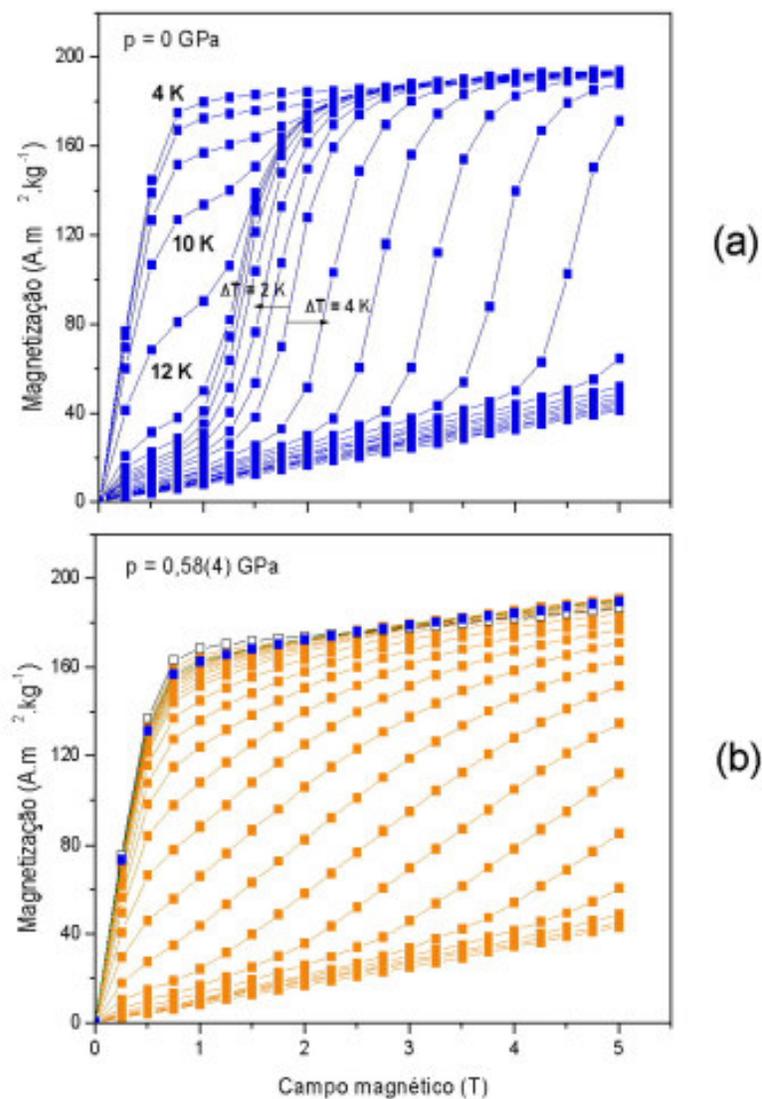


Figura 4-8: (a) Isotermas de magnetização em função do campo magnético externo para o composto Gd_5Ge_4 medidas sem pressão hidrostática aplicada. O intervalo entre as isotermas é de 2 K entre 4 a 28 K, e de 4 K de 32 K em diante. (b) Isotermas medidas em pressão hidrostática de 0,58 GPa. O intervalo entre as isotermas é de 2 K de 4 a 26 K, e de 4 K de 30 K em diante.

As isotermas da Figura 4-8a foram medidas de 2 em 2 K até 28 K e de 4 em 4 K de 32 K em diante. Antes de medir a primeira isoterma a 4 K, a amostra fora magnetizada, por isso não há

a transição metamagnética observada na Figura 4-6. Magnetizando e desmagnetizando a amostra em 4 K, a irreversibilidade é praticamente total, visto que a isoterma seguinte acompanha o perfil da curva a 4 K. Repetindo o processo a 10 K, por exemplo, vemos que a irreversibilidade é parcial, pois o perfil da isoterma seguinte indica que mais fase ferromagnética se transformou em fase antiferromagnética no processo de desmagnetização. Esses processos cada vez menos irreversíveis com o aumento da temperatura fazem com que cresçam as áreas entre as isotermas, dando origem ao pico de baixa temperatura (11 K).

Com a aplicação de pressão hidrostática, o pico a 11 K se desloca para temperaturas mais baixas e desaparece. Analisando a Figura 4-8b, percebemos que as primeiras isotermas para a pressão de 0,58 GPa têm o comportamento típico de ferromagneto, sugerindo que a pressão hidrostática favorece a irreversibilidade magnética.

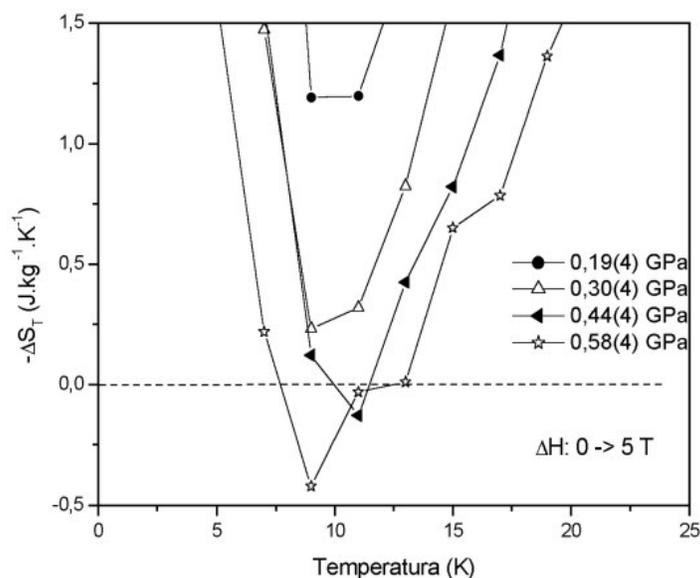


Figura 4-9: Região ampliada de parte da Figura 4-7, mostrando valores positivos para a variação isotérmica da entropia total.

É interessante notar que, à medida que o pico de mais baixa temperatura desaparece com o aumento da pressão aplicada, valores positivos de ΔS_T surgem, como podem ser mais bem observados na Figura 4-9. Há três valores positivos, sendo que o maior deles está realmente fora

de qualquer erro experimental. A origem desses valores positivos de ΔS_T está nos cruzamentos entre isotermas como ilustrado na Figura 4-8b pelos símbolos quadrados brancos e azuis.

O pico de mais alta temperatura do ΔS_T se comporta com a pressão de maneira diferente do que ocorre com o composto $Gd_5Ge_2Si_2$. Analisando a Figura 4-7 e considerando os erros, não podemos afirmar se o máximo do ΔS_T para o composto Gd_5Ge_4 desloca-se em temperatura para pressões hidrostáticas de até 0,30 GPa. Desconsiderando os erros sistemáticos, sua intensidade varia de $(25 \pm 2) \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a $(21 \pm 2) \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, com desvio padrão estimado de 8%. Com o subsequente aumento da pressão, a temperatura do pico aumenta, atingindo cerca de 56 K e sua intensidade agora cresce até $(24 \pm 2) \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (vide Tabela 4-2).

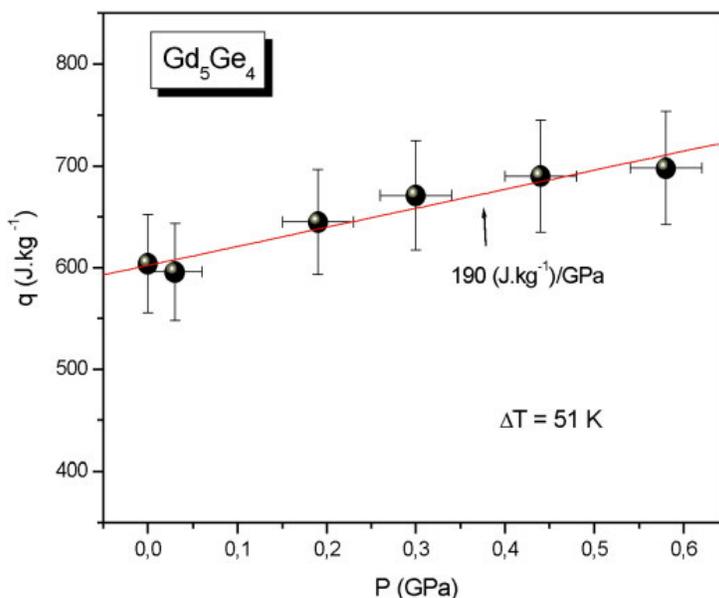


Figura 4-10: Capacidade de refrigeração do composto Gd_5Ge_4 calculada a partir das curvas de $\Delta S_T \times T$ da Figura 4-7, em um intervalo de temperatura de 51 K ao redor do pico de mais alta temperatura.

Analisando a Figura 4-10 e a Tabela 4-2, vemos que os valores obtidos para a capacidade de refrigeração q , calculada ao redor do pico do ΔS_T de mais alta temperatura, crescem com o aumento da pressão, a uma taxa de $190 \text{ (J.kg}^{-1})/\text{GPa}$. Considerando um erro de 8% advindo do

desvio padrão do próprio ΔS_T , a capacidade de refrigeração varia de $(6,0 \pm 0,5) \times 10^2 \text{ J.kg}^{-1}$ a $(7,0 \pm 0,6) \times 10^2 \text{ J.kg}^{-1}$ em todo o intervalo de pressões estudado.

Tabela 4-2: Temperatura e intensidade do pico de mais alta temperatura do EMC para cada valor de pressão hidrostática aplicada à amostra CA2 do composto Gd_5Ge_4 . Na última coluna, estão os valores da capacidade de refrigeração para um intervalo de 51 K ao redor do pico em questão. Os erros da temperatura são estimados como sendo o intervalo entre as isotermas e o desvio padrão de cada valor de capacidade de refrigeração é estimado em 8%.

Pressão (GPa)	Temperatura do segundo máximo do ΔS_T (K)	Máximo do $ \Delta S_T ^{(a)}$ ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}$)	$q^{(a)}$ ($\text{J.kg}^{-1}) \times 10^2$
0	(44 ± 4)	(25 ± 2)	$(6,0 \pm 0,5)$
$(0,03 \pm 0,03)$	(40 ± 4)	(23 ± 2)	$(6,0 \pm 0,5)$
$(0,19 \pm 0,04)$	(40 ± 4)	(21 ± 2)	$(6,5 \pm 0,5)$
$(0,30 \pm 0,04)$	(48 ± 4)	(22 ± 2)	$(6,7 \pm 0,5)$
$(0,44 \pm 0,04)$	(52 ± 4)	(23 ± 2)	$(6,9 \pm 0,6)$
$(0,58 \pm 0,04)$	(56 ± 4)	(24 ± 2)	$(7,0 \pm 0,6)$

^(a) As incertezas de cada valor de máximo EMC e da capacidade de refrigeração não levam em conta os possíveis erros sistemáticos. Se qualquer uma dessas medidas for comparada com outra exterior a esse conjunto, um erro sistemático de cerca de 12% deve ser acrescido às incertezas acima.

4.3 Conclusões

Sob pressão hidrostática, a transição magneto-estrutural do composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ se desloca para temperaturas mais elevadas e sua magnetização de saturação não é alterada. Essa constância da magnetização de saturação indica que a pressão não influencia no subnível 4f do Gd nesse composto. O deslocamento de T_C é oposto ao que ocorre com o Gd metálico [144] e o composto MnAs [2,83], isto é, em ambos a transição magnética é reduzida com o aumento da pressão hidrostática aplicada. Diferentemente do que acontece com o MnAs, a pressão não induz

o efeito magnetocalórico colossal no $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$, ao contrário, seu EMC é bastante reduzido devido ao contínuo processo de extinção da transição de 1ª ordem.

A amostra CA2 do composto Gd_5Ge_4 foi analisada magneticamente sob pressão hidrostática e mostrou características muito parecidas com as publicadas previamente. Por esse motivo, seu EMC foi calculado a partir de isotermas de magnetização para diferentes pressões e comportamentos interessantes foram observados. Esse composto apresenta dois picos na curva de $\Delta S_T \times T$, sendo o de mais baixa temperatura devido a processos irreversíveis e o outro devido à transição magneto-estrutural. Com o aumento da pressão hidrostática, o primeiro pico se desloca para temperaturas mais baixas e desaparece, além disso, pontos de ΔS_T positivo surgem. Considerando os erros experimentais estimados, o segundo pico (de mais alta temperatura) tem sua intensidade diminuída até a pressão de 0,30 GPa, sem variar sua temperatura. Com subsequente aumento da pressão, a temperatura do pico eleva-se e sua intensidade torna a aumentar, dentro do erro estimado, até a pressão máxima medida (0,58 GPa).

Capítulo 5

Ligas de Gd-Ge-Si pulverizadas, prensadas e sinterizadas – resultados e discussões

Neste Capítulo, são apresentados resultados de medidas magnéticas para dois compostos, $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ e $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$, além de algumas análises por difração de raios-X. São realizadas comparações entre os dados das amostras em diferentes condições de processamento: amostras em volume e em pó, fundidas e tratadas; somente o pó prensado; o pó prensado e sinterizado; amostra tratada depois de sinterizada.

Os primeiros estudos foram realizados diretamente com as amostras em pó prensado e sinterizado, os quais revelaram intrigantes propriedades. A motivação para o estudo magnético de partículas de pó prensadas e sinterizadas deve-se à possível aplicação desses materiais como regeneradores magnéticos ativos em refrigeradores magnéticos. Em breve, será necessário pensar-se em diferentes geometrias (fios, placas, etc.) para os regeneradores. Geometrias alternativas como essas são difíceis de se construir a partir da fundição de materiais com alta temperatura de fusão (~ 1800°C) e frágeis como as ligas de Gd-Ge-Si estudadas nesta tese. Daí vem a importância da metalurgia do pó explorada neste capítulo.

5.1 $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$

Analisando a amostra AM60 do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundido, tanto em volume quanto em pó (Figura 5-1), verifica-se que há as duas transições magnéticas previamente mostradas no Sub-capítulo 3.3 desta tese. Há uma pequena, porém considerável, diferença nos perfis das curvas de magnetização em função da temperatura em campo magnético de 0,02 T. Observamos uma ligeira redução da intensidade da transição de 2ª ordem, ao redor de 300 K, na amostra em pó, quando comparada com a amostra em volume. Comparando agora com o pó

pressado da amostra AM66 de mesma composição (Figura 5-1 e Figura 5-2), podemos notar que além da pequena intensidade da transição de 2ª ordem, há ainda uma pequena variação negativa da magnetização imediatamente antes da transição magneto-estrutural ao redor de 272 K, observado em outras amostras em pó e em pó pressado. Esse comportamento não é observado nas amostras em volume AM60 (Figura 5-1) ou AM66 (Figura 5-2).

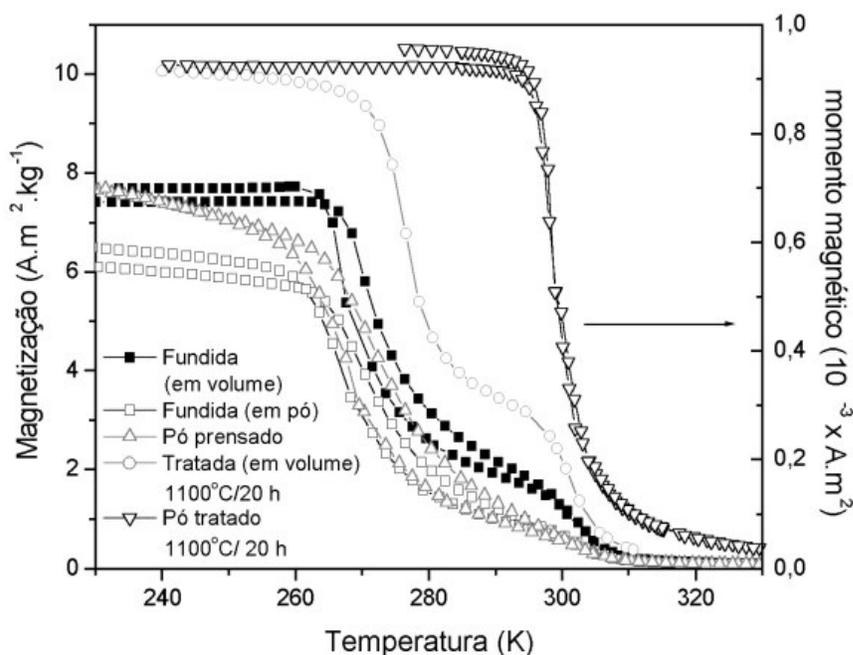


Figura 5-1: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para a amostra AM60 fundida em volume e em pó. Mesmas medidas para o pó pressado da amostra AM66 e para esta tratada em volume. Há também uma medida de momento magnético em função da temperatura para o pó tratado da AM60, a qual apresenta somente a transição de 2ª ordem.

Ao tratarmos termicamente a amostra AM66 em volume a 1100°C por 20 horas, a transição de 2ª ordem é ligeiramente intensificada com relação à curva para a amostra como fundida em volume²⁰. Continua havendo, portanto, a coexistência das fases monoclinica e ortorrômbica à temperatura ambiente.

²⁰ Foi feita uma normalização das curvas de magnetização para a amostra fundida em volume e tratada em volume, a fim de saber as razões entre as intensidades das transições de 2ª e 1ª ordens.

O mais intrigante ocorre quando tratamos termicamente, nas mesmas condições, as partículas de pó da amostra AM60 com granulometria menor ou igual a 50 μm , como mostrado na Figura 5-1. A transição magneto-estrutural de 1^a ordem desaparece, restando somente a transição magnética ao redor de 300 K. Esse fato mostra, indubitavelmente, que não há mais fase monoclinica à temperatura ambiente, o que foi confirmado através de difração de raios-X.

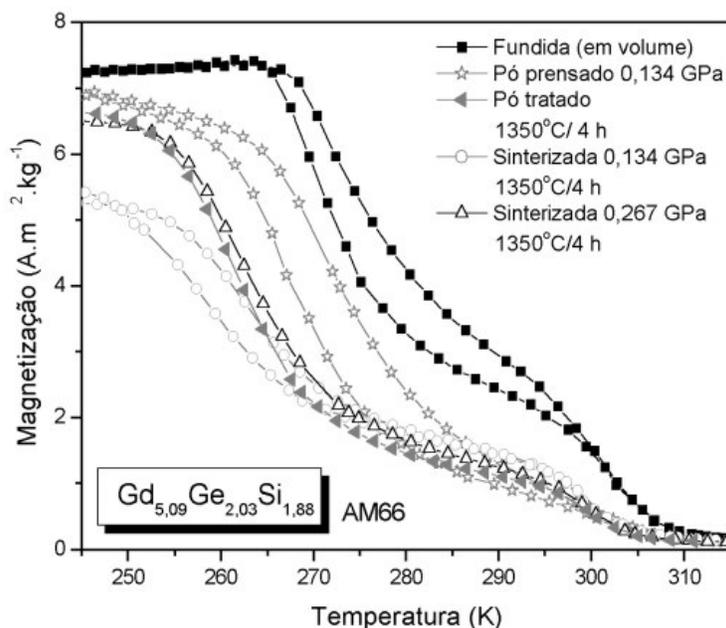


Figura 5-2: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para a amostra AM66 fundida em volume; o pó compactado a 0,134 GPa; o pó tratado a 1350°C por 4 horas; duas pastilhas prensadas a 0,134 e 0,267 GPa e sinterizadas a 1350°C por 4 horas.

A partir de partículas de pó com granulometria inferior a 50 micra das amostras AM60 e AM62²¹, foram preparadas pastilhas, as quais foram compactadas com diferentes pressões e sinterizadas a 1100°C por 20 horas, como descrito na Seção 2.1.3. As medidas de magnetização para essas pastilhas são mostradas na Figura 5-3. Assim como ocorre com o pó tratado nas mesmas condições, as pastilhas sinterizadas não apresentam transição de 1^a ordem ao redor de

²¹ As amostras AM60 e AM62 são magneticamente semelhantes.

272 K. Além disso, a temperatura de Curie da transição de 2^a ordem é reduzida linearmente com o aumento da pressão de compactação, como pode ser observado na Figura 5-4. Esse comportamento indica que há algum mecanismo pelo qual a energia elástica do processo de compactação é armazenada na pastilha. Durante o processo de sinterização, essa energia é parcialmente ou totalmente liberada, gerando defeitos, provavelmente deslocamentos, que distorcem permanentemente a rede cristalina do material. Esses defeitos contribuem para a redução da temperatura de Curie da transição de 2^a ordem através do grande efeito magnetoelástico comum nessas ligas de Gd-Ge-Si. Uma outra possibilidade é a formação de fronteiras de grãos durante a sinterização, fronteiras essas que são regiões de grande densidade de defeitos estruturais, as quais podem induzir a variação da temperatura de Curie observada.

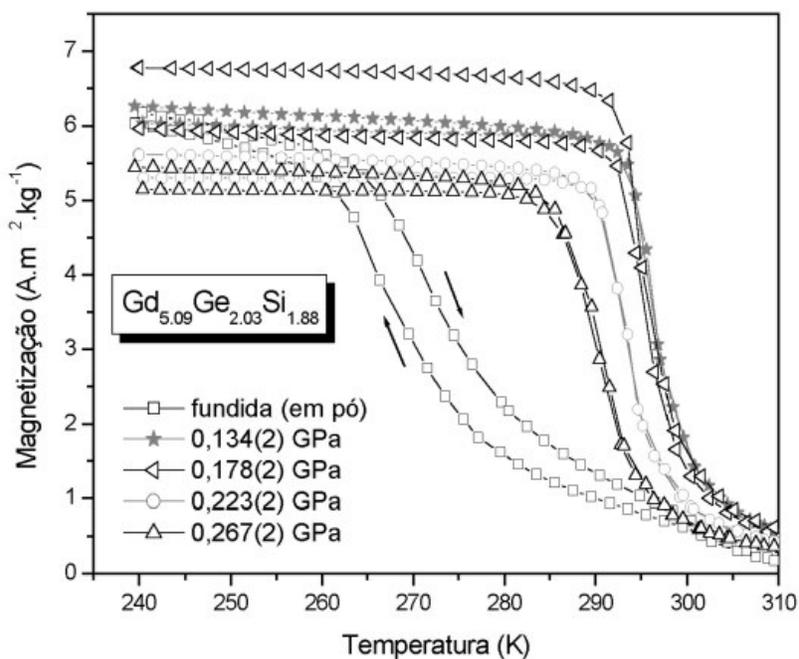


Figura 5-3: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para a amostra AM60 fundida em volume e para quatro pastilhas prensadas a 0,134; 0,178; 0,223 e 0,267 GPa e sinterizadas a 1100°C por 20 horas.

O caráter de 2^a ordem das transições magnéticas do pó tratado e das pastilhas sinterizadas é confirmado por dois fatores²². O primeiro e principal fator é a inexistência de histerese térmica, como podemos observar nas curvas da Figura 5-1 e da Figura 5-3. O segundo refere-se aos resultados das análises dos difratogramas apresentados na Figura 5-5, os quais foram obtidos em temperatura ambiente (~ 297 K). Em uma transição de 1^a ordem alargada em temperatura, ou seja, não descontínua, espera-se uma coexistência das fases ortorrômbica e monoclinica em um intervalo significativo de temperatura. Foi identificada uma pequena quantidade da fase monoclinica (menos de 7%) no pó tratado e nas pastilhas sinterizadas, mas esse pequeno percentual não justifica uma coexistência de fases devida à transição magneto-estrutural de 1^a ordem, como acontece com a amostra base (como fundida). No caso da pastilha prensada a 0,267 GPa, a transição ocorre antes de 297 K, portanto, a essa temperatura a amostra deveria apresentar grande quantidade de fase monoclinica se a transição fosse magneto-estrutural, tal como na amostra base, porém isso não ocorre.

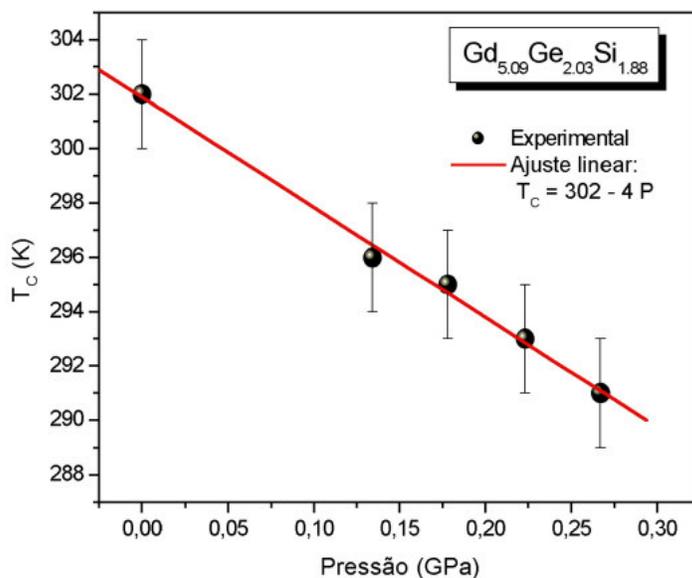


Figura 5-4: Variação da temperatura da transição de 2^a ordem com a pressão de compactação das pastilhas sinterizadas do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$.

²² Há ainda outro argumento que refere-se ao fato, já discutido anteriormente, de a fase alotrópica ortorrômbica 5:2:2 apresentar uma transição puramente magnética (2^a ordem) ao redor de 300 K. O pó tratado da amostra AM60 também apresenta transição ao redor de 300 K, o que sugere fortemente que esta transição seja do mesmo tipo.

Das análises usando o método de Rietveld, foram obtidos os tamanhos dos cristalitos²³ de cada pastilha sinterizada. Os cristalitos diminuem com o aumento da pressão de compactação das pastilhas. A temperatura de transição magnética das pastilhas aumenta linearmente com o tamanho do cristalito, conforme mostrado na Figura 5-6, indicando uma forte correlação entre tamanho de cristalito e a temperatura de transição magnética das pastilhas sinterizadas.

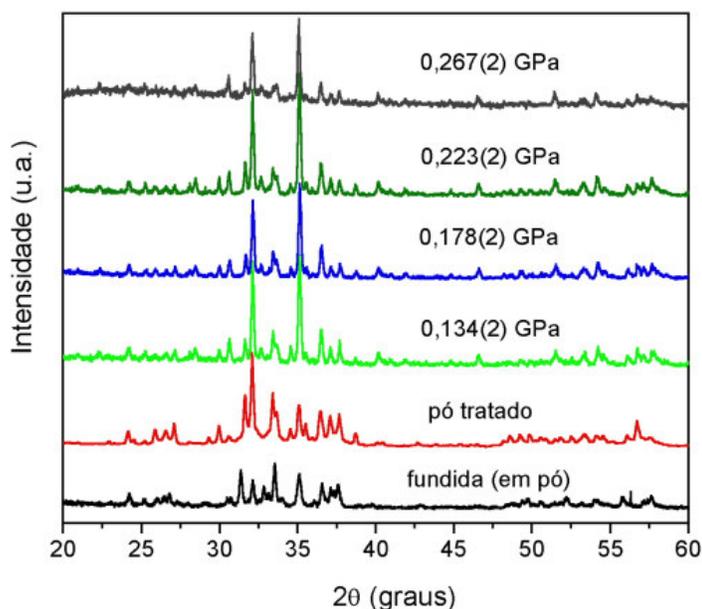


Figura 5-5: Difratomogramas de raios-X, em temperatura ambiente, para o pó da amostra AM60 como fundida; o pó tratado a 1100°C por 20 horas; e as quatro pastilhas sinterizadas.

Não foram realizadas medidas magnéticas com o objetivo de se calcular o efeito magnetocalórico (EMC) para as pastilhas sinterizadas. Pela experiência que temos, sabemos que as transições de 2ª ordem nesses compostos produzem variações isotérmicas da entropia (ΔS_T) significativamente menores que as transições de 1ª ordem. Desse modo, o processo de sinterização realizado piora a aplicabilidade do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como material refrigerante em um refrigerador magnético.

²³ Cristalitos são os minúsculos (muitas vezes, microscópicos) monocristais que compõem os materiais policristalinos.

Com o objetivo de recuperar a transição magneto-estrutural de 1ª ordem observada na amostra como fundida desse composto, efetuamos tratamentos térmicos a 1300°C por 1, 2 e 11 horas. Na Figura 5-7a, são apresentadas medidas de magnetização em função da temperatura para a pastilha prensada a 0,134 GPa e sinterizada a 1100°C por 20 h, juntamente com os resultados obtidos após os tratamentos térmicos a 1300°C supracitados. Já com 1 hora de tratamento, aparece o perfil da transição em mais baixa temperatura, a qual deve ser de 1ª ordem, porém deslocada em temperatura e menos intensa que a apresentada pela amostra como fundida. Não foram realizadas medidas de difração de raios-X para verificar a provável transição estrutural, visto que, para todos os tratamentos realizados, não havia amostra suficiente para isso. Com 2 horas de tratamento, o perfil não muda significativamente, porém com 11 horas, a transição de mais baixa temperatura é atenuada. Na Figura 5-7b, são mostradas as mesmas medidas para a pastilha prensada a 0,267 GPa e sinterizada e tratada posteriormente nas mesmas condições. Os perfis são muito parecidos para todos os períodos de tratamento térmico, os quais se assemelham com as medidas para a pastilha prensada a 0,134 GPa e tratada por 11 horas depois da sinterização (Figura 5-7). Também não foram realizadas medidas de difração de raios-X, pelo mesmo motivo da pastilha anterior.

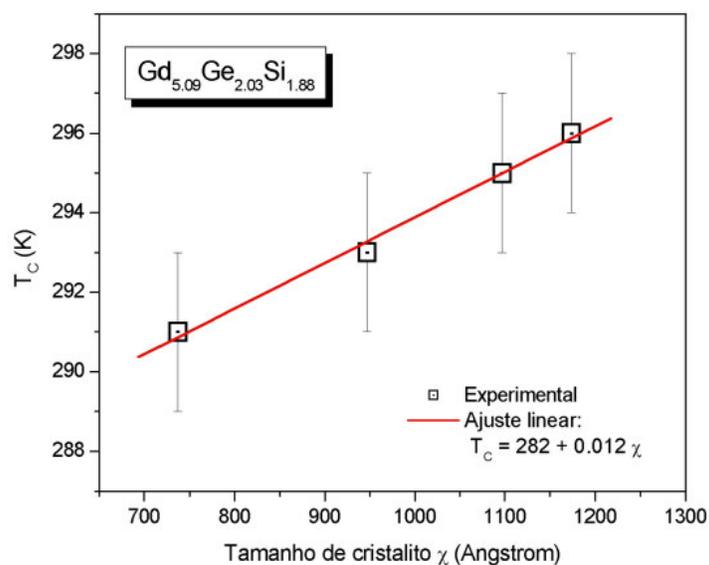


Figura 5-6: Variação da temperatura da transição de 2ª ordem com o tamanho do cristalito das pastilhas sinterizadas do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$.

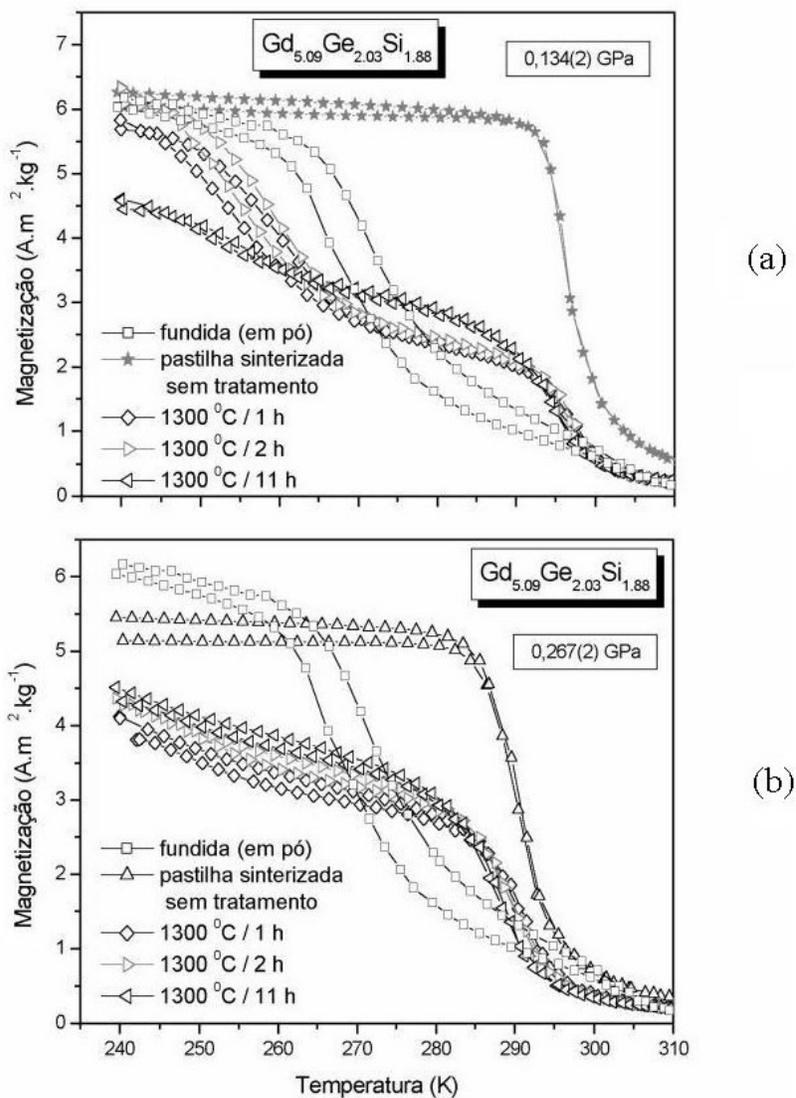


Figura 5-7: (a) Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para a amostra AM60 fundida em volume; a pastilha prensada a 0,134 GPa e sinterizada a 1100°C por 20 horas; e pedaços desta pastilha sinterizada que foram posteriormente tratados a 1300°C por 1, 2 e 11 horas. (b) Mesmas medidas para a pastilha prensada a 0,267 GPa e sinterizada e tratada nas mesmas condições.

Outra tentativa nossa para obter pastilhas sinterizadas com a presença da transição magneto-estrutural de 1^a ordem foi executar a sinterização em temperatura mais elevada, no caso 1350°C durante 4 horas, nas pastilhas prensadas a 0,134 e 0,267 GPa (Figura 5-2). Em ambas as

pastilhas, apareceu uma transição em mais baixa temperatura. A pastilha prensada a 0,267 GPa foi medida somente durante o aquecimento. Porém a pastilha prensada a 0,137 GPa foi medida durante seu aquecimento e resfriamento e apresentou uma histerese térmica, o que indica o caráter de 1ª ordem da transição de mais baixa temperatura. Essas pastilhas também não foram analisadas por difração de raios-X.

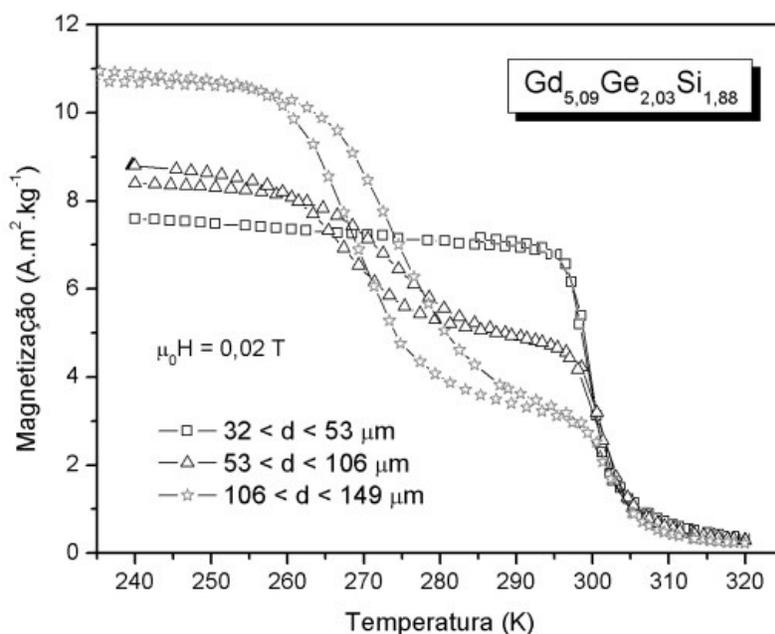


Figura 5-8: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para pastilhas preparadas a partir de partículas de pó com 3 intervalos diferentes de granulometria e sinterizadas a 1100°C por 20 horas. Essas partículas de pó, compactadas a 0,223 GPa, provêm das amostras AM-UEM13, 14 e 15, de mesma composição da AM60 e AM66.

Os dados do início deste sub-capítulo mostram que o tratamento térmico age de maneira bem diferente na amostra em volume e nas partículas de pó com diâmetros menores que 50 μm. Isso sugere que a razão entre as fases ortorrômbica e monoclinica formadas pode depender do tamanho das partículas. Foram preparadas, então, pastilhas com três intervalos de granulometrias: 32 a 53 μm; 53 a 106 μm; e 106 a 149 μm. Essas pastilhas foram sinterizadas nas mesmas condições que as primeiras (1100°C por 20 horas). As medidas de magnetização em função da temperatura (Figura 5-8) mostram o esperado para a granulometria entre 32 e 53 μm, ou seja, há

somente a transição de 2^a ordem ao redor de 300 K, a qual não é afetada pela granulometria. Na pastilha com partículas de pó entre 53 e 106 μm , a transição de 1^a ordem se manifesta, tornando-se ainda mais significativa na pastilha com partículas entre 106 e 149 μm . Esses dados mostram que, quanto maior o tamanho da partícula, mais parecidas são suas propriedades com as apresentadas pelo composto em volume, o que se trata de um resultado esperado.

5.2 $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,15}\text{Si}_{1,85}$

O composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,15}\text{Si}_{1,85}$, integrante da série $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$, também foi estudado em forma de pastilhas sinterizadas a 1050 $^\circ\text{C}$ por 23 horas. O pó, como fundido ou tratado termicamente, não foi estudado. Essas pastilhas foram compactadas com 5 pressões diferentes: 0,125; 0,188; 0,250; 0,313 e 0,375 GPa. A amostra base CA11 de composição $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,15}\text{Si}_{1,85}$ fora previamente tratada a 1550 $^\circ\text{C}$ por 23 horas. Ela apresenta duas transições magnéticas: uma magneto-estrutural de 1^a ordem ao redor de 250 K e outra de 2^a ordem ao redor de 300 K, como pode ser visto na Figura 5-9, indicando que a amostra base possui um percentual significativo da fase ortorrômbica, embora minoritária, em temperatura ambiente.

A magnetização das pastilhas sinterizadas também foi medida em função da temperatura, em campo magnético de 0,02 T (Figura 5-9). Percebe-se que a histerese térmica da transição em torno de 250 K desaparece, porém a temperatura desta transição não é alterada com a variação da pressão de compactação. Outro dado interessante é o fato de a transição ao redor de 300 K não existir mais. Isso é bem diferente do que ocorre com as pastilhas sinterizadas do composto $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$, discutido no sub-capítulo anterior.

A partir da pressão de compactação de 0,125 GPa, em temperaturas inferiores a 50 K, ocorre um aumento da magnetização com a temperatura, indicando uma transição magnética ao redor de 42 K²⁴. Essa transição é mais intensa para a pressão de 0,188 GPa e é atenuada acima desta pressão de compactação. Acreditamos que trata-se de uma transição de uma fase

²⁴ Em torno de 42 K ocorre a mudança de sinal de dM/dT .

ferromagnética não colinear para a fase ferromagnética colinear típica induzida por interações magneto-elásticas. No caso do composto em questão, $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,15}\text{Si}_{1,85}$, os defeitos produzidos pelo processo de moagem não alteram a interação de troca entre os spins, visto que a temperatura de transição magnética ao redor de 250 K não se altera, porém esses defeitos induzem pequenas diferenças de orientação dos momentos angulares de spin \vec{S} em cada íon de Gd. Até onde temos conhecimento, esse tipo de transição em baixa temperatura nunca fora discutida na literatura científica sobre a família $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$.

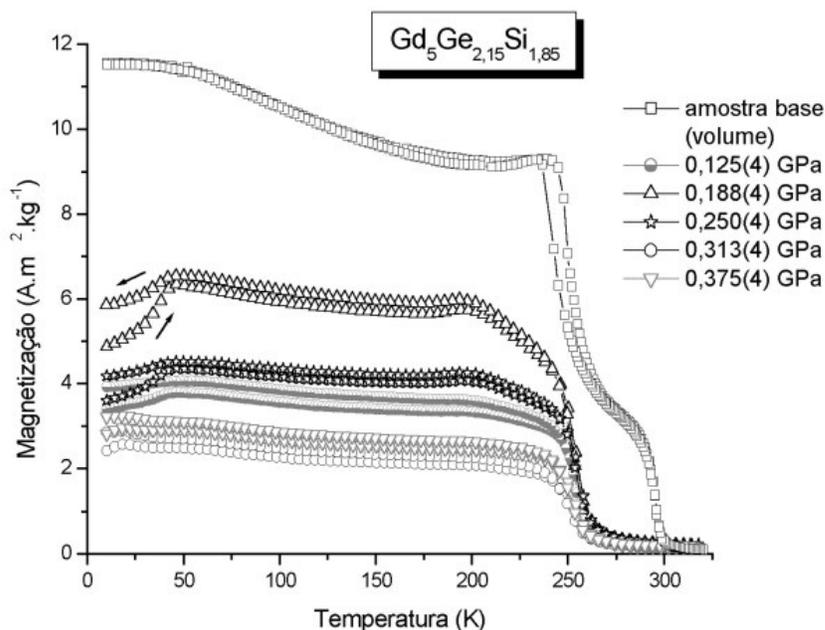


Figura 5-9: Medidas de magnetização em função da temperatura, em campo de 0,02 T, para pastilhas sinterizadas a 1050°C por 23 horas preparadas a partir da amostra base CA11 de composição $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,15}\text{Si}_{1,85}$ e compactadas com 5 pressões diferentes.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X, em temperatura ambiente, para as pastilhas compactadas a 0,188 e 0,313 GPa e sinterizadas. Os resultados não foram analisados pelo método de Rietveld, entretanto analisando os dois primeiros difratogramas da Figura 5-10, notamos que são muito parecidos, mostrando que trata-se da mesma fase majoritária.

Comparando agora com o terceiro difratograma, o qual foi publicado por A. O. Pecharsky e colaboradores [94] e refere-se à fase monoclinica tipo $Gd_5Ge_2Si_2$, temos certeza de que, em temperatura ambiente, essa fase majoritária (e talvez a única) das pastilhas sinterizadas é essa fase monoclinica. Não executamos medidas na fase ferromagnética dessas pastilhas, por isso não sabemos se há uma transição estrutural e se ela está ou não acoplada com a transição magnética (T_C) ao redor de 250 K. Por isso, não temos certeza da ordem da transição. O fato é que, se a transição for de 2ª ordem, como indica a ausência de histerese térmica, a fase ferromagnética será monoclinica. Na literatura, não há reportação de fase ferromagnética monoclinica para compostos da série $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ sem adição ou substituição atômicas.

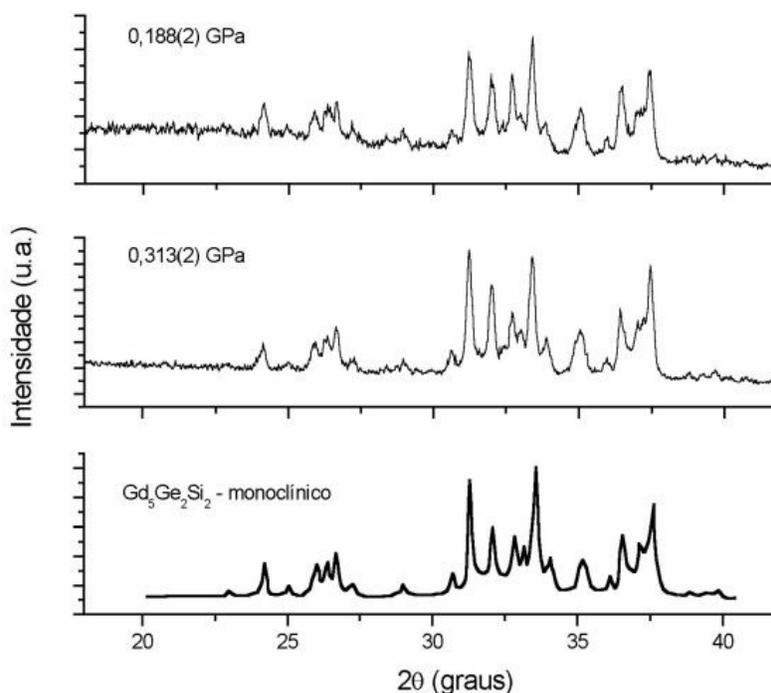


Figura 5-10: Difratogramas de raios-X, em temperatura ambiente, para as pastilhas compactadas a 0,188 e 0,313 GPa e sinterizadas. O terceiro difratograma, publicado por A. O. Pecharsky e colaboradores [94], refere-se à fase monoclinica do composto $Gd_5Ge_2Si_2$.

Na Figura 5-11, são apresentadas medidas de magnetização em função do campo magnético externo, a 4 K, para a amostra base e as cinco pastilhas sinterizadas do composto $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$. Notamos pela inclinação das curvas que nenhuma das amostras, incluindo a

amostra base, está saturada magneticamente em 7 Teslas. Vê-se que as pastilhas sinterizadas são magneticamente mais “rígidas”, isto é, os domínios magnéticos das pastilhas são menos alterados por baixos campos magnéticos aplicados do que os domínios da amostra base.

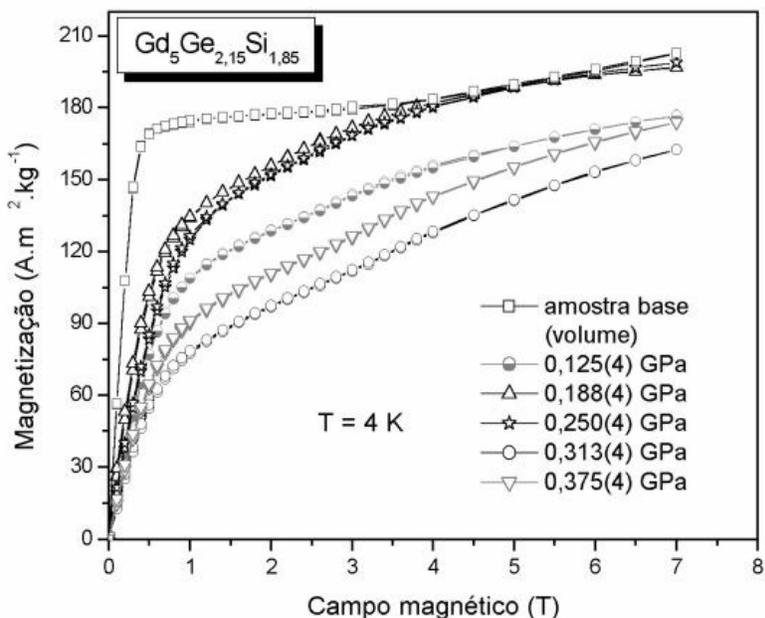


Figura 5-11: Medidas de magnetização em função do campo magnético, a 4 K, para pastilhas sinterizadas a 1050°C por 23 horas preparadas a partir da amostra base CA11 de composição $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ e compactadas com 5 pressões diferentes.

5.3 Conclusões

O composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ apresenta comportamentos magnéticos e fases estruturais que dependem do processamento ao qual foi submetido o material. Vimos que o pó com granulometria inferior a 50 μm e tratado a 1100°C por 20 horas não possui fase majoritária monoclinica em temperatura ambiente, mas sim ortorrômbica (mais de 90 %). Vale ressaltar que esse tratamento favorece a fase monoclinica no composto $Gd_5Ge_2Si_2$ e de jeito nenhum faz desaparecer esta fase no composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ em volume.

Vimos também que a pressão de compactação das pastilhas sinterizadas influencia em sua transição magnética de 2^a ordem. Acreditamos que alguma energia elástica é armazenada no processo de compactação das pastilhas e é liberada durante a sinterização, produzindo defeitos (deslocações) na rede cristalina das amostras. Esses defeitos contribuem, através do grande efeito magneto-elástico, para a redução da temperatura da transição de 2^a ordem.

Tratamentos térmicos a 1300°C por 1, 2 e 11 horas foram realizados com o objetivo de se restaurar a transição de 1^a ordem. Embora essa transição tenha sido parcialmente recuperada em alguns casos, de um modo geral, os resultados ficaram bem aquém daqueles apresentados pela amostra base como fundida.

Partículas de pó com outras granulometrias foram usadas para preparar pastilhas sinterizadas. Verificou-se que a razão entre as fases ortorrômbica e monoclinica depende do tamanho das partículas. Obviamente, quanto maior a granulometria, mais parecidas com a amostra em volume são as partículas, por isso as propriedades magnéticas da pastilha produzida com as maiores partículas de pó são semelhantes às mesmas propriedades da amostra em volume.

O composto $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ também foi estudado em forma de pastilhas sinterizadas. As pastilhas não apresentaram transição ao redor de 300 K e a transição de mais baixa temperatura não revela histerese, a qual é observada na amostra base. À temperatura ambiente, as pastilhas são quase 100% formadas de fase monoclinica. Se não houver nenhuma transição estrutural em T_C ou abaixo desta temperatura, as pastilhas serão também monoclinicas na fase ferromagnética. Isso precisa ser verificado por raios-X.

Os perfis das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado mostram que a dinâmica dos domínios magnéticos das pastilhas sinterizadas é drasticamente afetada pelo processo de sinterização.

Embora as pastilhas sinterizadas a partir do composto $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ tenham sido produzidas com a mesma granulometria das pastilhas do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, além de pressões de compactação da mesma ordem de grandeza e temperatura e tempo de sinterização parecidos, os resultados são bem distintos. Certamente isso se deve à diferença entre as razões Ge/Si dos dois compostos.

Capítulo 6

Hidrogenação de ligas de Gd-Ge-Si – resultados e discussões

Apresentamos, neste Capítulo, algumas análises estruturais, magnéticas e magnetocalóricas de três compostos da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ que foram hidrogenados conforme descrito na Seção 2.1.4 desta tese. Poucos são os dados de magnetização para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$, cujos estudos foram preliminares. Os resultados para os compostos Gd_5Si_4 e $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$ hidrogenados são mais abundantes e estão discutidos em detalhes nos próximos sub-capítulos.

No processo de hidrogenação, as partículas de pó com granulometria entre 20 e 32 μm dos materiais supracitados ficam submetidas a uma temperatura de 400°C por um período máximo de 48 horas. Nestas condições, o pó com essa granulometria da amostra base AM65 do composto Gd_5Si_4 não sofre qualquer mudança em seu comportamento magnético. Isso significa que todas as diferenças observadas nas propriedades magnéticas das amostras hidrogenadas são realmente devidas à entrada de hidrogênio na rede cristalina. Foram feitos testes similares com a amostra AM70 do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ e com a amostra AM36 do composto $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$. Em ambos os casos, nenhuma mudança significativa foi observada, apenas um pequeno aumento da intensidade da transição de 2ª ordem ²⁵.

6.1 $Gd_5Si_4H_x$

A amostra AM65 do composto Gd_5Si_4 , e somente ela, serviu como base para as amostras hidrogenadas aqui estudadas. Como foi mencionado acima, todas as mudanças no

²⁵ A estabilização da fase ortorrômbica, responsável pela transição de 2ª ordem, em detrimento da fase monoclinica, foi observado por A. O. Pecharsky e colaboradores [94] ao submeterem o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ ao tratamento a 400°C por duas semanas.

comportamento magnético observadas têm a ver, exclusivamente, com a entrada de hidrogênio na rede cristalina das amostras, sem influência das etapas do processo de hidrogenação.

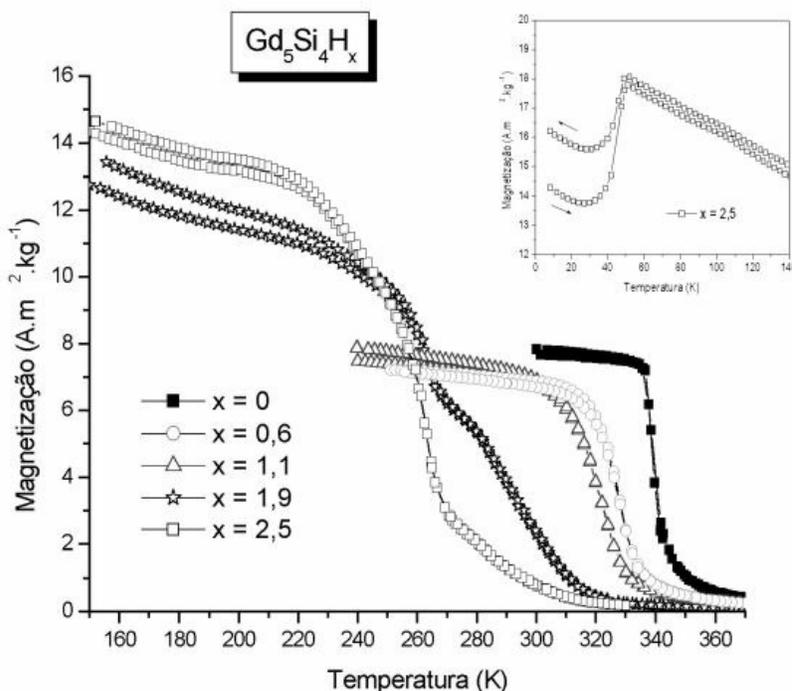


Figura 6-1: Medidas de magnetização em função da temperatura (aquecendo e resfriando), em campo de 0,02 T, para o composto base Gd_5Si_4 e seus derivados hidrogenados. O pequeno gráfico inserido na figura mostra o comportamento da magnetização para a amostra com 2,5 átomos de hidrogênio por fórmula unitária em baixas temperaturas.

Na Figura 6-1, são mostradas medidas de magnetização em função da temperatura obtidas no processo ZFC-FW-FC, em baixo campo magnético, para as amostras hidrogenadas $Gd_5Si_4H_x$ e a amostra base AM65 do composto Gd_5Si_4 . Nota-se que a temperatura da transição magnética, que é de 2ª ordem, diminui com o aumento da concentração de hidrogênio. Para $x \geq 1,9$, a transição magnética possui características bem distintas das apresentadas pelas amostras com $x < 1,9$, indicando que pode haver mais de uma fase no material, além de uma distribuição de temperaturas de transição, típica de materiais amorfizados ou com gradientes de composição ou com campos de tensões não homogêneos. Provavelmente, a grande quantidade de átomos de

hidrogênio por fórmula unitária está reduzindo a cristalinidade do material, ou provocando gradientes de composição ou campos de tensões.

Percebe-se que a magnetização em baixa temperatura e baixo campo magnético aumenta com a concentração de hidrogênio. Além disso, em mais baixa temperatura é observada uma transição magnética ao redor de 51 K para a amostra com $x = 2,5$. Embora possuam origens distintas, essa transição deve ser do mesmo tipo da transição de baixa temperatura (~ 42 K) presente em pastilhas sinterizadas do composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,15}\text{Si}_{1,85}$, discutida no capítulo anterior, isto é, uma transição de uma fase ferromagnética não colinear para a fase ferromagnética colinear. Ainda não foram realizadas medidas nessa faixa de temperaturas para as outras amostras.

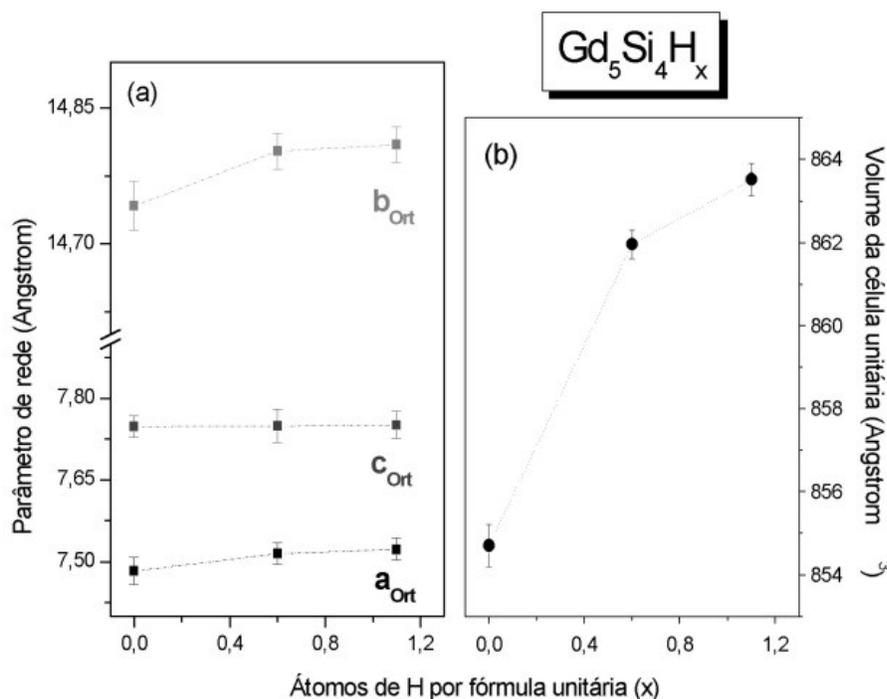


Figura 6-2: (a) Variação dos parâmetros de rede a , b e c e (b) do volume da célula unitária com a concentração de átomos de hidrogênio no composto.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X e subsequente refinamento pelo método de Rietveld de duas amostras hidrogenadas, além do composto base (Figura 6-2). O parâmetro c não varia, enquanto os parâmetros a e b crescem com o aumento da concentração de hidrogênio

e, por conseguinte, cresce também o volume da célula unitária do material. O parâmetro b é o único cujo aumento está fora dos erros calculados.

A temperatura de transição (T_C) dos compostos $Gd_5Si_4H_x$ diminui com a concentração de hidrogênio e, portanto, diminui com o aumento do volume da célula unitária. Isso está de acordo com o que foi apresentado no Capítulo 4 para dois compostos da mesma família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, no qual mostrou-se que a pressão hidrostática aumenta a T_C dos compostos estudados, ou seja, a T_C aumenta com a redução do volume da célula unitária.

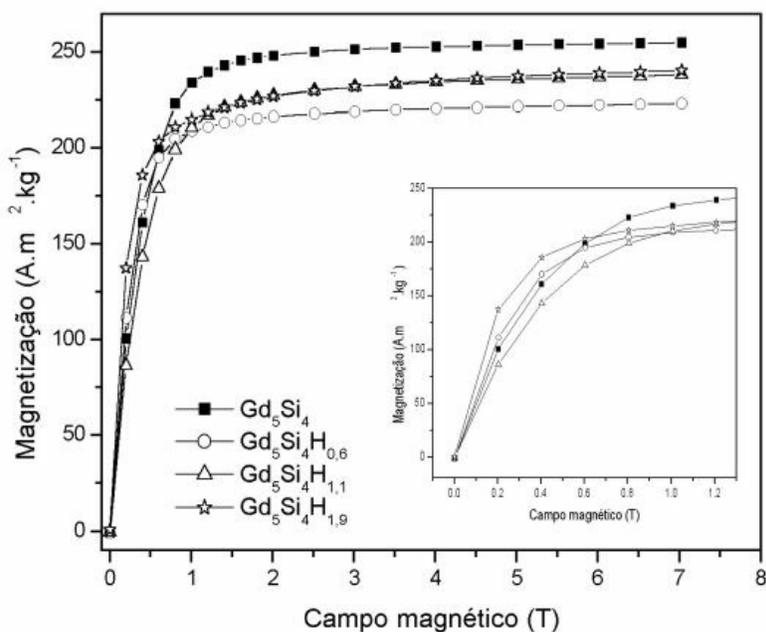


Figura 6-3: Medidas de magnetização em função do campo magnético, a 4 K, para as amostras hidrogenadas e o composto base. O pequeno gráfico inserido é uma ampliação da região de baixos campos magnéticos.

Medidas de magnetização em função do campo magnético externo foram realizadas para três amostras hidrogenadas e a amostra base AM65, na temperatura de 4 K (Figura 6-3). Em campo magnético de 7 T, todos os compostos estão quase saturados magneticamente, entretanto o valor da magnetização de saturação (M_S) varia, significativamente, de um composto para outro.

As incertezas ²⁶ estimadas para cada ponto da Figura 6-3 são menores que os símbolos utilizados, portanto, essa variação é real. M_S chega a ser reduzida em 12% (Tabela 6-1) e sua variação não é linear com a concentração de hidrogênio. Mesmo que os átomos de hidrogênio entrassem nos compostos formando hidretos, os elétrons do subnível 4f do Gd não participariam das ligações químicas e a magnetização de saturação permaneceria inalterada ²⁷.

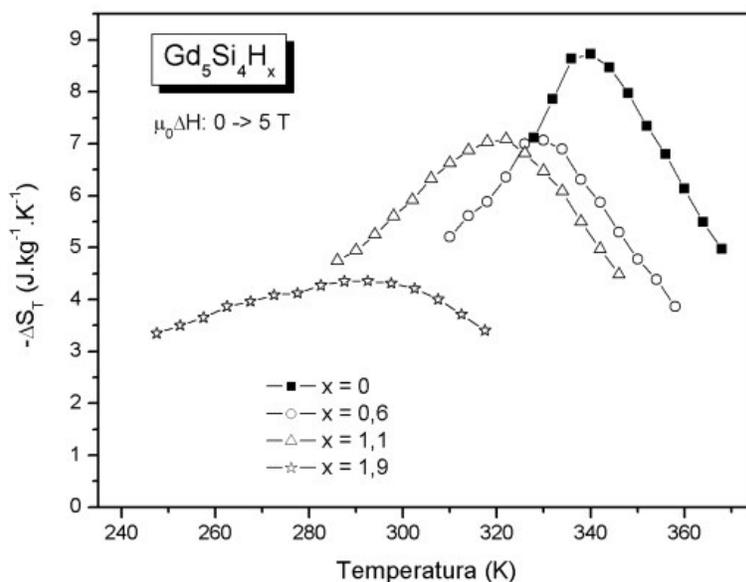


Figura 6-4: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura calculada a partir das isotermas de magnetização medidas de 0 a 5 T para as amostras hidrogenadas e o composto base.

A partir de isotermas de magnetização, foi calculado o efeito magnetocalórico (EMC) para os compostos com $x = 0; 0,6; 1,1$ e $1,9$ em uma variação de campo magnético de 0 a 5 T (Figura 6-4). Vemos, claramente, que o máximo do EMC é reduzido tanto em intensidade quanto em temperatura com o aumento da concentração de hidrogênio. A temperatura do máximo do

²⁶ Os erros incluem incertezas na medida do momento magnético pelo equipamento e no valor das massas das amostras. Os erros sistemáticos de calibração do equipamento não são levados em consideração para comparar as magnetizações dos compostos, visto que as amostras foram medidas em seqüência, ou seja, com a mesma calibração.

²⁷ Desprezando a massa dos átomos de hidrogênio inseridos, o que é razoável.

EMC acompanha a temperatura de transição magnética dos materiais, como pode ser observado na Tabela 6-1.

Tabela 6-1: Temperatura da transição de 2ª ordem, valores do máximo do EMC e suas respectivas temperaturas para as amostras hidrogenadas do composto Gd_5Si_4 e para a amostra base AM65. σ^* é a magnetização de saturação normalizada pela M_S da amostra base ($x = 0$). μ_{para}^* é o momento magnético efetivo obtido na fase paramagnética e normalizado com relação ao momento da amostra base. Os traços que aparecem na tabela indicam que os respectivos valores não foram determinados.

x	Temperatura da transição (K)	Máximo de $ \Delta S_T ^{(a)}$ ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	Temperatura do máximo do ΔS_T (K)	σ^*	μ_{para}^*
0	(339 ± 2)	$(8,7 \pm 0,7)$	(340 ± 4)	1	1
0,6	(328 ± 2)	$(7,1 \pm 0,6)$	(330 ± 4)	0,88(1)	0,91(1)
1,1	(322 ± 2)	$(7,1 \pm 0,6)$	(322 ± 4)	0,95(1)	0,93(1)
1,9	(264 ± 3) $(293 \pm 5)^{(c)}$	$(4,4 \pm 0,9)^{(b)}$	(292 ± 4)	0,97(1)	0,72(1)
2,5	(264 ± 2)	-	-	-	0,73(1)

^(a) Aos três primeiros valores de ΔS_T são atribuídas incertezas que não levam em conta possíveis erros de calibração do equipamento. Se qualquer uma dessas três medidas for comparada com outra exterior a esse conjunto, um erro sistemático de cerca de 10% deve ser acrescido às incertezas acima.

^(b) A esse valor de ΔS_T já foi atribuído um erro sistemático de 10%, visto que as isotermas correspondentes foram medidas em época diferente das isotermas das três primeiras amostras da tabela e não houve verificação da calibração do equipamento.

^(c) Consideramos duas transições magnéticas nesse composto.

6.2 $Gd_5Ge_2Si_2H_x$

A amostra CA1h do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ tratada a $1600^\circ C$ por 48 horas serviu como base para duas amostras hidrogenadas, $x = 0,1$ e $0,2$. O tratamento a $400^\circ C$ por 48 horas realizado nas amostras AM36 e AM70, citado no início deste capítulo, não pôde ser feito na amostra base CA1h,

visto que não havia mais material disponível. Como as amostras AM36 e AM70 possuem estequiometria muito próximas do composto em questão, acreditamos que, assim como naqueles casos, esse tratamento a 400°C não afeta significativamente as propriedades magnéticas da amostra base CA1h.

Na Figura 6-5, são mostradas medidas de magnetização em função da temperatura, em baixo campo magnético, para a amostra base CA1h e suas derivadas hydrogenadas. A amostra base apresenta duas transições: ao redor de 275 K ocorre a transição magneto-estrutural de 1ª ordem ao redor de 300 K ocorre a transição magnética de 2ª ordem. Com a introdução de 0,1 átomo de hidrogênio por fórmula unitária, a intensidade da transição de 2ª ordem cresce em detrimento da transição de 1ª ordem, que ainda existe. Com $x = 0,2$, porém, não há mais transição magneto-estrutural, restando somente a transição de 2ª ordem ao redor de 300 K.

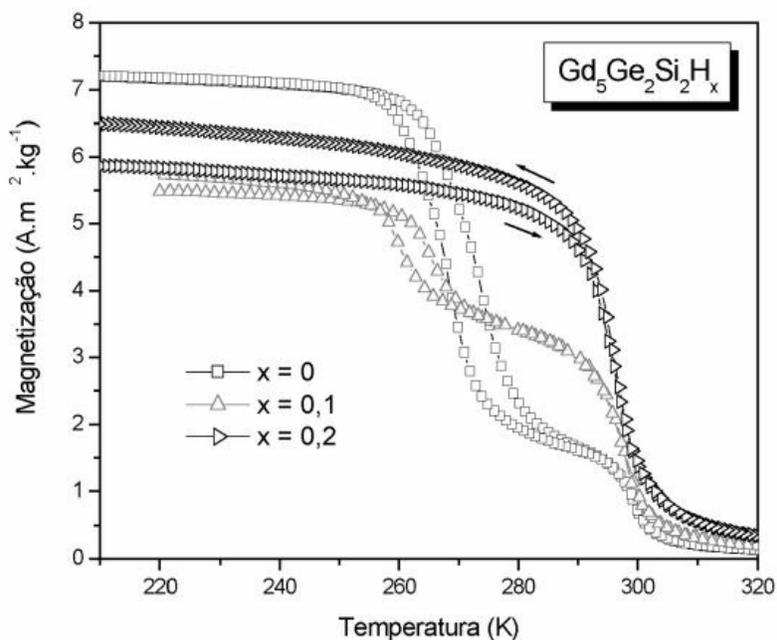


Figura 6-5: Medidas de magnetização em função da temperatura (aquecendo e resfriando), em campo de 0,02 T, para a amostra CA1h do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ tratada a 1600°C por 48 horas (amostra base) e suas derivadas hydrogenadas.

Esses resultados são preliminares, mas mostram que a entrada de hidrogênio na rede cristalina do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ age inibindo o material a transitar da fase ortorrômbica para a fase monoclinica em torno de 275 K. A inserção de hidrogênio também provoca um pequeno decréscimo da temperatura da transição de 1ª ordem. Essa sutil redução na interação de troca entre os íons de Gd indica um provável aumento do volume da célula unitária e, conseqüentemente, um aumento nas distâncias Gd-Gd.

6.3 $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$

A amostra CA12 do composto $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$ tratada a 1600°C por 48 horas é a base dos compostos hidrogenados analisados neste sub-capítulo. Não foi realizado tratamento a 400°C nesta amostra CA12 a fim de verificar alguma alteração nas propriedades magnéticas, porque também não havia material para isso. Porém, como foi mencionado no início deste capítulo, foi executado esse tratamento na amostra AM36, de mesma estequiometria, e nenhuma mudança relevante se observou. Dessa forma, todas as alterações magnéticas e estruturais reportadas aqui são devidas, exclusivamente, à inserção de hidrogênio na rede cristalina da amostra CA12 do composto $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$.

A amostra base das hidrogenadas $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$, que fora previamente tratada termicamente, apresenta uma transição magneto-estrutural de 1ª ordem ao redor de 260 K e uma discreta transição de 2ª ordem pouco abaixo de 300 K, destacada no pequeno gráfico inserido na Figura 6-6. Também nesta figura é mostrada a medida de magnetização em função da temperatura para a amostra hidrogenada com $x = 0,09$. Nota-se, claramente, que a transição de 1ª ordem não existe mais, restando somente a transição de 2ª ordem próxima a 300 K.

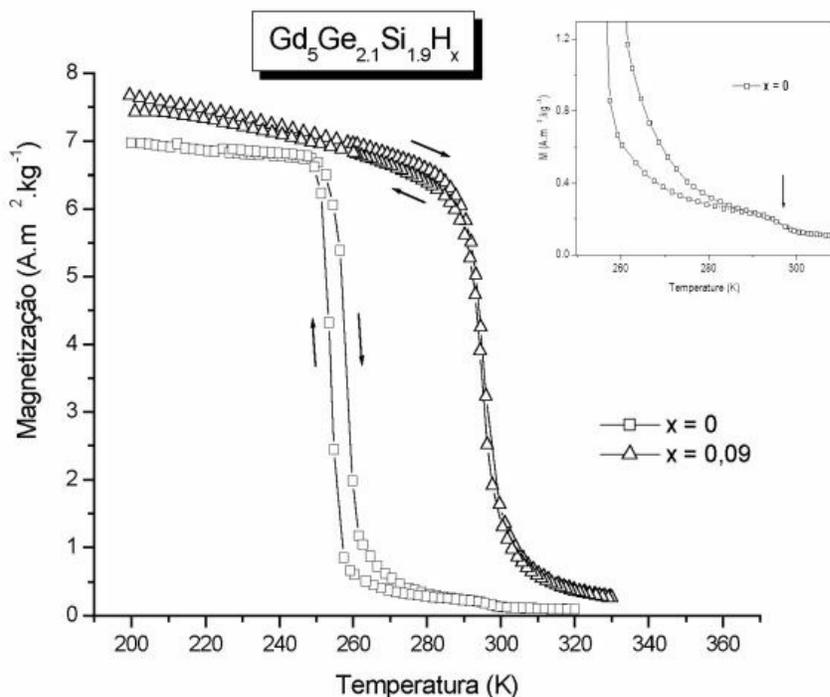


Figura 6-6: Medidas de magnetização em função da temperatura (aquecendo e resfriando), em campo de 0,02 T, para a amostra base CA12 e para a amostra hydrogenada com $x = 0,09$. O pequeno gráfico inserido na figura ressalta a transição de 2ª ordem presente na amostra base.

Comparando com os resultados obtidos para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ apresentados no subcapítulo anterior, percebemos que naquele caso 0,1 átomo de hidrogênio por fórmula unitária não foi suficiente para extinguir a transição de 1ª ordem. Nos dois casos, a granulometria utilizada e os procedimentos experimentais foram os mesmos. Uma hipótese para isso seria a heterogeneidade na distribuição de átomos de hidrogênio nas partículas de pó do composto $Gd_5Ge_2Si_2H_{0,1}$. Por algum motivo, o hidrogênio não conseguiu se difundir para a parte central de muitas (quase todas) partículas da amostra base. Nessas partículas, a parte central continuou monoclinica e a parte mais externa transitou para a fase ortorrômbica. Tensões provocadas pela “casca” hydrogenada dessas partículas poderiam induzir um deslocamento na transição de 1ª ordem, como observado na Figura 6-5. Infelizmente, devido à falta de análises estruturais para o composto $Gd_5Ge_2Si_2H_{0,1}$, não é possível chegar a conclusões definitivas.

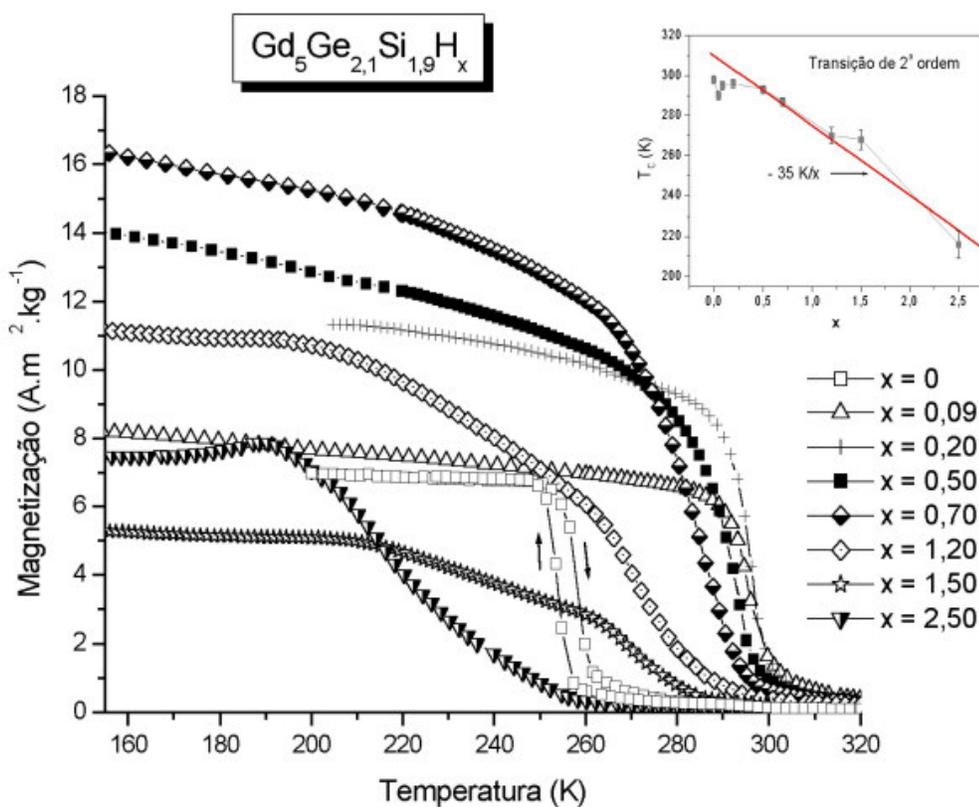


Figura 6-7: Medidas de magnetização em função da temperatura durante o aquecimento (ZFC-FW), em campo de 0,02 T, para as amostras hidrogenadas. O pequeno gráfico inserido na figura mostra a dependência da temperatura de transição de 2ª ordem com a concentração de hidrogênio.

Retornando aos compostos $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$ e analisando a Figura 6-7, percebemos que a temperatura da transição magnética de 2ª ordem diminui com a concentração de hidrogênio. Essa variação é aproximadamente linear a partir de $x = 0,2$, conforme mostrado no pequeno gráfico inserido na Figura 6-7. No entanto, para concentrações menores, a variação de T_C não é linear, havendo um mínimo local em $x = 0,05$.

Os resultados do refinamento pelo método de Rietveld para quase todas as amostras hidrogenadas são apresentados na Figura 6-8. Vemos que, com o aumento da concentração de hidrogênio, os parâmetros a e b crescem e c decresce, todos linearmente. Esse comportamento sugere que os átomos de hidrogênio entram na célula unitária em sítios preferenciais.

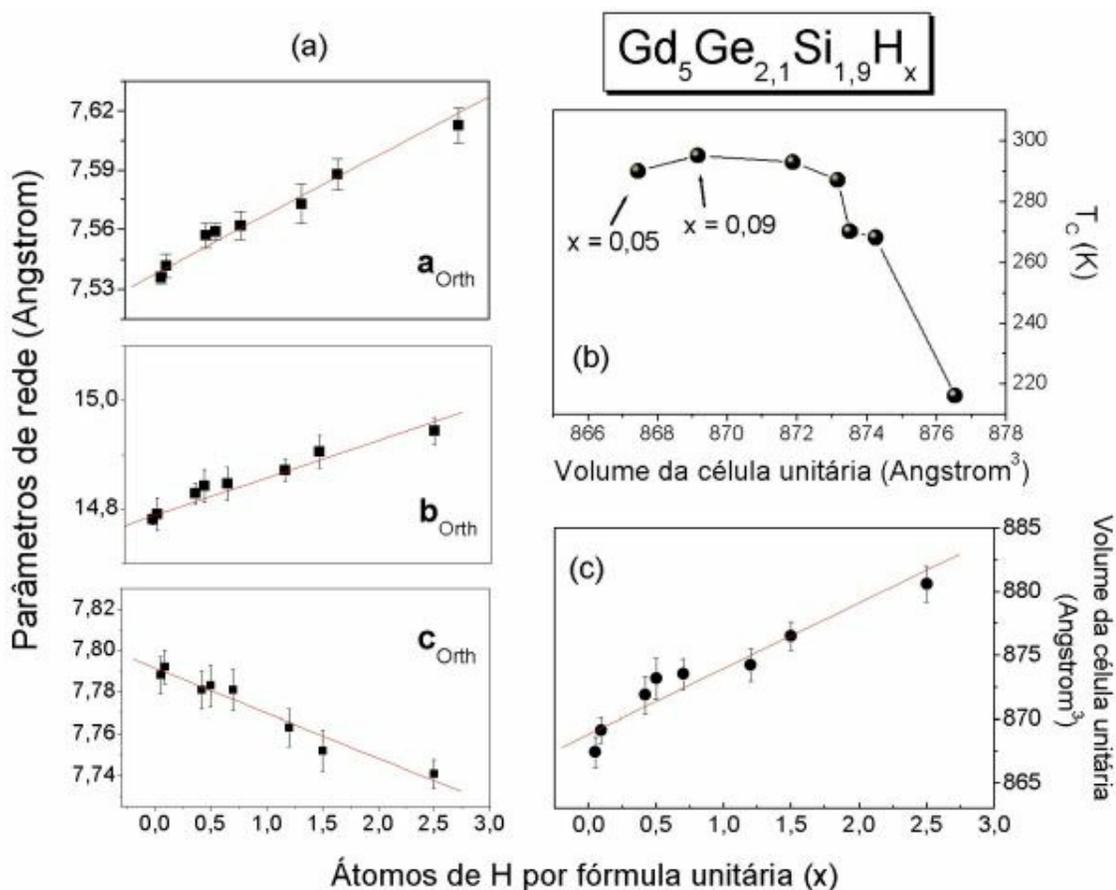


Figura 6-8: (a) Dependência dos parâmetros a , b e c da fase ortorrômica com a concentração de hidrogênio; (b) variação da temperatura da transição de 2ª ordem com o volume da célula unitária; (c) variação do volume da célula unitária com a concentração de hidrogênio.

O volume da célula unitária cresce linearmente com a concentração de hidrogênio (Figura 6-8b). Para $x > 0,09$, a temperatura de transição decresce com o aumento da célula unitária (Figura 6-8c), o que é consistente com os resultados para os compostos $Gd_5Si_4H_x$ apresentados no Sub-capítulo 6.1. Não há, porém, nenhum comportamento discrepante nos dados dos parâmetros a , b e c que possa justificar o aumento de T_C com o volume da célula unitária no intervalo entre $x = 0,05$ e $x = 0,09$. Isto indica que o papel do hidrogênio é mais que o simples efeito de “pressão química negativa” para pequenas concentrações.

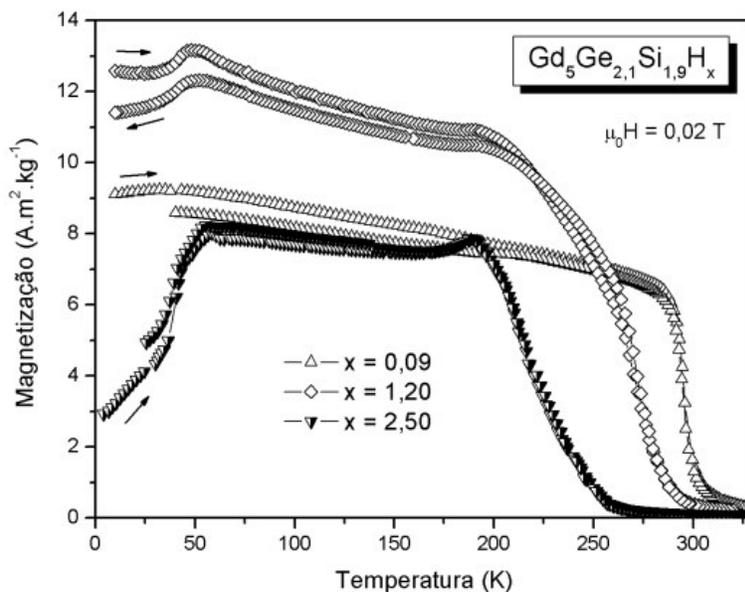


Figura 6-9: Medidas de magnetização em função da temperatura (processo ZFC-FW-FC), em campo de 0,02 T, para três amostras hidrogenadas.

Em baixas temperaturas, há transições magnéticas nos compostos hidrogenados com $x = 1,2$ e $2,5$, como pode ser visto na Figura 6-9, enquanto para o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,1}\text{Si}_{1,9}\text{H}_{0,09}$ nada é observado. Para $x = 1,2$, a transição magnética ocorre ao redor de 48 K. Acreditamos que trata-se de uma transição do mesmo tipo da apresentada pelo composto $\text{Gd}_5\text{Si}_4\text{H}_{2,5}$ (Seção 6.1), isto é, ao aquecer o material, ele passa de uma fase ferromagnética não colinear para a fase ferromagnética colinear. Para $x = 2,5$, a transição ocorre ao redor de 56 K e também supomos ser do mesmo tipo das anteriores. No entanto, como a magnetização próxima do zero absoluto é bem mais reduzida, é provável que o ângulo entre os momentos magnéticos dos íons de Gd seja maior do que nos compostos $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,1}\text{Si}_{1,9}\text{H}_{1,2}$ e $\text{Gd}_5\text{Si}_4\text{H}_{2,5}$.

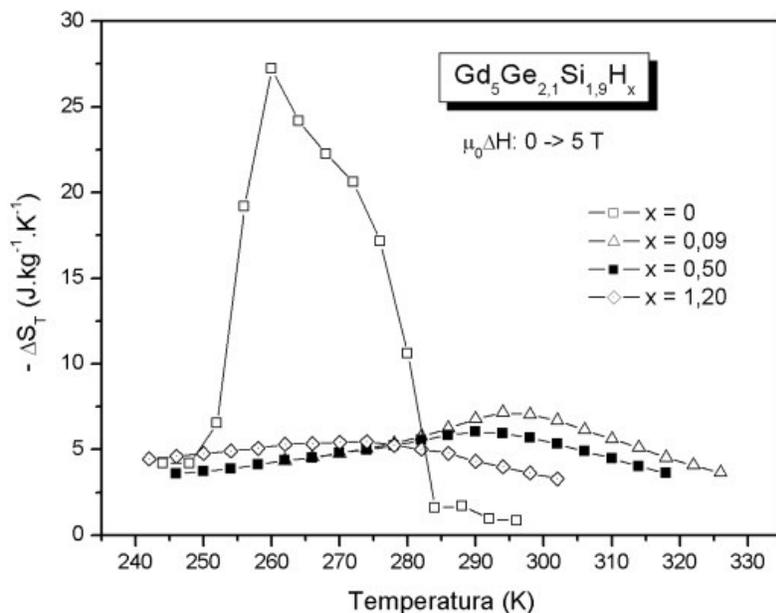


Figura 6-10: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura, calculada a partir das isotermas de magnetização medidas de 0 a 5 T, para as amostras hidrogenadas e a amostra base CA12 de estequiometria $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$.

A variação isotérmica da entropia (ΔS_T), um dos parâmetros do EMC, foi calculada a partir de isotermas das amostras hidrogenadas com $x = 0,09$; $0,5$ e $1,2$, além da amostra base. O máximo do EMC na amostra base é de $27 J.kg^{-1}.K^{-1}$ e reduz drasticamente para $7,2 J.kg^{-1}.K^{-1}$ com a inserção de apenas $0,09$ átomo de hidrogênio por fórmula unitária²⁸. Com o aumento da concentração de hidrogênio o máximo do ΔS_T segue diminuindo e sua temperatura acompanha a redução da T_C .

²⁸ As incertezas associadas a cada valor de ΔS_T são apresentadas e justificadas na Tabela 6-2.

Tabela 6-2: Temperatura da transição de 2ª ordem, valores do máximo do EMC e suas respectivas temperaturas para as amostras hidrogenadas do composto $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$ e para a amostra base CA12 ($x = 0$). Na última coluna são indicados os valores de capacidade de refrigeração e suas incertezas associadas. Os traços que aparecem na tabela indicam que os respectivos valores não foram determinados.

x	Temperatura da transição (K)	Máximo de $ \Delta S_T ^{(a)}$ ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	Temperatura do máximo do ΔS_T (K)	$q^{(a)}$ ($J.kg^{-1}$) $\times 10^2$
0	(298 \pm 2)	(27 \pm 5) ^(b)	(260 \pm 4)	(6 \pm 1) ^(b)
0,05	(290 \pm 2)	-	-	-
0,09	(295 \pm 2)	(7,2 \pm 0,7)	(294 \pm 4)	(3,1 \pm 0,3)
0,20	(296 \pm 2)	-	-	-
0,50	(293 \pm 2)	(6,0 \pm 0,6)	(290 \pm 4)	(2,7 \pm 0,3)
0,70	(287 \pm 2)	-	-	-
1,20	(270 \pm 2)	(5,5 \pm 0,6)	(274 \pm 4)	(2,6 \pm 0,3)
1,50	(268 \pm 2)	-	-	-
2,50	(216 \pm 2)	-	-	-

^(a) Aos três últimos valores de ΔS_T e q são atribuídas incertezas que não levam em conta possíveis erros de calibração do equipamento. Se qualquer uma dessas três medidas for comparada com outra exterior a esse conjunto, um erro sistemático de cerca de 10% deve ser acrescido às incertezas acima.

^(b) A esses valores de ΔS_T e q já foi atribuído um erro sistemático de 10%, visto que as isotermas correspondentes foram medidas em época diferente das isotermas das outras três amostras e não houve verificação da calibração do equipamento.

É apresentada na Figura 6-11 a dependência com a concentração de hidrogênio da capacidade de refrigeração q calculada a partir das curvas da Figura 6-10. Nota-se uma enorme redução de q com a introdução de apenas 0,09 átomo de hidrogênio por fórmula unitária. Essa redução é muito maior do que os erros estimados, como pode ser visto na Figura 6-11, mesmo considerando uma incerteza de 20% para a capacidade de refrigeração da amostra base e para as

outras amostras hydrogenadas as incertezas apontadas na Tabela 6-2. Com maiores concentrações de hidrogênio, a capacidade de refrigeração segue diminuindo, mas dentro do erro estimado.

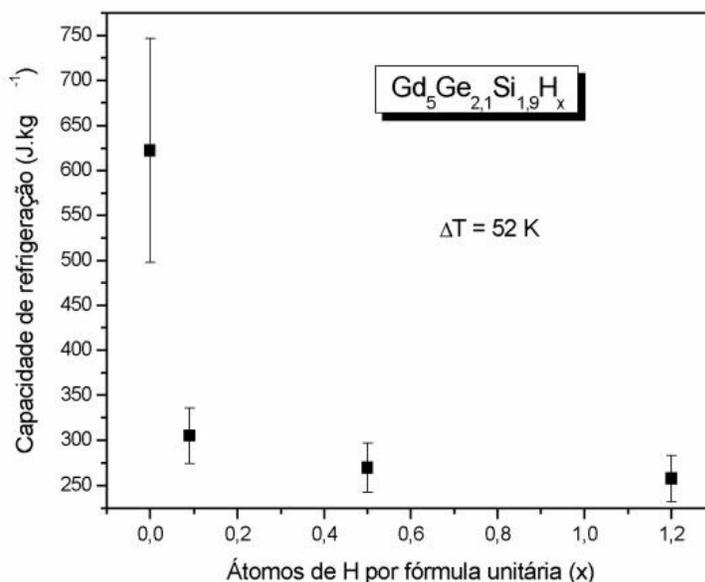


Figura 6-11: Capacidade de refrigeração dos compostos $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$ calculada a partir das curvas de $\Delta S_T \times T$ da Figura 6-10, em um intervalo de temperatura de 52 K ao redor do máximo do ΔS_T .

6.4 Conclusões

Neste Capítulo, foram analisadas e discutidas propriedades magnéticas de três famílias de compostos hydrogenados, sendo que análises estruturais e magnetocalóricas foram exploradas somente nos compostos $Gd_5Si_4H_x$ e $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$.

Analisando os compostos $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$, notamos que já para $x = 0,09$ a transição de 1^a ordem não existe mais, restando somente a transição de 2^a ordem ao redor de 300 K. Entretanto, para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ a inserção de 0,1 átomo de hidrogênio por fórmula unitária não é suficiente para suprimir completamente a transição de 1^a ordem. Uma hipótese para isso é a heterogeneidade na distribuição de átomos de hidrogênio nas partículas de pó do composto $Gd_5Ge_2Si_2H_{0,1}$, como foi mencionado anteriormente.

Vimos também que a partir de $x = 0,2$ a temperatura de Curie diminui com a concentração de hidrogênio e essa diminuição acompanha o aumento do volume da célula unitária. Os parâmetros de rede a e b aumentam com a concentração de hidrogênio, enquanto c diminui. Este comportamento sugere que os átomos de hidrogênio entram na célula unitária em sítios preferenciais.

Em baixa temperatura, compostos com grandes concentrações de hidrogênio apresentam uma transição magnética, provavelmente de uma fase ferromagnética não colinear para a fase ferromagnética colinear típica, assim como deve ocorrer para algumas pastilhas sinterizadas do composto $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ (Sub-capítulo 5.2), embora as origens dessas transformações sejam distintas.

O EMC e a capacidade de refrigeração são drasticamente reduzidos com a inserção de hidrogênio no composto $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$. Também para o composto Gd_5Si_4 esse elemento é maléfico ao EMC, como foi reportado no Sub-capítulo 6.1.

Para o composto Gd_5Si_4 , a adição de hidrogênio também causa a redução da T_C e aumento do volume da célula unitária, o que é consistente com os resultados para a família $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$ ($x \geq 0,2$).

Em baixas temperaturas, dois efeitos foram observados para os compostos $Gd_5Si_4H_x$. O primeiro refere-se ao fato de que, para $x = 2,5$, há uma também uma transição magnética que deve ser do mesmo tipo e origem das transições observadas para os compostos $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_{1,2}$ e $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_{2,5}$. Além disso, medidas de magnetização a 4 K revelaram que o momento magnético de saturação varia de modo não linear com a concentração de hidrogênio, o que sugere que este elemento esteja alterando a contribuição dos elétrons de condução para o momento magnético do Gd.

Capítulo 7

Aplicação do modelo de Landau-Devonshire ao cálculo do EMC – resultados e discussões

O modelo fenomenológico de Landau-Devonshire é uma revisão da teoria de L. D. Landau [145] realizada por A. F. Devonshire e aplicada por este, na década de 1950, para tratar de materiais ferroelétricos [75]. Esse modelo pode ser usado para explicar a transição de fase de 1ª ordem, a qual se caracteriza pela existência de histereses térmica e magnética, além da coexistência de fases.

Neste capítulo, apresentamos a expansão de Landau-Devonshire e indicamos como, a partir dela, chegamos a curvas isotermas de magnetização em função do campo magnético externo, com as quais pode-se calcular o efeito magnetocalórico (EMC). Embora haja comparações com dados experimentais de EMC do composto MnAs, frisamos que se trata somente de um estudo paramétrico, sem o objetivo ou a preocupação de atribuir significados físicos às constantes do modelo.

7.1 Da expansão de Landau-Devonshire às isotermas de magnetização

De acordo com a teoria de Landau-Devonshire, a energia livre de um sistema magnético pode ser escrita como função da magnetização M (parâmetro de ordem), temperatura T , e do campo magnético externo B , nas vizinhanças da transição magnética, da seguinte forma:

$$\Phi(M, T, B) = \Phi_0(T) + \alpha(T - T_0)M^2 - \beta M^4 + \gamma M^6 - \delta BM, \quad (7.1)$$

onde α , β , γ , δ e T_0 são parâmetros independentes da temperatura, os quais podem caracterizar um particular sistema magnético.

Para minimizarmos a energia livre Φ com relação ao parâmetro de ordem M , impomos a condição de equilíbrio:

$$\frac{\partial}{\partial M} \Phi(M, T, B) = 0. \quad (7.2)$$

Desse modo, obtemos a equação de estado magnético:

$$B = 2(T - T_0) \left(\frac{\alpha}{\delta} \right) M - 4 \left(\frac{\beta}{\delta} \right) M^3 + 6 \left(\frac{\gamma}{\delta} \right) M^5, \quad (7.3)$$

com a qual podemos construir o diagrama B - T apresentado na Figura 7-1. Vejamos agora como obter os pontos que compõem as curvas $B_1(T)$ e $B_2(T)$ desse diagrama.

Primeiramente, ao considerarmos a equação $\left(\frac{\partial B}{\partial M} \right)_T = 0$ e a condição crítica $\left(\frac{\partial^2 B}{\partial M^2} \right)_T = 0$, com B sendo dado pela equação (7.3), chegamos aos seguintes valores de campo e temperatura críticos²⁹:

$$B_{crit} = \frac{16\sqrt{5}}{125} \left(\frac{\beta^5}{\gamma^3} \right)^{1/2}, \quad (7.4)$$

$$T_{crit} = T_0 + \frac{3\beta^2}{5\alpha\gamma}. \quad (7.5)$$

B_{crit} e T_{crit} definem o ponto crítico no diagrama B - T (Figura 7-1), indicado pelo encontro e sumidouro das curvas $B_1(T)$ e $B_2(T)$. Nesse ponto, e somente nesse, a transição não é mais de 1ª ordem, mas sim de 2ª ordem. Para valores de campo magnético e temperatura superiores a B_{crit} e

²⁹ Não confundir temperatura crítica com temperatura de transição de fase.

T_{crit} , respectivamente, o sistema não apresenta mais distinção entre as fases ferro e paramagnética. Desse modo, a rigor, não há mais transição de fase.

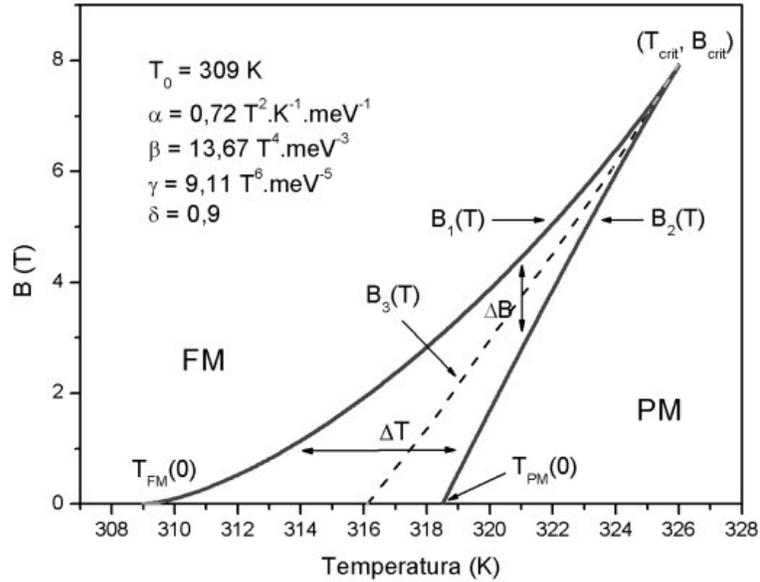


Figura 7-1: Diagrama calculado com os parâmetros indicados na própria figura. T_{crit} e B_{crit} são valores de temperatura e campo magnético, respectivamente, que definem o ponto crítico. As curvas $B_1(T)$ e $B_2(T)$ separam as fases ferromagnética (FM) e paramagnética (PM), respectivamente, da região de possível coexistência das duas ($FM+PM$). $B_3(T)$ representa transições de equilíbrio estável.

Impondo a condição para coexistência de fases $\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_B = 0$ à equação (7.3), obtemos a seguinte expressão:

$$24\gamma M^5 - 8\beta M^3 + \delta B = 0. \tag{7.6}$$

Ao resolvermos a equação (7.6) para o intervalo de campo magnético $0 \leq B < B_{crit}$, notamos que há sempre dois, e somente dois, valores reais positivos de M para cada campo B . Ao substituirmos na expressão (7.3) um valor de B e seus respectivos valores de M que satisfazem a equação (7.6), determinamos dois valores de temperatura. Para $B = 0$, teremos $T_{PM}(0)$ e $T_{FM}(0)$, as quais definem, respectivamente, a transição para a fase paramagnética no aquecimento e para a

fase ferromagnética no resfriamento do sistema. Procedendo dessa maneira para todo o intervalo de B , conseguimos traçar, então, as curvas $B_1(T)$ e $B_2(T)$ do diagrama da Figura 7-1, obtidas com os parâmetros relacionados na própria figura.

Para um dado valor de campo $B < B_{crit}$, a curva $B_1(T)$ separa a região ferromagnética (FM) da região de possível coexistência de fases ferromagnética e paramagnética (FM + PM), no processo de aquecimento do sistema. Já a curva $B_2(T)$ separa essa região de possível coexistência da região onde somente existe a fase paramagnética (PM), no processo de resfriamento. Essa diferença entre as curvas representa a histerese térmica ΔT , como a observada na Figura 7-2, para um campo magnético de 1 Tesla. É fácil ver pelo diagrama da Figura 7-1 que, aumentando o campo magnético e a temperatura, as histereses térmica e magnética diminuem até se extinguirem no ponto crítico.

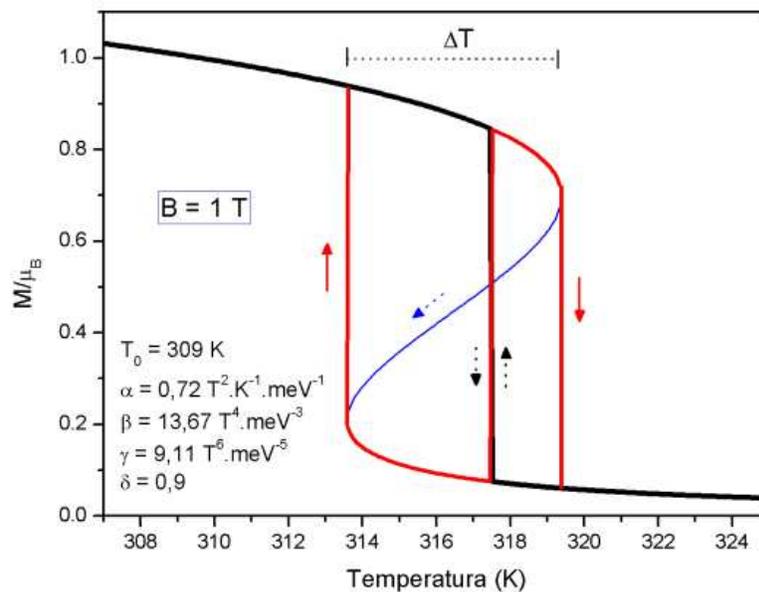


Figura 7-2: Magnetização (por íon magnético) calculada em função temperatura para campo magnético de 1 T. A transição descontínua entre dois estados de equilíbrio estável é ilustrada em preto; as transições entre estados metaestáveis estão ilustradas em vermelho; a curva azul mostra a transição entre estados de equilíbrio instável.

Analogamente, fixando uma temperatura $T < T_{crit}$, a curva $B_1(T)$ separa a fase puramente ferromagnética da região de possível coexistência de fases quando o campo é crescente. A curva $B_2(T)$ separa a região puramente paramagnética da região de possível coexistência de fases quando o campo é decrescente. As diferenças isotérmicas entre essas curvas representam as histereses magnéticas, como a mostrada na Figura 7-3, calculada para a temperatura de 321 K.

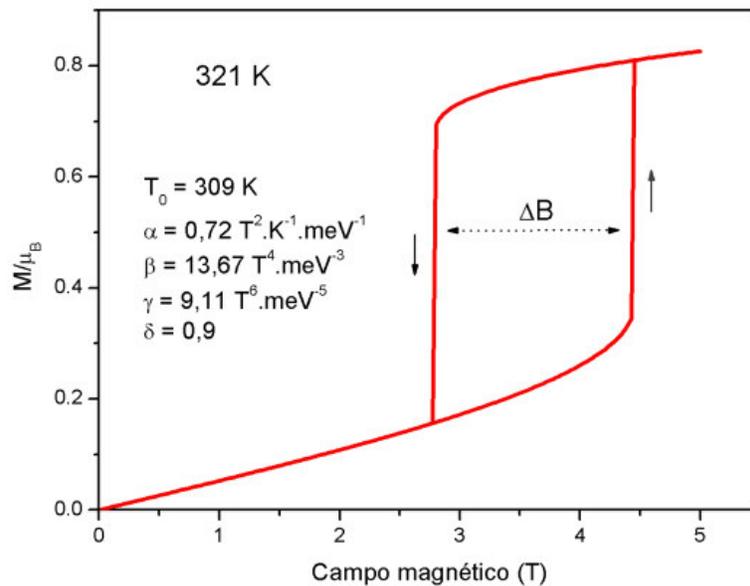


Figura 7-3: Magnetização (por íon magnético) calculada em função do campo magnético aplicado a temperatura de 321 K. As curvas de subida e descida em campo são devidas a processos metaestáveis.

A Figura 7-4 mostra o comportamento da energia livre em função da temperatura para um campo magnético externo de 1 T. Seguindo os valores da curva de menor energia livre ADE , obtemos a configuração de equilíbrio estável, da qual origina-se a curva preta no gráfico de $M \times T$ da Figura 7-2. É interessante mencionar que a curva tracejada $B_3(T)$ do diagrama da Figura 7-1 representa transições entre estados de equilíbrio estável e foi obtida a partir do ponto D de curvas de $\Phi \times T$, em diferentes campos magnéticos. Os ramos DC e DF da Figura 7-4 são segmentos que contém estados metaestáveis do sistema: o segmento DC admite que a fase ferromagnética possa coexistir de modo metaestável com a fase paramagnética naquele intervalo de temperatura; o segmento DF admite que a fase metaestável paramagnética coexista com a fase ferromagnética

no respectivo intervalo de temperatura. Essa metaestabilidade origina, por exemplo, as curvas em vermelho da Figura 7-2 e, conseqüentemente, a histerese térmica observada³⁰. Já a curva *FC* da Figura 7-4 contém estados de equilíbrio instável e origina a curva azul em forma de “S” invertido na Figura 7-2, cujo comportamento, obviamente, nunca é observado experimentalmente.

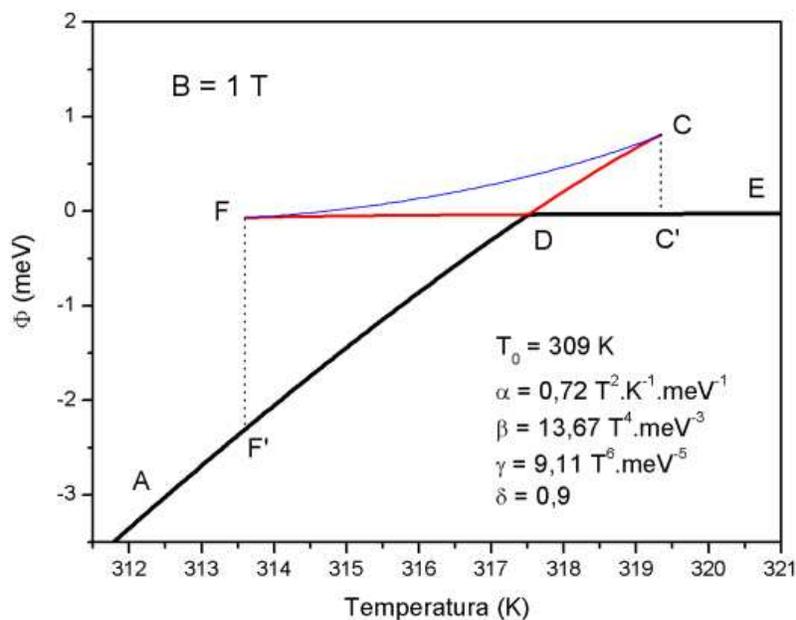


Figura 7-4: Energia livre Φ calculada em função da temperatura em campo magnético de 1 T. Os pontos A, D, C, C', E, F e F' representam estados do sistema. ADE é um processo em equilíbrio estável; ADC e EDF são processos metaestáveis; CF é um processo instável.

Se calculássemos a energia livre Φ em função do campo magnético externo, certamente teríamos um gráfico parecido com o apresentado na Figura 7-4, no que tange à existência de processos em equilíbrio estável, metaestável e instável. As curvas da Figura 7-3, por exemplo, foram obtidas de processos metaestáveis em $T = 321 \text{ K}$. As curvas advindas dos processos estável e instável não foram calculadas.

³⁰ No aquecimento, o sistema experimenta o processo ADCC'E. Durante o resfriamento, ocorre o processo EDFF'A (Figura 7-4).

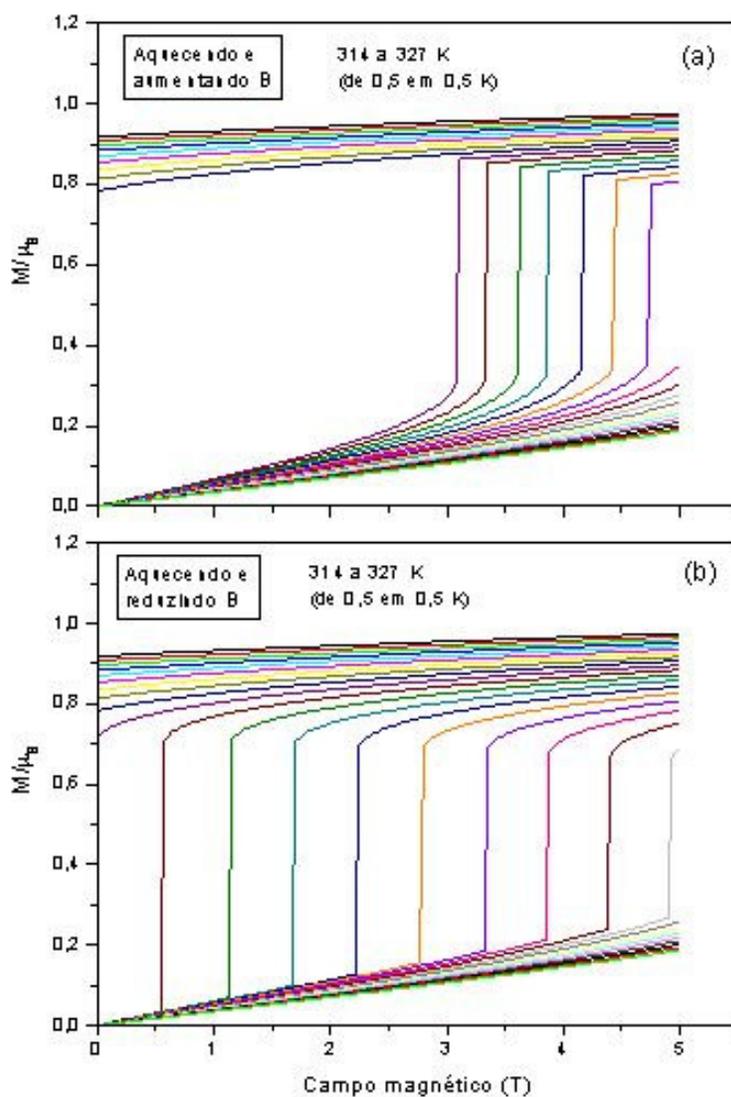


Figura 7-5: Isotermas de magnetização em função do campo magnético externo calculadas em dois processo distintos: (a) aumentando o campo e (b) reduzindo o campo magnético. Em ambos os casos, a diferença de temperatura entre uma isoterma e sua anterior é positiva. Os parâmetros utilizados são os mesmos das outras figuras.

Como calculamos uma isoterma ($T = 321$ K) de magnetização em função do campo magnético externo, aumentando e reduzindo o campo (Figura 7-3), podemos calcular também

isotermas em outras temperaturas. Um conjunto de curvas isotermas foi, então, obtido para temperaturas entre 314 a 327 K inclusive, em um intervalo de campo magnético de 0 a 5 T (aumentando e reduzindo o campo) e estão exibidas na Figura 7-5. Podemos notar, claramente, a diferença que existe entre esses dois conjuntos de isotermas. Somente há essa diferença porque estamos nos baseando no diagrama da Figura 7-1, o qual prevê histereses magnéticas, além de regiões de metaestabilidade responsáveis pelas transições metamagnéticas observadas nos gráficos (a) e (b) das Figura 7-5 e Figura 7-6.

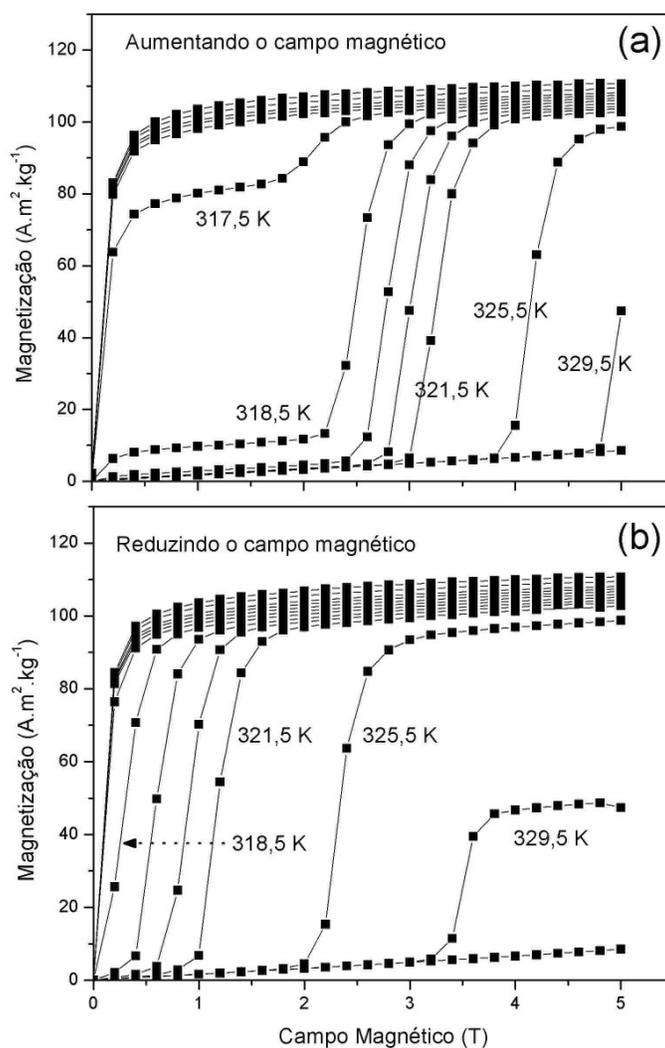


Figura 7-6: Isotermas de magnetização em função do campo magnético externo medidas em dois processo distintos: (a) aumentando o campo e (b) reduzindo o campo magnético, ambos com $\Delta T > 0$.

7.2 Comparação com dados experimentais

De posse das isotermas da Figura 7-5, somos capazes, então, de calcular a variação isotérmica da entropia para as duas condições supracitadas: (a) aumentando e (b) reduzindo o campo magnético. Embora as isotermas sejam representadas por linhas cheias, cada uma delas é constituída por um número finito, e relativamente pequeno, de pontos (cerca de 200). Dessa forma, podemos usar neste caso a mesma expressão (1.12) utilizada para os dados experimentais:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta B} = \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta B_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta B_k + \delta M_n \delta B_n \right). \quad (1.12)$$

O conjunto de parâmetros utilizado desde o início deste Capítulo foi escolhido para um bom ajuste dos resultados apresentados na Figura 7-7 obtidos a partir dos dados experimentais da Figura 7-6. Se mudássemos as escalas de temperatura dos dados teórico e experimental de modo conveniente, teríamos uma concordância muito boa.

Analisando, primeiramente, o efeito magnetocalórico (EMC) calculado para o primeiro grupo de isotermas (Figura 7-5a), notamos que o modelo consegue reproduzir o pico e o platô presentes nos resultados experimentais (símbolo e linha laranjas na Figura 7-7). Isso mostra que a transição entre estados metaestáveis característicos da transição de 1ª ordem pode explicar as presenças do pico e do platô nos dados de EMC, sem precisarmos lançar mão de dois mecanismos distintos para justificá-los.

O comportamento da variação isotérmica da entropia total do sistema, calculada para campos magnéticos decrescentes (símbolo e linha azuis na Figura 7-7), corroboram a eficiência do modelo e evidenciam a grande diferença entre se obter o EMC a partir de isotermas a campo magnético crescente e de isotermas a campo decrescente. É interessante mencionar que o valor do pico, a extensão do platô ou a diferença de perfis das curvas teóricas da Figura 7-7, entre outras características, dependem fortemente do perfil do diagrama da Figura 7-1, que por sua vez depende enormemente dos parâmetros do modelo.

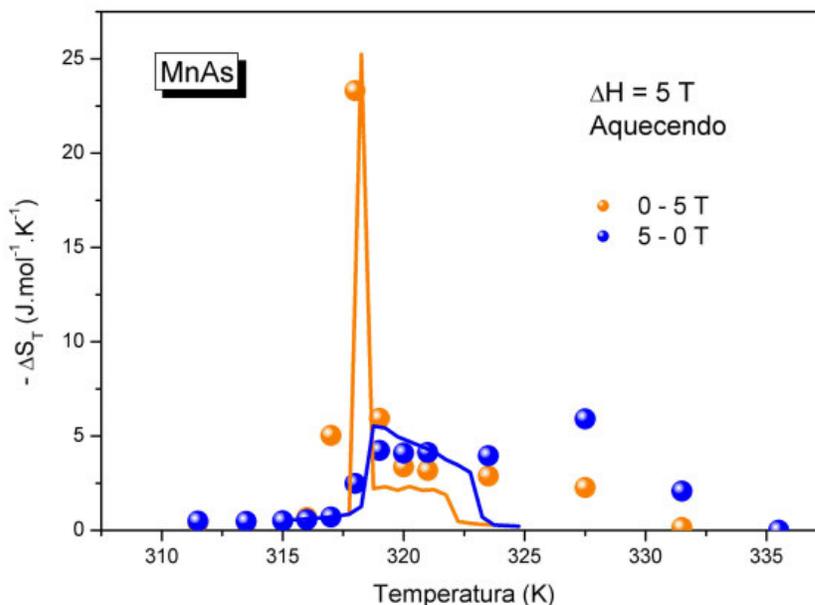


Figura 7-7: Variação isotérmica da entropia para a amostra AC144 do composto MnAs calculada a partir de dados experimentais de magnetização (Figura 7-6) e curvas teóricas calculadas a partir das isotermas da Figura 7-5. A escala inferior de temperatura refere-se aos dados experimentais, enquanto a superior refere-se aos resultados teóricos. A ordenada é a mesma nos dois casos.

7.3 Conclusões e propostas para melhoria do modelo

Partindo do modelo fenomenológico de Landau-Devonshire, conseguimos construir um diagrama B - T , com qual descreve-se bem transições de 1ª ordem, admitindo regiões de metaestabilidade. Conseguimos também calcular a energia livre em função da temperatura e isotermas de magnetização com as quais somos capazes de calcular a variação isotérmica da entropia (EMC) em função da temperatura, a campo magnético crescente ou decrescente. Nos dois casos, o modelo ajusta qualitativamente bem os dados experimentais para o composto MnAs, a menos de um discrepância nas escalas de temperatura. Mas talvez o mais importante

resultado tenha sido o fato de esse simples modelo fenomenológico prever a existência do pico e do platô observados no composto exemplificado.

Com o objetivo de melhorar o presente modelo e tentar resolver alguns problemas como a diferença na escala de temperatura, sugerimos algumas modificações:

- (a) Em continuação ao estudo paramétrico, podem ser realizados cálculos considerando agora α , β e γ dependentes da temperatura;
- (b) O fator $\alpha(T - T_0)$, que acompanha o termo M^2 na equação (7.1), influencia fortemente na transição magnética do sistema. Esse é um fator que descreve razoavelmente transições de 2^a ordem e, certamente, precisaria ser modificado para transições de 1^a ordem. Uma modificação aceitável seria a introdução de um expoente, colocando o novo fator como $\alpha(T - T_0)^\xi$;
- (c) Para esse modelo se tornar mais realista, é necessário relacionar os parâmetros α , β , γ , δ e T_0 com grandezas físicas termodinâmicas, como pressão e compressibilidade, e quânticas, como o momento angular total J .

Capítulo 8

Aplicação do modelo MASR ao composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a pressões hidrostáticas – resultados e discussões

Nosso *Modelo de Acoplamento Spin-Rede* (MASR)³¹, descrito brevemente no Capítulo 1, provém de uma modificação do modelo de Bean-Rodbell [77] com o objetivo principal de tentarmos entender o recém descoberto *efeito magnetocalórico colossal* (EMCC). Não obstante o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ não apresentar o EMCC, esse modelo foi utilizado nos estudos desse material submetido à pressão hidrostática e os resultados são apresentados neste capítulo.

8.1 Revisitando o modelo MASR

Para um sistema ferromagnético caracterizado por interação de troca em aproximação de campo molecular, efeito Zeeman e distorção da rede cristalina, a energia livre de Gibbs (magnética) generalizada³² pode ser escrita do seguinte modo:

$$G(T, H, P) = -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N k_B T_C \sigma^2 - H g \mu_B J N \sigma + \frac{1}{2K} \omega^2 + P \omega - TS. \quad (8.1)$$

Nesta expressão, J é o momento angular total do íon magnético ($7/2$ para o íon Gd); N é o número de íons magnéticos por unidade de volume; k_B é a constante de Boltzmann, μ_B é o magneton de Bohr; $\sigma = M/g\mu_B J N$ é a magnetização normalizada, na temperatura absoluta T ; g é o fator de Landè; H é o campo magnético externo; K é a compressibilidade do sistema analisado; P é a pressão aplicada e S é a entropia total do sistema.

³¹ O nome original desse modelo semi-clássico está escrito em língua inglesa: *Coupling Magnetic-Lattice Model* (CMLM).

³² Nesse caso, é energia livre de Gibbs por unidade de volume.

O modelo considera a dependência da interação de troca com a distância interatômica. Esta dependência é fenomenologicamente descrita pela seguinte relação:

$$T_C = T_0(1 + \beta\omega), \quad (8.2)$$

a qual considera que a temperatura da transição entre fases magnéticas depende diretamente da variação de volume do material estudado. Essa variação (distorção) é representada por $\omega = (V - V_0)/V_0$; T_0 é a temperatura de transição magnética na ausência de qualquer espécie de deformação; $\beta = d(T_C/T_0)/d(V/V_0)$ quantifica a inclinação da curva $T_C \times V$.

A deformação da rede que minimiza a energia livre de Gibbs em questão é dada por:

$$\omega = \frac{3}{2} \frac{J^2}{J(J+1)} NKk_B T_0 \beta \sigma^2 - PK. \quad (8.3)$$

Esse resultado mostra que a distorção da rede é devida a uma simples soma de efeitos causados pela magnetização e pela pressão aplicada. Substituindo essa deformação de equilíbrio na expressão (8.1) e minimizando a expressão resultante com relação à magnetização normalizada σ , obtemos a equação de estado magnético do tipo:

$$\sigma = B_J(Y), \quad (8.4)$$

sendo B_J a função de Brillouin. O argumento Y é dado por:

$$Y = \frac{1}{T} \left[3T_0 \left(\frac{J}{J+1} \right) \sigma + \frac{g\mu_B J}{k_B} H + \frac{9}{5} \left(\frac{(2J+1)^4 - 1}{[2(J+1)]^4} \right) T_0 \eta \sigma^3 - 3 \frac{J\beta PK}{J+1} T_0 \sigma \right], \quad (8.5)$$

com $\eta = \frac{5 [4J(J+1)]^2}{2 [(2J+1)^4 - 1]} Nk_B KT_0 \beta^2$. O parâmetro η controla a ordem da transição: se

1- $\eta < PK\beta$, a transição será de 1ª ordem.

A entropia total S que aparece na expressão (8.1) é a soma das entropias magnética e da rede $S = S_M + S_R$, desprezando outras contribuições, como a entropia do gás de elétrons do material.

A entropia magnética pode ser obtida pela relação usual [42,46]:

$$S_M(T, H, P) = R \left[\ln(Z) + T \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right] \quad (8.6)$$

onde $Z = \sinh[(2J+1)Y/2J] / \sinh[Y/2J]$ é a função partição do sistema; R é a constante dos gases.

A entropia da rede é considerada na aproximação de Debye [42,46]:

$$S_R(T) = -3R \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \right] + 12R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}, \quad (8.7)$$

onde T_D é a temperatura de Debye. A influência da pressão e da magnetoestrição na entropia da rede é representada pela relação de Grüneisen definida por [146]:

$$\frac{\Delta T_D}{T_D^0} = \frac{T'_D - T_D^0}{T_D^0} = -\alpha \omega, \quad (8.8)$$

onde α é o parâmetro de Grüneisen. $T_D = T'_D(\sigma, P) + C$ é a temperatura de Debye em pressão P e magnetização normalizada σ . A introdução da constante C permite condições de contorno convenientes, isto é, sem pressão externa e em baixa temperatura, onde $\sigma = 1$, escolhemos

$T_D = T_D^0$. Desse modo, a dependência da temperatura de Debye com a pressão e a magnetização é dada por:

$$T_D = T_D^0 \left[1 + \alpha \cdot \left(\frac{3}{2} \frac{J^2}{J(J+1)} N K k_B T_0 \beta (1 - \sigma^2) + K P \right) \right], \quad (8.9)$$

e a deformação da rede agora é calculada por:

$$\omega = \frac{3}{2} \frac{J^2}{J(J+1)} N K k_B T_0 \beta (\sigma^2 - 1) - P K. \quad (8.10)$$

De posse das entropias magnética $S_M(T, H, P)$ e da rede $S_R(T)$, a qual depende também de H e P implicitamente, temos a entropia total $S(T, H, P)$. Podemos, então, calcular a variação isotérmica da entropia total:

$$\Delta S_T(T, P)_{\Delta H} = S(T, P, H_2) - S(T, P, H_1). \quad (8.11)$$

8.2 Ajustando os dados de magnetização e EMC

O modelo MASR descrito anteriormente foi, então, empregado para o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ submetido a três diferentes pressões hidrostáticas: 0; 0,15 e 0,27 GPa. Devido às duas transições magnéticas apresentadas por este composto, consideramos duas fases magnéticas distintas, contribuindo de maneiras diferentes para a energia livre do sistema:

$$G = G_1 + G_2 = x_1 G + x_2 G, \quad (8.12)$$

com $x_1 = 0,75$ e $x_2 = 0,25$, tal que $x_2 = 1 - x_1$, sendo x_2 correspondente à fase ortorrômbica responsável pela transição de 2ª ordem ao redor de 298 K e x_1 correspondente à fase responsável pela transição de 1ª ordem ao redor de 274 K.

Desse modo, a variação isotérmica da entropia total é dada por:

$$\Delta S_T(T, P)_{\Delta H} = \Delta S_1(T, P)_{\Delta H} + \Delta S_2(T, P)_{\Delta H} . \quad (8.13)$$

Para cada fase, foram ajustados dois diferentes parâmetros T_0 (T_{01} e T_{02}), que são os mesmos em todas as pressões aplicadas. Cada fase também possui diferentes parâmetros β (β_1 e β_2), os quais variam com a pressão, como mostrado na Tabela 8-1. O parâmetro α , em cada pressão, foi o mesmo para as duas fases.

Tabela 8-1: Parâmetros utilizados nos ajustes realizados com o modelo MASR para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a pressões hidrostáticas de 0, 0,15 e 0,27 GPa.

Pressão (GPa)	x_1	T_{01} (K)	T_{02} (K)	β_1	β_2	α	K_1 (m^2/N) $\times 10^{-11}$	K_2 (m^2/N) $\times 10^{-11}$
0	0,75	266	298	-28,0	-2,7	7,5	0,9	2,3
0,15	0,75	266	298	-24,0	-2,5	4,0	1,0	1,8
0,27	0,75	266	298	-22,5	-3,0	0,5	1,1	1,5

Segundo Ya. Mudrik e colaboradores [131], a compressibilidade K da fase monoclinica do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ aumenta com a pressão hidrostática aplicada, enquanto que a compressibilidade da fase ortorrômbica diminui. Considerando compressibilidades distintas para essas fases cristalográficas em pressão hidrostática nula e baseado nos resultados desses pesquisadores, atribuímos os valores para K_1 e K_2 apontados na Tabela 8-1, a fim de melhor ajustar os dados experimentais.

Outras grandezas utilizadas no modelo são: momento angular total $J = 7/2$; fator de Landè $g = 2$; número de íons magnéticos por unidade de volume $N = 2,3 \times 10^{28}$ íons/ m^3 , calculado a

partir de dados cristalográficos; temperatura de Debye (na ausência de deformações) $T_D^0 = 237$ K, cujo valor fora determinado para o composto $Gd_5Ge_{2,28}Si_{1,72}$, através de medidas de calor específico, por M. Nazih e colaboradores [115].

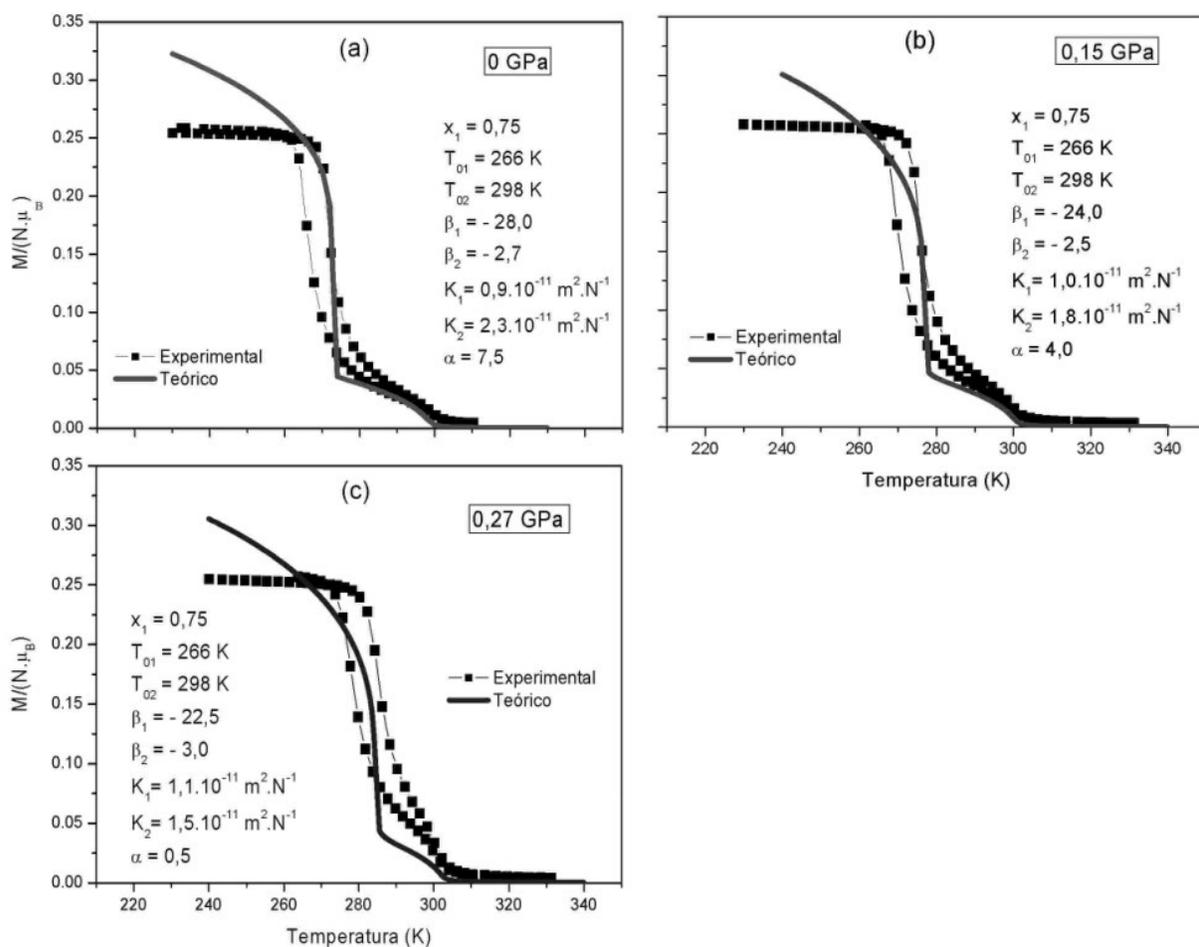


Figura 8-1: Medidas de magnetização em função da temperatura (aquecendo e resfriando), em campo de 0,02 T, juntamente com os resultados teóricos para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a pressões de (a) 0 GPa, (b) 0,15 GPa e (c) 0,27 GPa.

Na Figura 8-1, são apresentados os resultados dos ajustes para medidas de magnetização em função da temperatura nas pressões de 0, 0,15 e 0,27 GPa. Podemos notar que o modelo reproduz tanto a transição magneto-estrutural de 1ª ordem, de mais baixa temperatura, quanto a transição magnética de 2ª ordem ao redor de 300 K. Além disso, com o aumento da pressão

hidrostática, a transição teórica de 2ª ordem quase não se altera, enquanto que a transição teórica de 1ª ordem se desloca para temperaturas mais altas, acompanhando os dados experimentais.

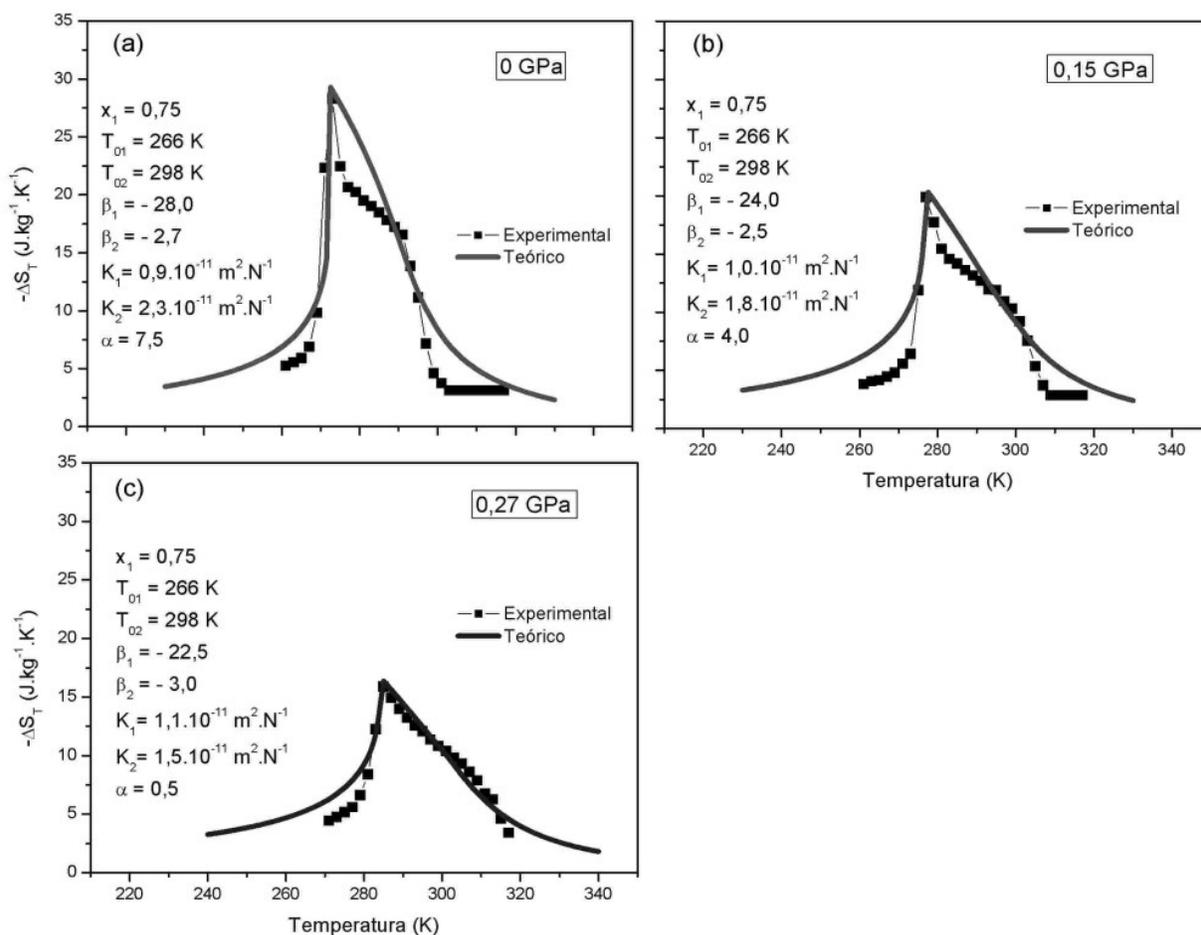


Figura 8-2: Resultados experimentais e teóricos para $\Delta S_T \times T$, obtidos para um intervalo de campo de 0 a 5 T, para o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ submetido a pressões de (a) 0 GPa, (b) 0,15 GPa e (c) 0,27 GPa.

A partir do modelo, foram calculadas também as variações isotérmicas da entropia nas três pressões supracitadas, para um intervalo de campo magnético de 0 a 5 T (Figura 8-2). Os diferentes valores do parâmetro α foram escolhidos de tal modo que ajustassem a intensidade dos picos de ΔS_T . É bom frisar que os parâmetros usados em cada pressão, tanto para o ajuste das curvas de $M \times T$ quanto para o ajuste das curvas de $\Delta S_T \times T$, são exatamente os mesmos.

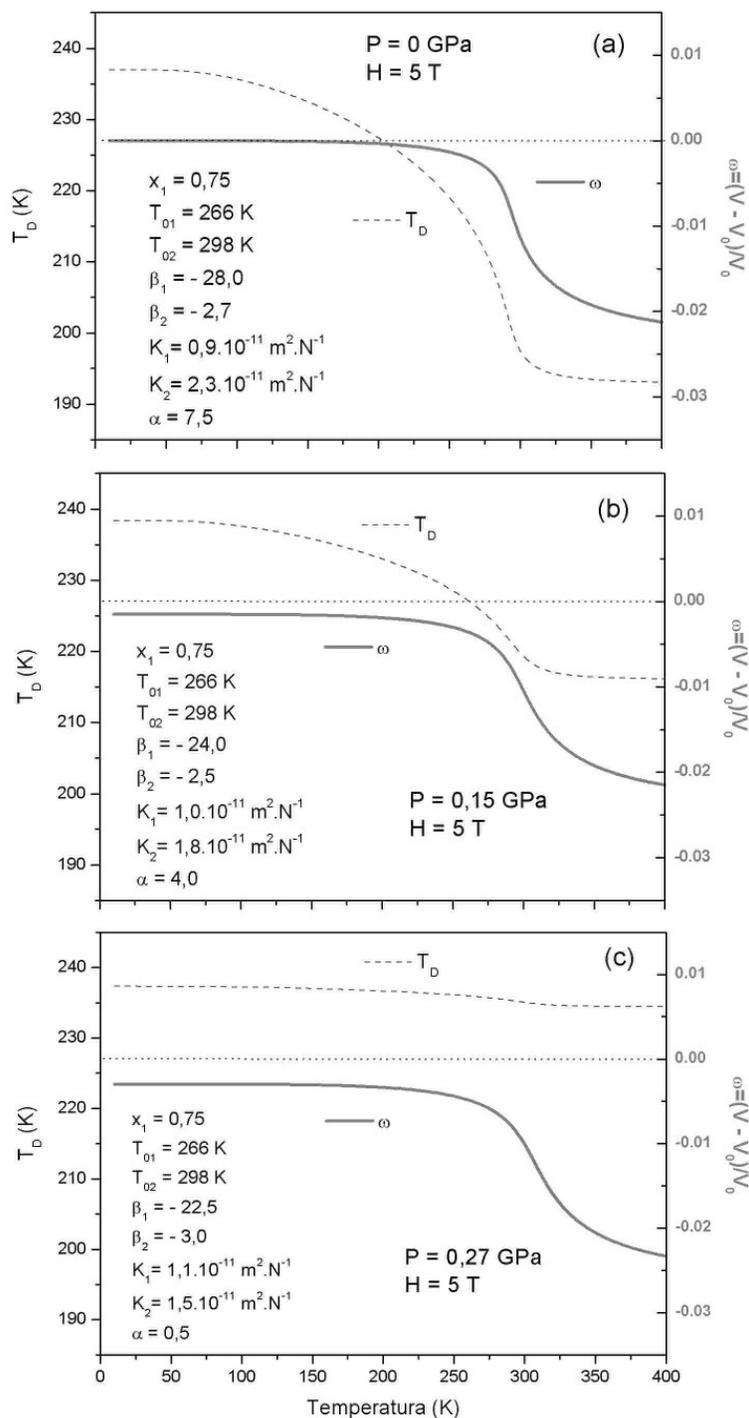


Figura 8-3: Variação da temperatura de Debye (linhas tracejadas) e da deformação (linhas cheias) da fase 1 com a temperatura, em campo magnético de 5 T, para as pressões de (a) 0 GPa, (b) 0,15 GPa e (c) 0,27 GPa. A linha pontilhada em $\omega = 0$ (ordenada da direita) é apenas uma referência visual.

Diferentemente do modelo de Landau-Devonshire discutido no capítulo anterior, o presente modelo (MASR) não reproduz o “platô” que, embora inclinado, é muito evidente na curva de $\Delta S_T \times T$ em pressão hidrostática nula. Esse plano inclinado após o pico se torna menos evidente com o aumento da pressão, acarretando em um melhor acordo do modelo com os resultados experimentais.

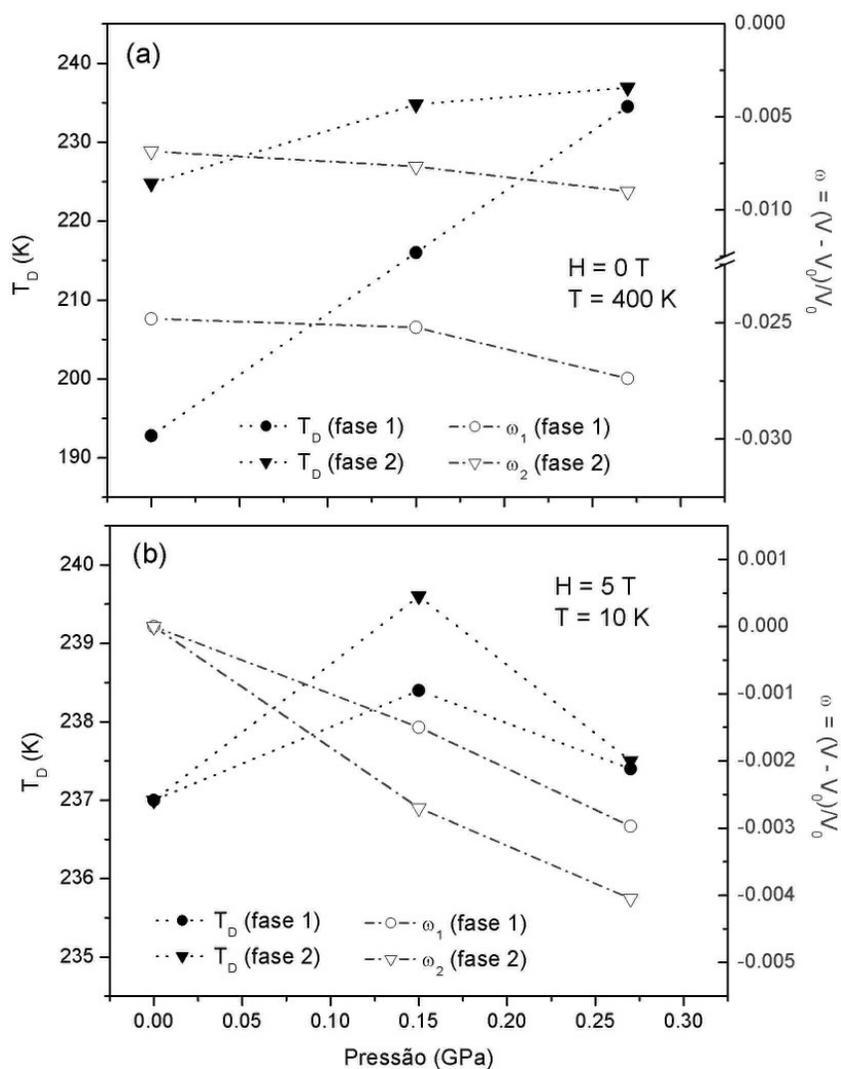


Figura 8-4: Dependência da temperatura de Debye (símbolos cheios) e da deformação (símbolos abertos) com a pressão hidrostática para as fases magnéticas 1 e 2 em duas condições: (a) $H = 0$ T (magnetização nula) e $T = 400$ K; (b) $H = 5$ T e $T = 10$ K. A fase 1 é responsável pela transição de 1ª ordem e a fase 2 pela de 2ª ordem ao redor de 300 K.

A redução do valor de α com a pressão, mencionada anteriormente e exposta na Tabela 8-1, sugere que a temperatura de Debye (T_D) da fase 1 do sistema estudado seja cada vez menos influenciada pela deformação da rede, como indicam os resultados da Figura 8-3. Em um campo de 5 Teslas, a deformação da rede cristalina varia com a temperatura de maneira parecida nas pressões aplicadas de 0, 0,15 e 0,27 GPa. Já a dependência de T_D com a temperatura sofre grandes modificações com o aumento da pressão. Enquanto em pressão hidrostática nula T_D passa de 237 K em $T = 10$ K para 193 K em $T = 400$ K, em pressão de 0,27 GPa essa mudança é de 237,4 K para 234,5 K.

É válido comentar que os resultados teóricos mostram uma redução do volume com a aplicação de pressão em baixa temperatura, o que é consistente com os dados da literatura que mostram que os compostos $Gd_5Ge_2Si_2$ [131] e $Gd_5Ge_{2,2}Si_{1,8}$ [86] têm suas células unitárias reduzidas com o aumento da pressão hidrostática. Ademais, o perfil da dependência da deformação ω com a temperatura é equivalente ao reportado para o composto $Gd_5Ge_{2,2}Si_{1,8}$ por L. Morellon e colaboradores [84], não obstante a variação de ω no nosso estudo ser cerca de 5 vezes maior.

Em um campo de 5 T, temperatura próxima ao zero absoluto e sem pressão aplicada, as fases 1 e 2 não apresentam, teoricamente, deformações volumétricas. À medida em que se aplica pressão hidrostática, as deformações surgem e são maiores para a fase 2, conforme pode ser observado na Figura 8-4b. Essa divergência entre as deformações das fases 1 e 2 deve-se, exclusivamente, à diferença entre os valores de compressibilidade para essas fases (Tabela 8-1), uma vez que a 10 K e 5 T (aproximadamente saturado magneticamente), $(\sigma^2 - 1) = 0$ na equação (9.10). Também em 5 T, $T = 10$ K e pressão nula, a temperatura de Debye para as duas fases é $T_D = 237$ K. Aumentando a pressão para 0,15 GPa, há um crescimento de T_D seguido de uma redução de T_D na pressão de 0,27 GPa. Esse comportamento é regido pelo produto αKP , uma vez que a 10 K e 5 T, $(1 - \sigma^2) = 0$ na equação (9.9).

Em 400 K (região paramagnética), campo magnético nulo ($\sigma = 0$) e pressão aplicada, tanto a temperatura de Debye quanto a deformação da rede dependem de diferentes combinações de vários parâmetros do modelo. Na Figura 8-4a, vemos que, para ambas as fases 1 e 2, T_D e ω crescem em valor absoluto com o aumento da pressão.

8.3 Conclusões e propostas para melhoria do modelo

Utilizando o *Modelo de Acoplamento Spin-Rede* (MASR), foi possível ajustar os dados de magnetização e EMC, ambos em função da temperatura, para o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ submetido a três pressões hidrostáticas diferentes.

Foram previstos os comportamentos da temperatura de Debye e da deformação volumétrica em função da temperatura. Não há dados na literatura para a variação da temperatura de Debye, entretanto o perfil da dependência da deformação com a temperatura assemelha-se ao que foi reportado para o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,2}\text{Si}_{1,8}$ [84].

Foram calculados também os valores da deformação volumétrica e a temperatura de Debye para as três pressões estudadas e em duas condições distintas: 5 T em 10 K e 0 T em 400 K. Nessas duas condições, o volume é reduzido com o aumento da pressão, o que é coerente com os resultados da literatura [86,131].

Com o objetivo de melhorar o presente modelo, sugerimos modificações:

- (a) O modelo ficará mais versátil se considerarmos uma variação anisotrópica do volume, ou seja, devemos considerar os novos parâmetros β_a , β_b e β_c para as diferentes variações dos parâmetros a , b e c ;
- (b) O parâmetro α é quase um parâmetro livre de ajuste e, portanto, precisa ser vinculado a outras grandezas físicas ou outros parâmetros do modelo de alguma forma.

Conclusão

Nesta tese de doutorado, foi mostrado que pressão hidrostática e introdução de hidrogênio nos compostos estudados não resultaram em melhorias no Efeito Magnetocalórico (EMC). Pelo contrário, tanto pressão hidrostática aplicada, a qual reduz o volume da célula unitária, quanto o hidrogênio intersticial, que expande a célula unitária, reduzem, drasticamente em alguns casos, o máximo do EMC e a capacidade de refrigeração.

Embora não tenha sido determinada a variação isotérmica da entropia em função da temperatura para os compostos $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ e $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ sinterizados a $1100^\circ C$, podemos inferir a partir dos dados de magnetização que, provavelmente, também houve uma redução do EMC. Isso se deve ao fato de, em ambos os casos, a transição de 1ª ordem ser suprimida, restando somente uma transição de 2ª ordem. O composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ sinterizado a $1350^\circ C$ continuou apresentando transição de 1ª ordem, porém seu EMC não foi determinado.

Além dessas conclusões gerais sobre o EMC dos compostos analisados nesta tese de doutorado, expomos a seguir outros resultados e conclusões relevantes.

Sob pressão hidrostática, a transição magneto-estrutural do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ se desloca para temperaturas mais elevadas, mas sua magnetização de saturação não é alterada. Essa constância da magnetização de saturação indica que a pressão não influencia no subnível 4f do Gd nesse composto. O deslocamento de T_C é oposto ao que ocorre com o Gd metálico [147] e o composto MnAs [2,83], isto é, em ambos a transição magnética é reduzida com o aumento da pressão hidrostática aplicada.

O composto Gd_5Ge_4 apresenta dois picos na curva de $\Delta S_T \times T$, sendo o de mais baixa temperatura devido a processos irreversíveis e o outro devido à transição magneto-estrutural. Com a aplicação de pressão hidrostática, o primeiro pico se desloca para temperaturas mais baixas e desaparece, além disso, pontos de ΔS_T positivo surgem. O segundo pico (de mais alta temperatura) tem sua intensidade diminuída até a pressão de 0,30 GPa, sem variar sua temperatura. Com subsequente aumento da pressão, a temperatura do pico eleva-se e sua intensidade torna a aumentar, dentro do erro estimado, até a pressão máxima medida (0,58 GPa).

O composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ apresenta comportamentos magnéticos e fases estruturais que dependem do processamento pelo qual foi submetido o material. Vimos que o pó com granulometria inferior a $50 \mu m$ e tratado a $1100^\circ C$ por 20 horas não possui fase majoritária monoclinica em temperatura ambiente, mas sim ortorrômbica (mais de 90 %). Vale ressaltar que esse tratamento favorece a fase monoclinica no composto $Gd_5Ge_2Si_2$ e de jeito nenhum faz desaparecer esta fase no composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ em volume.

Vimos também que a pressão de compactação das pastilhas sinterizadas influencia em sua transição magnética de 2ª ordem. Acreditamos que alguma energia elástica é armazenada no processo de compactação das pastilhas e é liberada durante a sinterização, produzindo defeitos (deslocações) na rede cristalina das amostras. Esses defeitos contribuem, através do grande efeito magneto-elástico, para a redução da temperatura da transição de 2ª ordem.

Tratamentos térmicos a $1300^\circ C$ por 1, 2 e 11 horas foram realizados com o objetivo de se restaurar a transição de 1ª ordem. Embora essa transição tenha sido parcialmente recuperada em alguns casos, de um modo geral, os resultados ficaram bem aquém daqueles apresentados pela amostra base como fundida.

Partículas de pó com outras granulometrias foram usadas para preparar pastilhas sinterizadas. Verificou-se que a razão entre as fases ortorrômbica e monoclinica depende do tamanho das partículas. Obviamente, quanto maior a granulometria, mais parecidas com a amostra em volume são as partículas, por isso as propriedades magnéticas da pastilha produzida com as maiores partículas de pó são semelhantes às mesmas propriedades da amostra em volume.

O composto $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ também foi estudado em forma de pastilhas sinterizadas. As pastilhas não apresentaram transição ao redor de 300 K e a transição de mais baixa temperatura não revela histerese, a qual é observada na amostra base. À temperatura ambiente, as pastilhas são quase 100% formadas de fase monoclinica.

Analisando os compostos $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$, notamos que, já para $x = 0,09$, a transição de 1ª ordem não existe mais, restando somente a transição de 2ª ordem ao redor de 300 K. Entretanto, para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ a inserção de 0,1 átomo de hidrogênio por fórmula unitária não é suficiente para suprimir completamente a transição de 1ª ordem. Uma hipótese para isso, é a heterogeneidade na distribuição de átomos de hidrogênio nas partículas de pó do composto $Gd_5Ge_2Si_2H_{0,1}$, como foi mencionado anteriormente.

Vimos também que, a partir de $x = 0,2$, a temperatura de Curie diminui com a concentração de hidrogênio e essa diminuição acompanha o aumento do volume da célula unitária. Os parâmetros de rede a e b aumentam com a concentração de hidrogênio, enquanto c diminui. Provavelmente a rede responde de modo anisotrópico à entrada isotrópica desses átomos, a fim de minimizar a energia do sistema.

Em baixa temperatura, compostos $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$ com grandes concentrações de hidrogênio apresentam uma transição magnética, provavelmente de uma fase ferromagnética não colinear para a fase ferromagnética colinear típica, assim como deve ocorrer para algumas pastilhas sinterizadas do composto $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ (Sub-capítulo 5.2), embora as origens dessas transformações sejam distintas.

Para o composto Gd_5Si_4 , a adição de hidrogênio também causa a redução da T_C e aumento do volume da célula unitária, o que é consistente com os resultados para a família $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$ ($x \geq 0,2$).

Em baixas temperaturas, dois efeitos foram observados para os compostos $Gd_5Si_4H_x$. O primeiro refere-se ao fato de que, para $x = 2,5$, há uma também uma transição magnética que deve ser do mesmo tipo e origem das transições observadas para os compostos $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_{1,2}$ e $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_{2,5}$. Além disso, medidas de magnetização a 4 K revelaram que o momento magnético de saturação varia de modo não linear com a concentração de hidrogênio, o que sugere que este elemento esteja alterando o momento efetivo dos elétrons de condução nesses materiais.

Partindo do modelo fenomenológico de Landau-Devonshire, conseguimos construir um diagrama $B-T$, com qual descreve-se bem transições de 1ª ordem, admitindo regiões de metaestabilidade. Conseguimos também calcular a energia livre em função da temperatura e isothermas de magnetização com as quais somos capazes de calcular a variação isotérmica da entropia (EMC) em função da temperatura, a campo magnético crescente ou decrescente. Nos dois casos, o modelo ajusta, muito bem, os dados experimentais para o composto MnAs. Mas, talvez o mais importante resultado tenha sido o fato de esse simples modelo fenomenológico prever a existência do pico e do platô observado no composto exemplificado.

Utilizando o *Modelo de Acoplamento Spin-Rede* (MASR), foi possível ajustar os dados de magnetização e EMC, ambos em função da temperatura, para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$ submetido a três pressões hidrostáticas diferentes.

Foram previstos os comportamentos da temperatura de Debye e da deformação volumétrica em função da temperatura. Não há dados na literatura para a variação da temperatura de Debye, entretanto o perfil da dependência da deformação com a temperatura assemelha-se ao que foi reportado para o composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,2}\text{Si}_{1,8}$ [84].

Foram calculados também os valores da deformação volumétrica e a temperatura de Debye para as três pressões estudadas e em duas condições distintas: 5 T em 10 K e 0 T em 400 K. Nessas duas condições, o volume é reduzido com o aumento da pressão, o que é coerente com os resultados da literatura [86,131].

Referências Bibliográficas

-
- [1] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. Lett. **78** (23), 4494 (1997).
- [2] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke e N. A. de Oliveira, Phys. Rev. Lett. **93**, 237202 (2004).
- [3] E. Warburg, Ann. Phys. **13**, 141 (1881).
- [4] W. F. Giaque e D. P. MacDougall, Phys. Rev. **43**, 768 (1933).
- [5] S. M. Benford, J. Appl. Phys. **50** (3), 1868 (1979).
- [6] R. D. McMichael, J. J. Ritter, R. D. Shull, J. Appl. Phys. **73** (10), 6946 (1993).
- [7] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., J. Magn. Magn. Mater. **200**, 44 (1999).
- [8] G. V. Brown, J. Appl. Phys. **47** (8), 3673 (1976).
- [9] T. Hashimoto, T. Kuzuhara, M. Sahashi, K. Inomata, A. Tomokiyo e H. Yayama ., J. Appl. Phys. **62** (9), 3873 (1987).
- [10] A. M. Tishin, J. Alloys Compd. **250**, 635 (1997).
- [11] A. M. Tishin, J. Magn. Magn. Mater. **184**, 62 (1998).
- [12] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., J. Appl. Phys. **86** (1), 565 (1999).
- [13] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., J. Appl. Phys. **86** (11), 6315 (1999)
- [14] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., A. O. Pecharsky e A. M. Tishin, Phys. Rev. B **64**, 144406 (2001).
- [15] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, Dagula, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, , Physica B **319**, 174 (2002).
- [16] B. Teng, M. Tu, Y. Chen e J. Tang, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 6501 (2002).
- [17] Y. I. Spichkin e A. M. Tishin, J. Alloys Compd. **403**, 38 (2005).

-
- [18] Y. I. Spichkin e A. M. Tishin, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**, 700 (2005).
- [19] V. Basso, G. Bertotti, M. Lobue, C. P. Sasso, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**, 654 (2005).
- [20] A. M. Tishin e Y. I. Spichkin, *The magnetocaloric effect and its applications* (IoP, Bristol, 2003).
- [21] A. Giguère, M. Foldeaki, B. Ravi Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A. Frydman e J. A. Barclay, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2262 (1999).
- [22] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, E. Brück, H. G. M. Dujin e E. M. Levin, *Phys. Rev. Lett.* **85** (19), 4190 (2000).
- [23] O. Tegus, Tese de Doutorado, Universidade de Amsterdam (2003).
- [24] D. I. Uzunov, *Introduction to Theory of Critical Phenomena*, (World Scientific Publishing, Singapore, 1993).
- [25] C. N. R. Rao e K. J. Rao, *Phase Transitions in Solids*, (McGraw-Hill, New York, 1978).
- [26] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5^a ed. (McGraw-Hill, New York, 1968).
- [27] M. Foldeaki, W. Schnelle, E. Gmelin, P. Benard, B. Koszegi, A. Giguère, R. Chahine e T. K. Bose, *J. Appl. Phys.* **82**, 309 (1997).
- [28] M. Foldeaki, R. Chahine, B. R. Gopal, T. K. Bose, X. Y. Liu e J. A. Barclay, *J. Appl. Phys.* **83**, 2727 (1998).
- [29] E. Bruck, O. Tegus, L. Zhang, X. W. Li, F. R. de Boer e K. H. J. Buschow, *J. Alloys Compd.* **383**, 32 (2004).
- [30] F. Casanova, Tese de Doutorado, Universidade de Barcelona (2003).
- [31] M. Foldeaki, R. Chahine e T. K. Bose, *J. Appl. Phys.* **77**, 3528 (1995).
- [32] T. Plackowski, Y. Wang e A. Junod, *Review of Scientific Instruments* **73** (7), 2755 (2002).
- [33] R. Z. Levitin, V. V. Snegirev, A. V. Kopylov, A. S. Lagutin e A. Gerber, *J. Magn. Magn. Mater.* **170**, 223 (1997).

-
- [34] K. A. Gschneidner Jr. e V. K. Pecharsky., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 387 (2000).
- [35] A. Magnus G. Carvalho, C. S. Alves, C. C. Colucci, M. A. Bolanho, A. A. Coelho, S. Gama, F. C. Nascimento e L. P. Cardoso, aceito para publicação no *J. Alloys Compd.*
- [36] F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, J. Marcos, L. Mañosa e A. Planes, *J. Appl. Phys.* **93** (10), 8313 (2003).
- [37] A. M. Tishin, K. A. Gschneidner Jr. e V. K. Pecharsky., *Phys. Rev. B* **59** (1), 503 (1999).
- [38] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira e S. Gama, *J. Magn. Magn. Mat.* **277**, 78 (2004).
- [39] P. J. von Ranke e N. A. de Oliveira, *Phys. Lett. A* **320**, 302 (2004).
- [40] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, A. Magnus G. Carvalho e S. Gama, *Phys. Rev. B* **71**, 054410 (2005).
- [41] P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. e B. J. Korte , *Phys. Rev. B* **58** (21), 14436 (1998).
- [42] P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. B* **58** (18), 12110 (1998).
- [43] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira e A. Caldas, *Physica A* **256**, 397 (1998).
- [44] P. J. von Ranke, A. L. Lima, E. P. Nobrega, X. A. da Silva, A. P. Guimarães e I. S. Oliveira *Phys. Rev. B* **63**, 024422 (2000).
- [45] I. G. de Oliveira, A. Caldas, E. P. Nobrega, N. A. de Oliveira e P. J. von Ranke, *Solid State Comm.* **114**, 487 (2000).
- [46] P. J. von Ranke, E. P. Nobrega, I. G. de Oliveira, A. M. Gomes e R. S. Sarthour, *Phys. Rev. B* **63** (18), 184406 (2001).
- [47] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, M. V. Tovar Costa, E. P. Nobrega, A. Caldas e I. G. de Oliveira, *J. Magn. Magn. Mat.* **226-230**, 970 (2001).
- [48] A. L. Lima, I. S. Oliveira, A. M. Gomes e P. J. von Ranke, *Phys. Rev. B* **65**, 172411 (2002).

-
- [49] P. J. von Ranke, D. F. Grangeia, A. Caldas e N. A. de Oliveira, *J. Appl. Phys.* **93** (7), 4055 (2003).
- [50] P. J. von Ranke, M. A. Mota, D. F. Grangeia, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra, A. A. Coelho, A. Caldas, N. A. de Oliveira e S. Gama, *Phys. Rev. B* **70**, 134428 (2004).
- [51] A. Magnus G. Carvalho, J. C. P. Campoy, A. A. Coelho, E. J. R. Plaza, S. Gama e P. J. von Ranke, *J. Appl. Phys.* **97**, 083905 (2005).
- [52] E. P. Nóbrega, N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke e A. Troper, *Phys. Rev. B* **72**, 134426 (2005).
- [53] A. Du e H. F. Du, *J. Magn. Magn. Mat.* **299**, 247 (2006).
- [54] P. J. von Ranke, I. G. de Oliveira, A. P. Guimarães e X. A. da Silva, *Phys. Rev. B* **61**, 447 (2000).
- [55] P. J. von Ranke, A. Caldas, N. A. de Oliveira e L. Palermo, *J. Phys. Chem. Solids* **58** (7), 1137 (1997).
- [56] N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke, M. V. Tovar Costa, A. Troper, *Phys. Rev. B* **66** (9), 094404 (2002).
- [57] N. A. de Oliveira, *Eur. Phys. J. B* **40**, 259 (2004).
- [58] N. A. de Oliveira, *J. Alloys Compd.* **403**, 45 (2005).
- [59] N. A. de Oliveira e P. J. von Ranke, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 3325 (2005).
- [60] N. A. de Oliveira e P. J. von Ranke, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8249 (2000).
- [61] A. Caldas, P. J. von Ranke e N. A. de Oliveira, *Physica B* **253**, 158 (1998).
- [62] P. J. von Ranke e N. A. de Oliveira, *J. Appl. Phys.* **83** (11), 6967 (1998).
- [63] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, (McGraw-Hill, London, 1965).
- [64] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*,
- [65] M. T. Hutchings, *Sol. State Phys.* **16**, 227 (1964).

-
- [66] K. R. Lea, M. J. M. Leask e W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1381 (1962).
- [67] E. J. R. Plaza, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (2002).
- [68] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc., Sect A* **65**, 209 (1952).
- [69] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7^a ed. (John Wiley & Sons, New York, 1996)
- [70] G. D. Samolyuk e V. P. Antropov, *J. Appl. Phys.* **91** (10), 8540 (2002).
- [71] B. N. Harmon e V. N. Antonov, *J. Appl. Phys.* **93** (8), 4678 (2003).
- [72] G. D. Samolyuk e V. P. Antropov, *J. Appl. Phys.* **93** (10), 6882 (2003).
- [73] V. K. Pecharsky, G. D. Samolyuk, V. P. Antropov, A. O. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., *J. Solid State Chem.* **171**, 57 (2003).
- [74] F. Casanova, A. Labarta, X. Batlle, J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes e S. de Brion, *J. Phys. Rev. B* **69**, 104416 (2004).
- [75] A. F. Devonshire, *Adv. Phys.* **3**, 85 (1954).
- [76] E. M. Levin, K. A. Gschneidner Jr. e V. K. Pecharsky, *J. Magn. Magn. Mat.* **231**, 135 (2001).
- [77] C. P. Bean e D. S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962).
- [78] R. W. de Blois e D. S. Rodbell, *Phys. Rev.* **130**, 1347 (1963).
- [79] L. Morellon, Z. Arnold, C. Magen, C. Ritter, O. Prokhnenko, Y. Skorokhod, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra e J. Kamarad, *Phys. Rev. Lett.* **93** (13), 137201 (2004).
- [80] V. K. Pecharsky, A. P. Holm, K. A. Gschneidner Jr. e R. Rink, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197204 (2003).
- [81] P. J. von Ranke, S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra, N. A. de Oliveira, *Phys Rev. B* **73**, 014415 (2006).
- [82] E. Grüneisen, *Ann. Phys. (Leipzig)* **39**, 257 (1912).
- [83] N. Menyuk, J. A. Kafalas, K. Dwight e J. B. Goodenough, *Phys Rev.* **177**, 942 (1969).

-
- [84] L. Morellon, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, J. Blasco, B. Garcia-Landa, Z. Arnold e F. Albertini, *Phys. Rev. B* **58** (22), R14721 (1998).
- [85] L. Morellon, J. Blasco, P. A. Algarabel e M. R. Ibarra, *Phys. Rev. B* **62**, 1022 (2002).
- [86] C. Magen, L. Morellon, P. A. Algarabel, C. Marquina e M. R. Ibarra, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 2389 (2003).
- [87] L. Morellon, J. Stankiewicz, B. Garcia-Landa, P. A. Algarabel e M. R. Ibarra, *Appl. Phys. Lett.* **73** (23), 3462 (1998).
- [88] L. Morellon, P. A. Algarabel, C. Magen e M. R. Ibarra, *J. Magn. Magn. Mat.* **237**, 119 (2001).
- [89] E. M. Levin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. e P. Tomlinson, *J. Magn. Magn. Mat.* **210**, 181 (2000).
- [90] W. Choe, V. K. Pecharsky, A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., V. G. Young Jr. e G. J. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4617 (2000).
- [91] E. M. Levin, V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. B* **62** (22), R14625 (2000).
- [92] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., *Adv. Mat.* **13** (9), 683 (2001).
- [93] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., *J. Alloys Compd.* **260**, 98 (1997).
- [94] A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky e C. E. Schindler, *J. Alloys Comp.* **338**, 126 (2002).
- [95] F. Holtzberg, R. J. Gambino e T. R. McGuire, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 2283 (1967).
- [96] E. M. Levin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. e G. J. Miller, *Phys. Rev. B* **64**, 235103 (2001).
- [97] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., *Appl. Phys. Lett.* **70** (24), 3299 (1997).
- [98] Q. L. Liu, G. H. Rao, H. F. Yang e J. K. Liang, *J. Alloys Compd.* **325**, 50 (2001).
- [99] G. H. Rao, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L93 (2000).

-
- [100] J. Szade, G. Shorek e A. Winiarski, *J. Crystal Growth* **205**, 289 (1999).
- [101] Q. L. Liu, G. H. Rao e J. K. Liang, *The Rigaku Journal* **18** (1), 46 (2001).
- [102] W. Choe, A. O. Pecharsky, M. Worie e G. J. Miller, *Inorg. Chem.* **42**, 8223 (2003).
- [103] A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. e V. K. Pecharsky, *J. Appl. Phys.* **93** (8), 4722 (2003).
- [104] M. Han, D. C. Jiles, S. J. Lee, J. E. Snyder, T. A. Lograsso e D. L. Schlagel, *IEEE Trans. Magn.* **39** (5), 3151 (2003).
- [105] V. Provenzano, A. J. Shapiro e R. D. Shull, *Nature* **429**, 853 (2004).
- [106] A. Yan, A. Handstein, P. Kersch, K. Nenkov, K. H. Müller e O. Gutfleisch, *J. Appl. Phys.* **95** (11), 7064 (2004).
- [107] H. Fu, Y. Chen, M. Tu e T. Zhang, *Acta Materialia* **53**, 2377 (2005).
- [108] T. A. Lograsso, D. L. Schlagel e A. O. Pecharsky, *J. Alloys Compd.* **393**, 141 (2005).
- [109] H. Fu, M. Tu, Y. Chen, T. Zhang e L. Zhang, *Rare Metal Mat. Eng.* **34** (9), 1481 (2005).
- [110] J. S. Meyers, L. S. Chumbley, F. Laabs e A. O. Pecharsky, *Scripta Materialia* **47**, 509 (2002).
- [111] J. S. Meyers, L. S. Chumbley, F. Laabs e A. O. Pecharsky, *Acta Materialia* **51**, 61 (2003).
- [112] S. Gama, C. S. Alves, A. A. Coelho, C. A. Ribeiro, A. I. C. Persiano e D. Silva, *J. Magn. Magn. Mat.* **272-276**, 848 (2004).
- [113] J. Leib, J. E. Snyder, C. C. H. Lo, J. A. Paulsen, P. Xi e D. C. Jiles, *J. Appl. Phys.* **91** (10), 8852 (2002).
- [114] L. Tan, A. Kreyssig, J. W. Kim, A. I. Goldman, R. J. McQueeney, D. Wermeille, B. Sieve, T. A. Lograsso, D. L. Schlagel, S. L. Budko, V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. B* **71**, 214408 (2005).
- [115] M. Nazih, A. de Visser, L. Zhang, O. Tegus e E. Brück, *Solid State Comm.* **126**, 255 (2003).

-
- [116] J. Stankiewicz, L. Morellon, P. A. Algarabel e M. R. Ibarra, *Phys. Rev. B* **61** (19), 12651 (2000).
- [117] H. Tang, V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. B* **69**, 064410 (2004).
- [118] G. S. Smith, A. G. Tharp e Q. Johnson, *Nature* **21**, 1148 (1966).
- [119] T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, 2^a ed. (Materials Park, OH: ASM, 1990).
- [120] N. I. Usenko, M. I. Ivanov, V. V. Berezutski e R. I. Polotska, *J. Alloys Compd.* **266**, 186 (1998).
- [121] K. A. Gschneidner Jr. *et al.*, *Mater. Sci. Forum* **315**, 69 (1999).
- [122] E. M. Levin, K. A. Gschneidner Jr. e V. K. Pecharsky, *Phys. Rev. B* **65**, 214427 (2002).
- [123] F. Casanova, S. de Brion, A. Labarta e X. Batlle, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 3343 (2005).
- [124] M. K. Chattopadhyay, M. A. Manekar, A. O. Pecharsky, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., J. Moore, G. K. Perkins, Y. V. Bugoslavsky, S. B. Roy, P. Chaddah e L. F. Cohen, *Phys. Rev. B* **70**, 214421 (2004).
- [125] Ya. Mudryk, A. P. Holm, K. A. Gschneidner Jr. e V. K. Pecharsky, *Phys. Rev. B* **72**, 064442 (2005).
- [126] E. M. Levin, K. A. Gschneidner Jr., T. A. Lograsso, D. L. Schlagel e V. K. Pecharsky, *Phys. Rev. B* **69**, 144428 (2004).
- [127] C. Magen, L. Morellon, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, Z. Arnold, J. Kamarad, T. A. Lograsso, D. L. Schlagel, V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol e K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. B* **72**, 024416 (2005).
- [128] W. Wu, A. O. Tsokol, K. A. Gschneidner Jr. e J. A. Sampaio, *J. Alloys Compd.* (2005).
- [129] L. Morellon, Z. Arnold, P. A. Algarabel, C. Magen, M. R. Ibarra e Y. Skorokhod, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 1623 (2004).
- [130] C. Magen, Z. Arnold, L. Morellon, Y. Skorokhod, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra e J. Kamarad, *Phys. Rev. Lett.* **91** (20), 207202 (2003).

-
- [131] Ya. Mudryk, Y. Lee, T. Vogt, K. A. Gschneidner Jr. e V. K. Pecharsky, *Phys. Rev. B* **71**, 174104 (2005).
- [132] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Magn. Mat.* **167**, L179 (1997).
- [133] H. B. Wang, Z. Altounian e D. H. Ryan, *Phys. Rev. B* **66**, 214413 (2002).
- [134] H. B. Wang, A. Altounian e D. H. Ryan, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 3053 (2004).
- [135] T. Zhang, Y. Chen, Y. Tang e M. Tu, *J. Alloys Compd.* (2006)
- [136] D. H. Ryan, M. Elouneq-Jamróz, J. van Lierop, Z. Altounian e H. B. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **90** (11), 117202 (2003).
- [137] H. F. Yang, G. H. Rao, G. Y. Liu, Z. W. Ouyang, W. F. Liu, X. M. Feng, W. G. Chu e J. K. Liang, *J. Alloys Compd.* **368**, 248 (2004).
- [138] P. F. Kane, *Characterization of solid surfaces*, (Plenum Press, New York, 1974).
- [139] R. E. Smallman e K. H. G. Ashbee, *Modern Metallography*, (Pergamon Press Ltd., Oxford, 1966).
- [140] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2^a ed. (Addison-Wesley Publishing Company, 1978).
- [141] H. M. Rietveld, *Acta Crystallographica* **22**, 151 (1967).
- [142] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallography* **2**, 65 (1969).
- [143] A. Eiling e J. S. Schilling, *J. Phys. F: Metal Phys.* **11**, 623 (1981).
- [144] T. Iwamoto, M. Mito, M. Hidaka, T. Kawae, K. Takeda, *Physica B* **329**, 667 (2003).
- [145] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, (Pergamon, Oxford, 1980).
- [146] J. S. Dugdale and D. K. C. MacDonald, *Phys. Rev.* **89**, 832 (1953).
- [147] T. Iwamoto, M. Mito, M. Hidaka, T. Kawae, K. Takeda, *Physica B* **329**, 667 (2003).

Apêndice A

Unidades de medidas e constantes físicas

A.1 Unidades de medidas

$$x \text{ } ^\circ\text{C} = (273,15 + x) \text{ Kelvin (K)}$$

$$1 \text{ Angstrom (}\overset{\circ}{\text{A}}) = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ kilograma-força (kgf)} = 9,8 \text{ Newton (N)}$$

$$1 \text{ Pascal (Pa)} = 1 \text{ N.m}^2$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ kbar} = 0,1 \text{ GPa}$$

$$1 \text{ elétron-volt (eV)} = 1,602177 \times 10^{-19} \text{ Joule (J)}$$

$$1 \text{ Gauss (G)} = 10^{-4} \text{ Tesla (T)}$$

$$1 \text{ Oersted (Oe)} = 10^{-4} \mu_0^{-1} \cdot \text{T}$$

$$1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ A.m}^2 = 10^{-3} \text{ J.T}^{-1}$$

$$1 \text{ emu.g}^{-1} = 1 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1} = 1 \text{ J.T}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

A.2 Constantes físicas

$$\text{Número de Avogadro } N_A = 6,022136 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Permeabilidade magnética do vácuo } \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T.m.A}^{-1}$$

$$\text{Magneton de Bohr } \mu_B = 5,788382 \times 10^{-5} \text{ eV.T}^{-1}$$

$$\text{Constante de Boltzmann } k_B = 8,617385 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1} = 1,380658 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{Constante dos gases } R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Apêndice B

Programas escritos na plataforma *Mathematica 4.1*

B.1 Utilização da equação (1.12)

```
(* 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,temp
pfinal]

dT1=1; dT2=0.3; dT3=1;
temp1=Table[j,{j,289,293,dT1}];
temp2=Table[k,{k,293.3,296,dT2}];
temp3=Table[m,{m,297,297,dT3}];
temp=Flatten[{temp1,temp2,temp3}];
dH=2000;
campo=Table[i,{i,0,50000,dH}];
tempinicial=temp[[1]];
tempfinal=temp[[Dimensions[temp][[1]]]];

Clear[ler,medidas,Mag,a,u,v,i];

ler=Import["E:\\Fisica\\MnFeAs\\EMC_AC94\\data_tudo.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}];

(* Somatório dos momentos magnéticos entre duas temperaturas
diferentes, para todo o intervalo de campo considerado *)
Clear[p,deltaH,somala,somalb,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[temp
2][[1]]-1}}
Do[
soma2b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-
Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];
,{n,Dimensions[temp1][[1]],Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp
2][[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]],Dim
ensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]]-1}};
soma3=Table[soma3a[n]+(soma3b[n]/2),{n,Dimensions[temp1][[1]]+Dim
ensions[temp2][[1]],Dimensions[temp][[1]]-1}};

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]]-
5,temper[[Dimensions[temper][[1]]]]+5},{0,350}}]
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["E:\\Fisica\\MnFeAs\\EMC_AC94\\origin_temp.dat", listafinal[[1]], "List"]
Export["E:\\Fisica\\MnFeAs\\EMC_AC94\\origin_deltaS.dat", listafinal[[2]], "List"]
```

B.2 Utilização da equação (1.13)

```
(* 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=1; dT2=0.3; dT3=1;
temp1=Table[j, {j, 289, 293, dT1}];
temp2=Table[k, {k, 293.3, 296, dT2}];
temp3=Table[m, {m, 297, 297, dT3}];
temp=Flatten[{temp1, temp2, temp3}];
dH=2000;
campo=Table[i, {i, 0, 50000, dH}];
tempinicial=temp[[1]];
tempfinal=temp[[Dimensions[temp][[1]]]];

Clear[ler, medidas, Mag, a, u, v, i];

ler=Import["E:\\Fisica\\MnFeAs\\EMC_AC94\\data_tudo.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}
temp=Table[(temp[[i+1]]+temp[[i]])/2//N, {i, 1, Dimensions[temp][[1]]-1}];
```

```

(* Somatório dos momentos magnéticos entre duas temperaturas
diferentes, para todo o intervalo de campo considerado *)
Clear[p,deltaH,somala,soma2a,soma3a]
deltaH=Table[p,{p,0,50000,dH}];
Clear[i,n]
Do[
  somala[n]=Sum[Mag[n+1][[i]]-
Mag[n][[i]],{i,1,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]]}];
  ,{n,Dimensions[temp1][[1]],Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp
2][[1]]-1}
Do[
  soma3a[n]=Sum[Mag[n+1][[i]]-
Mag[n][[i]],{i,1,Dimensions[deltaH][[1]]}];
  ,{n,Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]],Dimensions[temp
][[1]]-1}

somal=Table[somala[n],{n,1,Dimensions[temp1][[1]]-1}];
soma2=Table[soma2a[n],{n,Dimensions[temp1][[1]],Dimensions[temp1
][[1]]+Dimensions[temp2][[1]]-1}];
soma3=Table[soma3a[n],{n,Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2
][[1]],Dimensions[temp][[1]]-1}];

Clear[t,i,n,DS]
DS=Table[{10^(-4)*(-dH/dT1)*somal,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]]-
5,temper[[Dimensions[temper][[1]]]+5},{0,350}}]
listafinal=Transpose[DSfinal];
Clear[n,f,t]
f=Interpolation[DSfinal, InterpolationOrder->1][t];
fig1=Plot[f,{t,temper[[1]],temper[[Dimensions[temper][[1]]]}],Plo
tRange->All]
Integrate[f,{t,temper[[1]],temper[[Dimensions[temper][[1]]]}];

Export["E:\\Fisica\\MnFeAs\\EMC_AC94\\origin_temp.dat",listafinal
[[1]],"List"]
Export["E:\\Fisica\\MnFeAs\\EMC_AC94\\origin_deltaS.dat",listafin
al[[2]],"List"]

```

Apêndice C

Artigos publicados e aceitos para publicação

- A. Magnus G. Carvalho, C. S. Alves, C. C. Colucci, M. A. Bolanho, A. A. Coelho, S. Gama, F. C. Nascimento e L. P. Cardoso, *Effect of hydrogen on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of the $Gd_5Ge_{2.1}Si_{1.9}$ compound*, aceito para publicação no J. Alloys Compd.
- P. J. von Ranke, S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra e N. A. de Oliveira, *Theoretical description of the colossal entropic magnetocaloric effect: Application to MnAs*, Phys Rev. B **73**, 014415 (2006).
- M. J. M. Pires, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, A. Magnus G. Carvalho, S. Gama e A. A. Coelho, *Electron spin resonance g shift in Gd_5Si_4 , Gd_5Ge_4 , and $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$* , Phys. Rev. B **73**, 144404 (2006).
- M. J. M. Pires, A. Magnus G. Carvalho, S. Gama, E. C. da Silva, A. A. Coelho e A. M. Mansanares, *Electron spin resonance and magnetic characterization of the $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$* , Phys. Rev. B **72**, 224435 (2005).
- P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, A. Magnus G. Carvalho e S. Gama, *Analytical model to understand the colossal magnetocaloric effect*, Phys. Rev. B **71**, 054410 (2005).
- A. Magnus G. Carvalho, J. C. P. Campoy, A. A. Coelho, E. J. R. Plaza, S. Gama e P. J. von Ranke, *Experimental and theoretical analyses of $PrAl_2$ and $NdAl_2$ composite for use as an active magnetic regenerator*, J. Appl. Phys. **97**, 083905 (2005).
- A. Magnus G. Carvalho, C. S. Alves, A. de Campos, A. A. Coelho, S. Gama, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke e N. A. de Oliveira, *The magnetic and magnetocaloric properties of $Gd_5Ge_2Si_2$ compound under hydrostatic pressure*, J. Appl. Phys. **97**, 10M320 (2005).
- D. L. Rocco, R. A. Silva, A. Magnus G. Carvalho, A. A. Coelho, J. P. Andreeta e S. Gama, *Magnetocaloric effect of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ compound under pressure*, J. Appl. Phys. **97**, 10M317 (2005).
- S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke e N. A. de Oliveira, *Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs*, Phys. Rev. Lett. **93**, 237202 (2004).

- P. J. von Ranke, M. A. Mota, D. F. Grangeia, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra, A. A. Coelho, A. Caldas, N. A. de Oliveira e S. Gama, *Magnetocaloric effect in the RNi₅ (R = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) series*, Phys. Rev. B **70**, 134428 (2004).
- J. C. P. Campoy, E. J. R Plaza, A. Magnus G. Carvalho, A. A. Coelho, S. Gama e P. J. von Ranke, *Experimental study of the magnetocaloric effect in Gd₅Sn₂Si₂ compound*, J. Magn. Magn. Mat. **272**, 2375 (2004).
- C. S Alves, C. C. Colucci, S. Gama, A. Magnus G. Carvalho e A. A. Coelho, *Influence of hydrogen on the magnetic behaviour of Gd₅Ge₂Si₂H_x, 0.1 ≤ x ≤ 2.5*, J. Magn. Magn. Mat. **272**, 2391 (2004).
- C. S. Alves, S. Gama, A. A. Coelho, E. J. R. Plaza, L. P. Cardoso, A. I. C. Persiano e A. Magnus G. Carvalho, *Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂) alloy with low purity Gd*, Materials Research **7** (4), 535 (2004).