UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE FÍSICA - IFGW COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM COMPOSTOS DE MnAs_{1-x}A_x, A = P, Sb, Te e Mn_{1-x}Fe_xAs.

Autor:Ariana de CamposOrientador:Prof. Dr. Sergio GamaCo-orientador:Prof. Dr. Nilson Antunes de Oliveira

Curso: Física Área de Concentração: Matéria Condensada

Este exemplar corresponde à redação final da tese de Doutorado defendida pela aluna Ariana de Campos e aprovada pela comissão julgadora.

> Sergio Gama Campinas, 26 de maio de 2006.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Campos, Ariana de

C157e

Estudo do efeito magnetocalórico em compostos

de MnAs1-xAx, A = P, Sb, Te e Mn1-xFexAs / Ariana

de Campos. -- Campinas, SP : [s.n.], 2006.

Orientadores: Sergio Gama e Nilson Antunes de Oliveira.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Efeito Magnetocalórico. 2. Materiais ferromagneticos. I. Gama, Sergio. II. Oliveira, Nilson Antunes de. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". IV. Título.

- Título em inglês: The study of the magnetocloric effect in compounds of MnAs1-xAx, A = P, Sb, Te and Mn1-xFexAs.
- Palavras-chave em inglês (Keywords):
 - 1. Magnetocaloric effect
 - 2. Ferromagnetics materials
- Área de concentração: Física da matéria condensada
- **Titulação:** Doutora em ciências
- Banca examinadora: Prof. Flávio César Guimarães Gandra Prof. Paschoal Pagliuso Prof. Renato Figueiredo Jardim Prof. Pedro Jorge Von Ranke
- Data da defesa: 26.05.2006

Agradeço

A Deus,

que antes mesmo de me dar essa oportunidade me deu o dom maior, a VIDA.

Ao professor e amigo César Canesin Collucci,

que na hora de minha dificuldade, estendeu a sua mão e me mostrou que a vida acadêmica é possível, basta trabalhar com a pessoa certa.

Ao professor e amigo Sergio Gama,

pessoa que admiro e tenho grande respeito, por ter acreditado em mim e em meu trabalho para que tudo isso se concretizasse.

Ao Adelino,

que com sua paciência e atenção me ajudou e ensinou no decorrer de todo meu doutoramento.

Ao Professor Nilson Antunes de Oliveira,

que aceitou o desafio de ensinar os primeiros passos da teoria a uma experimental.

Aos os meus pais, Aurasil e Wilma,

que foram os primeiros a acreditarem no meu futuro.

A minha grande e estimada amiga e "irmana" Adriana,

que me apoiou em todos os momentos, como na hora de sair de casa para estudar e trabalhar longe da família. Dou-lhe razão quando na partida me disse, em frente ao ônibus, que Deus iria colocar pessoas maravilhosas em meu caminho.

Ao meu querido cunhado Nelsinho (Kuk's), muito mais do que cunhado... Simplesmente meu irmão.

As pessoas maravilhosas, meus amigos: Rock, Cleusinha, Marilsinha, Vanessa, Mônica, Celinha, Luzeli e Adenilson que sempre estiveram ao meu lado, não apenas na hora da alegria, mas principalmente nas horas em que mais precisei de apoio.

Aos meus colegas de trabalho Daniel, Bráulio, Alexandre e Luana pela ajuda inestimável no trabalho ou mesmo nas conversas.

Aos companheiros de serviço, "Lemão", Roberto, "Jacaré", Milton e João "do vácuo" sem eles "a menina veneno" não conseguiria começar a produzir os primeiros "tóxicos".

A Marilsinha, Dani, Mô, Val e Jaia, meninas que tive a oportunidade de dividir moradia, alegrias e dificuldades; pessoas que passaram por minha vida e muito me ensinaram. Obrigada a cada uma de vocês por suas presenças ao meu lado quando mais precisei.

Ao Laboratório de Microanálises do Departamento de Física da UFMG, pela ajuda na caracterização das amostras produzidas no doutoramento. Em especial ao professor Aba Persiano pela atenção e discussões no qual contribuiu a esse trabalho, e ao grande técnico Willian, que sempre com seu bom humor e atenção me ajudou em todos os momentos.

Ao Professor Edson Passamani Caetano, que disponibilizou a utilização dos equipamentos na produção dos compostos obtidos no doutoramento.

Ao Professor Humberto da Silva que nos disponibilizou o uso da evaporadora Flash na obtenção dos Filmes Finos.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP por financiar e apoiar esta pesquisa, Processo N° 02/09420-8.

Cada um é um... Cada outro é outro... Sofrer é um querer ser o outro. Impossível é que o outro seja um... Ninguém transforma ninguém.

Compreendendo-se as diferenças entre um e outro, Forma-se a identidade um-outro. Um carrega dentro de si o outro, Enquanto o outro leva um dentro de si.

Assim, um-outro é mais saudável para resolver qualquer sofrimento Porque não existe vida sem dor. Um-outro é a multiplicação do amor dos dois Porque o amor ajuda a superar a dor. Um-outro amplifica a alegria e o bom humor Porque a felicidade ilumina o triunfo da sabedoria. Içami Tiba.

Resumo

Neste trabalho descreveremos a obtenção dos compostos da família $MnAs_{1-x}A_x$ (A= Te, P, Sb) e $Mn_{1-x}Fe_xAs$ para várias concentrações. Dividimos este trabalho em duas etapas, a primeira via obtenção em forno de alta pressão e a segunda via obtenção em forno tubular em tubos de quartzos. A primeira etapa, ainda se dividiu em obtenção indireta e direta dos materiais. Na obtenção indireta dos materiais, focamos nosso trabalho nos compostos de MnAs e MnSb para a produção da série $MnAs_{1-x}Sb_x$. Na obtenção direta, partimos dos elementos para sintetizar os materiais, utilizando o mesmo método adotado na obtenção indireta. Na segunda etapa do trabalho, obtemos os compostos diretamente em tubos de quartzo. As amostras produzidas foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura utilizando a técnica de WDS e, finalmente, análises magnéticas para a obtenção do efeito magnetocalórico de cada material, e assim a avaliação destes materiais como possíveis candidatos a materiais refrigerantes. Após o cálculo do efeito magnetocalórico, utilizamos um modelo fenomenológico que considera a dependência da temperatura crítica da fase magnética na mudança de volume, o modelo utilizado parte das descrições propostas por Bean e Rodbell que correlaciona fortes interações magnetoelásticos com a transição de fase de primeira ordem.

Abstract

In this work we describe the obtaining processes of the $MnAs_{1-x}A_x$ (A= Te, P, Sb) and Mn_{1-x}Fe_xAs series for several concentrations. We divided this work in two stages: in the first one the samples were obtained using a high pressure furnace and in the second one using a resistive furnaces with the samples sealed in quartz tubes. The first stage, can be split in direct and indirect obtaining of the materials. In the indirect obtaining of the materials, our work was focused on the MnAs and MnSb compounds for the production of the series MnAs_{1-x}Sb_x. In the direct obtaining, we synthesized the materials directly from the elements, using the same method adopted in the indirect obtaining. In the second stage of the work, we obtained the samples directly from the elements in quartz tubes. The produced samples were characterized by ray-X diffraction, optical microscopy, electron microscopy using the WDS technique and finally magnetic analysis for the calculation of the magnetocaloric effect of each material and, in this way evaluate these materials as possible candidates to refrigerant materials. After the calculation of the magnetocaloric effect, we used a phenomenological model that considers the dependence of the critical temperature of the magnetic phase in the volume change, the model used part of the descriptions proposed by Bean and Rodbell [1] that correlates strong magnetoelastic interaction with the first order phase transition.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
Introdução	
Objetivos	
CAPÍTULO 2	
Α SPECTOS ΤΕΌΡΙCOS DO ΕΓΕΙΤΟ ΜΑΩΝΕΤΟCΑΙ ΌΡΙCO	
2 1 Entronia Total e o Efeito Magnetocalórico	5
2.2 Formulação Teórica	
CAPÍTULO 3	17
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
3 1 Considerações Iniciais	17
3.1.1 Transição de primeira ordem do MnAs	
3.1.2 MnAs sob pressão	
$3.2 MnAs_{I-x}Sb_x$	
3.3 MnAs _{1-x} P _x	
$3.4 \text{ Mn}_{1-x} T_x \text{As}$	54
,	
CAPÍTULO 4	63
MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1 Considerações Iniciais	
4.2 Preparação das Amostras	
4.3 Fusão no Forno de Alta Pressão	64
4.3.1 Obtenção do MnAs	
4.3.2 Obtenção de MINSD	
4.5.5 MIIAS _{1-x} 50 _x 1 1 Eusão em Tubo de Quartzo	
4.4 Tusao eni Tubo de Quarizo 4.4 1 MnAs, Sh	
$4.4.2 \text{ Mn}_{1.8} \text{As}_{1.8} \text{Sh}_{2.8}$	
4.4.3 MnTe	,1
$4.4.4 \text{ MnAs}_{1,x}\text{Te}_{x}$	
$4.4.5 \text{ MnAs}_{1-x}P_x$	
$4.4.6 \text{ Mn}_{1-x} Fe_x As.$	
4.4.7 MnAs	77
4.5 Processo de Moagem de Alta Energia	77
4.6 Obtenção de Filmes Finos de MnAs e MnAs _{1-x} Sb _x	
4.7 Obtenção de Monocristais de MnAs	
4.8 Analise Microestrutural	85
4.9 Microscopia Optica	80 86
4.10 Mileioscopia Electronica de Variedura (MEV)	
4.12 Análise Termomagnética	80
CAPÍTULO 5	89
RESULTADOS E DISCUSSÕES	
5.1 MnAs	
5.2 Monocristais de MnAs	
5.3 MnAs _{1-x} Sb _x	

5.4 MnAs _{0.95} Sb _{0.05}	115
5.5 MnAs _{0.9} Sb _{0.1}	
5.6 MnAs _{0.875} Sb _{0.125}	
5.7 MnAs _{0.85} Sb _{0.15}	
5.8 MnAs _{0.8} Sb _{0.2}	
5.9 MnAs _{0,75} Sb _{0,25}	
5.10 MnAs _{0,7} Sb _{0,3}	
5.11 MnAs _{1-x} Sb _x	142
5.12 Compósito MnAs _{1-x} Sb _x	144
$5.13 \text{ Mn}_{1+\delta} \text{As}_{1-x} \text{Sb}_x$	146
5.14 Processo de Moagem de Alta Energia	150
5.15 Filme Fino de MnAs e MnAs _{1-x} Sb _x	
5.15.1 Filme Fino de MnAs	
5.15.2 Filme Fino de MnAs _{0.95} Sb _{0.05}	
5.15.3 Filme Fino de $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$	
5.16 MnAs _{1-x} Te _x	
$5.17 \mathrm{MnAs}_{1-x}\mathrm{P}_{x}$	166
$5.18 \text{ Mn}_{x}\text{Fe}_{1-x}\text{As}$	
CAPÍTULO 6	
CONCLUSÕES	
CAPÍTULO 7	
TRABALHOS FUTUROS	
APÊNDICE A	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	

Capítulo 1

Introdução

A refrigeração convencional, utilizada em grande escala nos dias de hoje, faz uso de gases [2], como o freon, nome dado a compostos de cloro, flúor e carbono (os chamados CFC's) ou de hidrogênio, cloro, flúor e carbono (os HCFC's). Tais gases, no entanto, são apontados como os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio existente na atmosfera. A crescente preocupação da sociedade em relação aos riscos ambientais do uso dos freons tem impulsionado a busca de métodos alternativos de refrigeração. Uma solução proposta pelos cientistas atualmente é a refrigeração magnética. Esse processo começa a se tornar viável, a partir do maior conhecimento dos fenômenos magnéticos da matéria, e sobretudo da obtenção de novos materiais ativos [3], pois estes apresentam pouca perda de energia, podendo chegar a 50% ou 60% de eficiência do ciclo de Carnot, enquanto que os refrigeradores convencionais chegam no máximo a 40% de eficiência.

O efeito magnetocalórico (EMC), foi observado e reportado pela primeira vez por Emil Warburg em 1881 [4], quando percebeu um aquecimento ou resfriamento de materiais magnéticos quando submetidos à variação de um campo magnético. Em 1926 Debye e em 1927 Giauque previram a possibilidade teórica de um resfriamento por desmagnetização adiabática. Em 1933, Giauque e Mac Dougall foram os primeiros a conseguirem um resfriamento magnético de 4,2 K para 3,5 K utilizando um processo de desmagnetização adiabática [5].

No ciclo de refrigeração magnética, os íons magnéticos inicialmente não estão orientados e são alinhados por um campo magnético, resultando no aquecimento do material magnético. Este aquecimento é removido do material para o ambiente por transferência de calor. Na remoção do campo, a configuração dos íons magnéticos retorna ao estado inicial levando ao resfriamento do material, trocando calor com o meio a ser refrigerado. Dependendo da temperatura do material refrigerante, o meio de transferência de calor pode ser um líquido ou um gás e para materiais com temperaturas bem baixas, deve ser utilizado hélio [6].

Em 1997, Pecharsky e Gschneidner [7] reportaram que a refrigeração magnética é viável e competitiva para a tecnologia de refrigeração, utilizando materiais magnéticos que apresentam tais efeitos próximos a temperatura ambiente. Desde então, várias pesquisas e desenvolvimentos em muitos centros tecnológicos se interessam pelo desenvolvimento de novos materiais que possibilitem a efetivação da refrigeração magnética em nosso cotidiano.

O efeito magnetocalórico em compostos a base de MnAs foi apresentado pela primeira vez em 2001 por Wada e Tanabe [10]. Estes materiais apresentam uma transição de primeira ordem à temperatura ambiente e apresentam um grande efeito magnetocalórico, que é denominado como efeito magnetocalórico gigante (EMCG), no qual o torna um forte candidato a utilização como um material refrigerante. Os compostos isomórficos metálicos de MnAs e MnSb são caracterizados por apresentarem diferentes propriedades magnéticas, e acredita-se que isso ocorra devido às diferentes separações Mn-Mn.

Aumentando a temperatura, o MnAs exibe duas transições, a primeira observada é caracterizada por uma transição de primeira ordem de ferromagnética (FM) para paramagnética (PM) a 318 K que é acompanhada por uma mudança na simetria do cristal de uma estrutura hexagonal do tipo NiAs (B8₁) para estrutura ortorrômbica do tipo MnP (B31), a segunda ocorre em 398K sendo caracterizada por uma transição de segunda ordem envolvendo mudança de configuração eletrônica de baixo spin na fase PM para alto spin ainda na fase PM, ainda para essa segunda transição é observado uma mudança cristalográfica, cuja a simetria do cristal volta a apresentar uma estrutura hexagonal (B8₁). Bean e Rodbell [1] exploraram o comportamento do MnAs criando um modelo fenomenológico para descrever, em termos da transição de primeira ordem, a transição de um estado magnético ordenado para um desordenado.

O composto de MnSb, apresenta uma transição de segunda ordem de FM para PM a 572K permanecendo na mesma estrutura cristalina, hexagonal (B8₁). Pode-se formar uma série de soluções sólidas constituídas pelas combinações de MnAs e MnSb onde os parâmetros de rede da estrutura hexagonal decrescem monotonicamente de MnSb para MnAs [8]. Estudos reportaram que substituições de Sb no sítio do As [10-12, 27, 16-22] para o composto policristalino MnAs, mostram um aumento no volume da célula unitária e produzem um alargamento na transição e reduz a histerese térmica, o que favorece a utilização desses materiais como materiais refrigerantes.

Estudos mostraram que compostos a base de MnAs apresentam sensíveis mudanças nas propriedades magnéticas, estruturais [10-13,17-22,23-26] e um EMCG quando submetidos a pressões químicas [9, 14, 15] ou pressões hidrostáticas [27,28,30]. É de grande interesse que se realize estudos em novos materiais refrigerantes para compostos com base na "mãe" MnAs, tais como as séries de MnAs_{1-x}A_x (A= Te, P, Sb) e Mn_{1-x}Fe_xAs.

1.1 Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo inicial a obtenção do MnAs, definido como "mãe", e MnSb. A segunda etapa do trabalho foi a obtenção dos compostos a base de MnAs, MnAs_{1-x}A_x (A= Te, P, Sb) e Mn_{1-x}Fe_xAs. Em seqüência, a caracterização destes por difração de raios-X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura utilizando a técnica de WDS para as análises e finalmente análises magnéticas para a obtenção do efeito magnetocalórico de cada material, e assim a avaliação destes materiais como possíveis candidatos a materiais refrigerantes.

Após a caracterização desses materiais é realizado um estudo detalhado do efeito magnetocalórico, principalmente para a "mãe" MnAs.Apresentamos ainda nesse trabalho novos materiais para o estudo do EMC, $MnAs_{0.95}Te_{0.05}$, $MnAs_{0.8}Te_{0.2}$, $MnAs_{0.997}P_{0.003}$, a série $Mn_{1-x}Fe_xAs$ para concentrações inferiores a 1,75% atômico de Fe e os compósitos a partir de alguns compostos a base de $MnAs_{1-x}Sb_x$.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos do Efeito Magnetocalórico

2. 1 Entropia Total e o Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (EMC) é caracterizado como aquecimento ou resfriamento de materiais magnéticos quando submetidos a uma variação de campo magnético externo [31]. Este é intrínseco a todos os materiais magnéticos e é devido ao acoplamento da sub-rede magnética ao campo magnético (e também à rede cristalina, graças ao efeito magnetoelástico), o qual altera a parcela magnética da entropia total de um sólido[32,33]. Tal como acontece com a compressão de um gás, a magnetização isotérmica de um corpo paramagnético ou ferromagnético mole reduz a entropia e, em um processo reversível, a desmagnetização (que é equivalente à expansão de um gás) restaura a entropia de campo zero deste corpo [33]. O efeito magnetocalórico (EMC) é a base da refrigeração magnética, as atenções tem aumentado para essa tecnologia como uma alternativa viável a aplicações diretas.

Na Figura 2.1 é apresentada a entropia total para dois valores diferentes de campo magnético H_0 e H (considerando H_0 campo nulo – linha preta e H diferente de zero – linha vermelha). Nos dois casos, com ou sem campo aplicado, é observado a soma das contribuições magnéticas, eletrônicas e da rede para a entropia total do sistema.



Figura 2.1- Variação da entropia total de um corpo magnético com a temperatura, sem e com a aplicação de campo.

Se o campo é aplicado adiabática e reversivelmente, ou seja, quando a entropia total do sistema é constante, o efeito magnetocalórico, $\Delta T_{ad} = T_Q - T_F$ pode ser visualizado como a diferença isoentrópica entre as curvas S(T,H) correspondentes, como mostrado pela flecha horizontal na Figura 2.1. O EMC também pode ser descrito pela variação isotérmica da entropia, $\Delta S_T = S_1 - S_0$, quando o campo magnético é aplicado isotermicamente, caso em que essa variação de entropia é a diferença entre as duas curvas de entropia da Figura 2.1, como mostrado pela flecha vertical. As grandezas ΔT_{ad} e ΔS_T representam, portanto, as duas características quantitativas do EMC, é óbvio que ambas dependem da temperatura inicial (antes da aplicação do campo) e do valor da variação do campo, ΔH . É importante notar também que, quando o sinal de ΔH é revertido, os sinais de ΔT_{ad} e ΔS_T também mudam [33].

A entropia total de um material magnético a pressão constante a base de manganês, onde os responsáveis pelo magnetismo são os elétrons 3d, pode ser descrita como a soma das contribuições magnéticas S_{mag} , isto é, a entropia do subsistema dos momentos magnéticos S_{mag} da entropia da rede cristalina, S_{rede} , devido aos íons fixos na estrutura cristalina e da entropia do gás de elétron, S_{e1} dada por

$$S_{T}(T,H,p) = S_{mag}(T,H,p) + S_{rede}(T,H,p) + S_{el}(T)$$
 (1)

Aqui, consideramos que a parte da entropia eletrônica dependa somente da temperatura, e as contribuições magnética e da rede são dependentes do campo magnético e são apresentados como descrito em (1). Assim,

$$\Delta S_{\mathrm{T}}(\mathrm{T}, \Delta \mathrm{H}) = S_{\mathrm{T}}(\mathrm{T}, \mathrm{H}_{1}) - S_{\mathrm{T}}(\mathrm{T}, \mathrm{H}_{0})$$
⁽²⁾

$$\Delta S_{T}(T,\Delta H) = S_{mag}(T,H_{1}) - S_{mag}(T,H_{0}) + S_{rede}(T,H_{1}) - S_{rede}(T,H_{0}) + S_{e1}(T) - S_{e1}(T)$$
(3)

$$\Delta S_{T}(T,\Delta H) = \Delta S_{mag}(T,H) + \Delta S_{rede}(T,H).$$
(4)

Considerando que a entropia é uma função de estado, a diferencial da entropia total de um sistema magnético expressado como função de T, H e p pode ser escrito como [33]

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH \quad .$$
 (5)

Num processo isobárico (dp=0) e isotérmico (dT=0) esse diferencial de entropia pode ser representado por

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH$$
(6)

Lembrando da termodinâmica, que as relações fundamentais de Maxwell são

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}$$
(7)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p}$$
(8)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} \qquad e \qquad (9)$$

substituindo (7) em (6), obtemos

$$dS_{T} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH$$
(10)

Na variação de campo magnético, de campo H_0 para um campo H_1 , a integração de (10) fornece a variação da entropia total do sistema que é dada por

$$\int_{S(H_0)}^{S(H_1)} dS = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH \quad .$$
(11)

Integrando, temos que a variação da entropia magnética é proporcional a derivada da magnetização em relação a temperatura com campo magnético constante e variação do campo, escrita da seguinte forma

$$\Delta S_T(T, \Delta H) = S_T(T, H_1) - S_T(T, H_0) = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H, p} dH \quad (12)$$

Como a magnetização a campo constante de materiais paramagnéticos e ferromagnéticos simples decresce com o aumento de temperatura $\left(\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_{H} < 0\right)$, então $(\Delta S_{T}(T,H))_{\Delta H}$ deve ser negativo e para os ferromagnéticos $\left|\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H}\right|$ é máximo em T_C [33]. Quando $\Delta T \rightarrow 0$, podemos reescrever a partir da definição da derivada $\frac{d f}{d x} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$ que

$$\Delta S_{T}(T,\Delta H) = \frac{1}{\Delta T} \int_{H_{0}}^{H_{1}} \left[M(T + \Delta T) - M(T) \right] dH .$$
 (13)

Nesse trabalho, calculamos o efeito magnetocalórico para o composto MnAs e seus derivados pela relação (13), a qual nos fornece os valores da variação da entropia isotérmica total ($\Delta S_T(T,\Delta H)$). Este cálculo será realizado da forma indireta, isto é, utilizaremos os dados obtidos das medidas de magnetização por campo aplicado das isotermas. É muito comum usar o valor de ΔS_T com unidades de massa (J/kg.K) para se comparar o valor máximo deste pico. Entretanto, estas unidades não são adequadas para se fazer uma comparação entre vários e diferentes materiais refrigerantes, pois é interessante que se obtenha uma grande variação na entropia total do sistema num pequeno volume possível, isto é, uma maior potência refrigerante por centímetro cúbico [34]. Para este tipo de comparação as unidades de ΔS_T deveriam ser apresentadas por mJ/cm³K. Neste trabalho, apresentaremos os resultados em unidades de massa, mas para efeito de comparação utilizaremos um fator muito importante para o estudo desses candidatos a materiais refrigerantes, que é a capacidade térmica refrigerante de cada material que é definida como

$$q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_T(T) dT$$
(14)

onde T₂ e T₁ são as temperaturas quente e fria, respectivamente, e $\Delta S_T(T)$ é a variação da entropia total do material refrigerante em função da temperatura. A capacidade refrigerante é uma medida de quanto calor pode ser transferido entre as fontes quentes e frias de um ciclo de refrigeração ideal. Para se comparar a capacidade refrigerante de diferentes materiais é necessário que se faça a comparação numa mesma variação de temperatura, ΔT . O valor de *q* aumenta com o decréscimo da temperatura, pela mesma razão da dependência de $\Delta S_T(T)$ na temperatura. Isto ocorre porque, para um grande valor da capacidade térmica da rede, é observado um aumento na carga térmica e mais energia é exigida para aquecer a própria amostra, havendo uma perda na entropia [34].

2. 2 Formulação Teórica

Bean e Rodbell [1] propuseram um modelo fenomenológico para descrever transições de fase de primeira ordem no MnAs que correlaciona fortes efeitos magnetoelásticos com a transição de fase de primeira ordem [35]. No modelo de Bean e Rodbell, o comportamento crítico do sistema magnético é analisado na base de energia livre de Gibbs que leva em consideração as seguintes contribuições

$$G = G_{troca} + G_{Zeeman} + G_{elástico} + G_{pressão} + G_{entropia}$$
(15)

onde as energias livres representam: G_{troca} a energia de interação de troca spin-spin, sob a aproximação de campo médio que considera que um spin localizado em um determinado sítio da rede cristalina interagindo com um campo magnético médio, chamado de campo molecular, gerado pelos demais spins localizados nos sítios vizinhos; a energia de Zeeman, G_{Zeeman} , que define a interação dos spins localizados com um campo magnético externo, a energia magnetoelástica da rede, $G_{elástico}$, a energia associada a pressão aplicada na rede, $G_{pressão}$, e um termo que associado a entropia total do sitema, $G_{entropia}$.

Em 1933, Ehrenfest [36] propôs que a transição de fase em que uma ou mais da primeira derivada da energia de Gibbs são descontínuas é chamada de transição de fase de primeira ordem. Se a primeira derivada do potencial termodinâmico G, energia de Gibbs, são contínuos no ponto de transição, mas uma ou mais da segunda derivada são descontínuas, a transição de fase é de segunda ordem. Este critério pode ser usado para definir transições de n ordem, quando todas as derivadas do pontencial termonidâmico G, até a ordem (n-1) são contínuos, mas uma ou mais n ordens derivadas são descontínuas. Para a maioria dos sistemas magnéticos que iremos abordar, observamos que estes apresentam transição de fase de primeira ordem com descontinuidade no volume, na magnetização e na entropia.

As peculiares propriedades magnéticas do MnAs e seus derivados motivam o desenvolvimento dos primeiros modelos fenomenológicos que descrevem um mecanismo para explicar a transição magnética de primeira ordem, lançando mão do efeito magnetoelástico, colocado como uma forte deformação volumétrica dependente da

magnetização do material [1]. Estes modelos, por outro lado, motivaram o estudo das propriedades magnéticas sob pressões hidrostáticas [30]. Aqui consideraremos para os sistemas de $MnAs_{1-x}A_x$ com A= Sb e $Mn_{1-x}Fe_xAs$ a energia livre de Gibbs escrita com base na equação (15) como

$$G = -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N k_{\rm B} T_{\rm C} \sigma^2 - H g \mu_{\rm B} J N \sigma + \frac{1}{2K} \Omega^2 + P \Omega - T S.$$
(16)

onde *J* é momento angular total do íon na rede, *N* é o número de íons magnéticos por unidade de volume, k_B é a constante de Boltzman, μ_B é o magneton de Bohr e $\sigma = M/g\mu_B JN$ é magnetização normalizada com a temperatura absoluta T, *g* é o fator de Landè, *H* é o campo magnético externo aplicado, *K* é a compressibilidade, *P* é a pressão aplicada e *S* é a entropia magnética do sistema. Negligenciamos outras contribuições na entropia livre da relação (16), pois consideramos que os resultados podem ser obtidos dessa forma.

O modelo considera que a interação de troca (e consequentemente a temperatura de Curie) é fortemente dependente da distância interatômica. Essa dependência é descrita fenomenologicamente considerando a dependência da temperatura crítica da fase magnética na mudança de volume dado por [1]

$$T_{\rm C} = T_0 (1 + \beta \,\Omega) \,. \tag{17}$$

Aqui $\Omega = (V - V_0)/V_0$ é a deformação da célula, β é um parâmetro do modelo que infere a inclinação da curva de temperatura crítica na deformação da célula, e T₀ é a temperatura de ordenamento na ausência de deformação. A deformação da célula unitária Ω , é obtida minimizando-se a energia livre, tal que

$$\Omega = \frac{3}{2} \frac{J^2}{J(J+1)} N K k_B T_0 \beta \sigma^2 - P K.$$
(18)

Substituindo a deformação de equilíbrio acima na relação (16) e derivando em relação a σ , a equação do estado magnético obtida é

$$\sigma = B_{I}(Y) \tag{19}$$

onde B_J é a função de Brillouin dada por

$$B_{J}(Y) = \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) c \text{ ot } h \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) Y \right] - \frac{1}{2} c \text{ ot } h \frac{1}{2} Y \right]$$
(20)

com

$$Y = \frac{1}{T} \left[3T_0 \left(\frac{J}{J+1} \right) \sigma + \frac{g\mu_B J}{k_B} H + \frac{9}{5} \left(\frac{(2J+1)^4 - 1}{[2(J+1)]^4} \right) T_0 \eta \sigma^3 - 3 \frac{J\beta PK}{J+1} T_0 \sigma \right]$$
(21)

e

$$\eta = \frac{5}{2} \frac{[4J(J+1)]^2}{[(2J+1)^4 - 1]} Nk_B K T_0 \beta^2 .$$
(22)

Os dois últimos termos no argumento da função de Brillouin vem da deformação elástica. O parâmetro η controla a ordem da transição de fase magnética.

A entropia magnética pode ser obtida de uma das relações macroscópicas da termodinâmica, isto é, a S_{mag}/ion é calculada derivando a energia livre em relação a temperatura, para o campo magnético constante, da seguinte forma

$$S_{mag} = -\left(\frac{\partial F_{mag}}{\partial T}\right)_{H}$$
(23)

onde a energia livre é obtida através da relação (F/ion) [37,38],

$$F = -k_{\rm B} T \ln \left(Z \right) \tag{24}$$

onde Z é a função de partição dada por:

$$Z = \frac{\sin h[(2J+1)Y/2J]}{\sin h[Y/2J]}$$
(25)

Assim, temos que a entropia magnética do sistema é dada por

$$S_{mag}(T, H, P; T_0, \eta) = R \left[\ln(Z) + T \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right]$$
(26)

onde R é a constante dos gases.

No limite de altas temperaturas $T \rightarrow \infty$, na mudança de uma fase magnética ordenada (fase ferromagnética) para uma fase desordenada (fase paramagnética), a entropia magnética pode ser expresso como:

$$S_{mag}^{max}(T,H,P;T_0,\eta) = Rl nZ$$
 (27)

Consequentemente temos $Y \rightarrow 0$, de modo que reescrevemos (25) como

$$\lim_{Y \to 0} Z = 2J + 1 .$$
 (28)

Assim, a variação máxima da entropia magnética ($\Delta S_{mag}^{máx}$) descrita por um sistema é dado por

$$S_{mag}^{max} = Rl n (2J+1)$$
 (29)

Até 2004 [27], não houve nenhum trabalho que reportasse qualquer material que apresente um efeito magnetocalórico entrópico que chegue a este limite, como pode ser visto na Tabela 2.1.

Material	Temperatura	J ou S	ΔS_{mag}^{max}	$\Delta \mathrm{S}_{\mathrm{mag}}^{\mathrm{max}}$	Refs.
	de Curie (K)		observado	esperado	
			(J/(kg.K))	(J/(kg.K))	
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	272	7/2	36.4	116.7	26
MnAs	318	2	40	103	9
FeMnAsP	305	1	18	117	12
MnAs _{0.9} Sb _{0.1}	283	2	30	103	9, 10, 11
$La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H$	274	1	23	127	14

Tabela 2.1 – Temperaturas de Curie, momento efetivo observado e esperado para materiais que apresentam EMC gigante para variação de campo de 0 -> 5T com temperaturas ao redor ou próximas à ambiente.

Então, os modelos fenomenológicos de EMC gigante (EMCG) para vários dos materiais na Tabela 2.1 com pressão ambiente confirmam que a variação isotérmica da

entropia pode ser descrita considerando que a contribuição da rede cristalina para a entropia total independente do campo magnético. [39-41]

A entropia da rede é considerada na aproximação de Debye por [1]:

$$S_{rede}(T) = n_{a}R \left[-3l n \left[1 - e x p \left(-\frac{\Theta_{D}}{T} \right) \right] + 12 \left(\frac{T}{\Theta_{D}} \right)^{3} \int_{0}^{\frac{\Theta_{D}}{T}} \frac{x^{3} d x}{e x p (x) - 1} \right]$$
(30)

onde R é a constante dos gases, n_a é o número de átomos por molécula na substância e $\Theta_D e$ a temperatura de Debye, dada por $\Theta_D = \frac{\omega_D \hbar}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$. Podemos notar, que Θ_D está relacionado aos modos de vibrações da rede por ω_D , e esta temperatura de Debye é inversamente proporcional ao volume. Sendo assim, para os sistemas que de alguma forma forem submetidos a pressões hidrostáticas ou pressões químicas, ocasionando redução no volume, observaremos um aumento nos modos de vibração, implicando em um aumento no valor de Θ_D . A influência do efeito da pressão e do efeito magnetoelástico na entropia da rede é obtida usando a relação de Grüneisen [42,44] definida por

$$\frac{\Delta \Theta_D}{\Delta \Theta_D^0} = \frac{\Theta_D^0 - \Theta_D^0}{\Theta_D^0} = -\gamma \Omega \quad . \tag{31}$$

Nesta equação (31) γ é o parâmetro de Grüneisen. Aqui $\Theta_D = \Theta'_D(\sigma, P) + C$ [43] é a temperatura de Debye com pressão P e magnetização σ . A constante C introduzida é satisfatória na condição de contorno [43], isto é, a baixa temperatura ($\sigma = 1$) e sem pressão externa $\Theta_D = \Theta_D^0$. Desta forma, a dependência da pressão e da magnetização na temperatura de Debye é dada por:

$$\Theta_{\rm D} = \Theta_{\rm D}^0 \left[1 + \gamma \left(\frac{3}{2} \frac{J^2}{J(J+1)} \operatorname{NKk}_{\rm B} T_0 \beta (1 - \sigma^2) + \operatorname{KP} \right) \right]$$
(32)

A entropia total é dada por: $S_T(T,P,H) = S_{mag} + S_{rede}$, e as outras contribuições para a entropia total do sistema magnético são negligenciadas. As variações das entropias isotérmicas e isobáricas, ΔS_T , que ocorrem na variação do campos magnético externo, podem ser determinadas pela equação (2). A dependência na temperatura, na pressão e no campo magnético da entropia total não é trivial, então para um determinado conjunto de parâmetros do modelo (T_0,β) , a equação de estado magnética $\sigma = \sigma(T,H,P,\sigma)$, relação (9), deve ser resolvida auto-consistentemente.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1 - Considerações Iniciais

Materiais ferromagnéticos tornaram-se de grande interesse, tanto do ponto de vista teórico quanto de aplicações práticas, tornando-se desejável conhecer todas informações das substâncias produzidas artificialmente [45]. A publicação de um artigo de magnetismo por Debye [46] em 1926 destacou a existência de compostos formados a base de manganês descobertos por Hilpert e Dieckman [47]. Esses compostos são, fosfeto de manganês (MnP), manganês arsênico (MnAs), manganês antimônio (MnSb) e manganês bismuto (MnBi). Estas substâncias apresentam temperatura crítica (T_c) respectiva a 26°C, 45°C, 330°C e 380°C. Os compostos descobertos por Hilpert e Dieckman [47] cristalizam com a mesma estrutura, hexagonal do tipo NiAs, mas com diferentes parâmetros de rede [48]. As distâncias entre os átomos de manganês (Mn-Mn) são dadas pelos seguintes valores: para o MnAs, d = 2,84 Å, para o MnSb, d = 2,89 Å e para o MnBi, d = 3,06 Å [48].

As complexas propriedades magnética e estrutural do MnAs tem motivado um grande número de investigações. O mais intrigante, é que essas podem ser modificadas completamente através de substituições químicas [16]. Substituição de Mn por átomos menores [49] e As por P [23], leva a estabilização da estrutura tipo MnP a intervalos de temperaturas maiores. As interações nos sistema Mn-As [23,29,30,50], Mn-Sb e Mn-As-Sb [10,11,25,26] têm sido alvos de grande interesse prático, tendo em vista um aumento tecnológico de aplicações de compostos contendo estes elementos.

No entanto, para se obter qualquer composto é necessário conhecer as características dos seus elementos. Os elementos As, Sb e Bi pertencem ao grupo V-A da tabela periódica, com cinco elétrons de valência, o Te pertence ao grupo VI-A da tabela periódica, com seis elétrons de valência e o Fe e o Mn fazem parte dos metais de transição. O Mn é pertencente do grupo VII-B e o Fe do grupo VIII-B. Na Tabela 3.1 é apresentada a camada de valência, o número atômico, massa atômica e os raios atômicos de cada um.

Elemento	Camada de Valência	Número Atômico (Z)	Massa Atômica	Raio Atômico (Å)
Р	$3s^2 3p^3$	15	30,97	1,10
As	$4s^2 4p^3$	33	74,92	1,21
Sb	$5s^2 5p^3$	51	121,8	1,41
Те	$5s^2 5p^4$	52	127,60	1,37
Bi	$6s^2 6p^3$	83	208,98	1,46
Mn	$4s^2 3d^5$	25	54,94	1,29
Fe	$4s^2 3d^6$	26	55,85	1,26

 Tabela 3.1-Tabela com os dados de alguns elementos de interesse do grupo V, VI e metais de transição da tabela periódica.

3.2 - MnAs

No composto MnAs são observadas duas transições magnéticas, uma a 40°C e outra a 125°C, ambas acompanhadas por mudanças cristalográficas. Vindo desde baixa temperatura até 40°C a fase cristalina é hexagonal compacta do tipo NiAs (B81) com grupo espacial P6₃/mmc [32], como é mostrado da Figura 3.1.



Figura 3.1 - Estrutura do MnAs na fase hexagonal (a) – estrutura vista de frente e (b) - estrutura vista de cima.

Nesta estrutura o átomo de arsênio é rodeado por seis átomos de manganês situados nos vértices de um prisma trigonal, cada átomo de manganês por sua vez é rodeado por 8 vizinhos, sendo seis arsênios e dois manganês, um acima e outro abaixo (Figura 3.1) [52].



Figura 3.2 - (a) Disposição dos átomos de As em torno de um átomo de Mn. (b) Disposição dos átomos de Mn em torno de um átomo de As [51].

A 40°C, o MnAs apresenta uma transição magnética de primeira ordem da fase ferromagnética para paramagnética. Assim, há em temperatura ambiente, o ordenamento dos spins é paralelo. Os spins se alinham perpendicularmente à ligação Mn-Mn ficando paralelos ao eixo *a*, sendo este o eixo de fácil magnetização. Goodenough, Ridgley e Newman apontaram que as duas fases cristalográficas do MnAs refletem dois estados de spin distintos, com a fase B8₁ correspondendo à configuração de alto spin do manganês e a fase B31 correspondendo à configuração de baixo spin [30].

Hilpert e Dieckman [47] observaram pela primeira vez uma histerese térmica de aproximadamente 11°C na transição magnética do MnAs, Figura 3.3, confirmada posteriormente por Bates [53]. Ao aumentar a temperatura, o composto passa do estado ferromagnético para o estado paramagnético a 45°C. Reduzindo-se a temperatura, o composto só volta a apresentar propriedades ferromagnéticas a 34°C.



Figura 3.3 – Curva da indução magnética versus a temperatura para o MnAs [53].

O MnAs exibe uma perda descontínua de ferromagnetismo, e associado a esta transição há uma mudança no calor específico, resistividade elétrica (Figura 3.4) e uma descontinuidade no parâmetro de rede que é associado à transição de fase de primeira ordem [1].



Figura 3.4 - Algumas características da transição de primeira ordem observadas para o MnAs. [1] (a) Magnetização versus temperatura. (b) Resistividade elétrica e (c) Calor Específico.

No intervalo de temperatura entre 40°C e 125°C, o MnAs é paramagnético e apresenta estrutura ortorrômbica do tipo MnP (B₃₁) com grupo espacial Pnma (D_{2h}^{16}) [51], que é a distorção da estrutura hexagonal. Em 125°C é observado mais uma transição cristalográfica caracterizada por uma transição de segunda ordem [51], onde a estrutura cristalina volta a ser hexagonal do tipo NiAs, não acompanhada de transição magnética.

Guillaud [48] fez um estudo aplicando vários campos magnéticos (de 2000 a 20.000 Oe) em função da temperatura para o composto MnAs, confirmando a histerese térmica medida anteriormente por Bates [53], com transição magnética a 45°C quando a amostra é aquecida e de 32°C quando resfriada (Figura 3.5). O momento de saturação para o MnAs é de 3,40 $\mu_{\rm B}/(atMn)$ [48].



Figura 3.5 - Curva de σ em função da temperatura para diferentes campos aplicados [48].

Medidas de raios-X foram realizadas em função da temperatura, determinando os parâmetros de rede para o composto MnAs [48]. A 20°C o diagrama revela uma simetria hexagonal, com os parâmetros de rede a = 3,71 Å e c = 5,69 Å. A 45°C uma mudança de posição indica uma transformação descontínua com várias particularidades, pois ela se traduz por um deslocamento brusco de vários átomos, sem que a natureza essencial do arranjo seja modificada. Os parâmetros à 45 °C tornam-se a = 3,66 Å e c=5,69 Å [48].

Govor [54] apresentou estudos realizados em monocristais de MnAs determinando a variação dos parâmetros de rede na transição desse material. A Figura 3.6 mostra os resultados experimentais das medidas de difração de raios-X. A instabilidade estrutural é responsável pelo comportamento das propriedades físicas do cristal, e, em particular, para as mudanças na rede. Entre as temperaturas de 200-250K há uma mudança no sinal do termo do coeficiente de expansão térmica, sinal da magnetoestricção. Em temperaturas superiores a 200 K uma compressão anômala da rede devido ao parâmetro *a* chega a um valor máximo em T_C = 318 K, e por outro lado, uma dilação anômala da rede é observada ao longo do eixo *c* [54].



Figura 3.6 – Parâmetros de rede a e c dependentes da temperatura [54].

Zieba et al [24] estudaram o limite de separação, no plano T-H₀, nas estruturas MnP e NiAs do MnAs. Utilizaram duas técnicas para observar as transições, primeiro mediram a variação do volume do MnAs e depois realizaram medidas magnéticas. A pressão utilizada na medida da variação de volume do MnAs foi de 7 atm, as mudanças no volume do pó do MnAs, misturado a óleo de silicone, foram realizadas através de um pistão. A dependência de V em H₀ (magnetoestricção) foram medidas a uma temperatura fixa, a Figura 3.7 mostra um exemplo da transição de primeira ordem observada pela medida de V em função de H₀.



Figura 3.7 - Variação de volume em função de um campo magnético aplicado H₀ a 326,8 K [24].

A medida apresentou uma transição de primeira ordem com um salto na magnetização M e no volume V, com uma grande histerese. A transição dos campos para o aumento e o decréscimo de H_0 é separada por ΔH_0 , e este decresce com o aumento da temperatura na qual é realizada a medida. Essa largura é causada, em parte, pela dependência do campo magnético de transição na orientação cristalográfica relativa à H_0 , como a amostra utilizada é em pó, existem muitas orientações presentes.

A temperaturas suficientemente altas, mas ainda bem abaixo de T_D ($\approx 394K$), temperatura de distorção, os saltos $\delta V \in \delta M$ tornam-se indetectáveis e a histerese torna-se menor do que a incerteza experimental, em altas temperaturas as transições são de segunda ordem [83]. A partir dos dados coletados, tanto para a magnetização em relação à temperatura quanto para a variação de volume em relação ao campo em diferentes temperaturas, Zieba et al [24] montaram um diagrama de fase H-T (Figura 3.8).



Figura 3.8 - O diagrama de fase obtido a partir dos dados de magnetização M e de volume V. Os dados apresentados com ponto sólido correspondem a transições da fase ortorrômbica (tipo MnP) para a fase hexagonal (tipo NiAs). Os dados com os círculos abertos correspondem a transições da fase ortorrômbica (tipo MnP) para a fase hexagonal (tipo NiAs). Os dados com os círculos abertos correspondem a transições da fase ortorrômbica (tipo MnP) para a fase hexagonal (tipo NiAs). Os dados com os círculos abertos correspondem a transições da fase ortorrômbica (tipo MnP) para a fase hexagonal (tipo NiAs). Os dados com os círculos abertos correspondem a transições da fase ortorrômbica

Na região com a temperatura mais baixa do diagrama, é observada uma bifurcação: uma para as transições da fase hexagonal para a ortorrômbica e a outra da transição de fase ortorrômbica para a hexagonal, ambas são de primeira ordem. A temperaturas mais elevadas do diagrama, há apenas uma linha da transição de segunda ordem. O ponto onde há mudança na transição de primeira ordem para a segunda ordem é um ponto tri-crítico, na temperatura tri-crítica, então o salto de $\delta V/V$ deve desaparecer. Não é observada histerese acima da temperatura tri-crítica, a dependência de T em $\delta V/V$ mostra um rápido decréscimo com o aumento de T até $\approx 350K$, seguido por um decréscimo mais gradual a alta temperatura. A dependência de ΔH_0 também mostrou um comportamento similar. A temperatura tri-crítica não foi determinada com precisão, mas foi estimada estar entre 363-378 K [24].

O coeficiente positivo da suscetibilidade que é encontrado entre o ponto de transformação e 130° C (T_D) foi interpretado por Guillaud [48] como uma evidência de antiferromagnetismo neste intervalo de temperatura, particularmente como uma mudança ferromagnetismo-antiferromagnismo de primeira ordem. Entretanto, estudos de difração de nêutrons realizados por Bacon e Street [56] não revelaram fase antiferromagnética em altas temperaturas [57, 58].

Para a fase hexagonal, acima de T_D o inverso da suscetibilidade magnética segue a lei de Curie-Weiss com $\mu_{eff} = 4,45\mu_B$ e $\theta = 285K$, mas a T_D a inclinação de $\chi^{-1}(T)$ é descontinuamente modificada e torna-se negativa [55], como pode ser observado na Figura 3.9. A inclinação de $\chi^{-1}(T)$ permanece negativa até o começo da magnetização espontânea com a temperatura de Curie.



Figura 3.9 - Propriedades magnéticas macroscópicas do MnAs [55].

Para entender melhor a relação entre as propriedades eletrônicas/estruturais e a relação entre as propriedades elétricas/estruturais do cristal MnAs, Fischer e Pearson [59] mediram a condutividade térmica. Para a medida de resistividade elétrica do MnAs foram utilizadas duas amostras que nunca tinham passado pela transição (~ 40°C). Eles observaram [59] que, quando a amostra policristalina é aquecida e resfriada várias vezes passando pela temperatura de transição, aparecem micro-rachaduras que modificam a resistividade do material. Este comportamento provavelmente é o resultado de uma forte

expansão térmica anisotrópica do material, que é incapaz de se deformar. A resistividade elétrica do MnAs a 130°C é aproximadamente de 660 μ . Ω .cm, o efeito na resistividade está relacionado aos tamanhos e orientações de grãos. O valor da resistividade elétrica do MnAs na região paramagnética sugere que a substância é metálica, e assim Fischer e Pearson [59] acreditam que exista uma interação entre os elétrons *d* dos átomos de manganês, e que na ausência de tais interações o composto apresenta propriedades de semicondutores.

Não seria esperado que a interação entre os átomos de manganês fosse bem organizada. Tal afirmação é amparada pelo valor obtido na resistividade elétrica medida a 50° C (~ 500 μ . Ω .cm) que é um valor bem alto. Assim, os elétrons desemparelhados nos átomos de manganês poderiam ser considerados principalmente localizados, e na região paramagnética seria observado uma grande contribuição do espalhamento de desordem dos spins para resistividade elétrica [60].

3.1.1 - Transição de primeira ordem no MnAs

O problema físico de descrever a transição de fase de primeira ordem foi apresentado pela primeira vez por Bean e Rodbell [1]. Trata-se de uma descrição qualitativa, que ajuda a entender o mecanismo pelo qual as deformações estruturais podem influenciar as propriedades magnéticas do MnAs na transição de fase de primeira ordem que ocorre a 318 K [52]. O modelo apresentado por Bean e Rodbell [1], leva em consideração que na transição de primeira ordem, da fase ferromagnética para paramagnética, exista interação de troca, que é função do parâmetro de rede, e a célula é compressível.

A energia livre do sistema, é reduzida por uma deformação da rede com o aumento da temperatura de Curie, essa deformação introduz um termo na energia livre, como visto no capítulo 2 - energia de tensionamento, que aumentará a energia livre. Por outro lado a energia de troca varia com o espaçamento interatômico e tenderá a diminuir a energia livre. É considerado nesses resultados, que a energia de troca possui uma função de forte interação espacial [1]. A Figura 3.10 mostra como T_C varia com o aumento do volume da célula unitária.



Figura 3.10 – Representação esquemática da energia de troca e o volume [1].

Na Figura 3.10, V_0 e T_0 representam o volume e a temperatura crítica para um sistema fixo, isto é, onde os parâmetros de rede não sofrem deformações. V' e T' são os valores que o sistema livre atingiria, volume e temperatura, de maneira a minimizar a energia livre. Se esta mudança aparente na temperatura de Curie é suficientemente grande, então como a temperatura é elevada, é possível para o sistema livre (T' e V') ter um ordenamento magnético a temperaturas maiores que a temperatura de Curie, do sistema fixo (T₀ e V₀).

Em baixa temperatura, na região de ordenamento, existe magnetização completa. Com o aumento da temperatura, o efeito térmico tende a destruir o ordenamento e então, a magnetização cai. O caminho descrito pela magnetização, Figura 3.11, é dado pela função de Brillouin, nele a magnetização espontânea vai à zero descontinuamente na temperatura de Curie, T_c . Se esta transformação é de segunda ordem, a natureza do sistema é refletida pela descontinuidade no calor específico a T_c , não há, entretanto, calor latente ou variação descontínua da densidade que caracteriza uma transição de primeira ordem.



Figura 3.11 – Representação esquemática da magnetização [1].

Comparando a curva de magnetização do sistema livre com a do sistema fixo ("clamped"), Figura 3.11, é possível observar que o sistema livre perde a magnetização mais lentamente que o fixo, atingindo valores maiores para a temperatura de transição de fase. Isso ocorre, pois a temperatura de Curie efetiva (T_c) é maior para a temperatura de Curie verdadeira (T_0) do sistema fixo, portanto devido às deformações da rede, o sistema livre permanece ordenado em temperaturas superiores à temperatura de Curie (T_0). Por outro lado conforme a temperatura aumenta, a energia térmica tende a aumentar a desordem do sistema, isto é, domínios anteriormente ferromagnéticos passam para um estado onde os spins estão desorientados. A diminuição do ferromagnetismo induz o desaparecimento da magnetoestricção, que provoca a diminuição na deformação do parâmetro de rede, fator responsável pela magnetização acima da temperatura de Curie verdadeira [52].

Em temperaturas mais elevadas a magnetização decresce, mas não suavemente, pois a magnetização depende da deformação do sistema que é diminuída com o aumento da temperatura. Esta situação pode ser resolvida pela perda descontinua da magnetização, caracterizando uma transição de fase de primeira ordem. A expansão da rede é causada pelo ordenamento magnético dos spins. A diminuição no momento magnético ou ordenamento a altas temperaturas causa a diminuição na tensão da rede (perda da magnetoestricção) como indicado na Figura 3.12.



Figura 3.12 – Representação esquemática do volume em função da temperatura para os sistemas fixo e livre [1].

A Figura 3.12 mostra que o volume do sistema livre diminui quando a temperatura aumenta, e que para o sistema fixo ("clamped") o volume se mantém constante. Estes resultados não consideram a expansão térmica.

As curvas da variação da magnetização, Figura 3.11, e do volume, Figura 3.12, em função da temperatura apresenta histerese térmica. Isto ocorre, pois quando o material é resfriado a magnetização só será restabelecida na verdadeira temperatura de Curie do sistema.

3.1.2 - MnAs sob pressão

Muitos estudos, tanto teóricos quanto experimentais, foram realizados para se entender a natureza das transformações que ocorrem no MnAs. A grande premissa abordada em trabalhos teóricos, é que exista uma forte dependência no espaço interatômico do MnAs, esta hipótese foi confirmada por Grazhdankina e Bersenev [61] através de uma investigação experimental do efeito da compressibilidade hidrostática sobre as propriedades magnéticas.

As medidas foram realizadas em temperaturas entre 77 a 400 K usando uma câmara com um sistema de compressor e multiplicador que permitem pressões de até 10.000 kgf/cm² (~ 9,7 kbar). A amostra ficou imersa em meio de óleo de transformador e querosene. As propriedades do MnAs foram medidas à pressões de até 2500 kgf/cm² (~ 2,4 kbar), pois altas pressões produzem outra transição de fase [61].

A temperatura de transição do MnAs, determinada por Grazhdankina e Bersenev [61], 314 K, decresce com o aumento da pressão aplicada. Em baixa temperatura, a amostra foi submetida a condições de pressões quase hidrostáticas, pois a mistura do óleo de transformador e querosene utilizados como meio de pressão ficou completamente solidificada [61]. A Figura 3.13 mostra as características das curvas do momento magnético versus temperatura do MnAs para diferentes pressões.


Figura 3.13 - Medida do campo induzido em relação à temperatura sob várias pressões: 1- Pressão atmosférica; 2- P = 1.400 kgf/cm² (~1,36 kbar), 3- P = 2.350 kgf/cm² (~2,27 kbar), 4- P = não especificado, 5- P = 2.970 kgf/cm² (~2,87 kbar). As curvas com linhas sólidas foram obtidas através do aquecimento da amostras e as curvas com linhas pontilhadas para o resfriamento das amostras [61].

A pressões acima de 2.700 kgf/cm² (~2,61 kbar), curva 5, ocorre mudanças não somente na temperatura de transição, mas também na forma das curvas devido às mudanças de características da transição magnética nesta região de pressão.

Grazhdankina e Bersenev [61] assumiram que um pronunciado decréscimo na interação de troca não é, evidentemente, acompanhado por uma notável mudança na magnetização espontânea do MnAs, a transformação no intervalo de 2500 a 2700 kgf/cm² (2,41 a 2,61 kbar) está associado com a pressão. Nas curvas obtidas em altas pressões, eles observaram que o valor do momento magnético é compensado [61]. Resfriando a amostra a uma temperatura de 100 K não é observado um aumento no momento que é associado ao aparecimento de um estado ferromagnético da amostra, como foi observado a pequenas pressões aplicadas. Entretanto na região de 240 K, foi observado um máximo, que pode ser devido a uma transformação de fase magnética de altas pressões.

Através das medidas variando-se a pressão e a temperatura, Grazhdankina e Bersenev [61] construíram um diagrama de transformação de fase magnética para o MnAs entre as temperaturas de 230 e 315 K e pressões abaixo de 10.000 kgf/cm² (~ 9,7 kbar). A Figura 3.14 mostra a variação da temperatura de transformação magnética (curva 1), a



temperatura de transição T_C (curva 2), e o ponto de Néel da fase de alta pressão (curva 3) em relação a pressão aplicada.

Figura 3.14 -Diagrama de Fase para o MnAs. Curva 1- mudança da temperatura da transformação magnética Θ_1 em relação da pressão; Curva 2 – mudança da temperatura de transição T_C; 3 – mudança do ponto de Néel da fase de alta pressão. Curva pontilhada foi obtida com medidas resfriando a temperatura e as curvas cheias foram obtidas através de medidas aquecendo-se a amostra.

Devido ao caráter difuso das transições de alta para baixa temperatura, a curva pontilhada possui um grande erro na determinação. Grazhdankina e Bersenev [61] acreditam que medidas de difração de raios-X sob pressão determinem a estrutura do MnAs, e assim permita descobrir se a transição observada está ligada às transições eletrônicas que aconteçam sem mudanças na simetria da rede cristalina. Resultados experimentais [62] indicaram que os níveis de energia eletrônicos 3d, 4s e 4p estão um próximo ao outro, e com pressões aplicadas podem estimular transições eletrônicas mútuas devido a uma interação de troca na sobreposição das bandas de energia [61].

Menyuk et al [30] apresentaram resultados de medidas do momento magnético para o MnAs em função da pressão até 11 kbar, da temperatura entre 60 e 500 K, e do campo aplicado até 10 kOe. Inicialmente, eles estudaram os limites da mudança de fases estruturais B8₁ \leftrightarrow B31 (hexagonal \leftrightarrow ortorrômbica) através de medidas do momento magnético em função da pressão aplicada a temperatura e campo fixos (100 Oe). Observaram com o aumento a pressão existe um valor limite do momento magnético que cai abruptamente indicando a transição de fase de B8₁ \rightarrow B31, entretanto, no decréscimo da pressão, há um grande efeito de histerese indicando a transição de $B31 \rightarrow B8_1$, e essa última só ocorre a pressões abaixo de 2 kbar.

Na construção de um diagrama de pressão em função da temperatura, realizaram várias medidas de pressões. A partir desses dados construíram o diagrama dado pela Figura 3.15, onde é observado que a transição de B8₁ \rightarrow B31 em relação a pressão, decresce com o aumento da temperatura com uma razão de dT₁/d P = 8 3,5^oC/k b a r abaixo de 180 K. Para determinar que correspondem a uma transição a volume constante é necessário a determinação da compressibilidade K e do coeficiente de expansão térmica α no MnAs. Essas medidas não são obtidas diretamente, mas sim por análises utilizando a teoria proposta por Bean e Rodbell [28] e por DeBlois e Rodbell [29] que leva aos valores de $K = 4,55 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ e $\alpha = 5,7 1 \times 10^{-5} (^{\circ}\text{C})^{-1}$.



Figura 3.15 – Variação das transições de $B8_1 \rightarrow B31 e B31 \rightarrow B8_1 em relação a pressão e temperatura [30].$

A Figura 3.16 mostra o gráfico das medidas realizadas do momento magnético μ para o MnAs na fase (B31, ortorrômbica) em altas pressões, estas foram apresentadas em função de várias temperaturas com campo aplicado (10 kOe) para 8 pressões diferentes.

Há um máximo local observado na região de temperatura de ~230-240K indicando o início da ordem antiferromagnética de longo alcance [30]. Em uma amostra policristalina, abaixo de T_N , o momento magnético decresce com o decréscimo da temperatura, entretanto, o aumento observado em μ , com o decréscimo da temperatura, abaixo de T_N , é indicativo de ferromagnetismo ou de metamagnetismo, e a redução drástica de μ , mais adiante, em relação à temperatura é característica de uma transição ferromagnéticaantiferromagnética. Esse tipo de comportamento foi observado em compostos de MnAs_{1-x}P_x para x = 0,1 [99] e x = 0,08 [23], indicando que o principal efeito da substituição do fósforo, nas propriedades magnéticas do MnAs seria equivalente a redução da rede.



Figura 3.16 – Variação do momento magnético com a temperatura do MnAs na fase ortorrômbica, o campo aplicado foi de 10 kOe e com as pressões indicadas [30].

Menyuk et al [30] realizaram medidas sob várias pressões, para estudar o aparente ferromagnetismo existente numa região de temperatura intermediária, assim como o comportamento metamagnético do MnAs em alta temperatura [Meta(1)] e baixa [Meta(2)]. A transição abrupta a baixa temperatura do ferromagnetismo para o estado (2) do metamagnetismo, tem uma transição isoestrutural similar à ferromagnética-metamagnética do tipo MnP a 50K. A Figura 3.17, é um exemplo típico no qual mostra a curva do momento magnético em relação à temperatura para a pressão de 9 kbar, essas informações foram importantes para a construção do diagrama P-T na região. O contorno estabelecido para essa região é apresentado na Figura 3.18.



Figura 3.17 – Momento magnético do MnAs na fase ortorrômbica a pressão de 9 kbar como função do campo aplicado para três temperaturas diferentes [30].



Figura 3.18 – Delineação da região no espaço pressão-temperatura em que o MnAs se encontra na fase ortorrômbica e ferromagnética [30].

Os trabalhos de Grazhdankina e Bersenev [61] e Menyuk et al [30] foram os precursores para a determinação das temperaturas de transição sob pressão, assim como para a resposta magnética do MnAs sob pressão. Esses resultados, foram de suma importância para a determinação das fases magnéticas do composto MnAs, seis ou mais diferentes fases do MnAs foram reportadas pela literatura [30, 57,63] como função da

temperatura e pressão. O diagrama P - T apresentado na Figura 3.19 mostra cinco fases para o MnAs [63]. Esse diagrama toma como base o apresentado por Menyuk et al [28] até pressões próximas de 5 kbar e considera ainda as evidências dos estados estruturais e magnéticos obtidos e relatados em trabalhos anteriores [63]. Os estados do sistema são designados por P – paramagnético, F – ferromagnético e H – helimagnético, as temperaturas de transição são apresentadas por T_D (distorção) das estruturas MnP \leftrightarrow NiAs, ambas na fase P; T_N para a temperatura de Néel; T_S para mudança de espiral e T_{C,i}, T_{C,d} e T_{C,r} para a temperatura de Curie no aumento, decréscimo e a da região de histerese [63].



Figura 3.19 – Diagrama P, T do MnAs para pressões até 7,5 kbar. Uma estrutura tipo MnP no estado F ocorre acima de 7,5 kbar [63].

Maki et al [28], determinaram os parâmetros de rede com medidas sob pressão abaixo de 24 kbar à temperatura ambiente, a pressão foi estimada usando os dados obtidos por Menyuk et al [30]. A Figura 3.20, mostra a variação dos parâmetros de rede em função da pressão aplicada. Para a fase B31 a p > 8kbar, onde a_{orto} , b_{orto} e c_{orto} da estrutura corresponde a c_{hex} , a_{hex} e b_{hex} (= $\sqrt{3}a_{hex}$) e da estrutura B8₁, respectivamente. A pressão varia linearmente para cada parâmetro de rede, os valores estimados são: $d(a_{orto})/dP = 0.8 x$ $10^{-3} Å/kbar$, $d(b_{orto})/dP = 1.3 x 10^{-3} Å/kbar$ e $d(c_{orto})/dP = 1.3 x 10^{-3} Å/kbar$. Na medida pelo método tensão gauge, as contrações abruptas são observadas ao longo e perpendicular ao eixo *c* em cerca de 1 kbar, que corresponde a transição da fase $B8_1$ para a fase B31 e a contração do volume é cerca de 1,5%. De acordo com a difração de raios-X sob pressão, as dimensões do MnAs com a fase tipo B31 sob 8 kbar é o mesmo que para o composto MnAs_{0,92}P_{0,08} [28].



Figura 3.20 – Parâmetros de rede (a_{orto}, b_{orto} e c_{orto}) em função da pressão do MnAs na fase MnP (B31) [28].

$3.3 - MnAs_{1-x}Sb_x$

Para o MnAs parece que há uma boa equivalência entre pressão positiva (interna) e pressão aplicada (externa) [16]. A substituição de átomos maiores no MnAs implica numa expansão de volume (pressão química negativa) que estabiliza a estrutura tipo NiAs. O interesse sobre o efeito de substituições de Sb (5 a 30%) na rede do MnAs, está nas modificações ocasionadas nas transições de fases, já que essa adição leva a um aumento no volume da célula unitária.

A fase MnAs apresenta grande influência nas propriedades magnéticas [28] e variação de estrutura quando As é substituído Sb. É possível observar as mudanças ocorridas para as diferentes concentrações no diagrama de fases magnético de Ido et al [18] para o sistema MnAs-MnSb (Figura 3.21).



Figura 3.21 - Diagrama magnético e cristalográfico do sistema MnAs-MnSb [18].

De acordo com as medidas de magnetização de Wada e Tanabe [10] a temperatura de transição do MnAs é de 318 K. A transição magnética é acompanhada por uma transformação cristalográfica de estrutura hexagonal do tipo NiAs para uma estrutura ortorrômbica do tipo MnP. O máximo da variação da entropia magnética para o MnAs obtida por Wada [10] está próximo ao T_c , com valor absoluto de 32 J/kg.K. A transição magnética de primeira ordem do MnAs é acompanhada por uma larga histerese térmica [10,11] de aproximadamente 7 K, Figura 3.22, o que desfavorece o uso deste composto como material refrigerante.

Já foi observado que as propriedades magnética e estrutural do MnAs podem ser modificadas através de substituições químicas [16,17]. Inúmeras pesquisas [10-12,16-22,27] vem sendo realizadas com o intuito da obtenção de novos materiais com boas propriedades magnéticas. Estudos reportam que substituições de Sb no sítio do As [10-12,16-22,27]] para o composto policristalino MnAs, provocam um aumento no volume da célula unitária e produzem um alargamento na transição e redução da histerese térmica, tornando suas características adequadas para que sejam utilizados como materiais refrigerantes.



Figura 3.22 -Dependência do momento magnético em relação à temperatura num campo de 4 kOe e o EMC $(\Delta H = 6,5 \text{kOe})$ do MnAs [64].

Segundo Wada e Tanabe [10] o sistema MnAs_{1-x}Sb_x forma solução sólida em todas concentrações de x ($0 \le x \le 0,4$). Eles encontraram, que a histerese térmica observada no MnAs desaparece para x $\ge 0,05$ e a curva M(T) torna-se suave a partir de compostos com concentrações maiores de Sb. A transição magnética de primeira ordem desaparece para x \ge 0,1, Figura 3.23, nesta concentração a estrutura do cristal é estável do tipo NiAs e não há transição estrutural observada [32]. Os resultados apresentados indicaram que a transição magnética de primeira ordem do MnAs está relacionada com a transformação estrutural, assim a ausência da histerese térmica é associada com o desaparecimento da transformação estrutural em MnAs_{1-x}Sb_x [11].



Figura 3.23 -Curva de magnetização vs. temperatura do $MnAs_{1-x}Sb_x \text{ com } 0 \le x \le 0,1$ – aquecimento e resfriamento [11].

Apesar do T_C do MnSb ser maior do que a do MnAs, a substituição de As por Sb reduz o T_C , obtendo um mínimo para substituição acima de 0,3 e finalmente o aumento da concentração substituída leva a um aumento em T_C , como pode ser observado na Figura 3.24.



Figura 3.24 -Dependência da temperatura de Curie (T_C) em relação a concentração da série MnAs_{1-x}Sb_x [11].

Ido et al [18], determinaram a temperatura de Curie (224 K) para o MnAs_{0,7}Sb_{0,3} e observaram que o momento de saturação de $3,12 \mu_B$ (por átomos de Mn) é menor que do MnAs $(3,4 \mu_B)$. Notaram especialmente, que a magnetização de saturação decresce rapidamente com o aumento da temperatura (Figura 3.25 (a)) na região de temperatura abaixo de T_C. Não é observado transição cristalográfica, a estrutura do tipo NiAs é mantida na região da temperatura crítica, esta é uma característica importante que diferencia este composto do MnAs. Estudaram, também, o comportamento dos parâmetros de rede e do volume variando-se a temperatura, Figura 3.26 (a) e Figura 3.26 (b).



Figura 3.25 - Dependência da magnetização espontânea em relação a temperatura do MnAs_{0,7}Sb_{0,3} [20].



Figura 3.26 (a) - Variações dos parâmetros de rede em relação a temperatura do $MnAs_{0,7}Sb_{0,3}$ [56,58]. **(b)** - Variações do volume da célula unitária e a da razão entre o eixos do composto $MnAs_{0,7}Sb_{0,3}$ a partir da Figura 3.25 (b) em relação a temperatura.[18].

Na Figura 3.26 (b), é observado uma variação de cerca de 0,9% do volume em relação à temperatura em $T_C = 224$ K. Os parâmetros *a* e *c* mostraram grande magnetoestricção com sinais opostos entre si, a contração do eixo *c* e a expansão do eixo *a* estabiliza o estado ferromagnético. A temperatura de transição (T_C) deste composto é de segunda ordem e não é acompanhada por transição cristalográfica, porém é observada certa descontinuidade no volume [18]. Os resultados obtidos por Wada e Tanabe [10] mostraram que a temperatura de transição é reduzida a 230 K para x = 0,25 sem redução significante nas propriedades do efeito magnetocalórico. A transição metamagnética é observada acima da temperatura de Curie, T_C , para as concentrações até x = 0,3. As curvas M x T e M x H para x = 0,3 e 0,4 são apresentadas na Figura 3.27.



Figura 3.27 -Magnetização versus temperatura, curvas de aquecimento: (a) MnAs_{0,7}Sb_{0,3}, (b) MnAs_{0,6}Sb_{0,4}. Curvas de magnetização: (c) MnAs_{0,7}Sb_{0,3}, (d) MnAs_{0,6}Sb_{0,4}. Os dados de (c) e (d) foram convertidos das curvas (a) e (b) [11].

É possível verificar que o T_C de x = 0,3 aumenta com o aumento do campo de um modo muito similar ao MnAs. Comparando as curvas de magnetização de x = 0,3 e x = 0,4, nota-se que a magnetização da concentração x = 0,4 decresce mais gradualmente com o aumento da temperatura, não apresentando a transição metamagnética acima de T_C como para as amostras com concentrações inferiores a x = 0,3; sendo que essa transição metamagnética não está associada com a transformação estrutural [11]. Para as duas amostras foi calculado o efeito magnetocalórico que são mostradas nas Figura 3.28 (a) e (b).

Para a amostra com concentração de x = 0,3, a altura do pico do EMC é pouco sensível a ΔH , isto se deve ao fato de T_C variar linearmente com o aumento do campo. Para x = 0,4 é observado que a altura e o comprimento do pico tem uma forte dependência



em ΔH , esse comportamento é típico de sistemas com transições magnéticas de segunda ordem.

Figura 3.28 -EMC versus temperatura do (a) MnAs_{0.7}Sb_{0.3}, (b) MnAs_{0.6}Sb_{0.4} [11].

A substituição de As por Sb leva a uma variação da temperatura de Curie para valores mais baixos de temperatura e refletem na variação da entropia magnética (ΔS_M), Figura 3.29, levando à possibilidade de sintonizar a temperatura de transição de acordo com a aplicação desejada.



Figura 3.29 -Dependência de ΔS_m em relação a temperatura em compostos de MnAs_{1-x}Sb_x para $\Delta H=5$ T[11].

Para concentrações menores que x =0,3 as curvas da variação da entropia magnética (ΔS_M) são bem similares e tem uma forma assimétrica, assim como para o MnAs, enquanto que para a concentração x = 0,4 a curva de ΔS_M é simétrica, típico de transições

magnética de segunda ordem. É claro que ΔS_M está associado com o comportamento metamagnético, mas a origem dessa transição ainda é desconhecida [11].

Wada et al [9,10] investigaram o efeito magnetocalórico (EMC) no sistema $MnAs_{1-x}Sb_x$ ($0 \le x \le 0,4$), obtendo valores muito altos do EMC, comparáveis com os do MnAs (Tabela 3.2).

Substância	<i>Т_С (К)</i>	-ΔS (J/kgK)	∆H (kOe)	-ΔS/ΔH x 10 ² (J/kg K kOe)
	318 [63]	2,9 [63]	10	29
MINAS	312 [64]	11,4 [63]	80	14,3
MnAs0,95Sb0,05	310 [9]	30 [9]	50	60
MnAs _{0,9} Sb _{0,1}	283[9]	30 [9]	50	60
$MnAs_{0,85}Sb_{0,15}$	262 [10]	30 [10]	50	60
MnAs _{0,75} Sb _{0,25}	230 [10]	26 [10]	50	52
MnAs _{0,7} Sb _{0,3}	220 [10]	27 [10]	50	54
MnAs _{0,6} Sb _{0,4}	210 [10]	14 [10]	50	28

Tabela 3.2 -Valores do pico da variação de entropia ΔS_M próximo à temperatura de transição de fase magnética (T_{tf}) induzida pela variação de um campo magnético $\Delta H e -\Delta S_m / \Delta H$ para compostos a base de metais 3d [32].

von Ranke et al. [40], estudaram teoricamente o efeito magnetocalórico dos compostos da série MnAs_{1-x}Sb_x. A investigação foi baseada no modelo de Rodbell [1], o qual considera um magnetismo localizado, onde os responsáveis são os íons magnéticos do Mn num estado S, com momento angular J = 3/2 e o fator de Landè g = 2. Após descreverem as curvas do efeito magnetocalórico para toda a série de MnAs_{1-x}Sb_x, e utilizando o modelo de Smaili et al [65], propuseram como material refrigerante, um compósito, cuja a temperatura de refrigeração vai de T = 223 K a T = 300 K, apresentando um efeito magnetocalórico aproximadamente constante em toda a faixa de temperatura, para um ciclo magnético de Erickson. O intervalo de temperatura escolhido é de interesse para a utilização de refrigeradores com aplicações industriais e domésticas.

A Figura 3.30 mostra os resultados teóricos de von Ranke [40] e os dados experimentais [12] para as diferentes concentrações de Sb que estão no intervalo de $0 \le x \le 0.4$.



Figura 3.30 -Dependência de ΔS_m em relação à temperatura para $MnAs_{1-x}Sb_x$ para a variação de um campo magnético de 0 a 5T. Os símbolos abertos representam os dados experimentais [12], as linhas sólidas representam os resultados teóricos e as pontilhadas são os resultados teóricos propostos para novas composições [40].

O ciclo de Erickson é formado por dois processos isocampo e dois processos isotérmicos no diagrama de entropia versus temperatura, este ciclo é próprio para ser usado na refrigeração magnética. Para minimizar as perdas devido à irreversibilidade no ciclo Erickson, a variação isotérmica da entropia, ΔS_M , poderia ser tão constante como desejável no intervalo de temperatura da refrigeração. Essa variação isotérmica da entropia não é constante em um material ferromagnético simples, por essa dificuldade von Ranke et al [40] sugeriram a utilização de vários compostos com concentrações diferentes de Sb para a obtenção de um material em camadas e chamaram esse de compósito A. A $\left|\Delta S_{mag}^{Comp.A}\right| = \sum_{i=1}^{4} y_i \left|\Delta S_{mag}^{i}\right|$ versus a temperatura, onde y_i é a razão molar e *i* é a composição pré

estabelecida entre as quatro concentrações de Sb, como mostrado na Figura 3.31 (a). No compósito B utilizou à mesma relação, mas para a determinação das razões molares eles utilizaram sete concentrações diferentes de Sb, Figura 3.31 (b).



Figura 3.31 –Dados teóricos da dependência de ΔS_M em relação a temperatura de (a) - compósito A e (b) – compósito B para a variação de um campo magnético de 0 a 5T [40].

Pode ser extraído 7 J/kg por ciclo num intervalo de temperatura de 223 K para 282 K para o compósito A, e para um intervalo de 223 K para 300 K no compósito B. O interessante nesses dois compósitos molares é que estes são dois candidatos excelentes a ser utilizados como materiais refrigerantes, pois em ambos os casos cumprem o ciclo de Erickson próximo à temperatura ambiente.

Trabalhos apresentados por Morikawa et al [26], mostraram que compostos de $MnAs_{1-x}Sb_x$ formam fase única com a estrutura tipo NiAs quando as amostras são enriquecidas com um pouco de Mn, em tais sistemas, os tratamentos térmicos exercem grande influência nas propriedades magnéticas. Inicialmente [25], foram estudadas as amostras policristalinas de MnAs_{0,9}Sb_{0,1}, Mn_{1,02}As_{0,8}Sb_{0,2}, Mn_{1,03}As_{0,7}Sb_{0,3} e Mn_{1,04}As_{0,6}Sb_{0,4}. Como ponto de partida, foi estudado vários tratamentos térmicos para a amostra MnAs_{0,9}Sb_{0,1}. A Figura 3.32 mostra o efeito de diferentes tratamentos térmicos nas curvas de M x T.



Figura 3.32 -Curvas de M x T de MnAs_{0,9}Sb_{0,1} depois de vários tratamentos. Na legenda, "800°C" e "900°C" significa tratamentos a 800°C e 900°C, "as q" significa com resfriamento e "q-a 600°C" e "q-a 800°C" implica que a amostra foi tratada a 600 e 800 °C e depois resfriada [25].

A Figura 3.32 apresentou a natureza da transição magnética para diferentes tratamentos no composto $MnAs_{0,9}Sb_{0,1}$, realizaram este estudo [25] para conhecer a dependência dos parâmetros de rede em relação a temperatura. Este composto apresenta uma estrutura tipo NiAs, e foi observada uma descontinuidade no parâmetro *a* e *c* em $T_C = 287$ K, entretanto a coexistência de duas fases magnéticas com diferentes parâmetros de rede é detectado numa extensão muito pequena próxima ao T_C , os resultados indicaram que o $MnAs_{0,9}Sb_{0,1}$ sofre uma transição magnética de primeira ordem sem uma transformação estrutural a T_C .

Os resultados obtidos por Wada e Asano [25], indicam que diferentes tratamentos térmicos têm forte impacto no comportamento magnético de $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$. No sistema binário Mn-Sb, o composto equiatômico $Mn_{1+\delta}Sb$ com a estrutura tipo NiAs é formada periteticamente nas concentrações $0,04 \le \delta \le 0,44$ podendo observar facilmente o Sb precipitado quando a amostra é resfriada numa velocidade moderada. Wada e Asano [25] acreditam que para o $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ ocorra de uma forma similar ao composto $Mn_{1+\delta}Sb$, o resfriamento rápido do composto quando no estado fundido suprime a precipitação da segunda fase, entretanto, o tratamento a altas temperaturas, mas abaixo da linha solidus, é efetiva para a obtenção da homogeneidade. Análises com sondas eletrônicas (EPMA) mostraram que a quantidade de Sb segregado na microestrutura dos compostos de

 $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ é muito pequena quando comparada com a fase formada [25]. I. Teramoto e Van Run [67] reportaram que o excesso de átomos de Mn em $Mn_{1+\delta}Sb$ ocupa aleatoriamente lugares intersticiais como mostra a Figura 3.33. A magnetização e a temperatura de Curie são obtidas pelas expressões [66]

$$\mu = (3,55 - 2,78x\delta)\mu_B / f.u.$$

$$T_C = (577 - 900x\delta)K$$

Os átomos de Mn intersticiais não possuem momento magnético próprio, mas diminuem o momento magnético local dos átomos de Mn regulares [69,79].



Figura 3.33 - Estrutura cristalina do $Mn_{1+\delta}Sb$ [67].

Reimers et al [69], explicam que o decréscimo do momento magnético em $Mn_{1,09}Sb$ é devido à transferência de carga dos átomos de Mn intersticiais para os átomos de Mn regulares, causando a contração do parâmetro de rede *c*.

Morikawa et al [26] e Morikawa e Wada [68] apresentaram em seus trabalhos as amostras preparadas de $Mn_{1+\delta}As_{0,75}Sb_{0,25}$ ($\delta = 0,00$; 0,03; 0,05; 0,08 e 0,11). Realizaram medidas magnéticas e de raios-X. Análise com a sonda eletrônica (EPMA) foi realizada para a amostra $Mn_{1,03}As_{0,75}Sb_{0,25}$, os resultados indicaram que a composição da amostra foi de $Mn_{1,024}As_{0,74}Sb_{0,236}$. As difrações de pó de $Mn_{1+\delta}As_{0,75}Sb_{0,25}$ são mostradas na Figura 3.34 (a)-(c).



Figura 3.34 -Difração de raios-X de pó (a) $Mn_{1,00}As_{0,75}Sb_{0,25}$, (b) $Mn_{1,03}As_{0,75}Sb_{0,25}$ e (c) $Mn_{1,05}As_{0,75}Sb_{0,25}$ [26].

Na Figura 3.34 (a), $Mn_{1,00}As_{0,75}Sb_{0,25}$, além dos picos da estrutura tipo NiAs, um pico extra correspondente a uma pequena quantidade de antimônio segregado, aparece em $2\theta = 36,2^{\circ}$. É provável que no caso do sistema ternário Mn-As-Sb, o composto com $\delta = 0$ facilmente precipite Sb, porque alguns átomos de Mn ocupam locais intersticiais. Os resultados obtidos por Morikawa et al [26], sugerem que amostras monofásicas podem ser obtidas quando os compostos são enriquecidos por Mn.

Todos os compostos de $Mn_{1+\delta}As_{0,75}Sb_{0,25}$ ($\delta = 0,00$; 0,03; 0,05; 0,08 e 0,11) são ferromagnéticos a baixa temperatura. As temperaturas de Curie, T_C, foram determinadas por curvas de M-T num campo de 0,01 T e de 1 T. A Figura 3.35 mostra os valores de T_C em relação ao excesso de Mn, o valor de T_C diminui com o aumento de δ . Esse comportamento é similar ao caso do $Mn_{1+\delta}Sb$ apresentado por Okita e Makino [66].



Figura 3.35 - (a) M x T de $Mn_{1+\delta}As_{0,75}Sb_{0,25}$ num campo magnético de 1 T. (b) Dependência da temperatura de Curie, T_C, pelo excesso δ dos compostos de $Mn_{1+\delta}As_{0,75}Sb_{0,25}$ num campo de 0,01 T [26].

As curvas de magnetização para os compostos de $Mn_{1+\delta}As_{0,75}Sb_{0,25}$ mostraram um decréscimo com o aumento de δ e as temperaturas onde ocorrem os máximos no efeito magnetocalórico desses compostos reduzem com o aumento de δ .



Figura 3.36 – (a) Curvas de magnetização de $Mn_{1+\delta}As_{0.75}Sb_{0.25}$ a 4K, (b) ΔS de $Mn_{1+\delta}As_{0.75}Sb_{0.25}$ [26].

As curvas de ΔS_M -T das novas amostras sintetizadas $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ [25], para campos de 0-5T, são apresentadas na Figura 3.37, juntamente com o EMC calculado em trabalhos anteriores [11].



Figura 3.37 -Dependência da temperatura do ΔS_M para os compostos de Mn_{1+ δ}As_{1-x}Sb_x. Dados anteriores são mostrados por comparação [10] ao EMC das amostras com excesso de Mn, δ são 0; 0,02; 0,03 e 0,04 para x = 0,1; 0,2, 0,3 e 0,4 [25].

É observado que os valores dos picos de $-\Delta S_M$ tem valores bem próximos de 34 J/kgK e estão localizados num intervalo de temperatura de 225 a 317 K, as amostras com excesso de Mn apresentaram um aumento de 10% no valor do EMC. Os resultados obtidos indicam que novos procedimentos de preparação da amostra podem melhorar sensivelmente o EMC no sistema MnAs_{1-x}Sb_x [25]. Os estudos sobre a utilização do excesso de Mn, revelaram que são inevitáveis para se formar a fase dos compostos do sistema MnAs_{1-x}Sb_x, segundo Morikawa et al [26] a estequiometria do composto não se forma no sistema ternário sem a utilização do excesso de Mn. Estudos realizados em várias concentrações de Sb_{1-x}As_x por Ugai et al [70] comprovaram divergências no sistema antimônio-arsênio, isto é, a formação preferencial é de homo associações Sb-Sb e As-As.

Wada e Tanabe [10] apontam as vantagens para a utilização dos materiais do sistema $MnAs_{1-x}Sb_x$. Em primeiro lugar, os elementos de $MnAs_{1-x}Sb_x$ tornam o material mais barato em relação a qualquer outro que venha ser utilizado como material refrigerante, sendo que a maioria dos outros compostos e ligas propostos são metais terra-rara. Segundo, os compostos substituídos com Sb não exibem comportamento histerético, entretanto a temperatura de Curie varia com a adição de Sb em uma região próxima a temperatura ambiente em pequenas substituições e baixas temperaturas em grandes substituições. Por

último, MnAs exibe comportamento metálico, em estudos anteriores [53] foi reportado que a resistividade elétrica em monocristais de MnAs a temperatura ambiente é de aproximadamente 100 $\mu\Omega$ cm, que é da mesma ordem do Gd. Estes pontos sugerem que MnAs_{1-x}Sb_x é o candidato mais favorável como um material refrigerante próximo à temperatura ambiente.

$3.4 - MnAs_{1-x}P_x$

O tratamento termodinâmico de Bean e Rodbell [1], explica a transição de primeira ordem considerando a dependência com volume da interação de troca e alta compressibilidade, e prediz uma nova fase de ordenamento magnético a pressões elevadas. Menyuk et al [30] investigaram o diagrama de fase e confirmaram a existência de uma nova fase de ordenamento magnético com altas pressões. Eles apontaram similaridade nas propriedades magnéticas entre o MnAs a altas pressões e o MnAs_{1-x}P_x. A estabilização da estrutura do tipo MnP está conectado com a diminuição do momento do Mn de $\mu = 3,3\mu_B$ na fase tipo NiAs, para $\mu = 1,5$ a $1,9\mu_B$ na fase tipo MnP [71]. É interessante notar que as predições do modelo de Bean e Rodbell [1] para as transições do tipo NiAs, F, para o tipo MnP, P, convertem para uma transição de segunda ordem com a pressão negativa (química) [63].

Foi observado que o composto $MnAs_{0,8}P_{0,2}$ tem uma estrutura cristalina hexagonal do tipo NiAs acima de 440 K e se transforma em estrutura ortorrômbica do tipo MnP com a variação da temperatura. Os átomos de Mn e As(P) ocupam as posições 4(*c*) do grupo espacial *Pnma* ortorrômbico (c > a > b) [9]. Na Figura 3.38, é mostrado esquematicamente $\chi^{-1}(T)$ para o MnAs e para MnAs_{0,92}P_{0,08} no qual a fase ortorrômbica é estável para temperaturas abaixo de T_t.



Figura 3.38 -Suscetibilidade recíproca versus temperatura de (a) MnAs e (b) MnAs_{0.92}P_{0.08} [23].

A suscetibilidade anômala entre T_t e T_{c2}, agora contém uma região entre T_f e T_{c2} que, é uma curva similar a obtida por Menyuk et al [30] para o MnAs com pressão a aproximadamente de 4 kbar e quando interpretado como um comportamento Curie-Weiss corresponde a $\mu = 1.7\mu_B$ [23].

O valor do momento magnético medido por Menyuk et al [30] no MnAs sob uma pressão de 4,75 kbar e a estrutura, ortorrômbica, são similares aos encontrados para o $MnAs_{0,92}P_{0,08}$ a pressão ambiente, este valor do momento magnético do Mn é consideravelmente tão grande quanto ao propostos por interpretações de dados de suscetibilidade.

As medidas de espalhamento de nêutrons foram realizadas para o $MnAs_{0,92}P_{0,08}$ [23] nas regiões de temperatura anômala. Foi encontrado um decréscimo contínuo sob toda a faixa de temperatura entre T_t e T_{c2}, observou-se uma pequena modulação no espalhamento paramagnético próximo a temperatura T_{c2}, indicando a presença de ordenamento numa pequena região sem afetar significativamente o momento magnético calculado.

A grande contração da rede está associada com a fase ortorrômbica que proporciona um aumento na variação da valência de Pauling [23], que mostra a distância entre dois átomos dependente de uma função logaritmo sobre o número de pares de elétrons que estão vinculados, e consequentemente o momento magnético em relação à temperatura como é observado na Figura 3.39.



Figura 3.39 - Momento magnético do MnAs_{0,92}P_{0.08} entre 260 e 427 K [23].

Os pontos são valores determinados através do espalhamento de nêutrons, os valores de μ são preditos pela valência de Pauling. Os resultados mostraram que a suscetibilidade anômala observada para o MnAs_{0,92}P_{0,08} não é conseqüência de uma redução drástica no momento.

Goodenough et al [72], estudaram previamente as propriedades cristalográficas e magnéticas do composto $MnAs_{0,9}P_{0,1}$. Eles observaram que estes compostos apresentam estrutura hexagonal do tipo NiAs (B8₁) acima de 450 K e abaixo dessa temperatura há uma deformação na estrutura tornando-a ortorrômbica do tipo MnP (B31). Encontraram também, que este composto é apresentado na forma ferro- ou metamagnética abaixo de 240 K e paramagnética acima dessa temperatura, a dependência da temperatura deste é inverso à suscetibilidade e pode ser expressada pela lei de Curie-Weiss nos intervalos das duas temperaturas, 330 K > T > 250 K e T > 450 K [73]. Apontaram ainda que os íons de manganês no cristal estão em alto estado de spin acima de 450 K e em baixo estado de spin abaixo de 330 K.

Kleeberg et al [116] apresentaram as medidas de magnetização por temperatura de monocristal de $MnAs_{0,88}P_{0,12}$ em duas direções distintas como mostra a Figura 3.40, esta curva é similar para $MnAs_{0,9}P_{0,1}$. Dois estados diferentes a baixa temperatura são obtidos, se a amostra é resfriada sob um campo magnético (FC) ou a campo magnético nulo (ZFC) [116].



Figura 3.40 – Momento magnético vs. temperatura.do MnAs_{0,88}P_{0,12} [116].

Ido [73] determinou por difração de raios-X os parâmetros de rede para o composto $MnAs_{0,9}P_{0,1}$ na fase ortorrômbica, sendo a = 3,609 Å, b = 6,252 Å e c = 5,690 Å, e ainda apresentou medidas de magnetização para este composto abaixo da temperatura de transição. Foram realizadas medidas com campos de até 80 KOe e a várias temperaturas. Em 4,2 K, a magnetização aumenta abruptamente com o máximo campo aplicado, apresentando um valor de 69 emu/g para 80 KOe como pode ser verificado na Figura 3.41. O valor do magneton de Bohr efetivo, μ_{eff} , obtido para os dados experimentais de Ido foi de 2,2 μ_{B} ,valor este, maior do que os descritos por Goodenough et al [72]. Este valor de μ_{eff} sugere um valor de spin para o MnAs_{0,9}P_{0,1} de S=0,7.



Figura 3.41 – Curvas de Magnetização para MnAs_{0.9}P_{0.1} [73].

Ido [73] determinou que pode existir uma relação entre o grau de deformação δ da fase ortorrômbica e o estado de spin dos íons do manganês no cristal, comparando os valores obtidos por ele dessa deformação δ e os valores obtidos por Huber e Ridgley [74]. Foi encontrado que no caso de não haver deformação (δ =0%) o íon do manganês estaria em alto estado de spin, isto é S=2, e, se δ aumenta o valor de spin decresce e chega a um baixo estado de spin com S=0,7~0,8 quando δ =0.8%. A partir dos dados experimentais, Ido [73] conclui que o estado de spin dos íons de manganês no cristal, na ausência de deformações, está num alto estado de spin (S=2), num estado transitório para deformações entre 0,8 % > δ > 0 % e num baixo estado de spin para δ > 0,8 %.

$3.5 - Mn_{1-t}T_tAs$

O composto MnAs pode ser classificado como um dos compostos mais intrigantes da química inorgânica. A substituição de Mn ou As por outros elementos surge como alternativa conveniente e pode ser um suplemento à variação de pressão. Selte et al [14] foram os primeiros a estudarem compostos pseudo-binários de MnAs-FeAs por difração de raios-X, difração de nêutrons e medidas magnéticas. Estes compostos exibem uma dependência na temperatura em regiões de limite de solubilidade, com uma constante virtual com razão de 1:1 entre os componentes metal e não metal. A estrutura cristalina é do tipo MnP a temperatura ambiente, exceto para uma região muito pequena próximo à composição MnAs onde a estrutura do tipo NiAs prevalece, como pode ser observado na Figura 3.42 [14].



Figura 3.42 – Diagramas de fases para as relações pseudo-binários os sistemas CrAs-MnAs e MnAs-FeAs, o diagrama de interesse é MnFe-MnAs. Os contornos de fases indicadas por linhas pontilhadas são incertas. Os círculos abertos indicados ao longo do eixo da temperatura são considerados indeterminados. Os estados magnéticos são indicados: AF – antiferro., F – ferro., H – helical, P – para e c – cônico [14].

Estudos sobre a substituição de Mn por T (T = V, Cr, Fe ou Co), mostraram que leva à contração da célula unitária, e o efeito de substituição é, portanto, uma simulação ao efeito de pressão [49]. A Figura 3.43 apresenta mais sistematicamente o estudo das fases de $Mn_{1-t}T_tAs$.



Figura 3.43 -Diagrama das propriedades estruturais do MnAs mostrando a variação de temperatura em função da pressão e da substituição. As regiões hachuradas indicam onde a estrutura é do tipo NiAs, a temperatura de transição dessas regiões dependem da composição do elemento específico T [49].

Pode-se observar que os dois lados da Figura 3.43 estão em acordo, a extrapolação da curva para T_N (temperatura de Néel) de ambos os lados do digrama leva a $T_N \approx 210K$ para o MnAs, na estrutura tipo MnP, ao invés do estado real que é ferromagnético tipo NiAs com $T_C \approx 315K$. Próximo à temperatura ambiente o MnAs e os compostos $Mn_{1-t}T_tAs$ exibem transição de primeira ordem, com histerese, entre os estados ferromagnético e paramagnético. Como exemplo, a Figura 3.44 apresenta os dados de magnetização em função da temperatura para o $Mn_{0.99}Fe_{0.01}As$.



Figura 3.44 - Magnetização versus temperatura para Mn_{0.99}Fe_{0.01}As a 12kOe [49].

Selte et al [14], apontaram através de estudos realizados por difração de nêutrons e raios-X, variando-se o ângulo e a temperatura, para a concentração de t = 0,1, um efeito no qual produz uma componente ferromagnética. E, existe uma forte indicação que a substituição dos átomos Fe não está distribuída uniformemente na subrede, pois existem diferentes concentrações de domínios que dão diferentes periodicidades nessas espirais ferromagnéticas. Uma conclusão imediata da observação de Selte et al [14], é que há uma "constante" na média química da célula unitária para cada composição, os átomos do metal podem ter um grau de individualidade no caráter magnético sem uma identidade cristalográfica correspondente. A solubilidade limitada não pode ser atribuída a um efeito de tamanho, pois a diferença no raio atômico dos metais MnAs e FeAs é de aproximadamente 10%. Por outro lado, a distinção da banda eletrônica entre MnAs e FeAs pode, a princípio, envolver a localização da superfície de Fermi em relação aos contornos da zona de Brillouin ou pode ser associada com as configurações dos elétrons *d*.

Selte et al [49] em 1977, realizaram estudos do comportamento do momento magnético fazendo substituições de diferentes elementos no sítio do Mn em MnAs. Os valores dos campos de saturação (H_s) e campos fracos (H_c), momentos ferromagnético (μ_F) e saturação (μ_S) , da temperatura de Curie para o aumento da temperatura (T_{C,a}) e para o decréscimo (T_{C,d}) são dados na Tabela 3.3. É possível observar que todos esses parâmetros diminuem com o aumento de x enquanto a área da histerese diminui.

		Estado Tipo MnP				Estado tipo NiAs		
Τ	t	T _N (K)	H _C (kOe) valor max.	H _S (kOe) a 80 K	$\mu_{S}(\mu_{B})$ com H > H _S	T _{C,a} (K)	T _{C,d} (K)	$\mu_F(\mu_B)$ a 80 K, 12 kOe
	0,01	-	-	-	-	303	283	3,0
	0,02	-	-	-	-	285	261	2,9
V	0,03	-	-	-	-	276	245	1,85
	0,05	203	70	~180	1,4	220	-	1,6
	0,10	197	55	~150	1,27	-	-	-
	0,01	-	-	-	-	316	287	3,02
Cr	0,03	-	-	-	-	302	281	2,58
	0,05	-	-	-	-	~285	~253	0,33
	0,10	211	60	83	1,55	-	-	-
	0,01	-	-	-	-	291	260	2,97
Fe	0,03	216	70	~85	1,6	-	-	-
	0,05	213	56	~60	1,4	-	-	-
	0,10	201	37	~40	1,25	-	-	-
	0,01	-	-	-	-	310	294	2,9
Со	0,03	-	-	-	-	274	247	2,7
	0,05	197	87	>250	-	222	-	2,0
-	0.00	-	_	_	-	317	306	3 07

Tabela 3.3 - Momentos magnético, campos magnético críticos e temperaturas para $Mn_{1-t}T_tAs$ ($0 \le x \le 0,10$).Incerteza no último dígito [49].

Os momentos ferromagnéticos e temperatura de Curie dados na Tabela 3.3 são bem menores do que para o MnAs puro [30]. Negligenciando a distinção entre os valore de μ_F

e μ_P , os compostos Mn_{1-t}T_tAs ($0 \le x < 0,05$) podem ser denominados estarem em alto estado de spin, assim como a "mãe" MnAs. Como pode ser observado na Tabela 3.3, a magnitude de H_C é similar para várias amostras Mn_{1-t}T_tAs. A situação é totalmente diferente para H_S que varia apreciavelmente na magnitude como também em função do elemento, da composição e da temperatura.

Na Figura 3.45, é mostrado isotermas, curva de magnetização M x H para $Mn_{0.95}Fe_{0.05}As$ para altos campos magnéticos.



Figura 3.45 - (a) Magnetização vs campo aplicado para diferentes temperaturas do composto Mn_{0,95}Fe_{0,05}As; (b) derivadas das curvas correspondentes [49].

À temperatura abaixo de T_N, estabelecida pelo mínimo local nas curvas de $\chi^{-1}(T)$, o estado helimagnético é estável na ausência do campo magnético externo (as curvas M x H), Figura 3.45 (a), refletindo a reversibilidade das transições de um inicial a um final helimagnético do estado ferromagnético. O momento magnético permanece essencialmente inalterado durante o processo, assim se deduz que não há transformação estrutural envolvida nesse processo. A Figura 3.45 (b), mostra duas transições diferentes referentes a dois campos críticos, cada uma apresentando sua característica. A primeira corresponde a uma transição entre normal e conicamente deformada no modo helimagnético, aparecendo em um campo fraco (H_C), e a outra, a campos elevados, entre uma deformação cônica e um modo ferromagnético com H_S.

Para as amostras de $Mn_{1-t}T_tAs$ com pequena quantidade do elemento T, um forte campo magnético pode induzir uma transição magneto estrutural para um ferromagnético tipo NiAs, esse tipo de transição irreversível foi detectada por Galkin et al para $Mn_{0,97}Co_{0,03}As$ [75] e $Mn_{0,98}Fe_{0,02}As$ [49]. Em 1975, Gribanov [15] apresentou resultados do composto $Mn_{0,94}Fe_{0,06}As$ sob pressão de 7,5 kbar com aplicação de campo em duas situações, 1,24 kOe e 9,44 kOe , subindo e descendo a temperatura de 4,2 K para 300 K, Figura 3.46.



Figura 3.46 – Dependência da intensidade da magnetização do $Mn_{0,94}Fe_{0,06}As$ a P = 7,5 kbar com a temperatura [15].

Ele observou [15] duas transformações, distintas, quando aplicados campos diferentes, uma baixa temperatura, T₁, e outra a alta temperatura, T₂. Em T₁, esta estrutura muda provavelmente para uma estrutura espiral não colinear. Já em alta temperatura ocorrem duas transformações sucessivas: de ferromagnetismo para antiferromagnetismo (FM \rightarrow AF em T₂) e antiferromagnetismo para paramagnetismo (AF \rightarrow PM em T_N). Ele usou modelos para estimar como seria a curva 2 com temperaturas negativas, e observou que dependendo das condições iniciais, é encontrado um grande caminho na região metaestável onde vários estados magnéticos podem ocorrer e assim, na presença de um forte campo magnético, é esperado uma irreversibilidade na indução do estado ferromagnético nessa região metaestável, quando o estado original não é colinear. A partir dos resultados obtidos, Gribanov [15] sugere que as transformações induzidas são irreversíveis, e afirma que tais transformações resultam da presença dessa região de metaestabilidade, e não estão conectadas com as transformações estruturais.

Os dados da célula unitária pela variação da composição de $Mn_{1-t}T_tAs$ a 10K , 90K e 293K é apresentado na Figura 3.47 [63]



Figura 3.47 – Dimensões da célula unitária pelas concentrações para Mn_{1-t}T_tAs para diferentes T. (a) estado F, tipo NiAs a 90 K, linhas pontilhadas são comportamentos estimados, (b) estado P, tipo MnP a 293 K e (c) estado H_a, tipo MnP a 10 K [63].

Como visto na Figura 3.47, um aumento no volume da célula unitária assume o estado ferromagnético, tipo NiAs dos compostos $Mn_{1-t}T_tAs$ com o aumento de t, justamente como esperado numa pressão química negativa. O comportamento oposto do volume da célula unitária para $Mn_{1-t}T_tAs$ com T = V, Cr, Fe, Co e Ni está de acordo com a classificação de uma fase de pressão química positiva. Entretanto, com pequenas substituições é observada uma pequena mudança nas dimensões da célula para a fase de pressão química positiva. O efeito simulado de pressões não-hidrostáticas, através de substituições, causa modificações evidentes nos parâmetros *a* e *c* [63].

Um desafio natural para o conceito de pressão química em relação às fases do $Mn_{1-t}T_tAs$ é que pode relacionar os efeitos de substituição e pressão externa nas temperaturas de transição T_D , T_C , T_N e T_S (Figura 3.19). A temperatura de distorção T_D refere-se à transição do estado P tipo MnP para o estado P tipo NiAs, e, vice e versa em $Mn_{1-t}T_tAs$. As transições da estrutura tipo NiAs, F, para a estrutura tipo MnP, P, a T_C implica num desordenamento dos momentos magnéticos, mas um forte acoplamento magnetoelástico e diferenças no arranjo atômico acima e abaixo de T_C provocando uma

apreciável histerese na transição de primeira ordem. As transições MnP, do tipo H_a \leftrightarrow MnP tipo P a T_N, que envolve ordenamento e desordenamento dos momentos magnéticos, é comumente de segunda ordem, mas é descontínua com um apreciável salto no volume da célula unitária para o Mn_{1-t}Cr_tAs e Mn_{1-t}Ni_tAs. As transições a T_D, T_C, T_N e T_S são interessantes para diferentes fenômenos físicos, e não é óbvio que eles mostrem relações homogêneas com a pressão química. Entretanto, é um fato encorajador que as estruturas magnéticas e cristalográficas estejam diretamente correlacionadas com várias interações [63].

Zieba et al [63] concluíram que as transições de fases no $Mn_{1-t}T_tAs$ e $MnAs_{1-x}X_x$ com t e x, com baixos níveis de substituições, geralmente estão de acordo com o diagrama P,T do MnAs.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1 – Considerações Iniciais

No presente trabalho, o procedimento experimental constituiu primeiramente na produção dos compostos intermetálicos da família MnAs_{1-x}A_x (A = Sb, P e Te com concentrações que podem variar entre $0 \le x \le 0,4$) e Mn_{1-x}Fe_xAs a partir da mistura indireta e direta de seus elementos puros. Os compostos apresentam maior dificuldade para sua obtenção inicial, pois os elementos monopnictídeos têm alta pressão de vapor e em geral são tóxicos (As e P), impedindo o uso de métodos convencionais para a sua síntese. Foram utilizados nesse caso dois métodos diferentes; o primeiro em um forno resistivo de alta pressão, o qual pode ser pressurizado em atmosfera de argônio até pressões de 100 bar. Este forno é usado para o crescimento de monocristais de GaAs e InP [76] e foi adquirido de uma indústria francesa, a ECM Infrafours Physitherm, modelo Lilliput II, pelo Grupo de Semicondutores do Departamento de Física Aplicada (DFA) do Instituto de Física "Gleb Wataghin", que autorizou o uso para o este projeto. No segundo método os elementos são encapsulados em tubos de quartzo e as amostras são fundidas ou tratadas termicamente na temperatura apropriada para a síntese dos compostos. Depois de fundido, o material foi caracterizado utilizando-se os recursos de técnicas de microscopia ótica e eletrônica e difração de raios-X. Como um método alternativo, utilizamos ainda o processo de moagem de alta energia para a síntese dos compostos.

4.2 Preparação de Amostras

Para a preparação das amostras foram usados os elementos Mn, As, Sb, Te, Bi, Fe e P, com alto grau de pureza (Tabela 4.1). O manganês, arsênio, telúrio, bismuto, ferro e fósforo encontravam-se na forma de pequenos pedaços e o antimônio, inicialmente na forma de barras, foi cortado e utilizado na forma de pequenos pedaços (Figura 4. 1). Todos os materiais foram manuseados com o devido cuidado, para preservar suas purezas.



Figura 4. 1– Forma dos elementos para preparar os compostos.

Elemento	Pureza	Fabricante		
Mn	99,99 %	Cofel		
As	99,9999%			
Sb	99,99%	Alfa		
Те	99,9999%	Alfa		
Fe	99,99+%	Aldrich		
Р	99,99+%	Aldrich		

Tabela 4.1- Informações sobre os elementos utilizados.

Os materiais foram pesados em quantidades que visaram atingir as composições desejadas em balança digital com precisão de milésimos de gramas.

4.3 Fusão no Forno de Alta Pressão

Na primeira etapa do trabalho, os compostos foram fundidos em um forno de resistência de grafite de 20 kW que permite atingir uma temperatura de até 1600°C sob pressão máxima de 100 bar ou vácuo de até 10⁻³ mbar. O sistema de vácuo é constituído de uma válvula tipo esfera, sensor e medidor de vácuo tipo Pirani, *trap* de nitrogênio líquido e bomba mecânica Edwards 2M2. A câmara do forno é de aço inox 316L, seu volume interno da ordem de 10 litros refrigerado a água através de paredes duplas, possui sensores de

sobre-temperatura e falta de água de refrigeração. No interior da resistência há um suporte de grafite para cadinhos de até 50 mm de diâmetro externo. Para evitar dissipação de calor, é utilizado isolante térmico de manta de grafite entre a resistência e a parede interna da câmara.



Figura 4. 2- Visão Geral do Forno de Alta Pressão.

O cadinho utilizado inicialmente para a fusão dos compostos foi o de alumina, pois não ocorre nenhuma reação com o material a ser fundido. A carga a ser fundida é colocada neste cadinho, e coberto com uma quantidade de óxido de boro anidro (B_2O_3). Esse encapsulante é geralmente utilizado para o processo de crescimento de monocristais via técnica Czochralski. A princípio, qualquer espessura utilizada de B_2O_3 [76] sobre a matéria prima seria suficiente para evitar a dissociação do elemento mais volátil do composto a ser fundido, desde que a câmara seja pressurizada adequadamente. Neste caso, a quantidade usada de B_2O_3 sobre o material foi o volume do cadinho de alumina acima da amostra. Antes do B_2O_3 ser colocado no cadinho, é aquecido a vácuo para a eliminação de umidade.

Antes da síntese dos elementos, a câmara era evacuada a 2 10^{-1} mbar e aquecida sob vácuo até aproximadamente 900°C durante 30 minutos para a eliminação de umidade. Após o resfriamento, a câmara é aberta e o cadinho é acomodado juntamente com a amostra coberta pelo encapsulante (Figura 4.3). A câmara era imediatamente fechada, evacuada a 8 10^{-2} mbar e pressurizada com argônio ultrapuro.


Figura 4.3 – (a) Cadinho com o material + B₂O₃ no interior da câmara. (b) Câmara fechada pronta para iniciar o processo de fusão.

4.3.1 Obtenção do MnAs

Na primeira etapa do trabalho, foram realizados testes para a obtenção do composto MnAs através do método de fusão utilizando-se o forno de alta pressão, foi preparada amostra com 5 g, partindo de materiais com grau de pureza mencionados na Tabela 4.1 Para a obtenção da amostra AC002, a câmara foi evacuada e pressurizada inicialmente com 41 bar e aquecida a 550°C por 10 minutos para a fusão do B₂O₃. A temperatura foi então elevada a 850°C (mantendo aproximadamente 55 bar de pressão) por 15 minutos para o tratamento do As e depois mantida a 1370°C por 8 minutos para a obtenção do composto intermetálico MnAs. Depois do MnAs ter sido retirado do cadinho observou-se que a amostra havia fundido e apresentava-se altamente magnética à temperatura ambiente. A perda de massa foi de 2,1% da massa total.

A amostra de MnAs (AC002) passou por análises de metalografia, difração de raios-X e magnética (utilizamos o magnetômetro SQUID), resultados estes a serem descritos adiante.



Figura 4.4 – Cadinho de Alumina quebrado e AC002 após síntese.

Como pretendíamos obter os compostos da série $MnAs_xA_{1-x}$, A = P, Sb, Te e Bi com $0 \le x \le 0.5$, via obtenção indireta e já dominávamos a técnica da síntese do composto MnAs, foi preparado o composto base em "larga escala" (AC055 m = 51g).

Como havia sido citado anteriormente, além do MnAs ser utilizado para a fusão da série MnAs_{1-x}Sb_x, o utilizamos como base em algumas pesquisas em colaboração, como por exemplo o trabalho desenvolvido pela pós doc Dra. Marilsa Aparecida Mota na obtenção de Monocristais de MnAs e a colaboração com o doutorando Daniel Leandro Rocco para a Hidrogenação de MnAs. Assim, se fez necessário a produção de mais amostras de MnAs, utilizando o processo já definido anteriormente como padrão na obtenção de 50 g de MnAs (AC077).

4.3.2 Obtenção de MnSb

Como umas das propostas de trabalho era a obtenção indireta dos compostos da série $MnAs_{1-x}Sb_x$, foi preparada utilizando o forno de alta pressão uma amostra de MnSb, a partir dos elementos em forma de pedaços (AC040). A ordem seguida para a síntese deste composto é apresentada na Tabela 4.2.

Amostra	AC040
Massa (g)	25
Pressão inicial (bar)	40
Pressão máxima para tratamento (bar)	60
Temperatura de tratamento referente ao	1000
diagrama de fases para obtenção do	
MnSb(°C)	
Tempo de tratamento (minutos)	11
Temperatura de tratamento para	880
dissolução do Sb (°C)	
Tempo de tratamento para dissolução do	16
Sb (minutos)	
Perdas (%)	1,28
Resultados	Fundiu

Tabela 4.2 - Processos utilizados para a obtenção do MnSb.

A amostra AC040 foi sintetizada com os elementos em pedras e colocou-se excesso de Sb, esta amostra apresentou uma pequena perda de massa total e estava altamente magnética à temperatura ambiente, e a utilizamos para obtenção indireta da série $MnAs_{1-x}Sb_x$.

4.3.3 MnAs_{1-x}Sb_x

Utilizando o mesmo processo no qual conseguimos as sínteses do MnAs e MnSb, não foi possível, 23 tentativas sem sucessos, a obtenção dos compostos da série MnAs_{1-x}Sb_x referente as estequiometrias desejadas tanto da forma direta quanto a indireta. A partir dos dados da literatura [10,11], resolvemos sintetizar as amostras de MnAs_{1-x}Sb_x através de tratamentos e/ou fusão em tubos de quartzo, pois neste processo acreditávamos que as evaporações dos elementos mais voláteis poderiam ser evitadas ou reduzidas, assim como definir um método reprodutível na obtenção dos compostos a base de MnAs.

4.4 Fusão em Tubo de Quartzo

Na segunda etapa do trabalho, os compostos foram fundidos em forno tubular capaz de atingir temperaturas de até 1200°C, possuindo um controlador de temperatura que permite a programação de temperatura, do tempo para atingir essa temperatura e de quanto

tempo deseja-se deixar a amostra tratando na temperatura programada. As amostras são preparadas segundo o cálculo da estequiometria desejada e colocadas em tubos de quartzo que são capazes de suportar temperaturas até aproximadamente 1200°C, Figura 4.5.



Figura 4.5 – Tubo de Quartzo com a amostra.

Depois de colocar as amostras nos tubos de quartzo, estas são evacuadas até $2 \ 10^{-2}$ mbar e seladas com maçarico. A Figura 4.6 mostra a selagem dos tubos de quartzo.



Figura 4.6 – Processo de selagem do tubo de quartzo.

Seladas a vácuo, as amostras estão prontas para a fusão e para o tratamento térmico. Inicialmente, utilizou-se um forno tubular na horizontal. Todos estas amostras (5 tentativas) foram preparadas em forma de pastilhas a partir dos elementos MnAs e MnSb para o tratamento em forno. Além do tempo de tratamento ainda não estar definido, existia o fato dos elementos mais voláteis estarem evaporando para a região mais fria do tubo de quartzo, e assim, não foi possível a obtenção dos compostos com homogeneidade. Resolvemos então, utilizar um forno tubular vertical (Figura 4.7), colocando-se o termopar de controle junto à amostra, e esta na parte fria do forno, de modo que o centro e a outra ponta do tubo de quartzo ficasse na região mais quente. Isto faz com que todo o material evaporado tenda a condensar na parte fria, que é exatamente onde está a amostra. A diferença de temperatura entre essas regiões é de 80^{0} C.



Figura 4.7 – Forno de resistência tubular na vertical.

4.4.1 MnAs_{1-x}Sb_x

Como primeiro teste do forno tubular, utilizamos o manganês em pó, o arsênio e o antimônio em pequenos pedaços, o grau de pureza é informado na Tabela 4.1. Nessa etapa do trabalho, colocou-se um excesso de 1% para o elemento arsênio. As amostras foram submetidas a um tratamento de 910°C, e o forno foi programado para atingir essa temperatura em duas horas. As amostras foram deixadas em tratamento térmico por três dias, mas infelizmente não se obteve nenhum resultado satisfatório (4 tentativas por esse método). As amostras não apresentaram as fases desejadas e, por isso, foi necessário fazer outro tratamento. Estas foram encapsuladas novamente e colocadas para tratamento a uma temperatura de 800°C por sete dias, pois segundo a literatura [10,11], estes compostos são obtidos com tratamentos térmicos a essa temperatura por uma semana. Mesmo reproduzindo a metodologia da literatura, não foi possível a obtenção destes compostos.

Na tentativa de se obter materiais na estequiometria real, modificando o processo de fusão, preparamos amostras (4 estequiometrias diferentes) com os elementos em pedaços.

Sabendo que as amostras da família $MnAs_{1-x}Sb_x$ fundem a uma temperatura de $935^{0}C$, submetemos essas a uma temperatura de $970^{0}C$ por 20 horas para que os elementos se misturem na fase líquida, e um tratamento de $870^{0}C$ (fase sólida) por 4 dias. Não obtivemos as amostras nas fases desejadas.

A partir das amostras AC055 (MnAs) e AC040 (MnSb) fizemos outros testes que são apresentados na Tabela 4. 3. O símbolo \uparrow deve ser interpretado como o tempo que o forno levou para atingir a temperatura informada. Todas as amostras são do composto MnAs_{0,9}Sb_{0,1}.

Amostra	Massa (g)	Perda Massa	Processo	Material Utilizado
AC069	4,999	1,15%	7 dias a 870 ⁰ C	AC_055 e AC_040
AC074	4,885	1,73%	2h ↑ 800 ⁰ C	AC_055 e AC_040
AC075	4,923	2,23%	10 dias a 800 ⁰ C	AC_055, Mn e Sb
AC078	1,793	3,9%	$2h \uparrow 800^{\circ}C$	AC 055 e AC 040
			7 dias a 800 ⁰ C	

Tabela 4.3 – Amostras fundidas em tubo de quartzo em diferentes processos.

Após o tempo de tratamento, as amostras AC074 e AC075 foram moídas em moinho de bolas (planetária) por 4 horas a uma velocidade intermediária (velocidade 7), já a amostra AC078 ficou 17 horas e 25 minutos no processo de moagem a alta velocidade (velocidade 9, máxima). Foram realizadas análises de metalografía, termomagnética e em AC074 e AC075 ainda análise de microscopia eletrônica de varredura.

Segundo a literatura [10,11], as amostras da série $MnAs_{1-x}Sb_x$ são obtidas a tratamentos de 800^{0} C por 7 dias, mas não conseguimos reproduzi-las, então resolvemos definir algum tipo de processo diferente do reportado por Wada et al [10,11]. Na tentativa de algum sucesso, preparamos uma amostra com estequiometria $MnAs_{0,7}Sb_{0,3}$ (AC080) utilizando como matéria prima todos os elementos em pedaços. Esta foi submetida ao processo de fusão a 950°C por 2 horas e um tratamento de 850°C por 20 dias, resfriamos rapidamente mergulhando o tubo de quartzo em água.

Como poderá ser observado, em todos os resultados das amostras descritas até agora, nota-se que o elemento Sb se encontra distribuído em toda a microestrutura. Moemos e tratamos novamente as amostras AC074 e AC075. Assim, as duas amostras passaram por um processo de moagem de 2 horas e meia (velocidade 8), e foram

pastilhadas e tratadas em tubo de quartzo por 6 dias a 850^oC. Os tubos foram retirados do forno a essa temperatura e resfriados rapidamente.

A partir da idéia do resfriamento, que sempre estava sendo realizado na fase sólida do composto (850° C), resolvemos realizar o mesmo processo na fase líquida, acima de 935°C, onde todo o líquido deveria estar homogêneo. Preparamos 5 gramas de uma amostra com *x*=0,05 (AC082) partindo dos elementos, o forno foi programado para atingir 970°C e a amostra foi colocada no forno a essa temperatura, deixamos a amostra fundindo por 2 horas e a resfriamos, primeiro a ponta do tubo de quartzo para evitar a evaporação do As no tubo. Foram realizadas análises de metalografia, termomagnética (M x T) e de Raios-X (refinamento de Rietveld).

Com o intuito de tentar obter melhores resultados, preparamos mais uma amostra com x=0.05 (AC083) modificando um pouco o processo de resfriamento, com a mesma estequiometria da anterior para obtermos parâmetros de comparação dos resultados nos dois processos. A amostra é fundida da mesma forma que em AC082, o que difere é que ao resfriar a amostra quebramos rapidamente o tubo de quartzo submerso na água. Como AC083 estava na fase líquida, ao ocorrer o resfriamento obteve-se vários pedaços da amostra. Para verificarmos a homogeneidade desses pedaços fízemos análises em diferentes pedaços. Gostaria de adiantar que os resultados de AC082 são melhores que os de AC083, além do processo ser menos perigoso. Assim, definimos como processo padrão o preparo de AC082. Para confirmar se há reprodução das amostras, preparamos uma outra amostra de 3 gramas com x=0.05 (AC084), cujos resultados serão apresentados à frente e são muito satisfatórios. Com o processo definido pudemos rapidamente obter toda a série da família MnAs_{1-x}Sb_x, que são listadas na tabela abaixo.

Composto	Amostra	Massa (g)	Perda Massa
MnAs _{0,9} Sb _{0,1}	AC086	5,003	0,26%
MnAs _{0,875} Sb _{0,125}	AC087	5,001	0,26%
MnAs _{0,85} Sb _{0,15}	AC088	5,001	0,50%
MnAs _{0,75} Sb _{0,25}	AC090	5,000	***
$MnAs_{0,7}Sb_{0,3}$	AC091	5,000	0,48%

Tabela 4.4 – Amostras fundidas em tubo de quartzo com resfriamento rápido. ***- valor desprezível Segundo as análises realizadas, verificou-se a importância dos compostos da série MnAs_{1-x}Sb_x serem submetidos a tratamentos térmicos. Das amostras citadas anteriormente,

escolheu-se AC082 (MnAs_{0,95}Sb_{0,05}), AC086 (MnAs_{0,9}Sb_{0,1}), AC088 (MnAs_{0,85}Sb_{0,15}) e AC091 (MnAs_{0,7}Sb_{0,3}). Essas amostras foram seladas sob atmosfera de argônio em tubos de quartzo, e submetidas a tratamentos térmicos de 800°C por 30 minutos, 2 horas, 1 dia e 5 dias, após o tratamento, todas as amostras foram resfriadas rapidamente. Para cada tratamento, as amostras selecionadas foram classificadas recebendo o nome e o tempo de tratamento, como pode ser verificado nas Tabela 4.5, Tabela 4.6 e Tabela 4.7.

Amostra	Massa (g)	Perda Massa
AC082_t30m	0,808	0,46%
AC086_t30m	0,856	0,35%
AC088_t30m	0,665	0,31%
AC091_t30m	0,976	***

Tabela 4.5 – Amostras tratadas em tubo de quartzo por 30 minutos. ***- valor desprezível

Amostra	Massa (g)	Perda Massa
AC082_t2h	0,816	1,51%
AC086_t2h	0,739	1,09%
AC088_t2h	0,689	0,56%
AC091_t2h	0,986	0,16%

Tabela 4.6 – Amostras tratadas em tubo de quartzo por 2 hora

Amostra	Massa (g)	Perda Massa
AC082_t1d	0,788	9 % (*)
AC086_t1d	0,775	2,18%
AC088_t1d	0,6f77	0,41%
AC091_t1d	0,931	0,05%

Tabela 4.7 – Amostras tratadas em tubo de quartzo por 1 dia.

(*) O alto valor da perda de massa de AC082_t1d, foi ocasionado pela perda de um pedaço do

Amostra	Massa (g)	Perda Massa
AC082_t5d	0,933	0,75%
AC086_t5d	0,830	0,36%
AC088_t5d	0,724	***
AC091_t5d	0,910	0,66%

material ao abrir o tubo após o tratamento.

Tabela 4.8 – Amostras tratadas em tubo de quartzo por 5 dias. ***- valor desprezível

Para todas as amostras realizou-se análise da microestrutura, magnética e de Raios-X. Com o intuito de comparar a microestrutura, as análises magnéticas e para obtenção dos compósitos propostos, foram produzidas as amostras de toda a série MnAs_{1-x}Sb_x segundo o método de fusão descrito anteriormente. Após a fusão, os compostos foram submetidos a

Composto	Amostra	Massa (g)	Perda Massa
MnAs0,95Sb0,05	AC109	8,0	1,23 %
MnAs _{0,9} Sb _{0,1}	AC104	20,0	***
MnAs _{0,875} Sb _{0,125}	AC110	7,998	0,6 %
MnAs _{0,85} Sb _{0,15}	AC105	8,0	***
$MnAs_{0,8}Sb_{0,2}$	AC111	7,998	0,65 %
MnAs _{0,75} Sb _{0,25}	AC106	8,0	***
$MnAs_{0,7}Sb_{0,3}$	AC107	8,001	***
$MnAs_{0,6}Sb_{0,4}$	AC112	8,0	0,66 %

um tratamento de 10 dias por 800°C, cada tubo passando pelo processo de resfriamento rápido. A descrição dos compostos é mostrada na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Amostras de MnAs_{1-x}Sb_x tratadas em tubo de quartzo por 10 dias. *** valor desprezível.

4.4.2. $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$

Preparamos pelo mesmo método amostras de $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ que são descritas na Tabela 4.10. Estas amostras foram caracterizadas por análises metalográficas, difração de Raios-X e análises magnéticas.

Composto	Amostra	Massa (g)	Perda Massa
Mn _{1,01} As _{0,9} Sb _{0,1}	AC145	4,0003	0,25 %
Mn _{1,02} As _{0,8} Sb _{0,2}	AC146	3,9997	0,40 %

Tabela 4.10 – Amostras de $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ fundidas em tubo de quartzo.

4.4.3. MnTe

Como estamos à procura de bons materiais refrigerantes, realizamos um ensaio para a fusão do MnTe (AC101) utilizando nessa etapa do trabalho o mesmo processo desenvolvido para a série $MnAs_{1-x}Sb_x$. Para a fusão deste composto, MnTe, é imprescindível utilizar como base os dados fornecidos pelo diagrama de fases para obtenção da fase 1:1.

Foi preparada uma amostra de aproximadamente 5 gramas, utilizando o Mn e o Te em pedaços, selados em tubo de quartzo em atmosfera de argônio e submetidos a uma temperatura de 1000°C por 2 horas e meia seguido de um resfriamento rápido. É interessante comentar que, como o telúrio possui uma alta pressão de vapor, houve uma explosão do tubo de quartzo no momento em que o tubo entrou em contato com a água,

mas mesmo com a explosão a perda de massa ainda é mínima (0,86%). Esse material foi caracterizado por análise metalográfica, medida magnética e difração de raios-X.

4.4.4. MnAs_{1-x}Te_x

Como havia sido comentado anteriormente, como o método desenvolvido para a obtenção de compostos da série $MnAs_{1-x}Sb_x$ é rápido, este se torna interessante para a obtenção de novos materiais que possuam altas pressões de vapor e nos quais a fusão ocorra a temperaturas abaixo a temperatura de amolecimento do quartzo.

Através das análises realizadas para a amostra AC101 (MnTe) observou-se que este material é antiferromagnético. Segundo a IUPAC, as características do telúrio assim como o As e Sb possui evidências de ser um semi-metal. O telúrio possui um raio atômico (r = 1,37 Å) muito próximo ao do antimônio (r = 1,41 Å). A partir de tais afirmações, criou-se a expectativa na utilização do Te como um substituinte na rede do MnAs. Esses materiais foram caracterizados por análises metalográficas, medidas magnéticas e difração de raios-X.

Composto	Amostra	Massa (g)	Perda Massa
MnAs _{0,95} Te _{0,05}	AC113	4,999	5%
$MnAs_{0,8}Te_{0,2}$	AC114	4,999	***

Tabela 4. 11 – Amostras de $MnAs_{1-x}Te_x$ fundidas em tubo de quartzo. ***- valor desprezível

4.4.6. MnAs_{1-x}P_x

Preparamos pelo mesmo método amostras de $MnAs_{1-x}P_x$ que são descritas na Tabela 4.12. Estas amostras foram caracterizadas por análises metalográficas, difração de Raios-X e análises magnéticas.

Composto	Amostra	Massa (g)	Perda Massa
MnAs _{0,95} P _{0,05}	AC096	5,0	0,24 %
$MnAs_{0,9}P_{0,1}$	AC097	4,999	0,3 %
MnAs _{0,997} P _{0,003}	AC147	2,999	0,5 %

Tabela 4.12 – Amostras de $MnAs_{1-x}P_x$ fundidas em tubo de quartzo.

$4.4.7. Mn_{1-x}Fe_xAs$

Recentemente foi reportado por Provenzano et al. [80] as mudanças ocorridas em Gd₅Ge₂Si₂ quando substitui átomos de Fe no Ge. Como o intuito deste trabalho é o estudo de diferentes substituições químicas na rede do MnAs, tornou-se de grande importância realizar um estudo para descobrir as modificações causadas na estrutura do MnAs quando átomos de Mn são substituídos por Fe. Ainda, o composto FeAs é estável no diagrama de fases As-Fe e o ponto de fusão pode formar uma seção quase binário com o MnAs no sistema ternário Fe-Mn-As.



Figura 4.8 - Diagrama de Fases do As-Fe [77].

Inicialmente tentou-se fundir o composto diretamente em tubo de quartzo, mas não foi possível a obtenção deste material partindo de todos os elementos. Na segunda tentativa, foi fundido em forno a arco 5 gramas de MnFe, separamos a quantidade necessária deste para a fusão em tubo de quartzo.

Observamos que já com a substituição de 1% de Fe a temperatura de fusão para o composto não é a mesma para MnAs (935°C), então fundimos inicialmente as amostras dopadas com ferro por 1 hora e meia a 1000°C. É observado também que quanto maior a dopagem de ferro, maior é a temperatura de fusão desses materiais, no qual se fez necessário estabelecer como padrão uma temperatura de fusão de 1070°C para todas as

amostras. Para as amostras de MnAs dopadas com ferro a fusão também foi seguida de "quenched", todas as amostras passaram por tratamento térmico de 48 horas a 800°C resfriadas por "quenched". Essas amostras foram analisadas por difração de Raios-X, medidas magnéticas e microscopia eletrônica de varredura. A descrição da produção destes compostos é apresentada na Tabela 4.13.

Composto	Massa (g)	Perda Massa
Mn _{0,997} Fe _{0,003} As	6,6040	0,9 %
Mn _{0,994} Fe _{0,006} As	5,7435	4,5 %
Mn _{0,992} Fe _{0,008} As	3,8856	3,7 %
Mn _{0,99} Fe _{0,01} As	3,5063	1,4 %
Mn _{0,9875} Fe _{0,0125} As	5,0914	1,7 %
Mn _{0,985} Fe _{0,015} As	6,1584	2,4 %
Mn _{0,9825} Fe _{0,0175} As	3,9640	2,6 %

Tabela 4.13 – Amostras de $Mn_{1-x}Fe_xAs$ fundidas e tratadas em tubo de quartzo.

4.4.8. MnAs

Produzimos uma amostra de MnAs (AC144) utilizando o método de fusão (1050°C por 2 horas) em tubos de quartzo seguidos de "quenched" e com tratamento térmico por 1 hora a 800°C resfriados também em água.

4.5 Processo de Moagem de Alta Energia

Nessa parte do trabalho submetemos as amostras a um processo de moagem de alta energia. As amostras foram preparadas em uma câmara de luvas, como mostra a Figura 4.9.



Figura 4.9 – Câmara de Preparação de Amostras.

O vial, a amostra e as esferas foram colocados dentro da câmara de preparação de amostras, foi feito vácuo e injetado argônio. Utilizamos a razão de 1:1 para massa amostra/bola. O vial era fechado ainda dentro da câmara e levado para o moinho de alta energia.



Figura 4. 10 – Moinho de Alta Energia.

Inicialmente o estudo foi realizado para três amostras de $MnAs_{0,7}Sb_{0,3}$, utilizamos como teste a amostra a partir dos elementos Mn, As e Sb e a denominamos de AC134, uma amostra como fundida AC127 e outra como fundida e tratada por 9 dias AC107. O processo de moagem foi acompanhado por medidas de raios-X para garantir que o elemento Sb não estava mais segregado na amostra. Na Tabela 4.14 é apresentado o tempo de moagem utilizada para cada amostra.

Amostra	Tempo de Moagem	Tempo de Tratamento a 800°C		
AC134 2 horas		24 horas		
		2 horas		
AC127	30 horas	24 horas		
		48 horas		
		2 horas		
AC107	5 horas	24 horas		
		48 horas		

Tabela 4.14 – Amostras de MnAs_{0,7}Sb_{0,3} e tempos utilizados no processo de moagem.

Todas as amostras foram resfriadas após o processo de tratamento em forno tubular. Definido o tempo de moagem, preparamos toda a série de $MnAs_{1-x}Sb_x$ utilizando as amostras que foram fundidas e tratadas por 10 dias apresentadas na Tabela 4.9. Essas amostras foram tratadas por 48h e por 7 dias. Após os tratamentos, foram realizadas análises de difração por raios-X, análises da microestrutura, microscopia eletrônica de varredura e análises magnéticas.

4.6 Obtenção de Filmes Finos de MnAs e MnAs_{1-x}Sb_x

Esta parte do trabalho foi desenvolvida em colaboração com o professor Dr. José Humberto Dias da Silva do Departamento de Física da Universidade Estadual de São Paulo de Bauru (UNESP), no qual nos cedeu seu laboratório para a preparação do filmes finos de MnAs, MnAs_{0,95}Sb_{0,05} e MnAs_{0,9}Sb_{0,1}. Os filmes finos foram crescidos sobre os substratos de Silux 5, GaAs, SQ1 e Silício utilizando a técnica de Flash. Deve-se ressaltar que essa parte da pesquisa é apenas um teste preliminar, o intuito da obtenção desses filmes é comparar os resultados magnéticos, efeito magnetocalórico (EMC) e estruturais com as amostras preparadas em bulk.

Na técnica de evaporação flash, os substratos ficam alocados num porta-substrato aquecido que estão no interior (parte superior) de um câmara de alto vácuo. O pó é colocado em um alimentador, e assim o fluxo contínuo de partículas do composto é despejado em um cadinho aquecido, o qual se encontra a temperatura mais alta que a necessária para evaporar completamente os elementos constituintes do composto [78] nos substratos. Em contato com os substratos aquecidos, este vapor se condensa formando um filme. O início ou a interrupção da deposição se faz através do obturador situado abaixo do porta-substratos. A composição dos filmes é determinada pela temperatura do cadinho, o tamanho das partículas evaporadas, a temperatura do substrato e a taxa de evaporação utilizada.

As amostras em bulk foram moídas em um almofariz de ágata e passadas em uma peneira, de forma a manterem partículas de pó com 40 μ m. O porta -substratos foi aquecido e mantido a temperatura definida para a deposição por pelo menos 1 hora do início da mesma. Na Tabela 4.15 é apresentada a condição submetida cada amostra nas deposições.

Amostra	Composto	Taxa de dep. 10 ⁻³ g/s	Massa (g)	Pressão câmara antes da deposição	Temp. subst. (°C)	Temp. cadinho (°C)	Tempo dep. (s)
D01	MnAs	12,13	3,641	6,05 10 ⁻⁵ mbar	400	1250	300
D02	MnAs	9,36	3,934	5,92 10 ⁻⁵ mbar	300	1500	420
D03	MnAs _{0,95} Sb _{0,05}	9,48	3,226	5,79 10 ⁻⁵ mbar	300	1500	340
D04	$MnAs_{0,9}Sb_{0,1}$	5,66*	3,620	5,26 10 ⁻⁵ mbar	176	1500	640

Tabela 4.15 – Condições utilizadas nas deposições dos filmes finos.

A ordem de deposição seguiu como indicado na Tabela 4.15. Na primeira deposição, constatamos que não sobrou nenhum pó no alimentador. Observamos que o filme obtido estava bem fino, provavelmente a temperatura do cadinho estava abaixo do necessário para evaporação do MnAs. Tal afirmação é confirmada pela formação de uma fase líquida no cadinho durante a deposição.

A Figura 4. 1 mostra o cadinho após a deposição (câmara aberta), a flecha vermelha abaixo do alimentador indica o material da fase líquida observado durante a deposição.



Figura 4. 11 – Cadinho após a deposição de AC124_MnAs (D01).

Na segunda deposição (D02), aumentamos a temperatura do cadinho para certificarmo-nos que todo material evaporasse, e assim pudesse atingir o porta-susbstratos. Não sobrou pó no alimentador. Estabelecemos que a temperatura do cadinho seria de aproximadamente 1500°C (I_p ~ 11,5 A) para todas as deposições, pois nessas condições

conseguimos obter um filme mais espesso que a primeira tentativa. Os filmes obtidos das deposições D02, D03 e são apresentados nas Figura 4.12 e Figura 4.13.



Figura 4.12 – Substratos do MnAs (D02) obtidos na deposição.

Retiramos a janela da câmara de vácuo em todos os casos. Na hora de registrar as imagens, foi um pouco complicado conseguir uma foto que representasse perfeitamente como os filmes ficaram "espelhados". Na Figura 4.13 é possível ser ter essa noção através da janela da câmara de deposição.



Figura 4.13 – Substratos do MnAs_{0.95}Sb_{0.05} (D03) obtidos na deposição.

Na quarta deposição, para o $MnAs_{0,9}Sb_{0,1}$, tivemos problema com as resistências que aqueciam o porta-substratos. A temperatura já estava em 300°C a pelo menos uma hora, percebemos que de repente começou a abaixar. Ao ser observado a queda de temperatura tiramos as resistências para verificar se estavam queimadas, talvez isso

colaborou para a queda de temperatura do porta-substratos. A deposição começou somente em 176°C. Para evitar a diminuição da temperatura desligamos a refrigeração.

Ao abrir o "shutter", observamos que o pó estava caindo mais devagar do que nas outras deposições. Somente a partir de 5 minutos do início da deposição, é que aumentou a taxa de queda do pó. Sobrou m = 0,029 g de pó no alimentador após a deposição. A quantidade de material evaporado na câmara depois da deposição foi de aproximadamente 2,548 g.

Observamos que o filme obtido apresentou uma boa camada de material depositado, confirmado pelo aspecto de espelho em todos os substratos.



Figura 4.14 – Substratos do MnAs_{0,9}Sb_{0,1} (D04) obtidos na deposição.

4.7 Obtenção de Monocristais de MnAs

Para o crescimento do monocristal de MnAs usamos o processo de solidificação direcional, que é similar ao procedimento para o crescimento de monocristais (método Brigdman vertical); inicialmente partiu-se da fase 1:1 (MnAs) já obtida pelo forno de alta pressão. Utilizamos o forno de Rádio Freqüência (R.F.), que possui um mecanismo de rotação e translação da amostra, o qual permite o movimento do cadinho contendo o material de carga (amostra). A bobina indutora, assim como o cadinho contendo a amostra, encontra-se em câmara selada a vácuo. A potência de rádio freqüência é acoplada a um susceptor de nióbio que circunda o tubo de quartzo, e o controle da temperatura é feito através da leitura de um pirômetro focalizado no susceptor. Assim, translada-se a amostra lentamente provocando sua solidificação direcional.



Figura 4.15 - Câmara do forno de rádio freqüência.

A amostra foi colocada na câmara do forno de rádio freqüência e evacuada, o procedimento de lavagens de argônio é então efetuado. Em seguida, a câmara foi preenchida com argônio até a pressão de 1,5 atm, o material foi aquecido elevando-se a potência R.F. do forno manual e lentamente, até que a fusão ocorresse. Neste estágio, a temperatura da região mais quente do susceptor era superior à de fusão da amostra. Uma vez que o material encontrava-se liquefeito, o movimento de descida era iniciado, por meio do mecanismo de translação do eixo inferior do forno, que consiste de um motor com ajuste de velocidade, e um sistema de engrenagens que possui várias reduções, sendo a máxima de 1/1000. Este sistema permite ajuste de velocidade de 0,05 mm/h até 1200 mm/h.

Podemos separar em dois processos essa parte do trabalho. O primeiro consistiu nas tentativas de obtenção de monocristais colocando a amostra diretamente no tubo de quartzo seladas em atmosfera de argônio, Figura 4.6. Antes das amostras ser submetidas ao processo de solidificação, estas eram (re) fundidas em forno tubular vertical. Foram realizados três testes sem algum sucesso, pois em todos os testes o tubo de quartzo trincava justamente na fase da fusão, como pode ser observado na Figura 4.16, o vazamento aparecendo perto de 4,5 cm. Assim, não conseguimos nem realizar o processo de solidificação.



Figura 4.16 - MnAs selada diretamente no tubo de quartzo.

No segundo processo desenvolvido, Figura 4.17, a amostra foi colocada em tubo de alumina e este foi selado dentro de um tubo de quartzo em atmosfera de argônio. Inicialmente (re) fundimos o MnAs, pois para introduzir a amostra no cadinho de alumina precisamos quebrar em vários pedaços pequenos, e como pretendíamos utilizar o óxido de boro (B_2O_3) como encapsulante para evitar evaporação no processo de solidificação, poderíamos ter a penetração do óxido de boro na amostra, atrapalhando todo o processo de solidificação.



Figura 4.17 - MnAs dentro do tubo de alumina selados em tubo de quartzo.

Após a (re) fusão do MnAs abrimos o tubo de quartzo e completamos o tubo de alumina com óxido de boro, sobre a amostra; novamente este é selado a vácuo para o processo de solidificação descrito acima. Realizamos três tentativas utilizando esse novo sistema. Na primeira, AC077sd1, não conseguimos atingir a temperatura de fusão do MnAs para nenhuma das etapas (sem e com B_2O_3), como pode ser visto na Figura 4.18.



Figura 4.18 - AC077sd1 após processo de solidificação, leitura do pirômetro 965ºC.

Na preparação de AC077sd2, utilizamos no processo de solidificação uma temperatura de aproximadamente 1050^oC e a taxa de crescimento de 8,5 mm/h. Realizamos medidas de VSM, Laue e microscopia eletrônica de varredura nessa amostra.

4.8 Análise Microestrutural

A análise microestrutural teve como objetivo avaliar a microestrutura dos compostos obtidos que foram descritos anteriormente. As amostras foram submetidas à análise por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram cortadas com auxílio de disco diamantado em cortadeira Isomet de baixa velocidade, tendo água como refrigerante e embutidas em resina acrílica.

O procedimento metalográfico consistiu no lixamento com abrasivos à base SiC em granulometria de 220, 320, 400, 800, 1200 e 2400, tendo como lubrificante a água. A seguir, as amostras embutidas foram polidas em panos de nylon com pasta de diamante de 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m utilizando as politrizes modelo DP-9V2, fabricada pela Panambra Ind. e Técnica SA, e modelo ECOMET 3, fabricante Buehler.

Na sequência do processo de polimento com panos de nylon, as amostras foram submetidas a um polimento final à base de sílica coloidal, com granulometria inferior a 1 µm, utilizando a politriz modelo Minimet 1000 do fabricante Buehler.

4.9 Microscopia Óptica

A microscopia óptica permite a observação microestrutural de uma superfície plana, para a qual utiliza-se um microscópio óptico de luz refletida. Esse microscópio não possue boa profundidade de foco, daí a necessidade da superfície da amostra estar bem plana.

Utilizou-se um microscópio óptico NEOPHOT 32, fabricante Carl Zeiss Jena, que permite aumento de até 2.000 vezes. Acoplada a este microscópio, existe uma câmara digital colorida, modelo CC-8703, fabricante GKB e um sistema de aquisição de imagens, no qual foi possível medir os parâmetros relacionados à microestrutura dos compostos.

4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura permite aumentos de até 300.000 vezes, além do acréscimo na resolução e na profundidade de foco. A utilização desta técnica traz ainda algumas outras vantagens como imagens topográficas com profundidade de foco até 300 vezes superior ao da microscopia óptica, imagens por contraste de peso atômico e de raios-X, indicando a concentração de cada elemento na superfície da amostra.

A microanálise eletrônica foi aplicada em algumas das amostras com o objetivo de estudar a microestrutura do material em relação às propriedades da mesma. As microanálises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo JXA-8900RL WD/ED Combined Microanalyzer, do fabricante JEOL o qual permitem a realização de microanálises semiquantitativa e quantitativa, utilizando-se as mesmas amostras preparadas para a análise metalográfica.

Esta análise possibilitou identificar a composição das fases presentes nos compostos e a distribuição dos elementos da liga nas micro-regiões de interesse na amostra.

4.11 Difração de Raios-X

Os raios-X quando encontram um material cristalino são difratados pelos planos atômicos dentro do cristal, produzindo um feixe de difração em uma direção θ , o qual dependerá do ângulo de incidência, do comprimento de onda (λ) e da distância interplanar

 (d_{hkl}) . De acordo com a lei de Bragg para a condição de interferência construtiva, a produção de picos de difração está associada à equação:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

onde n é a ordem de difração. Na maioria dos casos n = 1 (difração de primeira ordem).

As amostras foram pulverizadas em almofariz e fixadas em lâminas de vidro com graxa de silicone para a análise de raios-X utilizando-se um difratômetro Philips X'Pert MRD com radiação de Cu K_{α} ($\lambda = 1,5418 \stackrel{0}{A}$) e varredura de 0,02⁰/min, com ângulo inicial de 20⁰ e final de 130⁰, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. O banco de dados JCPDS (Joint Committee for Powder Difraction Standards) foi consultado para a devida identificação dos planos difratados dos constituintes microestruturais.

4.12 Análise Termomagnética

As medidas magnéticas foram realizadas com um magnetômetro SQUID (Quantum Design MPMS XL) e no equipamento PPMS (Physical Properties Measurement System) modelo 6000 fabricante Quantum Design, mostrado instalado em nosso laboratório. Foram obtidas curvas M vs. T (magnetização – temperatura) para temperaturas entre 4 K e 350 K e as curvas M vs. H (magnetização – campo magnetizante) para campos entre 0 T e 5 T. As amostras são muito frágeis e quebradiças, e por isso foram retirados pedaços irregulares para serem medidos, com massas que variaram entre 10 mg e 20 mg. Os resultados fornecem a magnetização em emu, o campo em Oe e a temperatura em K.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Composto MnAs

As amostras foram caracterizadas inicialmente por análises microestruturais utilizando microscópio óptico, como é mostrado na Figura 5.1.



Figura 5.1- Micrografia obtida em microscópio óptico do MnAs (AC002).

Na micrografia apresentada é possível notar que o composto MnAs possui muitas trincas e rachaduras, o que torna o material muito frágil, está é uma característica observada para todos os compostos a base de MnAs. Ainda é observado para essas amostras quando fundidas a presença de uma pequena porção da segunda fase em torno dos contornos de grãos. Para uma análise mais detalhada e para a determinação da fase dessa pequena porção e da microestrutura, utilizamos análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As figuras abaixo apresentam as micrografias de MEV em sinal de elétrons retroespalhados para diferentes regiões e diferentes aumentos.



Figura 5.2- Micrografia de MEV de AC002 para diferentes aumentos.

Conforme pode ser observado na Figura 5.2, existem regiões com pequena diferença de tonalidade na matriz. A micrografia de MEV, em elétrons retroespalhados, da Figura 5.2 mostra as regiões no qual tentou-se identificar a composição através da microanálise de raios-X (WDS). Foram realizados dois tipos de medidas na amostra AC002, na primeira escolhemos pontos aleatórios da microestrutura, registrou-se a região majoritária denominada como matriz (região cinza mais claro) e a segunda fase denominada como região escura (cinza mais escuro). Para a segunda medida traçou-se uma linha (199,37 μ m) em uma outra posição da amostra a fim de se obter a composição local da matriz e comparar com a primeira medida. As tabelas abaixo apresentam o resultado em porcentagem atômica para os dois tipos de medidas, as médias entre essas medidas e o desvio padrão da média (δ).

Matriz		Fase Escura		
As	Mn	As	Mn	
49,25	50,75	40,17	59,83	
49,03	50,97	39,64	60,36	
49,26	50,74	39,68	60,32	
48,61	51,39	40,18	59,84	
48,60	51,40	39,50	60,59	

Tabela 5.1 – Porcentagem atômica determinada por WDS de AC002, primeira medida. Pontos aleatórios.

Medidas realizadas dos pontos 49-55		Medidas realizadas dos pontos 56-62		
As	As Mn		Mn	
49,34	50,66	48,35	51,65	
49,00	51,00	49,04	50,96	
49,15	50,85	48,94	51,06	
48,91	51,09	48,58	51,42	
48,77	51,23	48,25	51,75	
48,75	51,25	49,21	50,79	
49,31	50,69	49,06	50,94	

Tabela 5.2 - Porcentagem atômica determinada por WDS de AC002, segunda medida.

Pode-se observar pelo resultado da primeira medida (matriz - %As: 48,9 \pm 0,3; %Mn: 51,0 \pm 0,3 e segunda fase - %As: 39,8 \pm 0,3 e %Mn: 60,2 \pm 0,3) e segunda medida (%As: 48,9 \pm 0,3 e %Mn: 51,0 \pm 0,3) que a estequiometria da matriz é MnAs_{0,96} e da pequena porção da segunda fase a estequiometria determinada é de Mn₃As_{1,98}. Podemos observar que o resultado está de acordo ao diagrama binário Mn-As [77], Figura 5.3, que apresenta na temperatura de 870°C uma transformação eutética e na fase Mn₃As₂ observamos que existe um "range" de solubilidade.



Figura 5.3 - Diagrama de Fases do Mn-As [77].

O sistema desenvolvido para fazer medidas da difração de raios-X com variação de temperatura, utilizando uma célula Peltier e um controlador de temperatura, foi calibrado e testado no laboratório de Difração de Raios-X. As medidas de transição de fase no MnAs foram realizadas variando a temperatura de 24 0 C a 50 0 C. A amostra policristalina MnAs possui uma transição de fase estrutural [51] ao redor de 40 0 C. Abaixo desta temperatura, a amostra tem a estrutura hexagonal P63/mmc com a = b = 3,72 Å, c = 5,70 Å, $\gamma = 120^{0}$ e V = 68,50 Å³. Acima de 40 0 C essa amostra tem estrutura ortorrômbica Pnma com a = 5,722 Å, b = 3,675 Å, c = 6,376 Å, $\gamma = 90^{0}$ e V = 134,16 Å³, podemos notar que o volume praticamente dobra.

Em primeiro lugar, realizou-se uma medida na fase hexagonal para refinar a estrutura usando o método de Rietveld. Após esta medida, escolheu-se a região entre $2\theta = 63^{0}$ a 69^{0} , isto é, onde estão as reflexões (0 0 4) e (0 2 2) para se acompanhar a transição de fase. Depois da transição de fase estrutural, foi realizada outra medida em 50 ^oC (fase ortorrômbica) de forma a poder, com esta medida, refinar a estrutura de alta temperatura.

A Figura 5.4 mostra o refinamento da estrutura na fase hexagonal e da estrutura na fase ortorrômbica, evidenciando a mudança estrutural no MnAs.



Figura 5.4 - Refinamento Rietveld do MnAs (AC002) na fase hexagonal e fase ortorrômbica.

A Figura 5.5 mostra as medidas de difração de raios-X variando a temperatura, e assim foi possível ver a mudança na posição e intensidade dos picos de difração de raios-X característicos de uma transição de fase estrutural.



Figura 5.5 - Acompanhamento da transição de fase estrutural do MnAs.

A amostra foi caracterizada magneticamente, apresentando uma magnetização de saturação a 4 K de $3,2 \mu_B / (atMn)$, a temperatura de transição foi de 318 K aumentando a temperatura e de 311 K diminuindo a temperatura, e um valor máximo – ΔS de 47 J/(kg.K). Estes valores estão em excelente acordo com a literatura [10,11,12]. Esses resultados são apresentados nas Figura 5.6, Figura 5.7 e Figura 5.8.



Figura 5.6 – Curva de histerese térmica para o composto MnAs.



Figura 5.7 - Dependência da temperatura de - ΔS para uma variação de campo magnético de 0T- 2T e 0T-5T.



Figura 5.8 – (a) Curva de Magnetização de saturação e (b) MxH para várias temperaturas do composto MnAs.

A variação da entropia do MnAs é mostrada na Figura 5.7 em função da temperatura. O efeito magnetocalórico (- Δ S) mostra um pico em 317 K. Observamos que a altura do pico para o MnAs não possui uma dependência em Δ H, mas a largura sim, pois aumenta com o aumento de Δ H. Para o cálculo do efeito magnetocalórico do MnAs realizamos dois tipos de medidas, primeiro variando-se a temperatura em uma taxa de 2K entre cada curva de M x H, efeito apresentado em Figura 5.7, e outra medida variando-se a

temperatura em 1K entre as curvas de M x H, Figura 5.8 (b). Na Figura 5.9 pode-se observar que existe uma diferença muito grande no resultado do efeito magnetocalórico quando medidos em intervalos diferentes.



Figura 5.9– Dependência da temperatura de - ΔS para uma variação de campo magnético 0 T a 5T para taxas diferentes na medida de M x H.

Observamos que a maneira de se obter as curvas de magnetização pelo campo, influenciam significativamente nos resultados do efeito magnetocalórico para compostos a base de MnAs que apresentam transições de primeira ordem, essa diferença no efeito pode ser atribuída a coexistência de fases magnética e estrutural do MnAs.

A temperatura de transição para AC002 é a mesma nas diferentes medidas, mas o efeito aumenta em quase 2,5 vezes, de 47 J/kg.K para 114 J/kg.K, isto é, o composto MnAs apresenta um efeito magnetocalórico maior do que o limite superior da entropia dado pela contribuição magnética. A área sob a curva de Δ S x T que indica a capacidade refrigerante do material é praticamente inalterada, de 525 J/kg do menor efeito magnetocalórico para 504 J/kg para o maior efeito magnetocalórico. Assim, estipulamos que todas as amostras que apresentarem as mesmas características que a "mãe" MnAs, serão realizadas medidas variando-se a temperatura na taxa de 1K.

Durante o processo de estudo do MnAs, surgiram algumas questões sobre o efeito magnetocalórico. Algumas como, fazendo o tratamento térmico para tentar eliminar a segunda fase do MnAs, teríamos alguma modificação significativa no efeito magnetocalórico? Se as medidas fossem realizadas ao invés de subindo a temperatura, baixando a temperatura como seria o efeito magnetocalórico do MnAs? Será que é esperado obtermos o EMC para a transição próxima de 311 K? Ou ainda, se subirmos e descermos o campo aplicado, como deve ser o comportamento das isotermas nesse caso e consequentemente o efeito magnetocalórico? Assim, com o intuito de responder a essas perguntas, fizemos o tratamento térmico à 800°C por 48 horas (AC144) e caracterizamos essa amostra. Inicialmente analisamos a amostra por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 5.10 apresenta as micrografias de MEV em sinal de elétrons retroespalhados para diferentes regiões e diferentes aumentos.



Figura 5.10- Micrografia de MEV de AC144 (MnAs) para diferentes aumentos.

A micrografia mostra, assim como para a amostra sem tratamento térmico AC002, a presença de muitas trincas, buracos e rachaduras, o que torna o material também muito frágil. O interessante é que podemos observar, Figura 5.10, que o efeito do tratamento eliminou a presença da segunda fase (Mn₃As₂), utilizamos as regiões registradas para identificar a composição através da microanálise de raios-X (WDS). Os resultados são apresentados na Tabela 5.3, onde δ é desvio padrão da média.

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	51,30	51,75	51,22	51,65	51,72	51,5	±0,2
As	48,70	48,25	48,78	48,35	48,28	48,5	±0,2

Tabela 5.3 - Porcentagem atômica determinada por WDS na matriz de AC144 - MnAs.

A amostra AC144 é monofásica e a fase formada da matriz é MnAs_{0,94}. Podemos observar pelos dados da tabela que a porcentagem atômica de Mn aumentou e a do Arsênio diminuiu, quando comparados com a amostra AC002 (Tabela 5.1 e Tabela 5.2). Isso ocorreu, pois como o arsênio é um elemento mais volátil e o efeito térmico provavelmente ocasiona evaporação deste material, com a eliminação da fase Mn₃As₂ a única fase que deveria formar é a (1:1), diagrama Figura 5.3, a quantidade de Mn presente na amostra deve estabilizar numa porcentagem atômica maior que 50%, já que este material possui uma pressão de vapor maior e não evapora.

A Figura 5.11 mostra a caracterização magnética para AC144, observamos que na curva de M vs. T a histerese térmica é maior, $\Delta T = 10K$, do que para AC002, Figura 5.6. O que chamou a atenção foi a magnetização de saturação a 4 K neste material, que aumentou para $3.5 \mu_B / (atMn)$ como mostra a Figura 5.11 (b), essa medida na magnetização de saturação foi realizada para dois pedaços diferentes, como pode ser verificado.



Figura 5.11 – (a) M x T e (b) Curva de Magnetização de saturação a 4K do composto MnAs.

Calculamos o efeito magnetocalórico nessa amostra (AC144) aumentando a temperatura para compararmos com o resultado obtido em AC002, Figura 5.9, onde a medida é realizada variando-se a temperatura em 1 K entre as curvas de M x H. Aproveitamos para medir em AC144 descendo a temperatura, e assim poder comparar os resultados do efeito magnetocalórico aquecendo e resfriando a amostra. O EMC para AC144 é apresentado na Figura 5.12, a figura inserida são as isotermas obtidas quando a amostra é resfriada.



Figura 5.12– Dependência da temperatura de - ΔS para uma variação de campo magnético 0 T a 5T.

O EMC para nas duas situações são os mesmos, quando resfria-se a amostra temos que o T_C = 316,5 K e o $-\Delta S$ = 157,5 J/kg.K e para quando a amostra é aquecida o T_C = 317,5 K e o $-\Delta S$ = 159,8 J/kg.K. As formas das curvas não modificam, mas é possível notar que a área sob a curva de ΔS x T abaixo do máximo efeito, é maior para o aquecimento, o que reflete em uma capacidade refrigerante de 568 J/kg aquecendo o material e de 494 J/kg resfriando o material. Outra questão importante a responder sobre o MnAs, é qual a resposta do EMC quando este é medido subindo e abaixando o campo aplicado, a Figura 5.13 apresenta o efeito calculado. Observamos que não há nenhuma modificação no formato da curva quando é aplicado o campo, somente para a curva do efeito magnetocalórico quando este é retirado. O efeito magnetocalórico máximo para a subida do campo ocorre em 318 K com $-\Delta S$ = 179 J/kg.K, observamos um aumento de 12% no efeito quando comparado aos resultados apresentados na Figura 5.12, atribuímos esse aumento a erros experimentais.

Calculamos as áreas abaixo das duas curvas, que são praticamente mantidas constantes no processo de subida (A=497 J/kg) e descida (A=507 J/kg) do campo aplicado. É observada uma anomalia para a descida do campo em 327,5K que necessita de mais estudos, pois essa medida foi repetida duas vezes e nos dois os casos é observado um aumento no efeito magnetocalórico próximo a essa temperatura.



Figura 5.13– Dependência da temperatura de - ΔS para uma variação de campo magnético 0 T a 5T.

O MnAs foi o primeiro composto a ser medido na célula de pressão construída em nosso laboratório. Apresentamos a seguir os dados obtidos para a amostra AC002, que são muito surpreendentes, pois demonstraram, pela primeira vez, a existência do efeito magnetocalórico colossal. A Figura 5.14 mostra as curvas de magnetização isotérmica usadas para o cálculo do efeito magnetocalórico para a pressão de 1,80 kbar, que é similar ao de todas as pressões medidas. É importante salientar que esse resultado apresenta um comportamento similar ao gráfico obtido para pressão ambiente (0 kbar), Figura 5.8 (b).

Abaixo da temperatura de transição, o comportamento é ferromagnético, e acima, têm-se inicialmente uma forte variação da magnetização, seguida de um platô, e subseqüentemente pela transição metamagnética para o estado ferromagnético com um certo campo crítico. Com o aumento da temperatura, esses campos críticos deslocam-se para valores mais altos, enquanto a resposta inicial para o campo magnético decresce acentuadamente. Nota-se que, diferentemente dos dados da magnetização a pressão ambiente (0 kbar), assim que a pressão é aplicada, a resposta inicial e o campo crítico variam rapidamente com a temperatura, indicando antes uma grande dependência da magnetização na temperatura, e portanto um enorme efeito magnetocalórico.



Figura 5.14 – Curvas de magnetização isotérmicas para MnAs sob pressão de 1.80 kbar com aumento do campo e da temperatura.

A Figura 5.15 confirma essa observação. Nesta figura é apresentado o efeito magnetocalórico obtido para pressões abaixo de 2,64 kbar.



Figura 5.15 - EMC Colossal em função da temperatura e pressão para MnAs.

Pode-se observar que, com o aumento da pressão, a temperatura de transição decresce, seguindo o comportamento descrito na literatura [30]. Entretanto, o EMC aumenta rapidamente com a pressão, chegando a um máximo valor de 267 J/(kg.K) para um valor da pressão de 2,23 kbar. Aumentando a pressão acima desse valor, o efeito começa a diminuir, e para pressões acima de 2,64 kbar diminui rapidamente. Estes valores máximos do EMC são muito acima dos valores preditos pela equação ΔS_M^{max} baseados na

hipótese da independência do campo magnético das contribuições da rede e eletrônica para a entropia, como mostra a Figura 5.16. Desta figura obtemos que o valor máximo do EMC entrópico varia com uma razão de 92,4 J/(kg.K.kbar) com a pressão. Notamos que já para a pressão de 0,38 kbar o EMC medido supera o limite estabelecido pela equação de ΔS_M^{max} . Os valores experimentais mostrados na Figura 5.16 são muito maiores do que os apresentados para o MnAs a pressão ambiente e por outros materiais que foram apresentados na literatura [9-12,14,26], conhecidos por seus efeitos magnetocalóricos gigantes. A Figura 5.17 compara alguns dos valores do EMC obtidos por nós com os mais representativos materiais apresentados na literatura [9-12,14,26].



Figura 5.16 – Valores máximos experimentais de $-\Delta S$ (círculos) para o MnAs como fundido em função da pressão, e a comparação com o valor teórico do limite magnético esperado para $J_{ef} = 2$ para os átomos de Mn. Um ajuste linear para os valores experimentais, dá uma razão da variação dos valores máximos de $-\Delta S$ de 92,4 J/(kg.K.kbar).



Figura 5.17 - Comparação do EMCC para o MnAs sob pressão com MnAs [9], MnAs_{0.9}Sb_{0.1} [9], FeMnAs_{0.55}P_{0.45} [12] e Gd₅Ge₂Si₂ [19]. O gráfico inserido na figura mostra as áreas das curvas – Δ S vs T obtidas experimentalmente (círculos) e calculadas usando a magnetização de saturação a 4 K e pressão zero na eq. $\int_{0}^{\infty} \Delta$ SdT = –M_S Δ H (linha pontilhada) para MnAs. Um ajuste linear para os dados (linhas contínuas

representam os pontos experimentais) apresentam uma inclinação de 32 J/(kg.kbar) para a variação da área experimental em função da pressão. Nota-se que as áreas experimentais são sempre menores que as

calculadas para a magnetização de saturação usando a equação $\int_{0}^{\infty} \Delta S dT = -M_{S} \Delta H$

Examinando bem a Figura 5.15, observamos que, com o aumento da pressão, a forma da curva para o EMC se modifica. Para pressões próximas à ambiente, ele apresenta um pico seguido por um platô. Com o aumento da pressão, o intervalo da temperatura do platô decresce e o pico aumenta rapidamente. Isto sugere alguma espécie de conservação de área. De fato, a área sob a curva da variação da entropia do EMC define a potência refrigerante dos materiais, e é definida, mesmo para materiais que apresentam transição magnética de primeira ordem, por

$$\int_{0}^{\infty} \Delta S dT = -M_{S} \Delta H.$$
(5.1)

Nesta equação, S é a entropia total, M_S é a magnetização de saturação do material e Δ H é a variação do campo. Notamos que a magnetização de saturação não se modifica, o que indica que a área sob a curva deve ser constante para todas as pressões para o mesmo Δ H. O gráfico inserido na Figura 5.17 mostra o valor calculado a partir da equação (5.1) como uma linha pontilhada, e os valores experimentais das áreas obtidas por integração numérica das curvas experimentais. Pode-se notar que ocorre uma pequena variação da área com o aumento da pressão, 32 J/(kg.kbar), mas todos os valores estão abaixo do valor calculado a partir da equação (5.1), que representa um limite superior para todas as curvas. É importante enfatizar que estes dados estão de acordo com a equação que envolve a entropia total, e uma propriedade intrínseca do material, a magnetização de saturação. Entretanto, os valores máximos do EMC são muitos maiores do que os esperados da equação de ΔS_M^{max} , obtidos exclusivamente da contribuição magnética para a entropia, isto é, usando explicitamente a suposição de que a variação da entropia do corpo sob uma variação do campo é devida somente à contribuição magnética, e não tem contribuições originando-se na rede ou no sistema de elétrons.

Como os valores máximos para o EMC do MnAs sob pressão são muito maiores do que os observados para todos os outros materiais descritos na literatura até os dias atuais, o denominamos como efeito magnetocalórico colossal (EMCC). O valor máximo do EMCC
tem um pico de 267 J/(kg.K) para T = 281 K para p = 2,23 kbar, 7,3 vezes maior do que o valor do $Gd_5Si_2Ge_2$ (36,4 J/(kg.K) e T_C = 272 K [81]), estabelecendo um valor recorde para a variação de entropia sob variação de campo de 5 T. Em termos molares, o valor máximo por nós obtido é de 34,7 J/(mol.K), 1,47 vezes maior do que o limite teórico para o hólmio, 23,6 J/(mol.K), um terra rara com o maior valor de J. A forte interação magnetoelástica no MnAs é a força motriz para as transições magnética de primeira ordem e estrutural [26-30], e impõe uma forte contribuição da rede e eletrônica para a entropia, explicando o EMCC.

O descobrimento do EMCC no MnAs é um avanço porque representa uma mudança de paradigma na interpretação do EMC, pois estabelece experimentalmente que o limite magnético para o EMC entrópico, baseado na idéia que as contribuições da rede e eletrônica para a entropia total são independentes do campo aplicado, não é mais válida. De agora em diante, tem-se considerar que é possível ter uma enorme contribuição para $-\Delta S$ além do sistema magnético. Como o MnAs foi submetido a medidas de M vs H sob diferentes pressões, realizamos análises termomagnéticas para se estudar o comportamento do MnAs dentro e fora da célula de pressão antes e após a aplicação de pressão. A Figura 5.18 mostra a curva M vs H a 4 K para a amostra AC002 após a pressão dentro e fora da célula de pressão, a curva em preto representando a medida dentro da célula e a curva em vermelho fora da célula de pressão, e medidas para o cálculo do efeito magnetocalórico após a aplicação das pressões dentro e fora da célula de pressão, para se comparar com o valor de $-\Delta S$ obtido antes da aplicação.



Figura 5.18 – Curvas M vs H para o MnAs após aplicação de pressão e a dependência da temperatura de $-\Delta S$ para uma variação de campo magnético de 0 T a 5T.

Como já visto, o MnAs apresenta máximo $-\Delta S$ de 47 J/(kg.K) antes da aplicação de pressões, como podemos verificar na Figura 5.18; após a aplicação das pressões o composto apresenta um máximo $-\Delta S$ de 53 J/(kg.K) dentro da célula e de 44 J/(kg.K) fora da célula. Pela análise desses valores, pode-se considerar que não houve modificações muito significativas para o efeito magnetocalórico, pois deve ser levado em conta que o MnAs foi submetido a pressões hidrostáticas relativamente elevadas.

Como descrito no segundo capítulo, Bean e Rodbell [1] apresentaram o primeiro modelo usado para descrever o estado magnético do MnAs, que leva em consideração a que transição magnética de primeira ordem é causada por uma grande interação magnetoelástica [43]. Para explicar o efeito magnetocalórico colossal, consideramos o modelo de Bean e Rodbell [1] supondo a dependência da temperatura de Curie na deformação da rede, considerando ainda, a dependência da temperatura de Debye na deformação da rede através dos parâmetros do modelo de Grüneisen. Os parâmetros do modelo foram estimados em trabalhos anteriores para o MnAs [1], T₀ = 285 K, a compressibilidade K = 4,55 x 10^{-12} (dyn/cm²)⁻¹ [30], e o número de partículas por unidade de volume N = 2,9 x 10^{22} cm⁻³, a partir de Bean e Rodbell [28] que consideramos nesse trabalho. Os valores utilizados foram de g = 2, J = 1,72, β = 13,4 e pressão de P = 2,23 kbar. A temperatura de Debye decresce lentamente com o aumento da temperatura até T_C, quando um decréscimo abrupto ocorre devido a interação magneto-deformação sob a transição magnética de primeira ordem. A entropia total da curva, a entropia magnética mais da rede pela temperatura na ausência do campo e com uma campos 5 T aplicado é apresentado na Figura 5.19.



Figura 5.19 – Entropia total vs Temperatura para o MnAs, sob uma pressão P = 2,23 kbar na ausência e com 5T de campo aplicado. A figura inserida apresenta a variação da temperatura de Debye com a temperatura e campo aplicado.

O aumento colossal na entropia total a T_C é devido a duas combinações e sobreposições de efeitos: (a) o grande aumento na entropia magnética que ocorre quando o estado ordenado (ferromagnético) vai para o estado desordenado (paramagnético) num processo de primeira ordem e (b) um decréscimo abrupto na temperatura de Debye a T_C , figura inserida na Figura 5.19, que leva a um aumento na entropia da rede. Aplicamos o nosso modelo teórico [43], capítulo 2, nos dados obtidos experimentais para todas as pressões aplicadas no MnAs, na Figura 5.20 apresentamos as curvas para as pressões P = 0 kbar, P = 1,13 kbar, P = 2,23 kbar e P = 2,64 kbar.



Figura 5.20 – Dependência da temperatura na variação da entropia total para o MnAs para a variação do campo magnético de 0-5T. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas os resultados teóricos.

Pressão kbar	γ	β	$T_{C}(K)$
0,00	-4,30	13,72	316,5
0,87	-6,25	13,70	306,5
1,13	-7,00	13,70	300,5
1,80	-7,50	13,60	289,5
2,23	-8,10	13,40	281,5
2,46	-5,90	13,35	278,0
2,64	-3,50	13,30	274,5

A Tabela 5.4 mostra os dois parâmetros do modelo, $\gamma e \beta$ que foram determinados para cada pressão aplicada no MnAs.

Tabela 5.4 – Os parâmetros do modelo $\gamma e \beta$ para o MnAs em diferentes pressões.

O aumento de β leva o aumento de T_c, todos os parâmetros de β ajustados confirmam que o aumento da pressão aplicada leva a um decréscimo sistemático em T_c, como observado experimentalmente. Porém, o parâmetro γ começa a aumentar com o decréscimo do efeito magnetocalórico colossal, assim o máximo do efeito é acompanhado por um mínimo do parâmetro γ em função da pressão aplicada. O módulo de γ é maior no maior pico de $\Delta S x$ T.

O parâmetro negativo γ é responsável pelo decréscimo da temperatura de Debye com a pressão aplicada, que leva a um aumento na entropia da rede. O parâmetro γ varia de acordo a reproduzir os resultados. A variação da temperatura de Debye sem campo e com campo aplicado é praticamente o dobro para P= 2,23 kbar ($\Delta \theta = 75K$ e $\Delta \theta_{5T} = 65K$) quando comparado com P = 0 kbar ($\Delta \theta = 38K$ e $\Delta \theta_{5T} = 33K$).

Com o aumento da pressão, o efeito magnetocalórico colossal começa a diminuir abruptamente, seguindo a transição observada para o íon Mn estado de alto spin para estado de baixo spin para essas pressões. Observamos que o modelo reproduz muito bem as transições de temperatura e os valores máximos para o efeito magnetocalórico colossal, mas não conseguimos reproduzir o formato das curvas, indicando que o modelo precisa de melhorias para reproduzir melhor os dados experimentais.

5.2 Monocristais de MnAs

A Figura 5.21 apresenta a imagem registrada para a amostra com solidificação direcional (AC077_sd2). Como descrito no quarto capítulo, a amostra foi solidificada em um cadinho de alumina, de forma que pudemos obter o composto em forma de um tarugo. Assim, a amostra foi classificada da seguinte forma:



A borda inferior de AC077_sd2 compreende a região escura da Figura 5.21 (a) (lado esquerdo). A Figura 5.21 (b) é a região escura da borda inferior com um aumento maior.



Figura 5.21 – Micrografía de MEV de AC077_sd2 (a) interface entre matriz e fase escura (borda inferior) (b) aumento na região de fase escura de AC077_sd2.

Obtemos um perfil de 100 pontos em toda a extensão da amostra onde denominamos como matriz, região cinza mais claro - lado direito da Figura 5.21 (a), para determinar a porcentagem atômica da amostra solidificada direcionalmente. A média obtida da fração atômica para cada elemento é $Mn = (50,8 \pm 0,3)$ e As = (48,8 ± 0,8), a fase formada é $Mn_{1,04}$ As.

Na Tabela 5.5 é apresentado à porcentagem atômica na borda inferior os dados são coletados a partir da fase escura. As regiões 5, 6 e 7 são referentes a mancha mais escura na fase escura. Pode-se observar que a concentração de Mn e As para todas as regiões são bem

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	58,00	58,03	58,20	58,03	58,06	58,06	±0,08
As	42,00	41,97	41,80	41,97	41,94	41,94	±0,08

próximas, significando apenas diferentes orientações dos grãos. Nas tabelas apresentamos os dados coletados, as médias entre as medidas e o desvio padrão da média (δ).

Tabela 5.5 - Porcentagem atômica determinada por WDS na borda inferior fase escura em AC077_sd2.

Na Tabela 5.6 os resultados são apresentados para a borda inferior, os dados são coletados a partir da fase clara.

Elemento	1	2	3	4	Média	δ
Mn	51,16	50,98	50,94	50,68	50,9	±0,2
As	48,84	49,02	49,06	49,32	49,1	±0,2

Tabela 5.6 - Porcentagem atômica determinada por WDS na borda inferior fase clara em AC077_sd2.

Podemos notar que a fase clara na borda inferior é a mesma da matriz. Na matriz a composição precipitada é $MnAs_{0,96}$ e para a fase escura a composição da fase formada é $Mn_{2,77}As_2$. Observamos que a matriz é formada por uma porcentagem atômica inferior a 50% e para a segunda fase a porcentagem de Mn é inferior a 60%, mas este é previsto pelo diagrama de fases binário do Mn-As, Figura 5.3 onde é possível observar a existência de um "range" de solubilidade nessa região.

A amostra (AC077_sd2) foi obtida em forma de lingote, e para verificar se existia mais alguma transição magnética além do MnAs, temperatura ambiente, fizemos medidas de VSM em alguns pedaços da amostra, classificados como: 1- ponta superior, 2- meio e 3- ponta inferior.



Figura 5.22 - Medida de M x T no VSM na ponta inferior do lingote.



Figura 5.23 - Medida de M x T no VSM no meio do lingote.



Figura 5.24 - Medida de M x T no VSM na ponta superior no lingote.

É observada apenas uma transição nas medidas de VSM próximas a 58 0 C, e sabemos que a temperatura de transição do MnAs é de 45 0 C, implicando que é necessário fazer a calibração do termopar deste equipamento. Não observamos nenhuma outra transição em qualquer um dos pedaços.

5.3 MnAs_{1-x}Sb_x

Devido às dificuldades apresentadas na obtenção dos compostos da série $MnAs_{1-x}Sb_x$ fez-se necessário fazer análises nas amostras preparadas segundo a literatura, AC074 (primeiro e segundo tratamentos) e AC075 (primeiro e segundo tratamentos). Utilizamos o microscópio eletrônico de varredura, no qual foi possível fazer análises mais detalhadas em todas as regiões. Os resultados são apresentados nas figuras e tabelas abaixo.



Figura 5.25 – Micrografia de MEV do MnAs_{0.9}Sb_{0.1} (AC074) primeiro tratamento.

Na Tabela 5.7 é apresentada a concentração em porcentagem atômica da matriz, utilizando quatro pontos em regiões distintas da amostra. Nas tabelas apresentamos os dados coletados, as médias entre as medidas e o desvio padrão da média (δ).

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	52,11	51,81	51,90	51,9	±0,1
As	46,97	47,27	47,23	47,1	±0,2
Sb	0,92	0,92	0,86	0,90	± 0,03

 $\label{eq:constraint} \begin{array}{c} \textbf{Tabela 5.7-Porcentagem atômica determinada por WDS da matriz em AC074 primeiro tratamento \\ (MnAs_{0,9}Sb_{0,1}). \end{array}$

Na Tabela 5.8 é apresentada a concentração em porcentagem atômica na fase clara de AC074 primeiro tratamento.

Elemento	1	2	3	4	Média	δ
Mn	1,90	1,48	2,18	3,31	2,2	± 0,8
As	20,40	20,29	20,67	20,52	20,5	±0,2
Sb	77,70	78,23	77,15	76,16	77,3	±0,9

Tabela 5.8 - Porcentagem atômica determinada por WDS da fase clara em AC074 primeiro tratamento
(MnAs_{0,9}Sb_{0,1}).

Calculando as estequiometrias em relação aos dados obtidos nas amostras temos para a matriz o composto formado $MnAs_{0,91}Sb_{0,02}$, é possível notar a pequena quantidade de antimônio que entrou na rede do MnAs que é compensado na fase branca onde obtemos um valor alto para o antimônio na estequiometria ($Mn_{0,03}As_{0,26}Sb$).

Para o segundo tratamento da amostra AC074 foram observadas duas regiões bem diferentes, sendo que uma delas é mais porosa como mostra a Figura 5.26.



Figura 5.26 – Micrografia de MEV do MnAs_{0.9}Sb_{0.1} (AC074) segundo tratamento.

Na Figura 5.26 é apresentada a concentração em porcentagem atômica da região denominada matriz, à esquerda da Figura 5.26. As análises realizadas na fase clara na matriz são apresentadas na Tabela 5.9 e da região porosa na Tabela 5.10.

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	52,01	51,68	52,38	52,0	±0,3
As	47,49	47,78	47,14	47,5	±0,3
Sb	0,50	0,53	0,47	0,50	±0,03

 $\label{eq:solution} \begin{array}{l} \textbf{Tabela 5.9-Porcentagem atômica determinada por WDS da matriz em AC074 segundo tratamento \\ (MnAs_{0,9}Sb_{0,1}). \end{array}$

Elemento	1	2	3
Mn	0,57	0,27	0,35
As	58,57	53,04	49,86
Sb	40,85	46,68	49,78

 $\label{eq:stable} \begin{array}{l} \textbf{Tabela 5.10} - Porcentagem atômica determinada por WDS da fase clara em AC074 segundo tratamento \\ (MnAs_{0,9}Sb_{0,1}). \end{array}$

Pode-se observar uma discrepância nos dados coletados em regiões diferentes na fase calara. Com um aumento maior são evidentes as diferenças de composições nessa região de dendritas.

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	51,98	51,49	51,84	51,8	±0,2
As	47,54	47,99	47,64	47,7	± 0,2
Sb	0,48	0,52	0,51	0,50	± 0,02

 $\label{eq:stability} \begin{array}{l} \textbf{Tabela 5.11} - Porcentagem atômica determinada por WDS na região porosa em AC074 segundo tratamento \\ (MnAs_{0,9}Sb_{0,1}). \end{array}$

Observamos que a região porosa é mais rica em arsênio que a matriz, o composto formado na matriz é $MnAs_{0,875}Sb_{0,01}$ e na região porosa há formação de $MnAs_{0,92}Sb_{0,009}$, através de uma análise de EDS é constatado que nesta região há presença de óxido de Mn.





A Figura 5.28 mostra AC075 no primeiro tratamento.



Figura 5.28 – Micrografia de MEV do MnAs_{0,9}Sb_{0,1} (AC075) primeiro tratamento.

Na Tabela 5.12 é apresentada a concentração em porcentagem atômica da matriz, utilizando quatro pontos em regiões distintas da amostra. As análises realizadas nas regiões mais claras, denominadas "fase clara", são apresentadas na Tabela 5.13.

Elemento	1	2	3	4	Média	δ
Mn	51,70	51,69	51,88	51,68	51,74	±0,09
As	47,56	47,52	47,44	47,65	47,54	±0,09
Sb	0,74	0,77	0,67	0,66	0,71	±0,05

 $\label{eq:constraint} \begin{array}{l} \textbf{Tabela 5.12} - Porcentagem atômica determinada por WDS na matriz em AC075 primeiro tratamento \\ (MnAs_{0,9}Sb_{0,1}). \end{array}$

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	1,27	1,27	1,03	1,2	±0,1
As	12,25	12,67	12,38	12,4	±0,2
Sb	86,48	86,05	86,59	86,4	±0,3

 Tabela 5.13- Porcentagem atômica determinada por WDS na fase clara em AC075 primeiro tratamento (MnAs_{0,9}Sb_{0,1}).

Pode-se observar que a matriz é basicamente formada por manganês/arsênio, a estequiometria obtida na formação deste composto é $MnAs_{0,92}Sb_{0,01}$; a quantidade de antimônio em toda a matriz é muito pequena. Na fase denominada como "fase clara" há uma maior concentração de antimônio, de forma que a estequiometria média formada nesta fase é $Mn_{0,01}As_{0,14}Sb$.

No segundo tratamento da amostra AC075 foram observadas três microestruturas bem distintas, portanto estas foram classificadas em três regiões que são apresentadas nas Figura 5.29 (a), (b) e (c).



Figura 5.29– Micrografia de MEV do $MnAs_{0,9}Sb_{0,1}$: (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3, segundo tratamento.

O EDS obtido para as fases escuras, Figura 5.30, que é observada em toda amostra é confirmado ser óxido de manganês.



Figura 5.30 - EDS da fase escura do MnAs_{0,9}Sb_{0,1} (AC075).

Optou-se em realizar algumas medidas de perfil para as dendritas apresentadas na Figura 5.30. Essa região da amostra foi analisada por algumas horas, a figura 26 mostra essa região com um aumento maior. Na Figura 5.31 (a), a mesma região escolhida da Figura 5.31 (b), é apresentada com um tratamento de imagem diferente. Nota-se que as dendritas não são homogêneas.



Figura 5.31– Micrografía de MEV das dendritas observadas no MnAs_{0,9}Sb_{0,1}: (a) imagem mais clara e (b) mesma região de (a) com tratamentos de imagem.

A seguir será apresentado nas Tabela 5. 14, os dados para o segundo tratamento de AC075 na fase cinza claro da Figura 5.29 (a) (pedaço 1). É possível observar a formação praticamente do composto MnAs, MnAs_{0.94}Sb_{0.01}.

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	51,41	51,40	51,05	51,3	±0,2
As	48,03	48,09	48,41	48,2	±0,2
Sb	0,56	0,50	0,54	0,53	± 0,03

Tabela 5. 14 – Porcentagem atômica determinada por WDS da fase cinza clara (1) em AC075 segundo
tratamento ($MnAs_{0,9}Sb_{0,1}$).

A fase formada para o pedaço (2), Figura 5.29 (b), é a mesma desta fase cinza clara na região porosa. Assim, podemos observar que o processo de moagem na planetária seguida de longos tratamentos térmicos não foi efetivo para evitar a segregação do antimônio, assim exploraremos os resultados para as amostras fundidas em tubos de quartzo e seus respectivos tratamentos térmicos. Para está etapa do trabalho optamos em não realizar nenhuma caracterização de difração de Raios-X e magnética, justamente pela fase obtida estar muito aquém da fase nominal.

5.4 MnAs_{0,95}Sb_{0,05}

A microestrutura de AC082 como fundida é mostrada na Figura 5.32, assim como as análises realizadas. Nas Figura 5.32 (b) e (c), é possível notar o efeito do tratamento térmico mesmo em uma amostra com pequena concentração de antimônio quando comparado com a amostra como fundida.



Figura 5.32– Micrografia de MEV de (a) AC082, como fundida, (b) AC082, tratada por 5 dias a 800°C e (c) AC109, tratada por 10 dias a 800°C.

É possível observar na imagem para a amostra como fundida uma gradação de composição, a região cinza mais escura é definida como matriz. Em comparação a outros processos, o antimônio apresenta ter entrado mais na rede do MnAs, mas ainda é observada uma segregação em toda a microestrutura do composto. Já para as amostras tratadas por 5 e 10 dias (Figura 5.32 (b) e (c)) nota-se alguns pontos de segregação do Sb, mas em quantidade muito menor em relação à como fundida. Esta segregação é prevista pelo diagrama de fases binário do As-Sb [77], um possível gap de imiscibilidade entre as proporções dos elementos As e Sb são observadas por regiões com interrogações no diagrama apresentado na Figura 5.33.



Figura 5.33- Diagrama de Fases do As-Sb [77].

As Tabela 5.15, Tabela 5.16 e Tabela 5.17 apresentam os dados obtidos nas análises para a amostra como fundida. Nas tabelas apresentamos os dados coletados, as médias entre as medidas e o desvio padrão da média (δ).

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	52,16	52,45	52,18	52,3	±0,2
As	47,12	46,82	47,02	47,0	±0,1
Sb	0,72	0,72	0,80	0,75	±0,05

Tabela 5.15 – Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz para AC082 como fundida.

Elemento	1	2	3
Mn	6,38	2,90	28,48
As	3,69	0,73	10,81
Sb	89,93	96,37	60,71

 Tabela 5.16 - Porcentagem atômica determinada por MEV da fase branca para AC082 como fundida.

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	52,49	52,35	52,23	52,3	±0,1
As	44,74	44,57	44,80	44,7	±0,1
Sb	2,77	3,07	2,97	2,9	±0,1

Tabela 5.17- Porcentagem atômica determinada por MEV do contorno de grãos para AC082 como fundida.

Como podemos observar na Tabela 5.16, os dados obtidos na região branca para os três pontos distintos são bem discrepantes, de forma que não se torna viável qualquer tipo

de comparação; estes dados reproduzem a gradação de composição na região branca, o que pode ser observado com um aumento maior. A imagem registrada na Figura 5.32 (a) reproduz com exatidão toda a extensão de AC082 como fundida. A região denominada como contorno de grãos (fase cinza mais clara), a matriz (fase cinza mais escuro) e a fase branca estão distribuídos por igual em toda a amostra.

Partimos para as análises da amostra tratada por 10 dias, os resultados apresentados seguem nas tabelas Tabela 5.18 e Tabela 5.19. Escolhemos 5 pontos aleatórios na matriz e na fase branca para se obter os resultados.

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	50,25	49,92	50,03	50,47	49,92	50,1	±0,2
As	48,27	48,58	48,51	48,00	48,58	48,4	±0,2
Sb	1,48	1,50	1,45	1,57	1,50	1,50	±0,04

Tabela 5.18 – Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz da amostra tratada por 10 dias (AC109).

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	2,52	2,76	2,22	3,18	3,01	2,7	±0,4
As	12,28	12,36	14,15	14,17	14,70	13	±1
Sb	85,20	84,88	83,63	82,65	82,29	84	±1

Tabela 5.19 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase branca na amostra tratada por 10 dias (AC109).

Como se pode notar, a estequiometria não é a desejada tanto para a amostra como fundida quanto para a amostra que foi submetida a um longo tratamento térmico. A fase média obtida na amostra como fundida (AC082) para a matriz é $MnAs_{0,9}Sb_{0,01}$ e para os contornos de grãos é $MnAs_{0,85}Sb_{0,05}$, enquanto que para a amostra tratada por 10 dias (AC109) a estequiometria obtida na matriz é $MnAs_{0,97}Sb_{0,03}$ e na fase branca é de $Mn_{0,03}As_{0,15}Sb$.

Utilizamos refinamento de Rietveld no difratograma, Figura 5.34, obtido pela análise de difração de raios-X para amostra com tratamento de 2 horas. Estamos apresentando esse resultado, pois os refinamentos de Rietveld em todos os diferentes tratamentos indicaram que após esse tratamento há uma saturação na quantidade de antimônio de forma a não se obter diferenças para os parâmetros de rede e nenhuma variação no volume para as duas fases determinadas utilizando esse processo de tratamento térmico.



Figura 5.34 - Difratograma de MnAs_{0.9}Sb_{0.1} para amostra com 2 horas de tratamento.

As análises pelo refinamento de Rietveld confirmaram a presença de duas fases, uma fase minoritária (com 2 %) que apresenta estrutura hexagonal do tipo NiAs e grupo espacial R-3m com a = b = 4,28 Å, c = 11,18 Å, $\gamma = 120^{\circ}$ e V = 178,08 Å³, já a fase predominante (com 98%) possui estrutura hexagonal (do tipo NiAs) do grupo espacial P63/mmc com a = b = 3,73 Å, c = 5,72 Å, $\gamma = 120^{\circ}$ e V = 68,99 Å³, estes parâmetros confirmam que há um aumento de 0,71% no volume quando comparado com a "mãe" MnAs. A ocupação dos átomos de manganês se encontram na posição 2*a* e os átomos de As e Sb a posição 2*c* as coordenadas do Mn são (0; 0; 0) e as coordenadas do As e Sb são (0,3333; 0,6667; 0,25).

A amostra como fundida foi caracterizada magneticamente, apresentando uma histerese térmica de 0,6 K. O efeito de tratamento ocasiona mudanças na curva de histerese térmica assim como no efeito magnetocalórico. Esses resultados são apresentados nas Figura 5.35 e Figura 5.36. Estes valores são comparáveis aos da literatura [11].



Figura 5.35 - Curva de histerese térmica para o composto MnAs_{0,95}Sb_{0,05}.



Figura 5.36 – Dependência da temperatura de - ΔS para uma variação de campo magnético de OT a 5T.

É possível observar o aumento do EMC para a amostra tratada 5 dias, o efeito é aumentado em 50% em relação à amostra como fundida.

Recentemente, foi reportado para o MnAs um efeito magnetocalórico colossal de 267 J/(kg.K) para uma pressão hidrostática de 2,23 kbar [27]. Já foi estudado também que a transição de primeira ordem do MnAs é reprimida e se desloca para baixas temperaturas com a substituição de As por Sb [11,82]. Apresentamos a seguir os dados obtidos para a amostra AC082, que demonstram também a existência do efeito magnetocalórico colossal para esse material.

Na Figura 5.37 são mostradas as curvas de magnetização em função da temperatura para várias pressões aplicadas. Pode-se notar que a temperatura de transição diminui e a histerese térmica aumenta com o aumento da pressão hidrostática.



Figura 5.37 – Curvas de magnetização vs. temperatura, aquecendo e resfriando para várias pressões hidrostáticas aplicadas.

A Figura 5.37 mostra as curvas de magnetização isotérmica usadas para o cálculo do efeito magnetocalórico para a pressão de 1,1 kbar; 2,8 kbar e 3,6 kbar. É importante salientar que esse resultado para 1,1 kbar apresenta um comportamento similar ao gráfico obtido para pressão ambiente (0 kbar).



Figura 5.38 – Isotermas para o MnAs_{0,95}Sb_{0,05} à pressão ambiente (0 kbar) e para as pressões hidrostáticas de 1,1 kbar; 2,8 kbar e 3,6 kbar.

Abaixo da temperatura de transição, o comportamento é ferromagnético, e acima, têm-se inicialmente uma forte variação da magnetização, seguida de um platô, e subseqüentemente a transição metamagnética para o estado ferromagnético com um certo campo crítico. Assim como para a "mãe" MnAs, com o aumento da temperatura, esses campos críticos deslocam-se para valores mais altos, enquanto a resposta inicial para o campo magnético decresce acentuadamente. Nota-se que, diferentemente dos dados da magnetização a pressão ambiente (0 kbar), assim que a pressão é aplicada, a resposta inicial e o campo crítico variam rapidamente com a temperatura, indicando antes uma grande dependência da magnetização na temperatura, e portanto um enorme efeito magnetocalórico.

A Figura 5.39 confirma essa observação. Nesta figura é apresentado o efeito magnetocalórico obtido para pressões aplicadas para esse composto.



Figura 5.39- EMC Colossal em função da temperatura e pressão para MnAs_{0.95}Sb_{0.05}.

Pode-se observar que, assim como para o MnAs [27] sob pressões hidrostáticas, o aumento da pressão provoca uma diminuição na temperatura de transição. Entretanto, o EMC aumenta rapidamente com a pressão, ultrapassando o limite magnético da variação da entropia ($-\Delta S^{max}$) chegando a um máximo valor de 187 J/(kg.K) para a pressão de 3,6 kbar. Aumentando a pressão acima desse valor o efeito diminui, mas não é similar ao MnAs cujas pressões acima do efeito colossal máximo diminui rapidamente.

O deslocamento da temperatura de transição provocado pelo aumento da pressão hidrostática segue a mesma tendência da provocada pela pressão química quando há substituição de As por Sb (Figura 5.40) que já é uma anomalia, pois como o raio atômico de Sb é maior do que a do As, esperaríamos que a temperatura de transição deste material aumentasse. Não se pode afirmar que isto ocorra devido a variações da célula unitária, pois ao aplicarmos uma pressão hidrostática esta diminui e para o caso de variações químicas o volume da célula unitária aumenta. Assim, neste caso não é possível afirmar que o sentido do deslocamento da temperatura de transição se deve a variações de volume.



Figura 5.40 – Variação isotérmica da entropia em função da temperatura, para diferentes substituições de As por Sb [10].

.5.5 MnAs_{0,9}Sb_{0,1}

A Figura 5.41 (a) mostra $MnAs_{0,9}Sb_{0,1}$ (AC086) como fundida, assim como as análises realizadas. Realizamos medidas de perfil com 20 pontos em certa região mostrada na figura 32, os 20 pontos estão separados por 4,36 μ m totalizando uma extensão de 87,20 μ m como pode ser visualizada em Figura 5.41 (a). Foram registradas também as imagens para as amostras tratadas por 2 horas, 1 dia e 10 dias de tratamento, o aumento para as imagens não é o mesmo. Na imagem da amostra tratada por 10 dias, observamos algumas manchas cinza mais escura que é atribuído a umidade que o vácuo puxou para a superfície, isto se deve ao fato dessa amostra apresentar muito buracos. Escolhemos essa região para registrar a imagem, pois esta apresenta em sua extensão a fase cinza em sua matriz (lado esquerdo da imagem).





Figura 5.41– Micrografia de MEV de (a) amostra como fundida (AC086), (b) tratada por 2 horas a 800°C (AC086_t2h), (c) tratada por 1 dia a 800°C (AC086_t1d) e (d) tratada por 10 dias a 800°C (AC104).

Na Tabela 5.20 é mostrada a análise de perfil. É possível notar que as frações atômicas do Mn e do As são praticamente as mesmas em todo o perfil, já para o antimônio há uma variação neste valor.

Elemento	Mn	As	Sb
1	51,65	44,75	3,60
2	51,43	46,03	2,54
3	51,75	43,96	4,29
4	51,86	43,52	4,62
5	51,61	45,29	3,10
6	51,21	43,61	5,17
7	51,78	45,15	3,06
8	50,10	38,67	11,22
9	51,57	40,52	7,91
10	51,58	44,08	4,33
11	51,23	41,49	7,28
12	51,72	42,50	5,77
13	51,35	45,92	2,73
14	51,27	45,43	3,29
15	51,71	42,24	6,05
16	51,10	45,15	3,75
17	51,37	45,66	2,96
18	51,41	45,07	3,52
19	51,22	45,43	3,34
20	51,41	44,28	4,31
Média	51,4	44	5
δ	±0,4	± 2	± 2

 Tabela 5.20– Porcentagem atômica determinada por MEV do perfil obtido na microestrutura para AC086 como fundida.

Optamos em apresentar somente o resultado para o perfil obtido na microestrutura do composto com 10% de substituição de antimônio da amostra como fundida, pois como é possível notar, na imagem e nos valores da porcentagem atômica, há uma grande gradiente

de composição para estes compostos, o que implica em altos valores no desvio dessas medidas e isso não nos fornece qualquer informação relevante para nosso estudo. Nas tabelas abaixo serão apresentados os dados obtidos para a matriz, fase branca e para os contornos de grãos (fase cinza mais clara).

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	51,66	51,81	51,19	51,5	±0,3
As	46,90	46,88	47,43	47,1	±0,3
Sb	1,44	1,31	1,37	1,37	±0,06

Tabela 5.21- Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz para AC086 como fundida.

Elemento	1	2
Mn	17,83	12,82
As	5,38	5,24
Sb	76,79	81,94

Tabela 5.22- Porcentagem atômica determinada por MEV da fase branca para AC086 como fundida.

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	51,59	51,26	50,72	51,2	±0,4
As	40,47	39,53	40,42	40,1	±0,5
Sb	7,93	9,21	8,85	8,7	±0,7

Tabela 5.23- Porcentagem atômica determinada por MEV do contorno de grãos para AC086 como fundida.

Assim como para a amostra com x = 0,05; optamos realizar as análises somente das amostras fundida e da tratada por 10 dias. Os resultados são apresentados nas Tabela 5.24 e Tabela 5.25, aqui também escolhemos 5 pontos aleatórios na matriz para se obter os resultados.

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	50,45	50,20	50,52	50,01	50,31	50,3	±0,2
As	48,61	48,84	48,49	49,02	48,76	48,7	±0,2
Sb	0,93	0,94	0,98	0,97	0,93	0,95	±0,02

Tabela 5.24- Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz da amostra tratada por 10 dias (AC104).

Elemento	1	2	3	4	5	6
Mn	11,27	4,08	6,76	0,16	0,07	1,34
As	23,20	26,94	26,43	32,50	36,33	26,11
Sb	65,53	68,97	66,81	67,33	63,60	72,53

Tabela 5.25 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase branca na amostra tratada por 10 dias (AC104).

Novamente observamos que a estequiometria obtida não é a desejada para a amostra como fundida, assim como para a amostra que foi submetida a longos tratamentos térmicos. Podemos notar que na região da fase branca as concentrações de antimônio variam muito, a fase formada na amostra como fundida na região denominada como matriz é $MnAs_{0,91}Sb_{0,03}$ e nos contornos de grãos é $MnAs_{0,78}Sb_{0,17}$, para a amostra tratada por 10 dias (AC104) a estequiometria obtida na matriz é $MnAs_{0,97}Sb_{0,02}$ e para a fase branca os dados obtidos são bem discrepantes, de forma que não se torna viável qualquer tipo de comparação. Observamos que para essa amostra o efeito de tratamento não contribuiu para a estabilização da fase desejada ou de uma próxima a desejada como no caso de x = 0,05.

As análises de difração de raios-X mostraram que para concentrações até 10 % de antimônio o tratamento de 2 horas é suficiente, e que para concentrações maiores é necessário um maior tempo no tratamento térmico. Optamos em apresentar somente os difratogramas dos tratamentos para as amostras com maior concentração de antimônio, isto é para x = 0,3, pois tais mudanças são mais visíveis para essas composições. Faremos uma breve análise para o composto submetido a um tratamento por 2 horas para a determinação dos parâmetros de rede e o volume, está análise é importante, pois estes dados não estão descritos na literatura para esta composição.



Figura 5.42 - Difratograma de MnAs_{0.9}Sb_{0.1} para amostra com 2 horas de tratamento.

Utilizamos refinamento de Rietveld no difratograma obtido pela análise de difração de raios-X para amostra com tratamentos de 2 horas, de modo a obter valores precisos para os parâmetros de rede hexagonal *a* e *c* e para estimar as modificações ocorridas quando há substituição de 10% de antimônio no sítio do As em MnAs. As análises pelo refinamento de Rietveld confirmaram que o composto apresenta duas fases, uma fase minoritária (com 2 %) que apresenta estrutura hexagonal do tipo NiAs e grupo espacial R-3m com a = b = 4,31 Å, c = 11,22 Å, $\gamma = 120^{0}$ e V = 181,67 Å³, já a fase predominante (com 98%) possui estrutura hexagonal (do tipo NiAs) do grupo espacial P63/mmc com a = b = 3,72 Å, c = 5,75 Å, $\gamma = 120^{0}$ e V = 69,06 Å³, estes parâmetros confirmam que há um aumento de 0,8% no volume quando comparado com a "mãe" MnAs.

As amostras foram caracterizadas magneticamente, o efeito de tratamento ocasionou mudanças bem interessantes na curva de magnetização versus temperatura, assim como no efeito magnetocalórico. Observamos que o alargamento da curva de M x T desapareceu com o tempo de tratamento, apresentando transição magnética de primeira ordem com uma pequena histerese térmica, vindo a ser confirmada mais tarde por trabalhos apresentados por Wada e Asano [91]. Esses resultados são apresentados nas Figura 5.43 e Figura 5.44.



Figura 5.43 – Curva de histerese térmica para o composto MnAs_{0,9}Sb_{0,1}.



Figura 5.44– Dependência da temperatura de - ΔS_{mag} para uma variação de campo magnético de 0 T a 5T.

É possível observar o aumento significativo no EMC para a amostra tratada, confirmando que o gradiente de composição para esse composto causa um alargamento nas curvas de M x T, assim como um alargamento em uma grande faixa de temperatura para o efeito magnetocalórico.

5.6 MnAs_{0,875}Sb_{0,125}

Assim como para a amostra com concentração de x = 0,1; também obtemos um perfil para o composto MnAs_{0,875}Sb_{0,125}, como pode ser observado na Figura 5.45, não apresentaremos os resultados para este composto, pois é notado um comportamento muito similar ao anterior isto é, um enorme gradiente de composição no qual nos fornece inúmeras composições.



Figura 5.45- Micrografia de MEV de MnAs_{0,875}Sb_{0,125} como fundida (AC087).

Já para a amostra tratada por 10 dias é observada a presença somente de duas fases, a matriz e uma outra fase que predomina a presença de antimônio puro. Em toda a matriz, o efeito de tratamento ocasiona a estabilização de uma só fase, notamos que a fase real difere um da nominal como poderá ser observado nas tabelas abaixo. Constatou-se a presença de óxido em alguns pontos da microestrutura, apresentado na Figura 5.46.



Figura 5.46 – Micrografia de MEV de MnAs_{0,875}Sb_{0,125} tratada por 10 dias (AC110). Lado esquerdo imagem topográfica e lado direito imagem de elétron retroespalhado.

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	50,88	50,98	50,76	50,85	51,36	50,9	±0,2
As	43,77	43,92	43,97	43,91	43,27	43,8	±0,3
Sb	5,35	5,10	5,27	5,24	5,37	5,3	±0,1

 $\label{eq:sigma} \begin{array}{l} \textbf{Tabela 5.26} - Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz na amostra tratada por 10 dias \\ MnAs_{0,875}Sb_{0,125} \ (AC110). \end{array}$

Elemento	1	2	3	4	Média	δ
Mn	1,16	0,80	0,61	0,36	0,7	± 0,3
As	0,53	0,12	0,27	0,22	0,3	±0,2
Sb	98,31	99,08	99,12	99,42	99	±0,5

 Tabela 5.27 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase branca na amostra tratada por 10 dias MnAs_{0.875}Sb_{0.125} (AC110).

A fase formada para a matriz é $MnAs_{0,86}Sb_{0,104}$ e na região branca é essencialmente Sb. Observamos que para as amostras que passaram por tratamento térmico, há evaporação e assim uma desproporção na porcentagem atômica de forma que a fase formada sempre é mais pobre em arsênio.

A Figura 5.46 apresenta as análises magnéticas para este composto, é observado que a transição deste material é do tipo de segunda ordem com uma pequena histerese térmica de aproximadamente 2K. O efeito magnetocalórico é reduzido, pela substituição de

antimônio, de quase 40%. A diferença entre todos os compostos da série $MnAs_{1-x}Sb_x$ com diferentes concentrações de antimônio serão feitas mais a frente.



Figura 5.47 – (a) M x T e EMC para uma variação de campo magnético de 0 T a 5T de MnAs_{0,875}Sb_{0,125}.

5.7 MnAs_{0,85}Sb_{0,15}

Para as amostras com substituição de 15% de antimônio, apresentaremos somente a micrografia de MEV das amostras tratadas por 5 e 10 dias. Podemos observar, nas duas imagens, Figura 5.48 e Figura 5.49, que o efeito de tratamento favorece a estabilização da fase majoritária na matriz e a agregação do antimônio segregado. Nas tabelas abaixo é apresentada as análises realizadas por WDS nas amostras submetidas por tratamentos térmicos de 10 dias, a partir desses dados podemos estimar a estequiometria obtida para cada fase.



 $\label{eq:Figura 5.48-Micrografia de MEV de MnAs_{0,85}Sb_{0,15} tratada por 5 dias (AC88_t5d) lado esquerdo:imagem topográfica e lado direito imagem de elétron retroespalhado.$



Figura 5.49 – Micrografias de MEV de MnAs_{0,85}Sb_{0,15} tratada por 10 dias (AC105) lado esquerdo meio da amostra e lado direito borda da amostra.

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	50,52	50,63	50,67	50,68	50,76	50,65	±0,09
As	43,33	43,02	43,09	43,14	43,08	43,1	±0,1
Sb	6,15	6,35	6,24	6,18	6,16	6,22	±0,08

 $\label{eq:sigma} \begin{array}{l} \textbf{Tabela 5.28} - Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz da amostra tratada por 10 dias \\ MnAs_{0.85}Sb_{0.15} \ (AC105). \end{array}$

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	0,64	0,48	0,20	0,4	±0,2
As	0,30	0,95	0,15	0,5	±0,4
Sb	99,06	98,57	99,65	99,1	±0,5

 $\label{eq:tables} \begin{array}{l} \textbf{Tabela 5.29} - Porcentagem atômica determinada por MEV da fase branca na matriz da amostra tratada por 10 dias MnAs_{0.85}Sb_{0.15} (AC105). \end{array}$

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	0,21	0,06	0,31	0,2	±0,1
As	0,37	0,48	0,28	0,4	±0,1
Sb	99,42	99,46	99,41	99,43	±0,03

 Tabela 5.30 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase branca na borda da amostra tratada por 10 dias MnAs_{0.85}Sb_{0.15} (AC105).

Assim como para as outras amostras, observamos que o tratamento térmico na em $MnAs_{0,85}Sb_{0,15}$ não foi efetivo para a eliminação do antimônio segregado, pode-se observar visualmente nas imagens registradas e nos resultados das análises de WDS. A fase formada na matriz de AC105 é $MnAs_{0,85}Sb_{0,123}$ e as regiões brancas são essencialmente Sb.

Utilizamos refinamento de Rietveld no difratograma, Figura 5.50, obtido pela análise de difração de raios-X para amostra com tratamento de 10 dias. A ocupação dos átomos de manganês se encontram na posição 2a e os átomos de As e Sb a posição 2c as coordenadas do Mn são (0 0 0) e as coordenadas do As e Sb são (0,3333 0,6667 0,25).



Figura 5.50 - Difratograma de AC105 MnAs_{0,85}Sb_{0,15} para amostra com 10 dias de tratamento.

As análises pelo refinamento de Rietveld confirmaram a presença de duas fases, uma Sb puro, estando presente em 3% na amostra, e a outra a fase predominante (97% na amostra) possui estrutura hexagonal, do tipo NiAs, do grupo espacial P63/mmc com a = b = 3.7481(1)Å, c = 5.7579(2) Å, $\gamma = 120^{\circ}$ e V = 70,05 Å³. É observado um aumento de aproximadamente 2,3 % no volume deste quando comparado com a "mãe" MnAs.

O efeito magnetocalórico é calculado a partir das isotermas de $MnAs_{0,85}Sb_{0,15}$ e apresentada na Figura 5.51. Podemos observar que mesmo não conseguindo formar uma fase única para esse composto, nossos dados do EMC são menores quando comparados com a literatura [9,10], e isto é uma indicação de uma porcentagem atômica maior de antimônio na rede do MnAs.



Figura 5.51 – EMC de AC105 MnAs_{0,85}Sb_{0,15} para uma variação de campo magnético de 0 T a 5T.

5.8 MnAs_{0,8}Sb_{0,2}

Como já descrito em outros compostos em diferentes composições, a maioria das amostras analisadas são aquelas que passaram somente por tratamentos térmicos, assim não existe registrada nenhum tipo de imagem ou análises por WDS da amostra como fundida para o composto MnAs_{0,8}Sb_{0,2}. A Figura 5.52 apresenta a micrografia de MnAs_{0,8}Sb_{0,2} tratada por 10 dias.



Figura 5.52 – Micrografia de MEV de MnAs_{0,8}Sb_{0,2} tratada por 10 dias (AC111) lado esquerdo:imagem topográfica e lado direito imagem de elétron retroespalhado.

Nas tabelas apresentamos os dados coletados, as médias entre as medidas e o desvio padrão da média (δ).

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	50,73	50,67	50,82	50,45	51,14	50,8	±0,2
As	41,18	41,16	41,04	41,35	40,84	41,1	±0,2
Sb	8,09	8,17	8,14	8,20	8,02	8,12	±0,07

Tabela 5.31 – Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz da amostra tratada por 10 diasMnAs_{0,8}Sb_{0,2} (AC111).

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	0,23	0,25	0,99	0,5	±0,4
As	0,28	0,30	0,10	0,2	±0,1
Sb	99,49	99,45	98,91	99,3	±0,3

 $\label{eq:sigma} \begin{array}{l} \textbf{Tabela 5.32}-Porcentagem atômica determinada por MEV da fase branca da amostra tratada por 10 dias \\ MnAs_{0,8}Sb_{0,2} \ (AC111). \end{array}$

Para a amostra tratada por 10 dias (AC104) a estequiometria obtida na matriz é $MnAs_{0,81}Sb_{0,16}$ e a fase branca tem Sb puro. Podemos observar que neste caso a concentração de arsênio praticamente está na porcentagem atômica desejada, indicando que

não houve evaporação como nos outros casos, e a concentração de antimônio está mais próxima da desejada do que para as concentrações estudadas até o momento.

As amostras foram caracterizadas magneticamente, o alargamento da curva de M x T desapareceu com o tempo de tratamento. A Figura 5.53 (a) apresenta a curva de magnetização pela temperatura para esse material, este possui uma transição de segunda ordem de ferromagnético para paramagnético. Esses materiais com substituição de antimônio, acima de 10%, apresentam uma transição de segunda ordem e não há mudança cristalográfica, apenas uma descontinuidade no volume em T_C. A Figura 5.53 (b) mostra um efeito magnetocalórico de aproximadamente 22 J/kg.K em 236 K que já está bem reduzido quando comparado ao MnAs



Figura 5.53 – (a) Curva de M vs T para AC111 e (b) EMC de AC111 MnAs_{0,8}Sb_{0,2} para uma variação de campo magnético de 0 T a 5T.

5.9 MnAs_{0,75}Sb_{0,25}

Para este composto as análises de WDS foram realizadas somente na amostra que passou por tratamento térmico de 10 dias, mas apresentamos a micrografia de MEV para MnAs_{0,75}Sb_{0,25} como fundida, Figura 5.54, onde é possível observar gradientes de composições. As figuras Figura 5.55 e Figura 5.56 apresentam duas regiões da amostra tratada, com aumentos diferentes, 200µm e outra com 20µm onde é possível visualizar a

segregação de Sb. As imagens mostram com clareza que o tratamento térmico elimina totalmente o gradiente de composição.



Figura 5.54 – Micrografia de MEV de MnAs_{0,75}Sb_{0,25} como fundida (AC090).



Figura 5.55 – Micrografia de MEV de MnAs_{0,75}Sb_{0,25} tratada por 10 dias (AC106).



 $\label{eq:Figura 5.56-Micrografias de MEV de MnAs_{0,75}Sb_{0,25} tratada por 10 dias (AC106) lado esquerdo:imagem topográfica e lado direito imagem de elétron retroespalhado.$

Nas tabelas apresentamos os dados coletados, as médias entre as medidas e o desvio

padrão da média (δ).

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	50,90	51,31	51,28	50,92	50,79	51,0	±0,2
As	39,04	38,60	38,68	39,07	39,27	38,9	± 0,3
Sb	10,06	10,09	10,04	10,01	9,94	10,03	±0,06

 $\label{eq:sigma} \begin{array}{l} \textbf{Tabela 5.33} - Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz da amostra tratada por 10 dias \\ MnAs_{0.75}Sb_{0.25} \ (AC106). \end{array}$

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	2,92	0,31	0,20	0,33	0,27	1	±1
As	0,02	0,04	0,25	0,23	0,10	0,1	±0,1
Sb	97,06	99,65	99,55	99,44	99,63	99	±1

Tabela 5.34 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase branca da amostra tratada por 10 dias MnAs_{0.75}Sb_{0.25} (AC106).

Na matriz a fase formada foi $MnAs_{0,76}Sb_{0,20}$ e a fase branca contém Sb puro. Como pode ser visualizado na Figura 5.55, o antimônio está entre os contornos de grãos da microestrutura da amostra e em alguns pontos isolados. As análises microestruturais mostram que o efeito de tratamento térmico agregam o Sb justamente por esse "caminho" que é percorrido entre os contornos de grãos.

Utilizamos refinamento de Rietveld para AC106, obtido pela análise de difração de raios-X para amostra com tratamento de 10 dias. A ocupação dos átomos de manganês se encontram na posição 2a e os átomos de As e Sb a posição 2c as coordenadas do Mn são $(0\ 0\ 0)$ e as coordenadas do As e Sb são $(0,3333\ 0,6667\ 0,25)$.



Figura 5.57 - Difratograma de MnAs_{0,75}Sb_{0,25} para amostra com 10 dias de tratamento térmico.

As análises pelo refinamento de Rietveld confirmaram a presença de duas fases, uma fase minoritária (com 1,5 %) que apresenta estrutura hexagonal do tipo NiAs e grupo espacial R-3m com a = b = 4,29 Å, c = 11,35 Å, $\gamma = 120^{\circ}$ e V = 181,07 Å³, já a fase predominante (com 98,5 %) possui estrutura hexagonal (do tipo NiAs) do grupo espacial P63/mmc com a = b = 3,78 Å, c = 5,77 Å, $\gamma = 120^{\circ}$ e V = 71,27 Å³, estes parâmetros mostram uma variação de aproximadamente 4 % no volume da célula para essa concentração de antimônio quando comparado com o MnAs.

A Figura 5.58 apresenta as análises magnéticas para este composto, a transição é de segunda ordem. O efeito magnetocalórico ocorre em 216 K com $\Delta S = 18J/kg.K$, a substituição de Sb reduz significativamente o EMC. Estes resultados indicam uma grande redução na temperatura de transição, assim como no efeito magnetocalórico quando comparados aos dados fornecidos pela literatura [10,11] indicando que a concentração de antimônio nesses compostos são maiores que os da literatura.



Figura 5.58 – (a) Curva de M vs T para AC106 MnAs_{0,75}Sb_{0,25} e (b) EMC de AC106 para uma variação de campo magnético de 0 T a 5T.

5.10 MnAs_{0,7}Sb_{0,3}

A Figura 5.59 (a) mostra AC091 como fundida, assim como as análises realizadas. Foram realizadas medidas de perfil com 20 pontos em certa região mostrada na Figura 5.59 (a), os 20 pontos estão separados por 4,48 μm totalizando uma extensão de 89,62 μm como pode ser visualizado em Figura 5.59 (a) o resultado obtido para o perfil deste composto é similar aos outros, é observado uma gama de composições para a amostra como fundida. Mostraremos somente as análises realizadas da microestrutura na amostra como fundida, na matriz, na fase branca e nos contorno de grãos.



Figura 5.59 – Micrografía de MEV de AC091(a) como fundida, (b) e (c) regiões diferentes para amostra tratada por 5dias a 800°C e (d) AC107 amostra tratada por 10 dias a 800°C.

É visível a mudança de morfologia no tratamento desta composição, observa-se que o antimônio caminha nos contornos de grãos agregando-se em certas regiões da amostra, a matriz da amostra aparenta estar homogênea, sendo que tal afirmação é confirmada por análises de WDS. Nas tabelas abaixo serão apresentados os dados obtidos para a matriz, fase branca e para os contornos de grãos (fase cinza mais clara) da amostra como fundida, nas tabelas apresentamos os dados coletados, as médias entre as medidas e o desvio padrão da média (δ).

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	52,15	52,27	52,43	52,3	±0,1
As	40,55	40,84	40,62	40,7	±0,1
Sb	7,30	6,89	6,95	7,0	± 0,2

Tabela 5.35 – Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz para AC091 como fundida.
Elemento	1	2	3	4
Mn	3,24	11,63	4,61	15,26
As	0,17	1,01	0,58	1,06
Sb	96,59	87,36	94,81	83,68

Tabela 5.36 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase branca para AC091 como fundida.

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	52,96	52,07	52,24	52,4	±0,5
As	24,68	29,80	25,42	27	± 2
Sb	22,36	18,13	22,34	21	± 2

Tabela 5.37 – Porcentagem atômica determinada por MEV do contorno de grãos para AC091 como fundida.

Podemos notar que na região da fase branca as concentrações de manganês, arsênio e antimônio variam muito, a fase formada na região denominada como matriz é $MnAs_{0,778}Sb_{0,135}$ e nos contornos de grãos é $MnAs_{0,51}Sb_{0,399}$. Para as amostras tratadas realizamos análises de WDS somente para AC107, os resultados da matriz e da fase branca são apresentados nas tabelas Tabela 5.38 e Tabela 5.39.

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	50,95	51,04	50,95	50,71	50,58	50,8	±0,2
As	37,98	37,73	37,74	37,97	38,05	37,9	±0,1
Sb	11,07	11,23	11,31	11,32	11,37	11,3	±0,1

Tabela 5.38 – Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz da amostra tratada por 10 dias MnAs_{0,7}Sb_{0,3} (AC107).

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	0,80	1,22	0,51	0,8	±0,3
As	0,18	0,34	0,30	0,27	±0,08
Sb	99,02	98,44	99,19	98,9	±0,4

Tabela 5.39 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase branca da amostra tratada por 10 dias MnAs_{0,7}Sb_{0,3} (AC107).

Na amostra tratada por 10 dias, a fase formada na região branca é essencialmente antimônio e na matriz é $MnAs_{0,74}Sb_{0,22}$. Acompanhamos os espectros de raios-X para as amostras fundidas e tratadas para o composto $MnAs_{0,7}Sb_{0,3}$. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.60.



Figura 5.60 - Difratogramas de MnAs_{0.7}Sb_{0.3} para diferentes tratamentos.

Podemos observar espectros mais definidos com o efeito de tratamentos nas amostras, principalmente para a tratada por 10 dias. Utilizamos refinamento de Rietveld no difratograma obtido pela análise de difração de raios-X para amostra com tratamentos de 10 dias, de modo a obter valores precisos para os parâmetros de rede hexagonal a e c e para estimar as modificações ocorridas quando se substitui 30% de Sb no sítio do As em MnAs.



Figura 5.61- Difratograma de MnAs_{0,7}Sb_{0,3} para 10 dias de tratamento.

O refinamento de Rietveld confirma que o composto apresenta duas fases, uma minoritária, Sb, e outra majoritária, MnAs_{0,7}Sb_{0,3}. A fase minoritária (com 5 %) apresenta estrutura hexagonal do tipo NiAs e grupo espacial R-3m com a = b = 4,32 Å, c = 11,22 Å, $\gamma = 120^{\circ}$ e V = 181,11 Å³, já a fase predominante (com 95%) possui estrutura hexagonal (do tipo NiAs) do grupo espacial P63/mmc com a = b = 3,79 Å, c = 5,77 Å, $\gamma = 120^{\circ}$ e V = 71,77 Å³, estes parâmetros confirmam que há uma variação no volume quando comparado com a "mãe" MnAs. Os resultados obtidos para os parâmetros de rede na fase majoritária estão de acordo com os apresentados anteriormente pela literatura [18].

A amostra tratada por 10 dias foi caracterizada magneticamente, obtivemos curvas de magnetização por campo, para o cálculo de efeito magnetocalórico e magnetização por temperatura, este será apresentado mais à frente para comparar o processo de fusão e tratamento térmico com o processo de moagem de alta energia. A Figura 5.62 mostra o efeito magnetocalórico de AC107.



Figura 5.62– EMC para AC107 MnAs_{0,7}Sb_{0,3} com 10 dias de tratamento térmico para campo de 0 T a 5T.

5.11 MnAs_{1-x}Sb_x

Nessa seção apresentaremos os resultados de todas as análises realizadas para os compostos da família $MnAs_{1-x}Sb_x$. Pelas análises de raios-X de toda a série já apresentadas em seções anteriores, podemos construir gráficos que nos informem sobre o comportamento dos parâmetros de rede *a* e *c* e do volume considerando cada concentração de Sb.



Figura 5.63– Variação (a) dos parâmetros de rede *a* e *c* e (b) do volume em relação a concentração de Sb substituído na rede da "mãe" MnAs.

Pelas análises estruturais podemos notar que houve um aumento no volume de aproximadamente 4,8% do MnAs_{0,7}Sb_{0,3}, quando comparamos com a "mãe" MnAs. Dos gráficos apresentados na Figura 5.63 podemos retirar qual a variação de volume, $d V/d x \sim 1 1,4 A^{\circ} x^{-1}$, e dos parâmetros de rede, $d a/d x \sim 0,2 4 A^{\circ} x^{-1}$ e $d c/d x \sim 0,2 3 A^{\circ} x^{-1}$. Podemos notar que a variação para os dois parâmetros são iguais entre as concentrações de $0 \le x \le 0,3$.

A Figura 5.64 apresenta a variação de T_C em relação a concentração de antimônio na rede do MnAs, observamos que os valores obtidos são menores do que os descritos na literatura [9,10] e quando comparado ao diagrama de fase construído por Ido [56] a forma da curva até a concentração de 30% de Sb está de acordo, o que realmente difere desses dados são os valores de T_C 's. O responsável por isso é a quantidade de Sb presente em cada amostra. Confirmamos e determinamos a existência de um "gap" de imiscibilidade do As-Sb, no qual mesmo para as amostras resfriadas instantaneamente de uma temperatura de aproximadamente 1100°C para a ambiente não conseguimos vencer a barreira da segregação de antimônio e mesmo com os tratamentos térmicos não foi possível a dissociação do Sb.



Figura 5.64- Variação dos T_C's em relação a concentração de Sb substituído na rede da "mãe" MnAs.

A Figura 5.65 apresenta o efeito magnetocalórico para a série de MnAs_{1-x}Sb_x de $0 \le x \le 0,3$.



Figura 5.65– EMC em relação a concentração de Sb substituído na rede da "mãe" MnAs para uma variação de campo magnético de 0 T a 5T.

Este efeito é reduzido drasticamente até a concentração de 10% de Sb, então escolhemos os compostos com concentrações a partir de x = 0,125 onde a taxa de queda do efeito é de $d(\Delta S)/dT = -76J/kgK^2$ e propomos e calculamos um novo compósito utilizando como referência o trabalho de von Ranke et al [40].

5.12 Compósito de MnAs_{1-x}Sb_x

Para o cálculo do compósito utilizamos os compostos com as seguintes concentrações: MnAs_{0.875}Sb_{0.125}, $MnAs_{0.85}Sb_{0.15}$, $MnAs_{0.8}Sb_{0.2}$, $MnAs_{0.75}Sb_{0.25}$ e MnAs_{0.7}Sb_{0.3}. Todos as amostras utilizadas nesse compósito foram fundidas em tubos de quartzo e tratadas por 10 dias a 800°C. A escolha desses compostos da série MnAs_{1-x}Sb_x se deve ao fato de todos apresentarem transição de segunda ordem com um descontinuidade apenas no volume e ao contrário dos dados da literatura [10,11,25], Figura 5.40, todos efeitos estão próximos ou menores a 25 J/kg.K. É interessante ressaltar que ainda não se tratam de amostras com fase única, e se o diagrama de fases de Ido [18] estiver correto, até concentrações de 30% de Sb o T_C deverá diminuir e consequentemente a substituição de Sb ocasiona a redução no EMC. O que observamos experimentalmente até o presente momento, é que as concentrações reais dos compostos nos forneceram T_C's e efeitos magnetocalóricos menores do que os relatados na literatura [10,11,25].

Para explicar o efeito magnetocalórico desses compostos da série MnAs_{1-x}Sb_x, que apresentam transição de segunda ordem, consideramos o modelo de Bean e Rodbell [1] supondo a dependência da temperatura de Curie na deformação da rede, não utilizamos o parâmetro de Grüneisen, pois o efeito pode ser explicado somente considerando a interação de troca que é fortemente dependente na distância interatômica. Aqui não consideramos a dependência na temperatura de Debye, portanto para todos ao ajustes $\gamma = 0$ e T₀ e β variam, Tabela 5.40.

Concentração	β	T ₀ (K)	$T_{C}(K)$	Y _i razão molar
0,125	11,3	262	268,0	0,08
0,15	10,5	252	256,5	0,21
0,20	10,9	233	236,5	0,19
0,25	10,2	216	217,0	0,14
0.30	7.9	197	199.0	0.38

$$\label{eq:stability} \begin{split} \textbf{Tabela 5.40} &- \text{Os parâmetros do modelo } \beta \text{ e } T_0 \text{ para os compostos da série } MnAs_{1-x}Sb_x \\ & \text{e os valores da simulação para a razão molar do compósito.} \end{split}$$

O EMC desses compostos utilizados são apresentados na Figura 5.66, neste gráfico apresentamos os resultados experimentais que são representados pelos símbolos coloridos e

as linhas pretas representam os ajustes teóricos com campo $H_1 = 0$ e $H_2 = 5T$. Fizemos os ajustes utilizando o modelo teórico somente para os compostos que foram utilizados na preparação do compósito.



Figura 5.66 – Dependência da temperatura na variação da entropia total para alguns compostos da série MnAs_{1-x}Sb_x para a variação do campo magnético de 0-5T. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas os resultados teóricos.

Com o aumento da pressão química o efeito magnetocalórico diminui, o uso de somente um T_0 não dá conta de explicar o efeito para todos os compostos, já que as temperaturas de transição destes materiais diminuem com a quantidade de concentração. O aumento da concentração de Sb diminui o valor de β , T_0 e T_C . Observamos uma redução nos valores de β para todas as concentrações, com exceção a 20%, por mais que todas as amostras foram preparadas com as mesmas condições, incluindo tempos de fusão e tratamentos térmicos, ainda não é possível ter controle na quantidade de Sb que irá segregar em cada amostra.

Sugerimos a utilização de cinco compostos já definidos acima com concentrações diferentes de Sb para a obtenção de um material refrigerante. O cálculo é realizado da seguinte forma: $\left|\Delta S^{Comp.}\right| = \sum_{i=1}^{5} y_i \left|\Delta S^i\right|$ versus a temperatura, onde y_i é a razão molar, dado na Tabela 5.40, e *i* é a composição entre as cinco concentrações de Sb como mostrado na Figura 5.67.



Figura 5.67 – Dependência de - Δ S na temperatura para os dados experimentais, símbolo colorido, e para os dados calculados, linha preta.

Para o compósito calculado o efeito magnetocalórico extraído está por volta de 6,5 J/kg.K num intervalo de temperatura de 199 K para 268 K. Os resultados experimentais para o compósito em todo intervalo de temperatura, estão em excelente acordo com os resultados calculados a partir dos EMC de cada composto. Essas medidas foram realizadas com intervalos de 3 K nas curvas de M x H, se usássemos um intervalo de temperatura menor, provavelmente teríamos resultados que estariam mais sobrepostos ao cálculo previsto.

5.13 $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$

Segundo dados apresentados por Wada e Asano [91] para o $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$, o resfriamento rápido do composto quando no estado fundido suprime a precipitação da segunda fase, entretanto, o tratamento a altas temperaturas, mas abaixo da linha sólida, é efetiva para a obtenção da homogeneidade. Observamos experimentalmente que a segunda fase, Sb puro, não é eliminada para os compostos sem o excesso de Mn quando fundidos com resfriamento rápido e muito menos para os compostos que passaram por tratamentos térmicos. Trabalhos apresentados por Morikawa et al [92] indicam que provável no caso do sistema ternário Mn-As-Sb, o composto $\delta = 0$ facilmente precipita Sb porque alguns

átomos de Mn ocupam locais intersticiais, eles sugerem que amostras monofásicas podem ser obtidas quando os compostos são enriquecidos por Mn. Então, utilizando o método desenvolvido durante o doutoramento, preparamos duas amostras enriquecemos com 10% de Mn referente à quantidade de Sb na estequiometria, AC145 $Mn_{1,01}As_{0,9}Sb_{0,1}$ e AC146 $Mn_{1,02}As_{0,8}Sb_{0,2}$, as amostras passaram por tratamento térmico de 6 dias.

A amostra de $Mn_{1,01}As_{0,9}Sb_{0,1}$ e $Mn_{1,02}As_{0,9}Sb_{0,2}$ foram caracterizada por análise microestrutural utilizando microscópio óptico, como é mostrado na Figura 5.68 e Figura 5.69.



Figura 5.68- Micrografia obtida em microscópio óptico do Mn_{1,01}As_{0,9}Sb_{0,1} (AC145).



Figura 5.69- Micrografia obtida em microscópio óptico do Mn_{1,02}As_{0,8}Sb_{0,2} (AC146).

A micrografia reproduz toda a microestrutura de AC145 e AC146, é possível a presença de trincas e buracos nos dois compostos, o que torna o material muito frágil. Ainda é observado para essas amostras quando fundidas a presença de uma pequena porção da segunda fase branca em torno dos contornos de grãos. Ao contrário do descrito pela literatura, observamos que mesmo fundindo e tratando os compostos ternários Mn-As-Sb enriquecidos por Mn ainda o antimônio continua segregando.

Utilizamos refinamento de Rietveld para AC145 tratada por 6 dias, obtido pela análise de difração de raios-X.



Figura 5.70- Difratograma de Mn_{1,01}As_{0,9}Sb_{0,1} para amostra tratada por 6 dias.

O refinamento de Rietveld confirma que o composto apresenta duas fases, uma minoritária, Sb, e outra majoritária, MnAs_{0,9}Sb_{0,1}. A fase minoritária (com 2,8 %) apresenta estrutura hexagonal do tipo NiAs e grupo espacial R-3m com a = b = 4,491(1)Å, c = 10,329970Å, $\gamma = 120^{\circ}$ e V = 180,462 Å³, já a fase predominante (com 97,2%) possui estrutura hexagonal (do tipo NiAs) do grupo espacial P63/mmc com a = b = 3,7265(1) Å, c = 5,7491(2) Å, $\gamma = 120^{\circ}$ e V = 69,140 Å³. Comparando o resultado com os dados obtidos em AC086 (MnAs_{0,9}Sb_{0,1}) observamos uma pequena diferença nos parâmetros de rede que causa um aumento de 0,11% no volume da célula unitária.

A amostra $Mn_{1,01}As_{0,9}Sb_{0,1}$ tratada foi caracterizada magneticamente por curvas de magnetização versus temperatura e por magnetização versus campo magnético aplicado para a determinação do efeito magnetocalórico e a avaliação das modificações causadas pela adição de Mn. Os resultados são apresentados nas Figura 5.71 e Figura 5.72.



Figura 5.71 – Curva de histerese térmica para o composto Mn_{1,01}As_{0,9}Sb_{0,1} (AC145_t6dias).

Comparando as curvas de histerese térmica para o $MnAs_{0,9}Sb_{0,1}$, Figura 5.43, tratada por 5 dias e a curva da amostra $Mn_{1,01}As_{0,9}Sb_{0,1}$ da amostra tratada por 6 dias percebe-se uma pequena diferença na temperatura de transição destes materiais, a amostra com excesso possui uma transição 3 K abaixo da amostra sem o excesso de Mn no composto. Este pequeno valor pode ser considerado a erros experimentais.

Observamos que o efeito magnetocalórico obtido para a concentração de x = 0,1 de antimônio quando enriquecidos por Mn é um pouco maior do que para as amostras sem o excesso de Mn. O estudo sobre o enriquecimento com Mn nesses compostos pode se tornar muito interessante, quando a técnica para a obtenção de amostras com fase única estiver dominada.



Figura 5.72 – Curva de histerese térmica para o composto Mn_{1,01}As_{0,9}Sb_{0,1} (AC145_t6dias).

5.14 Processo de Moagem de Alta Energia

Para se definir o tempo de moagem e quais condições são as melhores para se obter uma amostra possivelmente com fase única, e ainda com boas propriedades magnéticas e estruturais, preparamos algumas amostras com concentração de 30 % de antimônio para compararmos todos os resultados. Preparamos três tipos de amostras de MnAs_{0,7}Sb_{0,3} para passar pelo processo de moagem de energia, a primeira partimos somente dos elementos (AC134), a segunda utilizamos uma amostra fundida (AC127) e a última foi fundida e passou por um tratamento térmico de 10 dias (AC107). Para definir o tempo de moagem para cada amostra, foram realizadas análises de difração de raios-X em intervalos de tempo pré-definidos, até os picos referentes à presença de Sb livre desaparecer do espectro medido. Na Figura 5.73 apresentamos um exemplo, a amostra AC107. É possível observar que para a amostra fundida e tratada por 10 dias, 5horas de moagem é suficiente para a eliminação do Sb.



Figura 5.73 – Difratograma do MnAs_{0.7}Sb_{0.3} (AC107) para 0h e 5h de moagem.

Realizamos análises de microscopia eletrônica de varredura por WDS e as imagens registradas são apresentadas nas Figura 5.74 e Figura 5.75. Designamos as amostras da seguinte maneira: Figura 5.74 (a) AC127 – 48h: amostra como fundida, processo de moagem por 30 horas e tratada por 48horas a 800°C, (b) AC107 – 24h: amostra fundida, tratada por 10 dias a 800°C, processo de moagem por 5 horas e tratada por 24 horas a 800°C. A Figura 5.75 mostra AC107 – 48 h: amostra fundida, tratada por 10 dias a 800°C,

processo de moagem por 5 horas e tratada por 48 horas a 800°C. Não é apresentado nenhuma micrografia para a amostra que partiu dos elementos (AC134) para qualquer tratamento, pois o tempo utilizado de moagem não eliminou a segregação do antimônio.



Figura 5.74 – Micrografía de MEV de MnAs_{0,7}Sb_{0,3} das amostras moídas no processo de alta energia e tratadas.



Figura 5.75 – Micrografia de MEV de MnAs_{0,7}Sb_{0,3} de AC107 moída no processo de alta energia e tratada por 48 horas a 800^oC.

Observamos pelas micrografías registradas na Figura 5.74 (a) AC127 - 48h e (b) AC107 - 24h apresentam oxidação nas microestruturas das amostras. Já em AC107 – 48h não é observado nenhum ponto de oxidação, na microestrutura existe trincas e buracos grandes como pode ser visualizado na Figura 5.75, analisamos essas amostras por WDS e encontramos em todas elas a presença de somente uma fase, como mostra as tabelas abaixo. Nas tabelas apresentamos os dados coletados, as médias entre as medidas e o desvio padrão da média (δ).

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	53,02	53,49	53,28	52,93	53,48	53,2	±0,2
As	33,85	33,56	33,19	32,70	30,70	33	±1
Sb	13,13	12,95	13,53	14,36	15,81	14	±1

Tabela 5.41 – Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz da amostra AC127 - 48h.

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	51,70	51,83	51,76	51,55	51,44	51,6	±0,1
As	37,18	35,78	36,96	37,47	36,49	36,8	±0,7
Sb	11,12	12,39	11,28	10,97	12,07	11,6	±0,6

Tabela 5.42 – Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz da amostra AC107 - 24h.

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	52,00	50,94	51,93	51,98	52,08	51,8	±0,5
As	33,46	34,23	33,08	32,96	32,53	33,2	±0,6
Sb	14,54	14,83	14,99	15,05	15,39	15,0	±0,3

Tabela 5.43 – Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz da amostra AC107 - 48h.

Detectamos pelas análises de WDS que todas as amostras preparadas pelo método de moagem com 24h ou 48 h de tratamento estão monofásicas. Para AC127 - 48h a fase formada é MnAs_{0,62}Sb_{0,26}, para AC107 - 24h é MnAs_{0,71}Sb_{0,22} e AC107 - 48h é MnAs_{0,64}Sb_{0,29}. Podemos observar que AC107 - 48h é a que está mais próxima da composição nominal para todos os elementos, agora é interessante realizar um estudo magnético e estrutural para comparar a diferença entre elas.

Inicialmente fizemos medidas de magnetização pela temperatura desses materiais para observar qual a resposta magnética de cada material, Figura 5.76.



Figura 5.76 – Curva de M x T para diferentes tempo de moagem e tratamentos térmicos.

Comparamos todos os resultados com a amostra como fundida e tratada por 10 dias. Observamos que a temperatura de transição de AC134 está próxima a AC107 fundida e tratada por 10 dias, pois como já vimos em análises nas seções anteriores AC107 apresenta segregação de antimônio, assim como foi observado nas análises microestruturais em AC134. A amostra AC127 - 48h mostra uma curva de magnetização típica de antiferromagnetismo, provavelmente o tempo de moagem ocasionou mudanças na estrutura magnética do MnAs_{0,7}Sb_{0,3}.

Já para a amostra fundida e tratada por 10 dias, depois de ter passado pelo processo de moagem, foi submetida a dois diferentes tratamentos, 24 horas e 48 horas. Observamos pelas curvas de magnetização por temperatura uma pequena diferença na temperatura de transição desses dois materiais, mas ambas apresentam transição de segunda ordem. Realizamos análises de difração de raios-X para definir através das propriedades estruturais qual o melhor material. A Figura 5.77, mostra os difratogramas para as amostras tratadas por 24h e 48 h depois do processo de moagem.



Figura 5.77 – Difratogramas de MnAs_{0,7}Sb_{0,3} para as amostras tratadas por 24 horas e 48 horas depois do processo de moagem.

Podemos observar nos dois difratogramas que os picos do espectro da amostra tratada por 24 horas estão mais alargadas do que a amostra tratada por 48 horas, isto acontece, pois o processo de moagem causa amorfização na amostra e isto é revertido com tratamentos térmicos. Pelo espectro apresentado na Figura 5.77, notamos que AC107-24h está amorfa e assim realizou-se o refinamento de Rietveld somente em AC107-48h, Figura 5.78, para se obter valores precisos para os parâmetros de rede a e c e então estimar as modificações ocorridas.



Figura 5.78 – Refinamento de Rietveld de MnAs_{0,7}Sb_{0,3} para a amostra tratada por 48 horas depois do processo de moagem.

As análises pelo refinamento de Rietveld confirmaram que o composto apresenta fase única com estrutura hexagonal, tipo NiAs, do grupo espacial P63/mmc com a = b = 3,87 Å, c = 5,76 Å, $\gamma = 120^{0}$ e V = 74,84 Å³. Quando comparado ao MnAs, é observado um aumento de 9,25% no volume da célula unitária.

O efeito magnetocalórico foi calculado para as amostras AC107-24h e AC107-48h, comparamos os resultados com a amostra que foi fundida e tratada, os resultados são apresentados na Figura 5.79.



Figura 5.79 – EMC de MnAs_{0,7}Sb_{0,3} para amostras preparadas em diferentes processos.

O efeito magnetocalórico é reduzido de 5,74 J/kg.K a 153 K (AC107-24h) para 4,11 J/kg.K a 139 K (AC107-48h) com o efeito de tratamento nessas amostras, observamos que o efeito é reduzido drasticamente quando toda a segregação de antimônio é eliminada para o MnAs_{0,7}Sb_{0,3}.

5.15 Filme Fino de MnAs e MnAs_{1-x}Sb_x

5.15.1 Filme Fino de MnAs

A amostra foi caracterizada magneticamente sobre o substrato de silício, apresentando uma magnetização de saturação a 4 K de $2,6 \mu_B / (atMn)$, a temperatura de transição foi de 316 K aumentando e diminuindo a temperatura. Esses resultados são apresentados nas Figura 5.80 e Figura 5.81.



Figura 5.80 – Curva de magnetização vs temperatura para o filme de MnAs, substrato de silício.

É possível observar na figura inserida dentro da Figura 5.80 que a filme de MnAs realmente não apresenta histerese térmica, o curioso é que a curva de magnetização do filme fino de MnAs é mais alargado do que para as amostras em bulk.



Figura 5.81 – Magnetização de saturação a 4 K do filme fino de MnAs, substrato de silício.

A magnetização de saturação do filme de MnAs quando comparado com a amostra em bulk sofre uma redução em 0,6 $\mu_B / (atMn)$. É importante ressaltar que a quantidade de massa no filme é muito pequena, a espessura do filme de MnAs é de 6.688 Å e m = 1,033 10^{-4} g, tanto que para a análise por refinamento de Rietveld percebemos um valor muito grande para o R_{wp}.



Figura 5.82 – Refinamento de Rietveld para o filme fino de MnAs, substrato de silício.

As análises pelo refinamento de Rietveld confirmaram que o composto apresenta uma estrutura hexagonal, tipo NiAs, do grupo espacial P63/mmc com a = b = 3,7037(4)Å, c = 5,737(1)Å, $\gamma = 120^{\circ}$ e V = 68,15 Å³. Quando comparado ao MnAs em bulk, nota-se uma pequena redução no eixo $a (\approx 0,4\%)$ e um aumento no eixo $c (\approx 0,6\%)$ o volume da célula unitária é reduzida em $\approx 0,5\%$. Analisamos o pico mais intenso para cada a amostra em bulk e para o filme, isto é o 1° e o 3° pico, em ambos os casos a largura do pico para o filme fino é maior. Indicando uma imperfeição sobre o filme, provavelmente ocasionada pelo processo de deposição do material sobre o substrato. O efeito magnetocalórico será apresentado mais a frente com os filmes de MnAs_{0,95}Sb_{0,05} e MnAs_{0,9}Sb_{0,1}.

5.15.2 Filme Fino de MnAs_{0,95}Sb_{0,05}

A amostra foi caracterizada magneticamente sobre o substrato de silício, apresentando uma magnetização de saturação a 4 K de 2,7 $\mu_B / (atMn)$, a temperatura de transição foi de 301 K aumentando e diminuindo a temperatura. Esses resultados são apresentados nas Figura 5.83 e Figura 5.84.



Figura 5.83 – Curva de magnetização vs temperatura para o filme de MnAs_{0,95}Sb_{0,05}, substrato de silício.

Assim como para o MnAs, Figura 5.80, o filme de $MnAs_{0.95}Sb_{0.05}$ não apresenta histerese térmica e a curva é mais alargada, provavelmente ocasionado por tensões no filme.



Figura 5.84 – Magnetização de saturação a 4 K do filme fino de MnAs_{0.95}Sb_{0.05}, substrato de silício.

A espessura do filme de $MnAs_{0.95}Sb_{0.05}$ é de 6.220 Å e m = 7,5525 10^{-5} g. O filme foi submetido a análise por refinamento de Rietveld, Figura 5.82.



Figura 5.85 – Refinamento de Rietveld para o filme fino de MnAs, substrato de silício.

O refinamento de Rietveld confirma a presença de duas fases, uma minoritária, Sb, e outra majoritária, MnAs_{0,95}Sb_{0,05}. A fase minoritária (com 5 %) apresenta estrutura hexagonal do tipo NiAs e grupo espacial R-3m, já a fase predominante (com 95%) possui estrutura hexagonal, tipo NiAs, do grupo espacial P63/mmc com a = b = 3,702(1) Å, c = 5,746(2)Å. Observamos que nos filmes finos também ocorre segregação de antimônio.

5.15.3 Filme Fino de MnAs_{0,9}Sb_{0,1}

A amostra foi caracterizada magneticamente sobre o substrato de silício, apresentando uma magnetização de saturação a 4 K de $2,8 \mu_B / (atMn)$, a temperatura de transição é próxima a 275 K aumentando e diminuindo a temperatura. Esses resultados são apresentados nas Figura 5.86 e Figura 5.87.



Figura 5.86 – Curva de magnetização vs temperatura para o filme de MnAs_{0,9}Sb_{0,1}, substrato de silício.

Assim como para o MnAs, Figura 5.80, o filme de $MnAs_{0,9}Sb_{0,1}$ também não apresenta histerese térmica e a curva é alargada num intervalo de aproximadamente 50 K, provavelmente ocasionado por tensões no filme.



Figura 5.87 – Magnetização de saturação a 4 K do filme fino de MnAs_{0,9}Sb_{0,1}, substrato de silício.

A espessura do filme de $MnAs_{0,9}Sb_{0,1}$ é de 6.410 Å e m = 9,70772 10⁻⁵ g. O filme foi submetido a análise por refinamento de Rietveld, Figura 5.82.



Figura 5.88 – Refinamento de Rietveld para o filme fino de MnAs_{0,9}Sb_{0,1}, substrato de silício.

O refinamento de Rietveld confirma a presença de duas fases, uma minoritária, Sb, e outra majoritária, MnAs_{0,95}Sb_{0,05}. A fase minoritária (com 10 %) apresenta estrutura hexagonal do tipo NiAs e grupo espacial R-3m, já a fase predominante (com 90%) possui estrutura hexagonal, tipo NiAs, do grupo espacial P63/mmc com a = b = 3,710(2)Å, c = 5,755(3)Å. Observamos que nos filmes finos também ocorre segregação de antimônio.

O cálculo do efeito magnetocalórico foi realizado para os três filmes e apresentaremos os três resultados no mesmo gráfico para poder comparar a magnitude com e sem a presença de antimônio. É importante dizer que, conforme foi mostrado nas curvas de magnetização, houve um alargamento na curva para todos os filmes, e assim as medidas de M x H foram realizadas em intervalos de aproximadamente 2,5 K na região de transição e de 6 K fora da região de transição do material. Então não se torna viável a comparação dos resultados com as amostras em bulk, até mesmo pela quantidade de amostra depositada sobre o filme. Os EMC são apresentados na Figura 5.89.



Figura 5.89 – EMC para os filmes de MnAs, MnAs_{0,95}Sb_{0,05} e MnAs_{0,9}Sb_{0,1}.

O efeito magnetocalórico nos filmes finos é reduzido quando comparado com as amostras em bulk, observamos que as características do efeito para os filmes é do tipo de transição magnética de segunda ordem para o MnAs_{0,95}Sb_{0,05} e MnAs_{0,9}Sb_{0,1}, isto quando comparado com o formato de curvas para as amostras em bulk da série MnAs_{1-x}Sb_x desenvolvidas neste trabalho. Para o MnAs o máximo da variação de entropia é de 14 J/kg.K a 322 K, do MnAs_{0,95}Sb_{0,05} é de 8 J/kg.K a 308,75 K e do MnAs_{0,9}Sb_{0,1} é de 7 J/kg.K a 270 K. Tem que ser considerado, que estes filmes sofreram uma tensão superficial durante sua preparação, que os tornam estes imperfeitos, como constatado em análises de Rietveld e foi observado durante as medidas de espessura de cada filme. Obtemos por refinamento de Rietveld, a informação que há segregação de antimônio nos filmes, o resfriamento não é tão rápido a ponto de passar pelo gap de imiscibilidade do As-Sb, Figura 5.33, e evitar essa segregação.

5.16 MnAs_{1-x}Te_x

Foi registrada duas regiões com diferentes aumentos para a amostra de $MnAs_{0.95}Te_{0.05}$ como são mostradas na Figura 5.90 (a) e (b).



Figura 5.90 – Micrografia de MEV da amostra $MnAs_{0,95}Te_{0,05}$ (AC113) como fundida (a) aumento 5µm e (b) aumento 20µm.

Registramos a presença de quatro fases e denominamos como: matriz, fase cinza escuro (pequenas manchas presente em toda a microestrutura), fase branca e fase cinza clara (regiões entre a matriz e a fase branca), nas tabelas apresentamos os dados coletados, as médias entre as medidas e o desvio padrão da média (δ).

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	49,50	50,03	50,14	49,86	50,22	49,9	±0,2
As	50,19	49,68	49,56	49,86	49,49	49,7	±0,2
Te	0,31	0,29	0,30	0,28	0,29	0,29	± 0,01

Tabela 5.44 –	Porcentagem atômica	determinada por M	EV da mat	riz na amostra M	$\ln As_{0,95} Te_{0,05}$ (4)	AC113).
---------------	---------------------	-------------------	-----------	------------------	-------------------------------	---------

Elemento	1	2	3	4	Média	δ
Mn	49,35	49,56	48,95	49,25	49,3	±0,2
As	50,45	50,25	50,75	50,53	50,5	±0,2
Te	0,20	0,19	0,30	0,22	0,23	±0,05

Tabela 5.45 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase cinza escuro na amostra $MnAs_{0.95}Te_{0.05}$ (AC113).

Elemento	1	2	3	4	Média	δ
Mn	49,98	49,83	49,65	50,60	50,0	±0,4
As	49,79	49,92	50,06	49,13	49,7	±0,4
Te	0,23	0,25	0,29	0,27	0,26	± 0,02

Tabela 5.46 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase cinza clara na amostra $MnAs_{0.95}Te_{0.05}$ (AC113).

Elemento	Mn	As	Te		
1	49,83	1,66	48,51		
2	50,94	2,60	46,46		
3	50,63	4,67	44,70		
4	50,01	7,49	42,50		
5	48,48	6,31	45,21		
6	49,04	6,72	44,24		
7	49,06	2,81	48,13		
8	50,46	0,80	48,74		
9	51,38	7,29	41,33		
Média	50	4	45		
δ	±1	±2	± 2		

Tabela 5.47 – Porcentagem atômica determinada por MEV para a fase branca de MnAs_{0,95}Te_{0,05} (AC113).

Como se pode notar, a estequiometria real obtida não é a desejada para a amostra $MnAs_{0,95}Te_{0,05}$ (AC113). A fase média obtida na matriz é $MnAs_{0,996}Te_{0,006}$, para a fase cinza escuro $MnAs_{1,024}Te_{0,005}$, para a fase cinza claro $MnAs_{0,994}Te_{0,005}$ e na fase branca é difícil estimar a estequiometria da fase obtida, podemos notar pela Tabela 5.47 existe uma variação nas concentrações em frações atômicas tanto do As como do Te.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X para as amostras AC113 $(MnAs_{0.95}Te_{0.05})$ e AC114 $(MnAs_{0.8}Te_{0.2})$ e refinamento Rietveld para as amostras obtidas com substituição de telúrio na rede MnAs. As Figura 5.91 e Figura 5.92 apresentam os resultados.



Figura 5.91 – Raios-X de AC113 e refinamento por Rietveld.

As análises pelo refinamento de Rietveld confirmaram a presença de duas fases, uma fase minoritária, MnTe, (com 4 %) apresenta estrutura hexagonal do tipo NiAs e grupo espacial P 63/mmc com a = b = 4,1483(7)Å, c = 6,717(2)Å e $\gamma = 120^{0}$, já a fase predominante, MnAs_{0,95}Te_{0,05}, (com 96%) possui estrutura hexagonal, do tipo NiAs, com grupo espacial P63/mmc, seus parâmetros de rede são a = b = 3.7268(1)Å, c = 5.7199(2)Å, $\gamma = 120^{0}$ e V = 68.801Å³. A ocupação dos átomos de manganês se encontram na posição 2*a* e os átomos de As e Te a posição 2*c* as coordenadas do Mn são (0 0 0) e as coordenadas do As e Te são (0,3333 0,6667 0,25).



Figura 5.92 – Raios-X de AC114 e refinamento por Rietveld.

Em AC114 as análises pelo refinamento de Rietveld confirmaram a presença de duas fases, em quantidades significativas. A primeira fase MnTe com 32 %, apresenta estrutura hexagonal do tipo NiAs e grupo espacial P 63/mmc com a = b = 4.1464(2)Å, c = 6.7125(5) Å, $\gamma = 120^{\circ}$ e V = 68.801Å³, já a segunda fase MnAs_{0,8}Te_{0,2} com 68% possui estrutura hexagonal, do tipo NiAs do grupo espacial P63/mmc com a = b = 3.72810(8)Å, c = 5.7198(2)Å, $\gamma = 120^{\circ}$ e V = 68.847Å³. Podemos observar uma mudança muito pequena entre o volume de MnAs_{0,95}Te_{0,05} e MnAs_{0,8}Te_{0,2}, como se ocorre-se uma saturação na quantidade de telúrio presente nos compostos, considerando a porcentagem atômica da substituição de telúrio em ambos os casos.

A amostra foi caracterizada magneticamente, apresentando uma magnetização de saturação a 4 K de 3,5 $\mu_B/(atMn)$, a temperatura de transição foi de 322 K aumentando a

temperatura e de 314 K diminuindo a temperatura, e um valor máximo – ΔS de 60 J/(kg.K). Os resultados são apresentados nas Figura 5.93 e Figura 5.94.



Figura 5.93 – (a) Curva de M x T e (b) Magnetização de saturação a 4 K de MnAs_{0,95}Te_{0,05}.

A magnetização de saturação do $MnAs_{0.95}Te_{0.05}$ é maior do que o MnAs, observamos que a temperatura de transição aumentou em 4 K com a quantidade de telúrio substituído ao MnAs, isto é esperado já que o raio atômico do telúrio (r = 1,37 Å) é maior do que a do arsênio (r = 1,21 Å). A histerese térmica praticamente fica inalterada com a substituição de 5% de Te. O efeito magnetocalórico neste composto foi medido num intervalo de 2 K, provavelmente o efeito aumentaria se fosse de 1 K.



Figura 5.94 – EMC para MnAs_{0,95}Te_{0,05}.

5.17 MnAs_{1-x}P_x

Como apresentamos no capítulo anterior, preparamos somente as amostras com concentrações x = 0,05, 0,1 e 0,003, e apenas as amostras com x = 0,1 e 0,003 foram submetidas as análises por WDS. As figuras, bem como as tabelas de dados são apresentadas abaixo, nas tabelas apresentamos os dados coletados, as médias entre as medidas e o desvio padrão da média (δ). Primeiramente apresentaremos a imagem registrada para x = 0,05.



Figura 5.95 – Micrografia de MEV da amostra x = 0.05 (AC096) como fundida.

Podemos verificar a existência de duas regiões na matriz, cinza mais clara e cinza escura, as fases de $MnAs_{0,95}P_{0,05}$ (AC096) serão avaliadas por difração de raios-X. Como podemos observar, essas duas regiões também foram observadas para a amostra como fundida em $MnAs_{0,9}P_{0,1}$ (AC098), é claro que como a concentração de P é maior, maior é essa diferença entre as duas fases, como mostra a Figura 5.96. É interessante chamar a atenção ao fato de AC098 apresentar tantas rachaduras como no caso do MnAs, Figura 5.2.



Figura 5.96 – Micrografia de MEV da amostra x = 0,1 (AC098) como fundida.

A imagem apresentada na Figura 5.96 reproduz toda a extensão da microestrutura. Foram registradas duas regiões para essa amostra, que dividem a microestrutura praticamente em partes iguais, uma fase clara e a outra fase escura os resultados são apresentados nas tabelas abaixo. Para cada fase registrou-se 3 pontos aleatórios na microestrutura.

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	51,13	51,26	51,09	51,16	±0,07
As	44,96	44,83	45,70	45,2	±0,3
Р	3,91	3,91	3,21	3,7	±0,3

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	51,26	51,42	51,36	51,35	±0,06
As	42,08	42,16	42,46	42,2	±0,1
Р	6,66	6,42	6,18	6,4	$\pm 0,2$

Tabela 5.48 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase clara da matriz em AC098.

Tabela 5.49 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase escura da matriz em AC098.

Os valores obtidos das análises quantitativas nos forneceram os seguintes resultados para as duas fases em $MnAs_{0,9}P_{0,1}$: para a fase clara da matriz: $MnAs_{0,88}P_{0,07}$ e para a fase clara da matriz: $MnAs_{0,82}P_{0,125}$. É observada uma perda de uma pequena fração de arsênio nas duas fases determinadas.

Para registrar a imagem de elétron retroespalhado para $MnAs_{0,997}P_{0,003}$ (AC147), tivemos que forçar o contraste para poder visualizar as nuanças entre duas regiões que define os grãos. A Figura 5.97 (a), (b) e (c) apresenta a micrografia registrada.



Figura 5.97 – Micrografía de MEV de $MnAs_{0,997}P_{0,003}$ (AC147) como fundida, (a) imagem retrosecundário (topográfica), (b) imagem de elétron retroespalhado com contraste e (c) imagem de elétron retroespalhado.

Na Figura 5.97 (a) observamos a imagem topográfica de $MnAs_{0,997}P_{0,003}$, podendo confirmar a presença de buracos nessa amostra. Na Figura 5.97 (c) mostramos a imagem que nos induziria, visualmente, a acreditar que a microestrutura da amostra é homogênea, mas com um contraste maior foi possível observar pela Figura 5.97 (b) a existência de pelo

menos duas fases, que classificamos como fase escura (pontos 1 e 2) e fase clara (pontos 3, 4 e 5). Apresentamos todos esses dados em uma só tabela e fizemos a média de todos, pois como pode ser constatado na Tabela 5.50 a diferença é muito pequena nas frações atômicas dessas duas fases, acreditamos também que essas diferenças de nuanças seja somente orientações de grãos.

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	50,636	50,683	50,742	50,844	50,972	50,8	±0,1
As	49,269	49,220	49,157	49,054	48,923	49,1	±0,1
Р	0,102	0,097	0,101	0,101	0,104	0,101	±0,003

Tabela 5.50 – Porcentagem atômica determinada por MEV na matriz em AC147.

A fase formada para esta amostra é MnAs_{0,966}P_{0,002}, podemos notar uma perda de arsênio e fósforo. Neste caso, devido a uma quantidade tão pequena de fósforo, seja interessante fazer um estudo sistemático no processo de fusão e determinar uma média de percentagem de perda de As e P, e assim colocar um excesso desses elementos para a fusão dos materiais, já que estes possuem uma pressão de vapor muito alta o que os tornam materiais tão voláteis. É importante ressaltar que o estudo realizado em nível de dopagem no sítio do As, foi apenas preliminar por isso nem submetemos essa amostra a tratamento térmico.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X para as amostras AC096 $(MnAs_{0.95}P_{0.05})$ e AC098 $(MnAs_{0.9}P_{0.1})$ e refinamento Rietveld para as amostras obtidas com substituição de fósforo na rede MnAs. As Figura 5.98 e Figura 5.99 apresentam os resultados.

Utilizamos refinamento de Rietveld no difratograma obtido pela análise de difração de raios-X para amostra AC096, de modo a obter valores precisos para os parâmetros de rede *a*, *b* e *c* e para estimar as modificações ocorridas quando há substituição de 5% de fósforo no sítio do As em MnAs. As análises pelo refinamento de Rietveld confirmaram a formação da fase MnAs_{0,95}P_{0,05}, mas como é possível visualizar no difratograma, Figura 5.98, os picos estão alargados, neste caso seria de grande importância realizar tratamentos térmicos para a estabilização da fase. A estrutura determinada é ortorrômbica do tipo MnP e grupo Pnma com *a* = 5,6899(3) Å, *b* = 3,6331(3) Å, *c* = 6,3325(4) Å e V = 130,91 Å³.

Pelos dados fornecidos pelo refinamento de Rietveld, obtidos a partir do difratograma de AC096 (MnAs_{0,95}P_{0,05}) podemos observar que com uma pequena substituição de P na rede do MnAs (5%) a estrutura do composto modifica de hexagonal para ortorrômbica.



Figura 5.98 – Raios-X de AC096 e refinamento por Rietveld.

A ocupação dos átomos de manganês se encontram na posição 4c e os átomos de As e P a posição 4c as coordenadas do Mn são (0,9946(6); 0,250000; 0,2104(5)) e as coordenadas do As e P são (0,2920(4); 0,250000; 0,9227(5)).



Figura 5.99 – Raios-X de AC098 e refinamento por Rietveld.

Utilizamos refinamento de Rietveld no difratograma obtido pela análise de difração de raios-X para amostra AC098. Através dessa análise foi possível determinar os parâmetros de rede *a*, *b* e *c* quando se substitui 10% de fósforo no sítio do As em MnAs. As análises pelo refinamento de Rietveld confirmaram a formação da fase $MnAs_{0,9}P_{0,1}$, mas como é possível visualizar no difratograma, Figura 5.99, os picos estão mais alargados do que no caso de AC096 principalmente para ângulos maiores que 60°, implicando que seria muito importante o estudo com tratamentos térmicos para se estabilizar da fase $MnAs_{0,9}P_{0,1}$.

A estrutura determinada é ortorrômbica do tipo MnP e grupo Pnma com a = 5,6075(6) Å, b = 3,5453(4) Å, c = 6,2360(7) Å, observamos neste caso um valor muito alto para o Rwp, pois o espectro não se encontra muito definido.

Fizemos um estudo nas curvas de magnetização vs temperatura para os compostos com substituição de fósforo, Figura 5.100 e Figura 5.101, para comparar a resposta magnética em composto com 5% e 10% de substituição ou em nível de dopagens para o caso de $MnAs_{0,997}P_{0,003}$. A Figura 5.100 (a) mostra apenas a curva de subida da magnetização a campo constante para $MnAs_{0,95}P_{0,05}$, é possível observar uma mudança no comportamento da curva quando comparado ao MnAs. Na Figura 5.100 (b), a curva de magnetização por temperatura apresenta a subida e descida de temperatura a campo constante para $MnAs_{0,9}P_{0,1}$.



Figura 5.100 – Curva de magnetização por temperatura para (a) - $MnAs_{0.95}P_{0.05}$ (b) - $MnAs_{0.9}P_{0.1}$.

É observado um máximo local em 227 K para $MnAs_{0,95}P_{0,05}$ e de 230 K para $MnAs_{0,9}P_{0,1}$, nesse ponto indica o começo da ordem antiferromagnética de longo alcance. Em ambos os casos, obtemos que abaixo de T_N o momento magnético decresce com o decréscimo da temperatura, o aumento observado na magnetização com o decréscimo da temperatura abaixo de T_N é indicativo do ferromagnetismo ou de metamagnetismo, e a redução drástica da magnetização mais adiante em relação à temperatura é característica de uma transição ferromagnética-antiferromagnética. Esse tipo de comportamento é observado quando há um redução muito drástica no volume da rede do MnAs [18,30].

O efeito magnetocalórico é reduzido drasticamente, como pode ser visualizado na Figura 5.101. O que não torna interessante o estudo do efeito magnetocalórico para concentrações com fósforo, com concentrações superiores a 2%, o primeiro estudo do efeito para a dopagem no sítio do arsênio foi realizado com concentração de x = 0,003 e será apresentado na Figura 5.103.



Para a dopagem com P no sítio do As, onde a redução não é tão significativa, observamos que não há modificação na curva de magnetização por temperatura a campo constante, Figura 5.102.



Figura 5.102 – Curva de magnetização por temperatura para $MnAs_{0.997}P_{0.003}$.

A transição magnética na subida da temperatura é de 317 K e de 305 K na descida, portanto é observado um aumento na histerese térmica quando comparado com o MnAs. O efeito magnetocalórico tem o máximo da variação da entropia em 176 J/kg.K.



Figura 5.103 – EMC para AC147 MnAs_{0.997}P_{0.003}.

Este efeito, é indicativo que o efeito magnetocalórico colossal é observado para compostos de MnAs com dopagens no sítio do arsênio.

5.18 Mn_{1-x}Fe_xAs

As amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura são algumas como fundidas e todas as que passaram por tratamento térmico de 48 horas. Podemos observar pela micrografía que essas amostras, apresentam pequenos buracos e a dopagem de Fe inibe a presença das trincas como é observado no MnAs, Figura 5.2. Nessas amostras observamos que a microestrutura apresenta duas tonalidades, inicialmente acreditávamos que isso ocorria justamente pela amostra apresentar duas fases, mas as análises realizadas por WDS mostraram que isso ocorre justamente por diferenças nas orientações de grãos, já que as estequiometrias obtidas são praticamente as mesmas. A seguir, apresentaremos algumas micrografías registradas e apresentaremos os resultados das análises quantitativas nas amostras como fundidas, bem como para as que passaram pelo tratamento térmico. Em alguns compostos para a série $Mn_{1-x}Fe_xAs$ analisamos as amostras como fundida para compará-las com as que foram submetidas ao tratamento térmico, pois como poderá ser verificado mais adiante, observamos um aumento significativo no efeito magnetocalórico quando essas são submetidas ao tratamento térmico. As amostras submetidas ao estudo por WDS foram: $Mn_{0,997}Fe_{0,003}As$, $Mn_{0,994}Fe_{0,006}As$, $Mn_{0,99}Fe_{0,01}As$ e $Mn_{0,985}Fe_{0,015}As$, nas tabelas apresentamos os dados coletados, as médias entre as medidas e o desvio padrão da média (δ).

As Figura 5.104 (a) e (b) apresentam as micrografías de MEV das amostras como fundida e tratada a 48 horas de $Mn_{0.997}Fe_{0.003}As$.



Figura 5.104 – Micrografia de MEV da amostra x = 0,003 (AD002) (a) fundida e (b) tratada por 48h a 800°C.

A tabela abaixo apresenta o resultado obtido para as análises quantitativas na matriz da amostra tratada.

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	51,78	50,92	51,12	51,41	51,99	51,4	±0,4
Fe	0,22	0,16	0,20	0,16	0,20	0,19	±0,02
As	48,00	48,92	48,68	48,43	47,81	48,4	±0,4

Tabela 5.51 – Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz na amostra tratada (AD002T).

Como mostra a Tabela 5.51, tomamos 5 pontos na microestrutura da amostra tratada, não sendo constatada nenhuma diferença na fração atômica em qualquer uma das regiões com tonalidades diferentes, como mostrada na Figura 5.104 (b). A estequiometria obtida é $Mn_{0,997}Fe_{0,0036}As_{0,94}$, o que indica uma evaporação do arsênio devido ao tratamento térmico, e ainda observamos um excesso de Fe nesta composição, é importante ressaltar que esse excesso não se deve ao erro de pesagem, já que a quantidade de ferro é muito

pequena. Fundimos 5g de MnFe, cortamos em pedaços próximos ao peso calculado e tomamos o cuidado de recalcular a quantidade de massa para o arsênio e para a diferença do manganês. Assim, atribuímos que esse excesso de Fe medido provavelmente é devido a evaporação de uma pequena porcentagem de massa do Mn na fusão do MnFe em forno a arco, já que este possui uma pressão de vapor maior do que a do Fe. É interessante dizer ainda, que observamos uma perda de massa de 1,58% no MnFe e atribuímos essa perda ao Mn já que este possui uma pressão de vapor maior do que a do Fe, assim na preparação das amostras de Mn_{1-x}Fe_xAs acrescentamos 1,58% de Mn em relação a quantidade de MnFe que seria utilizada a cada amostra.

As Figura 5.105 (a) e (b) apresentam as micrografías de MEV das amostras como fundida e tratada a 48 horas de $Mn_{0.994}Fe_{0.006}As$.



Figura 5.105 – Micrografia de MEV da amostra x = 0,006 (AD001) (a) fundida e (b) tratada por 48h a 800°C. Na amostra tratada não observamos qualquer diferença na microestrutura, assim realizamos as medidas quantitativas na matriz, que é apresentado nas tabelas abaixo.

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	50,79	50,82	50,97	50,73	51,13	50,9	±0,1
Fe	0,34	0,38	0,38	0,36	0,33	0,36	± 0,02
As	48,87	48,80	48,65	48,91	48,54	48,7	±0,1

Tabela 5.52 – Porcentagem atômica determinada por MEV da amostra tratada de Mn_{0,994}Fe_{0,006}As (AD001).

Aqui, também observamos a evaporação do arsênio e um excesso do Fe na estequiometria da amostra, $Mn_{0,994}Fe_{0,007}As_{0,95}$. Registramos imagens do $Mn_{0,99}Fe_{0,01}As$, que são apresentadas na Figura 5.106, e estas representam exatamente toda a microestrutura de AC094 como fundida e tratada.


Figura 5.106 – Micrografia de MEV da amostra x = 0.01 (AC094) (a) fundida e (b) tratada por 48h a 800°C.

Fizemos análises na amostra tratada separando em três regiões, a fase escura da matriz (manchas que aparecem na microestrutura), a fase clara da matriz e a fase branca (observada perto dos buracos).

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	49,88	50,05	49,47	49,8	±0,2
Fe	0,63	0,64	0,60	0,62	±0,01
As	49,49	49,31	49,93	49,6	± 0,2

Tabela 5.53 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase escura da matriz na amostra tratada(AC094T).

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	48,95	48,37	48,58	48,52	48,50	48,6	±0,1
Fe	0,56	0,48	0,55	0,52	0,63	0,55	±0,04
As	50,49	51,15	50,87	50,96	50,87	50,9	±0,1

Tabela 5.54 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase clara da matriz na amostra tratada (AC094T).

Elemento	1	2	3	4	Média	δ
Mn	48,00	47,72	48,67	48,54	48,2	±0,4
Fe	0,62	0,64	0,55	0,41	0,6	±0,03
As	51,38	51,64	50,78	51,05	51,2	±0,3

Tabela 5.55 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase branca da amostra tratada (AC094T).

Observamos que essa fase branca se encontra em pequenas regiões da microestrutura. Os valores obtidos das análises quantitativas nos levam a considerar que essas amostras são monofásicas em toda sua extensão, as fases formadas são: para a fase escura da matriz: $Mn_{0,99}Fe_{0,012}As_{0,986}$, para a fase clara da matriz: $Mn_{0,99}Fe_{0,012}As_{1,04}$ e para a fase branca - $Mn_{0,99}Fe_{0,012}As_{1,05}$.

Fizemos análises na amostra para o $Mn_{0.985}Fe_{0.015}As$ (AD003) como fundida e classificamos a microestrutura em três regiões, a fase escura da matriz (manchas que

aparecem na microestrutura), a fase clara da matriz e a linha branca que é esperado ser a mesma fase observada perto dos buracos. Realizamos as medidas na microestrutura da amostra tratada por 48 horas para comparar os resultados com a como fundida.



Figura 5.107 – Micrografia de MEV da amostra x = 0,015 (AD003) (a) fundida e (b) tratada por 48h a 800°C.

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	49,91	50,07	49,97	49,98	±0,06
Fe	0,74	0,71	0,73	0,73	±0,01
As	49,35	49,22	49,30	49,29	±0,05

 Tabela 5.56 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase escura da matriz na amostra como fundida (AD003).

Elemento	1	2	3	4	Média	δ
Mn	49,72	49,55	49,68	49,70	49,66	±0,05
Fe	0,80	0,75	0,77	0,81	0,78	± 0,02
As	49,48	49,70	49,55	49,49	49,55	± 0,07

 Tabela 5.57 – Porcentagem atômica determinada por MEV da fase clara da matriz na amostra como fundida (AD003).

Elemento	1	2	3	Média	δ
Mn	49,87	50,07	49,79	49,9	±0,1
Fe	0,81	0,78	0,80	0,80	±0,01
As	49,32	49,15	49,41	49,29	±0,09

Tabela 5.58 – Porcentagem atômica determinada por MEV da linha branca na amostra como fundida (AD003).

Elemento	1	2	3	4	5	Média	δ
Mn	50,07	50,10	50,02	50,15	50,75	50,2	±0,3
Fe	0,76	0,73	0,80	0,79	0,76	0,77	± 0,03
As	49,16	49,17	49,18	49,05	48,49	49,0	±0,3

Tabela 5.59 – Porcentagem atômica determinada por MEV da matriz na amostra tratada (AD003).

Para essa concentração de Fe também observamos que a fase branca se encontra em pequenas regiões da microestrutura, em torno dos buracos ou em forma de uma linha na

amostra como fundida, já para a amostra tratada é observado vários "raios" dessa linha branca como mostra a Figura 5.107 (b). Os valores obtidos das análises quantitativas, forneceu os seguintes resultados para a amostra como fundida: para a fase escura da matriz - $Mn_{0,985}Fe_{0,0143}As_{0,97}$, para a fase clara da matriz - $Mn_{0,985}Fe_{0,0155}As_{0,98}$ e para a fase da linha branca - $Mn_{0,985}Fe_{0,0158}As_{0,973}$. É possível observar valores muito próximos para as estequiometrias obtidas nas três fases.

Na amostra que foi tratada por 48 horas determinamos 5 pontos na microestrutura, e não observamos nenhuma diferença das frações atômicas mesmo nas regiões claras como mostra a Figura 5.107 (b), tal afirmação é baseada nos dados da Tabela 5.59. A estequiometria obtida para a amostra tratada é $Mn_{0.985}Fe_{0.015}As_{0.96}$, podemos observar que houve uma estabilização na fração atômica do Fe, conforme a estequiometria nominal, mas é observado uma redução na porcentagem atômica do arsênio, quando comparada com a amostra como fundida, e isto se deve ao fato do As ser o elemento mais volátil.

Para fazer medidas da difração de raios-X com variação de temperatura foi utilizado um sistema desenvolvido com controlador de temperatura, assim foi obtido espectros para toda a série do $Mn_{1-x}Fe_xAs$ antes e depois das transições cristalográficas para cada composto. Todos os espectros passaram por refinamento de Rietveld para a determinação dos parâmetros, a Figura 5.108 é um exemplo dos espectros obtidos para a fase hexagonal e na fase ortorrômbica.



Figura 5.108 – Refinamento de Rietveld para $Mn_{0.99}Fe_{0.01}As$ na fase hexagonal e na ortorrômbica.

Em primeiro lugar, realizou-se uma medida na fase hexagonal para refinar a estrutura usando o método de Rietveld. Depois da transição de fase estrutural, foi realizada outra medida na fase ortorrômbica de forma a poder, com esta medida, refinar a estrutura após a transição. A Tabela 5.60 apresenta todos os resultados da série $Mn_{1-x}Fe_xAs$ para as duas fases cristalográficas, todas essas amostras foram fundidas em tubos de quartzo e rapidamente resfriadas, inclusive MnAs.

	Estrutu	Estrutura Hexagonal			Estrutura Ortorrômbica			
Composto	a = b (Å)	<i>c</i> (Å)	$V(Å^3)$	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$V(\text{\AA}^3)$	
MnAs	3,72297(5)	5,7080(1)	68,516	5,7278(2)	3,6782(3)	6,3817(4)	134,448	
Mn _{0,997} Fe _{0,003} As	3,72288(8)	5,7006(2)	68,425	5,7266(2)	3,6741(1)	6,3777(3)	134,187	
Mn _{0,994} Fe _{0,006} As	3,72127(9)	5,6972(2)	68,324	5,7208(3)	3,6694(1)	6,3716(5)	133,752	
Mn _{0,992} Fe _{0,008} As	3,72165(4)	5,6957(1)	68,320	5,7218(2)	3,6682(2)	6,3722(3)	133,743	
Mn _{0,99} Fe _{0,01} As	3,7218(1)	5,6935(3)	68,301	5,7186(2)	3,6664(2)	6,3681(3)	133,518	
Mn _{0,9875} Fe _{0,0125} As	3,72236(7)	5,6886(2)	68,261	5,7150(3)	3,6632(2)	6,3718(4)	133,393	
Mn _{0,985} Fe _{0,015} As	3,7210(4)	5,683(1)	68,145	5,7129(3)	3,6618(2)	6,3657(4)	133,165	

Tabela 5.60 – Parâmetros de rede a, b e c para a série Mn_{1-x}Fe_xAs.

A partir dos dados da estrutura hexagonal apresentados na Tabela 5.60, foi possível construir um gráfico para visualizar o comportamento dos parâmetros de rede e o volume com o aumento da concentração de Fe no MnAs. Na Figura 5.109 é possível observar que os parâmetros diminuem e consequentemente o volume com um a taxa de $dV/dx \sim -22$ Å³.



Figura 5.109 – Parâmetros de rede a e c e volume na série $Mn_{1-x}Fe_xAs$ na estrutura hexagonal.

Através dos dados da tabela e do gráfico apresentado acima, é observado uma redução na célula unitária para os compostos de $Mn_{1-x}Fe_xAs$. Considerando a diferença do raio atômico entre o Mn (r = 1,29 Å) e o Fe (r = 1,26 Å), mesmo que pequena, esperamos

que a substituição, em nível de dopagens, do Mn por Fe possa reproduzir o efeito magnetocalórico encontrado ao efeito obtido quando aplicado pressão no MnAs. Como mostrada na Figura 5.110, esta suposição foi de fato confirmada. Com o aumento da concentração de Fe, é observada uma diminuição do T_C para temperaturas mais baixas e um aumento surpreendente na histerese térmica.

Figura 5.110 – Curva de histerese térmica para os compostos da série Mn_{1-x}Fe_xAs.

Figura 5.111 – Curva de histerese térmica para Mn_{0,9825}Fe_{0,0175}As.

Em alguns momentos, a magnetização de saturação de $Mn_{1-x}Fe_xAs$ tem um comportamento muito similar ao MnAs sob pressão, mostrando uma grande variação no valor a pressões relativamente baixas, e um decréscimo com o aumento da pressão, como mostrado na Figura 5.112. Pode-se observar que depois de uma certa concentração de Fe a magnetização de saturação cai surpreendentemente, de valores próximos de 3,6 $\mu_B/(atMn)$ para aproximadamente 2,2 $\mu_B/(atMn)$ para a concentração de x = 0,175. Nota-se que as curvas de magnetização para x > 0,0125 não saturam para campos de 7 ou 8 T.

Figura 5.112 – Magnetização de saturação a 7 K para a série Mn_{1-x}Fe_xAs.

Dado a similaridade no comportamento entre pressão aplicada e dopagens em Fe, realizamos medidas de magnetização para o cálculo do efeito magnetocalórico e encontramos que esses compostos apresentam um efeito colossal a pressão ambiente. Os valores dos picos são comparáveis as medidas obtidas para o MnAs sob pressão, a Figura 5.113 mostra as medidas do efeito magnetocalórico colossal para a série Mn_{1-x}Fe_xAs. É evidente que o átomo de Fe está fazendo o mesmo papel como pressão, até mesmo nas reduções drásticas no efeito magnetocalórico colossal quando aplicado altas pressões observado para o composto de MnAs, Figura 5.15, assim como para a concentração de Fe que chega a exceder o valor (cerca de 1,25%) do efeito colossal , como mostrado na Figura

5.113. Está é acompanhada por uma redução na magnetização de saturação de cerca de 3,6 $\mu_B / (atMn)$ para 2,2 $\mu_B / (atMn)$ para x = 0,015 e 0,96 $\mu_B / (atMn)$ para x = 0,0175, como mostra a Figura 5.112.

Figura 5.113 – EMC para a série Mn_{1-x}Fe_xAs.

O comportamento de M x H é exatamente o mesmo como no caso do MnAs sob pressão, notavelmente a mudança observada do comportamento ferromagnético para o paramagnético para ambos a altas pressões aplicadas e para altas concentrações de Fe (Figura 5.112, x = 0,0175). Notamos, entretanto, que no caso dos compostos contendo Fe o efeito magnetocalórico para x > 0,0125 está ainda na faixa do efeito colossal ou gigante, porque, com a redução do spin associado ao átomo de Mn, o limite magnético é agora excedido por uma quantidade significativa no caso do composto x = 0,0175. Este está em contraste como caso da pressão, onde o efeito magnetocalórico realmente desaparece com o aumento da pressão sobre um valor crítico, enquanto a pressão induz a transição de alto spin para baixo spin do átomo de Mn. É importante notar que a potência refrigerante dos compostos é aumentada significativamente com concentrações de Fe acima do limite onde a transição do efeito colossal para o efeito gigante, Figura 5.114.

Figura 5.114 – Capacidade Refrigerante para os compostos da série Mn_{1-x}Fe_xAs.

O comportamento e valores dos picos da potência refrigerante para o composto dopado com Fe são similares aos observados ao MnAs a pressão ambiente. A diferença é que a potência refrigerante observada no efeito colossal é agora concentrada num pequeno intervalo de temperatura, significando que para esta pequena diferença na temperatura entre o reservatório quente e frio é possível extrair uma enorme quantidade de calor. Dada a possibilidade de sintonizar a temperatura de Curie deste composto via concentrações de Fe, este fato pode ser particularmente importante em projetos de regeneradores magnéticos em camadas com uma capacidade refrigerante enorme num intervalo de temperatura relativamente enorme, de 285 K a 310 K, o intervalo onde foi observado o efeito colossal para compostos usando o Fe como substituintes. Esta janela no intervalo de temperatura é motion de temperatura entre aplicações de refrigeração em torno de temperaturas ambiente. Só é necessário projetar o regenerador de tal um modo que cada camada "trabalhe" em um intervalo de temperatura centrada com o pico do efeito e a espessura das camadas emparelhadas a um decréscimo na temperatura igual para a largura do efeito colossal para os compostos utilizados na camada.

Uma questão importante é se o Fe só está fazendo um efeito geométrico, ou se está contribuindo para alterar a estrutura eletrônica do composto. As semelhanças entre pressão aplicada e concentrações de Fe apoiam a idéia que o papel principal dos átomos de Fe está só fazendo um papel geométrico, diminuindo os parâmetros de rede (a diferentes taxas lineares) e o volume da célula unitária (linearmente) em substituição de Mn. Com o presente conjunto de dados não é possível obter mais informações sobre este assunto. De fato, a baixa temperatura calor específico revelou praticamente o mesmo coeficiente eletrônico para MnAs ($\gamma = 0,009$ mJ e $\theta_D = 285$ K) e MnFeAs ($\gamma = 0,009$ mJ e $\theta_D = 295$ K), indicando que não há alteração da densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi causado pela presença de Fe nos compostos.

Para explicar o efeito magnetocalórico colossal nos compostos dopados com Fe, consideramos o modelo de Bean e Rodbell [1] supondo a dependência da temperatura de Curie na deformação da rede, considerando ainda, a dependência da temperatura de Debye na deformação da rede através dos parâmetros do modelo de Grüneisen. Os parâmetros do modelo foram estimados em trabalhos anteriores para o MnAs [1], a compressibilidade e o número de partículas por unidade de volume são os mesmos utilizados neste trabalho para ajustar os dados experimentais do MnAs sobre pressão, mas na série Mn_{1-x}Fe_xAs usamos T₀ = 259 K.

A mesma justificativa usada no efeito colossal para o MnAs sob pressão, usamos para explicar o efeito colossal na série $Mn_{1-x}Fe_xAs$, já que o Fe faz o papel da pressão, mas nesse caso como pressão química. O aumento colossal na entropia total a T_C é devido a duas combinações e sobreposições de efeitos: (a) o grande aumento na entropia magnética que ocorre quando o estado ordenado (ferromagnético) vai para o estado desordenado (paramagnético) num processo de primeira ordem e (b) um decréscimo abrupto na temperatura de Debye a T_C .

Aplicamos o modelo teórico [43], nos dados obtidos experimentais para toda série $Mn_{1-x}Fe_xAs$, na Figura 5.115 apresentamos as curvas para $Mn_{0,997}Fe_{0,003}As$, $Mn_{0,99}Fe_{0,01}As$ e $Mn_{0,985}Fe_{0,015}$.

Figura 5.115 – Dependência da temperatura na variação da entropia total $Mn_{1-x}Fe_xAs$ para a variação do campo magnético de 0-5T. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas os resultados teóricos.

A Tabela 5.61 mostra os parâmetros do modelo determinados para a série Mn_{1-x}Fe_xAs: γ , β e o decréscimo na temperatura de Debye para campo H = 0.

Composição	γ	β	$\Delta \Theta (\mathbf{K})$
0,003	-6,5	16,3	67
0,006	-7,3	15,5	67
0,008	-6,6	15,4	61
0,01	-7,8	15,0	66
0,015	-3,6	13,6	23
0,0175	-4,1	12,7	22

Tabela 5.61 – Os parâmetros do modelo γ , $\beta \in \Delta \Theta$ para H = 0 na série Mn_{1-x}Fe_xAs.

Observamos também para o $Mn_{1-x}Fe_xAs$ que o aumento de β leva o aumento de T_C , a redução nos parâmetros de β ajustados é confirmado pela redução na célula, pressão química, papel que a pressão aplicada faria quando fosse aumentada. O decréscimo para temperatura de Debye é abrupto e os valores mostrados na Tabela 5.61 é sem campo aplicado, observamos que quanto maior este valor menor é a concentração de Fe, isto é para pressões químicas menores.

O parâmetro γ começa a aumentar com o decréscimo do efeito magnetocalórico colossal, assim o máximo do efeito é acompanhado por um mínimo do parâmetro γ em função da pressão aplicada. O módulo de γ é maior no maior pico de $\Delta S \ge T$.

Capítulo 6

Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização do MnAs, MnSb, MnAs_{1-x}A_x (A= Te, P, Sb) e Mn_{1-x}Fe_xAs através de diferentes processos. Os resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

- Os resultados do MnAs e da família MnAs_{1-x}Sb_x obtidos são comparáveis aos reportados pela literatura;
- A metodologia desenvolvida para a fusão de amostras de MnAs é mais eficiente e rápida;
- A metodologia para a solidificação direcional do MnAs requer mais estudos para a obtenção de amostras Monocristalinas;
- O processo de moagem para a série MnAs_{1-x}Sb_x é eficiente desde que seja utilizado o tempo correto para cada concentração, a utilização deste processo pode ser estendido a materiais que apresentam um certo grau de segregação ou saturação de elementos na rede do MnAs, como por exemplo Te, S, Bi e Se.
- As curvas experimentais do EMC nos compósitos da série MnAs_{1-x}Sb_x demonstraram estar de acordo com as curvas calculadas,
- A substituição do elemento P, em nível de dopagem no sítio do As apresentou Efeito Magnetocalórico Colossal. o que torna viável a substituição de outros elementos em nível de dopagens como Sb, Te, S e Se, pois materiais com esses elementos são de grande interesse para o estudo do EMC;

- A obtenção de Filmes Finos na família MnAs_{1-x}Sb_x na evaporadora Flash requer mais estudos para a obtenção de filmes mais perfeitos e sem a segregação de Sb;
- As dopagens de Mn por Fe abaixo 1,5% apresentam Efeito Magnetocalórico Colossal, tal descoberta abre um grande leque para estudos (magnético e estrutural) em nível de dopagens em outros elementos tais como o Ti, V, Cr, Co, Ni e Cu.
- A descoberta da série dos compostos de Mn_{1-x}Fe_xAs, onde o átomo de Fe age como uma pressão hidrostática externa, induzindo o aparecimento do efeito magnetocalórico colossal a pressão ambiente e com picos a temperaturas sintonizadas pela concentração de Fe, abre a possibilidade da utilização destes como compósitos onde o intervalo de temperatura de trabalho é extremamente útil, de 310 K até 285 K, o intervalo de temperatura mais importante para produzir em massa refrigeradores magnéticos domésticos e industriais.

Capítulo 7

Trabalhos Futuros

A proposta de trabalho envolve justamente o projeto de pós-doutoramento (processo : 2005/04681-6) aprovada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp).

- substituições de P e Bi: os resultados obtidos para os compostos do tipo Mn_{1-x}T_xAs, em que x está no nível de dopagem, indica que estas substituições devem ser testadas novamente, fazendo dopagens, tanto utilizando o protocolo de fusão desenvolvido para o MnAsSb quanto utilizando outras técnicas, principalmente a moagem de alta energia seguida de tratamentos térmicos de estabilização e homogenização.
- substituições de S, Te e Se: estas substituições levaram a efeitos magnetocalóricos gigantes de valor acima do obtido usualmente para o composto puro MnAs. Por isso, propõe-se realizar estas substituições em nível de dopagem, com a síntese de várias composições utilizando o protocolo de fusão já desenvolvido, seguida de tratamento térmico de estabilização a 800°C/48 h, e caracterização das amostras por metalografia, raios X e medidas magnéticas. Em particular, deseja-se verificar com detalhe o efeito das dopagens nos parâmetros de rede, e verificar se consegue reproduzir o efeito de pressão química observado para o Fe, por exemplo.
- substituições cruzadas: como já colocado acima, a dopagem com Fe levou a um comportamento idêntico ao da aplicação de pressão, ou seja, diminuição de T_C, alargamento da histerese térmica, e efeito colossal, ao passo que a substituição com Cu levou a um efeito colossal relativamente pequeno, mas com T_C e histerese térmica invariáveis. Como um dos objetivos da pesquisa é a obtenção do efeito colossal sem histerese, surgiu o interesse em se realizar dopagens cruzadas, como Fe no sítio do Mn

e Sb no sítio do As, ou outros elementos neste sítio, como o S, o Te e o Se. Há interesse também em outras substituições, sempre com o objetivo de verificar se consegue o efeito colossal com temperatura de Curie sintonizável e com histerese baixa ou nula.

outras substituições/dopagens: um estudo dos diagramas de fases à base de As indica que existem pelo menos dois elementos da coluna IVA da tabela periódica que apresentam significativa solubilidade no As, que são o Ge e o Sn. Propomos o estudo do efeito da dopagem do composto com esta série de elementos, novamente caracterizando os materiais via metalografía, raios X, e medidas magnéticas, principalmente relativas ao efeito magnetocalórico.

Apêndice A

Artigos Publicados

[A1] von Ranke P. J., de Campos A., Caron L., Coelho A. A., Gama S., de Oliveira N. A., "Calculation of the Giant Magnetocaloric Effect in the Compound MnFeP_{0.45}As_{0.55}", *Phys. Rev. B.* 70, 094410 (2004).

[A2] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke and N. A. de Oliveira, "Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs", Phys. Rev. Lett. 93, 237202 (2004).

[A3] Carvalho, A M G ; Campos, A de ; Coelho, A. A. ; Gama, S ; Gandra, F G ; Ranke, P J Von ; Oliveira, N A de . "The Magnetic and Magnetocaloric Properties of Gd5Ge2Si2 Compound Under Hydrostatic Pressure". Journal of Applied Physics, 97(10) pp.1-3 (2005).

[A4] P. J. von Ranke, S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra, N. A. de Oliveira, "Theoretical description of colossal entropic magnetocaloric effect: Application to MnAs", Physical Review B, 73, 014415 (2006).

Referências Bibliográficas:

[1] Bean C. P., Rodbell D. S, Phys. Rev. 126, 1, 104-115 (1962)

[2] Luciano Gomes de Medeiros Junior, "Cálculo Teórico do Efeito Magnetocalórico do Composto La $(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ ", Rio de Janeiro: Instituto de Física, UERJ, 2006, 56p. Dissertação (Mestrado).

[3] von Ranke, P.J., "Desmagnetização Adiabática" Revista Ciência Hoje, vol. 26, nº155, p.
34. (1999).

[4] E. Warburg, Ann. Phys. 13, 141 (1881).

[5] Hashimoto T., Numusawa T., Shino M. and Okada T., "Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 K to room temperature: the ferromagnetic refrigerants" Cryogenics **21**, 647 (1981).

[6] Brück, E., " Developments in magnetocaloric refrigeration ", J. Phys. D: Applied Physics, TOPICAL REVIEW, 38, R381-R391 (2005).

 [7] Pecharsky V. K., Gschneidner Jr., K. A., "Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅(Si₂Ge₂)", *Phys. Rev. Lett.* 78, 23, 4494-4497 (1997).

[8] L. R. Edwards and L. C. Bartel, "Effect of Pressure on the Ferromagnetic Transition of MnAs_{1-x}Sb_x Solids Solutions". Physical Review B,vol. 5, n°13 pp. 1064-1072 (1972).

[9] E. L. Hall, L. H. Schwartz, G. P. Felcher and D.H. Ridgley, "Crystal and Magnetic Structure of $MnAs_{0.92}P_{0.08}$ ". Journal of Applied Physics, Vol. 41. n^o 3, 939 (1970).

[10] Wada H. & Tanabe Y., "Giant Magnetocaloric Effect of MnAs_{1-x}Sb_x", *Appl. Phys. Lett.* 79, 20, 3302-3304 (2001)

[11] Wada H., Taniguchi K. & Tanabe Y., "Extremely Large Magnetic Entropy Change of MnAs_{1-x}Sb_x Near Room Temperature", *Mater. Trans.* 43, 1, 73-77 (2002)

[12] Wada H., Morikawa T., Taniguchi K., Shibata T., Yamada Y. & Akishige Y., "Giant Magnetocaloric Effect of MnAs_{1-x}Sb_x in the Vicinity of First-Order Magnetic Transition", *Physica B* 328, 114-116 (2003)

[13] Tegus O., Brück E., Buschow K. H. J., de Boer F. R., "Transition-Metal-Based Magnetic Refrigerants for Room-Temperature Applications", *Nature* 415, 150-152 (2002)

[14] K. Selte, A. Kjekshus and A. F. Andresen, "Magnetic Structures and Properties of Mn_{1-t}Fe_tAs Phases", Acta Chemica Scandinavica A, 28, 61-70 (1974).

[15] I. F. Gribanov, "Magnetic transformations $Mn_{1-x}Fe_xAs$ alloys at high pressures". Fiz. Tverd. Tela, 17, 2429-2431 (1975).

[16] H. Fjellvag, H. D. Hochheimer and W. Honle, "Pressure Induced Transitions in MnAs and MnAs_{0.80}Sb_{0.20}", Physics Letters A, **118**, number 6, 293 (1986).

 [17] G. A. Govor, "Phase Magnetic Transformations in MnAs_{1-x}Sb_x Alloys", Journal de Physique, C8 Supplement nº12, 171 (1988).

[18] H. Ido, S. Yasuda and G. Kido, "Magnetization and magnetostriction of MnAs_{0.7}Sb_{0.3} in the paramagnetic temperature region", J. Appl. Phys., **69**(8), 4621 (1991).

[19] H. J. Kohnke, V. Dankelmann, Ch. Kleeberg, J. W. Schünemann, K. Bärner, A. Vetcher, and G. A. Govor, "Anisotropic Magnetization of Some $MnAs_{1-x}Sb_x$ Single Crystals", Phys. Stat. Sol. (B) **191**, 511 (1995).

[20] O. Nashima, T. Suzuki, H. Ido, K. Kamishima and T. Goto, "Magnetovolume effects of MnAs_{1-x}Sb_x", J. Appl. Phys., **79** (8), 4647 (1996).

[21] O. Nashima, T. Suzuki, K. Kamishima, T. Goto and H. Ido, "Magnetic phase transition of MnAs_{1-x}Sb_x", Physica B **237-238**, 159 (1997).

[22] T. Goto, M.I. Bartashevich, K. Kondo, K. Terao, H. Yamada and H. Ido, "Magnetic properties of MnAs_{0.7}Sb_{0.3} under high pressure. Comparasion with the magnetic moment calculated for MnAs with the NiAs-type structure", Journal of Alloys and Compounds **325**, 18, (2001).

[23] L. H. Schwartz, E. L. Hall and G. P. Felcher, "Magnetic Structure of MnAs and MnAs_{0,92}P_{0,08}", Journal of Applied Physics, 42, n. 4, 1621 (1971).

[24] A. Zieba, Y. Shapira and S. Foner, "Magnetic Phase Diagram of MnAs: Effect of Magnetic Field on Structural and Magnetic Transitions", Physics Letters, 91A, n.5, 243 (1982).

[25] H. Wada e T. Asano, "Effect of heat treatment on giant magnetocaloric properties of $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ ", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 290-291, 703 (2005).

[26] T. Morikawa, H. Wada, R. Kogure, S. Hirosawa, "Effect of concentracion deviation from stoichiometry on the magnetism of $Mn_{1+\delta}As_{0,75}Sb_{0,25}$ ", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 283, 322 (2004).

[27] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke and N. A. de Oliveira, Phys. Rev. Lett. 93, 237202 (2004).

[28] K. Maki, T. Kaneko, H. Hiroyoshi, K. Kamigaki, "Crystalline and Magnetic Properties of MnAs under Pressure", J. Magn. Magn. Mater.**177-181**, 1361 (1998).

[29] de Blois R. W., Rodbell D. S., "Magnetic First-Order Transition in Single-Crystal MnAs", *Phys. Rev.* 130, 4, 1347-1360 (1963)

[30] Menyuk N., Kafalas J. A., Dwight K., Goodenough J. B., "Effects of Pressure on the Magnetic Properties of MnAs", *Phys. Rev.* 177, 2, 942-951 (1969)

[31] Mônica Borges Gomes, "Efeito Magnetocalórico dos Compostos $Gd(Zn_{1-x}Cd_x)$ e $Gd(Pd_{1-x}Rh_x)$.", Rio de Janeiro: Física, UERJ, 2006, 83p. Dissertação (Mestrado).

[32] Tishin A. M., "Magnetocaloric Effect in the Vicinity of Phase Transitions", *Handbook of Magnetic Materials*, ed. Buschow, K. H. J., vol. 12, 395-524 (1999), North Holland Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.

[33] Pecharsky V. K., Gschneidner Jr., K. A., "Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration", *J. Magn. Magn. Mat.* 200, 44 (1999).

[34] Gschneidner Jr..K. A, Pecharsky V. K., Pecharsky A. O., "Recent developments in magnetocaloric materials", TOPICAL REVIEW.

[35] Tegus O. "Novel Materials for Magnetic Refrigeration", *PhD Thesis*, van der Waals-Zeeman Instituut, Universiteit van Amsterdam, the Netherlands, Oct. 2003.

[36] D. I. Uzunov, "Introduction to the Theory of Critical Phenomena- Mean Field, Fluctuations and Renormalization.", Word Scientific Publishing (1993).

[37] S. R. A. Salinas, "Introdução a Física Estatística", Ed. USP (1999).

[38] F. Reif, "Fundamental of statistical and thermal physics", Ed. McGraw-Hill (1984).

Hydrides", Phys. Rev. B 67, 104416-104418 (2003)

[39] von Ranke P. J., de Oliveira N. A., Gama S., "Understanding the Influence of the First Order Magnetic Phase Transition on the Magnetocaloric Effect: Application to $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ ", accepted in *J. Magn. Magn. Mater.*

[40] von Ranke P. J., de Oliveira N. A., Gama S., "Theoretical Investigations on Giant Magnetocaloric Effect in MnAs_{1-x}Sb_x", *Phys. Lett. A* 320, 302 (2004).

[41] von Ranke P. J., de Campos A., Caron L., Coelho A. A., Gama S., de Oliveira N. A., "Calculation of the Giant Magnetocaloric Effect in the Compound MnFeP_{0.45}As_{0.55}", *Phys. Rev. B.* (2004)

[42] Yu B. F., Gao Q., Zhang B., Meng X. Z., Chen Z., "Review on Research of Room Temperature Magnetic Refrigeration", *Int. J. of Refrig.* 26, 622-636 (2003)

[43] P. J. von Ranke, S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F. C.G. Gandra, N. A. de Oliveira, "Theoretical description of colossal entropic magnetocaloric effect: Application to MnAs", Physical Review B, 73, 014415 (2006).

[44] Thompson J. D., "Low-temperature pressure variations in a self-clamping pressure cell", Rev. Sci. Instrum. 55, 2, 231-234 (1984)

[45] L.F. Bates, "The Magnetic Properties of some Compounds of Manganese", Phil. Mag.
S. 7, Vol. 8 nº 52, 714 (1929).

[46] P. Debye, Handbuch der Radiologie, VI, p. 668 (1926).

[47] Hilpert & Dieckmann, Jahr. Der Rad. und Electrok, vol. 10, p. 91 (1913).

[48] P. C. Guillaud, "Les Points de Transformation des Composés Définis MnAs, MnBi en Relation Avec un Mécanisme Probable D'Antiferromagnétisme", Le Journal De Physique et Le Radium, 12, p. 223 (1951).

[49] K. Selte, A. Kjekshus, A. F. Andresen and A. Zieba, "On the Magnetic Properties of Transition Metal Substituted MnAs", Journal Phys. Solids, 38, p. 719 (1977).

[50] Chernenko V. A., Wee L., McCormick P. G., Street R., "Giant Magnetoelastic Response in MnAs", *J. Appl. Phys.* 85, 11, 7833-7837 (1999)

[51] Wilson R. H. and Kasper J. S., Acta Cryst 17, 95 (1964).

[52] Cris Adriano, " Estudo de propriedades estruturais e magnéticas de filmes epitaxiais de MnAs sobre GaAs (001)", Campinas: Instituto de Física Gleb Wataghin- IFGW, Unicamp, 2004, 76p. Dissertação (Mestrado).

[53] L.F. Bates, "The Specific Heats of Ferromagnetic Substances", Roy. Soc. Proc, A117, 680 (1928).

[54] G. A. Govor, "Investigation of characteristics of the crystal structure of MnAs", Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 23, 1444-1447 (1981).

[55] L. Pytlik and A. Zieba, "Magnetic Phase Diagram of MnAs", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 51, 199 (1985).

[56] G. E. Bacon e R. Street, "Magnetic Structure of Manganese Arsenide", Nature, 175, 518 (1955).

[57] N.N. Sirota and G. A. Govor, Phys. Status Solidi B 43, K165 (1971).

[58] Basinski Z. S., Pearson W. B., "The Non-Martensitic Diffusionless Transition in Manganese Arsenide at About 40°C", *Can. J. Phys.* 36, 1017-1021 (1958)

[59] G. Fischer, W. B. Pearson, "The electrical conductivity of Manganese Arsenide and Antimonide", *Can. J. Phys.* 36, 1010-1016 (1958).

[60] N. F. Mott e K. W. H. Stevens, Phil. Mag., 2, 1364 (1957).

[61] N. P. Grazhdankina and Yu. S. Bersenev, "Effect of Pressure on Magnetic Transformations in Manganese Arsenide", Soviet Physics Jetp, 24, nº4, 702 (1966).

[62] J. B. Goodenough, D. H. Ridgley, and W. A. Newman, Proc. Inter. Conf. On Magnetism at Nottingham, (Institute of Physics and The Physical Society, London, 1965), p. 542 (1964).

[63] A. Zieba, R. Zach, H. Fjellvag and A. Kjekshus, "Effect of External Pressure and Chemical Substitution on the Phase Transitions in MnAs". J. Phys. Chem. Solids,vol. 48, n°1, pp. 79-89 (1987).

[64] Kuhrt C., Schittny and Barner K., Phys. Satate Sol. (a) 91, 105 (1985).

[65] A. Smaili, R. Chahine, Adv. Cryog. Eng. 42, 445 (1996).

[66] T. Okita, Y. Makino, Journal Phys. Soc. Japan 25, 120 (1968).

[67] I. Teramoto, A. M. J. G. Van Run, J. Phys. Chem. Solids 29, 347 (1968).

[68] T. Morikawa, H. Wada, "Effect of deviation from stoichiometry on magnetic and magnetocaloric properties in MnAs_{1-x}Sb_x", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276, e583-e584 (2004).

[69] W. Reimers, E. Hellner, W. Treutmann, P.J. Brown, Journal Phys. Chem. Solids 44, 195 (1983).

[70] Ta. A. Ugai, A. M. Samoilov, G.V. Semenova and E.G. Goncharov, "Thermodynamic Analysis of Component Interactions in the Antimony-Arsenic System", Russian Journal of Physical Chemistry, 60 (1), 14 (1986).

[71] A. F. Andresen, H. Fjellvag e B. Lebech, "Neutron Diffraction of MnAs Under Pressure", Journal of Magnetic Materials 43, 158-160 (1984).

[72] J. B. Goodenough: J. Appl. Phys. 35, 1083S (1964).

[73] H. Ido, "Magnetic and Crystallographic Studies of Compound $MnAs_{0.9}P_{0.1}$ ". Journal of the Physical of Japan, Vol. 25. n^o 6, 1543 (1968).

[74] E.E. Huber and D. H. Ridgley: Physical Review 135, A1033 (1964).

[75] Galkin A. A., Savadskii E. A., Smirnov V. M. and Valkov V. A., Sov. Phys. – JETP Letters 20, 253 (1974).

[76] de Oliveira C. E. M., "Crescimento de Monocristais de GaSb, GaAs e InP pelo Método Czochralski", Campinas: Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Unicamp, 1996, 96p. Tese (Doutorado).

[77] Massalski, T. B., "Binary Alloy Phase Diagrams", Ed. ASM International, 2 ed., 1996.

[78] J. H. Dias da Silva, "Efeito das variações composicionais e tratamentos térmicos sobre as propriedades ópticas do antimoneto de Gálio Amorfo", Campinas: Instituto de Física Gleb Wataghin-IFGW, Unicamp, 1994, 115p. Tese (Doutorado).

[79] Y. Yamaguchi, H. Watanable, T. Suzuki, Journal Phys. Soc. Japan 41, 703 (1976).

[80] V.G. Provenzano, A.J. Shapiro and R.D. Shull, Nature 429, 853-587. (2004).

[81] Pecharsky A. O., Gschneidner Jr. K. A., Pecharsky V. K., "The Giant Magnetocaloric Effect of Optimally Prepared Gd₅Si₂Ge₂", *J. Appl. Phys.* 93, 8, 4722-4728 (2003)

[82] É. A. Zavadskii and B.M. Todris, Sov. Phys. Solid State 18, 173-174 (1976).[53] S.
Haneda, N. Kazama and Y. Yamaguchi, "Eletronic State of High Spin MnAs", J. Phys.
Soc. Jpn., 42, 1201 (1977).

[83] Tishin A. M., Pecharsky V. K., Gschneidner Jr., K. A., "Magnetocaloric Effect and Heat Capacity in the Phase-Transition Region", *Phys. Rev. B* 59, 503 (1999).

[84] Zimm C., Sternberg A., Pecharsky V. K., Gschneidner Jr. K. A., "Magnetocaloric Refrigeration", *Appliance Manufacturer Conf. & Expo*, Nashville, TN, USA, October 1998.

[85] Pecharsky V. K., Gschneidner Jr., K. A., "The Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ Materials for Magnetic Refrigeration", *Adv. Cryog. Eng.* 43, 1729-1736 (1998).

[86] Gschneidner Jr., K. A., Pecharsky V. K., "The Influence of Magnetic Field on the Thermal Properties of Solids", *Mat. Sci. Eng.* A287, 301-310 (2000)

[87] Pecharsky V. K., Gschneidner Jr., K. A., "Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄: An Extremum Material", *Adv. Mater.* 13, 9, 683-686 (2001)

[88] Tegus O., Brück E., Zhang L., Dagula, Buschow K. H. J., de Boer F. R., "Magneticphase Transitions and Magnetocaloric Effects", *Physica B* 319, 174-192 (2002)

[89] Fujita A., Fujieda S., Hasegawa Y., Fukamichi K., "Itinerant-electron Metamagnetic Transition and Large Magnetocaloric Effects in La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ Compounds and Their

[90] Pecharsky V. K., Gschneidner Jr. K. A., "Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration", *J. Magn. Magn. Mat.* 200, 44-56 (1999).

[91] Gschneidner Jr. K. A., Pecharsky V. K., "Magnetocaloric Materials", *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 387-429 (2000)

[92] Gschneidner Jr. K. A., Pecharsky V. K., "Magnetic Refrigeration", *Intermetallic Compounds: vol 3, Principles and Practice*, ed. Westbrook J. H. & Fleicher R. L., ch. 25, 519-539, John Wiley & Sons Ltd. (2002).

[93] Brück E., Tegus O., Li X. W., de Boer F. R., Buschow K. H. J., "Magnetic Refrigeration – Towards Room-Temperature Applications", *Physica B* 327, 431-437 (2003)

[94] Gschneidner Jr. K. A., Pecharsky V. K., "Report on Magnetic Refrigerators (Room Temperature)", *American Physical Society March Meeting*, Austin, TX, USA (2003).

[95] Schoen P., Metallurgie, 8(23), 739-741 (1911).

[96] Oftedal, Z. Phys. Chem., 128, 135-153 (1927) in German.

[97] Halla F. and Nowotny H., Z. Phys. Chem. B, 34, 141-144 (1936) in German.

[98] Vanyarkho V.G., Moshchalkova N.A., Guchenko V.M., and Fadeeva N.V., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 24(6), 900-903 (1988); TR: Inorg. Mater., 24(6), 762-765 (1988).

[99] Haughton J.L., J. Iron Steel Inst., 115, 417-433 (1927).

[100] Wachtel E., Urbain G., and Ubelacker E., Compt. Rend., 257, 2470-2472 (1963).

[101] Hofmann H.P., Lohberg K., and Reif W., Arch. Eisenhüttenwes., 41(10), 975-982 (1970)

[102] Ko M. and Nishizawa T., J. Jpn. Inst. Met., 43(2), 118-126 (1979).

[103] Takayama T., Wey M.Y., and Nishizawa T., Trans. Jpn. Inst. Met., 22(5),315-325 (1981)

[104] N.Kh. Abrikosov, K.A. Dyuldina, and V.V. Zhadanova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 4, 1878-1884 (1968) in Russian; TR: Inorg. Mater. (USSR), 4, 1638-1642 (1968).

[105] F.M.A. Carpay, Philips Res. Rep., (Suppl. 10) (1968).

[106] J. van den Boomgaard, Philips Res. Rep., 24, 284-298 (1969).

[107] H. Nagasaki, I. Wakabayashi, and S. Minomura, J. Phys. Chem. Solids, 30, 329-337 (1969).

[108] G.S. Mann and L.H. Van Vlack, Metall. Trans. B, 88, 53-56 (1977).

[109] C.C. Colucci, "Propriedades Estruturais e Magnéticas de Compostos $Tr_2Fe_{17}N_x$ ", Campinas: Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, 1993, 105p. Tese (Doutorado).

[110] Adachi K., J. Phys. Soc. Japan, 16, 2187 (1961).

[111] C. Kittel, Introdução a Física do estado Sólido, Ed. Guanabara (1978).

[112] N. W. Aschroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Ed. Saunders College Publishing (1976).

[113] K. Motizuki and K. Katoh, "Spin Fluctuation Theory of Intermetallic Compound MnAs", Journal of the Physical Society of Japan, 53 n°2, 735 (1984)

[114] H. Ido, "Magnetic properties of mixed crystals with NiAs-type structure", Journal Appl. Phys. 57 (1), 3247 (1985).