

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ALINE DA SILVA DEMUNER

O EFEITO MAGNETOCALÓRICO NOS  
COMPOSTOS  $(\text{La}, \text{TR})[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , ONDE  
TR= Y OU Gd.

VITÓRIA  
2008

ALINE DA SILVA DEMUNER

O EFEITO MAGNETOCALÓRICO NOS  
COMPOSTOS  $(\text{La}, \text{TR})[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , ONDE  
TR= Y OU Gd.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Física, na área de concentração em Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas.

Orientador: Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi.

VITÓRIA  
2008

ALINE DA SILVA DEMUNER

# O EFEITO MAGNETOCALÓRICO NOS COMPOSTOS $(\text{La}, \text{TR})[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , ONDE $\text{TR} = \text{Y}$ OU $\text{Gd}$ .

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Física, na área de concentração em Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas.

Apresentado em 30 de Maio de 2008.

## BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi  
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)  
Orientador

---

Prof. Dr. Ângelo Marcio Gomes  
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

---

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas  
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

---

Prof. Dr. José Rafael Cápuia Proveti  
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho em especial aos meus pais Walter e Angela e às minhas irmãs Liane e Laine, por estarem sempre ao meu lado me incentivando, apoiando e me dando todo o carinho durante todas as etapas da minha vida.

Aos amigos do LEMAG pelos momentos de aprendizagem constante e pela amizade solidificada, ao longo deste trabalho, que certamente se eternizará.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pelo dom da vida e por ser a minha força em todos os momentos difíceis.

Aos meus pais, que não somente me criaram com amor e carinho, mas me ensinaram princípios que levarei para sempre comigo. A eles, agradeço tudo o que sou hoje.

Às minhas irmãs, pelo apoio, carinho e companheirismo.

Ao meu orientador, Armando Yoshihaki Takeuchi, pelas discussões, ensinamentos e conselhos dados durante sua orientação.

Aos professores Edson Passamani Caetano, Carlos Larica, Evaristo Nunes Filho e Emmanuel Favre-Nicolin pela ajuda, conselhos e discussões durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Rafael Cápuca Provetti pelas medidas de Espectroscopia Mössbauer e de Difração de Raios-X.

Ao Prof. Dr. Ângelo Márcio Gomes pelas medidas de magnetização realizadas na UFRJ.

Ao Prof. Dr. Rubem Luis Sommer pelas medidas de Difração de Raios-X realizadas no CBPF.

Às colegas Cecília e Isabel, e em especial aos meus amigos Rodrigo, Fábio, Farley, André, Paulo e Breno pelo companheirismo, conselhos e ajuda prestada durante os dois anos de convivência.

Aos amigos, Miguel, Gilcéia e Roberta pelas profícuas discussões e pela amizade compartilhada.

Aos técnicos de raios-X, Paulo e Carlos Irapuã, pelas medidas de Difração de Raios-X.

À CAPES pelo apoio financeiro que me permitiu desenvolver este trabalho.

À FAPES pelo financiamento do projeto que resultou na compra do PPMS® Quantum Design.

Enfim, agradeço a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. MUITO OBRIGADA!





*O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é  
um oceano.*

Isaac Newton

## RESUMO

Neste trabalho, verificou-se experimentalmente o Efeito Magnetocalórico (EMC) (por quantificação da variação de entropia magnética ( $\Delta S_M$ )) nos compostos  $\text{La}_{(1-x)}(\text{TR})_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , com  $0,05 \leq x \leq 0,20$ , substituindo-se parcialmente os átomos de La por átomos de Y ou Gd (TR). As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético. Estas últimas permitiram o cálculo do EMC, que foi avaliado em função da concentração “x” de Y ou Gd. Os resultados de DRX e de espectroscopia Mössbauer indicaram que as amostras se estabilizam na estrutura do tipo  $\text{NaZn}_{13}$ , porém, acompanhadas pela formação de outras fases ricas em Fe ( $\alpha$ -(Fe,Si) e  $\text{LaFeSi}$ ). As medidas de magnetização em função da temperatura realizadas em campos baixos (0,05T) mostraram que, em todo o intervalo composicional estudado ( $0,05 \leq x \leq 0,20$ ), os compostos  $(\text{La},\text{TR})[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  (TR= Y ou Gd) apresentam uma transição magnética (Ferromagnético  $\rightarrow$  Paramagnético) a uma temperatura,  $T_C$ , abaixo da temperatura ambiente. Por outro lado, observou-se nas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, que para certas concentrações de Y ou Gd ( $x = 0,05$  (Y);  $x = 0,05$  e  $0,20$  (Gd)), as curvas passam a apresentar um comportamento característico de uma transição metamagnética induzida por campo. Na série do composto  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , o valor máximo da  $\Delta S_M$  encontrado, para um campo de 5T, foi de  $-20,2 \text{ J/kg.K}$  a uma faixa de temperatura  $\delta T = 18,3 \text{ K}$ , referente à amostra com  $x=0,05$ . Com relação à série do composto  $\text{La}_{(1-x)}\text{Gd}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , o valor encontrado foi de  $\Delta S_M = -21,0 \text{ J/kg.K}$  a uma faixa de temperatura  $\delta T = 19,1 \text{ K}$ , referente à amostra com  $x=0,20$ . Esses resultados ( $\Delta S_M$ ) são atribuídos à transição metamagnética induzida pelo campo, conforme observado nos gráficos de Arrot ( $M^2$  em função de  $H/M$ ).



## ABSTRACT

In this work, the Magnetocaloric Effect (EMC) (for quantification of the magnetic entropy variation ( $\Delta S_M$ )) in the compounds  $\text{La}_{(1-x)}(\text{RE})_x[\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}]_{13}$ , with  $0.05 \leq x \leq 0.20$ , was experimentally verified by partial substitution of the La atoms by Y or Gd atoms (RE). The obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Mössbauer Spectroscopy and magnetization measurements as a function of the temperature and of the magnetic field. The latter ones allowed the calculation of the EMC, which was evaluated as a function of the concentration  $x$  of Y or Gd. The XRD results in the Y – based compounds indicate that the samples stabilize in the  $\text{NaZn}_{13}$ -type structure, however, accompanied by the formation of other Fe - rich phases ( $\alpha$ -(Fe,Si) e  $\text{LaFeSi}$ ). The magnetization measurements as a function of the temperature under low magnetic field (0.05T) show that, through the whole compositional interval ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ), the compounds present a magnetic transition (Ferromagnetic  $\rightarrow$  Paramagnetic) at a temperature,  $T_C$ , below room temperature. On the other hand, it was observed in the magnetization measurements as a function of the applied magnetic field, that for certain concentrations of Y or Gd ( $x= 0.05$  (Y);  $x= 0.05$  e  $0.20$  (Gd)), the curves start to present a characteristic behavior of a field induced metamagnetic transition. In the series  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}]_{13}$ , the maximum value of the  $\Delta S_M$  found, for a field of 5T, was  $-20.2 \text{ J/kg.K}$  corresponding to an temperature interval  $\delta T = 18.3 \text{ K}$ , for the sample with  $x=0.05$ . As for the series  $\text{La}_{(1-x)}\text{Gd}_x[\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}]_{13}$ , the found value was  $\Delta S_M = -21.0 \text{ J/kg.K}$  corresponding to an temperature interval  $\delta T = 19.1 \text{ K}$ , for the sample with  $x=0.20$ . These results ( $\Delta S_M$ ) are attributed to the field induced metamagnetic transition, as observed in the Arrot plots ( $M^2$  in function of  $H/M$ ).

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Figura 2.1- 1: Diagrama de Entropia em função da temperatura para um material ferromagnético, na ausência e na presença de um campo magnético externo [10].....</i>                                                                                                                                        | <i>6</i>  |
| <i>Figura 3.1- 2: Diagrama de fases em equilíbrio para o sistema La-Fe [17].....</i>                                                                                                                                                                                                                          | <i>13</i> |
| <i>Figura 3.1- 3: (a) Estrutura cúbica do tipo NaZn<sub>13</sub> do hipotético LaFe<sub>13</sub> . (b) Projeção do plano (001) de uma parte da célula unitária, ilustrando os icosaedros formados pelos 12 átomos de Fe<sub>II</sub> rodeando o átomos de Fe<sub>I</sub> [20].....</i>                        | <i>14</i> |
| <i>Figura 3.1- 4: Comportamento do parâmetro de rede (a) nos compostos La[Fe(1-x)Si<sub>x</sub>]<sub>13</sub> com o aumento na concentração de Si [16].....</i>                                                                                                                                               | <i>15</i> |
| <i>Figura 3.2- 5: Temperatura de Curie TC e magnetização de saturação S em função da concentração (1-x) de Fe para os compostos La[Fe(1-x)Si<sub>x</sub>]<sub>13</sub> [15].....</i>                                                                                                                          | <i>18</i> |
| <i>Figura 3.2- 6: Dependência da magnetização com a temperatura para as amostras La[Fe(1-x)Si<sub>x</sub>]<sub>13</sub>, com x=0,12, 0,14 e 0,16 [21].....</i>                                                                                                                                                | <i>19</i> |
| <i>Figura 3.2- 7: (a) Variação da entropia magnética <math>\Delta S_M</math> e (b) Variação de temperatura adiabática em função da temperatura para os compostos La[Fe(1-x)Si<sub>x</sub>]<sub>13</sub> com x= 0,12, 0,14 e 0,16 para <math>\Delta(OH)= 2T</math> e <math>\Delta(OH)= 5T</math> [19].....</i> | <i>20</i> |
| <i>Figura 4.1- 8: (a) Forno de fusão a arco voltaico e (b) Foto ampliada da câmara de fusão. 25</i>                                                                                                                                                                                                           |           |
| <i>Figura 4.2- 9: Representação esquemática do Difratorômetro de Raios-X RIGAKU utilizado para estudo das amostras.....</i>                                                                                                                                                                                   | <i>28</i> |
| <i>Figura 4.2- 10: Área de trabalho do programa PowderCell versão 2.4, onde é visualizada: Parte superior: estrutura da célula unitária do composto La[Fe,Si]<sub>13</sub>. Parte inferior: simulação de um difratograma de raios-X obtida do modelo da estrutura La[Fe,Si]<sub>13</sub> [38].</i>            | <i>30</i> |
| <i>Figura 4.2- 11: PPMS® Quantum Design preparado com o sistema ACMS.....</i>                                                                                                                                                                                                                                 | <i>31</i> |
| <i>Figura 4.2- 12: (a) Servo motor, haste do porta amostra e conjunto de bobinas do módulo ACMS [39] .....</i>                                                                                                                                                                                                | <i>32</i> |

**Figura 4.2- 13: Ilustração esquemática da haste ACMS e do conjunto de bobinas.**

**Representação do posicionamento da amostra no interior do ACMS, no momento das medidas [39].....33**

**Figura 4.2- 14: Esquema do espectrômetro Mössbauer do LEMAG utilizado neste trabalho. ....36**

**Figura 5.1- 15: (a) Difratoograma de raios-X simulado (LaFe<sub>13</sub>); (b) – (e) Difratoogramas de raios-X dos compostos La(1-x)Yx[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub> (0,05 ≤ x ≤ 0,20), respectivamente. As setas correspondem à fase hexagonal LaFeSi, os asteriscos à fase com estrutura do tipo NaZn<sub>13</sub> e os círculos à fase segregada α-(Fe,Si).....41**

**Figura 5.1- 16: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente dos compostos La(1-x)Yx[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub> para (a) x=0, (b) x=0,05, (c) x=0,10, (d) x=0,15 e (e) x= 0,20 e suas respectivas distribuições de campos elétricos (DGCE) (f-j). Os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas preta (ajuste), vermelha (LamFenSip), azul ((La,Y) [Fe,Si]<sub>13</sub>) e verde (α-(Fe,Si)) representam os ajustes dos subspectros Mössbauer do programa.....44**

**Figura 5.1- 17: Área relativa de cada subspectro Mössbauer, indicando a fração relativa de cada fase formada nos compostos La(1-x)Yx[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub> (). Os quadrados pretos correspondem à fase (La,Y)[Fe,Si]<sub>13</sub> estabilizado na estrutura NaZn<sub>13</sub>, os círculos vermelhos correspondem à fase tipo LamFenSip e os triângulos verdes correspondem à fase α-(Fe,Si). A linha preta serve de guia para os olhos.....45**

**Figura 5.1- 18: Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra La<sub>0,95</sub>Y<sub>0,05</sub>[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub> com campo magnético aplicado de 0,05T. As curvas de M(T) foram obtidas nos regimes de “Zero Field Cooling” (ZFC) e “Field Cooled Cooling” (FCC), conforme indicada pelas setas na figura.....47**

**Figura 5.1- 19: Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FCC) da amostra La<sub>0,90</sub>Y<sub>0,10</sub>[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub> com campo magnético aplicado de 0,05T.....48**

**Figura 5.1- 20: Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FCC) da amostra La<sub>0,85</sub>Y<sub>0,15</sub>[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub> com campo magnético aplicado de 0,05T.....48**

**Figura 5.1- 21: Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FCC) da amostra La<sub>0,80</sub>Y<sub>0,20</sub>[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub> com campo magnético aplicado de 0,05T.....49**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Figura 5.1- 22: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra <math>\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math> a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para <math>\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math> próximo de <math>T_C</math>.....</i>                                                                                                                       | <i>51</i> |
| <i>Figura 5.1- 23: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra <math>\text{La}_{0,90}\text{Y}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math> a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para <math>\text{La}_{0,90}\text{Y}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math> próximo de <math>T_C</math>.....</i>                                                                                                                       | <i>52</i> |
| <i>Figura 5.1- 24: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra <math>\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math> a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para <math>\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math> próximo de <math>T_C</math>.....</i>                                                                                                                       | <i>53</i> |
| <i>Figura 5.1- 25: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra <math>\text{La}_{0,80}\text{Y}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math> a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para <math>\text{La}_{0,80}\text{Y}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math> próximo de <math>T_C</math>.....</i>                                                                                                                       | <i>54</i> |
| <i>Figura 5.1- 26: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado a diferentes temperaturas, explicitando a área entre as duas isotermas, que é proporcional à variação de entropia magnética.....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                         | <i>56</i> |
| <i>Figura 5.1- 27: Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,05 de Y, para <math>\Delta(0H)=5T</math>.....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <i>56</i> |
| <i>Figura 5.1- 28: Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,10 de Y, para <math>\Delta(0H)=5T</math>.....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <i>57</i> |
| <i>Figura 5.1- 29: Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,15 de Y, para <math>\Delta(0H)=5T</math>.....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <i>57</i> |
| <i>Figura 5.1- 30: Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,20 de Y, para <math>\Delta(0H)=5T</math>.....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <i>58</i> |
| <i>Figura 5.1- 31: Variação da entropia em função da temperatura para <math>\Delta(0H)=5T</math> das amostras contendo 0,05, 0,10, 0,15 e 0,20 de Y.....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <i>59</i> |
| <i>Figura 5.1- 32: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente dos compostos <math>\text{La}(1-x)\text{Gd}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math> para (a) <math>x=0</math>, (b) <math>x=0,05</math>, (c) <math>x=0,10</math>, (d) <math>x=0,15</math> e (e) <math>x=0,20</math> e suas respectivas distribuições de campos elétricos (DGCE) (f-j). Os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas preta (ajuste), vermelha (LamFenSip), azul ((La,Gd)</i> |           |

*[Fe,Si]<sub>13</sub> e verde ( $\alpha$ -(Fe,Si)) representam os ajustes dos subspectros Mössbauer do programa.....62*

*Figura 5.1- 33: Área relativa de cada subspectro Mössbauer, indicando a fração relativa de cada fase formada nos compostos  $\text{La}(1-x)\text{Gd}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  (). Os quadrados pretos correspondem à fase  $(\text{La,Gd})[\text{Fe,Si}]_{13}$  estabilizado na estrutura  $\text{NaZn}_{13}$ , os círculos vermelhos correspondem à fase tipo  $\text{LaMFeSiP}$  e os triângulos verdes correspondem à fase  $\alpha$ -(Fe,Si). A linha preta serve de guia para os olhos.....64*

*Figura 5.1- 34: Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra  $\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com campo magnético aplicado de 0,05T. As curvas de  $M(T)$  foram obtidas nos regimes de “Zero Field Cooling” (ZFC) e “Field Cooled Cooling” (FCC), conforme indicada pelas setas na figura.....66*

*Figura 5.1- 35: Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FCC) da amostra  $\text{La}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com campo magnético aplicado de 0,05T.....66*

*Figura 5.1- 36: Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FCC) da amostra  $\text{La}_{0,15}\text{Gd}_{0,15}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com campo magnético aplicado de 0,05T.....67*

*Figura 5.1- 37: Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FCC) da amostra  $\text{La}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com campo magnético aplicado de 0,05T.....67*

*Figura 5.1- 38: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para  $\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  próximo de  $T_C$ .....70*

*Figura 5.1- 39: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $\text{La}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para  $\text{La}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  próximo de  $T_C$ .....71*

*Figura 5.1- 40: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $\text{La}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para  $\text{La}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  próximo de  $T_C$ .....72*

*Figura 5.1- 41: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $\text{La}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para  $\text{La}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  próximo de  $T_C$ .....73*



|                                                                                                                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Figura 5.1-42: Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,05 de Gd, para <math>\Delta(OH)=5T</math>.....</i>                                       | <i>73</i> |
| <i>Figura 5.1-43: Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,10 de Gd para <math>\Delta(OH)=5T</math>.....</i>                                        | <i>74</i> |
| <i>Figura 5.1-44: Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,15 de Gd, para <math>\Delta(OH)=5T</math>.....</i>                                       | <i>74</i> |
| <i>Figura 5.1-45: Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,20 de Gd, para <math>\Delta(OH)=5T</math>.....</i>                                       | <i>75</i> |
| <i>Figura 5.1-46: Variação da entropia em função da temperatura para <math>\Delta(OH)=5T</math> das amostras contendo 0,05, 0,10, 0,15 e 0,20 de Gd.....</i>                     | <i>76</i> |
| <i>Figura 5.1-47: Variação da entropia em função da temperatura para <math>\Delta(OH)=1 - 5T</math> da amostra <math>La_{0,80}Gd_{0,20}[Fe_{0,88}Si_{0,12}]_{13}</math>.....</i> | <i>77</i> |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Tabela 3.2-1: Valores da temperatura de Curie (TC) e do momento magnético de saturação dos compostos <math>\text{La}[\text{Fe}(1-x)\text{Six}]_{13}</math> [15].....</i>                                                                                                                                                                                                                 | <i>17</i> |
| <i>Tabela 3.2-2: Valores da temperatura de Curie TC, variação de entropia magnética <math>\Delta\text{SM}</math> (estimado) e variação adiabática da temperatura <math>\Delta\text{TAD}</math> (estimado) dos compostos <math>\text{La}[\text{Fe}(1-x)\text{Six}]_{13}</math> com <math>x=0,12, 0,14</math> e <math>0,16</math> para <math>\Delta(0\text{H})=5\text{T}</math> [19].....</i> | <i>20</i> |
| <i>Tabela 3.3-3: Efeito da substituição de La por outros TR.....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <i>22</i> |
| <i>Tabela 4.1-4: Representação da fórmula estequiométrica em função da concentração de Y. ....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <i>23</i> |
| <i>Tabela 4.1-5 - Representação da fórmula estequiométrica em função da concentração de Gd. ....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <i>24</i> |
| <i>Tabela 5.1-6: Valores da <math>-\Delta\text{SM}</math> (MÁX.), da largura a meia altura ( e da eficiência do material (RCP) dos compostos <math>\text{La}(1-x)\text{Yx}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math> submetidos a uma <math>\Delta(0\text{H})=5\text{T}</math>.....</i>                                                                                                 | <i>60</i> |
| <i>Tabela 5.1-7: Valores da <math>-\Delta\text{SM}</math> (MÁX.), da largura a meia altura ( e da eficiência do material (RCP) dos compostos <math>\text{La}(1-x)\text{Gdx}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math> submetido a uma <math>\Delta(0\text{H})=5\text{T}</math>....</i>                                                                                                  | <i>78</i> |

## SUMÁRIO

|                                                                                                          |                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| <b>Capítulo 1: Introdução.....</b>                                                                       | <b>1</b>                  |
| <b>Capítulo 2 – Considerações Gerais sobre o Efeito Magnetocalórico .....</b>                            | <b>5</b>                  |
| <u><a href="#">1.1o efeito magnetocalórico.....</a></u>                                                  | <u><a href="#">5</a></u>  |
| <u><a href="#">1.1.1Aspectos teóricos (EMC).....</a></u>                                                 | <u><a href="#">5</a></u>  |
| <b>Capítulo 3: Considerações Gerais sobre o sistema La[Fe,Si]13.....</b>                                 | <b>12</b>                 |
| <u><a href="#">1.2Propriedades Estruturais do composto La[Fe,Si]13.....</a></u>                          | <u><a href="#">12</a></u> |
| <u><a href="#">1.3Propriedades Magnéticas do composto La[Fe,Si]13.....</a></u>                           | <u><a href="#">16</a></u> |
| <u><a href="#">1.4Substituição do La por outro Terra-Rara (TR).....</a></u>                              | <u><a href="#">20</a></u> |
| <b>Capítulo 4: Métodos e Procedimentos Experimentais.....</b>                                            | <b>23</b>                 |
| <u><a href="#">1.5preparação das amostras.....</a></u>                                                   | <u><a href="#">23</a></u> |
| <u><a href="#">1.5.1Forno a arco voltaico.....</a></u>                                                   | <u><a href="#">25</a></u> |
| <u><a href="#">1.5.2Tratamento Térmico.....</a></u>                                                      | <u><a href="#">26</a></u> |
| <u><a href="#">1.6técnicas de análise.....</a></u>                                                       | <u><a href="#">27</a></u> |
| <u><a href="#">1.6.1Difração de Raios-X (DRX).....</a></u>                                               | <u><a href="#">27</a></u> |
| <u><a href="#">1.6.1.1Cálculo do Parâmetro de Rede.....</a></u>                                          | <u><a href="#">28</a></u> |
| <u><a href="#">1.6.2Magnetometria.....</a></u>                                                           | <u><a href="#">30</a></u> |
| <u><a href="#">1.6.3Espectroscopia Mössbauer.....</a></u>                                                | <u><a href="#">34</a></u> |
| <u><a href="#">1.6.3.1Descrição do Espectrômetro.....</a></u>                                            | <u><a href="#">35</a></u> |
| <b>Capítulo 5: Resultados e Discussões .....</b>                                                         | <b>40</b>                 |
| <u><a href="#">1.7Resultados.....</a></u>                                                                | <u><a href="#">40</a></u> |
| <u><a href="#">1.7.1Amostras La(1-x)Yx[Fe0,88Si0,12]13, 0,05 ≤ x ≤ 0,20.....</a></u>                     | <u><a href="#">40</a></u> |
| <u><a href="#">1.7.1.1Difração de Raios-X (DRX).....</a></u>                                             | <u><a href="#">40</a></u> |
| <u><a href="#">1.7.1.2Espectroscopia Mössbauer.....</a></u>                                              | <u><a href="#">43</a></u> |
| <u><a href="#">1.7.1.3Medidas de Magnetização em função da temperatura e do campo magnético.....</a></u> | <u><a href="#">46</a></u> |
| <u><a href="#">1.7.2Amostras La(1-x)Gdx[Fe0,88Si0,12]13, 0,05 ≤ x ≤ 0,20.....</a></u>                    | <u><a href="#">61</a></u> |
| <u><a href="#">1.7.2.1Espectroscopia Mössbauer.....</a></u>                                              | <u><a href="#">61</a></u> |
| <u><a href="#">1.7.2.2Medidas de Magnetização em função da temperatura e do campo magnético.....</a></u> | <u><a href="#">65</a></u> |
| <b>Capítulo 6: Conclusão.....</b>                                                                        | <b>79</b>                 |
| <b>Apêndice.....</b>                                                                                     | <b>82</b>                 |

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| Transição de 1ª e 2ª ordem..... | 82 |
| REferências Bibliográficas..... | 84 |
| <i>Anexo</i> .....              | 89 |

## Capítulo 1: Introdução

### INTRODUÇÃO

A busca pelo desenvolvimento sustentável, que pressupõe a harmonização dos avanços tecnológicos, imprescindíveis à vida moderna, e o equilíbrio ambiental tem levado a comunidade científica a desenvolver novas tecnologias que sejam benéficas ao meio ambiente. Desta forma, há uma preocupação constante, nas ciências de um modo geral, em encontrar meios que amenizem os prejuízos causados ao meio ambiente.

Com base nisso, a busca por novas tecnologias de refrigeração tem se intensificado, a fim de substituir os atuais sistemas de refrigeração (geladeiras, freezers e condicionadores de ar), já que os mesmos consomem muita energia e requerem o uso de gases tais como: CFC, gás nocivo à camada de ozônio da Terra e HCFC, um dos agentes causadores do Efeito Estufa. Por isso, vêm sendo pesquisadas alternativas que sejam ecologicamente menos danosas, econômicas e eficientes. Atualmente a opção mais promissora parece ser a refrigeração magnética [1] – baseada no *Efeito Magnetocalórico* (EMC) que corresponde à variação da temperatura do material, quando este é submetido a uma variação de campo magnético externo.

Esse fenômeno foi primeiramente observado no Fe, em 1881, pelo físico alemão Emil G. Warburg [2]. Todavia, as primeiras aplicações do efeito somente aconteceram no começo do século XX quando Giaque e MacDougall verificaram o efeito sugerido por Giaque e Debye, que consistia no processo de desmagnetização adiabática de um sal paramagnético ( $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), a fim de alcançar temperaturas abaixo de 1 K ( $-272^\circ\text{C}$ ) [3].

Em 1976, G. V. Brown construiu o primeiro protótipo de um refrigerador magnético utilizando um material ativo à base de Gadolínio (Gd), capaz de funcionar na faixa de temperatura dos refrigeradores convencionais (próxima à temperatura ambiente). Assim, o trabalho de Brown deu o primeiro passo para a utilização de refrigeradores magnéticos [4].

Entretanto, para que a tecnologia de refrigeração magnética torne-se uma realidade, é fundamental o desenvolvimento de materiais que apresentem um grande EMC e que sejam comercialmente viáveis, atuando dentro da faixa de temperatura da aplicação desejada.

Vários materiais magnéticos têm sido estudados para serem usados como refrigerantes magnéticos nas tecnologias de refrigeração magnética [5]. Entretanto, são considerados atrativos como refrigerantes magnéticos materiais que exibam transições de fase magnéticas de 1<sup>a</sup> ordem, visto que estes apresentam um EMC elevado. Nota-se, por exemplo, que a liga  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  possui valores da variação de entropia magnética,  $\Delta S_M$ , e variação adiabática de temperatura,  $\Delta T_{AD}$ , (grandezas características do EMC) muito maiores que o Gd que exibe uma transição de fase magnética de 2<sup>a</sup> ordem [6].

Dentre outros compostos que apresentam um grande EMC, pode-se mencionar as ligas formadas à base do elemento La e metais de transição  $\text{La}(\text{MT})_{13}$  (MT: Metais de transição), as quais cristalizam na estrutura cúbica do tipo  $\text{NaZn}_{13}$ . Entretanto, do sistema  $\text{La}(\text{MT})_{13}$  (MT= Fe, Co, Ni), somente o composto constituído com átomos de Co estabiliza e se forma na estrutura cristalina do tipo  $\text{NaZn}_{13}$ . No caso do composto  $\text{LaFe}_{13}$ , a estabilização da fase do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  só ocorre com substituição parcial dos átomos de Fe por átomos de Si ou Al. Particularmente, nos compostos com Si,  $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x]_{13}$ , estudos preliminares indicam que a estabilidade da fase do tipo  $\text{NaZn}_{13}$ , as propriedades magnéticas e o EMC são sensíveis à concentração “x”. Todavia, é relevante dizer que em diversos trabalhos reportados sobre estas ligas, verificou-se a presença de fases ricas em Fe, quando este composto é produzido por fusão e com posterior tratamento térmico.

Os compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x]_{13}$  são considerados materiais interessantes, do ponto de vista da refrigeração magnética, por apresentarem algumas características importantes, tais como: baixo custo (quando comparados com o Gd e o Gd-Ge-Si), baixa histerese térmica (baixa histerese do ciclo de Carnot) e a possibilidade de variar a temperatura de transição magnética desde 200 K até acima da temperatura ambiente pela adição do elemento Co [7] ou pela inserção de hidrogênio intersticial [8]. Além disso, cabe ressaltar que os valores de EMC são superiores aos das ligas à base de Gd o que viabiliza sua utilização em refrigeração magnética.

De acordo com os trabalhos reportados na literatura referente aos compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x]_{13}$ , nota-se que o EMC é maior para  $x=0,12$  se comparado com o EMC obtidos para as demais concentrações “x”. Tal fato é atribuído à transição magnética de primeira ordem e à transição metamagnética induzida por campo, já que, à medida que aumenta a concentração de Si ( $x>0,12$ ), observa-se um enfraquecimento da transição de 1ª ordem, e conseqüentemente, uma mudança na transição magnética, de 1ª para 2ª ordem, ocasionando, portanto, um decréscimo no EMC.

Embora dotado dessas propriedades, o composto  $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  não é um material conveniente para aplicações em sistemas de refrigeração que trabalhem à temperatura ambiente, já que o EMC é mais intenso em torno da temperatura de transição,  $T_C$ , sendo esta em torno de 195 K.

Em busca de alternativas, optou-se neste trabalho por, a partir do composto  $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  substituir parcialmente os átomos de La por outro terra-rara, não magnético (Y)<sup>1</sup> ou magnético (Gd), visando assim, analisar as propriedades magnéticas e magnetocalóricas, no regime de composição correspondente a  $0 \leq (1 - x) \leq 0,20$ , do referido composto.

Para determinar experimentalmente o EMC dos compostos  $\text{La}_{(1-x)}(\text{TR})_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  (TR= Y ou Gd), efetuou-se medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado. A estrutura cristalina foi verificada através da difratometria de raios-X e a quantificação das fases presentes contendo Fe nas amostras produzidas foi feita através da técnica de Espectroscopia Mössbauer realizadas à temperatura ambiente.

A apresentação desta dissertação está dividida como segue: O Capítulo 2 apresenta o fundamento teórico do EMC assim como as grandezas que o representam. Além disso, descreve-se a forma de caracterizar o EMC experimentalmente. No Capítulo 3 apresentam-se as propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas do composto  $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$ . O Capítulo 4 descreve os

---

<sup>1</sup> Cabe dizer que o elemento químico Y é considerado um pseudo-terra-rara, com configuração eletrônica similar aos terras-raras da tabela periódica ( $4d^1 5s^2 4f^0$ ) e possui um momento magnético nulo.

procedimentos experimentais utilizados na confecção das amostras estudadas assim como as técnicas de análise utilizadas na caracterização das amostras produzidas. Os resultados obtidos, o cálculo do EMC e as respectivas discussões são apresentados no Capítulo 5. As conclusões obtidas neste trabalho, assim como as futuras possibilidades de investigação usando como base os dados aqui obtidos, são apresentadas no Capítulo 6.



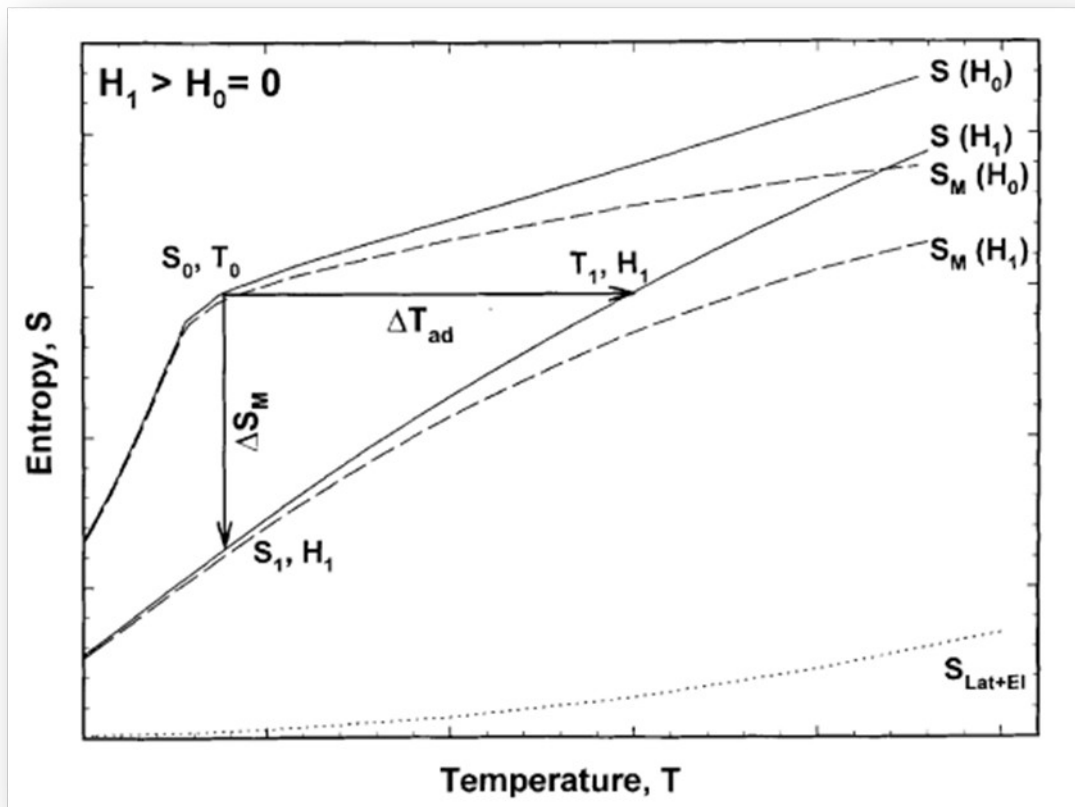
## Capítulo 2 – Considerações Gerais sobre o Efeito Magnetocalórico

### 1.1 O EFEITO MAGNETOCALÓRICO

#### 1.1.1 Aspectos teóricos (EMC)

O Efeito Magnetocalórico é uma propriedade intrínseca dos materiais magnéticos e se caracteriza como aquecimento ou resfriamento do material, quando este é submetido a uma variação de campo magnético externo. O EMC foi descoberto em 1881 por Emil Warburg [2], e está diretamente associado ao acoplamento spin-rede[9], de forma que a aplicação do campo magnético promove o alinhamento dos spins, o que pode ser interpretado como uma diminuição da entropia magnética ( $S_M$ ) - ou desordem - do material. Visto que a entropia total é constante sob condições adiabáticas, a parte reduzida da entropia magnética é transferida do subsistema de spin para o subsistema de rede via acoplamento spin-rede. Isto causa um aumento na entropia de rede, fazendo com que os átomos vibrem com maior intensidade resultando, portanto, no aumento da temperatura do material. Reciprocamente, quando o campo magnético externo é retirado do material, os íons magnéticos retornam ao seu estado anterior com spins desorganizados e a entropia de rede é removida, criando um efeito de resfriamento [9].

As quantidades termodinâmicas que caracterizam o potencial magnetocalórico de um material ferromagnético, à pressão constante e próximo de sua temperatura de ordenamento magnético - temperatura de Curie ( $T_C$ ) - são ilustradas na Figura 2.1-1.



**Figura 2.1-1:** Diagrama de Entropia em função da temperatura para um material ferromagnético, na ausência e na presença de um campo magnético externo [10].

As linhas contínuas ilustradas na Figura 2.1-1 são as entropias totais ( $S$ ) do sistema para dois campos magnéticos externos:  $H_0 = 0$  e  $H_1 > 0$ . Em geral, a entropia total de um material magnético à pressão constante depende tanto da temperatura quanto do campo magnético e pode ser descrita como a soma das contribuições magnéticas ( $S_M$ ), isto é, a entropia do subsistema dos momentos magnéticos, de entropia da rede cristalina ( $S_R$ ), devido aos íons fixos na estrutura cristalina e de entropia dos elétrons de condução ( $S_E$ ):

$$S(T, H, p) = S_M(T, H, p) + S_R(T, H, p) + S_E(T, H, p) \quad 2.1-1$$

Dentre as três, as entropias relacionadas à rede e aos elétrons (linha pontilhada  $\equiv S_R + S_E$ ) são praticamente independentes do campo magnético aplicado. Por outro lado, a entropia magnética (linha tracejada  $\equiv S_M$ ) depende fortemente dos campos aplicados (Figura 2.1-1).

Se o campo for aplicado adiabaticamente, ou seja, não havendo trocas de calor entre o material e o meio externo, o EMC pode ser visualizado como a diferença isoentrópica das temperaturas  $T_1$  e  $T_0$  ( $\Delta T_{AD} = T_1 - T_0$ ), como mostrado pela seta horizontal da Figura 2.1-1. Esta grandeza  $\Delta T_{AD}$  corresponde ao EMC propriamente dito. Todavia, o EMC também pode ser descrito pela variação da entropia magnética ( $\Delta S_{MAG} = S_1 - S_0$ ), quando o campo magnético é aplicado isotermicamente, como mostrado pela seta vertical da Figura 2.1-1. Nota-se que a variação da entropia total, nesta aproximação, equipara-se à variação da entropia magnética, tendo em vista que as entropias da rede e eletrônica não dependem do campo. As grandezas  $\Delta T_{AD}$  e  $\Delta S_{MAG}$  representam, portanto, as duas características quantitativas do EMC e, ambas dependem da temperatura inicial (isto é, a temperatura antes da aplicação do campo magnético) e da variação do campo magnético  $\Delta H$  ( $\Delta H = H_1 - H_0$ ). É importante enfatizar também que, quando se altera o sinal de  $\Delta H$ , os sinais de  $\Delta T_{AD}$  e  $\Delta S_{MAG}$  também se modificam [10], como pode ser observado na Figura 2.1-1.

Cabe ressaltar que o comportamento de ambas as características do EMC é diferente para cada material. Nos compostos ferromagnéticos, o efeito magnetocalórico (EMC) é maior em torno da  $T_C$  [5].

O EMC pode ser medido diretamente ou pode ser calculado indiretamente através das medidas experimentais da magnetização e/ou do calor específico, ambas em função da temperatura e do campo magnético. As *técnicas diretas* sempre envolvem as medidas das temperaturas da amostra ( $T_0$  e  $T_F$ ) em campos magnéticos  $H_0$  e  $H_F$ , onde os subscritos 0 e F representam a temperatura e o campo magnético inicial e final, respectivamente. Usualmente, em medidas diretas o campo inicial é adotado como zero [11]. Cabe ressaltar que o sensor de temperatura está em contato direto com a amostra. Deste modo, esta técnica só permite medir a variação adiabática da temperatura  $\Delta T_{AD}$ , que é determinada como a diferença entre as temperaturas  $T_0$  e  $T_F$ , em variações de campos de  $\Delta H = H_1 - H_0$ . Por outro lado, as *técnicas indiretas* possibilitam o cálculo de ambas as grandezas características do EMC ( $\Delta T_{AD}$  e  $\Delta S_{MAG}$ ) através das medidas experimentais de magnetização e de calor específico em função da temperatura e do campo magnético.

Para o entendimento da influência, nos materiais, das duas grandezas características citadas anteriormente, é imprescindível a análise da entropia como uma função de  $T$ ,  $H$  e  $p$ .

Dado que a entropia é uma função de estado, o diferencial da entropia total de um sistema magnético expresso em função da temperatura (T), do campo aplicado (H) e da pressão (p) [3; 12] é escrito como :

$$dS_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH \quad 2.1-2$$

Para um processo isotérmico ( $dT = 0$ ) e isobárico ( $dp = 0$ ), a Equação (2.1-2) torna-se:

$$dS_T = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH \quad 2.1-3$$

De acordo com as relações fundamentais de Maxwell [13], sabe-se que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad 2.1-4$$

Substituindo a Equação (2.1-4) na Equação (2.1-3), obtém-se:

$$dS_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH \quad 2.1-5$$

Integrando ambos os lados da equação acima para uma variação de campo magnético  $H_0 \rightarrow H_f$ , obtém-se a variação de entropia total do sistema dada por:

$$\Delta S_T(T, \Delta H) = S_T(T, H_f) - S_T(T, H_0) = \int_{H_0}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH \quad 2.1-6$$

Assim, a Equação (2.1-6) permite determinar o EMC, em termos de  $\Delta S_T$ , de forma indireta através de medidas de magnetização.

Nota-se na equação 2.1-6, que  $\Delta S_T$  é proporcional à derivada da magnetização em relação à temperatura a campo magnético constante, e também é proporcional à variação do campo magnético. Para materiais paramagnéticos e ferromagnéticos simples a variação da magnetização em relação ao campo magnético aplicado decresce com o aumento da temperatura (ver Figura 5.1-22 (a)), de forma que ( $\partial M / \partial T$ ) é negativa, e conseqüentemente  $\Delta S_T$  também o será. Para materiais

ferromagnéticos,  $\left| \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} \right|$  é máximo próximo à temperatura de ordenamento magnético  $T_c$  [10]. A razão para isto, é que, próximo da  $T_c$ , as duas tendências opostas (a de ordenamento, decorrente da interação de troca entre os íons magnéticos, e a de desordem, devido à vibração térmica da rede) são aproximadamente balanceadas [14].

Pode-se também determinar a variação da entropia magnética, de forma indireta, através de medidas da capacidade térmica em função da temperatura, realizadas a campo e pressão constantes,  $C(T, H)_{H,p}$ . A capacidade térmica sob campo e pressão constantes é definida como [13]:

$$C(T, H)_{H,p} = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{H,p} \quad 2.1-7$$

Onde  $dQ$  é a quantidade de calor que faz a temperatura do sistema variar em  $dT$ .

Usando a segunda lei da termodinâmica:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad 2.1-8$$

Substituindo a Equação (2.1-8) em ( 2.1-7), obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{C(T, H)_{H,p}}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} \quad 2.1-9$$

Integrando a Equação (2.1-9), tem-se:

$$S(T, H)_{H=0} = S_0 + \int_0^T \frac{C(T, H)_{H=0}}{T} dT; \quad S(T, H)_{H \neq 0} = S_{0,H} + \int_0^T \frac{C(T, H)_{H \neq 0}}{T} dT \quad 2.1-10$$

Nas expressões (2.1-10)  $S_0$  e  $S_{0,H}$  são as entropias no zero absoluto, que, para um sistema condensado, são iguais entre si. Portanto, a variação de entropia em resposta a uma variação de campo magnético  $\Delta H$  é dado por:

$$\Delta S(T, \Delta H) = S(T, H)_{H \neq 0} - S(T, H)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T, H)_{H \neq 0} - C(T, H)_{H=0}}{T} dT \quad 2.1-11$$

Por outro lado, para se determinar a variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{AD}$ ), outra grandeza que representa o EMC, parte-se da dependência da entropia com relação à temperatura e ao campo aplicado:

$$S = S(T, H) \quad 2.1-12$$

Derivando a Equação (2.1-12) e multiplicando-se por T, tem-se:

$$T \cdot dS = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH \quad 2.1-13$$

De acordo a Equação (2.1-8), e lembrando que o campo é aplicado de forma adiabática, ou seja,  $dQ = 0$ , a Equação (2.1-13) torna-se:

$$0 = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH \quad 2.1-14$$

Substituindo a Equação (2.1-9) em (2.1-14) e utilizando a equação de Maxwell (2.1-4), obtém-se a seguinte expressão:

$$C(T, H)_{H,p} \cdot dT = -T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH$$

$$dT = - \frac{T}{C(T, H)_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad 2.1-15$$

Integrando ambos os lados da Equação (2.1-15), tem-se:

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C(T, H)_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad 2.1-16$$

Após a integração da Equação (2.1-16), a expressão geral para o EMC em termos de  $dT$  que ocorre em um material magnético sob condições adiabática e isobárica pode ser escrita como:

$$\Delta T_{AD} = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C(T, H)_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad 2.1-17$$

Assim, a Equação (2.1-17) permite determinar o EMC, em termos de  $\Delta T_{AD}$ , de forma indireta através de medidas de capacidade térmica e de  $M(T)$ .

Observa-se que a expressão para  $\Delta T_{AD}$  está correlacionada à temperatura absoluta, à derivada  $(\partial M / \partial T)$ , à variação do campo magnético e à capacidade térmica, segundo a Equação (2.1-17). Nota-se que pelo fato de  $(\partial M / \partial T)$  ser negativo, como mencionado anteriormente, o EMC em termos de  $\Delta T_{AD}$  é positivo.

O método escolhido neste trabalho para determinar o EMC foi o da medida indireta através da magnetização em função da temperatura e do campo magnético.

## Capítulo 3: Considerações Gerais sobre o sistema $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$

---

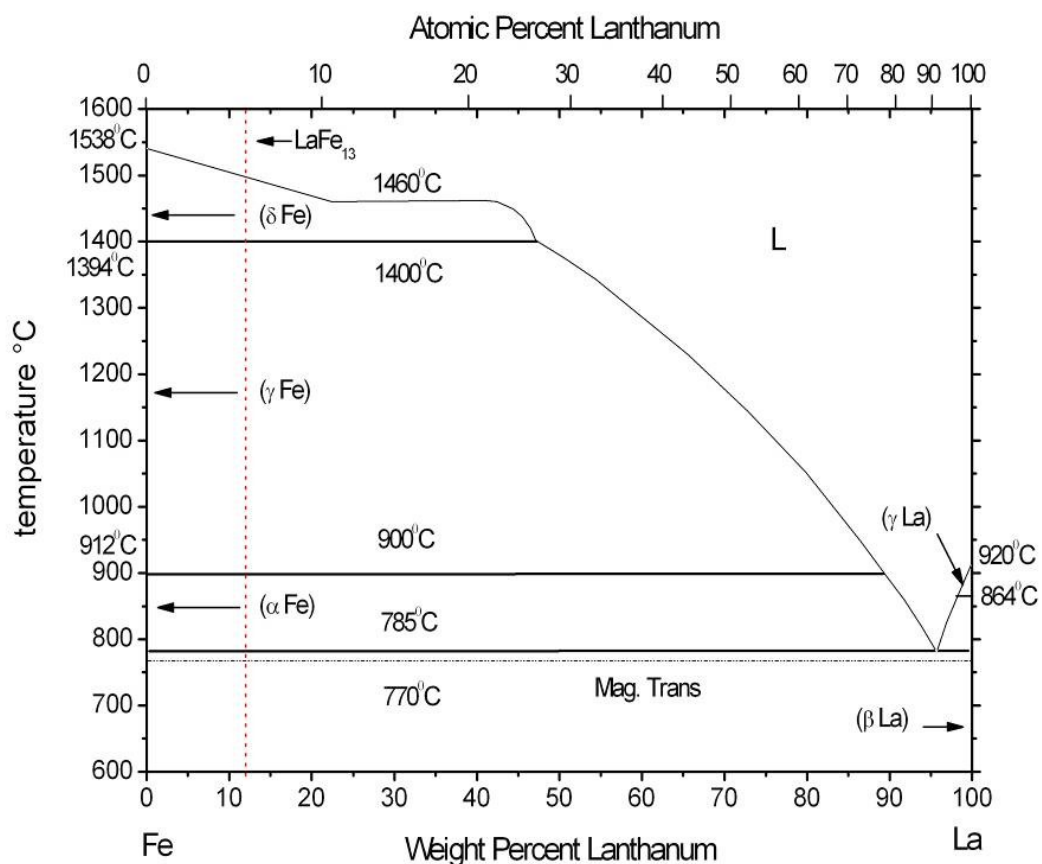
Neste capítulo serão apresentadas as características estruturais e magnéticas do composto  $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$  reportadas na literatura. Com relação às propriedades estruturais, será mostrado que os compostos se estabilizam em uma estrutura cúbica do tipo  $\text{NaZn}_{13}$ , para determinadas concentrações de Si. Posteriormente, serão apresentados, para este intervalo de concentração, as propriedades magnéticas e o EMC desses compostos.

### 1.2 Propriedades Estruturais do composto $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$

Dentre os 45 sistemas binários consistindo de um elemento terra-rara e de um metal de transição (Fe, Co ou Ni), o  $\text{LaCo}_{13}$  é o único composto que se estabiliza e se forma com a estrutura cristalina do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  [15]. As demais combinações não se formam nessa estrutura, devido ao fato da entalpia de formação ( $\Delta H$ ) ser positiva [16], o que provoca, durante os processos de fusão e solidificação, uma heterogeneidade na mistura, quando os mesmos são produzidos via métodos convencionais de preparação.

Ao analisar o diagrama de fases em equilíbrio do sistema La-Fe (), nota-se uma imiscibilidade entre as fases Fe e La no estado sólido. Há, ainda, imiscibilidade na fase líquida, levando à formação de fases:  $\delta$ -Fe,  $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Fe para regiões de temperatura que vão desde a temperatura ambiente até 1600°C; e  $\gamma$ -La e  $\beta$ -La para regiões de temperatura entre 600°C e 920°C. É impossível, portanto, produzir o sistema  $\text{LaFe}_{13}$ , por métodos convencionais como fusão a arco voltaico.



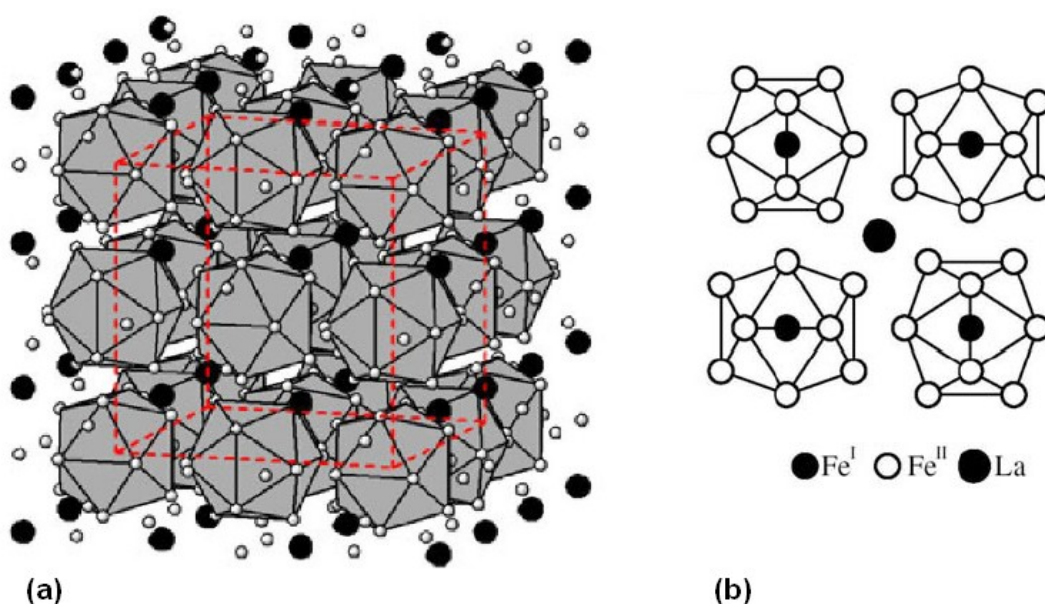


**Figura 3.1-2:** Diagrama de fases em equilíbrio para o sistema La-Fe [17].

Segundo K. Kripyakevich e colaboradores [18] (apud PALSTRA et al. [15], 1983, p. 290), para que o composto  $\text{LaFe}_{13}$  seja formado, faz-se necessário substituir parcialmente o metal de transição, inserindo pequenas quantidades de Si ou Al, formando, portanto, os compostos pseudobinários  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  e  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}_x]_{13}$ . Todavia, esses compostos somente cristalizam-se na estrutura cúbica do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  (grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$ ), dentro de certas proporções de Si ou de Al. No caso dos compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$ , a estabilização dá-se em concentrações  $0,12 \leq x \leq 0,19$  [15].

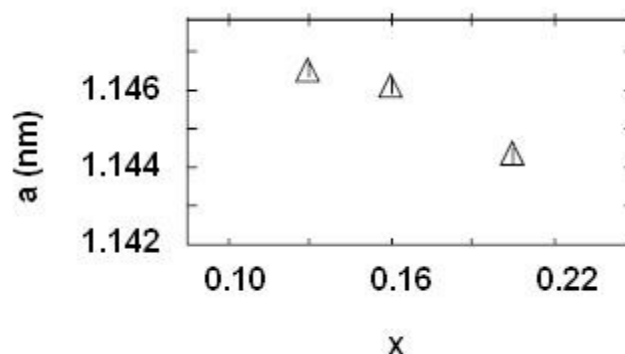
A Figura 3.1-3 (a) exhibe a estrutura cristalina do tipo  $\text{NaZn}_{13}$ , do hipotético composto  $\text{LaFe}_{13}$ . Nesta estrutura, os átomos de Fe estão localizados em dois diferentes sítios, sendo designados por  $\text{Fe}^{\text{I}}$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Segundo a notação de Wijckoff, os

átomos de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  são encontrados no sítio designado por 8(b), enquanto os de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  estão localizados no sítio 96(i) numa razão de 1:12, respectivamente. Os átomos de La ocupam o sítio 8(a) e são rodeados por 24 átomos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Os átomos de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  estão localizados no centro de aglomerados icosaédricos (poliedro de 20 faces) denominados de “cluster”. O cluster é composto por 12 átomos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  como pode ser visto na Figura 3.1-3 (b). Os átomos de La e  $\text{Fe}^{\text{I}}$  formam uma estrutura do tipo CsCl [19].



**Figura 3.1-3:** (a) Estrutura cúbica do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  do hipotético  $\text{LaFe}_{13}$ . (b) Projeção do plano (001) de uma parte da célula unitária, ilustrando os icosaedros formados pelos 12 átomos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  rodeando o átomos de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  [20].

Wang e colaboradores [20] reportaram que o Si ocupa aleatoriamente os sítios  $\text{Fe}^{\text{I}}$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e que, ao substituir o átomo de Fe por Si nos compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$ , observa-se uma diminuição do parâmetro de rede à medida que aumenta a concentração de Si (x) (vide Figura 3.1-4).



**Figura 3.1-4:** Comportamento do parâmetro de rede (a) nos compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  com o aumento na concentração de Si [16].

Cabe ressaltar que o método de preparação dos compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  comumente apresentado na literatura, consiste na fusão dos materiais em um forno a arco voltaico, com posterior tratamento térmico das amostras em temperaturas da ordem de 1320K por períodos de 7 a 30 dias [8; 21; 22]. No entanto, é muito difícil obter uma amostra monofásica de  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  através de fusão a arco com subsequente tratamento térmico [7; 23]. Em vários trabalhos que estudaram os compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  reportou-se que junto à fase do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  formam-se outras fases ricas em Fe ( $\alpha$ -Fe, Fe-Si, La-Fe-Si, etc) e que mesmo com longos períodos de tratamento elas não são eliminadas [16; 20; 23; 24; 25]. A fração da estrutura do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  nos compostos baseados em Si depende do tempo (15 – 30 dias) e da temperatura de tratamento (1100 – 1320 K) após serem fundidos a arco [7; 21; 26].

Com o objetivo de favorecer a formação da fase do tipo  $\text{NaZn}_{13}$ , Liu e colaboradores prepararam, através da técnica de *melt-spinning*, o composto  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ . Este procedimento induziu a formação de 96% da fase do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  após um período de tratamento de apenas 20 minutos a 1273K [23]. Entretanto, embora seja eficiente, este método pode se tornar “inviável” pelo pequeno volume de amostra produzida e alto custo de produção.

Além disso, Passamani e colaboradores [27] reportaram a influência da mecanossíntese na estabilização da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  no composto  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ . Segundo esse trabalho, as amostras obtidas através da mecanossíntese possuem uma menor fração de fases ricas em Fe quando comparada com as amostras obtidas através de fusão, além de reduzir os parâmetros de tratamento (tempo e temperatura) necessário para estabilizar a estrutura do tipo  $\text{NaZn}_{13}$ .

### 1.3 Propriedades Magnéticas do composto $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$

Como mencionado anteriormente, os compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  cristalizam-se na estrutura cúbica do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  para determinadas concentrações de Si. Os materiais que apresentam essa estrutura são considerados materiais magnéticos moles (ou macios). Além disso, eles apresentam valores relativamente altos de magnetização de saturação ( $M_s$ ). Tais propriedades devem-se à alta concentração do metal de transição Fe, que apresenta banda 3d incompleta, e à simetria cúbica da estrutura  $\text{NaZn}_{13}$  [28]. É importante ressaltar que, embora dotados das propriedades citadas acima, busca-se também nos compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  variações acentuadas na curva da magnetização em relação à temperatura, que geralmente são mais abruptas nas transições magnéticas de primeira ordem, já que tal característica leva a valores pronunciados do EMC.

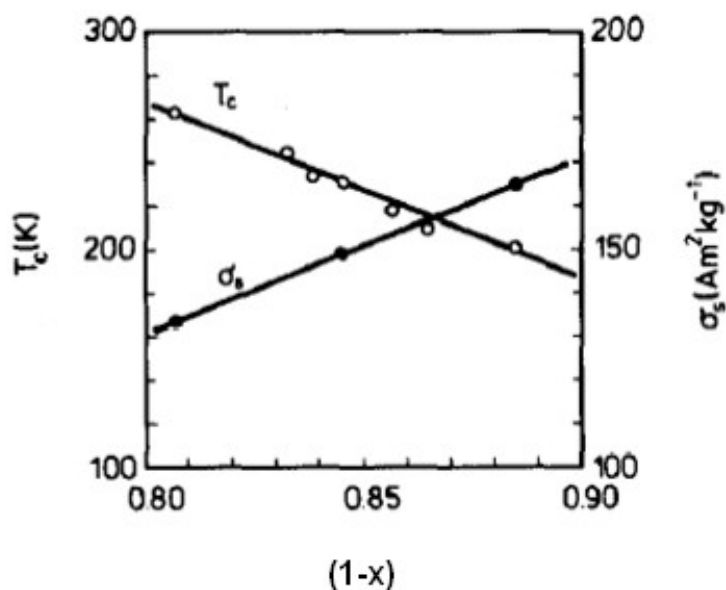
Palstra e colaboradores [15] foram os primeiros a estudarem esses compostos à base de Si no intervalo composicional de  $0,10 < x < 0,20$ . O método de preparação utilizado foi a fusão em forno a arco voltaico, com subsequente tratamento térmico da amostra a uma temperatura de 1173 K durante 10 dias. Segundo os autores, a existência da estrutura cúbica do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  nos compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$ , foi obtida somente em uma região de concentração limitada entre  $0,12 \leq x \leq 0,19$ . Neste intervalo composicional, observou-se que: (i) todos os compostos são ferromagnéticos no estado fundamental; (ii) suas temperaturas de

transições magnéticas ( $T_c$ ) e momentos magnéticos de saturação variam com a concentração (1-x) de Fe (Tabela 3.2-1) [15].

Nota-se na Tabela 3.2-1 e na Figura 3.2-5 que a temperatura de ordenamento magnético  $T_c$  dos compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  decresce com o aumento da concentração de Fe enquanto a magnetização de saturação  $\sigma_s$  aumenta.

**Tabela 3.2-1:** Valores da temperatura de Curie ( $T_c$ ) e do momento magnético de saturação dos compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  [15].

| $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$ | (1-x) | $T_c$ (K) | $\mu_s (\mu_B/\text{Fe})$ |
|------------------------------------------------|-------|-----------|---------------------------|
| $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$            | 0,885 | 198       | 2,08                      |
| $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$            | 0,861 | 211       | -                         |
| $\text{LaFe}_{11,1}\text{Si}_{1,9}$            | 0,854 | 219       | -                         |
| $\text{LaFe}_{11,0}\text{Si}_{2,0}$            | 0,846 | 230       | 1,95                      |
| $\text{LaFe}_{10,9}\text{Si}_{2,1}$            | 0,838 | 234       | -                         |
| $\text{LaFe}_{10,8}\text{Si}_{2,2}$            | 0,831 | 245       | -                         |
| $\text{LaFe}_{10,5}\text{Si}_{2,5}$            | 0,807 | 262       | 1,85                      |

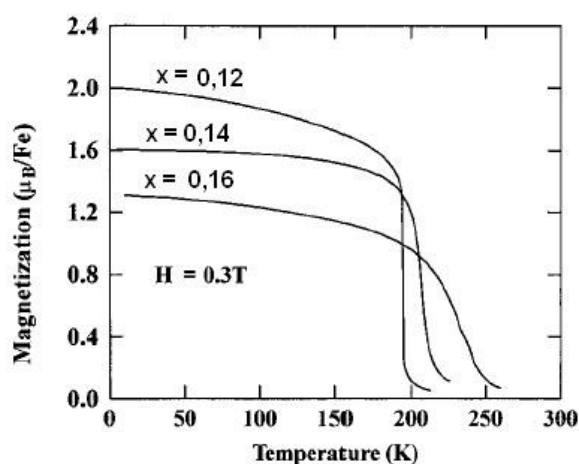


**Figura 3.2-5:** Temperatura de Curie  $T_c$  e magnetização de saturação  $\sigma_s$  em função da concentração  $(1-x)$  de Fe para os compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  [15].

Em geral, é observada nestes compostos apenas uma transição de fase com o aumento da temperatura: do estado ferromagnético (FM) para o estado paramagnético (PM). Além disso, para determinadas concentrações de Fe ( $0,10 \leq x \leq 0,14$ ), os compostos apresentam transições de fase metamagnéticas, isto é, transições magnéticas de primeira ordem induzidas por campo do estado paramagnético para o estado ferromagnético, acompanhadas por uma grande contração da rede, a qual ocorre próximo de  $T_c$ , resultando em uma variação acentuada da magnetização [19; 21; 25]. Segundo Hu e colaboradores [25], a ocorrência simultânea da variação acentuada do parâmetro de rede e da magnetização na temperatura de transição influencia fortemente na variação de entropia magnética e conseqüentemente no EMC.

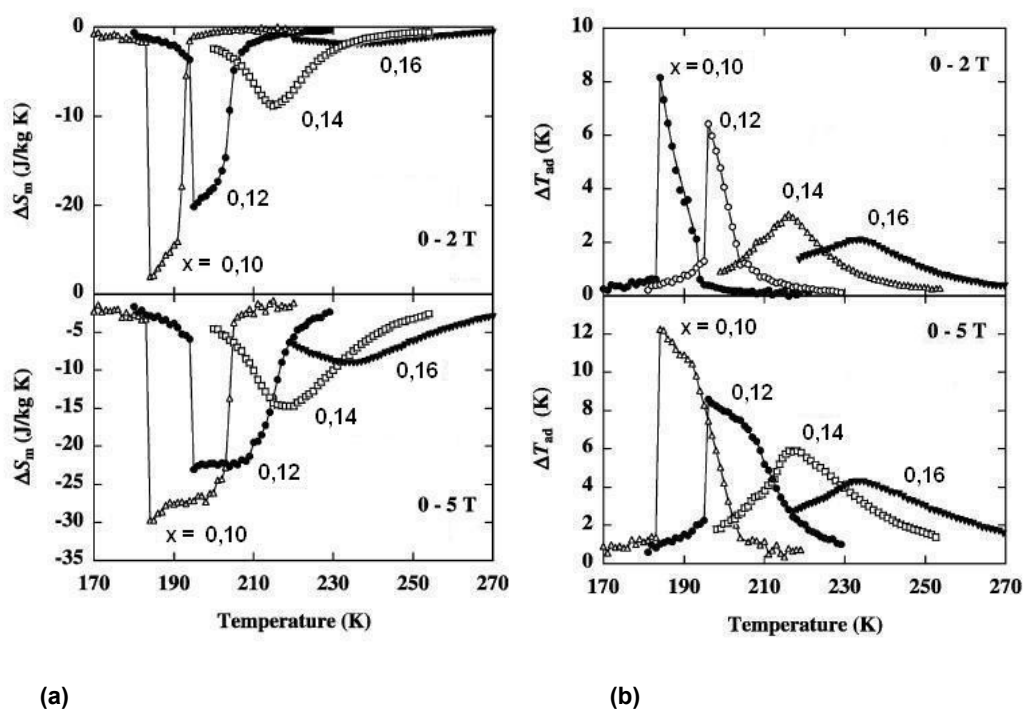
Visto que as propriedades magnéticas dos compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  são sensíveis à concentração de Fe, A. Fujita e colaboradores [21] estudaram a natureza da transição magnética para concentrações de Fe equivalentes a  $x = 0,12$ ,  $0,14$  e  $0,16$ . Para isso avaliaram medidas de expansão térmica e da dependência de  $T_c$  com a pressão. Concluíram que as amostras com  $x=0,12$  e  $x=0,14$  apresentam transição magnética de 1ª ordem em  $T_c$  e transição de fase metamagnética próximo

de  $T_C$ , enquanto que para as amostras com concentrações menores que 0,16 ( $x < 0,16$ ) a transição é de 2ª ordem e nela ocorre um desaparecimento da transição de fase metamagnética [19]. Este caráter de primeira ordem da transição magnética implica em um grande EMC devido ao decréscimo abrupto na magnetização que geralmente acompanha este tipo de transição. Por outro lado, o caráter de segunda ordem ocorre com decréscimo suave na magnetização, o que torna o EMC menos intenso. Os comportamentos descritos anteriormente podem ser observados na Figura 3.2-6.



**Figura 3.2-6:** Dependência da magnetização com a temperatura para as amostras  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$ , com  $x=0,12$ ,  $0,14$  e  $0,16$  [21].

Com base nas informações citadas anteriormente, S. Fujieda e colaboradores [19] analisaram as propriedades magnéticas e o EMC para as concentrações de Fe citadas anteriormente e verificaram que ambas as grandezas representativas do EMC,  $\Delta S_M$  e  $\Delta T_{AD}$ , aumentam com a concentração de Fe, como se pode observar na Figura 3.2-7 e na Tabela 3.2-1.



**Figura 3.2-7:** (a) Variação da entropia magnética  $\Delta S_m$  e (b) Variação de temperatura adiabática em função da temperatura para os compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  com  $x = 0,12, 0,14$  e  $0,16$  para  $\Delta(\mu_0 H) = 2\text{ T}$  e  $\Delta(\mu_0 H) = 5\text{ T}$  [19].

**Tabela 3.2-2:** Valores da temperatura de Curie  $T_C$ , variação de entropia magnética  $\Delta S_m$  (estimado) e variação adiabática da temperatura  $\Delta T_{AD}$  (estimado) dos compostos  $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$  com  $x = 0,12, 0,14$  e  $0,16$  para  $\Delta(\mu_0 H) = 5\text{ T}$  [19].

| $\text{La}[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x]_{13}$                       | $x$  | $T_C$ (K) | $-\Delta S_m$ (J/kg.K) | $\Delta T_{AD}$ (K) |
|----------------------------------------------------------------------|------|-----------|------------------------|---------------------|
| <b><math>\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math></b> | 0,12 | 195       | ~ 23,0                 | ~ 9,0               |
| <b><math>\text{La}[\text{Fe}_{0,86}\text{Si}_{0,14}]_{13}</math></b> | 0,14 | 211       | ~15,0                  | ~ 6,0               |
| <b><math>\text{La}[\text{Fe}_{0,84}\text{Si}_{0,16}]_{13}</math></b> | 0,16 | 233       | ~ 9,0                  | ~4,5                |

Conseqüentemente, os resultados desses trabalhos [19; 21; 25] nos levam à conclusão de que o composto de estequiometria  $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  ou  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  é um excelente candidato a refrigerante magnético.

#### 1.4 Substituição do La por outro Terra-Rara (TR)



Como se pode observar na seção anterior, a temperatura de ordenamento magnético do composto  $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$  não é muito próxima da temperatura ambiente, o que dificulta sua utilização na refrigeração magnética. É citado na literatura que a substituição do Fe por outro metal de transição (Co), assim como a inserção de elementos intersticiais (tais como: C, N, H) no composto  $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$  aproximam a temperatura de ordenamento magnético,  $T_C$ , da temperatura ambiente. No entanto, à medida que se adiciona Co no composto  $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$  observa-se que a ordem da transição magnética varia de uma transição de primeira ordem forte para uma transição de primeira ordem fraca e finalmente para uma transição magnética de segunda ordem [7; 26]. A variação na ordem da transição magnética é responsável pelo grande decréscimo da variação de entropia magnética nos compostos  $\text{La}(\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x)_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ , e conseqüentemente, no decréscimo do EMC. Com relação à inserção dos elementos intersticiais no composto  $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$ , tomando por exemplo o C, observou-se que o aumento da  $T_C$  é acompanhado de um alargamento da transição magnética [29]. Este alargamento provoca uma diminuição do EMC.

Dentre outros trabalhos envolvendo o composto  $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$  pode-se mencionar os que abordam a influência da substituição parcial do elemento La por outro Terra-Rara (TR), tais como, Ce, Pr, Nd e Er [30; 31; 32; 33; 34] nas propriedades magnéticas e no EMC nestes compostos. A substituição parcial de cada um desses elementos no composto  $\text{La}[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$  causa uma diminuição do parâmetro de rede devido aos raios atômicos do Ce, Pr, Nd e Er serem menores do que o do elemento La. Observou-se também que a substituição parcial desses elementos nesses compostos influencia na temperatura de ordenamento e na variação de entropia magnética. Fujita e colaboradores [30; 31] estudaram os compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  ( $x = 0 - 0,3$ ) e  $\text{La}_{(1-x)}\text{Pr}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  ( $x = 0 - 0,5$ ) e observaram que a temperatura de ordenamento magnético,  $T_C$ , decresce com o aumento do conteúdo de Ce e Pr, respectivamente. Entretanto, a variação de entropia magnética aumenta. Esse efeito é atribuído à transição magnética de primeira ordem e à transição metamagnética que é mantida após a substituição parcial do Ce e Pr. Por outro lado, Anh e colaboradores [33] e Balli e colaboradores [34] investigaram as propriedades magnéticas e magnetocalóricas dos compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Nd}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  ( $x = 0 - 0,4$ ) e  $\text{La}_{(1-x)}\text{Er}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  ( $x = 0 - 0,3$ ). Percebeu-se que há um aumento na temperatura de ordenamento  $T_C$  devido à interação de troca atribuída ao TR-TR e TR-Fe ( $\text{TR} =$

Nd, Er) e um decréscimo na variação de entropia magnética, à medida que aumenta o conteúdo do elemento TR (TR= Nd, Er) nos compostos  $\text{La}_{(1-x)}(\text{TR})_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ . A redução na variação da entropia magnética e, conseqüentemente, nas propriedades magnetocalóricas é atribuída ao fato de que a substituição do La por outro TR (TR= Nd, Er) faz com que a transição metamagnética induzida pelo campo desapareça próximo de  $T_c$  e como conseqüência varia a transição de primeira para segunda ordem.

As informações citadas anteriormente podem ser melhores visualizadas na Tabela 3.3-3.

**Tabela 3.3-3:** Efeito da substituição de La por outros TR.

| Elemento Substitucional | $T_c^*$ | $a^*$   | $\Delta S_M^*$ | Referência |
|-------------------------|---------|---------|----------------|------------|
| <b>Ce</b>               | Diminui | Diminui | Aumenta        | [30]       |
| <b>Pr</b>               | Diminui | Diminui | Aumenta        | [31]       |
| <b>Nd</b>               | Aumenta | Diminui | Diminui        | [33]       |
| <b>Er</b>               | Aumenta | Diminui | Diminui        | [34]       |

\* À medida que a concentração de cada TR aumenta.

## Capítulo 4: Métodos e Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão descritos o modo de preparação das amostras, assim como as técnicas de análise utilizadas na investigação das propriedades estruturais e magnéticas dos materiais estudados.

### 1.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Como parte inicial do nosso trabalho foi preparada uma série de compostos pseudobinários  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com  $0,05 \leq x \leq 0,20$ , conforme indicado na Tabela 4.1-4.

**Tabela 4.1-4:** Representação da fórmula estequiométrica em função da concentração de Y.

| Amostra | Concentração de Y | Fórmula Estequiométrica                                                  |
|---------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Y05     | 0,05              | $\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ |
| Y10     | 0,10              | $\text{La}_{0,90}\text{Y}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ |
| Y15     | 0,15              | $\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ |
| Y20     | 0,20              | $\text{La}_{0,80}\text{Y}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ |

Posteriormente, uma segunda série de amostras foi preparada, onde nestas amostras foi feito uma substituição parcial dos átomos de La por outro terra-rara (TR), o Gd, que apresenta momento magnético não-nulo. A nova fórmula estequiométrica é escrita como  $\text{La}_{(1-x)}\text{Gd}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,20$ ), conforme indicado na Tabela 4.1-5.

O composto  $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  foi utilizado como referência por apresentar características relevantes à proposta de estudo apresentada neste trabalho, como por exemplo, transição metamagnética (PM-FM) com aplicação de campos da ordem de 9T, como mencionado anteriormente [25].

**Tabela 4.1-5** - Representação da fórmula estequiométrica em função da concentração de Gd.

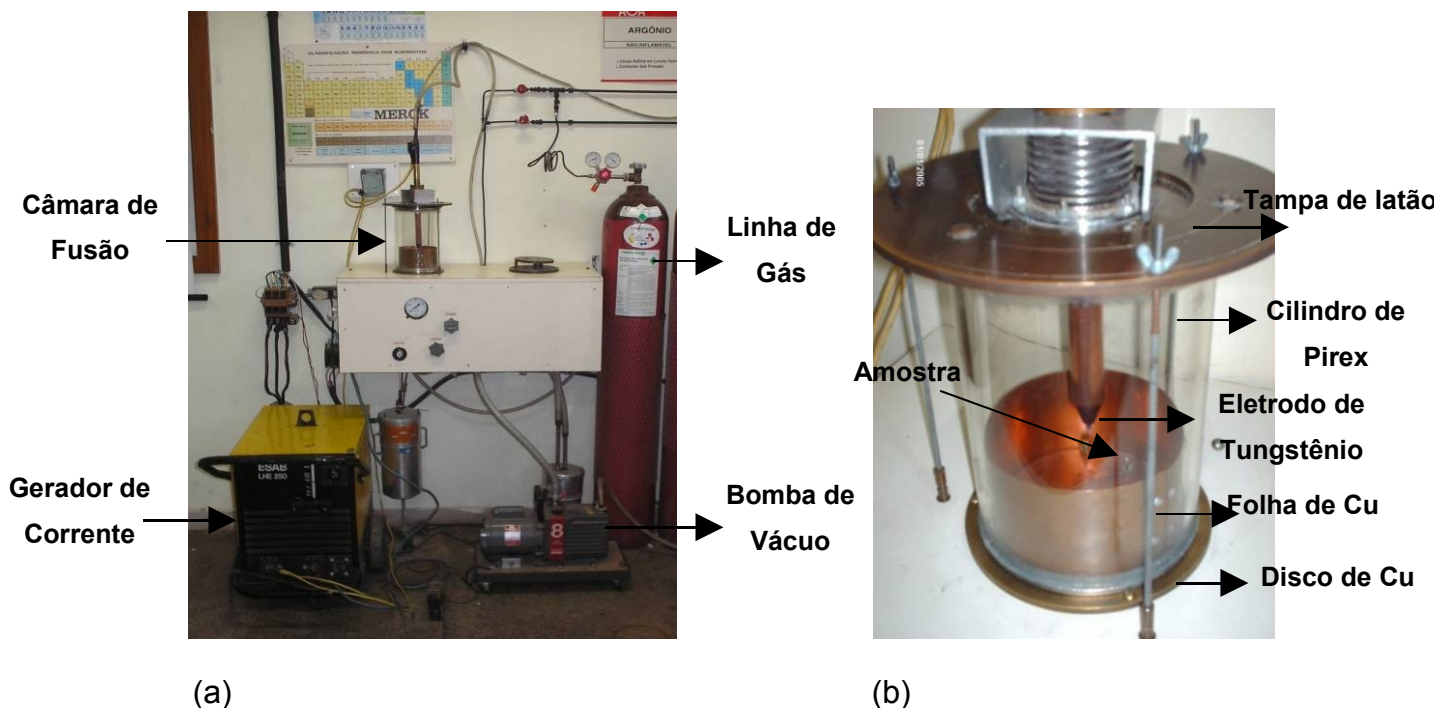
| <b>Amostra</b> | <b>Concentração de Gd</b> | <b>Fórmula Estequiométrica</b>                                                              |
|----------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Gd05</b>    | <b>0,05</b>               | <b><math>\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math></b> |
| <b>Gd10</b>    | <b>0,10</b>               | <b><math>\text{La}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math></b> |
| <b>Gd15</b>    | <b>0,15</b>               | <b><math>\text{La}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math></b> |
| <b>Gd20</b>    | <b>0,20</b>               | <b><math>\text{La}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}</math></b> |

Os cálculos estequiométricos relativos à quantidade de cada elemento que deve estar presente na amostra bem como os procedimentos utilizados em sua preparação foram análogos àqueles descritos na dissertação de Mestrado de Alexandro Masioli [35]. Todavia, é possível fazer uma sinopse referente ao modo de preparação. Primeiramente, as massas dos respectivos elementos químicos foram “medidas” próximo ou igual aos valores teóricos obtidos pelos cálculos estequiométricos utilizando-se uma balança analítica digital (OHAUS, modelo AS200), com precisão de 0,0001g. Em seguida, os mesmos foram colocados no interior da câmara do forno a arco voltaico para fusão. A fusão foi realizada de acordo com os seguintes procedimentos:

1. Os materiais, nas devidas proporções, foram fundidos de 4 a 5 vezes para garantir a homogeneização das amostras.
2. Logo após a fusão das amostras, as mesmas foram envolvidas em folhas de Tântalo (Ta) e foram seladas a vácuo em tubo de quartzo, onde foi utilizada uma bomba turbo-molecular ( $\sim 10^{-6}$  Torr), para posterior tratamento térmico em um forno resistivo.

### 1.5.1 Forno a arco voltaico

As amostras foram preparadas por fusão em um forno a arco voltaico construído no LEMAG (Figura 4.1-8).



**Figura 4.1-8:** (a) Forno de fusão a arco voltaico e (b) Foto ampliada da câmara de fusão.

O forno é constituído por uma câmara de fusão, composta de: (i) uma base (disco) em cobre com orifícios arredondados, onde se depositam os materiais a fundir; (ii) uma tampa (disco) em latão, onde é instalado um eletrodo móvel de Tungstênio; (iii) e um cilindro de pirex. Na base do cilindro de pirex, que está acoplada à base de cobre, é envolvida uma folha cilíndrica de cobre para evitar superaquecimento do pirex. A câmara de fusão está ligada a um sistema de vácuo (bomba mecânica), a uma linha de gás argônio (comercial e ultra-puro) e um sistema de válvulas, que permite o bombeamento da câmara e adição do gás argônio, que será usado para criar o arco voltaico (plasma). A base e o eletrodo móvel são refrigerados a água gelada, fornecida por um sistema de ciclo fechado de água gelada.

Cabe ressaltar que todo o procedimento realizado para a produção das amostras, neste equipamento, é feito em atmosfera controlada, principalmente atmosfera de gás argônio, a fim de evitar possíveis oxidações da amostra.

Antes de se proceder a fusão dos metais, é realizado um procedimento de limpeza da câmara de fusão. Para isso, é feita uma primeira limpeza nas peças do forno utilizando-se acetona. Após o material ser posto na câmara é realizado um número de três a quatro “lavagens”, que consistem no bombeamento a vácuo e posterior inserção do gás argônio comercial. Em seguida, a câmara é reabastecida com gás argônio UP (Ultra Puro, argônio 99,999%).

A fusão tem início quando é acionado um gerador de corrente contínua (marca ESAB – LHE 250 utilizado em máquinas de solda convencionais) com uma corrente aproximada de 70 A, fazendo a ignição do arco voltaico a partir do contato do eletrodo móvel de ponta de tungstênio toriado (Thoriated Tungsten – WT, com W 98,0 % e ThO<sub>2</sub> 2,0%, Wofram Industrie), com um eletrodo de Tungstênio (de mesma especificação), fixado na base em cobre do forno. Após aberta a chama do arco voltaico, funde-se primeiramente o “getter” (um botão de 10g de Titânio – Ti 99,99%, Tohio Japão, cujo ponto de fusão é de aproximadamente 2000K) para absorção de possível oxigênio residual da câmara (teste da atmosfera de trabalho). Em seguida, são realizadas sucessivas fusões das ligas contidas no forno, tendo o cuidado para modificar suas posições de modo a obter uma melhor homogeneização das amostras.

Após o término do processo de fusão, as amostras foram novamente pesadas para verificar possíveis perdas de massa, que não foram superiores a 0,3% da massa total (~1,1g).

### **1.5.2 Tratamento Térmico**

Após serem fundidas e retiradas do forno a arco, as amostras foram enroladas separadamente em folhas de Tântalo (Ta), que funcionam como um absorvedor de oxigênio, de forma a evitar possíveis oxidações das amostras. Em seguida, as mesmas foram encapsuladas num tubo de quartzo, sob um sistema de alto vácuo ( $10^{-6}$  Torr) obtido de uma bomba turbo-molecular. O tubo de quartzo foi selado com maçarico de gás butano e oxigênio. Posteriormente, o tratamento térmico foi

realizado nas dependências do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC), do Departamento de Física da UFES, em forno resistivo tubular da marca Quimis, modelo Q320.P, equipado com sistema de controle do fornecimento de potência e monitoramento da temperatura desenvolvido no LMC utilizando termopar tipo S (Pt/Pt 10% Rh).

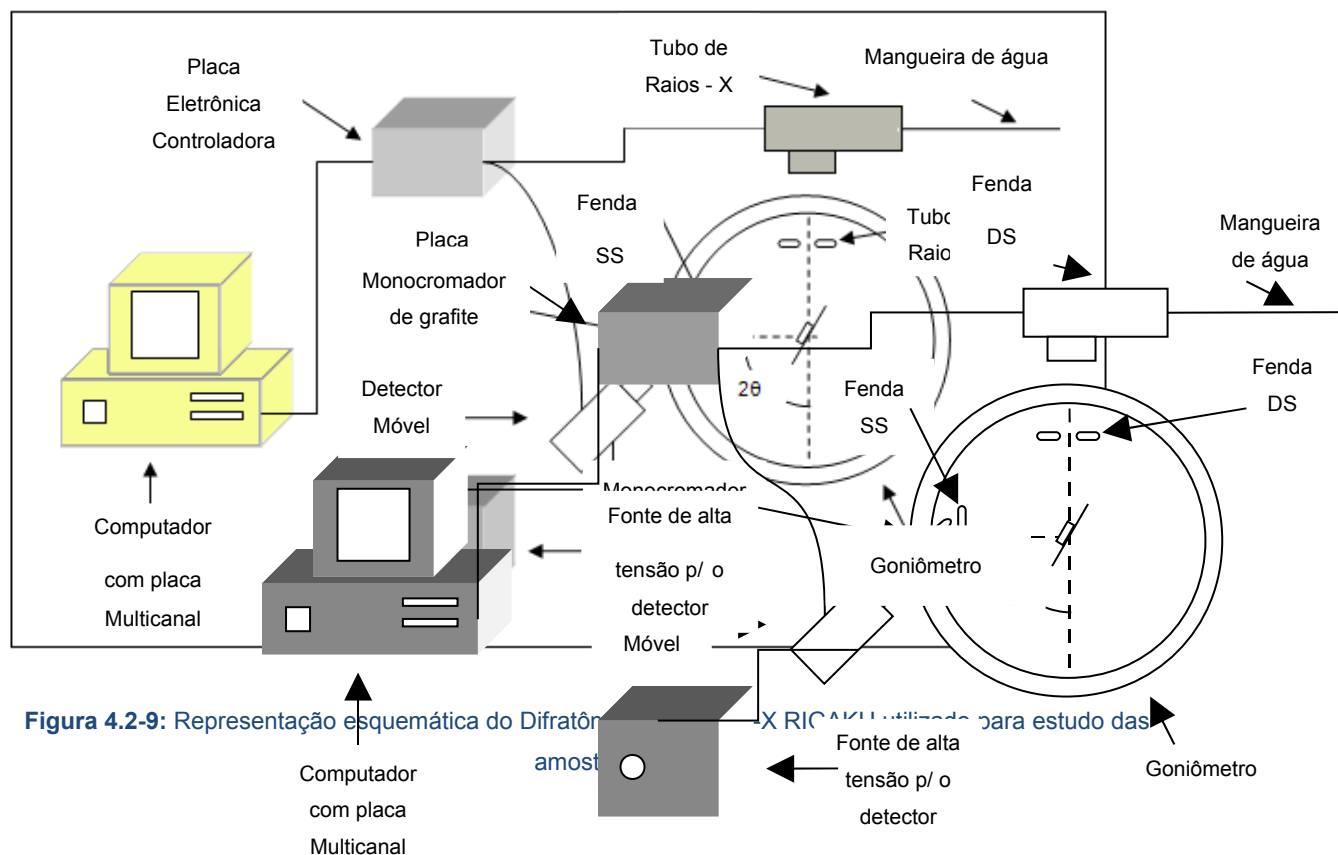
As amostras contendo Y foram tratadas termicamente a uma temperatura de aproximadamente 1173K durante 14 dias, enquanto que as amostras contendo Gd foram tratadas a uma temperatura de 1373K durante 20 dias. Após serem retiradas do forno, as amostras foram imediatamente imersas em água gelada, sofrendo assim um resfriamento rápido, com o intuito de “inibir” a precipitação da fase  $\alpha$ -(Fe, Si), favorecendo a fase (La,Y/Gd)(Fe,Si)<sub>13</sub>.

## 1.6 TÉCNICAS DE ANÁLISE

### 1.6.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X foi utilizada para obter informações a respeito da estrutura cristalina das amostras preparadas, assim como a identificação de possíveis fases indesejadas que se formaram. A análise das estruturas cristalinas foi realizada pelo método de difração de raios-X de pó. Por isso, para ser analisada, cada amostra sofreu uma maceração em gral de ágata, até se tornar um pó de granulação bem fina. Para a realização deste trabalho experimental utilizamos um difratômetro de Raios-X da marca Rigaku modelo 4053-A3, aplicando uma radiação

$\text{Cu } K_{\alpha}$ , cujo comprimento de onda médio ( $\lambda$ ) ( $k_{\alpha 1}$ ;  $k_{\alpha 2}$ ) é 1,5418 Å. Um esquema ilustrando o difratômetro de raios-X RIGAKU é mostrado na Figura 4.2-9. As medidas foram feitas com varredura de 1°/min, tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. A variação do ângulo de espalhamento  $2\theta$  foi de 20° a 90°.



### 1.6.1.1 Cálculo do Parâmetro de Rede

O cálculo do parâmetro de rede é efetuado utilizando a lei de Bragg para difração em sólidos [36], o conhecimento prévio dos índices de Miller ( $h k l$ ) dos picos e o tipo de rede cristalina a eles associados. Cabe ressaltar que a estrutura desejada das amostras é cúbica do tipo  $\text{NaZn}_{13}$ .

A distância entre os planos ( $h k l$ ),  $d_{hkl}$ , pode ser extraída da lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

4.2-18

Onde  $\lambda$  é igual a 1,5418 Å correspondente ao comprimento de onda médio da transição  $k_{\alpha 1}$  e  $k_{\alpha 2}$  ( $K \rightarrow L_{1/2}$ ;  $K \rightarrow L_{3/2}$ ) e  $\theta$  é a metade do ângulo entre o feixe incidente e o detector no método  $\theta - 2\theta$  ( $\theta$  dado em graus). De acordo com a



literatura, a distância  $d$  entre os planos consecutivos está associado ao vetor da rede recíproca ( $\vec{K}$ ), conforme a equação abaixo [37]:

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{K}|} \quad 4.2-19$$

Para planos principais das redes cúbicas,  $\vec{K}$  é dado por:

$$|\vec{K}| = \frac{2\pi}{a} \cdot [h\hat{a} + k\hat{b} + l\hat{c}] \quad 4.2-20$$

Onde  $(h \ k \ l)$  são os índices de Miller, e  $\hat{a}$ ,  $\hat{b}$  e  $\hat{c}$  são os vetores unitários da rede direta e  $a$  é o parâmetro de rede da célula convencional (cúbica).

Substituindo a Equação (4.2-20) na Equação (4.2-19), obtém-se:

$$\left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \cdot [h^2 + k^2 + l^2] \quad 4.2-21$$

$$a = d \cdot [h^2 + k^2 + l^2]^{1/2}$$

Portanto, ao substituir a Equação (4.2-21) na Equação (4.2-18), tem-se:

$$\frac{1,5418 \text{ \AA}}{2 \sin \theta_{(h \ k \ l)}} = \frac{a}{\sqrt{[h^2 + k^2 + l^2]}} \quad 4.2-22$$

Todo este procedimento para o cálculo de “a” (parâmetro de rede) é feito usando o programa computacional PowderCell (PWC) (Software livre) [38].

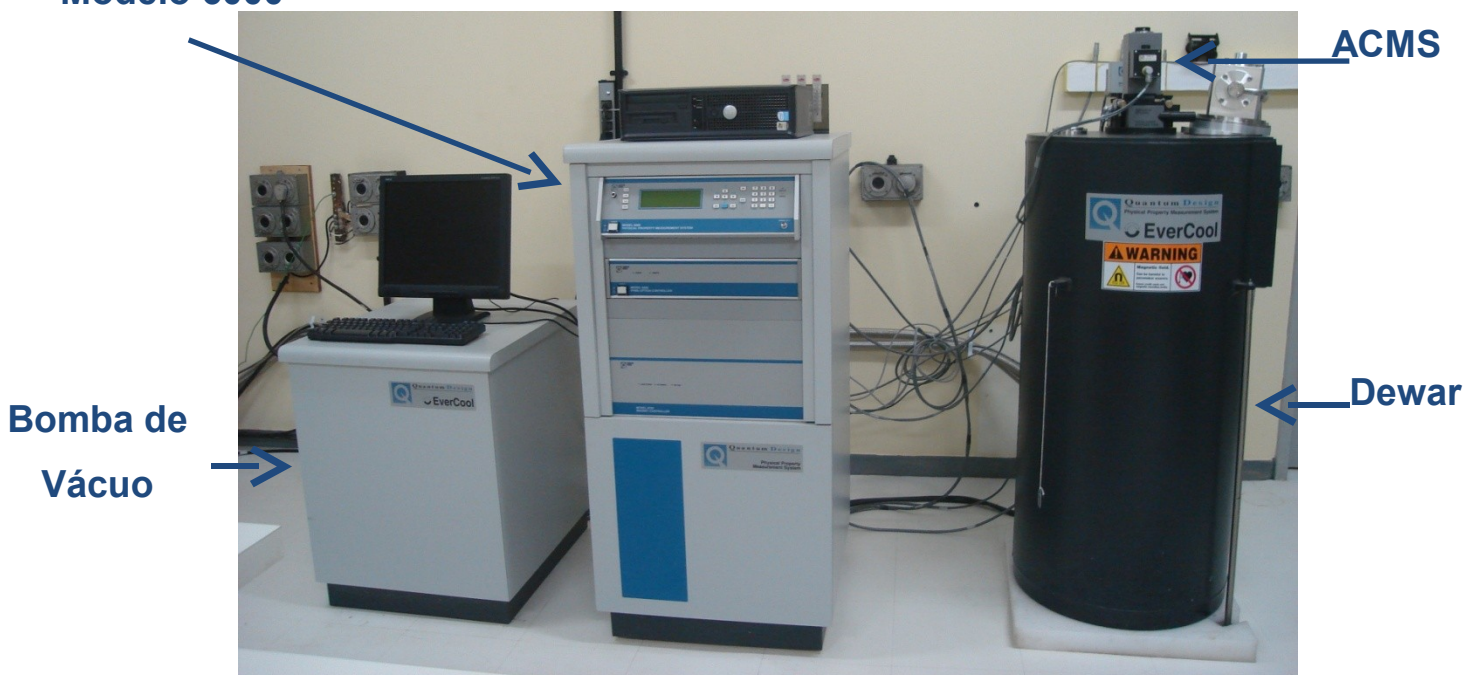
O programa PowderCell gera a partir da estrutura cristalina (o modelo proposto), uma simulação do difratograma de raios-X (ver Figura 4.2-10). Para isso, faz-se necessário informar o grupo espacial que pertence a rede (simetria da rede de Bravais) e a posição relativa dos átomos no programa PowderCell. Esse difratograma teórico (simulado) é utilizado para realizar uma comparação com o



Measurements System) Quantum Design modelo 6000, instalado no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetismo (LEMAG), do Departamento de Física da UFES (ver Figura 4.2-11).

## Controle do PPMS

### Modelo 6000



**Figura 4.2-11:** PPMS® Quantum Design preparado com o sistema ACMS.

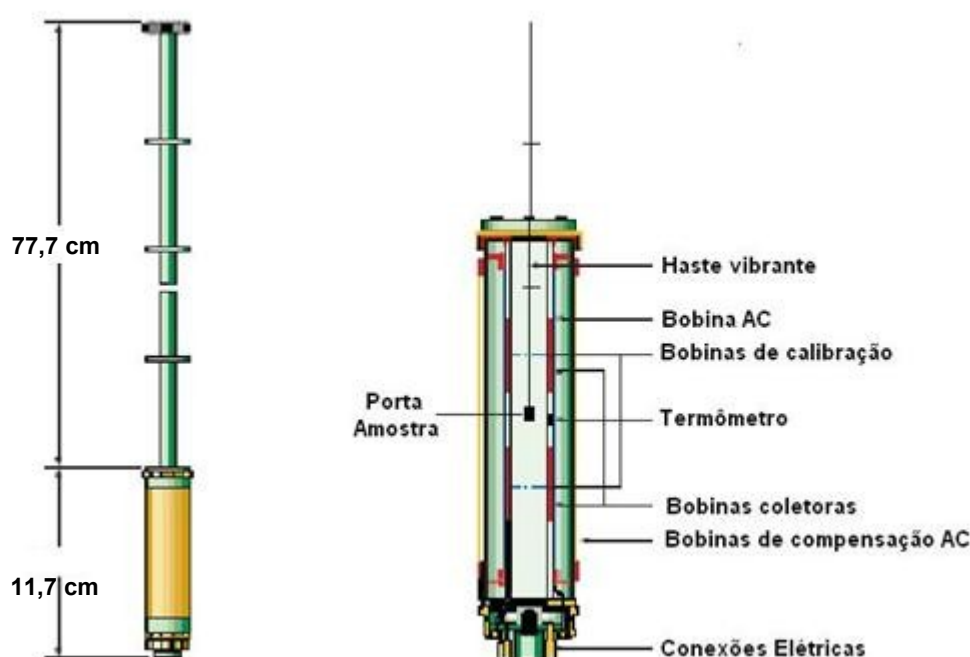
O PPMS® realiza diferentes tipos de medidas, tais como, medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético, medidas de susceptibilidade, calor específico e resistividade, dentro de um intervalo de temperatura de 2 – 310 K e campos magnéticos de 0 – 7T. No entanto, cada técnica de medida é realizada por um módulo específico (haste e servo motor) que é facilmente substituído.

As medidas em função da temperatura e do campo magnético aplicado foram realizadas com o módulo ACMS (AC Measurement System) (ver Figura 4.2-13) que possibilita medidas de susceptibilidade AC e magnetização DC. Este módulo possibilita medidas de susceptibilidade com sensibilidade de até  $10^{-8}$  emu ( $10^{-11}$  A.m<sup>2</sup>) enquanto que as medidas de magnetização podem ser obtidas com sensibilidade entre  $10^{-5}$  a 5 emu ( $10^{-8}$  a  $10^{-3}$  A.m<sup>2</sup>).

O módulo ACMS é constituído de um (i) Servo motor (mecanismo que faz a amostra movimentar), (ii) haste vibrante (haste acoplada ao porta amostra), (iii) sistema de bobinas AC (bobinas que geram o campo de excitação AC), (iv) sistema de bobinas coletoras (bobinas onde o sinal da amostra é coletado quando ela é removida de sua posição criando uma excitação do sistema) e (v) conjunto de bobinas de calibração e compensação (isolar o sistema de campos externos) (ver Figura 4.2-12 e Figura 4.2-13). As bobinas AC podem produzir campos entre 10 a 17 Oe entre frequências de 10 a  $10^4$  Hz.



**Figura 4.2-12:** (a) Servo motor, haste do porta amostra e conjunto de bobinas do módulo ACMS [39] .



**Figura 4.2-13:** Ilustração esquemática da haste ACMS e do conjunto de bobinas. Representação do posicionamento da amostra no interior do ACMS, no momento das medidas [39].

No presente trabalho, realizaram-se as seguintes medidas no PPMS:

1. Medidas de magnetização em função da temperatura;
2. Medidas de magnetização em função do campo magnético externo.

A coleta do sinal da magnetização dá-se através do método de extração, que consiste em deslocar a amostra magnetizada através das bobinas de detecção de forma que a variação do fluxo magnético induz um sinal que é proporcional ao momento magnético da amostra e à velocidade da amostra durante a extração. O servo-motor DC instalado no ACMS pode extrair a amostra a uma velocidade de aproximadamente 100 cm/s, aumentando assim, significativamente, a intensidade do sinal com relação a sistemas de extração convencional. A maior velocidade de extração também reduz quaisquer erros que pode ser resultado dos efeitos de não-equilíbrio dependentes do tempo [39].

As medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas no intuito de determinar a temperatura de ordenamento magnético dos compostos

produzidos. Tais medidas foram realizadas a um campo de 0,05T, num intervalo de temperatura de 100 a 300 K. Essas são realizadas em dois regimes:

- 1) ZFC (do inglês Zero Field Cooling). A amostra é colocada no PPMS® à temperatura ambiente e resfriada até aproximadamente 100 K sem campo aplicado. Então, aplica-se um campo magnético de 0,05T (500 Oe) e realiza-se a medida aumentando-se a temperatura até 300 K.
- 2) FCC (do inglês Field Cooled Cooling). Após atingir a temperatura de 300 K, a amostra será novamente resfriada, com o campo magnético de 0,05T ainda aplicado, e deste modo, realiza-se a medida de magnetização reduzindo a temperatura até 100 K.

As medidas de magnetização em função do campo magnético externo foram obtidas entre determinadas temperaturas (150 a 300 K) variando-se o campo magnético no intervalo de 0 – 5T. Primeiramente, reduz-se a temperatura até o patamar desejado sem aplicação de campo magnético. A seguir, o campo magnético é aplicado na amostra e a variação da magnetização em função do campo aplicado é obtida. Posteriormente, retira-se o campo magnético aplicado, eleva-se a temperatura e repete-se o processo.

### 1.6.3 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer (EM) é uma técnica baseada no efeito descoberto por Rudolf. L. Mössbauer [40]. É o fenômeno de emissão (fonte) e absorção (absorvedor) ressonante de radiação eletromagnética (fótons de raio- $\gamma$ ) sem perda de energia para a rede cristalina (sem excitação de fônons). Embora o efeito Mössbauer seja observado em 100 transições nucleares de cerca de 40 elementos, é de interesse neste trabalho somente a emissão de 14,4 keV do  $^{57}\text{Fe}$ , que envolve a

transição entre os estados nucleares  $I = 3/2$  (1º excitado)

→  $I = 1/2$  (fundamental), que além de ser uma das espectroscopias Mössbauer mais estudadas, permite o estudo do comportamento magnético de materiais que contêm Ferro.

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica de alta resolução e sua precisão é estimada a partir da razão entre a largura de linha do estado excitado, responsável pela emissão da radiação e a energia de transição  $E_0$ . O isótopo  $^{57}\text{Fe}$ , tem seu primeiro estado excitado com energia  $E_0 = 14,4 \text{ keV}$  e com largura de linha  $\Gamma$

$= 4,19 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$  ( $\tau = 99,3 \text{ ns}$ ), o que permite uma precisão de 1 parte em

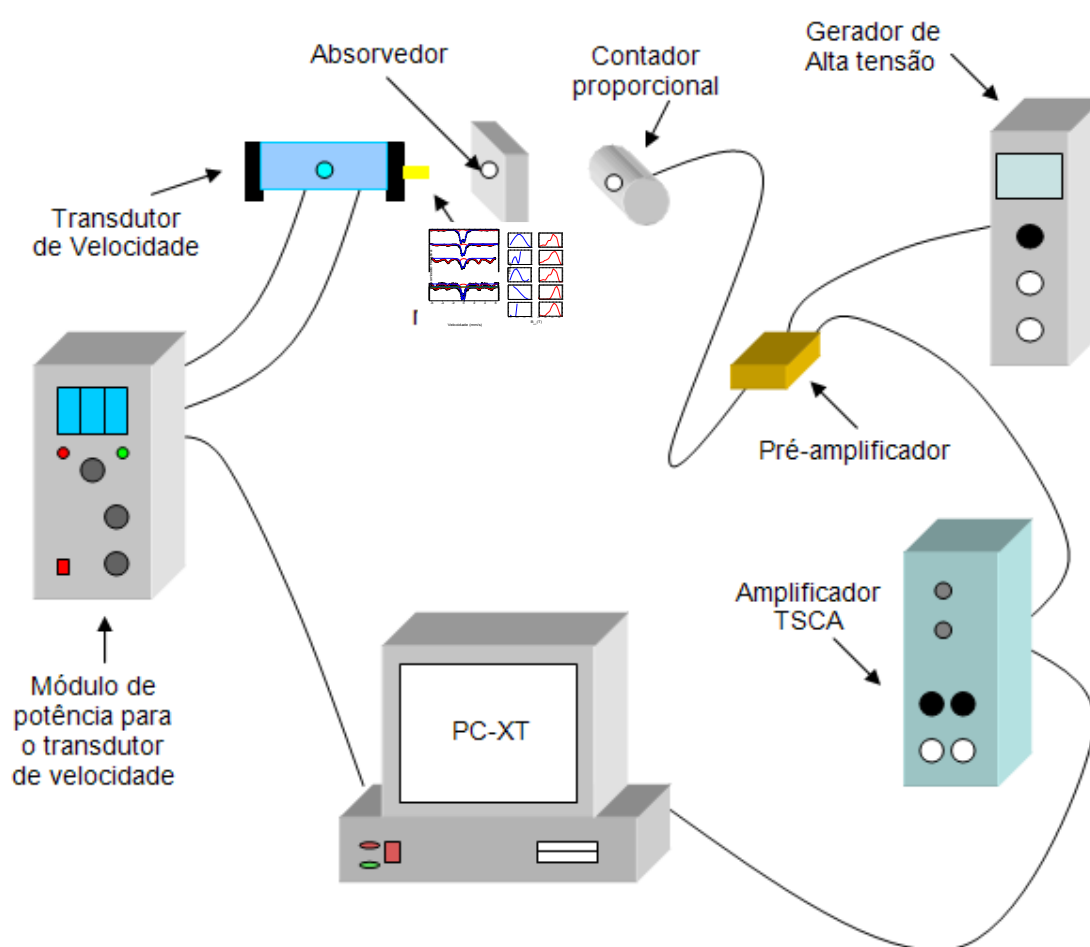
aproximadamente  $10^{12}$  numa medida de energia  $\left( \approx \frac{4 \cdot 10^{-9}}{10 \cdot 10^4} \right) \approx (1 \cdot 10^{-12})$ .

Essa técnica tem como finalidade estudar as interações hiperfinas, que ocorrem entre a distribuição de carga e de spin nuclear e a distribuição de carga e spin eletrônico dos átomos. Isto permite obter informações sobre a estrutura eletrônica do átomo em estudo, que pode ser relacionada com a ordem estrutural local e ordem magnética.

#### 1.6.3.1 **Descrição do Espectrômetro**

As medidas de espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  foram feitas usando-se um espectrômetro que é operado no modo de aceleração constante e na geometria de transmissão. Esse equipamento é constituído de um: (i) sistema de modulação, por efeito Doppler, da energia da radiação gama do  $^{57}\text{Fe}$  emitida por uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh, com atividade nominal de 25 mCi e (ii) um sistema de aquisição de dados. O esquema do espectrômetro Mössbauer instalado no LEMAG está representado na Figura 4.2-14.

Amostra



**Figura 4.2-14:** Esquema do espectrômetro Mössbauer do LEMAG utilizado neste trabalho.

O sistema de modulação de energia da radiação gama ( $\gamma$ ) constitui-se basicamente de: um gerador de função e de um transdutor<sup>2</sup> eletromagnético de

<sup>2</sup> Em geral um transdutor é qualquer dispositivo capaz de converter um sinal elétrico em uma quantidade física. No presente caso, a quantidade física é a velocidade linear da fonte.



velocidade. O gerador de função envia um sinal periódico triangular para o servo-amplificador que, por sua vez, alimenta o transdutor. O transdutor é a unidade que fornece o movimento oscilatório à fonte, sendo capaz de controlar a velocidade da mesma e, conseqüentemente, sua energia gama ( $\gamma$ ) emitida. Ele é composto de uma bobina motora (responsável pelo movimento do transdutor) e uma bobina sensora (que compara o sinal enviado pelo gerador de função, com o sinal devido ao movimento do transdutor).

O sistema de aquisição de dados compreende um detector proporcional, um gerador de alta tensão, um sistema de amplificação (pré-amplificador e amplificador), um analisador multicanal e uma placa multicanal. Esse sistema tem como principais finalidades detectar a radiação, selecionar a radiação de interesse e armazenar num sistema de memória, a taxa de contagem em função da velocidade da fonte acoplada ao transdutor de velocidades.

A detecção dos raios gama ( $\gamma$ ) transmitida pela fonte e que atravessa o absorvedor é feita através de um detector proporcional (contador de Kr à pressão atmosférica, modelo PC Kr-1 da marca Austin Science Associates), e este, por sua vez, é alimentado por um gerador de alta tensão (modelo 556 da marca EG&G ORTEC). Esse detector envia pulsos, para um sistema de amplificação (pré-amplificador e amplificador TSCA (modelo 590A da marca EG&G ORTEC)), que serão analisados por um discriminador (analisador monocal). Este, por sua vez selecionará somente energia de transição Mössbauer de 14,4 keV da fonte de  $^{57}\text{Fe}$ , excluindo assim, as demais energias. A radiação selecionada é então enviada a uma placa analisadora multicanal (modelo ACE<sup>TM</sup>-mcs) para contagem. A placa multicanal tem um caráter de um contador que acumula os dados em função da velocidade da fonte, durante um intervalo de tempo de medida. Estes dados são armazenados em 512 canais da placa multicanal. Cada canal é aberto seqüencialmente e a faixa de 512 posições é varrida em fase com um ciclo completo de velocidade do transdutor (movimento do transdutor).

Para que haja sincronia entre o movimento de vibração da fonte e a abertura dos canais, utiliza-se um gerador de funções comum aos dois que forneça os pulsos básicos de frequência para o transdutor e para a placa multicanal. Em outras

palavras, a amplitude de oscilação da fonte é dividida em canais, cada um dos quais representa individualmente uma certa velocidade da fonte. Em cada ciclo completo cada um desses canais registra o número de fótons- $\gamma$  incidentes no detector durante um intervalo de tempo.

Os dados armazenados resultam nos espectros Mössbauer, que são o conjunto de pontos experimentais que relacionam a contagem da radiação gama no detector versus a velocidade (energia) da fonte emissora de radiação gama do  $^{57}\text{Fe}$ . Os espectros obtidos são ajustados com o programa Normos [41], que possui duas versões, com diferentes aplicações. A versão SITE é utilizada quando existem sítios definidos, ou ainda, quando a magnitude das interações hiperfinas (magnética/elétrica) nos sítios dos isótopos Mössbauer são da mesma ordem. Por outro lado, a versão DIST é utilizada quando existe uma ou mais distribuições de sítios com alguma correlação entre seus parâmetros hiperfinos. Nessa versão pode-se ajustar distribuições de campos magnéticos hiperfinos ( $B_{\text{hf}}$ ) e gradiente de campo elétrico combinadas com sítios cristalinos definidos. Maiores informações sobre o programa de ajuste dos espectros Mössbauer podem ser encontradas no manual do programa Normos [41].

Cabe ressaltar que as velocidades dos espectros são calibradas utilizando a fonte  $^{57}\text{Fe}:\text{Rh}$ , e como absorvedor uma folha de  $\alpha\text{-Fe}$  que apresenta como espectro um único sexteto com campo hiperfino de 33 T.



## Capítulo 5: Resultados e Discussões

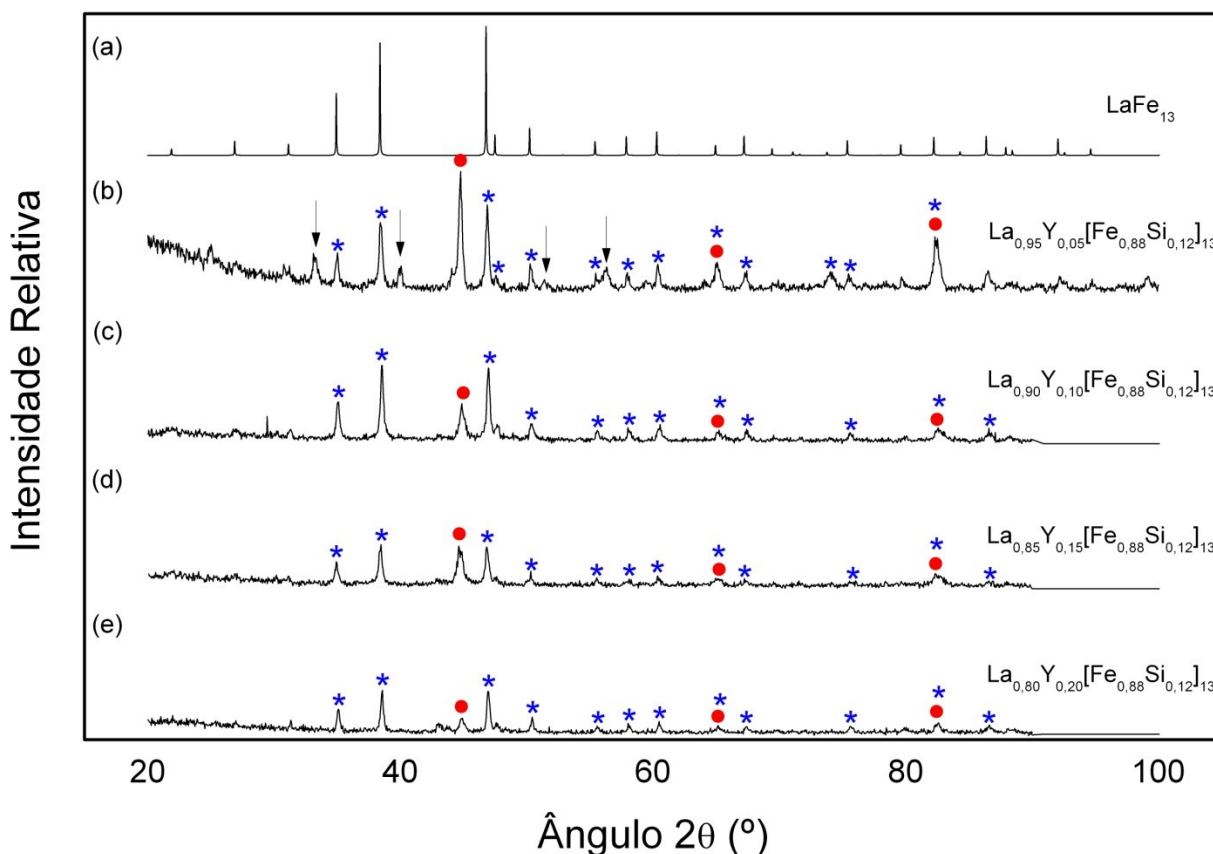
Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos através das técnicas de caracterização estruturais e magnéticas utilizadas neste trabalho, realizadas nos compostos  $\text{La}_{(1-x)}(\text{TR})_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , onde  $\text{TR}=(\text{Y},\text{Gd})$  para  $(0,05 \leq x \leq 0,20)$ . Posteriormente, faz-se a discussão dos mesmos para determinar a partir das medidas realizadas as propriedades magnetocalóricas de cada amostra.

### 1.7 RESULTADOS

#### 1.7.1 Amostras $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , $0,05 \leq x \leq 0,20$

##### 1.7.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram registrados nos compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  a fim de verificar a estrutura cristalina bem como a influência da substituição do La por Y nos parâmetros de rede. Os difratogramas das amostras  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com  $0,05 \leq x \leq 0,20$  são apresentados na Figura 5.1-15 juntamente com o espectro simulado (obtido a partir do programa PowderCell), que representa o hipotético composto  $\text{LaFe}_{13}$  estabilizado na estrutura  $\text{NaZn}_{13}$  [20].



**Figura 5.1-15:** (a) Difratoograma de raios-X simulado ( $\text{LaFe}_{13}$ ); (b) – (e) Difratoogramas de raios-X dos compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,20$ ), respectivamente. As setas correspondem à fase hexagonal  $\text{LaFeSi}$ , os asteriscos à fase com estrutura do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  e os círculos à fase segregada  $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ .

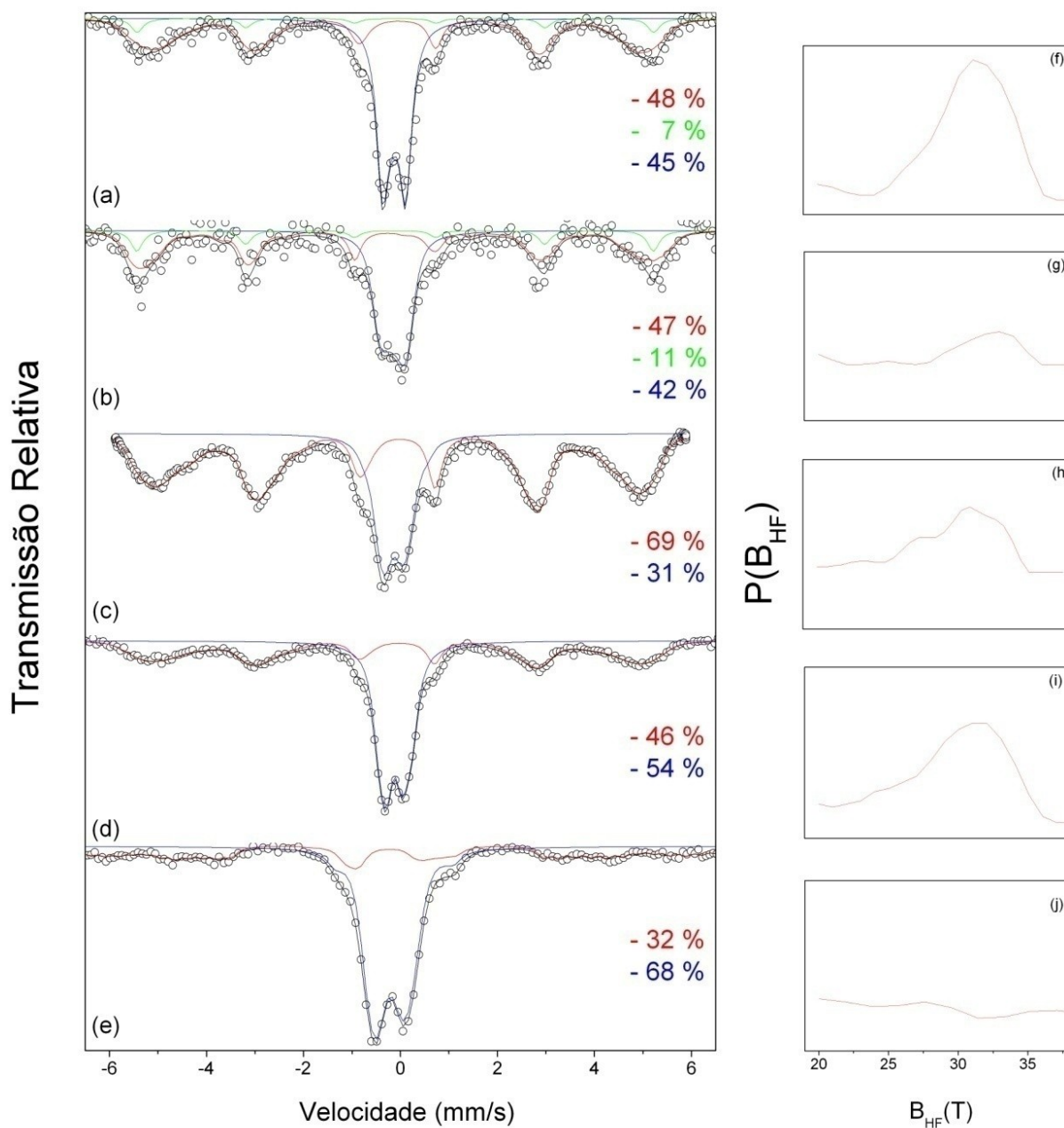
Comparando o difratograma de raios-X teórico com aqueles provenientes das amostras produzidas, observa-se que todas as amostras apresentam picos de Bragg associados à fase  $\text{NaZn}_{13}$ , com picos mais intensos em torno de  $2\theta \approx 34,9^\circ$ ,  $38,4^\circ$  e  $46,9^\circ$  e à fase  $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ , com picos mais intensos em torno de  $2\theta \approx 44,7^\circ$ ,  $65^\circ$  e  $82,3^\circ$ . Cabe ressaltar, que os ângulos de  $65^\circ$  e  $82,3^\circ$  também pertencem à fase  $\text{NaZn}_{13}$ , conforme visto na Figura 5.1-15. Além dessas fases, observa-se na amostra com  $x=0,05$  a fase hexagonal  $\text{LaFeSi}$  com picos de Bragg em torno de  $2\theta \approx 33,1^\circ$ ,  $40^\circ$  e  $56,3^\circ$ , conforme identificado por Alves e Rocco [17; 42]. A fração relativa das fases mencionadas acima será determinada através da espectroscopia Mössbauer.

Pode-se notar na Figura 5.1-15, tomando como referência ângulos entre 40° a 60°, uma diminuição da fase  $\alpha$ -(Fe,Si) à medida que aumenta a concentração de Y nos compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ .

Os parâmetros de rede da célula cúbica do tipo  $\text{NaZn}_{13}$ , foram calculados, para cada amostra, usando o programa PowderCell, mencionado na seção 1.6.1.1, e seus valores são 11,478 (1), 11,494 (1), 11,473 (1), 11,495 (1) e 11,471 (1) Å para  $x = 0$  [20], 0,05, 0,10, 0,15 e 0,20, respectivamente.

### 1.7.1.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  no intervalo composicional de  $0 \leq x \leq 0,20$  são mostrados na Figura 5.1-16 (a - e).



**Figura 5.1-16:** Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente dos compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  para (a)  $x=0$ , (b)  $x=0,05$ , (c)  $x=0,10$ , (d)  $x=0,15$  e (e)  $x=0,20$  e suas respectivas distribuições de campos elétricos (DGCE) (f-j). Os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas preta (ajuste), vermelha ( $\text{La}_m\text{Fe}_n\text{Si}_p$ ), azul ( $(\text{La},\text{Y})[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$ ) e verde ( $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ ) representam os ajustes dos subspectros Mössbauer do programa.

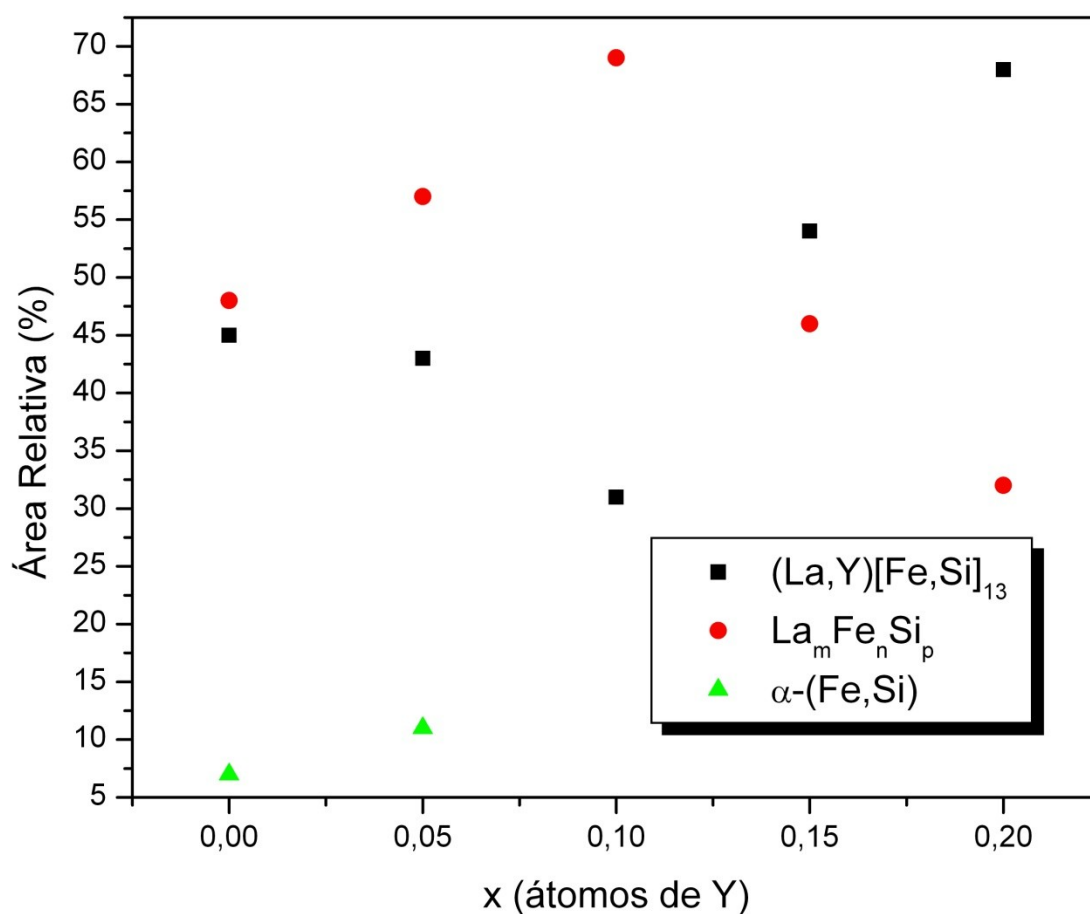
Em geral, observam-se nos espectros Mössbauer (Figura 5.1-16 (a-e)) a presença de duas componentes: uma ordenada magneticamente (seis linhas de absorção ressonantes = sextetos) e uma paramagnética (duas linhas de absorção na parte central do espectro = dubleto), ambas com linhas/picos de absorção relativamente alargadas, devido a diferentes vizinhanças dos átomos de Fe no composto  $\text{LaFe}_{13}$  com substituição parcial de Fe por Si [17]. Particularmente, a presença do sexteto com linhas alargadas sugere que parte do material investigado tem uma fase magneticamente ordenada à temperatura ambiente e, em princípio, não está associada com os átomos de  $\text{Fe}_I$  e  $\text{Fe}_{II}$  da estrutura  $\text{NaZn}_{13}$ . De fato, os sextetos estão correlacionados a fases ricas em Fe formadas durante o processo de fabricação da amostra, conforme reportado por Alves [17]. Por outro lado, a presença de dubleto (duas linhas de absorção) sugere a estabilização da fase com estrutura cristalina tipo  $\text{NaZn}_{13}$ . A assimetria observada nos picos de absorção (dubleto) deve-se ao fato dos valores do GCE ( $V_{zz}$ ) não serem exatamente iguais em todos os sítios de Fe, sugerindo, portanto, que o subspectro paramagnético seja ajustado com uma distribuição de GCE (DGCE).

Assim, os espectros Mössbauer foram ajustados por 3 subspectros: (i) uma distribuição de gradiente de campo elétrico (DGCE) (dubleto assimétrico) comumente associado ao composto  $\text{LaFe}_{13}$  com estrutura do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  e tendo átomos de Si em sítios de  $\text{Fe}_{II}$ , (ii) um sexteto cristalino (subspectro em verde) com parâmetros hiperfinos da fase  $\alpha\text{-(Fe,Si)}$  ( $B_{HF} = 33\text{T}$  e  $\delta = 0\text{ mm/s}$  – relativo ao  $\alpha\text{-Fe}$ ) e (iii) uma distribuição de campo magnético hiperfino (DCMH) (subspectro em vermelho), a qual é atribuída às fases tipo  $\text{La}_m\text{Fe}_n\text{Si}_p$ , conforme reportado por Alves [17]. Cabe dizer que os  $B_{HF}$  da DCMH nas amostras exibem valores em torno de 29 a 33T. Esses valores estão associados a diferentes vizinhanças químicas e topológicas em torno dos átomos de Fe.

Na Figura 5.1-17 é mostrado o comportamento das áreas relativas de cada fase obtida dos ajustes dos espectros Mössbauer dos compostos  $\text{La}_{(1-x)}$



$_x\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ). Nota-se que a fração da área relativa associada à componente paramagnética é mínima para  $x = 0,10$  de Y, indicando que a estabilidade da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  nesta concentração é muito baixa. Por outro lado, as quantidades das fases  $\alpha\text{-(Fe,Si)}$  e/ou  $\text{La}_m\text{Fe}_n\text{Si}_p$  estão presentes em quantidades significativas nas amostras, sendo maior no intervalo de composição  $0 \leq x \leq 0,10$  de Y.



**Figura 5.1-17:** Área relativa de cada subspectro Mössbauer, indicando a fração relativa de cada fase formada nos compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ). Os quadrados pretos correspondem à fase  $(\text{La},\text{Y})[\text{Fe},\text{Si}]_{13}$  estabilizado na estrutura  $\text{NaZn}_{13}$ , os círculos vermelhos correspondem à fase tipo  $\text{La}_m\text{Fe}_n\text{Si}_p$  e os triângulos verdes correspondem à fase  $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ . A linha preta serve de guia para os olhos.

Os resultados observados na Figura 5.1-17 confirmam a relação entre o decréscimo da magnetização na fase paramagnética e o decréscimo da fase  $\alpha$ -(Fe,Si) mencionados na seção 1.7.1.3.

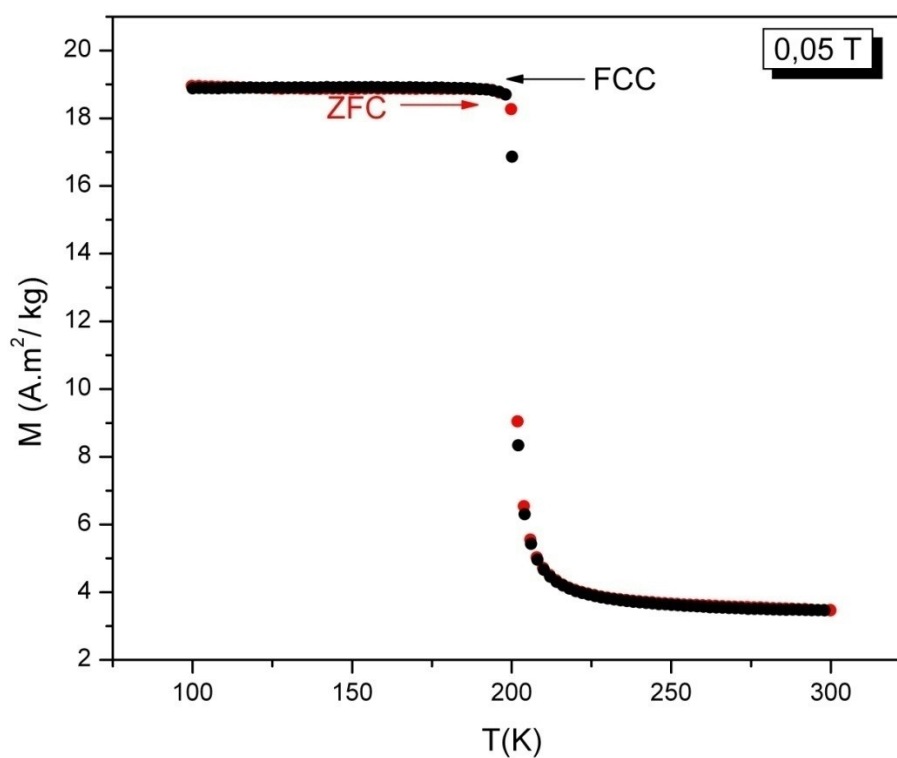
### 1.7.1.3 *Medidas de Magnetização em função da temperatura e do campo magnético*

- $\text{La}_{(1-x)}(\text{Y})_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$

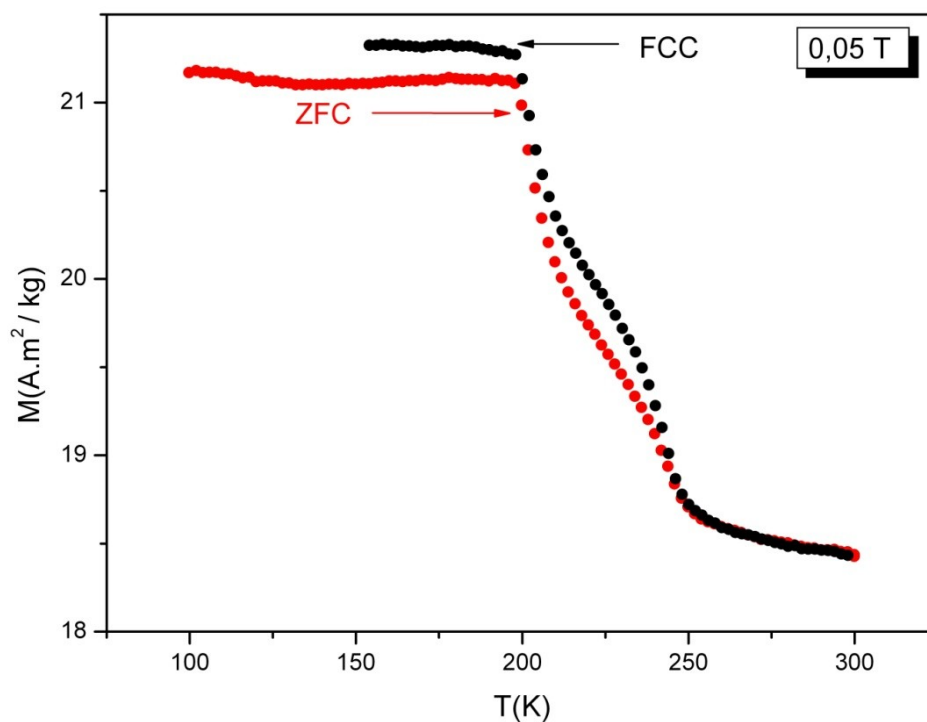
As curvas de magnetização vs. temperatura (MxT) em regime ZFC e FCC, obtidas para um campo de 0,05T, das amostras  $\text{La}_{(1-x)}(\text{Y})_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,20$ ) são apresentadas na Figura 5.1-18, Figura 5.1-19, Figura 5.1-20 e Figura 5.1-21. Essas curvas são marcadas por uma variação brusca da magnetização na temperatura de transição magnética,  $T_c$ , abaixo da temperatura ambiente, característica de uma transição magnética (transição FM - PM). Os valores de  $T_c$  foram determinados a partir do ponto mínimo da derivada  $dM/dT$ , que para  $x = 0,05$ ,  $0,10$ ,  $0,15$  e  $0,20$  são 201K, 201/243K, 201/243K e 201/243K, respectivamente. Nota-se que todas as amostras apresentam um valor de  $T_c$  superior ao encontrado para a amostra  $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , que apresenta  $T_c = 195\text{K}$ , como reportado por Fujieda e colaboradores [43].

Devido à presença da fase  $\alpha$ -(Fe,Si) observada no difratograma de raios-X e nos resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer nota-se em geral, nas curvas MxT, que a magnetização acima da temperatura de transição magnética, não se reduz à zero. Pois, apesar da fase  $(\text{La,Y})[\text{Fe,Si}]_{13}$  se encontrar em um estado paramagnético, há uma contribuição da fase  $\alpha$ -(Fe,Si) que ainda está no estado ferromagnético, conforme observado também nas curvas MxH. Isso se deve ao fato

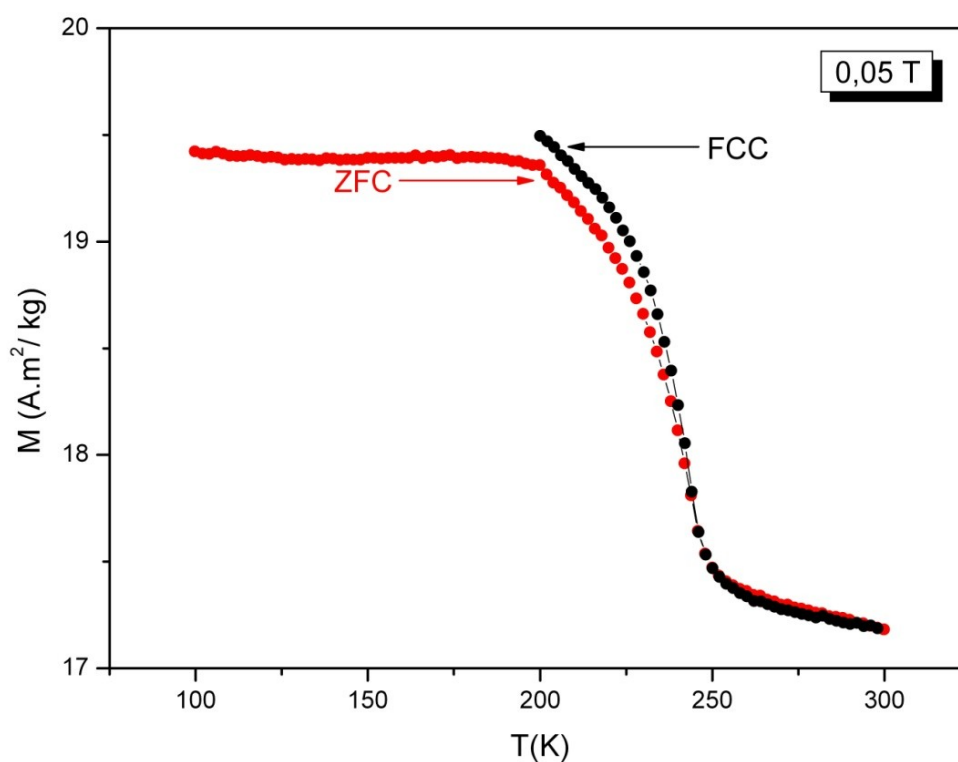
de a temperatura de ordenamento dessa fase ser aproximadamente 770K [42], superior à temperatura de ordenamento da fase  $(\text{La,Y})[\text{Fe,Si}]_{13}$ .



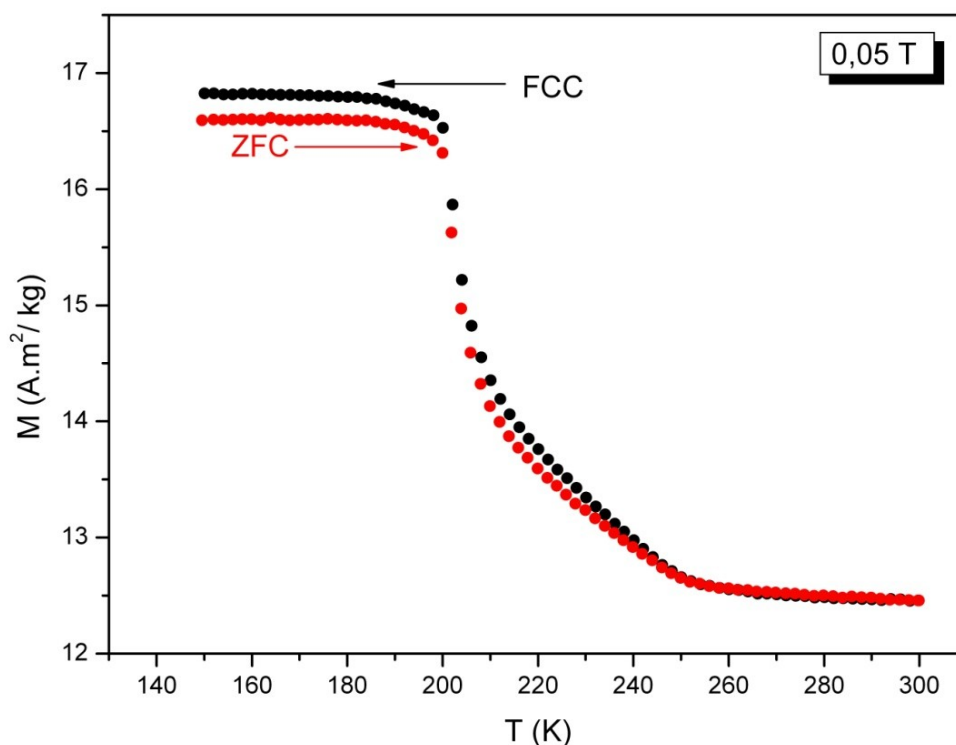
**Figura 5.1-18:** Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra  $\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com campo magnético aplicado de 0,05T. As curvas de  $M(T)$  foram obtidas nos regimes de “Zero Field Cooling” (ZFC) e “Field Cooled Cooling” (FCC), conforme indicada pelas setas na figura.



**Figura 5.1-19:** Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FCC) da amostra  $\text{La}_{0.90}\text{Y}_{0.10}[\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}]_{13}$  com campo magnético aplicado de 0,05T.



**Figura 5.1-20:** Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FCC) da amostra  $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}[\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}]_{13}$  com campo magnético aplicado de 0,05T.



**Figura 5.1-21:** Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FCC) da amostra  $\text{La}_{0,80}\text{Y}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com campo magnético aplicado de 0,05T.

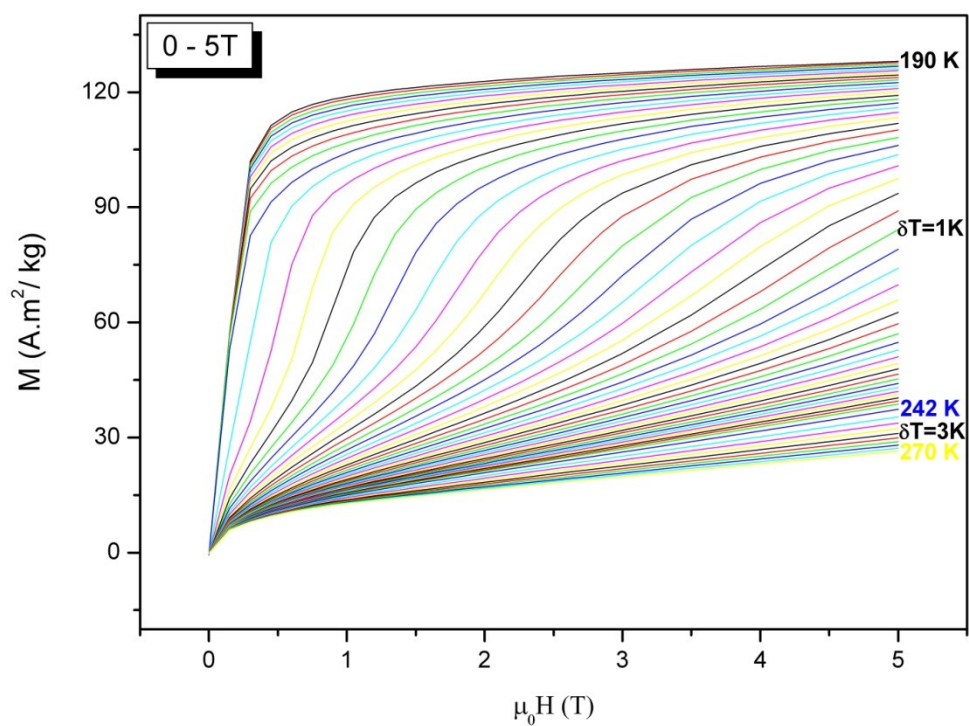
As curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado das amostras contendo 0,05, 0,10, 0,15 e 0,20 de Y são apresentadas na Figura 5.1-22 (a), Figura 5.1-23 (a), Figura 5.1-24 (a) e Figura 5.1-25 (a). O campo magnético aplicado variou-se de 0 – 5T para diferentes temperaturas, num intervalo de 150 a 300 K. Cabe ressaltar que as isotermas foram obtidas na vizinhança da transição de fase magnética em diferentes intervalos de temperatura ( $\Delta T = 1\text{K}$ ,  $2\text{K}$ ,  $3\text{K}$  e  $4\text{K}$ ) adequados para a estimativa da variação de entropia magnética.

Na Figura 5.1-22 (a), referente à amostra com  $x=0,05$ , observa-se que em temperaturas após a transição (201 K) as curvas  $M \times H$  passam a apresentar um comportamento em forma de “S”, acompanhada por uma significativa variação na magnetização. Esse comportamento é interpretado como uma transição magnética induzida pelo campo, conhecida como transição metamagnética [32]. Entretanto, as demais amostras ( $x > 0,05$ ) não apresentam esse comportamento (ver Figura 5.1-23, Figura 5.1-24 e Figura 5.1-25), sugerindo então, a ausência da transição metamagnética induzida por campo.

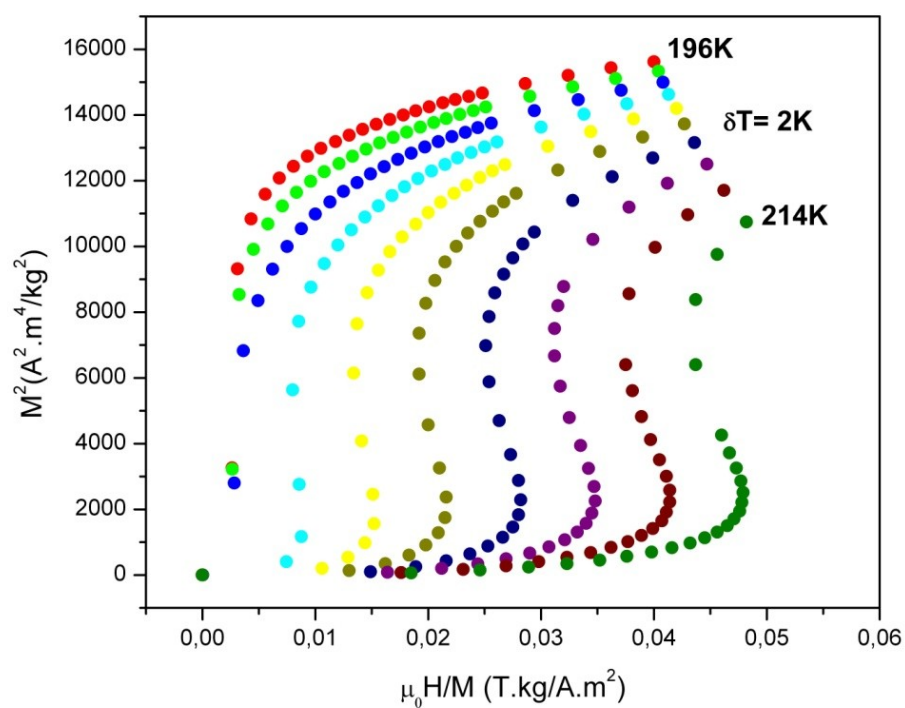
A Figura 5.1-22 (b), Figura 5.1-23 (b), Figura 5.1-24 (b) e Figura 5.1-25 (b) trazem os gráficos de Arrott ( $M^2$  em função de  $H/M$ ) das amostras com 0,05, 0,10,

0,15 e 0,20 de Y em torno de  $T_c$ , que tem como objetivo avaliar a natureza da transição magnética. Segundo Banerjee [44], caso haja em qualquer uma das curvas alguma extensão com inclinação negativa (em forma de “S”), a transição é de primeira ordem (ver Apêndice). Entretanto, se todas as curvas em toda a sua extensão apresentarem uma inclinação positiva, a transição é de 2ª ordem (ver Apêndice). Observa-se que a amostra com  $x=0,05$  exibe uma característica curva de magnetização em forma de “S” (ver Figura 5.1-22 (b)), típico de uma transição metamagnética de primeira ordem. Para as amostras com  $x= 0,10, 0,15$  e  $0,20$ , contudo, as curvas  $M^2 \times H/M$  não apresentam o comportamento descrito anteriormente.

Assim, a adição de Y enfraquece a transição magnética de primeira ordem e provoca o desaparecimento da transição metamagnética induzida por campo nos compostos  $\text{La}_{(1-x)}(\text{Y})_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com  $x= 0,10, 0,15$  e  $0,20$ .

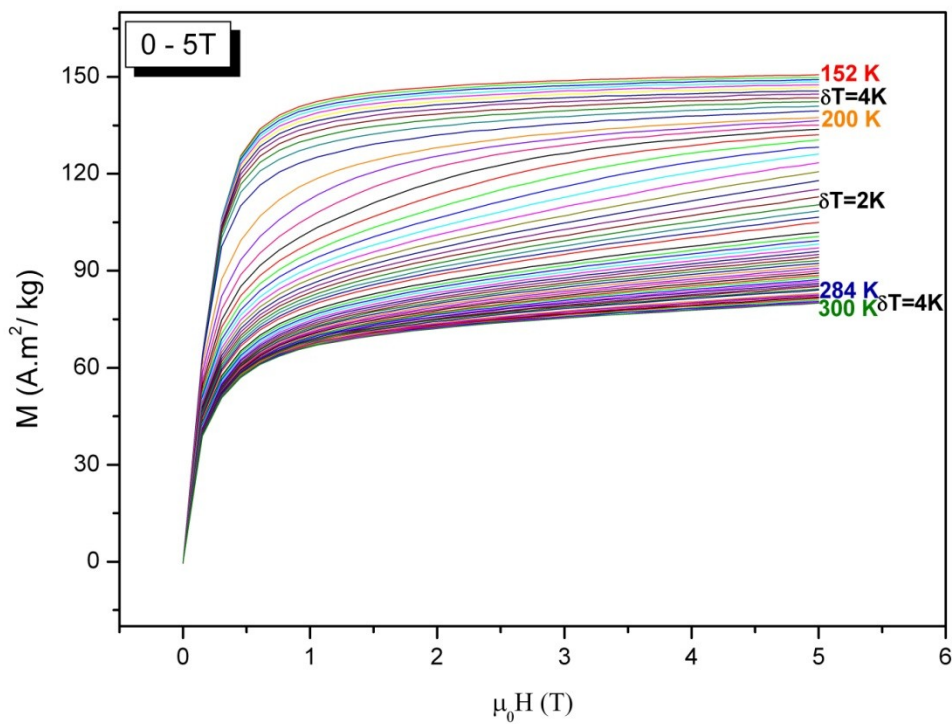


(a)

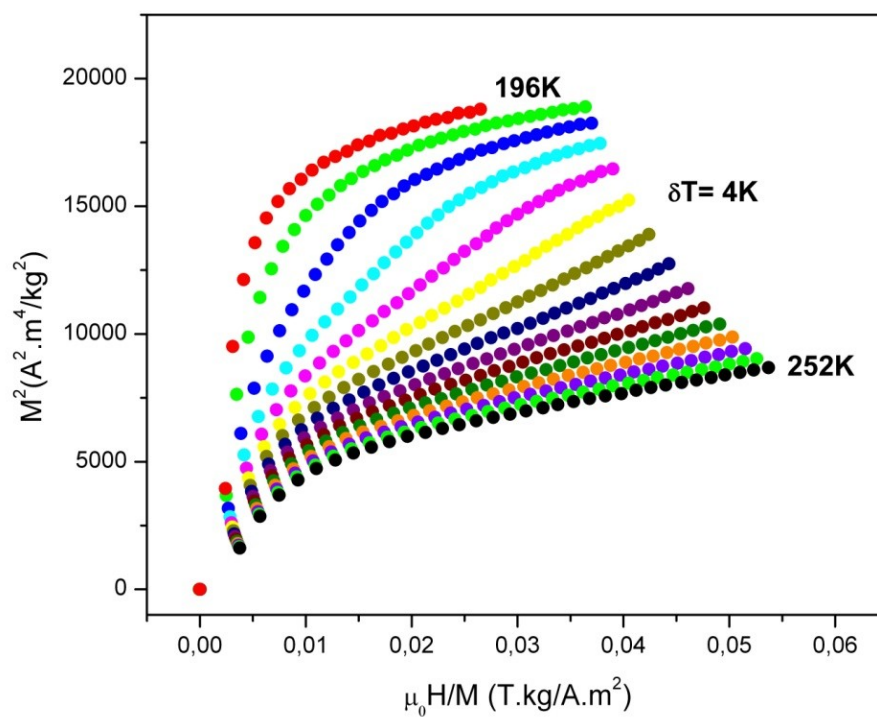


(b)

**Figura 5.1-22:** (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para  $\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  próximo de  $T_C$ .



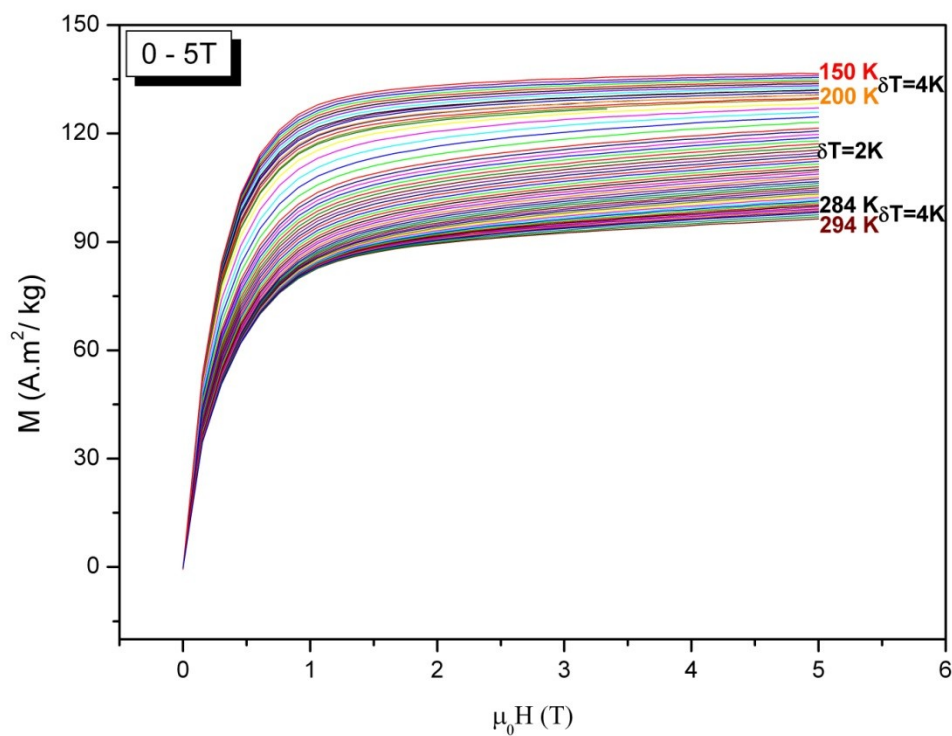
(a)



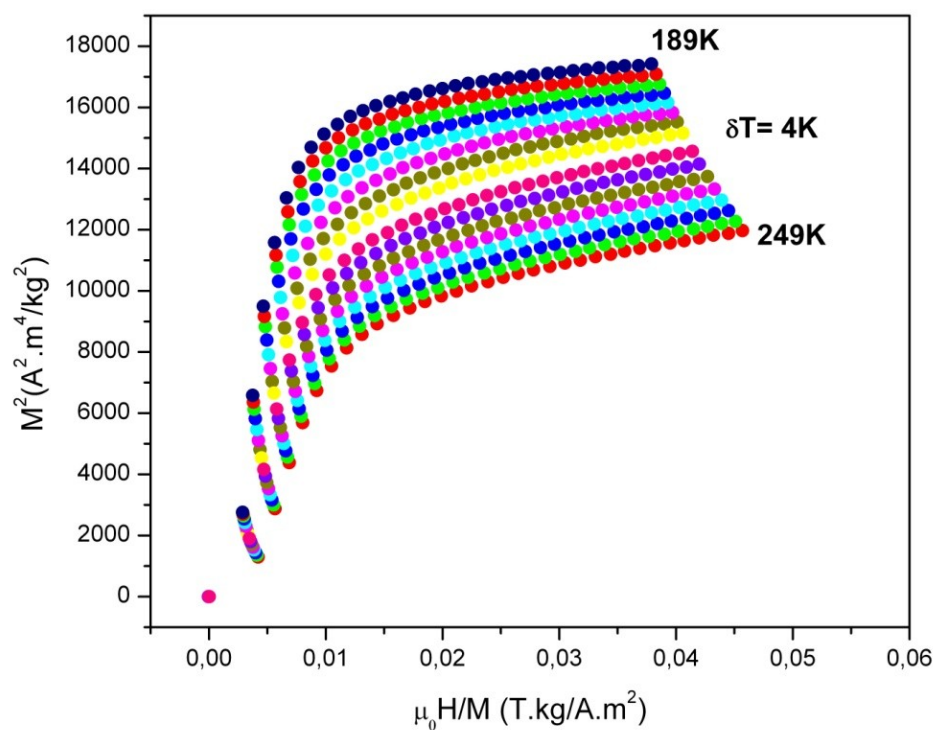
(b)

**Figura 5.1-23:** (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $\text{La}_{0,90}\text{Y}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para  $\text{La}_{0,90}\text{Y}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  próximo de  $T_c$ .



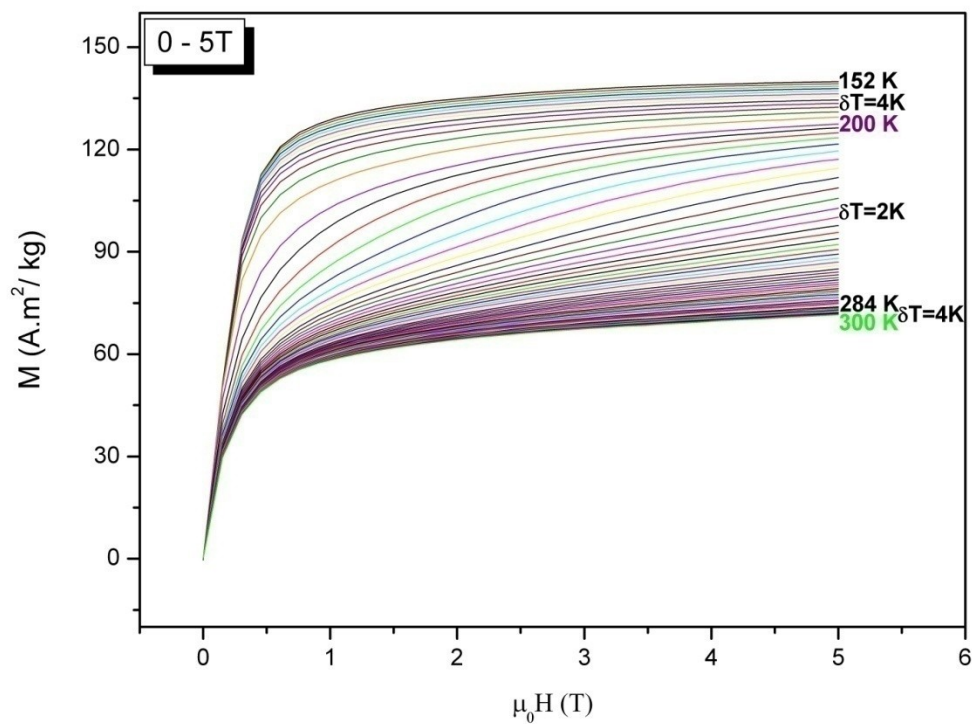


(a)

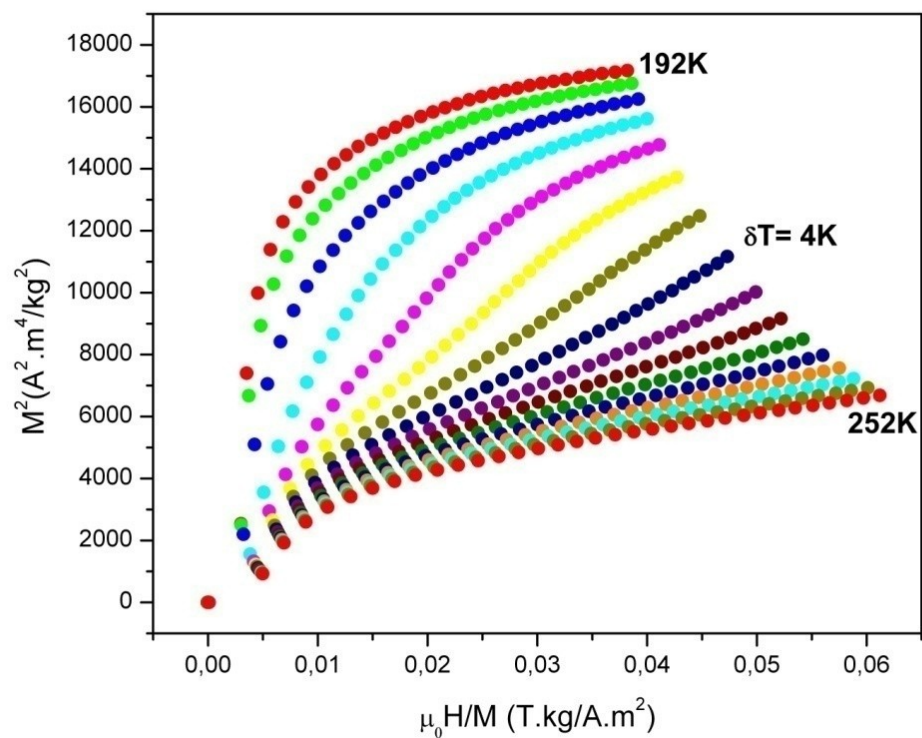


(b)

**Figura 5.1-24:** (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}[\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}]_{13}$  a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para  $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}[\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}]_{13}$  próximo de  $T_c$ .



(a)



(b)

**Figura 5.1-25:** (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $\text{La}_{0,80}\text{Y}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para  $\text{La}_{0,80}\text{Y}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  próximo de  $T_C$ .

A partir das curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado,  $M(H)$ , calculou-se a variação de entropia magnética  $\Delta S_M$  em função da temperatura e conseqüentemente, o EMC. O cálculo foi efetuado como sugerido na seção 1.1.1, utilizando a Equação 2.1-6.

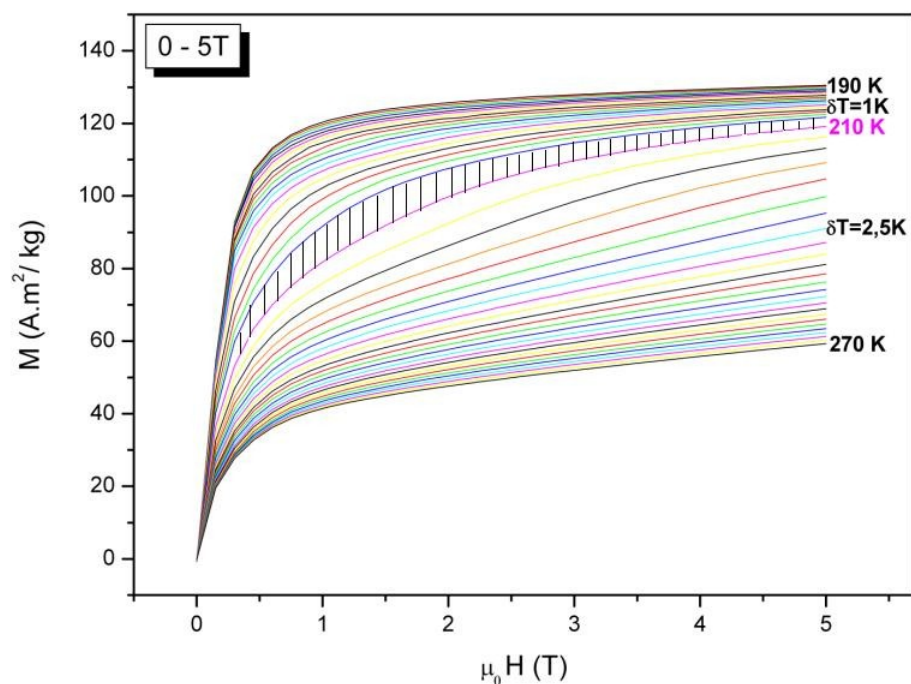
Entretanto, como as medidas de magnetização são feitas para intervalos discretos de temperatura e de campo magnético, faz-se um cálculo aproximado da

variação de entropia. Partindo da definição da derivada  $\frac{df}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$ , e tomando o limite quando  $\Delta T \rightarrow 0$ , a Equação (2.1-6) pode ser reescrita como:

$$\Delta S_T(T, \Delta H) \cong \frac{1}{\Delta T} \int_{H_0}^{H_f} [M(T + \Delta T) - M(T)] dH \quad 5.1-23$$

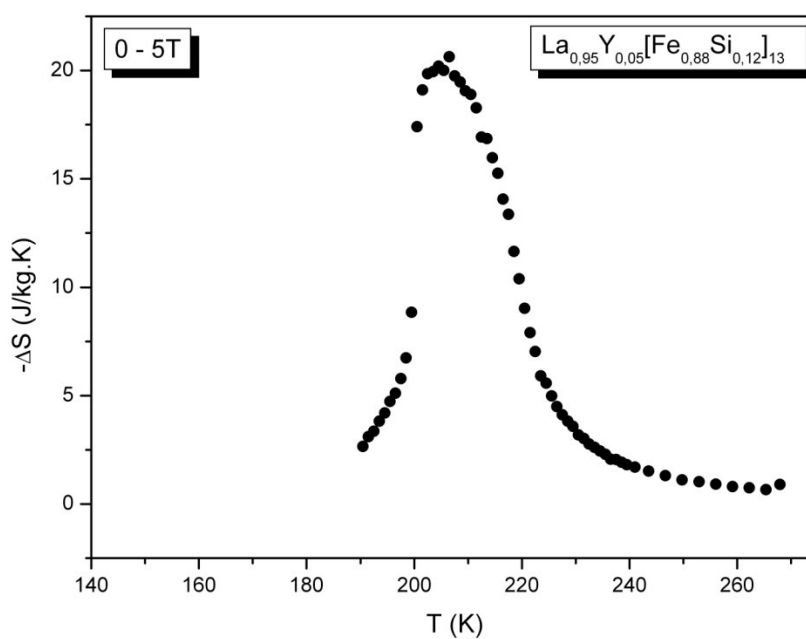
Onde  $M(T + \Delta T)$  e  $M(T)$  são as magnetizações medidas às temperaturas  $T + \Delta T$  e  $T$ , respectivamente.

Portanto, o valor da variação de entropia é calculado numericamente, através da diferença de áreas sob as isotermas  $M(H)$ , representadas pela área hachurada na Figura 5.1-26, usando a Equação (5.1-23) sobre uma varredura de campo de até 5T.

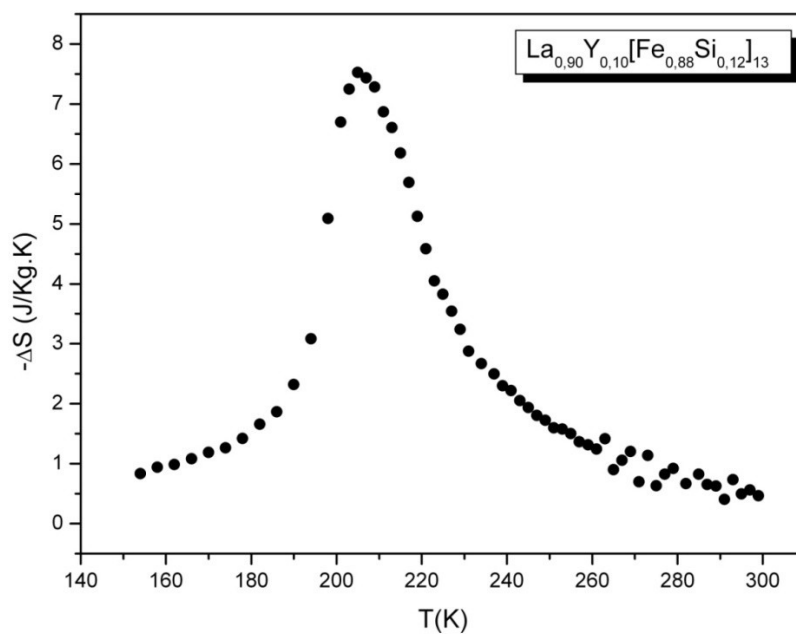


**Figura 5.1-26:** Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado a diferentes temperaturas, explicitando a área entre as duas isothermas, que é proporcional à variação de entropia magnética.

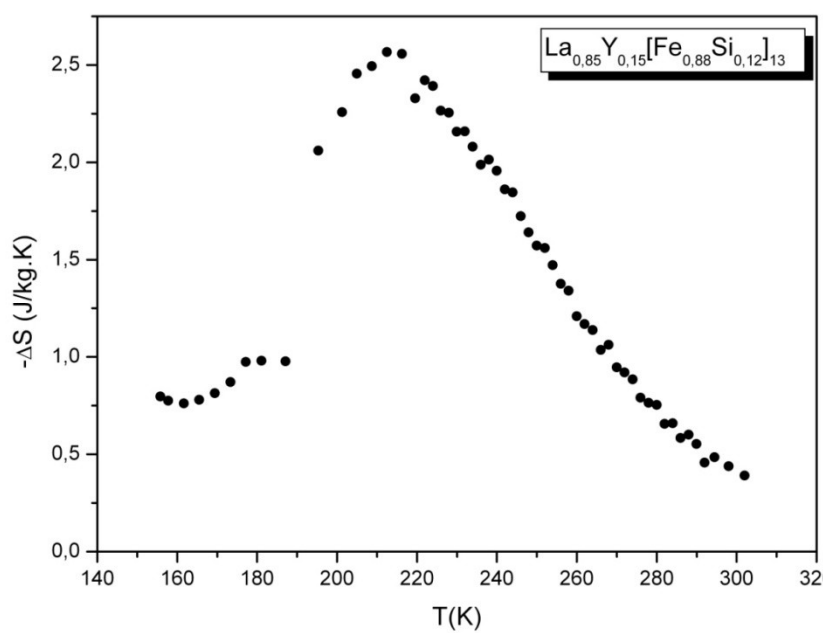
As curvas representativas do EMC, neste caso, a variação de entropia para variações de campo de 5T são mostradas na Figura 5.1-27, Figura 5.1-28, Figura 5.1-29 e Figura 5.1-30.



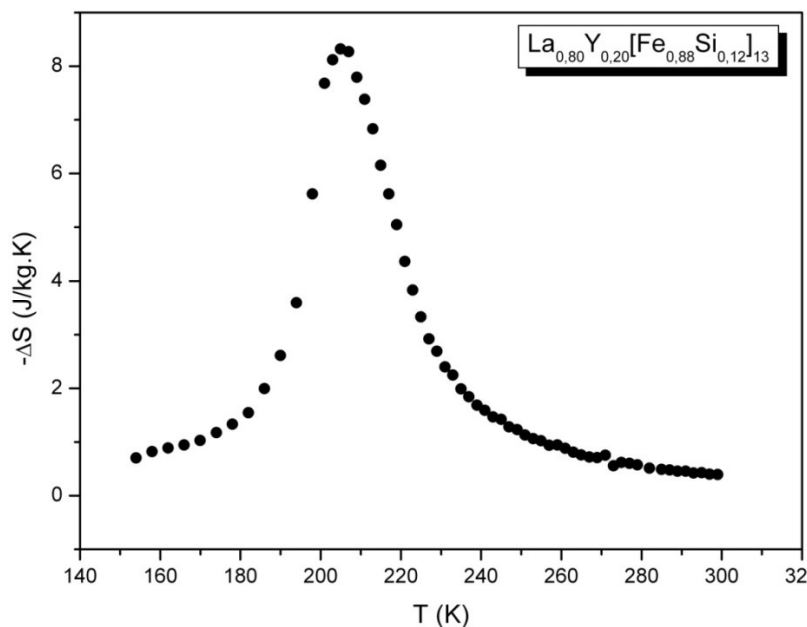
**Figura 5.1-27:** Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,05 de Y, para  $\Delta(\mu_0 H)=5\text{T}$ .



**Figura 5.1-28:** Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,10 de Y, para  $\Delta(\mu_{\text{oH}})=5T$ .

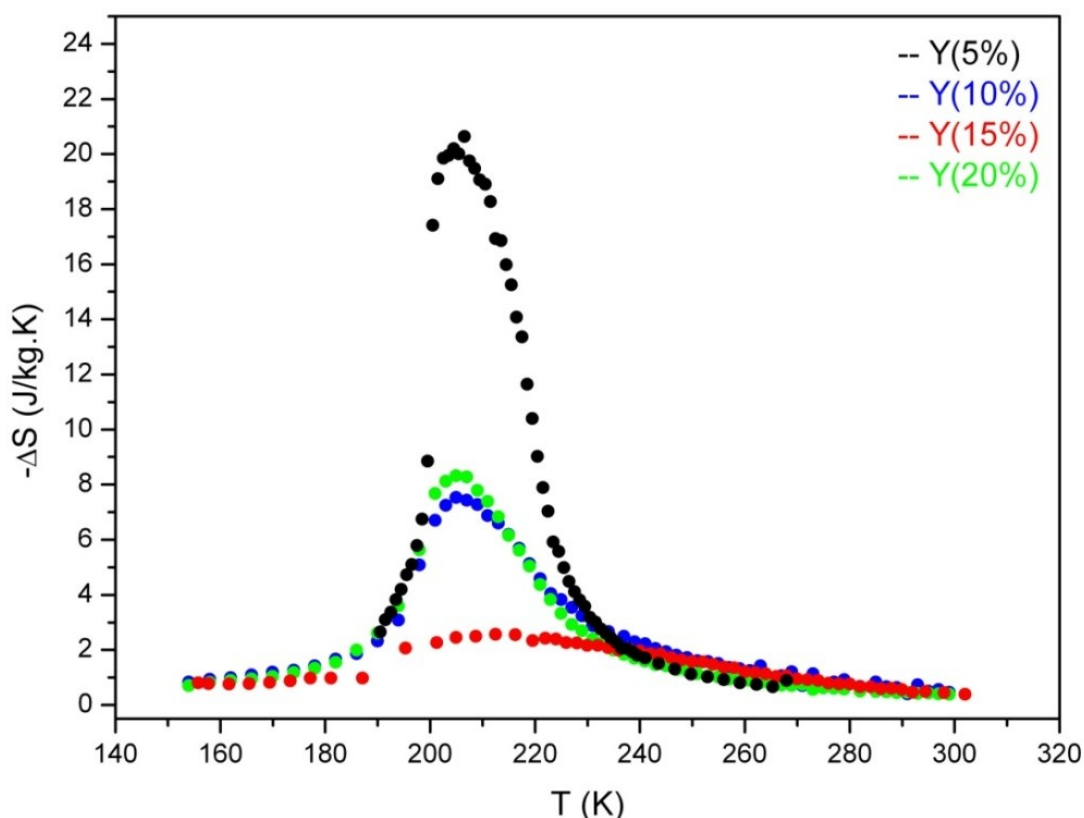


**Figura 5.1-29:** Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,15 de Y, para  $\Delta(\mu_{\text{oH}})=5T$ .



**Figura 5.1-30:** Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,20 de Y, para  $\Delta(\mu_0 H) = 5T$ .

Nota-se que as curvas da variação de entropia apresentam um valor máximo em torno da temperatura de transição,  $T_c$ , relacionado à transição FM-PM. Dentre todas as amostras estudadas neste trabalho contendo Y, o valor máximo de  $\Delta S_M$  encontrado foi de  $\Delta S_M = -20,2$  J/Kg.K, referente a amostra com  $x=0,05$  de Y e, para as demais amostras ( $x > 0,05$ ), observa-se uma diminuição da variação de entropia (ver Figura 5.1-31). Além disso, pode-se observar que a largura a meia altura para a variação de entropia magnética das amostras varia de 18K a 54K.



**Figura 5.1-31:** Variação da entropia em função da temperatura para  $\Delta(\mu_0 H) = 5T$  das amostras contendo 0,05, 0,10, 0,15 e 0,20 de Y.

A origem da grande variação de entropia magnética e, conseqüentemente, no aumento do EMC no composto  $\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  pode ser atribuída a transição metamagnética induzida por campo. Enquanto que, o decréscimo da  $\Delta S_M$  para as demais amostras ( $x > 0,5$ ) pode ser atribuído ao desaparecimento da transição metamagnética induzida por campo, como citado anteriormente.

Até agora a comparação do EMC para diversas amostras foi realizada utilizando o valor máximo da variação de entropia como grandeza representativa. Contudo, para aplicações, a eficiência do material é dada através da quantidade conhecida por poder de resfriamento relativo (RCP, na sigla em inglês) [45]. A medida da eficiência do material é expressa através do produto da máxima variação de entropia pela largura a meia altura do mesmo, ou seja,  $-\Delta S_M (\text{MÁX.}) \times \delta T$ . Esta grandeza é importante, pois leva em conta o intervalo de temperatura que o material refrigerante deve operar, ou seja, quanto maior for esta “largura de eficiência”,

melhor será o material, pois um protótipo construído com tal material poderá funcionar em uma ampla faixa de temperatura.

Os valores da  $\Delta S_M$  máxima juntamente com a largura meia altura ( $\delta T$ ) e a eficiência do material (RCP) dos compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  submetidos a uma  $\Delta(\mu_0 H) = 5\text{T}$  são apresentados na Tabela 5.1-6. Pode-se observar que a eficiência do material acompanha a tendência do EMC, ou seja, os maiores RCP's pertencem às amostras com maiores valores de  $\Delta S_M$ . Além disso, nota-se o aumento da largura a meia altura com o decréscimo da  $\Delta S_M$  (MÁX.).

**Tabela 5.1-6:** Valores da  $-\Delta S_M$  (MÁX.), da largura a meia altura ( $\delta T$ ) e da eficiência do material (RCP) dos compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  submetidos a uma  $\Delta(\mu_0 H) = 5\text{T}$ .

| Composto                                                                 | $-\Delta S_M$ (MÁX.)   | $\delta T$ (K) | RCP (J/kg) |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------|------------|
| $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$                       | 12,6*/ 18,5**/ 23,0*** | 26,0*          | 328,0*     |
| $\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ | 20,2                   | 18,3           | 369,7      |
| $\text{La}_{0,90}\text{Y}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ | 7,6                    | 27,0           | 205,2      |
| $\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ | 2,6                    | 54,3           | 141,2      |
| $\text{La}_{0,80}\text{Y}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ | 8,3                    | 24,9           | 206,7      |

(\*) [33]

(\*\*) [23]

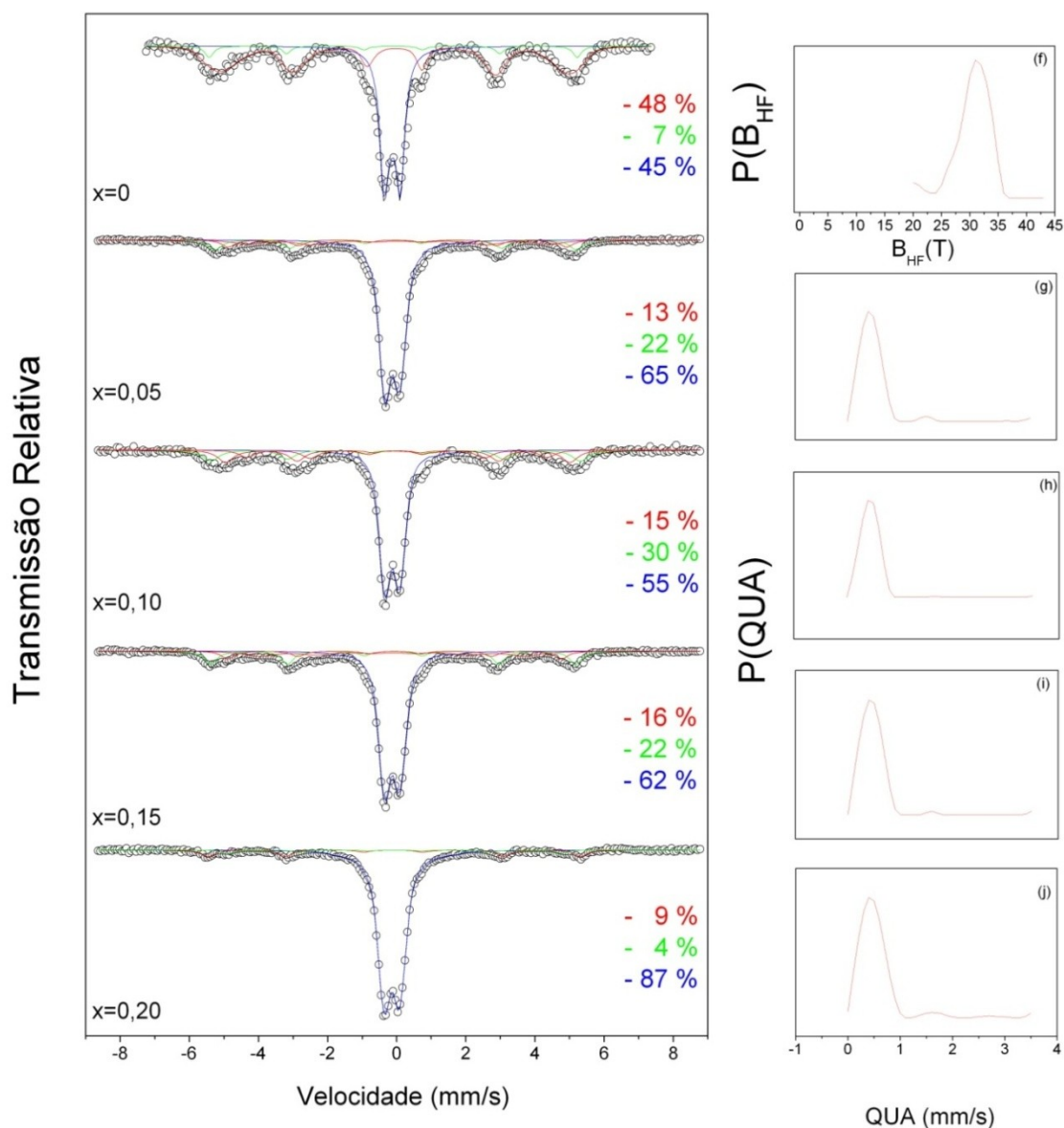
(\*\*\*) [19]



## **1.7.2 Amostras $\text{La}_{(1-x)}\text{Gd}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , $0,05 \leq x \leq 0,20$**

### **1.7.2.1 Espectroscopia Mössbauer**

Os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Gd}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  no intervalo composicional de  $0 \leq x \leq 0,20$  são mostrados na Figura 5.1-32 (a- e).



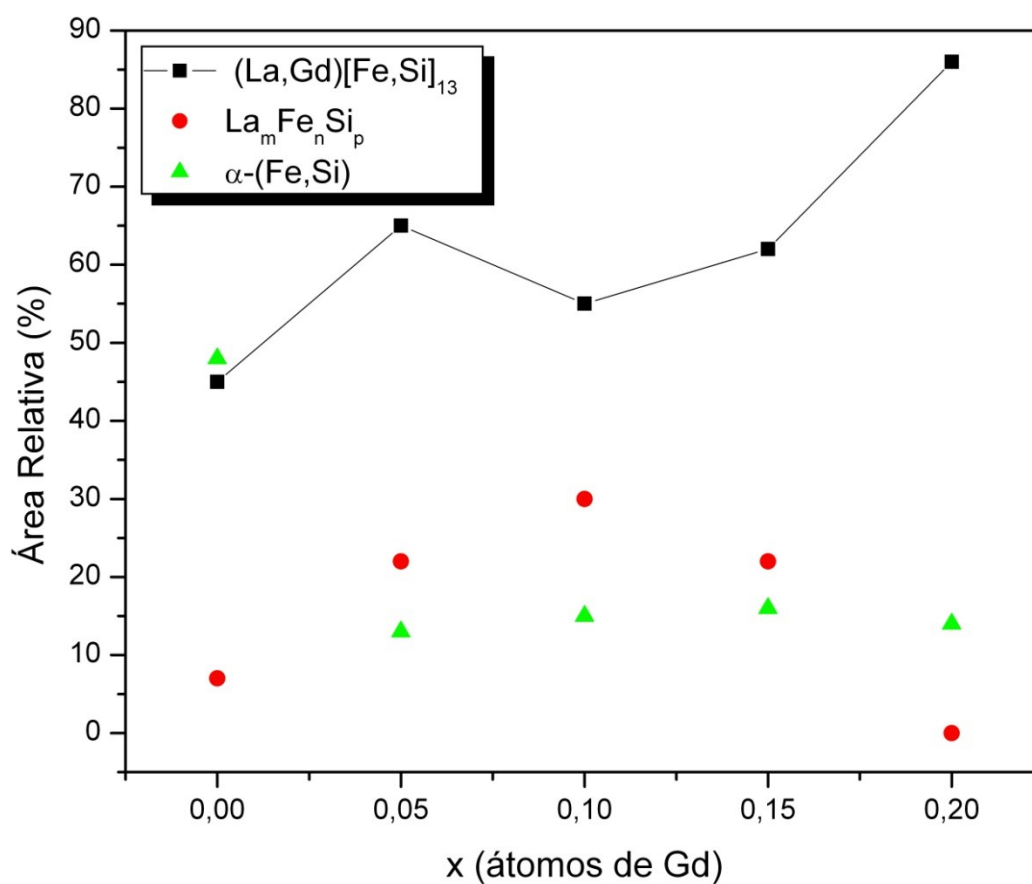
**Figura 5.1-32:** Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente dos compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Gd}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  para (a)  $x=0$ , (b)  $x=0,05$ , (c)  $x=0,10$ , (d)  $x=0,15$  e (e)  $x=0,20$  e suas respectivas distribuições de campos elétricos (DGCE) (f-j). Os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas preta (ajuste), vermelha ( $\text{La}_m\text{Fe}_n\text{Si}_p$ ), azul ( $(\text{La,Gd})[\text{Fe,Si}]_{13}$ ) e verde ( $\alpha-(\text{Fe,Si})$ ) representam os ajustes dos subspectros Mössbauer do programa.

Em geral, observa-se que os espectros Mössbauer (Figura 5.1-32 (a-e)) são similares àqueles discutidos na seção 1.7.1.2, ou seja, formados por duas

componentes: uma ordenada magneticamente (seis linhas de absorção ressonantes  $\equiv$  sextetos) e uma paramagnética (duas linhas de absorção na parte central do espectro  $\equiv$  dubleto), ambas com linhas/picos de absorção relativamente alargadas, devido a diferentes vizinhanças dos átomos de Fe ocasionadas pelas substituições aleatórias de átomos de Fe por Si.

Os espectros da Figura 5.1-32 (a-e) foram ajustados com uma componente magnética e uma paramagnética. Um dos sextetos (subspectro em verde) possui parâmetros hiperfinos da fase  $\alpha$ -(Fe,Si) ( $B_{HF} = 33T$  e  $\delta = 0$  mm/s – relativo ao  $\alpha$ -Fe), enquanto a distribuição de campos magnéticos está associada às fases tipo  $La_mFe_nSi_p$ , conforme reportado por Alves [17]. Por outro lado, a componente paramagnética foi ajustada com uma distribuição de gradiente de campo elétrico (DGCE). Conforme já discutido, essa última componente está associada à fase  $(La,Gd)[Fe_{0,88}Si_{0,12}]_{13}$  com estrutura cristalina do tipo  $NaZn_{13}$ .

Na Figura 5.1-33 é mostrado o comportamento das áreas relativas de cada fase obtida dos ajustes dos espectros Mössbauer dos compostos  $La_{(1-x)}Gd_x[Fe_{0,88}Si_{0,12}]_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ). Nota-se que a fase  $\alpha$ -(Fe,Si) está presente em quantidades significativas em todas as amostras. Por outro lado, ao adicionar Gd no composto  $La[Fe_{0,88}Si_{0,12}]_{13}$  a fração da fase estabilizado na estrutura cristalina do tipo  $NaZn_{13}$  decresce inicialmente com o aumento da fração da fase tipo  $\alpha$ -(Fe,Si) no intervalo de concentração de  $0,05 \leq x \leq 0,10$  e depois cresce substancialmente em detrimento das fases  $La_mFe_nSi_p$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ), indicando que a estabilidade da fase  $(La,Gd)[Fe_{0,88}Si_{0,12}]_{13}$  com estrutura cristalina do tipo  $NaZn_{13}$  nesta região é muito alta. Portanto, a substituição de La por Gd parece favorecer a formação da fase tipo  $NaZn_{13}$ .



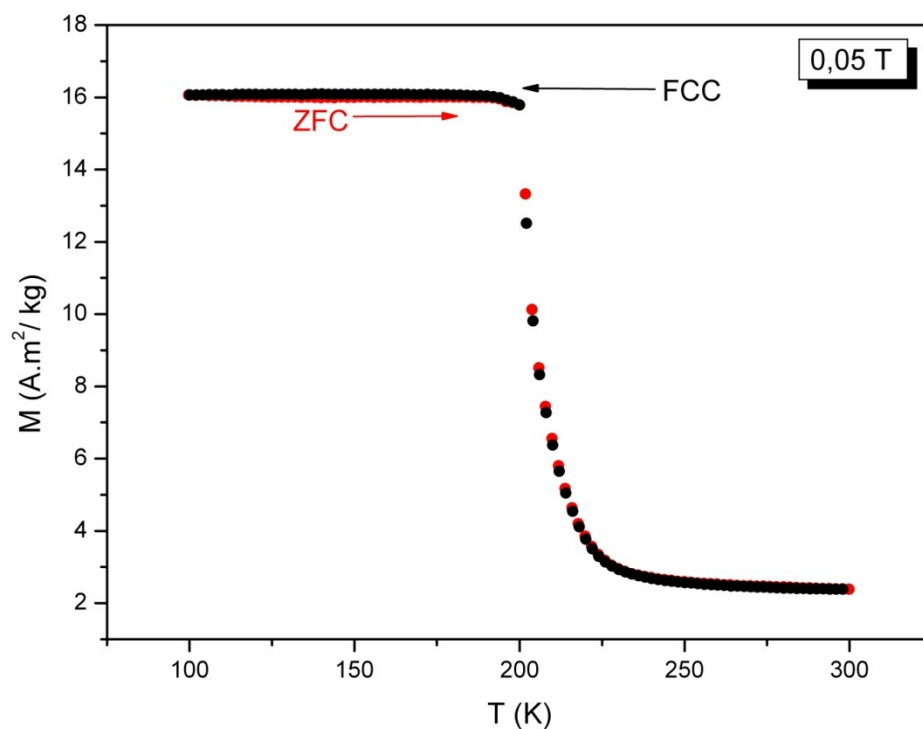
**Figura 5.1-33:** Área relativa de cada subspectro Mössbauer, indicando a fração relativa de cada fase formada nos compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Gd}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ). Os quadrados pretos correspondem à fase  $(\text{La,Gd})[\text{Fe,Si}]_{13}$  estabilizado na estrutura  $\text{NaZn}_{13}$ , os círculos vermelhos correspondem à fase tipo  $\text{La}_m\text{Fe}_n\text{Si}_p$  e os triângulos verdes correspondem à fase  $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ . A linha preta serve de guia para os olhos.

### 1.7.2.2 Medidas de Magnetização em função da temperatura e do campo magnético

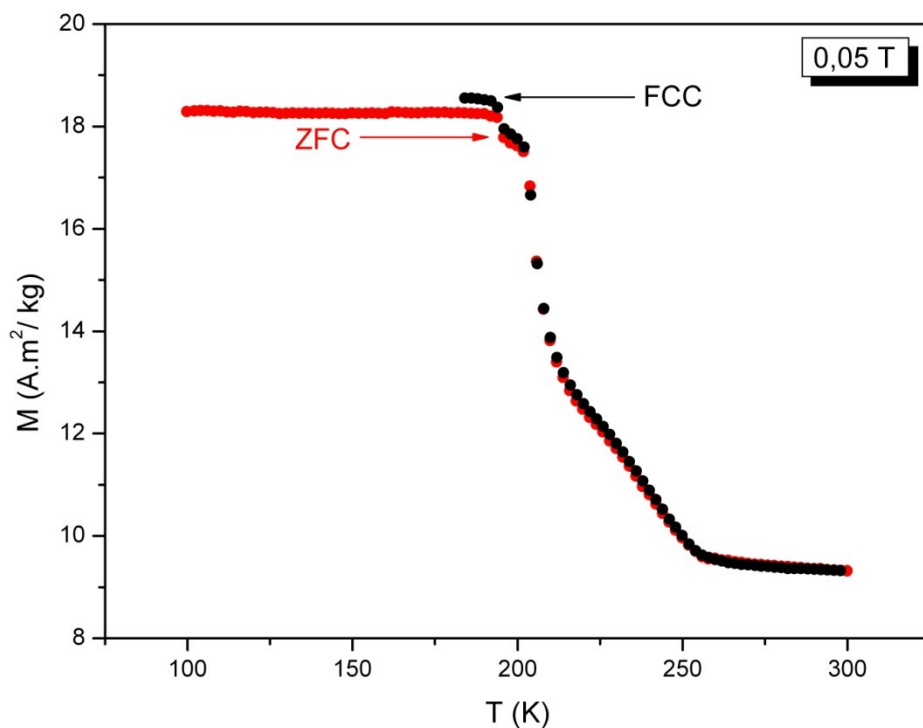
- $\text{La}_{(1-x)}(\text{Gd})_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$

As curvas de magnetização vs. temperatura ( $M \times T$ ) em regime ZFC e FCC, obtidas para um campo de 0,05T, das amostras  $\text{La}_{(1-x)}(\text{Gd})_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,20$ ) são apresentadas na Figura 5.1-34, Figura 5.1-35, Figura 5.1-36 e Figura 5.1-37. Essas curvas são marcadas por uma variação brusca da magnetização na temperatura de transição magnética,  $T_c$ , abaixo da temperatura ambiente, característica de uma transição magnética (transição FM - PM). Os valores de  $T_c$  para  $x = 0,05, 0,10, 0,15$  e  $0,20$  são 203K, 195/205K, 194/250K e 194K, respectivamente. Nota-se que todas as amostras, exceto à amostra com  $x=0,20$ , apresentam um valor de  $T_c$  superior ao encontrado para a amostra  $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , que apresenta  $T_c = 195\text{K}$ , como reportado por Fujieda e colaboradores [43].

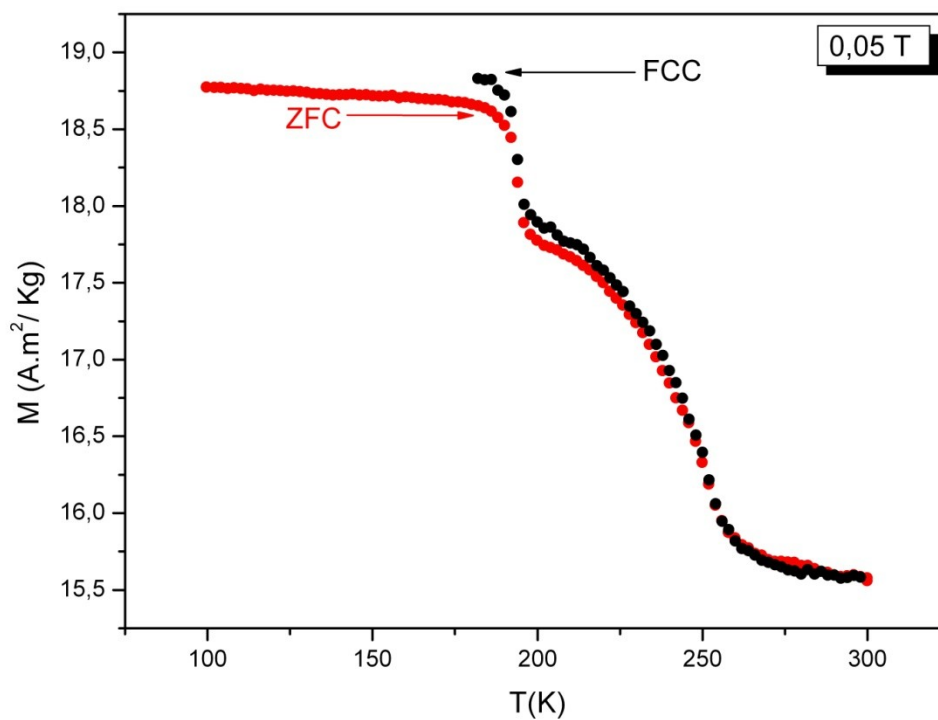
Nota-se em geral, nas curvas  $M \times T$  um comportamento similar àqueles discutidos na seção 1.7.1.3, ou seja, apresentam uma magnetização diferente de zero, acima da temperatura de transição magnética. Como já discutido anteriormente, tal fato é atribuído à presença da fase  $\alpha$ -(Fe,Si) que ainda está no estado ferromagnético, conforme observado nas curvas  $M \times H$  (Gd). Este resultado foi confirmado com aqueles obtidos por espectroscopia Mössbauer, apresentados na seção anterior.



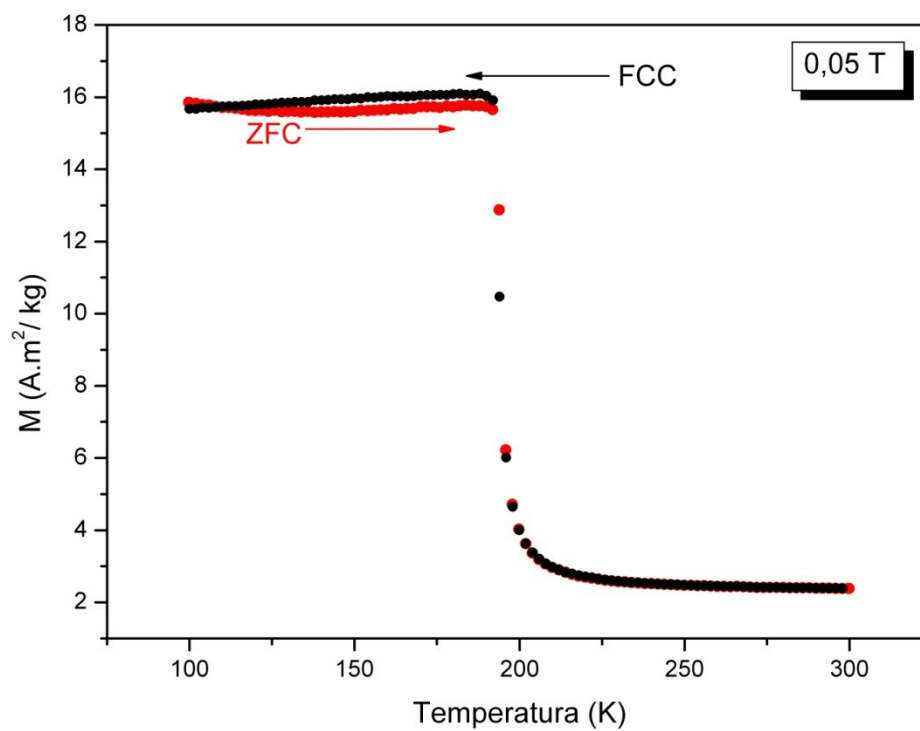
**Figura 5.1-34:** Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra  $\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com campo magnético aplicado de 0,05T. As curvas de  $M(T)$  foram obtidas nos regimes de “Zero Field Cooling” (ZFC) e “Field Cooled Cooling” (FCC), conforme indicada pelas setas na figura.



**Figura 5.1-35:** Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FCC) da amostra  $\text{La}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com campo magnético aplicado de 0,05T.



**Figura 5.1-36:** Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FCC) da amostra  $\text{La}_{0,15}\text{Gd}_{0,15}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com campo magnético aplicado de 0,05T.



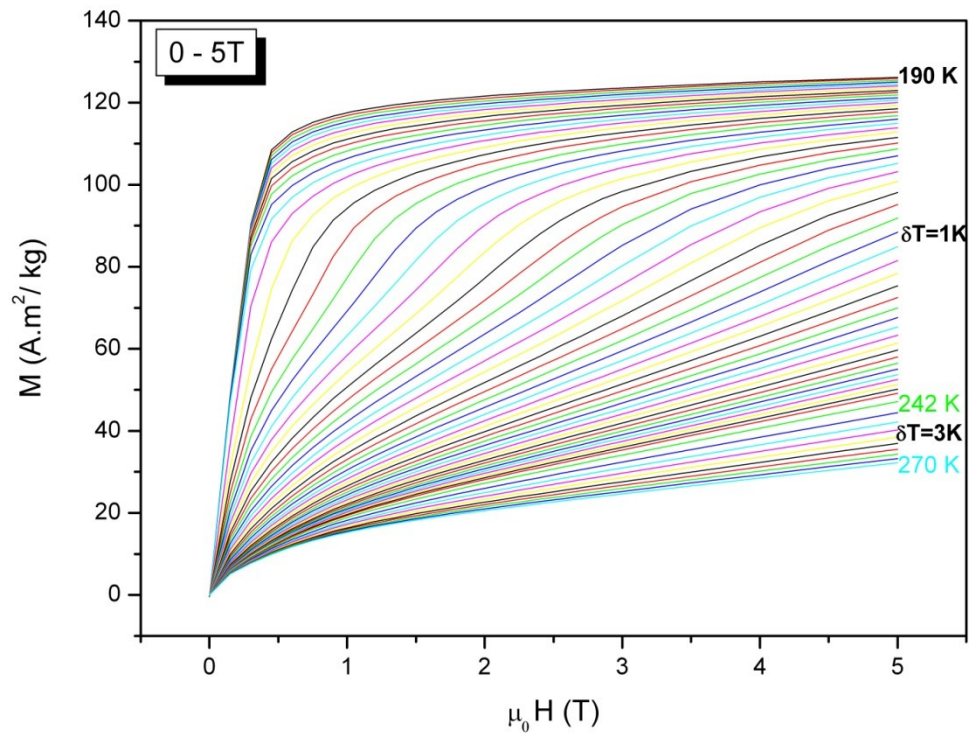
**Figura 5.1-37:** Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FCC) da amostra  $\text{La}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  com campo magnético aplicado de 0,05T.

As curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado das amostras contendo 0,05, 0,10, 0,15 e 0,20 de Gd são apresentadas na Figura 5.1-38 (a), Figura 5.1-39 (a), Figura 5.1-40 (a) e Figura 5.1-41 (a). O campo magnético aplicado variou-se de 0 – 5T para diferentes temperaturas, num intervalo de 170 a 275K. Cabe ressaltar que as isotermas foram obtidas na vizinhança da transição de fase magnética em diferentes intervalos de temperatura ( $\Delta T = 1K, 2K, 2,5K$  e  $3K$ ) adequados para a estimativa da variação de entropia magnética.

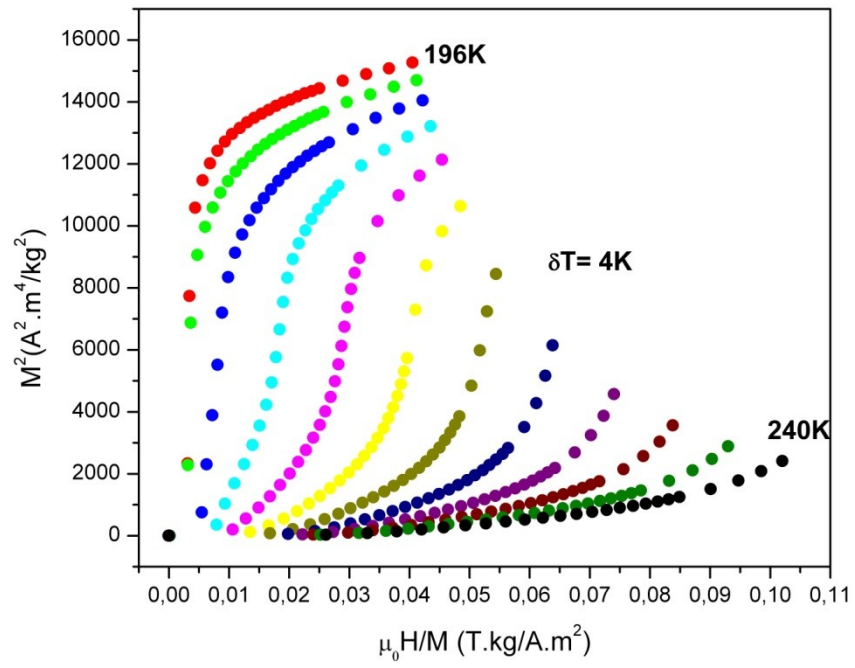
Na Figura 5.1-38 (a) e Figura 5.1-41 (a), referentes às amostras com  $x=0,05$  e  $0,20$ , respectivamente, observa-se que em temperaturas após a transição (203 K e 194K, respectivamente) as curvas  $M \times H$  passam a apresentar um comportamento similar àquele encontrado no composto  $La_{0,95}Y_{0,05}[Fe_{0,88}Si_{0,12}]_{13}$ , ou seja, tais curvas exibem um comportamento em forma de “S” acompanhada por uma significativa variação na magnetização. Portanto, o comportamento das curvas visto após  $T_C$  indica a ocorrência da transição metamagnética induzida por campo, como referido na seção 1.7.1.3. Contudo, as amostras com  $x=0,10$  e  $0,15$  não apresentam esse comportamento (ver Figura 5.1-39 e Figura 5.1-40), sugerindo então, a ausência da transição metamagnética induzida por campo.

A Figura 5.1-38 (b), Figura 5.1-39 (b), Figura 5.1-40 (b) e Figura 5.1-41 (b) trazem os gráficos de Arrott ( $M^2$  em função de  $H/M$ ) das amostras com 0,05, 0,10, 0,15 e 0,20 de Gd em torno de  $T_C$ , que têm como objetivo avaliar a natureza da transição magnética, como mencionado na seção 1.7.1.3. Observa-se que somente a amostra com  $x=0,20$  de Gd exibe uma característica curva de magnetização em forma de “S” (ver Figura 5.1-41 (b)), típico de uma transição metamagnética de 1ª ordem. Para as amostras com  $x= 0,05, 0,10$  e  $0,15$ , contudo, as curvas  $M^2 \times H/M$  não apresentam o comportamento referido anteriormente.



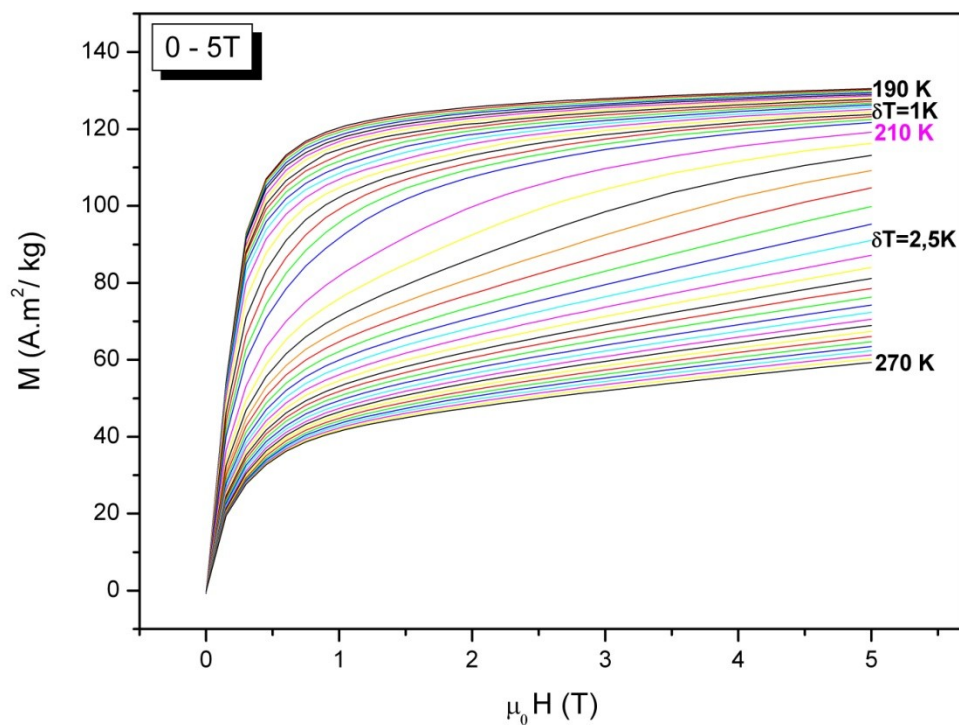


(a)

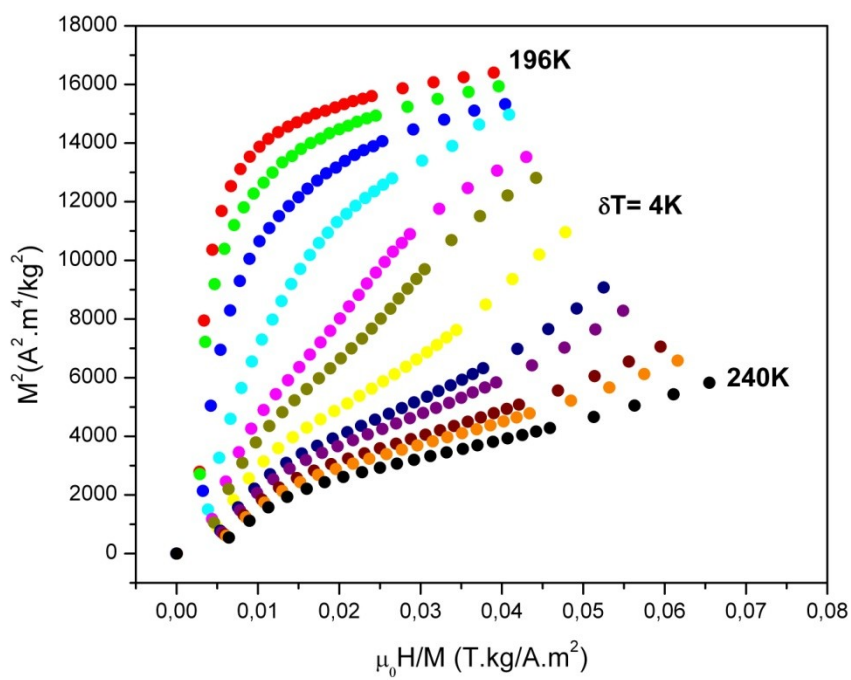


(b)

**Figura 5.1-38:** (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para  $\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  próximo de  $T_c$ .

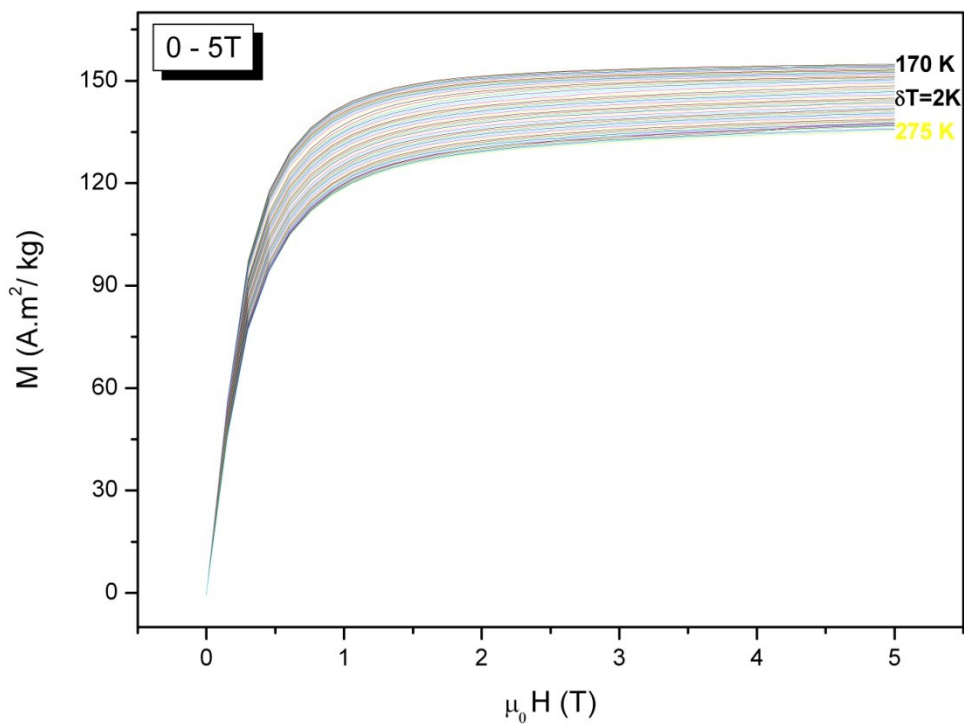


(a)

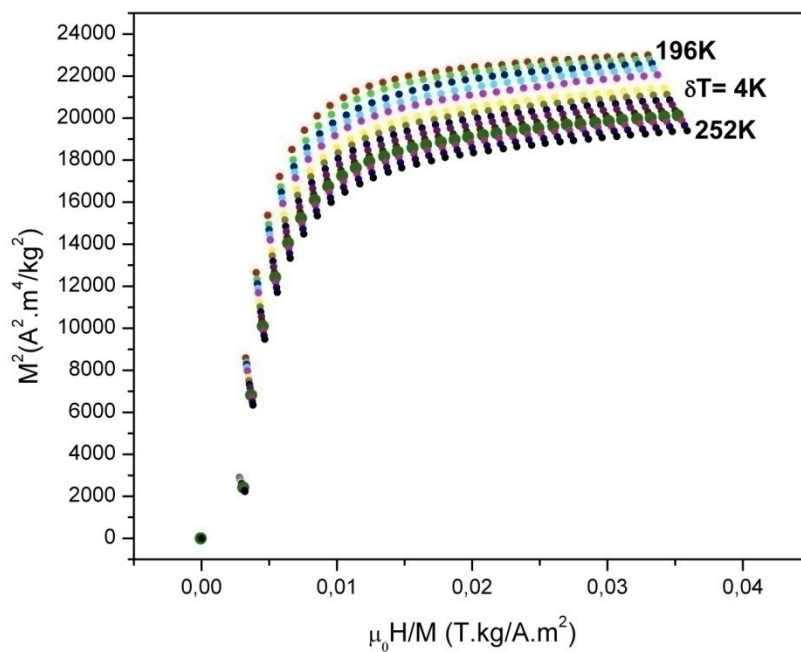


(b)

**Figura 5.1-39:** (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $\text{La}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para  $\text{La}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  próximo de  $T_c$ .

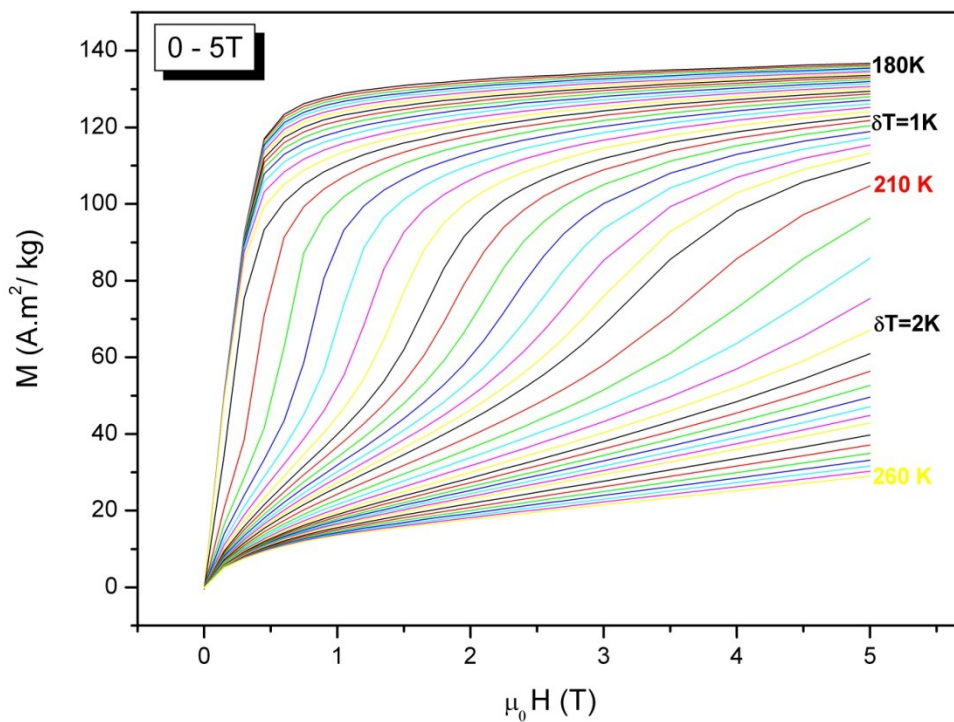


(a)

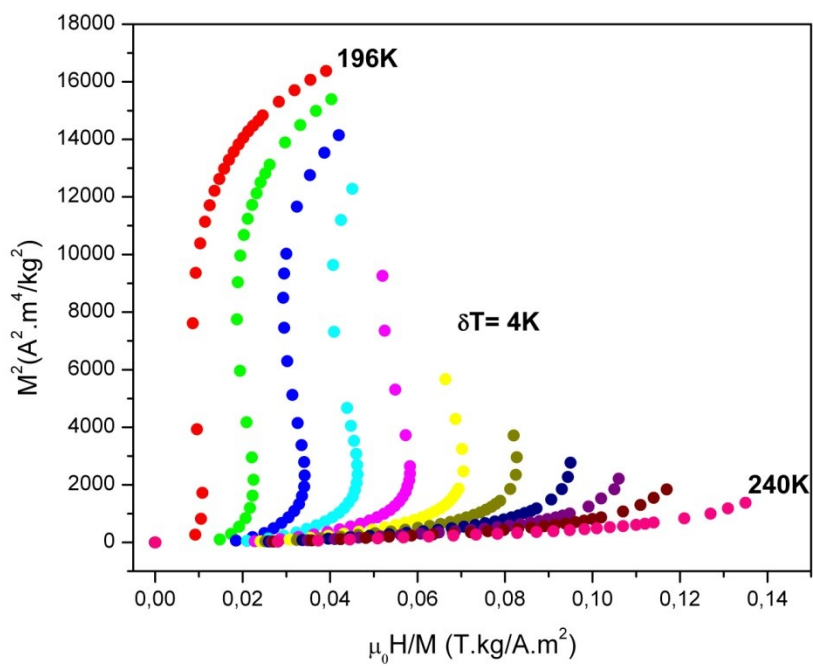


(b)

**Figura 5.1-40:** (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $\text{La}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para  $\text{La}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  próximo de  $T_c$ .



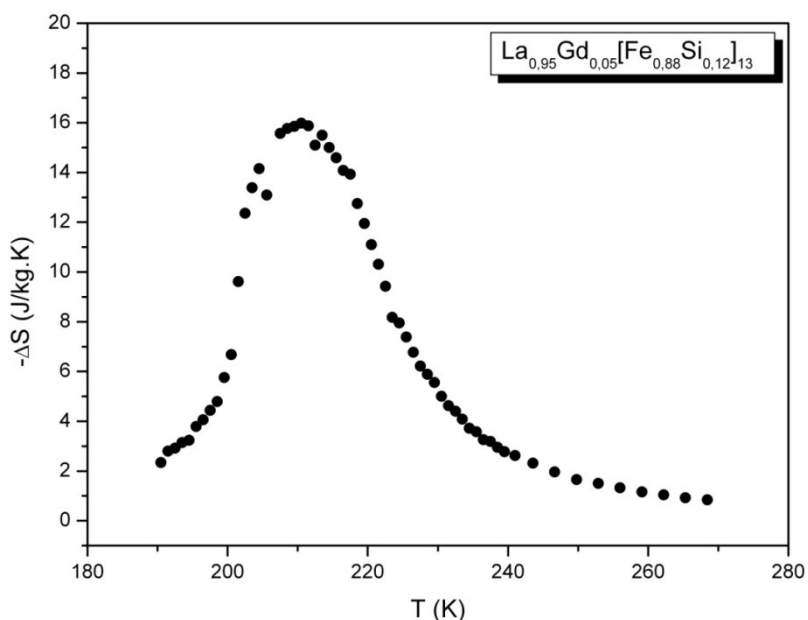
(a)



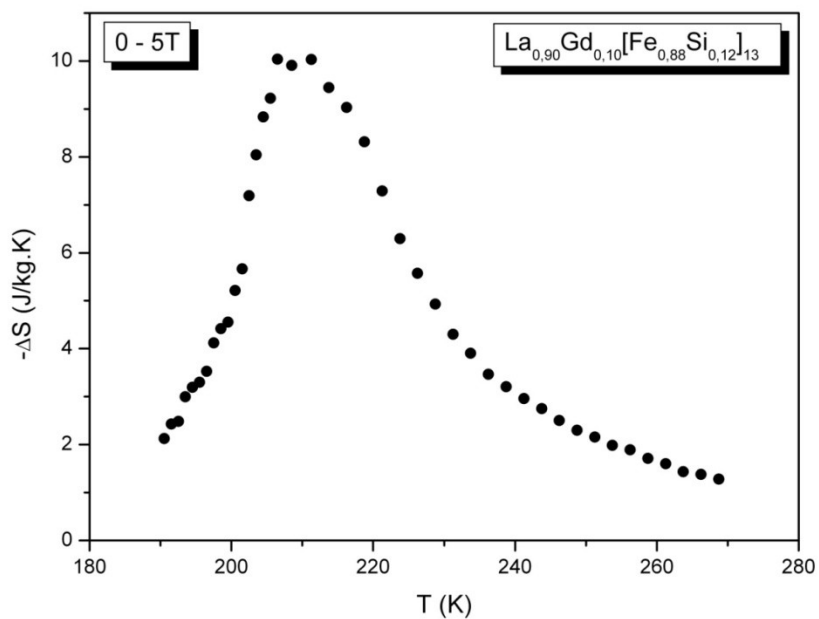
(b)

**Figura 5.1-41:** (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $\text{La}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  a diferentes temperaturas e (b) gráfico de Arrott para  $\text{La}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  próximo de  $T_c$ .

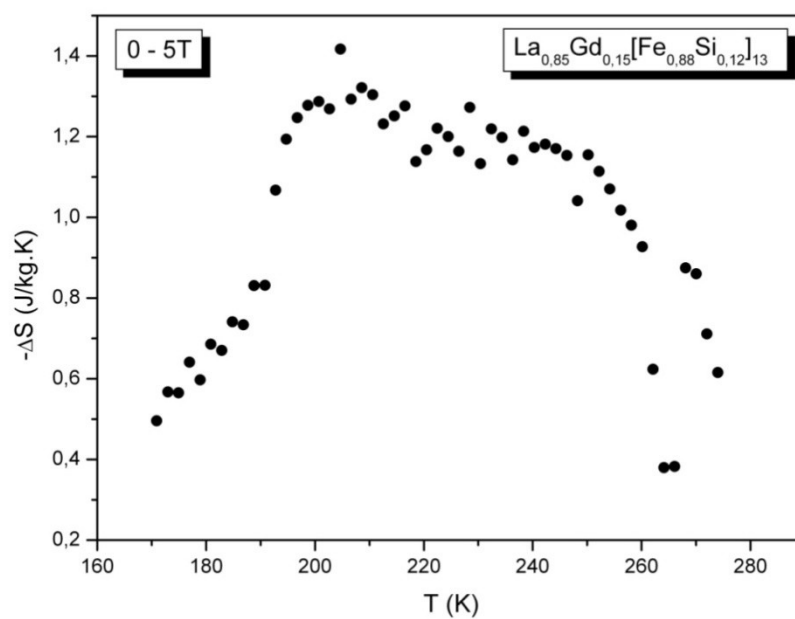
Como já mencionado, o efeito magnetocalórico (EMC) é calculado através das curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado a temperaturas constantes (isotermas). O cálculo foi efetuado conforme sugerido na seção 1.7.1.3, utilizando a equação 5.1-23. As curvas representativas do EMC, neste caso, a variação de entropia para variações de campo de 5T são mostradas na Figura 5.1-42, Figura 5.1-43, Figura 5.1-44 e Figura 5.1-45.



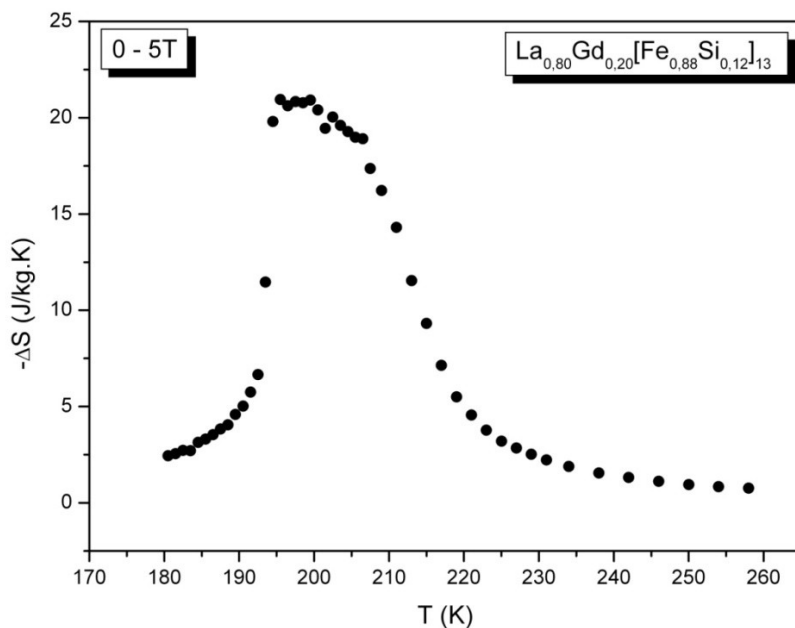
**Figura 5.1-42:** Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,05 de Gd, para  $\Delta(\mu_0 H) = 5\text{T}$ .



**Figura 5.1-43:** Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,10 de Gd para  $\Delta(\mu_0 H)=5T$ .

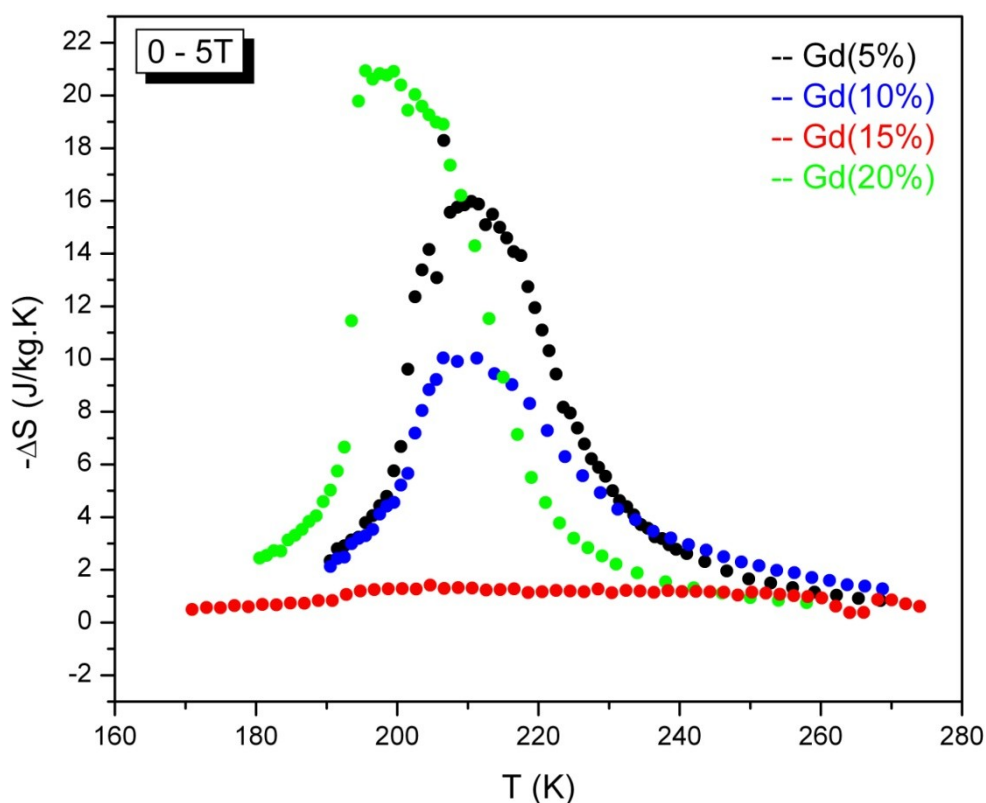


**Figura 5.1-44:** Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,15 de Gd, para  $\Delta(\mu_0 H)=5T$ .



**Figura 5.1-45:** Variação da entropia em função da temperatura das amostras contendo 0,20 de Gd, para  $\Delta(\mu_0 H) = 5T$ .

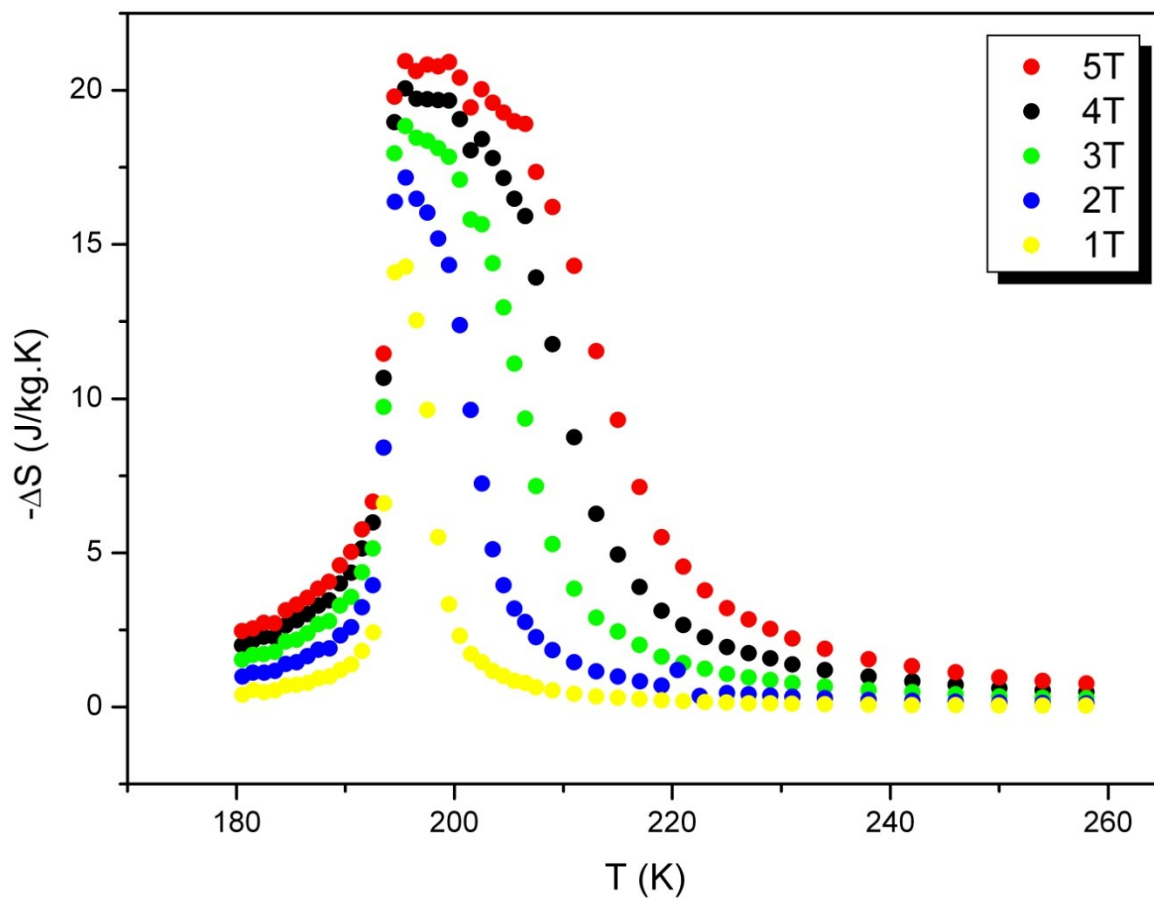
Nota-se que as curvas da variação de entropia apresentam um valor máximo em torno da temperatura de transição,  $T_C$ , relacionado à transição FM-PM. Dentre todas as amostras estudadas neste trabalho contendo Gd, o valor máximo de  $\Delta S_M$  encontrado foi de  $\Delta S_M = -21,0 \text{ J/Kg.K}$ , referente a amostra com  $x=0,20$  de Gd e, para as demais amostras ( $x < 0,20$ ), observa-se uma diminuição da variação de entropia (ver Figura 5.1-46). Além disso, pode-se observar que a largura a meia altura para a variação de entropia magnética das amostras varia de 19K a 54K.



**Figura 5.1-46:** Variação da entropia em função da temperatura para  $\Delta(\mu_0 H) = 5T$  das amostras contendo 0,05, 0,10, 0,15 e 0,20 de Gd.

Conforme visto na Figura 5.1-47 para o composto  $\text{La}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , as curvas da variação de entropia em função da temperatura não apresentam um comportamento linear com relação ao campo, como geralmente é observado em outros compostos similares. Nota-se claramente que para uma variação de campo de 2T a variação de entropia é em torno de 17,2 J/kg.K, enquanto que, para uma variação de campo de 5T, a  $\Delta S_M$  é em torno de 21,0 J/kg.K, justificando a dependência não linear mencionada acima.





**Figura 5.1-47:** Variação da entropia em função da temperatura para  $\Delta(\mu_0 H)=1 - 5T$  da amostra



A origem da grande variação de entropia magnética e, conseqüentemente, no aumento do EMC no composto  $\text{La}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  pode ser atribuída à transição metamagnética induzida por campo. Enquanto que, o decréscimo da  $\Delta S_M$  para as amostras ( $x=0,10$  e  $x=0,15$ ), pode ser atribuído ao desaparecimento da transição metamagnética induzida por campo, como referido anteriormente.

Os valores da  $\Delta S_M$  máxima juntamente com a largura meia altura ( $\delta T$ ) e a eficiência do material (RCP) dos compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Gd}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  submetidos a uma  $\Delta(\mu_0 H)=5T$  são apresentados na Tabela 5.1-7. Pode-se observar que a amostra com  $x=0,20$  foi a que apresentou uma maior eficiência comparado com as demais amostras produzidas e ao composto  $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , o que era de esperar, já que a mesma apresentou um EMC maior.

**Tabela 5.1-7:** Valores da  $-\Delta S_M$  (MÁX.), da largura a meia altura ( $\delta T$ ) e da eficiência do material (RCP) dos compostos  $\text{La}_{(1-x)}\text{Gd}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  submetido a uma  $\Delta(\mu_0 H)=5\text{T}$ .

| Composto                                                                                   | $-\Delta S_M$ (MÁX.)   | $\delta T$ (K) | RCP (J/kg) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------|------------|
| <b>La[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub></b>                                 | 12,6*/ 18,5**/ 23,0*** | 26,0*          | 328,0*     |
| <b>La<sub>0,95</sub>Gd<sub>0,05</sub>[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub></b> | 16,1                   | 21,0           | 338,1      |
| <b>La<sub>0,90</sub>Gd<sub>0,10</sub>[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub></b> | 10,1                   | 23,7           | 239,4      |
| <b>La<sub>0,85</sub>Gd<sub>0,15</sub>[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub></b> | 1,3                    | 54,1           | 70,3       |
| <b>La<sub>0,80</sub>Gd<sub>0,20</sub>[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub></b> | 21,0                   | 19,1           | 401,1      |

(\*) [33]

(\*\*) [23]

(\*\*\*) [19]

## Capítulo 6: Conclusão

Neste trabalho estudou-se o Efeito Magnetocalórico no composto (La,TR)[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub> através da substituição parcial dos átomos de La por átomos de Y ou Gd, entre proporções de 5 a 20% at. Vale ressaltar que esse composto (La[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub>) foi escolhido por apresentar transição magnética de primeira ordem e por apresentar transição metamagnética (PM-FM) com campos aplicados da ordem de 9T. Entretanto, existe uma grande dificuldade em obter a fase NaZn<sub>13</sub> nesses compostos através do procedimento de fusão sugerido na literatura – fusão com posterior tratamento térmico, o que reduz a aplicabilidade destes compostos em refrigeração magnética.

A caracterização das amostras produzidas neste trabalho foi realizada usando as técnicas de difratometria de raios-X, espectroscopia Mössbauer e magnetometria. Cabe ressaltar que os compostos (La,TR)[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub> (TR= Y ou Gd) foram preparados por fusão e subsequente tratamento térmico, já que a substituição parcial de La por Y ou Gd não modifica a fração da fase tipo NaZn<sub>13</sub>, como reportado por Alves [17].

Através da análise dos dados obtidos por difração de raios-X é possível concluir que os compostos La<sub>(1-x)</sub>Y<sub>x</sub>[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub> (0,05 ≤ x ≤ 0,20) se estabilizam na estrutura cúbica do tipo NaZn<sub>13</sub>, porém, acompanhada pela formação de outras fases ricas em Fe (α-(Fe,Si) e LaFeSi). Em trabalhos reportados pela literatura, observou-se que a substituição de La por outro terra-rara no composto La[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub> reduz o parâmetro de rede, o que era esperado, já que o raio atômico do La é maior que dos demais terras-raras. Todavia, a substituição parcial de átomos de La por Y não altera o parâmetro de rede da célula unitária da fase do tipo NaZn<sub>13</sub>.

De um modo geral, os resultados de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer mostraram que a fase NaZn<sub>13</sub> é predominante nos compostos com x= 0,15 e 0,20 de Y em detrimento das fases ricas em Fe (que se estabilizam devido ao processo de fusão e solidificação obtidos durante a preparação das amostras por fusão a arco voltaico). Por outro lado, os resultados de espectroscopia Mössbauer referentes aos compostos La<sub>(1-x)</sub>Gd<sub>x</sub>[Fe<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>]<sub>13</sub> (0,05 ≤ x ≤ 0,20) indicaram a

presença das fases ricas em Fe e da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$ . Em todo o intervalo composicional estudado, a fração relativa da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  é maior, comparada às demais fases presentes, sugerindo, portanto, que a substituição de La por Gd favorece a formação da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$ .

Com a substituição parcial de La por Y ou Gd no composto  $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , a temperatura de ordenamento magnético,  $T_C$ , aumentou em todo o intervalo composicional, exceto para a mostra com  $x = 0,20$  de Gd. Na série do composto  $\text{La}_{(1-x)}\text{Y}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , o valor máximo da variação de entropia ( $\Delta S_M$ ) encontrado, para um campo de 5T, foi de  $-20,2 \text{ J/kg.K}$  a uma faixa de temperatura  $\delta T = 18,3 \text{ K}$ , referente à amostra com  $x = 0,05$ . Com relação à série do composto  $\text{La}_{(1-x)}\text{Gd}_x[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , o valor encontrado foi de  $\Delta S_M = -21,0 \text{ J/kg.K}$  a uma faixa de temperatura  $\delta T = 19,1 \text{ K}$ , referente à amostra com  $x = 0,20$ . Conforme já mencionado, esses resultados ( $\Delta S_M$ ) são atribuídos à transição metamagnética induzida pelo campo, conforme constatado nos gráficos de Arrot ( $M^2$  em função de  $H/M$ ). Por outro lado, a ausência dessa transição metamagnética implica numa redução nas propriedades magnetocalóricas, conforme observado nas demais concentrações,  $x \geq 0,10$  (Y) e  $x \leq 0,15$  (Gd).

Finalmente, é possível concluir que dentre os compostos estudados nesta dissertação, os que mais se ressaltaram com relação ao composto  $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  foram:  $\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ ,  $\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$  e  $\text{La}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ . Nesses foi verificado que tanto a variação de entropia magnética quanto a eficiência do material (RCP), foram maiores do que no composto  $\text{La}[\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12}]_{13}$ , o que os torna candidatos promissores à refrigeração magnética, trabalhando numa determinada faixa de temperatura. Vale ressaltar que, caso viesse a ser obtida amostra mais pura, ou seja, maior fração da fase do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  nesses compostos, poderia obter-se um EMC maior.

Em trabalhos futuros, pretende-se utilizar a técnica de mecanossíntese (ou moagem em altas energias) nesses compostos a fim de minimizar as frações das fases segregadas ricas em Fe, podendo assim, obter um EMC maior, já que obteve-se valores consideráveis do mesmo para determinadas concentrações de Y ou Gd,

que apresentavam quantidades significativas destas fases. Medidas adicionais de microscopia eletrônica de varredura (MEV) poderiam avaliar a composição atômica das fases formadas nessas amostras, esclarecendo assim, a influência dessas fases nas propriedades magnetocalóricas. Além disso, pode-se ainda realizar medidas de calor específico com e sem campo aplicado para obter a variação da entropia magnética e comparar com os resultados da magnetização. Uma outra proposta para trabalhos futuros seria adicionar Co nessas ligas a fim de aumentar a temperatura de ordenamento magnético ( $T_C$ ) para temperaturas próxima à ambiente, viabilizando assim, a utilização desses compostos em sistemas de refrigeração que trabalhem à temperatura ambiente.

## Apêndice

### TRANSIÇÃO DE 1ª E 2ª ORDEM

#### A. Classificação de Ehrenfest

Ehrenfest [12] classificou as transições termodinâmicas em duas ordens, que denominou de transições de fase de primeira e de segunda ordens. Para isto tomou como base o comportamento de algumas funções de estado (energia livre de Gibbs, entropia, entalpia, volume, capacidade calorífica, coeficiente de expansividade térmica, coeficiente de compressibilidade isotérmica) em função da pressão ou da temperatura. Segundo esta classificação, se um sistema estiver com suas fases em equilíbrio termodinâmico sob uma temperatura constante, os potenciais químicos ou energia livre de Gibbs das duas fases são iguais. Se as *derivadas primeiras da energia livre de Gibbs* em relação à temperatura, ou à pressão, forem *funções descontínuas* na temperatura de transição de fase, diz-se que esta transição é de **primeira ordem**. Caso, entretanto, estas funções sejam contínuas, mas as *derivadas segundas* das mesmas sejam *descontínuas*, diz-se que a transição é de **segunda ordem**.

#### B. Classificação Moderna da transição de fase

O esquema de Ehrenfest visto anteriormente é um método impreciso de classificação das transições de fase, pois ele não leva em conta o caso em que uma derivada da energia livre diverge (que somente é possível no limite termodinâmico). Por exemplo, na transição ferromagnética, a capacidade térmica diverge para o infinito.

No esquema da classificação moderna [46], as transições de fase são divididas em duas categorias gerais, nomeadas similarmente às classes de Ehrenfest:

- A *transição de fase de 1ª ordem* são as que envolvem **calor latente**.

Durante tal transição, o sistema absorve ou libera uma fixa (e tipicamente grande) quantidade de energia. Durante este processo, a temperatura do sistema permanecerá constante à medida que se adiciona calor.

Como a energia não pode ser instantaneamente transferida entre o sistema e seu meio, transições de primeira ordem são associadas com "regimes" de fase misturada, nos quais algumas partes do sistema completaram a transição e outros não. Este fenômeno é familiar a qualquer que tenha fervido uma panela de água: a água não se transforma em vapor instantaneamente, mas forma uma mistura turbulenta de água e bolhas de vapor d'água. Sistemas de fases misturadas são difíceis de estudar, pois sua dinâmica é violenta e difícil de controlar. Porém, muitas transições de fase importantes pertencem a esta categoria, incluindo as transições de sólido/líquido/vapor e a condensação Bose-Einstein.

- A segunda classe de transições de fase são as *transições de fase contínuas*, também chamadas de *transição de fase de 2ª ordem*. Estas não têm calor latente associado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. **O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Bushow & F. R. de Boer.** Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*. 2002, Vol. 415. 150-152.
- [2]. **Warburg, E.** Magnetische Untersuchungen. 1881, Vol. 13, p. 141.
- [3]. **Gschneidner, K. A. Pecharsky e V. K.** Magnetocalorics Materials. *Annual Reviews Material Science*. 2000. Vol. 30. 387-429.
- [4]. **Brown, G. V.** Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*. 1976, Vol. 47.
- [5]. **K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky e A. O. Tsokol.** Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*. 2005. Vol. 68. 1479-1539.
- [6]. **S. Fujieda, Y. Hasegawa, A. Fujita e K. Fukamichi.** Thermal transport properties of magnetic refrigerants  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})$  e their hydrides, and  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  and  $\text{MnAs}$ . *Journal of Applied Physics*. 2004, Vol. 95, pp. 2429-2431.
- [7]. **E. C. Passamani, C. Larica, J. R. Proveti, A. Y. Takeuchi, A. M. Gomes e L. Ghivelder.** Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{11.4}\text{SP}_{1.6}$  compounds (SP=Al ou Si). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007, Vol. 312. 65-71.
- [8]. **A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa e K. Fukamichi.** Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})$  compounds and their hydrides. *Physical Review B*. 2003, Vol. 67. 104416.
- [9]. **Brück, E.** Developments in magnetocaloric refrigeration. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005, Vol. 38. R381-R391.
- [10]. **Pecharsky V. K., Gschneidner Jr., K. A.** Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999, Vol. 200. 44-56.



- [11]. **Jr., V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner.** Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. *Journal Applied Physics*. 1999, Vol. 86. N 1 565-575.
- [12]. **Tegusi.** Novel Materials for Magnetic Refrigeration. 2003. Thesis (Doctorate in Physical Sciences).Universiteit van Amsterdam. Amsterdam, the Netherlands.
- [13]. **Tishin, A. M. e Spichkin, Y. I.** *The Magnetocaloric Effect and its Applications (Series in Condensed Matter Physics)* : Bristol: Institute of Physics Publishing, 2003.
- [14]. *Desmagnetização Adiabática.* **Perlingeiro, Pedro Jorge von Ranke.** 1999, Ciência Hoje, Vol. 26. 34-40.
- [15]. **T.T. M. Palstra, J.A. Mudosh, G. J. Nieuwenhuys, A. M. van der Kraan and K. H. J. Buschow.** Study of the critical behavior of the magnetizations and electrical resistivity in cubic  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. 1983, Vol. 36. 290-296.
- [16]. **Xu Bo Liu, Z. Altounian e D. H. Ryan.** Structure and magnetic transition of  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003, Vol. 15. 7385-7394.
- [17]. **Alves, André Luíz.** A influência da mecanossíntese na estabilização da fase tipo  $\text{NaZn}_{13}$  nos compostos  $[\text{La}_{0.95}(\text{RE})_{0.05}]\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.6}$  ( $\text{RE}=\text{Y}$  ou  $\text{Gd}$ ). 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.
- [18]. **P. I. Kripyakevich, O. S. Zarechnyuk, E. I. Gladyshevsky e O. I. Bodak.** Ternäre Verbindungen vom  $\text{NaZn}_{13}$ -Typ. *Anorganic Chemistry*. 1968, Vol. 358, pp. 90-96.
- [19]. **S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi.** Large magnetocaloric effects in  $\text{NaZn}_{13}$ -type  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  compounds and their hydrides composed of icosahedral clusters. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2003, Vol. 4. 339-346.
- [20]. **F. Wang, G.-j. Wang, F.-x. Hu, A. Kubakov, B.-g. Shen e Z.-h. Cheng.** Strong interplay between structure and magnetism in the magnetocaloric intermetallic compound  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ : a neutron diffraction study. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003, Vol. 15. 5269-5278.

- [21]. **A. Fujita, S. Fujieda e K. Fukamichi.** Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds. *Physical Review B*. 2001, Vol. 65. 014410.
- [22]. **A. Fujita, Y. Akamatsu e K. Fukamichi.** Itinerant electron metamagnetic transition in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  intermetallic compounds. *Journal of Applied Physics*. 1999, Vol. 85.
- [23]. **X. B. Liu, Z. Altounian e G. H. Tu.** The structure and large magnetocaloric effect in rapidly quenched  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$  compound. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004, Vol. 16. 8043-8051.
- [24]. **F. X. Hu, Max Ilyan, A. M. Tishin, J. R. Sun, G. J. Wang e Z. H. Cheng.** Direct measurements of magnetocaloric effect in the first-order system  $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ . *Journal of Applied Physics*. 2003, Vol. 93. 9.
- [25]. **Hu F. X., Shen B. G., Sun J. R., Cheng Z. H., Rao G. H., Zhang X. X.** Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ . *Applied Physics Letters*. 2001, Vol. 78.
- [26]. **Xu Bo Liu, D. H. Ryan e Z. Altounian.** The order of magnetic phase transition in  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$  compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004, Vol. 270. 305-311.
- [27]. **E. C. Passamani, A. Y. Takeuchi, A. L. Alves, A. S. Demuner, E. Favre-Nicolin, C. Larica, J. R. Proveti e A. M. Gomes.** Magnetocaloric properties of  $(\text{La}, \text{RE})\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$  compounds ( $\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}$ ). *Journal of Applied Physics*. 2007, Vol. 102. 093906.
- [28]. **Feng-xia Hu, Bao-gen Shen, Ji-rong Sun, Zhao-hua Cheng e Xi-xiang Zhang.** Magnetic entropy change in  $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02})_{11.7}\text{Al}_{1.3}$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000, Vol. 12. L691 - L696.
- [29]. **Yuan-fu Chen, Fang Wang, Bao-gen Shen, Guang-jun Wang e Ji-rong Sun.** Magnetism and magnetic entropy change of  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_x$  ( $x= 0 - 0.6$ ) interstitial compounds. *Journal of Applied Physics*. 2003, Vol. 93.
- [30]. **A. Fujita, S. Fujieda e K. Fukamichi.** Influence of partial substitution of Ce on the Curie temperature and magnetic entropy change in itinerant-electron

metamagnetic  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds. *Journal of Applied Physics*. 2006, Vol. 99. 08K910.

[31]. **S. Fujieda, A. Fujita e K. Fukamichi.** Enhancement of magnetocaloric effects in  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ . *Journal of Applied Physics*. 2007, Vol. 102. 023907.

[32]. **Yaomin Zhu, Kun Xie, Xiaoping Song, Zhanbo Sun e Weipeng Lv.** Magnetic phase transition and magnetic entropy change in melt-spun  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$  ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, Vol. 392. 20-23.

[33]. **D. T. Kim Anh, N. P. Thuy, N. H. Duc, T. T. Nhien e N. V. Nong.** Magnetism and magnetocaloric effect in  $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, Vol. 262. 427-431.

[34]. **M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, M. Rosca e S. Miraglia.** Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007, Vol. 313. 43-46.

[35]. **Santos, Alexandre Masioli dos.** Propriedades Magnéticas e Magnetocalóricas do composto  $\text{LaFe}_{13}$  com substituição parcial de Fe por Al e/ou Co. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas). Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitória.

[36]. **Ascroft, N. W. e Mermin, N. D.** *Solid State Physics*. 2ª Edition. Saunders College Publishing, 1976.

[37]. **Kittel, C.** *Introduction to Solid State Physics*. 5ª Edição. Rio de Janeiro, Brasil: Guanabara Dois S. A, 1976.

[38]. **W, Kraus et Nolze, G.** <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell/>. [Online] Federal Institute for Materials Research and Testing Rudower Chaussee, 2000.

[39]. **Design, Quantum.** <http://www.qdusa.com>. [Online] Quantum Design, 2000.

[40]. **M., Greenwood N. et T.C., Gibb.** *Mössbauer Spectroscopy*. 1ª Edition. 1971. London: Chapman and Hall Ltd.

[41]. **Brand, R. A.** Normos Program. 1994. Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, Alemanha.

- [42]. **Rocco, Daniel.** Síntese e Avaliação do Efeito Magnetocalórico das Cerâmicas Manganitas e do Sistema La-Fe-Si. 2006. Tese (Doutorado em Ciências Físicas). Universidade Estadual de Campinas. São Paulo (SP).
- [43]. **S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi.** Large magnetocaloric effect in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  itinerant-electron metamagnetic compounds. *Applied Physics Letters*. 2002, Vol. 81.
- [44]. **Banerjee, S. K.** On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. *Applied Physics Letters*. 1964, Vol. 12, pp. 16-17.
- [45]. *A reinvenção da geladeira.* **Reis, Mário.** Scientific American Brasil. 2005, pp. 44-49.
- [46]. [http://en.wikipedia.org/wiki/Phase\\_transition](http://en.wikipedia.org/wiki/Phase_transition). [Online] 2001.
- [47]. **G. H. Wen, R. K. Zheng, X. X. Zhang, W. H. Wang, J. L. Chen e G. H. Wu.** Magnetic entropy change in  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  intermetallic compounds. *Journal of Applied Physics*. 2002, Vol. 91.
- [48]. **H. Ido, J.C. Sohn, F. Pourarian, S. F. Cheng e W. E. Wallace.** Magnetic properties of  $\text{LaCo}_{13}$  - based systems. *Journal Applied Physics*. 1990, Vol. 67. 4978-4980.
- [49]. **Pecharsky V. K., Gschneidner Jr. K. A.** Giant Magnetocaloric Effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ . *Physics Review Letters*. 1997, Vol. 78. 4494-4497.

**Anexo****Trabalho Publicado**