

**Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física Gleb Wataghin  
Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais**

**RELATÓRIO FINAL**

**PROJETO:**

**ESTUDO DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM COMPOSTOS  $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$**

**Aluno: Luana Caron R.A. 002003  
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Gama**

## **O nosso projeto**

Recentemente, Tegus<sup>1</sup> et al. reportaram a descoberta de um novo material, o composto  $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ , que apresenta grande variação de entropia magnética e temperatura de Curie em torno de 300 K, o que permite a sua utilização para refrigeração magnética em temperatura ambiente. A refrigeração magnética é baseada no efeito magnetocalórico (EMC), que corresponde ao aumento de temperatura quando um corpo magneticamente ordenado é submetido adiabaticamente a um campo magnético. Este processo é reversível, ou seja, a temperatura do corpo diminui quando é retirado o campo, possibilitando a sua utilização em um ciclo para refrigeração. As ótimas características magnetocalóricas deste composto e o seu baixo custo, (não há terras raras em sua composição) o tornam um forte candidato à refrigeração magnética comercial. Este projeto consiste da síntese deste composto através da técnica de encapsulamento em cadinho de nióbio, técnica esta que foi desenvolvida neste laboratório para síntese de ligas contendo elementos voláteis, e subseqüentes tratamentos térmicos, e sua caracterização estrutural. Este projeto consiste do estudo do efeito magnetocalórico em compostos  $\text{FeMnP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$  através da síntese por técnica de encapsulamento em cadinho de nióbio e sua caracterização magnética utilizando o magnetômetro SQUID, e estrutural por meio de análise metalográfica e difração de raios X.

## **O efeito magnetocalórico**

O efeito magnetocalórico (EMC) corresponde à variação de temperatura que é observada quando um corpo magneticamente ordenado sofre uma variação na sua magnetização. Se esta é aumentada adiabaticamente, a entropia do corpo diminui devido ao ordenamento dos spins (mantendo constante a entropia total do sistema), e a temperatura do sistema aumenta. Inversamente, se a magnetização é diminuída ou reduzida a zero adiabaticamente, a entropia magnética aumenta e a temperatura do corpo diminui. Em uma abordagem mais ampla, o efeito pode ser visto como descrevendo variações de entropia magnética de um sistema provocadas por processos a que este sistema é submetido. Este efeito é conhecido desde 1881, mas somente após a descoberta do método de purificação e separação das terras raras é que começou a ser levado em conta efetivamente, pois o gadolínio, cuja temperatura de ordenamento magnético é próxima à temperatura ambiente, apresenta um efeito magnetocalórico grande o suficiente para que se possa pensar em aplicações tecnológicas, especialmente em refrigeração. É preciso frisar que este efeito é mais significativo ao redor das transições de fase magnéticas, o que implica que o conhecimento do diagrama de fases magnético é importante para o estudo deste efeito. Há interesse principal em transições de fase de primeira ordem, pois, neste caso, as variações de entropia são mais intensas.

O estudo do EMC é importante porque pode fornecer informações sobre transições de fase magnéticas que são difíceis de serem obtidas por outras abordagens. Além disso, há um interesse tecnológico muito grande nestes

materiais devido à possibilidade concreta de sua utilização na construção de refrigeradores magnéticos englobando o intervalo de temperatura desde a ambiente até valores criogênicos, com maior eficiência que os processos atuais, e sem o uso de compostos que agridam o meio ambiente como os CFC's.

### **O que foi realizado no período**

Esta seção dividirei em três partes. Nas duas primeiras apresentarei as duas diferentes técnicas que utilizamos para sintetizar as amostras, assim como as análises das amostras obtidas. Na última farei uma comparação entre ambas, tentando apresentar os prós e contras de cada uma.

#### ***Encapsulamento em Cadinho de Nióbio***

Primeiramente, com o objetivo de reproduzirmos os resultados publicados por Tegus<sup>1</sup>, fabricamos uma liga a partir de pedaços ou pós dos elementos constituintes, utilizando a técnica de fabricação em recipiente hermético de nióbio, desenvolvida em nosso laboratório para sintetizar ligas contendo elementos voláteis. Esta liga tem estequiometria um pouco diferente da reportada, pois queríamos ver como a variação da proporção P-As afetava a temperatura de Curie como mencionado no artigo. Portanto, ao invés de utilizarmos a proporção 0,45-0,55, utilizamos 0,47-0,53, proporções estas para o fósforo e arsênico, respectivamente.

Outra grande diferença entre a nossa liga e a de Tegus é que a nossa foi fabricada a partir dos elementos, enquanto que a que foi reportada no artigo foi produzida a partir dos compostos  $Fe_2P$  e  $FeAs_2$  e completado com as proporções apropriadas de manganês e fósforo, de forma a obter a estequiometria correta.

Foi produzida uma liga com as seguintes massas:

Fe → 1,690 g

Mn → 1,666 g

P → 0,4416 g

As → 1,2032 g

Massa total → 5,0008 g

Como relatado acima, alguns elementos foram utilizados em pó (Fe, P) e outros em pedaços (As, Mn).

Estes elementos foram colocados dentro de um cadinho de nióbio que foi selado sob atmosfera de argônio. O cadinho por sua vez foi encapsulado em dois tubos de quartzo, um dentro do outro, ambos selados sob atmosfera de argônio, assim como o cadinho.

Assim encapsulada, a amostra foi colocada no forno por 11 dias a 1050 °C.

Após os 11 dias, os tubos foram abertos e verificou-se que o cadinho apresentava uma rachadura em toda a sua extensão no sentido longitudinal. Verificou-se que todos os cadinhos que foram usinados da mesma peça de nióbio e que foram colocados sob condições semelhantes, apresentaram o mesmo problema. Após uma breve análise sob microscópio óptico, não encontramos motivo para acreditar que a amostra tenha sido contaminada devido a este problema .

Depois de aberto o cadinho de nióbio, verificamos que a amostra havia reagido bem, apresentando-se porosa e quebradiça. Também verificamos que a liga é magnética, simplesmente aproximando um ímã FeNdB desta.

Uma parte dela, 14,8 mg, foi para análise no magnetômetro SQUID. Abaixo apresento os parâmetros utilizados na medida:

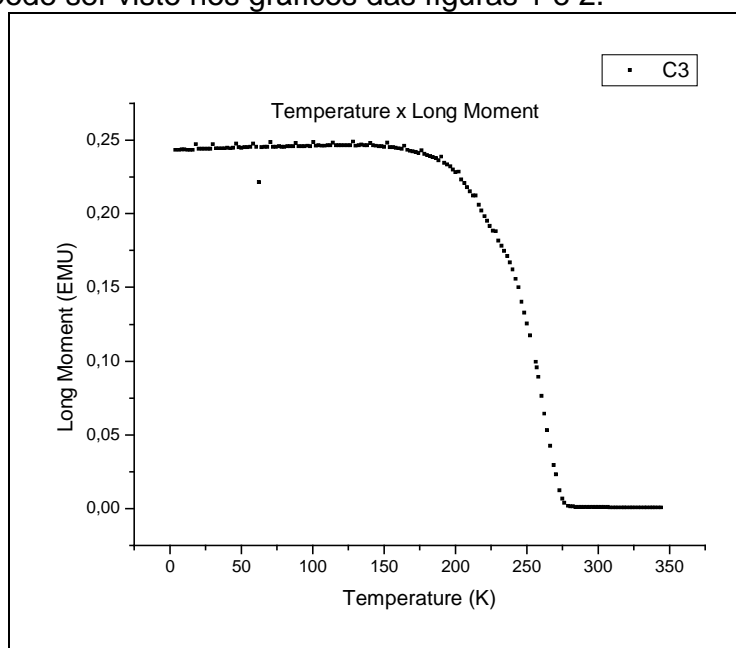
Intervalo de temperatura: 4-400K

Campo magnético: 200 oersted

Taxa de variação da temperatura: 4K/min

Medidas: a cada 30s

A temperatura de transição do material foi encontrada diferenciando-se o gráfico feito com os pontos da análise do magnetômetro SQUID de magnetização X temperatura. A temperatura de Curie encontrada para o material é em torno de 260 K, como pode ser visto nos gráficos das figuras 1 e 2.



**Figura 1: gráfico da temperatura X momento magnético para a primeira amostra**

Abaixo a derivada do primeiro gráfico:

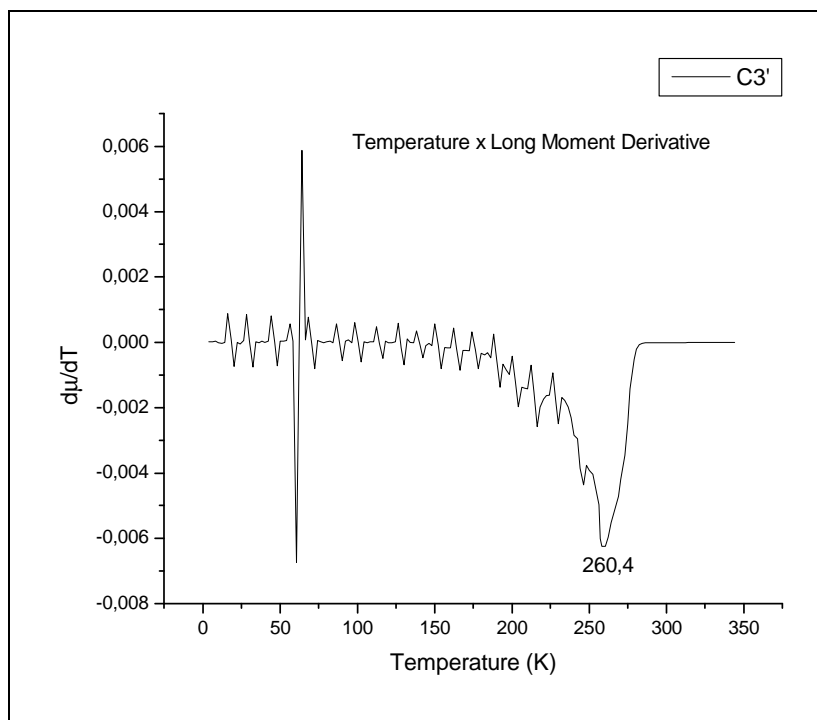


Figura 2: gráfico da temperatura X derivada do momento magnético para a primeira amostra

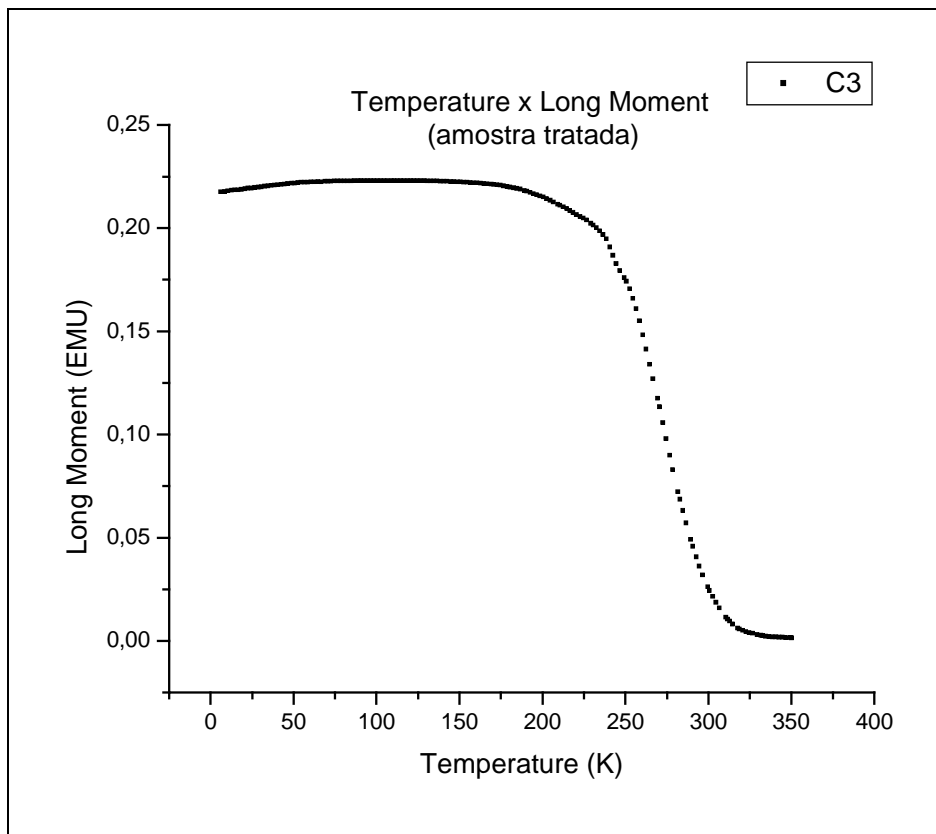
Uma outra parte da amostra foi embutida em resina e polida para posterior análise metalográfica.

#### Amostra tratada

Cerca de dois terços do restante foi moído e prensado (6 ton) na forma de uma pequena pastilha para que fosse feito um tratamento térmico, com o objetivo de elevar um pouco a temperatura de Curie do material.

O tratamento foi feito com a pastilha dentro de uma folha de tântalo que, por sua vez, foi selada sob atmosfera de argônio dentro de um tubo de quartzo, como feito para o primeiro tratamento. Este durou 3 dias a  $700^{\circ}\text{C}$ .

A amostra já tratada apresentou-se "esfarelenta", o que indica que não ocorreu uma boa sinterização, certamente devido à baixa temperatura do tratamento. Nova análise foi feita no SQUID, em torno da temperatura de Curie encontrada anteriormente. Utilizamos os mesmos parâmetros da análise anterior com exceção da massa, que desta vez é de 28 mg. Nesta nova análise obtivemos o seguinte gráfico e sua derivada (figuras 3 e 4):



**Figura 3: gráfico da temperatura X momento magnético para a amostra tratada**

A derivada:

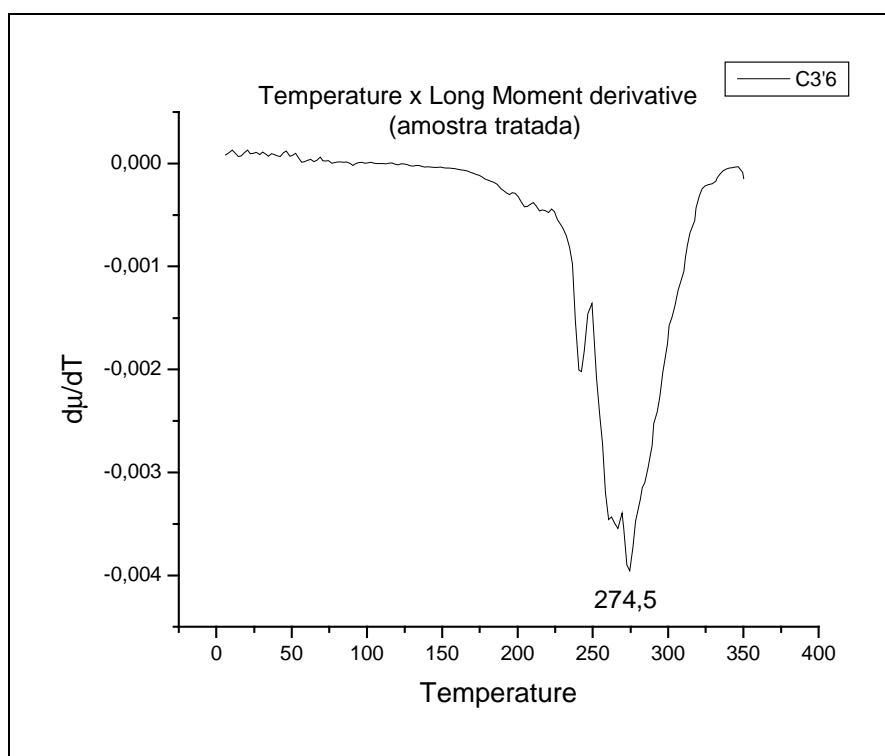


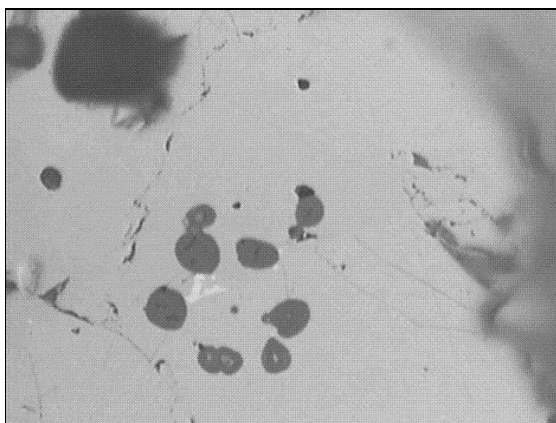
Figura 4: gráfico da temperatura X derivada do momento magnético para a amostra tratada

A temperatura de Curie do material depois de tratado, obtida pela análise no SQUID é 274,5 K, pouco acima de zero Celsius. Assim verificamos que o tratamento a que a amostra foi submetida foi capaz de elevar a temperatura de Curie em aproximadamente 15 graus.

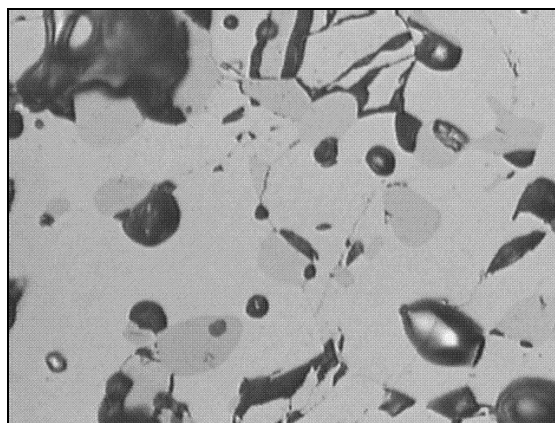
Desta amostra tratada também foi embutida e polida uma parte para que fosse feita análise metalográfica.

Da análise metalográfica dos compostos obtidos, vemos duas fases, uma mais abundante e outra, mais clara, em menor quantidade, provavelmente paramagnética.

Da primeira amostra, que não passou pelo tratamento de três dias, temos duas imagens. Na figura 5 vemos pontos de óxido em forma de círculo e, em seu interior uma fase branca diferente da matriz, que apareceu em apenas dois pontos da amostra analisada. Na figura 6, vemos uma terceira fase, diferente da matriz, mais abundante que a fase branca, e que se espalha por todo o material.

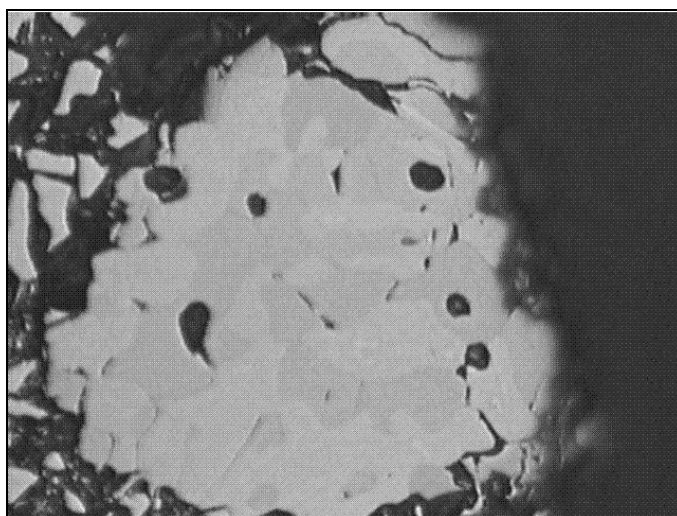


**Figura 5: fase branca**



**Figura 6: fase cinza diferente da matriz**

Da amostra tratada temos outras imagens, bastante parecidas com as da amostra não tratada. Vimos nesta amostra que a segunda fase que se apresentava em abundância por toda a amostra não tratada, aqui se concentra em um ponto da amostra, assim como os pontos da fase branca e pontos de óxido. O ponto onde se concentra a segunda fase na amostra tratada é apresentado na imagem abaixo (figura 7):



**Figura 7: fase cinza**

Também foram feitas análises de difração de raios-X das amostras. Para estes obtivemos os gráficos apresentados nas figuras 8 e 9 para a amostra preparada e para a tratada, nesta ordem. Da análise em si, encontramos o composto  $Mn_2P$ , que era desejado por apresentar efeito magnetocalórico e manganês não reagido, como assinalado nos gráficos.



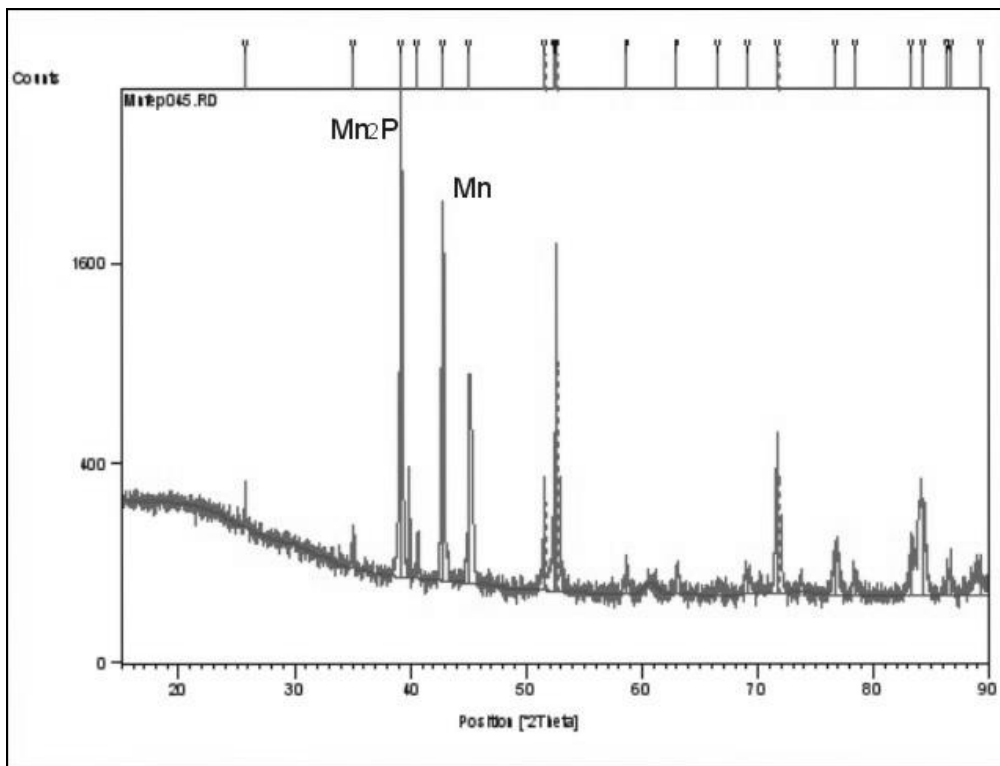


Figura 8: gráfico da difração de raios-X para a amostra preparada

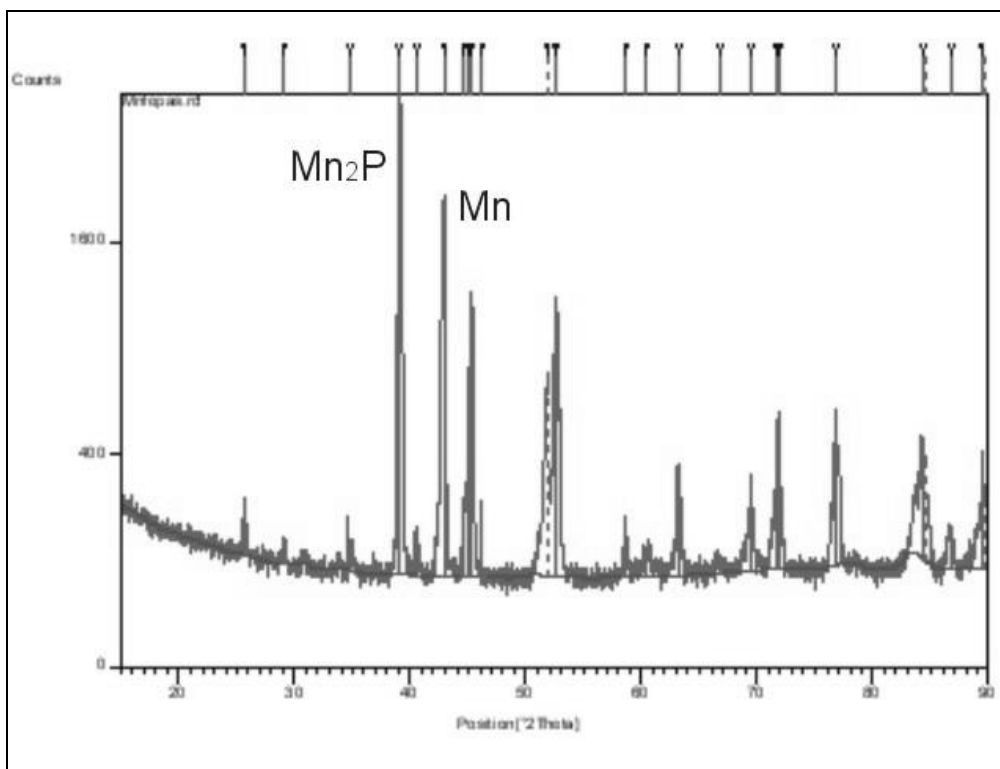


Figura 9: gráfico da difração de raios-X para a amostra tratada

### **Forno de Crescimento de Cristais**

Numa segunda fase do projeto, resolvemos utilizar um forno de crescimento de cristais sob pressão recentemente reativado para sintetizar nossas amostras. Resolvemos fazer essa mudança por vários motivos. Neste forno é mais fácil a preparação da amostra, pois não exige que um cadinho e vários tubos de quartzo sejam selados, bastando colocar todos os elementos em um cadinho aberto, além do que é completamente seguro uma vez que a atmosfera é controlada. Também permite maior controle do processo em si, já que podemos controlar tanto a temperatura como a pressão em que a síntese é realizada. E não exige um tratamento térmico subsequente, uma vez conhecida a rotina de síntese. Por último, o que talvez seja uma das maiores vantagens, diminuí substancialmente o tempo de obtenção de uma amostra de cerca de sete dias, sem contar o tratamento térmico de três dias, para cerca de cinco horas, no máximo.

Mas, também existem uma série de desvantagens nessa técnica. Uma delas é que tivemos de pensar em um modo de manter os elementos voláteis controlados para que a reação desejada ocorresse. Para isto, completamos o cadinho utilizado na síntese com óxido de boro ( $B_2O_3$ ), que tem ponto de fusão mais baixo que os elementos do composto em questão, e assim formando um selo sobre o composto antes que os elementos com maior pressão de vapor mudassem de estado. Também controlamos a pressão, mantendo-a alta para nos certificarmos de que os elementos mais voláteis, fósforo e arsênico, ficassem junto com os outros do composto. Existem outras desvantagens, assim como vantagens, que apresentarei durante a descrição dos procedimentos, pois foi quando foram percebidas.

Antes de sintetizarmos qualquer amostra fizemos dois testes com o forno vazio, apenas com a atmosfera de argônio, a qual utilizamos se não para todas, para a grande maioria das sínteses, por ser inerte. Foi nestes testes que aprendemos a relação entre a taxa em que aumenta a temperatura e a potência aplicada, além de como a pressão influencia no limite de temperatura a que se pode chegar, o que é de grande importância, já que queríamos chegar a temperaturas de quase  $1500^{\circ}C$ . Foi então que estabelecemos alguns parâmetros dos quais falo no relatório, como por exemplo, a pressão de 60 bar que é mantida em quase todo o processo. Também percebemos que não é necessária uma potência muito alta para que temperaturas como  $1500^{\circ}C$  sejam atingidas, na verdade basta cerca de 30% da potência total que o forno é capaz de fornecer.

### Segunda amostra

Bem, vamos à descrição do procedimento em si, onde as maiores diferenças com a primeira técnica ficarão claras.

Continuamos com as mesmas proporções da primeira amostra sintetizada, não só para podermos comparar os resultados dos dois métodos, mas porque não ficamos completamente satisfeitos com os resultados já obtidos. Assim temos as seguintes massas:

Fe → 1,688 g

Mn → 1,681 g

P → 0,447 g

As → 1,288 g

Massa total → 5,104 g

Da mesma forma que na primeira amostra, o ferro e o fósforo foram colocados em pó, e o manganês e o arsênico em pedaços, dessa vez menores para que a reação fosse mais completa.

Tudo foi colocado dentro de um pequeno cadinho de alumina, pois a alumina é bastante inerte, mesmo em altas temperaturas. Os materiais em pedaços no fundo e o que estava em pó por cima. O espaço restante foi preenchido com óxido de boro, o qual tivemos de nos certificar que estava seco, para que a água não reagisse com o fósforo e o restante do composto, por isso colocamos o óxido de boro em um outro forno e o aquecemos a pouco mais de 100°C enquanto vácuo era feito, para nos livrarmos de toda a água. Este processo acabou levando mais de um dia, bem mais do que esperávamos.

O cadinho de alumina, por sua vez, foi colocado dentro de um cadinho de grafite pouco maior, e evitamos que os dois entrassem em contato colocando uma pequena folha de tântalo entre eles. Isto foi feito simplesmente para evitar qualquer eventual reação que pudesse ocorrer, por mais que a alumina seja bastante estável.

Esta primeira amostra sintetizada no forno de crescimento de cristais foi realmente a caráter de teste, pois, quase tudo o que tinha de dar errado aconteceu. Mas foi crucial para que aprendêssemos a manusear o forno para esse propósito específico e a evitar estes erros no futuro.

Neste caso faz parte descrever as etapas em que a síntese foi feita. Primeiramente, após colocar a amostra preparada como descrito dentro do forno e lacrá-lo, foi feito vácuo ( $2 \cdot 10^{-1}$  mbar) e em seguida, após fechar a câmara ao sistema de vácuo, injetei 49 bar de argônio, ou seja, como feito na primeira amostra, utilizamos uma atmosfera inerte, com a diferença de que agora a pressão é maior. A temperatura foi lentamente aumentada desde a ambiente até cerca de 600°C, temperatura em que o óxido de boro já está fundido. A temperatura foi mantida em torno dos 600°C por dez minutos, para que o óxido fundisse completamente. A essa altura, a temperatura fez o resto do serviço e elevou a pressão para o valor desejado, em torno de 60 bar, onde foi mantida a maior parte do tempo, liberando um pouco de gás quando necessário, pois descobrimos em um teste preliminar com o forno, tendo-o vazio, que se a pressão estiver muito alta fica quase impossível subir a temperatura ao nível desejado. Novamente a temperatura foi elevada, até cerca de 830°C onde foi mantida por mais dez minutos, pois esta é a temperatura em que o arsênico funde, devido à alta pressão como um metal qualquer, sem a ocorrência de sublimação. O tempo de espera foi para que o arsênico impregnasse bem a amostra. Então a temperatura foi elevada para que chegasse ao ponto de fusão mais alto dos materiais envolvidos. Então o sistema de aquecimento foi desligado e o sistema deixado esfriar para que pudesse ser aberto e retirada a amostra.

Após este processo, foi feito vácuo novamente e injetado argônio, para que a atmosfera fosse trocada, pois o arsênico é bastante venenoso. Todo o gás retirado

do forno é jogado diretamente no exaustor da capela do laboratório. O forno é sempre aberto usando equipamento de segurança, como luvas, jaleco e máscara. Depois de retirado do forno, é necessário remover a camada de óxido de boro de cima do material. Para isso, basta literalmente ferver a amostra em água que o óxido se dissolve. Foi daí que descobrimos que a amostra não havia reagido completamente, e parte dela acabou sendo perdida na fervura. Também levantamos a hipótese de que a temperatura acusada pelo sensor não é aquela em que está a amostra, e por isso resolvemos manter uma margem de segurança, elevando a temperatura um pouco mais do que o necessário se o sensor acusasse a mesma temperatura da amostra.

Tentei recuperar a maior parte que consegui e após seca, submetemos a amostra a um segundo tratamento. Foi acrescentado fósforo completando-se a massa perdida supondo que toda a massa que foi perdida foi devido à evaporação do fósforo. E o cadinho foi simplesmente completado com óxido de boro.

Assim, retornamos o cadinho ao forno. O processo foi repetido, quase que identicamente a não ser pelo fato de que, por algum motivo que desconhecemos, o controle do forno simplesmente desligou o sistema de aquecimento quando a temperatura atingiu  $1159^{\circ}\text{C}$ , talvez tenha sido a potência muito alta (41%), dentre outros fatores, mas não há como saber ao certo. Esperamos cerca de duas horas até o sistema voltar à temperatura ambiente e começamos a aquecê-lo novamente, sempre mantendo a pressão em torno dos 60 bar, até que atingisse a temperatura de  $1364^{\circ}\text{C}$  quando o aquecimento foi desligado e o sistema deixado esfriar.

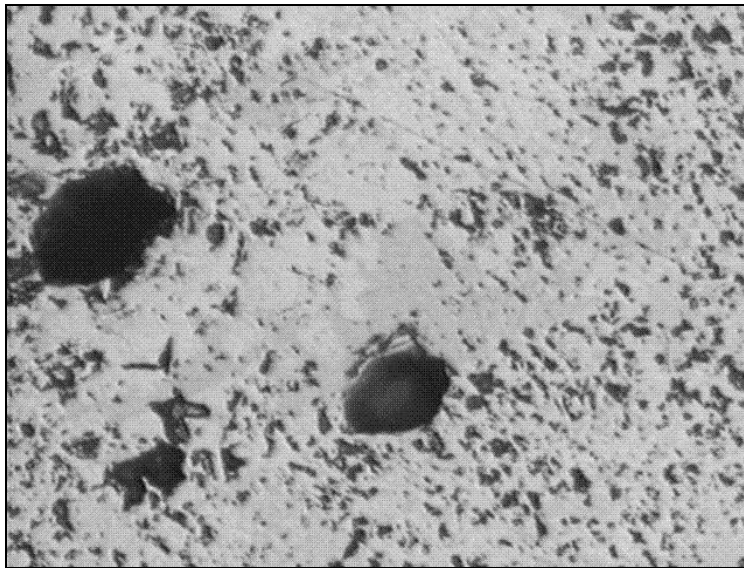
E novamente o procedimento da abertura foi repetido.

O segundo tratamento foi capaz de fundir a amostra, mas nos deparamos com algo inesperado. O óxido de boro havia se transformado em uma espécie de vidro, impossibilitando a retirada da amostra de dentro do cadinho, pelo menos mantendo este último intacto. No final, após muitas tentativas, tivemos que quebrar o cadinho para que a amostra fosse liberada. Como este material é bastante poroso, sua parte externa acabou ficando com um pouco do vidro grudado na amostra em si.

Retirei o que pude do vidro sem danificar a amostra, para poder pesá-la. Ainda com o vidro do óxido havia grande diferença entre a massa inicial colocada para fundir e a obtida. A massa final obtida foi: 4,444 g.

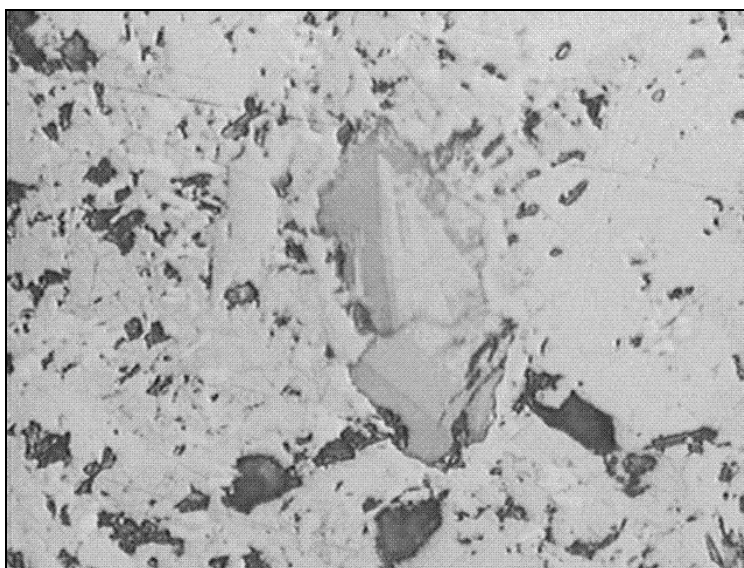
Por essa amostra estar, quase que certamente, fora de estequiometria, nenhuma outra análise a não ser a metalográfica foi feita.

Primeiramente (figura 10) temos uma visão geral da microestrutura, com muitos poros, como já apresentados na amostra anterior, assim como uma fase num tom de cinza mais escuro, diferente da matriz:



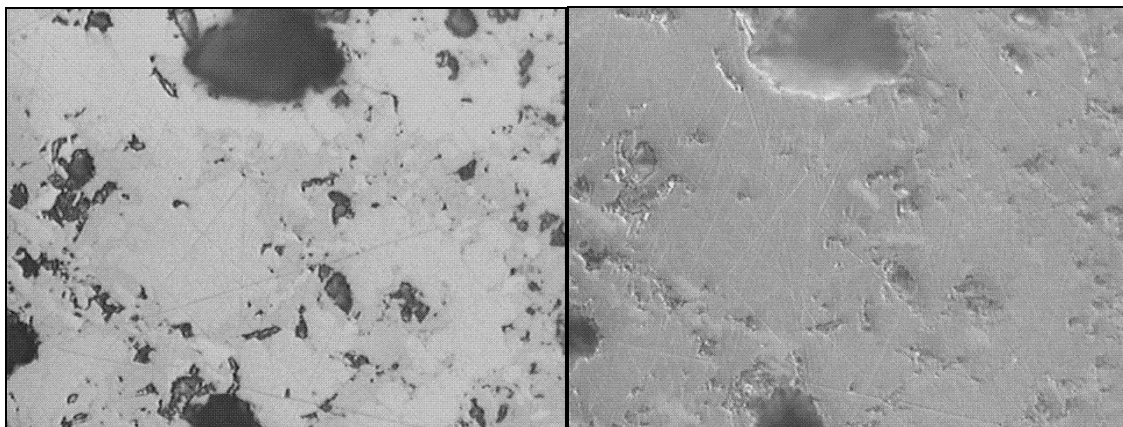
**Figura 10: microestrutura da amostra (250X luz normal)**

Abaixo observamos um ponto de um material que provavelmente não reagiu completamente, e que possui características de óxido, e aparece em vários pontos da amostra.



**Figura 11: material não reagido (500X luz normal)**

Nas figuras 12 e 13 vemos duas imagens de uma mesma região da amostra, uma com luz normal, outra com luz polarizada. Vemos uma fase que polariza fortemente:



**Figura 12: luz normal 500X**

**Figura 13: luz polarizada 500X**

### Terceira amostra

Desta vez, conhecendo melhor o funcionamento do forno e com algumas mudanças no procedimento, fundimos uma terceira amostra, novamente, com a mesma estequiometria. As massas utilizadas:

Fe → 1,692g

Mn → 1,665g

P → 0,441g

As → 1,213g

Massa total → 5,011 g

A amostra foi preparada da mesma forma que descrevi para a segunda. O que houve de diferente foi a seqüência utilizada no forno.

O processo foi praticamente o mesmo, com exceção de que a temperatura foi mantida entre 800°C e 900°C por 3 horas, para que os materiais que não fundem a esta temperatura ficassem realmente impregnados pelos que fundem.

Uma “descoberta” feita neste ponto é que, com este material dentro do forno, é quase impossível estabilizar a temperatura em um dado valor com uma potência fixa, implicando que a temperatura teve que ser monitorada constantemente durante três horas.

Finalmente, elevamos a temperatura a um valor superior ao da amostra anterior, até 1452°C, além do que mantivemos a temperatura acima dos 1400°C por mais tempo, cerca de dez minutos.

Dessa forma a amostra foi fundida. Mas retornamos ao problema de como retirá-la do cadinho, pois a reação entre a alumina e o óxido de boro ocorreu mais uma vez, mas em maior quantidade, pois quase todo o óxido havia reagido. Assim, mais uma vez, tivemos que quebrar o cadinho.

Também houve perda de massa, se bem que menor. A massa final foi 4,665g. Todas as análises devidas foram feitas, SQUID, difração de raios-X e metalográfica.

No magnetômetro SQUID fizemos uma rotina pouco diferente das primeiras, variando o campo de 0 a 70000 Oe a 5 K para vermos a magnetização de

saturação do material. De resto a rotina foi a mesma. A temperatura foi feita subir desde 5 K até 400 K e depois descer.

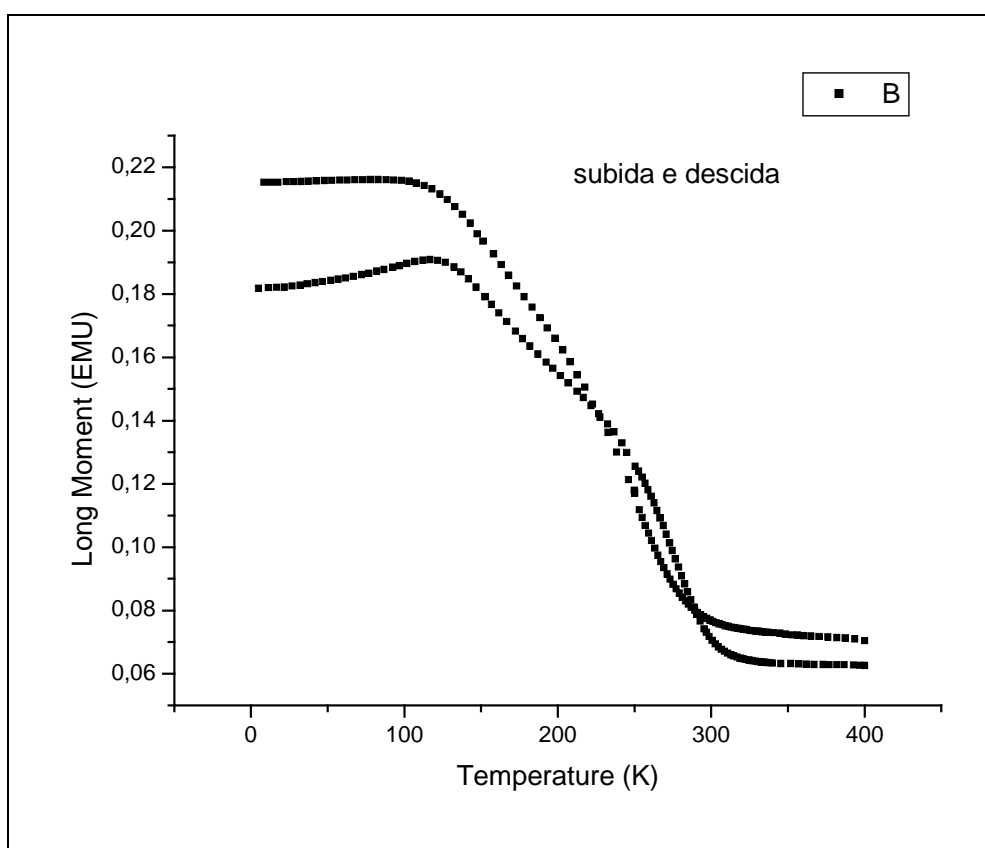
Os parâmetros utilizados na medida: 27,7 mg

Intervalo de temperatura: 5-400 K

Campo magnético: 200 Oe

Taxa de variação da temperatura: 4K/min

Abaixo temos, a subida e a descida de temperatura, sem as medidas a temperatura constante feitas em 5K, em seguida, separadamente, a subida e a descida da temperatura, com seus respectivos ajustes polinomiais, feitos no software Origin 6.0, (adiante explicarei a necessidade dos ajustes).



**Figura 14: subida e descida da temperatura na medida do magnetômetro SQUID**

Por ter sido feita uma medida a 5K, o material pode ter adquirido memória magnética, fazendo com que a intensidade tenha se deslocado fazendo com que as curvas se cruzassem. Além da própria histerese do material.

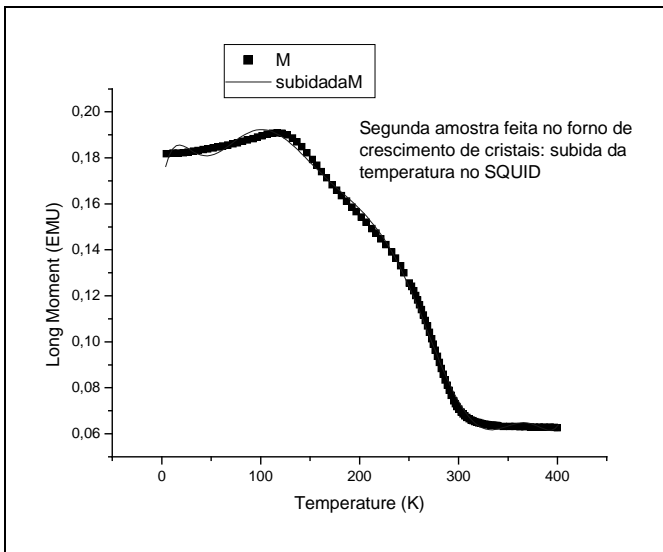


Figura 15: subida da temperatura  
(ajuste em azul)

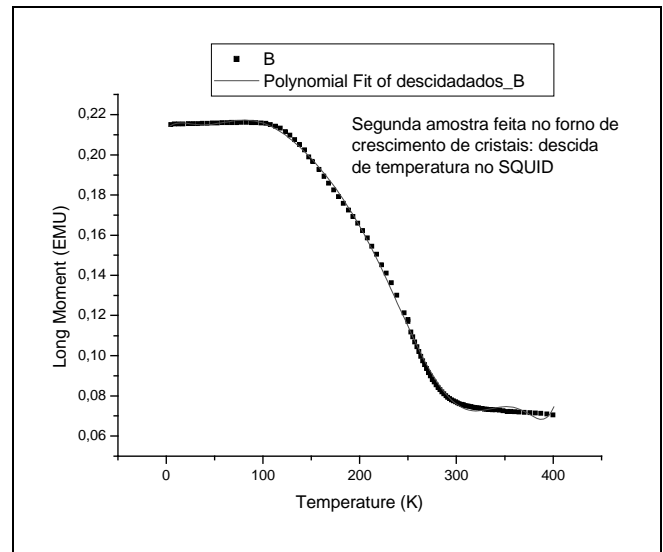


Figura 16: descida da temperatura  
(ajuste em vermelho)

Na figura 17 apresentamos as derivadas dos gráficos, daí, vemos a necessidade dos ajustes, pois uma descontinuidade nas medidas mascarou a transição.

Foi utilizado um ajuste polinomial de grau nove.

Primeiro temos a derivada sem o ajuste e, logo em seguida a derivada dos ajustes ( figura 18):

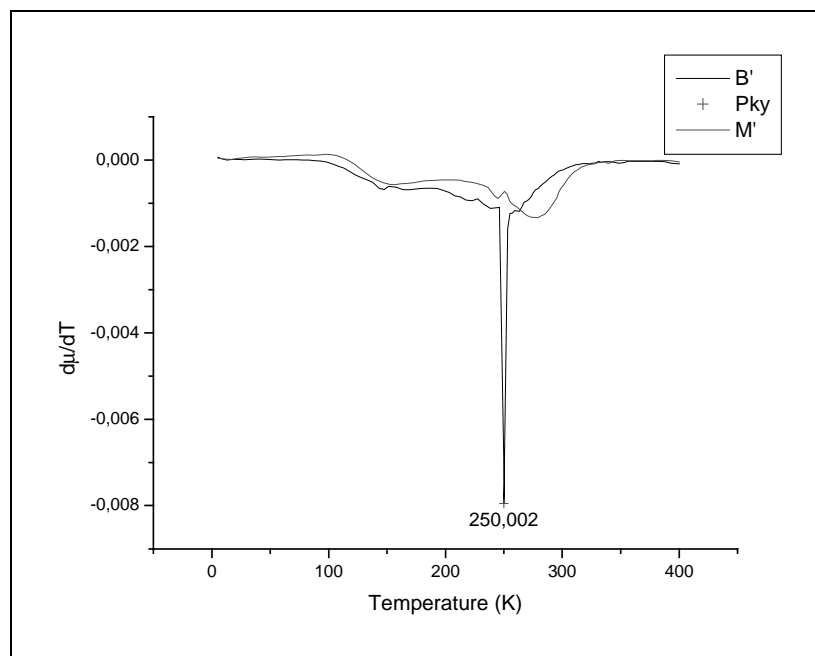


Figura 17: derivada sem o ajuste



As duas temperaturas de Curie diferentes na subida e na descida são explicadas pelo deslocamento das curvas devido à alta velocidade de varredura em temperatura. Como temperatura de Curie deste material tomamos a média das duas como um valor aproximado, pois já carrega o erro dos ajustes polinomiais.

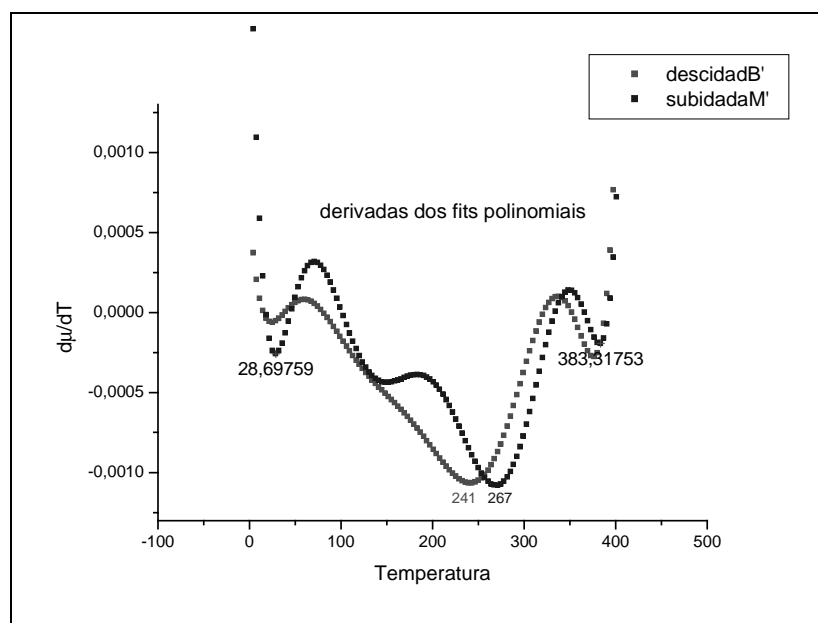


Figura 18: derivada dos ajustes

É complicado apontar uma temperatura minimamente precisa neste caso, pois além do erro do equipamento de medida, temos a discrepância entre as medidas, o erro do ajuste, apesar deste ser bastante bom na região da transição. Ainda assim, percebe-se que a temperatura de Curie dessa amostra é inferior à da amostra tratada na técnica de encapsulamento. Além disso, há um espalhamento da temperatura de Curie, indicativo da heterogeneidade na amostra.

E, finalmente a parte da medida que foi feita a temperatura constante, 5K, variando-se o campo de 0 a 70000 Oe, para medir a magnetização de saturação, que está em torno de 81,5 emu/g. (figura 19)

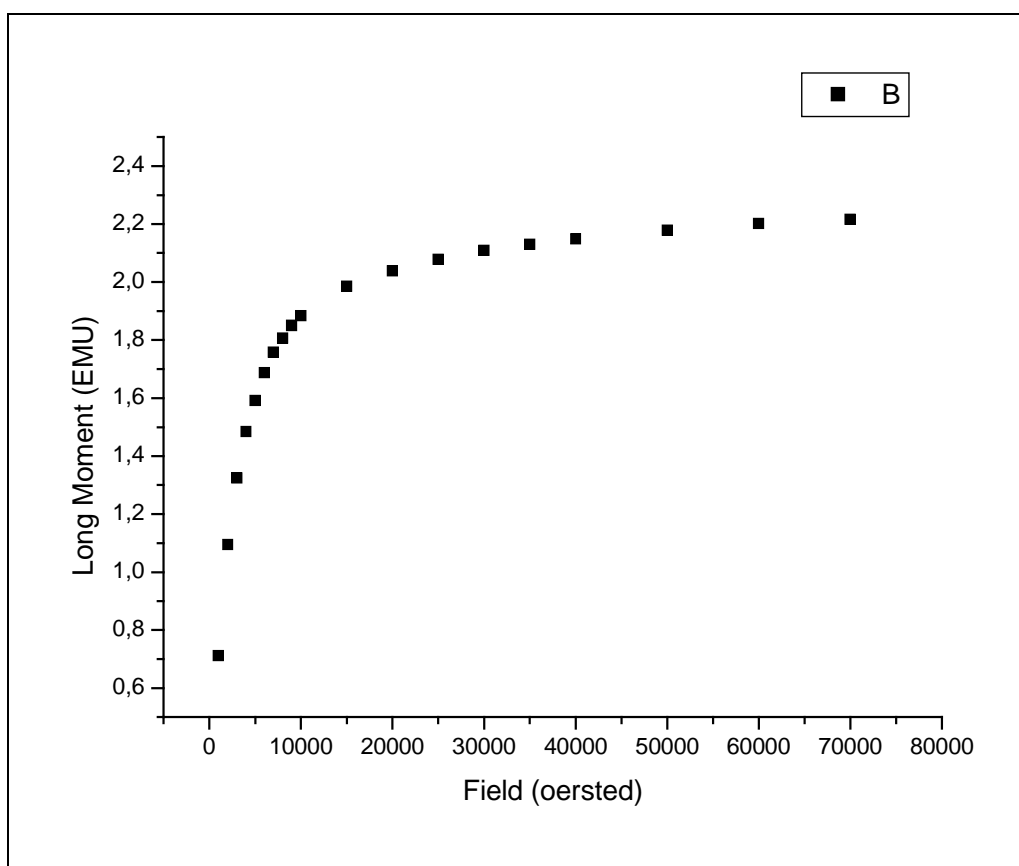
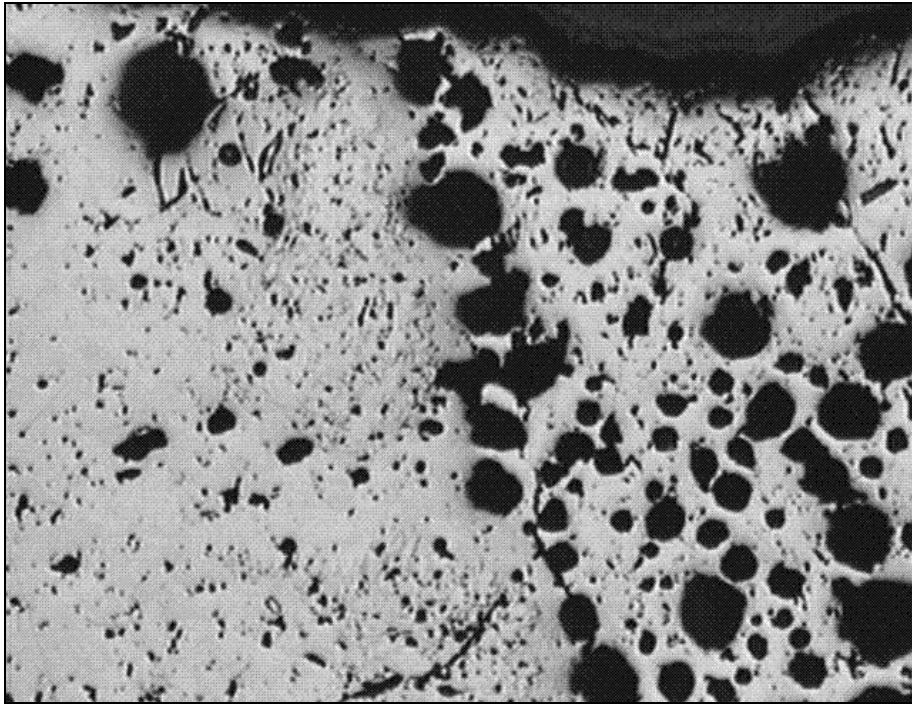


Figura 19: momento magnético X campo

Também foi feita a análise metalográfica da amostra obtida.

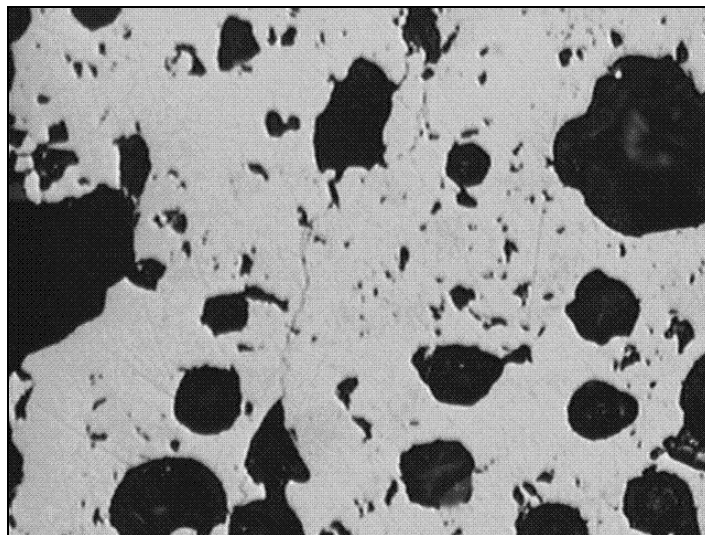
Curiosamente, a parte da amostra escolhida, ao acaso, para ser embutida em resina, polida e depois analisada, apresenta duas regiões bastante distintas, uma com enorme quantidade de poros e outra quase sem poros, quando comparadas, sendo esta peculiaridade visível a olho nú. Das imagens vindas de nossas análises, destacarei algumas que representam aspectos mais interessantes da amostra.

Na figura 20 a separação que mencionei, à direita a região menos porosa, e à esquerda a região porosa:

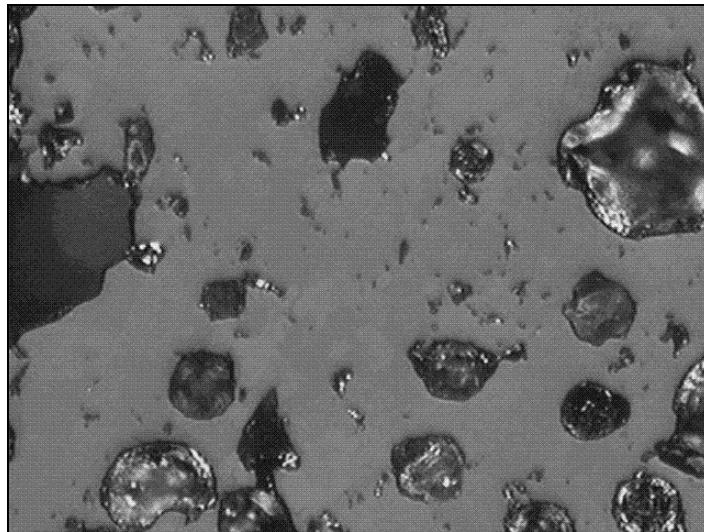


**Figura 20: limite entre as regiões da amostra ( luz normal 32X)**

A figura 21 mostra a região mais porosa sob luz normal e a figura 22 sob luz polarizada:

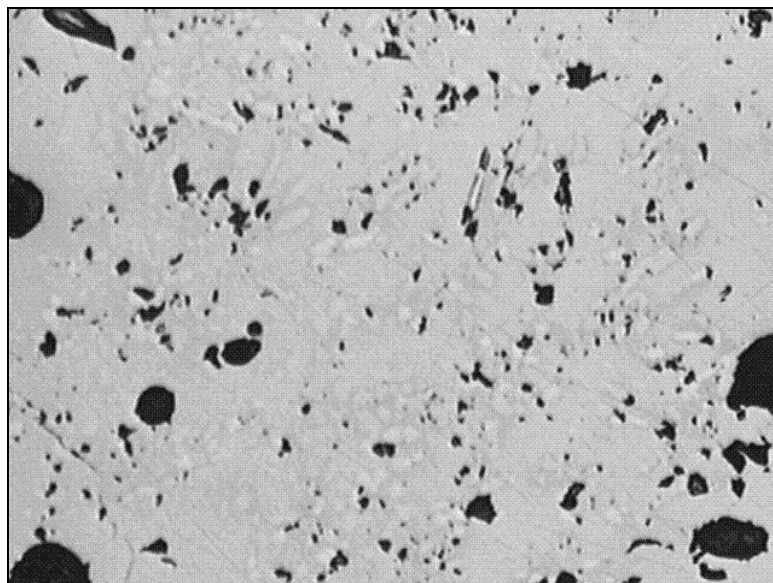


**Figura 21: região mais porosa ( luz normal 125X)**



**Figura 22: região mais porosa ( luz polarizada 125X)**

Na figura 23 a microestrutura da região menos porosa sob luz normal, onde vemos grande quantidade da fase branca mencionada anteriormente. E, na figura 24 a mesma região sob luz polarizada, onde vemos que a fase branca polariza fortemente. Essa fase não aparece em toda a parte menos porosa da amostra, pois além de termos observado regiões sem esta fase, quando incidimos luz polarizada sobre estas não observamos atividade óptica.



**Figura 23: região menos porosa, fase branca ( luz normal 125X)**

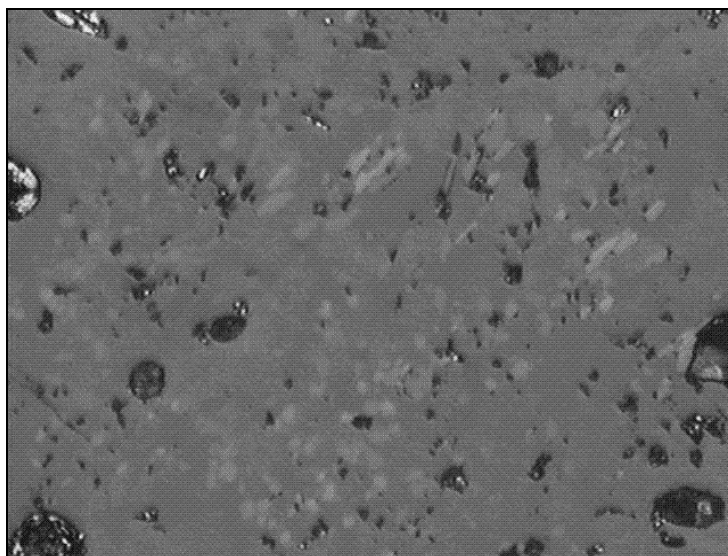


Figura 24: região menos porosa, fase branca ( luz polarizada 125X)

Por último, temos a análise de difração de raios-X, mostrada na figura 25, na qual percebemos a linha mais intensa que corresponde ao  $Mn_2P$ , que é o composto desejado por apresentar efeito magnetocalórico. Também temos uma linha pouco menos intensa que corresponde a manganês, provavelmente material não reagido. Como pode ser percebido, o composto ainda não está homogêneo, mas este gráfico tem bem menos picos que os das amostras anteriores, assim indicando que esta amostra está pouco mais homogênea que as outras, apesar de ainda não ser o ideal.

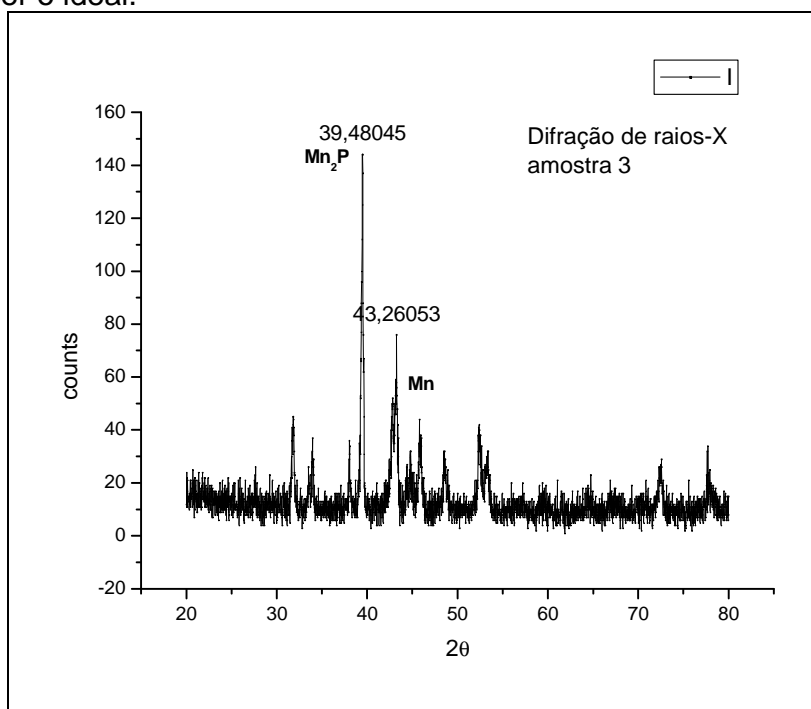


Figura 25: gráfico da difração de raios-X para a terceira amostra

## **Comparação das duas técnicas**

Um ponto a favor da utilização do forno de crescimento de cristais é, sem dúvida, sua rapidez. Apesar de termos obtido uma temperatura de Curie superior nas amostras feitas por encapsulamento em cadinho de nióbio, creio que seja apenas uma questão de tempo até dominarmos melhor a técnica de manipulação do forno e conseguirmos melhores resultados ainda.

Da comparação das análises de raios-X vemos que este último composto apresenta apenas duas linhas mais intensas, ao contrário das outras que apresentam várias, o que pode significar que a amostra está mais homogênea, apesar de não ser o ideal.

Das análises metalográficas pode-se perceber que nesta última amostra, sintetizada no forno de crescimento de cristais, obtivemos partes mais homogêneas, que com as amostras sintetizadas em cadinho de nióbio.

## **Sobre os erros nas medidas**

Quanto às temperaturas observadas através do sensor do forno de crescimento de cristais, vale deixar registrado que, além de não ser a temperatura da amostra, pois o sensor não está em contato direto com esta, é esperado um erro de um a dois graus no que o sensor acusa, principalmente quando lidamos com temperaturas superiores aos 1000°C.

Quando falo em pressão da câmara em torno de 60 bar, esta informação tem uma imprecisão de mais de 2 bar, que é a precisão do medidor. Esta imprecisão nos rendeu um pequeno acidente sem maiores conseqüências quando não percebemos que ainda havia um pouco de pressão dentro da câmara e a abrimos para o sistema de vácuo e o trap criogênico se soltou da bomba de vácuo. Neste ponto tivemos que pensar em um outro modo de fazer vácuo sem contaminar o sistema. A solução veio do professor Gama. Enquanto o trap não fosse recolocado, durante o processo de fazer vácuo, deveríamos chegar a uma pressão baixa, fechar a câmara, injetar argônio e refazer o vácuo. Repetindo estes passos algumas poucas vezes faz o processo seguro novamente.

Quanto à precisão do SQUID, encontramos em seu manual referência à medida de temperatura e do campo magnético. No modo em que estávamos trabalhando, que é chamado de normal, pois há um outro chamado "resolution mode", a precisão é de 1 gauss. Já a temperatura, acima dos 20K tem um erro,  $\delta T / T$ , menor que 0,01%. Para temperaturas abaixo desta interferem a baixa capacidade térmica da câmara de amostras, entre outros fatores, mas de qualquer forma o erro nesta faixa de temperatura não é comentado. Em todo caso, os erros de calibração devem, sem dúvida, superar os mencionados pelo manual, mas não é do alcance deste relatório, ou deste projeto, tentar quantificar o erro de um equipamento tão sofisticado como o magnetômetro SQUID.

Quanto à difração de raios-X, por ser um composto, consideramos apenas as linhas de maior intensidade como significativas, de onde vieram as informações apresentadas.

## **Observações**

Todas as análises metalográficas foram feitas com a amostra como polida, no microscópio óptico Neofot 32 Zeiss, do Laboratório de Baixas Temperaturas do IFGW. As imagens foram selecionadas e capturadas com o auxílio do Professor Gama.

Os polimentos foram realizados nas politrizes deste mesmo laboratório e com o auxílio da técnica Cleuza Barnabé.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas pela equipe do professor Lisandro Pavie Cardoso, do Laboratório de Raios-X do IFGW.

O manuseio do forno foi auxiliado, principalmente pela doutoranda Ariana de Campos e pelo Dr. Adelino de Aguiar Coelho.

As medidas feitas no magnetômetro SQUID também foram auxiliadas por este último.

## **Conclusão e próximos passos**

Mesmo sem termos obtido o composto como gostaríamos, mais homogêneo e com a temperatura de Curie pouco mais alta, estou aprendendo as técnicas de caracterização, assim como o manuseio do forno.

Em seguida pretendemos fazer uma outra tentativa de evitar o problema com o óxido de boro, fazendo uma “cama” de pó de alumina dentro do cadinho, esperando que o óxido reaja com o pó e não com o cadinho. Também estamos pensando na hipótese de utilizar um cadinho de carbono vítreo.

## **Referências e Artigos estudados**

[1] O. Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, Nature 415, 150 (2002).

P. J Von Ranke, Ciência Hoje 155, 26 (1999).

V. K. Pecharsky, K. Gschneidner, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 200 (1999) 44-56.