

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**F 590A - Iniciação Científica I**

**Professor: José J. Lunazzi**

**Relatório Final**

**Estudo experimental do efeito magnetocalórico e da estrutura  
cristalográfica do  $TbB_2$  e do  $TbAl_2$**



**Aluno: Arnaldo Luis Lixandrão Filho, RA 023187**

**Orientador: Juan C. P. Campoy**

**Campinas, 11 de junho de 2007**

# Índice

Resumo .....	2
1 – Teoria .....	3
1.1 - Paramagnetismo.....	3
1.1.1 - Descrição Clássica .....	3
1.1.2 - Descrição Quântica .....	4
1.2 - Ferromagnetismo .....	6
1.3 - Efeito Magnetocalórico (EMC).....	7
1.3.1 - Revisão sobre EMC. ....	7
1.3.2 – Teoria do EMC.....	7
2 – Procedimento Experimental .....	9
2.1 – Introdução ao processo de fabricação e análise de amostras utilizando medidas de magnetização .....	9
2.1.1 – Produção de TbAl <sub>2</sub> .....	12
2.1.2 – Produção de TbB <sub>2</sub> .....	13
3 – Discussão dos Resultados .....	19
4 – Conclusões.....	22
Bibliografia .....	23

## Resumo

O projeto de iniciação científica consistiu em duas etapas, a primeira etapa era aprender as técnicas de fabricação e caracterização de amostras magnéticas produzindo uma amostra bem conhecida e caracterizada experimentalmente e teoricamente e aplicar estas técnicas aprendidas para que na segunda etapa fosse possível a fabricação de uma amostra que não tenha muitos resultados na literatura, com o objetivo de aplicar as técnicas estudadas.

Foram escolhidos o  $TbAl_2$  e o  $TbB_2$ . O primeiro está muito bem caracterizado teoricamente e experimentalmente[19,23], já a segunda é uma composição pouco estudada, e um dos motivos é sua dificuldade de produção e análise [1, 2, 3]. Na produção o problema se consiste em conseguir fabricar uma amostra monofásica, e na análise as dificuldades aumentam devido a alta dureza da amostra (dificultando a metalografia) e de que o Boro ter um fator de absorção que piora o espectro de raios-x.

As técnicas utilizadas no processo completo foram: Fusão à arco, na atmosfera de argônio para evitar oxidação, metalografia, com polimento com pasta de diamante até 1 micrometro, difração de raios-x com refinamento Rietveld e medidas de magnetização utilizando um magnetômetro Quantum Design SQUID 7T. O resultado obtido para o efeito magnetocalórico para o  $TbB_2$  é satisfatório 15 J/kg.K, em uma temperatura crítica de aproximadamente 145 K. Isto possibilitou uma otimização teórico-experimental de um composto de  $TbAl_2$  e  $TbB_2$ , com o objetivo de se utilizar no ciclo de Ericsson para refrigeração magnética. Os resultados foram apresentados no Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada 2007 – São Lourenço, MG.

Finalmente, foi feito um estudo teórico baseado no modelo estatístico proposto por Maxwell-Boltzmann, chegando ao modelo de Brillouin para ferromagnetos, quando considerado somente o campo molecular interno, característica que não está presente nos paramagnetos. As diferenças da teoria clássica e quântica foram analisadas e discutidas e chega-se a conclusão que o modelo estatístico utilizado tem suas limitações em descrever sistemas mais realistas, mas, no entanto, são simples e facilitam entendimento de alguns fenômenos relacionados com o magnetismo em sólidos magnéticos.

# 1 – Teoria

## 1.1 - Paramagnetismo

### 1.1.1 - Descrição Clássica

O Paramagnetismo descreve o comportamento de compostos que apresentam momentos magnéticos locais desemparelhados (momento de spin magnético não nulo) que interagem fracamente entre si (energia de interação muito menor que  $k_B T$ ). Na ausência de campo estes momentos se orientam randomicamente e quando é aplicado um campo ( $\vec{H}$ ) ocorre uma orientação na direção do mesmo. Em um sólido clássico os momentos atômicos podem se orientar para qualquer direção em relação a  $\vec{H}$ . Um volume unitário de material contém “n” átomos com momento magnético  $\vec{\mu}_m$ . A probabilidade de que um estado de energia  $E_i = -\mu_m H \cos \theta_i$  a um temperatura T esteja ocupado é dado pelo fator de Boltzmann:

$$P = C \exp \left[ \frac{E_i}{k_B T} \right] = C \exp \left( \frac{\mu_m H \cos \theta_i}{k_B T} \right)$$

(Apesar da distribuição eletrônica dos estados de energia de cada molécula obedecerem à estatística de Fermi-Dirac, os momentos das diferentes moléculas são diferentes e distinguíveis, então a estatística de Maxwell Boltzmann pode ser utilizada)

A componente de  $\vec{\mu}_m$  na direção do campo é dada por  $\langle \mu_m \rangle = \mu_m \langle \cos(\theta) \rangle$ , então a probabilidade de se observar uma orientação particular do momento em relação ao campo pode ser expressa por:

$$\langle \mu_m \rangle = \frac{\int \mu_m \cos(\theta) \left[ \exp \frac{\mu_m H \cos \theta}{k_B T} \right] d\Omega}{\int \left[ \exp \frac{\mu_m H \cos \theta}{k_B T} \right] d\Omega}$$

sendo que  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ , fazendo a substituição  $s = \frac{\mu_m H}{k_B T}$  e  $x = \cos \theta$ , então:

$$\langle \mu_m \rangle = \mu_m \frac{\int_{-1}^1 e^{sx} x dx}{\int_{-1}^1 e^{sx} dx} = \frac{\mu_m s (e^s + e^{-s}) - (e^s - e^{-s})}{e^s - e^{-s}}$$

Isto pode ser expresso por:

$$\langle \mu_m \rangle = \mu_m \left( \coth s - \frac{1}{s} \right) = \mu_m L(s)$$

Para um número de momentos magnéticos por unidade de volume representado por  $N_v$ , a magnetização é dada por:

$$M = N_v \langle \mu_m \rangle = N_v \mu_m L(s)$$

com  $s \approx 0$ ,  $L(s) \approx \frac{s}{3} = \frac{\mu_m H}{3k_B T}$ , deste modo a susceptibilidade é dada por:

$$\chi_m = \frac{\mu_m^2 N_v \mu_0}{3k_B T} = \frac{C}{T}$$

a constante C é chamada de constante de Curie, que foi o primeiro a observar que  $\chi_m$  tende a  $1/T$  a campo suficientemente baixos para compostos paramagnéticos e  $L(s)$  é a função de Langevin.

### 1.1.2 - Descrição Quântica

Esta teoria consiste em examinar o comportamento de um grande número ( $N_v$ ) de momentos magnéticos locais  $\vec{\mu}_m$ , com componentes orbitais e spin, por unidade de volume, quando sofrem a aplicação de um campo magnético e uma variação de temperatura. Para isso utiliza-se a teoria de Boltzmann aplicada à ocupação dos estados energéticos permitidos.

Para encontrar os estados permitidos, encontra-se a energia do momento magnético  $\vec{\mu}_m$  na presença de um campo  $\vec{H}$ .

$$E = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{H} = -\mu_m H \cos(\theta)$$

#### Equação 1 – energia de um momento magnético ao sofrer aplicação de um campo (H)

A equação 1 indica que  $\vec{\mu}_m$  poderá se orientar para várias direções. Classicamente pode ser obtida qualquer orientação em relação ao campo aplicado, mas quanticamente o número de estados permitido está relacionado com o spin ( $2j+1$ ), sendo que  $j$  é o spin total. Para um estado com spin  $s=j=1/2$  somente são possíveis dois estados. Então o momento magnético deve ser a média sobre vários os estados permitidos, ponderados de acordo com a probabilidade de ocupação de cada estado.

Se existem  $N$  partículas, cada com spin  $1/2$ , a fração de ocupação de cada estado é  $N_2/N$  e  $N_1/N$  e pode ser escrita da seguinte maneira:

$$n_1 = \frac{N_2}{N} = \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}}}$$

$$n_2 = \frac{N_2}{N} = \frac{e^{-\frac{E_2}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}}}$$

com  $E_2 = +\mu_m H$ ,  $E_1 = -\mu_m H$ ,  $\mu_m = g\mu_B J = \mu_B$  e  $N_1 + N_2 = N$ . O denominador das equações acima são as funções de partição ou soma de estados que normaliza os fatores de Boltzmann para probabilidade total 1.

A magnetização  $M$  é proporcional com o desbalanceamento de spin por unidade de volume  $V$ ,

$$M = \frac{\mu_m (N_1 - N_2)}{V}, \text{ deste modo:}$$

$$M = N_v \mu_m \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

na qual  $x = \frac{\mu_m B}{kT}$  e  $N_v = \frac{N}{V}$ . Equivalentemente:

$$M = N_v \mu_B \tanh(x)$$

Este resultado é diferente do resultado clássico (Langevin). O resultado clássico é mais difícil de saturar e é mais facilmente desmagnetizado. Isto ocorre devido ao fato da magnetização clássica poder se orientar em qualquer direção e a quantizada somente poder se orientar para alguns ângulos discretos dependentes do spin.

A teoria geral seria considerar  $m_j = -j, -(j-1), \dots, 0, \dots, (j-1), j$ , no entanto a soma sobre  $N_1 - N_2$  é uma função complicada de “ $j$ ” e “ $x$ ” e é chamada de função de Brillouin:

$$B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \coth\left(\frac{2j+1}{2j}x\right) - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right)$$

É importante salientar que no modelo de paramagnetismo a intensidade do momento total

$|\mu_m| = g\mu_B \sqrt{j(j+1)}$ , chamada de momento paramagnético efetivo, a quantidade que determina a energia do

sistema no campo. Isto leva a seguinte expressão para materiais paramagnéticos aproximados como modelo de um gás de Boltzman.

$$M = g\mu_B \left\lfloor (j + 1) \frac{\pm}{2} B_j(x) \right\rfloor$$

na qual  $B_j(x)$  é a função de Brillouin para qualquer  $j$ .

Utilizando  $j=1/2$  tem-se que a susceptibilidade é expressa por:

$$\frac{M}{H} = \chi = \mu_0 \frac{N \mu_m^2}{k_B T} = \frac{C}{T}$$

### **Equação 2 – Susceptibilidade magnética para uma paramagneto quântico**

## **1.2 - Ferromagnetismo**

Existem materiais que tem um comportamento paramagnético acima de certa temperatura, chamada de temperatura de Curie,  $T_C$ . Abaixo dessa temperatura o modelo de Weiss [4] assume que existe um campo interno forte permitindo o acoplamento dos momentos magnéticos mesmo com o forte desordenamento causado pela temperatura ( $k_B T$ ). Para que o modelo de paramagnetismo contemple esse novo fenômeno assume-se que  $H$  é a soma de dois termos: o campo aplicado  $H_A$  e o campo interno  $H_I$ . Sendo o campo interno definido como proporcional a magnetização, mostrado pela equação a seguir:

$$H_I = \lambda M$$

sendo  $\lambda$  um parâmetro da ordem de  $10^3$ .

Substituindo  $H = H_I + H_A = \lambda M + H_A$  na equação Equação 2, ela se torna  $M = \frac{C}{T} (H + \lambda M)$ , então:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_C}$$

com  $T_C = \lambda C$ . Isto explica a divergência em  $T=T_C$  ao invés de  $T=0$ .  $T_C$  é a temperatura que separa o estado ordenado ( $T < T_C$ ), na qual o campo interno domina sobre os efeitos térmicos do estado desordenado ( $T > T_C$ ) no qual a desordem predomina. Mas este modelo vai além e o conceito de um campo interno pode ser estendido para a função de Brillouin. Para  $j=1/2$ , tem-se:

$$M = N_v \mu_m \tanh \left[ \frac{\mu_m \mu_0 (H_A + H_I)}{k_B T} \right]$$

Devido ao campo interno ser proporcional a magnetização essa equação é transcendental e pode ser resolvida graficamente.

### 1.3 - Efeito Magnetocalórico (EMC)

#### 1.3.1 - Revisão sobre EMC.

O EMC é geralmente detectado como sendo o aquecimento ou resfriamento de sólidos magnéticos sofrendo variação de um campo magnético. O fenômeno foi descoberto por Warburg [5] e, durante anos, a natureza e comportamento do EMC como função da temperatura e variação do campo magnético aplicado foi assunto de muitos estudos teóricos e experimentais [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. A importância fundamental do EMC se dá devido ao fato da sua relação com magnetismo e termodinâmica dos sólidos. Isso garante um estudo básico experimental e teórico para encontrar um entendimento mais completo do comportamento de sólidos magnéticos como função da temperatura e da variação do campo magnético aplicado. A importância aplicada do EMC vem do fato de que por muitos anos é uma técnica que vem sendo bem sucedida nos ambientes de pesquisa que consiste no resfriamento de materiais a temperaturas ultra-baixas [13, 14] (mK, por exemplo). Avanços tecnológicos recentes [15,16] indicam fortemente que em um futuro próximo EMC pode-se tornar realidade para refrigeração a temperatura ambiente.

#### 1.3.2 – Teoria do EMC

O efeito magnetocalórico em sólidos é o resultado da variação de entropia devido ao acoplamento do spin com o campo magnético aplicado. Sabe-se que a entropia total  $S$  de um sólido magnético, no qual o magnetismo é devido a momentos magnéticos localizados, é a soma das entropias eletrônica, rede e magnética ( $S_E$ ,  $S_L$ , e  $S_M$ , respectivamente). Nota-se que em um sólido magnético com magnetismo itinerante ou 3d, a separação dessas três contribuições, geralmente, não é direta. A pressão constante, as três são funções da temperatura  $T$ ,

$$S(T)_P = [S(T)_E + S(T)_L + S(T)_M]$$

Das três, a entropia magnética é a que depende fortemente do campo magnético  $H$ , enquanto as entropias da rede e eletrônica são praticamente independentes do campo. Deste modo, se o campo magnético aplicado sobre um sólido magnético varia de  $H_0$  para  $H_1$  (i.e, variado de  $\Delta H = H_1 - H_0$ ), então a entropia magnética pode ter aumentado ou diminuído por  $\Delta S_M$ , enquanto  $S_L$  e  $S_E$  se mantém aproximadamente constantes. O valor de  $\Delta S_M(T)_{\Delta H, P}$  depende da variação de campo  $\Delta H$  e da temperatura absoluta como pode ser verificado pela Figura 1.

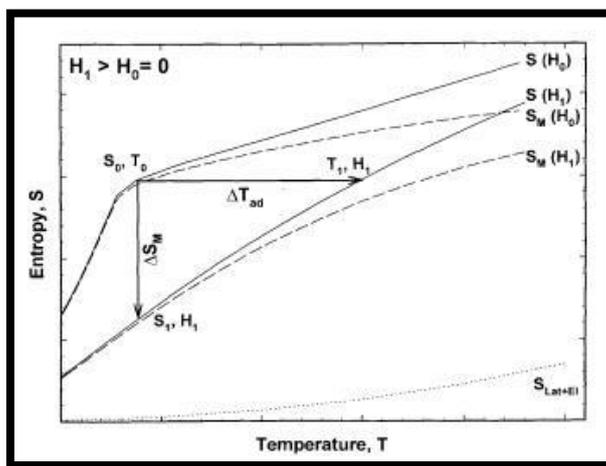


Figura 1 - Variação da entropia magnética com a mudança de campo aplicado

O efeito magnetocalórico a uma temperatura constante  $T$  pode ser expresso em termos da variação isotérmica da entropia magnética, como:

$$\Delta S_M(T)_{T, \Delta H, P} = [S_M(T)_{H_1} - S_M(T)_{H_0}]_{T, P}$$

### Equação 3 – Variação da entropia magnética devido à variação de $H_0$ para $H_1$

Quando o campo magnético é variado de maneira adiabática por  $\Delta H$  (i.e., quando  $S$  é constante), as entropias combinadas da rede e eletrônica devem mudar ( $\Delta(S_L + S_E) = -\Delta S_M$ ) de modo a satisfazerem a condição de que a soma de todas as entropias (rede, eletrônica e magnética) deve ser zero, para uma variação adiabática. Como essa entropia total permanece constante durante uma variação de campo magnético então pode ser detectada uma variação de temperatura devido à variação da entropia da rede e da eletrônica para manter a entropia total constante. Essa variação de temperatura,  $\Delta T_{Ad}$ , é denominada variação adiabática da temperatura. Deste modo a relação abaixo também pode ser utilizada como definição do efeito magnetocalórico.

$$\Delta T_{Ad}(T)_{T,\Delta H,P} = [T(S)_{H_1} - T(S)_{H_0}]_{S,P}$$

**Equação 4 – Variação da temperatura devido à variação de campo magnético de  $H_0$  para  $H_1$**

De acordo com a Equação 3 e a Equação 4, quando o comportamento da entropia total de um sólido magnético é conhecido como sendo uma função da temperatura e campo magnético, o seu efeito magnetocalórico é caracterizado completamente.

A variação de entropia magnética está também relacionada com a variação da magnetização  $M$  em função da temperatura e do campo magnético, e pode ser calculada a partir de dados de magnetização [17] usando a relação de Maxwell, obtendo:

$$-\Delta S_M(T)_{\Delta H,P} = \int_{H_0}^{H_1} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{H,P} dH$$

**Equação 5 – Relação existente entre variação de entropia magnética e a magnetização**

Deste modo a variação adiabática da temperatura pode ser expressa por:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H,P} = \int_{H_0}^{H_1} \left( \frac{T}{C(T, H)} \times \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{H,P} dH$$

**Equação 6 – Relação entre variação da temperatura com a magnetização**

A Equação 5 e a Equação 6 são facilmente derivadas de termodinâmica geral, ambas são utilizadas para descrever o EMC experimentalmente, mas não explicam a origem do EMC em compostos que apresentam transições de fase de primeira ordem (magnetoestruturais), um modelo que contempla um melhor modelo pode ser encontrado no artigo de E. J. R. Plaza e J. C. P. Campoy [18].

## **2 – Procedimento Experimental**

### **2.1 – Introdução ao processo de fabricação e análise de amostras utilizando medidas de magnetização**

A fabricação de amostras consiste na fusão em forno à arco voltaico (Figura 2), sob atmosfera de argônio (para evitar oxidação), dos elementos químicos devidamente pesados na proporção molar correta. Para o processo de fusão é necessário que o forno seja “lavado” com argônio e, para isto, deve-se utilizar uma bomba de vácuo para que fosse possível retirar o ar existente possibilitando as lavagens. Após a lavagem

colocam-se os elementos em um cadinho de cobre, e realizam-se vários processos de fusão até que a amostra aparente estar homogênea. Utilizando este processo foram fabricadas duas amostras, uma  $TbAl_2$  e outra  $TbB_2$  (Figura 4 e Figura 3).

Com o intuito de se verificar a qualidade das amostras obtidas foi necessário utilizar técnicas de metalografia e raios-x.



**Figura 2 - Sistema com forno à arco, bomba de vácuo e tubo de argônio**

A técnica de metalografia consiste em polir a amostra com lixas cada vez mais finas com o objetivo de que seja revelado o tipo de crescimento do material, bem como os contornos de grão. Para uma boa metalografia deve ser feito o polimento final utilizando pastas de diamante de até 1 micrometro. Existem outras técnicas que são mais precisas como micro análise por sonda, microscópios de tunelamento e microscópios de força atômica, mas, no entanto, não foram empregadas.

A técnica de raios-x é baseada na Lei de Bragg e com ela é possível obter a simetria, os parâmetros de rede e por consequência a pureza da amostra identificando todas as possíveis fases e suas determinadas composições. É necessária a utilização de um difratômetro e a amostra deve ser pulverizada com o objetivo de que todos os possíveis planos de Miller difratem os raios incidentes, gerando um espectro. A análise do

espectro é feita primeiramente utilizando indexação de picos manual para descobrir o grupo espacial da amostra e posteriormente utilizam-se técnicas de refinamento Rietveld para que seja possível fazer um ajuste com gaussianas e lorencianas dos picos do espectro com o intuito de se calcular parâmetros de rede e tamanho dos cristais, por exemplo.

Com a amostra devidamente estudada para saber se a composição nominal é equivalente a composição real, são realizadas medidas de magnetização com o objetivo de quantificar o efeito magnetocalórico do modo como foi proposto teoricamente. A partir das curvas de magnetização obtêm-se as curvas de variação de entropia.



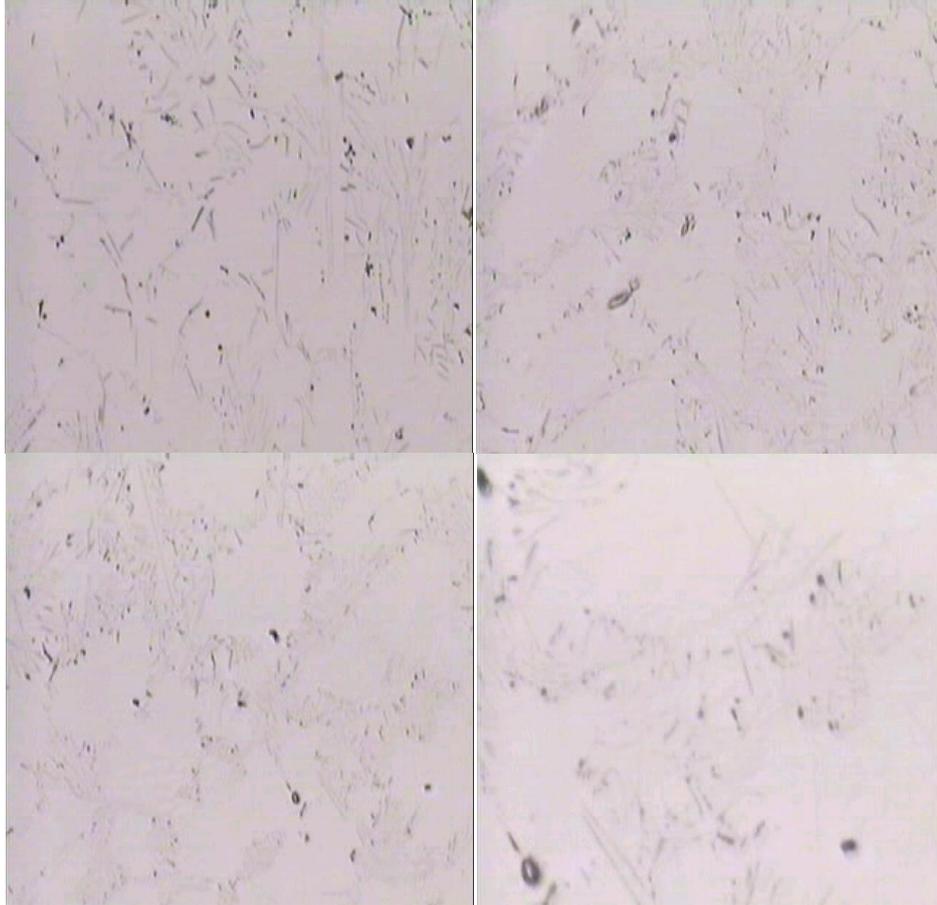
**Figura 3 - Foto de um "botão" fundido de  
TbB<sub>2</sub>**



**Figura 4 - Foto de um "botão" fundido de  
TbAl<sub>2</sub>**

### 2.1.1 – Produção de TbAl<sub>2</sub>

Primeiramente fundiu-se quantidades específicas de térbio e alumínio para se obter a composição TbAl<sub>2</sub>. Foi realizada metalografia, Figura 5. A metalografia revela aparentemente somente um tipo de fase ótica.



**Figura 5 - Metalografia TbAl<sub>2</sub> revelando a formação de somente uma fase cristalográfica, o Zoom das figuras é: 240, 240, 240, 1000.**

### 2.1.2 – Produção de $TbB_2$

Foram fundidas composições estequiométricas corretas para que o composto  $TbB_2$  fosse obtido. A metalografia revela uma predominância das estruturas denominadas de “palitos”, como pode ser expresso pela Figura 6

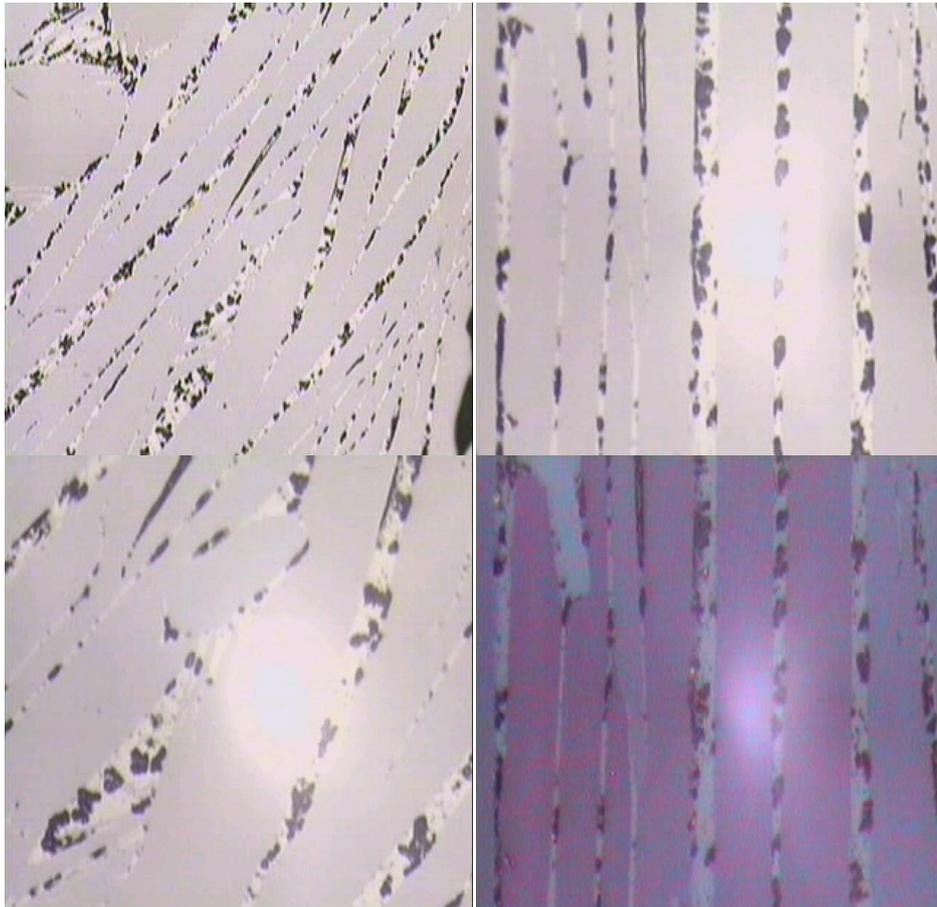
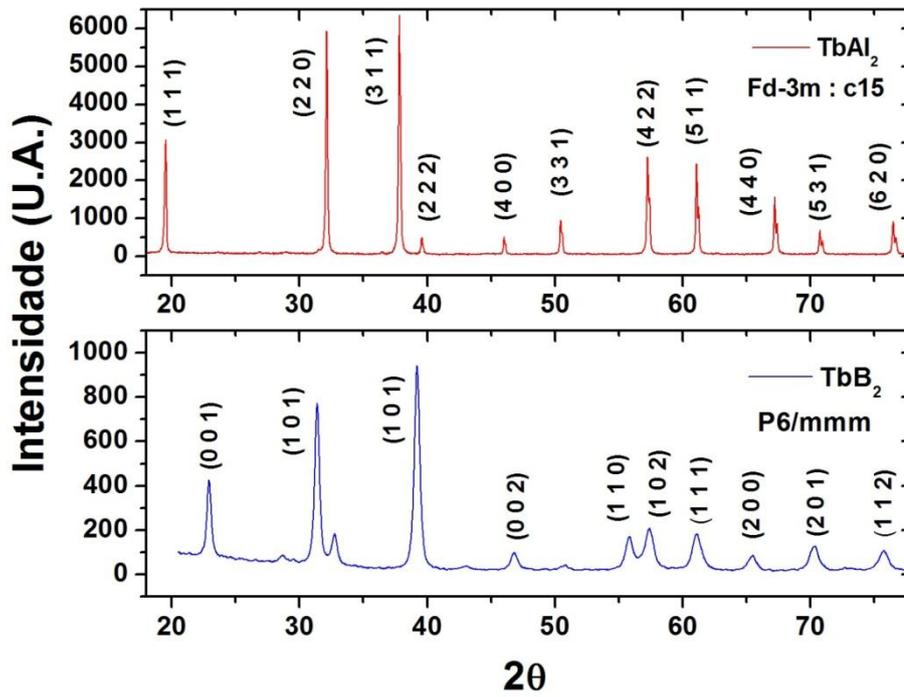


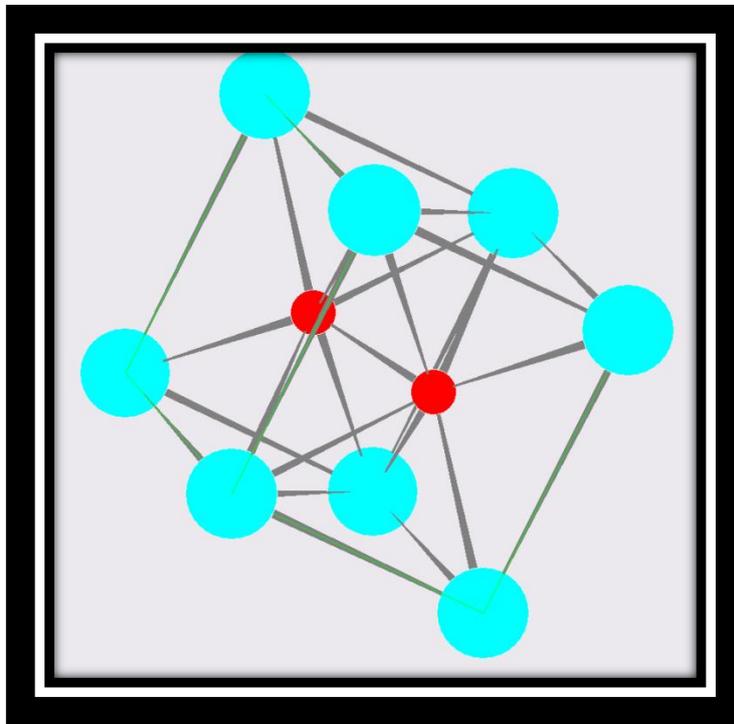
Figura 6 - Metalografia  $TbB_2$ , revelando que a formação do composto se dá em forma de “palitos” – Zoom das fotos em seqüência: 100, 250, 250, 250



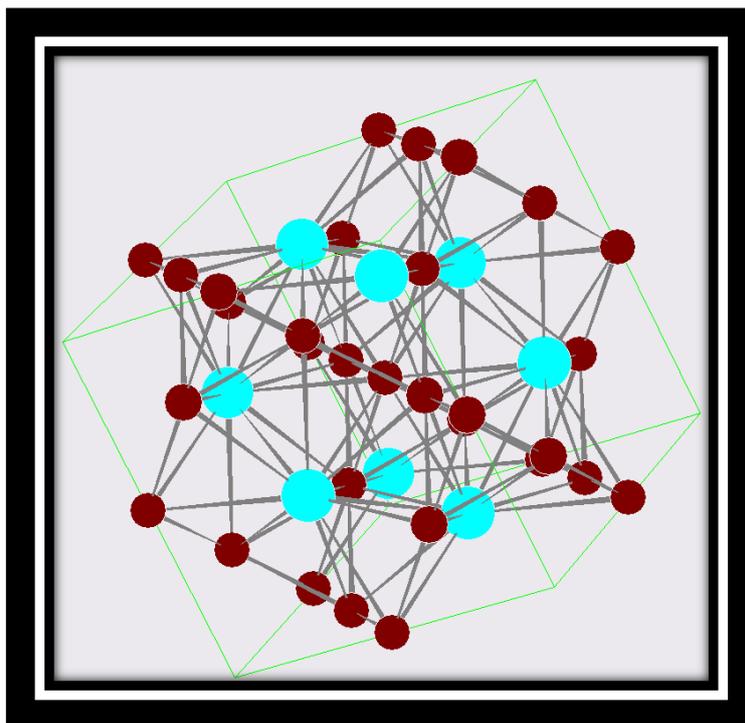
**Figura 7 - Comparação dos espectros de raios-x para as duas amostras.  $TbAl_2$  apresenta estrutura cúbica enquanto  $TbB_2$  apresenta estrutura hexagonal**

A Figura 7 contém os espectros de raio-x das amostras de  $TbAl_2$  e  $TbB_2$ . Os picos referentes ao  $TbAl_2$  estão todos no espectro. Já os picos referentes ao  $TbB_2$  também podem ser visualizados, no entanto nessa amostra são encontrados outros picos que são indesejados, que formam uma outra fase. Esses picos foram analisados e são do Térbio puro. Isto implica que temos a amostra de  $TbB_2$  com um excesso de térbio.

A partir da determinação dos grupos espaciais de cada amostra foi possível fazer um desenho ilustrativo de como os átomos estão se arranjando nessas amostras, como seria a estrutura cristalina de cada uma das amostras. A estrutura cristalina é determinada pela célula unitária repetida “n” vezes formando uma rede tridimensional.



**Figura 8 - Célula unitária do  $TbB_2$  (Tb é a bola azul e o B é a vermelha)**



**Figura 9 - Célula unitária do  $TbAl_2$  (Tb é a bola azul e o Al a vermelha)**

A Figura 8 e a Figura 9 representam as células unitárias dos compostos  $TbB_2$  e  $TbAl_2$  ( Foi utilizado o programa PowderCell para desenhar as células unitárias, [http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a\\_v/v\\_1/powder/e\\_cell.html](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html) ). É possível determiná-las a partir do grupo espacial determinado pelos picos de difração do raio-x. É importante a correta determinação para começar a análise

Rietveld de cada amostra. Pois os picos de difração serão determinados pelos planos de Miller formados nos espaço recíproco que é determinado pela cela unitária.

Utilizando o software GSAS através da interface gráfica EXPGUI que podem ser encontrados no site: <http://www.ncnr.nist.gov/programs/crystallography/software/downloads.html>, foi possível fazer a análise do espectro de raios-x de cada uma das amostras. O resultado obtido pode ser verificado pela Figura 10 e pela Figura 11.

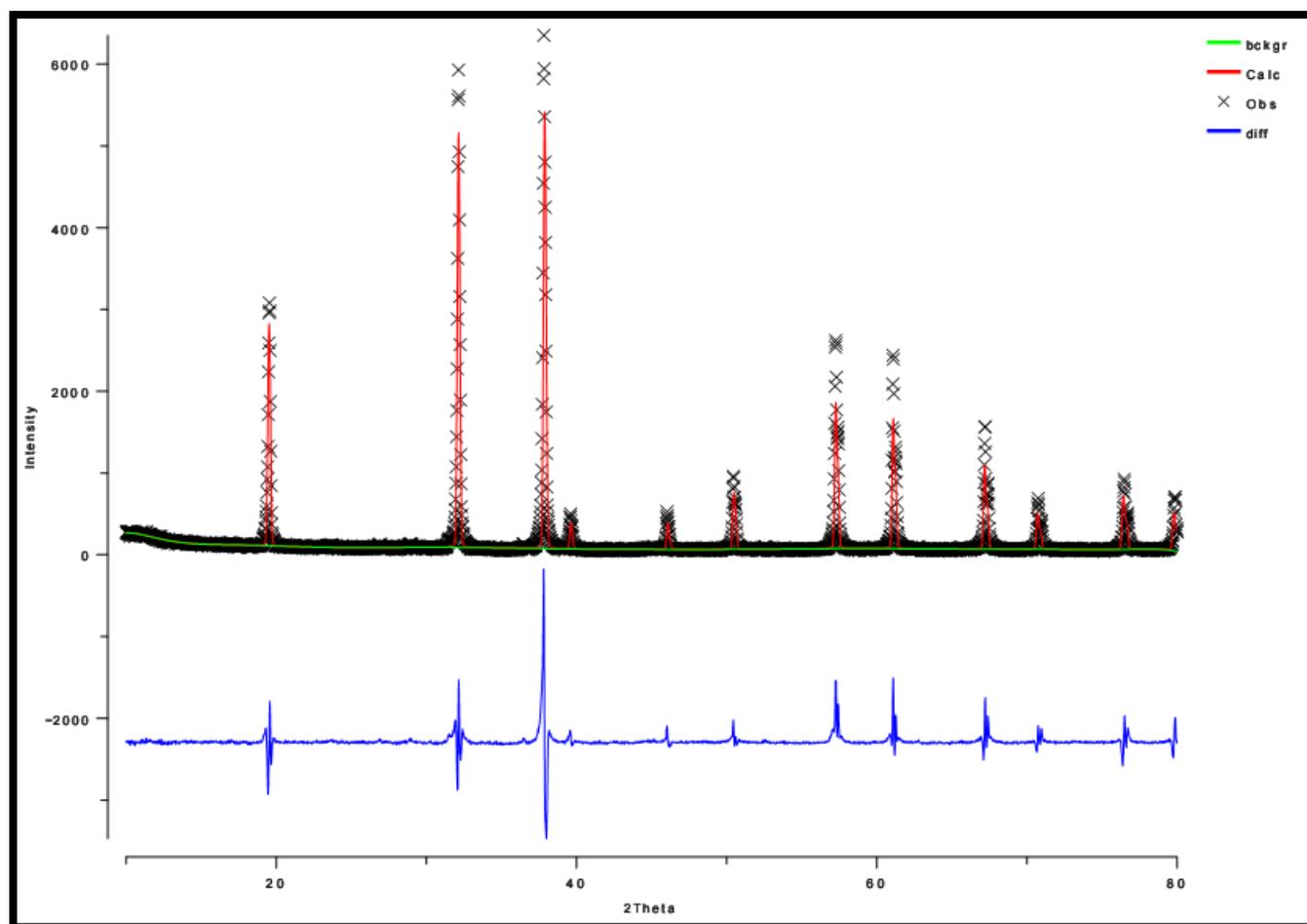
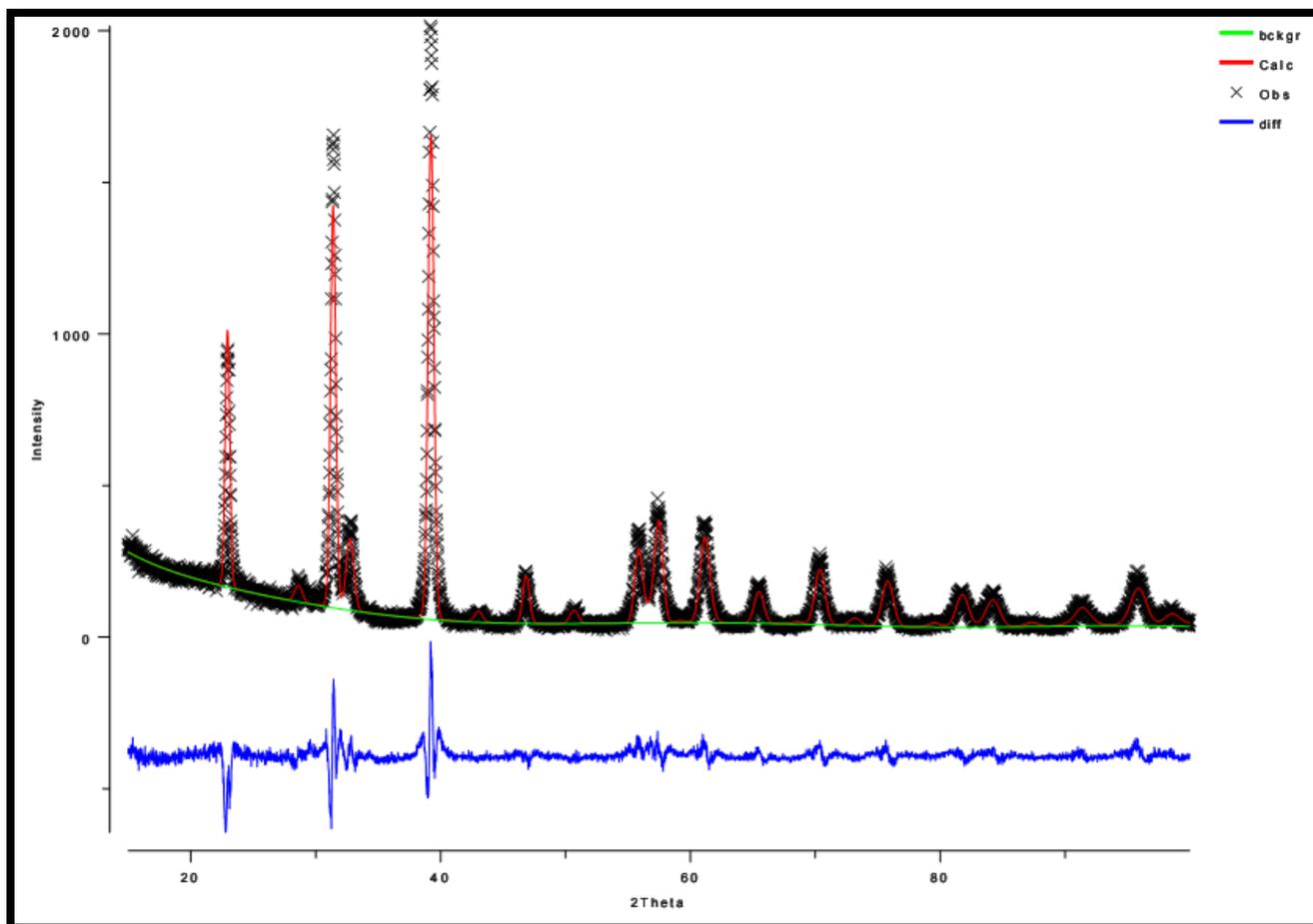


Figura 10 - Espectro de raios-x com refinamento Rietveld para a amostra TbAl<sub>2</sub>, Rwp=24,03



**Figura 11 - Espectro de raios-x para a amostra TbB2 com refinamento Rietveld com Rwp = 15,18**

A caracterização magnética das amostras foi feita realizando medidas de magnetização em um magnetômetro Quantum Design SQUID 7 T. O resultado pode ser verificado pela Figura 12 e pela Figura 13 e indica que existe uma transição de segunda ordem para ambos os compostos.

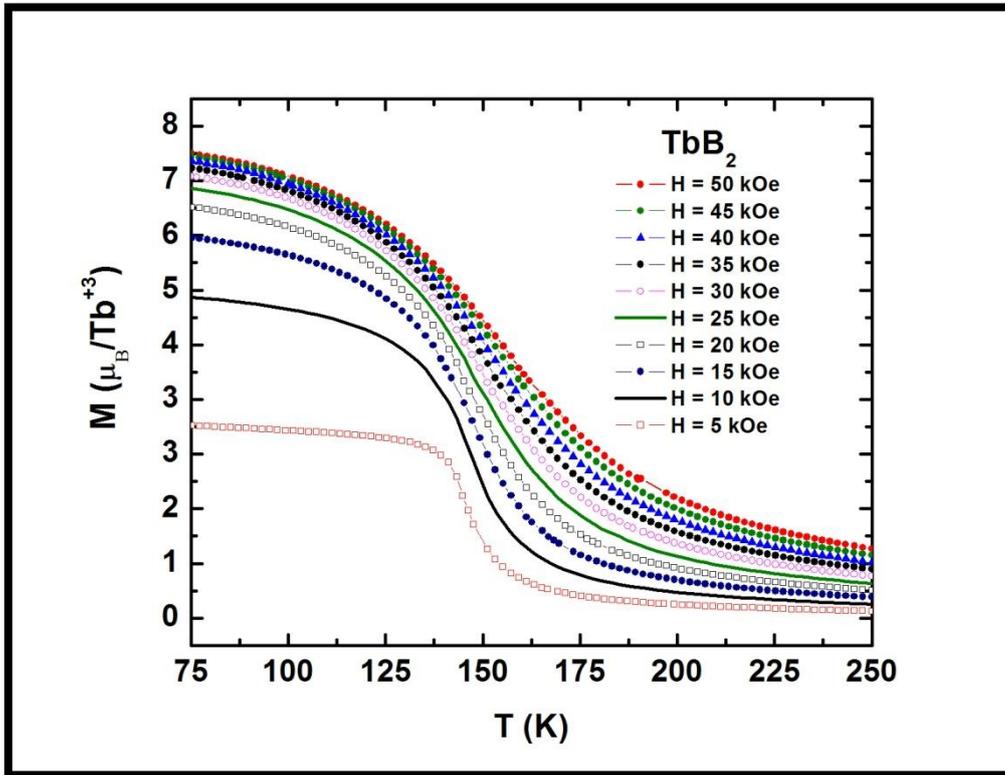


Figura 12 - Curvas de magnetização do TbB<sub>2</sub> para vários campos diferentes indo de 0 a 50 kOe

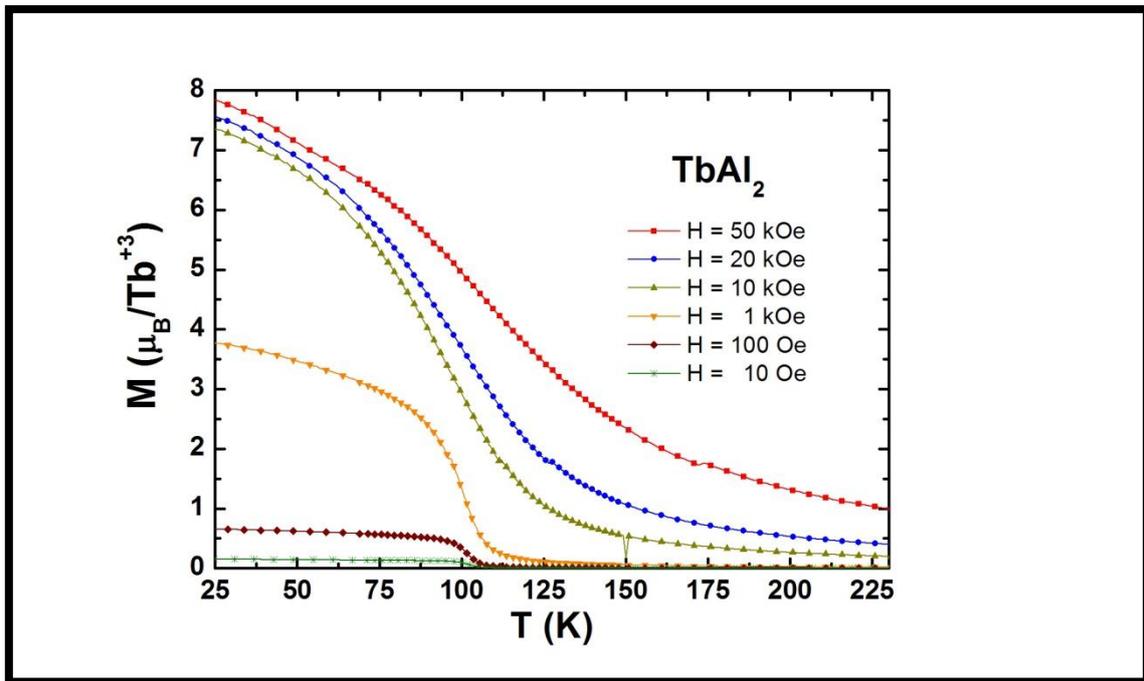


Figura 13 - Curvas de magnetização do TbAl<sub>2</sub> para vários campos diferentes até 50 kOe

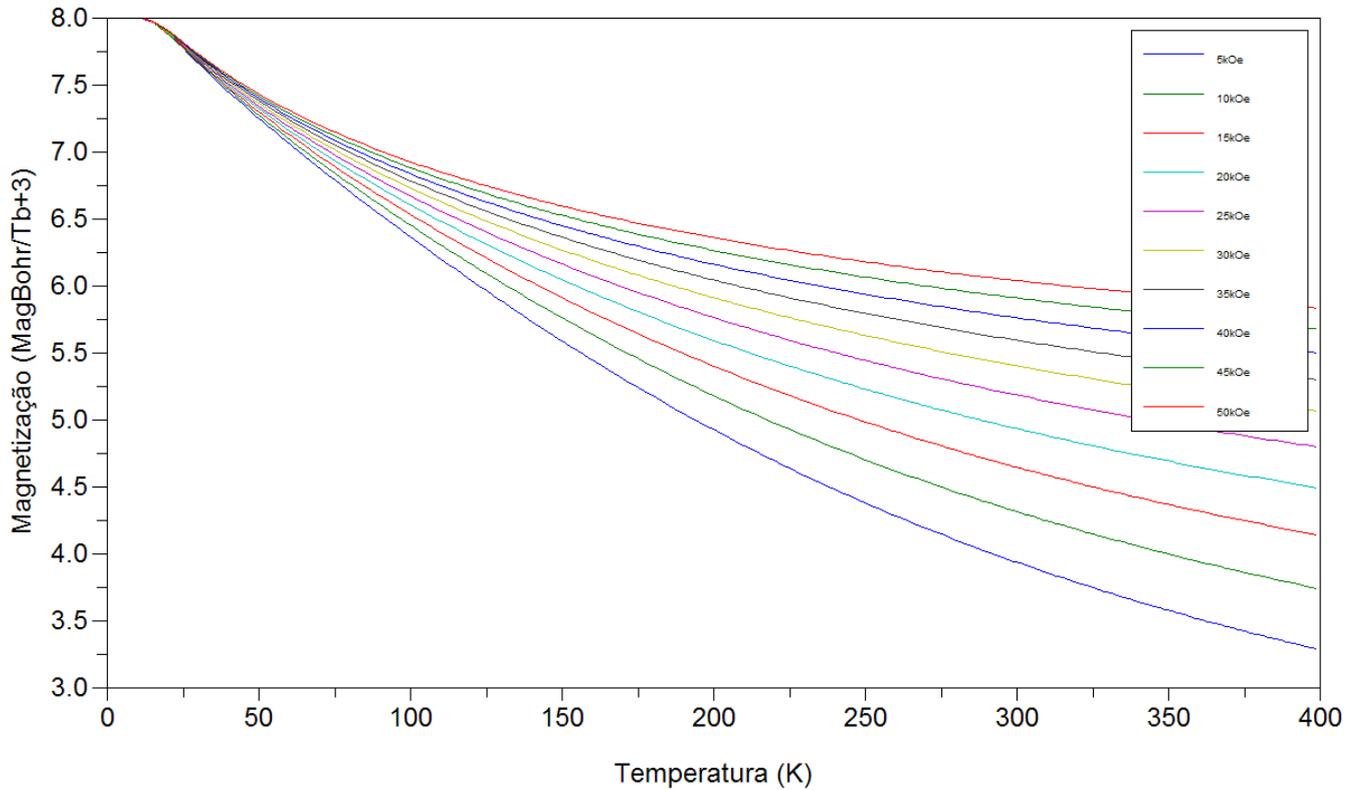
### 3 – Discussão dos Resultados

Obtivemos duas amostras, uma de  $TbB_2$  e outra de  $TbAl_2$ , a análise metalográfica juntamente com análise dos espectros de raios-x utilizando refinamento Rietveld revelam que a amostra de  $TbAl_2$  tem alto grau de pureza (acima de 98% da fase esperada) e a amostra de  $TbB_2$  tem um grau de pureza razoável (acima de 92% da fase esperada). Ambos os refinamentos (Figura 10 e Figura 11) são confiáveis mesmo considerando o fato de que algumas intensidades dos picos refinados não coincidam com o valor real (experimental). Este erro pode ter se agravado, pois o espectro de raios-x foi feito com uma contagem máxima abaixo da ideal. Nos dois casos deveria ser deixado um tempo maior por step de modo que se pudesse atingir pelo menos 10000 contagens no pico mais intenso, isto seria uma medida para tentar reduzir o erro de modo que a análise Rietveld fite melhor as intensidades melhorando a qualidade do ajuste.

As curvas de magnetização (Figura 12 e Figura 13) comprovam a predominância da fase esperada e também revelam, em ambos os casos, transição de segunda ordem, com Temperatura de Curie ( $T_c$ ) aproximadamente 145 K para o  $TbB_2$  e aproximadamente 95 K para o  $TbAl_2$ . Nas curvas da Figura 13 é possível visualizar em torno de  $2 \frac{\mu_B}{Tb^{+3}}$  um deslocamento de um ponto, que é um erro devido a mudança de sensibilidade, pois as medindo utilizando alta sensibilidade e houve uma troca para sensibilidade normal, mudando a escala do gráfico. Nesses compostos verifica-se também a influência do campo cristalino das amostras, uma vez que a magnetização de saturação para cada campo não é a máxima possível (para o térbio que é aproximadamente  $8.3 \mu_B/Tb^{+3}$ ) para diferentes campos aplicados, como deveria acontecer, por exemplo, no modelo de Brillouin (que não considera estrutura cristalina). Isto mostra a limitação do modelo ao ser aplicado em sistemas reais. A Figura 14, é resultado do modelo de Brillouin utilizando os parâmetro para íon de Térbio, utilizando a temperatura de transição aproximada do composto  $TbB_2$  (145 K). É possível verificar que o modelo não trata a estrutura cristalina (campo cristalino). Um estudo de modelos mais realistas para  $RA_2$ , com R sendo as terras raras, pode ser encontrado no artigo do Purwins [19].

Como o trabalho teórico realizado é apenas inicial e não contempla vários dos fenômenos físicos utilizaremos somente os dados experimentais para o cálculo do EMC. Como obtivemos dados experimentais que não são contínuos utilizaremos uma expressão com somatório ao invés da integral.

$$-\Delta S_{mag}(T) = \frac{1}{2} \sum_i \left[ \left( \frac{\partial M_i}{\partial T} \right)_{H_i} + \left( \frac{\partial M_{i+1}}{\partial T} \right)_{H_{i+1}} \right] (H_{i+1} - H_i)$$



**Figura 14 - Modelo de Brillouin com  $T_c = 145$  K, para íon de  $Tb^{+3}$ , utilizando o software Scilab**

O efeito magnetocalórico do  $TbB_2$  pode ser calculado utilizando as curvas de magnetização, o resultado pode ser verificado pela Figura 15. Este resultado é bom se comparado com outros materiais recentes que estão sendo estudados, tais como o  $TbNiAl$ , com  $T_c$  aproximadamente 40 K e com um EMC aproximadamente 13.8 J/kg.K [20] e o  $(Tb_{0.4}Gd_{0.6})Al_2$ , com  $T_c$  aproximadamente 140 K e EMC aproximadamente 10.3 J/kg.K [21].

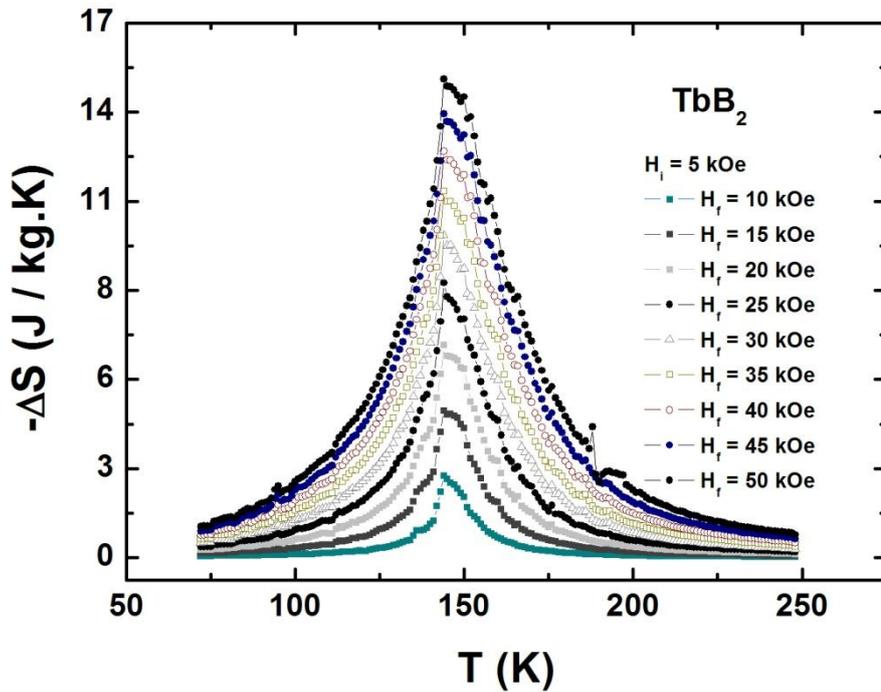


Figura 15 - Efeito magnetocalórico do  $TbB_2$ ,  $-\Delta S_{mag} \approx 15 \text{ J/kg.K}$

Utilizando a relação acima para a curva de magnetização dos dois compostos estudados, e utilizando-se a proposta sugerida por Smaili (20) com o objetivo de fabricar um compósito é possível otimizar a proporção molar e fabricar um compósito com possibilidade de utilização em um ciclo de Ericsson. Este ciclo se consiste em 4 processos termodinâmicos, dois a campo constante (isofield) e dois a temperatura constante (isotérmico). Sua eficiência máxima ocorre quando o composto utilizado apresenta uma variação de entropia aproximadamente constante durante todo o processo, o que implica em perdas mínimas durante o ciclo [21]. Utilizando a Figura 16 pode ser verificado que o compósito apresentado nas proporções otimizadas tem uma região chamada “table like” em aproximadamente  $2.5 \text{ J/kg.K}$ , sendo possível utilizá-lo no ciclo de Ericsson, porém somente para baixas temperaturas, como por exemplo para refrigerar gases. Este trabalho foi apresentado no Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada 2007 [22].

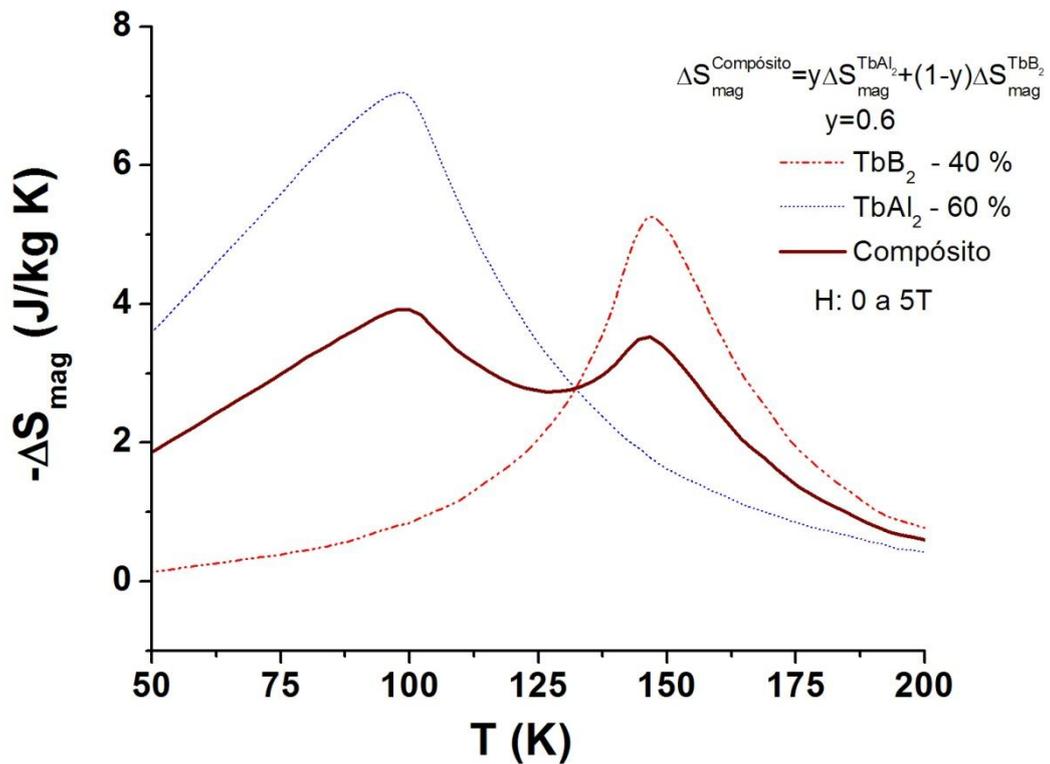


Figura 16 - Compósito de  $\text{TbAl}_2$  e  $\text{TbB}_2$  para utilização em um ciclo termodinâmico (Ericsson)

#### 4 – Conclusões

O trabalho realizado contribuiu para o aprendizado de algumas técnicas experimentais de fabricação e a análise de amostras, bem como aplicá-las em materiais pouco estudados e através dos dados experimentais começar a entender e compreender a física presente em materiais magnéticos. Possibilitou ainda aprender mais sobre o método científico e compreender melhor relação existente entre a física teórica e a experimental, mostrou ainda que para se conhecer a física deve se ter o conhecimento teórico aplicado nas práticas experimentais. Além disso, o trabalho apresentou resultados relevantes e que poderá possibilitar uma publicação em periódico indexado em um futuro próximo.

## Bibliografia

---

1. **G. Will, V. Lehmann, K. H. Buschow.** *J. Mag. Mag. Mat.* 1977, Vol. 6, 22.
2. **G. Will, W. Schäfer.** *J. Less Common Metals.* 1979, Vol. 67, 31.
3. **D. Gignoux, D. Schmitt.** Handbook of Magnetic Materials. Edited by *K. H. J. Buschow, Amsterdam, Elsevier.* 1977, Vol. 10, pp. 331.
4. **P. Weiss and R. Forrer.** *Ann. Phys.* 1926, Vol. 5, 153.
5. **E. Warburg.** *Ann. Phys. Chem. (Leipzig).* 1881, Vol. 13, 141.
6. **P. Langevin.** *Ann. Chim. Phys.* 1905, Vol. 5, 70.
7. **P. Debye.** *Ann. Phys. (Leipzig).* 1926, Vol. 81, 1154.
8. **W. F. Giaugue.** *J. Am. Chem. Soc.* 1927, Vol. 49, 1864.
9. **G. V. Brown.** *J. Appl. Phys.* 1976, Vol. 47, 3673.
10. **A. M. Tishin.** *Cryogenics.* 1990, Vol. 30, 127.
11. **J. A. Barclay.** *J. Alloys Compd.* 1994, Vols. 207–208, 355.
12. **A. M. Tishin, K. A. Gschneidner, Jr., and V. K. Pecharsky.** *Phys. Rev. B.* 1999, Vol. 59, 503.
13. **W. F. Giaugue and D. P. McDougall.** *Phys. Rev.* 1933, Vol. 43, 768.
14. **H. Ishimoto, N. Nishida, T. Furubayashi, M. Shinohara, Y. Takano, Y. Miura, and K. Ono.** *J. Low Temp. Phys.* 1984, Vol. 55, 17.
15. **W. A. Steyert.** *J. Appl. Phys.* 1978, Vol. 49, 1216.
16. **C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, K. Gschneidner, Jr., M. Osborne, and I. Anderson.** *Adv. Cryog. Eng.* 43, 1759. 1998, Vol. 43, 1759.
17. **V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr.** *J. Magn. Magn. Mater.* 1999, Vol. 200, 44.
18. **E. J. R. Plaza, J. C. P. Campoy .** *Phys. Rev. B.* 2007, Vol. 75, 174419 .
19. **H. G. Purwins e A. Leson.** *Advances in Physics.* 4, 1990, Vol. 39, p. 309-405.
20. **A. Smaili e R. Chahine.** *J. Appl. Phys.* 1997, Vol. 81, n. 2.
21. **A. Magnus G. Carvalho, J. C. P. Campoy, A. A. Coelho, E. J. R. Plaza, S. Gama e P. J. von Ranke** *J. Appl. Phys.* 2005, Vol. 95, 083905.

---

22. **A. L. Lixandrão Filho, J. C. P. Campoy, E. J. R. Plaza, S. Gama** *"Estudo experimental de um compósito a base de  $TbX_2$  ( $X=B$  e  $Al$ ) apropriado para o ciclo de Ericsson", XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada -São Lourenço, MG,07 a 11 de maio de 2007.*

23. **J. C. P. Campoy, E. J. R. Plaza, A. A. Coelho, S. Gama** *Phys. Rev. B* 2006, Vol. 74, 134410.