

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Dissertação de mestrado

**Efeito magnetocalórico anisotrópico em
compostos a base de terras raras.**

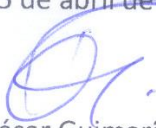
Ricardo Donizeth dos Reis

Orientador: PROF. DR. FLÁVIO C. G. GANDRA

Dissertação de mestrado apresentada
ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de Campinas
como requisito parcial para a obtenção
do título de Mestre em Física.

Este exemplar corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado defendida
pelo aluno Ricardo Donizeth dos Reis e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 15 de abril de 2011.



Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

R277e	Reis, Ricardo Donizeth dos Efeito magnetocalórico anisotrópico em compostos a base de terras raras / Ricardo Donizeth dos Reis. -- Campinas, SP : [s.n.], 2011. Orientador: Flávio Cesar Guimarães Gandra. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”. 1. Efeito magnetocalórico. 2. Refrigeração magnética. 3. Efeito magnetocalórico anisotrópico. 4. Intermetálicos de terras raras. I. Gandra, Flávio Cesar Guimarães. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título. (vsv/ifgw)
-------	---

- **Título em inglês:** Anisotropic magnetocaloric effect in compounds based on rare earth
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Magnetocaloric effect
 - 2. Magnetic cooling
 - 3. Anisotropic magnetocaloric effect
 - 4. Rare earth intermetallic compounds
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**
 - Prof. Flávio César Guimarães Gandra
 - Prof. Antonio Manoel Mansanares
 - Prof. Pedro Jorge Von Ranke Perlingeiro
- **Data da Defesa:** 15-04-2011
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **RICARDO DONIZETH DOS REIS - RA 046175** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 15 / 04 / 2011.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra - Orientador do Candidato
DEQ/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Pedro Jorge Von Ranke Perlingeiro – IF/UERJ



Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares – DEQ/IFGW/UNICAMP

Aos meus pais e irmãos, pelo amor,
confiança e todo apoio dedicado até hoje.

Agradecimentos

A Deus, pela oportunidade de realizar mais esse sonho. Aos meus pais, Afonso e Maria José, meus irmão, Rafael e Rodrigo, e demais familiares pelo apoio, suporte financeiro e amor incondicional.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Flávio Gandra pelo grande auxílio na minha formação, pelos incentivos, discussões de resultados e sugestões no decorrer deste trabalho e pela amizade durante este tempo.

Aos Professores Dr. Lisandro Pavie Cardoso, Dr. Adenilson Oliveira dos Santos e Dr. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo pela colaboração com a análise por difração de raios-X.

À Prof. Dra Luzeli Moreira da Silva, que também foi minha orientadora na prática, agradeço pelo convívio e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto pelas discussões e sugestões tão valiosas para este trabalho e também em outros trabalhos que tive a oportunidade de participar

Aos meus grandes amigos de Andradas, Dimas,³ Miolo e Fabinho, por serem sempre parceiros nos momentos de descontração na cidade natal.

Às pessoas que moraram comigo durante o meu mestrado: Henrique, Stefano e Marcos, muito obrigado mesmo por tornarem os momentos de descanso mais divertidos e prazerosos.

Agradeço muito a duas mulheres, Camila e Lara, que mesmo distantes fisicamente sempre estiveram ao meu lado me ajudando nos momentos difíceis e compartilhando comigo minhas conquistas e alegrias.

À Aline Giordani, uma amiga mais que especial, alguém que sempre esteve ao meu lado, mesmo que virtualmente, para me motivar, para me escutar e para fazer de cada dia dessa longa jornada um pouco mais feliz.

À todas as pessoas que estudaram comigo durante o mestrado. Especialmente ao Cesar pela importante ajuda na resolução das listas de exercício; e ao Vinícius por compartilhar comigo os momentos mais dramáticos nas vésperas das provas.

Agradeço muito a Imara e Larissa, duas pessoas que confesso não acreditar como demorei tanto tempo para me tornar amigo, mas que hoje representam muito em minha vida. Com certeza nem uma página inteira seria suficiente para descrever a importância que vocês tiveram para que eu chegasse ao meu objetivo. Vocês foram fundamentais nos momentos mais complicados, muito obrigado por tudo que já fizeram por mim.

Agradeço muito a todos os amigos do GML e agregados, George, Fábio, Zeca, Vinícius, André, Alisson, Julio Bolado, Max, Alexandre, Adelino e Narcizo pela imensa ajuda, amizade e acolhimento desde que eu cheguei ao laboratório, muito obrigado. Agradeço também ao Jorge pela ajuda e suporte técnico.

Ao pessoal do vestibular, a todos que convivi nos últimos cinco anos durante a correção e em especial durante os famosos “CHURRAS”. Em especial ao Ari, Cremilda e Rogerio por serem bem mais do que apenas chefes, serem meus amigos e por terem me suportado por todos estes anos.

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

Gostaria de agradecer, finalmente, ao CNPq, CAPES e Fapesp pela sustentação financeira durante a realização do projeto.

Resumo

O efeito magnetocalórico (EMC) é a base da refrigeração magnética. O potencial magnetocalórico é caracterizado por duas quantidades termodinâmicas: a variação isotérmica da entropia (ΔS) e a variação adiabática da temperatura (ΔT), as quais são calculadas sob uma variação na intensidade do campo magnético aplicado ao sistema. Em sistemas que apresentam anisotropia magnética é observada uma mudança no efeito magnetocalórico porque este potencial torna-se fortemente dependente da direção de aplicação do campo magnético. A anisotropia em sistemas magnéticos pode levar à definição de um efeito magnetocalórico anisotrópico, o qual, por definição, é obtido para um campo cuja intensidade é mantida constante e cuja orientação variamos de uma direção difícil de magnetização para a direção fácil de magnetização. Neste trabalho apresentaremos os resultados obtidos para o efeito magnetocalórico anisotrópico nos compostos monocristalinos de DyAl_2 , RBi ($\text{R}=\text{Dy}, \text{Ho}$) e RGa_2 ($\text{R}=\text{Er}, \text{Ho}$).

Para o composto DyAl_2 , utilizando o hamiltoniano de campo cristalino (CC) e a aproximação de campo médio, foi possível simular as curvas de magnetização e calor específico obtendo boa concordância com os resultados experimentais. Neste composto a variação isotérmica da entropia $\Delta S_{\text{anisotrópico}}$ obtida pela variação da direção do campo H (EMC anisotrópico) é maior do que ΔS_{iso} convencional que, entretanto, ocorre na temperatura de reorientação de spin ($T=42\text{K}$).

A forte anisotropia do ErGa_2 e do HoGa_2 contribui para uma expressiva diferença no ΔS_{mag} (~ 12 e $23\text{J/kgK}@5\text{T}$, respectivamente, para $T\sim 10\text{K}$) quando o campo é aplicado paralela ou perpendicularmente ao eixo fácil. Em ambos os casos a variação anisotrópica de entropia com a temperatura é semelhante ao ΔS convencional com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo fácil de magnetização (eixo c para o ErGa_2 e plano ab para o HoGa_2). Observamos ainda que o EMC do ErGa_2 é fortemente afetado pelo campo cristalino. Medidas de calor específico mostraram um acentuado pico tipo Schottky centrado em 40K e, conseqüentemente, somente parte da entropia magnética total se apresenta na temperatura de ordenamento antiferromagnética.

Nos compostos de DyBi e HoBi o valor obtido para o EMC anisotrópico foi maior do que o EMC convencional (cerca de 15% para o DyBi e 45% para o HoBi). Para os dois compostos foi obtido o EMC anisotrópico para os campos magnéticos de 5T, 6T e 7T. Para o HoBi obtivemos um resultado bastante interessante, no qual o EMC anisotrópico encontrado para $\mu_0 H = 5\text{T}$, 24.7J/KgK , é aproximadamente o dobro do obtido para $\mu_0 H = 7\text{T}$.

Abstract

The magnetic refrigeration is based on the magnetocaloric effect. The magnetocaloric potential is characterized by two thermodynamic quantities: the isothermal entropy change (ΔS) and the adiabatic temperature change (ΔT_{ad}), which are calculated ~~upon~~ under a change in the intensity of the applied magnetic field. In anisotropic magnetic systems it is observed a change in the magnetocaloric effect, since this potential becomes strongly dependent on the direction in which the external magnetic field is applied. The anisotropy in such magnetic systems can lead to an inverse magnetocaloric effect, as well as to the definition of an anisotropic magnetocaloric effect, that by definition is calculated upon a magnetic field which intensity is kept fixed and which orientation is changed from a hard direction of magnetization to the easy direction of magnetization.

For DyAl_2 compound, using crystal field and mean field approximations, it was possible to simulate the magnetization curves and specific heat obtaining a good agreement with experimental results. In this compound the isothermal entropy change $\Delta S_{\text{anisotrópico}}$ obtained by varying the direction of the field H (anisotropic EMC) is higher than conventional ΔS_{iso} , however, occurs in spin reorientation temperature ($T = 42\text{K}$).

The strong anisotropy of ErGa_2 and HoGa_2 contribute to a expressive difference in the ΔS_{mag} (~ 12 and $23\text{J/kgK}@50\text{kOe}$, respectively at $T=10\text{K}$) when the magnetic field is applied parallel or perpendicular to the easy axes. In both cases the anisotropic variation of entropy with temperature is similar to conventional ΔS with the applied magnetic field parallel to the easy axis of magnetization (c axis for ErGa_2 and plane ab for HoGa_2). We also observed that the EMC ErGa_2 is strongly affected by crystal field. Specific heat measurements show a sharp peak Schottky type centered at 40K and, therefore, only part of the total magnetic entropy is presented in the antiferromagnetic ordering temperature.

In the compounds of DyBi and HoBi the value obtained for the anisotropic EMC was higher than the conventional EMC ($\sim 15\%$ to DyBi and 45% for HoBi). For the two compounds was obtained the EMC anisotropic for magnetic fields of 5T , 6T and 7T . HoBi obtained for a very interesting result, in which the anisotropic found for EMC $\mu_0 H = 5\text{T}$, 24.7J/KgK is approximately double that obtained for $\mu_0 H = 7\text{T}$.

Sumário

1- Introdução	1
2- Aspectos Teóricos	5
2.1 - Magnetismo em sólidos	5
2.1.1 Diamagnetismo	5
2.1.2 Paramagnetismo.....	6
2.1.3 Anti e Ferromagnetismo	7
2.2 - Magnetismo em sistemas com terras raras.....	11
2.3-Interação RKKY	13
2.4 - Campo cristalino	15
2.4.1- Hamiltoniano para o Campo cristalino.....	15
2.4.2- Elementos de Matriz do Potencial de Perturbação.....	16
2.4.3- Notação de Lea-Leask-Wolf	18
2.4.4- Efeitos associados ao Campo Elétrico Cristalino.....	19
2.5 – A Hamiltoniana de sistemas Ferro e Antiferromagnéticos.....	21
2.5-Efeito Magnetocalórico.....	24
2.5.1- Termodinâmica do resfriamento adiabático	25
2.5.1 Efeito magnetocalórico anisotrópico	28
2.5.2 – Relações de Maxwell do EMC anisotrópico	31
3- Preparação de Amostras e Técnicas Experimentais	33
3.1 - Preparação de monocristais.....	33
3.1.1 – Método de fluxo.....	33
3.1.2 Czochralski	35
3.2 Caracterizações Físicas das amostras	37
3.2.1 Difração de pó de raios X.....	37
3.2.2-Medidas de calor específico	38
3.2.4- Medidas Magnéticas.....	39
4- Resultados e Discussões.....	43
4.1- DyAl ₂	43
4.2- RGa ₂ (R=Er,Ho).....	53

4.2.1- ErGa ₂	53
4.2.2-HoGa ₂	61
4.3- RBi (R=Dy,Ho).....	69
4.3.1- DyBi	70
4.3.2- HoBi	77
5- Conclusões	85
6- Bibliografia.....	87
7- Apêndices.....	89
A- Interação de troca	89
A1-Origem da troca	89
B- Projecao de $\bar{S}$ em $\bar{J}$	91
C- Grandezas Termodinâmicas	92
C.1 – Energia Média e Entropia	92
C.2- Magnetização	93
C.3- Modelo Simples de Ferromagnetismo	94

1- Introdução

Nas últimas décadas tem sido observado um crescente interesse na investigação das propriedades magnetotérmicas dos materiais motivado, principalmente, pela sua grande importância no desenvolvimento do magnetismo fundamental e aplicado. Estas propriedades influenciam diretamente o comportamento de quantidades físicas fundamentais (como, por exemplo, entropia, calor específico e condutividade térmica) eventualmente levando a anomalias dependendo da temperatura, campo magnético ou outros parâmetros externos.

Uma importante manifestação das propriedades magnetotérmicas dos materiais é o efeito magnetocalórico (EMC). Este efeito é determinado por uma mudança na temperatura de um material magnético quando colocado na presença de um campo magnético externo aplicado, sob condições adiabáticas. Sob condições isotérmicas, o EMC pode ser avaliado em termos da variação de entropia de um sistema magnético, na presença de um campo magnético externo aplicado. Ambas as grandezas, variação de temperatura e variação de entropia do material quando submetido a um campo magnético externo, caracterizam o EMC. Este efeito é mais significativo ao redor das transições de fase magnéticas, principalmente em transições de primeira ordem, pois, neste caso, as variações de entropia são mais intensas.

Os registros da primeira observação do EMC datam de 1881 quando, E. Warburg (1) observou o aquecimento de amostras de ferro sob aplicação de um campo magnético. Posteriormente, já em 1887 Edison e em 1890 Tesla sugeriram geradores termomagnéticos usando materiais que apresentavam forte dependência da magnetização com a temperatura. As primeiras aplicações do EMC ocorreram na década de 20 para resfriar sistemas em temperaturas abaixo de 1K, a partir da temperatura de hélio líquido [(2), (3)]. Pequenas variações de temperaturas (~miliKelvin) foram obtidas através do processo de desmagnetização adiabática (4) usando um material paramagnético (normalmente um sal) como refrigerante.

Até o final da década de 70, o uso da refrigeração magnética não chamou muito a atenção dos setores comerciais. Somente após a descoberta do método de separação e purificação das terras raras é que o EMC começou a ser levado em conta efetivamente, motivado principalmente pela possibilidade de utilização do gadolínio. Estudos realizados em amostras de Gd puro mostraram que este material apresenta ordenamento FM em temperatura ambiente e um efeito

magnetocalórico grande o suficiente ($\Delta S=14\text{J/kgK}$ com $\mu_0\Delta H=70\text{kOe}$) para que se possa pensar em aplicações tecnológicas, especialmente em refrigeração (5).

Em 1997 Gschneidner e Pecharsky (6) descobriram um material com propriedades magnetocalóricas em temperatura ambiente ainda melhores que o Gd. Eles descobriram que o $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ poderia produzir uma variação de entropia da ordem de 20J/kgK e ΔT de 15K para uma mudança de campo magnético de 0 a 50kOe . Este efeito ficou conhecido como efeito magnetocalórico gigante e estes resultados motivaram a investigação de outros materiais. Desde então é cada vez maior o número de materiais magnetocalóricos sendo estudados.

O grande interesse pela refrigeração magnética resulta da possibilidade de se obter grande redução no consumo de energia quando comparado aos mais modernos sistemas de refrigeração existentes atualmente e que são baseados na tecnologia de compressão/expansão de gases (7). Estudos iniciais indicam que a eficiência de um refrigerador magnético pode chegar a 60-70% do ciclo de termodinâmico de Carnot (a tecnologia atual que usa compressão de gases alcança uma eficiência máxima de 30%). Outra grande vantagem da utilização da tecnologia magnética para refrigeração está no fato deste ser um processo limpo, pois não utiliza gases poluentes ou tóxicos, como CFC, HCFC e amônia.

Atualmente, o EMC tem sido intensamente estudado principalmente em ligas intermetálicas policristalinas que apresentam um EMC grande – denominado EMC gigante – em temperaturas próximas a ambiente, como por exemplo, o $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$, $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ e também o MnAs e compostos derivados. No entanto além de um grande EMC, outros fatores como: a energia necessária para colocar e tirar o material refrigerante da região onde está o campo magnético e necessidade de campos magnéticos relativamente altos também é relevante, quando se trata da construção de um refrigerador magnético com máxima eficiência e baixos custos. Neste sentido podemos explorar outro importante aspecto dos materiais magnetocalóricos, concernente ao efeito da anisotropia magnética. A anisotropia leva, por exemplo, a diferentes comportamentos da magnetização em função da temperatura e do campo magnético para diferentes escolhas da direção de aplicação do campo magnético em relação aos eixos cristalográficos. Desta forma pode-se obter a variação de entropia girando o cristal sem retirá-lo do campo magnético. Esta idéia já foi abordada por Kuzmin e Tishin (8) com um monocristal de DyAlO_3 .

Neste trabalho, o objetivo principal é estudar os efeitos na anisotropia magnética nas propriedades magnetocalóricas de compostos de terra raras. Para tanto, escolhemos as ligas monocristalinas de DyAl_2 , RBi ($\text{R}=\text{Dy}, \text{Ho}$) e RGa_2 ($\text{R}=\text{Er}, \text{Ho}$).). A escolha destes materiais seguiu dois critérios: a presença de forte anisotropia cristalina e possibilidade prática de obtenção dos monocristais.

Para realização deste estudo, preparamos as amostras por meio de duas técnicas de crescimento distintas (método de fluxo e Czochralski), fizemos a caracterização estrutural e medidas de magnetização, nos diferentes eixos cristalográficos, em função da temperatura e campo magnético. A partir das medidas de magnetização obtivemos informações sobre o tipo e temperatura de ordenamento magnético, momento efetivo, momento de saturação e variação da entropia magnética. No caso do DyAl_2 , realizamos também, cálculos teóricos das curvas de magnetização para confrontar com os dados experimentais.

No Capítulo 2, fazemos uma breve introdução sobre alguns aspectos relacionados com a teoria termodinâmica básica, necessários para compreensão do EMC. As contribuições de campo cristalino e aproximação de campo médio para a entropia magnética do sistema também são abordadas neste capítulo.

No terceiro capítulo, apresentamos uma descrição sucinta da preparação de amostras e dos aparatos experimentais utilizados neste trabalho. No capítulo subsequente (4) são apresentados os resultados experimentais para os cinco compostos estudados nesta dissertação e as simulações feitas para o DyAl_2 . Finalmente, no Capítulo 5 apresentamos as conclusões gerais deste trabalho e as perspectivas de novos estudos que possam vir a ser realizados como continuação deste trabalho.

2- Aspectos Teóricos

Este capítulo é dedicado a uma breve introdução de alguns aspectos teóricos necessários para a análise e interpretação de nossos resultados.

2.1 - Magnetismo em sólidos

A resposta dos diferentes materiais quando sofrem a ação de um campo magnético externo é distinta, essa diversidade de comportamentos depende da configuração eletrônica dos átomos presentes no material. O spin do elétron combinado com seu momento angular orbital gera momentos magnéticos atômicos intrínsecos. Dependendo da natureza da interação magnética entre os momentos, estes podem ou não produzir diferentes estados ordenados. Assim, o magnetismo é um fenômeno coletivo, ou seja, envolve cooperação mútua de um grande número de partículas.

De modo geral, a magnetização $\mathbf{M}$ adquirida por um material isotrópico na presença de um campo magnético externo pode ser definida como:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (2.1)$$

onde $\mathbf{H}$ é o campo magnético externo aplicado e χ é a susceptibilidade magnética. Portanto, χ é simplesmente uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado e, assim, a partir do comportamento da susceptibilidade inferimos como um sistema reage a um campo magnético aplicado. Em geral, χ é função do campo magnético e da temperatura.

2.1.1 Diamagnetismo

Todos os materiais possuem uma componente diamagnética, que é definida como uma magnetização resultante contrária ao campo aplicado, isto é, uma susceptibilidade magnética negativa, que é independente da temperatura. O diamagnetismo, de uma forma simplificada, pode ser atribuído a existência de correntes elétricas microscópicas numa substância (embora essa seja globalmente neutra) aliada à Lei de Lenz. Essa contribuição diamagnética à susceptibilidade é negativa e da ordem de 10^{-5} emu/cm³ (os materiais paramagnéticos e

Ferromagnéticos, que serão discutidos nas seções 2.12 e 2.13, tem susceptibilidade positiva com valores da ordem 10^4 meu/cm^3 e 10^4 emu/cm^3 respectivamente).

2.1.2 Paramagnetismo

Existem materiais que a campo nulo não apresentam magnetização espontânea, mas que magnetizam-se no mesmo sentido de um campo magnético externo aplicado. Esses materiais têm uma susceptibilidade magnética positiva e são chamados de paramagnéticos. O paramagnetismo pode ser explicado se considerarmos a existência de momentos magnéticos microscópicos permanentes associados com o spin e com o momento orbital dos elétrons. Esses momentos tendem a se alinhar ao campo aplicado, de forma que a magnetização resultante é positiva. Com o aumento da temperatura, há uma tendência de que a orientação dos momentos se torne aleatória devido a agitação térmica, causando diminuição da susceptibilidade magnética. Esse paramagnetismo relacionado aos íons com elétrons desemparelhados é descrito pela lei de Curie.

A lei de Curie diz que a susceptibilidade paramagnética χ_P varia inversamente com a temperatura T ,

$$\chi_P = \frac{C}{T} \quad (2.2)$$

onde C é a constante de Curie. A tendência ao alinhamento encontra-se em oposição à agitação térmica, assim, χ_P diminui com o aumento da temperatura.

Em sólidos, a lei de Curie pode ser escrita como:

$$\chi_P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{K_B T} \quad (2.3)$$

onde N é o número de elementos magnéticos em um volume V ; μ_B o magneton de Bohr; K_B a constante de Boltzmann; e p , o “número efetivo de magnetons de Bohr”, o qual por sua vez é dado por:

$$p = g_J [J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

onde J é o momento angular total do elemento magnético, o termo g_J é conhecido como fator de Landé, e é dado por:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{L(L+1)} \right] \quad (2.5)$$

onde S é o spin e L o momento angular orbital.

O momento magnético efetivo μ_{eff} , em unidades gaussianas, é calculado através da equação:

$$\mu_{eff} = P = \sqrt{\frac{3K_B}{N_A \mu_B^2} C} \cong \sqrt{8C} \quad (2.6)$$

onde N_A é o número de Avogadro.

Os elétrons de condução também possuem spin e, portanto, um momento magnético intrínseco, assim os materiais metálicos possuem uma resposta paramagnética ligada a esses elétrons denominado de paramagnetismo de Pauli, o qual é essencialmente independente da temperatura.

Há muitas situações em que a lei de Curie não é estritamente obedecida. Uma das fontes desse desvio pode ser, por exemplo, devido às transições entre os níveis eletrônicos dos íons magnéticos ou ainda devido a desdobramentos de campo cristalino. Outra possível fonte é a interação magnética que pode ocorrer entre íons paramagnéticos que desloca a curva de susceptibilidade da origem, além de alterar a sua forma. Portanto, na maioria das análises faz-se o uso de uma expressão mais geral para susceptibilidade magnética, conhecida como a lei de Curie-Weiss, descrita na subseção abaixo.

2.1.3 Anti e Ferromagnetismo

Na lei de Curie (2.2), os momentos magnéticos são tratados como independentes. Mas, caso esses momentos interajam entre si, essa interação tem que ser levada em conta, pois pode alterar significativamente a resposta magnética do sistema. Uma maneira simples de considerar essas interações é através da aproximação de campo médio, desenvolvida por P. Weiss, que postula a existência de um campo interno H_m proporcional à magnetização, dado por:

$$H_m = \lambda M \quad (2.7)$$

onde a interação de cada momento magnético atômico entre todos os outros vizinhos é substituída por um campo médio de origem “molecular”, dado por λM , adicionado ao campo externo aplicado.

Para altas temperaturas, podemos, então, substituir o campo externo por este campo total e usar os resultados do paramagnetismo já conhecidos. Logo,

$$M = \chi_p (H_{ext} + \lambda M) \quad (2.8)$$

assim obtemos que:

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda \chi_p} = \chi \quad (2.9)$$

usando o resultado (2.2), temos a expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.10)$$

A expressão acima é conhecida como lei de Curie-Weiss, e permite estudar o comportamento no estado paramagnético de compostos que apresentam interações magnéticas.

O valor de θ_{CW} pode ser obtido experimentalmente a partir do gráfico de χ^{-1} em função da temperatura. Sendo melhor avaliado quando $T \geq 10\theta_{CW}$, dado que desvios da linearidade usualmente se tornam aparentes em baixas temperaturas (9). Diferentemente do paramagnetismo, a intersecção da reta com o eixo da abscissa não é exatamente na origem, mas sim em θ_{CW} . Já o sinal de θ_{CW} determina dois tipos de interações bem distintas:

- (a) para $\theta_{CW} > 0$ temos uma interação ferromagnética com $\lambda > 0$;
- (b) para $\theta_{CW} < 0$ temos uma interação antiferromagnética com $\lambda < 0$.

Se a energia das interações magnéticas tornam-se mais fortes que a energia da agitação térmica, o sistema de spins passa de um estado paramagnético para um estado ordenado magneticamente, ferro ou antiferromagnético, os quais se distinguem basicamente pelo alinhamento dos momentos magnéticos dos primeiros vizinhos.

Os materiais ferromagnéticos exibem uma ordem de longo alcance que alinha paralelamente os spins. Além disso, possuem uma magnetização espontânea, não nula a campo zero, para $T < T_C$, onde T_C é a temperatura de Curie. À medida que a temperatura decresce, aproximando-se de θ_{CW} , a curva de χ^{-1} afasta-se da reta, cortando o eixo T numa temperatura T_C , menor que o valor de θ_{CW} . A susceptibilidade diverge nessa temperatura, indicando o estabelecimento de ordem ferromagnética. Para temperaturas menores que T_C , a magnetização do

material tende à sua magnetização de saturação, quando todos os momentos magnéticos presentes no material apontam na mesma direção.

Em oposição, o estado ordenado dos materiais antiferromagnéticos se caracteriza por apresentar momentos magnéticos antiparalelos, isto é, pode-se dividir o arranjo cristalino de íons magnéticos em duas sub-redes interpenetrantes, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos. A temperatura de ordenamento é chamada de temperatura de Néel (T_N), e abaixo dela a lei de Curie-Weiss não é válida.

Para compostos antiferromagnéticos sem anisotropia, a susceptibilidade tende a diminuir após a ordem. Isso ocorre, pois, quanto menor a temperatura, mais momentos magnéticos estarão antiparalelos, reduzindo a magnetização global. No caso de compostos anisotrópicos, a susceptibilidade magnética antiferromagnética é praticamente constante abaixo de T_N , quando o campo magnético é aplicado na direção perpendicular à direção do ordenamento antiferromagnético.

Com o ordenamento há uma diminuição da desordem do sistema, logo, ferro e antiferromagnetismo são transições de fase que causam uma mudança brusca da entropia. Essa mudança da entropia manifesta-se como um pico estreito em medidas de calor específico em função da temperatura.

Os diferentes tipos de magnetismo e ordenamento apresentados nessa seção estão ilustrados nas curvas de magnetização e/ou susceptibilidade magnética na Figura 2.1

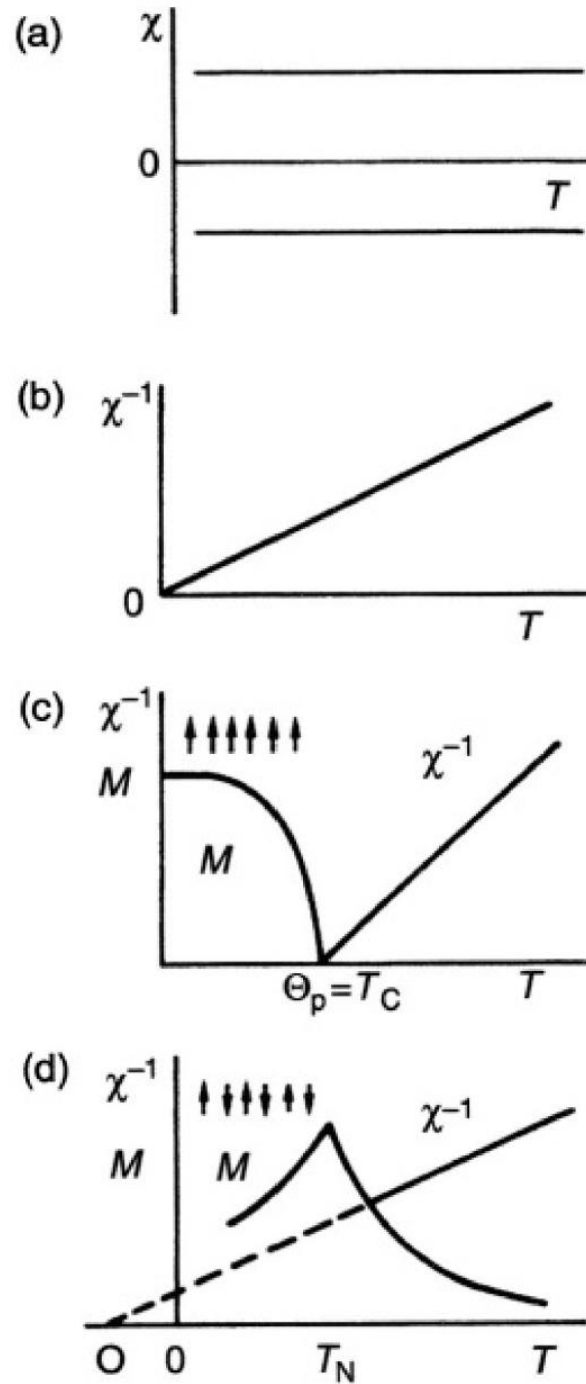


Figura 2.1- Resumo da dependência da magnetização M , da susceptibilidade magnética χ ou da inversa χ^{-1} com a temperatura, para os diferentes tipos de magnetismo e ordenamento tratados na seção 2.1 (a) paramagnetismo de Pauli e diamagnetismo, (b) paramagnetismo ideal, (c) ferromagnetismo, (d) antiferromagnetismo. Figura extraída da referência (10).

2.2 - Magnetismo em sistemas com terras raras

Denotamos por terras raras o grupo de elementos químicos constituído pelo Lantânio (La, $Z = 57$), pelos Lantanídeos (elementos com número atômico Z entre 58 (Cério, Ce) e 71 (Lutécio, Lu)) e também os elementos químicos Escândio (Sc, $Z = 21$) e Ítrio (Y, $Z = 39$) (11).

A expressão terras raras advém do fato de que esses elementos foram primeiramente descobertos em forma de seus óxidos (anteriormente denominados "Terras") e, por terem propriedades químicas muito semelhantes, principalmente os lantanídeos, o que dificulta sua separação, foram considerados raros. Mas ao contrário do que o nome possa sugerir as terras raras são mais abundantes do que muitos outros elementos, como por exemplo a prata e o bismuto.

A configuração eletrônica dos lantanídeos, ou metais de transição interna, é usualmente escrita como:

$$[\text{Xe}] 4f^n 5d^{0-1} 6s^2$$

Aqui o valor n varia de 1 a 14 à medida que caminhamos pela tabela periódica indo do Ce até o Lu. Os elétrons $4f$ são os que determinam os estados eletrônicos de interesse e encontram-se bem localizados no interior do íon, sendo parcialmente blindados dos efeitos do ambiente externo pelas camadas $5d$ e $6s$. Portanto, os elétrons $4f$ das terras raras, como primeira aproximação, comportam-se como em átomos livres.

As quatro interações dominantes nos íons de terras raras livres, em ordem decrescente de magnitude, são:

- i) Interação Coulombiana dos elétrons com os elétrons e com o núcleo;
- ii) Interação spin-órbita;
- iii) Interação hiperfina nuclear;
- iv) Interação quadrupolar.

A Hamiltoniana para um íon de terra rara livre é dada pela Eq. (2.11), onde o primeiro termo deve-se à energia cinética dos elétrons; o segundo à interação Coulombiana dos elétrons entre si e com o núcleo; e o terceiro à interação spin-órbita.

$$H = \sum_k \frac{P_k^2}{2m} + \left(\sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \left(\frac{e^2}{2m_e c^2 R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \right) + \dots \quad (2.11)$$

O estado fundamental do íon isolado é dado pelas regras de Hund descritas a seguir (12):

1. Primeira Regra: o spin total S tem o valor máximo consistente com o princípio de exclusão de Pauli;

2. Segunda Regra: o momento angular orbital L tem seu valor máximo consistente com a primeira regra e com o princípio de Pauli;

3. Terceira Regra: o momento angular total J assume o valor

- $J = |L-S|$, quando a camada estiver preenchida com menos da metade dos elétrons
- $J = |L+S|$, quando a camada estiver preenchida com mais da metade dos elétrons

A Tabela (2.1) mostra para cada elemento das terras raras sua configuração eletrônica básica e a representação do estado fundamental do íon triplamente ionizado obtida através das regras de Hund.

Z	Elemento	Símbolo	Configuração			
			Eletrônica Básica (3+)	L	S	J
57	Lantânio	La	$4f^0$	0	0	0
58	Cério	Ce	$4f^1$	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$
59	Praseodímio	Pr	$4f^2$	5	1	4
60	Neodímio	Nd	$4f^3$	6	$\frac{3}{2}$	$\frac{9}{2}$
61	Promécio	Pm	$4f^4$	6	2	4
62	Samário	Sm	$4f^5$	5	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$
63	Európio	Eu	$4f^6$	3	3	0
64	Gadolíneo	Gd	$4f^7$	0	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$
65	Térbio	Tb	$4f^8$	3	6	6
66	Disprósio	Dy	$4f^9$	5	$\frac{5}{2}$	$\frac{15}{2}$
67	Hólmio	Ho	$4f^{10}$	6	2	8
68	Érbio	Er	$4f^{11}$	6	$\frac{3}{2}$	$\frac{15}{2}$
69	Túlio	T ₃	$4f^{12}$	5	1	6
70	Ítérbio	Yb	$4f^{13}$	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$
71	Lutécio	Lu	$4f^{14}$	0	0	0

Tabela 2.1 Algumas propriedades das terras raras determinadas pelas regras de Hund.

As ações das interações Coulombiana e spin-órbita na quebra da degenerescência dos estados eletrônicos do íon livre estão ilustradas na Figura 2.2. Observa-se que a repulsão eletrônica entre os elétrons determina o spin e o momento angular do estado fundamental e que o acoplamento spin-órbita dita o momento angular total de mais baixa energia.

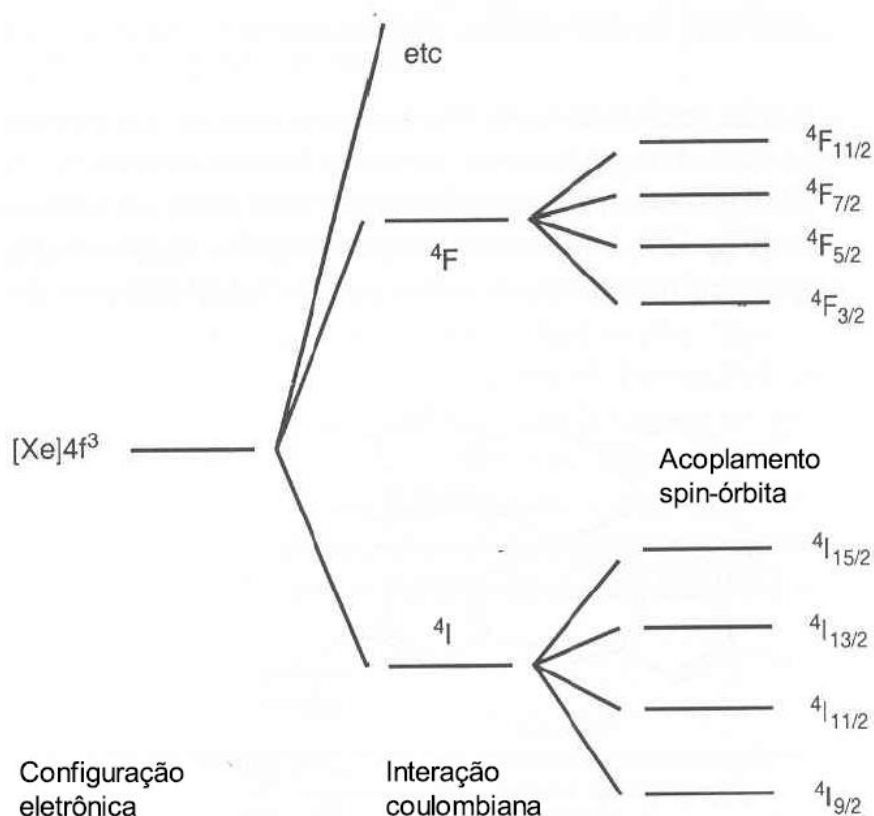


Figura 2.2 Níveis de energia do Nd^{3+} após aplicação da Hamiltoniana (2.11) no íon livre. Figura extraída da referência (13)

2.3-Interação RKKY

Em compostos intermetálicos com íons de terras raras magnéticos, a interação magnética dominante entre os momentos é mediada pelos elétrons de condução. Isso ocorre porque a interação direta entre os momentos magnéticos vizinhos é pequena, pois, como visto anteriormente, os momentos dos íons de terra rara estão relacionados com os elétrons da camada $4f$ e estes estão localizados no interior do íon. Esse mecanismo indireto de interação é chamado de interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) e permite uma forte interação de troca, de longo alcance, em que se observa ordem magnética, em alguns metais e ligas, até 300 K. A

interação RKKY tem caráter oscilatório e atua em distâncias relativamente grandes, sendo capaz de originar diversos tipos de ordenamentos (14).

O acoplamento dos momentos magnéticos na interação RKKY é representado pelo parâmetro de troca J_{RKKY} e é dado por:

$$J_{RKKY} = -\frac{9\pi}{8} n_c^2 \frac{J_{fs}}{\varepsilon_f} \frac{1}{r^3} \left[2k_F \cos(2k_F r) - \frac{\sin(2k_F r)}{r} \right] \quad (2.12)$$

onde k_F é o raio da superfície de Fermi; ε_F é a energia de Fermi; e r é a distância entre os momentos magnéticos; n_c é a densidade dos elétrons de condução e J_{fs} é a interação de troca entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons de condução (15).

A interação RKKY acopla indiretamente os momentos magnéticos através da polarização dos elétrons de condução. A presença de momentos magnéticos localizados em um mar de elétrons de condução polariza o spin dos elétrons de condução. Essa polarização dos spins itinerantes é sentida pelos momentos dos outros íons magnéticos na vizinhança, gerando um acoplamento indireto. Por isso, a interação é dependente da densidade dos elétrons de condução, como visto na Eq.(2.12), de onde também observamos que J_{RKKY} oscila entre valores positivos e negativos e possui longo alcance, mas seu módulo decresce com o aumento da distância do íon magnético (ver Figura 2.3). Portanto, dependendo da separação entre os íons, o acoplamento magnético pode ser ferro($J>0$) ou antiferromagnético($J<0$).

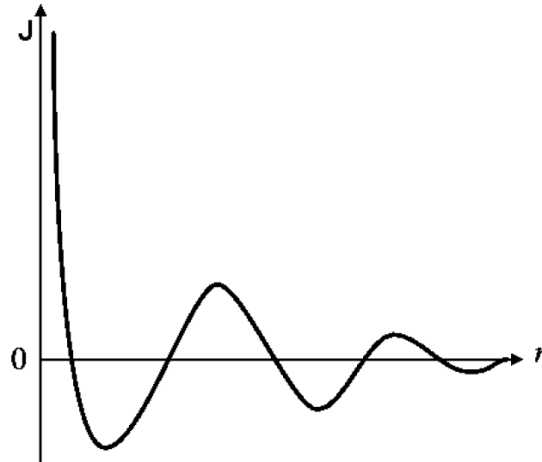


Figura 2.3 Variação da constante de acoplamento, J_{RKKY} , de um gás de elétrons livres na vizinhança de um momento magnético na origem, $r = 0$.

2.4 - Campo cristalino

Nas seções anteriores estudamos algumas características dos íons de terras raras (TR) isolados. Agora vamos analisar o que ocorre com o íon de terra rara "imerso" numa rede cristalina. Duas aproximações são usualmente consideradas para descrever o comportamento dos TR em sólidos: o modelo de campo cristalino (ou campo elétrico cristalino, CEC) e a teoria do orbital molecular (16).

Fisicamente, a teoria do orbital molecular se mostra a mais atrativa, no entanto os cálculos envolvidos são bastante complexos. Em contraste, o modelo de CEC é baseado em conceitos muito simples e elegantes, que até o momento, provê um poderoso esquema de parametrização para a descrição das propriedades espectroscópicas, magnéticas e outras das terras raras em sólidos.

Em um sólido cristalino, o íon sente a presença dos outros íons dispostos nos pontos da rede cristalina. Esses íons vizinhos geram um campo eletrostático que modifica densidade de carga do íon, que no íon livre tem característica esférica. O campo eletrostático criado pelas cargas dos átomos vizinhos é chamado de campo elétrico cristalino.

2.4.1- Hamiltoniano para o Campo cristalino

Para descrever as propriedades de um átomo de terra rara num sólido cristalino dentro do esquema do CEC assumimos que:

- o átomo está num estado definido de ionização, que pode ser deduzido de suas propriedades químicas e magnéticas;
- a interação do átomo com seus vizinhos pode ser expresso em termos de um potencial eletrostático clássico.

A mais simples aproximação do potencial eletrostático que podemos utilizar é o chamado modelo de cargas pontuais (17). Nessa aproximação os potenciais eletrostáticos dos vizinhos mais importantes são somados, sob o argumento de que a distribuição de cargas pode ser aproximada por cargas pontuais. Dessa forma o hamiltoniano de campo cristalino pode ser expresso por,

$$H_{cc} = -|e| \sum_i V_{cc}(\vec{r}_i). \quad (2.13)$$

onde $|e|$ é o valor absoluto da carga do elétron e o potencial V_{cc} é formalmente descrito como um potencial eletrostático entre o i -ésimo elétron 4f e os ligantes vizinhos. Ou seja,

$$V_{cc}(\vec{r}_i) = \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.14)$$

Sendo Z_j a carga do j -ésimo ligante (a qual pode ser positiva ou negativa), $\vec{R}_j$ e $\vec{r}_i$ são as posições do j -ésimo ligante e do i -ésimo elétron 4f, respectivamente.

A principal vantagem de se usar o modelo de cargas pontuais é a de que o potencial elétrico $V_{cc}(\vec{r})$ satisfaz a equação de Laplace e pode ser expandido em função dos harmônicos esféricos (18).

O hamiltoniano (2.13) pode, então, ser escrito como

$$H_{CEC} = \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.15)$$

Aqui, os A_n^m são os coeficientes da expansão, seus valores dependem da estrutura do cristal considerada e os mesmos determinam a intensidade do campo cristalino. As funções $Y_n^m(\theta_i, \varphi_i)$ representam os harmônicos esféricos. No modelo de cargas pontuais, os coeficientes da expansão podem ser calculado pela relação

$$A_n^m = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_j \frac{Z_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m Y_n^m(\theta_j, \varphi_j). \quad (2.16)$$

2.4.2- Elementos de Matriz do Potencial de Perturbação

Vamos agora proceder aos cálculos dos elementos de matriz do Hamiltoniano para os auto-estados do íon livre, para então diagonalizá-la e encontrar os autovalores e autofunções para o Campo Elétrico Cristalino.

Uma forma de resolver esta Hamiltoniana é escrevendo o potencial em termos dos harmônicos tesserais, e usando o teorema de Wigner-Eckart podemos reescrevê-la de forma mais compacta, em função dos operadores de Stevens (19).

O método dos operadores equivalentes desenvolvido por Stevens é o mais conveniente, dentro de suas limitações, para obter os elementos de matriz do Hamiltoniano de campo elétrico cristalino, porque permite uma parametrização muito conveniente, como veremos.

Colocando de forma simplificada e direta, neste método, se $f(x; y; z)$ é uma função Cartesiana de um certo grau oriunda do cálculo do potencial de CC, então devemos substituir produtos de x , y e z por J_x , J_y e J_z , respectivamente, fazendo-se uma combinação de todos os possíveis produtos de J_x , J_y e J_z dividida pelo número de combinações possíveis para se respeitar as regras de não-comutação desses operadores.

Abaixo temos alguns exemplos de operadores equivalentes:

$$\sum_i r_i^2 Y_2^0(\theta_i, f_i) \longrightarrow \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \equiv \alpha_j \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] = \alpha_j \langle r^2 \rangle O_2^0$$

$$\sum_i r_i^2 (Y_2^2(\theta_i, f_i) + Y_2^{-2}(\theta_i, f_i)) \longrightarrow \sum_i (x_i^2 - y_i^2) \equiv \alpha_j \langle r^2 \rangle [J_x^2 - J_y^2] = \alpha_j \langle r^2 \rangle O_2^2$$

$$\begin{aligned} \sum_i r_i^2 (Y_4^4(\theta_i, f_i) + Y_4^{-4}(\theta_i, f_i)) &\longrightarrow \\ = \sum_i \left\{ \left[(x_i + iy_i)^4 + (x_i - iy_i)^4 \right] / 2 \right\} &\equiv \beta_j \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4] = \beta_j \langle r^4 \rangle O_4^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_j r_j^6 Y_6^0(\theta_j, f_j) &\rightarrow \sum_i (231z_i^6 - 315z_i^4 r_i^2 + 105z_i^2 r_i^4 - 5r_i^6 = \\ \gamma_j \langle r^6 \rangle [231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 105J^2(J+1)^2 & \\ - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)] & \end{aligned}$$

onde $\langle r^n \rangle$ é o valor esperado do raio $4f$, α_j , β_j e γ_j são fatores multiplicativos de segunda, quarta e sexta ordem, os quais dependem de l (número quântico orbital dos elétrons $4f$), n' (número de elétrons da camada $4f$) e J (ou L ou S). Os termos que aparecem entre colchetes são os operadores equivalentes, que podem ser representados pelo símbolo O_n^m ($O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$, $O_2^2 = J_x^2 - J_y^2$, etc). A operação de equivalência que temos pode, portanto, ser esquematizada por:

$$\sum_i f_{nm}(x_i, y_i, z_i) \equiv \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m \quad (2.17)$$

onde θ_n é o fator multiplicativo ($\theta_2 = \alpha_j$, $\theta_4 = \beta_j$, $\theta_6 = \gamma_j$).

Logo, o Hamiltoniano(2.13) pode ser reescrito como:

$$H_{CEC} = \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m f_{nm}^c(x_i, y_i, z_i) \quad (2.18)$$

e usando (2.17) temos

$$H_{CEC} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \theta_n < r^n > O_n^m \quad (2.19)$$

Também é comum escrevermos como:

$$H_{CEC} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m \quad (2.20)$$

onde $B_n^m = A_n^m \theta_n < r^n >$ são parâmetros que devido a sua dificuldade de serem determinados serão ajustados a partir de medidas experimentais.

O número de termos do hamiltoniano é limitado por um conjunto de regras de seleção decorrente da ortonormalidade dos harmônicos esféricos. Assim, os H_{CEC} para sistemas com simetria cúbica e hexagonal são dados, respectivamente, por:

$$H_{CC}^c = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (2.21)$$

$$H_{CC}^h = B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0 + B_6^0O_6^0 + B_6^6O_6^6 \quad (2.22)$$

2.4.3- Notação de Lea-Leask-Wolf

Nesta seção apresentaremos o Hamiltoniano de campo elétrico cristalino cúbico na notação de Lea-Leask-Wolf (20), na qual definimos novos parâmetros relacionados com B_4 e B_6 em um procedimento muito simples.

Para cada valor de momento angular J temos uma matriz de ordem $(2J + 1) \times (2J + 1)$ para o CC, que possuem fatores comuns designados por F_4 e F_6 , respectivamente.

Podemos reescrever H_{CEC} dado por (2.21) como:

$$H_{CEC} = B_4 F_4 \frac{O_4}{F_4} + B_6 F_6 \frac{O_6}{F_6} \quad (2.23)$$

onde $O_4 = O_4^0 + 5O_4^4$ e $O_6 = O_6^0 - 21O_6^4$

Para contemplar todos os possíveis valores da razão entre termos de quarta e sexta ordem na Eq.(2.23) fazemos

$$B_4F_4 = Wx \quad (2.24)$$

$$B_6F_6 = W(1 - |x|) \quad (2.25)$$

onde x dá o peso do termo de quarta ordem em relação ao peso (1-|x|) do termo de sexta ordem e W dá a escala de energia.

Reescrevendo a equação (2.23) obtemos

$$H_{CEC} = W \left[\frac{x}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{(1-|x|)}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \right] \quad (2.26)$$

A expressão acima é o Hamiltoniano de campo elétrico cristalino cúbico na notação de Lea-Leask-Wolf.

2.4.4- Efeitos associados ao Campo Elétrico Cristalino

A ação da hamiltoniana de CEC sobre o multipletto fundamental do íon magnético, com momento angular total J, levanta a degenerescência dos 2J+1 níveis de energia em um esquema de níveis que depende do CC. As separações em energia entre grupos de níveis degenerados são denominadas energias de CC. Para promover mudança na população de um nível excitado de CEC é necessária uma energia térmica da ordem do delta de CEC correspondente.

A entropia associada à mudança de população dos níveis de energia (E_i) de campo cristalino pode ser obtida usando a derivada da energia livre de Helmholtz ($F_{CEC} = -NK_B T \ln(Z)$).

$$S_{CEC} = - \left(\frac{\partial F_{CEC}}{\partial T} \right) = NK_B \ln(Z) + \frac{N}{T} \frac{\sum_i E_i e^{-E_i/k_B T}}{Z} \quad (2.27)$$

onde N é o numero total de íons terra-rara, E_i são as energias associadas aos níveis de campo cristalino, Z é a função de partição ($Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$).

O calor específico devido ao CEC é dado por

$$C_{CEC} = T \left(\frac{\partial S_{CEC}}{\partial T} \right) = NK_B \left[\frac{1}{Z} \sum_i \left(\frac{E_i}{k_B T} \right)^2 e^{-E_i/k_B T} - \frac{1}{Z^2} \left(\sum_i \frac{E_i}{k_B T} e^{-E_i/k_B T} \right)^2 \right] \quad (2.28)$$

A contribuição de CEC causa uma anomalia na curva de calor específico em função da temperatura. Para um caso simples de dois níveis ou dois grupos de níveis separados por um delta (Δ diferença entre dois níveis de energia) de energia, esta anomalia tem a forma de um pico tipo Schottky (21)

$$C_{Sch} = R \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 g e^{-\Delta/T} \left[1 + g e^{-\Delta/T} \right]^{-2} \quad (2.29)$$

onde Δ é a separação em energia, R é a constante universal dos gases ($R=8,3144$ J/molK) e g é a degenerescência (razão entre os estados excitado e fundamental). A Figura 2.4 (a) mostra C_{sch} em função de T/Δ para $g=0,5$ (dubleto-singlete), 1 (dubleto-dubleto) e 2 (dubleto-quarteto). Na parte (b) da figura é mostrado a variação da entropia associada a cada uma das curvas.

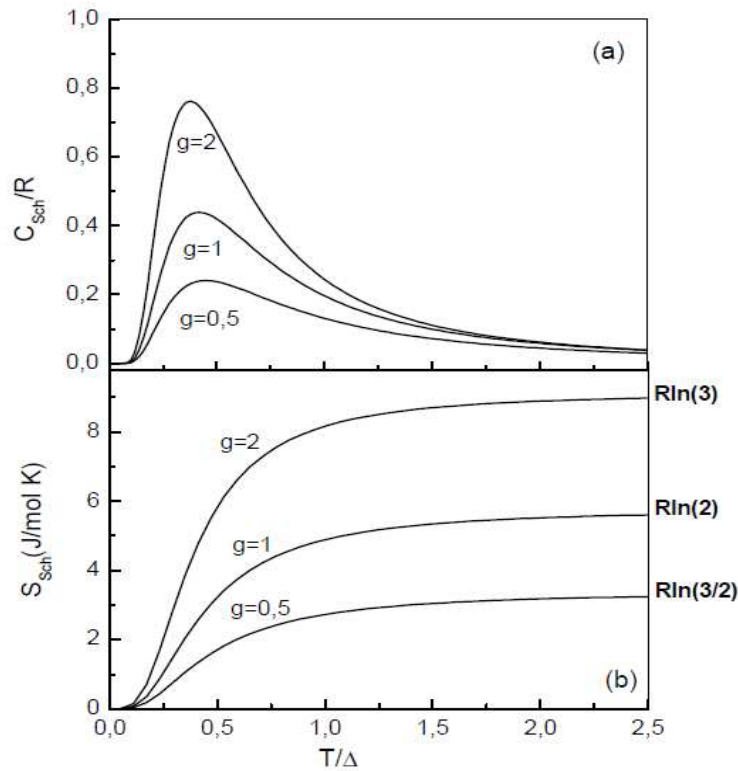


Figura 2.4 (a) Calor específico de CEC para um sistema de dois níveis em função de T/Δ para $g=0,5$, 1 e 2. (b) Ganho de entropia correspondente a contribuição de CEC para as curvas mostradas em (a).

Podemos observar que o ganho de entropia associada ao CEC aumenta com o número de níveis termicamente acessíveis até atingir um valor máximo $R\ln(2J+1)$.

2.5 – A Hamiltoniana de sistemas Ferro e Antiferromagnéticos

Além do CEC, o campo magnético efetivo também promove a abertura dos níveis de energia devido ao efeito Zeeman, contribuindo para uma redução na entropia magnética.

Para sistemas com ordenamento ferromagnético podemos utilizar a aproximação de campo médio, de forma que o hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m - g_j \mu_B (\bar{h} + \lambda \bar{M}) \cdot \bar{J} \quad (2.30)$$

onde h é o campo externo aplicado e λM representa o campo interno.

Aplicando-se o campo magnético externo numa direção arbitrária $\hat{u} = \hat{x}\cos\alpha + \hat{y}\cos\beta + \hat{z}\cos\gamma$ (veja Figura 2.5 (a)), podemos considerar um campo magnético efetivo nesta direção como sendo a soma do campo externo com a projeção de M em $\hat{u}$ (Figura 2.5(b)), onde:

$$Proj(M) = \frac{Proj(M)_x + Proj(M)_y + Proj(M)_z}{\cos\alpha + \cos\beta + \cos\gamma} = M(\alpha, \beta, \gamma)$$

com $Proj(M)_x = Proj(M)\cos\alpha$, $Proj(M)_y = Proj(M)\cos\beta$ e $Proj(M)_z = Proj(M)\cos\gamma$.

Desta forma reescrevemos o hamiltoniano para ordenamento ferromagnético, em termos dos cossenos diretores de h , na forma (22; 23)

$$H = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m - g_j \mu_B (h + \lambda M(\alpha, \beta, \gamma)) [\cos(\alpha) J_x + \cos(\beta) J_y + \cos(\gamma) J_z] \quad (2.31)$$

Já para o sistema antiferromagnético, assumimos que os íons magnéticos se dividem em duas sub-redes interpenetrantes, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos, e então a hamiltoniana é dada por:

$$H = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m - g_j \mu_B (h + \lambda_1 M_1 + \lambda_2 M_2) \cdot J_1 - g_j \mu_B (h + \lambda_2 M_1 + \lambda_1 M_2) \cdot J_2 \quad (2.32)$$

onde o λ_1 representa o parâmetro de troca entre os primeiros vizinhos de uma mesma rede, λ_2 a troca entre as duas redes e M_1/M_2 a magnetização de cada uma das sub redes.

Procedendo de maneira análoga à feita para sistemas ferromagnéticos, o hamiltoniano antiferromagnético, em termos dos cossenos diretores, é dado por:

$$\begin{aligned}
 H = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m - g_j \mu_B \{ h + [\lambda_1 M_1(\alpha, \beta, \gamma) + \\
 \lambda_2 M_2(\alpha, \beta, \gamma)] (\cos(\alpha) J_{1x} + \cos(\beta) J_{1y} + \cos(\gamma) J_{1z}) \} \\
 - g_j \mu_B \{ h + [\lambda_2 M_1(\alpha, \beta, \gamma) + \\
 \lambda_1 M_2(\alpha, \beta, \gamma)] (\cos(\alpha) J_{2x} + \cos(\beta) J_{2y} + \cos(\gamma) J_{2z}) \}
 \end{aligned} \quad (2.33)$$

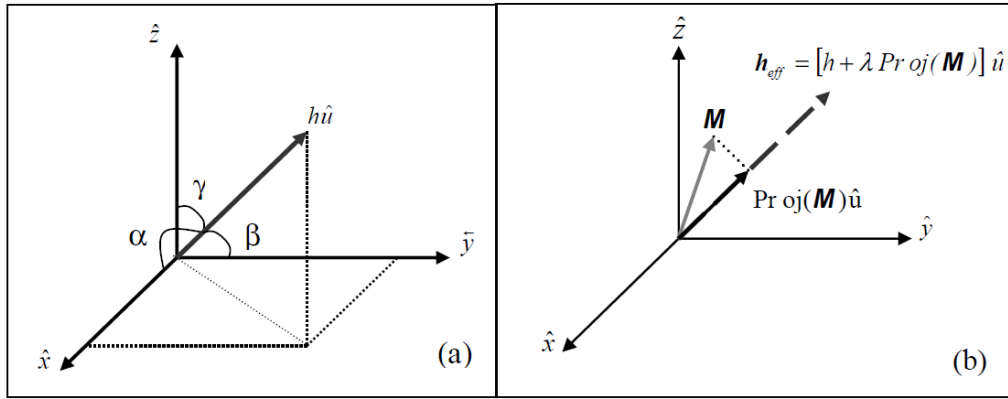


Figura 2.5 – (a) Representação geométrica do campo magnético externo aplicado a uma direção $\hat{u}$. (b) Representação geométrica de h_{eff} na respectiva direção $\hat{u}$

Diagonalizando a hamiltoniana ((2.31) ou (2.33)) obtemos os auto-estados e as auto-energias do sistema e, com estes, podemos calcular as grandezas termodinâmicas de interesse (como magnetização, entropia e calor específico) usando um método auto-consistente. Nessa dissertação o cálculo foi feito usando um programa desenvolvido no Laboratório de Metais e Ligas. São fornecidos como dados de entrada o momento angular do íon livre J , os parâmetros de campo cristalino, os ângulos α, β e γ , o parâmetro de troca e um valor inicial para a magnetização espontânea. O método auto-consistente faz um processo iterativo até obter a convergência entre os valores da magnetização calculada com os valores da magnetização espontânea.

A magnetização é obtida somando-se a média estatística entre a magnetização dos diferentes estados de energia ϵ_i ,

$$M = g_j \mu_B \frac{\sum_i m_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)} \quad (2.34)$$

Onde m_i é o momento magnético de cada nível em uma dada direção cristalográfica.

A Figura 2.6 mostra um diagrama do método auto-consistente utilizado. Neste processo os parâmetros de campo cristalino podem ser ajustados, levando-se em conta dados experimentais.

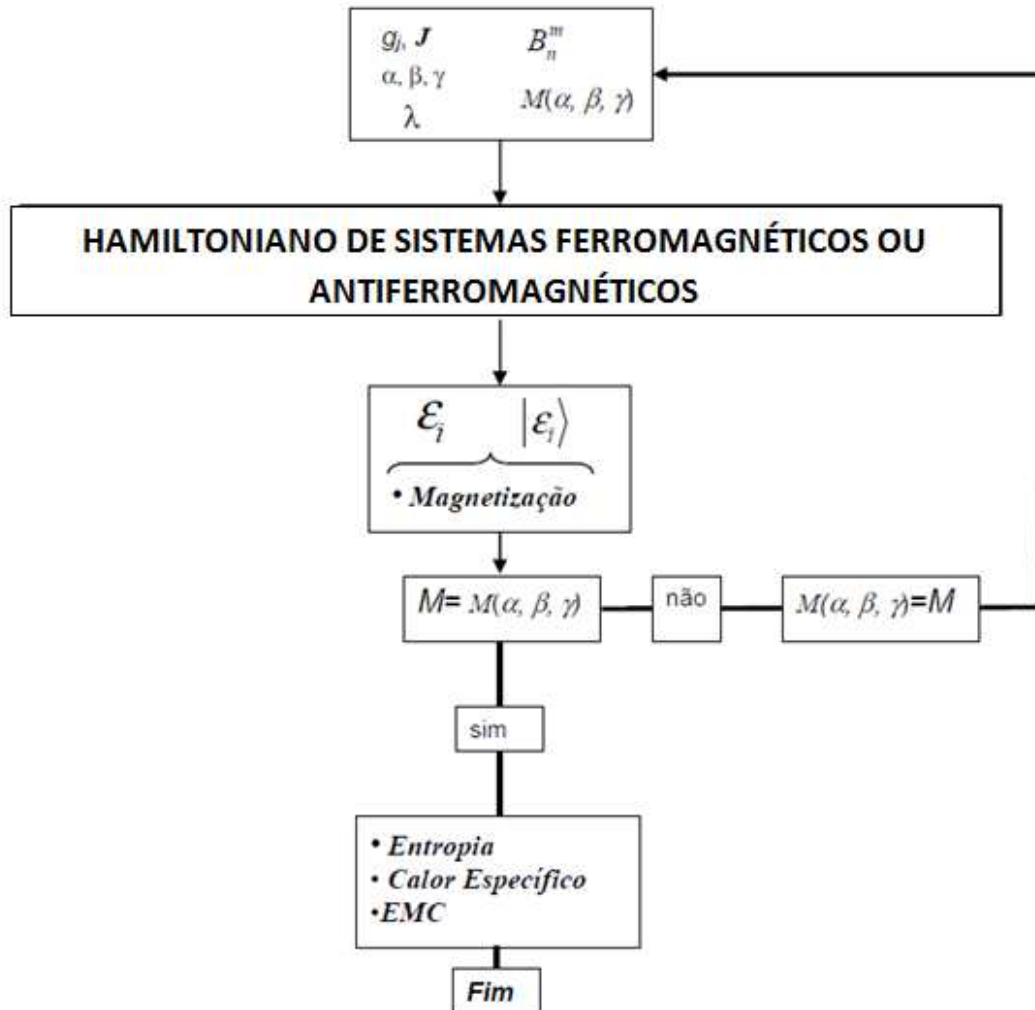


Figura 2.6 - Diagrama esquemático do método auto-consistente usado para o cálculo das curvas de magnetização.

2.5-Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (EMC) foi observado e reportado pela primeira vez por E. Warburg (1) em 1881, e é intrínseco aos materiais magnéticos manifestando-se pela variação da temperatura do material quando ocorre uma variação do campo magnético aplicado sobre ele. O termo *efeito magnetocalórico* tem sido usado já há algumas décadas, mas ganhou grande notoriedade a partir de 1997 com o trabalho de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. (6), no qual reportaram o efeito magnetocalórico gigante (EMCG) no composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$, ao redor da temperatura ambiente.

Para ilustrar e detalhar melhor o EMC, vamos utilizar a Figura 2.7 retirada de um dos trabalhos de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. (24), na qual está representado um gráfico de entropia (S) em função da temperatura (T). A variação isotérmica da entropia ΔS_M e a variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} , ilustrados na Figura 2.7, são os dois parâmetros importantes que quantificam o efeito magnetocalórico. Na próxima seção (2.5.1), serão mostradas as expressões matemáticas para esses parâmetros, calculadas a partir de equações termodinâmicas clássicas.

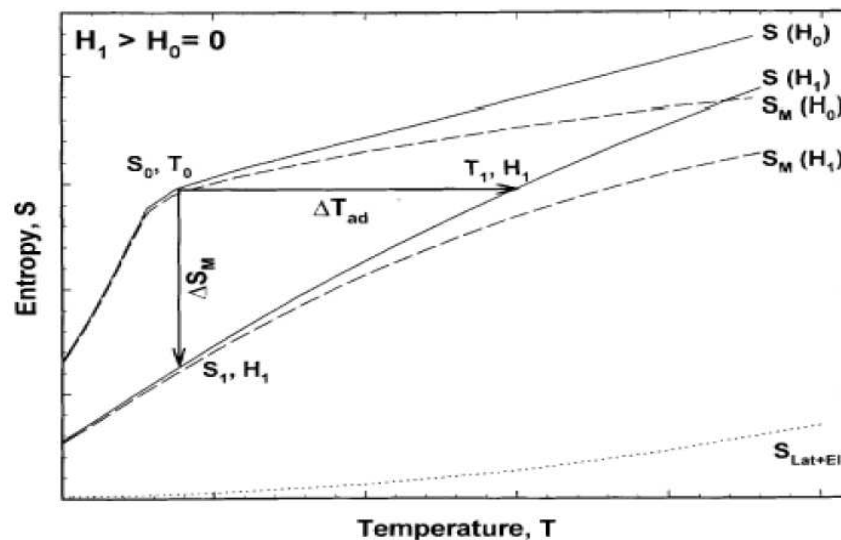


Figura 2.7- Diagrama entropia-temperatura (S - T), que ilustra a existência do efeito magnetocalórico, representado aqui por seus dois parâmetros ΔS_M e ΔT_{ad} . S_{Lat+El} é a soma das entropias da rede e eletrônica (24).

A entropia $S(T, H)$, a pressão constante, é expressa como:

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_R(T) + S_E(T) \quad (2.35)$$

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

$$\Delta S(T)_{\Delta H} \equiv S(T, H_1) - S(T, H_0) = S_M(T, H_1) - S_M(T, H_0) \equiv \Delta S_M(T)_{\Delta H} \quad (2.36)$$

Mas, qual é a relevância do efeito magnetocalórico? Que informações obtemos de ΔS_M e ΔT_{ad} ? Começaremos respondendo à segunda pergunta. Pela segunda lei da termodinâmica, a variação isotérmica da entropia total ($\Delta S_T = \Delta S$) está diretamente relacionada com a quantidade de calor entrando ou saindo do sistema analisado; como em temperatura constante $\Delta S_T = \Delta S_M$, ΔS_M está do mesmo modo relacionado com essa troca de calor. Assim, quanto maior o valor de ΔS_M , maior será o calor trocado entre o material magnetocalórico e sua vizinhança. O parâmetro ΔT_{ad} nos informa a variação de temperatura que ocorre num processo a entropia constante (adiabático), partindo, por exemplo, de um estado com entropia S_0 , temperatura T_0 e campo H_0 e terminando em outro estado com a mesma entropia S_0 e temperatura e campos diferentes (T_1 e H_1), como está representado na Figura 2.7.

A refrigeração magnética, tem como suporte físico o efeito magnetocalórico; ou seja, o EMC é a base para essa tecnologia emergente e promissora. Maior ΔT_{ad} significa maior intervalo de temperatura de trabalho de um refrigerador magnético. Quanto maior a variação isotérmica da entropia, doravante denominada ΔS_T , maior a troca de calor entre o material magnético refrigerante e as fontes fria e quente em cada ciclo de refrigeração.

2.5.1- Termodinâmica do resfriamento adiabático

Dos dois parâmetros que quantificam o EMC, somente ΔT_{ad} pode ser obtido diretamente; ou seja, pode-se realizar um experimento, no qual consegue-se medir *in situ* a variação da temperatura que um certo material magnetocalórico apresenta num processo adiabático, muito embora não seja uma tarefa simples. O ΔT_{ad} pode também ser obtido indiretamente com o

auxílio de medidas calorimétricas e o ΔS_T pode ser obtido tanto por medidas magnéticas quanto por medidas calorimétricas. Isso está esquematizado na Figura 2.8.

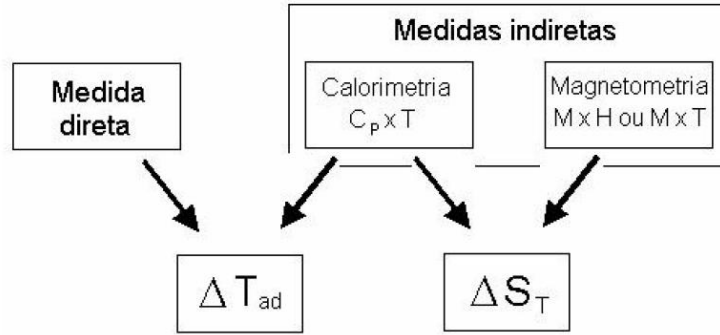


Figura 2.8 - Diagrama que ilustra como os parâmetros ΔS_T e ΔT_{ad} podem ser obtidos a partir de medidas diretas e indiretas, como calorimetria e magnetometria.

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

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

$$F = U - TS, \quad (2.37)$$

$$G = U - TS + PV, \quad (2.38)$$

onde U é a energia interna do sistema estudado, S é a entropia total, P é a pressão externa aplicada, V é o volume e T é a temperatura absoluta (em Kelvin). A energia livre de Helmholtz é usada para sistemas a volume constante e a energia livre de Gibbs para sistemas à pressão constante. Como as medidas realizadas para os sistemas estudados nesta dissertação foram feitas à pressão constante, daremos mais atenção à energia livre de Gibbs.

Da primeira e segunda leis da termodinâmica, temos

$$dU = TdS - dW \quad (2.39)$$

Considerando um sistema em que os parâmetros relevantes sejam seu volume e um campo magnético externo H , podemos escrever o trabalho infinitesimal como

$$dW = pdV + \mu_0 MdH \quad (2.40)$$

Onde p é a pressão externa e M é a magnetização do sistema. Portanto,

$$dU = TdS - pdV - MdH \quad (2.41)$$

Desta maneira podemos escrever o diferencial do potencial de Gibbs como

$$dG = PdV - SdT - MdH \quad (2.42)$$

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

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

$$S(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (2.43)$$

$$M(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P} \quad (2.44)$$

$$V(T, H, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, P} \quad (2.45)$$

Combinando as equações (2.43) e (2.44), obtemos uma das equações termodinâmicas de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (2.46)$$

Vemos que, a partir da equação (2.46), obtemos a seguinte integral para a entropia total:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, P} dH, \quad (2.47)$$

A variação isotérmica da entropia total, que é um dos parâmetros do efeito magnetocalórico, depende da temperatura e do intervalo de campo magnético aplicado em um processo isotérmico. Fica evidente também que o máximo do ΔS_T ocorre ao redor da temperatura de transição magnética, onde $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)$ atinge seu valor máximo. Temos, então, a forma pela qual pode-se obter, de modo indireto, o parâmetro ΔS_T .

Subsequentemente, a mudança em H indo de H_1 para H_2 de forma adiabática ($\Delta S=0$) leva a uma variação na temperatura ΔT_{ad} (Figura 2.7), com a condição de que a entropia total deve ser conservada

$$S(T, H_2, p) = S(T + \Delta T, H_1, p) \quad (2.48)$$

Usando a segunda lei da termodinâmica e a definição de capacidade térmica temos,

$$\left(\frac{dS(T, H, p)}{dT}\right)_{H,p} = \left(\frac{C(T, H, p)}{T}\right)_{H,p} \quad (2.49)$$

onde C representa a capacidade térmica total do sistema. Usando as expressões (2.49) podemos escrever ΔT_{ad} na forma:

$$\Delta T_{ad}(T, H, p)_{H_2 \rightarrow H_1} = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, H, p)} \frac{\partial S(T, H, p)}{\partial H} \right)_{T,p} dH \quad (2.50)$$

2.5.1 Efeito magnetocalórico anisotrópico

Em geral, o EMC para um dado material magnético é quantificado, como descrito anteriormente, pelas duas quantidades termodinâmicas, isto é, a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura devido à variação do campo magnético aplicado.

Entretanto, em sistemas que apresentam anisotropia magnética a resposta da magnetização ao campo magnético aplicado dependerá da direção em que este é orientado em relação aos eixos cristalográficos da amostra. Dessa forma, observamos uma direção na qual o sistema é facilmente magnetizado (direção fácil de magnetização) e outras nas quais é gasta uma maior energia para magnetizar o sistema (direções difíceis de magnetização). Sendo assim,

quando orientamos o campo magnético externo ao longo da direção fácil de magnetização a entropia total do sistema será menor do que quando orientamos o campo ao longo de uma direção difícil. Assim, é esperado que uma variação na direção da aplicação do campo magnético (de intensidade constante), em materiais com anisotropia magnética produza uma variação na entropia e na temperatura. O EMC anisotrópico pode ser visto então, como a diferença isotérmica da entropia (ΔS_{iso} anisotrópico) que ocorre para a variação direcional do campo magnético aplicado.

Para expressar matematicamente os potenciais magnetocalóricos anisotrópicos devemos definir as duas quantidades termodinâmicas que caracterizam o EMC, de maneira que a informação sobre a direção em que estamos aplicando o campo magnético seja contemplada. Dessa forma:

$$\Delta S_{an}(T, H)[\alpha_e, \beta_e, \gamma_e][\alpha, \beta, \gamma] = S_{tot}(T, H, \alpha_e, \beta_e, \gamma_e) - S_{tot}(T, H, \alpha, \beta, \gamma)$$

$$\Delta T_{an}(T, H)[\alpha_e, \beta_e, \gamma_e][\alpha, \beta, \gamma] = T(S_{tot}, H, \alpha_e, \beta_e, \gamma_e) - T(S_{tot}, H, \alpha, \beta, \gamma)$$

onde o conjunto $[\alpha_e, \beta_e, \gamma_e]$ representa os ângulos formados entre a direção fácil de magnetização e os eixos cartesianos x, y e z, respectivamente. O conjunto $[\alpha, \beta, \gamma]$ representa os ângulos formados entre a direção de aplicação do campo magnético e os eixos cartesianos, como mostrado na Figura 2.9

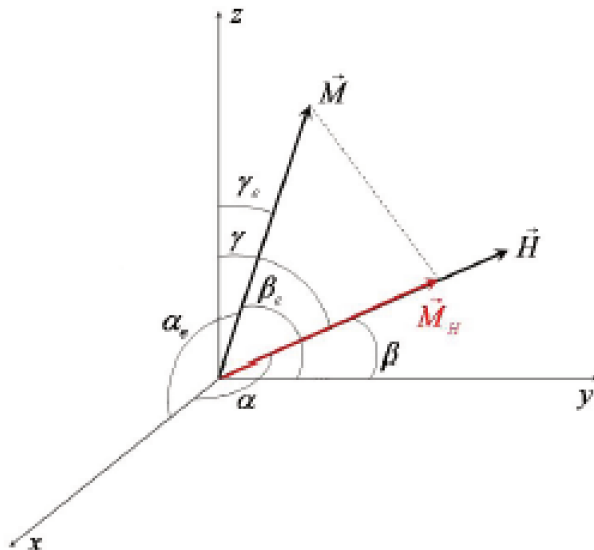


Figura 2.9- Representação geométrica (nos eixos cristalográficos) da orientação do campo magnético $\vec{H}$, da magnetização $\vec{M}$ e de sua componente ao longo do campo $\vec{M}_H$. Na figura estão indicados os ângulos α, β e γ formados entre a direção em que $\vec{H}$ é aplicado e os eixos cartesianos

x, y e z e os ângulos α_e, β_e e γ_e formados entre $\vec{M}$, quando apontando na direção fácil, e os eixos cartesianos

Se traçarmos um diagrama Entropia x Temperatura, uma curva com o campo na direção fácil e outra com o mesmo numa direção difícil, veremos que é possível definir um efeito magnetocalórico de maneira análoga à feita anteriormente (efeito magnetocalórico convencional), sendo que agora ao invés de variarmos a intensidade do campo magnético o que iremos mudar é a direção em que este é aplicado e, a isto chamamos de Efeito Magnetocalórico Anisotrópico (EMCA) (25).

A Figura 2.10 ilustra o EMC anisotrópico. Aqui ao variarmos adiabaticamente em um processo reversível a direção de aplicação do campo magnético, da direção difícil para a direção fácil de magnetização, o EMC anisotrópico pode ser visto como a diferença isentrópica entre as curvas de entropia (ΔT_{ad} anisotrópico), indicado pela seta horizontal na Figura 2.10. Ainda, quando variamos isotermicamente a direção de aplicação do campo (da direção difícil pra direção fácil de magnetização) o EMC anisotrópico pode ser visto como a diferença isotérmica da entropia (ΔS_{iso} anisotrópico), indicado pela seta vertical na Figura 2.10.

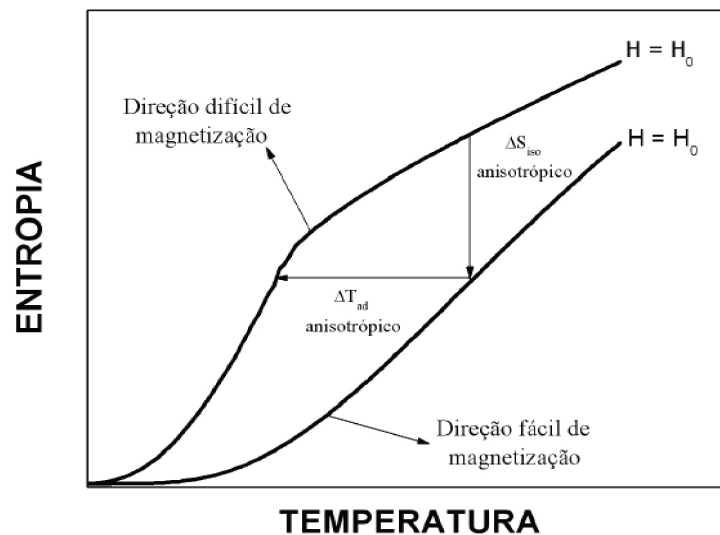


Figura 2.10 - Diagrama S x T ilustra o EMC anisotrópico. As curvas representam a entropia total para o campo magnético H_0 aplicado em duas direções diferentes: direção fácil e direção difícil de magnetização. Retirado da referência (26)

2.5.2 – Relações de Maxwell do EMC anisotrópico

Conforme dito anteriormente, na abordagem do EMC anisotrópico mantém-se a intensidade do campo magnético constante e varia-se sua direção de aplicação. Sendo assim, a variação de trabalho externo num processo a volume constante relacionada ao campo magnético deve ser representada por um produto escalar, ou seja,

$$dW = \mu_0 \vec{M} d\vec{H}.$$

É fácil verificar que as expressões para variação entropia e da temperatura, respectivamente, equações (2.47) e (2.50), podem então ser reescritas como:

$$dS = \mu_0 \left(\frac{\partial(\vec{M}(T, \vec{H}).d\vec{H})}{\partial T} \right)_H ,$$

$$dT = -\mu_0 \frac{T}{C(T, \vec{H})} \left(\frac{\partial(\vec{M}(T, \vec{H}).d\vec{H})}{\partial T} \right)_H .$$

3- Preparação de Amostras e Técnicas Experimentais

Neste capítulo faremos uma breve descrição dos métodos de preparação de amostras e das técnicas experimentais utilizadas na caracterização das propriedades físicas e do EMC. A caracterização estrutural será obtida usando técnicas de difração de raios-X e Laue. Utilizaremos medidas de calorimetria e magnetização na caracterização das propriedades magnéticas e do EMC.

3.1 - Preparação de monocristais

A pesquisa em física da matéria condensada busca, de forma geral, novos materiais em que se observam propriedades físicas interessantes e não usuais. Para estudar esses materiais os pesquisadores geralmente buscam investigar suas propriedades na sua forma mais ordenada que, no caso de compostos intermetálicos, é a forma monocristalina. Desse modo, espera-se que os parâmetros extrínsecos, que podem ofuscar o fenômeno físico intrínseco a ser observado, sejam excluídos do processo de análise. Portanto, amostras monocristalinas de alta qualidade dos diversos materiais são essenciais para a investigação. Ao longo dos anos, vários métodos para crescimento de monocristais foram desenvolvidos. A escolha de uma determinada técnica de crescimento depende basicamente da combinação entre as propriedades do material a ser processado e a aplicação pretendida. Nesta dissertação os monocristais foram obtidos através dos métodos de fluxo e Czochralski, e uma breve descrição destes métodos é dada a seguir.

3.1.1 – Método de fluxo

Recentemente a técnica de crescimento de monocristais por fluxo metálico tem sido empregada com bastante sucesso para se obter grande número de materiais, principalmente no caso de compostos intermetálicos. O processo de crescimento por fluxo metálico é uma rota relativamente fácil para se obter monocristais de alta qualidade e aqui apresentamos as principais características dessa técnica.

A técnica consiste basicamente em crescer amostras monocristalinas cujos constituintes são embebidos em um solvente de baixo ponto de fusão [(27), (28)]. Ela apresenta duas grandes vantagens, que são:

- i) Materiais podem ser crescidos em temperaturas abaixo do seu ponto de fusão, produzindo assim materiais com menos defeitos e muito menos tensão térmica.
- ii) O metal fundido usado como fluxo oferece um ambiente limpo para o crescimento, uma vez que ele geralmente segrega as impurezas.

Neste processo ao longo desta dissertação, os elementos químicos na estequiometria desejada foram colocados em um cadinho de alumina (Al_2O_3), o qual, em geral, reage pouco com o fluxo fundido. Os materiais com maior ponto de fusão são colocados no fundo para que os compostos com baixo ponto de fusão, ao fundirem, incorporem-nos ao líquido. Para evitar a oxidação os materiais são selados em um tubo de quartzo sob atmosfera de argônio.

Um passo inicial para determinar o procedimento para a síntese da técnica de fluxo metálico é analisar os diagramas de fases binários dos reagentes com o metal escolhido para o fluxo, verificando a sua solubilidade com a concentração e a temperatura. Esse procedimento muitas vezes determina proporção entre os reagentes e o fluxo e também a temperatura mínima que se deve atingir para solubilizar todos os reagentes no fluxo, embora outros fatores, além dos contidos nos diagramas, contribuam no processo.

Existem dois diferentes procedimentos para remoção do fluxo: o químico e o mecânico. No processo químico utiliza-se o princípio da corrosão, onde são usados reagentes que atacam apenas o fluxo, deixando intacto o composto crescido, como no caso de fluxo de alumínio. No método mecânico é utilizada uma centrífuga, onde o fluxo deve estar ainda fundido. Durante a centrifugação o material é filtrado por lâ de quartzo, separando o fluxo dos cristais.



Figura 3.1- Centrífuga utilizada para separação do fluxo metálico dos metais.

A partir da técnica de crescimento por fluxo metálico se obtêm bons cristais em um tempo relativamente curto. Em geral, o tratamento térmico dura por volta de sete dias. O que determina esse tempo é a taxa de resfriamento do forno, que deve ser lenta o suficiente para permitir o crescimento de cristais grandes, com morfologia bem definida e livres de defeitos. Neste trabalho os monocristais de RGa_2 ($\text{R}=\text{Er}, \text{Ho}$) e RBi ($\text{R}=\text{Dy}, \text{Ho}$) foram sintetizados utilizando a técnica de fluxo metálico. Os tratamentos térmicos adotados para cada uma das amostras estão relatados no capítulo 4.

3.1.2 Czochralski

O método de Czochralski é uma técnica na qual é possível crescer monocristais de compostos metálicos a partir do material desejado em temperaturas ligeiramente acima de seu ponto de fusão. Inicialmente é previamente feita uma liga metálica em forno de arco que é então aquecida até atingir seu ponto de fusão através de três arcos simultâneos. Uma ponta de um eletrodo de tungstênio montada verticalmente, é então abaixada até tocar o metal fundido. Quando esse contato é estabelecido, a ponta é puxada muito lentamente criando-se assim um gradiente de temperatura entre o material que está aderido à ponta e o líquido. Durante este processo a ponta de tungstênio também é rotacionada para uma maior homogeneidade do material. Neste trabalho o composto DyAl_2 foi obtido pela técnica de Czochralski em um forno tri arco disponível em nosso laboratório (Figura 3.2).



Figura 3.2- Forno Triarco utilizado para crescimentos de monocristais pelo método de Czochralski.

A Figura 3.3 (esquerda) mostra uma foto do forno triarc em funcionamento com os três arcos abertos sobre o Gd líquido (usamos o Gadolínio para estabelecer os parâmetros de crescimento) e ao centro o eletrodo de tungstênio pelo qual é feito o puxamento.

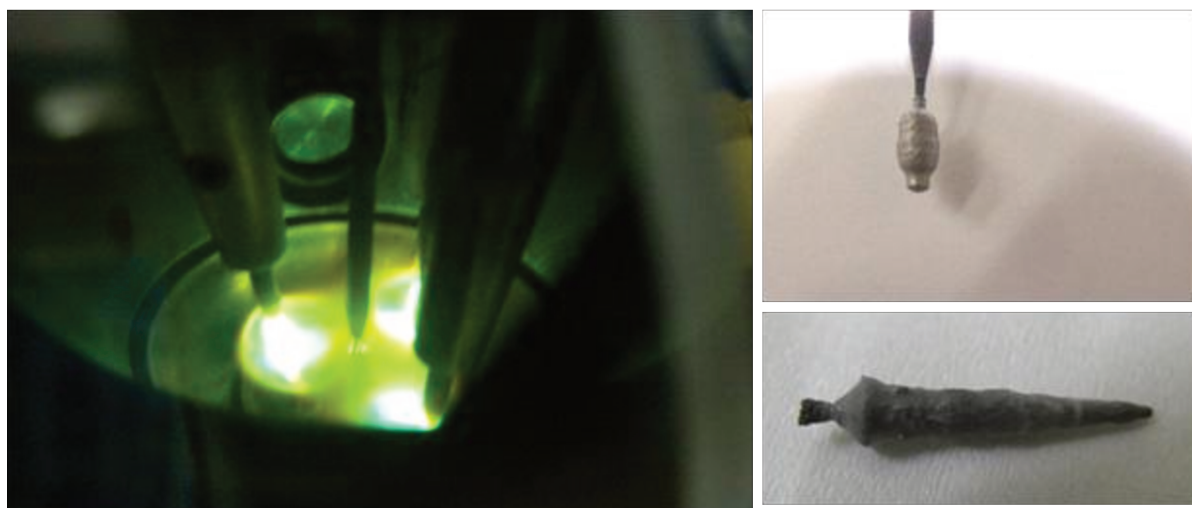


Figura 3.3. (Esquerda) Foto do forno triarc em funcionamento. (Direita) amostras de Gd puxadas no triarco durante os testes.

Após o “puxamento” a amostra não apresenta a morfologia de um monocristal como pode ser visto na figura 3.4a. Para identificar as faces do cristal, a amostra foi cortada transversalmente, embutida em uma resina acrílica e em seguida teve uma das faces polida para eliminar possíveis impurezas presentes na superfície (Figura 3.4).

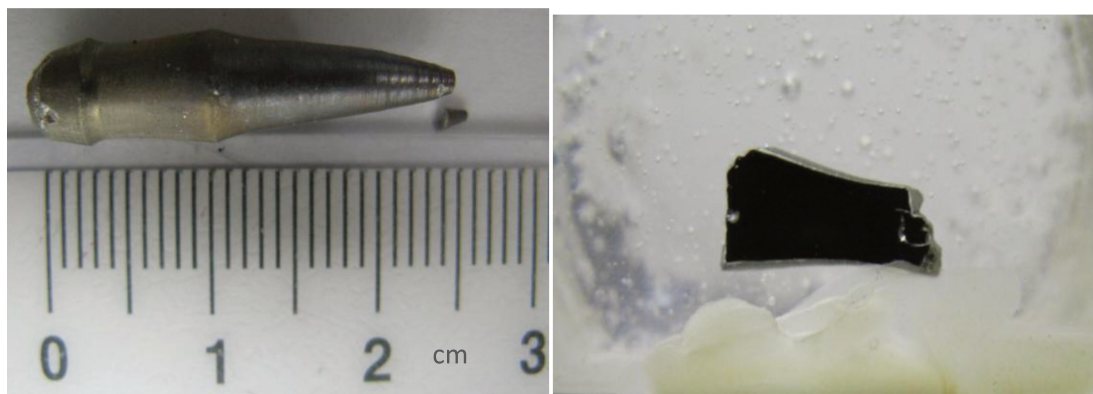


Figura 3.4 – Tarugo de DyAl_2 obtido pelo método de Czochralski. b) Fatia do composto puxado embutido em resina acrílica e polido para medida de Laue.

As faces cristalográficas foram identificadas utilizando o método de Laue (29). Abaixo um dos filmes obtidos para a amostra de DyAl_2 , o que mostra que nossa amostra é monocristalina. Além disso, podemos notar neste lauegrama que os eixos tem simetria de rotação de 120° , ou seja, trata-se da face $\langle 111 \rangle$.

Após a identificação de uma das faces o cristal foi rotacionado e cortado de modo a encontramos uma das faces do cubo. O processo se repetiu até conseguirmos isolar um monocristal com a morfologia cúbica desejada. Os outros lauegramas obtidos durante o processo não serão mostrados nesta dissertação.

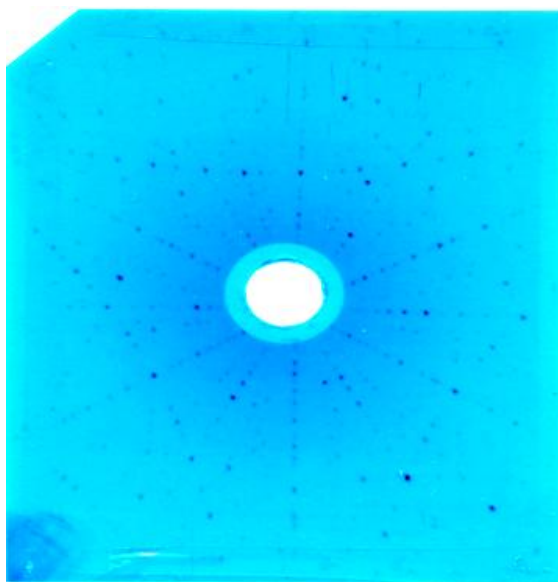


Figura-3.5 Filme de Laue do retirado do composto de DyAl_2 .

3.2 Caracterizações Físicas das amostras

3.2.1 Difração de pó de raios X

Uma vez preparadas as amostras, estas são primeiramente estudadas por difração de pó de raios X, com o objetivo de se determinar a fase cristalina e os parâmetros de rede. Nesse procedimento, alguns cristais são selecionados, triturados em um almofariz e depois, o pó resultante é colocado em uma lâmina de vidro, a qual irá no equipamento de medida. Para obtenção dos difratogramas, utilizamos um difratômetro Philips modelo Xpert-MRD na geometria Bragg-Brentano com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ e monocromador de grafite. As medidas foram

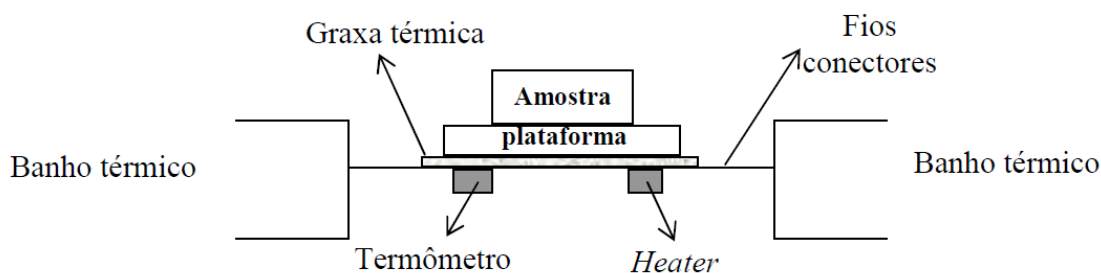
realizadas em temperatura ambiente, entre os ângulos $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$, com um passo de 0.02° e com um tempo de aquisição de 2 a 4 segundos por ponto.

Os difratogramas medidos foram comparados com os de bancos de dados para confirmar a fase desejada e parâmetros de rede foram obtidos analisando-se as posições dos picos de difração, através do método de Rietveld.

3.2.2-Medidas de calor específico

As medidas de calor específico foram realizadas no equipamento comercial PPMS (Physical Property Measurement System) da *Quantum Design*. O porta amostra utilizado para as medidas é constituído de uma plataforma montada no centro de uma base (chamada de *puck*). A plataforma é suspensa por oito fios e nela estão acoplados um termômetro e um aquecedor (*heater*) usados respectivamente para monitorar a temperatura da amostra e para a aplicação do pulso de calor. A figura mostra um esquema da plataforma onde a amostra é montada. Na medida de calor específico o equipamento pode variar a temperatura desde 1.8 K até 300K e o campo magnético *dc* de -9T a 9T.

a)



b)



Figura- 3.6-a) Esquema mostrando as conexões térmicas e plataforma da amostra no equipamento PPMS.b) Foto do puck PPMS

A medida do calor específico é feita pela técnica de relaxação térmica através do controle do calor transferido e retirado da amostra enquanto a variação de temperatura da amostra é monitorada (O calor específico à pressão constante definido por $C = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$, onde Q é o calor fornecido ao sistema e T a temperatura).

Durante a medida um pulso de calor conhecido é aplicado na amostra durante um certo tempo e a uma potência constante. Isso é seguido por período de resfriamento com a mesma duração do pulso de calor. A variação de temperatura pode ser monitorada e escrita como:

$$C_{total} \left(\frac{dT}{dt}\right) = -K(T - T_b) + P(t)$$

Sendo K a condutividade térmica do porta amostra (*puck*-Figura- 3.6), T_b a temperatura do banho térmico e $P(t)$ a potência aplicada. A solução desta equação é uma exponencial do tipo $e^{-t/\tau}$, e a partir da constante de tempo determinada durante a medida, obtém-se o calor específico total da amostra $\tau = C_{total}/K$. O calor específico de cada amostra é determinado desta maneira em função da temperatura e se necessário para vários campos magnéticos externos¹. Antes da medida da amostra é necessário medir primeiramente o calor específico do *puck* com a graxa térmica (o que chamamos de *adenda*), para que esta quantidade seja depois descontada do calor específico total medido. Esta operação é realizada automaticamente pelo programa de aquisição de dados do PPMS.

3.2.4- Medidas Magnéticas

As medidas de magnéticas apresentadas nesta dissertação foram realizadas em dois equipamentos comerciais fabricados pela empresa Quantum Design: o PPMS (Physical Properties Measurement System) e o MPMS (Magnetic Properties Measurement System). Este último utiliza um dispositivo supercondutor para medir fluxos magnéticos denominado SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

¹ No nosso caso as medidas em função do campo magnético não puderam ser realizadas. A plataforma de medida não suportaria o torque magnético gerado pela aplicação do campo nas amostras monocristalinas.

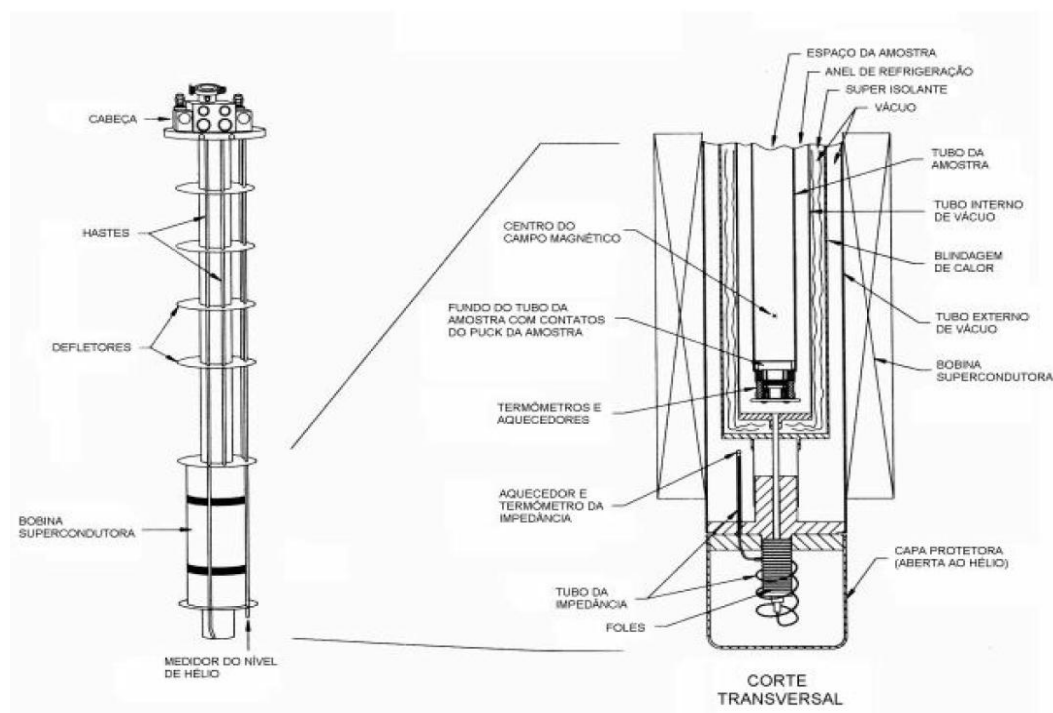


Figura 3.7- Esquema da parte interna do PPMS. A figura foi retirada do manual do equipamento

Na Figura 3.7, está esquematizado o interior do PPMS. No espaço denominado *espaço da amostra* é colocada a sonda magnetométrica (Figura 3.8(a)). No interior da sonda, é introduzida a amostra a ser analisada, fixa em um suporte de pvc no qual a amostra é colada na direção cristalográfica de interesse (Figura 3.8 (b)) . O campo magnético aplicado na amostra é produzido pela bobina supercondutora que está ao redor do espaço da amostra. Para quantificar a magnetização da amostra, o sistema a põe a movimentar-se verticalmente no interior da sonda magnetométrica. Essa movimentação induz pequenas correntes nas bobinas coletoras na extremidade da sonda (Figura 3.8(a)), com as quais o sistema determina um certo valor de magnetização. O controle de temperatura é garantido pela presença de termômetros dispostos em diferentes posições, sobretudo um deles bem próximo da amostra. No nosso PPMS, podemos, com segurança, variar a temperatura de 1,8 a 330 K e variar o campo magnético de 0 a 9 T.

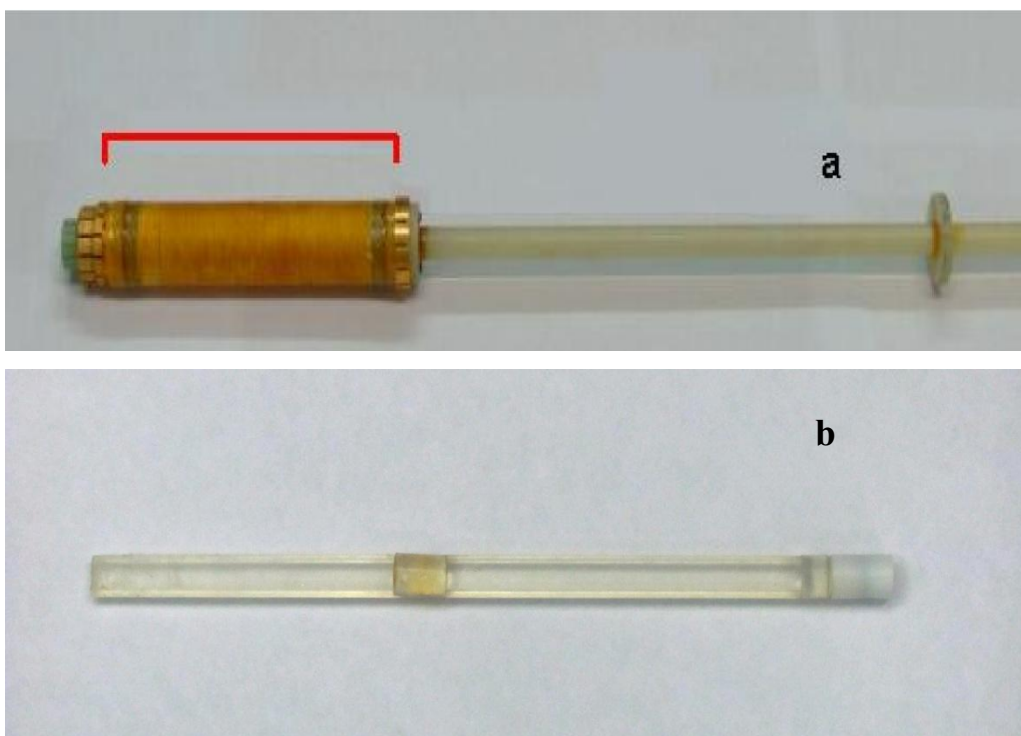


Figura 3.8-(a) Sonda magnetométrica, na qual a amostra é introduzida. O colchete vermelho indica a região onde estão localizadas as bobinas coletoras. (b) Suporte de amostra utilizado para prender a amostra na direção desejada.

O princípio de funcionamento do MPMS é bem parecido com o procedimento magnetométrico do PPMS. Mas enquanto o PPMS é capaz de medir magnetização *dc* e susceptibilidade *ac*, o MPMS somente mede magnetização *dc*, porém com um diferencial: a presença do sensor SQUID, apto a medir um quantum de fluxo magnético. O sensor Squid detecta o sinal magnético através de um fenômeno de interferência quântica baseado no efeito Josephson (30) e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado (31). Utilizamos o MPMS para os monocristais RGa_2 ($\text{R}=\text{Er}, \text{Ho}$), uma vez que estes apresentavam massa pequena e, conseqüentemente, em campos baixos o momento magnético a ser medido era pequeno. Segundo o fabricante, o MPMS pode chegar a medir até 10^{-8} emu (10^{-11} A.m^2). Podemos variar a temperatura de 1,9 a 350 K, sem o auxílio do forno, porém o MPMS só atinge um campo magnético máximo de 7 T.

4- Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos para as propriedades magnéticas e magnetocalóricas dos compostos de DyAl_2 , RGa_2 ($\text{R}=\text{Er}, \text{Ho}$) e RBi ($\text{R}=\text{Dy}, \text{Ho}$), na sua forma monocristalina.

4.1- DyAl_2

O composto intermetálico DyAl_2 se cristaliza na fase de Laves C15 do tipo MgCu_2 , onde os íons de terra rara ocupam sítios equivalentes de simetria cúbica. A Figura- 4.1 mostra um cubo elementar do composto DyAl_2 . A estrutura cristalina desse composto pode ser vista como composta de duas redes cúbicas de face centrada interpenetrantes, que é uma rede do tipo diamante.

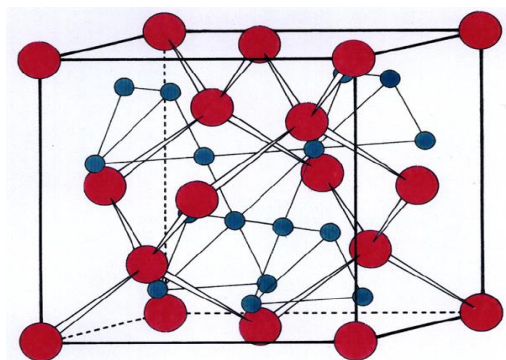


Figura- 4.1 Cubo elementar dos composto intermetálicos DyAl_2 . As esferas vermelhas representam os íons de Dy e as azuis os de Al.

As dependência da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ em função da temperatura para a amostra de DyAl_2 está mostrada na Figura-4.2 (a). A medida foi realizada no equipamento PPMS com um campo magnético de 500Oe em um processo em que a amostra foi resfriada na presença do campo magnético. O resultado indica que o composto apresenta ordenamento ferromagnético com $T_c=62\text{K}$.

A Figura-4.2 (b) mostra o inverso da suscetibilidade em função da temperatura e o ajuste a partir da lei de Curie-Weiss. O valor do momento efetivo μ_{eff} é obtido a partir do ajuste mostrado é de $10.6 \mu_B$, valor próximo ao esperado para o íon Dy^{3+} que é $10\mu_B$, indicando que toda a contribuição magnética do sistema é oriunda do Dy.

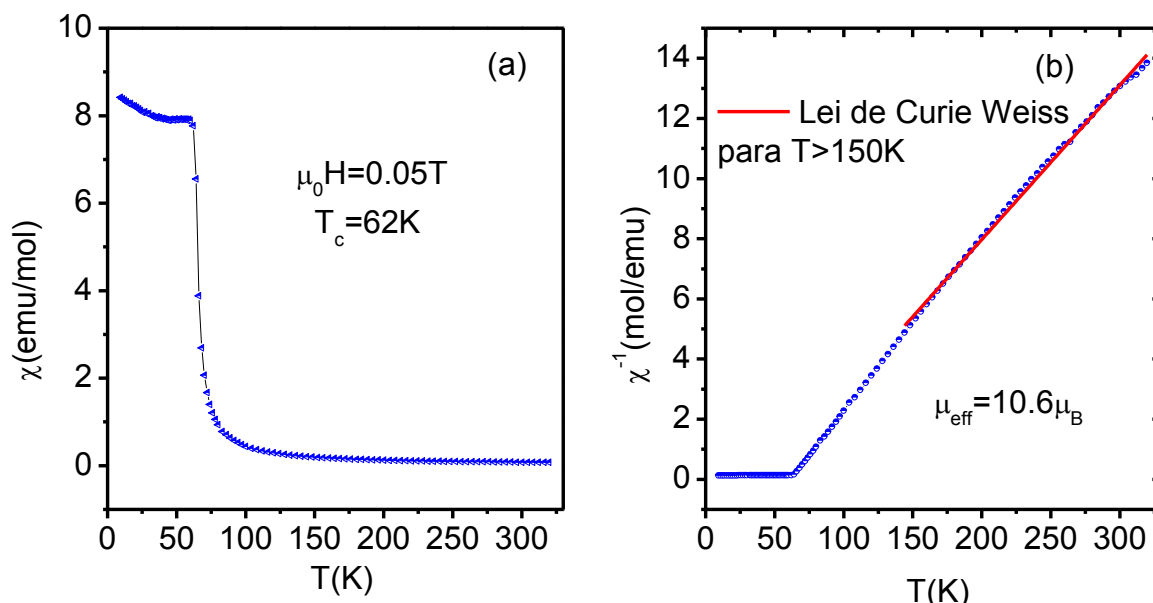


Figura-4.2a) Curvas de susceptibilidade em função da temperatura obtidas para a amostra de DyAl₂. A medida foi realizada em 500 Oe, ou seja, fora do equilíbrio magnético. b) Inverso da susceptibilidade em função da temperatura. A reta em vermelho corresponde ao ajuste feito utilizando a lei de Curie Weiss.

O DyAl₂ tem como direção fácil de magnetização o eixo cristalográfico $\langle 100 \rangle$. Isso pode ser observado nos resultados experimentais mostrados na **Figura 4.3** onde vemos como se comporta a magnetização com o campo aplicado nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$; podemos ver que para qualquer valor de campo aplicado a magnetização tem o maior valor quando o campo é orientado segundo a direção $\langle 100 \rangle$. Já na direção $\langle 111 \rangle$ podemos notar um aumento no valor da magnetização para $\mu_0 H > 6.5$ T, devido a um processo de reorientação de spin, que originalmente na direção $\langle 111 \rangle$ se reorientam para a direção do campo, provocando um aumento na magnetização.

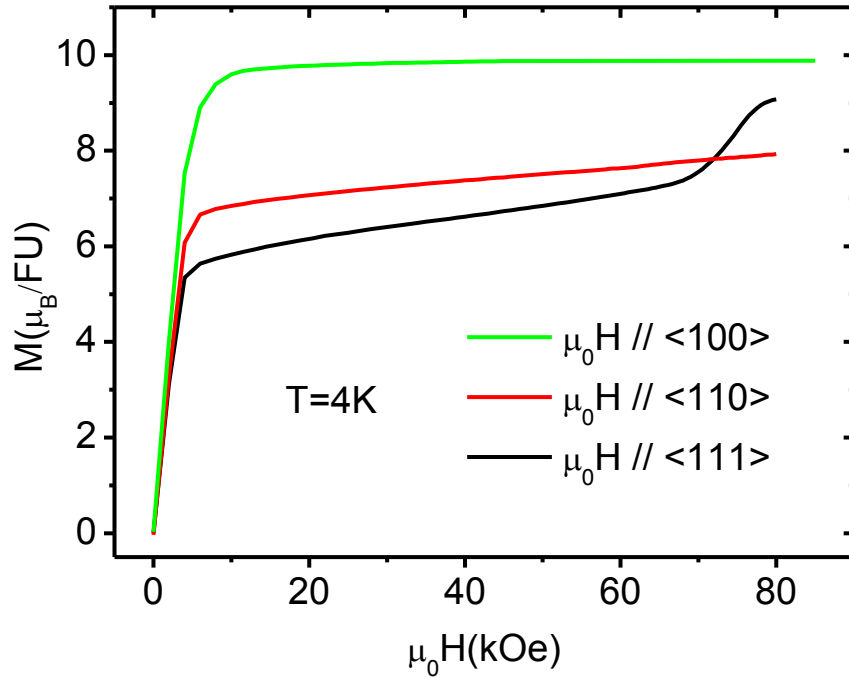


Figura 4.3- Curvas de magnetização pelo campo para o $DyAl_2$ com o campo aplicado nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

Utilizando o método descrito na seção 2.5 efetuamos simulações das curvas de magnetização em função da temperatura para o campo magnético aplicado nos eixos $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ como mostrado na **Figura 4.4**.

Como dados de entrada utilizamos os parâmetros de campo cristalino reportados na literatura por P.J. von Ranke et al. (25). A constante de campo molecular λ foi inicialmente estimada usando a constante de Curie e, durante os cálculos foi ajustada de acordo com dados experimentais. Para magnetização inicial $M(\alpha, \beta, \gamma)$ foi atribuído o valor de $1\mu_B$, de forma arbitrária.

Na parte (a) da Figura 4.4 vemos que a magnetização do composto quando o campo está aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ (eixo de fácil magnetização) apresenta um comportamento típico de um ferromagneto. Já na parte (b) a magnetização apresenta um pico ao redor de 40K, este último decorrente de um processo de reorientação de spin. Este processo ocorre porque com o aumento da temperatura a energia de agitação térmica aumenta provocando uma diminuição na interação de troca que mantém os spin alinhados ao eixo fácil e, deste modo, os spin sofrem um torque e se alinham com o campo magnético externo. A simulação feita também reproduz o comportamento do processo de reorientação.

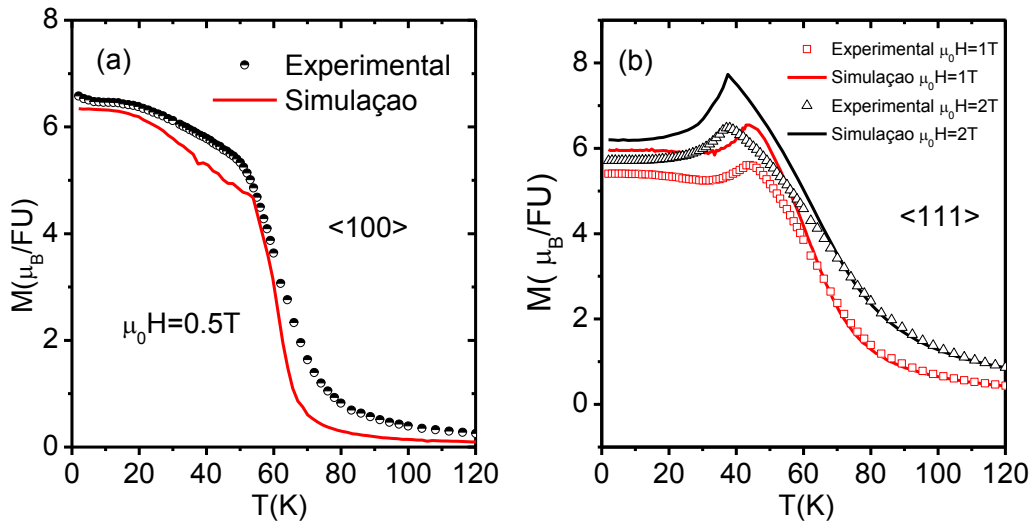


Figura 4.4 – Experimento (pontos) e simulação (curva continua) da magnetização em função da temperatura para um campo magnético de 5KOe aplicado na direção $\langle 100 \rangle$; b) Medida e simulação da magnetização em função da temperatura para os campos magnéticos de 1T e 2T aplicados na direção $\langle 111 \rangle$.

Medidas de calor específico foram realizadas com o pó da amostra em campo zero onde se observa uma transição em 67K devido ao ordenamento da amostra. Este resultado está em acordo com a literatura e com os dados de magnetização reportados mais acima. Utilizamos a contribuição eletrônica, de fônons e magnética para simular os dados experimentais (ver apêndice C) e poder obter a entropia total e magnética da amostra. Como pode ser visto na Figura-4.5 a curva calculada mostra boa concordância com os dados experimentais.

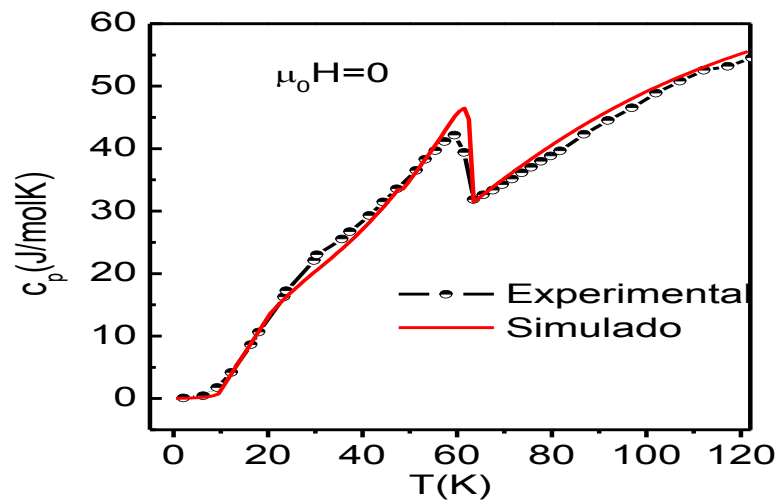


Figura-4.5 a) Medida e simulação do calor específico a campo nulo.

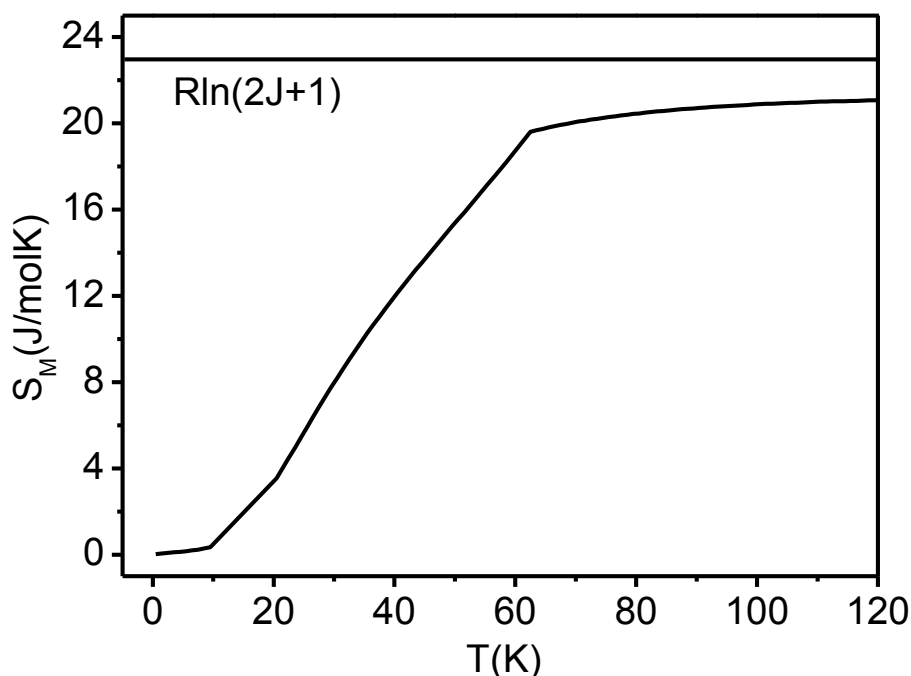


Figura-4.6 Entropia magnética em função da temperatura para o composto de $DyAl_2$. Na parte superior da figura a linha representa a entropia esperada para o íon de Dy^{3+} , $R\ln(2J+1)$, com $J=15/2$

A Figura-4.6 mostra a entropia da amostra a campo nulo obtida através do calor específico, que atinge um patamar em 21.2J/molK, valor próximo ao esperado para o íon de Dy^{3+} (representado pela reta na parte superior da figura). A ação do hamiltoniano de campo cristalino sobre o estado fundamental do íon de Dy^{3+} abre degenerescência em 3 quadrupletos e 2 dubletos, separados termicamente pelos Δ de campo cristalino e todos estes níveis ocorrem abaixo de 67K (25).

Como descrito na seção 2.5.1 a variação da entropia para a caracterização do EMC só pode ser obtida através de medidas indiretas. Nesta dissertação o ΔS foi obtido a partir de medidas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos (isocampos). As curvas de magnetização em função da temperatura utilizadas para obter o ΔS estão mostradas nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9.

Para o campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ o comportamento da magnetização em função da temperatura (Figura 4.7) é o esperado para um material ferromagnético.

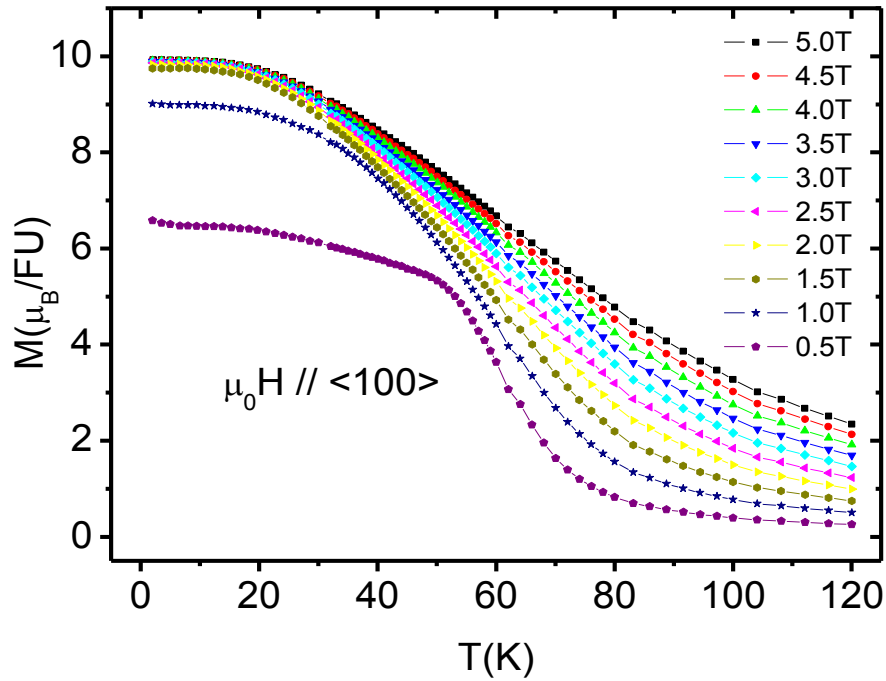


Figura 4.7 Curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados paralelamente a direção $<100>$.

Para o campo magnético aplicado nas direções $<110>$ e $<111>$ (Figuras 4.8 e 4.9 respectivamente) além da transição ferro-paramagnética em $T=62K$ o composto também sofre um processo de reorientação de spin, que pode ser notado pelo aparecimento de um pico nas curvas magnetização próximo de 40K. O processo de reorientação de spin aumenta com o aumento do campo e é mais intenso na direção $<111>$. Este resultado está de acordo com resultados teóricos reportados na literatura (32).

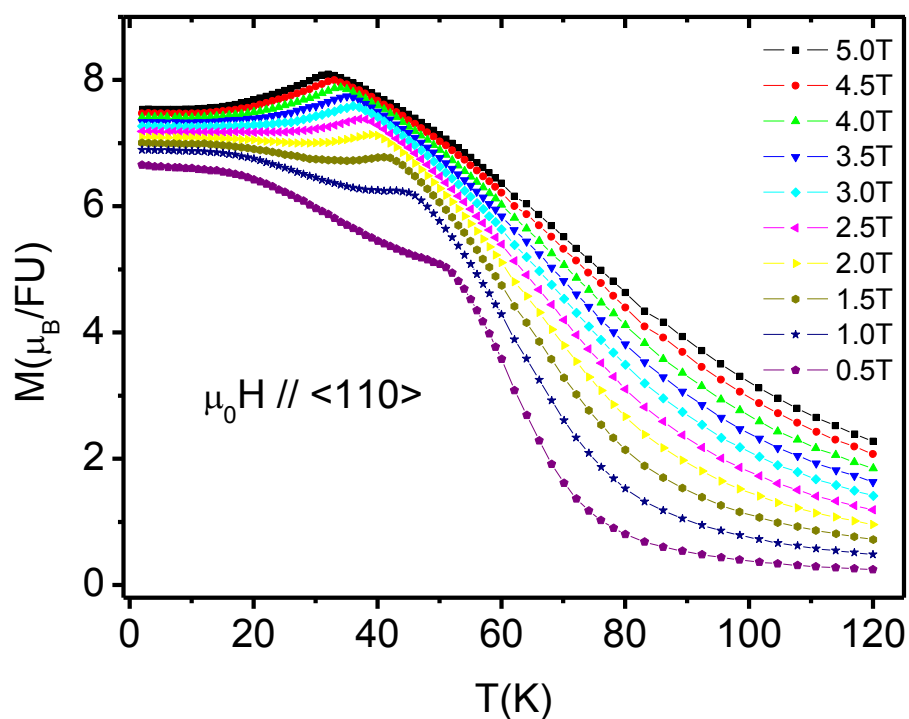


Figura 4.8 Curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados paralelamente a direção $\langle 110 \rangle$.

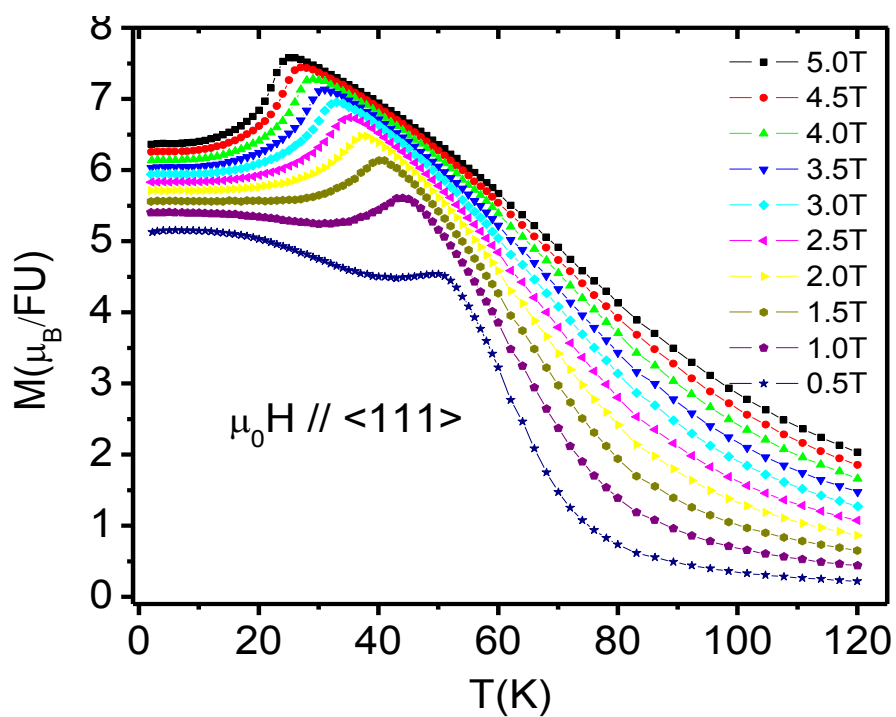


Figura 4.9 Curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados paralelamente a direção $\langle 111 \rangle$

O cálculo de ΔS foi feito utilizando a relação de Maxwell (Eq.(2.47)), com a integral sendo resolvida por meio de um processo numérico. Seguindo a regra do trapézio para a integração numérica, podemos reescrever a Eq. (2.47) como:

$$(3.1) \quad \Delta S_M(T_{av})_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_F} \left(\frac{\partial M(H)_{T_{av}}}{\partial T} \right) dH = \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right)$$

onde ,a partir de curvas isocampo, ΔH é a variação de campo magnético total, T_{av} é a média dos dois pontos de temperatura da curva de magnetização isocampo, $\delta H = H_k - H_{k-1}$ é o espaçamento em H utilizado na medida $\delta T = T_u - T_v$ e $\delta M_k = M(H_k, T_v) - M(H_k, T_u)$ é a variação da magnetização entre as temperatura T_u e T_v na medida com H_k e n é u numero de curvas de H_1 até H_n

Quando calculamos a variação isotérmica da entropia para o campo aplicado paralelamente a direção $\langle 100 \rangle$, o comportamento de ΔS é o esperado para um material ferromagnético, ou seja, o potencial magnetocalórico (ΔS) é máximo na temperatura crítica ($T_c=62K$) e aumenta com o aumento da variação do campo magnético (Figura 4.10).

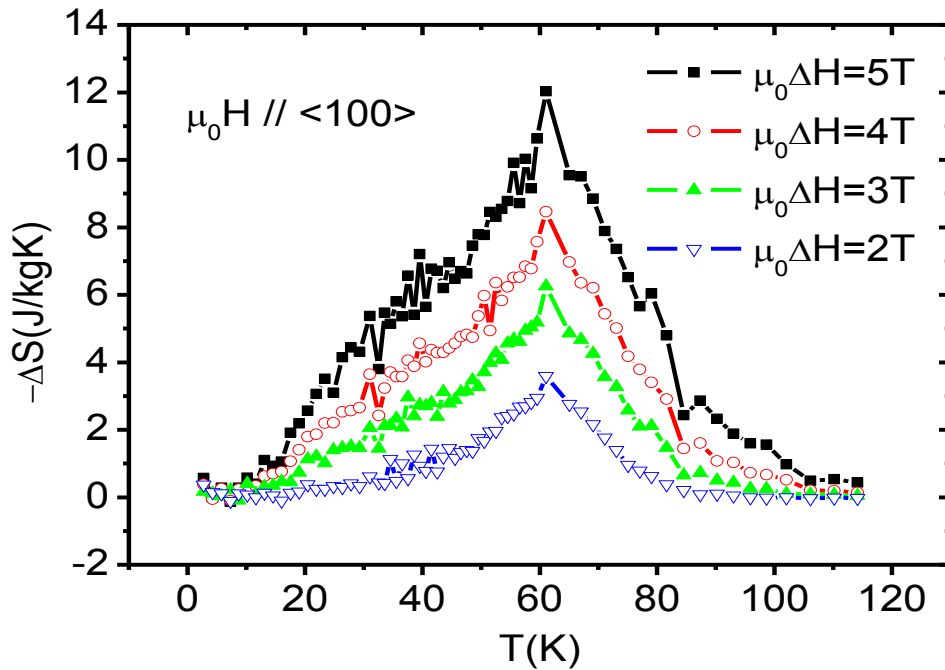


Figura 4.10- As curvas de $\Delta S \times T$ obtidas para diversos valores de variação campo magnético na direção $\langle 100 \rangle$ mostra como a intensidade deste acentua o efeito magnetocalórico.

Nas Figura 4.11 Figura 4.12 são mostrados os valores da diferença isotérmica da entropia para o campo magnético aplicado nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ respectivamente. Vemos que nos dois casos, as curvas de ΔS apresentam uma anomalia próximo à temperatura de reorientação de spin ($T \approx 35\text{K}$). Isso ocorre porque o processo de reorientação de spin causa um aumento na “desordem” do sistema e conseqüentemente, um aumento na entropia. Em ambos os casos a anomalia devido à reorientação de spin é acentuada e se desloca para temperaturas menores com o aumento da variação do campo magnético. Este resultado confirma os resultados teóricos reportados na literatura (25).

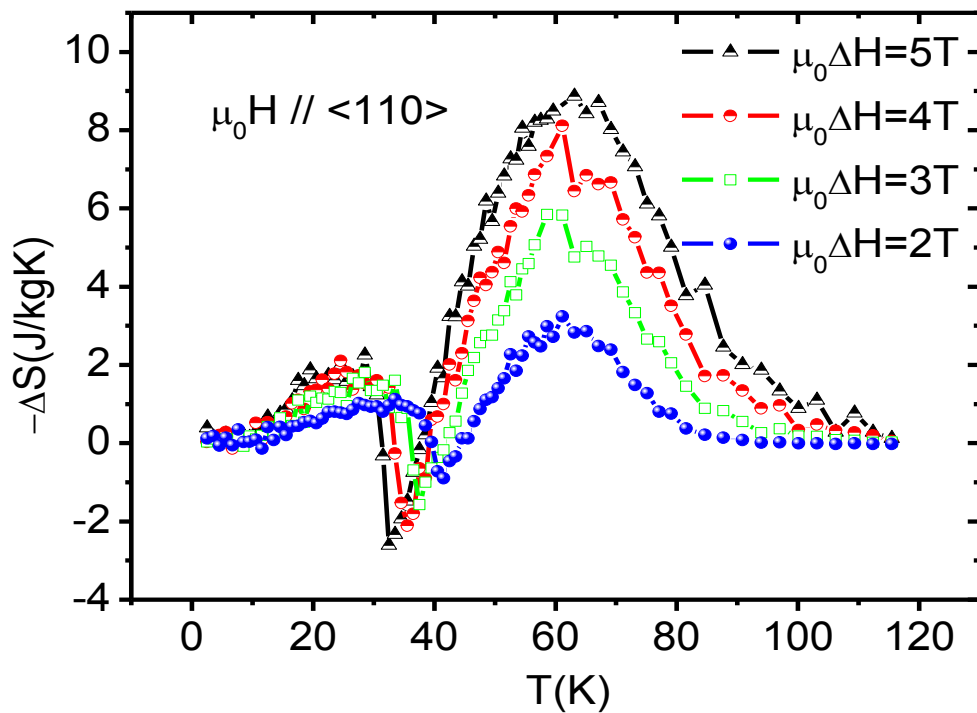


Figura 4.11- As curvas de $\Delta S \times T$ obtidas para diversos valores de variação campo magnético na direção $\langle 110 \rangle$ mostra como a intensidade deste afeta o efeito magnetocalórico.

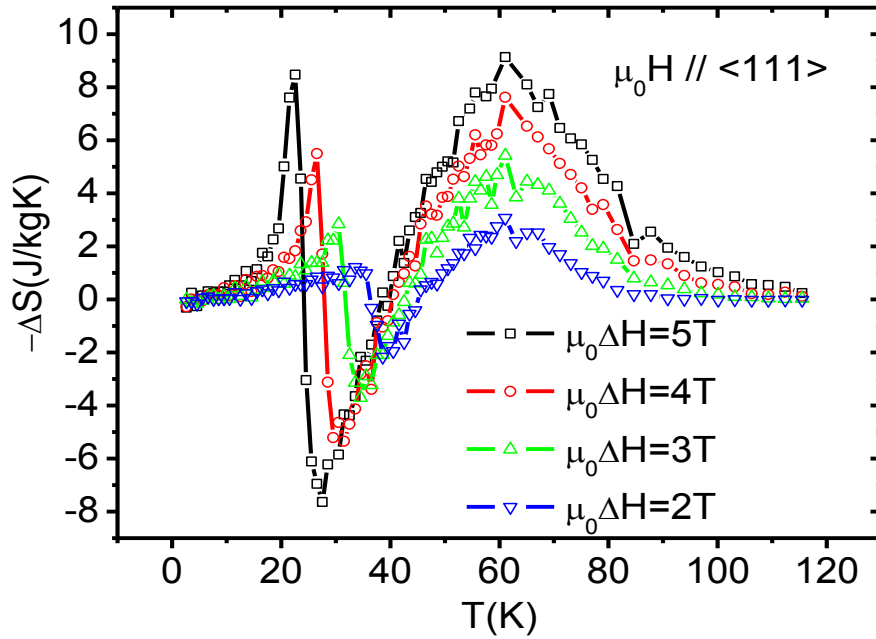


Figura 4.12 As curvas de $\Delta S \times T$ obtidas para diversos valores de variação campo magnético na direção $\langle 110 \rangle$ mostra como a intensidade deste afeta o efeito magnetocalórico.

Considerando agora o efeito magnetocalórico anisotrópico, calculado a partir da subtração das curvas de entropia nos três eixos em que efetuamos as medidas, obtivemos os resultados mostrados na Figura 4.13. Vemos então que o efeito magnetocalórico anisotrópico tem seu maior valor na temperatura de reorientação de spin e não na temperatura de Curie. De fato, na temperatura crítica o valor de $\Delta S_{\text{anisotrópico}}$ é bem próximo de zero.

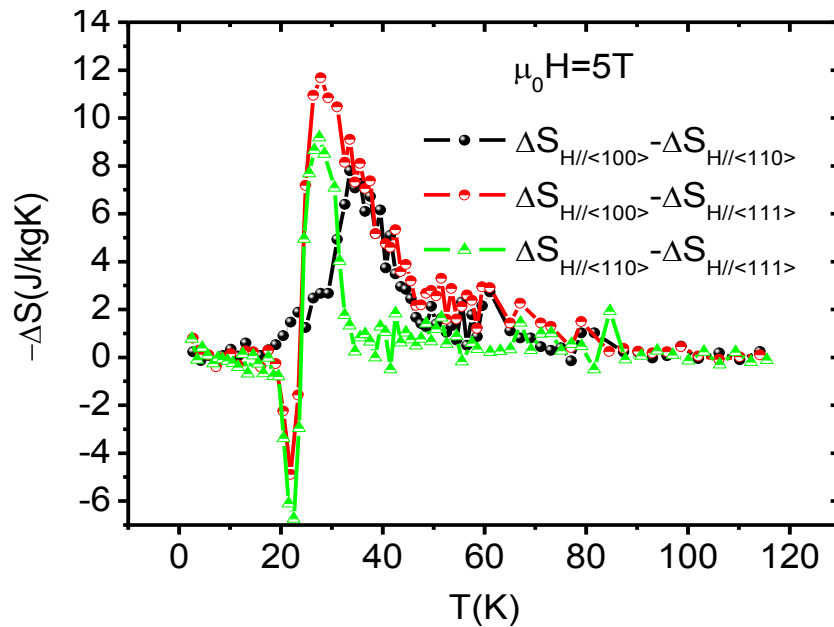


Figura 4.13 $\Delta S_{\text{anisotrópico}}$ para o campo magnético de 5T.

4.2- RGa_2 (R=Er,Ho)

A família dos compostos intermetálicos RGa_2 (R=terras raras) tem atraído muita atenção nas últimas décadas por apresentarem uma rica variedade de fenômenos magnéticos e uma estrutura simples hexagonal do tipo AlB_2 (grupo espacial $\text{P6}/\text{mmm}$), na qual se formam camadas de átomos R e Ga dispostas alternadamente. Nesta seção apresentamos os resultados experimentais obtidos sobre a influência da anisotropia magnetocristalina nas propriedades magnetocalóricas dos compostos ErGa_2 e HoGa_2 . Ambos os sistemas apresentam ordenamento antiferromagnético em temperaturas menores do que 10K.

As amostras utilizadas foram crescidas pelo método de fluxo metálico, mas no entanto, nesta etapa utilizamos como fluxo um material diferente dos constituintes da liga. Este método pode produzir ótimos resultados, porém, é necessário descobrir qual o metal ideal a ser usado como fluxo, ou seja, qual o metal que propiciará o crescimento dos cristais da fase desejada. Após algumas tentativas com fluxos de In e Sn, conseguimos obter cristais de ErGa_2 e HoGa_2 com fluxo de Pb. Para o processo de crescimento utilizamos uma razão composto/fluxo de 1:10. As quantidades estequiométricas juntamente com o fluxo foram colocadas em um cadinho de alumina (Al_2O_3) e seladas em uma ampola de quartzo sob atmosfera de argônio. A amostra foi aquecida a 1100°C por 5h e posteriormente resfriada a uma taxa de $6^\circ\text{C}/\text{h}$ até 300°C . Para remover o fluxo utilizamos o processo de centrifugação a 300°C . Seguindo estes procedimentos, conseguimos crescer cristais de ErGa_2 e HoGa_2 com dimensões de $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}$.

4.2.1- ErGa_2

A Figura 4.14 (a) mostra os dados de susceptibilidade em função da temperatura, obtidos para a amostra de ErGa_2 , com um campo magnético de 0.1T aplicado ao longo do eixo c. Na região paramagnética ($T > 100\text{K}$) a $\chi(T)$ apresenta um comportamento Curie Weiss. O momento magnético efetivo foi determinado usando a inclinação da curva de $1/\chi$ em função da temperatura (Figura 4.14 (b)) para $T > 100\text{K}$. O valor obtido para o momento efetivo é de $8.92\mu_B$. Este valor está de acordo com o reportado na literatura (33).

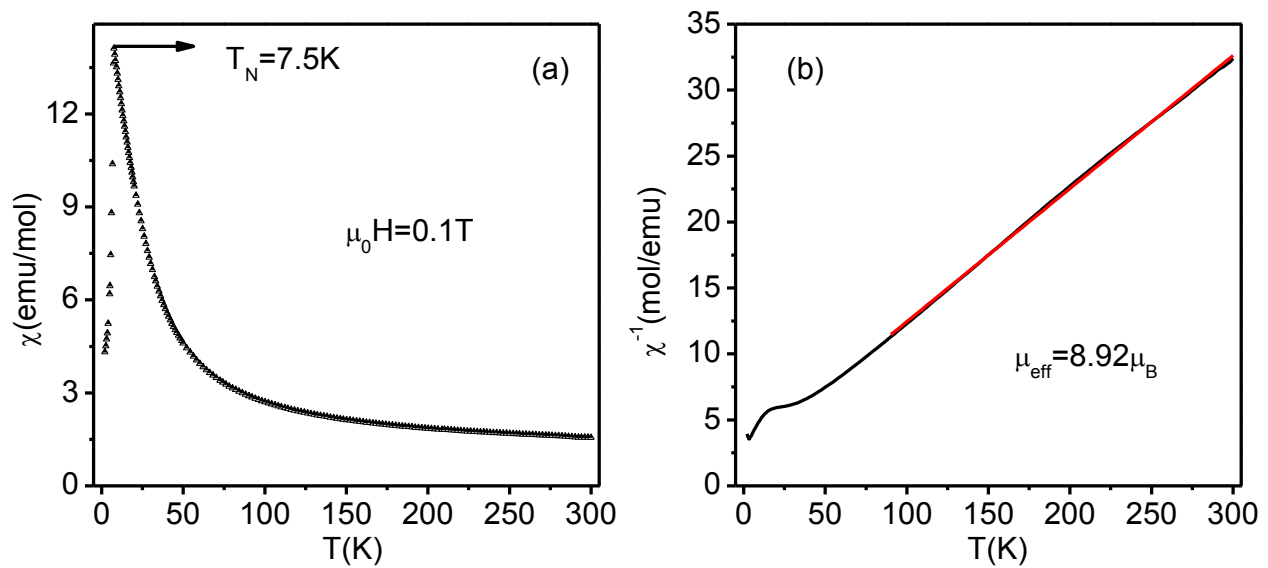


Figura 4.14(a) Dependência da suscetibilidade com a temperatura para o composto de ErGa_2 com um campo magnético externo de 0.1 T aplicado paralelamente ao eixo c (b) Inverso da suscetibilidade magnética, para $T > 100 \text{ K}$ (linha vermelha) representa o ajuste feito seguindo a lei de Curie Weiss.

As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente ao eixo c são mostrados na Figura 4.15, e podemos notar que, neste caso, o eixo de fácil magnetização é o c . Para o campo aplicado perpendicularmente ao eixo c a resposta magnética é sempre muito baixa (com $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ a magnetização é de $2 \mu_B/\text{Er}$).

Quando o campo é aplicado paralelamente ao eixo c a transição metamagnética ocorre em dois “steps”, com campos magnéticos críticos ($\mu_0 H$) de 1 T e 3 T, respectivamente. Experimentos de difração de nêutrons (34) mostram que o arranjo antiferromagnético desses sistemas é formado por duas sub-redes ferromagnéticas antiparalelas. Para campos magnéticos entre 1 T e 3 T, uma das sub-redes reverte metade de seus momentos dando origem a um arranjo ferrimagnético (Figura 4.16). Para campos magnéticos acima de 3 T, todos os momentos magnéticos estão alinhado com o campo.

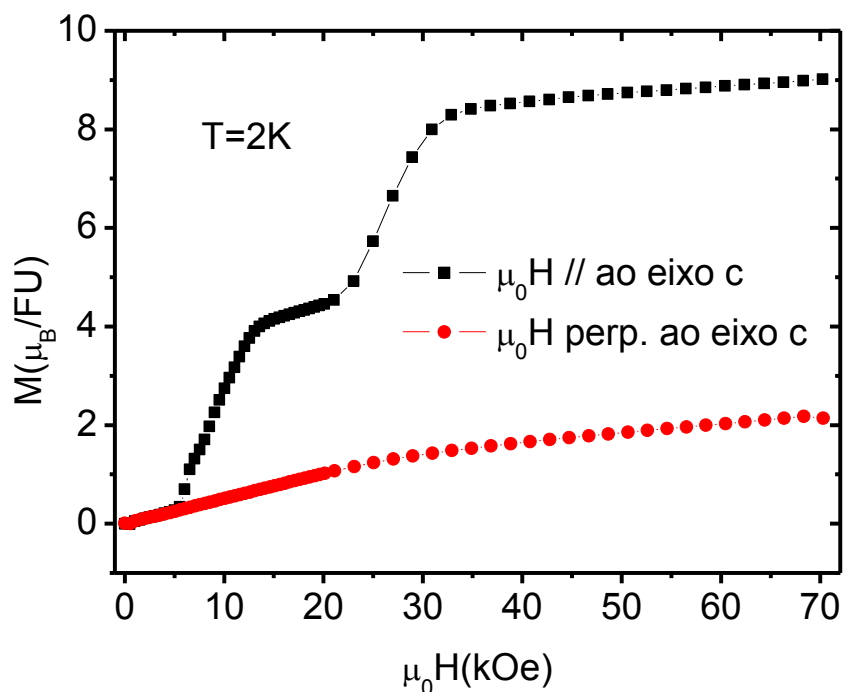


Figura 4.15 Comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente ao eixo c a temperatura de 2K.

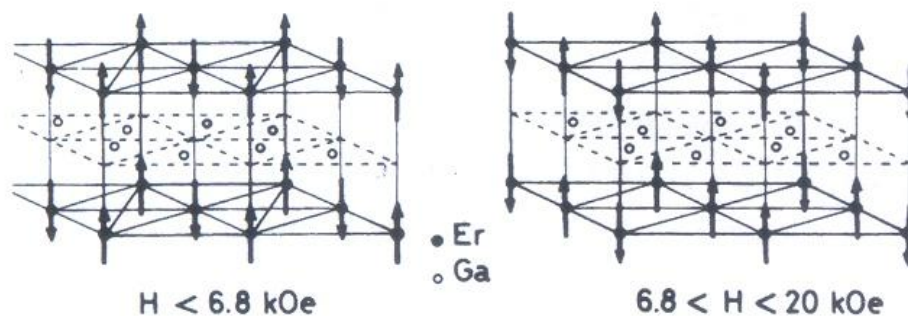


Figura 4.16 Estrutura magnética do ErGa_2 para $H < 6.8 \text{ kOe}$ e $6.8 \text{ kOe} < H < 20 \text{ kOe}$. Os momentos estão paralelos ao eixo c. Figura retirada da referência (34).

Na Figura 4.17 é mostrado o calor específico do ErGa_2 medido no PPMS a campo nulo no intervalo de temperatura de 2 a 50K, juntamente com o calor específico do composto não magnético LaGa_2 . Utilizamos o LaGa_2 para retirar as contribuições de fonos e eletrônica do calor específico total do ErGa_2 e assim obter o calor específico devido ao ordenamento magnético. Na parte (b) é mostrada a entropia magnética obtida pela integração de $C_{\text{mag}} \times T$.

A entropia magnética em $T_N=10$ é de 6J/molK . Este valor representa um J efetivo de $\frac{1}{2}$, valor muito abaixo do esperado para o íon de Er que possui $J=15/2$. Esse fato é justificado pela existência de níveis excitados pela ação do campo cristalino acima da temperatura de ordenamento antiferromagnético como reportado na literatura (35).

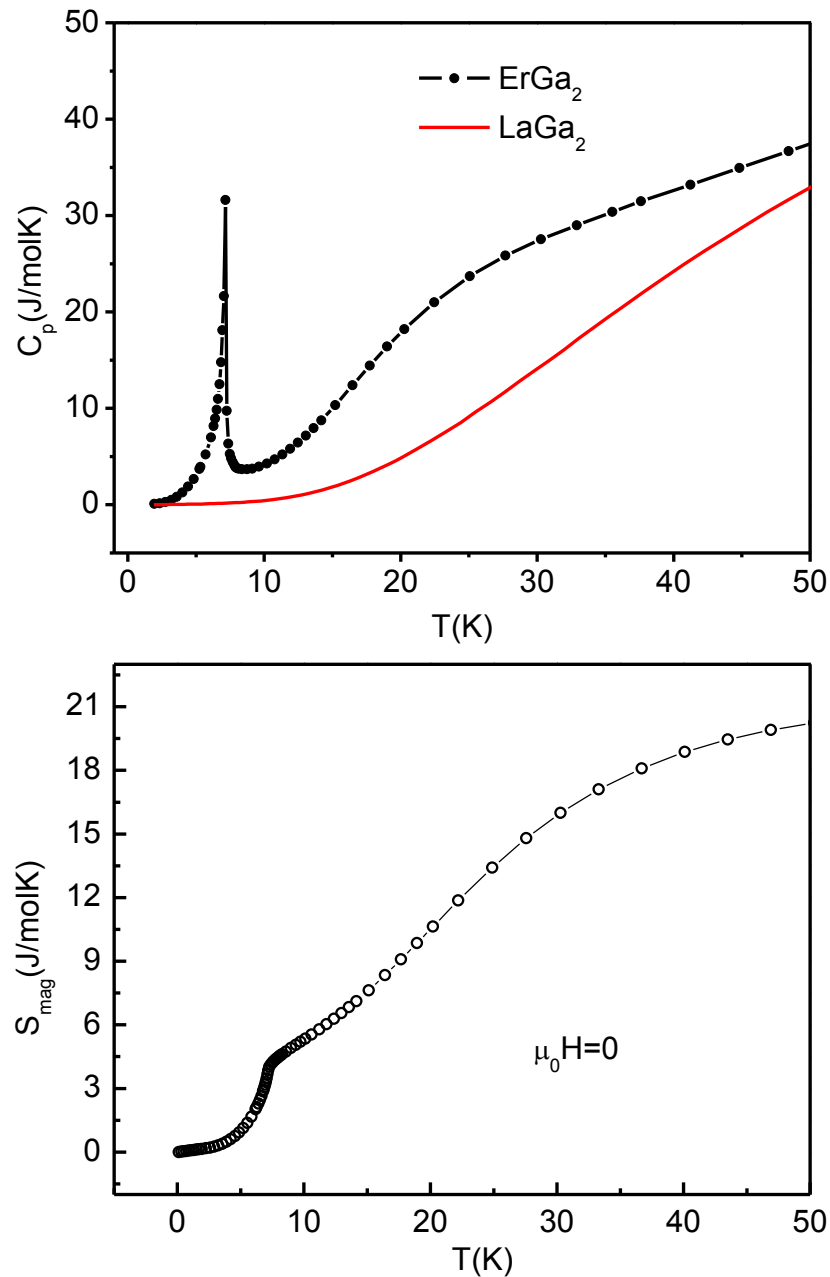


Figura 4.17 (a) Calor específico do composto de ErGa_2 em função da temperatura. A curva continua em vermelho representa o calor específico do LaGa_2 , composto isoestrutural utilizado para se obter a contribuição magnética do ErGa_2 . (b) Dependência da entropia com a temperatura para o ErGa_2 .

Nosso objetivo neste trabalho é obter o EMC com o campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente ao eixo c. O ΔS foi obtido através de curvas de magnetização em função da temperatura (Figuras 4.18 e 4.19), da maneira análoga àquela feita na seção anterior para o composto de DyAl_2 .

Na Figura 4.18 mostramos o comportamento da magnetização em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicados paralelamente ao eixo c. Este comportamento é bastante complicado devido à existência de duas transições metamagnéticas. Para baixos campos ($H < 1.5\text{T}$) um pico estreito é observado em T_N que se desloca para temperaturas menores com o aumento do campo magnético, como esperado para um material antiferromagnético. Para $H > 3\text{T}$ a magnetização tem o comportamento de um material ferromagnético, uma vez que todos os spins estão todos alinhados com o campo magnético, como visto na Figura 4.15.

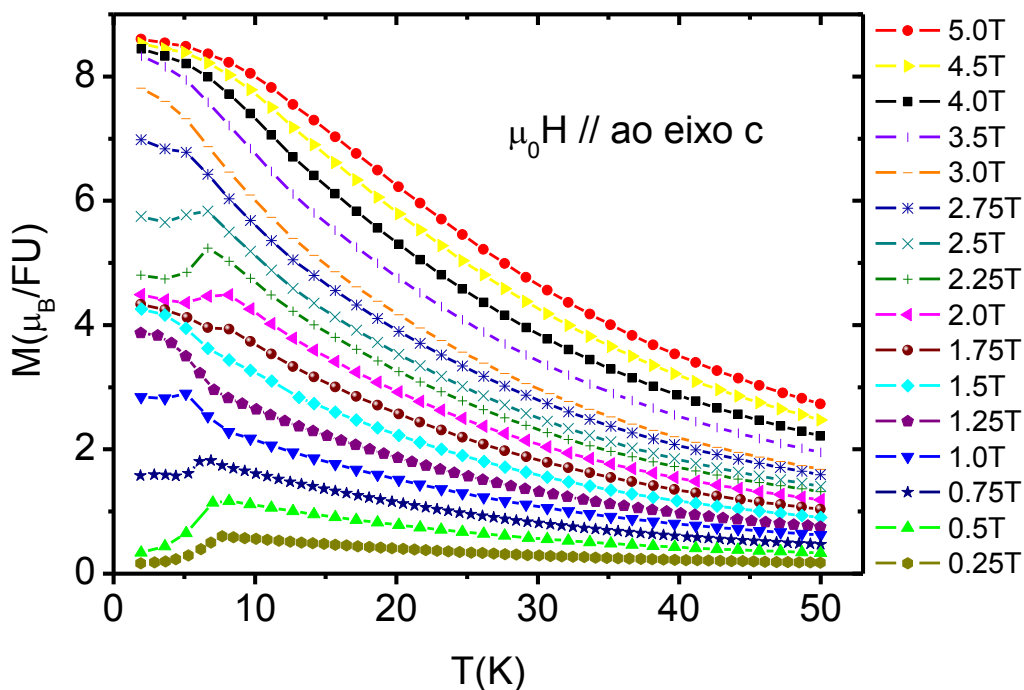


Figura 4.18- Dependência da magnetização com a temperatura para o ErGa_2 medida para diferentes valores de campos magnéticos aplicados paralelamente ao eixo c.

Quando o campo é aplicado perpendicularmente ao eixo c (Figura 4.19) da amostra a resposta magnética do material é baixa, atingindo o valor de $1.8\mu_B$ para o campo de 5T . Este comportamento mostra que quando o campo é aplicado nesta direção a maior parte das sub-redes magnéticas permanece alinhada com o eixo c antiparalelamente, não contribuindo assim para a magnetização. Podemos notar também que o comportamento das curvas de magnetização em função da temperatura praticamente independe do valor do campo magnético aplicado.

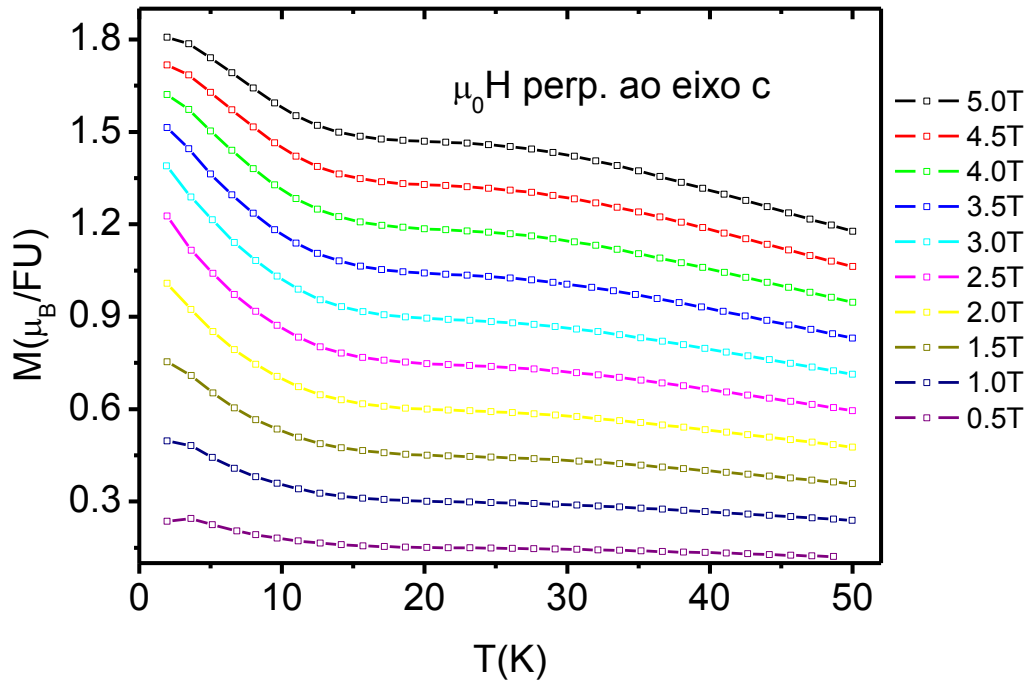


Figura 4.19- Dependência da magnetização com a temperatura para o $ErGa_2$ medida para diferentes valores de campos magnéticos aplicados perpendicularmente ao eixo c.

A figura 4.20 mostra a variação da entropia magnética com a temperatura para variações de campo magnético de 3T, 4T e 5T aplicados paralelamente ao eixo c. A curva foi calculada utilizando a relação de Maxwell de maneira análoga a descrita para o composto de $DyAl_2$. Observamos que um EMC negativo ocorre para $\Delta H=3T$, atingindo o valor máximo de 6J/kgK em 9K. O EMC negativo aparece, porque para campos menores do que 3T, o sistema apresenta ordenamento antiferromagnético, de modo que a ação do campo magnético favorece a quebra desta organização provocando assim um aumento da entropia ($-\Delta S < 0$). Entretanto, para $\Delta H > 3T$, o EMC se torna positivo e ΔS apresenta máximos, em $T=5K$, de 2,27 J/kgK e 6.22J/kgK para variações de campo magnético de 4T e 5T respectivamente.

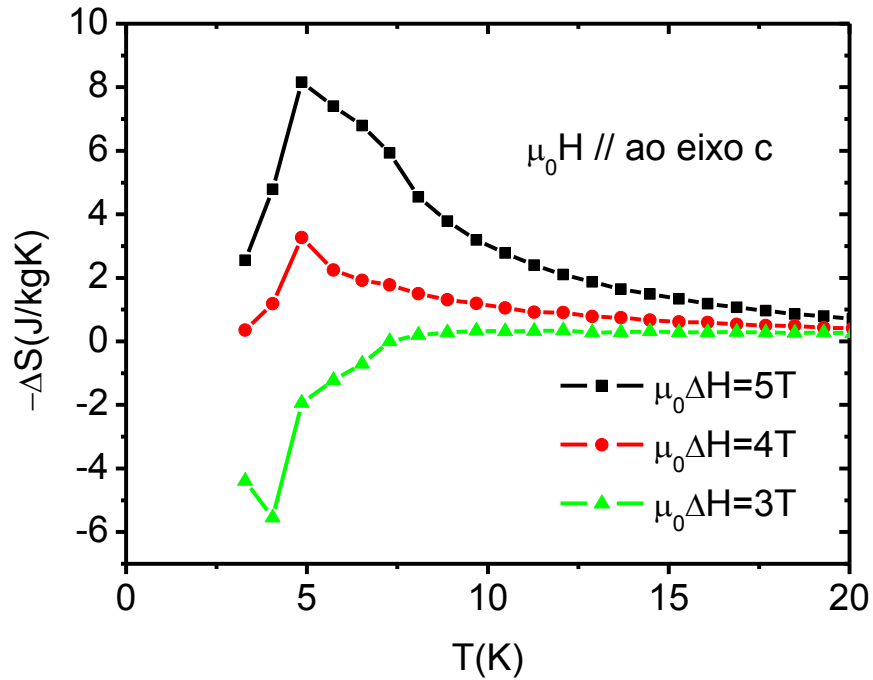


Figura 4.20 Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para variações de campos magnéticos de até 5T aplicados paralelamente ao eixo c.

A Figura 4.21 mostra a variação da entropia magnética com a temperatura para variações de campo magnético de 3T, 4T e 5T aplicadas perpendicularmente ao eixo c. Vemos que a variação da entropia cresce continuamente a partir de 10K no entanto os valores atingido são bem menores do que os vistos com o campo aplicado paralelamente ao eixo c.

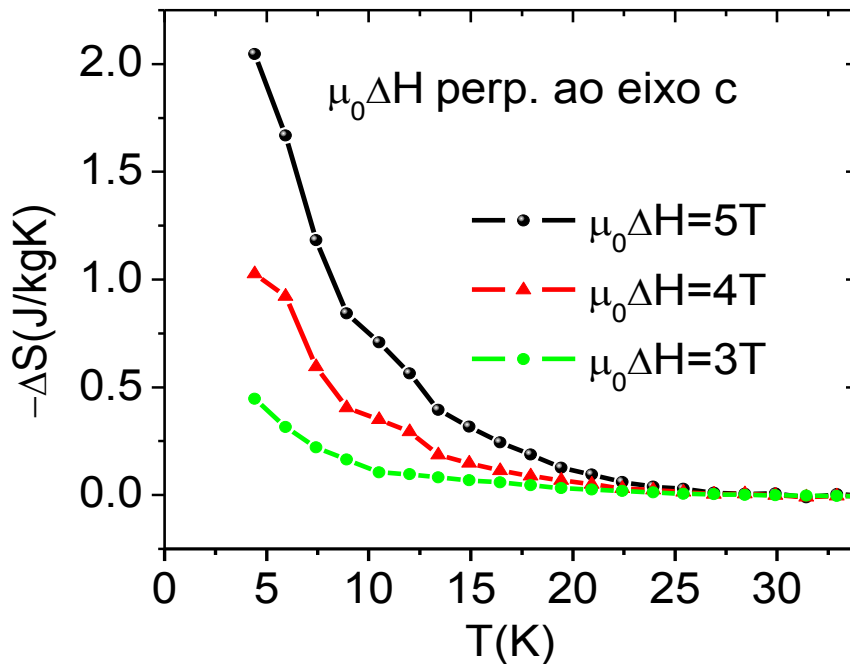


Figura 4.21- Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para variações de campos magnéticos de até 5T aplicados paralelamente ao eixo c.

Comparando os resultados mostrados nas figuras 4.20 e 4.21 pode se afirmar que o monocrystal de ErGa_2 apresenta grande anisotropia em suas propriedades magnetocalóricas. O EMC anisotrópico foi calculado através da subtração entre as curvas de variação de entropia com o campo aplicado paralelamente e perpendicularmente ao eixo c, os resultados estão mostrados na Figura 4.22. Podemos notar que EMC anisotrópico é muito semelhante ao EMC convencional quando o campo magnético está aplicado paralelamente ao eixo c.

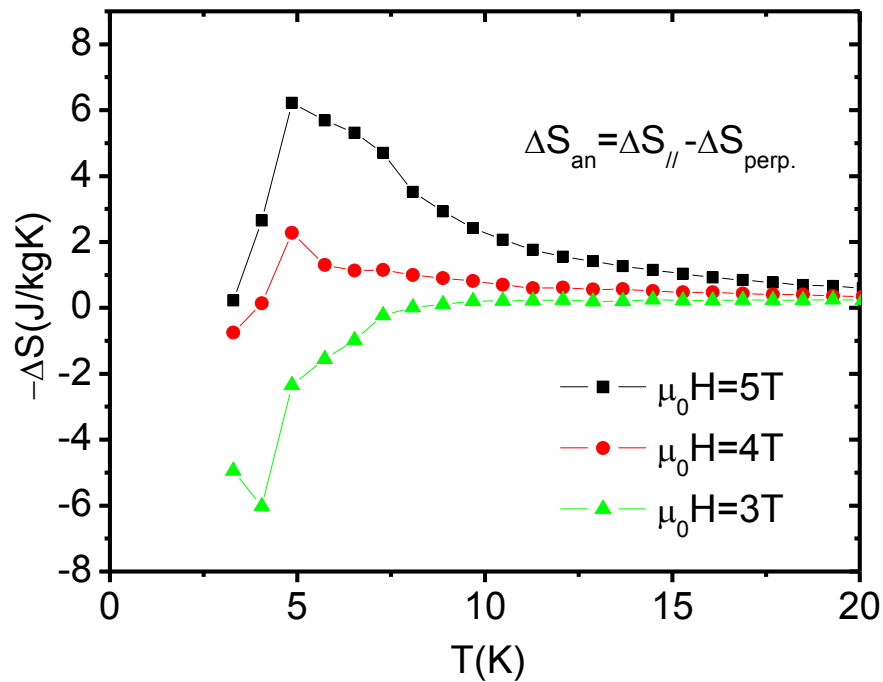


Figura 4.22 EMC anisotrópico para o composto de ErGa_2 para diferentes variações de campo magnético

4.2.2-HoGa₂

A Figura 4.23 mostra uma projeção de uma estrutura cristalina tipo AlB₂. No caso do HoGa₂, os átomos de Ho ocupam o centro de um prisma hexagonal formado pela sobreposição das redes de átomos de Ga.

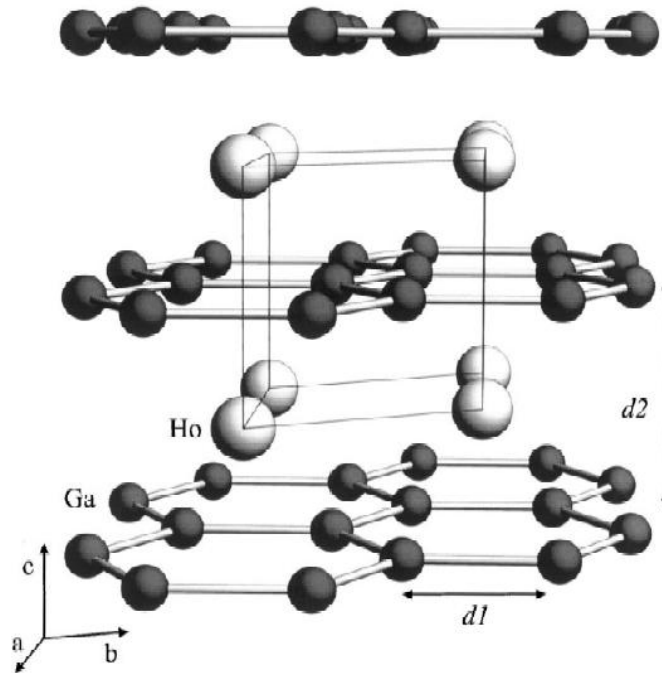


Figura 4.23 Estrutura cristalina tipo AlB₂ do HoGa₂

A Figura 4.24(a) mostra os dados de magnetização em função da temperatura, obtidos para a amostra de HoGa₂. A medida foi realizada com um campo magnético de 0.1T aplicado perpendicularmente do eixo c. Em detalhe vemos que o material sofre uma transição AF a $T_N=7.6K$ (I_2) seguida de outra transição para uma segunda fase ordenada magneticamente (I_0) em $T=6.5K$. Experimentos de difração de Neutrões (33) mostram que a fase I_0 apresenta uma estrutura simples colinear antiferromagnética com um vetor de propagação $Q_1(0,10)$ em unidades reduzidas da rede recíproca hexagonal. Em $T_T < T < T_N$ (fase I_2) duas subestruturas coexistem. Uma das subestruturas permanece com o mesmo vetor de propagação Q_1 , enquanto que a outra apresenta uma estrutura de amplitude incomensurável com vetor de propagação $Q_2(0.123,1,0)$.

Em ambas as fases, os momentos magnéticos dos íons de Ho^{3+} se alinham perpendicularmente ao eixo c.

Na região paramagnética ($T > 100\text{K}$) a $\chi(T)$ apresenta um comportamento Curie Weiss. O momento magnético efetivo foi determinado usando a inclinação da curva de $1/\chi$ em função da temperatura (Figura 4.24(b)) para $T > 100\text{K}$. O valor obtido para o momento efetivo é de $10.06\mu_B$, em boa concordância com o valor esperado para íon livre de Ho^{3+} .

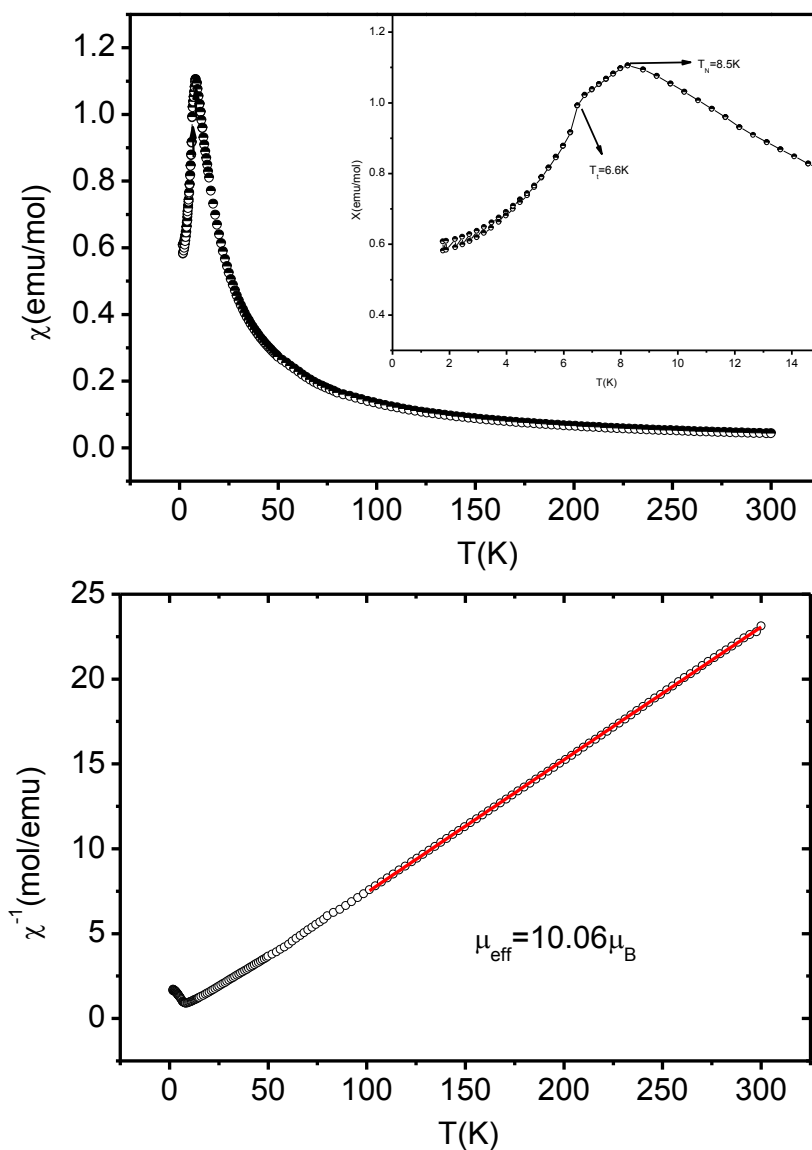


Figura 4.24 (a) Suscetibilidade magnética tomada com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo c. No insert um visão detalhada do comportamento da suscetibilidade para baixas temperaturas. (b) Inverso da suscetibilidade magnética, linha vermelha representa o ajuste Curie Weiss.

A Figura 4.25 mostra o processo de magnetização do HoGa_2 em 2K para o campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente ao eixo c. O eixo c corresponde ao eixo de difícil magnetização. Entretanto, ao longo deste eixo o comportamento da magnetização não é linear indicando a possível ocorrência de uma transição acima de 70kOe. Quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao eixo c a magnetização atinge o valor de $8.2\mu_B$ para $\mu_0 H > 3.5\text{T}$, no entanto a curva de magnetização ainda não está saturada. O valor da magnetização para $\mu_0 H > 3.5\text{T}$ mostra que a maioria dos íons de Ho estão alinhados com o campo magnético.

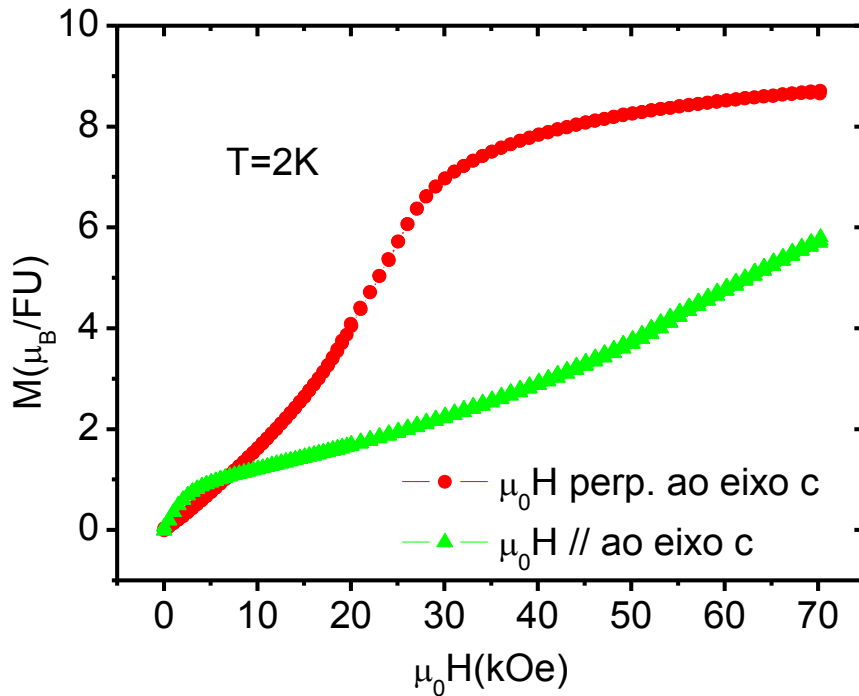


Figura 4.25 Comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente ao eixo c a temperatura de 2K.

A Figura 4.26 mostra a magnetização em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicados paralelamente ao eixo c. Neste caso, para todos os campos magnéticos medidos, a amostra apresenta um comportamento típico de material antiferromagnético. Já quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao eixo c (Figura 4.27) vemos que para $H < 2.5\text{T}$ a amostra apresenta ordenamento antiferromagnético, mas para $H \geq 3\text{T}$, os spin se alinham com o campo magnético, ou seja, a amostra apresenta comportamento ferromagnético.

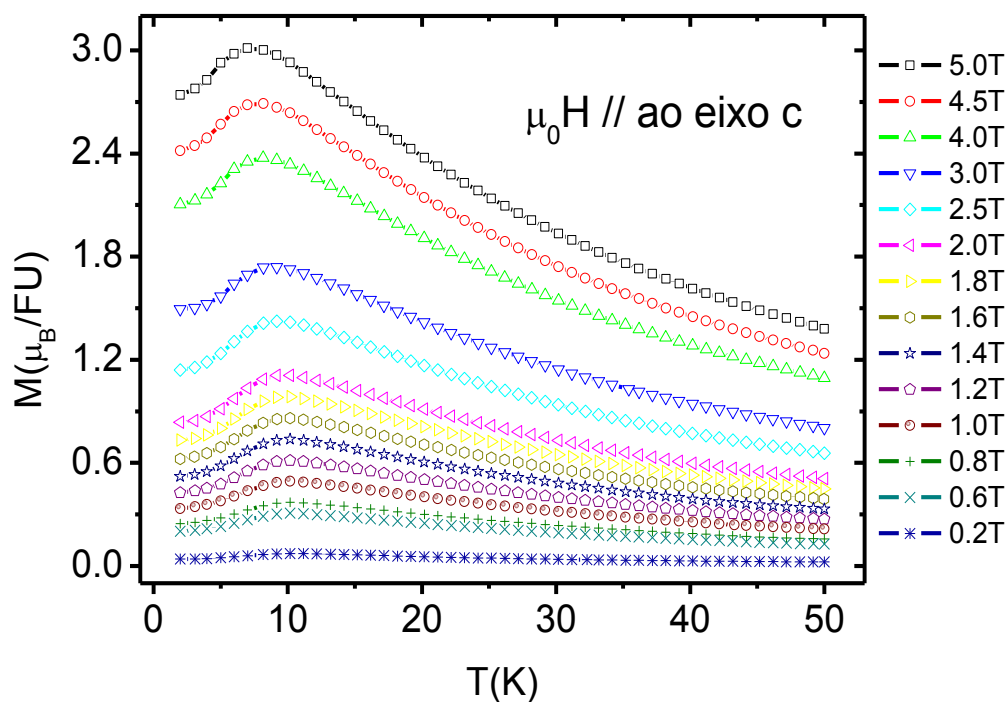


Figura 4.26 Dependência da magnetização com a temperatura para o HoGa_2 medida para diferentes valores de campos magnéticos aplicados paralelamente ao eixo c .

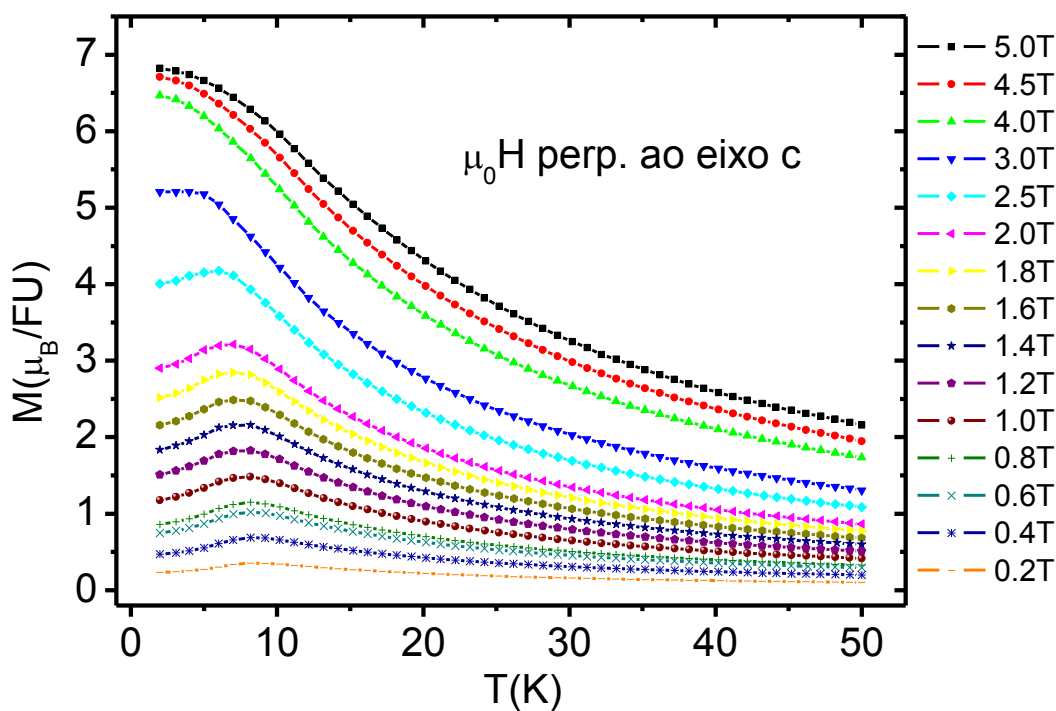


Figura 4.27 Dependência da magnetização com a temperatura para o HoGa_2 medida para diferentes valores de campos magnéticos aplicados perpendicularmente ao eixo c .

Usando as curvas de magnetização isocampos (veja Fig. 4.26 e 4.27) calculamos a variação isotérmica da entropia para o campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente ao eixo c, o processo de calculo é o mesmo que foi descrito para o caso do DyAl₂ na seção 4.1. Estes resultados são mostrados nas figuras 4.28 e 4.29.

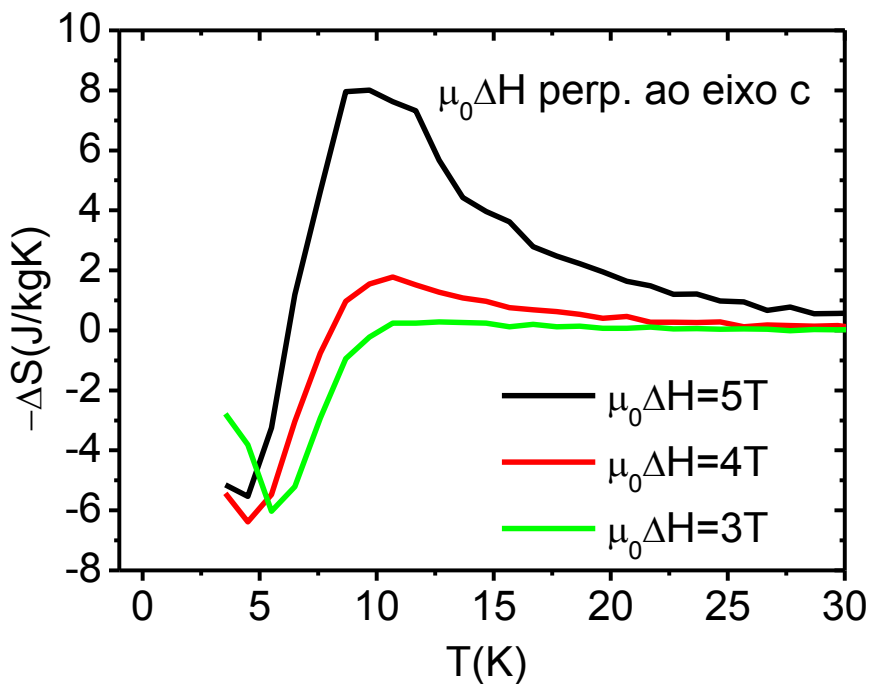


Figura 4.28 Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para variações de campos magnéticos de até 5T aplicados perpendicularmente ao eixo c.

Note que para o campo aplicado perpendicularmente ao eixo c um EMC negativo ocorre para as três variações de campo magnético realizadas. O aumento da variação do campo magnético não aumenta de magnitude do EMC negativo, apenas o desloca seu máximo para temperaturas mais baixas. O EMC negativo, como já dito anteriormente, é consequência do ordenamento AF que neste composto corre somente para campos magnéticos menores do que 3T. Para $\mu_0H > 3T$ a amostra apresenta comportamento ferromagnético Figura 4.27, então como esperado, notamos o aparecimento de $-\Delta S$ positivo próximo de 10K (temperatura crítica do composto quando esta com alinhamento ferromagnético), atingindo o máximo de 8J/KgK para $\Delta H = 5T$.

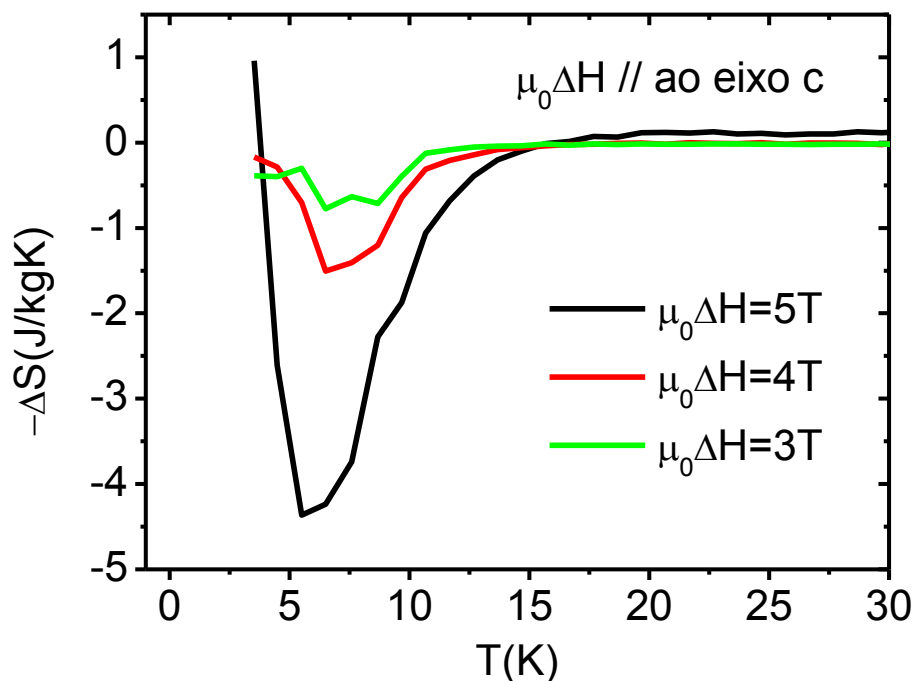


Figura 4.29 Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para variações de campos magnéticos de até 5T aplicados paralelamente ao eixo c.

Em contrapartida quando o campo é aplicado ao longo do eixo c apenas o EMC negativo é observado (Figura 4.29). Esse comportamento ocorre porque com o campo aplicado paralelamente ao eixo c, o composto apresenta um ordenamento AF em todos os campos medidos, como pode ser visto na Figura 4.26.

O EMC anisotrópico foi calculado através da subtração entre as curvas de variação de entropia com o campo aplicado paralelamente e perpendicularmente ao eixo c (Figura 4.30). Podemos notar que EMC anisotrópico é muito semelhante ao EMC convencional com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo c, no entanto os valores de máximo ΔS são ligeiramente superiores.

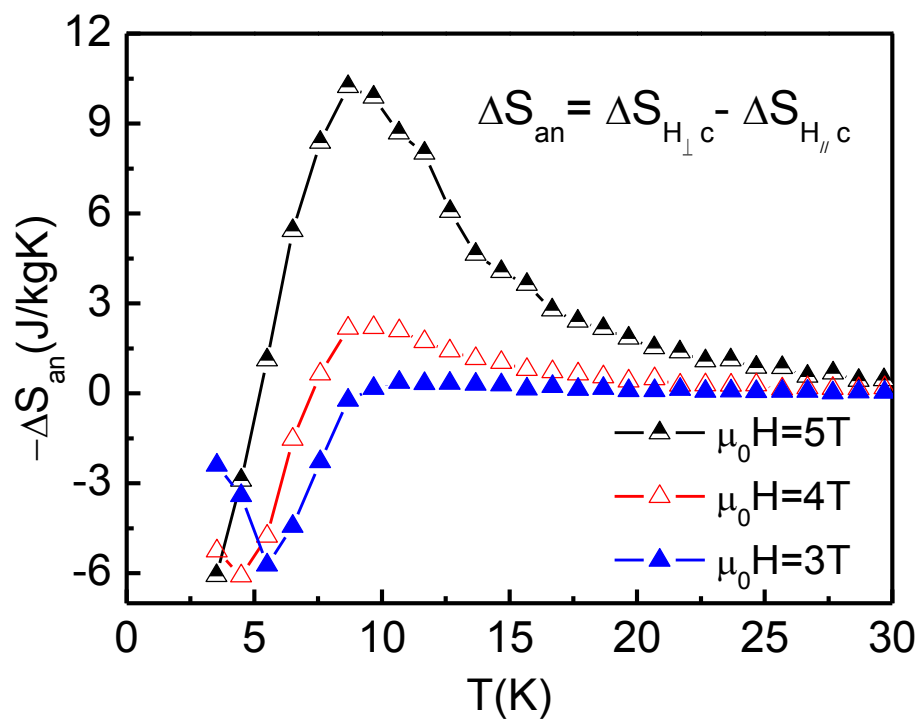


Figura 4.30 EMC anisotrópico para o composto de HoGa_2 para diferentes variações de campo magnético

4.3- RBi (R=Dy,Ho)

Nesta seção apresentamos resultados experimentais obtidos sobre o efeito da anisotropia magnetocristalina sobre as propriedades magnetocalóricas dos sistemas DyBi e HoBi. Estes compostos cristalizam-se com estrutura cúbica tipo NaCl mas, em baixas temperaturas ($T < 10\text{K}$), apresentam uma transição de primeira ordem para uma estrutura pseudo tetragonal antiferromagnética (36).

Os monocristais utilizados, foram crescidos utilizando o metodo de auto-fluxo metalico. Para o processo de crescimento utilizamos uma razão composto/fluxo de 1:15. As quantidades estequiométricas juntamente com o fluxo foram colocadas em um cadinho de alumina (Al_2O_3) e seladas em uma ampola de quartzo sob atmosfera de argônio. Subsequentemente o material foi aquecido até 1100°C , mantido nesta temperatura por 2 horas e depois foi resfriado lentamente a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{hora}$ até 250°C . Nesta temperatura as amostras foram retiradas do forno e submetidas a um processo de centrifugação para a retirada do excesso de bismuto usado como fluxo. A Figura 4.31 mostra uma foto dos cristais de DyBi encapsulados em atmosfera de Ar. Esses materiais necessitam ser mantidos em uma atmosfera inerte, pois apresentam forte oxidação quando em contato com o ar.



Figura 4.31. Cristais de DyBi encapsulados em atmosfera de Ar para evitar a oxidação. Os cristais apresentam dimensões de aproximadamente 3mm cúbicos.

4.3.1- DyBi

A Figura 4.32 (a) mostra os dados de magnetização em função da temperatura, obtidos para a amostra de DyBi, a medida foi realizada no PPMS, com um campo magnético de 0.1T aplicado ao longo do eixo $\langle 100 \rangle$. Na região paramagnética ($T > 100\text{K}$), $\chi(T)$ apresenta um comportamento Curie Weiss. O momento magnético efetivo foi determinado usando a inclinação da curva de $1/\chi$ em função da temperatura (Figura 4.14 em detalhe) para $T > 100\text{K}$. O valor obtido para o momento efetivo é de $10.1\mu_B$ em boa concordância com resultados mostrados na literatura (37).

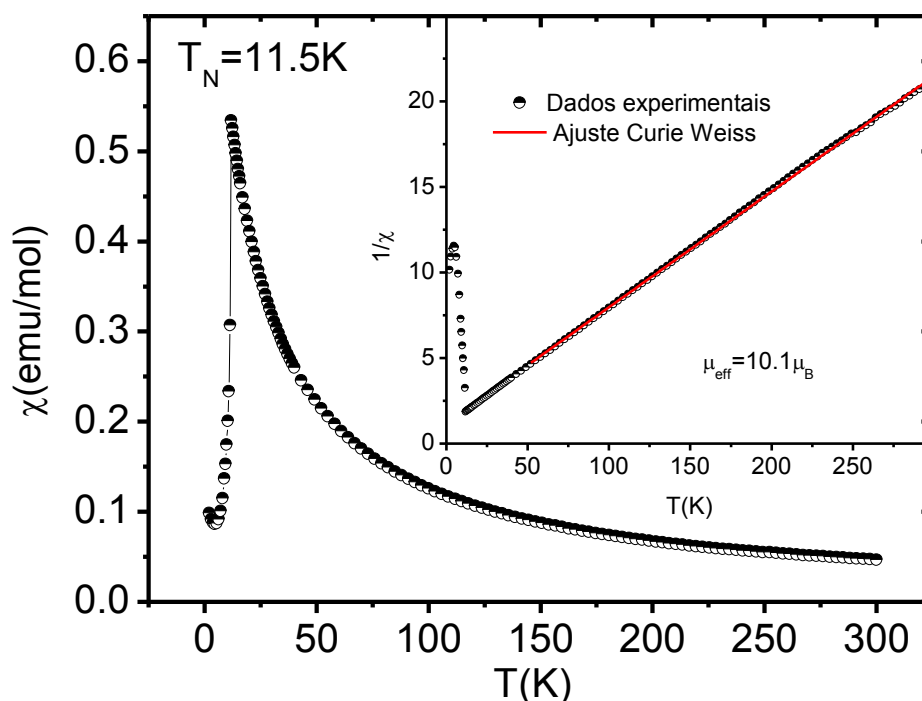


Figura 4.32 Dependência da suscetibilidade com a temperatura para o composto de DyBi com o campo magnético externo de 0.1T aplicado paralelamente ao eixo $\langle 100 \rangle$. O detalhe mostra o inverso da suscetibilidade magnética, linha vermelha representa o ajuste feito para determinação do momento efetivo seguindo a lei de Curie Weiss.

As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado nas principais direções cristalográficas em $T=4\text{K}$ são mostrados na **Figura 4.33**. Note que a aplicação de campo magnético induz uma transição metamagnética, sendo que o campo magnético crítico (H_c) depende da direção cristalográfica do monocristal. O H_c ocorre em 32 e 33kOe (em $T=2\text{K}$)

para as direções cristalográficas [110] e [111], respectivamente. Já na direção [100] a transição metamagnética ocorre em dois patamares (com $H_c = 37$ e 60 kOe) e o momento magnético atinge $9.3\mu_B$ (próximo do valor do íon livre $10\mu_B$), bem acima do valor de $6.3\mu_B$ obtidos para as direções [110] e [111].

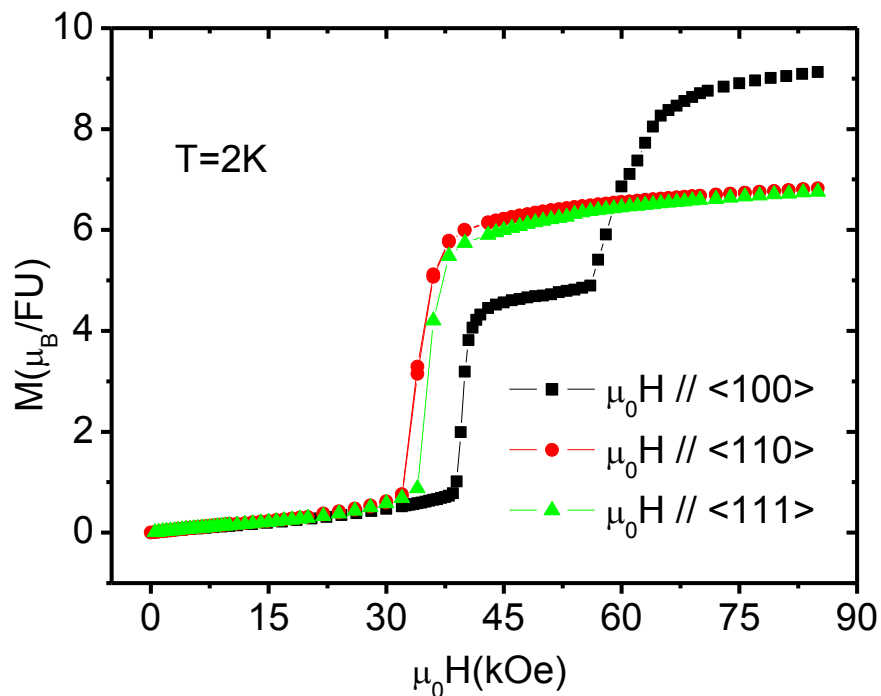


Figura 4.33 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado nas direções [100],[110] e [111], obtidas para o monocristal de DyBi em $T=2K$. Nesta figura é fácil verificar a forte anisotropia presente neste composto.

A Figura 4.34 mostra os dados de calor específico em função da temperatura obtidos para o composto de DyBi. Como a transição magnética destas amostras é de primeira ordem, ou seja, é acompanhada de uma transição estrutural, não foi possível medir o valor absoluto do calor específico. Isto ocorre porque nosso sistema de medidas utiliza o método de relaxação térmica o que impossibilita a medida da contribuição do calor latente da transformação de fase.

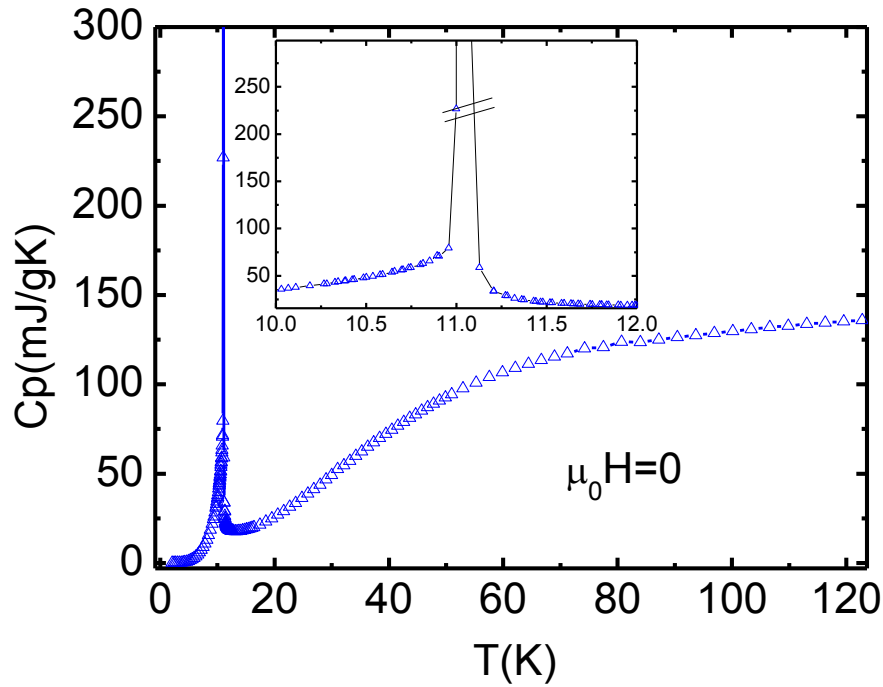


Figura 4.34 Curva de calor específico, obtida para o monocristal de DyBi. No detalhe mostramos a região onde ocorre a transição magnética e estrutural para o DyBi. Durante a transição de fase estrutural temos a presença de calor latente, que impossibilita a determinação do valor absoluto de Cp.

Como vimos na Figura 4.33 o comportamento da magnetização em função do campo magnético é muito similar para as direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Desta forma, como estamos interessados em explorar a anisotropia magnetocristalina, apenas iremos avaliar o efeito magnetocalórico com o campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. O EMC será calculado da mesma forma que foi feita anteriormente, ou seja, através das curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos. As curvas utilizadas para o cálculo são mostradas nas figuras 4.35 e 4.36.

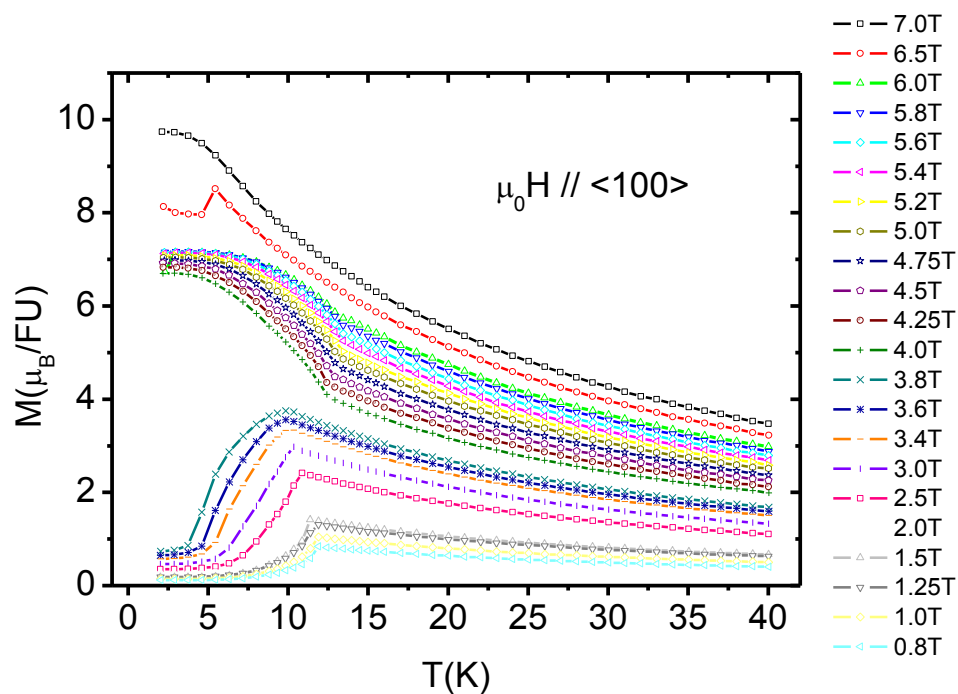


Figura 4.35 Curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados paralelamente a direção $\langle 100 \rangle$

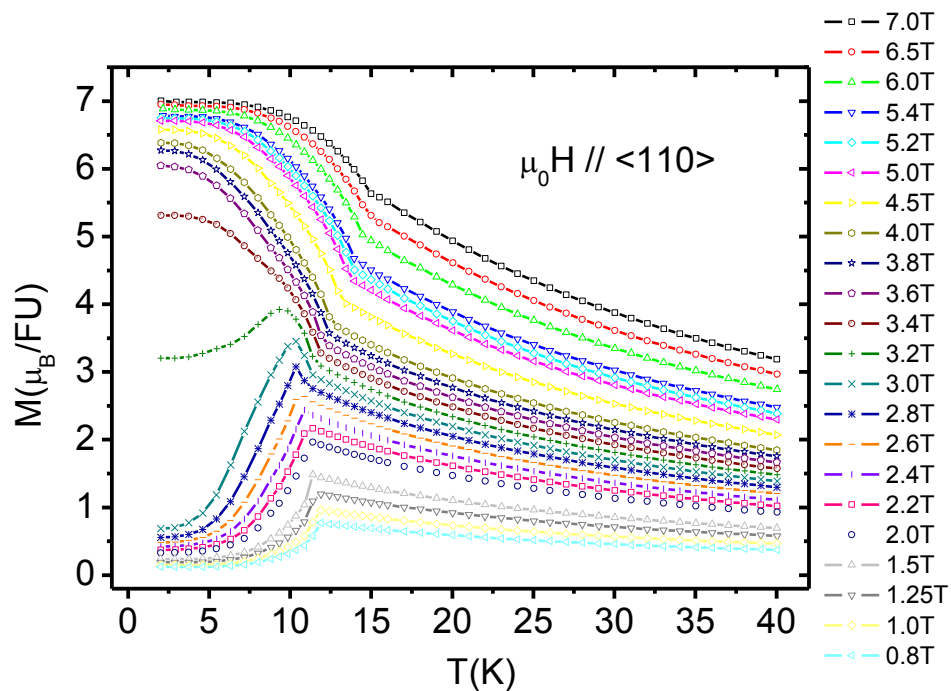


Figura 4.36 Curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados paralelamente a direção $\langle 111 \rangle$.

Calculamos a variação isotérmica da entropia para o campo magnético aplicado nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$, da mesma forma feita para o DyAl_2 na seção 4.1, estes resultados são mostrados nas figuras 4.37 e 4.38.

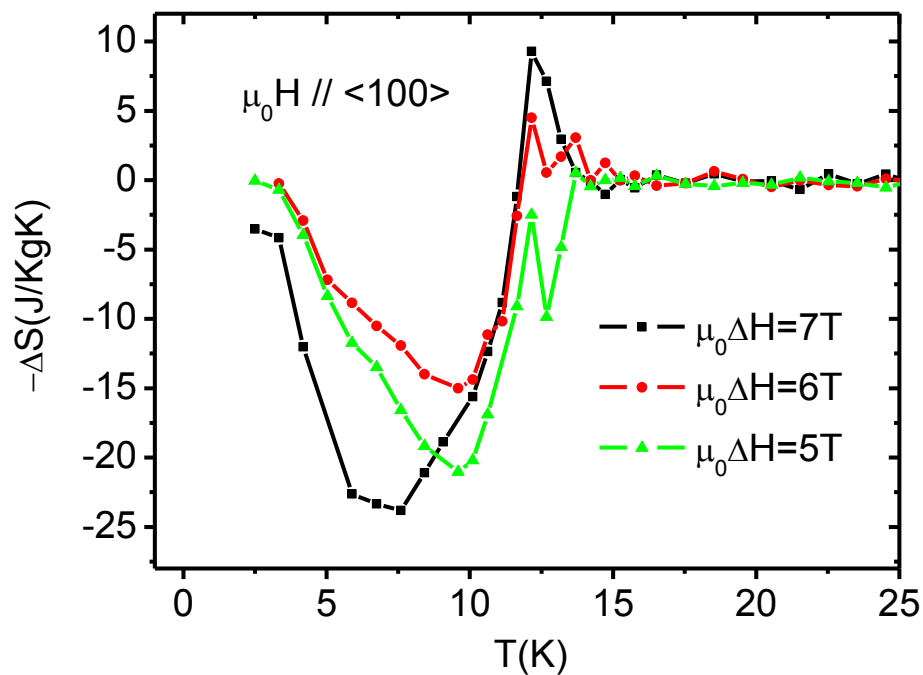


Figura 4.37 Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para diferentes valores de variação de campo magnético aplicado paralelamente a direção $\langle 100 \rangle$.

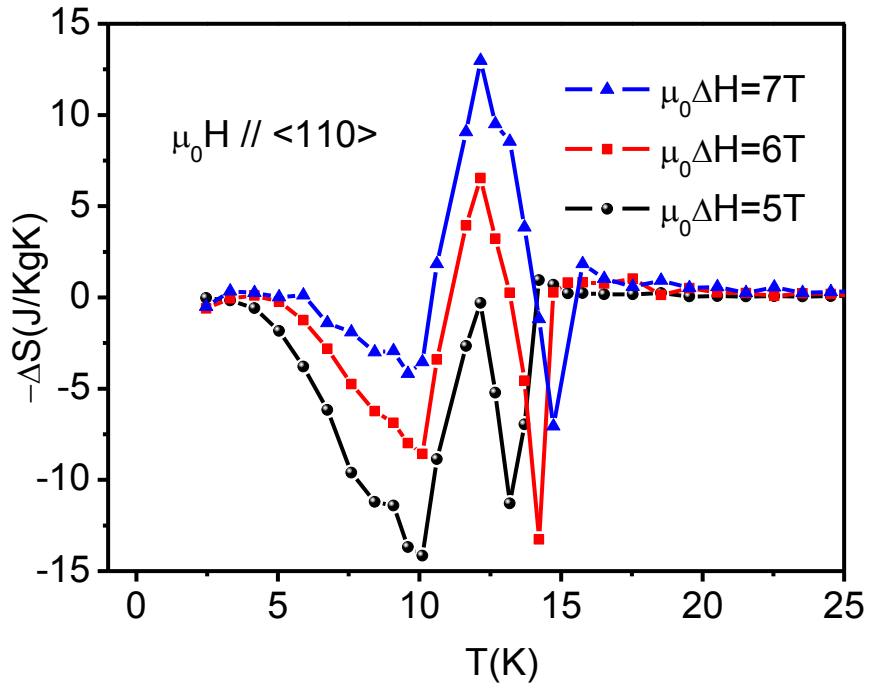


Figura 4.38 Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para diferentes valores de variação de campo magnético aplicado paralelamente a direção $\langle 110 \rangle$.

O EMC anisotrópico foi calculado através da subtração entre as curvas de variação de entropia com o campo magnético aplicado nos eixos $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$, os resultados estão mostrados na Figura 4.39. Podemos notar que EMC anisotrópico é muito semelhante ao EMC convencional com o campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$, no entanto os valores de máximo ΔS são ligeiramente superiores.

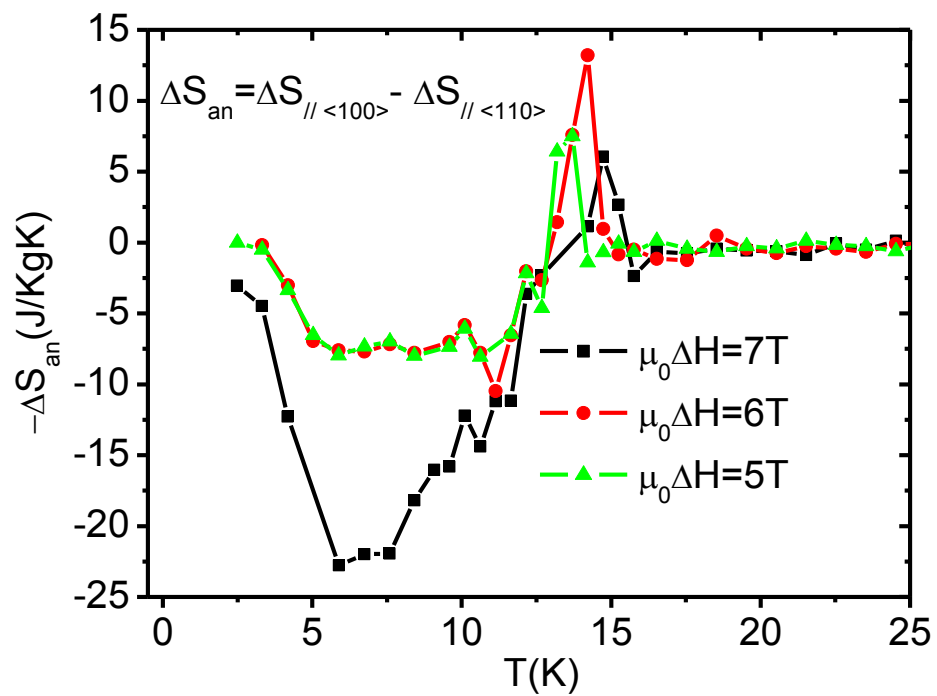


Figura 4.39 EMC anisotrópico para o composto DyBi para diferentes variações de campo magnético

4.3.2- HoBi

A dependência da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ em função da temperatura para a amostra de HoBi está mostrada na Figura 4.40(a). A medida foi realizada no equipamento PPMS com um campo magnético de 500Oe em um processo em que a amostra foi resfriada na presença do campo magnético, o resultado mostrado na Figura 4.40 (a) indica que o composto apresenta ordenamento antiferromagnético com $T_N=6K$. A Figura 4.40(b) mostra o inverso da suscetibilidade em função da temperatura e o ajuste a partir da lei de Curie Weiss. O valor do momento efetivo μ_{eff} obtido a partir do ajuste mostrado é de $10.08 \mu_B$.

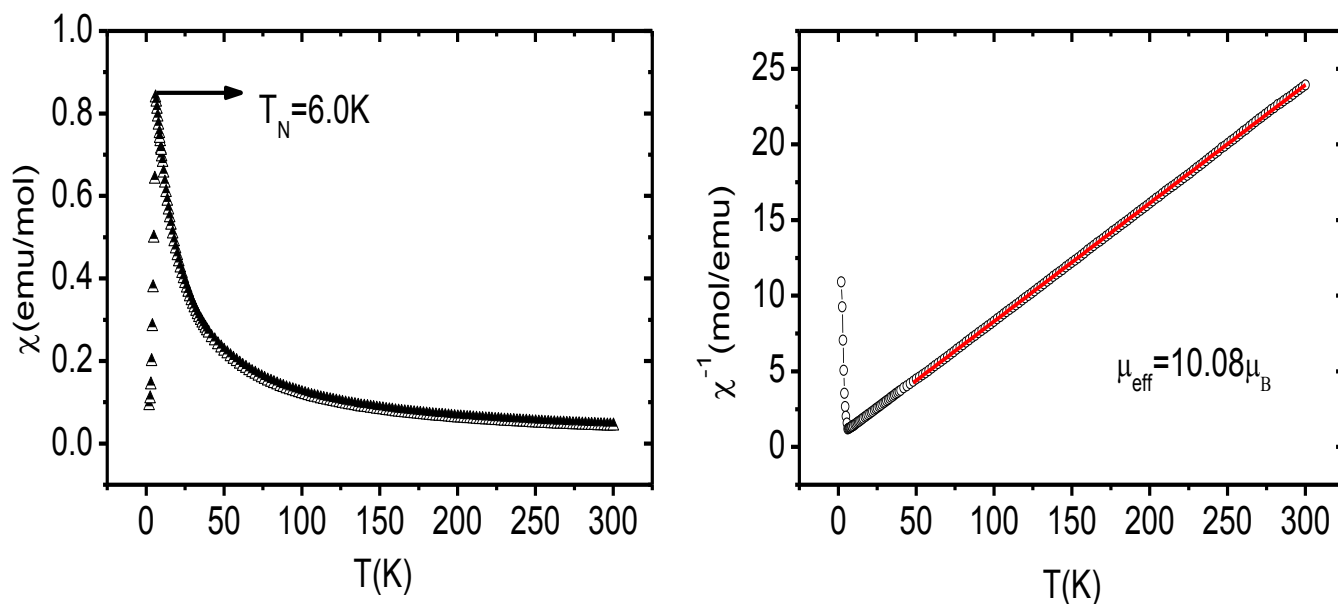


Figura 4.40 - Dependência da suscetibilidade com a temperatura para o composto de HoBi com o campo magnético externo de 0.05T aplicado paralelamente ao eixo $\langle 100 \rangle$. (b) Inverso da suscetibilidade magnética, linha vermelha representa o ajuste feito para determinação do momento efetivo seguindo a lei de Curie Weiss.

A Figura 4.41 mostra as curvas de magnetização com o campo magnético aplicado nas principais direções cristalográficas. O composto apresenta transição de uma estrutura antiferromagnética tipo II para uma estrutura ferrimagnética tipo-HoP (36). Esta transição ocorre em três degraus para as 3 direções cristalográficas medidas. No entanto, somente quando o

campo magnético aplicado ao longo do eixo $\langle 100 \rangle$ todos os momentos magnéticos se orientam paralelamente ao campo.

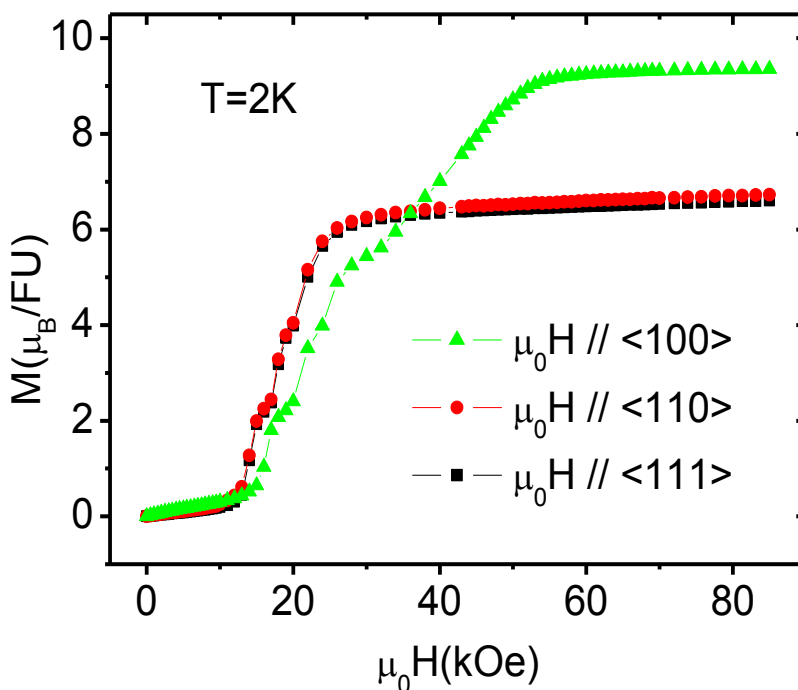


Figura 4.41 Curvas de magnetização em função do campo aplicado nas direções $[100]$, $[110]$ e $[111]$, obtidas para o monocristal de HoBi em $T=2\text{K}$.

A Figura 4.42 mostra os dados de calor específico em função da temperatura obtidos para HoBi. Como visto no caso do DyBi, esses compostos apresentam uma transição estrutural, que impossibilita a determinação do valor absoluto do calor específico na região de transição, uma vez que nosso sistema de medidas utiliza o método de relaxação térmica que não permite a medida da contribuição do calor latente de transformação de fase.

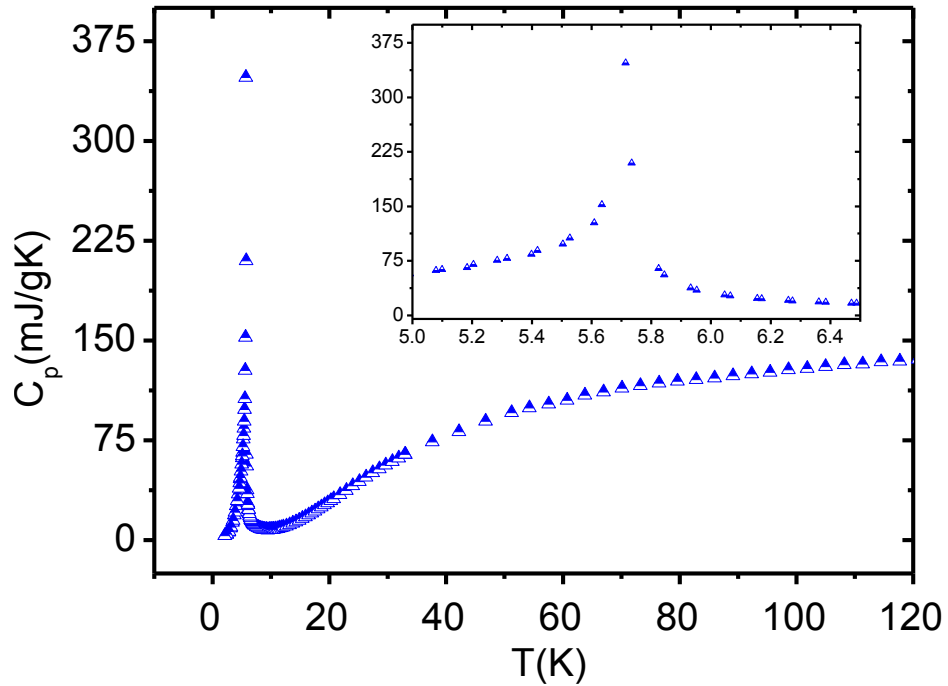


Figura 4.42 Curva de calor específico, obtida para o monocristal de HoBi. No detalhe mostramos a região onde ocorre a transição magnética e estrutural para o HoBi.

Da mesma forma como feito no caso do DyBi, como o comportamento da magnetização em função do campo magnético é muito similar para as direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, de forma que apenas iremos avaliar o efeito magnetocalórico com o campo magnético aplicado nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$. O EMC foi calculado da mesma forma que anteriormente, ou seja, através das curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos. As curvas utilizadas para o cálculo são mostradas nas figuras 4.43 e 4.44.

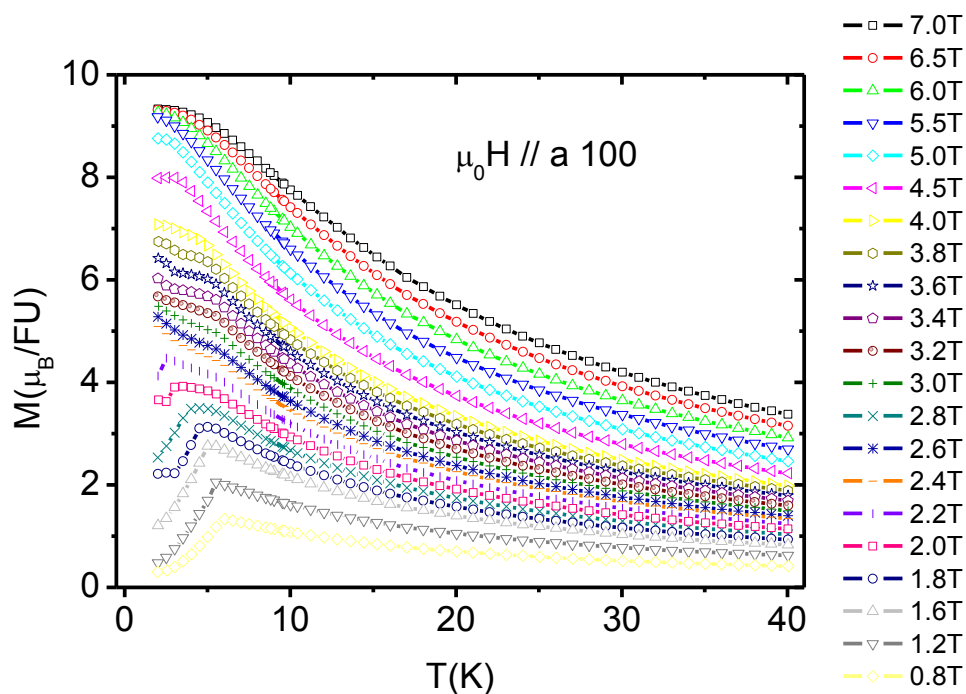


Figura 4.43 Curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados paralelamente a direção $<100>$

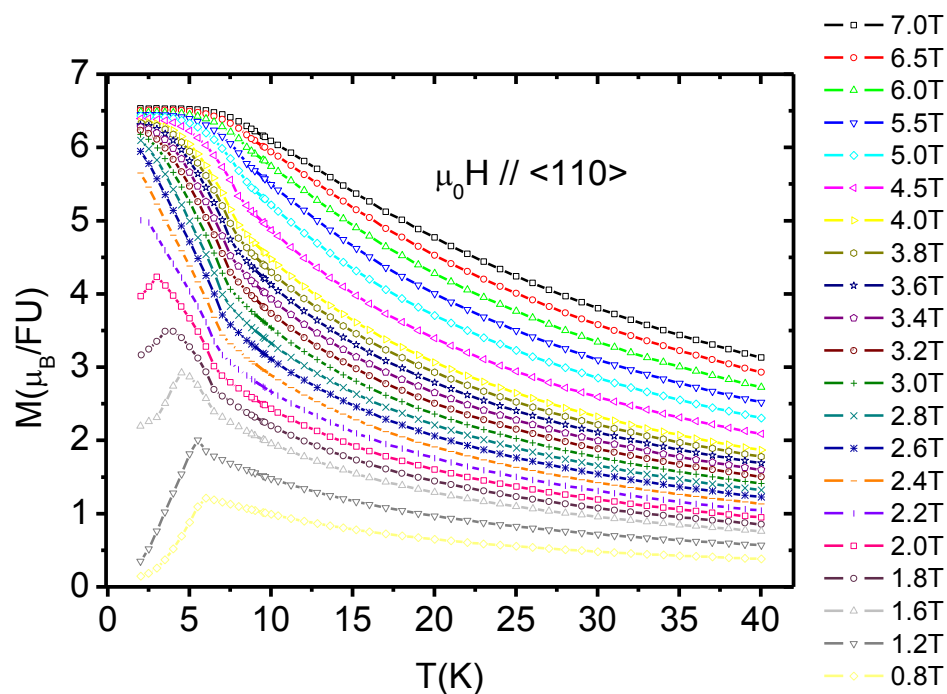


Figura 4.44 Curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados paralelamente a direção $<110>$

As figuras 4.45 e 4.46 mostram a variação isotérmica da entropia para o campo magnético aplicado nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ respectivamente.

Com o campo aplicado ao longo do eixo $\langle 100 \rangle$ Figura 4.45 vemos que para uma variação de campo magnético de 5T o EMC apresenta somente uma contribuição negativa em $T=4K$. Como já discutido anteriormente este pico negativo é devido ao ordenamento antiferromagnético da amostra. Por outro lado, para $\mu_0 H > 5T$, a amostra já possui quase todos seus momentos magnéticos alinhados ferromagneticamente e então, o pico negativo é reduzido e um pico positivo ocorre em $T=6.5K$

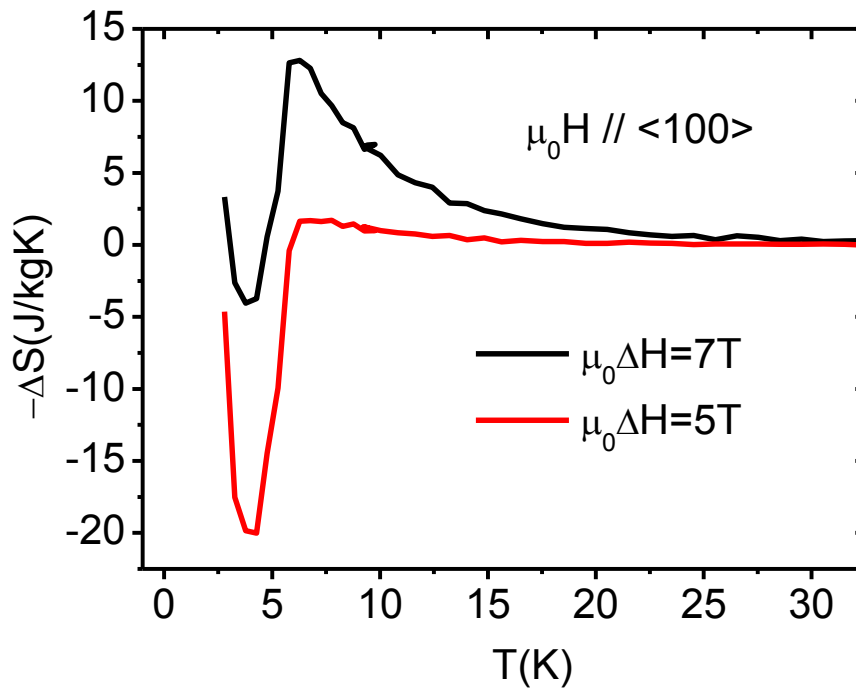


Figura 4.45 Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para diferentes valores de variação de campo magnético aplicado paralelamente a direção $\langle 100 \rangle$.

Na **Figura 4.46** vemos que quando o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo $\langle 110 \rangle$, apenas o pico positivo do EMC é observado em $T=6.5K$, que aumenta com o aumento da variação de campo magnético. Aqui o EMC apresenta sempre valor positivo pois para as duas variações de campo magnético calculadas o composto já apresenta um comportamento ferromagnético.

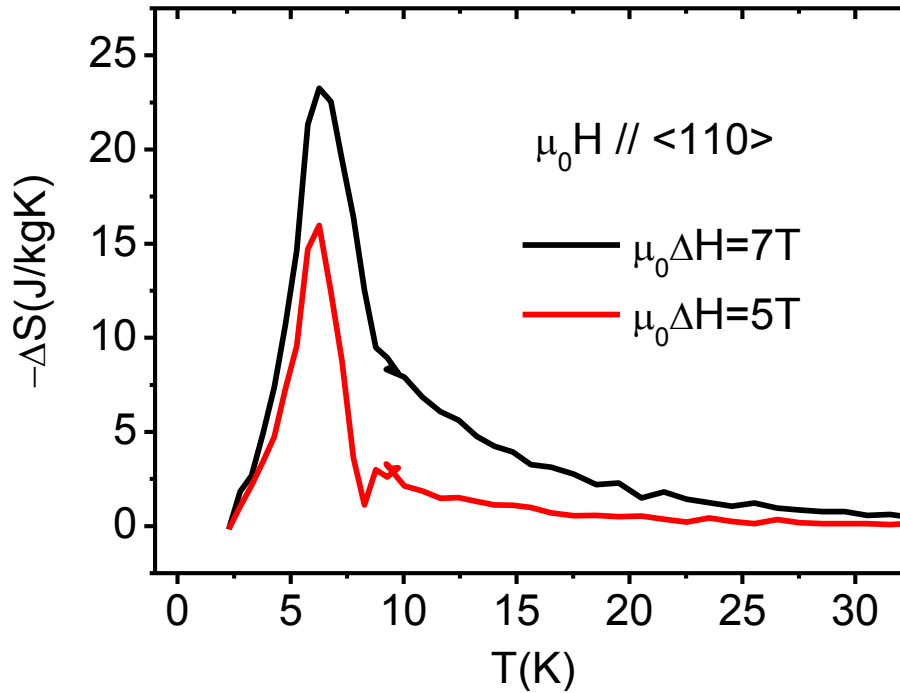


Figura 4.46 Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para diferentes valores de variação de campo magnético aplicado paralelamente a direção $<110>$.

O EMC anisotrópico calculado pela subtração entre a variação da entropia com o campo aplicado paralelamente ao eixo $<100>$ e $<111>$ é mostrado na Figura 4.47. Aqui temos um resultado bastante interessante: o EMC anisotrópico além de ser maior que o EMC convencional nos dois eixos, é máximo para a menor variação de campo magnético calculado ($\mu_0 H = 5T$).

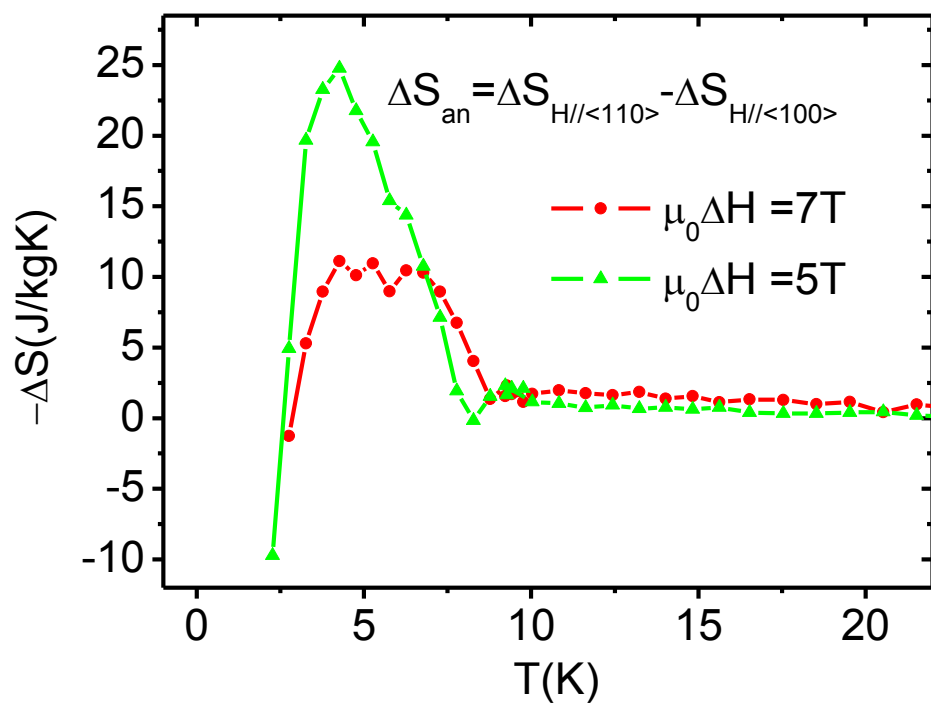


Figura 4.47 EMC anisotrópico para o composto de HoBi para diferentes variações de campo magnético

5- Conclusões

No capítulo anterior apresentamos e discutimos os resultados obtidos no estudo do efeito da anisotropia magnetocristalina nas propriedades magnetocalóricas dos compostos DyAl_2 , RGa_2 ($\text{R}=\text{Er}, \text{Ho}$) e RBi ($\text{R}=\text{Dy}, \text{Ho}$). A análise destes resultados nos permitiu chegar às seguintes conclusões:

1- Para o composto DyAl_2 foi possível simular as curvas de magnetização utilizando o hamiltoniano de CC e a aproximação de campo médio que, embora sendo um modelo simples, apresenta boa concordância com os resultados experimentais. Neste composto obtivemos um resultado bastante interessante no qual a variação isotérmica da entropia $\Delta S_{\text{anisotrópico}}$ obtida pela variação da direção do campo H (EMC anisotrópico) é pouco maior do que ΔS_{iso} convencional, considerando, no entanto, que o EMC anisotrópico ocorre na temperatura de reorientação de spin ($T=42\text{K}$).

2- A forte anisotropia presente no ErGa_2 e no HoGa_2 contribui para uma expressiva diferença no ΔS_{mag} (~ 7 e $11\text{J/kgK}@5\text{T}$, respectivamente, para $T\sim 10\text{K}$) quando o campo é aplicado paralela ou perpendicularmente ao eixo fácil. Em ambos os casos a variação anisotrópica de entropia com a temperatura é semelhante ao ΔS convencional com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo fácil de magnetização (eixo c para o ErGa_2 e plano ab para o HoGa_2). Observamos ainda que o EMC do ErGa_2 é fortemente afetado pelo campo cristalino. Medidas de calor específico mostraram um acentuado pico tipo Schottky centrado em 40K e, conseqüentemente, somente parte da entropia magnética total se apresenta na temperatura de ordenamento antiferromagnética.

3- Nos compostos de DyBi e HoBi o valor obtido para o EMC anisotrópico foi maior do que o EMC convencional (cerca de 15% para o DyBi e 45% para o HoBi). Para os dois compostos foi obtido o EMC anisotrópico para os campos magnéticos de 5T, 6T e 7T. Para o HoBi obtivemos um resultado bastante interessante, no qual o EMC anisotrópico encontrado para $\mu_0 H = 5\text{T}$, 24.7J/KgK , é aproximadamente o dobro do obtido para $\mu_0 H = 7\text{T}$.

De uma forma geral, os compostos estudados neste trabalho mostraram um EMC anisotrópico significativo em baixas temperaturas ($T < 15\text{K}$). A magnitude da variação isotérmica anisotrópica de entropia é próxima dos valores reportados para o EMC convencional para estes compostos. Como resultado deste trabalho, mostramos que o EMC anisotrópico pode ser uma alternativa interessante para aplicações tecnológicas.

Como perspectivas de novos trabalhos, pretendemos aperfeiçoar um sistema de medidas do fluxo de calor baseado em elementos Peltier, que foi desenvolvido paralelamente ao meu trabalho de mestrado, para podermos obter diretamente o fluxo de calor gerado pelos métodos convencional e anisotrópico. Além disso pretendemos obter novos monocristais das séries de RAl_2 , RGa_2 e RBi e aprofundar os estudos desses sistemas na tentativa de se obter mais informações sobre as propriedades magnéticas destes materiais bem como suas influências nas propriedades magnetocalóricas.

6- Bibliografia

1. **Warburg, E.** *Ann. Phys.* 1881, Vol. 13, 141.
2. **MacDougall, W. F. Giauque and D. P.** *Phys. Rev.* 43, 1933, Vol. 768.
3. **S. Breon, P. Shirron, R. Boyle, E. Canavan, M. DiPirro, A. Serlemitsos, J. Tuttle and P.** *Cryogenics.* 39, (1999)., Vol. 677.
4. **Debye, P.** *Ann. Phys.* 81, 1926, Vol. 1154.
5. **Brown, G. V. J.** *Appl. Phys.* 1976, Vol. 47.
6. **Jr., V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner.** *Phys. Rev. Lett.* 1997, Vol. 23.
7. **K. A. Gschneidner, V. K. Percharsky and C. B. Zimm.** *Proceedings of 50th Annual Appliance technical Conference.* 144, 1999.
8. **Tishin, A. M.** Magnetocaloric Effect in Vicinity of Phase Transition. *Handbook of Magnetic.* 12, 1999.
9. **R.L.Carlin.** *Magnetochemistry.* Springer-Verlag : Heildelberg, 1986.
10. **K.H.J.Buchow, F.R. de Boer.** *Physics of Magnetism and Magnetic Materials.* New York : Kluwer, 2003.
11. **Lee, J.D.** *Química Inorgânica não tão concisa.* São Paulo : Edgard Bluceher Ltda, 1999.
12. **Ashcroft, N. W. e Mermin, N. D.** *Solid State.* 1976.
13. **N. Kaltsoyannis, P. Scott.** *The f elements.* New York : Oxford University, 1999.
14. **K. N. R. Taylor, M. I. Darby.** *Physics of Rare Earth Solids.* London : Chapman an Hall, 1972.
15. **H. Tsunetsugu, M. Sigrist, e K. Ueda.** *Rev.Mod. Phys.* 1997, Vol. 69.
16. **Purwins, H.** Magnetic Properties of (Rare Earth)Al₂ Intermetallic. *Advanced Physics.* p309-405, 1990, Vol. 39.
17. **HUTCHINGS, M.T.** Point-Charge Calculations of Energy-Levels of Magnetic Ions in Cristalline Eletric Fields. *Solid State Physics.* 1964, Vol. 16, p.227-274.
18. **Jackson, J. D.** *Classical Eletrodinamics.* New York : s.n., 1975. Cap. 3. p. 67-69.
19. **STEVENS, K.W.H.** Matrix Elements and Operator Equivalentes Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions. *Proceedings of the Physical Society.* Section A, 1952, Vol. 65, p. 209-215.
20. **K. R. Lea, J. M. Leask and W. P. Wolf.** *J. Phys. Chem. Solids.* 23, 1962.
21. **Sereni, J.G.** Low Temperature Behaviour of Cerium Compounds. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1991.

22. **Leson, H. G. Purwins and A.** *Adv. Phys.* 1990, Vol. 39.
23. **Bak, P. J.** *Phys. C: Solid State Phys.* 1974, Vol. 7.
24. **Jr., V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner.** *J. Magn. Magn. Mater.* 1999, Vol. 44.
25. **P.J. von Ranke, I. G. de Oliveira, A. P. Guimarães and X. A. da Silva.** *PHYSICAL REVIEW B.* 61, 2000, Vol. 1.
26. **Sousa, Vinícius da Silva Ramos de.** Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro : UERJ, 2008.
27. **Fisk, Z. e Remeika, J. P.** *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* [ed.] K. A. Gschneider Jr. e L. Eying. Amsterdam : Elsevier Science Publishers, 1989.
28. **Fisk, P. C. Canfield e Z.** *Philos. Mag. B.* 1992, Vol. 65.
29. **Cullity B.D., S.R. Stock.** *Elements Of X Ray Diffraction.* 1956.
30. **Josephson, B. D.** *Phys. Lett.* 1, 1962, Vol. 1962.
31. **Petley, J. C. Gallop and B. W. J.** *Phys. E: Sci. Instrum.* 1976, Vol. 417.
32. **A. L. Lima, 1,* A. O. Tsokol,1 K. A. Gschneidner, Jr.,1,2 V. K. Pecharsky,1,2 T. A. Lograsso,1 and D. L. Schlagel1.** *Physical Review B.* 2005, Vol. 72.
33. **D. Gignoux, D. Schmitt, and F.Y. Zhang.** *Journal of Alloys and Compounds.* 234, 1996.
34. **D, Doukouré M and Gignoux.** *J. Magn. Magn. Mater.* 30, 1982, Vol. 111.
35. **Martim Divis, Manuel Richter, Jorg Forstreuter, Klaus Koepernik, Helmut Eschirig.** *J. Magn. Magn. Materials.* 176, 1997, Vols. L81-L88.
36. **F.Hulliger, H.R. Ott and T. Siegrist.** *Journal of the Less-Common Metals.* 96, 1984, Vols. 263-268.
37. **F.Hulliger.** *Journal of Magnetism and Magnetic Material.* 1243-1244, 1980.
38. **TODA, M., KUBO, R. e SAITÔ, N.** *Outlines of Statistical Mechanics.* In: . Berlim : Springer-Verlag, 1983. Cap. 2, p. 58.
39. **Benford, S. M.** *J. Appl. Phys.* 1979, Vol. 50.
40. **R. D. McMichael, J. J. Ritter, R. D. Shull.** *J. Appl. Phys.* 1993, Vol. 73.
41. **T. Hashimoto, T. Kuzuhara, M. Sahashi, K. Inomata, A. Tomokiyo e H. Yayama.** *J. Appl. Phys.* 1987, Vol. 62.
42. **SAKURAI, J. J.** *Modern Quantum Mechanics.* s.l. : Reading: Addison-Wesley, 1994. pag 189.

7- Apêndices

A- Interação de troca

Conforme discutido no capítulo 2, o estado fundamental de um íon isolado é dado pelas regras de Hund. É importante notar que, seguindo estas regras todos os elementos da tabela periódica com elétrons desemparelhados seriam magnéticos. No entanto, experimentalmente verifica-se que apenas compostos com alguns elementos de transição (com a camada 3d incompleta), e/ou lantanídeos (com a camada 4f incompleta) e/ou actinídeos (com a camada 5f incompleta) são magnéticos. Isto se deve à forma como os elementos se ligam e interagem quando formam sólidos.

O mecanismo responsável pelo aparecimento do ordenamento magnético é a chamada interação de troca. A troca pode ser realizada por elétrons num mesmo átomo (troca intra-atômica), por spins localizados em diferentes átomos (troca interatômica) ou num misto de ambas em metais, como o ferro (troca itinerante).

Nos compostos metálicos e intermetálicos formados com terras raras e outros elementos não magnéticos o magnetismo deve-se majoritariamente a uma troca interatômica indireta entre os spins, como veremos mais abaixo.

A1-Origem da troca

Para demonstrar a origem da interação de troca consideremos um sistema formado por dois elétrons localizados em $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$, que interagem entre si e com uma carga positiva Ze localizada na origem. Vamos assumir que conhecemos as autofunções do hamiltoniano de um elétron $H_0(\vec{r}, s)$, onde $s = \pm 1/2$ representa o spin do elétron. Assumimos também que este hamiltoniano não inclui a interação spin-órbita. O hamiltoniano será dado por:

$$H = H_0(\vec{r}_1, \sigma_1) + H_0(\vec{r}_2, \sigma_2) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (\text{A.1})$$

Consideremos a interação coulombiana entre os elétrons muito menor do que H_0 , de forma que podemos tratá-la em teoria de perturbação. Escolhemos como base para computar os elementos de matriz desta interação o produto entre as funções de onda de cada elétron. Pelo princípio de Pauli a função de onda total deve ser antisimétrica com relação à troca dos elétrons.

Desta forma, o sistema será descrito por duas autofunções que irão definir os estados de singleto (S=0) e de tripleto (S=1), dadas por²

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1(\bar{r}_1) \psi_2(\bar{r}_2) + \psi_1(\bar{r}_2) \psi_2(\bar{r}_1) \right] \chi_s \quad (\text{A.2})$$

$$\psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1(\bar{r}_1) \psi_2(\bar{r}_2) - \psi_1(\bar{r}_2) \psi_2(\bar{r}_1) \right] \chi_T \quad (\text{A.3})$$

A energia de cada um desses estados será $E_s = \int \psi_s^* H \psi_s d^3 \bar{r}_1 d^3 \bar{r}_2$ e $E_T = \int \psi_T^* H \psi_T d^3 \bar{r}_1 d^3 \bar{r}_2$. O Hamiltoniano (A.1) pode ser escrito numa forma “efetiva”, tal que

$$H = \frac{1}{4} (E_s + 3E_T) - (E_s - E_T) \bar{S}_1 \cdot \bar{S}_2. \quad (\text{A.4})$$

Temos em (A.4) a soma de um termo constante e um termo que depende diretamente do spin. Definimos a constante de troca(ou integral de troca) J por

$$J = \frac{E_s - E_T}{2} = \int d^3 \bar{r}_1 d^3 \bar{r}_2 \psi_1^*(\bar{r}_1) \psi_2^*(\bar{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_2(\bar{r}_1) \psi_1(\bar{r}_2) \quad (\text{A.5})$$

E o hamiltoniano dependente do spin pode ser reescrito, a menos de uma constante, como

$$H_{ir} = -J \bar{S}_1 \cdot \bar{S}_2. \quad (\text{A.6})$$

Da relação (A.5) vemos que a interação de troca tem origem eletrostática, e é consequência da indistinguibilidade dos elétrons, e não possui análogo clássico, ou seja, é um efeito puramente quântico. Note que $J > 0$, $E_s < E_T$ e o estado de tripleto (S=1) é favorecido, ou seja, o paralelismo entre os spins é favorecido. Quando $J < 0$, $E_s > E_T$ e o estado de singleto é favorecido, e então, os spins estão antiparalelos. Dessa forma fica evidente que uma troca positiva representa um sistema ferromagnético, enquanto que para trocas negativas o sistema é antiferromagnético.

No caso de um sistema com muitos spins a relação (A.6) é estendida considerando-se produtos entre pares de spins, ou seja,

$$H_{ir} = - \sum_{ij} J_{ij} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j, \quad (\text{A.7})$$

$$^2 \chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \text{ e } \chi_T = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} \text{ são as autofunções de spin de singleto e tripleto,}$$

respectivamente.

o qual é usualmente chamado de hamiltoniano de Heisenberg.

B- Projecao de $\vec{S}$ em $\vec{J}$

Para expressar o hamiltoniano de Heisenberg (A.7) em função do momento angular total $\vec{J}$, precisamos conhecer a projeção S_J de $\vec{S}$ em $\vec{J}$. Partimos da regra comum de produto escalar de dois vetores, assim temos

$$S_J = \frac{\vec{J} \cdot \vec{S}}{J}. \quad (\text{B.1})$$

O fator de Landé g pode ser escrito na forma

$$g = 1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2}. \quad (\text{B.2})$$

O momento angular total é obtido da soma do momento angular orbital $\vec{L}$ com o momento angular de spin $\vec{S}$, ou seja,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (\text{B.3})$$

donde

$$\vec{L} = \vec{J} - \vec{S} \quad (\text{B.4})$$

Tomando o quadrado de (B.4) e usando as regras de comutação dos momentos angulares chegamos à seguinte relação

$$L^2 = J^2 + S^2 - 2\vec{S} \cdot \vec{J}. \quad (\text{B.5})$$

Usando o resultado acima podemos reescrever o fator de Landé como

$$g = 1 + \frac{J^2 + S^2 - J^2 - S^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{J}}{2J^2} \quad (\text{B.6})$$

e após alguma manipulação algébrica chegamos a expressão para a componente S_J que procurávamos

$$S_J = (g - 1)J. \quad (\text{B.7})$$

Portanto, a partir de (B.7) vemos que o momento de spin $\vec{S}$ e o momento angular $\vec{J}$ são relacionados por

$$\vec{S} = (g - 1)\vec{J}. \quad (\text{B.8})$$

O Hamiltoniano de Heisemberg pode ser escrito, então, em função do momento angular como segue

$$H_{tr} = -(g-1)^2 \sum_{ij} J_{ij} \overline{J_i} \cdot \overline{J_j}. \quad (\text{B.9})$$

C- Grandezas Termodinâmicas

C.1 – Energia Média e Entropia

A matriz densidade de um ensemble canônico tem a forma (38)

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad (\text{C.1})$$

onde $\beta = \frac{1}{kT}$, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Z é a função partição canônica dada por

$$Z = \sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta \varepsilon_k} \quad (\text{C.2})$$

sendo ε_k ($k = 1; 2; \dots$) os autovalores de energia de H.

Podemos representar a matriz densidade na base $\{|\varepsilon_k\rangle\}$ ($k = 1; 2; : : :$) das autofunções do Hamiltoniano H de maneira que

$$\rho = \sum_{\varepsilon_i} \sum_{\varepsilon_k} |\varepsilon_i\rangle \langle \varepsilon_i| \rho |\varepsilon_k\rangle \langle \varepsilon_k| = \frac{1}{Z} \sum_{\varepsilon_i} \sum_{\varepsilon_k} |\varepsilon_i\rangle \langle \varepsilon_i| e^{-\beta H} |\varepsilon_k\rangle \langle \varepsilon_k| \quad (\text{C.3})$$

O operador $e^{-\beta H}$ pode ser escrito na forma

$$e^{-\beta H} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} (\beta H)^n \quad (\text{C.4})$$

então, usando (C.4) em (C.3) vemos que a matriz de densidade fica escrita como

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta \varepsilon_k} |\varepsilon_k\rangle \langle \varepsilon_k| \quad (\text{C.5})$$

A energia média E é definida como sendo a média do operador Hamiltoniano, ou seja, $E = \langle H \rangle$. Podemos calcular E a partir das relações (C.2) e (C.5) e usando que a média de um operador A pode ser escrita como

$$\langle A \rangle = \text{tr}(\rho A) \quad (\text{C.6})$$

Logo temos o resultado geral

$$E = \frac{\sum_{\varepsilon_k} \varepsilon_k e^{-\beta \varepsilon_k}}{\sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta \varepsilon_k}} \quad (\text{C.7})$$

ou ainda

$$E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (\text{C.8})$$

A entropia de um sistema é dada em função da energia média E e da função partição Z como

$$S = k[\ln Z + \beta E] \quad (\text{C.9})$$

Para um ensemble canônico podemos substituir as relações (C.2) e (C.7) na equação acima e encontramos a expressão geral para a entropia

$$S = k \ln \left(\sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta \varepsilon_k} \right) + \frac{1}{T} \frac{\sum_{\varepsilon_k} \varepsilon_k e^{-\beta \varepsilon_k}}{\sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta \varepsilon_k}} \quad (\text{C.10})$$

C.2- Magnetização

O momento magnético de um átomo livre pode ser devido ao spin com o qual o elétron é dotado, o momento angular orbital em torno do núcleo e à variação no momento orbital induzida pela aplicação de um campo magnético.

Esse momento é dado por:

$$\mu = -g \mu_B J, \quad (\text{C.11})$$

onde g é denominado “fator g” ou fator de desdobramento espectroscópico, μ_B é o magnéton de Bohr, que é aproximadamente igual ao momento magnético de spin de um elétron, e J é o momento angular total.

A magnetização $\overline{M}$ é definida como sendo a média do momento de dipolo magnético por unidade de volume, ou seja, $\overline{M} = \langle \overline{\mu}_j \rangle$. Dessa forma para uma distribuição canônica podemos escrever $\overline{M}$ como

$$\overline{M} = g \mu_B \frac{\sum_{\epsilon_k} \langle \epsilon_k | \vec{J} | \epsilon_k \rangle e^{-\beta \epsilon_k}}{\sum_{\epsilon_k} e^{-\beta \epsilon_k}} \quad (C.12)$$

Como a magnetização é uma grandeza vetorial é mais fácil trabalharmos com suas componentes cuja média é definida por uma relação análoga à anterior

$$M_i = g \mu_B \frac{\sum_{\epsilon_k} \langle \epsilon_k | J_i | \epsilon_k \rangle e^{-\beta \epsilon_k}}{\sum_{\epsilon_k} e^{-\beta \epsilon_k}} \quad (C.13)$$

Apesar de serem gerais, em alguns casos pode ser muito trabalhoso a obtenção de S e M pelas relações (C.10) e (C.13), por isso fazemos uso da energia livre de Helmholtz F e a partir de suas derivadas achamos as expressões para essas grandezas. A energia livre é dada por

$$F = -kT \ln Z \quad (C.14)$$

a entropia pode ser escrita como

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (C.15)$$

e a magnetização como

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} \quad (C.16)$$

C.3- Modelo Simples de Ferromagnetismo

Nesta seção vamos mostrar um resultado bem conhecido na literatura em que podemos usar todas as ferramentas descritas na seção anterior.

O Hamiltoniano modelo é dado por

$$H = -g \mu_B \mu_0 (\overline{H} + \lambda \overline{M}) \cdot \vec{J} \quad (C.17)$$

e vamos assumir que o campo esteja orientado na direção do eixo z, dessa forma

$$H = -g \mu_B \mu_0 H_{eff} \sum_{i=1}^N J_i^z \quad (C.18)$$

onde $H_{\text{eff}} = H + \lambda M$ é um campo magnético efetivo. É fácil ver que o Hamiltoniano acima comuta com o operador J_z , sendo assim as autofunções $\{|m\rangle\}; m = -J; -J + 1; \dots; J$ desse operador serão autofunções do Hamiltoniano, ou seja, para o i -ésimo íon

$$H_i |m\rangle = -g\mu_B\mu_0 H_{\text{eff}} m |m\rangle \quad (\text{C.19})$$

como esta é uma equação de autovalor, as autoenergias correspondentes serão

$$\varepsilon_m = -g\mu_B\mu_0 H_{\text{eff}} m \quad (\text{C.20})$$

Tendo os autoestados de energia podemos construir a função partição

$$Z_i = \sum_{m=-J}^J e^{\beta g\mu_B\mu_0 H_{\text{eff}} m} \quad (\text{C.21})$$

fazendo a mudança de variáveis $x = \beta g\mu_B\mu_0 H_{\text{eff}}$ obtemos

$$Z_i = [e^x]^{-J} + [e^x]^{-J+1} + \dots + [e^x]^J \quad (\text{C.22})$$

e

$$e^x Z_i = [e^x]^{-J+1} + \dots + [e^x]^J + [e^x]^{J+1} \quad (\text{C.23})$$

subtraindo (C.23) de (C.22) encontramos

$$Z_i = \frac{e^{(J+1)x} - e^{-Jx}}{e^x - 1} \quad (\text{C.24})$$

manipulando algebricamente a expressão acima chegamos ao resultado

$$Z_i = \frac{\sinh[(J + \frac{1}{2})x]}{\sinh\left[\frac{x}{2}\right]} \quad (\text{C.25})$$

e fazendo outra mudança de variáveis $y = Jx = \beta g\mu_B\mu_0 H_{\text{eff}} J$ obtemos a função partição do i -ésimo íon

$$Z_i = \frac{\sinh[(1 + \frac{1}{2J})y]}{\sinh\left[\frac{y}{2J}\right]} \quad (\text{C.26})$$

A energia média do sistema pode ser obtida pela relação (C.8)

$$E = -\frac{\partial \ln Z_i^N}{\partial \beta} = -N \boxed{\frac{\partial \ln Z_i}{\partial y}} \frac{\partial y}{\partial \beta} \quad (C.27)$$

↓
Função de
Brillouin

A derivada do logaritmo da função partição em relação a y é a chamada função de Brillouin $B_J(y)$ que tem a forma

$$B_J(y) = \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) y \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{1}{2J} y \right] \quad (C.28)$$

a segunda derivada que aparece à direita de 1.43 tem como resultado $g\mu_B\mu_0 H_{eff}J$, portanto a energia média é

$$E = -Ng\mu_B\mu_0 H_{eff}JB_J(y) \quad (C.29)$$

Podemos obter a magnetização do sistema com o auxílio de (C.14) e (C.16), então

$$M = kT \frac{\partial \ln Z_i^N}{\partial H_{eff}} = NkT \boxed{\frac{\partial \ln Z_i}{\partial y}} \frac{\partial \ln y}{\partial H_{eff}} \quad (C.30)$$

↓
 $B_J(y)$

e podemos notar que a magnetização também fica escrita em termos da função de Brillouin conforme abaixo

$$M = Ng\mu_B JB_J(y) \quad (C.31)$$

A equação (C.31) é considerada a equação de estado magnético de Brillouin. Note que ao assumirmos a aproximação de campo médio temos como resultado que a magnetização passa a depender dela mesma, o que leva à impossibilidade de se resolver esta equação analiticamente, a menos que se estude casos assintóticos; entretanto, soluções numéricas dessa equação são facilmente obtidas com o auxílio de computação numérica (ver seção 2.5).