

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Física Gleb Wataghin

José Carlos Botelho Monteiro

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
MAGNETOCALÓRICAS EM COMPOSTOS RZn
(R= Tb, Gd, Ho e Er)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Física Gleb Wataghin da
UNICAMP para obtenção do título de
Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de
Mestrado defendida pelo aluno e orientada pelo Prof. Dr.



Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra

Campinas, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
MARIA GRACIELE TREVISAN – CRB8/7450 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP

M764e Monteiro, José Carlos Botelho, 1984-
Estudo das propriedades magnéticas e
magnetocalóricas em compostos RZn (R= Tb, Gd, Ho e
Er) / José Carlos Botelho Monteiro. – Campinas, SP :
[s.n.], 2011.

Orientador: Flávio César Guimarães Gandra.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Magnetização. 2. Efeito magnetocalórico.
3. Reorientação de spin. 4. Intermetálicos de terras raras.
I. Gandra, Flávio César Guimarães, 1954-
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Magnetic and magnetocaloric properties of RZn compounds (R= Tb, Gd, Ho and Er)

Palavras-chave em inglês:

Magnetization

Magnetocaloric effect

Spin reorientation

Rare earth inter metallic compounds

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Títuloção: Mestre em Física

Banca Examinadora:

Flávio César Guimarães Gandra [Orientador]

Antonio Medina Neto

Antonio Manoel Mansanares

Data da Defesa: 31-10-2011

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **JOSÉ CARLOS BOTELHO MONTEIRO – R.A. 033574** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 31 / 10 / 2011.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Antonio Medina Neto – DF/UEM

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

*Aos meus pais, Paulo e Cibele, pelo amor,
dedicação e apoio que nunca faltaram
em minha vida.*

*Ao meu irmão, João Paulo, pela
inspiração.*

AGRADECIMENTOS

A meus pais, Paulo César e Cibele Daher, e ao meu irmão, João Paulo, por todo apoio, incentivo, amor e conselhos que me foram dados ao longo da minha vida pessoal e acadêmica.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Flávio C. G. Gandra pela orientação neste e em muitos outros projetos, pelo aprendizado adquirido através das discussões e experimentos e pela amizade ao longo de todos estes anos.

Ao Prof. Dr. Carlos Manuel Giles A. de Mayolo e ao Carlos A. P. Leite por toda a colaboração com os experimentos de difração de raio-x realizados.

Aos ex-colegas de laboratório, Profa. Dra Luzeli Moreira da Silva e Prof. M^e George Loula Dourado, pelos valiosos ensinamentos que me foram passados em meus primeiros anos de vida científica.

Aos amigos do GML e agregados, Ricardo, André, Júlio Bolado, Fábio, Vinicius, Max, Adelino, pela grande amizade, por toda a ajuda, e ótimos momentos que tive desde que entrei no laboratório.

Agraço também ao técnico do laboratório, Jorge, pela ajuda com os projetos dos equipamentos construídos ao longo desses anos e que foram importantes para a realização do trabalho.

Agradeço muito a duas pessoas extremamente importantes para mim, Germano Godoy e Luciano Braga, pelo companheirismo, conversas, conselhos, enfim, por mostrar e exercer o real significado da palavra amizade.

À Flávia Silva Braga, pelo amor, carinho e compreensão que me foram dados sem pedir nada em troca, e que eu tive o prazer de retribuir. Sem você esta reta final teria sido muito mais difícil.

Aos meus amigos de Campos, Fillipi Azevedo, Gláucio Pereira, Pablo Martins, Nathália Pessanha e Fernanda Boeschstein, que fizeram uma parte muito importante na minha formação como pessoa, e que nem a distância foi capaz de nos separar. Obrigado pelas risadas, pelo voleibol e pelo apoio ao longo de todos esses anos.

Aos meus amigos de Campinas, Daniel Nascimento, Ygor Leão, Márcio Ota, André Tanaka, Rafael Magalhães, Monique Ottmann, Karina Tieme, Daniel Trefilio, Mateus Fioresi, Vitor Pereira, Gabriel Antunes, Gustavo Andrade, Raphael Abreu, José Geraldo e Lucas Gelain pelos churrascos, shows, jantares, filmes, boliches, e por todas as coisas que bons amigos fazem juntos.

Por fim, às agências financiadoras, CAPES, CNPq e FAPESP, que ajudaram na realização deste trabalho através da concessão de bolsas e financiamento de projetos de pesquisa.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos os resultados das medidas de magnetização e calorimetria em policristais da série RZn (R= Tb, Gd, Er e Ho). Através da análise das curvas de magnetização em função da temperatura, obtidas em campos de até 5 T, avaliamos e obtemos o efeito magnetocalórico (EMC) para os compostos da série, expresso através da variação isotérmica da entropia.

O composto GdZn é o mais simples da série sendo o único que não apresenta efeitos inerentes à anisotropia magnética. Pelas medidas de magnetização observamos uma transição de ordenamento magnético em 260 K. Para este composto utilizamos um hamiltoniano simples, considerando apenas as contribuições devido à interação de troca e ao efeito Zeeman para simular curvas de calor específico e magnetização. Com os dados obtidos observamos uma variação de entropia máxima de 3,49 mJ/gK para um campo de 5 T em torno de T_c . O ErZn apresenta transição ferromagnética em 18 K e uma queda na magnetização em temperaturas abaixo de T_c , que é resultado de uma transição de reorientação de spin (TRS) induzida por campo. Essa transição é um efeito da anisotropia do sistema e é observada apenas em curvas obtidas em baixos campos magnéticos. Para simular as curvas de magnetização do ErZn e dos demais compostos da série adicionamos ao hamiltoniano utilizado a contribuição devido ao campo cristalino. Ao avaliarmos o EMC do ErZn vemos que existe uma pequena anomalia, resultado da TRS, em torno de 11K para variações em até 2 T de campo. Em campos maiores a anomalia desaparece e obtemos um ΔS de até 14,83 mJ/gK em campos de 5 T. Os compostos TbZn e HoZn apresentam transições ferromagnéticas em 195 e 66 K, respectivamente, e ambos apresentam transições de reorientação de spin em temperaturas abaixo de T_c . Diferentemente do ErZn, porém, nesses compostos as TRS não são induzidas por campo, sendo resultado apenas da anisotropia do sistema, mostrando efeitos muito mais pronunciados nas curvas de magnetização e calor específico. Ao calcularmos o EMC desses compostos, observamos dois picos pronunciados relativos à mudança da entropia no material, um devido ao ordenamento magnético em T_c e outro devido à reorientação de spin no material. Essa característica faz com que o EMC nesses compostos tenha uma área de atuação muito maior do que em materiais que só apresentam um ΔS_{max} em T_c , tornando materiais desse tipo fortes candidatos à refrigeração magnética.

ABSTRACT

This work presents the results of calorimetric and magnetization measurements on polycrystalline RZn series (R = Tb, Gd, Er and Ho). By analyzing the curves of magnetization as a function of temperature, obtained under fields up to 5 T (6 T for TbZn), we obtain and evaluate the magnetocaloric effect (MCE) for compounds of the series, expressed by the isothermal entropy change.

The GdZn compound is the simplest of the series being the only one that has no inherent magnetic anisotropy effects. Through magnetization measurements we observe a magnetic ordering transition at 260 K. For this compound we use a simple Hamiltonian, considering only the contributions due to exchange interaction and the Zeeman Effect to simulate curves of specific heat and magnetization. With the data obtained, GdZn presented a maximum entropy change of 3.49 mJ/gK for a magnetic field of 5 T around T_c . The ErZn presents a ferromagnetic transition at 18 K and a drop in magnetization at temperatures below T_c , which is the result of a spin reorientation transition (SRT) induced by magnetic field. This transition is an effect of the system's anisotropy and is observed only in curves at low magnetic fields. To simulate the magnetization curves of ErZn and the other compounds of the series we added to the Hamiltonian the contribution due to the crystalline field. In evaluating the MCE of ErZn we find that there is a small anomaly, the result of SRT, around 11K for field variations up to 2 T. In larger fields the anomaly disappears and we get ΔS up to 14.83 mJ / gK at fields of 5 T. The compounds HoZn and TbZn have ferromagnetic transitions at 195 and 66 K, respectively, and both have spin reorientation transitions at temperatures below T_c . Unlike the ErZn compound, however, those SRT are not field-induced, being the sole result of anisotropy of the system and showing effects much more pronounced in the curves of magnetization and specific heat. In calculating the EMC of these compounds, we observe two pronounced peaks on the entropy change in the material, one due to a magnetic ordering at T_c and the other due to spin reorientation in the material. This feature shows that the MCE in these compounds act in a much wider range than the usual materials that shows a peak only in T_c , making them strong candidates for magnetic refrigeration.

SUMÁRIO

I – INTRODUÇÃO	1
II – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 Magnetismo na Matéria	5
2.1.1 Conceitos Básicos	5
2.1.2 Modelos Magnéticos	7
2.1.3 Termodinâmica.....	13
2.2 Sistemas com Terras Raras	16
2.2.1 Terras Raras.....	16
2.2.2 Campo Cristalino.....	20
2.2.3 Sistemas Ferromagnéticos.....	31
2.3 Efeito Magnetocalórico	35
2.3.1 Introdução ao Efeito Magnetocalórico	35
2.3.2 Formulação Teórica.....	36
III – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	41
5.1 Preparação das Amostras da série RZn (R=Gd, Er, Tb e Ho)	41
5.2 Medidas de Magnetização	48
5.3 Medidas de Calorimetria	50
IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1 GdZn	54
4.2 ErZn	65
4.3 TbZn	74
4.4 HoZn	83
V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	90
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
VII – APÊNDICE	97
A – Interação de Troca e o Hamiltoniano de Spin	97
B – Projeção de \vec{S} em \vec{J}	101
C – Contribuição de Elétrons e Fônons ao Calor Específico	102

Lista de Figuras

Capítulo II

- Figura 2.1: Ilustração de uma curva de susceptibilidade paramagnética (azul) e do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura 9
- Figura 2.2: a) Susceptibilidade de um ferromagneto típico, mostrando a saturação da magnetização abaixo de T_c . b) Susceptibilidade de um antiferromagneto (isotrópico) típico, onde vemos a queda da magnetização após T_c . Vemos, pela curva em vermelho o inverso da susceptibilidade, que acima de T_c possui um comportamento linear com a temperatura, da mesma forma que um paramagneto. 12
- Figura 2.3: Ciclo de histerese em um ferromagneto. Material inicialmente desmagnetizado, é colocado em um campo externo que atua alinhando seus spins até atingir a saturação. Revertendo a direção do campo, a magnetização diminui, mas não cai à zero em campo nulo. Aumentando o campo, até um valor chamado de campo coercivo, a magnetização novamente zera e aumentando ainda mais, a magnetização satura novamente com spins alinhados na direção contrária..... 12
- Figura 2.4: Influência das interações nos estados definidos por S, L e J do íon Nd^{3+} (29) 19
- Figura 2.5: Efeito de quebra na degenerescência da energia 29
- Figura 2.6: Curva de calor específico mostrando apenas a contribuição de C. C. 30
- Figura 2.7: Parâmetro de troca da interação RKKY em função da distância do íon magnético em unidades $1/2k_f$ 33
- Figura 2.8: Diagrama de Entropia x Temperatura mostrando os parâmetros que caracterizam o EMC. A seta vertical mostra a mudança isotérmica da entropia e a seta horizontal mostra a mudança adiabática da temperatura. Fonte: Pecharsky, V. K. e Gschneidner Jr., K. A. (45) 36

Capítulo III

- Figura 3.1: Estrutura dos compostos RZn. A terra-rara é representada pelo íon central em vermelho e os íons de zinco em verde nos vértices do cubo..... 42
- Figura 3.2: Diagrama de fases do TbZn obtido do trabalho de Saccone et al (46) 43
- Figura 3.3: Difratograma obtido por difração de raio-x em um difratômetro do tipo θ - 2θ . O difratograma em preto representa os dados experimentais enquanto o vermelho mostra o ajuste obtido através do refinamento Rietveld; a linha azul mostra a diferença entre eles. Os índices 1 e 2 sobre cada pico representam as fases a que eles pertencem: 1 se refere ao TbZn e 2 ao TbZn₂. 44
- Figura 3.4: Evolução dos difratogramas dos compostos com Tb. Picos com índice 1 representam a fase TbZn e aqueles com índice 2 são relativos a fase TbZn₂. Os picos mais intensos da fase TbZn₂, na região em destaque pelo tracejado, diminuem gradativamente, até que no último espectro quase não aparecem mais. Esse resultado mostra o sucesso obtido na avaliação dos tratamentos utilizados..... 46

- Figura 3.5: Desenho esquemático do interior do PPMS. No detalhe, vemos o interior da região onde fica a bobina supercondutora. 49
- Figura 3.6: Sonda magnetométrica, onde é inserida a amostra. Na imagem ampliada, vemos a bobina utilizada para gerar o campo AC..... 50
- Figura 3.7: Desenho esquemático dos principais componentes do puck de capacidade térmica do PPMS.... 51
- Figura 3.8: Fotos do puck de capacidade térmica. À esquerda temos o puck sem o shield, mostrando a plataforma (com uma amostra no centro) conectada ao puck por quatro fios e à direita vemos o puck montado com o shield. 52

Capítulo IV

- Figura 4.1: a) Susceptibilidade magnética do GdZn em função da temperatura sob campo magnético de 0.05 T, mostrando a temperatura de curie em 260 K. b) Curva do inverso da susceptibilidade. A reta em vermelho representa o ajuste linear representando a lei de Curie-Weiss, de onde obtemos o momento efetivo, $\mu_{\text{eff}} = (7,77 \pm 0,05) \mu_B$ 55
- Figura 4.2: Dependência da magnetização com o campo magnético para o composto GdZn. O valor experimental da magnetização de saturação, $\mu_s = (6,80 \pm 0,01) \mu_B$, bem próximo do valor teórico do íon Gd³⁺, $\mu_s = gJ\mu_B = 7,0 \mu_B$, indica que o magnetismo do GdZn é devido apenas aos íons de terra-rara. .. 56
- Figura 4.3: Comparação entre simulação e dados experimentais de curvas da magnetização em função da temperatura do GdZn. As linhas representam a simulação utilizando um hamiltoniano com interação de troca e efeito Zeeman, enquanto os pontos são medidas experimentais de um policristal de GdZn.57
- Figura 4.4: Efeito do campo magnético sobre os domínios no material. a) Material desmagnetizado b) Campos baixos movem as paredes de domínio, aumentando aqueles que têm direção a favor do campo e diminuindo os que têm direção contrária. c) Campos mais fortes alinham os domínios entre si e por fim (d) conseguem girar os momentos em sua direção. Fonte: Jiles, D. – Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, pg 120⁽⁴⁹⁾. 58
- Figura 4.5: a) Simulação da contribuição magnética ao calor específico do GdZn calculadas em campos de 0, 1, 3 e 5 T. b) Esquema dos níveis de energia mostrando a abertura dos níveis de energia em Tc pela interação de troca e efeito Zeeman. 61
- Figura 4.6: Entropia magnética do GdZn obtida pela simulação e calculada em campos de 0, 1, 3 e 5 T. A linha tracejada mostra a entropia esperada se todos os estados acessíveis do GdZn estiverem ocupados, $R \ln(2J+1)$, onde R é a constante universal dos gases e vale 8,31 J/molK..... 62
- Figura 4.7: Curvas de magnetização em função da temperatura obtidas a campo constante. As curvas foram tomadas sob campos de 0,05 até 5 T. 64
- Figura 4.8: EMC do GdZn obtido a partir das curvas de isocampo da magnetização para campos de 2, 3 e 4,5 T. Os valores obtidos foram de 1,66mJ/g.K em 2T, 2,33mJ/g.K em 3T e 3,5 mJ/g.K em 5T. 65
- Figura 4.9: a) Susceptibilidade magnética em função da temperatura do ErZn mostrando a transição ferromagnética em 18 K. A queda na magnetização após Tc é devido a um processo de reorientação de

spin induzido por campo (ver texto para detalhes). b) Curva do inverso da susceptibilidade onde ajustamos a lei de Curie-Weiss através de um ajuste linear na região onde $T > 100$, e obtemos o momento efetivo do ErZn..... 66

Figura 4.10: Curva de magnetização em função do campo aplicado, obtida na temperatura de 4,2 K, mostrando a magnetização de saturação do ErZn em $(6,76 \pm 0,01) \mu_B$. A linha em vermelho representa a média das direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ obtidas pelo programa de computador. No detalhe, vemos em azul, a derivada da curva experimental de magnetização em função ao campo magnético mostrando mais claramente o ponto de inflexão que representa a reorientação de spin. 67

Figura 4.11: Curvas de isocampo do ErZn para os campos de 1, 2, 3, 4 e 5 T. As linhas representam a simulação enquanto os pontos foram obtidos por dados experimentais. Notamos a boa concordância entre experimento e simulação, com exceção da região de baixa temperatura, provavelmente devido à anisotropia magnética do sistema. No inset da figura vemos o detalhe em baixas temperaturas da curva de 1 T, onde observamos uma inflexão na curva simulada, referente a reorientação de spin 68

Figura 4.12: Níveis de energia do ErZn em função da temperatura obtidos pela diagonalização da matriz associada ao hamiltoniano do sistema, mostrando os efeitos de campo cristalino, interação de troca e Zeeman. O campo cristalino abre a degenerescência do multiplete fundamental em 4 níveis de energia, sendo um dubleto, dois quadrupletos e um sextupeto. A interação de troca e o efeito Zeeman terminam de abrir os níveis de energia em $16(2J+1)$ níveis de energia diferentes. 70

Figura 4.13: a) Contribuição magnética ao calor específico e (b) à entropia do ErZn para campos de 0 a 5 T. 71

Figura 4.14: Medida do calor específico do ErZn obtida sob campo nulo. Os pontos representam a medida experimental, a linha vermelha representa o cálculo feito considerando a contribuição magnética e o pontilhado em azul mostra a contribuição de rede (fônons) e eletrônica. 72

Figura 4.15: Curvas de isocampo do ErZn, através das quais foi calculado o efeito magnetocalórico da forma descrita na seção anterior. Notemos o baixo valor da magnetização em medidas realizadas em baixos campos magnéticos, e a tendência de atingir a saturação conforme aumentamos o campo. 73

Figura 4.16: Variação isotérmica da entropia do ErZn para campos de 2, 3 e 5 T calculada a partir de curvas de isocampo de magnetização. A seta indica o efeito da reorientação de spin, presente apenas na curva de 2 T porque a reorientação só acontece em baixos campos nesse composto. 74

Figura 4.17: a) Susceptibilidade em função da temperatura do TbZn, mostrando as transições de ordenamento magnético (195 K) e de reorientação de spin (61 K). b) Curva do inverso da susceptibilidade mostrando a dependência linear na região onde $T > T_c$ e o momento efetivo calculado pela lei de Curie-Weiss. 75

Figura 4.18: Curva de magnetização em função do campo do TbZn onde observamos o aumento contínuo na magnetização do material, efeito causado pela anisotropia magnética. O momento chega a $(8,49 \pm 0,01) \mu_B$ em 7 T, valor bem próximo a magnetização de saturação do íon puro Tb^{3+} , que é de $9 \mu_B$ 76

Figura 4.19: Calor específico do TbZn, onde vemos as transições de ordenamento magnético, em 195 K e a transição de reorientação de spin em 61 K. Os pontos em vermelho são os dados experimentais obtidos por nossos policristais, os pontos em azul são dados experimentais obtidos por Morin et al ⁽²³⁾

em monocristais e a linha em preto representa uma simulação feita na tese de doutorado de Sousa, V.S.R. ⁽⁵¹⁾	77
Figura 4.20: Diagrama mostrando a variação do ângulo entre as direções <100> e <110> com a temperatura para diversos campos. Em campo zero, a transição ocorre de forma abrupta e a magnetização muda completamente de direção a partir da temperatura de transição caracterizando uma transição de primeira ordem. Ao aplicarmos um campo, a magnetização tende a mudar para o eixo <100>, mas conforme a temperatura aumenta, a energia do campo magnético vence a energia anisotrópica e a magnetização retorna para a direção do campo, em um processo gradual característico de processos de segunda ordem. Fonte: Sousa, V. S. R ⁽⁵¹⁾	78
Figura 4.21: Simulação da magnetização em função do campo do TbZn para um campo aplicado na direção <100> e <110>. Os dados reproduzidos aqui foram obtidos pelo trabalho de Cullen et al em amostras monocristalinas de Tbn.	79
Figura 4.22: Curvas de isocampo com as quais calculamos a variação isotérmica da entropia do TbZn. No detalhe, um aumento nas curvas de 0.05 T e 0.1 T mostrando a transição de spin que não conseguimos ver no gráfico devido à sua escala.	80
Figura 4.23: EMC do TbZn caracterizado pela variação isotérmica da entropia para um $\mu_0\Delta H = 2$ T. Vemos um pequeno pico negativo seguido de um pico em 61 K devido variação de entropia causada pela reorientação de spin e um segundo pico atingindo 2,3 mJ/g.K devido ao ordenamento magnético.	81
Figura 4.24: EMC do TbZn calculado para campos de até 6 T, atingindo valor máximo de 5,2 mJ/g.K.	82
Figura 4. 25: a) Curva da susceptibilidade magnética do HoZn, obtida a partir de uma medida ZFC de magnetização a 0,05 T. As setas indicam as transições de ordenamento magnético (66 K) e de reorientação de spin (20 K). b) Curva do inverso da susceptibilidade, de onde tiramos o momento efetivo de $(10,00 \pm 0,01) \mu_B$ pelo ajuste linear.	83
Figura 4.26: Isoterma da magnetização do HoZn, obtida em 4,2 K, mostrando o momento de saturação em $(7,9 \pm 0,01) \mu_B$	84
Figura 4.27: Calor específico do HoZn. Os círculos vermelhos representam os dados experimentais obtidos em policristais no nosso trabalho, os círculos azuis representam os dados experimentais obtidos em monocristais por Morin et al e a linha preta mostra a simulação obtida da tese de Doutorado de Sousa, V. S. R.	85
Figura 4.28: Diagrama 3-dimensional mostrando o comportamento da magnetização nos principais eixos cristalográficos. A temperatura aumenta no sentido da origem, conforme indicado pela seta.	86
Figura 4.29: Curvas da magnetização em função da temperatura simuladas para cada direção cristalográfica, mostrando as transições de reorientação de spin. Notamos que abaixo da temperatura de transição de reorientação espontânea, TRS1, a magnetização é maior na curva <110>, mostrando que essa é a direção fácil em baixas temperaturas; acima dessa temperatura a curva referente à direção <111>, e passa a ser a direção fácil.	87
Figura 4.30: Curvas de isocampo da magnetização, obtidas em campos de 0.2 até 5 T, utilizadas no cálculo do EMC do HoZn.	88

Figura 4.31: Efeito magnetocalórico do HoZn, representado pela variação adiabática da temperatura calculada através de curvas de isocampo da magnetização. Os valores obtidos para campos de 2, 3 e 5 T foram respectivamente 3,11, 4,51 e 6,80 mJ/g.K. 89

I – INTRODUÇÃO

O estudo dos fenômenos termomagnéticos tem sido de grande interesse na última década devido à recente descoberta de materiais que, em tese, permitem a construção de sistemas de refrigeração magnética que prometem substituir por completo os atuais sistemas de refrigeração que funcionam a base de ciclos de compressão/expansão de gases. Essa tecnologia tem como base o efeito magnetocalórico (EMC), que é definido pela mudança na temperatura de um material quando este é exposto a uma variação de campo magnético.

Emil Warburg (1846-1931) foi o primeiro a registrar uma observação do EMC ⁽¹⁾, em 1881, quando investigava amostras de ferro e observou que esse material aquecia ao ser submetido a um campo magnético. Cerca de 40 anos mais tarde, Debye ⁽²⁾ e Giaouque ⁽³⁾, propuseram independentemente um sistema baseado no EMC, que funcionava através do processo de desmagnetização adiabática, conseguindo obter temperaturas abaixo de 1 K, até então a mais baixa atingida.

O EMC é avaliado por dois processos. No primeiro, um processo adiabático, o material é exposto a (retirado de) um campo magnético externo, resultando em um aumento (diminuição) de sua temperatura. O segundo é um processo isotérmico e caracteriza o EMC pela mudança da entropia de um sistema magnético quando este é submetido a uma variação do campo magnético. Ambas as grandezas, a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura caracterizam o EMC e são causadas pela mudança no ordenamento dos momentos magnéticos do material quando este é exposto a um campo magnético. Por esse motivo o EMC é muito mais acentuado em materiais que apresentam transições de fase magnéticas principalmente em transições de primeira ordem, pois as variações de entropia são muito mais intensas.

Apesar de ser conhecido há mais de cem anos, até o fim da década de 1970 pesquisas envolvendo o EMC não haviam progredido muito e o uso da refrigeração magnética não atraía os setores comerciais. Ao fim dessa década, métodos de separação de

terras-raras foram desenvolvidos e pesquisas, principalmente com o metal gadolínio levaram a novos avanços na área. Pesquisas realizadas com esse material mostraram que ele apresentava ordenamento magnético próximo a temperatura ambiente, apresentando um EMC grande o suficiente ($\Delta S = 14 \text{ mJ/g.K}$ para uma variação de campo de 7 T) para aplicações práticas. Em 1976 G. V. Brown ⁽⁴⁾ desenvolveu o primeiro protótipo de refrigerador magnético que funcionava a temperatura ambiente e, usando gadolínio como material refrigerante, conseguiu reduzir a temperatura de 319 K até 272 K através de ciclos de magnetização/desmagnetização, utilizando um campo magnético de 7 T.

Em 1997 Gschneidner e Pecharsky ⁽⁵⁾ descobriram uma liga metálica capaz de produzir um efeito ainda maior que o Gd em temperatura ambiente, o $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$. Esse material é capaz de produzir um ΔS de 20 mJ/gK e um ΔT de 15 K ao ser exposto em campos de 5 T, e foi o primeiro de uma nova classe de materiais cujo efeito foi categorizado como Efeito Magnetocalórico Gigante. A partir desse ano o número de publicações envolvendo o EMC em novos materiais tem sido cada vez maior, mostrando que as pesquisas nessa área estão longe de saturar. Após a descoberta do $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$, Gschneidner e Pecharsky continuaram a explorar o potencial desse material, alterando as concentrações de Si e Ge na liga e conseguindo efeitos ainda maiores, da ordem de 40 mJ/gK ⁽⁶⁾. Dentre os materiais já estudados que apresentam o EMC gigante estão os compostos $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ⁽⁷⁾, MnAs ⁽⁸⁾, $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ⁽⁹⁾, $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ ⁽¹⁰⁾ e $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ ⁽¹¹⁾.

Em 2004 pesquisas revelaram que o composto MnAs apresenta um pico anômalo na variação da entropia magnética ao ser submetido à pressões da ordem de 2 kbar. A variação da entropia nesse caso chegou a valores de até 267 mJ/gK, quando o composto foi submetido a uma pressão de 2,23 kbar em um $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$ ⁽⁸⁾ o que foi suficiente para criar uma nova classificação do efeito, o Efeito Magnetocalórico Colossal, ou EMCC. Em 2006 o mesmo grupo de pesquisadores observou que ao substituímos o sítio do Mn por íons de Fe, em pequenas concentrações, era possível de se obter o EMCC sob pressão atmosférica. Um resumo dos principais resultados sobre o efeito magnetocalórico, reportados nos últimos anos, foi publicado por Gschneidner Jr, Pecharsky e Tsokol ⁽¹²⁾.

Do ponto de vista tecnológico, duas características são cruciais nos materiais magnetocalóricos: temperaturas de transição de fase e o momento efetivo. Enquanto a

primeira diz respeito à região onde o EMC ocorre de forma mais intensa, a segunda é que define a intensidade do EMC no material. Em geral, materiais que possuem transições de fase próximas à temperatura ambiente ou em temperaturas extremamente baixas são muito valorizados, devido as possíveis aplicações em sistemas de refrigeração que possam ser utilizados no dia a dia em nossas próprias casas, ou a nível industrial atingindo temperaturas criogênicas. Dentre as terras-raras, destacam-se o Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm por terem alto momento efetivo ($\mu_{\text{eff}} \approx 7,5$ a $10,6 \mu_B$) e proporcionarem grandes variações de entropia.

Ao longo da década de 70 alguns estudos foram realizados por Morin et al sobre a série RZn, onde R é uma terra-rara pesada, relatando algumas de suas propriedades magnéticas^(13; 14; 15; 16; 17; 18; 19), magnetoelásticas^(20; 21; 22) e calorimétricas⁽²³⁾. A série apresenta ordenamento ferromagnético, com T_c variando desde 20 K (ErZn) até 270 K (GdZn), alto momento efetivo (muito próximo ao do íon de terra-rara, comportamento esperado pela fato do Zn ser diamagnético), e alguns compostos, como o TbZn e o HoZn ainda apresentam uma segunda transição de fase em baixas temperaturas devido a reorientações de spin. Essas propriedades tornam a série RZn ótima candidata a aplicações do EMC. Contudo, praticamente não existem estudos do potencial magnetocalórico desse material, com exceção apenas dos trabalhos reportados por Pecharsky⁽²⁴⁾ e Gomes⁽²⁵⁾ sobre o GdZn. Por ser um candidato em potencial à aplicação do EMC, e pela atual falta de investigação da série é que fomos motivados a realizar este trabalho.

Para atingir o objetivo de avaliarmos as propriedades magnetocalóricas da série RZn, preparamos amostras policristalinas e realizamos um estudo das propriedades magnéticas de cada composto através de medidas de magnetização. Para auxiliar na interpretação dos resultados utilizamos também algumas medidas de calor específico e simulações que foram baseadas em um Hamiltoniano onde são considerados os efeitos de campo cristalino, interação de troca e efeito Zeeman.

No próximo capítulo discutimos os principais aspectos teóricos que serão utilizados como base na análise dos resultados obtidos. Começamos com um breve resumo envolvendo aspectos básicos do magnetismo na matéria em seguida desenvolvemos os principais fenômenos que regem sistemas com terras-raras, como a teoria de campo

cristalino, as interações de troca em sistemas ferromagnéticos e o efeito Zeeman e por fim explicamos de forma sucinta o efeito magnetocalórico. No capítulo 3 descrevemos os principais métodos utilizados para a preparação e caracterização das amostras, apresentando as medidas de difração de raios-x, e explicando brevemente o funcionamento dos equipamentos utilizados para obtenção das medidas de magnetização e calorimetria. Os resultados e discussões são apresentados no capítulo 4, onde discutimos as curvas de magnetização e calorimetria obtidas nos experimentos, comparamos com as simulações e calculamos o efeito magnetocalórico da série. Por fim, no capítulo 5 concluimos o trabalho e apresentamos as perspectivas de novos estudos que possam vir a ser feitos seguindo esta linha de pesquisa.

II – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O capítulo a seguir irá tratar dos aspectos teóricos mais importantes para compreensão e análise dos dados obtidos em nosso trabalho. Na primeira parte abordo os princípios básicos sobre o magnetismo na matéria, seguido de uma breve introdução às diferentes classificações dos materiais quanto ao magnetismo, fechando com uma análise sobre as grandezas termodinâmicas mais importantes relacionadas com nosso trabalho. Na segunda parte enfatizo o magnetismo em sistemas com terras-raras, mostrando suas principais características, abordando o conceito de Campo Elétrico Cristalino, Efeito Zeeman e Interação de Troca, e obtendo o Hamiltoniano proveniente destes. Na terceira e última parte, apresento a definição e o desenvolvimento das principais equações do Efeito Magnetocalórico.

2.1 – Magnetismo na Matéria

2.1.1 Conceitos Básicos

A magnetização \vec{M} é uma propriedade intrínseca dos materiais, geralmente caracterizada pela resposta que os materiais têm ao serem submetidos à ação de um campo magnético e é calculada através da média dos dipolos magnéticos por unidade de volume do material. Dado um momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$, colocado sob influência de um campo magnético \vec{B} , então sua energia é definida por:

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.1)$$

Respeitando o fato de que na natureza a estabilidade é alcançada em estados com a mais baixa energia possível, ao colocarmos um material sob influência de um campo magnético qualquer, a 300K, todos os seus dipolos magnéticos deveriam se alinhar no mesmo sentido do campo, pois é a configuração com menor energia possível. Isto resulta em uma magnetização aproximadamente igual a $N\mu$, onde N é o número de dipolos por unidade de volume. No entanto, a energia devido às flutuações térmicas, k_bT (onde k_b é a constante de boltzmann), normalmente é muito maior que a energia associada ao momento de dipolo e portanto o valor da magnetização, a menos de campos muito fortes ou temperaturas extremamente baixas, possui valor muito menor do que este.

O momento de dipolo devido ao momento angular orbital (na direção z , por exemplo) de um elétron é definido por

$$\mu_z = -\frac{e}{2mc}L_z = \gamma m_l \hbar \quad (2.4)$$

onde γ é chamado de fator giromagnético. Em um caso mais geral, onde não é considerado apenas o momento angular orbital, o fator giromagnético deve ser do tipo $\gamma = -\frac{ge}{2mc}$, onde g é chamado de Fator de Landé, e vale:

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

Associado a cada valor de momento angular existe um momento de dipolo magnético, múltiplo de $\frac{e\hbar}{2mc}$. Esse valor é chamado de magnéton de bohr ($\mu_b=9,2741 \times 10^{-21}$ erg/Oe) e este representa o menor momento de dipolo magnético possível para o elétron. O momento de dipolo devido ao spin do elétron pode ser escrito como

$$\vec{\mu} = -g\mu_b\vec{S} \quad (2.6)$$

e a sua energia em um campo magnético aplicado é dada por:

$$W = -g\mu_b\vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2.7)$$

Em geral, para materiais isotrópicos, a magnetização é proporcional ao campo aplicado. A constante de proporcionalidade é chamada de susceptibilidade magnética, e normalmente é uma função da temperatura e, algumas vezes, do campo magnético aplicado. As principais classificações dadas aos materiais devido ao seu magnetismo são: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo. Na próxima seção vamos abordar os principais pontos de cada um desses modelos.

2.1.2 Modelos Magnéticos

2.1.2.1 Diamagnetismo

Diamagnetismo é um fenômeno que ocorre em todos os materiais na natureza porque é devido às camadas eletrônicas fechadas (totalmente preenchidas). É o tipo de resposta magnética de intensidade mais fraca, e por isso muitas vezes seu efeito não é notado em medidas diretas, pois qualquer outro tipo de magnetismo presente no material tende a camuflar seu efeito. É observado principalmente em substâncias como gases nobres ou cristais iônicos, que possuem estrutura simétrica e sem momento magnético permanente. No diamagnetismo, os dipolos magnéticos do átomo se alinham na direção oposta ao campo aplicado com intuito de diminuir o campo interno do material, gerando assim uma susceptibilidade magnética negativa. Esse é um fenômeno característico resultante da Lei de Lenz.

Utilizando um modelo simples com elétrons bem localizados, desprezando as interações entre elétrons e entre elétrons e núcleo (que, no caso de um diamagneto são desprezíveis), aplicando um campo na direção z, podemos chegar a uma susceptibilidade da forma:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{e^2 N}{4m_e c^2} \sum_{i=1}^Z \langle y^2 + x^2 \rangle_i \quad (2.8)$$

Podemos ver que a susceptibilidade magnética devida ao diamagnetismo é independente da temperatura e do campo aplicado, é negativa e tem uma ordem de grandeza de 10^{-5} emu/cm³.

2.1.2.2 Paramagnetismo

Diferente dos materiais puramente diamagnéticos, existem íons que possuem momento magnético atômico intrínseco, associado ao movimento dos elétrons em torno do núcleo e ao spin. Apesar da existência desses momentos, na ausência de um campo magnético, eles estão aleatoriamente direcionados, o que resulta um momento total muito próximo de zero. Ao colocarmos o material sob influência de um campo externo, seus dipolos tendem a se alinhar com o campo magnético, a fim de minimizar a energia interna, gerando então um magnetismo resultante.

A menos de temperaturas muito baixas ou campos externos muito altos, a magnetização de um material paramagnético pode ser descrita pela lei de Curie. Sua susceptibilidade é dada por:

$$\chi = \left[\frac{N(\mu_B \mu_{eff})^2}{3k_b} \right] \frac{1}{T} \quad (2.9)$$

Na relação acima, o termo entre colchetes é chamado de Constante de Curie, μ_B é o magnéton de Bohr, N é o número de dipolos magnéticos em um volume V e k_b é a constante de boltzmann. O termo μ_{eff} é chamado de momento magnético efetivo por íon paramagnético, e vale:

$$\mu_{eff} = g[J(J + 1)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

Onde g é o Fator de Landé e J é o número quântico momento angular total do elemento magnético. Podemos ver também que a susceptibilidade magnética de um paramagneto é inversamente proporcional à temperatura, mostrando claramente como o efeito da flutuação térmica diminui a magnetização do material.

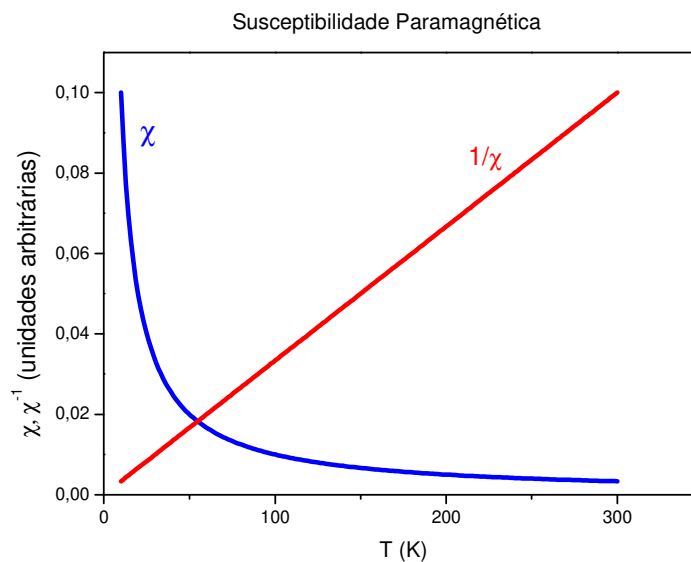


Figura 2.1: Ilustração de uma curva de susceptibilidade paramagnética (azul) e do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura

2.1.2.3 Ferro e Antiferromagnetismo

Para materiais onde além do momento magnético intrínseco, existe também uma forte interação entre os íons magnéticos, a lei de Curie não descreve corretamente o comportamento magnético. Na presença dessas interações, um campo magnético interno é gerado no material, que tem que ser considerado ao avaliarmos sua magnetização. Utilizando a aproximação de campo médio, que será discutida com mais detalhes mais a frente, este campo interno de origem “molecular” pode ser aproximado como $\vec{H} = \lambda \vec{M}$, onde λ é o parâmetro de troca na aproximação de campo médio, e vale $\frac{2zJ}{N\mu_0 g^2 \mu_B^2}$. Esse campo molecular foi antes previsto pelo físico Pierre-Ernest Weiss (1865-1940) e foi a princípio chamado de “Campo de Weiss”. Em 1907, Weiss propôs a existência de certas regiões nesses materiais, onde os momentos eram alinhados em uma mesma direção. Essas regiões, chamadas de domínios magnéticos, acabavam por gerar um momento magnético resultante no material, que nada mais era do que a soma dos momentos magnéticos de cada domínio. Na época Weiss não tinha nenhuma prova experimental e suas suposições eram apenas “arbitrárias”. A comprovação formal só veio alguns anos mais tarde.

Podemos então utilizar o resultado do paramagnetismo para encontrarmos a susceptibilidade do material:

$$M = \chi_p (H_{ext} + \lambda M)$$
$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda \chi_p} = \chi \quad (2.11)$$

Onde χ_p é a susceptibilidade encontrada anteriormente para materiais paramagnéticos. Substituindo seu valor na equação acima, ficamos com:

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.12)$$

A expressão acima é conhecida como Lei de Curie-Weiss, e mostra o comportamento de materiais que apresentam ordenamento magnético. Notemos que a função possui uma singularidade em $T = \theta_{CW}$, que representa o que chamamos de temperatura de transição. Para valores acima dessa temperatura o material se comporta como um paramagneto comum, mas, para valores abaixo de θ_{CW} o material apresenta ordenamento magnético e a Lei de Curie-Weiss falha em descrever o comportamento magnético do material nessa região.

Em materiais ferromagnéticos, o estado ordenado caracteriza-se por ter os spins alinhados paralelamente entre si, causando um aumento repentino na magnetização. Esse ordenamento ocorre em temperaturas abaixo da temperatura de transição, também chamada de temperatura de Curie para esses materiais. A magnetização tende a uma saturação, conforme a temperatura diminui e todos os spins acabam por se alinhar. Por outro lado, materiais que possuem ordenamento antiferromagnético são aqueles em que, a partir da temperatura de transição, ou temperatura de Néel neste caso, os spins alinham-se antiparalelamente, causando uma redução repentina na magnetização. Em materiais isotrópicos, a magnetização tende a zero, conforme diminuimos a temperatura, pois todos os spins do material tendem a se orientar antiparalelamente. A grande diferença nas expressões envolvendo matérias ferro ou antiferromagnéticos está no sinal do parâmetro de troca, λ :

$\lambda > 0$ – Ferromagnetismo;

$\lambda < 0$ – Antiferromagnetismo.

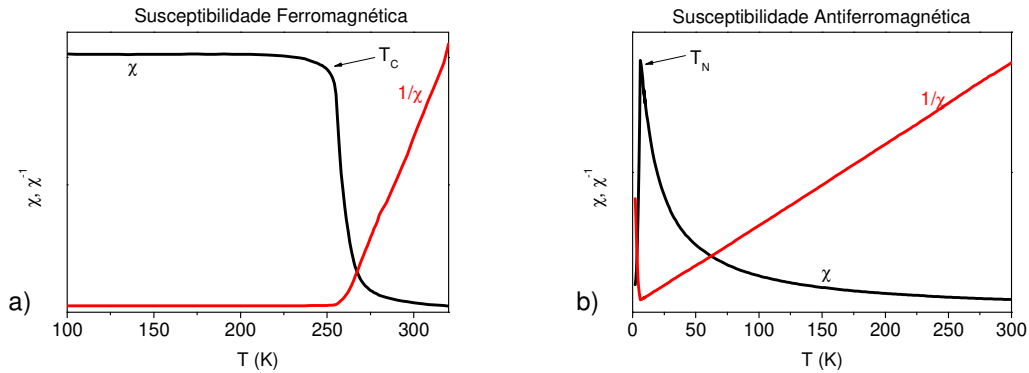


Figura 2.2: a) Susceptibilidade de um ferromagneto típico, mostrando a saturação da magnetização abaixo de T_c . b) Susceptibilidade de um antiferromagneto (isotrópico) típico, onde vemos a queda da magnetização após T_c . Vemos, pela curva em vermelho o inverso da susceptibilidade, que acima de T_c possui um comportamento linear com a temperatura, da mesma forma que um paramagneto.

Uma característica marcante de materiais que apresentam ordenamento magnético, é que eles “retêm” uma parte do magnetismo adquirido após serem colocados sob influência de um campo externo, ou seja, após retirarmos o campo eles continuam magnéticos. Isso decorre do fato de que ao ser colocado em um campo magnético, os domínios magnéticos tendem a um alinhamento, mas ao retirarmos o campo, a organização desses domínios não retorna imediatamente ao que era antes da magnetização. Por essa propriedade materiais desse tipo têm uma infinidade de aplicações tecnológicas. Abaixo temos uma curva que caracteriza um ciclo de magnetização-demagnetização de um ferromagneto, também chamada de curva de histerese.

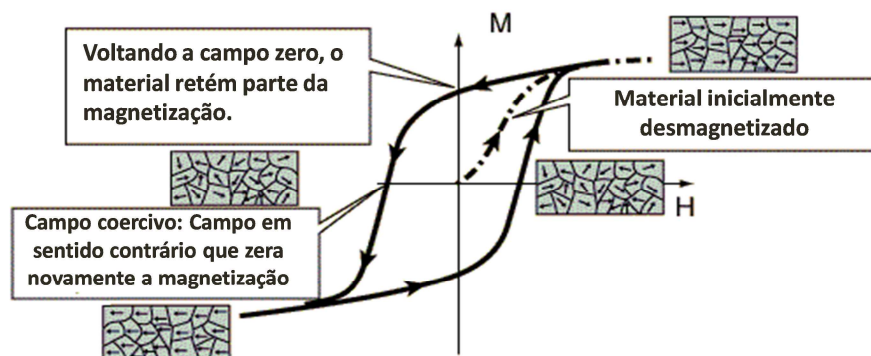


Figura 2.3: Ciclo de histerese em um ferromagneto. Material inicialmente desmagnetizado, é colocado em um campo externo que atua alinhando seus spins até atingir a saturação. Revertendo a direção do campo, a magnetização diminui, mas não cai à zero em campo nulo. Aumentando o campo, até um valor chamado de campo coercivo, a magnetização novamente zera e aumentando ainda mais, a magnetização satura novamente com spins alinhados na direção contrária.

2.1.3 Termodinâmica

2.1.3.1 Energia Média e Entropia

Utilizando conceitos gerais da mecânica estatística, vamos descrever brevemente como obter as principais grandezas termodinâmicas que serão obtidas experimentalmente.

A matriz densidade de um ensemble canônico é dada por

$$\rho = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{Z} \quad (2.13)$$

onde $\beta = 1/k_b T$, k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e Z é a função de partição canônica definida como

$$Z = \sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\varepsilon_k} \quad (2.14)$$

sendo que os valores ε_k são os autovalores do hamiltoniano \mathcal{H} .

Escrevendo a matriz densidade na base das autofunções $|\varepsilon_k\rangle$ do Hamiltoniano, temos que:

$$\rho = \sum_{\varepsilon_i} \sum_{\varepsilon_k} |\varepsilon_i\rangle \langle \varepsilon_i | \rho | \varepsilon_k \rangle \langle \varepsilon_k | = \frac{1}{Z} \sum_{\varepsilon_i} \sum_{\varepsilon_k} |\varepsilon_i\rangle \langle \varepsilon_i | e^{-\beta\mathcal{H}} | \varepsilon_k \rangle \langle \varepsilon_k | \quad (2.15)$$

Notemos que, se os $|\varepsilon_i\rangle$ são autofunções de \mathcal{H} , então:

$$\mathcal{H}|\varepsilon_i\rangle = \varepsilon_i|\varepsilon_i\rangle \quad (2.16)$$

Expressando a exponencial na forma de uma série infinita do tipo

$$e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(\beta\mathcal{H})^n}{n!} \quad (2.17)$$

podemos reescrever a matriz densidade como:

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\mathcal{H}} |\varepsilon_k\rangle\langle\varepsilon_k| \quad (2.18)$$

A energia média é, por definição, a média do operador Hamiltoniano. A média sobre um ensemble de um dado operador é dada por

$$\langle A \rangle = \sum_n \langle n | \rho A | n \rangle = \text{tr}(\rho A) \quad (2.19)$$

portanto, utilizando 2.16, 2.18 e 2.19 a energia média pode ser calculada pela expressão

$$E = \frac{\sum_{\varepsilon_k} \varepsilon_k e^{-\beta\varepsilon_k}}{\sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\varepsilon_k}} \quad (2.20)$$

ou ainda por

$$E = - \frac{\partial(\ln Z)}{\partial\beta} \quad (2.21)$$

A entropia de um sistema é obtida a partir da energia média e da função de partição de um sistema:

$$S = k_b [\ln Z + \beta E] \quad (2.22)$$

Utilizando as equações 2.14 e 2.20, a entropia pode ser escrita como

$$S = k_b \ln(\sum_{\epsilon_k} e^{-\beta\epsilon_k}) + \frac{1}{T} \frac{\sum_{\epsilon_k} \epsilon_k e^{-\beta\epsilon_k}}{\sum_{\epsilon_k} e^{-\beta\epsilon_k}} \quad (2.23)$$

2.1.3.2 Magnetização

A magnetização é definida como a média dos momentos de dipolo magnético por unidade de volume, portanto:

$$\vec{M} = \langle \vec{\mu} \rangle \quad (2.24)$$

Conforme definido na seção anterior, $\vec{\mu} = g\mu_b\vec{J}$, logo podemos escrever a magnetização como sendo a média estatística dada por:

$$\vec{M} = g\mu_b \frac{\sum_{\epsilon_k} \langle \epsilon_k | \vec{J} | \epsilon_k \rangle e^{-\beta\epsilon_k}}{\sum_{\epsilon_k} e^{-\beta\epsilon_k}} \quad (2.25)$$

Embora as expressões 2.23 e 2.25 sejam de caráter geral, em muitos casos elas são complicadas de se trabalhar. Uma aproximação muito utilizada é a definição da entropia e magnetização encontradas a partir da energia livre de Helmholtz, que é dada por:

$$F = -k_b T \ln Z \quad (2.26)$$

Desse modo, a entropia e a magnetização são dadas, respectivamente, por:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (2.27)$$

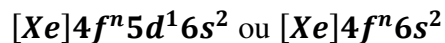
$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} \quad (2.28)$$

2.2 - Sistemas com Terras Raras

2.2.1 Terras Raras

Terras-raras é a denominação dada a um grupo de elementos da tabela periódica constituído pelo Escândio ($Z=21$), Ítrio ($Z=39$) e pela série dos Lantanídeos ($Z=57$ ao 71). A origem do termo “Terras-raras” vem do fato de que originalmente esses elementos foram isolados na forma de óxidos, recebendo então a nomenclatura de “*terras*” devido à denominação genérica dada aos óxidos na maioria dos elementos metálicos. Por serem encontradas nos mesmos minérios e apresentarem propriedades físicas e químicas muito semelhantes, são de difícil separação, e por isso são denominadas como “*raras*”. Neste trabalho, sempre que houver referência ao termo “Terras-raras”, estaremos falando dos elementos da série dos Lantanídeos.

Os lantanídeos têm sua configuração eletrônica dada por



onde n varia de 1 a 14 conforme o número atômico Z aumenta na série dos lantanídeos. A grande maioria dos compostos metálicos que são formados por lantanídeos apresentam 3 elétrons na banda de condução, e por isso os íons de terra-rara mais encontrados entre ligas metálicas são os íons R^{3+} .

O estado fundamental da terra-rara é obtido através das Regras de Hund ^(26; 27; 28), descritas a seguir:

Primeira Regra: Respeitando o princípio de exclusão de Pauli, o arranjo que tiver a maior multiplicidade $2S+1$, terá a menor energia;

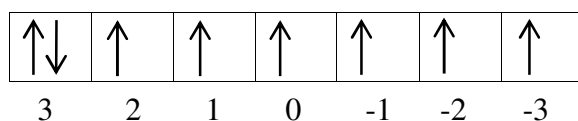
Segunda Regra: Respeitando o princípio de exclusão de Pauli e a primeira regra, o arranjo que tiver maior momento angular orbital L terá a menor energia;

Terceira Regra: O momento angular total, J assume os valores:

$J=|L-S|$, se a camada eletrônica estiver com menos da metade preenchida; nesse caso o menor valor de J representa um estado de menor energia;

$J=|L+S|$, se a camada eletrônica estiver com mais da metade preenchida; nesse caso o maior valor de J representa um estado de menor energia.

Como exemplo, temos o Térbio, cujo íon $3+$ é dado pela configuração $[\text{Xe}]4f^8$. A camada $4f$ possui os números quânticos $n=4$, $l=3$ e $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$. Seguindo as regras de Hund, devemos preencher os orbitais da seguinte maneira:



Portanto, teremos $S=3$, $L=3$, $J=6$.

Neste ponto é importante fazermos uma observação. Íons de terra-rara têm sua camada $4f$ interna às camadas $5d$ e $6s$, e por isso o acoplamento spin-orbita é realçado com relação à interação com o potencial elétrico proveniente dos vizinhos. Os estados definidos por L e S são então separados em níveis de energia, chamados de multipletos, com diferentes valores de J que assume valores entre $|L-S|$ e $|L+S|$. Por exemplo, no íon Tb^{3+} a interação spin-orbita resulta nos multipletos $J=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6 . O estado fundamental

dentre esses valores será determinado pelas Regras de Hund. Outro ponto importante é notarmos que as Regras de Hund nos permite conhecer apenas o estado fundamental, não fornecendo nenhuma informação sobre os estados excitados, ou quão longe esses estados estão do estado fundamental. Portanto, essas regras permitem estimar o momento magnético do íon assumindo que apenas o estado fundamental está populado. Apesar disso, o fato de a camada 4f se encontrar blindada por camadas mais externas faz com que, na maioria dos casos, os estados excitados tenham energia alta o suficiente para que possamos considerar apenas o multiplete fundamental.

O estado fundamental pode ser escrito na notação $^{2S+1}X_J$, onde X é uma letra correspondente ao momento angular orbital conforme mostrado abaixo:

L=	0	1	2	3	4	5	6	etc
X=	S	P	D	F	G	H	I	etc

A tabela 1 mostra o estado fundamental dos íons R^{3+} de terra-rara e o fator de Landé, dado por (1.5):

Z	Elemento	Símbolo	Configuração Eletrônica Básica	L	S	J	g	$^{2S+1}X_J$
57	Lantânio	La	$4f^0$	0	0	0	-	1S
58	Cério	Ce	$4f^1$	3	1/2	5/2	6/7	$^2F_{5/2}$
59	Praseodímio	Pr	$4f^2$	5	1	4	4/5	3H_4
60	Neodímio	Nd	$4f^3$	6	3/2	9/2	8/11	$^4I_{9/2}$
61	Promécio	Pm	$4f^4$	6	2	4	3/5	5I_4
62	Samário	Sm	$4f^5$	5	5/2	5/2	2/7	$^6H_{5/2}$
63	Európio	Eu	$4f^6$	3	3	0	-	7F_0
64	Gadolínio	Gd	$4f^7$	0	7/2	7/2	2	$^8S_{7/2}$
65	Térbio	Tb	$4f^8$	3	3	6	3/2	7F_6
66	Disprósio	Dy	$4f^9$	5	5/2	15/2	4/3	$^6H_{15/2}$
67	Holmio	Ho	$4f^{10}$	6	2	8	5/4	5I_8
68	Érbio	Er	$4f^{11}$	6	3/2	15/2	6/5	$^4I_{15/2}$
69	Túlio	Tm	$4f^{12}$	5	1	6	7/6	3H_6
70	Ítérbio	Yb	$4f^{13}$	3	1/2	7/2	8/7	$^2F_{7/2}$
71	Lutécio	Lu	$4f^{14}$	0	0	0	-	1S

Tabela 1.1 – O estado fundamental e algumas propriedades das Terras-raras.

Quando isolados, existem quatro interações principais em íons de terra-rara:

- Interação Coulombiana
- Interação Spin-órbita
- Interação Hiperfina Nuclear
- Interação Quadrupolar

As duas primeiras são as interações mais fortes, e o hamiltoniano para o íon livre devido a elas pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + \left(\sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \frac{e^2}{2m_e c^2 R^3} \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (2.29)$$

onde o primeiro termo é devido à energia cinética dos elétrons, o segundo à interação coulombiana entre elétrons e entre elétrons e núcleo, e o terceiro termo representa a interação Spin-órbita. A interação coulombiana vai definir o estado L e S, e a interação Spin-órbita abre os multipletos em diferentes níveis de energia dependentes de J. Abaixo é representado um esquema de energia do íon Nd³⁺ (29):

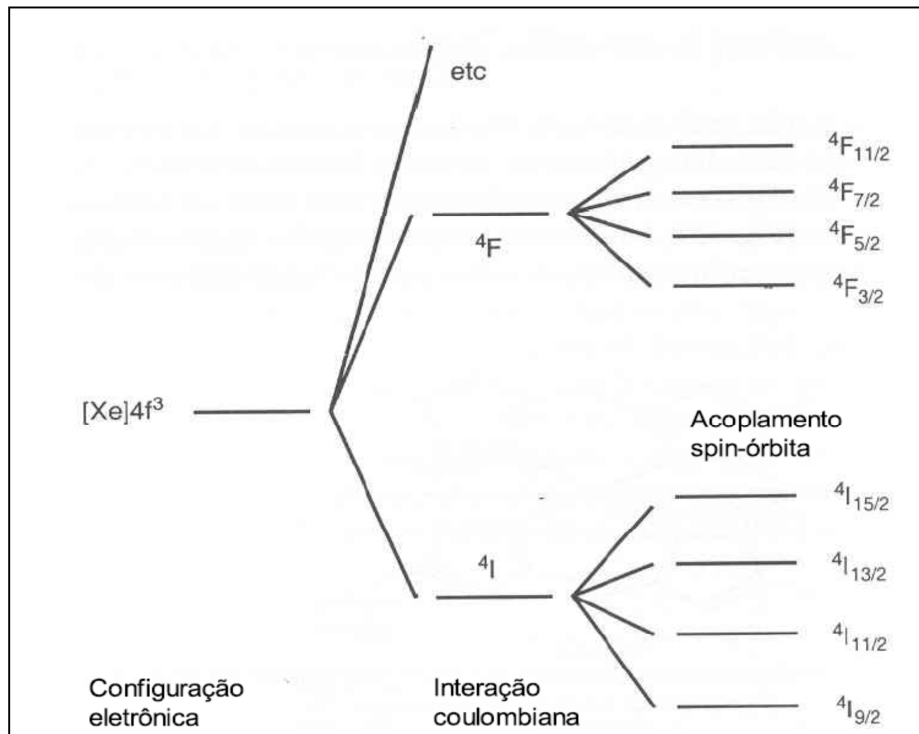


Figura 2.4: Influência das interações nos estados definidos por S, L e J do íon Nd³⁺ (29).

2.2.2 Campo Cristalino

Até agora discutimos como se comporta o íon livre de terra-rara. Porém, em uma estrutura sólida, os íons tomam parte de uma rede cristalina, e as interações dos elétrons 4f com os outros íons da rede precisam ser levados em consideração. Atualmente existem duas teorias utilizadas para descrever o comportamento de íons em uma rede cristalina: A teoria de orbital molecular e a teoria de campo cristalino. Resumidamente, a teoria de orbital molecular trabalha com a ideia de tratar uma molécula de forma análoga ao tratamento que é feito para um átomo, através de orbitais atômicos. O principal conceito é o de obter o orbital molecular através da superposição de orbitais atômicos com mesma energia. Já a Teoria de Campo Cristalino diz que em um sólido cristalino, o íon sente a presença dos outros íons dispostos nos pontos da rede cristalina através de um potencial coulombiano, que gera um campo eletrostático que modifica a densidade de carga do íon (que no íon livre tem simetria esférica). Embora a teoria de orbital molecular seja fisicamente mais atraente e rigorosa, ela apresenta cálculos extremamente complexos, enquanto a teoria de campo cristalino, apesar de ser uma aproximação mais grosseira à realidade, é baseada em conceitos simples e apresenta um poderoso esquema de parametrização para a descrição de propriedades espectroscópicas e magnéticas, dentre outras, através de cálculos muito mais simples.

2.2.2.1 O Hamiltoniano de Campo Cristalino

Para utilização do modelo de Campo Cristalino, assumimos que⁽³⁰⁾:

- O átomo está em um estado de ionização bem definido, que pode ser obtido de suas propriedades físicas e químicas;

- Consideramos apenas interações com primeiros vizinhos;
- A interação do íon com seus vizinhos é expressa através de um potencial eletrostático clássico.

A forma mais simples que podemos expressar o potencial eletrostático clássico é dada sob a forma de um potencial de cargas pontuais, onde é feita uma somatória sobre todos os primeiros vizinhos do íon central, de tal forma que o hamiltoniano pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_{CC} = -|e| \sum_i V_{CC}(r_i) \quad (2.30)$$

onde $|e|$ é o valor absoluto da carga do elétron e V_{CC} é um potencial eletrostático dado por

$$V_{CC}(r_i) = \sum_j \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} \quad (2.31)$$

sendo Z_i e R_j são respectivamente a carga e a posição do j -ésimo ligante, e r_i é a posição do i -ésimo elétron 4f. Tomamos o centro do íon magnético como origem do sistema de coordenadas.

A grande vantagem em se utilizar um modelo de cargas pontuais é que o potencial deve satisfazer a equação de Laplace⁽³⁰⁾,

$$\nabla^2 V(r, \theta, \phi) = 0 \quad (2.32)$$

cuja solução pode ser dada em termos dos harmônicos esféricos⁽³¹⁾, e tem como expressão:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{n,m} \gamma_n^m r^n Y_n^m(\theta, \phi) \quad (2.33)$$

Os coeficientes da expansão, γ_n^m , dependem da estrutura do cristal e são eles que determinam a intensidade do Campo Cristalino. No modelo de cargas pontuais esses coeficientes são dados por:

$$\gamma_n^m = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_j \frac{Z_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m Y_n^m(\theta_j, \phi_j) \quad (2.34)$$

Inserindo o potencial escrito em termos dos harmônicos esféricos (2.33) no hamiltoniano (2.30), temos o Hamiltoniano de Campo Cristalino escrito em harmônicos esféricos:

$$\mathcal{H}_{CC} = -|e| \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_i, \phi_i) \quad (2.35)$$

Os elementos da matriz deste hamiltoniano serão dados por $\langle \psi_i | \mathcal{H}_{CC} | \psi_i \rangle$ onde os ψ_i são as funções de onda associadas aos elétrons 4f. Portanto, a menos de algumas constantes multiplicativas, os elementos da matriz podem ser dados por termos que contêm uma integral da forma

$$\int \psi^*(r_i, \theta_i, \phi_i) r_i^n Y_n^m(\theta_i, \phi_i) \psi(r_i, \theta_i, \phi_i) d\tau \quad (2.36)$$

na qual $\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_n^m(\theta, \phi)$ e R_{nl} são os polinômios de Laguerre. Desse modo, podemos escrever a integral acima com um produto entre a parte radial e a parte angular:

$$\mathcal{H}_{CC}^{l'l''} = \langle r_i^n \rangle \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'}^{m'*}(\theta_i, \phi_i) Y_n^m(\theta_i, \phi_i) Y_{l''}^{m''}(\theta_i, \phi_i) d\Omega \quad (2.37)$$

A parte radial tem a forma:

$$\langle r_i^n \rangle = \int R_{n'l'}^*(r_i) r_i^n R_{n''l''}(r_i) dr_i \quad (2.38)$$

Das propriedades de ortogonalidade dos harmônicos esféricos, chegamos a algumas regras de seleção ⁽³⁰⁾:

1. Termos com $n > 2l$ serão nulos;

2. Operadores Y_n^m terão elementos de matriz não nulos entre os estados ψ' e ψ'' quando $l' + l'' + n = \text{numero par}$;
3. Operadores Y_n^m terão elementos de matriz nulos entre os estados ψ' e ψ'' a menos que $m = |m' - m''|$.

2.2.2.2 O Método dos Operadores Equivalentes de Stevens

Apesar do método de integração direta não ser um método complicado, muitas vezes ele se torna um tanto trabalhoso no desenvolvimento algébrico. Um método muito mais conveniente e direto é um método desenvolvido por Stevens⁽³²⁾, chamado de Método de Operadores Equivalentes de Stevens. O método é um resultado direto da aplicação do teorema de Wigner-Eckart e, na prática, consiste em primeiramente escrevermos os harmônicos esféricos em coordenadas cartesianas e em seguida substituímos x , y e z pelos operadores J_x , J_y , J_z , respeitando a propriedade de comutação dos operadores, ou seja dividindo os termos pelo número de combinações possíveis entre os operadores momento angular total.

Abaixo temos um exemplo ilustrando o método:

$$\sum_i r_i^2 Y_2^0(\theta_i, \phi_i) \rightarrow \sum (3z^2 - r^2) \xrightarrow{\text{Teorema de W.E.}} \alpha_j \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)]$$

A menos de uma constante, o harmônico esférico é constituído de uma função em coordenadas cartesianas, nesse caso $3z^2 - r^2$. Substituímos, então, o z por J_z e o $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ por $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ cujos autovalores são dados por $J(J+1)$. O termo entre colchete é o que chamamos de operadores equivalentes de Stevens e são normalmente denotados por O_n^m .

$\sum f(x, y, z)$	Operador Equivalente de Stevens	Notação Usual
$\sum (3z^2 - r^2)$	$\alpha_j \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)]$	$\alpha_j \langle r^2 \rangle O_2^0$
$\sum (x^2 - y^2)$	$\alpha_j \langle r^2 \rangle \frac{1}{2} [J_+^2 + J_-^2]$	$\alpha_j \langle r^2 \rangle O_2^2$
$\sum (35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)$	$\beta_j \langle r^4 \rangle [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]$	$\beta_j \langle r^4 \rangle O_4^0$
$\sum (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)$	$\beta_j \langle r^4 \rangle \frac{1}{4} [(7J_z^2 - J(J+1) - 5)(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)(7J_z^2 - J(J+1) - 5)]$	$\beta_j \langle r^4 \rangle O_4^2$
$\sum z(x^3 - 3xy^2)$	$\beta_j \langle r^4 \rangle \frac{1}{4} [J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z]$	$\beta_j \langle r^4 \rangle O_4^3$
$\sum z(3x^2y - y^3)$	$-i\beta_j \langle r^4 \rangle \frac{1}{4} [J_z(J_+^3 - J_-^3) + (J_+^3 - J_-^3)J_z]$	$\beta_j \langle r^4 \rangle O_4^3(s)$
$\sum (x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\beta_j \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4]$	$\beta_j \langle r^4 \rangle O_4^4$
$\sum 4(x^3y - y^3x)$	$-i\beta_j \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [J_+^4 - J_-^4]$	$\beta_j \langle r^4 \rangle O_4^4(s)$

Tabela 1.2: Exemplo de Operadores Equivalentes de Stevens

Generalizando o resultado do procedimento descrito acima, temos

$$\sum_i f_{nm}(x_i, y_i, z_i) = \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m \quad (2.39)$$

onde a constante θ_n é igual a α_j , β_j e γ_j para $n=2, 4, 6$ respectivamente. Essa constante varia para cada íon, pois depende do valor de l (momento orbital angular), da quantidade de elétrons da camada f e de J (momento angular total).

Utilizando o hamiltoniano em termos dos harmônicos esféricos (2.35) temos:

$$\mathcal{H}_{CEC} = -|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i) = \sum_i \sum_{nm} A_n^m f_{nm}(x_i, y_i, z_i) \quad (2.40)$$

onde $A_n^m = -|e|(c^{te})\gamma_n^m$ e os γ_n^m são dados pela relação (2.34). Substituindo as funções cartesianas por expressões da forma 2.39, chegamos ao hamiltoniano em termos dos operadores de Stevens:

$$\mathcal{H}_{CEC} = \sum_{nm} [A_n^m \theta_n \langle r^n \rangle] O_n^m \quad (2.41)$$

Ou como é usualmente visto na literatura:

$$\boxed{\mathcal{H}_{CEC} = \sum_{nm} B_n^m O_n^m} \quad (2.42)$$

Os parâmetros B_n^m normalmente são obtidos através de ajustes em dados experimentais, devido à dificuldade em calcularmos o valor esperado da função radial, $\langle r^n \rangle$.

2.2.2.3 Campo Cristalino em Sistemas Cúbicos

A partir do desenvolvimento feito até agora para o Campo Cristalino, vamos mostrar os principais resultados aplicados a um sistema com simetria cúbica. Primeiramente, encontramos o potencial escrito em termos dos harmônicos esféricos utilizando (2.35). Os únicos termos não nulos serão termos de quarta e sexta ordem^(30; 32) de forma que o potencial encontrado é dado por

$$W_{CC}(r, \theta, \phi) = D_4 \left[Y_4^0 + \left(\frac{5}{14} \right)^{\frac{1}{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + D_6 \left[Y_6^0 - \left(\frac{7}{2} \right)^{\frac{1}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right] \quad (2.43)$$

onde os parâmetros D_n variam de acordo com o arranjo de cargas utilizado (oito cargas nos vértices de um cubo, 6 cargas nas faces centradas do cubo formando um octaedro, etc) e dependem da n-ésima potência de r, do valor das cargas do íon e do ligante, e da distância,

d, do íon aos ligantes. Abaixo seguem as expressões desses parâmetros para as três principais simetrias cúbicas:

Simetria	D_4	D_6
Octaédrica	$\frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{qq'}{d^5} r^4$	$\frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{qq'}{d^7} r^6$
Cúbica	$-\frac{56\sqrt{\pi}}{27} \frac{qq'}{d^5} r^4$	$\frac{32}{9} \left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{qq'}{d^7} r^6$
Tetraédrica	$-\frac{28\sqrt{\pi}}{27} \frac{qq'}{d^5} r^4$	$\frac{16}{9} \left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{qq'}{d^7} r^6$

Tabela 1.3: Parâmetros do Hamiltoniano de C. C. escrito em harmônicos esféricos para o sistema cúbico.

Utilizando o método dos operadores equivalentes de Stevens, podemos reescrever o hamiltoniano (2.43) da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{CC} = B_4 [O_4^0 + 5O_4^4] + B_6 [O_6^0 - 21O_6^4] \quad (2.44)$$

Nesse caso a expressão teórica dos parâmetros B_n vai depender do valor esperado da função radial, $\langle r^n \rangle$, das cargas e da distância entre o íon e o ligante, conforme vemos abaixo:

Simetria	B_4	B_6
Octaédrica	$-\frac{7}{16} \frac{ e q}{d^5} \beta_j \langle r^4 \rangle$	$-\frac{3}{64} \frac{ e q}{d^7} \gamma_j \langle r^6 \rangle$
Cúbica	$\frac{7}{18} \frac{ e q}{d^5} \beta_j \langle r^4 \rangle$	$-\frac{1}{9} \frac{ e q}{d^7} \gamma_j \langle r^6 \rangle$
Tetraédrica	$\frac{7}{36} \frac{ e q}{d^5} \beta_j \langle r^4 \rangle$	$-\frac{1}{18} \frac{ e q}{d^7} \gamma_j \langle r^6 \rangle$

Tabela 1.4: Parâmetros do Hamiltoniano de C. C. escrito através dos operadores de Stevens para o sistema cúbico.

2.2.2.4 A notação de Lea Leask Wolf

Uma forma alternativa de expressar o hamiltoniano de campo cristalino foi dada por Lea, Leask e Wolf⁽³³⁾ e é amplamente utilizada pela comunidade científica. Nessa notação novos parâmetros são relacionados com os parâmetros obtidos na seção anterior, B₄ e B₆, de uma maneira muito simples. Avaliando os elementos de matriz [2J+1]x[2J+1] obtida pelo hamiltoniano de C. C. notamos que existem vários termos em comum. Nesta notação estes termos são designados por F₄ e F₆ e são introduzidos da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{CC} = B_4 F_4 \frac{[O_4^0 + 5O_4^4]}{F_4} + B_6 F_6 \frac{[O_6^0 - 21O_6^4]}{F_6} \quad (2.45)$$

Para contemplar todos os possíveis valores na relação entre os termos de quarta e sexta ordem na expressão acima, fazemos

$$B_4 F_4 = Wx \quad (2.46)$$

$$B_6 F_6 = W(1 - |x|)$$

de tal modo que o Hamiltoniano de C.C. para sistemas com simetria cubica na notação de Lea-Leask-Wolf é escrito como:

$$\mathcal{H}_{CC} = W \left[\frac{x}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1-|x|}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \right] \quad (2.47)$$

2.2.2.5 Efeitos relativos ao Campo Cristalino

O campo cristalino quebra parcialmente a degenerescência dos níveis de energia do multiplete fundamental. Para ilustrar esse efeito, tomemos como exemplo o campo cristalino com simetria axial. Neste caso teremos no máximo um termo de segunda ordem, portanto:

$$\mathcal{H}_{CC} = B_2^0 O_2^0 = B_2^0 [3J_z^2 - J(J+1)] \quad (2.48)$$

Vejamos o que acontece ao aplicarmos esse hamiltoniano no íon Nd^{3+} ($J=9/2$):

$$\mathcal{H}_{CC} |J = 9/2, m_j\rangle = B_2^0 (3J_z^2 - 99/4) |J = 9/2, m_j\rangle$$

Tal que

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{CC} |9/2, \pm 9/2\rangle &= 36B_2^0 |9/2, \pm 9/2\rangle \\ \mathcal{H}_{CC} |9/2, \pm 7/2\rangle &= 12B_2^0 |9/2, \pm 7/2\rangle \\ \mathcal{H}_{CC} |9/2, \pm 5/2\rangle &= -6B_2^0 |9/2, \pm 5/2\rangle \\ \mathcal{H}_{CC} |9/2, \pm 3/2\rangle &= -18B_2^0 |9/2, \pm 3/2\rangle \\ \mathcal{H}_{CC} |9/2, \pm 1/2\rangle &= -24B_2^0 |9/2, \pm 1/2\rangle \end{aligned} \quad (2.49)$$

Nesse caso simples, notemos que o hamiltoniano (2.48) é diagonal na base $|J, m_j\rangle$. Isso acontece com todos os termos que envolvem operadores equivalentes de Stevens do tipo O_n^0 . Em termos que envolvem operadores de Stevens do tipo $O_n^{m \neq 0}$ teremos relações envolvendo os operadores escada J^+ e J^- e nesse caso não teremos uma matriz diagonal. No resultado acima, vemos a quebra da degenerescência do multiplete fundamental em 5 dubletos e cada um deles depende do parâmetro de campo cristalino B_2^0 . Se B_2^0 for maior que zero, representamos essa quebra da seguinte forma:

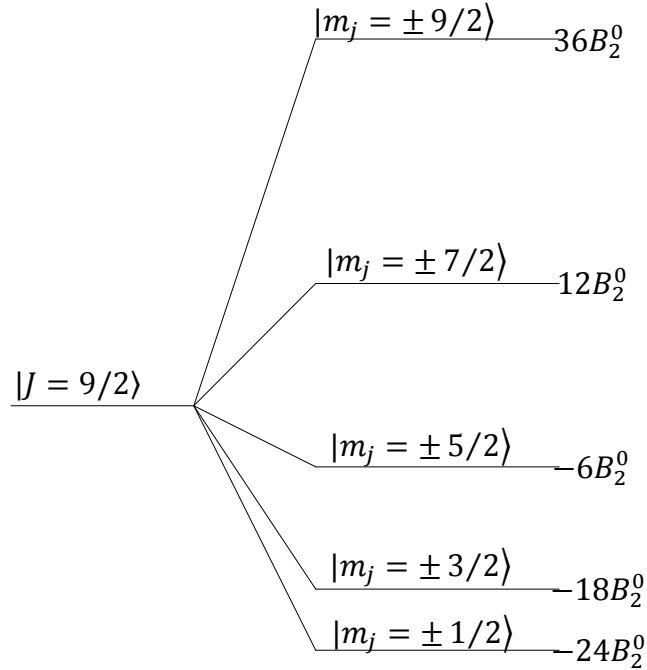


Figura 2.5: Efeito de quebra na degenerescência da energia

Para ocorrer uma mudança de população entre os níveis de campo cristalino é necessária uma energia de agitação térmica da ordem da diferença entre a energia do estado inicial e final. Essa mudança de níveis afeta as propriedades macroscópicas do sistema de forma que podemos escrever a energia média associada a esse efeito como

$$E_{CC} = \frac{N_A \sum_i E_i d_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i d_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} \quad (2.50)$$

onde N_A é o número de Avogadro, E_i são as energias associadas aos diferentes níveis de campo cristalino, d_i são as degenerescências dos respectivos níveis, k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A contribuição do campo cristalino causa uma anomalia na curva de calor específico em função da temperatura. O calor específico é obtido tomando-se

a derivada da energia média com relação à temperatura, portanto, para um caso hipotético simples de dois níveis de energia, essa anomalia toma a forma de pico de Schottky⁽³⁴⁾:

$$C_{Sch} = R \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{d_1}{d_2} \frac{e^{-\Delta/T}}{\left[1 + \frac{d_1}{d_2} e^{-\Delta/T} \right]^2} \quad (2.51)$$

onde $\Delta=(E_2-E_1)$, R é a constante universal dos gases ($R=8,3144\text{J/molK}$) e d_1 e d_2 são as degenerescências dos estados com energia E_1 e E_2 . Abaixo temos um gráfico representando o calor específico nos casos onde $d_1/d_2=0,5$ (dubleto-singlete), $d_1/d_2=1$ (dubleto-dubleto) e $d_1/d_2=2$ (quarteto-dubleto):

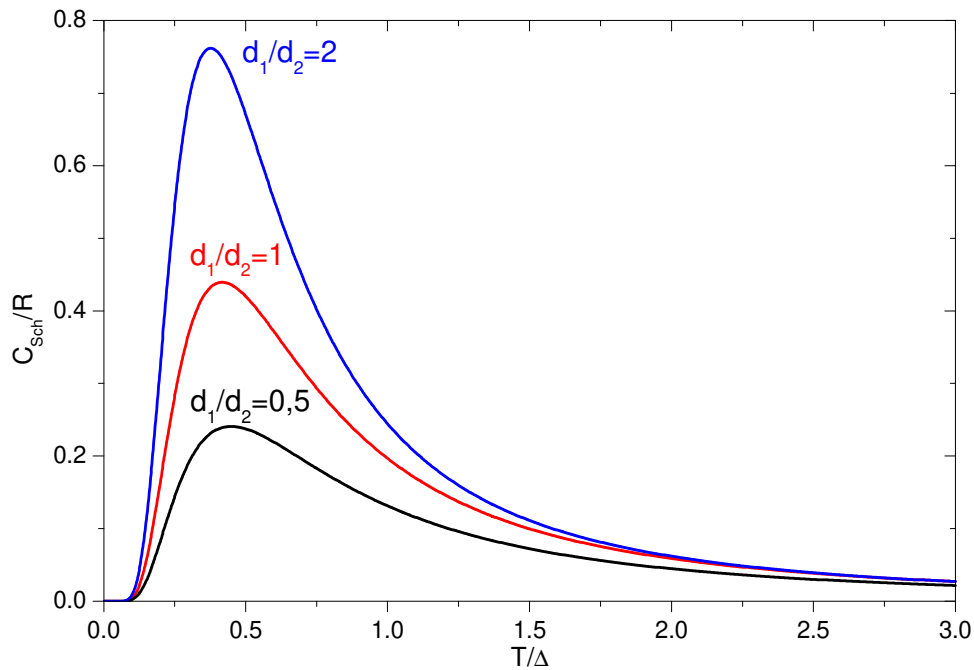


Figura 2.6: Curva de calor específico mostrando apenas a contribuição de C. C.

2.2.3 Sistemas Ferromagnéticos

Vamos abordar agora o estudo de sistemas ferromagnéticos. Nestes sistemas devemos levar em consideração outras interações além da contribuição de campo cristalino. Dois efeitos são dominantes em um sistema ferromagnético: a interação entre os spins eletrônicos do sistema, chamada de interação de troca e que é a responsável pelo ordenamento magnético no material; e o efeito Zeeman, causado pela influência de um campo externo que interage de maneira diferente com cada elétron do sistema.

A interação de troca é um efeito puramente quântico, resultado da indistinguibilidade dos elétrons, e não possui um análogo clássico. Foi descoberta, independentemente, por Heisenberg⁽³⁵⁾ e Dirac⁽³⁶⁾ e utilizada por Heisenberg para explicar a origem do ordenamento ferromagnético⁽³⁷⁾. A interação entre pares de spins eletrônicos pode ser dada por (desenvolvimento no apêndice A):

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.52)$$

No hamiltoniano acima, o termo J_{ij} é dado por uma integral e é chamado de integral de troca. Sua forma geral é

$$J_{ij} = \frac{E_S - E_T}{2} = \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) \quad (2.53)$$

No que E_S e E_T são as energias dos estados de singleto e tripleto, respectivamente, e os ψ são as autofunções espaciais dos elétrons. Dessa forma podemos ver que se $J > 0$, então $E_S > E_T$ e o estado de tripleto ($S=1$) é favorecido (estado de menor energia), o que quer dizer que os spins tendem a ficar paralelos. Por outro lado, com $J < 0$ temos $E_S < E_T$ e o estado de singleto ($S=0$) é favorecido, mostrando a tendência dos spins a ficarem antiparalelos.

A interação de troca pode acontecer de forma intra-atômica, ou seja, entre elétrons do mesmo átomo, interatômica, entre elétrons de átomos diferentes, ou de forma itinerante, que é um misto das duas. Em terras-raras essa troca acontece de forma interatômica, e de forma indireta. Devido à blindagem que a camada 4f sofre das camadas mais externas, as funções de onda dos elétrons dessa camada são de curto alcance e não interagem diretamente com os elétrons dos íons próximos. A interação de troca é realizada através dos elétrons da banda de condução do íon de terra-rara que são spin-polarizados pelos elétrons 4f, e levam essa “informação” até os elétrons dos íons vizinhos, que por sua vez agem da mesma forma, desse modo ordenando o sistema. Essa interação é chamada de Interação RKKY ^(38; 39; 40), em homenagem aos seus precursores (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida), e é obtido a partir do hamiltoniano (2.52), substituindo-se os operadores momento de spin pelos operadores momento angular total. Essa substituição pode ser feita levando-se em consideração a projeção da componente de S em J (ver apêndice B) e leva a obtenção do chamado Hamiltoniano de Heisenberg:

$$\mathcal{H} = -(g - 1)^2 \sum_{i,j} J_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \quad (2.54)$$

O parâmetro de troca da interação RKKY é dado por ⁽⁴¹⁾:

$$J_{lm} = -\frac{9\pi}{2} n_c^2 \frac{J_{fs}}{\varepsilon_f} \left[\frac{(2k_f r) \cos(2k_f r) - \sin(2k_f r)}{(2k_f r)^4} \right] \quad (2.55)$$

no que k_f é o raio da superfície de Fermi, ε_f é a energia do nível de Fermi, r é a distância entre os momentos magnéticos, n_c é a densidade dos elétrons de condução e J_{fs} é uma constante de acoplamento entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons da banda de condução ⁽⁴²⁾. Abaixo temos um gráfico mostrando o comportamento do parâmetro de troca da interação RKKY:

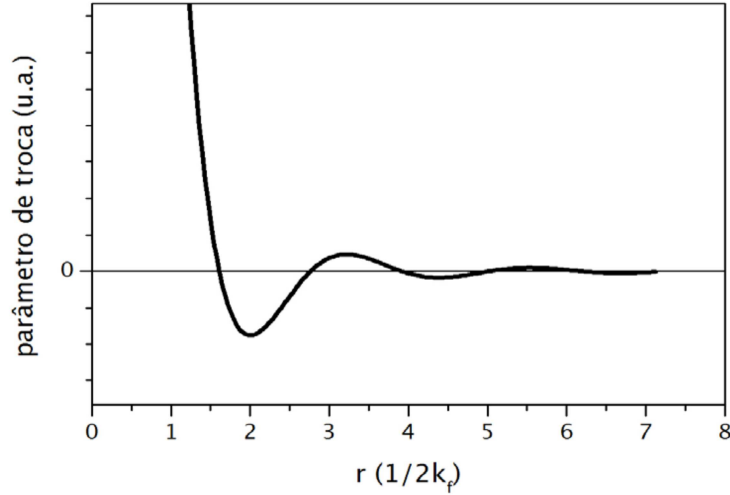


Figura 2.7: Parâmetro de troca da interação RKKY em função da distância do íon magnético em unidades $1/2k_f$

Do gráfico acima nota-se o caráter oscilatório do parâmetro de troca assim como seu longo alcance e o fato de que a intensidade da interação cai conforme aumentamos a distância do íon ligante. Notamos que o sinal do parâmetro de troca depende da distância que o íon ligante se encontra, portanto essa distância vai determinar se o sistema ordena de forma ferro ou antiferro.

Além da interação de troca, devemos considerar a interação entre um campo magnético externo \vec{B} e os elétrons do sistema. Esse efeito, chamado de efeito Zeeman, tem um Hamiltoniano dado por

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \sum_i \vec{B} \cdot \vec{J}_i \quad (2.56)$$

onde g é o fator de Landé, e μ_b é o magnéton de Bohr. Neste ponto é importante salientar que ambas interações (de troca e Zeeman) terão um efeito similar ao campo cristalino no que diz respeito à quebra da degenerescência do multipletto fundamental. Somando as contribuições Zeeman e de troca, temos o hamiltoniano magnético da forma

$$\mathcal{H} = -(g - 1)^2 \sum_{i,j} J_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - g\mu_B \sum_i \vec{B} \cdot \vec{J}_i \quad (2.57)$$

O hamiltoniano em (2.57) é geral e descreve o comportamento de um sistema ferromagnético sob efeito de um campo magnético externo. O termo de troca, porém, representa um problema de muitos corpos e, além de ser extremamente complexo de se trabalhar, só apresenta soluções aproximadas. Com o intuito de simplificarmos o resultado obtido, introduzimos a aproximação de Campo Médio. Nessa aproximação, assumimos apenas interações entre primeiros vizinhos, de forma que o valor médio do momento angular total é igual para todos eles, assim como o parâmetro de troca. Dessa forma, chegamos a um hamiltoniano do tipo

$$\boxed{\mathcal{H} = -g\mu_B \sum_i (\vec{B} + \lambda\vec{M}) \cdot \vec{J}_i} \quad (2.58)$$

onde λ é chamada de parâmetro de troca da aproximação de campo médio, e vale

$$\lambda = \frac{2z(g-1)^2 \bar{J}}{Ng^2 \mu_b^2} \quad (2.59)$$

Desse modo, na aproximação de campo médio, podemos dizer que a interação de troca tem como efeito gerar um campo magnético de origem molecular, cujo valor é dado por $\lambda\vec{M}$ e, portanto, podemos usar o conceito de campo efetivo, que é a soma do campo externo com esse campo de “origem” molecular.

Para descrever as propriedades macroscópicas dos sistemas estudados em nosso trabalho partimos do hamiltoniano que envolve as contribuições de campo cristalino (2.44), Zeeman e interação de troca (2.58). O hamiltoniano total é diagonalizado, e os autovalores de energia ε_i e autovetores $|\varepsilon_i\rangle$ são obtidos. Por fim, utilizamos as expressões 2.23 e 2.25 para encontrar a entropia e a magnetização do sistema. Em geral, esse processo envolve a diagonalização de matrizes muito grandes (matrizes 16x16, por exemplo), assim como contas muito extensas e trabalhosas para cada valor de campo ou temperatura que se deseja avaliar, de tal modo que programas de computador são de comum uso para a realização dessas contas. Em nosso trabalho utilizamos um programa desenvolvido no laboratório que, a partir de um hamiltoniano contendo as contribuições de campo cristalino, zeeman e interação de troca, é capaz de diagonalizar, encontrar os autovetores e autovalores e por fim utiliza um método auto-consistente para calcular as quantidades macroscópicas do sistema.

2.3 - Efeito Magnetocalórico

2.3.1 Introdução ao Efeito Magnetocalórico

O efeito Magnetocalórico é caracterizado por uma mudança na temperatura de um material quando este é colocado ou retirado da influência de um campo magnético. Para ilustrar a relação entre campo magnético e temperatura, tomemos como exemplo um ferromagneto próximo a sua temperatura de transição. A entropia do sistema é dada pela soma da contribuição da ordem magnética com a rede cristalina, que está diretamente associada à temperatura do sistema. Ao colocarmos o material sob influência de um campo externo, os spins tendem a se alinhar, diminuindo a desordem magnética e consequentemente a entropia magnética. Se fizermos esse processo em um regime adiabático, a entropia total do sistema deve se manter constante, de forma que se a entropia magnética do material diminui, a entropia de rede deve aumentar, o que reflete em um aumento da temperatura. Ao retirarmos o campo, o processo contrário acontece e o material esfria. Esse procedimento caracteriza o que chamamos de efeito Magnetocalórico.

Atualmente a aplicação tecnológica mais importante do efeito Magnetocalórico (ou EMC) é a construção dos chamados refrigeradores magnéticos. A grande diferença no conceito desses equipamentos é a substituição do atual sistema de refrigeração, composto por gases que realizam um ciclo de compressão/descompressão, por materiais magnéticos que, através de um ciclo de magnetização/desmagnetização, conseguem promover a mudança de temperatura de um meio devido ao EMC ⁽⁴³⁾. A tecnologia de refrigeração magnética tende a ser mais eficiente do que os atuais sistemas e dispensa o uso de gases nocivos ao meio ambiente.

Em 1881 E. Warburg reporta pela primeira vez uma observação desse efeito, feita em uma amostra de ferro que aquecia com a presença de um campo magnético externo. Contudo a primeira explicação do efeito só veio anos mais tarde, em 1918, dada por Weiss

e Picard⁽⁴⁴⁾, e o primeiro protótipo de refrigerador baseado no EMC foi construído por G. V. Brown somente em 1976⁽⁴⁾. Porém, mesmo apesar da promissora tecnologia de refrigeração magnética, pouco avanço foi feito nos anos subsequentes, devido à dificuldade em se encontrar materiais apropriados à aplicação prática do efeito, ou seja, materiais que sofressem uma transição magnética próxima a 300K e que tivessem um efeito com intensidade considerável. Foi a partir de 1997, com a descoberta do efeito magnetocalórico gigante no composto $Gd_5Ge_2Si_2$ feita por V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr.⁽⁵⁾ que o estudo nessa área ganhou força e tem rendido cada vez mais publicações e avanços no meio científico.

2.3.2 Formulação Teórica

O efeito magnetocalórico é explicado com base em argumentos puramente termodinâmicos. Os dois parâmetros que caracterizam o EMC são a variação adiabática da temperatura, ΔT_{ad} e a variação isotérmica da entropia magnética (nesse caso, assumimos que as contribuições da entropia de rede e eletrônica não dependem do campo), ΔS_m . Abaixo podemos ver ilustrados ambos os processos:

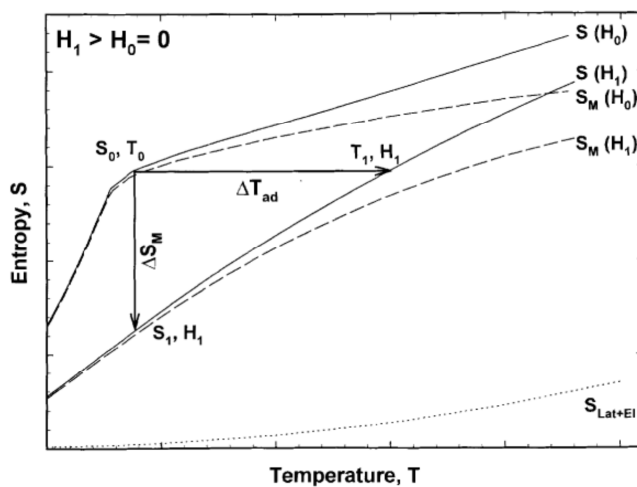


Figura 2.8: Diagrama de Entropia x Temperatura mostrando os parâmetros que caracterizam o EMC. A seta vertical mostra a mudança isotérmica da entropia e a seta horizontal mostra a mudança adiabática da temperatura. Fonte: Pecharsky, V. K. e Gschneidner Jr., K. A.⁽⁴⁵⁾.

As medidas de ΔT_{ad} e ΔS_{m} são normalmente feitas de forma indireta, através de medidas de magnetização e calor específico. Embora existam meios de colocarmos um material sob influência de um campo magnético em regime adiabático, com o objetivo de obtermos uma medida direta da variação de temperatura este não é um experimento simples de se realizar e possui muitas complicações. Em nosso trabalho vamos utilizar principalmente medidas de magnetização para encontrar tanto ΔT_{ad} quanto ΔS_{m} , portanto precisamos encontrar as relações entre essas grandezas.

Pela primeira e segunda lei da termodinâmica, temos

$$dU = TdS - dW \quad (2.60)$$

onde U é a energia interna do sistema, S é a entropia, T a temperatura e W o trabalho realizado. Supomos que em nosso sistema os parâmetros relevantes sejam o campo magnético externo e o volume, tal que o trabalho infinitesimal é dado por:

$$dW = pdV + \mu_0 MdH \quad (2.61)$$

Dessa forma, a energia interna é dada por:

$$dU = TdS - pdV - \mu_0 MdH \quad (2.62)$$

Em um sistema fechado, a temperatura e volumes constantes, definimos a energia livre de Helmholtz como

$$F = U - TS \quad (2.63)$$

ou, na forma infinitesimal:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (2.64)$$

Substituindo (2.62) em (2.64), chegamos a:

$$dF = -pdV - \mu_0 MdH - SdT \quad (2.65)$$

Se o processo é reversível, então dF é exata e pode ser escrita como

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{H,T} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V,T} dH + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H,V} dT \quad (2.66)$$

Portanto, comparando (2.65) e (2.66), obtemos as relações:

$$\boxed{p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{H,T} \quad M = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V,T} \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H,V}} \quad (2.67)$$

Derivando a magnetização em relação à temperatura e derivando a entropia com relação ao campo, e utilizando a igualdade

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial H \partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial H}\right)_V \quad (2.68)$$

obtemos a relação de Maxwell entre entropia e magnetização, dada por:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{V,H} = \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{V,T} \quad (2.69)$$

Em um processo com volume e temperatura constantes, portanto, temos:

$$\int_{S_0}^{S_1} dS = \mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (2.70)$$

Como o processo é reversível, a integral da entropia será igual à diferença entre os limites de integração, de forma que obtemos a equação desejada para a variação isotérmica da entropia:

$$\boxed{\Delta S_m = \mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(H,T)}{\partial T}\right)_H dH} \quad (2.71)$$

Para obtermos a variação adiabática da temperatura, escrevemos dS como função das variáveis do sistema, temperatura, volume e campo:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{H,T} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{V,T} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,V} dT \quad (2.72)$$

Para um processo a volume constante , a entropia é escrita como

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT \quad (2.73)$$

e multiplicando essa expressão pela temperatura, chegamos a:

$$dQ = T \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT \quad (2.74)$$

Um processo adiabático é por definição um processo que é completamente isolado do meio, ou seja, não existe fluxo de calor pra dentro nem pra fora do sistema, de forma que $dQ=0$. Portanto, temos:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT \quad (2.75)$$

Utilizando a definição de capacidade térmica,

$$C(T, V, H) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \quad (2.76)$$

reescrevemos (2.75) como:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = -\frac{C}{T} dT \quad (2.77)$$

Utilizando a relação de Maxwell (2.69) e integrando:

$$\int_{T_0}^{T_1} dT = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \frac{T}{C} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (2.78)$$

Na relação acima, a integral da direita é a variação da temperatura em um regime adiabático que procuramos. Sabendo que normalmente a magnetização e capacidade térmica dependem do campo e da temperatura, ΔT_{ad} tem a forma:

$$\boxed{\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \frac{T}{C(T,H)} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH} \quad (2.79)$$

Notemos que ambas as relações 2.71 e 2.79 são diretamente proporcionais à derivada da magnetização com a temperatura. Isso significa que ambas as grandezas terão valor máximo na temperatura de transição do material estudado, pois é justamente nessa temperatura que a derivada tem seu valor máximo. Vemos também que, como a magnetização tende a diminuir conforme aumentamos a temperatura, sua derivada é negativa, o que resulta em um ΔS negativo e um ΔT_{ad} positivo. Por fim, observamos que, enquanto a variação isotérmica da entropia pode ser obtida diretamente da curva de magnetização, a variação adiabática da temperatura depende tanto da magnetização quanto da capacidade térmica do material.

III – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais utilizadas em nosso trabalho. Na primeira parte descrevemos os métodos de preparação das amostras, explicando os principais conceitos envolvidos nos diagramas de fase, os tratamentos térmicos utilizados e as medidas de difração de raio-x realizadas para verificação da qualidade da amostra. Em seguida são descritos os experimentos envolvendo magnetização e calorimetria, aonde explicamos, de forma sucinta, os conceitos e os equipamentos utilizados.

5.1 – Preparação das Amostras da série RZn (R=Gd, Er, Tb e Ho)

Os compostos pertencentes à série RZn, onde R é uma terra-rara, cristalizam em uma estrutura do tipo CsCl, pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (#221) e possuem uma simetria cúbica de corpo centrado. Nesses compostos, a terra-rara ocupa o sitio central da célula unitária cúbica, e os átomos de zinco ocupam posições relativas às arestas do cubo. A figura 3.1 mostra um desenho esquemático da estrutura:

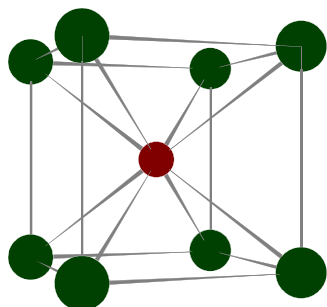


Figura 3.1: Estrutura dos compostos RZn. A terra-rara é representada pelo íon central em vermelho e os íons de zinco em verde nos vértices do cubo.

Utilizamos terras-raras e zinco com purezas de 99,9% e 99,99% respectivamente. Quantidades de material foram pesadas de acordo com a estequiometria desejada, com um erro máximo de 0.2%, colocadas em cadinhos de alumina e selados em tubos de quartzo, em uma atmosfera de argônio. Devido à alta pressão de vapor do zinco, amostras dessa série não podem sofrer um aquecimento abrupto como acontece em um processo de fusão a arco. Devido a esta peculiaridade do sistema, as amostras foram colocadas em fornos do tipo mufla e submetidas a processos térmicos que foram determinados com base em diagramas de fase e em algumas referências^(13 a 21).

Os diagramas de fase dos compostos constituídos de terra-rara e zinco são muito semelhantes entre si, com exceção de algumas fases no regime de altas concentrações de zinco. Em geral todos apresentam as fases RZn, RZn₂, RZn₃, R₁₃Zn₅₈, R₂Zn₁₇ e RZn₁₂. Algumas terras-raras ainda apresentam as fases RZn₅ (Er, Ho), R₃Zn₁₁ (Gd, Tb) e R₃Zn₂₂ (Gd). Devido a essa semelhança, vamos apenas detalhar a preparação de amostras de TbZn, deixando subentendido que em todas as outras amostras da série foram utilizados os mesmos procedimentos. A figura 3.2 mostra o diagrama de fase do Tb-Zn, onde vemos as fases mencionadas, assim como as temperaturas de formação de cada uma delas.

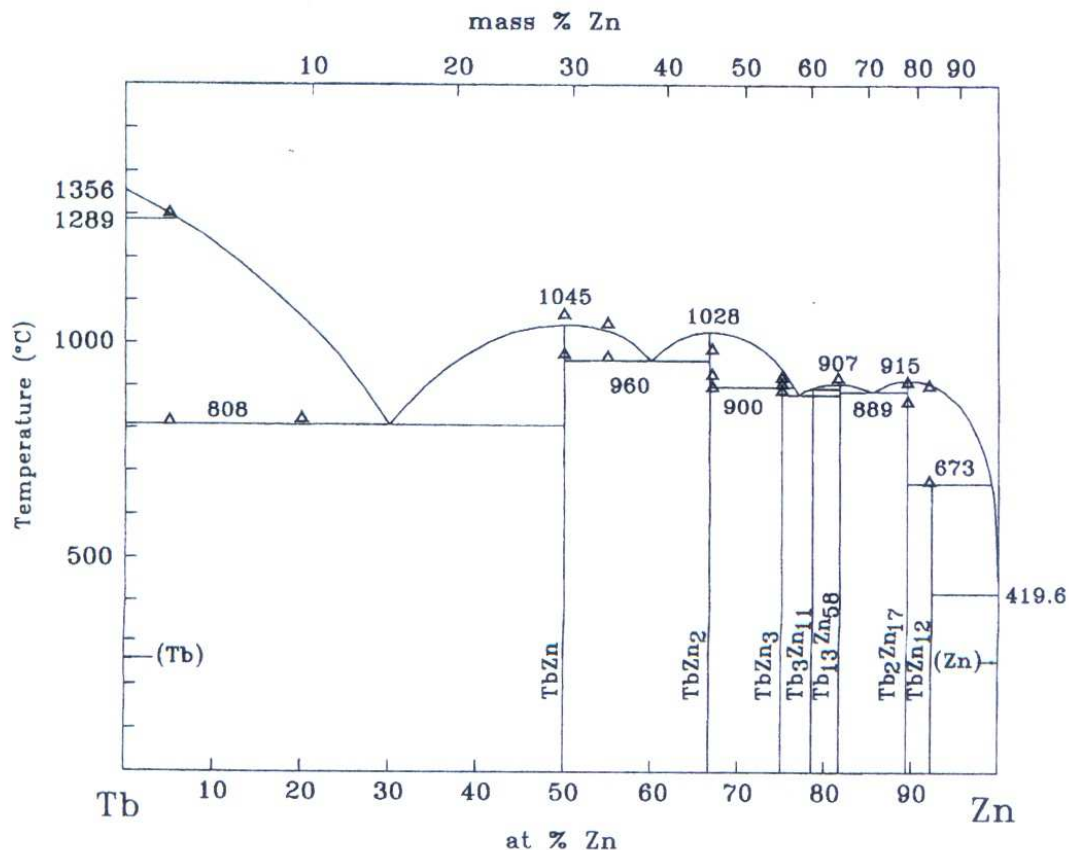


Figura 3.2: Diagrama de fases do TbZn obtido do trabalho de Saccone et al⁽⁴⁶⁾.

A fase que queremos formar em nossas amostras é a fase 1:1, nesse caso TbZn, que se forma congruentemente em 1045 °C. A primeira série de amostras desse tipo foi colocada sob temperatura de 1100 °C por 5 horas e seguida de quenching em um mistura de água e gelo a fim de evitar crescimento de fases adicionais em um resfriamento lento da amostra. O lento processo de fusão que é realizado ao prepararmos a amostra desta maneira faz com que pouco zinco seja evaporado do sistema, resultando em uma perda menor de material. Para verificação da qualidade das amostras, fizemos medidas de difração de raio-x do pó das amostras em um difratômetro θ - 2θ da Phillips, modelo PW170 (radiação Cu-K α), no intervalo de 20° a 90° com passo de 0,02° e tempo de medida de 3 segundos. Para análise dos espectros obtidos utilizamos o programa GSAS. O resultado, contudo, mostrou uma amostra onde ambas as fases TbZn e TbZn₂ estavam presentes. Na figura 3.3 podemos ver o espectro da primeira amostra de TbZn preparada no laboratório.

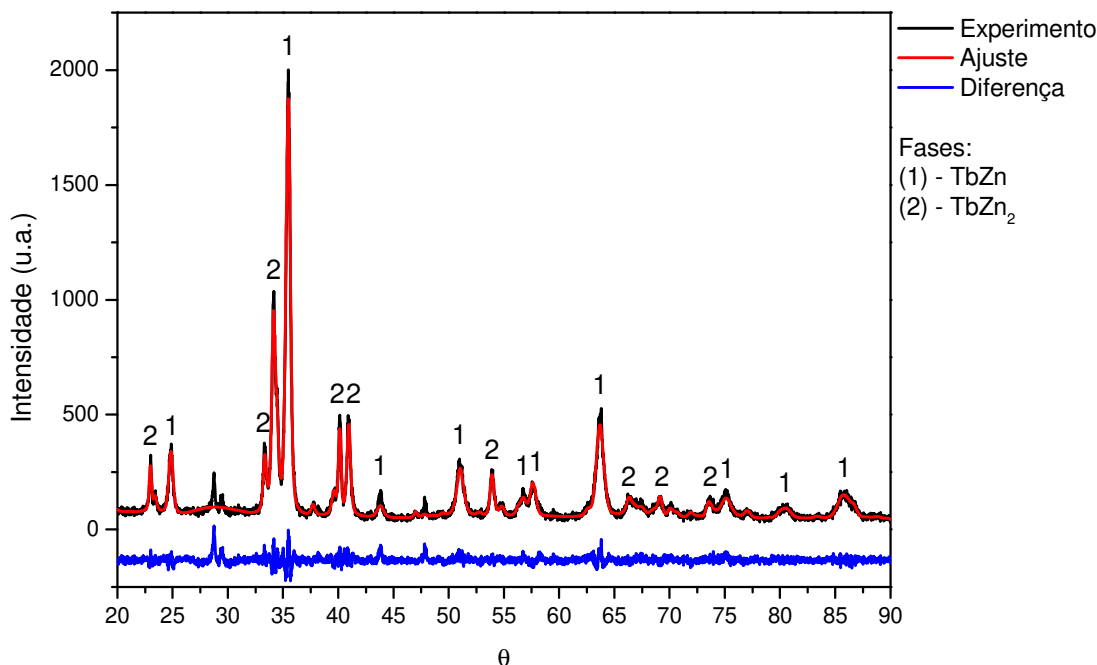


Figura 3.3: Difratoograma obtido por difração de raio-x em um difratômetro do tipo θ - 2θ . O difratoograma em preto representa os dados experimentais enquanto o vermelho mostra o ajuste obtido através do refinamento Rietveld; a linha azul mostra a diferença entre eles. Os índices 1 e 2 sobre cada pico representam as fases a que eles pertencem: 1 se refere ao TbZn e 2 ao TbZn₂.

Compostos RZn_2 cristalizam em uma estrutura do tipo $CeCu_2$ e pertencem ao grupo espacial $Imma$ (#74) que possui uma simetria ortorrômbica de corpo centrada. Através do refinamento Rietveld, podemos ver claramente os picos relativos às duas fases, presentes no espectro obtido de nossa amostra, principalmente os picos entre os ângulos de 30 e 45 graus. O resultado do refinamento mostrou que nossa amostra era composta de aproximadamente 55% de TbZn e 45% de TbZn₂. Os picos não indexados (em torno de 29 e 47 graus) se devem ao excesso de terra-rara que acaba sobrando na amostra devido a formação da fase TbZn₂. Ao analisarmos o diagrama de fase da figura 3.2, notamos a proximidade tanto da região de crescimento quanto da temperatura de fusão das fases TbZn e TbZn₂. Essa proximidade nas características do crescimento destas fases aumenta muito a probabilidade de obtermos qualquer uma delas, devido a erros estequiométricos na pesagem dos constituintes, às flutuações de temperatura na hora da fusão ou até na forma e tamanho dos pedaços colocados para fundir, sem mencionar problemas com oxidação, evaporação

ou impurezas. Devido a essa característica do sistema Terra-Rara-Zinco, foram necessários vários testes utilizando variados tratamentos térmicos, onde mudamos parâmetros como temperatura, tempo de fusão, quantidade dos constituintes, etc. Após várias tentativas (cerca de 40 amostras da série RZn foram utilizadas nos testes) fomos capazes de diminuir muito, embora não totalmente, a quantidade da fase “parasita” RZn_2 de toda a série. Abaixo temos alguns difratogramas do composto TbZn, mostrando a evolução de nossas tentativas ao longo das mudanças de tratamentos térmicos:

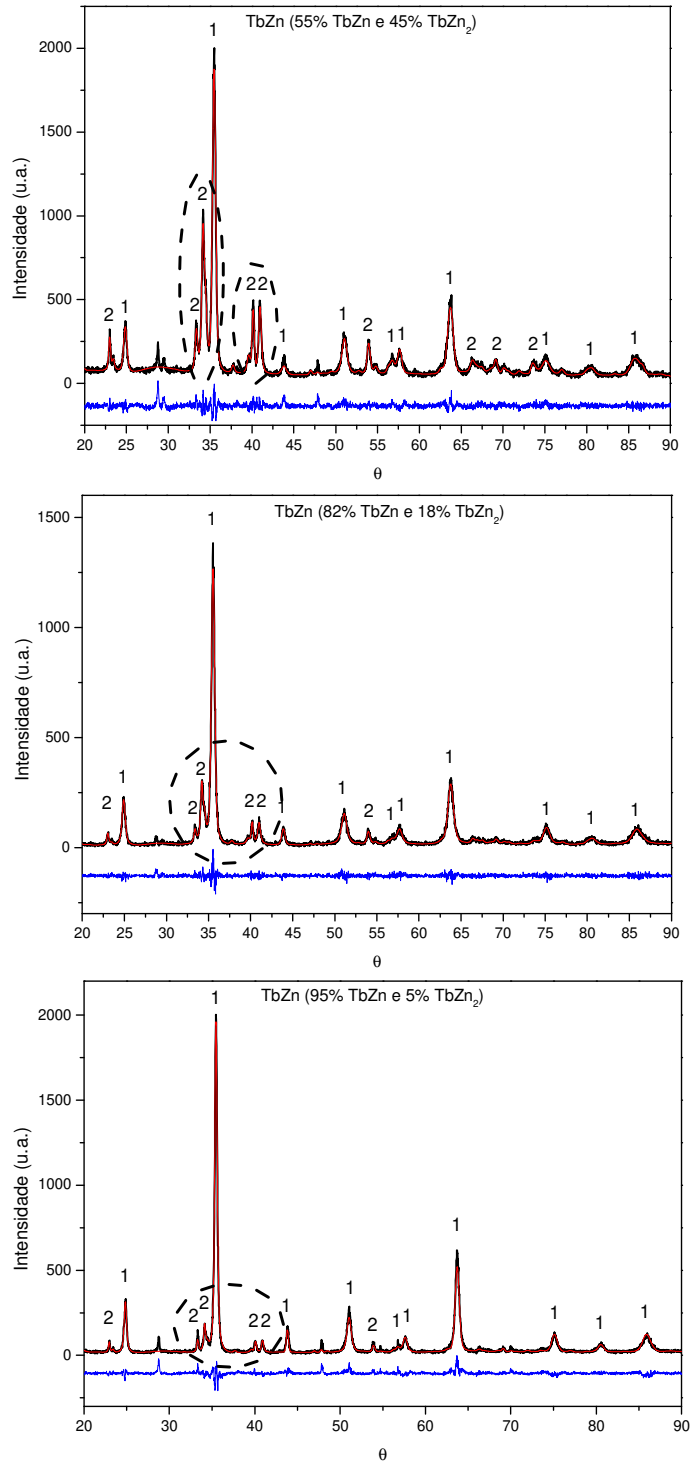


Figura 3.4: Evolução dos difratogramas dos compostos com Tb. Picos com índice 1 representam a fase TbZn e aqueles com índice 2 são relativos a fase TbZn₂. Os picos mais intensos da fase TbZn₂, na região em destaque pelo tracejado, diminuem gradativamente, até que no último espectro quase não aparecem mais. Esse resultado mostra o sucesso obtido na avaliação dos tratamentos utilizados.

Os principais tratamentos utilizados são mostrados na tabela 3.1:

		GdZn	ErZn	TbZn	HoZn
Fusão	Temperatura	1100 °C	1150 °C	1150 °C	1130 °C
	Rampa	20 °C/min	20 °C/min	20 °C/min	20 °C/min
	Duração	10 horas	5 horas	10 horas	6 horas
Tratamento Térmico	Temperatura	1000 °C	940°C	980 °C	960 °C
	Rampa	-1 °C/min	-1°C/min	-1 °C/min	-1 °C/min
	Duração	7 dias	7 dias	10 dias	15 dias

Tabela 3.1: Temperaturas de fusão e tratamentos térmicos utilizados na preparação das amostras que utilizamos no trabalho. Baseado nos diagramas de fase, elevamos a temperatura das amostras até um ponto acima da temperatura de fusão do composto, a uma taxa de 20°C/min, e mantemos por um período que variou de 5 a 10 horas dependendo do material. Em seguida descemos lentamente a temperatura, na taxa mínima do nosso forno, 1°C/min, até um ponto onde a fase desejada já esteja formada, e mantemos nesta temperatura por um longo período de tempo, entre uma a duas semanas.

Através do refinamento Rietveld feito com auxílio do programa GSAS, determinamos os parâmetros de rede da série RZn para as amostras que tiveram a menor concentração da fase RZn₂. Os resultados são apresentados na tabela a seguir, onde comparamos os parâmetros obtidos em nosso trabalho com aqueles relatados nas referências.

Composto	Parâmetros de Rede <i>a</i> (Å)	
	Este Trabalho	Referências
Gd	3,600 ± 0,001	3,590 ⁽¹⁹⁾
Tb	3,577 ± 0,001	3,573± 0,002 ⁽⁴⁶⁾
Ho	3,548 ± 0,001	3,548± 0,002 ⁽⁴⁶⁾
Er	3,538± 0,001	3,535± 0,004 ⁽⁴⁶⁾

Tabela 3.2: Dados cristalográficos da série RZn.

Finalmente, é preciso mencionar que tínhamos grande interesse em obtermos monocristais dessa série. Na grande maioria dos trabalhos publicados^(14; 15; 17; 18; 19; 20) vemos que o método mais utilizado é o método de Bridgman, porém, como não dispomos do equipamento necessário para tal método, fizemos tentativas de crescimento pelo método

de fluxo com chumbo e bismuto. Apesar de em ambas as tentativas não termos obtido sucesso, sabemos são necessárias várias tentativas variando tratamentos e quantidades de fluxo, entre outros parâmetros, para que possamos obter sucesso, de forma que continuamos na tentativa de obtermos monocristais da série.

5.2 – Medidas de Magnetização

Para realizar as medidas de magnetização utilizamos dois equipamentos comerciais desenvolvidos pela Quantum Design: MPMS (Magnetic Properties Measurement System) e o PPMS (Physical Properties Measurement System).

O MPMS utiliza um sistema SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) para detecção do sinal magnético da amostra. Esse sistema é baseado no fenômeno de interferência quântica, cuja teoria foi desenvolvida por Brian Joseph. Para mais detalhes consultar referências (47; 48). Em resumo, esse fenômeno diz que na junção de dois supercondutores, chamada junção Josephson, é possível ocorrer o tunelamento dos chamados pares de Cooper sem resistência elétrica. O movimento dos pares de Cooper, cria certa corrente no supercondutor que, no caso do MPMS, é alterada pela variação do fluxo magnético causada pela movimentação da amostra em seu interior. Como o momento magnético da amostra é proporcional a essa variação na corrente, obtemos a resposta magnética do material pela sua medida. No sistema que utilizamos podemos medir a resposta magnética do material em função da temperatura, no range de 2 a 350 K e campo magnético, no range de 0 a 7 T.

O modelo do PPMS existente em nosso laboratório possibilita realizar medidas de magnetização DC e AC, calor específico ou resistividade elétrica em função da temperatura (2 a 330 K) ou campo magnético (0 a 9 T). A técnica de medida de magnetização DC funciona baseada na lei de indução eletromagnética que diz que um campo elétrico induzido pode ser gerado por uma variação de campo magnético:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.1)$$

Na figura 3.5 podemos ver um desenho esquemático do interior do cilindro principal do PPMS, mostrando as principais partes do sistema de detecção do equipamento. No detalhe, vemos o interior da região onde fica situada a bobina supercondutora, responsável por gerar o campo magnético externo.

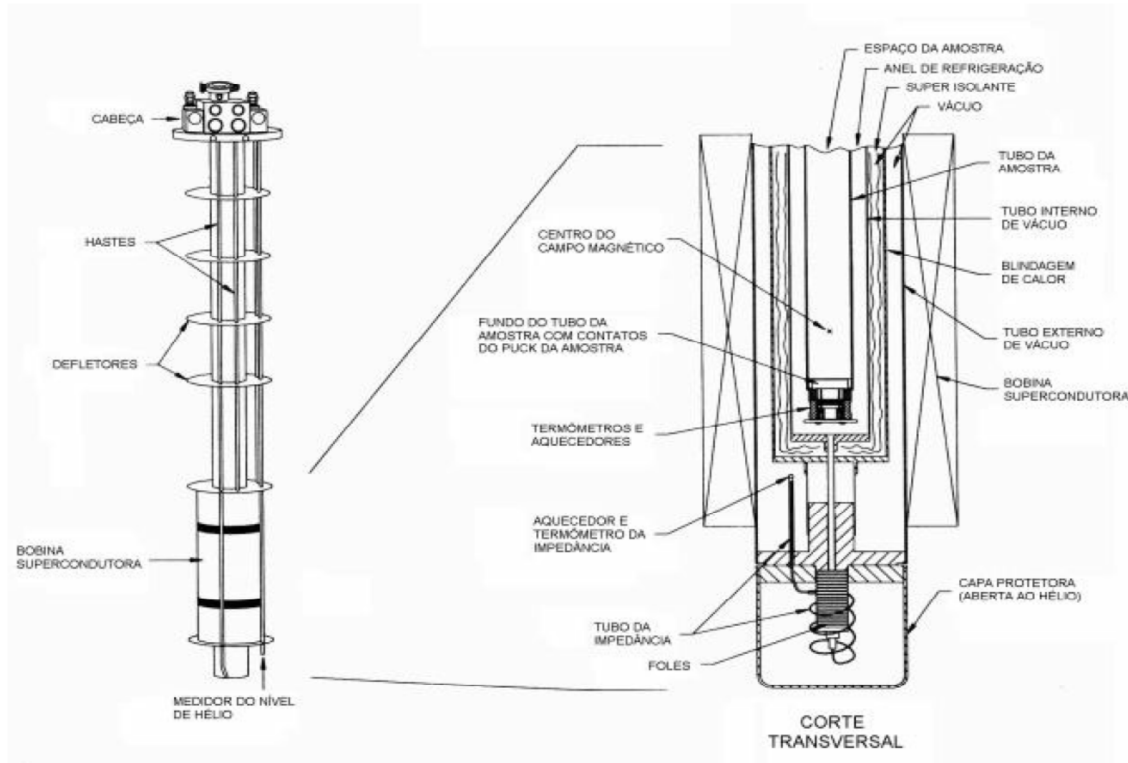


Figura 3.5: Desenho esquemático do interior do PPMS. No detalhe, vemos o interior da região onde fica a bobina supercondutora.

Na figura 3.6 vemos uma foto da sonda magnetométrica que é inserida dentro do PPMS, na região onde está escrito “espaço da amostra”. A amostra é inserida dentro dessa sonda, e geralmente é colocada em um canudo que fica preso a uma haste.



Figura 3.6: Sonda magnetométrica, onde é inserida a amostra. Na imagem ampliada, vemos a bobina utilizada para gerar o campo AC.

O que acontece nas medidas DC é que a amostra, magnetizada pelo campo gerado pela bobina supercondutora, é submetida a um movimento oscilatório, paralelo ao eixo do cilindro onde a amostra está contida. O movimento relativo entre a amostra e as bobinas de detecção (localizadas na parte inferior da sonda magnetométrica), gera uma variação no fluxo magnético das mesmas, produzindo uma força eletromotriz induzida. Esse sinal induzido é proporcional ao momento magnético associado à amostra e à velocidade da amostra durante esse movimento. Portanto, sabendo-se a velocidade de movimentação da amostra, juntamente com o sinal induzido, podemos obter a resposta magnética da amostra.

5.3 – Medidas de Calorimetria

As medidas de calorimetria foram feitas utilizando o módulo de capacidade térmica do PPMS. O equipamento é o mesmo mostrado na figura 3.6, mas ao invés de utilizarmos a

sonda magnetométrica da figura 3.6 utilizamos um “puck” que consiste basicamente de uma plataforma de alumina sustentada mecanicamente por oito fios extremamente finos que servem para fornecer contato tanto elétrico quanto térmico. Acoplados a essa plataforma existem um termômetro para monitorar a temperatura e um aquecedor que fornece pulsos de calor de valor conhecido para a amostra. Esta, por sua vez é fixada na plataforma por meio de uma graxa térmica (utilizamos a graxa da marca Apiezon), utilizada com o intuito de melhorar o contato térmico entre amostra e plataforma. Na figura 3.7 é mostrado um desenho esquemático do interior da montagem do puck.

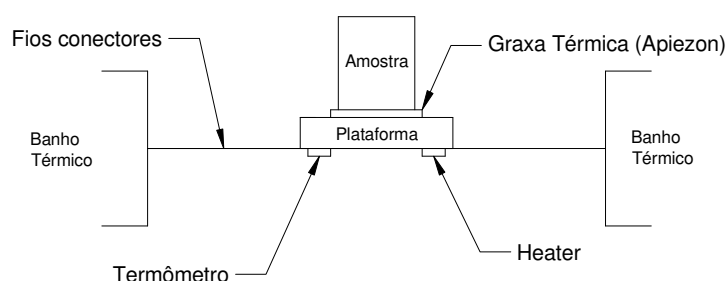


Figura 3.7: Desenho esquemático dos principais componentes do puck de capacidade térmica do PPMS.

Queremos que a única forma de calor transmitida para a amostra seja feita pela condução dos fios que conectam a plataforma ao puck. Para evitar a transmissão por convecção utilizamos uma bomba de alto vácuo que compõe o sistema, sendo capaz de atingir pressões de até 10^{-5} Torr. E para prevenir fontes de calor irradiado, o puck é tampado por uma espécie de escudo defletor, um shield, que minimiza essa contribuição ao sistema. Na figura 3.8 vemos uma foto do puck com e sem o shield.



Figura 3.8: Fotos do puck de capacidade térmica. À esquerda temos o puck sem o shield, mostrando a plataforma (com uma amostra no centro) conectada ao puck por quatro fios e à direita vemos o puck montado com o shield.

O sistema mede a capacidade térmica do sistema a pressão constante ($C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$) através da técnica de relaxação térmica. A medida é feita através do monitoramento da temperatura da amostra ao aplicarmos um pulso de calor, controlado pelo aquecedor do puck. Durante uma medida, essa quantidade de calor conhecida é aplicada por um tempo fixo, após o qual o pulso é zerado e a amostra é deixada a resfriar pelo mesmo período de tempo. Utilizando um modelo simples, a temperatura da plataforma como função do tempo é dada pela equação

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t) \quad (3.2)$$

onde C_{total} é a soma da capacidade térmica da amostra com a da plataforma, K_w é a condutância térmica dos fios, T_b é a temperatura do banho térmico e P é a potencia aplicada pelo aquecedor. A solução da equação 3.2 é composta de exponenciais do tipo $e^{-t/\tau}$ onde τ é uma constante de tempo determinada pela medida e vale

$$\tau = \frac{C_{total}}{K_w} \quad (3.3)$$

Portanto, a capacidade térmica total do sistema é determinada pela medida da constante de tempo associada ao conjunto plataforma + amostra. O programa utilizado para controlar o experimento possui uma rotina que nos permite medir e obter a contribuição somente do

puck, sem amostra, chamada de adenda. Essa adenda é salva no sistema como um arquivo, e na hora de configurarmos o programa para realizar a medida de uma amostra, esse arquivo é carregado, de forma que a contribuição do puck é automaticamente subtraída da contribuição total.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados envolvendo as medidas de magnetização e calorimetria dos policristais da série RZn. Vamos discutir esses resultados baseando as nossas observações nos modelos apresentados no capítulo 2 e explicar o comportamento das propriedades magnéticas e magnetocalóricas desses materiais.

4.1 GdZn

O composto GdZn apresenta ordenamento ferromagnético em $T_c=260$ K, conforme é observado na figura 4.1, onde mostramos a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura, calculada a partir de uma medida de magnetização realizada no PPMS. A amostra foi resfriada a campo zero (ZFC – Zero Field Cooling) e a medida foi obtida aquecendo a amostra de 2 K até 300 K em campo de 0,05 T. A partir da curva do inverso da susceptibilidade, fazemos um ajuste linear na região onde $T \gg T_c$, representando a lei de Curie Weiss e obtendo um momento efetivo $\mu_{\text{eff}} = (7,77 \pm 0,05) \mu_B$, valor muito próximo ao momento efetivo do Gd ($\mu_{\text{eff}} = 7,9 \mu_B$).

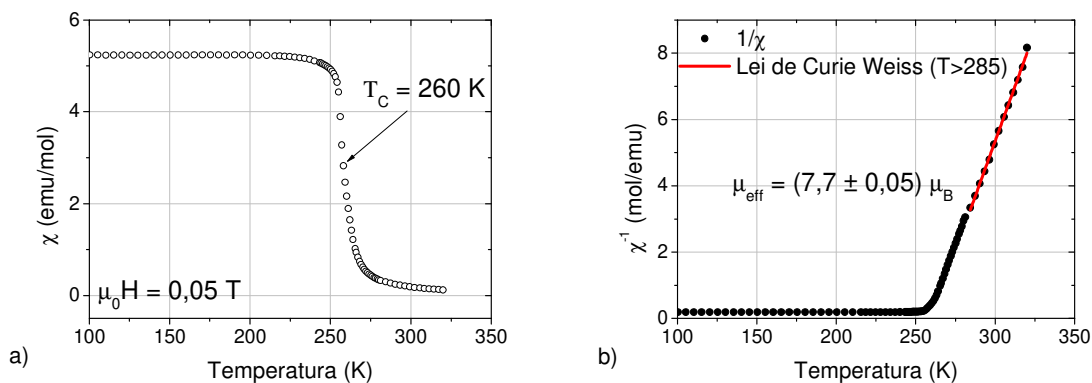


Figura 4.1: a) Susceptibilidade magnética do GdZn em função da temperatura sob campo magnético de 0.05 T, mostrando a temperatura de curie em 260 K. b) Curva do inverso da susceptibilidade. A reta em vermelho representa o ajuste linear representando a lei de Curie-Weiss, de onde obtemos o momento efetivo, $\mu_{\text{eff}} = (7,77 \pm 0,05) \mu_B$.

A curva da magnetização em função do campo pode ser vista na figura 4.2 e possui um comportamento típico de um ferromagneto, mostrando um rápido aumento na magnetização até campos de 1 T e a partir daí tendendo a saturação, chegando a $(6,80 \pm 0,01) \mu_B$ em 6 T. O valor da magnetização de saturação do íon Gd^{3+} , cujo valor é dado por $gJ\mu_B$, é de $7 \mu_B$, portanto a magnetização desse composto é totalmente devida a contribuição dos íons de terra-rara, como é o esperado para toda a série, pois o zinco não é magnético. De acordo com os resultados obtidos por Morin et al.^(19; 20) em monocristais, o composto GdZn não apresenta anisotropia magnética, o que implica que a magnetização não depende da direção do campo aplicado, sendo a mesma em qualquer eixo cristalográfico.

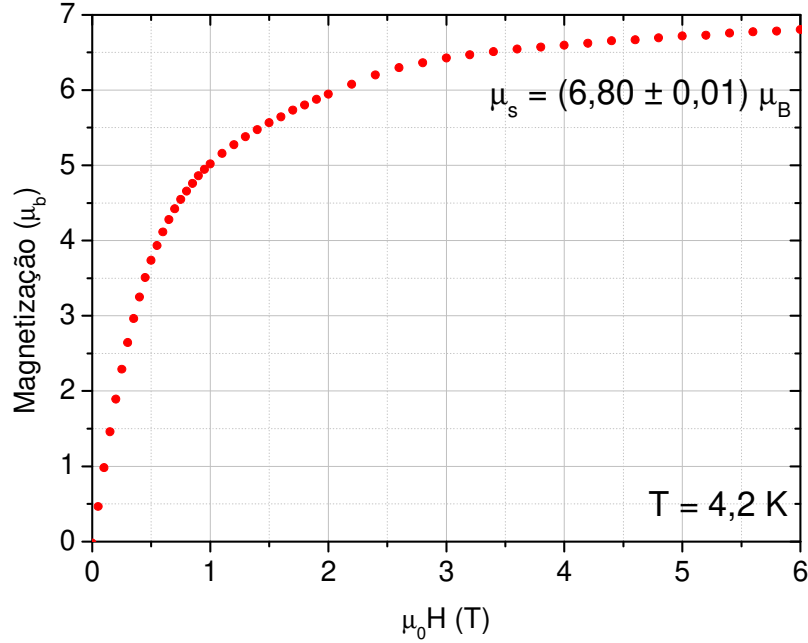


Figura 4.2: Dependência da magnetização com o campo magnético para o composto GdZn. O valor experimental da magnetização de saturação, $\mu_s = (6,80 \pm 0,01) \mu_B$, bem próximo do valor teórico do íon Gd^{3+} , $\mu_s = gJ\mu_B = 7,0 \mu_B$, indica que o magnetismo do GdZn é devido apenas aos íons de terra-rara.

Considerando o hamiltoniano com apenas as contribuições de troca e Zeeman (como o composto não apresenta anisotropia, a contribuição devido ao campo cristalino é nula) dado por

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \sum_i (\mu_o \vec{H} + \lambda \vec{M}) \cdot \vec{J}_i$$

construímos e diagonalizamos a matriz na base $|Jm_J\rangle$, onde J é o momento angular total obtido pelas regras de Hund, com o intuito de obtermos os auto-estados e auto-energias associados a \mathcal{H} . Esse processo foi feito por um programa de computador, conforme descrito no fim da seção 2.2.3. O parâmetro de campo molecular λ foi calculado a partir da constante de Curie e da temperatura de ordenamento, através da expressão $T_C = \lambda C$, e ajustado da melhor forma aos dados e o chute inicial dado para a magnetização foi de $1 \mu_B$.

A figura 4.3 mostra o resultado da simulação, calculada para campos magnéticos de 1, 2, 3, 4 e 5 T, comparada com as curvas experimentais obtidas no PPMS.

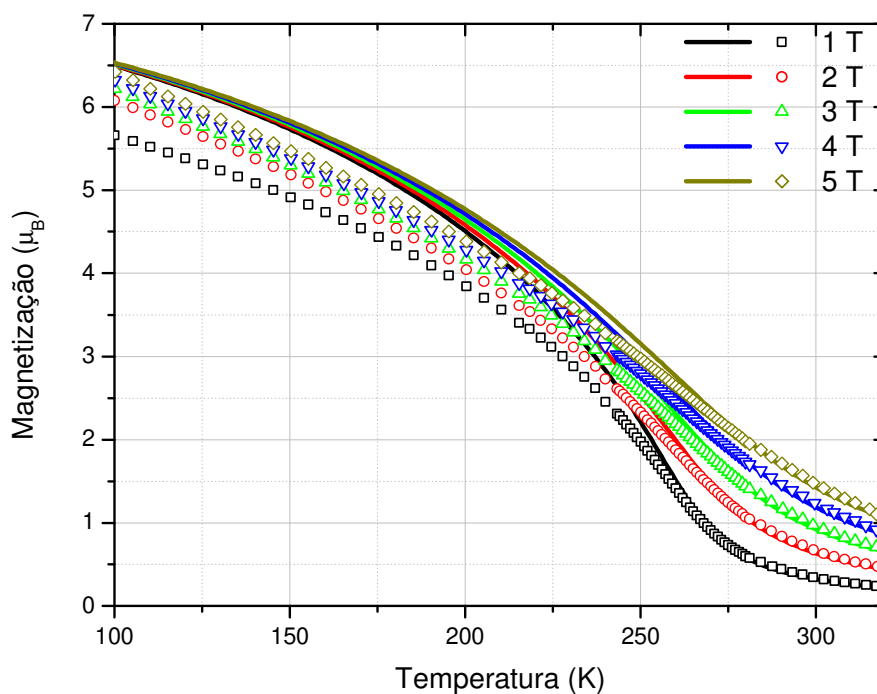


Figura 4.3: Comparação entre simulação e dados experimentais de curvas da magnetização em função da temperatura do GdZn. As linhas representam a simulação utilizando um hamiltoniano com interação de troca e efeito Zeeman, enquanto os pontos são medidas experimentais de um policristal de GdZn.

Vemos uma excelente concordância entre simulação e experimento na região paramagnética, porém a partir de valores próximos ao da temperatura de ordenamento notamos que a magnetização das curvas experimentais apresenta valores abaixo das curvas simuladas. Este tipo de comportamento normalmente é devido à anisotropia magnética, mas como esse não é o caso, devemos procurar outra explicação para esse comportamento. Um fenômeno que pode influenciar nesse comportamento é o resultado da existência dos domínios magnéticos presentes no material. Conforme descrito na seção 2.1.2.3, a principal distinção entre paramagnetos e ferromagnetos é que estes últimos possuem momentos magnéticos que estão alinhados entre si em regiões chamadas de domínios magnéticos. Em

temperaturas acima da temperatura de Curie, o material apresenta diversos domínios magnéticos aleatoriamente direcionados, de forma que o magnetismo resultante é bem pequeno. Essa diversidade de direções às quais os domínios assumem, existe para minimizar a energia interna do material. Ao resfriarmos o ferromagneto e atingir a temperatura de ordenamento, alguns domínios se alinham, e um magnetismo resultante aparece no material. Conforme diminuimos a temperatura, menor a energia de agitação térmica e maior a tendência dos domínios magnéticos se alinharem. Em um material isotrópico, a presença de um campo magnético externo age no sentido de ajudar esse ordenamento, primeiramente movendo as paredes de domínio, favorecendo aqueles que têm mesma direção do campo e diminuindo os que têm sentido contrário, em seguida fazendo com que os domínios se alinhem entre si, e por fim que eles se alinhem com o campo. Enquanto campos fracos afetam pouco o sistema, mudando a configuração de apenas alguns domínios, campos mais fortes conseguem alterar mais profundamente essa configuração, fazendo com que o material se aproxime cada vez mais de apresentar um único domínio magnético e atingir sua saturação, conforme ilustrado na figura 4.4.

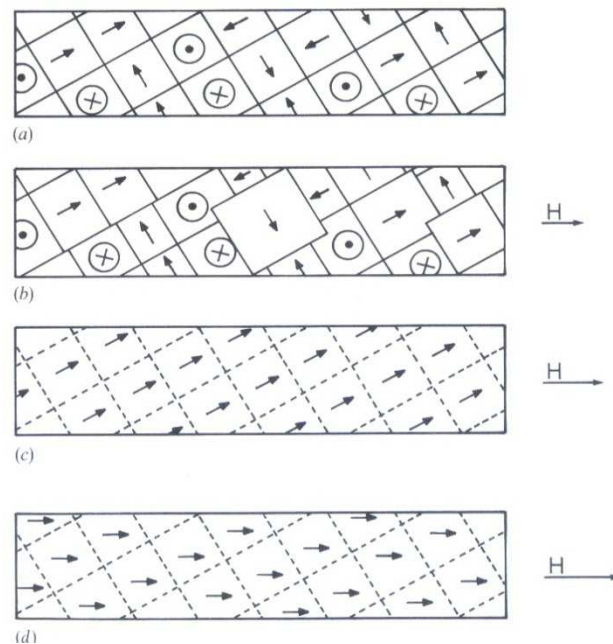


Figura 4.4: Efeito do campo magnético sobre os domínios no material. a) Material desmagnetizado b) Campos baixos movem as paredes de domínio, aumentando aqueles que têm direção a favor do campo e diminuindo os que têm direção contrária. c) Campos mais fortes alinham os domínios entre si e por fim (d) conseguem girar os momentos em sua direção. Fonte: Jiles, D. – Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, pg 120⁽⁴⁹⁾.

Mas o efeito de domínio não deve ser o único responsável por essa queda na magnetização porque na maioria dos casos, os efeitos descritos acima ocorrem para campos abaixo de 1 T o que implicaria dizer que nas curvas de isocampo acima, a magnetização já deveria estar alinhada com o campo mesmo na curva de 1 T. Um segundo fenômeno que pode estar ocorrendo também é relativo ao movimento das paredes de domínio, mas é referente a irreversibilidade no processo de magnetização. Ao resfriarmos o sólido, as paredes de domínio se movimentam, alterando a configuração interna do material. Quando tornamos a esquentar o sólido, esses domínios podem não voltar exatamente da mesma forma, devido a defeitos ou impurezas presentes no cristal, dentre outros motivos que em geral tendem a diminuir a energia interna do material. Esse processo de irreversibilidade é o responsável pelo aparecimento da histerese magnética (nesse caso quando os domínios são alterados por efeito do campo magnético). Experimentalmente podemos verificar a ocorrência desses processos ao medirmos curvas de magnetização em função da temperatura em duas situações diferentes, ZFC – zero field cooling, quando a amostra é resfriada a campo zero e então é aplicado o campo e realizada a medida, e FC – field cooling, quando a amostra é resfriada com a presença de campo magnético, e só então é realizada a medida. Se houver processos de irreversibilidade nos domínios as medidas devem mostrar um comportamento bem diferente, no regime de baixas temperaturas. Realizamos as medidas das curvas de magnetização em função da temperatura para campos de até 1 T, e vimos que não há diferença nenhuma entre as curvas FC e ZFC, indicando que a irreversibilidade dos domínios não é o que influi no comportamento observado do material. Realizamos ainda medidas no pó da amostra, a fim de verificar um possível problema na medida do bulk, mas novamente a magnetização da amostra atingiu valores muito abaixo da saturação em medidas obtidas em campos baixos. Por fim, parte do problema pode estar associado a segunda fase presente na amostra, $GdZn_2$, que pode apresentar alguma anisotropia magnética, afetando o magnetismo do material como um todo. Embora a quantidade da fase seja muito pequena, ela pode ser um de vários fatores que podem estar associados a esse comportamento.

Na figura 4.5 (a) mostramos o resultado da simulação de curvas da contribuição magnética ao calor específico calculadas em campos magnéticos de 0, 1, 3 e 5 T, onde vemos o efeito devido à interação de troca no GdZn. Notamos que em campo zero

a curva aumenta até exatamente T_c , e a partir desse ponto ela cai a zero, representando a mudança do estado ordenado para o desordenado. Esse comportamento está diretamente associado aos níveis de energia do sistema, figura 4.5 (b), onde observamos que acima de T_c os autoestados do sistema são degenerados, e todos possuem a mesma energia. Para $T < T_c$, a interação de troca abre os níveis de energia em $2J+1$ níveis, causando o aumento abrupto visto na curva do calor específico magnético. O campo magnético age de forma similar, abrindo ainda mais os níveis de energia. Mas, diferentemente da interação de troca que se manifesta abaixo da temperatura de transição, o efeito Zeeman ocorre ao longo de todo o intervalo de temperatura e, por isso, vemos a abertura dos níveis em temperaturas acima de T_c nos gráficos de energia onde o campo é diferente de zero. Essa abertura dos níveis de energia pelo efeito Zeeman é vista nas curvas de calor específico onde observamos que o aumento de C_{mag} é gradual e ocorre em temperaturas acima de T_c , diferente do caso onde o campo é zero.

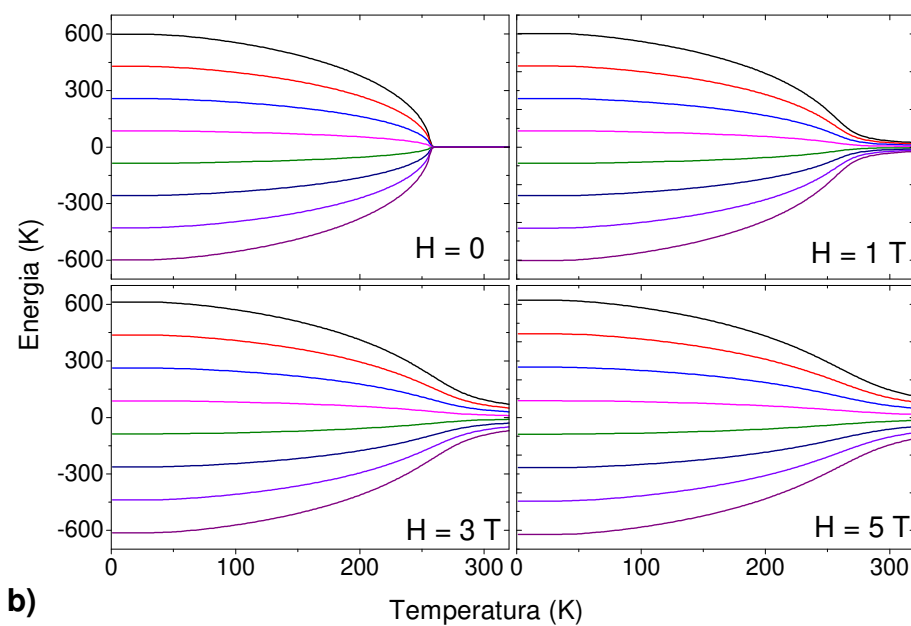
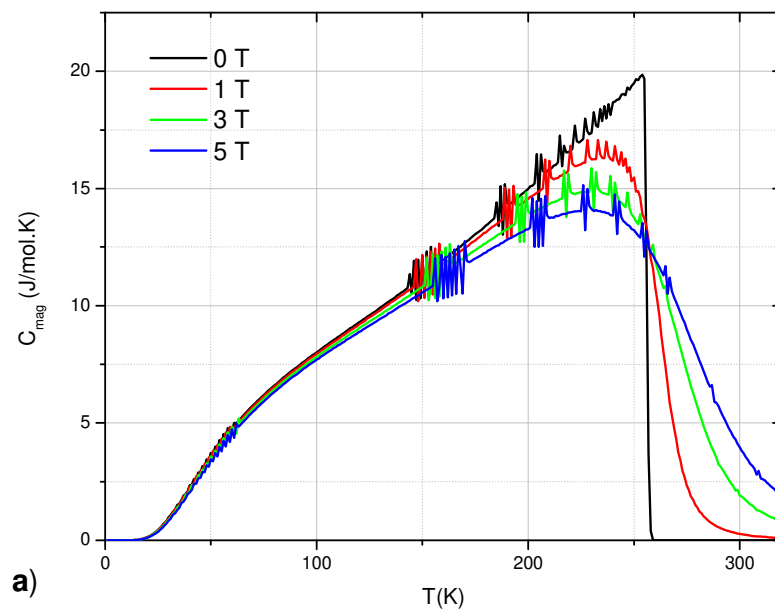


Figura 4.5: a) Simulação da contribuição magnética ao calor específico do GdZn calculadas em campos de 0, 1, 3 e 5 T. b) Esquema dos níveis de energia mostrando a abertura dos níveis de energia em T_c pela interação de troca e efeito Zeeman.

Esse comportamento também pode ser observado pela curva da entropia magnética na figura 4.6, onde observamos que em campo zero a entropia do GdZn aumenta até a

temperatura de transição, onde ela atinge o seu valor máximo, $R\ln(2J+1)$, ocupando o maior número de estados possível devido aos efeitos da energia de agitação térmica. Para campos não nulos, a curva de entropia corre sempre abaixo da curva em campo zero, mostrando que o campo diminui a entropia do sistema, comportamento esperado porque o campo tende a alinhar os momentos em sua direção aumentando o ordenamento do sistema.

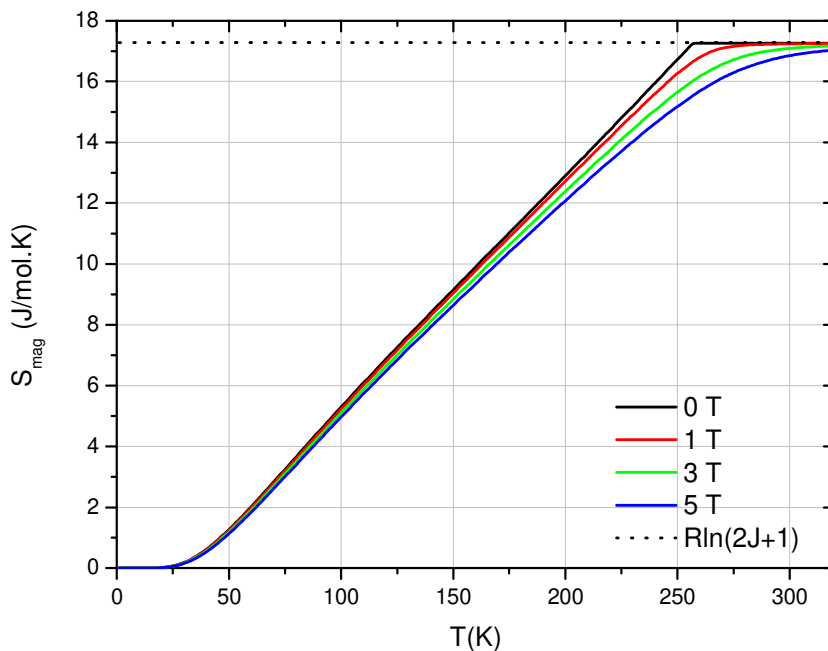


Figura 4.6: Entropia magnética do GdZn obtida pela simulação e calculada em campos de 0, 1, 3 e 5 T. A linha tracejada mostra a entropia esperada se todos os estados acessíveis do GdZn estiverem ocupados, $R\ln(2J+1)$, onde R é a constante universal dos gases e vale 8,31 J/molK.

No restante do trabalho nós vamos avaliar o efeito magnetocalórico através da variação isotérmica da entropia calculada pela relação de Maxwell (eq. 2.66). A integral da equação 2.68 é resolvida numericamente seguindo a regra do trapézio para a integração numérica:

$$\begin{aligned} \Delta S_m(T_{av})_{\Delta H} &= \mu_0 \int_{H_1}^{H_f} \left(\frac{\partial M(H)_{T_{av}}}{\partial T} \right)_H dH \\ &= \frac{\mu_0}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Na equação acima, $\Delta H = H_1 - H_f$ é a variação total do campo sobre o qual estamos avaliando o efeito, T_{av} é a temperatura média entre dois pontos de temperatura da curva de magnetização, $\delta H = H_k - H_{k-1}$ é o espaçamento de H utilizado na medida de intervalo $\delta T = T_a - T_b$ e $\delta M_k = M(H_k, T_a) - M(H_k, T_b)$ é a variação da magnetização entre as temperaturas T_a e T_b na medida com H_k . Por fim, n é o número de curvas de isocampo medidas no intervalo entre H_1 e H_f . As curvas de isocampo (figura 4.7) através das quais fazemos o cálculo da variação isotérmica da entropia do GdZn mostram claramente o efeito das paredes de domínio, se observarmos que a saturação da magnetização não atinge seu valor máximo em curvas de baixo campo. Pela isoterma da figura 4.2, vemos que a magnetização varia muito em baixos campos, e tende a saturar em campos mais altos, por isso fizemos medidas com uma variação de campo menor em campos mais baixos, aumentando essa variação gradativamente conforme avançávamos para campos mais altos.

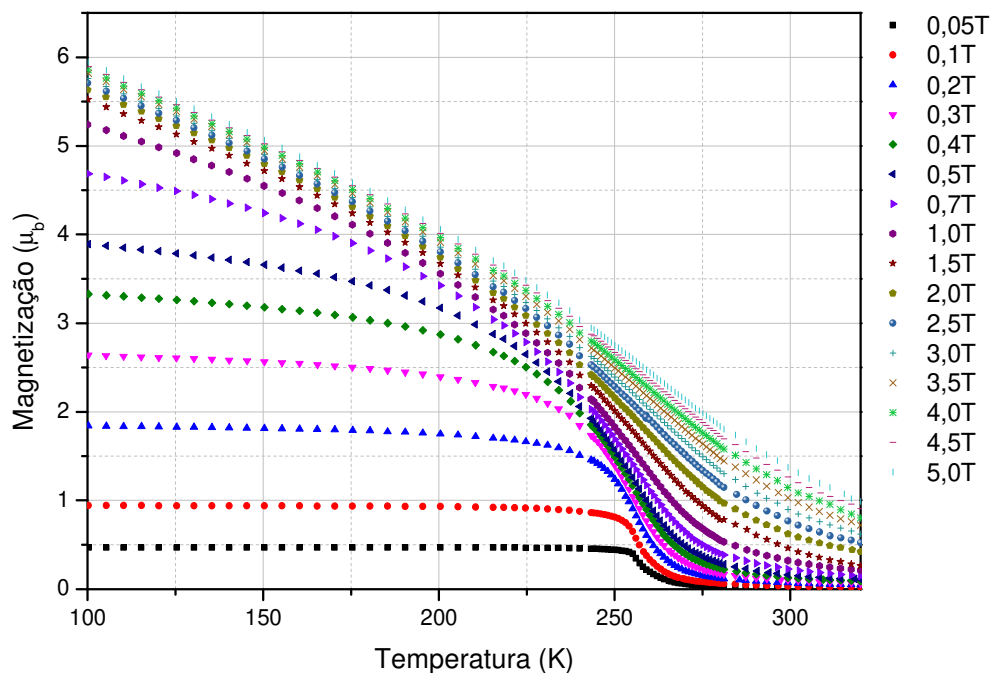


Figura 4.7: Curvas de magnetização em função da temperatura obtidas a campo constante. As curvas foram tomadas sob campos de 0,05 até 5 T.

O EMC do GdZn pode ser visto na figura 4.8, e é caracterizado por um único pico na temperatura de ordenamento magnético. Esse comportamento é esperado para um material ferromagnético, que possui um máximo na derivada da magnetização com relação à temperatura em T_c . Nesse caso a mudança do estado desordenado para um ordenado se reflete em uma queda na entropia magnética do material, havendo assim um aumento na entropia de rede e fazendo com que a temperatura da amostra aumente. A medida que aumentamos o campo magnético, o potencial magnetocalórico também aumenta, atingindo valores de 1,66, 2,33 e 3,5 mJ/g.K sob variações de 2, 3 e 5 T respectivamente.

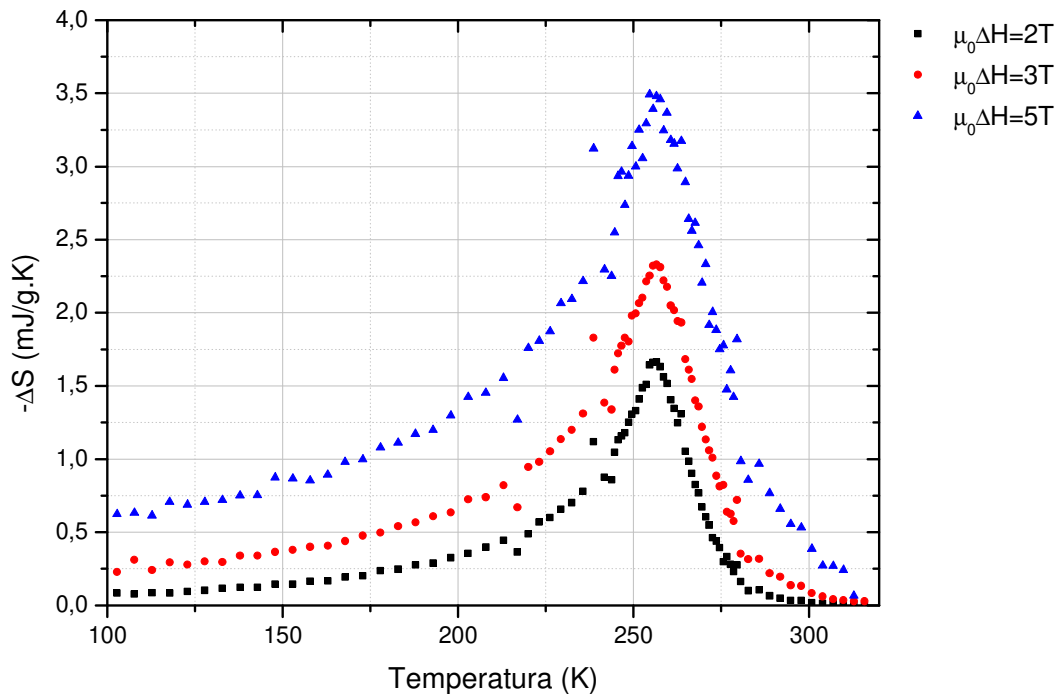


Figura 4.8: EMC do GdZn obtido a partir das curvas de isocampo da magnetização para campos de 2, 3 e 4,5 T. Os valores obtidos foram de 1,66mJ/g.K em 2T, 2,33mJ/g.K em 3T e 3,5 mJ/g.K em 5T.

4.2 ErZn

Na figura 4.9 (a) temos a curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura do ErZn, obtida sob campo magnético de 0,05 T. Vemos que a magnetização do composto subitamente aumenta em $T_c = 18$ K, mostrando um comportamento ferromagnético. Abaixo desta temperatura, vemos uma pequena queda na magnetização, que pode ser confundida com o comportamento de um antiferromagneto, porém, como será explicado mais à frente, trata-se de uma transição de reorientação de spin induzida por campo, que se manifesta em baixos campos magnéticos. A figura 4.9 (b) mostra a curva do inverso da susceptibilidade do ErZn, de onde calculamos o momento efetivo, $\mu_{\text{eff}} = 9,48 \mu_B$,

pelo ajuste linear na região onde $T > 100$. Este valor é bem próximo ao esperado para o íon Er^{3+} que é de $9,58 \mu_B$.

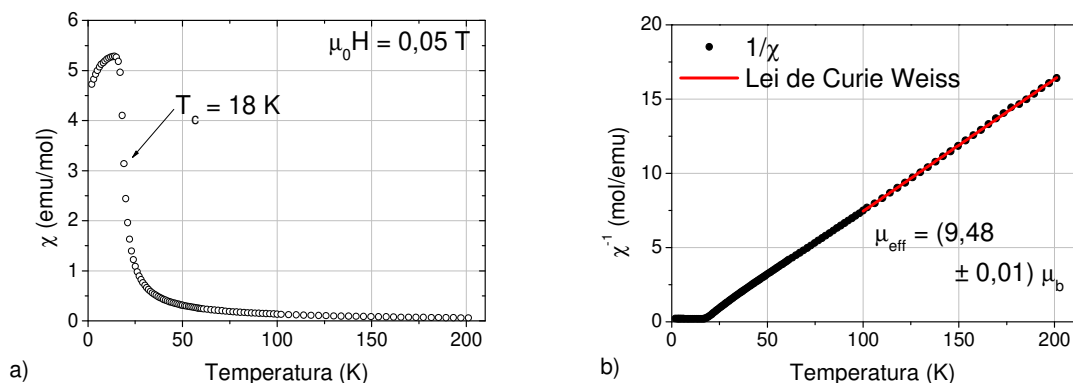


Figura 4.9: a) Susceptibilidade magnética em função da temperatura do ErZn mostrando a transição ferromagnética em 18 K. A queda na magnetização após T_c é devido a um processo de reorientação de spin induzido por campo (ver texto para detalhes). b) Curva do inverso da susceptibilidade onde ajustamos a lei de Curie-Weiss através de um ajuste linear na região onde $T > 100$, e obtemos o momento efetivo do ErZn.

A magnetização do ErZn atinge o valor de $(6,76 \pm 0,01) \mu_B$ em campos de 5 T, conforme vemos na figura 4.10, onde também mostramos a simulação obtida a partir do cálculo realizado pelo programa. De acordo com as referências (14; 15; 20), com exceção do GdZn, todo o restante da série RZn apresenta forte anisotropia magnética, o que significa dizer que o campo aplicado sobre diferentes direções cristalográficas gera respostas magnéticas distintas. Assim como no GdZn, a isoterma da magnetização do ErZn novamente apresenta o gradual aumento na magnetização em baixos campos. Porém, o ErZn apresenta anisotropia magnética devida ao campo cristalino e, nesse caso, esse efeito pode ser um dos principais fatores para alterar a curva de magnetização do material ao realizarmos medidas em policristais. A anisotropia gera uma direção fácil de magnetização que é caracterizada por ser a direção que apresenta maior magnetização no material. Um policristal é formado por vários grãos, aleatoriamente direcionados no material, de tal modo que o magnetismo resultante será uma média entre o magnetismo de todas essas direções. Em campos baixos, a energia devido à anisotropia do material supera a energia associada ao campo o que faz com que muitos momentos magnéticos não estejam alinhados com o campo. Em campos mais altos esta relação se altera e o campo externo consegue alinhar os

momentos em sua direção, fazendo com que a magnetização tenha valores mais próximos do valor de saturação do material. As simulações feitas pelo nosso programa são calculadas em direções bem definidas (nesse sistema utilizamos sempre as direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ que são eixos de simetria do sistema cúbico) que experimentalmente só são possíveis de se distinguir em amostras monocristalinas. Para comparar as simulações com as curvas experimentais dos policristais obtidos, simulamos a magnetização em cada uma dessas direções e fizemos a média sobre elas. É o resultado desta média que é apresentado pela linha vermelha na figura abaixo. Os parâmetros de campo cristalino utilizados para a simulação foram obtidos no trabalho reportado por Morin et al ⁽¹⁴⁾ e valem $x=0,16$ e $W=-0.052$ meV, dados na notação de Lea Leask Wolf.

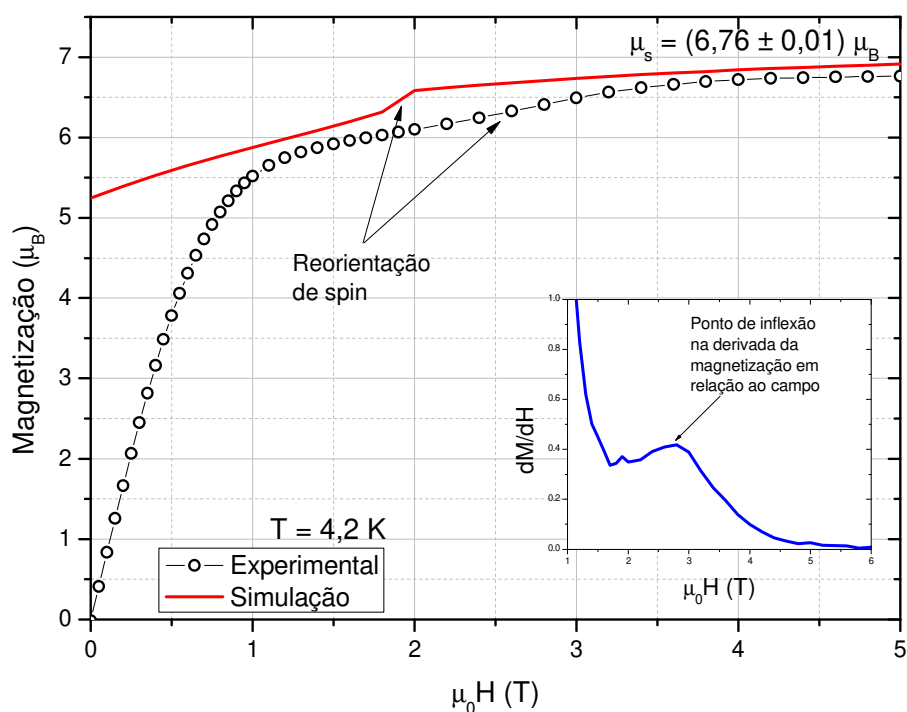


Figura 4.10: Curva de magnetização em função do campo aplicado, obtida na temperatura de 4,2 K, mostrando a magnetização de saturação do ErZn em $(6,76 \pm 0,01) \mu_B$. A linha em vermelho representa a média das direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ obtidas pelo programa de computador. No detalhe, vemos em azul, a derivada da curva experimental de magnetização em função ao campo magnético mostrando mais claramente o ponto de inflexão que representa a reorientação de spin.

Mesmo sabendo que a aproximação da média das direções é grosseira, visto que os grãos crescem em direções arbitrárias no policristal, obtemos uma boa concordância entre experimento e simulação, principalmente na região após 1T, onde os efeitos da anisotropia magnética são menos evidentes devido a intensidade do campo magnético.

Na figura 4.11 temos as curvas da magnetização em função da temperatura obtidas em campos de 1 a 5 T. Aqui fazemos uma comparação entre simulação (linhas) e experimento (pontos), notando a boa concordância, principalmente na fase paramagnética. Vemos que o maior erro entre simulação e experimento na fase ferromagnética está no valor de saturação da magnetização em baixa temperatura, que é devido principalmente à anisotropia. Vale mencionar que medidas FC-ZFC também foram feitas para o ErZn, e elas não demonstraram diferença alguma entre si, eliminando a possibilidade de efeitos de irreversibilidade de domínios nesse composto, conforme explicado na seção anterior.

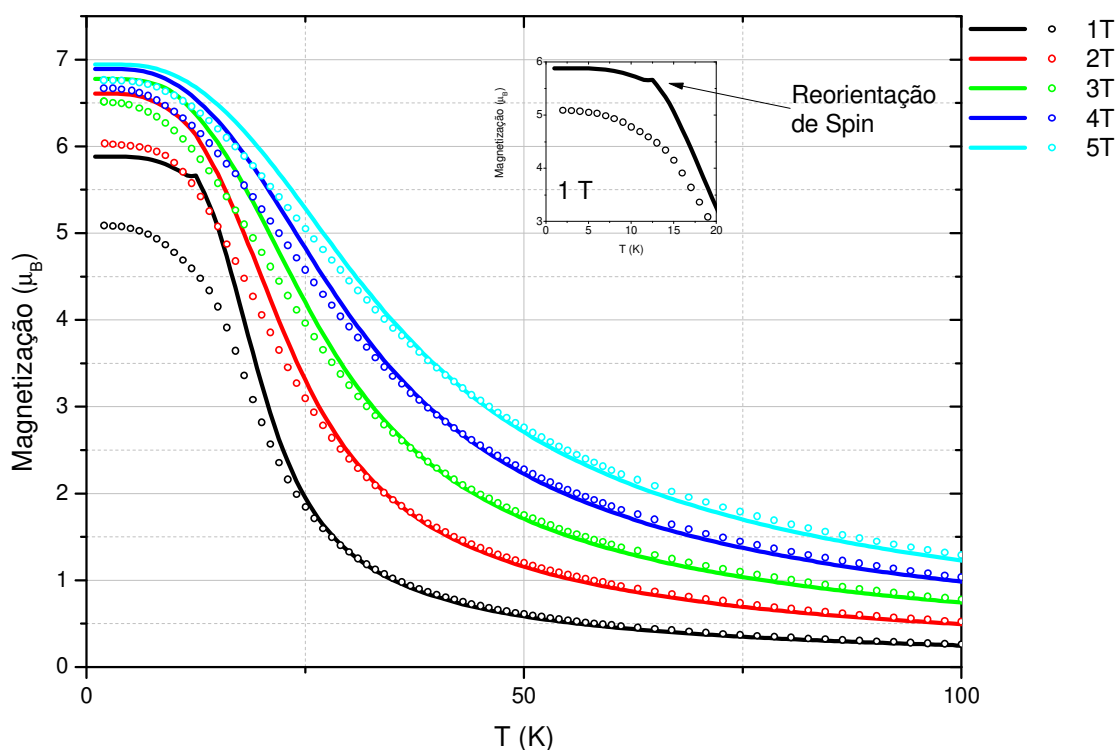


Figura 4.11: Curvas de isocampo do ErZn para os campos de 1, 2, 3, 4 e 5 T. As linhas representam a simulação enquanto os pontos foram obtidos por dados experimentais. Notamos a boa concordância entre experimento e simulação, com exceção da região de baixa temperatura, provavelmente devido à anisotropia magnética do sistema. No inseto da figura vemos o detalhe em baixas temperaturas da curva de 1 T, onde observamos uma inflexão na curva simulada, referente a reorientação de spin.

Vemos na figura 4.10 e no detalhe da figura 4.11 pontos de inflexão nas curvas, que reproduzem uma reorientação de spin no ErZn. Essa reorientação, induzida por campo, aparece devido à competição entre a energia anisotrópica e a energia associada ao campo. A energia de agitação térmica, que cresce conforme aumentamos a temperatura, age no sentido contrário da energia anisotrópica provocando uma diminuição na interação de troca e fazendo com que a magnetização saia do eixo fácil e se alinhe com o campo. Em campos mais altos não vemos a transição porque a magnetização está alinhada com o campo mesmo em baixas temperaturas. Na figura 4.9 (a), a queda na susceptibilidade magnética, após a transição ferromagnética, é uma prova experimental mostrando essa reorientação de spin.

Podemos ver os efeitos de campo cristalino observando o esquema de energia obtido a partir da simulação realizada pelo programa. Nele podemos ver que o campo cristalino abre a degenerescência do multiplete fundamental em um dubleto, dois quadrupletos e um sextupeto, separados pelos Δ de energia do campo cristalino. Abaixo da temperatura de transição, em 18 K, a interação de troca termina de quebrar a degenerescência dos estados em $2J+1$ níveis. Na figura 4.12 vemos os esquemas de energia no caso de campo nulo, e para campos de 1 a 5 T mostrando além dos efeitos de campo cristalino e interação de troca, o efeito Zeeman abrindo os níveis de energia.

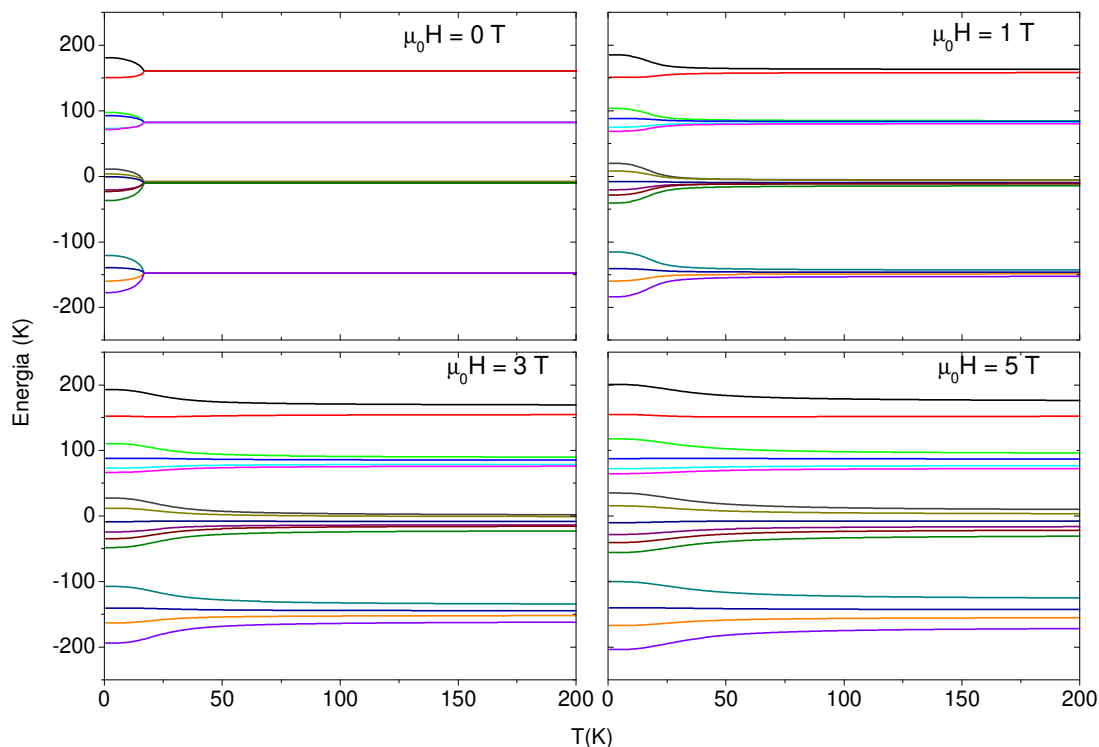


Figura 4.12: Níveis de energia do ErZn em função da temperatura obtidos pela diagonalização da matriz associada ao hamiltoniano do sistema, mostrando os efeitos de campo cristalino, interação de troca e Zeeman. O campo cristalino abre a degenerescência do multipletto fundamental em 4 níveis de energia, sendo um dubleto, dois quadrupletos e um sextupletto. A interação de troca e o efeito Zeeman terminam de abrir os níveis de energia em 16 $(2J+1)$ níveis de energia diferentes.

As contribuições magnéticas ao calor específico e à entropia podem ser vistos na figura 4.13 (a) e (b) respectivamente. Analisando primeiramente o caso a campo nulo, vemos que C_{mag} apresenta um aumento no calor específico até 18 K, relativo a ocupação dos níveis de energia abertos devido a interação de troca. O pico subsequente é efeito de campo cristalino, e representa a ocupação dos estados de energia associados a esse efeito. Quanto maior o campo, maior o gap de energia entre um nível e outro, portanto o sistema precisa de mais energia para ocupar os estados acessíveis, e o pico se desloca na direção de temperaturas mais altas. Em 5 T os picos se sobrepõem e não conseguimos mais discriminar um do outro. A curva de entropia reflete esse comportamento; no caso onde o campo é nulo vemos um rápido aumento na desordem do sistema, resultado da ocupação dos estados degenerados pela interação de troca, e em seguida observamos que a entropia

continua a aumentar, mais lentamente, devido à ocupação dos estados separados pelos Δ de energia do campo cristalino, tendendo ao limite $R\ln(2J+1)$. Em campos maiores que zero, a entropia do sistema diminui e a anomalia da curva vai diminuindo, à medida que o primeiro pico se desloca para temperaturas mais altas.

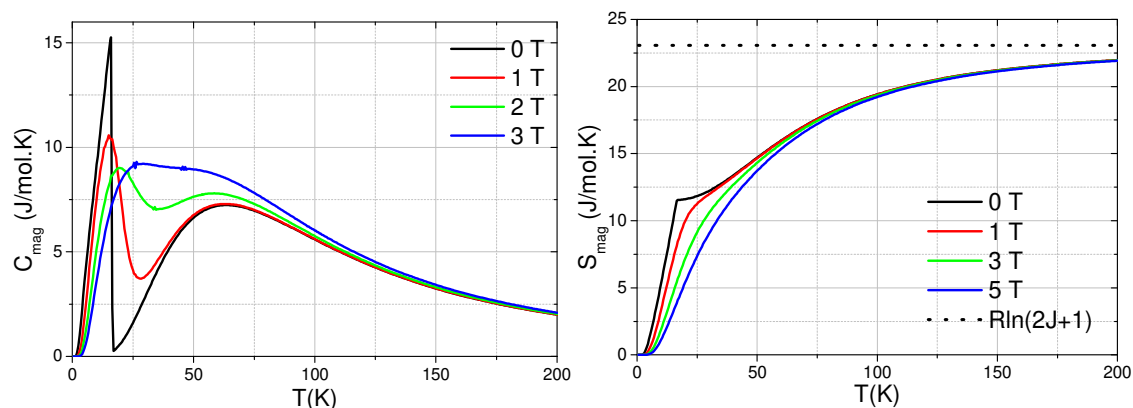


Figura 4.13: a) Contribuição magnética ao calor específico e (b) à entropia do ErZn para campos de 0 a 5 T.

Uma medida de calor específico do ErZn foi feita em campo nulo, no intervalo de temperatura de 2 a 200K. Podemos observar a transição de ordenamento magnético em 18 K, onde ocorre uma queda no calor específico do material. Conforme vimos na figura 4.12 e 4.13, a interação de troca abre os níveis de energia aumentando o calor específico do material. Logo acima de T_c , temos ainda uma contribuição dos níveis de energia devido ao campo cristalino, mas em temperaturas mais altas o aumento do calor específico do material ocorre principalmente devido a contribuição dos elétrons de condução e da vibração da rede cristalina (ver apêndice C). Na figura 4.14, a linha em vermelho mostra a contribuição magnética ao calor específico enquanto a linha pontilhada em azul mostra a contribuição eletrônica e de fônons (modos de vibração da rede cristalina), cujos parâmetros foram ajustados da melhor forma a coincidir com os dados experimentais. Vemos que ambas as contribuições se ajustam bem aos dados experimentais.

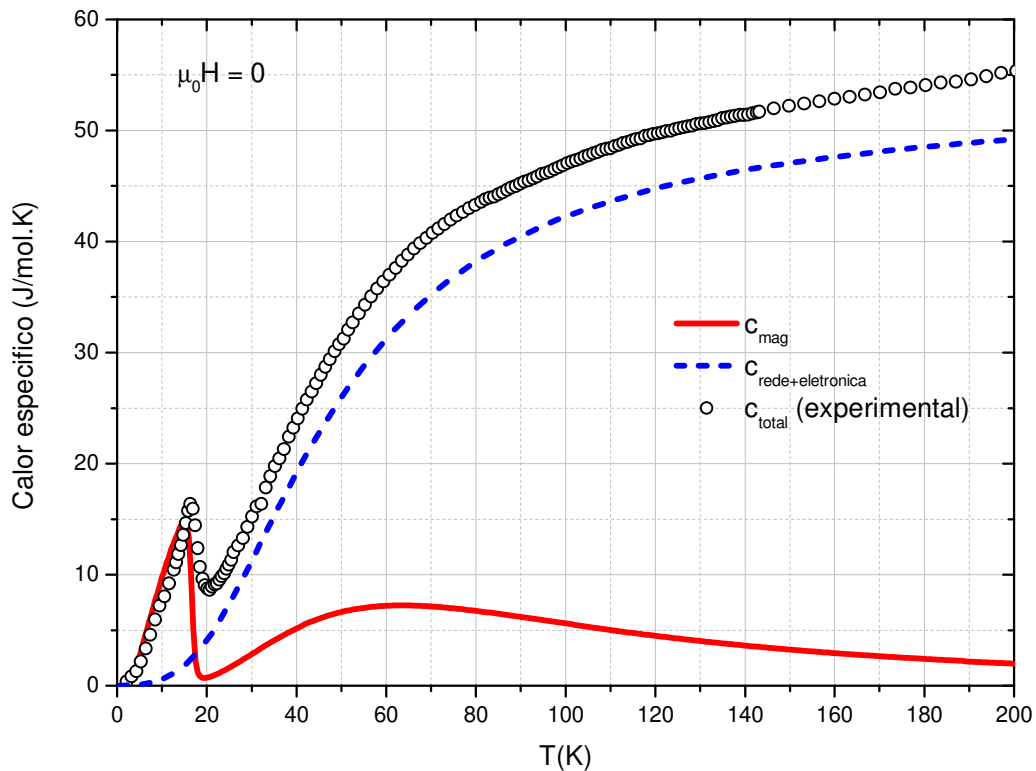


Figura 4.14: Medida do calor específico do ErZn obtida sob campo nulo. Os pontos representam a medida experimental, a linha vermelha representa o cálculo feito considerando a contribuição magnética e o pontilhado em azul mostra a contribuição de rede (fônons) e eletrônica.

O efeito magnetocalórico foi calculado a partir das curvas de magnetização em função da temperatura para campos até 5 T, que são reproduzidas na figura 4.15. Aqui podemos notar o comportamento das curvas de isocampo desde campos baixos até 5 T, mostrando como a magnetização satura em valores baixos sem a presença de um campo magnético forte o suficiente para vencer a energia anisotrópica do sistema. Observamos também como a magnetização aumenta de forma mais suave e a partir de temperaturas muito maiores do que T_c , à medida que aumentamos o campo, mostrando como o sistema sai do estado desordenado em temperaturas muito mais altas sob influência de campos fortes.

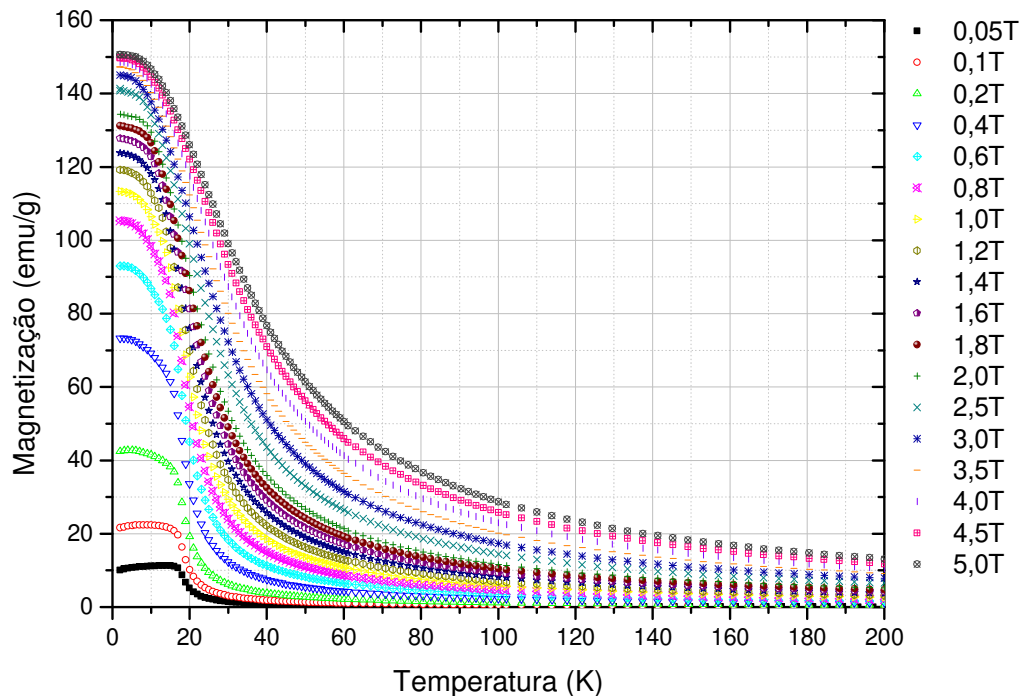


Figura 4.15: Curvas de isocampo do ErZn, através das quais foi calculado o efeito magnetocalórico da forma descrita na seção anterior. Notemos o baixo valor da magnetização em medidas realizadas em baixos campos magnéticos, e a tendência de atingir a saturação conforme aumentamos o campo.

O efeito magnetocalórico do ErZn apresenta um máximo em torno de 18 K, valor esperado pois é onde $\frac{\partial M}{\partial T}$ é máximo nesse composto, e tende a aumentar conforme aumentamos o campo magnético, atingindo valores de 6,73 mJ/g.K, 9,79 mJ/g.K e 14,83 mJ/g.K em campos de 2 T, 3 T e 5 T respectivamente. O EMC calculado para ΔH de 2 T apresenta uma pequena perturbação em torno de 10 K, proveniente de uma variação na entropia do sistema devido a reorientação de spin existente nesse composto. Conforme vimos nas curvas de magnetização essa reorientação de spin só está presente em medidas sob campos magnéticos baixos de tal modo que nas curvas do EMC de 3 e 5 T não observamos esse efeito.

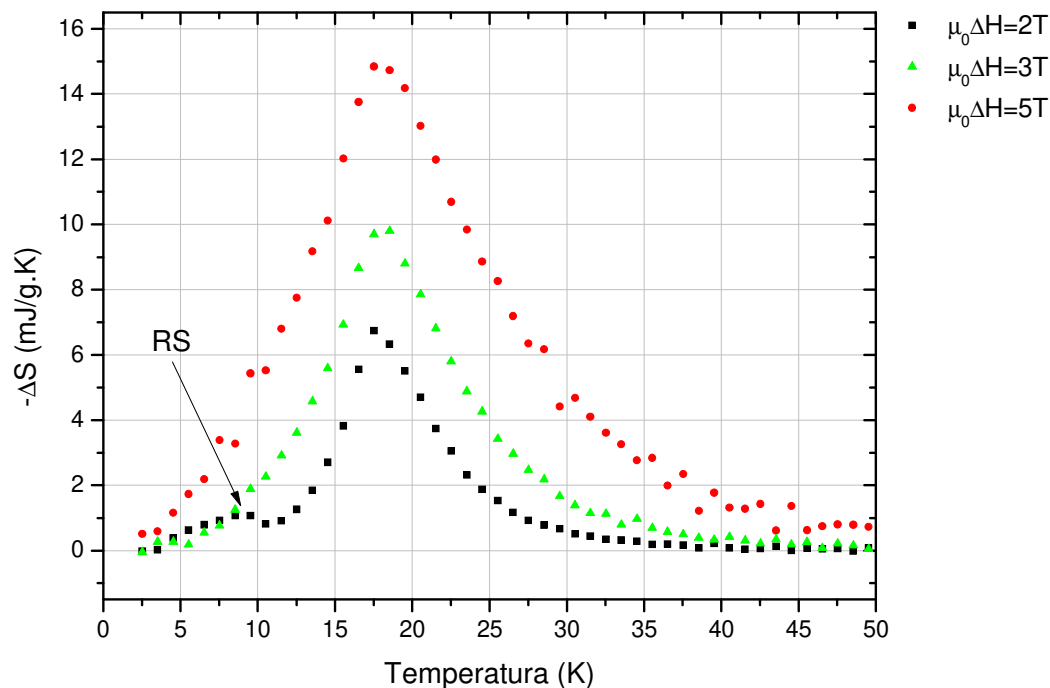


Figura 4.16: Variação isotérmica da entropia do ErZn para campos de 2, 3 e 5 T calculada a partir de curvas de isocampo de magnetização. A seta indica o efeito da reorientação de spin, presente apenas na curva de 2 T porque a reorientação só acontece em baixos campos nesse composto.

4.3 TbZn

O TbZn é ferromagnético abaixo de 195 K, conforme observamos na curva que mostra o comportamento da susceptibilidade em função da temperatura, apresentada abaixo (figura 4.17 (a)). Através dela podemos ver uma segunda transição ocorrendo em 61 K, caracterizada por um pequeno pico na curva da susceptibilidade, causado por uma reorientação de spin, intrínseca desse material. Durante a reorientação, o eixo fácil de magnetização muda da direção $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 100 \rangle$, conforme reportado por Morin et al^(15; 20), com a finalidade de diminuir a energia do sistema. Na figura 4.16 (b) mostramos a

curva do inverso da susceptibilidade do TbZn, de onde calculamos um momento efetivo de $(9,20 \pm 0,03) \mu_B$, valor bem próximo ao valor do íon Tb^{3+} , $9,72 \mu_B$.

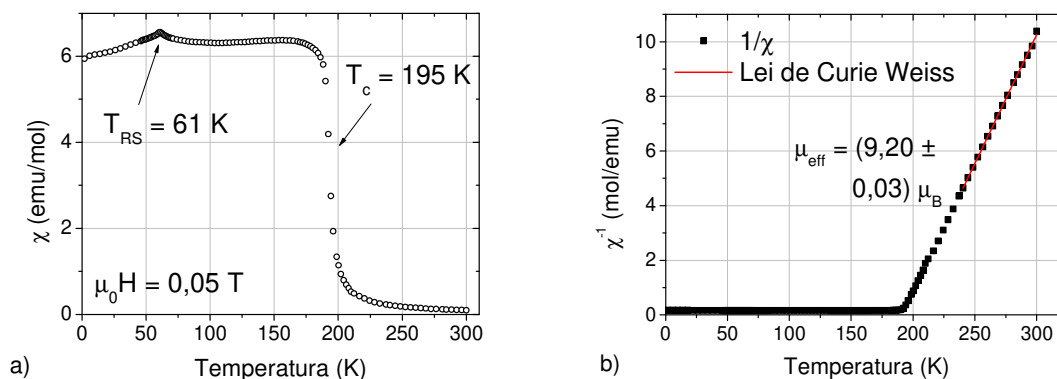


Figura 4.17: a) Susceptibilidade em função da temperatura do TbZn, mostrando as transições de ordenamento magnético (195 K) e de reorientação de spin (61 K). b) Curva do inverso da susceptibilidade mostrando a dependência linear na região onde $T > T_c$ e o momento efetivo calculado pela lei de Curie-Weiss.

A figura 4.18 mostra a magnetização em função do campo, medida em 4 K, onde vemos o comportamento ferromagneto típico, apresentado nas seção anterior para o ErZn, atingindo uma magnetização igual a $(8,49 \pm 0,01) \mu_B$, em campos de 7 T, e tendendo a saturar em valores muito próximos a esse. Portanto a magnetização do TbZn se deve aos íons de Tb^{3+} cuja magnetização de saturação vale $9 \mu_B$. Na referência (15) Morin et al apresentam medidas em monocristais de TbZn mostrando a alta anisotropia magnética desse composto.

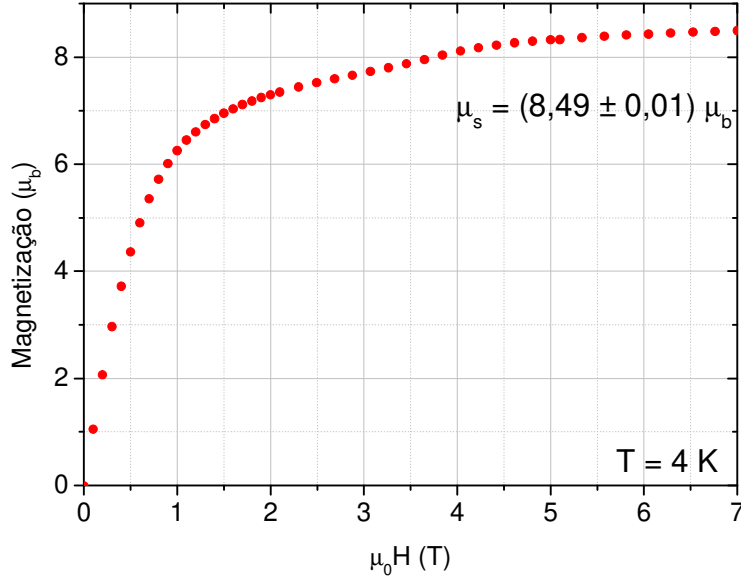


Figura 4.18: Curva de magnetização em função do campo do TbZn onde observamos o aumento contínuo na magnetização do material, efeito causado pela anisotropia magnética. O momento chega a $(8,49 \pm 0,01) \mu_B$ em 7 T, valor bem próximo a magnetização de saturação do íon puro Tb^{3+} , que é de $9 \mu_B$.

A curva do calor específico do TbZn, obtida sob campo nulo, mostra claramente a transição de ordenamento magnético e a de reorientação de spin. Note que na temperatura da reorientação de spin o pico na susceptibilidade é bem evidente, o que, neste tipo de medida, indica a presença de calor latente e mostra que a transição é de primeira ordem. Um ponto importante que esta medida de calor específico nos mostra é que a reorientação de spin, por ocorrer em campo zero, não é causada por efeitos de campo magnético. Comportamentos desse tipo são classificados como Reorientação Espontânea de Spin⁽⁵⁰⁾ e são causados pela anisotropia do sistema, nesse caso gerada pelos efeitos de campo cristalino. Comparamos o resultado experimental obtido em nossos policristais com o resultado publicado por Morin et al⁽²³⁾ para monocristais, e com uma simulação realizada na tese de doutorado de V.S.R. Sousa⁽⁵¹⁾ e vemos que existe uma excelente concordância entre os dados experimentais e a simulação. A maior diferença está na temperatura de transição magnética que é mais baixa nos policristais do que nos monocristais. Isso é comum ao compararmos amostras poli e monocristalinas e fisicamente é explicada pelo

fato da interação de troca em materiais policristalinos ser atenuada por impurezas ou defeitos no cristal.

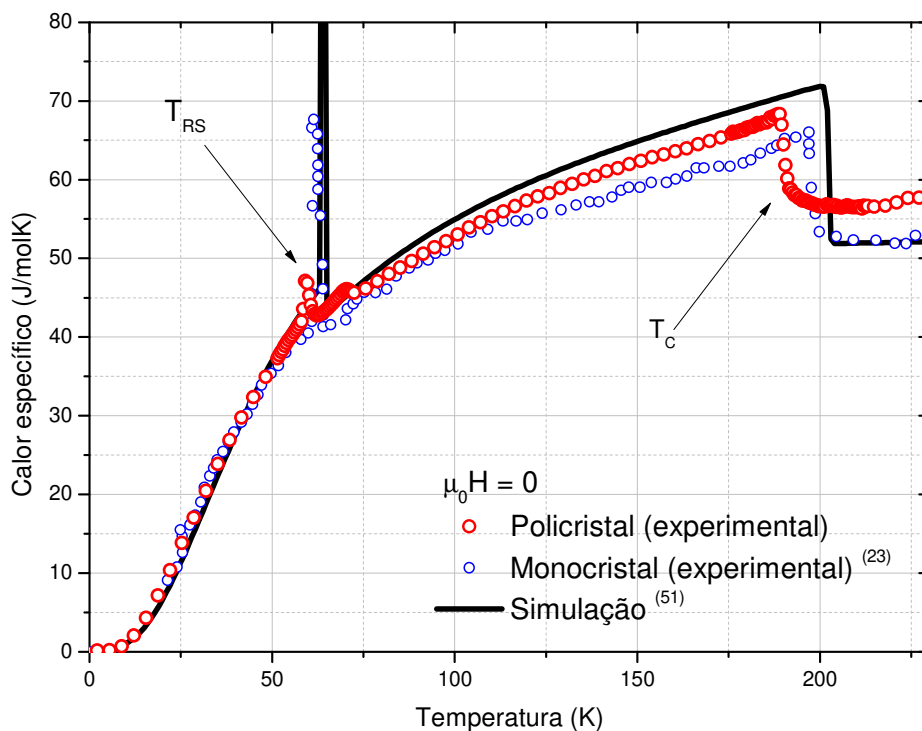


Figura 4.19: Calor específico do TbZn, onde vemos as transições de ordenamento magnético, em 195 K e a transição de reorientação de spin em 61 K. Os pontos em vermelho são os dados experimentais obtidos por nossos policristais, os pontos em azul são dados experimentais obtidos por Morin et al ⁽²³⁾ em monocristais e a linha em preto representa uma simulação feita na tese de doutorado de Sousa, V.S.R. ⁽⁵¹⁾.

O estudo realizado por Sousa, mostra maiores detalhes no estudo da transição de reorientação de spin do TbZn através de um modelo teórico baseado em um hamiltoniano com contribuições de campo cristalino, Zeeman e interação de troca. Nesse estudo, ele mostra que a transição é uma reorientação do eixo fácil de magnetização, que gira da direção $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 100 \rangle$, sendo consequência da competição entre os termos de quarta e sexta ordem do campo cristalino. A figura 4.20 reproduz um diagrama retirado desse estudo, que mostra a dependência do ângulo ϕ da magnetização, entre as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$, com a temperatura sob um campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$ variando de 0.1 a 6 T. Nele podemos ver que, sem a presença de um campo externo, a transição de spin ocorre de forma abrupta da direção $\langle 100 \rangle$ para a $\langle 110 \rangle$, caracterizando a transição de primeira ordem. No entanto, ao aplicarmos um campo magnético, a transição não chega a ocorrer

completamente, ou seja, a magnetização não chega a girar completamente para a direção $\langle 110 \rangle$, voltando para a direção $\langle 100 \rangle$ à medida que aumentamos a temperatura, até atingir uma segunda reorientação de spin quando a magnetização volta a ficar na direção do campo. Isso ocorre porque a energia de agitação térmica tende a agir contra a energia anisotrópica (que é a responsável pela mudança do eixo fácil), diminuindo esta até que a energia associada ao campo magnético a supere e reorienta a magnetização em sua direção. Para campos maiores que zero esse efeito ocorre de forma contínua de tal modo que essa segunda transição de reorientação é um processo de segunda ordem. A transição é atenuada pela intensidade do campo, e no modelo teórico apresentado por Sousa, a partir de campos de 6 T a magnetização permanece sempre na direção do campo não ocorrendo nenhuma reorientação de spin.

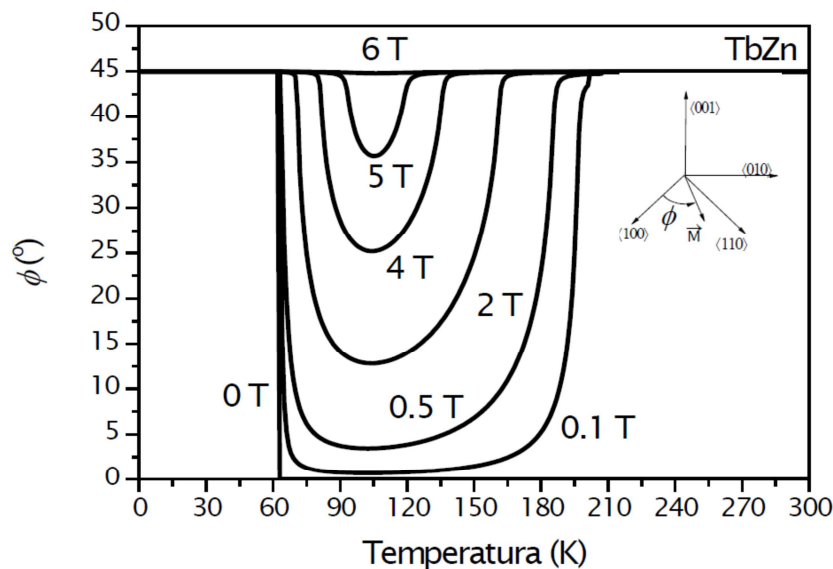


Figura 4.20: Diagrama mostrando a variação do ângulo entre as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ com a temperatura para diversos campos. Em campo zero, a transição ocorre de forma abrupta e a magnetização muda completamente de direção a partir da temperatura de transição caracterizando uma transição de primeira ordem. Ao aplicarmos um campo, a magnetização tende a mudar para o eixo $\langle 100 \rangle$, mas conforme a temperatura aumenta, a energia do campo magnético vence a energia anisotrópica e a magnetização retorna para a direção do campo, em um processo gradual característico de processos de segunda ordem. Fonte: Sousa, V. S. R.⁽⁵¹⁾.

Se o campo, por sua vez, for aplicado na direção $\langle 100 \rangle$, a transição de spin muda o eixo fácil da magnetização para a direção $\langle 100 \rangle$ em 61 K e como a direção fácil agora coincide com a direção do campo, a magnetização se mantém na direção $\langle 100 \rangle$ e não ocorre a segunda transição de spin. É importante observar que, apesar de nossas medidas

serem feitas em policristais, não sendo possível verificar esses efeitos nas direções separadamente, é importante a compreensão do que acontece com a magnetização em cada direção cristalográfica, para podermos interpretar melhor os resultados a seguir. As curvas apresentadas na figura 4.21 mostram as simulações realizadas nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ comparadas com medidas que foram realizadas em monocristais nessas direções por Cullen et al ⁽²²⁾. Vemos que a simulação reproduz muito bem o comportamento obtido experimentalmente, reforçando sua validade.

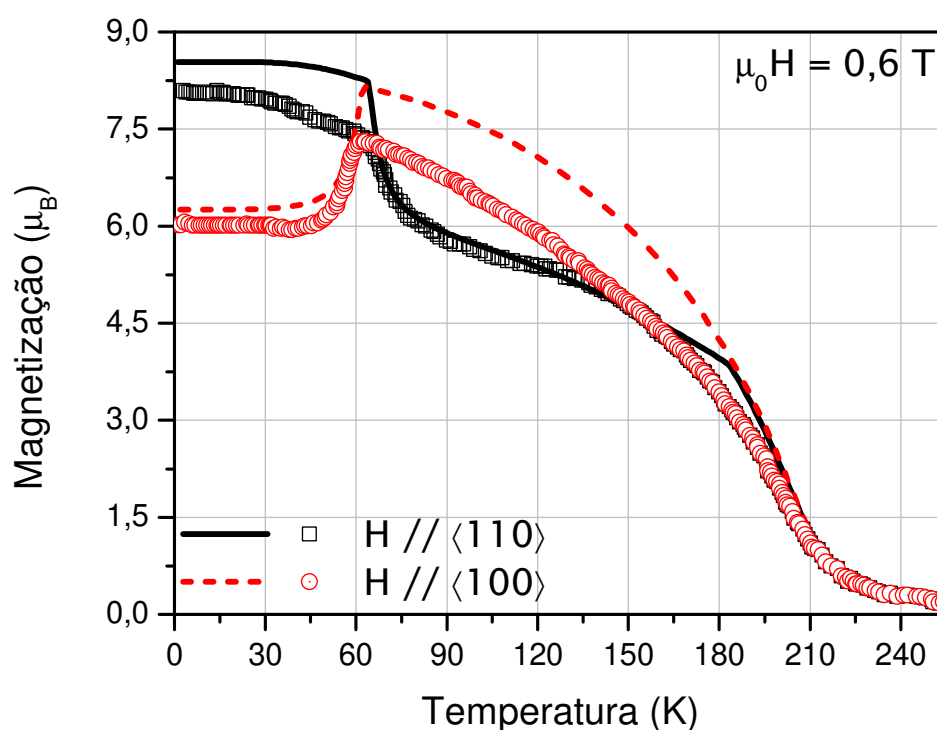


Figura 4.21: Simulação da magnetização em função do campo do TbZn para um campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$. Os dados reproduzidos aqui foram obtidos pelo trabalho de Cullen et al em amostras monocristalinas de Tbzn.

Novamente caracterizamos o EMC pela variação isotérmica da entropia obtida pelas curvas isocampo da magnetização, mostradas na figura 4.22. Nota-se que as curvas têm maior semelhança com a curva orientada na direção $\langle 110 \rangle$ mostrada na simulação da figura 4.21, portanto essa direção deve ser preferencial no crescimento do cristal. No detalhe da figura 4.22, são mostradas as curvas obtidas em baixos campos, com o intuito de

mostrar a transição de reorientação de spin que não pode ser vista no gráfico maior devido apenas a um problema de escala. Confirmando a previsão do modelo teórico, as curvas medidas sob alto campo magnético, nesse caso curvas com $\mu_0 H > 5$ T, não apresentam mais a transição de reorientação de spin, mostrando uma evidência de que a energia associada ao campo magnético vence a energia anisotrópica do sistema e a magnetização permanece sempre na direção do campo.

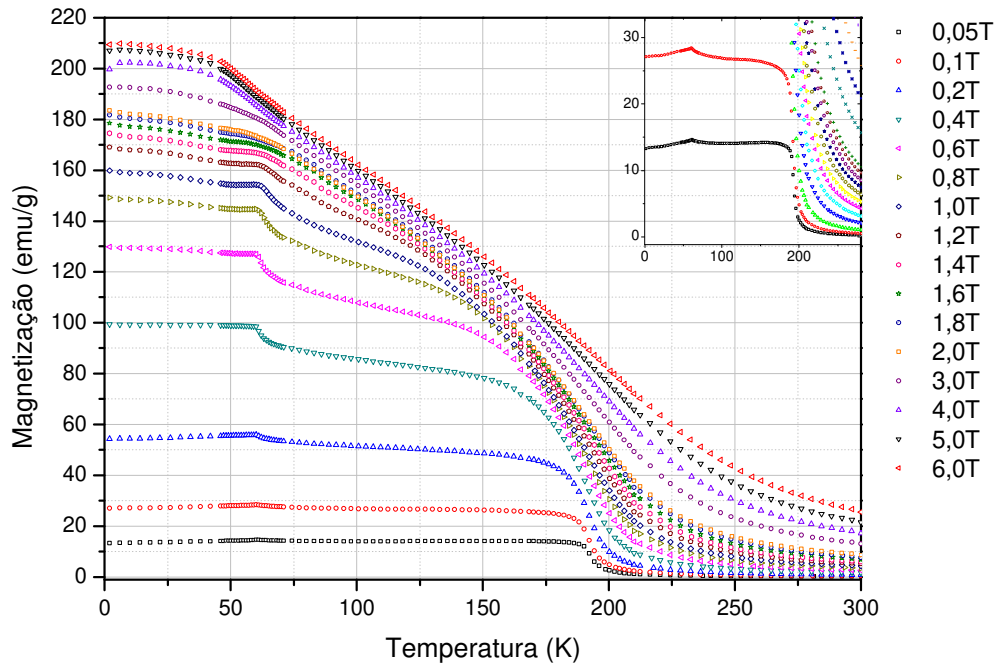


Figura 4.22: Curvas de isocampo com as quais calculamos a variação isotérmica da entropia do TbZn. No detalhe, um aumento nas curvas de 0,05 T e 0,1 T mostrando a transição de spin que não conseguimos ver no gráfico devido à sua escala.

O efeito magnetocalórico do TbZn é caracterizado principalmente por um pico na transição de ordenamento, 195 K, e por uma anomalia em torno da temperatura de transição de reorientação de spin a 61 K, que nada mais é do que um pico negativo seguido de outro positivo. De acordo com os dados reportados nos trabalhos de Cullen⁽²²⁾ e Morin⁽¹⁵⁾, a entropia magnética devido à reorientação de spin para um campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ aumenta em relação à curva da entropia em campo zero e, portanto deve-se esperar

um efeito magnetocalórico reverso devido a essa transição. Mas, para um campo aplicado em $\langle 110 \rangle$, a entropia devido à reorientação de spin diminui com relação à entropia em campo zero, logo o pico positivo é esperado. Como nossa medida foi realizada em um policristal, teremos o efeito combinado de ambos os casos. Notamos que o pico positivo, relativo à direção $\langle 110 \rangle$, é bem maior do que o negativo, relativo à $\langle 100 \rangle$, reproduzindo o que foi visto nas curvas de isocampo, e mostrando que o nosso policristal deve ser constituído, em sua maioria, de grãos com orientação favorável a direção $\langle 110 \rangle$. Pelo fato da reorientação de spin ser uma transição de primeira ordem, deveríamos esperar um pico tão grande ou mesmo maior do que aquele em torno da transição de ordenamento magnético, pois mudanças abruptas na entropia são geradas nesse tipo de transição, resultando em um EMC grande. Porém, como a transição de reorientação de spin é um efeito causado pela anisotropia do material, e estamos vendo uma média do resultado de várias direções espalhadas pelo policristal, esse efeito acaba sendo atenuado.

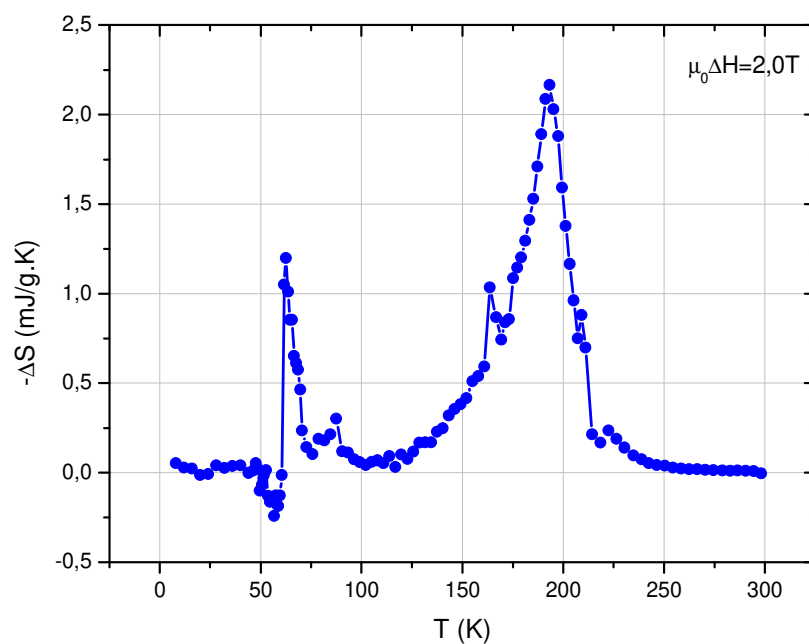


Figura 4.23: EMC do TbZn caracterizado pela variação isotérmica da entropia para um $\mu_0\Delta H = 2$ T. Vemos um pequeno pico negativo seguido de um pico em 61 K devido variação de entropia causada pela reorientação de spin e um segundo pico atingindo 2,3 mJ/g.K devido ao ordenamento magnético.

A figura 4.24 mostra o EMC calculado para campos de até 6 T, atingindo valores de 1,10, 2,18, 3,82 e 5,2 mJ/g.K para campos de 1, 2, 4 e 6 T respectivamente. Vemos que a influência do campo é muito maior sobre o pico gerado pelo ordenamento do que aquele referente a transição de spin, e isso se deve à natureza das transições; enquanto o ordenamento é uma transição que leva um estado desordenado a um ordenado, a reorientação de spin apenas muda um estado ordenado pra outro também ordenado. Como o campo magnético tende a criar um ordenamento no material, a variação da entropia causada pelo efeito do campo é muito maior quando estamos lidando com a mudança de um estado desordenado para um ordenado, do que simplesmente alterando o ordenamento do material.

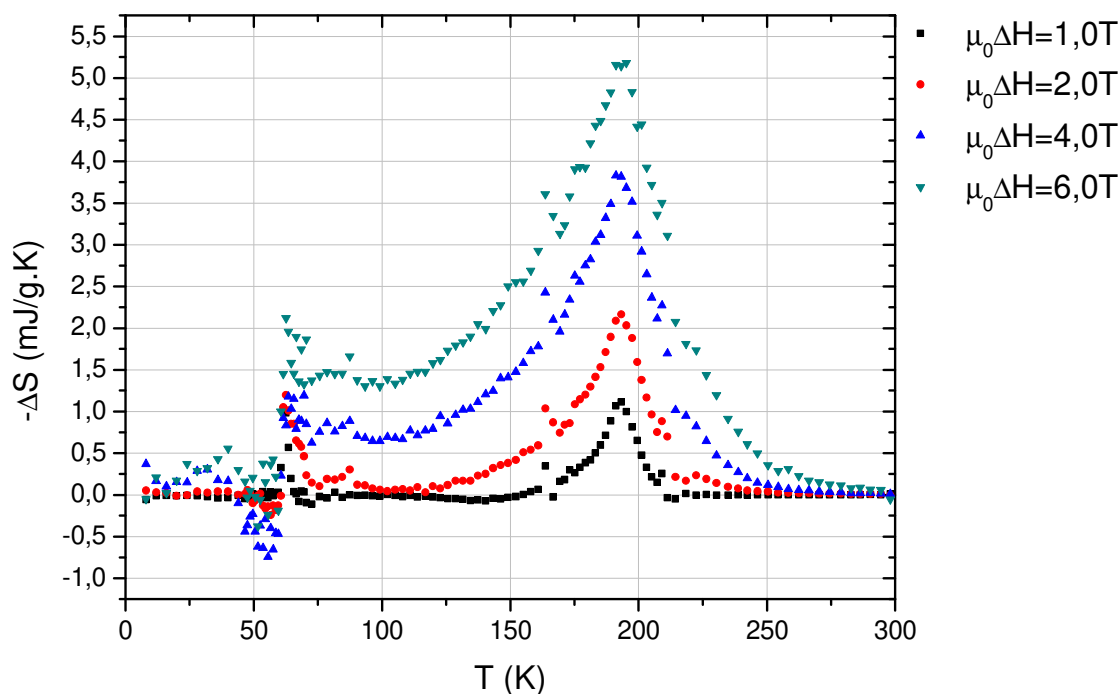


Figura 4.24: EMC do TbZn calculado para campos de até 6 T, atingindo valor máximo de 5,2 mJ/g.K.

Ao prestarmos atenção na curva do EMC do TbZn obtida sob uma variação de 6 T, notamos como a transição de reorientação de spin se torna importante no aumento do potencial magnetocalórico de um material. Vemos que o efeito não chega a zero no intervalo de temperatura entre os picos, mostrando que o EMC desse material pode ser

aproveitado em intervalos de temperatura muito maiores do que materiais que apresentam EMC comum.

4.4 HoZn

Podemos ver, pela curva de susceptibilidade em função da temperatura, que o HoZn apresenta uma transição de ordenamento ferromagnético em 66 K e, assim como o TbZn, também apresenta uma transição de spin, em 20 K que muda a direção do eixo fácil de magnetização, de $\langle 110 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$. Na figura 4.25 (b) vemos o ajuste feito pela lei de Curie-Weiss sobre a curva do inverso da susceptibilidade na região de $T > 150$, de onde obtemos o momento efetivo de $(10,00 \pm 0,01) \mu_B$ valor muito próximo ao do íon Ho^{3+} , que é de $10,6 \mu_B$.

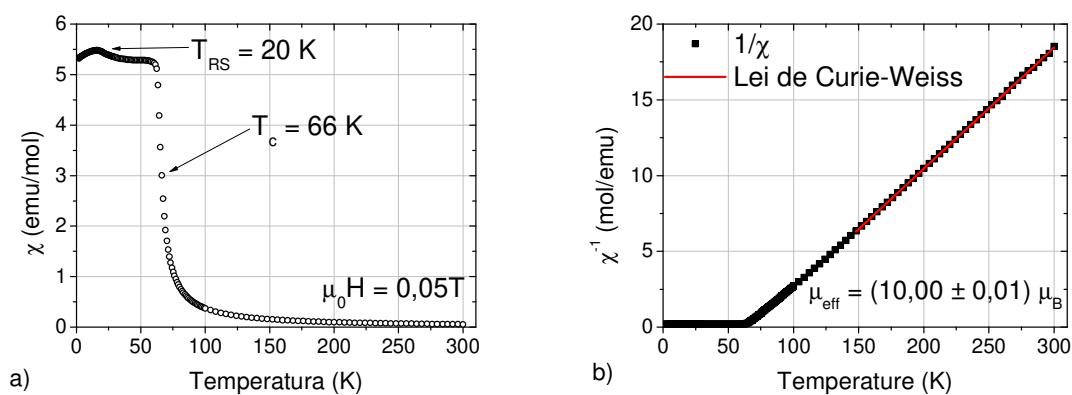


Figura 4. 25: a) Curva da susceptibilidade magnética do HoZn, obtida a partir de uma medida ZFC de magnetização a 0,05 T. As setas indicam as transições de ordenamento magnético (66 K) e de reorientação de spin (20 K). b) Curva do inverso da susceptibilidade, de onde tiramos o momento efetivo de $(10,00 \pm 0,01) \mu_B$ pelo ajuste linear.

A isoterma da magnetização obtida em 4,2K mostra que o momento do HoZn atinge o valor de $(7,90 \pm 0,01) \mu_B$ em 6 T e que pela tendência da curva este valor deve estar bem próximo ao valor do momento de saturação. Apesar de este valor ser bem abaixo do valor de saturação do íon Ho^{3+} ($10 \mu_B$), ele está de acordo com os valores reportados por Morin et

al ⁽²⁰⁾, que mostra a saturação nas direções <100>, <111> e <110> com valores de aproximadamente $6,7 \mu_B$, $8,5 \mu_B$ e $9,0 \mu_B$ cuja média vale $8,1 \mu_B$, mostrando novamente o efeito da anisotropia magnética na atenuação da magnetização do policristal.

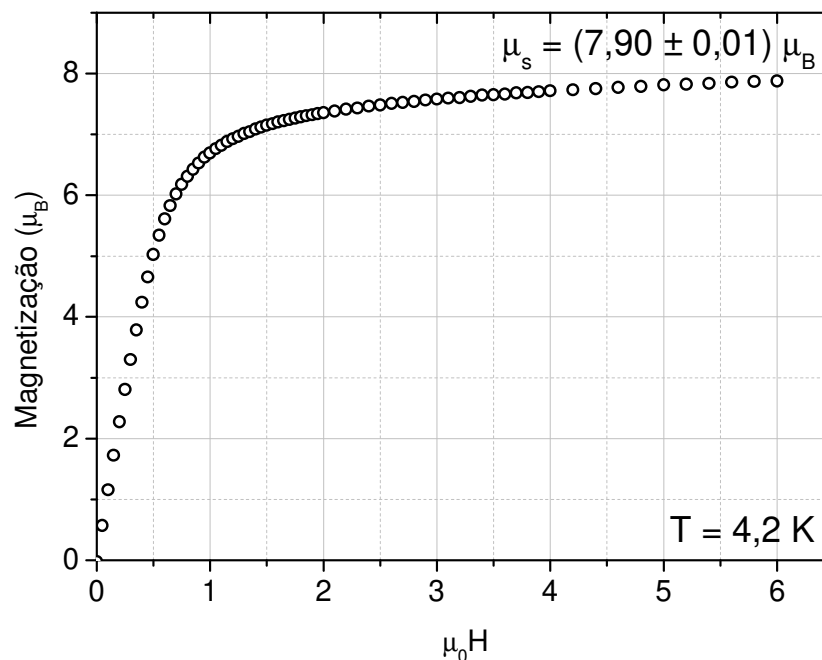


Figura 4.26: Isoterma da magnetização do HoZn, obtida em 4,2 K, mostrando o momento de saturação em $(7,90 \pm 0,01) \mu_B$.

A curva do calor específico do HoZn, obtida sem a presença de um campo externo, mostra um pico muito estreito na temperatura onde observamos a transição de reorientação de spin, indicando que esta transição tem caráter de primeira ordem, enquanto a transição em 66 K, bem mais larga, mostra a diferença do calor específico entre as fases ordenada e desordenada, caracterizando uma transição de segunda ordem. A figura 4.27 mostra uma comparação entre os dados experimentais dos nossos policristais comparado com o resultado experimental de um monocristal ⁽²³⁾ e com a simulação obtida do trabalho de V. S. R. Sousa ⁽⁵¹⁾. Vemos que existe boa concordância entre a simulação e os conjuntos de dados experimentais, apenas notando novamente a diferença entre as temperaturas de ordenamento magnético das amostras poli e monocristalina. O fato de observarmos a

reorientação de spin em campo nulo mostra que a mudança na direção do eixo fácil no HoZn possui um mecanismo similar ao do TbZn (em ambos a reorientação é efeito da anisotropia do sistema, com a diferença de que no TbZn ela tem origem nas interações coulombianas devido ao campo cristalino enquanto no HoZn a origem está nas interações quadrupolares devido a efeitos magnetostritivos ^(21; 51) e, portanto deve ter implicações parecidas quando aplicamos um campo magnético sobre ela.

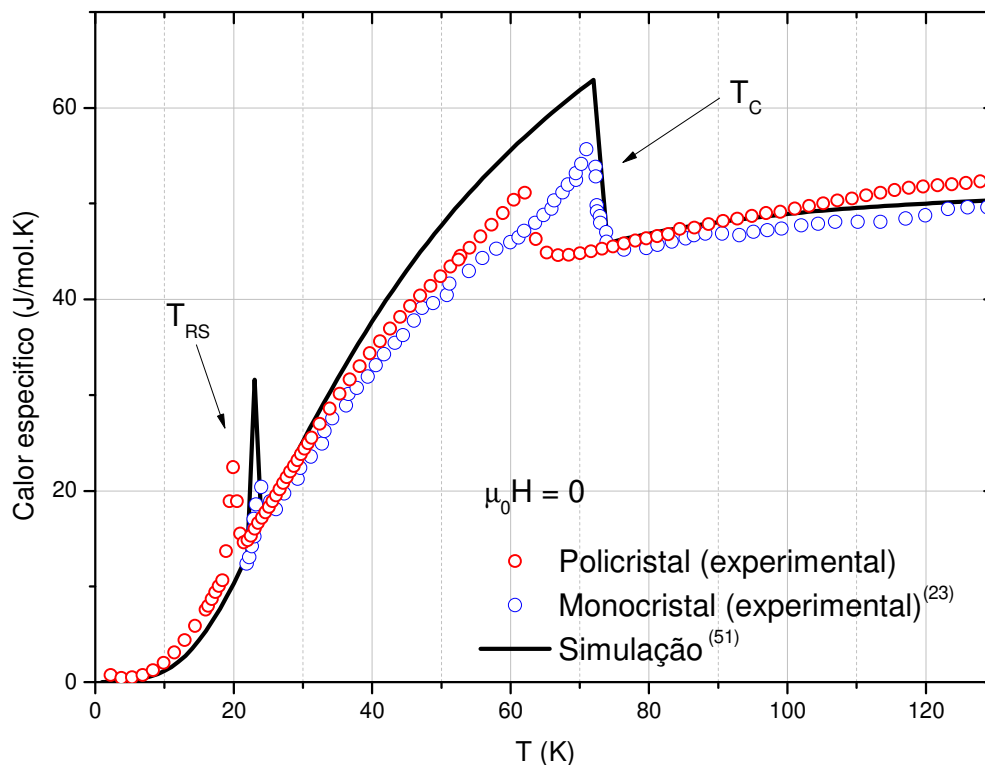


Figura 4.27: Calor específico do HoZn. Os círculos vermelhos representam os dados experimentais obtidos em policristais no nosso trabalho, os círculos azuis representam os dados experimentais obtidos em monocristais por Morin et al e a linha preta mostra a simulação obtida da tese de Doutorado de Sousa, V. S. R..

Novamente baseado no estudo teórico realizado por V. Sousa ⁽⁵¹⁾, vemos que, na transição de reorientação de spin do HoZn, o campo magnético age de maneira muito similar àquela observada no TbZn. Enquanto para campo zero a magnetização dá um salto da direção $\langle 110 \rangle$ para a direção $\langle 111 \rangle$ e permanece nela até altas temperaturas, ao aplicarmos um campo, a magnetização ainda muda de direção na temperatura de

reorientação de spin, mas devido à competição entre a energia associada ao campo e à anisotropia, ela não gira completamente para a direção $\langle 111 \rangle$, retornando à direção do campo magnético e promovendo uma segunda reorientação de spin. Ao aplicarmos o campo na direção $\langle 111 \rangle$, ela permanece nesta direção o tempo todo, e não há reorientação de spin, enquanto na direção $\langle 100 \rangle$ vemos um efeito um pouco mais complexo do que nos casos anteriores. Nesse caso a magnetização começa no plano xy , em uma direção $\langle uv0 \rangle$, e na primeira transição de spin ela salta para uma posição $\langle uvw \rangle$ no espaço, tendendo a ficar em uma direção favorável àquela que agora é a direção fácil de magnetização, $\langle 111 \rangle$. Conforme aumentamos a temperatura, conseqüentemente aumentando a energia de agitação térmica, diminuimos o efeito devido à anisotropia, e favorecemos a energia associada ao campo, de forma que, em uma segunda transição de reorientação de spin, a magnetização gira na direção do campo. Esse comportamento pode ser observado na figura 4.28, onde reproduzimos um diagrama 3-dimensional da magnetização retirado de (51).

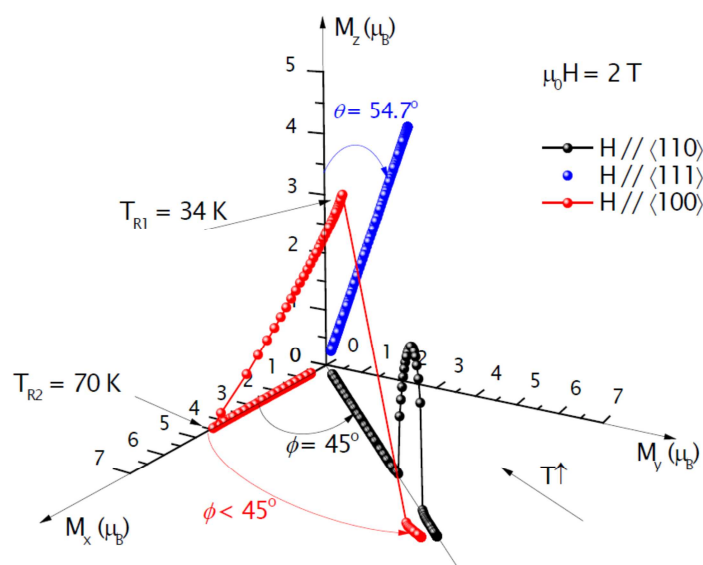


Figura 4.28: Diagrama 3-dimensional mostrando o comportamento da magnetização nos principais eixos cristalográficos. A temperatura aumenta no sentido da origem, conforme indicado pela seta.

As curvas de isocampo da magnetização simuladas para as diferentes direções cristalográficas são mostradas na figura 4.29, e através delas podemos ver as transições de

reorientação de spin devido à anisotropia do sistema (espontâneas, T_{RS1}) e ao campo (induzidas, T_{RS2}).

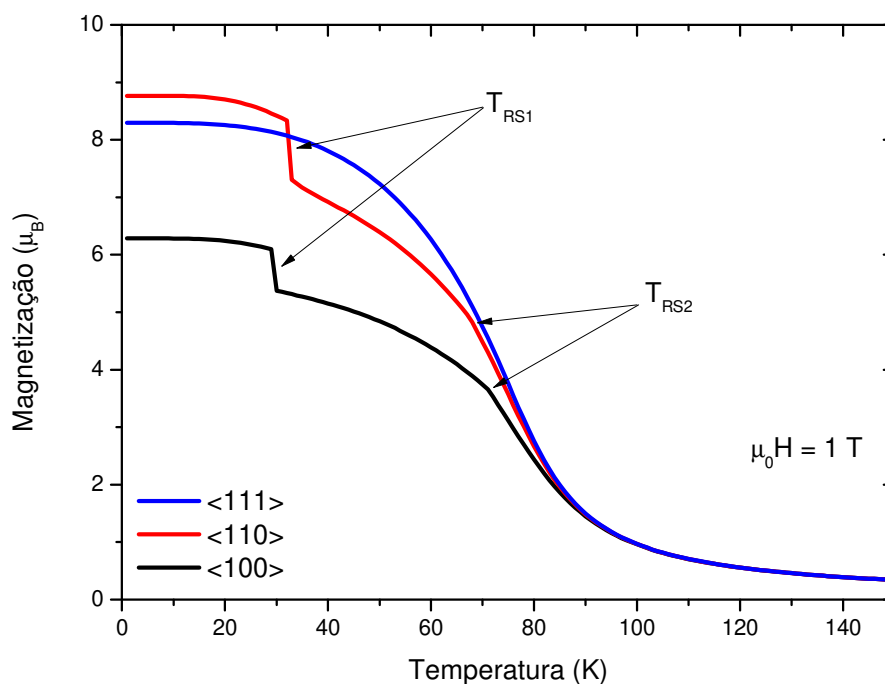


Figura 4.29: Curvas da magnetização em função da temperatura simuladas para cada direção cristalográfica, mostrando as transições de reorientação de spin. Notamos que abaixo da temperatura de transição de reorientação espontânea, T_{RS1} , a magnetização é maior na curva $\langle 110 \rangle$, mostrando que essa é a direção fácil em baixas temperaturas; acima dessa temperatura a curva referente à direção $\langle 111 \rangle$, e passa a ser a direção fácil.

Na figura 4.30 temos as curvas isocampo da magnetização utilizadas para o cálculo do EMC do HoZn. Através desse conjunto de dados, observamos a transição de spin em 20 K que é bem aparente em campos mais baixos, mas que vai desaparecendo em campos mais altos, devido à competição entre as energias associadas ao campo e a anisotropia. Como as curvas de magnetização referentes às diferentes direções cristalográficas possuem formas semelhantes, não é possível discernir uma direção preferencial de crescimento cristalográfico como foi feito para o TbZn.

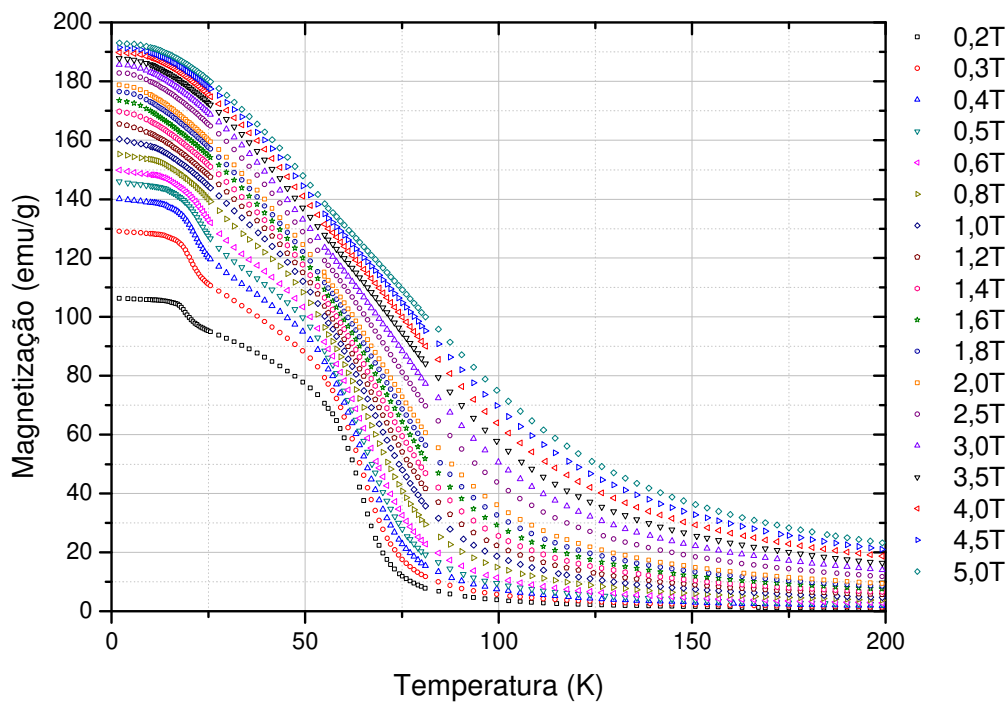


Figura 4.30: Curvas de isocampo da magnetização, obtidas em campos de 0.2 até 5 T, utilizadas no cálculo do EMC do HoZn.

O EMC do HoZn é caracterizado por dois picos relativos à mudança da entropia do sistema, um causado pela reorientação de spin e o outro pelo ordenamento magnético. Vemos aqui que, da mesma forma que foi discutido no caso do TbZn, o pico referente a transição de reorientação de spin tem uma intensidade muito menor do que é esperado para uma transição de primeira ordem. Isso é decorrente de calcularmos o efeito a partir de medidas obtidas em um policristal, que possui grãos orientados em diversas direções e, portanto, o pico que observamos é referente a uma média de todas as direções, o que acaba por atenuar sua intensidade. Na figura 4.31 é mostrado o EMC calculado para campos de 2,3 e 5 T, onde obtemos valores de 3,11, 4,51 e 6,80 mJ/g.K respectivamente.

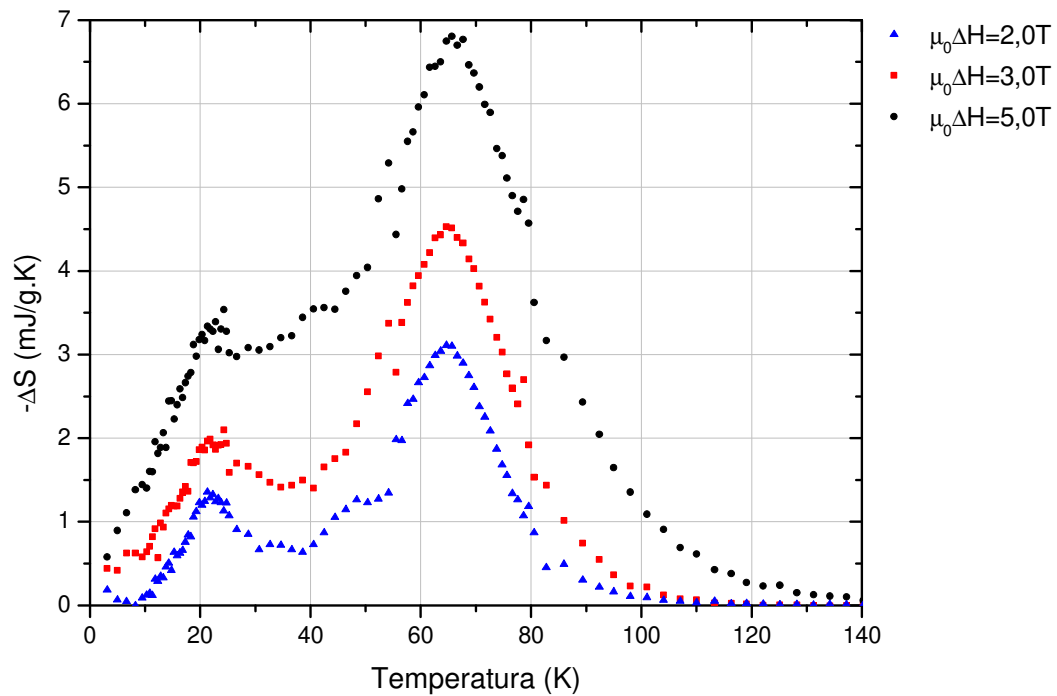


Figura 4.31: Efeito magnetocalórico do HoZn, representado pela variação adiabática da temperatura calculada através de curvas de isocampo da magnetização. Os valores obtidos para campos de 2, 3 e 5 T foram respectivamente 3,11, 4,51 e 6,80 mJ/g.K.

Ainda de forma semelhante ao caso do TbZn, vemos que a transição de reorientação de spin muda bastante o EMC do HoZn. Aqui o efeito é ainda mais intenso, e para uma variação de 5,0 T vemos no intervalo de 20 até 90 K o efeito se mantém acima dos 3 mJ/gK, o que é um excelente resultado. Por esse comportamento, o HoZn é um excelente candidato para obtenção de temperaturas criogênicas.

V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, obtivemos e caracterizamos amostras policristalinas da série RZn (R= Tb, Er, Ho e Gd) através de medidas de magnetização e calorimetria. Pela análise das curvas de magnetização em função da temperatura e campo verificamos o comportamento ferromagnético de todos os compostos da série e obtivemos os momentos efetivo e de saturação da série, listados na tabela abaixo onde comparamos com os momentos efetivo e de saturação teóricos dos íons puros de terra-rara:

	Experimental (composto RZn)		Teórico (íons R)	
	μ_{eff}	μ_s	$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$	$\mu_s = gJ$
GdZn	$7,77 \pm 0,05$	$6,80 \pm 0,01$	7,9	7
ErZn	$9,48 \pm 0,01$	$6,76 \pm 0,01$	9,58	9
TbZn	$9,20 \pm 0,03$	$8,49 \pm 0,01$	9,72	9
HoZn	$10,00 \pm 0,01$	$7,90 \pm 0,01$	10,6	10

Tabela 5.1: Comparação entre os momentos de saturação e efetivo obtidos das medidas experimentais com os valores calculados para os íons de terra-rara a partir do estado fundamental obtido pelas regras de Hund. Os valores estão em unidades de μ_B . Os momentos de saturação experimentais são os valores obtidos em 7 T, levando em consideração a o fato de que as curvas da magnetização estão muito próximas da saturação nesse valor.

Pelos resultados acima concluímos que os compostos da série apresentam momentos efetivos aproximadamente iguais aos dos íons de terra-rara, consequência esperada pelo fato do Zn ser diamagnético.

Simulamos curvas de magnetização em função da temperatura e campo magnético para o GdZn e ErZn, utilizando as contribuições da interação de troca e Zeeman no caso do GdZn (único composto isotrópico da série) e adicionando a contribuição de campo cristalino no caso do ErZn. Em ambos os casos as curvas experimentais obtidas em alto campo têm boa concordância com as curvas simuladas. A simulação falha ao descrever a fase ferromagnética em curvas de baixo campo, pois estas tendem a saturar em valores mais baixos do que o esperado. Apesar de não termos conseguido obter explicações conclusivas para este comportamento até o presente momento, alguns fatores podem estar agindo em

conjunto para gerar esse comportamento, tais como efeitos de domínio, problemas relativos à fase RZn_2 presente nas amostras, ou efeitos de anisotropia magnética no caso do ErZn. Ainda assim as simulações foram importantes, pois conseguimos reproduzir resultados importantes, como por exemplo, uma transição de reorientação de spin induzida por campo que ocorre em torno de 10 K no ErZn. Ambos os compostos TbZn e HoZn apresentaram, além da transição de ordenamento ferromagnético, transições de reorientação espontânea de spin, caracterizada por uma mudança no eixo fácil de magnetização, da direção $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 100 \rangle$ no TbZn e da direção $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 111 \rangle$ no HoZn. Essas transições são um efeito da anisotropia do sistema, e por isso só podem ser estudadas com detalhes em monocristais, de forma que possamos orientar a amostra a ser medida. Ainda assim fomos capazes de observar tais transições em nossos policristais, e comprovamos experimentalmente algumas afirmações propostas pelo modelo teórico estudado por V. Sousa em sua tese de doutorado, como por exemplo o fato de em campos altos essas transições deixarem de ocorrer.

O efeito magnetocalórico foi avaliado através da variação isotérmica da entropia, calculada pelas curvas isocampo da magnetização que foram obtidas experimentalmente. O EMC de todos os compostos da série apresentou um pico em torno da transição de ordenamento magnético, comportamento esperado pelo fato da mudança de um estado desordenado para um ordenado resultar em uma grande variação na entropia do sistema. O composto ErZn apresentou uma pequena anomalia no EMC calculado em baixos campos, proveniente da mudança na entropia causada pela reorientação induzida de spin. Este efeito, porém não tem grandes implicações práticas no material. Já o HoZn e o TbZn apresentaram um segundo pico em torno de suas reorientações de spin, e nesse caso isso implica em um grande ganho na capacidade de refrigeração desses materiais. O TbZn mostrou um ΔS variando entre 4,5 e 1 mJ/gK no range de temperatura entre 62 e 195 K, que corresponde às temperaturas dos picos devido ao ordenamento magnético e a TRS. Já o HoZn apresentou uma variação de entropia entre 6,8 e 3 mJ/gK no range de temperatura entre 20 e 66 K. As TRS desses compostos fazem com que o EMC se propague em um range de temperatura muito maior do que aquele obtido em materiais que apresentam apenas transições de ordenamento magnético, e por isso materiais desse tipo podem representar uma nova classe em potencial para a aplicação de tecnologias de refrigeração magnética. Os dados

magnetocalóricos da série estão resumidos na tabela abaixo, onde são dados as temperaturas de ordenamento magnético (T_c), as temperaturas de reorientação de spin (T_{RS}), o maior valor obtido no EMC, e um valor relativo que representa a qualidade de um material como refrigerante, chamado de Potencia Refrigerante Relativa, ou RCP (Relative Cooling Power), obtido aqui como sendo aproximadamente igual a 4/3 o valor da integral da curva da variação da entropia em relação à temperatura⁽⁴³⁾.

	Gd ⁽¹²⁾	Gd ₅ Ge ₂ Si ₂ ⁽¹²⁾	GdZn	ErZn	TbZn	HoZn
T_c(K)	294	276	260	18	195	66
T_{RS}(K)	-	-	-	10	61	20
ΔS_m(mJ/g.K)	10,6	18,4	3,5	14,8	4,6	6,8
RCP (mJ/g)	410	535	331	345	465	412

Tabela 5.2: Resultado das propriedades magnetocalóricas dos compostos da série RZn, comparado com Gd e Gd₅Ge₂Si₂.

Este estudo deixa em aberto a idéia de que materiais que apresentam transições de reorientação de spin podem ser extremamente úteis em ciclos de refrigeração magnética, principalmente pela extensão do seu EMC. Particularmente a série RZn ainda não foi muito explorada quanto a este efeito, e um dos efeitos que pretendemos explorar em um futuro não muito distante é a série RCd, e os possíveis efeitos na mistura dos sítios de Cd e Zn, no que diz respeito ao potencial magnetocalórico desses materiais.

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **WARBURG, E.** Magnetische Untersuchungen. *Annalen der Physik*. 1881, Vol. 249, 5, pp. 141-164.
2. **DEBYE, P.** Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. *Annalen der Physik*. 1926, Vol. 386, 25, pp. 1154-1160.
3. **GIAUQUE, W. F.** A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute. *Journal of the American Chemical Society*. 1927, Vol. 49, 8, pp. 1864-1870.
4. **BROWN, G. V.** Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*. 1976, Vol. 47, 8, pp. 3673-3680.
5. **PECHARSKY, V. K. e GSCHNEIDNER JR., K. A.** Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. *Physical Review Letters*. 1997, Vol. 78, 23, pp. 4494-4497.
6. **PECHARSKY, A. O., GSCHNEIDNER JR., A., PECHARSKY, V. K.** The giant magnetocaloric effect between 190 and 300 K in the $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ alloys for $1.4 < x < 2.2$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, Vol. 267, 1, pp. 60-68.
7. **MORELLON, L., MAGEN, C., ALGARABEL, P. A., IBARRA, M. R. e RITTER, C.** Magnetocaloric Effect in $Tb_5(Si_xGe_{1-x})_4$. *Applied Physics Letters*. 2001, Vol. 79, 9, pp. 1318-1320.
8. **GAMA, S., COELHO, A. A., DE CAMPOS, A., CARVALHO, A. M. G., GANDRA, F. C. G., VON RANKE, P. J. e DE OLIVEIRA, N. A.** Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs. *Physical Review Letters*. 2004, Vol. 93, 23, p. 237202.
9. **WADA, H. e TANABE, Y.** Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$. *Applied Physics Letters*. 2001, Vol. 79, 20, pp. 3302-3304.
10. **HU, F. X., SHEN, B. G., SUN, J. R., CHENG, Z. H., RAO, G. H. e ZHANG, X. X.** Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$. *Applied Physics Letters*. 2001, Vol. 78, 23, pp. 3675-3677.
11. **TEGUS, O., BRÜCK, E., BUSCHOW, K. H. J. e DE BOER, F. R.** Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature. *Nature*. 2002, Vol. 415, 6868, pp. 150-152.
12. **GSCHNEIDNER Jr, K. A., PECHARSKY, V. K., TSOKOL, A. O.** Recent development in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*. 2005, Vol. 68, pp. 1479-1539.

13. **MORIN, P. e PIERRE, J.** Magnetic Properties, magnetic structure and crystal field in PrZn and NdZn. *Physica Status Solid A*. 1975, Vol. 30, 2, pp. 549-559.
14. **MORIN, P. e PIERRE, J.** Magnetocrystalline Anisotropy of Equiatomic Rare Earth-Zinc Compounds: DyZn and ErZn. 1973, Vol. 17, pp. 479-482.
15. **MORIN, P. e PIERRE, J.** Magnetic anisotropy of rare earth-zinc equiatomic compounds TbZn and HoZn. *Solid State Communications*. 1973, Vol. 13, 5, pp. 537-540.
16. **CLARK, A. E., TETER, J. P., WUN-FOGLE, M., RESTORFF, J. B. e LINDBERG, J. F.** Magnetic properties of RZn with $R=Tb_{1-x}Dy_x$ ($0 < x < 0.6$) and $R=Tb_{1-y}Gd_y$ ($0 < y < 0.4$). *IEEE Transactions on Magnetics*. 1995, Vol. 31, 6, pp. 4032-4034.
17. **MORIN, P., PIERRE, J., ROSSAT-MIGNOD, J., KNORR, K., e DREXEL, W.** Crystal Fields in ErCu, ErAg and ErZn. *Physical Review B*. 1974, Vol. 9, 11, pp. 4932-4938.
18. **SCHMITT, D. MORIN, P. e PIERRE, J.** Crystal field and magnetic properties in some cubic holmium compounds. *Physical Review B*. 1976, Vol. 15, 4, pp. 1698-1705.
19. **ROUCHY, J., MORIN, P., du TREMOLET de LACHEISSERIE, E.** Magnetic and magnetoelastic properties of GdZn single crystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1981, Vol. 23, 1, pp. 59-68.
20. **MORIN, P., ROUCHY, J. e du TREMOLET de LACHEISSERIE, E.** Magnetoelastic properties of RZn equiatomic compounds. *Physical Review B*. 1977, Vol. 16, 7, pp. 3182-3193.
21. **MORIN, P. SCHMITT, D.** Magnetoelastic and quadrupolar couplings in ErZn and HoZn. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1978, Vol. 8, 5, pp. 951-960.
22. **CULLEN, J. R., TETER, J. P., WUN-FOGLE, M., RESTORFF, J. B. e CLARK, A. E.** Multiple easy-axis changes in magnetostrictive $Tb_{0.88}Dy_{0.12}Zn$. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1999, Vol. 35, 5, pp. 3820-3822.
23. **MORIN, P., PIERRE, J. e CHAUSSY, J.** Specific Heat in TbZn and HoZn Compounds. *Physica Status Solidi (a)*. 1974, Vol. 24, 2, pp. 4932-4938.
24. **PECHARSKY, V. K. e GSCHNEIDNER JR., K. A.** Gd-Zn Alloys as active magnetic regenerator materials for magnetic refrigeration. *Cryocoolers*. 1999, Vol. 10, pp. 629-637.
25. **GOMES, M. B. e DE OLIVEIRA, N. A.** On the magnetocaloric effect in $Gd(Zn_{1-x}Cd_x)$. *Solid State Communications*. 2006, Vol. 137, 8, pp. 431-435.
26. **HUND, F.** Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elements Scandium bis Nickel. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*. 1925, Vol. 33, 1, pp. 345-371.
27. **HUND, F.** Zur Deutung verwickelter Spektren. II. *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei*. Vol. 34, 1, pp. 296-308.

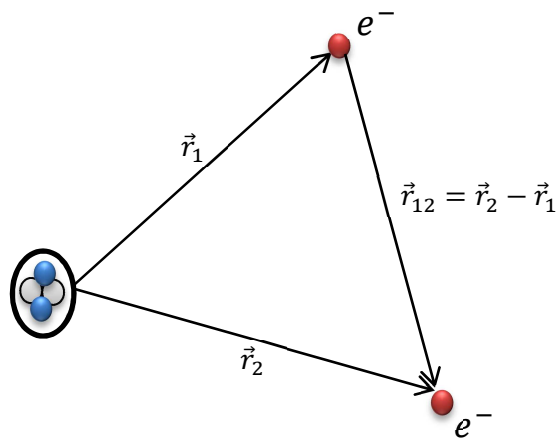
28. **ASHCROFT, N. W. e MERMIN, N. D.** *Solid State Physics*. Philadelphia : Saunders College, 1976.
29. **KALTSOYANNIS, N., SCOTT, P.** *The f Elements*. New York : Oxford University, 1999.
30. **HUTCHINGS, M. T.** Point-charge calculations of energy-levels of magnetic ions in crystalline electric fields. *Solid State Physics*. 1994, Vol. 16, pp. 227-274.
31. **JACKSON, J. D.** *Classical Eletrodinamics*. 3rd. New York : John Wiley & Sons, Inc, 1975.
32. **STEVENS, K. W. H.** Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proceedings of the Physical Society*. 1952, Vol. 65, 3, pp. 209-215.
33. **LEA, K., LEASK, M., e WOLF, W.** The raising on angular momentum degeneracy of f-electron terms by cubic crystal fields. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1962, Vol. 23, 10, pp. 1381-1405.
34. **SERENI, J .G.** Low temperature behaviour of cerium compounds. *Handbookf on the Physics and Chemistry of Rare Earth*. 1991, Vol. 39.
35. **HEISENBERG, W.** Mehrkörperproblem und resonanz in der quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei*. 1926, Vol. 38, 6-7, pp. 411-426.
36. **DIRAC, P. A. M.** On the theory of quantum mechanics. *Proceedings of the Royal Society of London*. 1926, Vol. 112, 762, pp. 661-677.
37. **HEISENBERG, W.** Zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei*. 1928, Vol. 49, 9-10, pp. 619-636.
38. **RUDERMAN, M.A.e KITTEL, C.** Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review*. 1954, Vol. 96, 1, pp. 99-102.
39. **KASUYA, T.** A theory of metallic ferro and antiferromagnetis on Zener's Model. *Progress of Theoretical Physics*. 1956, Vol. 16, 1, pp. 45-57.
40. **YOSIDA, K.** Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Physical Review*. 1957, Vol. 106, 5, pp. 893-898.
41. **TAYLOR, K. N.R.** Intermetallic rare-earth compounds. *Advances in Physics*. 1971, Vol. 20, 87, pp. 551-660.
42. **TSUNETSUGU, H., SIGRIST, M. e UEDA, K.** The ground-state phase diagram of the one dimensional Kondo lattice model. *Reviews of Modern Physics*. 1997, Vol. 69, 3, pp. 809-864.
43. **GSCHEIDNER Jr., K. A. e PECHARSKY, V. K.** Magnetocaloric Materials. *Annual Review of Materials Science*. 2000, Vol. 30, pp. 387-429.

44. **WEISS, P e PICCARDS, A.** Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. *Les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. 1918, Vol. 166, pp. 325-354.
45. **PECHARSKY, V. K. e GSCHNEIDNER Jr., K. A.** Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999, Vol. 200, p. 44 a 56.
46. **SACCONI, A., CARDINALE, A. M., DELFINO, S. e FERRO, R.** Binary phase diagrams of the rare earth metals with zinc: Tb-Zn, Ho-Zn and Er-Zn systems. *Zeitschrift für Metallkunde*. 2005, Vol. 96, 12, pp. 1369-1379.
47. **JOSEPHSON, B. D.** Possible new effects in superconductive tunneling. *Physics Letters*. 1962, Vol. 1, 7, pp. 251-253.
48. **JOSEPHSON, B. D.** Supercurrents through barriers. *Advances in Physics*. 1965, Vol. 14, 56, pp. 419-451.
49. **JILES, D.** *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. London : Chapman & Hall, 1991.
50. **BUSCHOW, K. H. J.** *Handbook of Magnetic Materials*. Amsterdam : Elsevier Science, 2008. p. 210. Vol. 17.
51. **SOUSA, V. S. R.** *Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com Terras Raras*. Rio de Janeiro : IFADT/UERJ, 2010.

VII – APÊNDICE

A – Interação de Troca e o Hamiltoniano de Spin

Consideremos dois elétrons com carga q , com distâncias \vec{r}_1 e \vec{r}_2 do núcleo, cuja carga é $2q$, como representado abaixo:



O Hamiltoniano que descreve o sistema acima é dado por

$$\mathcal{H} = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (\text{A1})$$

onde consideramos que $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$.

No hamiltoniano (A1) desconsideramos correções relativísticas e termos que dependam do spin. Os dois primeiros termos expressam a energia cinética dos elétrons, os

dois termos subsequentes mostram a interação coulombiana entre elétrons e núcleo, e o último termo representa a interação entre os dois elétrons.

Sabendo que os elétrons devem obedecer ao princípio de Exclusão de Pauli, suas autofunções devem ser antissimétricas:

$$\Psi_A = \begin{cases} [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) + \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)]\chi_S \equiv \psi_S \\ [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)]\chi_T \equiv \psi_T \end{cases} \quad (\text{A2})$$

Na expressão A2, $\phi_n(r_n)$ representam as autofunções espaciais dos elétrons, χ_S e χ_T são respectivamente as autofunções de spin de singleto e tripleto representadas por

$$\chi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$$

$$\chi_T = \begin{cases} \uparrow\uparrow \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ \downarrow\downarrow \end{cases}$$

e ψ_S e ψ_T são as autofunções totais de singleto e tripleto.

Aplicando o Hamiltoniano A1 na expressão A2, e considerando apenas o termo do hamiltoniano que descreve a interação entre os elétrons, temos que

$$\mathcal{H}_{12} \begin{pmatrix} \psi_S \\ \psi_T \end{pmatrix} = (K \pm J) \begin{pmatrix} \psi_S \\ \psi_T \end{pmatrix} \quad (\text{A3})$$

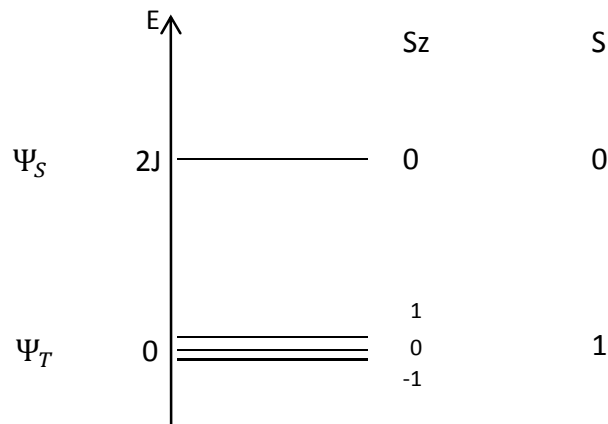
onde $\mathcal{H}_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$ e os autovalores K e J são dados pelas expressões:

$$K = \int \frac{e^2}{r_{12}} |\phi_1(r_1)|^2 |\phi_2(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (\text{A4a})$$

$$J = \int \frac{e^2}{r_{12}} \phi_1^*(r_1) \phi_2(r_1) \phi_1^*(r_2) \phi_2(r_2) dr_1 dr_2 \quad (\text{A4b})$$

O autovalor \mathbf{K} é a Integral de Coulomb e \mathbf{J} é conhecido como Integral de Troca ou Parâmetro de Troca e é ele quem dá a energia de interação entre os elétrons.

Vejamos que no caso de um sistema com dois elétrons, se ambos ocuparem o mesmo orbital, pelo princípio da exclusão de Pauli, eles têm que estar com spins em direções contrárias, portanto o spin total do sistema é igual a zero. Se os elétrons ocupam orbitais diferentes o spin total é igual a 1 e as projeções S_z podem tomar os valores -1, 0 ou 1. Notemos ainda que a diferença de energia entre as energias do estado de singleto e tripleto dados por $K+J$ e $K-J$ é de $2J$ e que o estado de tripleto possui menor energia, conforme o esquema abaixo:



Para encontrar o Hamiltoniano de Spin, primeiro notemos que se $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ então $S^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$. Logo o produto $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ é dado por:

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2}(S_1^2 + S_2^2 - S^2) \quad (\text{A5})$$

Relembrando as relações de quantização, temos que $S = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ e sua projeção em Z vale $S_z = \hbar m_s$. Portanto, a menos da constante \hbar , S^2 assume os valores:

- a) $S^2 = 0$, no estado de singleto;
- b) $S^2 = 2$, no estado de tripleto.

Para os elétrons isolados, $s = 1/2$, portanto $S_1^2 = S_2^2 = 3/4$. Portanto, utilizando a expressão A5, temos

- i) $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = -\frac{3}{4}$ para o estado de singleto;
- ii) $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{4}$ para o estado de tripleto.

Lembrando que o autovalor associado ao Hamiltoniano de Spin que estamos querendo deve valer $2J$, usamos as expressões (i) e (ii) acima para encontra a expressão que queremos:

$$\mathcal{H}_{Spin} = J \left(\frac{1}{2} - 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right) \quad (\text{A6})$$

A menos de um termo constante na energia, podemos generalizar este resultado para um sistema com N spins interagentes, onde a interação de troca depende de cada par de spins:

$$\mathcal{H}_{Spin} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{A7})$$

Na expressão A7 multiplicamos por um termo $\frac{1}{2}$ porque a somatória conta a interação de entre dois vizinhos duas vezes.

B – Projeção de \vec{S} em \vec{J}

Para o obtermos o Hamiltoniano de Heisenberg utilizado na seção 2.2.3 deste trabalho, precisamos expressar o hamiltoniano de spin encontrado no apêndice A de forma mais geral, em termos do momento angular total J . Para fazermos isto, basta encontrar a projeção S_J do momento de spin \vec{S} no momento angular total \vec{J} . Para isso, partirmos da definição da projeção do vetor \vec{S} na direção de \vec{J} :

$$\vec{S} = S_J \vec{J} \quad (\text{B1})$$

Multiplicando ambos os lados por \vec{J} , temos

$$\vec{S} \cdot \vec{J} = S_J \vec{J} \cdot \vec{J} \quad (\text{B2})$$

de forma que a componente S_J pode ser escrita como

$$S_J = \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2} \quad (\text{B3})$$

Sabemos que o momento angular total é dado pela soma entre momento de spin e momento angular orbital

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \quad (\text{B4})$$

de tal modo que o produto escalar $\vec{S} \cdot \vec{J}$ pode ser escrito como:

$$\vec{S} \cdot \vec{J} = S^2 + \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (\text{B5})$$

Tomando o produto escalar entre dois vetores momento angular total, encontramos a relação

$$\vec{J} \cdot \vec{J} = J^2 = S^2 + L^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L} \quad (\text{B6})$$

que relaciona o produto entre \vec{S} e \vec{L} com as quantidades S^2 , L e J^2 :

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(J^2 - S^2 - L^2) \quad (\text{B7})$$

Substituindo B7 em B5, encontramos

$$\vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2}(J^2 + S^2 - L^2) \quad (\text{B8})$$

e substituindo o resultado acima na expressão B3, chegamos a

$$S_J = \frac{(J^2 + S^2 - L^2)}{2J^2} \quad (\text{B9})$$

Lembrando que o fator de Landé, g , é dado por

$$g = 1 + \frac{(J^2 + S^2 - L^2)}{2J^2} \quad (\text{B9})$$

chegamos a expressão desejada da projeção de \vec{S} em \vec{J} , dada por

$$S_J = g - 1 \quad (\text{B10})$$

ou seja,

$$\vec{S} = (g - 1)\vec{J} \quad (\text{B11})$$

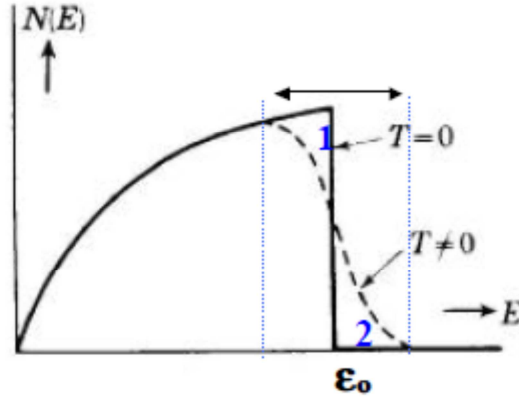
C – Contribuição de Elétrons e Fônons ao Calor Específico

No capítulo 2 deste trabalho vimos que as contribuições de campo cristalino, efeito Zeeman e interação de troca afetam os níveis de energia do sistema contribuindo dessa forma com a capacidade térmica do material. Além dessa contribuição existem outros fenômenos muito importantes que devem ser levados em consideração quando queremos obter grandezas calorimétricas de um sistema. Os dois mais importantes se referem ao movimento dos elétrons de condução quando são excitados no sistema e à vibração dos elétrons que estão presos nos sítios da rede cristalina.

C-1: A Contribuição Eletrônica

Elétrons de condução em um metal obedecem à estatística de Fermi-Dirac, portanto em uma primeira aproximação podemos desprezar as interações elétron-elétron e trata-los como um gás ideal, também conhecido como gás de elétrons. A mecânica clássica atribui uma energia cinética média de $\frac{3}{2}kT$, portanto um metal com N elétrons livres teria a contribuição de $\frac{3}{2}Nk$ para o calor específico. Experimentalmente vemos que a contribuição eletrônica é muito menor, sendo da ordem de 1% do valor esperado. Somente utilizando uma abordagem quântica conseguimos obter um resultado consistente, porque nesse caso consideramos apenas alguns valores de energia bem definidos.

A figura abaixo mostra um gráfico da densidade de estados em função da energia. Quando o sólido está no zero absoluto apenas estados com energia menor que ϵ_0 estarão ocupados. Ao aumentarmos a temperatura, apenas elétrons com energia próxima ϵ_0 terão energia o suficiente para transitarem para estados de mais alta energia. Isso acontece porque para elétrons com energias mais baixas, é necessária uma energia de ativação muito maior do que kT , de tal modo que a maioria dos elétrons do sistema permanecem nos estados de baixa energia. Os únicos elétrons que contribuem para o calor específico do material serão aqueles que tiverem energia suficiente para passar para estados de mais alta energia.



Curva da densidade de estados em função da energia. A curva cheia representa um estado no zero absoluto, e a linha pontilhada um estado com $T > 0$

A energia média de um gás de elétrons é dada por ¹

$$\langle E \rangle = \sum_r \frac{\varepsilon_f}{\exp \beta(\varepsilon_r - \varepsilon_f) + 1} \quad (C1)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B é a constante de boltzmann e ε_f é a Energia de Fermi do sistema.

Considerando o fato de que em um sólido os níveis de energia são muito próximos, podemos aproximar a somatória em C1 por uma integral:

$$\langle E \rangle = 2 \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_f}{\exp \beta(\varepsilon_r - \varepsilon_f) + 1} n(\varepsilon) d\varepsilon \quad (C2)$$

A integral é feita sobre o número de estados $n(\varepsilon)d\varepsilon$ no intervalo de energia entre ε e $\varepsilon + d\varepsilon$. A expressão é multiplicada por dois porque devemos levar em conta os estados de spin up e spin down para cada estado de energia. Resolvendo a integral acima por partes e

¹ F. Reif, "Statistical and Thermal Physics", MacGraw-Hill, 1ª ed. (1965).

utilizando a expansão em série de potências, temos que a energia média em uma aproximação até segunda ordem é dada por:

$$\langle E \rangle = \langle E_0 \rangle + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 n(\varepsilon_{0f}) \quad (C3)$$

Onde o primeiro termo é a energia média e ε_{0f} é a energia de Fermi em $T=0$.

A capacidade térmica a volume constante é definida como a derivada da energia média em relação à temperatura, de forma que obtemos

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \left[\frac{2\pi^2}{3} k_B^2 n(\varepsilon_{0f}) \right] T \quad (C4)$$

A quantidade entre colchetes é conhecida como coeficiente de Sommerfield. Portanto a contribuição dos elétrons de condução ao calor específico do material é comumente expressada por:

$$C_{el} = \gamma T \quad (C5)$$

onde $\gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 n(\varepsilon_{0f})$.

C-2: A Contribuição de Fônons

Outra contribuição importante ao calor específico de um sólido é atribuída à vibração dos elétrons da rede. Esses elétrons estão presos na matriz do sólido, mas vibram em torno das posições de equilíbrio em modos de vibração conhecidos como *fônons*. A

energia média associada às vibrações de um conjunto de N osciladores em equilíbrio térmico é dada por:

$$\langle E \rangle = -N\eta + \int_0^{\infty} \sigma(w)n(w, T)\hbar w dw \quad (C6)$$

onde

$$n(w, T) = \frac{1}{\exp(\beta\hbar w) - 1} \quad (C7)$$

Na expressão C6 a constante $N\eta$ é uma constante relacionada com a energia a que o sólido está sujeito na temperatura do zero absoluto, $\sigma(w)$ é o número de modos de vibração por intervalo unitário de frequência e $n(w, T)$ é o número de ocupação do modo de um fônon a uma temperatura T. A capacidade térmica é dada por:

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = k \int_0^{\infty} \frac{\exp(\beta\hbar w)}{(\exp(\beta\hbar w) - 1)^2} (\beta\hbar w)^2 \sigma(w) dw \quad (C8)$$

Em casos gerais a integral em C8 é extremamente complexa e só podem ser resolvidas por métodos numéricos. Entretanto podemos utilizar a aproximação de Debye, onde consideramos o sólido como um meio elástico ao invés de uma rede formada por átomos discretos. Em sólidos reais existe uma certa frequência máxima em que a condição $\sigma(w_{max}) = 0$ é atingida. A aproximação de Debye consiste em aproximarmos $\sigma(w)$ de um sólido real por $\sigma_c(w)$ para os $3N$ modos de baixa frequência do meio contínuo da seguinte forma:

$$\sigma_D = \begin{cases} \sigma_C(w) & \text{para } w < w_D \\ 0 & \text{para } w > w_D \end{cases} \quad (\text{C9})$$

A frequência de Debye, w_D é determinada pela integral:

$$\int_0^{\infty} \sigma_C(w) dw = \int_0^{w_D} \sigma_C(w) dw = 3N \quad (\text{C10})$$

Agora consideremos que o número de modos de vibração por unidade de frequência de uma onda sonora, cujo vetor de onda e velocidade são respectivamente k e c_s , atravessando um meio contínuo é dado por

$$\sigma_C(w) = \frac{3Vw^2}{2\pi^2c_s^3} \quad (\text{C11})$$

Portanto, inserindo C11 na integral em C10, obtemos a frequência de Debye cuja expressão é:

$$w_D = c_s \left(\frac{6\pi^2N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{C12})$$

Integrando a expressão C8 no limite definido pela frequência de Debye, dada por C12, utilizando os modos de vibração dados por C11 obtemos a contribuição de fônons da capacidade térmica na aproximação de Debye:

$$C_{fo} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{C13})$$

onde $x = \frac{\hbar w}{k_B T}$ e $\theta_D = \frac{\hbar w_D}{k_B}$ é a temperatura de Debye. No limite de baixas temperaturas, onde $T \ll \theta_D$ integramos a expressão C13, obtendo:

$$C_{fo} = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (\text{C14})$$

Portanto a soma das contribuições eletrônica e de rede ao calor específico, no limite de baixas temperaturas ($T \ll \theta_D$) pode ser dada por uma expressão do tipo

$$C_{fo} + C_{el} = \gamma T + \beta T^3 \quad (\text{C15})$$

A expressão C15 é muito útil e pode ser utilizada para encontrar o coeficiente de Sommerfeld e a temperatura de Debye através de um ajuste linear feito em uma curva de C/T em função de T^2 obtida por dados experimentais.