

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

JULIO CESAR GUIMARÃES TEDESCO

ESTUDO MAGNÉTICO E CALORIMÉTRICO SOBRE A SÉRIE $Tb_xPr_{1-x}Al_2$

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
“Gleb Wataghin” da UNICAMP para obtenção do
título de doutor em ciências.

Orientador:

Dr. ADELINO DE AGUIAR COELHO

Coorientador:

Prof. Dr. LISANDRO PAVIE CARDOSO

Este exemplar corresponde à versão final da tese
defendida pelo aluno, e orientada pelo Dr.



Adelino de Aguiar Coelho

CAMPINAS – 2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

T228e Tedesco, Julio Cesar Guimarães, 1973-
Estudo magnético e calorimétrico sobre a série
 $Tb_x Pr_{1-x} Al_2$ / Julio Cesar Guimarães Tedesco. --
Campinas, SP : [s.n.], 2012.

Orientadores: Adelino de Aguiar Coelho, Lisandro Pavie
Cardoso.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Materiais magnéticos. 2. Efeito magnetocalórico.
3. Efeito de polarização por troca. I. Coelho, Adelino de
Aguiar. II. Cardoso, Lisandro Pavie, 1950- III. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”.
IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Magnetic and calorimetric study of $Tb_x Pr_{1-x} Al_2$ serie

Palavras-chave em inglês:

Magnetic materials
Magnetocaloric effect
Exchange bias

Área de Concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Adelino de Aguiar Coelho [Orientador]
Manoel Mendes Pires
Alexandre Magnus Gomes Carvalho
Kleber Roberto Pirota
Flávio César Guimarães Gandra

Data da Defesa: 16-07-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **JULIO CESAR GUIMARÃES TEDESCO – R.A. 038448** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 16 / 07 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Adelino de Aguiar Coelho - Orientador do Candidato
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Manoel José Mendes Pires – ICT/UFVJM

Prof. Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho – IF/INMETRO

Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Flávio Cesar Guimarães Gandra – DEQ/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Depois de quatro anos sobrevivendo com a bolsa do CNPq, e de quase dois trabalhando e estudando, e de inúmeros problemas que me fizeram mudar de projeto de estudo algumas vezes, enfim estamos aqui.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos que me apoiaram incondicionalmente (mesmo sem saber ao certo o que se passava), que me inspiram e me dão força. Meus pais são meus exemplos e neles me espelho em vários aspectos. Sem eles eu não estaria aqui. Amo vocês.

Também gostaria de agradecer meu “pai” acadêmico, o Dr. Adelino. Quando eu estive prestes a desistir depois de uma enorme tormenta, foi ele quem me acolheu. Sempre me deu liberdade para fazer as coisas no meu tempo e sempre entendeu meus problemas. Meu muito obrigado.

Agradeço também ao meu coorientador, o professor Dr. Lisandro, que embarcou neste projeto. Sempre preocupado e atencioso, também abraçou o projeto e foi um dos responsáveis por eu ter continuado.

Meus sinceros agradecimentos aos meus colegas que dividiram moradia comigo e que, além das inúmeras gargalhadas, por muitas vezes sofreram comigo. Rogério Magnetar e Alex Bernardini, obrigado pelas noites de Winning Eleven, pelos conselhos, broncas e bate papos, e por todo o apoio na minha caminhada até aqui. Alexandre Magnus, obrigado não só pela companhia e preocupação nestes anos de UNICAMP, mas também por apostar em mim e ser um dos meus principais colaboradores.

Meu muito obrigado ao meu xará Júlio Du Deck que foi um ótimo amigo, pela companhia diária nos almoços, cafés, bate e papos regados a cerveja, e por me escutar diversas vezes.

Dentre os amigos que fiz aqui nesta cidade, posso dizer com certeza que uma amiga especial estará para sempre em minhas lembranças. Não só pela afinidade; pelos momentos de risadas; pelas tardes do seriado *The Big Bang Theory*; pelos jantares e almoços na Battataria Suíça e na Backed Potato; pelas incontáveis horas de bate papo pela internet; pelos infinitos e-mails e mensagens trocadas etc etc etc..., mas também por compartilhar os momentos de tristeza, de choros e desabafos, crises existenciais. Paulinha, você sempre esteve por perto nos momentos alegres fazendo-os mais alegres, mas também esteve próxima nos momentos de tristeza me apoiando e me confortando ao longo destes últimos anos. Por diversas vezes você me ajudou a me manter nos trilhos e a não desistir. Obrigado pelo apoio e pelo carinho. Sem sua amizade minha jornada teria sido muito mais difícil, minha amada e maravilhosa amiga. Obrigado por tudo!

Muitas pessoas que passaram pelo IFGW e/ou ainda estão por aqui contribuíram e contribuem (direta ou indiretamente) para que ainda haja vida social nas dependências (e fora) deste instituto. São eles que dão vida ao Instituto de Física da UNICAMP. Destes, agradeço em especial aos amigos Felipe Arretche, W. Love, Diego, George Mapa do Chile Loula, Roberto Corinthiano, Silvânia, Walter (o Boto), Pepe, Professor Soffner, Dinah, Lino, Rickson from Boston Medical Group, Reginaldo, Klebão, Guilherme, Adenilson, Alan Vampira, ao Ricardo (que também me ajudou na correção desta tese), ao professor Pires (não só pela amizade mas também ser um ótimo e preocupado colaborador) e muitos outros que não caberiam neste espaço.

Não posso deixar de agradecer ao professor Flávio Gandra, que além de discutir sobre meu trabalho e sobre física, me forçando sempre a estar atento e a pensar como físico, também foi um bom parceiro de inúmeros e diários cafés.

Também gostaria de agradecer ao Flávio Garcia pelas discussões sobre diversos dados deste trabalho.

Agradeço também aos meus inúmeros amigos no Rio, cuja lista é grande o suficiente para dobrar o número de páginas desta tese, e que mesmo de longe nunca deixaram de torcer por mim.

Peço desculpas àqueles em que os nomes me fugiram a lembrança neste momento, mas saibam que muito mais importante do que palavras em um pedaço de papel é o carinho e a amizade que tenho por vocês.

E, como não poderia deixar de ser, agradeço as agencias de fomento CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho propomos o estudo de algumas propriedades magnéticas e do efeito magnetocalórico (EMC) de compostos da família $Tb_xPr_{1-x}Al_2$, onde $x = 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$ e $0,75$. É fato conhecido que dois elementos terras-raras se acoplam antiferromagneticamente quando inseridos em uma rede cristalina do tipo $(R,R')Al_2$ se um deles é um elemento terra-rara leve o outro pesado. Desta forma, era esperado que as amostras desta série apresentassem um ordenamento ferrimagnético, o que foi confirmado pelos nossos dados.

Comparamos nossos resultados com sistemas semelhantes e com eles fomos capazes de entender a origem de algumas características e aspectos físicos dos materiais, incluindo o EMC. Alguns compostos estudados aqui apresentaram o efeito magnetocalórico inverso, que acontece devido à competição entre as duas subredes magnéticas acopladas antiferromagneticamente.

Observamos também os comportamentos da temperatura de transição magnética e dos parâmetros de rede em função da concentração de Tb, e verificamos o deslocamento dos picos do EMC associados à temperatura de transição (T_C). Algumas propriedades importantes na aplicação destes materiais em refrigeração magnética foram levantadas e comparadas com a literatura. Verificamos que dois membros da série apresentaram o efeito de *Exchange Bias* (EB) e, em analogia com sistemas bicamadas FM-AFM em filmes finos, fomos capazes de entender e explicar este efeito. Acreditamos que o efeito de *Exchange Bias* está associado à forte anisotropia apresentada pelos compostos $Tb_{0,3}Pr_{0,7}Al_2$ e $Tb_{0,25}Pr_{0,75}Al_2$ que ocorre em temperaturas extremamente baixas e à magnetização dos elétrons polarizados de condução. Identificamos também as temperaturas de compensação (propriedades características deste tipo de sistema) nestes compostos.

Abstract

In this work we studied some magnetic properties and the magnetocaloric effect (MCE) of the series of compounds $Tb_xPr_{1-x}Al_2$, where $x = 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5$ and 0.75 . It is known from the literature that the moments of a light and a heavy rare earth are antiferromagnetically coupled when they are inserted in a crystal lattice and this was confirmed by our analysis of the experimental data.

We compared our results with similar systems and we were able to understand the origin of some features and physical aspects of those materials, including the magnetocaloric effect (MCE). Some compounds show the inverse MCE, associated to the competition between the two magnetic sublattices antiferromagnetically coupled. We also observed the behavior of the magnetic transition temperature (T_C) and lattice parameters as a function of the concentration ('x'), with a corresponding MCE peak shift. Some important properties regarding the application of these materials in magnetic refrigeration are discussed. Two members of the family of compounds show a shifted hysteresis curve which was assigned to the Exchange Bias (EB) effect in analogy with FM-AFM bilayers systems in thin films. We believe that the EB effect is associated with strong unidirectional anisotropy of the magnetic sublattices appeared in $Tb_{0.3}Pr_{0.7}Al_2$ and $Tb_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$, which occurs at low temperatures, and with the magnetization of the polarized conduction electrons. We also identified the compensation temperature (characteristic properties of this type of system) in these compounds.

Sumário

Agradecimentos.....	IV
Resumo	VII
Abstract.....	VIII
Índice de Figuras	X
Índice de Tabelas.....	XIV
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Sobre os materiais (R,R')Al ₂	3
2.2. O efeito magnetocalórico – EMC.....	21
2.3. O fenômeno de <i>Exchange Bias</i> – EB.....	36
3. Sobre as amostras da série Tb _x Pr _{1-x} Al ₂	43
4. O composto Tb _{0.3} Pr _{0.7} Al ₂	65
5. O composto Tb _{0.25} Pr _{0.75} Al ₂	85
6. Conclusões e perspectivas	99
7. Bibliografia	101

OBS.: Por conveniência, neste trabalho utilizaremos ponto ao invés de vírgula para separação de decimais.

Índice de Figuras

Figura 2.1.1 - Diagrama de fases do composto PrAl_2	4
Figura 2.1.2 - Vistas da estrutura cristalina do PrAl_2	4
Figura 2.1.3 - Distribuição radial das funções de onda do Gd.....	7
Figura 2.1.4 - Decomposição de curvas de magnetização em função do campo aplicado.....	18
Figura 2.1.5 - Comparação de curvas típicas de magnetização em função da temperatura de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.	20
Figura 2.2.1 - Curva de ΔS do composto $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ representando o cálculo de <i>RCP(S)</i>	27
Figura 2.2.2 - Dados de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado obtidos através de curvas de M vs. H para uma amostra de Gd.....	30
Figura 2.2.3 – (a) curva de magnetização em função da temperatura obtida com campo aplicado de 0.02 T e (b) variação de entropia devido a uma variação de campo de 5 T em função da temperatura para uma amostra de Gd.....	31
Figura 2.2.4 - Curvas de magnetização em função do campo magnético obtidas em várias temperaturas. (a) protocolo padrão e (b) protocolo alternativo.....	32
Figura 2.2.5 - Ciclo termodinâmico de Ericsson usado em refrigeração magnética. Aqui, $H_2 > H_1$	34
Figura 2.2.6 - Ciclo magnético termodinâmico de Brayton usado em refrigeração magnética. Aqui, $H_2 > H_1$	35
Figura 2.3.1 - Ciclo de histerese de um filme fino de dupla camada de FeF_2/Fe medido a 10 K [65].....	38

Figura 2.3.2 - <i>Exchange Bias</i> no ciclo de histerese produzido em função de linhas de Fe em filmes de FeF ₂ obtida a T = 35 K.	38
Figura 2.3.3 - Representação do comportamento dos momentos magnéticos durante a medida de uma curva de histerese de um filme fino de dupla camada [65].	40
Figura 3.1 – Difratomogramas de raios X da série Tb-Pr-Al. Em detalhe, o deslocamento dos picos referentes ao plano (311).	44
Figura 3.2 - Ajuste do difratograma de raios X da amostra em pó do composto Tb _{0,3} Pr _{0,7} Al ₂ (tratado termicamente) pelo método de Rietveld.	45
Figura 3.3 - Evolução do parâmetro de rede 'a'.	46
Figura 3.4 - Tamanho dos cristalitos e a deformação destes em função da concentração 'x'.	46
Figura 3.5 - Curvas de magnetização em função da temperatura da série Tb-Pr-Al.	47
Figura 3.6 - Curvas FC para algumas amostras da família Tb-Pr-Al obtidas com campo baixo. .	49
Figura 3.7 - Curvas ZFC, FC e FH de M vs. T da amostra com Tb _{0,1} Pr _{0,9} Al ₂	49
Figura 3.8 - Comportamento da temperatura de Curie dos compostos da série Tb-Pr-Al em relação às temperaturas de Curie do compostos PrAl ₂ e TbAl ₂ e em função da temperatura.	50
Figura 3.9 - Curvas de calor específico de algumas das amostras da família Tb-Pr-Al.	51
Figura 3.10 - Exemplos de curvas de Cp da série Tb-Pr-Al. A legenda é a mesma para as três partes da figura.	52
Figura 3.11 - Comparação entre as curvas de Cp do LaAl ₂ e LuAl ₂ com o composto Tb _{0,25} Pr _{0,75} Al ₂	53
Figura 3.12 - Componente magnética do calor específico e a entropia magnética relativa ao composto Tb _{0,5} Pr _{0,5} Al ₂	54
Figura 3.13 - Comportamento do momentum angular das amostras ao longo da série.	55

Figura 3.14 - Curvas de entropia com e sem campo aplicado do composto $Tb_{0,1}Pr_{0,9}Al_2$. Em detalhe, as setas indicam as variações adiabáticas de entropia à temperatura constante e de temperatura à entropia constante.....	56
Figura 3.15 - Curvas de entropia com e sem campo aplicado do composto $Tb_{0,4}Pr_{0,6}Al_2$	56
Figura 3.16 - Curvas de M vs. T da amostra $Tb_{0,75}Pr_{0,25}Al_2$ obtidas sob vários campos aplicados.	57
Figura 3.17 - Curvas de ΔS do composto $Tb_{0,5}Pr_{0,5}Al_2$ com variação de campo de 50 kOe obtidas sob vários protocolos.	58
Figura 3.18 - Variação adiabática de entropia para uma variação de campo de 5 T para as amostras com $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.	59
Figura 3.19 - Variação adiabática de entropia para uma variação de campo de 50 kOe para as amostras com $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4$ e 0.5.....	60
Figura 3.20 - Variação adiabática de temperatura para uma variação de campo de 50 kOe para as amostras com $x = 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5$ e 0.75.....	62
Figura 4.1 - Curva de calor específico com e sem campo aplicado.	66
Figura 4.2 - Curvas de magnetização em função da temperatura obtidas sob diversos campos. ..	66
Figura 4.3 - Comportamento dos momentos magnéticos dos íons de Tb e Pr em diversas regiões de temperatura.....	67
Figura 4.4 - Comportamento da magnetização em função da temperatura da amostra JC49, resfriando-a com campo aplicado de 0.02 T.....	69
Figura 4.5 - Curvas de histerese do composto $Tb_{0,3}Pr_{0,7}Al_2$ em <i>bulk</i> tratado termicamente medido em três temperaturas distintas.	72
Figura 4.6 - Comportamento de HC e HE em função da temperatura para a amostra em pedaço (<i>bulk</i>) tratado.	74

Figura 4.7 – Esquema comparativo entre um sistema FM-AFM (a) e o sistema Tb-Pr (b).	76
Figura 4.8 – Comportamento da magnetização remanente em função da temperatura.....	76
Figura 4.9 - Comportamento de HC e HE em função da temperatura inicial de resfriamento.....	77
Figura 4.10 - Esquema de montagem para obtenção da figura de Laue.....	79
Figura 4.11 – À esquerda, o padrão de Laue obtido com a amostra em <i>bulk</i> JC49 e a direita o padrão esperado para as retroreflexões dos planos cristalinos quando o plano (122) é paralelo ao plano da página. As setas e os círculos indicam os pontos usados para a associação entre os padrões.....	79
Figura 4.12 - Comportamento de HC e HE de amostras de mesma composição submetidas a diversos processos.	81
Figura 4.13 - Fotografia da célula de pressão usada nas medidas de magnetização com pressão aplicada [77].....	82
Figura 5.1 - Curvas de magnetização em função da temperatura medidas com campo aplicado de 0.02 T.....	85
Figura 5.2 - Curvas de magnetização em função da temperatura sob vários campos aplicados. (a) Curvas ZFC e FC. (b) Somente curvas FC.	87
Figura 5.3 - Curvas de magnetização em função da temperatura obtidas baixando a temperatura (curvas FC) sob diversos campos magnéticos aplicados.....	88
Figura 5.4 - Curva de calor específico com e sem campo aplicado.	89
Figura 5.5 - Comportamento dos momentos magnéticos dos íons de Tb e Pr em diversas regiões de temperatura.....	90
Figura 5.6 – Comparação de curvas de M vs. T da amostra Tb _{0.25} Pr _{0.75} Al ₂ sob vários protocolos.	91

Figura 5.7 - Curvas de histerese do composto $Tb_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$ em <i>bulk</i> tratado, medidas em diversas temperaturas.	93
Figura 5.8 - A remanência da amostra AMPD47 em função da temperatura.....	95
Figura 5.9 - Comportamento de HC e HE em função da temperatura para a amostra em <i>bulk</i> tratado.	96

Índice de Tabelas

Tabela 2.1.1 - Tabela com os parâmetros de troca para alguns membros da família $Gd_xPr_{(1-x)}Al_2$	16
Tabela 3.1 - Valores de RCP(S) e RCP(S) total para variações de campo aplicado de 2 T e 5 T.	62

1. Introdução

O interesse por materiais ferrimagnéticos tem aumentado nos últimos anos. Este interesse se deve à possível aplicação dos mesmos em criorefrigeração, em sensores magnéticos e em tecnologia de armazenamento de informações [1–4].

Segundo a classificação da IUPAC, os elementos terras raras ou metais de terras raras formam um grupo relativamente abundante de 17 elementos químicos: os elementos do grupo dos lantanídeos, ou seja, os elementos de número atômico entre 57 e 71, isto é do lantânio ao lutécio; acrescidos do escândio ($Z = 21$) e o ítrio ($Z = 39$). Quando dois materiais terras-raras, sendo um pesado (indo do Gd ao Lu) e outro leve (do La ao Eu), são imersos em uma rede cristalina do tipo $(R,R')Al_2$, o acoplamento entre eles tende a ser antiferromagnético [5,6] e este fato torna o estudo destes materiais muito interessante. Sistemas deste tipo foram estudados por H. J. Williams e outros em 1961 [7] e por Swift e Wallace em 1968 [8], e dentre os materiais escolhidos por eles estavam incluídos compostos da família $Gd_xPr_{1-x}Al_2$. Quando a concentração de elemento terra-rara pesado está próxima de $x = 0.25$, algumas características físicas interessantes podem ser observadas e, em trabalhos recentes, pudemos mostrar algumas destas características [9,10].

Dentre estas características interessantes, estão o efeito magnetocalórico (EMC) inverso e o fenômeno de *Exchange Bias* (EB). O EMC inverso aparece por conta de um comportamento curioso da estrutura magnética do material que ocorre abaixo de uma temperatura crítica: as subredes magnéticas interagem de maneira diferente com o campo magnético aplicado dependendo da temperatura ou, em outras palavras, as contribuições das subredes que compõe o material para a magnetização do mesmo não se dão da mesma forma. (Estas subredes magnéticas são formadas pelos íons terras raras que, no nosso caso, são os íons Tb e Pr). As curvas de

magnetização em função da temperatura (M vs. T) são bem sensíveis a este efeito e através delas é possível observar quando ele acontece.

Assim como acontece com o EMC inverso, o fenômeno de EB também não ocorre em todas as amostras da família $Tb_xPr_{1-x}Al_2$. Existe um intervalo de concentração que favorece o aparecimento do EB. Kulkarni e outros [11] publicaram recentemente um trabalho sobre uma amostra monocristalina de estequiometria $Ho_{0.25}Nd_{0.75}Al_2$ que apresenta este fenômeno. Neste trabalho, eles observaram o fenômeno de EB em temperaturas próximas à chamada temperatura de compensação, que é a temperatura em que os momentos magnéticos das subredes se cancelam. Esta temperatura de compensação nem sempre está intimamente ligada ao EB, ou melhor, nem todos os materiais que apresentam o EB apresentam uma temperatura de compensação. Estes autores também publicaram outros trabalhos sobre famílias de materiais que também apresentam o mesmo tipo de fenômeno [12,13]. Em alguns casos, os materiais apresentam uma região onde a competição entre as subredes magnéticas é máxima, fazendo com que a magnetização do mesmo seja mínima.

Nesta tese, pretendemos caracterizar a família $Tb_xPr_{1-x}Al_2$ estudando o EMC que a mesma apresenta e estudar o EB em dois compostos desta série: $Tb_{0.3}Pr_{0.7}Al_2$ (cuja amostra chamamos de JC49) e $Tb_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$ (cuja amostra chamamos de AMPD47), onde todas as amostras foram obtidas com o mesmo método e protocolo de produção, e caracterizadas utilizando medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado e via medidas de calor específico. Para isto, no próximo capítulo veremos alguns pontos importantes para o entendimento do comportamento magnético destes materiais e para o entendimento do EMC. Ao final, discutiremos os principais pontos abordados e as perspectivas sobre o estudo destes materiais.

2. Revisão bibliográfica

As propriedades magnéticas de compostos intermetálicos formados por terras raras têm recebido muita atenção ao longo dos anos em função das inúmeras possíveis aplicações tecnológicas ou mesmo de pesquisa básica. As próximas seções deste capítulo abordam alguns pontos necessários para o entendimento de algumas características apresentadas pelos materiais estudados neste trabalho.

2.1. Sobre os materiais $(R,R')Al_2$

Compostos intermetálicos formados com terras raras e alumínio são de particular interesse, pois, dentre outras razões, o alumínio é não magnético, o que facilita a interpretação dos dados magnéticos. No caso do RA_2 , onde R é um elemento terra rara, existe uma vantagem no que diz respeito à produção destes compostos: o alumínio é trivalente, o estado de valência predominante dos lantanídeos, o que facilita a formação destes compostos. Um exemplo disto pode ser visto na Figura 2.1.1, onde pode ser observada a formação de diversas fases. Além disto, a estrutura cristalina destes compostos é uma fase cúbica de Laves do tipo do composto $MgCu_2$ (C15), que é relativamente bem conhecida, onde o elemento terra rara ocupa sempre os mesmos sítios atômicos.

Toda a série RA_2 se apresenta numa estrutura cúbica de Laves Cu_2Mg (C15) e está no grupo de simetria espacial $Fd\bar{3}m$ [14–17]. Na Figura 2.1.2 é possível ver a estrutura cristalina do $PrAl_2$. Os íons de Pr formam cavidades intersticiais tetraédricas de dois tipos: uma maior (a) e

outra menor (b), ambos marcados com linhas vermelhas indicando as arestas dos tetraedros.

Todos os sítios formados pelos íons de Al também são tetraedros, porém somente de um tipo (c).

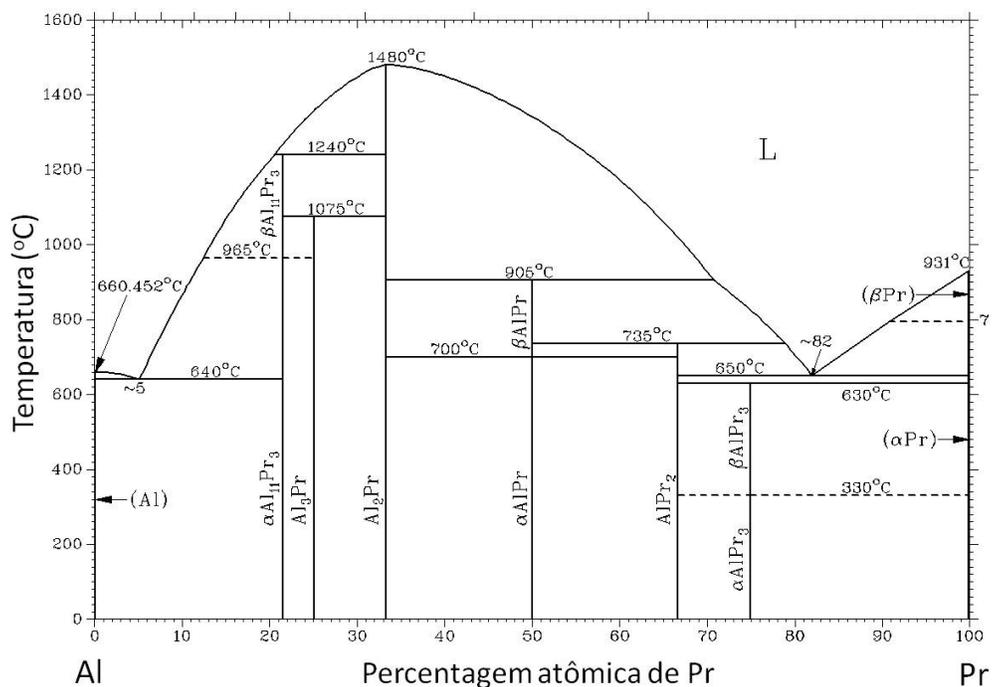


Figura 2.1.1 - Diagrama de fases do composto $PrAl_2$.

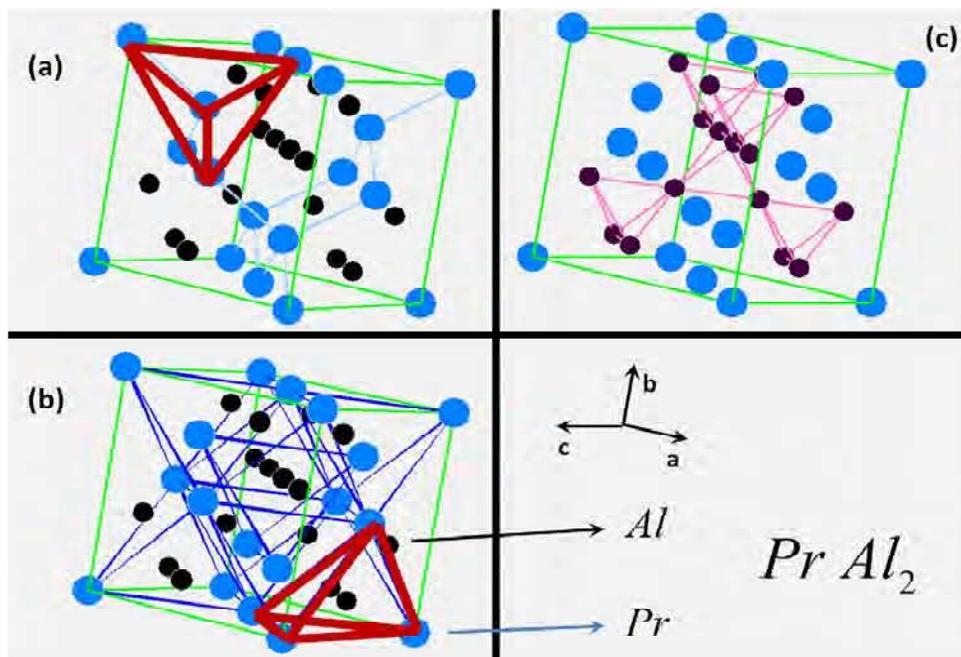


Figura 2.1.2 - Vistas da estrutura cristalina do $PrAl_2$

Isto ajuda a explicar porque algumas características físicas desta família se repetem. Um exemplo disto é que quase toda a série RA_2 é ferromagnética. E em função da semelhança entre os compostos desta série, que auxilia em diversas comparações, estes materiais têm sido extensivamente estudados por diversos tipos de métodos.

Dito isto, e como os raios atômicos dos íons Pr e Tb são relativamente próximos ($r_{Tb} = 177pm$ e $r_{Pr} = 182pm$) [5], é de se esperar que todos os compostos da série $Tb_xPr_{1-x}Al_2$ também se apresentem com a mesma estrutura, facilitando assim algumas análises em que comparações possam ser utilizadas.

Os íons Al são magneticamente neutros e uma rede magnética do tipo diamante consistindo dos íons R com dois sítios cúbicos de face centrada interpenetrantes é formada pelos elementos terras-raras [18]. Também podemos notar que os primeiros vizinhos dos íons terras-raras são os átomos de Al, que não se alteram com a substituição de um terra-rara por outro.

Tendo em mente a posição e a simetria dos sítios no qual os íons estão dispostos, se faz necessário assumir ou propor um modelo teórico capaz de explicar algumas das diversas propriedades físicas que estes compostos apresentam. O modelo de campo cristalino (átomos em posições fixas na rede cristalina, em estado de ionização definido e a interação com os seus vizinhos sendo expressa em termos de potencial eletrostático clássico) pode ser muito útil, pois este modelo se baseia em um regime de parametrização poderoso que pode levar à previsão e descrição de algumas propriedades físicas destes materiais [19]. A abordagem mais simples foi proposta por Hutchings em 1964 [20], que ficou conhecida como modelo de carga pontual. Nesta aproximação, os átomos são vistos como cargas pontuais e os potenciais eletrostáticos dos vizinhos mais importantes são somados. Na prática é extremamente útil para se obter uma visão física do problema. O número de parâmetros necessários na aplicação do modelo de campo

cristalino vai depender fortemente da simetria do sistema e do tipo de elétrons que são afetados: quanto mais alta a simetria, menor o número de parâmetros necessários para descrever o sistema. Além disto, é costume lançar mão de propriedades de íons livres como ponto de partida.

No entanto, o modelo de carga pontual pode falhar em alguns aspectos. A superposição das funções de onda entre os entes físicos vizinhos na rede cristalina é negligenciada, por exemplo, assim como os efeitos devido a isto. Particularmente para sistemas metálicos, o modelo com os parâmetros definidos inicialmente não prediz algumas características, uma vez que a influência dos elétrons de condução não é levada em conta. Contudo, esta influência pode ser embutida nos parâmetros do modelo, que podem ser determinados experimentalmente, tornando o modelo de grande utilidade.

A interação do íon com o campo cristalino pode ser vista como uma perturbação nos estados do íon livre. Desta interação podemos distinguir três casos diferentes, dependendo da magnitude relativa do campo cristalino em relação aos termos do Hamiltoniano do íon livre: campo forte, campo intermediário e campo fraco. Isto é conveniente a fim de obter uma expansão de perturbação convergindo rapidamente.

No caso ‘campo forte’, a energia do campo cristalino é da ordem da energia de repulsão eletrônica. No ‘campo intermediário’, a energia deste é menor do que a energia cinética acrescida da energia de interação coulombiana, porém maior do que o acoplamento spin-órbita. O campo cristalino é dito ‘campo fraco’ quando este é menor do que o acoplamento spin-órbita, mas maior do que as interações spin-spin e hiperfina. Este último caso é o mais importante neste trabalho, pois é o que mais se encaixa na descrição do nosso problema.

A partir do modelo descrito, é possível saber que a separação entre os níveis de energia devido a um campo cristalino típico em metais de transição é de 1 eV [18]. Elementos terras-raras têm, em geral, valência 3+ e configuração eletrônica $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$

$4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n$. Na Figura 2.1.3 observamos a distribuição radial das funções de onda do Gd obtidas por Freeman em 1972 usando cálculos de Hartree-Fock [18]. Os elétrons da camada $4f$ são blindados pelos elétrons das camadas fechadas $5s$, $5p$ e $6s$, o que é típico de todos os íons R^{3+} . Se o campo cristalino cria uma separação entre os níveis de energia na camada $4f$, esta blindagem é responsável pela redução desta separação para valores da ordem de 10 meV. Além disto, esta blindagem é importante no entendimento do magnetismo destes materiais, pois ela impede que algumas características destes elementos sejam profundamente modificadas pelo campo cristalino.

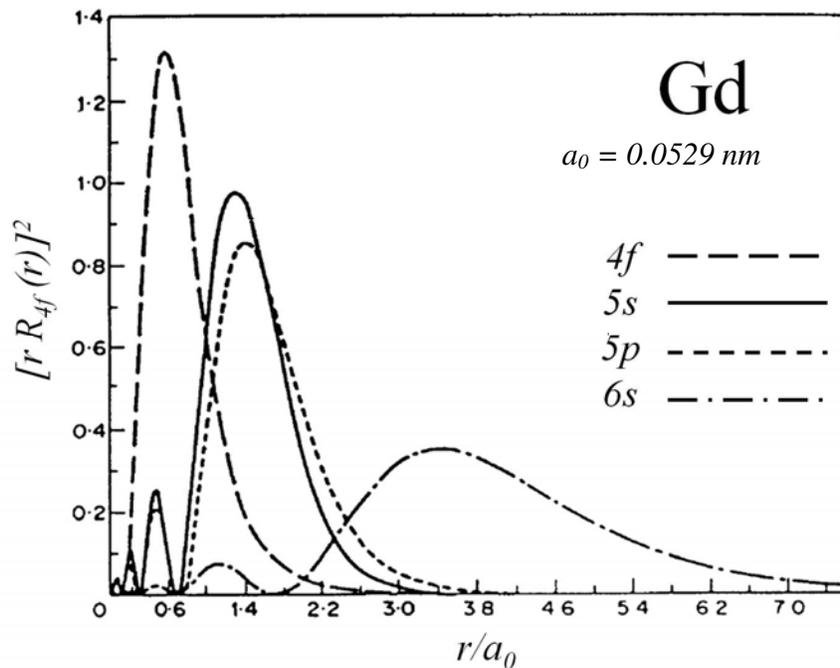


Figura 2.1.3 - Distribuição radial das funções de onda do Gd.

Uma vez que as camadas mais externas da configuração eletrônica não são muito alteradas pela substituição parcial do elemento terra-rara por outro (pois estas camadas são fechadas/completas), não se espera uma mudança muito significativa em algumas propriedades que dependem principalmente da ligação química. O ponto de fusão pode ser dado como exemplo

disto. No entanto, as propriedades que são dominadas pela estrutura eletrônica mais interna sofrem forte influência dependendo de alterações da camada $4f$. Em particular, nos casos estudados neste trabalho, as propriedades magnéticas estão diretamente relacionadas com os elétrons desta camada.

Além da interação com o campo cristalino, o íon terra-rara está sujeito a interações magnéticas, seja via um campo externo aplicado (efeito Zeeman), seja via interação com seus vizinhos. A interação entre os íons magnéticos que compõe o material é conhecida como interação de troca e, assim como o efeito Zeeman, provoca uma separação adicional nos estados de energia, ou seja, estas interações alteram a configuração energética do sistema.

O estudo de interações entre os íons que compõe um material magnético pode se tornar muito extenso e, como este não é o objetivo deste trabalho, nos atentaremos somente em algumas das características presentes nos materiais do tipo que são apresentados aqui. Para entender um pouco estas interações, vamos primeiro discorrer superficialmente sobre algumas considerações.

Uma das primeiras modelagens teóricas para o estudo de materiais magnéticos foi proposta por Curie-Weiss [19]. Apesar de útil e utilizado até hoje, este modelo falha em algumas situações. Visando responder as questões que o modelo de Weiss não conseguia, Néel propôs a existência de subredes magnéticas formadas pelos íons magnéticos do material [19,21]. As ideias propostas por Néel (ainda muito comuns e usadas hoje em dia) conseguiram explicar alguns fenômenos que o modelo de Weiss não conseguia dar conta, e deram origem a estudos sobre antiferromagnetismo e ferrimagnetismo.

Em ferrimagnetismo, o material é composto por elementos que possuem momentos magnéticos que se opõem, como no antiferromagnetismo. No entanto, em materiais ferrimagnéticos, os momentos opostos não se compensam completamente e uma magnetização espontânea permanece.

Materiais ferrimagnéticos são como ferromagnetos na medida em que possuem uma magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie, e não mostram nenhuma ordem magnética acima desta temperatura (são paramagnéticos). Um exemplo de material ferrimagnético é a magnetita, que era considerada um ferromagneto até que Néel propôs um quadro teórico diferente para sua compreensão.

No entanto, nestes materiais pode ocorrer uma temperatura de compensação: algumas vezes, em uma temperatura abaixo da temperatura de Curie, as duas subredes podem ter momentos iguais, resultando em um momento magnético líquido nulo. Este fenômeno será discutido com mais detalhes em seções posteriores.

Por serem mais internos, os elétrons $4f$ são fortemente localizados e têm uma interação direta com os vizinhos relativamente fraca. Em outras palavras, não há superposição entre as funções de onda entre as camadas $4f$ dos primeiros vizinhos. Contudo, o ordenamento magnético destes materiais está diretamente relacionado aos elétrons desta camada. Para explicar uma ordenação magnética (mesmo em temperaturas elevadas), é necessário assumir uma interação de troca indireta entre estes íons através dos elétrons de condução. Este tipo de interação é conhecida como interação RKKY em homenagem aos pesquisadores que a estudaram (Ruderman e Kittel em 1954 [22], Kasuya em 1956 [23] e Yosida em 1957 [24]).

Ruderman e Kittel propuseram que um termo de segunda ordem (teoria de perturbação) pudesse descrever um acoplamento entre o spin nuclear de um átomo e um elétron de condução através de interação hiperfina. Por sua vez, estes elétrons de condução interagem com outro spin nuclear, criando assim uma energia de correlação entre estes dois spins nucleares. Utilizando esta ideia, Kasuya propõe que um acoplamento de troca indireta semelhante poderia ser assumido a spins de elétrons da subcamada d , mais internos e localizados, que interagiriam via elétrons de condução. Esta teoria foi expandida por Yosida, que propôs ainda um hamiltoniano que descreve

estas interações.

Sendo assim, a ideia básica é que o spin de um íon terra-rara polariza o spin de um elétron de condução vizinho, que “carrega” a informação magnética para outros vizinhos e o resultado é uma interação efetiva entre os íons de terras-raras.

O hamiltoniano que descreve a interação de troca entre os primeiros vizinhos pode ser escrito como [19]

$$\mathcal{H}_{troca} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad 2.1.1$$

Na Equação 2.1.1, J_{ij} é o parâmetro de troca da interação e os \mathbf{J}_i são os momentos angulares compostos por \mathbf{L}_i e \mathbf{S}_i . O tipo de interação entre os elementos terras-raras pode ser relacionado com o sinal do parâmetro de troca: se os momentos dos íons se acoplam paralelamente, o acoplamento será ferromagnético, acarretando em um parâmetro de troca positivo; e em caso contrário, o acoplamento será antiferromagnético e o parâmetro de troca negativo. Definindo o par de íons estudados, o que determina o sinal deste parâmetro e, conseqüentemente, o tipo de ordenamento deste par, é a distância entre os íons. Este parâmetro oscila com a distância que separa os íons, ou seja, dependendo da distância entre os íons envolvidos no acoplamento, J_{ij} pode ser positivo ou negativo [22].

O acoplamento entre os terras-raras, no formalismo Russell-Saunders o valor esperado do acoplamento $\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}$ é negativo para lantanídeos leves (ou seja, \mathbf{J} e \mathbf{S} são antiparalelos) e positivo para os lantanídeos pesados (\mathbf{J} e \mathbf{S} são paralelos) [8]. Tomemos o spin total de um íon, que pode ser escrito como $\mathbf{S} = (g_J - 1)\mathbf{J}$, onde g_J é o fator de Landé. A orientação relativa entre \mathbf{J} e \mathbf{S} , de antiparalelo a paralelo, se dá das alterações do termo $(g_J - 1)$, podendo ser maior ou menor que 1, dependendo do valor do fator de Landé. Resumindo, a interação de troca indireta depende

deste fator, sendo $(g_J - 1) < 0$ para terras-raras leves e $(g_J - 1) > 0$ para terras-raras pesados [25]. Assim, se as interações magnéticas produzem um arranjo paralelo de spins, os vetores \mathbf{J} , que determinam o momento de saturação, se acoplam ferromagneticamente em sistemas de terras-raras leve-leve pesado-pesado, mas formam um ferrimagneto em sistemas de terras-raras leve-pesado.

Como dito anteriormente, esta interação de troca indireta entre os íons magnéticos se dá pela interação entre os spins localizados dos íons e os elétrons de condução, ou seja, através da polarização dos elétrons de condução (elétrons de condução polarizados – ECP). A interação entre um ECP e um íon magnético na rede cristalina pode ser expressa em termos de \mathbf{J} do íon e do spin \mathbf{s} do elétron de forma semelhante a Equação 2.1.1. Sendo assim, podemos escrever o hamiltoniano que descreve a interação entre os íons magnéticos e os ECP como [19]

$$\mathcal{H}_{interação} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j - 2 \sum_{i,m} J_{im} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{s}_j - 2 \sum_{n,m} J_{nm} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad 2.1.2$$

O primeiro termo da Equação 2.1.2 é a interação de troca entre os íons magnéticos como mostrado na Equação 2.1.1, o segundo termo se refere à interação entre os íons e os elétrons de condução e o terceiro termo representa a interação entre estes elétrons. As constantes J_{ij} , J_{im} e J_{nm} são os parâmetros de troca destas interações.

Entretanto, é um tanto trabalhoso considerar as interações da maneira como proposta aqui. Uma aproximação muito utilizada e de extrema valia em estudos magnéticos é a aproximação de campo médio ou de campo molecular. Este conceito de campo molecular foi proposto por Weiss [19,21] e consiste em considerar que cada spin da rede esteja submetido a um campo médio formado pelos demais momentos magnéticos da amostra. Em função disto, as flutuações espaciais desse campo são desprezadas quando esta hipótese é assumida. Esta aproximação

simples e atraente tem grande aplicabilidade em diversos estudos, mas ainda assim com limites que não serão discutidos aqui.

Se tomarmos a aproximação de campo molecular, podemos escrever a energia relativa a estas interações em termos dos valores médios das componentes na direção z dos momentos angulares.

$$E_{interação} = -N_Z N_{ion} J_{ij} \langle J_Z \rangle^2 - 2 N_{ion} N_e J_{im} \langle J_Z \rangle \langle s_Z \rangle - N_e^2 J_{nm} \langle s_Z \rangle^2 \quad 2.1.3$$

onde N_Z é o número de primeiros vizinhos do íon magnético, N_{ion} é o número de íons magnéticos por unidade de volume, assim como N_e é o número de elétrons de condução por unidade de volume. Minimizando a energia da Equação 2.1.3 com respeito a $\langle s_Z \rangle$:

$$N_e \langle s_Z \rangle = - \frac{J_{im}}{J_{nm}} N_{ion} \langle J_Z \rangle \quad 2.1.4$$

Levando o resultado da Equação 2.1.4 na Equação 2.1.3, podemos escrever a energia deste sistema como

$$E_{interação} = -N_Z N_{ion} J_{ij} \langle J_Z \rangle^2 + N_{ion}^2 \frac{J_{im}^2}{J_{nm}} \langle J_Z \rangle^2 \quad 2.1.5$$

Considerando o resultado da Equação 2.1.5 na Equação 2.1.2, podemos escrever um hamiltoniano efetivo para estas interações em termos dos momentos \mathbf{J} dos íons da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{ef} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j + 2 \sum_{k,l} \frac{J_{im}^2}{J_{nm}} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{J}_l \quad 2.1.6$$

O primeiro termo da Equação 2.1.6 é referente a interação entre os primeiros vizinhos do íon, como dito anteriormente. O segundo termo desta equação é a interação do íon magnético com todos os outros da rede cristalina via os elétrons de condução polarizados.

Este modelo é somente uma aproximação e falha na interpretação de alguns sistemas, pois não considera a interação entre elétrons muito próximos (não leva em consideração regras de seleção para elétrons em mesmos orbitais). Contudo, ele é extremamente útil para entendermos a interação entre os íons magnéticos que compõem a rede cristalina de séries como a $R_xR'_{(1-x)}Al_2$.

Um dos primeiros estudos sobre compostos do tipo $R_xR'_{(1-x)}Al_2$ foi realizado por Williams e colaboradores [7]. Williams estudou diversos sistemas ternários formados por terras-raras. Seu trabalho experimental indicou que os sistemas ternários em que ambos os lantanídeos são leves (do La até o Eu) ou ambos pesados (do Gd até o Lu) se acoplam de maneira ferromagnética. Contudo, em suas amostras, ele observou que quando os sistemas eram formados por combinações de terras-raras leves e pesados os momentos de saturação eram inferiores aos calculados para os íons livres acoplados de maneira ferromagnética. Esta redução não poderia ser associada somente à interação dos íons com o campo cristalino, e por isto Williams sugeriu que os íons se acoplavam antiferromagneticamente, ou seja, os sistemas eram ferrimagnéticos. Além disto, Williams considerou a existência de uma interação de troca indireta entre os elétrons localizados da camada $4f$, sendo esta interação via os elétrons de condução.

O modelo de subredes tem sido utilizado com sucesso ainda em recentes trabalhos encontrados na literatura, tanto para famílias de ligas ferromagnéticas quanto ferrimagnéticas ($Dy_xEr_{(1-x)}Al_2$, $Dy_xHo_{(1-x)}Al_2$ e $Tb_xGd_{(1-x)}Al_2$ [26–29]). Neste modelo, não há um limite claro e pré-definido em relação à concentração x em $R_xR'_{(1-x)}Al_2$ que indique que o mesmo não seja mais válido: é a comparação entre as energias de troca (ou as constantes de acoplamento) entre as subredes que vai indicar este limite. Neste trabalho, não foram feitos estudos teóricos, e as considerações assumidas aqui são baseadas nos resultados experimentais e em comparações com resultados teóricos e experimentais de uma família similar, $Gd_xPr_{(1-x)}Al_2$ [9].

Há ainda outro tratamento teórico que pode ser utilizado. Este tratamento propõe uma

aproximação chamada de método do cristal virtual. Nesta aproximação, os parâmetros do modelo para concentrações intermediárias são obtidos por uma linearização, como acontece com relação ao momento magnético efetivo: os momentos magnéticos de cada subrede são utilizados para se assumir um momento magnético efetivo.

$$J_{ef} = xJ_R + (1 - x)J_{R'} \quad 2.1.7$$

onde J_R e $J_{R'}$ são os momentos angulares dos íons de terras raras das subredes compostas por eles. Resumindo, todos os demais parâmetros do modelo são tratados da mesma forma e resultados satisfatórios foram obtidos e publicados ($Dy_xEr_{(1-x)}Al_2$ [30]).

Conforme citado, os compostos da família $Gd_xPr_{(1-x)}Al_2$ apresentam muitas similaridades com os da família $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$, ou seja, o entendimento de um sistema é extremamente útil para o estudo do outro. Sendo assim, a consideração de duas subredes magnéticas acopladas antiferromagneticamente nos leva ao hamiltoniano do sistema $Gd_xPr_{(1-x)}Al_2$.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Gd} + \mathcal{H}_{Pr} + \mathcal{H}_{CC} \quad 2.1.8$$

onde, o primeiro e o segundo termos se referem às subredes formadas por íons de Gd e Pr, respectivamente, e o último termo se refere a interações dos íons com o campo cristalino. Assumindo a aproximação de campo molecular,

$$\mathcal{H}_{Gd} = -(g_{Gd} \mu_B \mu_0 \mathbf{H} + \lambda_{Gd} \langle \mathbf{J}_{Gd} \rangle + \lambda_{Gd-Pr} \langle \mathbf{J}_{Pr} \rangle) \cdot \mathbf{J}_{Gd} \quad 2.1.9$$

$$\mathcal{H}_{Pr} = -(g_{Pr} \mu_B \mu_0 \mathbf{H} + \lambda_{Gd} \langle \mathbf{J}_{Pr} \rangle + \lambda_{Gd-Pr} \langle \mathbf{J}_{Gd} \rangle) \cdot \mathbf{J}_{Pr} \quad 2.1.10$$

Nestas expressões, além das já conhecidas constantes encontradas em modelos magnéticos (o magnéton de Bohr, μ_B , a permeabilidade magnética do vácuo, μ_0 , e o campo aplicado, \mathbf{H}), g_{Gd} , $\langle \mathbf{J}_{Gd} \rangle$, g_{Pr} e $\langle \mathbf{J}_{Pr} \rangle$ são os fatores de Landé e os valores médios dos momentos magnéticos relativos as subredes formadas pelos íons Gd e Pr, respectivamente. Nelas é possível verificar, além da influência de um campo magnético externo aplicado nos momentos das subredes, a influência que as subredes têm entre si via os parâmetros λ_{Gd} , λ_{Pr} e λ_{Gd-Pr} .

O hamiltoniano relativo ao campo cristalino, considerando somente os termos de quarta e sexta ordem na notação de Lea-Leask-Wolf [31], pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_{CC} = W \left[\frac{n}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1 - |n|}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \right] \quad 2.1.11$$

onde W dá a escala de energia ao hamiltoniano, n dá o peso relativo da contribuição dos termos de quarta e sexta ordem, F_4 e F_6 são constantes tabeladas relativas às ordens dos termos e as matrizes O_n^m são combinações de operadores de Stevens (constituídas por matrizes de momento angular).

Este modelo foi aplicado com sucesso na predição e simulação de alguns comportamentos magnéticos apresentados desta família. Destes resultados, podemos destacar os relacionados com os parâmetros λ_{Gd} , λ_{Pr} e λ_{Gd-Pr} . Na Tabela 2.1.1 apresentamos estes dados.

Mais importante do que os valores absolutos vistos nesta tabela é a comparação deles ao longo da série. Nesta tabela, é possível observar os valores negativos do parâmetro λ_{Gd-Pr} relativos ao acoplamento ser antiferromagnético. Quanto aos parâmetros λ_{Gd} e λ_{Pr} , é possível observar que mesmo em concentrações x próximas aos extremos da série, os mesmos mantêm a mesma ordem de grandeza. A partir disto, podemos assumir que, assim como para a família (Gd,Pr)Al₂, mesmo para pequenas quantidades de Pr ou Tb na série (Tb,Pr)Al₂, as interações são

suficientemente grandes para ainda considerarmos o material composto por subredes e conforme comentado anteriormente, não definiremos uma concentração limite para que isto não possa ser assumido, e por isto não será discutido aqui.

Tabela 2.1.1 - Tabela com os parâmetros de troca para alguns membros da família $Gd_xPr_{(1-x)}Al_2$.

x	T_C (K)	λ_{Gd} (meV)	λ_{Gd-Pr} (meV)	λ_{Pr} (meV)
0	34	---	---	0.540
0.25	71	1.00	-0.309	0.372
0.5	110	1.60	-0.490	0.260
0.75	148	2.25	-0.555	0.104
1	167	2.74	---	---

A existência de subredes acopladas antiferromagneticamente torna o papel dos ECP mais importante, tanto em termos da interação entre os íons terras-raras, como também em algumas propriedades físicas macroscópicas do material. Conforme já comentado, o magnetismo de materiais compostos por terras-raras é em grande parte devido aos elétrons localizados da camada $4f$. Porém, em sistemas ferrimagnéticos, onde a competição entre as subredes magnéticas pode ser grande o suficiente a ponto dos momentos que as compõe quase se anularem, os ECP podem contribuir relevantemente para a magnetização do material.

Para entendermos como esta contribuição se dá, vamos considerar que os elétrons de condução estejam quase livres. Considerando o material na fase ordenada, o campo magnético aplicado ao material teria uma contribuição interna que, para uma dada temperatura, é possível assumir que seja constante. Sob esta visão, a susceptibilidade destes elétrons poderia ser aproximada pela a susceptibilidade de Pauli [19].

$$\chi = \frac{M}{H} \cong \chi_P = \frac{3}{2} \frac{N_e \mu_B^2}{E_F} \quad 2.1.12$$

sendo N_e o número de elétrons por unidade de volume e E_F a energia de Fermi. No caso mais geral, haveria uma contribuição com a temperatura, mas seria um termo de segunda ordem, ou seja, pequeno. Se um material é ferrimagnético, com magnetização total relativamente pequena, a contribuição de Pauli tem um caráter mais importante do que em materiais ferromagnéticos, por exemplo. E em temperaturas extremamente baixas a polarização dos elétrons de condução fica cada vez mais relevante, levando a efeitos diversos. Dentre estes efeitos, destacamos o efeito de *exchange bias*, que será discutido mais a frente, que acontece pela rede de spins dos íons magnéticos estarem mais ou menos fixos (gerando uma anisotropia unidirecional) e interagirem via ECP.

Então, a susceptibilidade apresentada na Equação 2.1.12 é uma boa aproximação para o comportamento magnético dos elétrons de condução. Um fato a ser notado é que esta susceptibilidade é constante, o que acarreta num comportamento linear em medidas de magnetização em função do campo aplicado. Contudo, esta aproximação falha com relação ao comportamento de χ com a temperatura: este comportamento linear só ocorre em função do campo aplicado e não em função da temperatura.

Apesar da interação com o campo cristalino e a interação RKKY serem os termos mais importantes que determinam o estado de energia do íon terra-rara nos compostos intermetálicos $(R,R')Al_2$, existem outros tipos de interação que podem ser considerados e, dependendo do sistema estudado, nem sempre podem ser negligenciadas. A interação quadrupolar é um dos efeitos mais importantes de segunda ordem. Contudo esta interação não será abordada aqui.

Todas estas interações descritas até agora dão suporte para que se entenda algumas características magnéticas macroscópicas dos materiais estudados aqui. Uma destas

características é o formato das curvas de histerese magnética (M vs. H). Esperamos que os materiais estudados aqui apresentem ciclos de histerese do tipo Langevin que tenham uma componente linear devido ao tipo de material (ferrimagnético) mas também devido aos ECP, como nas amostras dos trabalhos de Kulkarni e colaboradores [11–13].

Na Figura 2.1.4 apresentamos um esquema que exemplifica a decomposição da magnetização de um material ferrimagnético como os que são estudados aqui, que pode ser usada para estimar valores da susceptibilidade magnética destes materiais em campos elevados (em que a inclinação da reta descontada) [32].

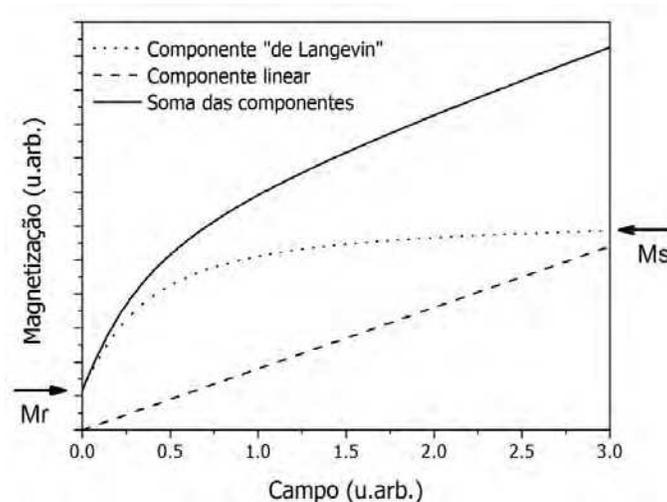


Figura 2.1.4 - Decomposição de curvas de magnetização em função do campo aplicado.

Uma observação que pode ser feita a partir da Figura 2.1.4 é o fato das curvas de M vs. H sem o desconto da reta não exibirem um valor de saturação. Porém outras grandezas importantes ainda poderão ser extraídas destes dados. Um exemplo disto é a remanência do material. A remanência é definida como a magnetização do material quando o campo magnético aplicado é retirado (Mr). A remanência de um material ferromagnético decresce com o aumento da temperatura até a temperatura de Curie (T_C), e é nula para temperaturas acima de T_C , ou seja, após

a transição para a fase paramagnética. A componente “do tipo de Langevin” nos fornece também o que seria a magnetização de saturação (M_s) se o material pudesse ser decomposto em uma parte ferro e outra não ferromagnética.

Outra grandeza característica importante que os materiais ferromagnéticos apresentam na fase magnética ordenada é o campo coercitivo. O campo coercitivo é definido como campo capaz de reduzir a magnetização do material a zero (H_C). Assim como M_r , H_C também tem comportamento decrescente com a temperatura em materiais ferromagnéticos, até valores nulos a partir de T_C .

Contudo, os materiais estudados neste trabalho podem apresentar variações na descrição feita acima. O modelo mais aceito para explicar o comportamento magnético destes materiais considera que existam duas subredes magnéticas que se acoplam antiferromagneticamente. Apesar da interação entre elas, é razoável que elas ainda mantenham algumas características individuais, como por exemplo, as temperaturas de ordenamento. Este fato nos leva a esperar que curvas de magnetização em função da temperatura (M vs. T) tenham variações na fase ordenada, ou seja, que a curva não apresente um valor de saturação constante. Na Figura 2.1.5 apresentamos o comportamento típico de sistemas ferromagnéticos comparados ao comportamento de um material ferrimagnético.

Nesta figura, considerando um elevado campo magnético aplicado, é possível observar que um material ferromagnético apresenta um valor praticamente constante na fase ferromagnética (abaixo de $T_C = 75K$, neste exemplo), indicando uma saturação magnética. Já a curva de magnetização do hipotético material ferrimagnético apresenta um vale na fase ordenada (abaixo de $T_C = 75K$, mesmo valor da temperatura de Curie do também hipotético ferromagneto). Este vale acontece devido a competição entre as subredes do material, pois as

mesmas podem apresentar comportamentos/dependências diferentes com relação a temperatura. Em outras palavras, estas redes se ordenam em valores diferentes de temperatura. O formato e a intensidade deste vale depende das características físicas destas subredes. A largura deste vale vai depender da velocidade com que as subredes se ordenem. Além disto, o sistema ferrimagnético pode ser composto por subredes que são capazes de se anularem magneticamente, ou seja, seus momentos podem ter mesma intensidade e direção oposta. Quando isto acontece, o valor da magnetização do vale pode ser nulo. Sendo assim, nesta temperatura uma subrede pode ter seu valor de magnetização superado pelo da outra subrede. A temperatura em que ocorre o vale é chamada de temperatura de compensação (T_{comp}). Alguns comportamentos particulares das curvas de M vs. T e M vs. H e das grandezas físicas descritas e comentadas aqui serão vistos e explicados nas seções seguintes.

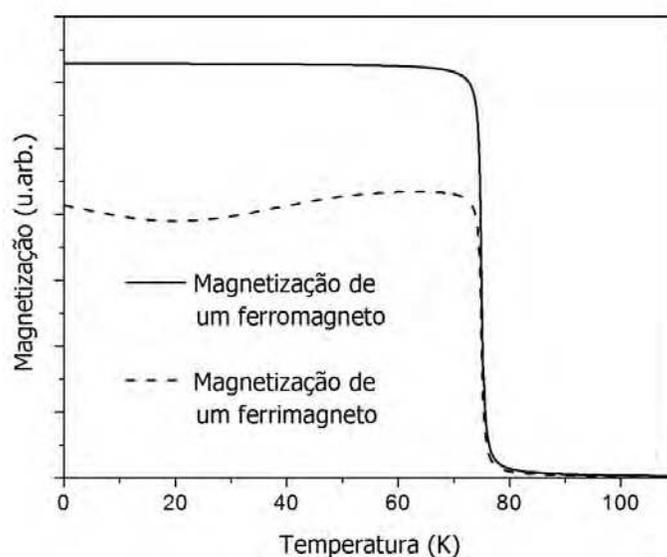


Figura 2.1.5 - Comparação de curvas típicas de magnetização em função da temperatura de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

2.2. O efeito magnetocalórico – EMC

De uma maneira bem direta e simples, o efeito magnetocalórico (EMC) é a capacidade de um material ter sua temperatura alterada pela variação do campo magnético no meio em que o mesmo está inserido. Este efeito foi descoberto por Emil Gabriel Warburg em 1881 [33]. Quando ele aplicou um campo magnético em uma amostra de ferro, percebeu que ela aqueceu em alguns poucos milikelvins, e quando removeu o campo aplicado a amostra foi resfriada a temperatura inicial. O princípio fundamental que explica o efeito foi sugerido por Debye (1926) e Giaque (1927) [34].

Embora o EMC tenha sido descoberto em amostras de ferro, estudos sobre o EMC foram inicialmente realizados usando vários sais paramagnéticos. Isto se deu em função da possibilidade de se alcançar temperaturas abaixo de 1 K com a ajuda de desmagnetização adiabática destes compostos. Esta questão é explicada em detalhes nos livros e revistas de Garrett [35], Ambler e Hudson [36], Beun [37], Daunt [38] e Vonsovskii [39].

Contudo, o EMC foi visto somente para aplicações em criorefrigeração até 1997, quando a comunidade científica voltou a se interessar de fato por este efeito. Este interesse se deu por dois aspectos importantes. O primeiro foi a descoberta do efeito magnetocalórico gigante (EMCG) por Pecharsky e Gschneidner [40,41] e o segundo foi a descoberta de materiais que apresentam o EMCG em temperaturas próximas à temperatura ambiente.

Os trabalhos de Pecharsky e Gschneidner abriram a possibilidade de se utilizar materiais que apresentem o EMCG como substâncias refrigerantes em refrigeradores magnéticos que operem ao redor da temperatura ambiente. Protótipos de refrigeradores baseados no EMC que operam em temperaturas próximas da ambiente já existem [42–46] e equipamentos que utilizam o

EMC podem vir a ser uma opção (tanto econômica quanto ecologicamente melhor) para substituir os aparelhos refrigeradores usados atualmente.

Em 1997, Pecharsky e Gschneidner descobriram que a liga $Gd_5Ge_2Si_2$ apresentava variações muito grandes de temperatura e entropia (grandezas que caracterizam o EMC) com a aplicação de campos magnéticos quando comparadas com o Gadolínio (Gd). O Gd é um material considerado padrão de comparação para este tipo de medida em função de sua temperatura de transição magnética de segunda ordem estar próxima da ambiente, do mesmo apresentar cerca de 3 K/T na mudança de campo magnético aplicado e pela facilidade de encontrá-lo no mercado com preço mais acessível que outros materiais de mesma características. Entende-se por transições de primeira ordem aquelas em que a primeira derivada da magnetização em função da temperatura é descontínua, e transições de segunda ordem aquelas em que a descontinuidade acontece na segunda derivada da magnetização em função da temperatura. O termo EMC deve ter sua aplicação considerada mais ampla não apenas para a variação da temperatura do material, mas também a variação da entropia de seu subsistema magnético sob o efeito do campo magnético.

Sob condições adiabáticas, um campo magnético pode causar aquecimento ou resfriamento de um material como um resultado da variação da sua energia interna, e a energia interna de um sistema pode ser representada como função da entropia, do volume e da magnetização [39].

$$U = U(S, V, M)$$

Utilizando a primeira e a segunda lei da termodinâmica, podemos escrever:

$$U = Q - W \rightarrow dU = dQ - dW$$

$$\Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$dU = TdS - (pdV - HdM) \quad 2.2.1$$

Em sistemas termodinâmicos deste tipo (em que a pressão é constante), é útil lançar mão de potenciais termodinâmicos e um deles é a energia livre de Gibbs, que é dada por [39]

$$G = U - TS + pV - MH \quad 2.2.2$$

E utilizando as equações 2.2.2 e 2.2.1,

$$dG = Vdp - SdT - MdH \quad 2.2.3$$

Associando as quantidades termodinâmicas generalizadas S , p e M com as variáveis externas conjugadas T , V e H na Equação 2.2.3,

$$V(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, H} \quad .a$$

$$S(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p} \quad 2.2.4 \quad .b$$

$$M(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, p} \quad .c$$

Considerando que todas estas funções são contínuas no intervalo de estudo, é possível derivar as Equações 2.2.4 e relacioná-las entre si, onde podemos escrever as chamadas Relações de Maxwell da termodinâmica.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} \quad .a$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, p} \quad 2.2.5 \quad .b$$

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

Da Equação 2.2.5.a podemos escrever a primeira grandeza que caracteriza o EMC, o ΔS .

$$\Delta S(T) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad 2.2.6$$

Sendo assim, a variação de entropia em cada temperatura T devido a uma variação de campo $\Delta H = (H_f - H_i)$ depende das derivadas da magnetização em T . Aqui, o índice p (que representa um processo isobárico) foi omitido.

Considerando entropia como função da temperatura e do campo aplicado em uma situação sob pressão constante, ou seja, $S = S(T, H)$, e considerando sistemas magnéticos compostos por terras raras (em que os elétrons de valência responsáveis pela magnetização são bem internos) podemos expressá-la como componentes independentes da seguinte forma [47]:

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_{rede}(T) + S_E(T) \quad 2.2.7$$

Onde S_M é a entropia magnética, S_{rede} é a entropia relativa à rede cristalina e S_E é a entropia eletrônica. A entropia magnética é obtida da relação [48]

$$S_M = N_M R \left[\ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) + \beta \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \right] \quad 2.2.8$$

onde N_M é o número de íons magnéticos por fórmula unitária, R é a constante de gases, $\beta = 1/k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann) e E_i são os autovalores de energia relacionados aos autoestados $|E_i\rangle$. Enquanto a contribuição eletrônica é dada por [48]

$$S_E = \gamma T \quad 2.2.9$$

onde γ é o coeficiente linear do calor específico. E a contribuição da rede é obtida pela expressão proposta por Debye [48],

$$S_{rede} = N_{ions} R \left[-3 \ln(1 - e^{\theta_D/T}) + 12 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} dy \frac{y^3}{e^y - 1} \right] \quad 2.2.10$$

onde N_{ions} é o número de íons por fórmula unitária e θ_D é a temperatura de Debye.

Imposto isto, S_M é dependente da temperatura via β e é dependente do campo via E_i , porém tanto S_{rede} quanto S_E não dependem do campo magnético aplicado. Com isto, ao calcularmos a diferença de entropia devido à variação de um campo magnético num processo isotérmico teremos.

$$\Delta S(T, \Delta H) = S_M(T, H_f) - S_M(T, H_i) = \Delta S_M(T, \Delta H) \quad 2.2.11$$

Neste trabalho, iremos suprimir o índice M . Outra expressão que relaciona propriedades do material com a variação de entropia pode ser escrita usando a definição de calor específico ($C_p = (\delta Q/dT)_p$) e a segunda lei da termodinâmica.

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$S_H(T) - S_H(0) = \int_0^T \frac{C_p^H(T')}{T'} dT' \quad 2.2.12$$

$$\Delta S(T) = \int_0^T \frac{C_p^{H_f}(T') - C_p^{H_i}(T')}{T'} dT' \quad 2.2.13$$

Desta expressão, ΔS devido a ΔH , em cada temperatura T , depende das curvas de C_p entre 0 K e T obtidas em H_f e em H_i . Na obtenção de ΔS , as Equações 2.2.13 e 2.2.6 são equivalentes, ou seja, produzem o mesmo resultado. Contudo, em geral, curvas de ΔS obtidas via curvas de calor específico não são tão comuns quanto as obtidas via curvas de magnetização, em função de empecilhos como grande tempo de medida, dificuldade de medir C_p com campo, entre outros.

Aqui vale lembrar que, assim como a entropia, o calor específico também pode ser separado por contribuições devido a sua direta dependência com a entropia, ou seja, a contribuição magnética da curva de calor específico pode ser separada da contribuição da rede somada a eletrônica. Conforme comentado em seções anteriores, algumas propriedades físicas de

compostos da série RAI_2 que dependem só de ligações químicas sofrem pouca alteração na substituição do elemento terra-rara, e um exemplo de aplicação deste princípio é a entropia relativa a rede cristalina e eletrônica e, conseqüentemente, o calor específico. Com isto, a entropia relacionada à rede cristalina para cada composto da série RAI_2 pode ser determinada assumindo que esta varia linearmente na série, ou seja, há uma mudança linear entre as entropias da rede cristalina dos compostos do $LaAl_2$ e $LuAl_2$ (extremos da série dos lantanídeos) [49].

$$S_{rede}^R(T) = \frac{(14 - n)S_{rede}^{La}(T) + nS_{rede}^{Lu}}{14} \quad 2.2.14$$

onde n vai de zero a quatorze e corresponde a posição do íon na família de terras raras.

Sendo assim, como existe uma relação entre a entropia e o calor específico, podemos usar este raciocínio para calcular as contribuições magnéticas e da rede cristalina no calor específico dos materiais. Separadas as contribuições, o momento angular efetivo do composto pode ser calculado usando a relação $S_M^{sat} = R \ln(2J_{ef} + 1)$ [6,19,48].

$$J_{ef} = \text{Exp} \left[\frac{S_M^{sat}}{R} \right] - 1 \quad 2.2.15$$

Onde R é a constante de gases ideais e J_{ef} é o momento efetivo por fórmula unitária. Esta quantidade será útil para a interpretação dos dados obtidos e apresentados nas seções posteriores.

A variação isotérmica de entropia é importante pois ela se relaciona com a quantidade de calor trocado pelo sistema, ou seja com a eficiência do refrigerador. Esta eficiência pode ser medida de duas maneiras: pela a capacidade de refrigeração [50], $q(\Delta T)_{\Delta H} = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T) dT$ e pela potência relativa de resfriamento (*relative cooling power - RCP*) [51]. Esta grandeza, dada

pelo produto da amplitude do pico de ΔS pela largura do pico a meia altura ($\delta T_{1/2}$), pode ser relacionada tanto a ΔS quanto a ΔT . A Figura 2.2.1 representa este cálculo para o composto $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ [51].

$$RCP(T) = |\Delta T(\max)| \times \delta T_{1/2}$$

2.2.16

$$RCP(S) = |\Delta S(\max)| \times \delta T_{1/2}$$

.a

.b

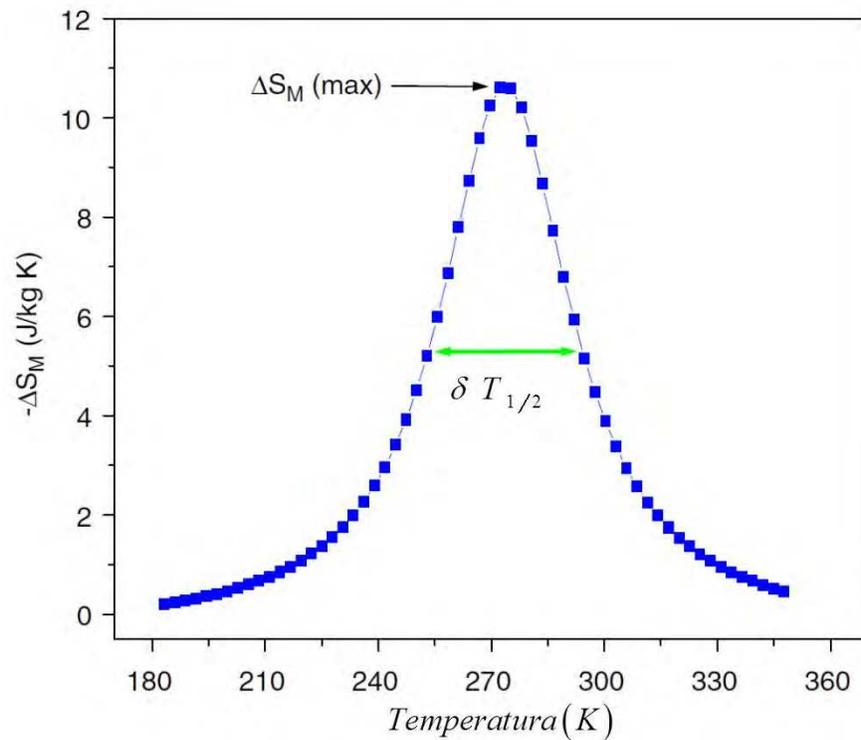


Figura 2.2.1 - Curva de ΔS do composto $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ representando o cálculo de $RCP(S)$.

Tanto $q(\Delta T)_{\Delta H}$ quanto RCP têm equivalência por se tratarem de grandezas relativas à área sob as curvas correspondentes. Por sua natureza, $q(\Delta T)_{\Delta H}$ necessita de uma área efetiva maior que RCP e por isto neste trabalho daremos mais atenção ao RCP .

A outra grandeza que caracteriza o EMC é a variação de temperatura (ΔT) pela variação de um campo magnético. Assumindo não haver variação de entropia no processo, sendo ele ainda isobárico e adiabático, e usando a definição de calor específico citada anteriormente, usando a Equação 2.2.5.a e Considerando $S = S(T, H)$ obtemos

$$\begin{aligned}
 dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = 0 \\
 -\frac{C_p}{T} dT &= \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH = 0 \\
 \Delta T(T) &= - \int_{H_i}^{H_f} \frac{T}{C_p(T, H)} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dH \quad 2.2.17
 \end{aligned}$$

A Equação 2.2.17 é a variação de temperatura em cada ponto em temperatura T devido à uma variação de campo ΔH . Entretanto, na prática, a viabilidade do uso dela é discutível, pois ela depende da obtenção de curvas de calor específico em vários campos aplicados. Contudo, existe outra maneira de se obter uma expressão para $\Delta T(T)$. A partir da Equação 2.2.12, lembrando que ΔT acontece em S constante, e considerando que $S_H(0)$ é independente do campo aplicado, podemos inverter a função $S_H(T)$, ou seja, escrever numericamente uma função $T_H(S)$ e calcular $\Delta T(T)$.

Existem ainda maneiras mais diretas de se obter a curva ΔT vs. T que não serão abordadas neste trabalho [48].

Das equações obtidas até agora, podemos pontuar algumas observações:

- 1) A magnetização obtida em campos magnéticos constantes tanto em materiais paramagnéticos quanto em ferromagnéticos diminui com o aumento da temperatura, ou seja, $\partial_T M < 0$. Isto faz com que a curva ΔS só tenha valores negativos e ΔT seja positiva em todo o intervalo estudado.

2) Em materiais ferromagnéticos o valor absoluto da derivada da magnetização em função da temperatura é máxima na temperatura de Curie, e isto acarreta em ΔS apresentar um pico em $T = T_C$. O mesmo deve acontecer na curva de ΔT , que também deve ter valores maiores quanto maior for a relação T/C_p .

Com relação à segunda observação, sistemas ferrimagnéticos também apresentam um pico onde há transição para a fase paramagnética (na temperatura de Curie, T_C). Contudo, sistemas ferrimagnéticos podem apresentar resultados um tanto diferentes do que foi exposto na primeira observação, que é o caso dos sistemas estudados aqui. Conforme visto na seção anterior, sistemas ferrimagnéticos podem conter subredes concorrentes, que podem gerar variações positivas da magnetização em função da temperatura e com isto, a curva ΔS vs. T teria picos invertidos em relação ao pico devido à transição para a fase paramagnética. Fisicamente, em sistemas ferromagnéticos, o campo atua no sentido de aumentar a organização do sistema (reduzindo a entropia) e em sistemas ferrimagnéticos e antiferromagnéticos a atuação do campo produz um efeito contrário, ou seja, ele tende a desorganizar o sistema (aumentando a entropia) [49].

Na literatura são encontradas três denominações diferentes para quantificar o EMC e todas elas se referem à variação de entropia. O efeito normal se relaciona a transições de segunda ordem em materiais como, por exemplo, o Gd, cuja variação de entropia pode atingir valores da ordem de 10 mJ/gK [40]. O efeito EMCG está relacionado às transições de primeira ordem, no qual a variação de entropia supera o valor de 10 mJ/gK como, por exemplo, observado na liga $Gd_5Ge_2Si_2$ [40]. Por fim, o efeito magnetocalórico colossal (EMCC) caracteriza-se por superar o limite termodinâmico da variação da entropia, ou seja, $\Delta S > R \ln(2) + 1$.

Existe uma acalorada discussão na literatura sobre a maneira de calcular o efeito e sobre esta magnitude, e vamos agora comentar rapidamente sobre o cálculo do EMC.

Na prática, tanto o cálculo de ΔS quanto de ΔT são obtidos através de interpolação dos pontos C_p vs. T e M vs. T e/ou discretização das equações citadas aqui. O protocolo mais usado na obtenção ΔS é a partir de curvas de M vs. H , pois dados de magnetização em função do campo aplicado são mais rápidos de se obter. Se estes dados forem obtidos com intervalos coerentes de temperatura e campo, é possível gerar matrizes $M(T, H)$ de tal forma que torna-se viável “converter” as curvas M vs. H em M vs. T e a partir daí, calcular o EMC com a Equação 2.2.6.

Na Figura 2.2.2 mostramos dados de magnetização organizados em função da temperatura e do campo aplicado obtidos através de curvas de M vs. H .

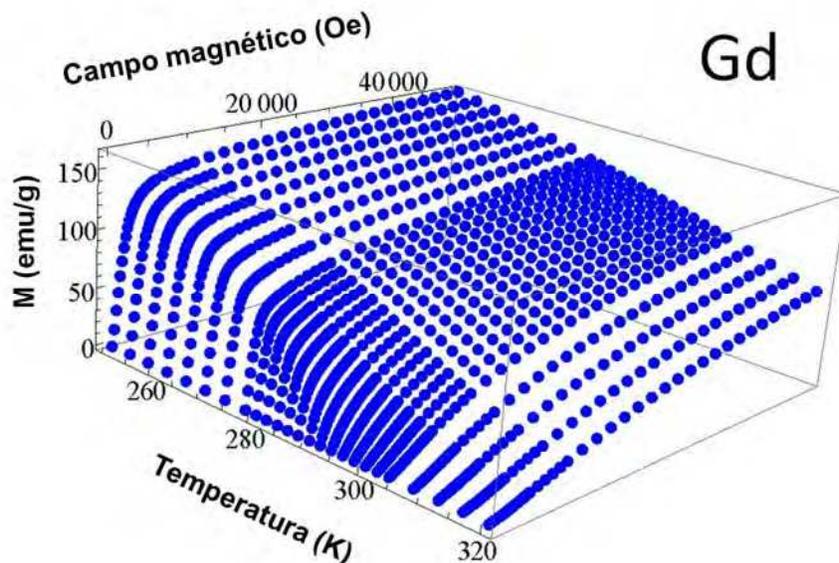


Figura 2.2.2 - Dados de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado obtidos através de curvas de M vs. H para uma amostra de Gd.

Dos dados da Figura 2.2.2 é possível calcular a variação de entropia em função da temperatura, mostrada na Figura 2.2.3.b. Na Figura 2.2.3.a pode-se observar a curva de M vs. T para um campo aplicado de 0.02 T. Nota-se que a temperatura do pico de ΔS é muito próxima da temperatura de transição T_C , conforme comentado anteriormente.

Contudo, nem sempre este protocolo de medida pode ser utilizado. Amostras que apresentam transições estruturais costumam apresentar também histereses térmica e magnética, o que impossibilita a “conversão” das curvas M vs. H em M vs. T. Nestes casos, os protocolos de medida podem influenciar bastante, mascarando os resultados.

Na Figura 2.2.4 apresentamos curvas de M vs. H obtidas em várias temperaturas e com dois diferentes protocolos.

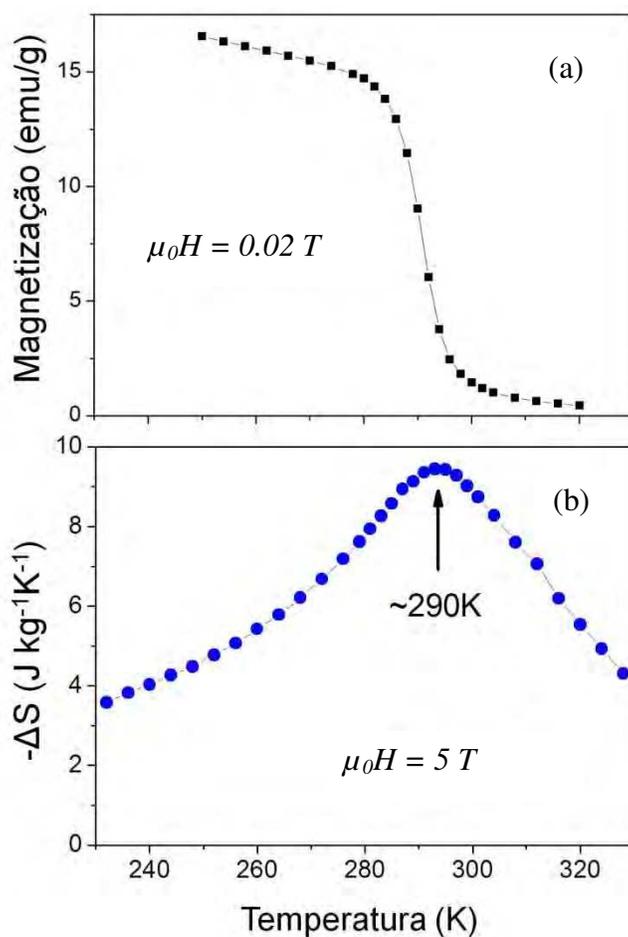


Figura 2.2.3 – (a) curva de magnetização em função da temperatura obtida com campo aplicado de 0.02 T e (b) variação de entropia devido a uma variação de campo de 5 T em função da temperatura para uma amostra de Gd.

Os dados da Figura 2.2.4.a foram obtidos usando o chamado protocolo padrão, o mesmo

usado na obtenção dos pontos da Figura 2.2.2. Este protocolo consiste em levar a amostra até a temperatura de medida, onde a mesma é iniciada. Após a coleta de dados da curva de M vs. H nesta temperatura, a amostra é levada até a próxima temperatura de medida e o processo se repete. Na Figura 2.2.4.b são apresentados os dados obtidos usando um chamado protocolo alternativo, que visa eliminar o efeito das histereses. Este protocolo consiste em levar a amostra até uma temperatura acima de T_C , onde a amostra não apresenta ordenamento magnético (é paramagnética). Então, com campo aplicado nulo, a amostra é levada até uma temperatura bem abaixo de T_C (ou seja, a amostra se encontra na fase ferromagnética). Em seguida, a temperatura da amostra é aumentada até a temperatura de medida e a mesma é iniciada. Assim que a curva de M vs. H nesta temperatura é obtida, o campo magnético é reduzido até zero e a temperatura da amostra é elevada até que a amostra esteja na fase paramagnética novamente, e assim o processo se repete.

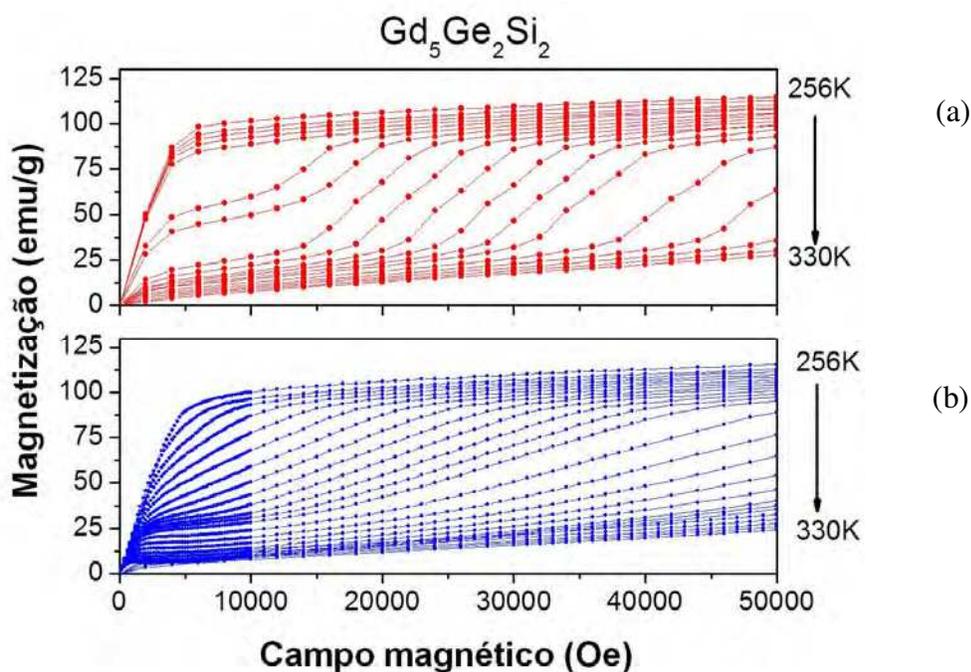


Figura 2.2.4 - Curvas de magnetização em função do campo magnético obtidas em várias temperaturas. (a) protocolo padrão e (b) protocolo alternativo.

É possível notar que o formato das curvas da Figura 2.2.4 difere muito em relação aos protocolos. Como o valor dos pontos da curva ΔS vs. T são proporcionais à área entre as curvas M vs. H é fácil observar que as curvas ΔS vs. T obtidas por estes dois protocolos sejam distintas. Conforme dito, uma acalorada discussão sobre estes métodos de obtenção ainda acontece na literatura [52–59]. Como as amostras estudadas neste trabalho não apresentam transições de primeira ordem, espera-se que não haja diferenças devido à escolha dos protocolos de medida. Contudo, nossas amostras apresentam histerese térmica observada em medidas de M vs. T obtidas em campos baixos e por isto utilizaremos diversos protocolos de medida a fim de verificar possíveis diferenças no cálculo do EMC.

A aplicação de materiais magnéticos que manifestam o EMC em refrigeração magnética implica em estudos sobre ciclos termodinâmicos diferentes. Em estudos sobre refrigeração magnética, são comuns representações de ciclos envolvendo diagramas de entropia como função da temperatura.

Em 1978, Steyert avaliou que o ciclo de Stirling poderia ser utilizado em refrigeração magnética, e realmente este ciclo acabou desempenhando um importante papel no desenvolvimento da refrigeração magnética [60]. Em 1983, Barclay apresentou uma opção de ciclo em uma conferência da NASA. Ele mostrou que pode-se obter temperaturas mais elevadas do que apontada nas curvas de ΔT se o material magnético for usado simultaneamente como componente magnético ativo e como regenerador. Chen e colaboradores [60,61] avaliaram uma série de ciclos termodinâmicos (Carnot, Ericsson, Stirling e Barclay) para sistemas operando próximo à temperatura ambiente e concluiu que o ciclo de Barclay é o mais eficiente. Já um estudo teórico de von Ranke e colaboradores [60,62] sugere que uma amostra composta constituída de quantidades aproximadamente iguais de $TbNi_2$, $DyNi_2$ e $ErNi_2$ seria um adequado

componente magnético ativo em um ciclo de Ericsson operando em uma faixa de temperatura que vai de 7 K à 22 K.

O ciclo de Ericsson consiste de dois processos isotérmicos e dois processos isocampo (campo aplicado constante), conforme mostra a Figura 2.2.5. Este processo requer a regeneração de calor. A primeira fase (processo isocampo $A \rightarrow B$) o calor é absorvido pela regeneração do lado oposto ($C \rightarrow D$), representando a extração de calor do material refrigerante. A regeneração só pode ser conduzida por uma diferença de temperatura. A transferência de calor representa um processo irreversível o que diminui a eficiência da máquina Ericsson. Uma alteração simultânea do campo magnético e de absorção de calor, ou rejeição, conduz aos processos isotérmicos ($B \rightarrow C$) e ($D \rightarrow A$). Para melhores desempenhos do refrigerador são necessários curvas paralelas no diagrama T-S, que podem ser conseguidas pelo uso de materiais compósitos [63].

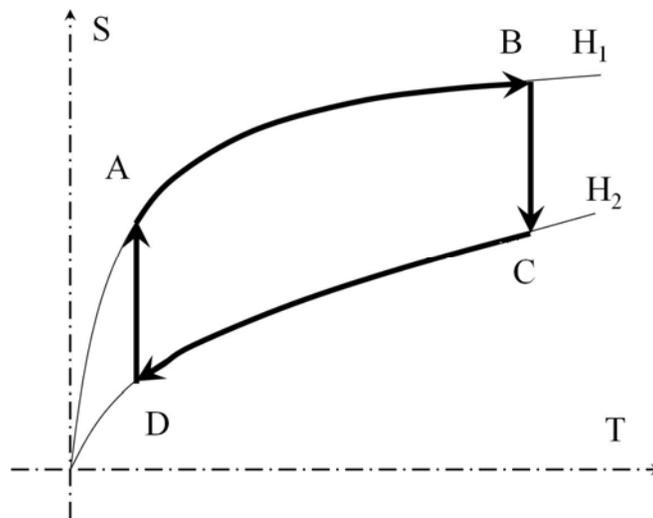


Figura 2.2.5 - Ciclo termodinâmico de Ericsson usado em refrigeração magnética. Aqui, $H_2 > H_1$.

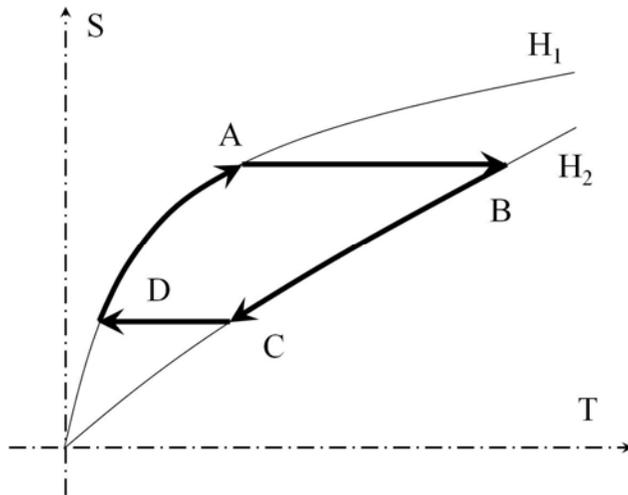


Figura 2.2.6 - Ciclo magnético termodinâmico de Brayton usado em refrigeração magnética. Aqui, $H_2 > H_1$.

O ciclo magnético de Brayton consiste de dois processos isentrópicos (entropia constante) e dois processos isocampo como mostrado na Figura 2.2.6. Quando um material magnetocalórico é movido para uma região de campo magnético maior (processo $A \rightarrow B$), a entropia total permanece constante. Mas, devido a magnetização adiabática, a temperatura no material aumenta. Nesta temperatura mais elevada, o calor é retirado do material ($B \rightarrow C$). No processo de desmagnetização adiabática ($C \rightarrow D$) o material magnetocalórico é resfriado. Na última etapa ($D \rightarrow A$) o calor é absorvido de uma fonte de calor, levando ao resfriamento do dispositivo externo [63].

Por ser uma área ainda em grande expansão, muitos avanços em refrigeração magnética ainda estão por vir e dentre eles ciclos mais eficientes ainda poderão surgir. Apesar de comentados aqui, não usaremos nenhum destes ciclos apresentados: o sentido de sua apresentação foi apenas de ilustrar aplicações de materiais magnetocalóricos.

2.3. O fenômeno de *Exchange Bias* – EB

O fenômeno de *Exchange Bias* (EB) foi observado pela primeira vez por W. H. Meiklejohn e C. P. Bean em 1956 em medidas de histerese de partículas de Co envolvidas em CoO [64]. O EB se caracteriza pelo deslocamento do ciclo de histerese no eixo de campo numa curva M vs. H. Este deslocamento era tal que o “baricentro” da curva de histerese se deslocava para valores negativos de campo.

Contudo, este deslocamento ocorria somente quando a amostra era resfriada de 300 K até 77 K na presença de campos magnéticos, ou seja, a amostra era resfriada a partir de uma temperatura acima da temperatura de Néel até uma temperatura abaixo desta na presença de um campo magnético aplicado com intensidade suficiente para saturar a amostra magneticamente. Caso as amostras fossem resfriadas até uma temperatura maior do que a T_N do CoO, as partículas estudadas apresentavam um comportamento magnético esperado para partículas de Co puro. Isto os levou a conclusão de que este efeito surgia da interação entre a parcela ferromagnética e outra antiferromagnética do material, e que poderia ser descrito em termos de uma de energia de acoplamento (interação de troca) associada a uma anisotropia unidirecional.

Desde então, muitos sistemas que apresentam este comportamento têm sido estudados. A maioria destes sistemas são filmes finos formados por materiais ferromagnéticos (FM) e antiferromagnéticos (AFM) de tal forma que a temperatura Néel do material AFM seja menor que a temperatura de Curie (T_C) do material FM. Outros sistemas também apresentam o EB, tais como sistemas AFM-ferrimagnético e sistemas FM-ferrimagnético [65]. Contudo, sistemas formados por materiais FM e AFM têm sido mais frequentes pois apresentam um melhor controle sobre a interface e porque são mais favoráveis para o desenvolvimento de dispositivos [66,67].

O cerne do estudo de filmes finos que apresentam o EB está na interação de troca que ocorre na interface dos materiais que compõem os sistemas. Somado à diferença entre T_C e T_N , há a necessidade do material AFM apresentar uma anisotropia uniaxial, pois esta anisotropia tem um papel fundamental para a ocorrência do efeito, como será descrito mais a frente.

A Figura 2.3.1 apresenta um ciclo de histerese (momento magnético em função do campo aplicado) de um filme fino de dupla camada composto de FeF_2/Fe medido a 10 K. Além do campo coercitivo, comentado na seção 2.1, outra grandeza é importante na caracterização do EB: o campo de *Exchange Bias* (HE), que é o deslocamento do baricentro do ciclo de histerese. O campo de *Exchange Bias* e o campo coercitivo (HC) estão indicados na figura.

A maneira mais convencional de se calcular estas grandezas é através das expressões

$$HC = \frac{H_+ - H_-}{2} \quad 2.3.1$$

$$HE = -\frac{H_+ + H_-}{2} \quad 2.3.2$$

Onde H_- é valor de campo onde a magnetização é nula quando o campo é reduzido de um valor máximo (ou aonde a curva de histerese corta o eixo de H mais a esquerda) e H_+ é valor de campo onde a magnetização é nula quando o campo é aumentado de um valor mínimo (ou aonde a curva de histerese corta o eixo de H mais a direita).

Desta forma, se o material não exibe EB, $|H_-| = |H_+|$, o que leva a $HC = |H_-| = H_+$ e $HE = 0$. Contudo, nem sempre é prudente utilizar H_- e H_+ obtidos diretamente das curvas, pois a Equação 2.3.2 é válida quando uma certa simetria é apresentada pelo ciclo de histerese. Na Figura 2.3.2 temos um ciclo de histerese obtido a $T = 35 K$ que apresenta o EB, associados à traços de Fe em filmes de FeF_2 [68]. É possível notar o deslocamento da curva desta figura, mas também é nítido que a histerese é deformada e ruidosa. Nestes casos, é comum se utilizar de

métodos alternativos para estimar o deslocamento da curva de histerese. Uma destas alternativas é definir os campos H_- e H_+ a partir dos máximos das derivadas das curvas de M vs. H . Na seção 4 definiremos um outro método de quantificar o deslocamento do ciclo de histerese, ou seja, o valor de HE .

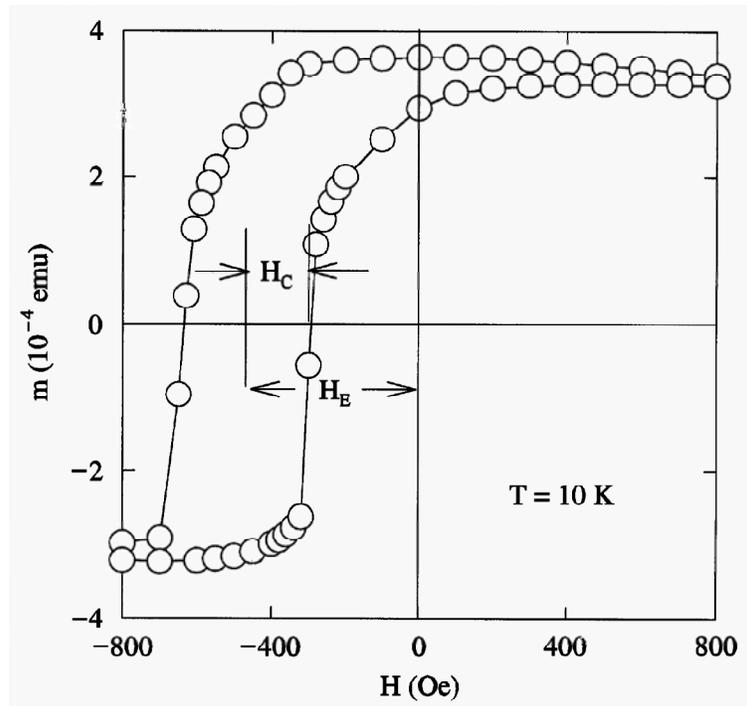


Figura 2.3.1 - Ciclo de histerese de um filme fino de dupla camada de FeF_2/Fe medido a 10 K [65].

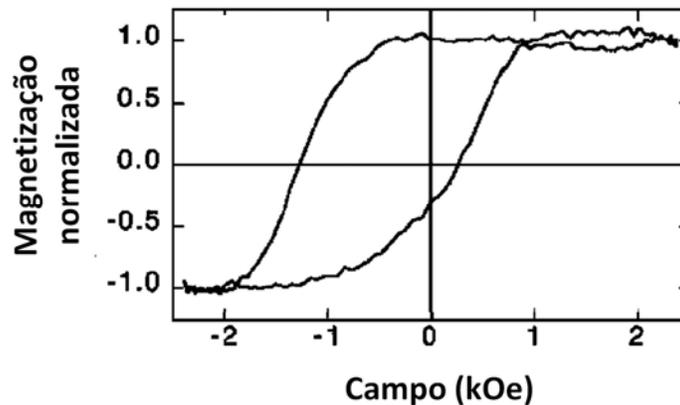


Figura 2.3.2 - *Exchange Bias* no ciclo de histerese produzido em função de linhas de Fe em filmes de FeF_2 obtida a

$T = 35$ K.

A Figura 2.3.3 foi construída para tentar compreender a mudança na configuração dos momentos magnéticos durante a obtenção de uma curva de histerese em um filme fino de dupla camada FM-AFM. Em (i), como $T_N < T_C$, em temperaturas acima de T_N , a parcela AFM do material está aleatoriamente alinhada. Nesta situação, uma magnetização é induzida no material pelo campo H aplicado, estando a parcela FM ordenada. A partir daí, o material é resfriado com o campo ainda aplicado. Abaixo de T_N , a parcela AFM se ordena acoplada à parcela FM, conforme ilustrado em (ii).

Neste momento, a partir de um alto campo a medida de magnetização se inicia reduzindo o campo magnético até que seu sentido se inverta. Em (iii), o campo aplicado começa a ser grande o suficiente (em módulo) para que os momentos magnéticos da parcela FM “tentem” se desacoplar da parcela AFM. Aqui um fato importante deve ser destacado: a parcela AFM é assumida como anisotrópica unidirecionalmente e por isto sua magnetização não se tende a se alinhar com o campo aplicado. Continuando o aumento em módulo do campo no sentido negativo, haverá um valor (ou faixa de valores) de campo em que os momentos magnéticos da parcela FM se desacoplarão da parcela AFM, fazendo com que a magnetização devida a esta parcela aponte no sentido do campo aplicado. Em outras palavras, quando o campo fornecer energia suficiente para que o acoplamento entre as parcelas FM e AFM seja quebrado, a magnetização do material estará na mesma direção e mesmo sentido do campo aplicado, conforme é mostrado em (iv). No sentido inverso de variação do campo aplicado, para valores de campo ainda negativos, a magnetização da parcela FM começa a se acoplar novamente com a parcela AFM que, desde o início deste fictício experimento, continua, em média, apontada na mesma direção (v). Ao continuarmos aumentando o campo, a configuração inicial é atingida novamente e o ciclo pode ser repetido.

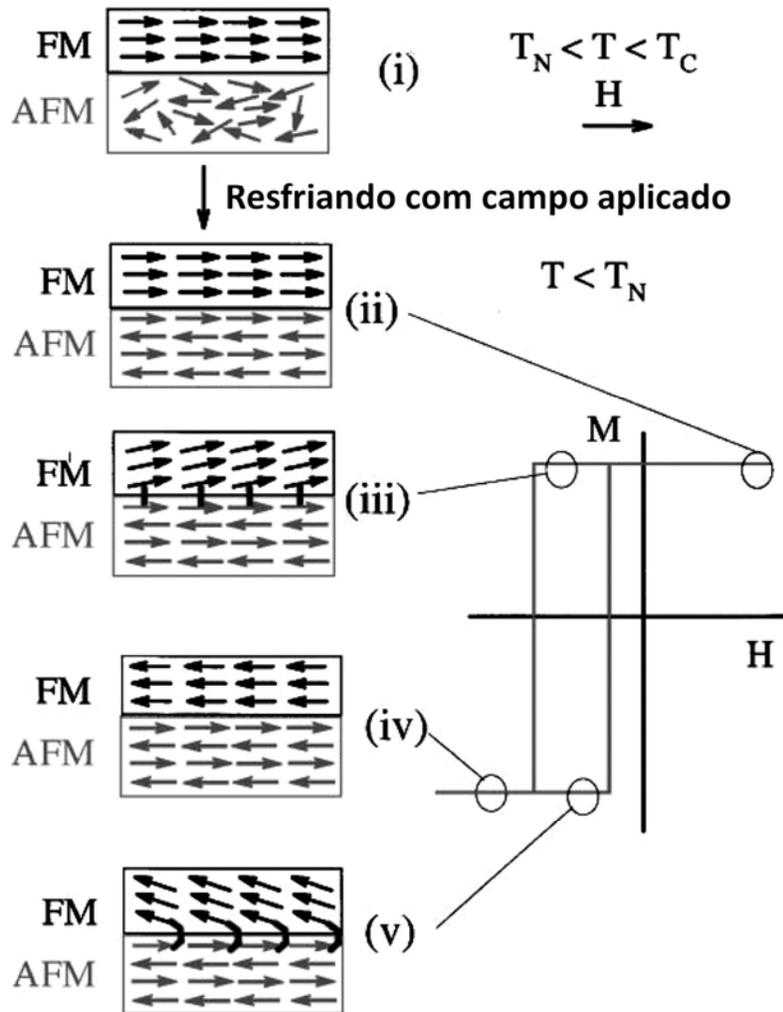


Figura 2.3.3 - Representação do comportamento dos momentos magnéticos durante a medida de uma curva de histerese de um filme fino de dupla camada [65].

É importante destacar uma característica fundamental da parcela AFM: o campo magnético deve induzir uma anisotropia unidirecional a partir desta anisotropia uniaxial ou esta anisotropia unidirecional deve ser intrínseca ao material. Se esta característica não existisse, o efeito de *Exchange Bias* não ocorreria.

Existem muitos mecanismos (muitos fenomenológicos) que visam explicar este comportamento. Comentaremos aqui um modelo simples mas ainda sim muito útil no estudo de

materiais que apresentam este efeito.

O primeiro modelo (e também mais simples) proposto sobre o efeito de EB é baseado em uma energia de troca direta na interação de troca na interface ferro/antiferromagnética. Esta interface é considerada não compensada ou, em outras palavras, a soma dos spins na vizinhança da interface que delimita os materiais é não nula. Este modelo assume que a energia por unidade de área do acoplamento entre a porção ferromagnética e antiferromagnética é [64]

$$E_{direta} = J_1(\mathbf{M}_{AFM} \cdot \mathbf{M}_{FM})$$

onde J_1 é a constante de acoplamento entre as parcelas magnéticas do material, \mathbf{M}_{AFM} e \mathbf{M}_{FM} são os momentos magnéticos por unidade de área das porções antiferromagnética e ferromagnética, respectivamente. Partindo do princípio que a magnetização do filme antiferromagnético não se altera com a reversão da magnetização do filme ferromagnético, podemos dizer então que haverá uma anisotropia unidirecional e o deslocamento da curva de histerese HE pode ser escrita como [64]

$$HE = \frac{J_1}{M_{FM} t_{FM}}$$

onde t_{FM} é a espessura da parcela ferromagnética do filme. Desta equação é possível notar que indiretamente o campo de EB depende de características como parâmetros de rede e do alcance da interação dos íons da parte ferromagnética. No entanto, esta fórmula conduz a campos de polarização que são ordens de grandeza maiores do que os observados. Em função disto outros modelos foram surgindo ao longo do tempo. Contudo, em 2003 Ohldag e colaboradores publicaram um trabalho [69] utilizando este modelo incluindo informações relevantes sobre o comportamento magnético dos momentos na interface dos filmes. Ohldag verificou que na realidade apenas uma pequena percentagem (cerca de 4%, segundo seu trabalho) de momentos na interface AFM são fixos. O resto dos momentos giram “rigidamente” acoplados com os

momentos FM. Ou seja, apenas estes momentos fixos contribuem para a expressão citada acima, de modo que os campos de polarização preditos são reduzidos por um fator de 0.04, o que conduz a valores mais realistas para a polarização de troca. No entanto, a natureza do “aprisionamento” (a sua origem e a magnitude) destes momentos ainda não é conhecida.

3. Sobre as amostras da série $Tb_xPr_{1-x}Al_2$

Todas as amostras estudadas aqui foram estequiometricamente calculadas e preparadas a partir de elementos com pureza de 99.99 % para alumínio e 99.9 % para o térbio e o praseodímio. Os materiais foram fundidos em um forno a arco munido de um cadinho de cobre refrigerado à água, em atmosfera de Ar (com pureza de 99.999 %) visando não comprometer a estequiometria das amostras. Em processos de fusão como este, é comum repetir o processo três vezes para garantir a homogeneidade das amostras, mas amostras da família RAI_2 (onde R é um íon terra-rara) costumam “explodir” quando iniciado o processo de fusão pela segunda vez. Assim, as amostras foram fundidas somente uma vez por um tempo relativamente grande mantendo o cadinho em movimento para auxiliar na homogeneização do material. Esta “explosão” ocorre porque o resfriamento da amostra é heterogêneo, pois a amostra está em contato com o cadinho de Cu refrigerado, sendo o resfriamento mais rápido na base do que no topo, produzindo grãos menores na base e maiores no topo e gerando uma tensão interna muito grande.

Após o processo de fusão, as amostras foram encapsuladas em um tubo de quartzo sob atmosfera de Ar e levadas a um forno à 1000°C por 5 horas e resfriadas em água a temperatura ambiente.

As medidas magnéticas e as medidas de calorimetria foram realizadas usando equipamentos comerciais da Quantum Design (PPMS e SQUID).

Na Figura 3.1 é possível observar o comportamento dos difratogramas de pó das amostras desta série. Os pós foram obtidos a partir da moagem das amostras com posterior peneiramento de $20\ \mu\text{m}$. O difratômetro comercial utilizado foi um Philips PW1710, com geometria Bragg-

Brentano, radiação $\text{CuK}\alpha$, incluindo um monocromador para feixe de raios-X difratado, passos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 5 segundos por ponto medido.

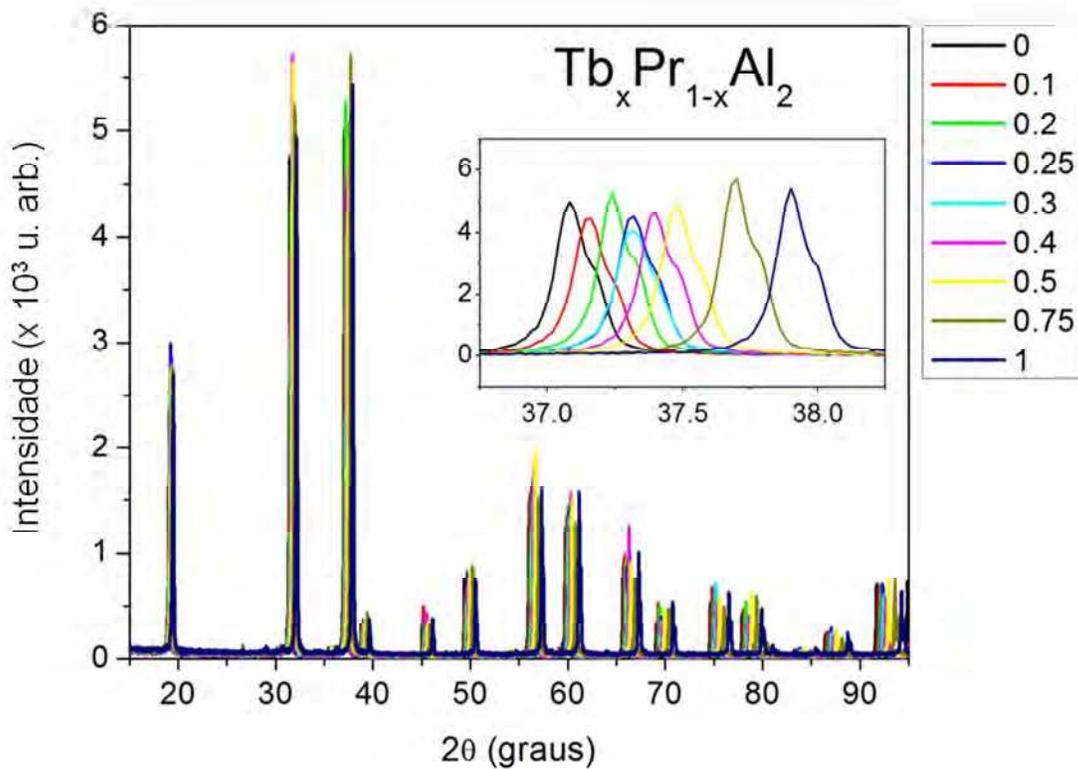


Figura 3.1 – Difratogramas de raios X da série Tb-Pr-Al. Em detalhe, o deslocamento dos picos referentes ao plano (311).

Em detalhe na Figura 3.1 observamos o comportamento do pico relativo a reflexão do plano (311). Utilizando o método de Rietveld [70] de ajuste dos difratogramas, pudemos comprovar a estrutura cúbica dos compostos e calcular o parâmetro de rede ‘a’. Um exemplo do bom ajuste obtido por este método pode ser visto na Figura 3.2. A Figura 3.3 mostra a evolução linear e decrescente do parâmetro de rede com o aumento de ‘x’, o que corresponde ao comportamento visto nos difratogramas da Figura 3.1.

Pelo ajuste dos difratogramas de raios X também é possível obter o tamanho médio dos cristalitos (L) que formam as amostras. Para o cálculo de L pode ser realizado via aproximação

proposta por Williamson e Hall [71]:

$$L = \frac{K\lambda}{\omega \cos\theta}$$

Onde K é a constante de Scherrer que depende de aspectos físicos de simetria do cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios X, ω é a largura do pico à meia altura e θ é a posição do pico escolhido para o cálculo.

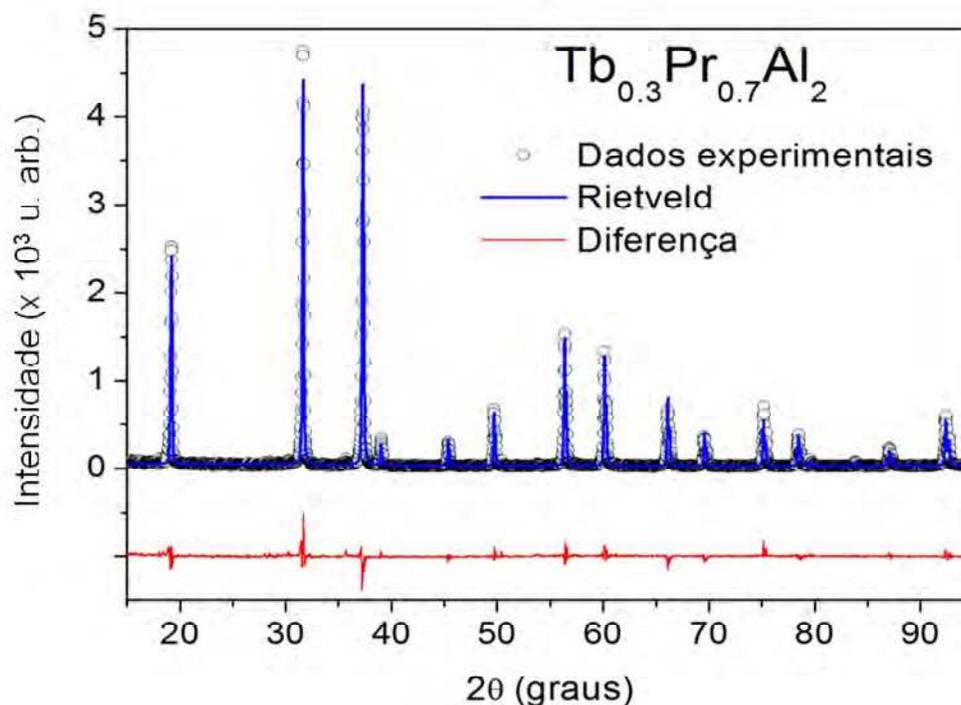


Figura 3.2 - Ajuste do difratograma de raios X da amostra em pó do composto $Tb_{0.3}Pr_{0.7}Al_2$ (tratado termicamente) pelo método de Rietveld.

No caso de ω se faz necessário uma correção do fator instrumental nos valores do pico. Para esta correção utiliza-se uma amostra padrão de alumina. Na Figura 3.4 é possível observar uma leve tendência de aumento no tamanho dos cristalitos, que tem ordem de grandeza de 10^3 Å, com relação a concentração.

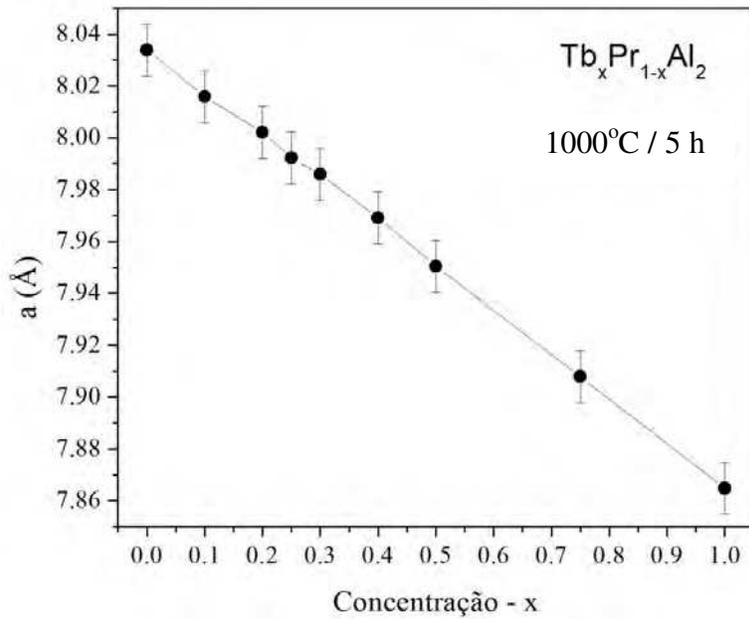


Figura 3.3 - Evolução do parâmetro de rede 'a'.

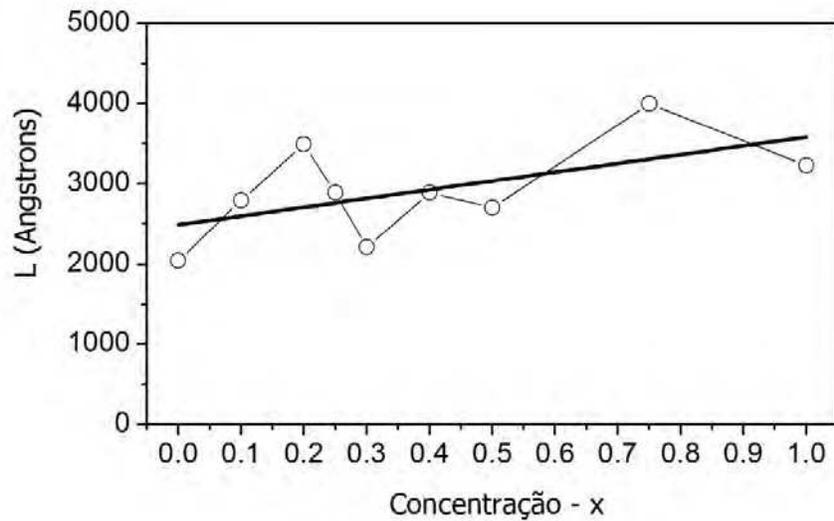


Figura 3.4 - Tamanho dos cristalitos e a deformação destes em função da concentração 'x'.

Medidas de magnetização em função da temperatura, utilizando um campo baixo, também foram realizadas e podem ser vistas na Figura 3.5. Os outros componentes desta série foram omitidos na Figura 3.5 para facilitar a visualização.

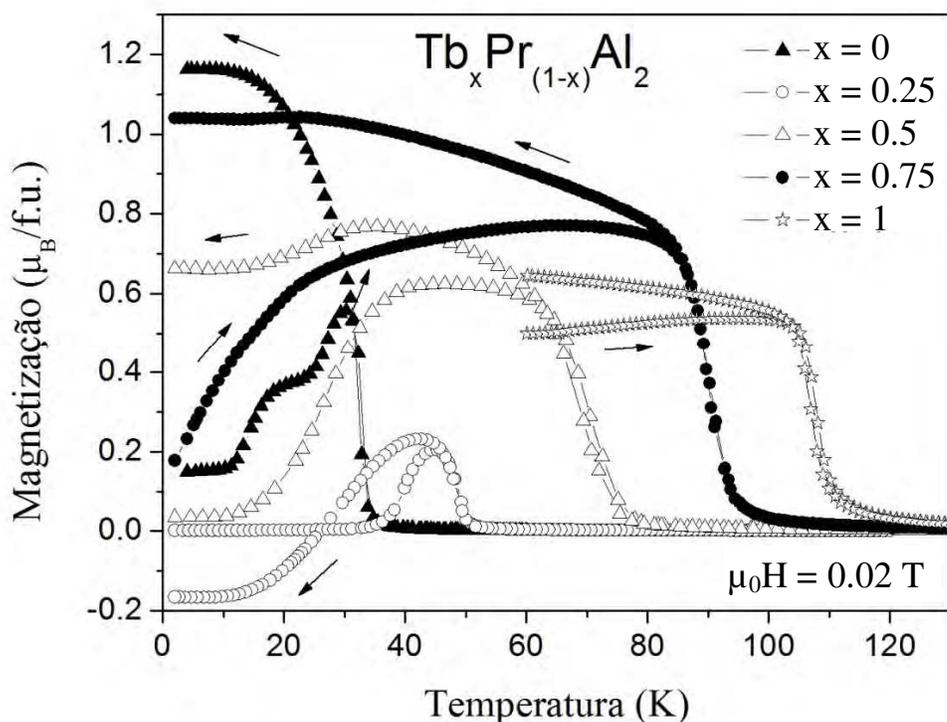


Figura 3.5 - Curvas de magnetização em função da temperatura da série Tb-Pr-Al.

Apesar de ser uma nomenclatura bastante usada, chamaremos a atenção para o nome dado a estas curvas de M vs. T . Quando a medida é realizada após a amostra ter sido resfriada a campo zero, chamamos esta curva de ZFC (*zero field cooling*). Quando a medida é realizada reduzindo a temperatura com campo baixo aplicado, esta curva é chamada de FC (*field cooling*) e quando a medida é realizada aumentando a temperatura logo após a temperatura ter sido reduzida com a amostra imersa em campo magnético aplicado, a curva é chamada de FH (*field heating*).

O formato destas curvas FC de M vs. T nos indica que a fase ordenada é ferrimagnética nos compostos da família em baixas temperaturas e que há uma concorrência entre as duas subredes que compõe do material. Isto pode ser visto quando atentamos para o fato das mesmas não indicarem um comportamento de tendência à saturação em temperaturas abaixo da temperatura crítica de ordenamento.

Algumas curvas de calor específico à pressão constante (C_p), com campo magnético aplicado, em função da temperatura apresentam um pico na região ferrimagnética que estão relacionados com o ordenamento das duas subredes. Isto será comentado mais a frente.

A derivada positiva das curvas FC de M vs. T é mais acentuada na curva do composto $Tb_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$ (ou, pela nomenclatura que usaremos para a amostra, AMPD47). Em função desta observação, outras amostras com estequiometrias próximas a esta foram produzidas.

Aqui cabe um comentário: as curvas de FC e FH de todos os compostos estudados neste trabalho apresentam reprodutibilidade independente da amostra, ou seja, duas amostras de mesma composição e mesmo tratamento térmico apresentam praticamente as mesmas curvas FC e FH pra um mesmo campo H aplicado. Contudo, isto não acontece com as curvas ZFC. Na próxima seção voltaremos a abordar o assunto.

Na Figura 3.6 é possível observar o comportamento das curvas FC dos compostos com concentração próxima de $x = 0.25$. É possível notar uma mudança muito grande de comportamento da amostra com $x = 0.1$ para a amostra com $x = 0.2$. Além disto, as amostras com $x = 0.2$ e com $x = 0.25$ (AMPD47) apresentam uma magnetização negativa em temperaturas menores que 26 K (para a AMPD47) e 37 K (para a amostra com $x = 0.2$).

Algumas amostras apresentam este comportamento anômalo de magnetização negativa nas curvas ZFC, como pode ser observado na Figura 3.7. Contudo, este comportamento será explicado no próximo capítulo.

A partir destes dados de magnetização foi possível determinar as temperaturas de transição ferri-paramagnética (T_C) e verificar uma linearidade entre T_C e a concentração 'x', como pode ser visto na Figura 3.8.

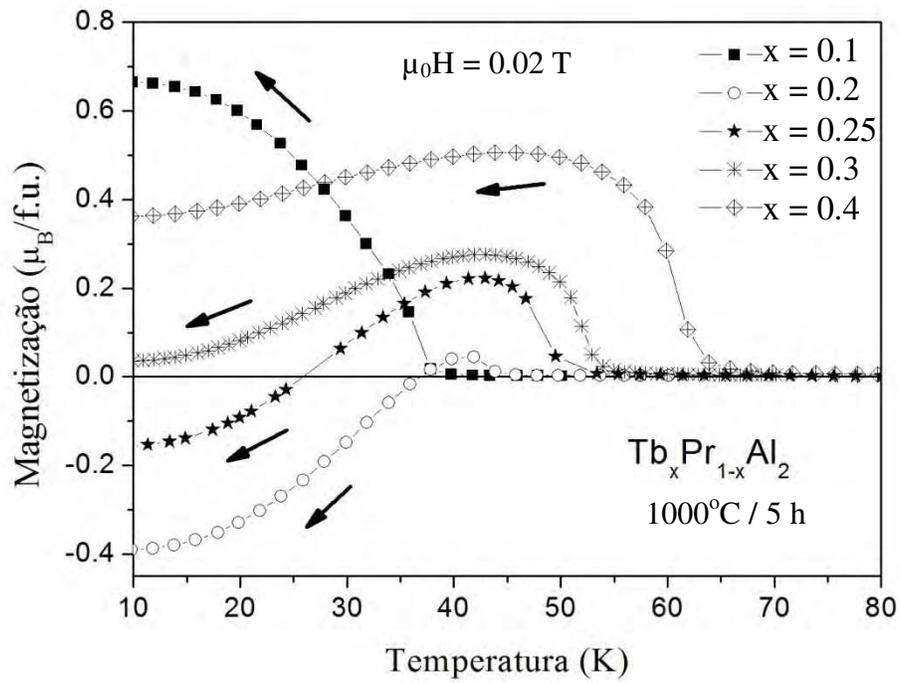


Figura 3.6 - Curvas FC para algumas amostras da família Tb-Pr-Al obtidas com campo baixo.

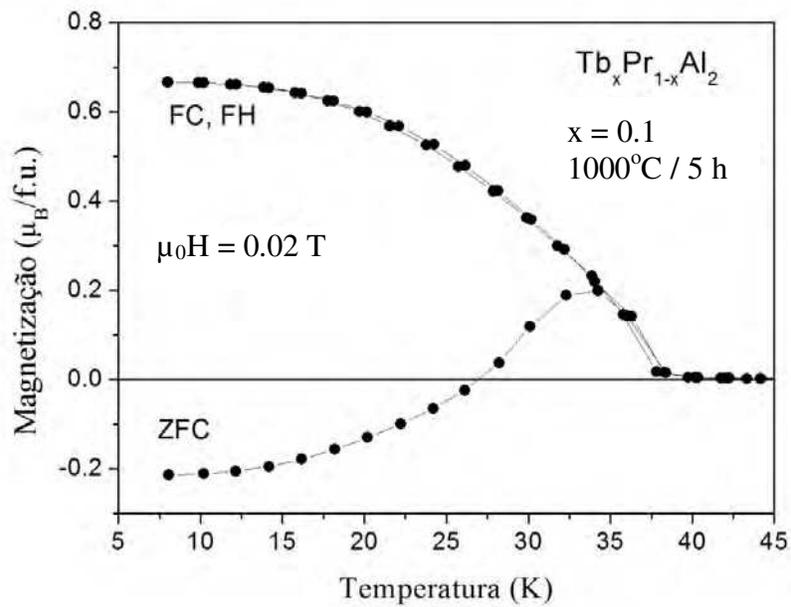


Figura 3.7 - Curvas de de M vs. T obtidas com 0.02 T da amostra com $Tb_{0.1}Pr_{0.9}Al_2$.

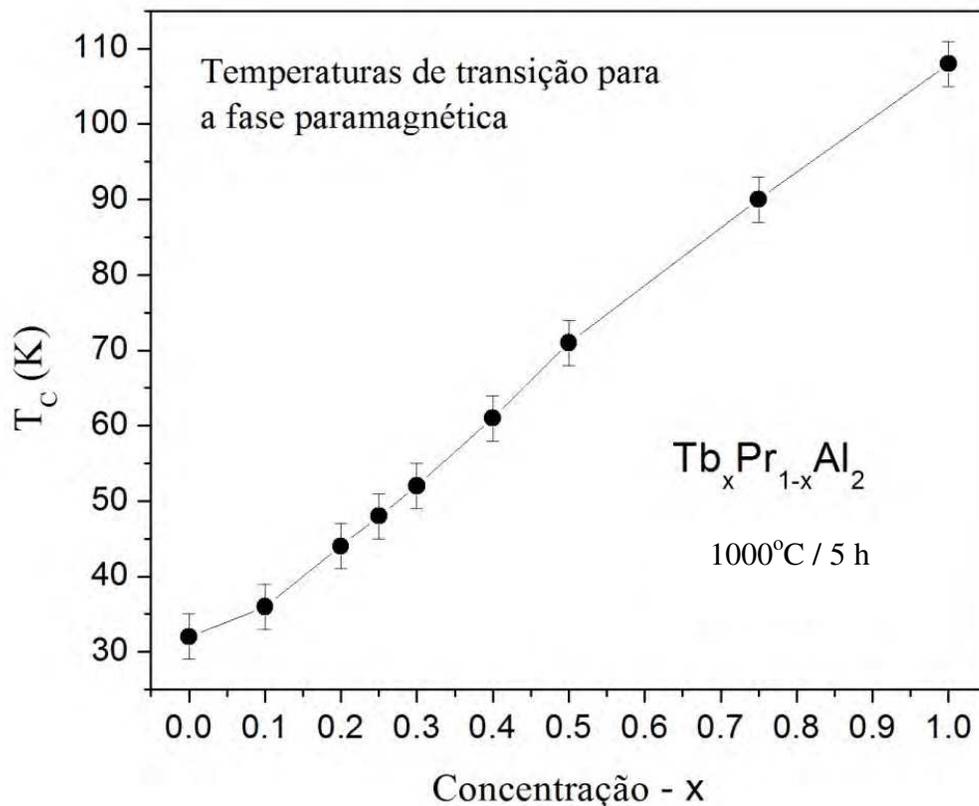


Figura 3.8 - Comportamento da temperatura de Curie dos compostos da série Tb-Pr-Al em relação às temperaturas de Curie dos compostos $PrAl_2$ e $TbAl_2$ e em função da temperatura.

Os valores de T_c com relação a 'x' apresentados na Figura 3.8 estão em concordância com os valores destas transições observados nas curvas de calor específico (Figura 3.9). Os valores das transições dos compostos $TbAl_2$ e $PrAl_2$ estão de acordo com a literatura [18].

Se considerarmos que o material é composto por duas subredes magnéticas (formadas pelos íons de Tb e Pr) e que estas subredes tem acoplamentos ferromagnético (Tb-Tb e Pr-Pr) e antiferromagnético (Tb-Pr), é de se esperar que as transições ferro-paramagnéticas destas subredes influenciem o comportamento magnético destes materiais.

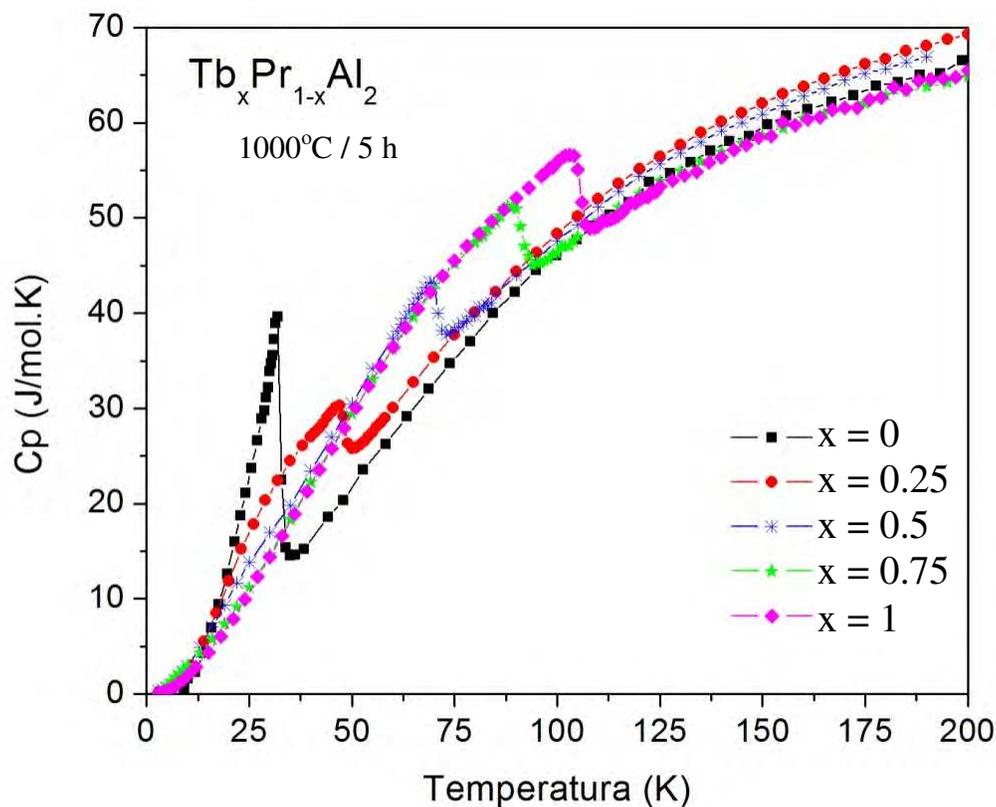


Figura 3.9 - Curvas de calor específico de algumas das amostras da família Tb-Pr-Al.

É possível observar isto pelas curvas de C_p com campo aplicado nas amostras com baixa concentração de 'x': um pico aparece sempre em torno desta temperatura. Na Figura 3.10 apresentamos alguns exemplos de curva de C_p com e sem campo aplicado.

A curva de C_p com campo aplicado de 5 T do composto $Tb_{0.2}Pr_{0.8}Al_2$ apresenta um pico que sugere uma transição em torno de 35 K. Para o composto com $x = 0.4$ este pico já se apresenta bastante atenuado e numa temperatura um pouco menor (aproximadamente 25 K).

Já no composto $Tb_{0.75}Pr_{0.25}Al_2$, este pico não aparece mais. Este pico está diretamente associado ao ordenamento da subrede formada pelos íons Pr e a redução de sua amplitude em função do aumento concentração 'x' está relacionado à uma influência desta subrede cada vez menor no comportamento magnético total do material.

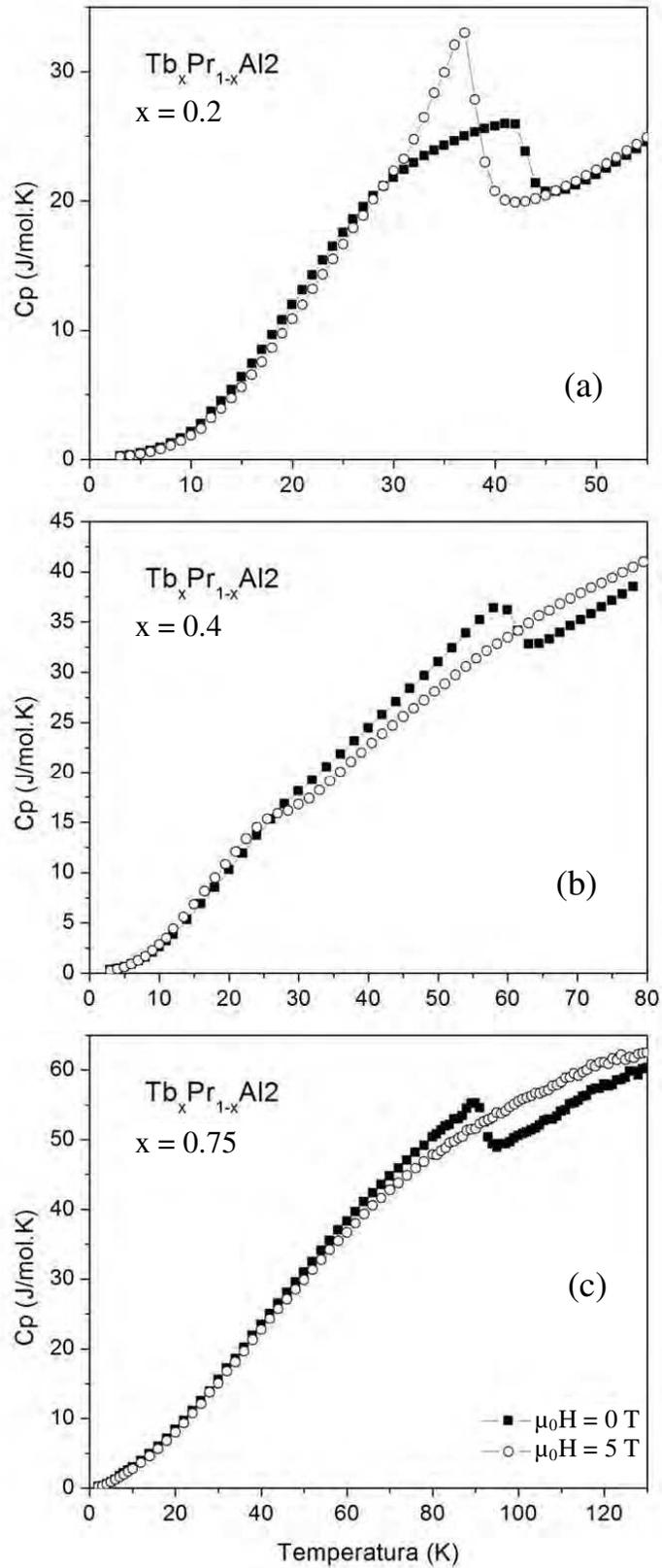


Figura 3.10 - Exemplos de curvas de C_p da série Tb-Pr-Al. A legenda é a mesma para as três partes da figura.

Uma grandeza magnética importante que pode ser obtida a partir das curvas de C_p é o momento angular efetivo (J_{ef}) do composto. O magnetismo nestes compostos é devido aos íons de terras raras, pois o Al é não magnético, e a interação dos íons magnéticos com o campo cristalino tem um papel importante no comportamento magnético destes materiais. E conforme discutimos em seções anteriores, podemos separar as contribuições magnética e estrutural do calor específico. Na Figura 3.11 podemos comparar as curvas de C_p para os compostos LaAl_2 , LuAl_2 e $\text{Tb}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}\text{Al}_2$ [72,73].

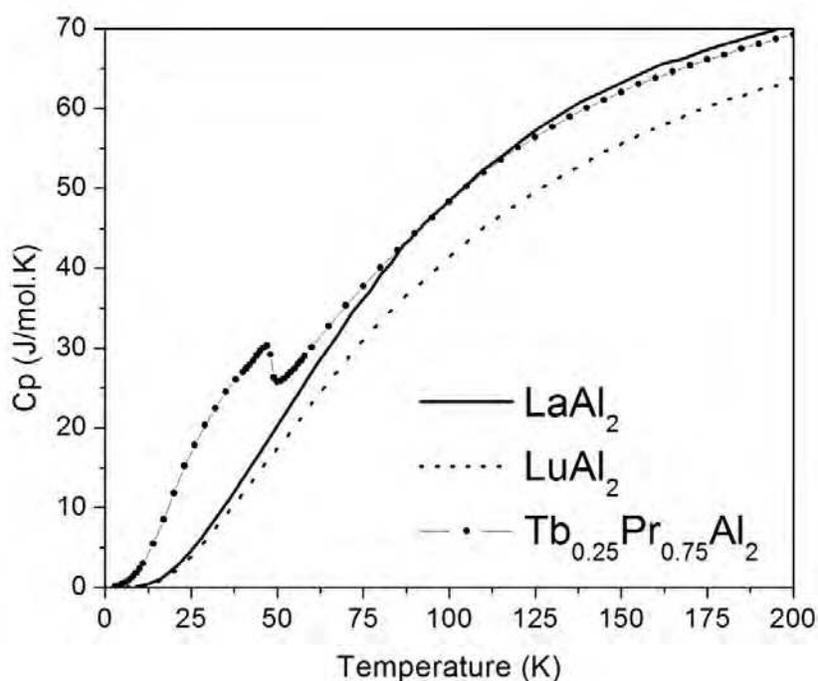


Figura 3.11 - Comparação entre as curvas de C_p do LaAl_2 e LuAl_2 com o composto $\text{Tb}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}\text{Al}_2$.

Utilizando a expressão 2.2.14 é possível separar as contribuições magnética das demais nas curvas de calor específico. Na Figura 3.12 apresentamos um exemplo de separação para o composto $\text{Tb}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Al}_2$. A partir dos valores encontrados para as saturações das entropias magnéticas e utilizando a Equação 2.2.15, fomos capazes de calcular os valores de momento magnético efetivo para cada composto estudado aqui.

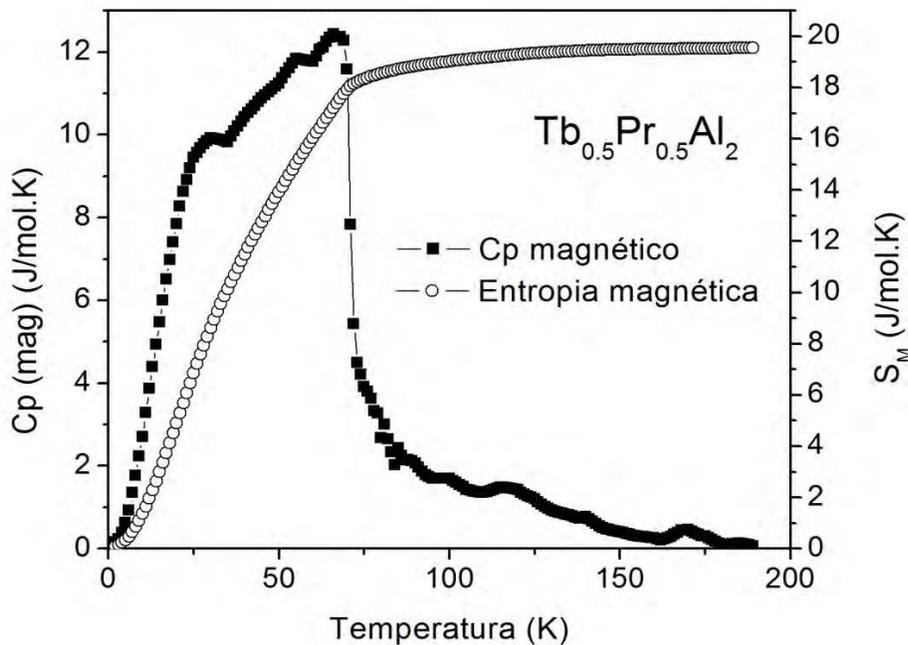


Figura 3.12 - Componente magnética do calor específico e a entropia magnética relativa ao composto $Tb_{0.5}Pr_{0.5}Al_2$.

Sob o ponto de vista da teoria do cristal virtual, os parâmetros e as grandezas físicas relacionados aos materiais estudados neste trabalho podem ser vistos como uma combinação linear dos parâmetros e grandezas físicas dos membros dos extremos da família ($TbAl_2$ e $PrAl_2$), ou seja, dependentes linearmente da concentração de Tb. Assumindo este modelo, pode-se considerar que existe uma relação entre n e ' x ' e, seguindo este raciocínio, foi possível calcular os momentos efetivos J_{ef} . O resultado pode ser observado na Figura 3.13.

Os círculos pretos nesta figura indicam os valores de J_{ef} para os íons terras raras livres. Comparando estes valores com os calculados a partir de dados experimentais dos compostos, é possível verificar um bom acordo entre eles. Nesta figura podemos ver uma tendência linear de J_{ef} com relação à concentração ' x ', o que indica um acoplamento antiferromagnético entre os íons Tb e Pr. Porém, se há um comportamento diferente do linear, nossas medidas não foram suficientemente precisas para tal. A imprecisão destes resultados está relacionada não só a

imprecisão dos dados experimentais mas também à aproximação assumida nestes cálculos.

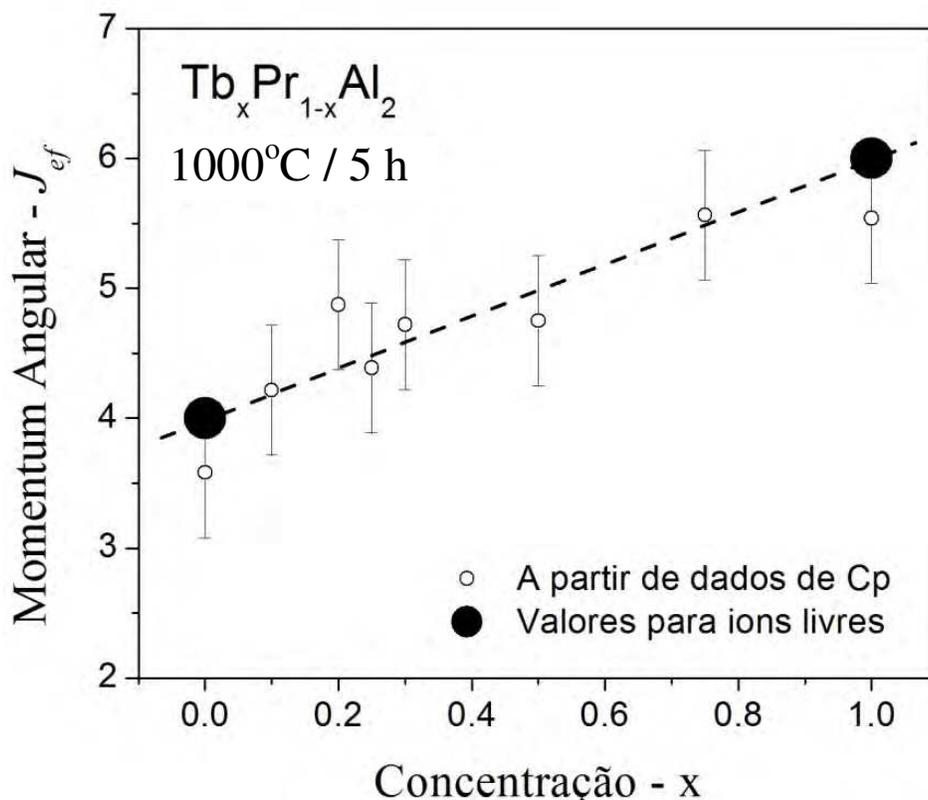


Figura 3.13 - Comportamento do momentum angular das amostras ao longo da série.

A partir das curvas de C_p vs. T foi possível calcular as curvas de entropia com e sem campo aplicado para cada uma das amostras. Na Figura 3.14 apresentamos como exemplo as curvas de entropia do composto $Tb_{0.1}Pr_{0.9}Al_2$.

Destas curvas é possível calcular as variações adiabáticas de entropia à temperatura constante (ΔS) e de temperatura à entropia constante (ΔT). Como as curvas de entropia não se cruzam em todo intervalo de temperatura, podemos prever que tanto ΔS quanto ΔT terão somente um máximo (pico). Isto também pode ser previsto observando as figuras de M vs. T para esta amostra ($x = 0.1$): a derivada destas curvas não se alteram tanto com o aumento da temperatura. Contudo, o mesmo não acontece em outras. Para algumas amostras, as curvas de entropia se

cruzam, gerando um segundo pico invertido, invertendo o sinal do pico de ΔS . A Figura 3.15 exemplifica isto.

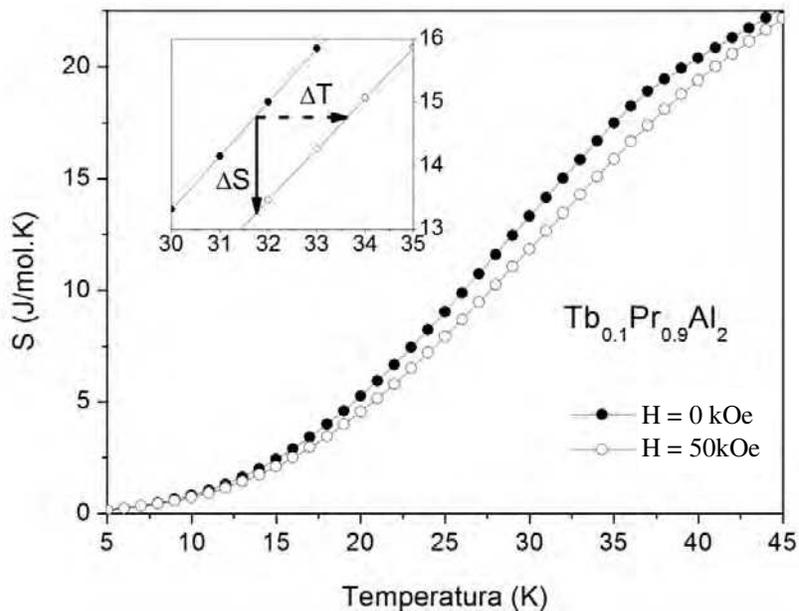


Figura 3.14 - Curvas de entropia com e sem campo aplicado do composto $Tb_{0.1}Pr_{0.9}Al_2$. Em detalhe, as setas indicam as variações adiabáticas de entropia à temperatura constante e de temperatura à entropia constante.

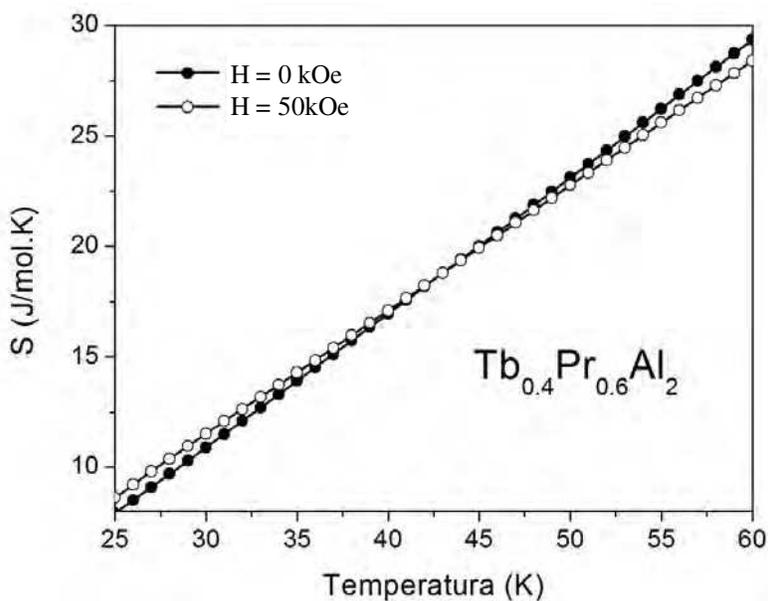


Figura 3.15 - Curvas de entropia com e sem campo aplicado do composto $Tb_{0.4}Pr_{0.6}Al_2$.

Quando comparamos as curvas de ΔS vs. T calculadas via curvas de Cp vs. T e calculadas via curvas de M vs. T com diversos campos aplicados, vemos um bom acordo entre os métodos, apesar das curvas de M vs. T terem diferentes formatos (ZFC, FC e FH). Isto se deve ao fato de que para campos mais altos as curvas coincidirem, fazendo com que a diferença causada pelas curvas obtidas com campos baixos seja pequena o suficiente para não influenciar o resultado final. Na Figura 3.16 mostramos um exemplo desta situação para a amostra do composto onde $x = 0.75$. É possível reparar que para campos maiores que 0.2 T não há distinção significativa entre as curvas ZFC, FC e FH.

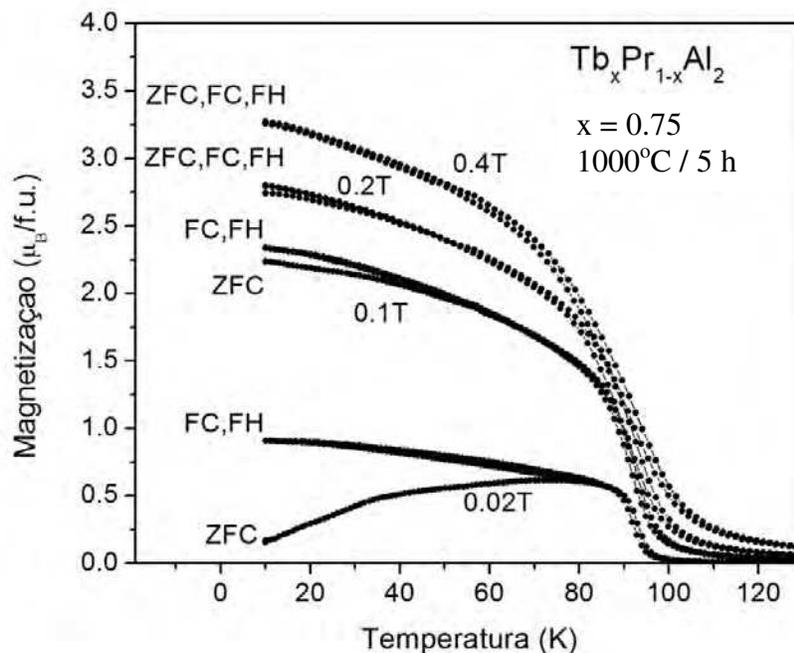


Figura 3.16 - Curvas de M vs. T da amostra $Tb_{0.75}Pr_{0.25}Al_2$ obtidas sob vários campos aplicados.

Outro método que pode ser utilizado é fazer uso de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado. Este método, muito usado para o cálculo do EMC, tem sua validade sendo muito discutida, principalmente, no cálculo do efeito em materiais que apresentam transições de primeira ordem. Um dos argumentos é que estas transições são associadas a descontinuidades na função de magnetização em termos da temperatura e do campo aplicado e

por isto as relações de Maxwell da termodinâmica poderiam não ter validade. Contudo, nestas amostras, todos estes métodos resultaram em curvas de ΔS com um bom acordo.

Na Figura 3.17 podemos verificar as curvas de ΔS vs. T para uma variação de campo de 5 T obtidas por diversos protocolos de medida da amostra do composto $Tb_{0.5}Pr_{0.5}Al_2$. A partir das curvas de M vs. H conseguimos calcular uma das grandezas que caracterizam o EMC (ΔS) e das curvas de C_p vs. T a outra grandeza (ΔT).

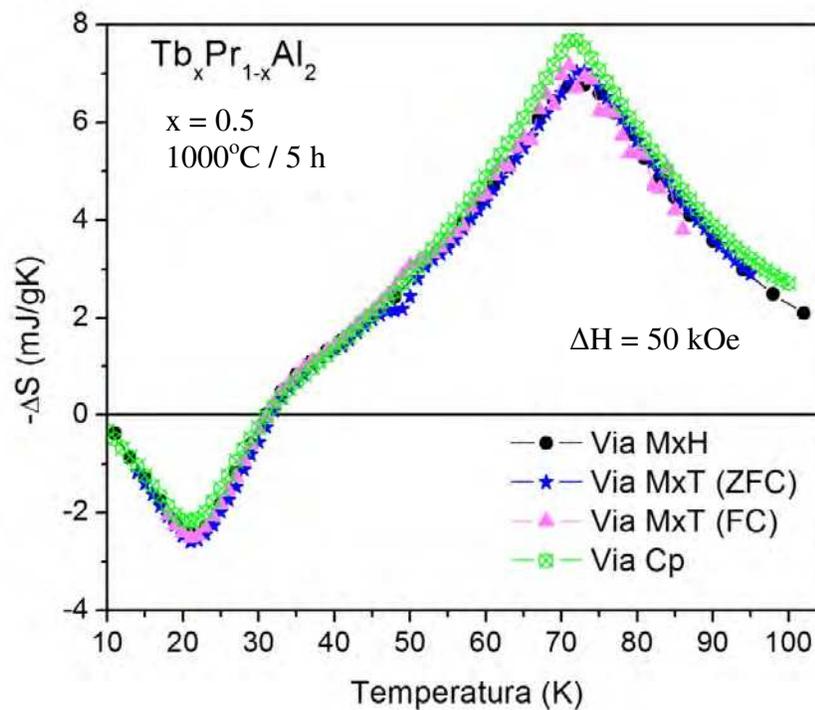


Figura 3.17 - Curvas de ΔS do composto $Tb_{0.5}Pr_{0.5}Al_2$ com variação de campo de 50 kOe obtidas sob vários protocolos.

Na Figura 3.18 é possível observar a evolução do comportamento das curvas de ΔS vs. T de algumas amostras ao longo da série estudada. Há uma distinção muito grande entre a curva da amostra com $x = 0$ das demais, como se não houvesse uma continuidade na evolução do ΔS .

A amostra com $x = 0$ apresenta um único pico em aproximadamente 34 K e de amplitude absoluta de aproximadamente 20 mJ/gK, ao passo que as amostras com $x = 0.75$ e $x = 1$ também

apresentam somente um pico, porém com amplitude absoluta menor. As amostras também apresentam picos onde se nota uma evolução praticamente linear tanto na amplitude quanto na posição em temperatura. As posições destes picos acompanham a posição das temperaturas de Curie. Além destes picos citados até aqui, as amostras com $x = 0.25$ e $x = 0.5$ também apresentam um pico invertido, relacionados com a transição que ocorre em temperaturas menores que T_C .

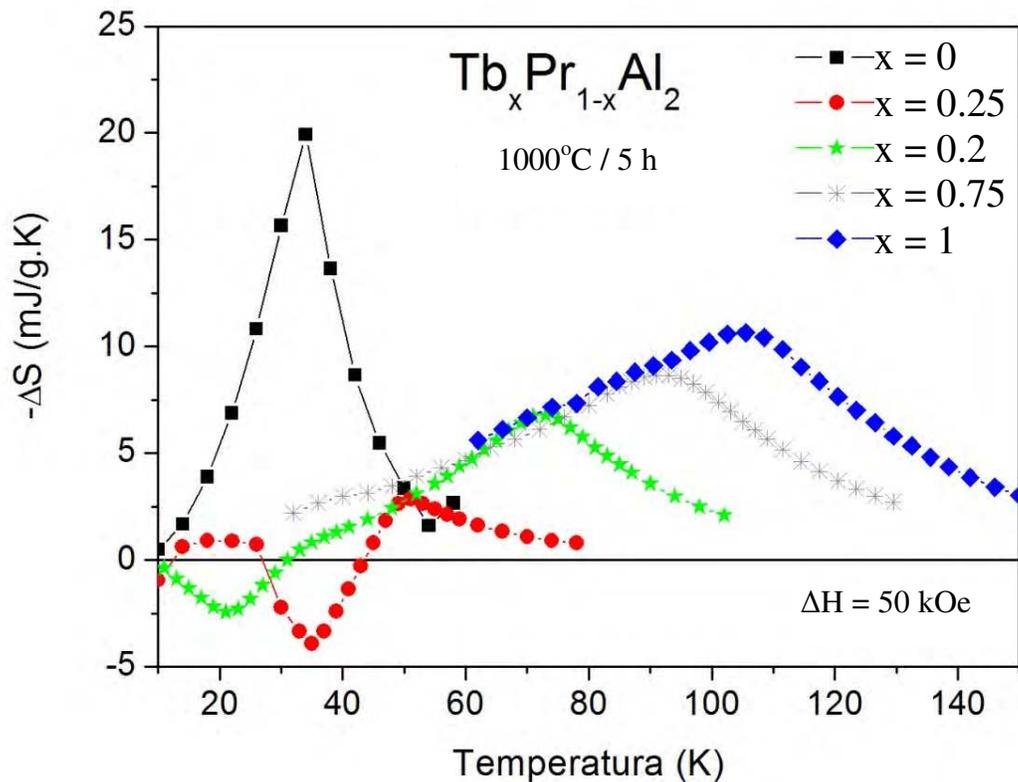


Figura 3.18 - Variação adiabática de entropia para uma variação de campo de 5 T para as amostras com $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.

Na Figura 3.19 apresentamos as curvas de ΔS para as amostras com estequiometria próximas de $x = 0.25$ que também apresentam um pico invertido.

Além disto, também é possível notar a evolução do pico presente na curva da amostra com $x = 0$ ao longo da série. Este pico tem sua amplitude absoluta diminuída e sua posição deslocada para valores menores em temperatura conforme a concentração ' x ' aumenta. Da mesma forma, a amostra com $x = 0.2$ apresenta um pico invertido em aproximadamente 40 K.

Este pico tem sua amplitude absoluta aumentada até a concentração $x = 0.25$, onde chega a um máximo de $|\Delta S| \sim 4 \text{ mJ/g.K}$ em aproximadamente 35 K, e então começa a diminuir para concentrações maiores, e tem sua posição em temperatura deslocada para valores menores até desaparecer. Os comportamentos descritos destes dois picos estão relacionados com a competição entre as subredes, ou seja, com o ordenamento da subrede formada pelos íons Pr.

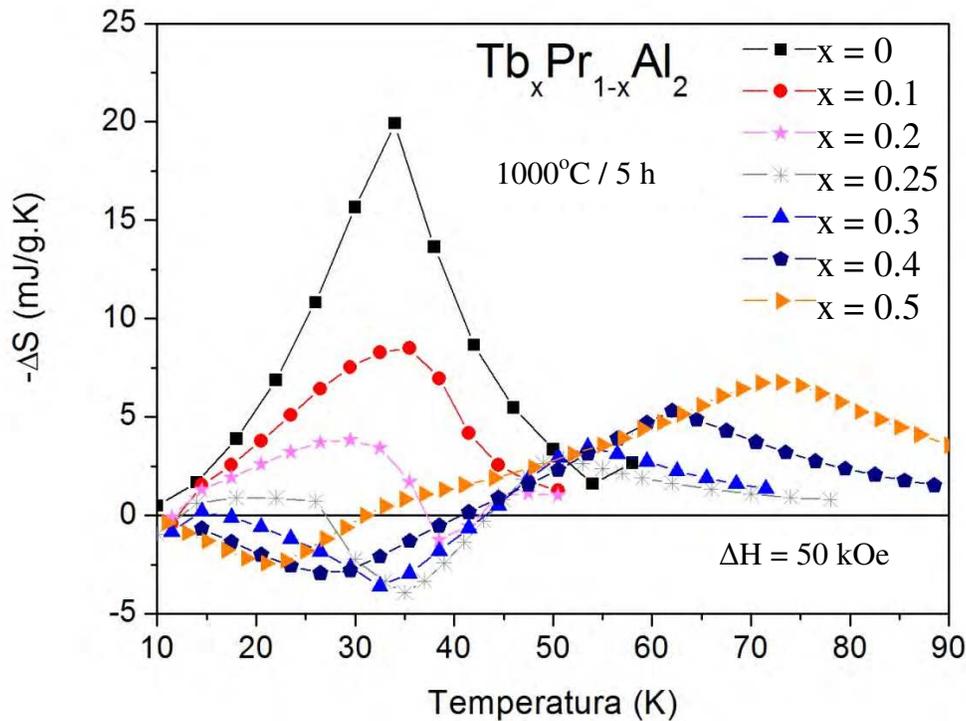


Figura 3.19 - Variação adiabática de entropia para uma variação de campo de 50 kOe para as amostras com $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4$ e 0.5 .

Quando comparamos estes valores de ΔS com os valores para o Gd puro, que também apresenta ΔS devido a transições de segunda ordem, vemos que estes valores têm a mesma ordem de grandeza [50]. Contudo as larguras destas curvas a meia altura são bem distintas, dependendo da concentração ' x ', o que pode influenciar em comparações entre as capacidades refrigerantes destes materiais.

Numa comparação com materiais de família semelhante (RAl_2), ou quando comparamos

com outros materiais que apresentam transição de segunda ordem no mesmo intervalo de temperatura que a série estudada aqui [60], vemos que os valores obtidos aqui são compatíveis.

Contudo, para o caso de ΔT , não temos pontos suficientes para calcular esta grandeza, como poderá ser visto mais adiante. Em função das amostras estudadas aqui apresentarem mais de um pico, para calcular RCP iremos somar o valor desta grandeza relativa aos dois picos (quando houver) conforme a Equações 2.2.16. Não entraremos aqui em discussões mais específicas sobre a aplicabilidade destas amostras como material refrigerante ou em que ciclos de refrigeração sua eficiência seria otimizada, nossa preocupação é tão somente para uma caracterização inicial.

Na Tabela 3.1 apresentamos os valores de RCP calculados. Desta tabela podemos observar que para concentrações próximas de $x = 0.2$, os valores de RCP são mais baixos. Além disto, em todas as amostras em que há misturas de Tb e Pr, o RCP é menor que para as concentrações $x = 0$ e $x = 1$, exceto para $x = 0.75$.

Na Figura 3.20 apresentamos as curvas de ΔT em função da temperatura para quase todas as amostras da série para uma variação de 5 T obtidas a partir das curvas de C_p vs. T . Assim como no caso das curvas de ΔS , algumas amostras também apresentam picos invertidos, o que era esperado, e as posições dos picos tem uma evolução bem próxima da linear com relação à concentração. Contudo, aqui o pico invertido é maior na amostra com $x = 0.4$, onde sua amplitude absoluta é comparável com o pico normal. A consequência disto é que a amostra produz um aquecimento e um resfriamento semelhantes (cerca de 0.3 K/T).

A amostra que apresenta melhor relação de ΔT por campo aplicado é a amostra com $x = 0.75$. Nesta amostra, a variação de temperatura produzida chega a aproximadamente 0.7 K/T.

Quando comparamos estes resultados com uma família similar ($Gd_xPr_{1-x}Al_2$), notamos

que há poucas diferenças de amplitude. O que não ocorre em relação à posição dos picos, pois estes acompanham T_C desta família.

Tabela 3.1 - Valores de RCP(S) e RCP(S) total para variações de campo aplicado de 2 T e 5 T.

x	$\mu_0\Delta H = 2 \text{ T}$	$\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$
	RCP(S) (mJ/g)	RCP(S) (mJ/g)
0	116	320
0.1	72	168
0.2	37	72
0.25	45	108
0.3	51	114
0.4	67	249
0.5	111	281
0.75	176	528
1	265	770

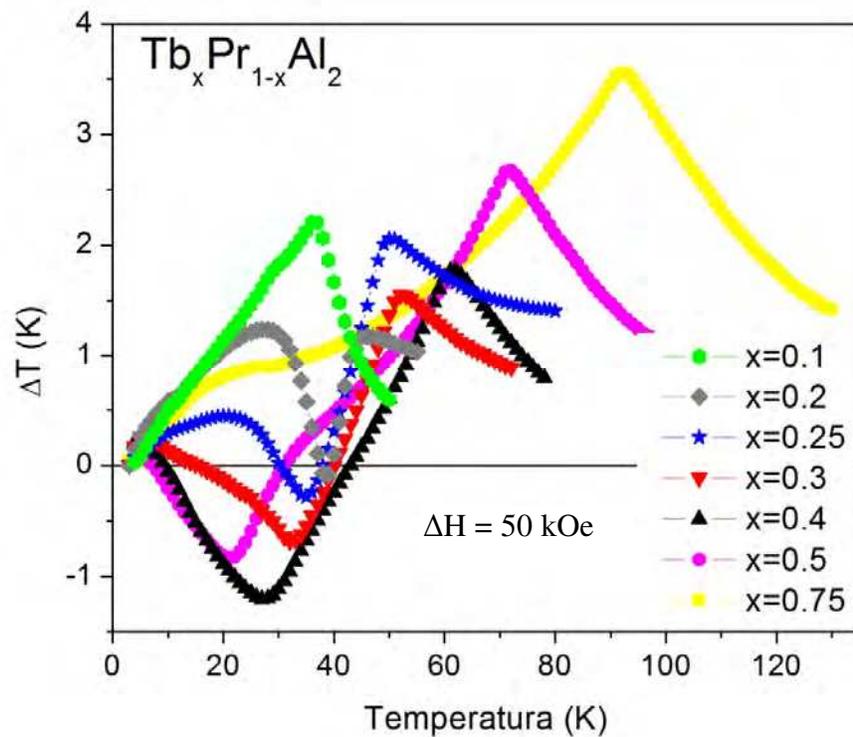


Figura 3.20 - Variação adiabática de temperatura para uma variação de campo de 50 kOe para as amostras com $x = 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5$ e 0.75 .

Fazendo o mesmo estudo comparativo feito em relação às curvas de ΔS , vemos que os valores de ΔT destas amostras são inferiores aos valores apresentado pelo Gd. Contudo as larguras a meia altura destas curvas de ΔT podem ser bem diferentes. Vemos também que, assim como no caso de ΔS , os valores obtidos aqui para ΔT são compatíveis com os resultados encontrados na literatura para materiais da família RAI_2 e para outros materiais que apresentam transição de segunda ordem neste intervalo de temperatura [50,60].

4. O composto $Tb_{0.3}Pr_{0.7}Al_2$

Dentre todas as amostras estudadas neste trabalho, a JC49 ($x = 0.3$) e a AMPD47 ($x = 0.25$) apresentaram o *Exchange Bias* e por isto duas seções desta tese foram dedicadas a elas.

Uma das grandezas mais importantes a ser conhecida ao iniciarmos um estudo em um material magnético é a temperatura de transição (T_C). Neste sentido, medidas de magnetização em função da temperatura (M vs. T) foram realizadas. Além disto, a partir do comportamento destas curvas, algumas outras características do material são passíveis de serem observadas ou apontadas, como o comportamento típico de sistemas ferrimagnéticos. As curvas de M vs T e medidas de calor específico em função da temperatura (C_p vs. T) apontam para uma temperatura de transição para a fase paramagnética (temperatura de Curie, T_C) deste composto ($Tb_{0.3}Pr_{0.7}Al_2$) de 52 K, que está entre 32 K ($PrAl_2$) e 107K ($TbAl_2$), temperatura esta que se apresenta de maneira linear com relação a concentração de terras raras do composto, conforme visto no capítulo anterior (Figura 3.8).

A curva de calor específico com campo aplicado também indica a existência de uma transição próxima de 30 K, como que pode ser visto na Figura 4.1. Esta temperatura de transição está relacionada com efeitos a serem discutidos mais a frente. Comparando as diversas curvas de M vs. T (Figura 4.2) sob diversos protocolos de medida, vimos que para baixos campos (menores que 0.1 T) ocorre uma discrepância entre as curvas ZFC, FC e FH, o que não ocorre para campos acima deste valor. Para um campo de 0.02 T, um pedaço tratado da amostra apresenta uma curva ZFC com valores negativos em temperaturas menores que 40 K. Esta é a temperatura de

compensação (T_{comp}) deste material e, como pode ser visto, ela tem alta dependência com o campo aplicado.

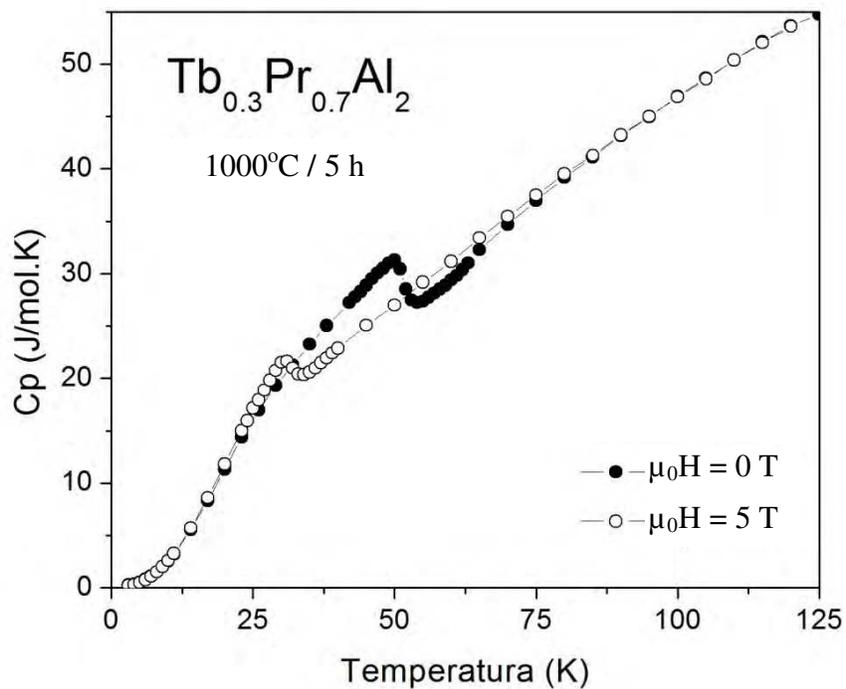


Figura 4.1 - Curva de calor específico com e sem campo aplicado.

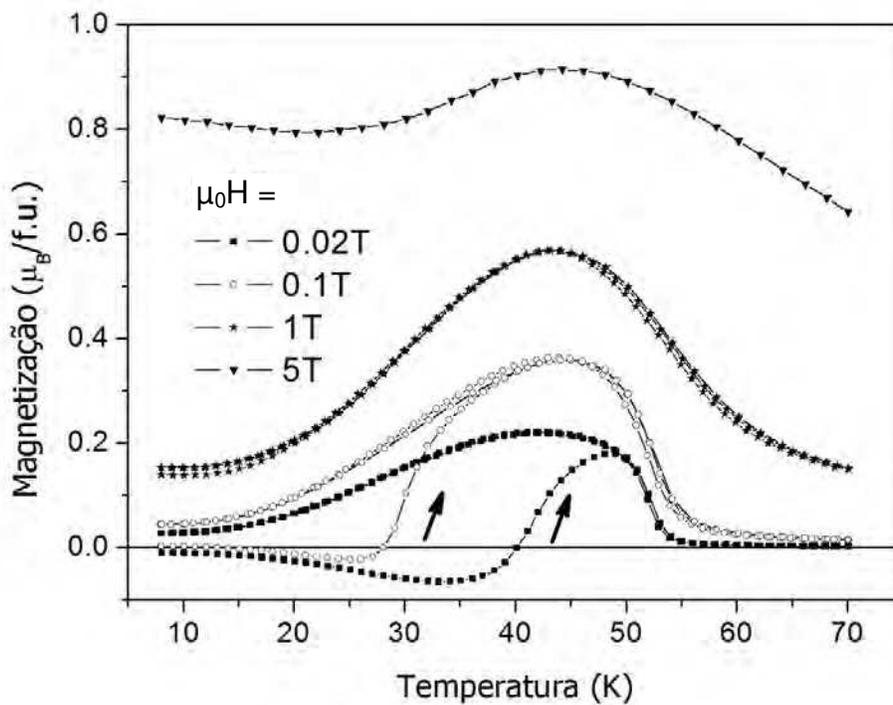


Figura 4.2 - Curvas de magnetização em função da temperatura obtidas sob diversos campos.

As curvas de FC e FH são praticamente idênticas. Este comportamento da curva de ZFC não se repete em outras amostras produzidas pelo mesmo processo (exceto para curvas obtidas em campo magnético aplicado relativamente alto), porém as curvas de FC e FH apresentam esta reprodutibilidade, o que nos indica que para baixos campos, o campo interno é grande o suficiente para que os domínios magnéticos produzam este comportamento.

Para entendermos a situação, observemos a Figura 4.3.

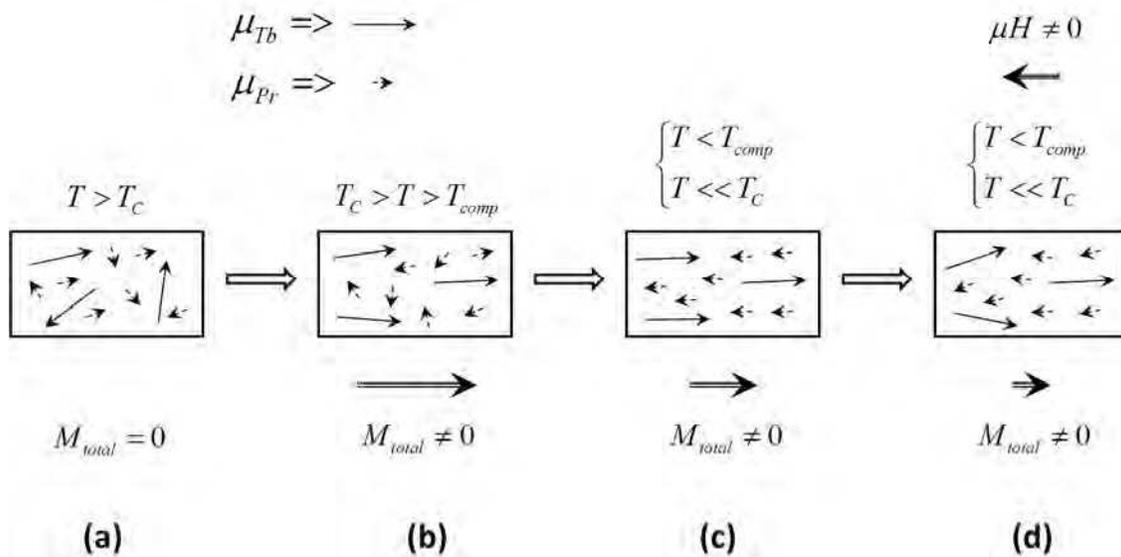


Figura 4.3 - Comportamento dos momentos magnéticos dos íons de Tb e Pr em diversas regiões de temperatura

Em temperaturas maiores que T_C (a), o material é paramagnético, ou seja, os momentos magnéticos contidos nele estão direcionados aleatoriamente, de tal forma que sua magnetização total é nula a campo zero. Conforme a temperatura é abaixada (Considerando um campo magnético aplicado nulo), os momentos da subrede magnética de Tb começam a se ordenar (b), enquanto os momentos magnéticos da subrede de Pr continuam com baixo grau de alinhamento. Como a temperatura de transição ferro/paramagnética depende, dentre outras coisas, da distância

entre os íons, é de se esperar que a temperatura de alinhamento para este composto seja diferente das temperaturas dos compostos $TbAl_2$ e $PrAl_2$. Assim, em uma temperatura entre T_{comp} e T_C , os momentos dos íons de Tb estarão mais alinhados do que os momentos dos íons de Pr. Com isto o material apresenta uma magnetização diferente de zero. Em uma temperatura abaixo de T_{comp} (c), os momentos magnéticos dos íons de Pr aumentam seu acoplamento antiferromagneticamente com os momentos já alinhados dos íons de Tb. Em outras palavras, a subrede de Pr aumenta mais rapidamente seu valor efetivo de magnetização, e como ela está acoplada antiferromagneticamente a subrede de Tb, o material tem sua magnetização total reduzida para valores abaixo da situação anterior mas ainda não nula.

O forte acoplamento antiferromagnético entre os momentos magnéticos dos íons de Tb e Pr e a forte interação dos momentos de Pr e Tb com a estrutura da rede cristalina, fazem com que este sistema apresente uma anisotropia uniaxial grande, conforme comentado anteriormente. Esta característica é condição necessária para a indução de uma forte anisotropia unidirecional via aplicação de um campo seguido de resfriamento da amostra. Esta anisotropia é tal que mesmo um campo magnético externo (relativamente baixo) aplicado não é capaz de mudar a direção da magnetização do material (d). Ou seja, o baixo campo aplicado não é capaz de alterar a direção dos momentos magnéticos dos íons de Pr ou de desacoplá-los dos momentos dos íons de Tb.

Como dito anteriormente, as curvas de FC e FH apresentam reprodutibilidade independente da amostra. Isto acontece porque nesta situação podemos “controlar” a direção dos momentos de Tb no resfriamento da amostra. Neste caso, ao abaixar a temperatura da amostra a partir da região paramagnética com um campo aplicado, induzimos uma direção de magnetização para a subrede de Tb.

Próximo a temperatura de compensação, os momentos magnéticos da subrede de Pr começam a se alinhar antiferromagneticamente com momentos da subrede de Tb, de forma que a

magnetização do material tenha uma diminuição, até um mínimo de magnetização em uma temperatura bem abaixo de T_{comp} e T_C . Este comportamento pode ser entendido observando a Figura 4.4.

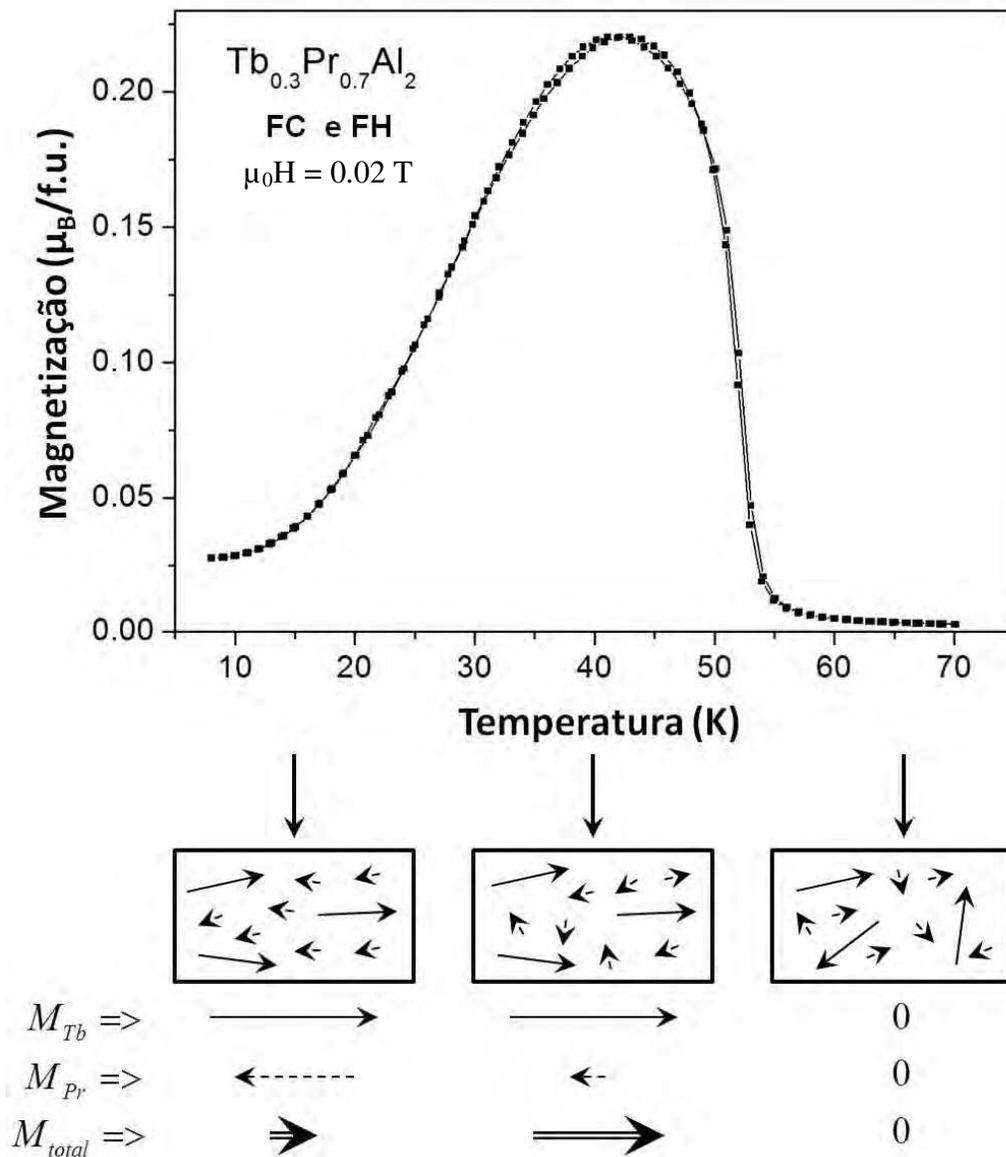


Figura 4.4 - Comportamento da magnetização em função da temperatura da amostra JC49, resfriando-a com campo aplicado de 0.02 T.

O fato das duas subredes magnéticas terem valores individuais de magnetização

semelhantes e se acoplarem antiferromagneticamente faz com que este composto seja candidato a apresentar um efeito interessante: o efeito de *Exchange Bias* – EB.

Tendo em mente o tipo de acoplamento e a magnitude da magnetização das subredes, é de se esperar que exista uma concentração tal que favoreça uma magnetização total do composto nula em alguma temperatura. E conforme já comentado, esta temperatura é chamada de temperatura de compensação. Estudos do monocristal do composto $\text{Ho}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Al}_2$ realizado por Kulkarni e colaboradores [11] mostram uma temperatura de compensação muito bem definida. Neste trabalho, os autores também observam uma inversão dos momentos magnéticos na passagem por esta temperatura, que é caracterizado pelo EB negativo ou inverso.

Lançando mão novamente do modelo de cristal virtual (assim como na Equação 2.1.7), mas utilizando os valores de momentos magnéticos para os íons magnéticos livres ($\mu_{Tb} = 9\mu_B$, $g_{Tb} = 3/2$, $\mu_{Pr} = 16/5\mu_B$ e $g_{Pr} = 4/5$), podemos estimar o valor de concentração que favorece uma compensação entre as subredes:

$$\mu_{total} = x \mu_{Tb} - (1 - x)\mu_{Pr} = 0 \Rightarrow x \sim 0.26$$

Ou seja, se os íons estivessem livres e antiparalelos, o valor de concentração de Tb próximo de 0.26 tornaria nulo o momento magnético desta configuração. Apesar deste resultado não se aplicar diretamente nos compostos estudados aqui, pois os valores utilizados para este cálculo diferem dos reais em nossos compostos e efeitos de temperatura não foram considerados, ele é importante para nos indicar que uma compensação poderá ocorrer em valores próximos da concentração dos compostos estudados neste trabalho. E isto realmente ocorre para os compostos vistos nesta seção e na próxima ($\text{Tb}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{Al}_2$ e $\text{Tb}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}\text{Al}_2$): existe uma temperatura ou uma faixa de temperatura na qual ocorre uma magnetização mínima. Contudo, conforme pode ser observado na Figura 4.2, T_{comp} é fortemente dependente do campo aplicado. Voltaremos a este assunto mais a frente.

Na Figura 4.5 apresentamos três curvas de histerese, sendo que em uma delas o EB é bem visível, na curva obtida em 2 K (em detalhe), mas o mesmo não ocorre nas outras temperaturas indicadas. Ainda nesta figura, podemos observar a mudança do formato das histereses obtidas de um pedaço da amostra a diferentes temperaturas. Podemos ver também que o deslocamento da curva de histerese HE é maior que o campo coercitivo HC em 2 K, o que faz com que a curva esteja tão deslocada que tanto H_+ quanto H_- são negativos.

É importante destacar que em nenhum ciclo de histerese, de todas as amostras estudadas neste trabalho, foi observado qualquer deslocamento vertical significativo (no eixo da magnetização). Em outras palavras, não há diferença significativa entre os módulos dos valores de magnetização mesmo quando a direção de um alto campo aplicado é alterada (5 T e -5 T, por exemplo), indicando que não há uma direção de fácil magnetização ou direção preferencial de magnetização em nossas amostras.

Outro fato não observado nesta curva, mas observado na curva completa, é que a amostra não satura para campos até 5 T, e em temperaturas em que ocorrem o EB a curva de histerese tem uma forte tendência linear. Além disto, os campos coercitivos em temperaturas mais baixas são tem valores bem baixos se comparados com os valores em outras faixas de temperatura da fase ordenada. Estes comportamentos são esperados se levarmos em conta que a contribuição dos elétrons de condução polarizados (ECP) é extremamente relevante nestas amostras.

O protocolo de medida utilizado foi o resfriamento da amostra a partir de 80 K ($T > T_C$) com um campo aplicado de 5 T (H_{cool}) até a temperatura de medida, onde a medida de magnetização em função do campo é realizada.

A susceptibilidade de Pauli calculada via inclinação das curvas de M vs. H em altos campos para esta amostra é da ordem de grandeza de 10^{-4} emu/mol , que está de acordo com

valores encontrados na literatura para compostos similares, tais como YAl_2 ($1.76 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$), LaAl_2 ($2.25 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$) [74] e GdAl_2 ($6 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$) [75].

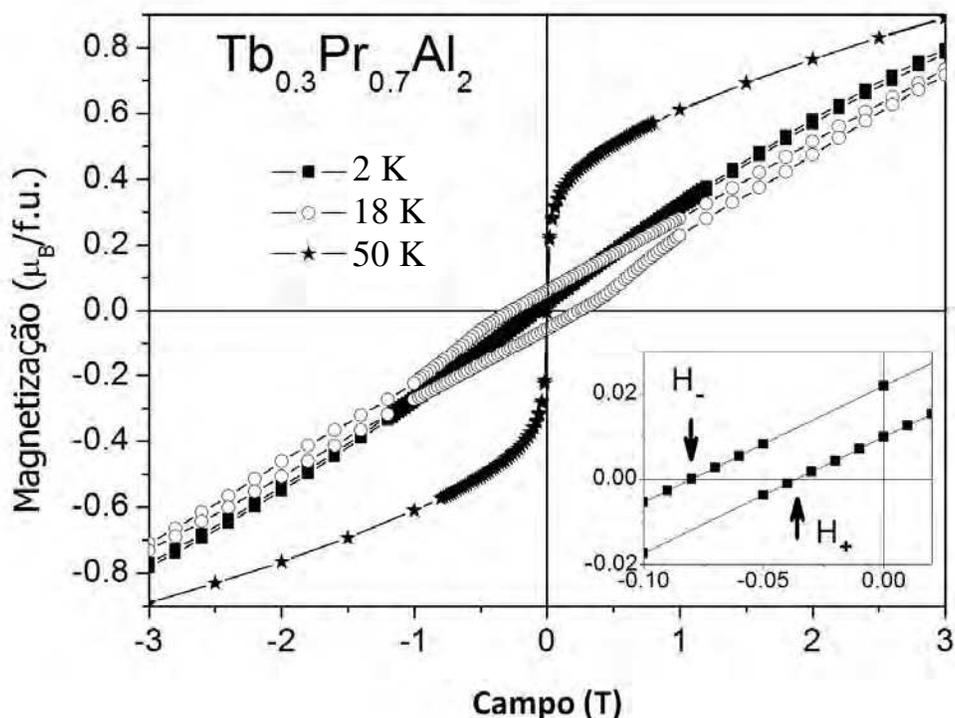


Figura 4.5 - Curvas de histerese do composto $\text{Tb}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{Al}_2$ em *bulk* tratado termicamente medido em três temperaturas distintas.

Os ciclos de histerese desta amostra não apresentam deformação significativa, e por isto é possível determinar ambos os valores do campos HE e HC a partir dos valores de H_+ e H_- usando as Equações 2.3.1 e 2.3.2. Contudo, isto não acontece com a amostra AMPD47, detalhada na próxima seção. Em função disto, para se manter uma padronização, utilizaremos os mesmos métodos nos dados das duas amostras. A saber, a determinação de HC será pela Equação 2.3.1 (via H_+ e H_-), e na determinação de HE iremos propor um outro método.

Por definição, HE é a abscissa do baricentro do ciclo de histerese. Quando o ciclo de

histerese mantém uma certa simetria, a determinação desta grandeza via H_+ e H_- é válida. Contudo, quando as curvas de histerese são muito ruidosas ou deformadas é necessário lançar mão de artifícios que possibilitem a determinação do deslocamento do ciclo de histerese de maneira mais precisa do que usando H_+ e H_- , conforme comentado na seção 2.3. Dito isto, propomos um cálculo para definição da abscissa do baricentro da histerese baseado na área delimitada pelo ciclo de histerese.

A área que delimita a histerese é proporcional à energia gasta para que o ciclo seja completado. Saindo de uma posição (H_0, M_0) , aumentando o campo até um valor máximo e depois diminuindo o campo até um valor mínimo (ou vice e versa) de modo a chegarmos até a posição inicial (H_0, M_0) , gastamos uma certa energia que é proporcional a área que limita o ciclo. Dito isto, assumimos HE como a posição em campo magnético de forma que indo a um dos extremos da histerese e voltando ao mesmo valor de HE , gastamos a metade da energia total necessária para fechar o ciclo de histerese, não importando o caminho tomado (se subimos e depois descemos H ou se descemos e depois subimos H).

Utilizando o método descrito no parágrafo anterior e comparando seus resultados com os obtidos usando a Equação 2.3.2 (em termos de H_+ e H_-), obtivemos o mesmo resultado. Isto corrobora a validade do método e nos permite lançar mão dele.

Medindo diversas curvas de histerese em diversas temperaturas e extraíndo delas os campos HE e HC conforme descrito, obtivemos a curva apresentada na Figura 4.6.

A primeira observação que podemos fazer da Figura 4.6 é o fato de HE ser praticamente nulo em cerca de 20 K, que é uma temperatura próxima de onde ocorre um máximo de HC . Esta temperatura é chamada de temperatura de bloqueio (*Blocking Temperature*, T_B). Este comportamento é típico de sistemas que apresentam o EB [65].

A coercitividade geralmente tem um comportamento crescente em temperaturas até T_B . Este comportamento provavelmente está ligado à anisotropia da camada de AFM em filmes finos. Entre os sistemas comparáveis contendo materiais AFM semelhantes, aqueles com menor anisotropia da parcela AFM tendem a ter um maior aumento na coercitividade [65]. No caso de um filme AFM que apresente anisotropia pequena, quando os momentos do filme FM “giram” com a inversão do campo aplicado, eles “arrastam” os momentos da camada AFM de forma irreversível, aumentando assim o coercitividade. Para uma parcela AFM que apresente anisotropia maior, os spins do filme FM se desacoplam dos spins do filme AFM pois não há energia suficiente para quebrar esta anisotropia, conseqüentemente, a coercitividade é reduzida.

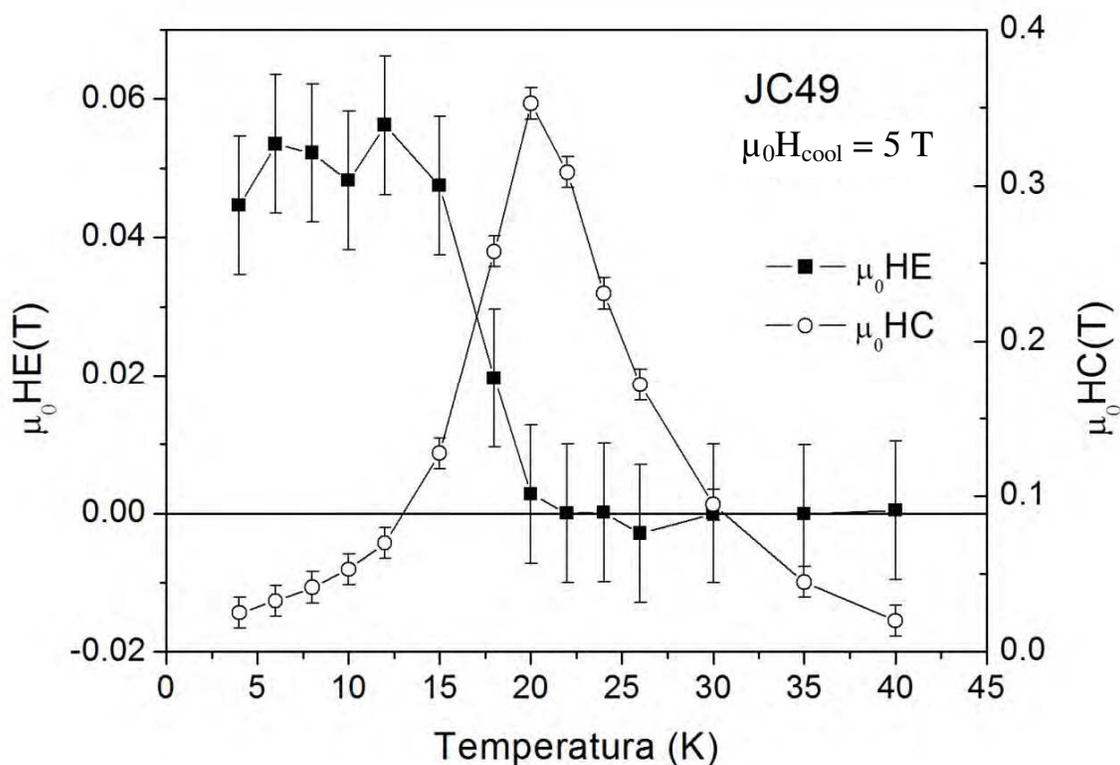


Figura 4.6 - Comportamento de HC e HE em função da temperatura para a amostra em pedaço (*bulk*) tratado.

Assim, conseguimos relacionar o pico que a curva de *HC* em função da temperatura apresenta: próximo a T_B a anisotropia unidirecional induzida da parcela AFM da amostra é menor

do que em temperaturas menores. À medida que a anisotropia diminui, a parcela FM é capaz de “arrastar” cada vez mais os momentos dos íons da camada AFM, aumentando assim a coercitividade. Acima de T_B , os momentos da porção AFM não tem mais ordenamento, não oferecendo resistência a rotação dos spins do material FM. Além disto, e levando isto tudo em conta, é possível afirmar que a largura do pico também está relacionada com a homogeneidade da amostra (principalmente da porção AFM do filme).

Apesar de não estarmos estudando filmes finos com sistemas FM-AFM, toda esta discussão sobre o comportamento destas grandezas pode ser útil para explicar o comportamento magnético das amostras JC49 e AMPD47.

O comportamento magnético da amostra JC49 ao longo da medida de magnetização em função do campo é similar ao apresentado na Figura 2.3.3. O papel da parcela ferromagnética do filme fino é assumido pelos elétrons de condução polarizados (ECP) e o sistema magnético formado pelos íons acoplados antiferromagneticamente de Tb e Pr assumem o papel da fração AFM com anisotropia unidirecional induzida do filme fino. Os ECP são acoplados na direção dos momentos dos íons de Pr (íons mais abundantes para este material). Esta simples analogia é capaz de explicar os comportamentos aqui observados e descritos. Na Figura 4.7 apresentamos um esquema comparativo entre os dois sistemas.

Em (a), a porção ferromagnética alinhada com o campo externo aplicado e acoplada com os momentos AFM na interface dos filmes. Em (b), o elétrons de condução polarizados alinhados na direção do campo H acoplados com os momentos dos íons magnéticos de Tb.

Outros comportamentos também se assemelham com sistemas FM-AFM. Na Figura 4.8 apresentamos os valores da remanência em função da temperatura (M_r vs. T) da amostra JC49. Como era esperado, em temperaturas maiores que T_C , a remanência se anula.

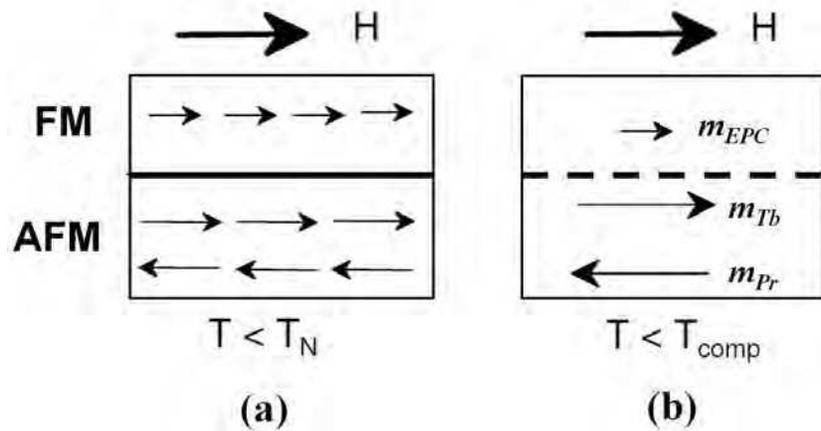


Figura 4.7 – Esquema comparativo entre um sistema FM-AFM (a) e o sistema Tb-Pr (b).

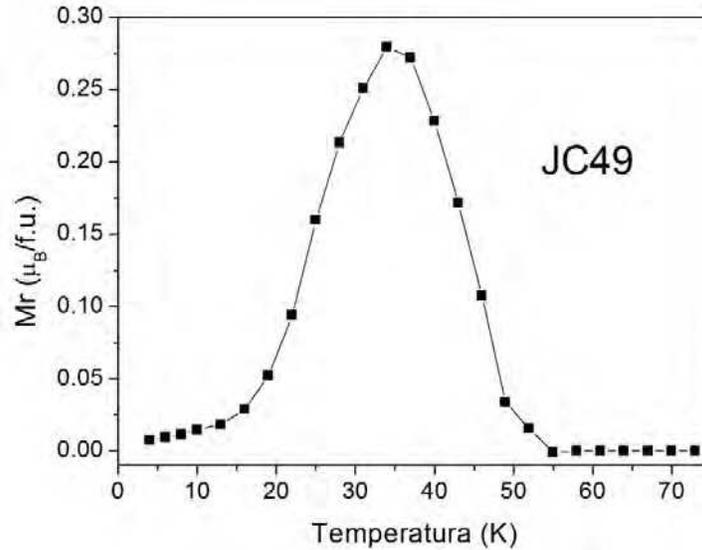


Figura 4.8 – Comportamento da magnetização remanente em função da temperatura.

A curva de Mr vs. T geralmente apresenta um mínimo na temperatura de compensação. Contudo, conforme visto anteriormente, T_{comp} tem forte dependência com o campo aplicado e é por este motivo que a curva da Figura 4.8 não apresenta um mínimo. Porém, observamos na Figura 4.2 que o aumento do campo acarretava numa rápida redução em T_{comp} até que a mesma não fosse mais observada (para campos de 1 T, T_{comp} já não era mais observada), e na Figura 4.8 é possível notar uma significativa redução de Mr quando T decresce. O formato dos ciclos de

histerese em temperaturas abaixo de 15 K, que são praticamente lineares e extremamente estreitas, indicam que isto acontece.

Alguns testes importantes no estudo do EB usando esta mesma amostra e usando outra amostra de mesma composição foram realizados e os resultados mais importantes estão a seguir. Um dos testes foi verificar a dependência do EB em relação ao campo aplicado no resfriamento da amostra até temperaturas menores que T_{comp} (H_{cool}). Alterando os protocolos de medida, observamos que o EB em 10 K não depende do H_{cool} . Medidas com alguns μH_{cool} (0.02 T, 0.1 T, 0.2 T e 5 T) não apontaram diferenças significativas nas curvas ou nos valores de HE e HC . Contudo, a temperatura inicial (T_{ini}), que é aquela a partir da qual o resfriamento com campo aplicado é realizado antes da medida ser efetuada, revela ser crucial no aparecimento do efeito, como era de se esperar. O efeito decresce de maneira linear e significativamente quando $T_{comp} < T_{ini} < T_C$ como mostra a Figura 4.9. Porém, HC praticamente não sofre alteração.

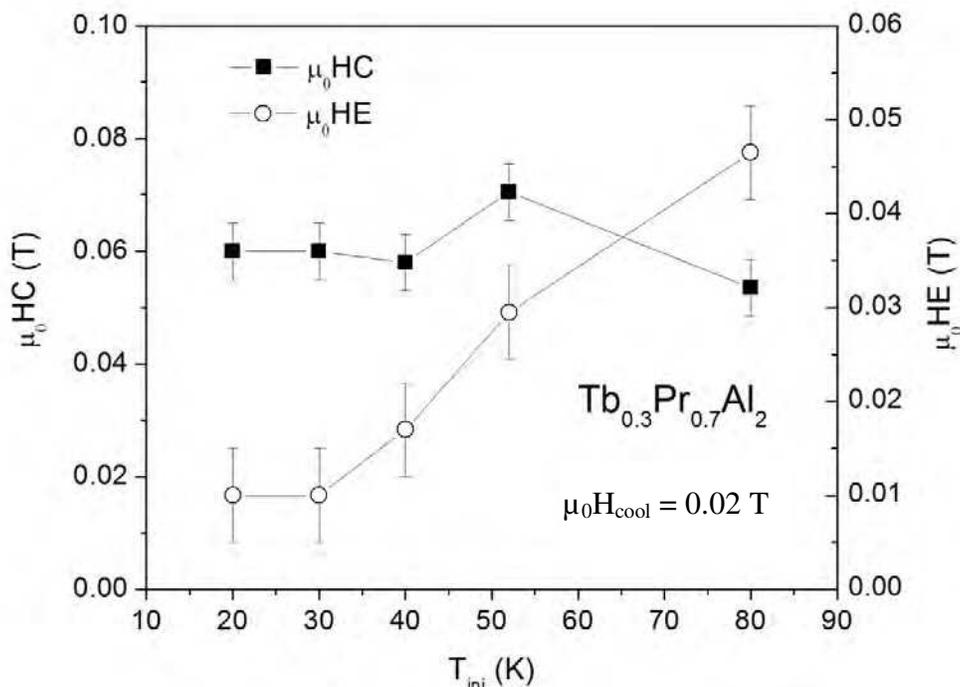


Figura 4.9 - Comportamento de HC e HE em função da temperatura inicial de resfriamento.

Outros testes foram feitos com este composto, e através deles descobrimos que o EB se apresenta de maneira diferente de acordo com o processo ao qual a amostra é submetida. (É importante salientar aqui que não foi observada nenhuma oxidação nas amostras estudadas neste trabalho). O mesmo composto produzido sob as mesmas condições apresenta este efeito de maneira diferente. Assim como dois pedaços da mesma amostra um tratado termicamente (no qual os resultados foram apresentados até agora) e outro sem tratamento térmico se mostram diferentes em medidas de histereses, ou seja, no que diz respeito ao EB. Acreditamos que isto seja em função da amostra sem tratamento apresentar um grau de heterogenia maior, influenciando nas respostas magnéticas.

Outra suspeita nos levou a fazer alguns testes: a alta orientação cristalográfica do pedaço da amostra poderia estar influenciando no aparecimento do EB. Para verificar esta alta orientação cristalográfica lançamos mão da análise de uma “figura de Laue” obtida por retrorreflexões [76]. Na montagem para registrar retrorreflexões, o feixe de raios X passa perpendicularmente ao filme por um orifício central, atinge a amostra e reflete em direção ao filme. Os pontos aonde o feixe atinge o filme ficam marcados após um processo de revelação. A Figura 4.10 mostra o esquema de montagem para obtenção de uma figura de Laue deste tipo.

A análise da figura de Laue é feita por comparação do padrão de disposição dos pontos marcados no filme com um padrão simulado. Se a amostra é totalmente policristalina, o filme revelado apresentará um padrão contendo linhas circulares em torno do orifício central do filme [76]. A comparação entre o padrão obtido a partir de um pedaço da amostra e o padrão simulado pode ser observado na Figura 4.11.

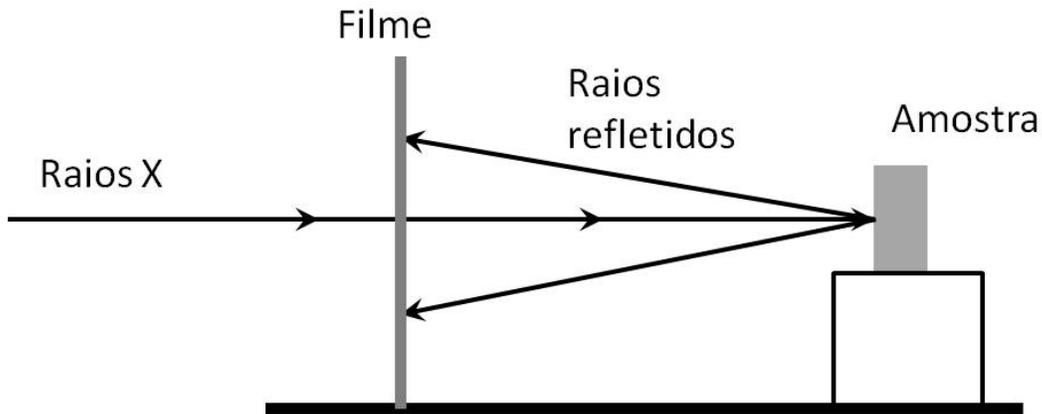


Figura 4.10 - Esquema de montagem para obtenção da figura de Laue.

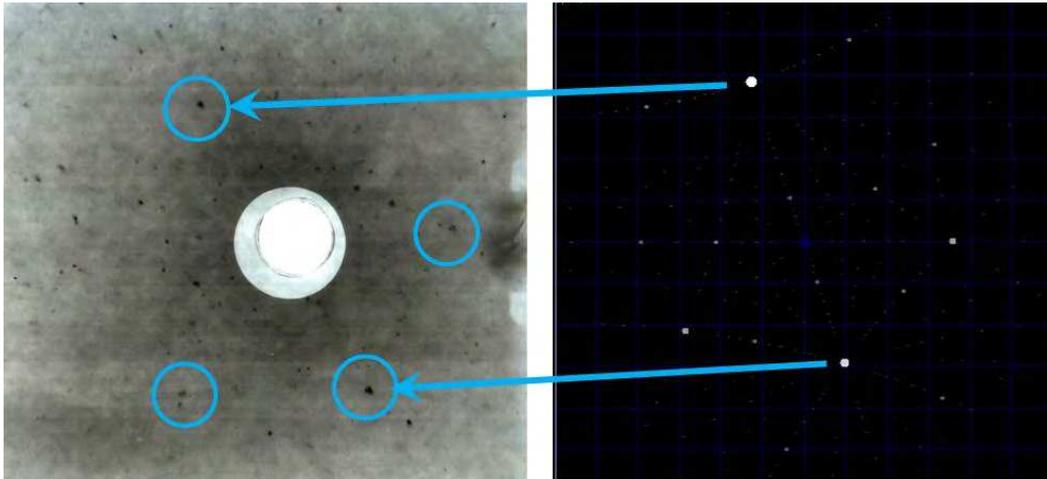


Figura 4.11 – À esquerda, o padrão de Laue obtido com a amostra em *bulk* JC49 e a direita o padrão esperado para as retorreflexões dos planos cristalinos quando o plano (122) é paralelo ao plano da página. As setas e os círculos indicam os pontos usados para a associação entre os padrões.

Nesta figura, à esquerda está uma foto do filme revelado utilizando o método de Laue. Os pontos escuros indicam as posições aonde os raios refletidos atingiram o filme. À direita está o padrão de reflexões dos planos de um cristal em que o plano (122) é paralelo ao plano da página. Os pontos claros indicam as posições esperadas para as retorreflexões dos planos do cristal. Este padrão foi obtido utilizando o *software* JAVA Laue[®] (cujo acesso pode ser feito pela internet

através do *site* <http://jcrystal.com/steffenweber/JAVA/jlaue/jlaue.html>). É possível verificar uma grande equivalência entre as posições dos pontos escuros mais intensos (marcados na figura) e os pontos claros mais intensos dos dois padrões. Esta análise da figura de Laue comprovou que o pedaço de amostra tem alta orientação cristalográfica.

Contudo, variações na direção do campo aplicado em relação à orientação cristalográfica não produziram alterações nos valores de HE e HC .

Além destes testes, foi feito pó a partir de um pedaço de material tratado e este não apresentou o efeito de EB. Contudo o mesmo pó, quando misturado à resina formando um sólido apresenta o efeito de EB com amplitude diferente dos casos citados aqui.

Na Figura 4.12, podemos observar as diferenças que os diversos processos provocam no efeito EB. O pedaço da amostra tratada (*Bulk*) e o outro da amostra sem tratamento (*Bulk* sem tratamento) apresentam um máximo de HC relativamente próximos tanto em amplitude quando em temperatura. O segundo pedaço tratado (*Bulk 2*) tem o pico ligeiramente deslocado em cerca de 5 K mais baixo que as outras, mas ainda com valores dentro da mesma ordem de grandeza. Contudo as larguras destes picos se mostram um tanto distintas.

Já as curvas de HE são bem distintas para os casos citados. Nossa suspeita é que existe uma dependência muito grande do efeito com as tensões internas as quais os materiais estão submetidos, que são altamente dependentes do tratamento térmico da amostra. O primeiro e o segundo pedaço tratado (*Bulk* e *Bulk 2*, respectivamente) foram feitos e tratados com valores de massa de amostra bem diferentes, o que acarretou numa velocidade de resfriamento diferente para os dois casos, fazendo com que o tratamento térmico seja sutilmente diferente.

No caso do pó, entendemos que a moagem tenha alterado a configuração de tensões no material. Além disto, acreditamos que o pó possa girar livremente no porta amostra, mascarando o efeito.

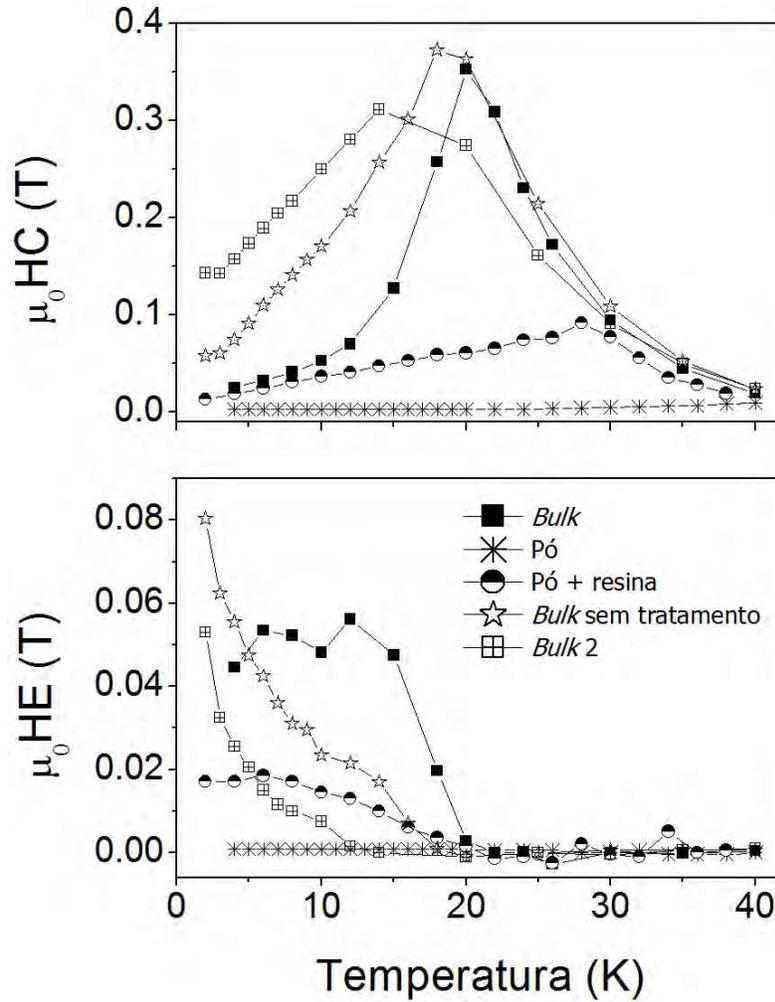


Figura 4.12 - Comportamento de HC e HE de amostras de mesma composição submetidas a diversos processos.

Um fato que corrobora a ideia de que o pó não apresenta o *Exchange Bias* por poder girar quase que livremente é o fato de que com uma aplicação de pressão hidrostática recuperam parte do EB. Para realizarmos estes testes com pressão, utilizamos uma célula de pressão de fabricação própria para fazer medidas no SQUID. Esta célula de pressão (que é do tipo “parafuso de trava” e é constituída de uma liga de Cu-Be) pode ser vista na Figura 4.13 [77]. No item (a) desta figura a célula está totalmente montada e no item (b) é possível observar em detalhe os componentes da célula na ordem em que eles são montados.



Figura 4.13 - Fotografia da célula de pressão usada nas medidas de magnetização com pressão aplicada [77].

A amostra em pó é enrolada em uma cinta de politetrafluoretileno (PTFE) e colocada em uma cápsula também de PTFE (cilindro branco na Figura 4.13-b), a qual é preenchida por um óleo mineral, que garante as pressões hidrostáticas aplicadas isotropicamente. O processo de compressão e vedação é possível graças a um conjunto de pinos e arruelas montado simetricamente de cada lado da cápsula no interior do corpo da célula.

A célula é fechada por parafusos vazados. Estes furos permitem que pinos de aço sejam introduzidos, funcionando como êmbolo, é através deles que é aplicada a pressão. Com a célula fechada, e com o auxílio de uma prensa hidráulica, aplicamos forças de até 1100 kgf sobre os pinos, seguido de um aperto nos parafusos visando manter a força aplicada.

A pressão aplicada é conhecida utilizando um material como manômetro: o chumbo. Em temperaturas criogênicas, o chumbo possui uma transição supercondutora em 7.2 K, temperatura

esta que se desloca linearmente com a pressão seguindo a expressão [78]:

$$\Delta T_C = -0.365 P$$

Aqui, ΔT_C é a diferença entre as temperaturas da transição do chumbo sem pressão e com pressão aplicada (P , em GPa). O chumbo é introduzido na cápsula de PTFE da mesma forma e junto com a amostra e sua temperatura de transição é determinada antes das medidas de histerese da amostra.

É importante mencionar que tanto o Pb quanto a célula de pressão têm influência desprezível frente aos altos momentos magnéticos dos compostos analisados.

Ao final dos testes, com aplicação de pressões que foram de zero a 0.8 GPa, notamos que uma parte do EB foi recuperada, mas que este não dependia do valor de pressão (cerca de $\mu HE \sim 0.03 T$ em 10 K), ou seja, os valores de campo coercitivo e campo de *Exchange Bias* não são significativamente modificados com a variação de pressão. Acreditamos que a pressão apenas impediu que uma parte pó pudesse girar e que por isto uma parte do EB foi recuperada.

5. O composto $Tb_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$

O comportamento magnético da amostra AMPD47 ($Tb_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$) é bem similar ao comportamento da amostra JC49 discutido no capítulo anterior. A ordem da apresentação dos dados e discussões e a separação em dois capítulos se dá mais por uma questão cronológica do estudo e observação dos efeitos e características físicas destas duas amostras. Sendo assim, neste capítulo seguiremos os mesmos passos do anterior.

Do mesmo modo que na JC49, as medidas de magnetização em função da temperatura foram importantes por poderem fornecer algumas informações interessantes sobre este material. A temperatura de transição deste composto está em torno de 48 K, como podemos observar na Figura 5.1, entre 32 K ($PrAl_2$) e 107 K ($TbAl_2$), e se apresenta de maneira linear com relação a concentração de terras raras do composto (Figura 3.8).

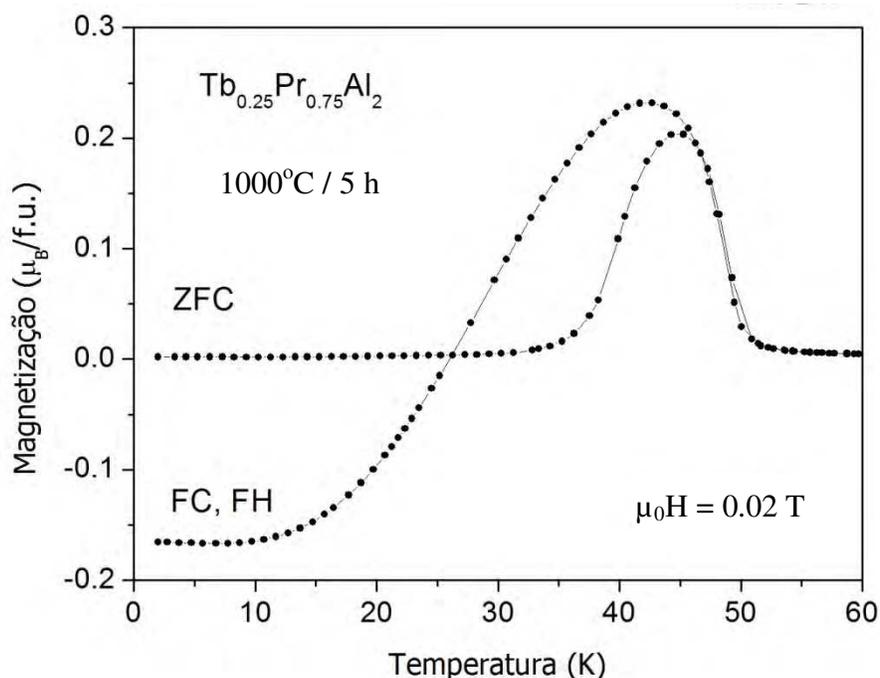


Figura 5.1 - Curvas de magnetização em função da temperatura medidas com campo aplicado de 0.02 T.

Algumas outras características podem ser observadas nesta figura, tais como o formato da curva ser depende do protocolo de medida. Quando a medida é feita sob campo baixo (0.02 T, neste caso) após a amostra ter sido resfriada a campo zero (ZFC), a magnetização tem valor praticamente nulo até cerca de 35 K. Quando a medida é realizada baixando a temperatura com campo baixo aplicado (FC) ou quando a medida é realizada após a temperatura ser reduzida com a amostra imersa em campo magnético aplicado (FH), o formato da curva é bem diferente.

Em temperaturas menores que 26 K, a magnetização se torna negativa nas curvas de FC e FH, apesar do campo aplicado. Esta é a temperatura de compensação para este material e, como veremos a seguir, ela tem um comportamento diferente de T_{comp} apresentado pela amostra JC49.

Assim como no caso da JC49, a curva de ZFC não é reproduzível com relação a amostras diferentes de mesma composição e mesmo tratamento térmico, ou seja, duas amostras obtidas pelo mesmo protocolo de produção podem não apresentar a mesma curva ZFC. Contudo, isto não ocorre com relação as curvas de FC e FH. Acreditamos que, além da dinâmica de domínios, isto também ocorre em função da elevada interação entre os íons magnéticos e que as tensões internas sejam capazes de influenciar fortemente este aspecto, como pudemos observar também ser o caso da amostra estudada no capítulo anterior. Com isto, qualquer sutil alteração no tratamento térmico da amostra pode ser responsável por tais diferenças de comportamento.

Conforme comentado, esta discrepância entre as curvas de ZFC, FH e FC não ocorre para campos altos. Para campos maiores que 1 T estas curvas são praticamente coincidentes, como pode ser observado na Figura 5.2 (a). Nesta figura, também podemos observar que o comportamento de magnetização negativa não ocorre sempre, ou seja, para campos altos ele não ocorre. Além disto, podemos reparar na Figura 5.2 (b) que a magnetização negativa somente é observada para campos até 0.43 T.

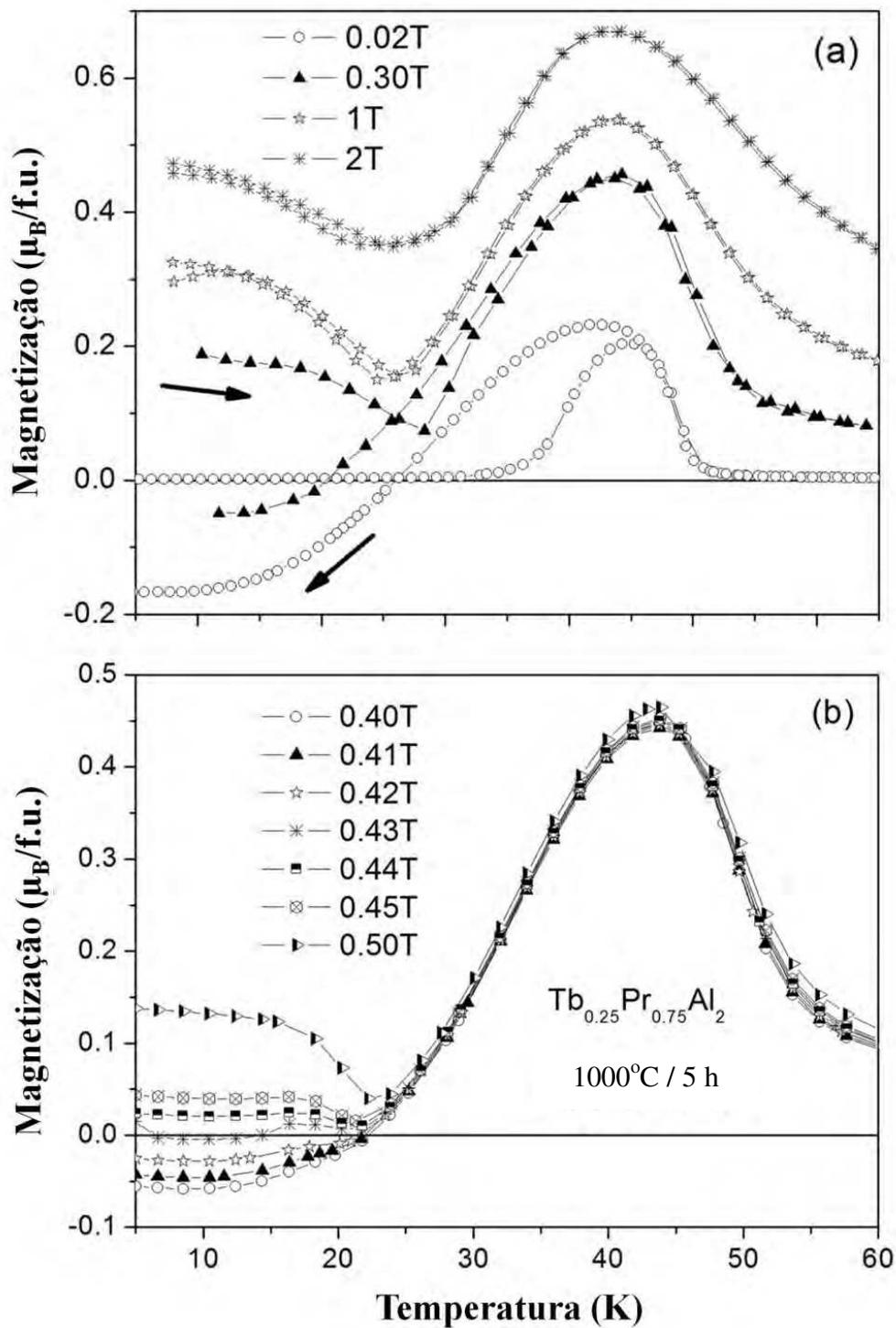


Figura 5.2 - Curvas de magnetização em função da temperatura sob vários campos aplicados. (a) Curvas ZFC e FC. (b)

Somente curvas FC.

Na Figura 5.3 apresentamos diversas curvas M vs. T obtidas sob a ação de vários campos. É possível observar um vale que ocorre próximo da temperatura de 26 K (T_{comp}), onde as curvas de FC e FH cruzam o eixo da magnetização. Podemos ver que este vale se desloca ligeiramente para temperaturas mais altas (para cerca de 30 K em 5 T). E esta é uma das principais diferenças de comportamento entre as amostras JC49 e AMPD47: enquanto T_{comp} é altamente dependente do campo aplicado no composto $Tb_{0.3}Pr_{0.7}Al_2$, T_{comp} permanece praticamente constante com a aplicação de campo externo na amostra de concentração $x = 0.25$.

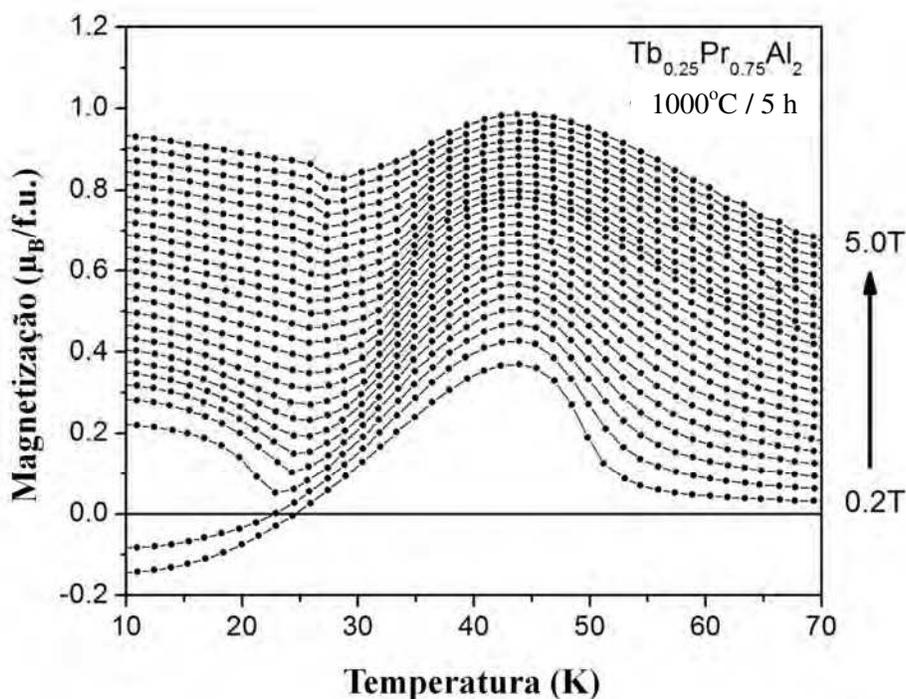


Figura 5.3 - Curvas de magnetização em função da temperatura obtidas baixando a temperatura (curvas FC) sob diversos campos magnéticos aplicados.

Na Figura 5.4 são mostradas curvas de calor específico em função da temperatura com e sem campo externo aplicado. Podemos notar que a curva obtida sem campo apresenta um pico em 48 K, corroborando o valor da temperatura de Curie observada nas curvas de M vs. T. Este pico não aparece na curva com campo aplicado, que é um comportamento esperado. Em

aproximadamente 33 K, a curva obtida com campo aplicado de 5 T apresenta um pico. Acreditamos que este pico possa estar relacionado à temperatura de compensação.

Assim como ocorre na JC49, um crescimento distinto da magnetização das duas subredes com relação a temperatura provoca o comportamento incomum na magnetização total do material.

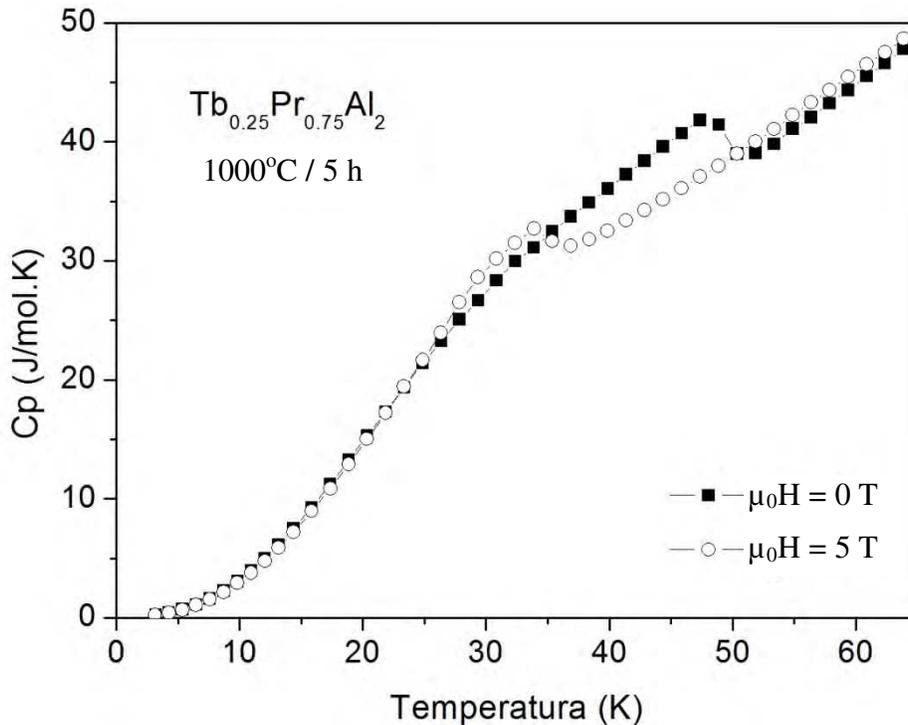


Figura 5.4 - Curva de calor específico com e sem campo aplicado.

Usando a mesma nomenclatura da seção da JC49, podemos usar a Figura 5.5 para entender a magnetização negativa observada em baixas temperaturas. Para temperaturas maiores que T_C , o material é paramagnético, ou seja, um campo aplicado induz um magnetismo pequeno, mas não permanente. Conforme a temperatura tem seu valor reduzido, os momentos da subrede magnética de Tb passam a se alinhar com o campo, enquanto a subrede de Pr continua, em média, desordenado. Quando T ainda é maior que 30 K, o valor de magnetização apresentado

pelo material se deve mais aos íons magnéticos de Tb do que aos íons magnéticos de Pr.

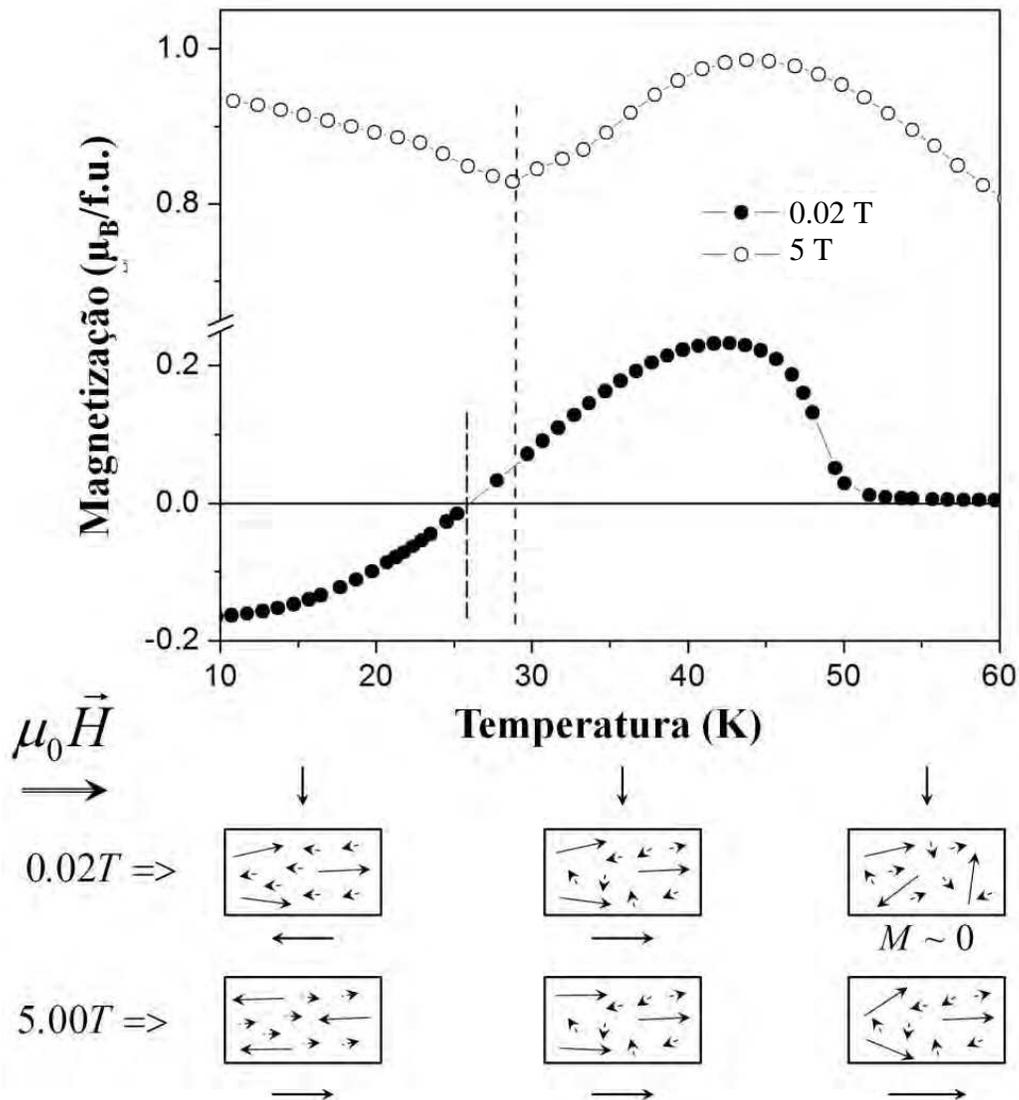


Figura 5.5 - Comportamento dos momentos magnéticos dos íons de Tb e Pr em diversas regiões de temperatura.

Quando a temperatura é baixada mais ainda, de forma que ela seja menor que a temperatura de compensação T_{comp} , os momentos da rede de Pr se acoplam antiferromagneticamente com os momentos do Tb e estes formarão a maior componente da magnetização do material. Neste instante, a configuração de magnetização vai depender do campo externo aplicado: se o campo externo for pequeno o bastante para não conseguir vencer a

anisotropia e as interações entre os íons magnético, a magnetização da subrede de Tb direcionará a magnetização do material, tornando-a negativa; se o campo aplicado for grande o suficiente para vencer as interações internas e a anisotropia, e como a magnetização do material tem a direção da magnetização da subrede de Pr, este campo fará com que os momentos apontem na direção oposta. E aqui apontamos outra diferença entre os compostos $Tb_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$ e $Tb_{0.3}Pr_{0.7}Al_2$: a estequiometria da amostra AMPD47 favorece uma maior anisotropia nesta amostra e isto faz com que este material apresente esta característica.

Na Figura 5.6 são mostradas várias curvas de M vs. T obtidas sob vários protocolos. O comportamento destas curvas indica a presença de uma forte anisotropia na amostra estudada neste capítulo.

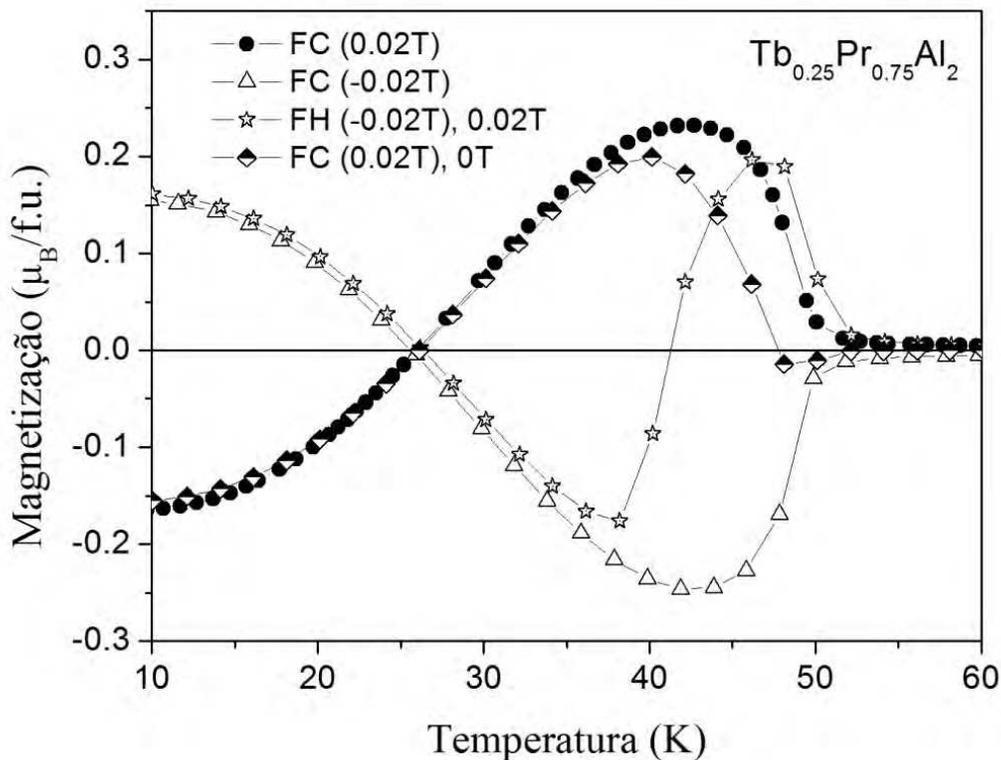


Figura 5.6 – Comparação de curvas de M vs. T da amostra $Tb_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$ sob vários protocolos.

A curva cujos símbolos são círculos preenchidos corresponde a curva FC obtida com campo de 0.02 T já apresentada anteriormente. A curva relacionada aos triângulos corresponde a uma curva FC obtida pelo protocolo, porém com campo $\mu_0 H = -0.02 T$ e, como era de se esperar, ela nada mais é do que a curva FC (0.02T) invertida. Os pontos representados por losangos semipreenchidos formam a curva obtida após um resfriamento com campo aplicado de $\mu H = 0.02 T$, seguido de uma medida sem campo aplicado. Abaixo de 37 K, esta curva é praticamente coincidente com a FC (0.02T). Isto indica que a anisotropia desta amostra é maior nesta faixa de temperatura, anisotropia esta que está diretamente ligada com o ordenamento das duas subredes. Outro fato que justifica esta afirmação está no comportamento da curva composta por estrelas. O protocolo usado para obtenção desta curva foi o resfriamento da amostra com campo $\mu_0 H = -0.02 T$, seguido de uma aplicação de um campo $\mu_0 H = 0.02 T$, a partir deste momento foi iniciada a medida de uma curva FH. Notem que até a temperatura de 37 K a curva tem praticamente os mesmos valores da curva FC (-0.02T), mas a partir desta temperatura ela tende para valores positivos de magnetização, corroborando que uma das subredes tem seu ordenamento comprometido em temperaturas próximas desta, influenciando e alterando também a característica de anisotropia unidirecional presente no material.

Assim como na JC49, a estequiometria deste material favorece o aparecimento do EB. E a amplitude dos campos HE vai depender da amplitude da anisotropia deste sistema e do comportamento dos elétrons de condução polarizados.

Outro ponto esperado para ser observado neste material é o comportamento dos campos HC próximos à temperatura de compensação. Apesar da competição entre as duas subredes e da equivalência entre os valores de momentos magnéticos delas, a magnetização total do composto não chega a zero em T_{comp} . E vale lembrar que diferentemente da amostra JC49, a AMPD47

apresenta T_{comp} pouco dependente com campo aplicado.

Conforme já citado, os trabalhos de Kulkarni sobre o composto $\text{Ho}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Al}_2$ [11–13] mostram uma temperatura de compensação muito bem definida para este composto. No composto estudado neste capítulo observamos uma região onde existe um mínimo de magnetização, ou seja, acarretando em um mínimo de HC , na mesma região aonde T_{comp} acontece.

Na Figura 5.7 podemos ver alguns exemplos de curvas de histerese para esta amostra. Utilizamos o seguinte protocolo de medida: aplicação de um campo de 5 T em 80 K, seguido de resfriamento até 2 K. Depois disto a amostra é levada até a temperatura de medida e a mesma é realizada.

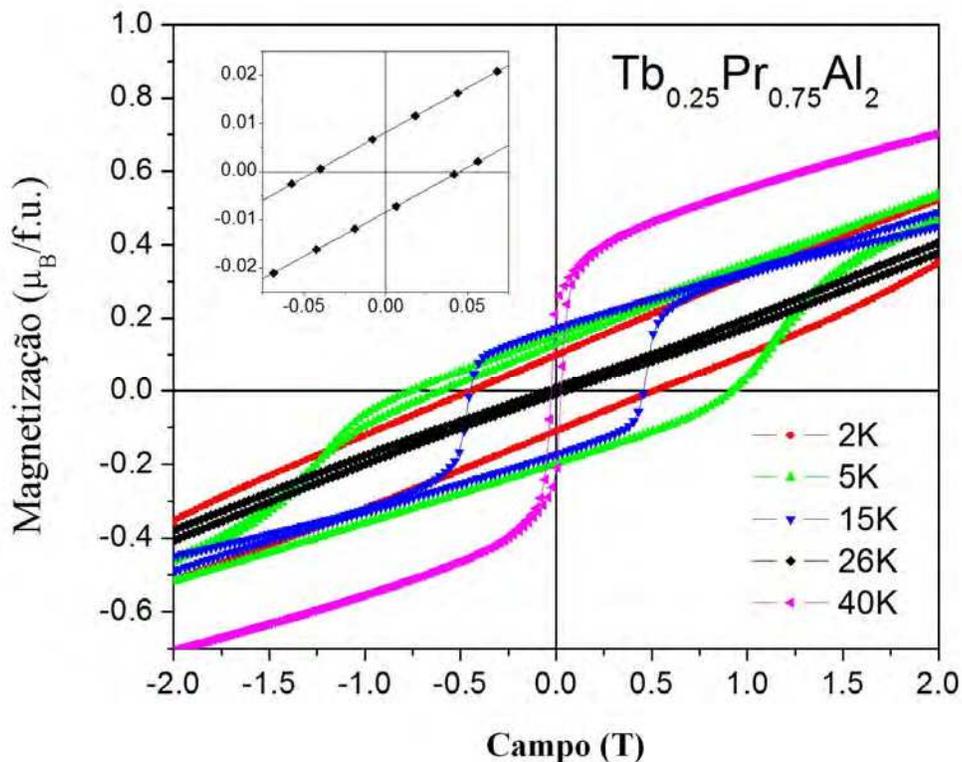


Figura 5.7 - Curvas de histerese do composto $\text{Tb}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}\text{Al}_2$ em *bulk* tratado, medidas em diversas temperaturas.

Ainda nesta figura, podemos observar a mudança do formato das histereses com a temperatura. Este formato também foi responsável pela escolha do método descrito no capítulo

anterior para o cálculo de HE . É possível reparar que na temperatura de 26 K a histerese é praticamente linear, afirmação corroborada pelo baixo valor de campos coercitivos. No detalhe, é mostrado o ciclo de histerese relativo a esta temperatura em campos baixos e é possível reparar que a amostra não apresenta o EB nesta temperatura (ou temperaturas próximas a esta). O EB aparece em temperaturas menores que 10 K, onde a curva de histerese é bastante larga em $M = 0$ e tem um comportamento nem um pouco linear, bem distinto do que ocorre na amostra JC49.

Kulkarni e outros observaram, além da inversão dos momentos magnéticos na passagem pela temperatura de compensação, o EB negativo. Eles associaram diretamente EB e T_{comp} , e só o observaram em temperaturas muito próximas de T_{comp} .

Assim como na amostra com concentração $x = 0.3$, as susceptibilidades de Pauli calculadas em várias temperaturas a partir das inclinações das curvas de M vs. H em altos campos é da ordem de grandeza de 10^{-4} emu/mol , também de acordo com valores já citados para os compostos YAl_2 ($1.76 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$), $LaAl_2$ ($2.25 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$) [74] e $GdAl_2$ ($6 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$) [75].

Repetindo este protocolo para diversas temperaturas, obtivemos diversas curvas de histerese. E delas, construímos as curvas apresentadas na Figura 5.8 e na Figura 5.9 utilizando o mesmo método descrito anteriormente (cálculo de HE em termos da área delimitada pelo ciclo de histerese).

Além dos valores de M_r irem a zero após T_C , como ocorreu no estudo da outra amostra no capítulo anterior, a Figura 5.8 indica claramente um mínimo em aproximadamente 26 K, dando outro indicativo de T_{comp} nesta temperatura.

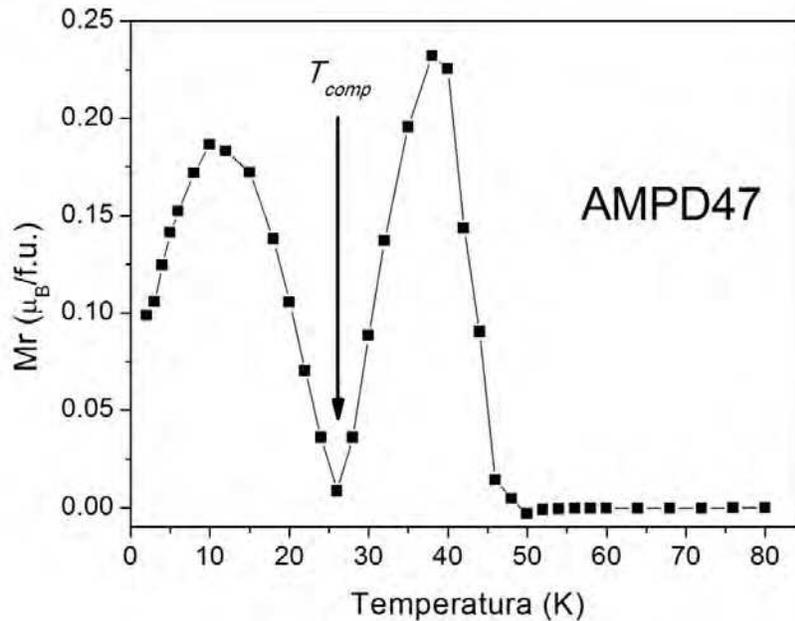


Figura 5.8 - A remanência da amostra AMPD47 em função da temperatura.

A Figura 5.9 também apresenta um indicativo da temperatura de compensação ser de 26 K. A curva de HC vs. T apresenta um comportamento decrescente em quase todo o intervalo de temperatura estudado. Porém, entre 22 K e 30 K ocorre um mínimo (em 26 K), em concordância com o comportamento padrão de uma região onde ocorre a temperatura de compensação.

Ainda sobre a curva HC vs. T na Figura 5.9, há um pico próximo de 6 K. Este pico aparece muito próximo da temperatura de bloqueio do efeito de EB. Em temperaturas menores que 6 K, há um crescimento dos valores de HE em um decréscimo de HC , mesmo comportamento da JC49. Contudo, no caso de amostra AMPD47, o EB torna-se ligeiramente negativo entre 4 K e 10 K.

É importante destacar que HE permanece praticamente nulo no intervalo de temperatura onde ocorre T_{comp} , diferentemente do que ocorre com as amostras de Kulkarni, indicando que

nesta amostra não há uma ligação direta entre T_{comp} e o EB.

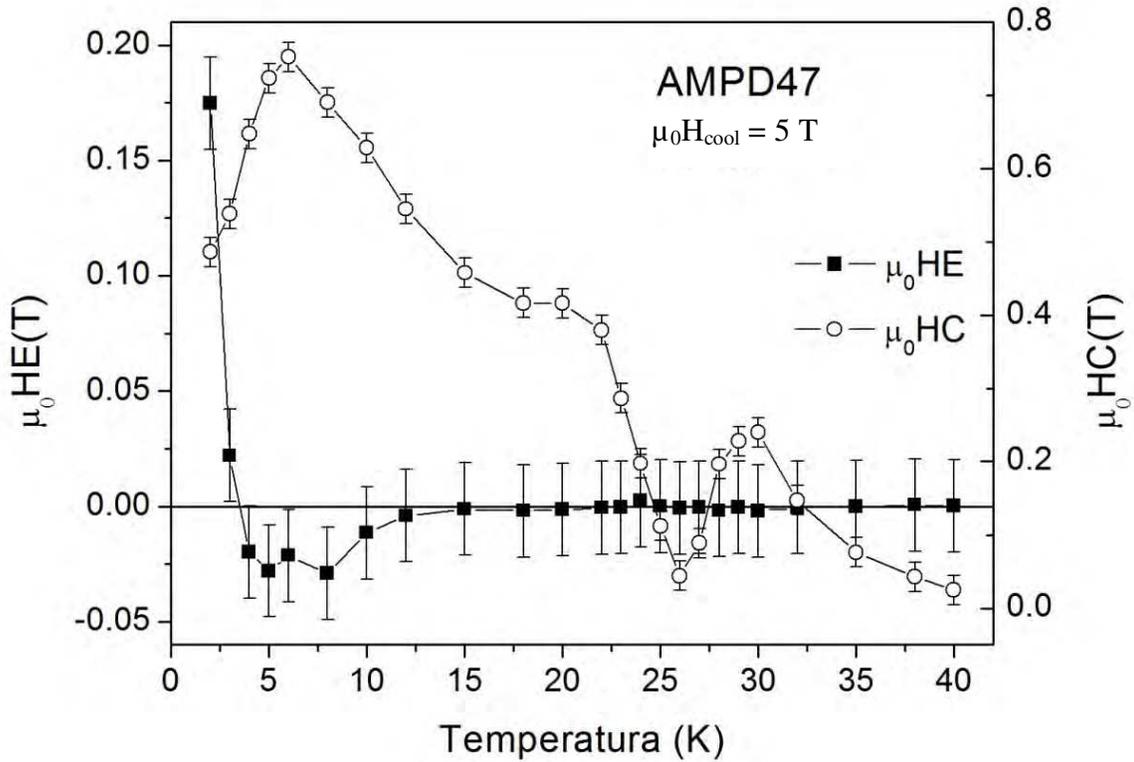


Figura 5.9 - Comportamento de HC e HE em função da temperatura para a amostra em *bulk* tratado.

A explicação para o EB reside no fato dos ECP terem um importante papel no comportamento magnético desta amostra, como detalhado no estudo do composto $Tb_{0.3}Pr_{0.7}Al_2$. Em analogia com um sistema FM-AFM em forma de filmes finos, os ECP têm o mesmo papel que a parcela FM e a estrutura magnética formada pelos íons magnéticos Tb-Pr representam a parcela AFM do filme fino. O EB é bastante significativo em temperaturas extremamente baixas, mesma região onde ocorre a saturação magnética do composto $PrAl_2$, e o comportamento de *HC* e *HE* são semelhantes em nossas amostras e semelhantes aos sistemas de filmes finos estudados e descritos na literatura [65].

Acreditamos que o fato de *HE* se tornar negativo está ligado a uma mudança na

anisotropia da rede Tb-Pr nesta pequena faixa de temperatura. Este fato pode indicar que o tipo de acoplamento entre os momentos magnéticos dos íons de Tb e de Pr possa ser diferente ou, o que é também provável, que o acoplamento entre os ECP e a rede Tb-Pr seja diferente nesta faixa de temperatura. Contudo, não somos capazes de afirmar o real motivo desta amostra apresentar este comportamento a partir dos dados obtidos neste trabalho.

6. Conclusões e perspectivas

As análises dos dados obtidos durante a realização deste trabalho indicam que amostras estudadas aqui apresentam um ordenamento ferrimagnético. Comparando nossos resultados com os de outras amostras semelhantes, fomos capazes de entender o mecanismo que produz o efeito magnetocalórico na série de compostos $Tb_xPr_{1-x}Al_2$. Alguns compostos ferrimagnéticos desta série apresentaram um efeito magnetocalórico inverso, atribuído a uma competição entre as duas subredes magnéticas acopladas antiferromagneticamente.

Vimos também que quando aumentamos a concentração x de Tb, a temperatura de Curie para estes compostos aumenta enquanto que o parâmetro de rede decresce. Observamos também o deslocamento dos picos do EMC acompanhando T_C . E comparamos as quantidades de potência relativa de resfriamento (*RCP*) das amostras aqui estudadas e outras que apresentam o EMC na mesma faixa de temperatura e de origem similar do EMC encontradas na literatura.

Verificamos que dois compostos pseudobinários $Tb_xPr_{1-x}Al_2$ apresentaram o efeito de *Exchange Bias*. Utilizando os conhecimentos sobre sistemas FM-AFM em filmes finos e usando-os como uma analogia, associamos o EB à forte anisotropia dos compostos $Tb_{0,3}Pr_{0,7}Al_2$ e $Tb_{0,25}Pr_{0,75}Al_2$ presente em temperaturas muito baixas e a magnetização dos elétrons de condução polarizados, que se acoplam com os momentos magnéticos dos íons de Tb. Temperaturas de compensação também foram observadas nestes compostos, mas não acreditamos que haja ligação direta entre EB e T_{comp} .

Ainda existem muitas informações e características a serem extraídas deste sistema Tb-Pr-Al. E para tal, algumas coisas poderiam ser feitas e alguns métodos podem ser utilizados.

A primeira proposta seria o crescimento de monocristais destes compostos. Informações

sobre direções preferenciais de magnetização assim como o próprio comportamento anisotrópico destes compostos em função da temperatura e do campo aplicado poderia auxiliar muito na compreensão do papel de cada um dos componentes magnéticos do sistema.

Medidas de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) também poderiam ajudar bastante no estudo destes materiais. A escolha apropriada da frequência dos raios X pode nos dar informações específicas de cada elemento que compõe o material.

Entre os métodos que possam ser utilizados no estudo destes compostos, o que pode ser mais útil para elucidar questões em aberto é a difração de nêutrons. A difração de nêutrons é uma técnica poderosa na caracterização do magnetismo de átomos, incluindo os elementos terras raras. A alta capacidade na revelação de estruturas magnéticas está ligada ao fato dos nêutrons serem capazes de descrever a distribuição magnética de cada átomo no cristal via interação ente os spins magnéticos do material e os spins dos nêutrons incidentes.

Algumas destas investigações já estão sendo feitas ou planejadas.

7. Bibliografia

- [1] J. Daughton, J. Brown, E. Chen, R. Beech, A. Pohm e W. Kude, *IEEE Transactions on Magnetics* **30**, 4608 (1994).
- [2] D. Lacour, H. Jaffres, F. N. V. Dau, F. Petroff, A. Vaures e J. Humbert, *Journal of Applied Physics* **91**, 4655 (2002).
- [3] J. Lenz and S. Edelstein, *IEEE Sensors Journal* **6**, 631 (2006).
- [4] C. Tsang, R. E. Fontana, T. Lin, D. E. Heim, V. S. Speriosu, B. A. Gurney e M. L. Williams, *IEEE Transactions on Magnetics* **30**, 3801 (1994).
- [5] Allan H Morrish, *The physical principles of magnetism* (IEEE Press, New York, 2001).
- [6] Bernard Dennis Cullity, *Introduction to magnetic materials* (Pearson Education, [S.l.], 1972).
- [7] H. J. Williams, J. H. Wernick, R. C. Sherwood e E. A. Nesbitt, *J. Phys. Soc. Jpn* **17**, 91 (1962).
- [8] W. M. Swift and W. E. Wallace, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **29**, 2053 (1968).
- [9] V. S. R. de Sousa, A. M. G. Carvalho, E. J. R. Plaza, B. P. Alho, J. C. G. Tedesco, A. A. Coelho, N. A. de Oliveira e P. J. von Ranke, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 794 (2011).
- [10] A. M. G. Carvalho, F. Garcia, V. S. R. de Sousa, P. J. von Ranke, D. L. Rocco, G. D. Loula, E. J. de Carvalho, A. A. Coelho, L. M. da Silva e F. C. G. Gandra, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 3014 (2009).
- [11] P. D. Kulkarni, A. Thamizhavel, V. C. Rakhecha, A. K. Nigam, P. L. Paulose, S. Ramakrishnan e A. K. Grover, *EPL (Europhysics Letters)* **86**, 47003 (2009).
- [12] P. D. Kulkarni, S. Venkatesh, A. Thamizhavel, V. C. Rakhecha, S. Ramakrishnan e A. K. Grover, *arXiv:0812.0929* (2008).
- [13] P. D. Kulkarni, S. K. Dhar, A. Provino, P. Manfrinetti e A. K. Grover, *Phys. Rev. B* **82**, 144411 (2010).
- [14] M. J. Sablik, P. Pureur, G. Creuzet, A. Fert e P. M. Levy, *Phys. Rev. B* **28**, 3890 (1983).
- [15] N. Nereson, C. Olsen e G. Arnold, *Journal of Applied Physics* **39**, 4605 (1968).
- [16] C. E. Olsen, G. Arnold e N. Nereson, *Journal of Applied Physics* **38**, 1395 (1967).

- [17] H. Oesterreicher, *Inorg. Chem.* **13**, 2807 (1974).
- [18] H. G. Purwins and A. Leson, *Advances in Physics* **39**, 309 (1990).
- [19] D. H. Martin, *Magnetism in Solids* (M.I.T. Press, Cambridge, 1967).
- [20] M.T. Hutchings, in *Solid State Physics* (Academic Press, 1964), pp. 227–273.
- [21] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, Hoboken, NJ, 2005).
- [22] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [23] T. Kasuya, *Progress of Theoretical Physics* **16**, 45 (1956).
- [24] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [25] P. S. Clegg, R. A. Cowley, J. P. Goff, D. F. McMorrow, M. Sawicki, R. C. C. Ward e M. R. Wells, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, 10191 (2001).
- [26] A. L. Lima, K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky e A. O. Pecharsky, *Phys. Rev. B* **68**, 134409 (2003).
- [27] A. L. Lima, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 51 (2007).
- [28] V. S. R. de Sousa, P. J. von Ranke e F. C. G. Gandra, *Journal of Applied Physics* **109**, 063904 (2011).
- [29] V. S. R. de Sousa, E. J. R. Plaza, M. S. Reis, B. P. Alho, A. M. G. Carvalho, S. Gama, N. A. de Oliveira e P. J. von Ranke, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 3462 (2009).
- [30] A. L. Lima, I. S. Oliveira, A. M. Gomes e P. J. von Ranke, *Phys. Rev. B* **65**, 172411 (2002).
- [31] K. R. Lea, M. J. M. Leask e W. P. Wolf, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **23**, 1381 (1962).
- [32] D. J. Webb, A. F. Marshall, Z. Sun, T. H. Geballe e R. M. White, *IEEE Transactions on Magnetism* **24**, 588 (1988).
- [33] E. Warburg, *Annalen Der Physik* **249**, 141 (1881).
- [34] Mark Waldo Zemansky, *Temperatures very low and very high* (Dover, New York, 1981).
- [35] Charles Geoffrey Blythe Garrett, *Magnetic cooling* (Wiley, New York, USA, 1954).
- [36] E. Ambler and R. P. Hudson, *Reports on Progress in Physics* **18**, 251 (1955).
- [37] J. A. Beun, M. J. Steenland, D. de Klerk e C. J. Gorter, *Physica* **21**, 767 (1955).

- [38] J. G. Daunt, Proceedings of the Physical Society. Section B **70**, 641 (1957).
- [39] S. V. Vonsovskii, *Magnetism* (Wiley, New York, USA, 1974).
- [40] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).
- [41] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Journal of Magnetism and Magnetic Materials **167**, L179 (1997).
- [42] P. Clot, D. Viallet, F. Allab, A. Kedous-Lebouc, J. M. Fournier e J. P. Yonnet, IEEE Transactions on Magnetics **39**, 3349 (2003).
- [43] F. Shir, C. Mavriplis, L. H. Bennett e E. D. Torre, International Journal of Refrigeration **28**, 616 (2005).
- [44] C. A. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., M. G. Osborne e I. E. Anderson, Advanced Cryogenic Engineering **43**, 1759 (1998).
- [45] A. Rowe and A. Tura, International Journal of Refrigeration **29**, 1286 (2006).
- [46] X. Bohigas, E. Molins, A. Roig, J. Tejada e X. X. Zhang, IEEE Transactions on Magnetics **36**, 538 (2000).
- [47] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**, 44 (1999).
- [48] A . M . Tishin and Y . I . Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications* (IoP - Institute of Physics Publishing, UK, 2003).
- [49] N. A. de Oliveira and P. J. von Ranke, Physics Reports **489**, 89 (2010).
- [50] K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky, Annual Review of Materials Science **30**, 387 (2000).
- [51] M.-H. Phan and S.-C. Yu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **308**, 325 (2007).
- [52] S. Das, J. S. Amaral e V. S. Amaral, Journal of Physics D: Applied Physics **43**, 152002 (2010).
- [53] W. Cui, W. Liu e Z. Zhang, Applied Physics Letters **96**, 222509 (2010).
- [54] J. S. Amaral and V. S. Amaral, Applied Physics Letters **94**, 042506 (2009).
- [55] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux e R. Zach, Applied Physics Letters **95**, 072509 (2009).
- [56] L. Caron, Z. Q. Ou, T. T. Nguyen, D. T. C. Thanh, O. Tegus e E. Brück, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **321**, 3559 (2009).

- [57] J. S. Amaral and V. S. Amaral, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, 1552 (2010).
- [58] L. Tocado, E. Palacios e R. Burriel, *Journal of Applied Physics* **105**, 093918 (2009).
- [59] A. M. G. Carvalho, A. A. Coelho, P. J. von Ranke e C. S. Alves, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 3452 (2011).
- [60] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky e A. O. Tsokol, *Reports on Progress in Physics* **68**, 1479 (2005).
- [61] F. C. Chen, R. W. Murphy, V. C. Mei e G. L. Chen, *J. Eng. Gas Turbines Power* **114**, 715 (1992).
- [62] P. J. von Ranke, D. F. Grangeia, A. Caldas e N. A. de Oliveira, *Journal of Applied Physics* **93**, 4055 (2003).
- [63] A. Kitanovski and P. W. Egolf, *International Journal of Refrigeration* **29**, 3 (2006).
- [64] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).
- [65] J. Nogués and I. K. Schuller, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **192**, 203 (1999).
- [66] C. Tsang, *Journal of Applied Physics* **55**, 2226 (1984).
- [67] J. C. S. Kools, *Magnetics, IEEE Transactions On* **32**, 3165 (1996).
- [68] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz e M. D. Baró, *Physics Reports* **422**, 65 (2005).
- [69] H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, E. Arenholz, S. Maat, A. T. Young, M. Carey e J. Stöhr, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 017203 (2003).
- [70] R. A. Young, *International Union of Crystallography. Commission on Powder Diffraction e Netherlands Energy Research Foundation*, in (Oxf. U. P., 1993).
- [71] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.* **1**, 22 (1953).
- [72] T. Inoue, S. G. Sankar, R. S. Craig, W. E. Wallace e K. A. Gschneidner, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **38**, 487 (1977).
- [73] C. Deenadas, A. W. Thompson, R. S. Craig e W. E. Wallace, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **32**, 1853 (1971).
- [74] J. Heimann, K. Kaczmarek, E. Kwapulińska, A. Ślebarski e A. Chelkowski, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **27**, 187 (1982).

- [75] E. W. Lee and J. F. D. Montenegro, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **22**, 282 (1981).
- [76] L. V. Azároff, *Elements of x-ray crystallography* (McGraw-Hill, New York [etc.], 1968).
- [77] Alexandre Magnus Gomes de Carvalho, *Estudo de propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas de compostos a base de Gd, Ge e Si*, UNICAMP, 2006.
- [78] A. Eiling and J. S. Schilling, *Journal of Physics F: Metal Physics* **11**, 623 (1981).