

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

***Estudo do Efeito Magnetocalórico em Compostos
 UM_2 , $U(Ga,M)_2$ e $(U,R)Ga_2$***

LUZELI MOREIRA DA SILVA

*Tese apresentada ao Instituto de Física ‘Gleb
Wataghin’ da Universidade Estadual de
Campinas para a obtenção do Título de
doutor em Ciências.*

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

Campinas, dezembro de 2006.

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

Si38e Silva, Luzeli Moreira da
 Estudo do efeito magnetocalórico em compostos UM_2 e
 $(U,R)Ga_2$ / Luzeli Moreira da Silva. -- Campinas, SP : [s.n.],
 2006.

Orientador: Flávio César Guimarães Gandra.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Efeito magnetocalórico. 2. Magnetização. 3. Calor
específico. 4. Urânio. I. Gandra, Flávio César Guimarães.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". III. Título.

- **Título em inglês:** Magnetocaloric effect in UM_2 and $(U,R)Ga_2$ compounds
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Magnetocaloric effect
 - 2. Magnetization
 - 3. Specific heat
 - 4. Uranium
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutora em Ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Flávio César Guimarães Gandra
 - Prof. Hortêncio Alves Borges
 - Prof. Renato Figueiredo Jardim
 - Prof. Marcelo Knobel
 - Prof. Iakov Veniaminovich Kopelevich
- **Data da defesa:** 20.12.2006
- **Programa de Pós Graduação em:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LUZELI MOREIRA DA SILVA – RA 006626 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 20 / 12 / 2006.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra (Orientador da Candidata) –
DEQ/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Hortêncio Alves Borges – DF/PUC-RJ



Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim – IF/USP



Prof. Dr. Marcelo Knobel – DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Iakov Veniaminovich Kopelevich – DFA/IFGW/UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente ao Prof. Dr. Flávio Gandra pelo apoio ao desenvolvimento deste trabalho, pelos incentivos, discussões de resultados e sugestões e pelo grande auxílio na minha formação como física experimental.

Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso e ao Adenilson Oliveira dos Santos pela colaboração com a análise por difração de raios-X.

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

Agradeço também ao Prof. Dr. Sergio Gama pelas discussões e apoio durante a execução deste trabalho. Ao Adelino, pela ajuda com os experimentos usando a célula de pressão.

Aos colegas e ex-colegas do GML Marilia, Alberto, Daniel Rojas, George e Alexandre pela ajuda, amizade e apoio durante a execução deste trabalho.

Aos colegas do GPCM Ariana, e Daniel, pela amizade e apoio durante a execução deste trabalho.

Aos meus familiares e amigos que através do apoio e incentivo também ajudaram este sonho se tornar realidade.

A FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto.

RESUMO

Neste trabalho apresentaremos os resultados obtidos com o estudo do efeito magnetocalórico em compostos ferromagnéticos UM_2 com $M=Ga, Ge, Fe$ e Ni e nos sistemas $U(Ga_{1-x}M_x)_2$ e $(U_{1-y}R_y)Ga_2$ com $M=Al, Ge, Si, Fe, Ni, Co$ e Pt e $R=Dy$ e Er .

No estudo dos compostos ferromagnéticos UM_2 observamos que a formação do momento local do U é essencial para um aumento na magnitude das grandezas ΔS e ΔT , que caracterizam o efeito magnetocalórico (EMC). Usando uma hamiltoniana de campo cristalino e aproximação de campo médio calculamos as propriedades magnéticas e o EMC do composto UGa_2 obtendo boa concordância com os dados experimentais. As simulações mostraram que o campo cristalino tem uma importância fundamental nas propriedades magnéticas do material.

No estudo das propriedades estruturais, magnéticas e térmicas do sistema $U(Ga_{1-x}M_x)_2$ observamos que a inserção de $M=Al$ induz uma expansão no volume da célula unitária, reforçando o caráter de momento local, o que contribui para o aumento significativo do EMC. Já efeitos de pressão química ou mecânica aumentam a temperatura de ordenamento ferromagnético (T_C) ao mesmo tempo em que contribuem para reduzir o momento do U , desfavorecendo o EMC. Por outro lado, as propriedades eletrônicas do material dopante, como no caso dos 3d (Ni, Fe e Co), podem interferir na interação de troca entre íons magnéticos, enfraquecendo o campo interno.

A comparação direta entre os valores absolutos do EMC do U com os valores obtidos para Dy, Ho e Er no estudo do sistema $RPtGa$ também confirma o fato de que a magnitude do efeito magnetocalórico depende fortemente do momento do íon magnético. Além disto, a exemplo do que foi observado com $UNiGa$, a natureza das transições magnéticas também são parâmetros importantes e contribuem positivamente para o EMC.

No sistema $(U_{1-y}R_y)Ga_2$ observamos uma grande redução em T_C (mesmo em altas concentrações de U , $y \leq 0,2$) e mudanças nas características do ordenamento magnético que, possivelmente, são consequências de efeitos de diluição. A competição entre interações $U-U$, $R-R$ e possíveis interações $U-R$ induzem a formação do estado de vidro de spin em $U_{0,2}Dy_{0,8}Ga_2$. A inserção de altas concentrações de Dy e Er ($y \geq 0,5$) aumentam o momento magnético da amostra em 70kOe e contribuem para um aumento do EMC em baixas temperaturas ($T < 30K$). Já concentrações menores ($y \sim 0,2$) mostram um pico alargado em ΔS , similar ao obtido em compostos.

ABSTRACT

In this work we study the magnetocaloric effect in UM_2 ($M=Ga, Ge, Fe, Ni$), $U(Ga_{1-x}M_x)_2$ and $(U_{1-y}R_y)Ga_2$ ($M=Al, Ge, Si, Fe, Ni, Co, Pt$ and $R=Dy, Er$) which are ferromagnetic systems.

The formation of the local moment in the UM_2 ferromagnetic compound is important to obtain larger values for ΔS and ΔT . We calculated the magnetic properties and the EMC for UGa_2 compound using crystal field and mean field approximations. The calculated curves show good agreement with the experimental data. Our calculations show that the crystal field is of fundamental importance on the magnetic properties of the material.

Measurements of the structural, magnetic and thermal properties of $U(Ga_{1-x}M_x)_2$ shows that the introduction of a reduced quantity of Al induce a small expansion of the unit cell volume and contributes to the increase of the U local moment and to an enhance the EMC, whereas chemical or mechanical pressures increase T_C and reduce the U moment, weakening the EMC. On the other hand, the electronic properties of the dopant material, such as 3d ions (Ni, Fe and Co), can interfere in the exchange interaction between the magnetic ions attenuating the internal field.

The values of EMC obtained for $RPtGa$ ($R= Dy, Ho, Er$ and U) compounds also confirm the fact that the magnitude of magnetocaloric effect (ΔS and ΔT values) is related with the magnitude of magnetic moment of ion. Also, as observed in $UNiGa$, the character of magnetic transitions is an important parameter and contributes positively to the EMC.

The results for the $(U_{1-y}R_y)Ga_2$ series shows a faster decrease of T_C (even at the U saide, $y \leq 0,2$) with changes on the magnetic ordering characteristic. The probable competition between U-U, R-R and U-R interactions induce the spin glass behavior in $U_{0,2}Dy_{0,8}Ga_2$. For high Dy and Er concentrations ($y \geq 0,5$) the magnetic moment at 70 kOe is increased and contribute to enhance the EMC at low temperatures ($T < 30K$). The results obtained for the substitution of small quantities of Dy and Er ($y \sim 0,2$) show a large ΔS peak, similar to a composite sample.

Sumário

1- Introdução	1
2- Aspectos Teóricos	7
2.1 Termodinâmica do resfriamento adiabático	7
2.2 O Efeito Magnetocalórico	10
2.3 Entropia em um sólido magnético	12
2.3.1 Entropia eletrônica e de rede	12
2.3.2- Entropia magnética de íons localizados – Campo Cristalino	14
2.3.2.1 A Hamiltoniana de Campo Cristalino	14
2.3.2.2 Aproximação de Campo Médio– Sistemas Ferromagnéticos	17
3- Preparação de Amostras e Técnicas Experimentais.....	25
3.1 Preparação de Amostras	25
3.2 Caracterizações Físicas das Amostras	28
3.2.1 Difração de Raios-X.....	28
3.2.2 Magnetização.....	29
3.2.3 Susceptibilidade AC.....	30
3.2.4 Calor Específico	31
3.3 Erros de medida.....	34
4- Resultados e Discussões.....	42
4.1 Resultados UM_2 , $U(Ga,M)_2$ e $RPtGa$	42
4.1.1 Compostos UM_2 (M=Ga, Ge, Ni e Fe)	42
4.1.2 Sistemas $U(Ga,M)_2$ (M=Al, Ge, Si, Ni, Fe, Co e Pt)	55
4.1.3 Compostos $RPtGa$ (R=Dy, Ho e Er)	78
4.2 Discussões UM_2 , $U(Ga,M)_2$ e $RPtGa$	83
4.3 Resultados $(U,R)Ga_2$ (R=Er e Dy).....	87
4.4 Discussões $(U,R)Ga_2$ (R=Er e Dy)	101
5- Conclusões e Perspectivas	105
Apêndice A – Resultados de difração de Raios-X.....	108

1- Introdução

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

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

Os registros da primeira observação do EMC datam de 1881 quando, E. Warburg^[1] observou o aquecimento de amostras de ferro sob aplicação de um campo magnético. Posteriormente, já em 1887 Edison e em 1890 Tesla^[1] sugeriram geradores termomagnéticos usando materiais que apresentavam forte dependência da magnetização com a temperatura. As primeiras aplicações do EMC ocorreram na década de 20 para resfriar sistemas em temperaturas abaixo de 1K, a partir da temperatura de hélio líquido^[2,3]. Pequenas variações de temperaturas (~miliKelvin) foram obtidas através do processo de desmagnetização adiabática^[4,5] usando um material paramagnético (normalmente um sal) como refrigerante.

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

mostraram que este material apresenta ordenamento FM em temperatura ambiente e um efeito magnetocalórico grande o suficiente ($\Delta S \sim 14 \text{ J/kgK}$ em $\Delta H = 70 \text{ kOe}$) para que se possa pensar em aplicações tecnológicas, especialmente em refrigeração^[6].

Em 1997 Gschneidner e Pecharsky^[7] descobriram um material com propriedades magnetocalóricas em temperatura ambiente muito melhores que o Gd. Eles descobriram que o $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ poderia produzir uma variação de entropia da ordem de 20 J/kgK e ΔT de 15 K para uma mudança de campo magnético de 0 a 50 kOe . Este efeito ficou conhecido como efeito magnetocalórico gigante e estes resultados motivaram a investigação de outros materiais. Desde então é cada vez maior o número de materiais magnetocalóricos sendo estudados.

Após o trabalho de 1997, Gschneidner e Pecharsky^[8] mostraram que o composto com substituição parcial do Ge por Si era ainda mais vantajoso, permitindo alterar a temperatura de transição através da concentração de Si com ΔS chegando a 40 J/kgK para composições de Si variando entre 1,8 e 1,5. Neste caso, o interessante é a possibilidade de se construir um refrigerador que opera em um intervalo de temperatura estendido (de 300 K a 190 K), por meio de um composto obtido pela mistura de várias concentrações de Si.

Estudos em outros materiais como MnAs e $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ também mostram um grande EMC ($\Delta S \sim 30$ a 40 J/kgK para $\Delta H = 50 \text{ kOe}$) em torno da temperatura ambiente e pouco acima desta (no composto puro)^[9,10]. Recentemente, descobriu-se que compostos como o MnAs submetido a pressões relativamente baixas apresenta o efeito magnetocalórico colossal (EMCC), assim chamado em virtude da observação de picos de variação de entropia de até 267 J/kg.K para pressão de $2,23 \text{ kbar}$ e $\Delta H = 50 \text{ kOe}$ ^[11]. Posteriormente verificou-se que substituições do Mn por Fe na série $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ apresentava o efeito magnetocalórico colossal para concentrações de até $1,25\%$, mesmo em pressão atmosférica^[12].

Além dos materiais que apresentam o EMC gigante ou colossal próxima à temperatura ambiente, outros compostos à base de terras-raras como os binários RAI_2 ($R = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm}$)^[13,14], RCO_2 ($R = \text{Tb, Dy, Ho e Er}$)^[15,14] e RNi_5 ($R = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$)^[16] que apresentam ordenamento magnético em temperaturas mais baixas, também têm sido bastante estudados. A motivação, neste caso, se deve tanto pela magnitude do EMC, que pode ser interessante para aplicação em temperaturas criogênicas, como também porque são materiais que podem ajudar a compreender os processos físicos envolvidos nas variações de entropia.

Do ponto de vista da utilização dos materiais magnetocalóricos para aplicação tecnológica, além dos valores da temperatura de Curie (T_C) serem preferencialmente em torno da temperatura ambiente, também é interessante obter a máxima resposta para um dado campo magnético externo aplicado. Neste cenário, dentre as terra rara destacam-se exemplo, Gd, Er, Tb, Dy, Ho e Tm que, por possuírem momento efetivo alto ($p \sim 7,5$ a $10,5\mu_B$), são capazes de fornecer grandes variações de entropiaⁱ. No entanto, em alguns casos o momento do íon de terra rara pode ser sensivelmente reduzido quando inserido na matriz metálica. Nestes casos, ou para íons com momento efetivo menor, como para Pr, Nd e U ($p \sim 3,5\mu_B$), o estudo do EMC é muito importante tanto em termos da compreensão do efeito como também porque, eventualmente, podem-se encontrar materiais com boas propriedades magnetocalóricas em temperaturas abaixo da ambiente.

Na literatura encontramos vários trabalhos sobre o estudo do EMC em compostos de Pr e Nd, como por exemplo, as fases $RM_2^{[13,17,18]}$, $RM_5^{[16,19]}$ e compostos como, $Pr_2Fe_{17}^{[20]}$, $PrPb_3^{[21]}$ e $NdFeAl^{[22]}$ etc. Surpreendentemente, não encontramos registros de estudos do EMC em compostos FM de U. Uma busca detalhada revelou apenas trabalhos relacionados com o estudo do EMC em sistemas com comportamentos magnéticos mais complexos como $UAs^{[23]}$ (que apresenta transições antiferromagnéticas e ferrimagnéticas induzidas por campo magnético), $URu_2Si_2^{[24,25]}$ (férmion pesado supercondutor), $UNi_2Si_2^{[26]}$ e $UNi_{0,5}Sb_2^{[27]}$ (que são antiferromagnéticos). Isto nos motivou a estudar o EMC em compostos FM da fase UM_2 .

Dentre os compostos da fase UM_2 , reportados na literatura, apenas $M = Ga, Ge, Ni$ e Fe apresentam ordenamento ferromagnético. Os compostos com $M = Ni$ e Fe estão entre os compostos de urânio que se cristalizam com “fase de laves”. Suas propriedades magnéticas já foram bastante estudadas principalmente por serem sistemas que apresentam ordenamento magnético apesar da forte delocalização do U ($\mu_{ef} < 0,1\mu_B$)^[28-30]. No composto com Fe o magnetismo é principalmente devido aos íons de $Fe^{[31]}$. Já para Ni , o magnetismo é muito fraco provém do U^[32] mas sua origem não é bem determinada. A fase com Ge já apresenta algum grau de localização do U ($\mu_{ef} \sim 2,3\mu_B$)^[33], porém, o momento efetivo ainda é bastante reduzido comparando-se com o íon livre. O composto UGa_2 se destaca dentre os compostos intermetálicos

ⁱ A lei de Curie, derivada da teoria de campo molecular, fornece o comportamento quadrático da susceptibilidade magnética com o número efetivo de magnétons de Bohr por íon magnético $\left(\chi = \frac{N}{3V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T}\right)$ que, leva a um comportamento similar ao do EMC.

de U. Além da formação de momento local, ele também apresenta ordenamento ferromagnético em temperatura relativamente alta, acima de 120K^[34,35], sendo, sem dúvida, um composto muito atraente para o estudo do EMC.

O objetivo principal deste trabalho é estudar o efeito magnetocalórico em compostos ferromagnéticos de U. Para tanto, escolhemos os sistemas UM_2 . Na primeira etapa mudamos o metal M obtendo compostos da fase 1:2. Nestes, fizemos medidas experimentais para determinar a magnitude do EMC de cada material e também cálculos teóricos do EMC para o composto UGa_2 . A seguir avaliamos os efeitos da substituição química nas propriedades magnéticas e magnetocalóricas do composto UGa_2 . Inicialmente fizemos substituições em pequenas proporções ($x \leq 0,1$) no sítio do Ga, $U(Ga_{1-x}M_x)_2$ e posteriormente substituímos 50% do Ga formando agora compostos da fase 1:1:1, $UMGa$. Fixando $M=Pt$ e estudamos a substituição do U por outras terras-raras em $RPtGa$. Por fim, fizemos substituições no sítio do urânio, $(U,R)Ga_2$.

Para atingir estes objetivos, preparamos as amostras, fizemos a caracterização estrutural e medidas de magnetização e calor específico em função da temperatura e campo magnético. Com as medidas de calorimetria obtivemos as curvas de entropia do material na presença ou ausência de campo magnético externo aplicado e, a partir destas, obtivemos as variações de entropia magnética (ΔS_M) e de temperatura adiabática (ΔT_{ad}). Das medidas de magnetização obtivemos informações sobre o tipo e temperatura de ordenamento magnético, momento efetivo, momento de saturação e, em alguns casos também obtivemos ΔS_M . Nas situações em que foi possível, realizamos cálculos teóricos do EMC para confrontar com os dados experimentais.

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

No terceiro capítulo, apresentamos uma descrição sucinta da preparação de amostras e dos aparatos experimentais utilizados neste trabalho. No capítulo subsequente (4) são apresentados os resultados experimentais, cálculos teóricos do EMC e a análise de dados. Finalmente, no Capítulo 5 apresentamos as conclusões gerais deste trabalho e as perspectivas de novos estudos que possam vir a ser realizados como continuação deste trabalho.

Referências Bibliográficas do Capítulo 1

- [1] A. M. Tishin, *Magnetocaloric Effect in Vicinity of Phase Transition*, Handbook of Magnetic Materials 12, Elsevier Science B. V., 395-520 (1999) e referências citadas (E. Warburg, Ann. Phys. 13, 141 (1881), British Patent 16, 709 (1887) e U. S. Patent 428, 057 (1890)).
- [2] W. F. Giauque and D. P. MacDougall, Phys. Rev. 43, 768 (1933)
- [3] S. Breon, P. Shirron, R. Boyle, E. Canavan, M. DiPirro, A. Serlemitsos, J. Tuttle and P. Whitehouse, Cryogenics 39, 677 (1999).
- [4] P. Debye, Ann. Phys. 81, 1154 (1926).
- [5] F. Giauque, J. Am. Chem. Soc. 49, 1864 (1927).
- [6] G. V. Brown, J. Appl. Phys. 47, 3673 (1976).
- [7] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Phys. Rev Lett. 78, 4494 (1997).
- [8] A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky J. Magn. and Mag. Mater. 267, 60 (2003).
- [9] H. Wada and Y. Tanabe, Appl. Phys. Lett. 79, 3302 (2001).
- [10] T. Morikawa, H. Wada, R. Kogure, S. Hirosawa, J. Magn. and Mag. Mater. 283, 322 (2004).
- [11] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke and N. A. de Oliveira, Phys. Rev. Lett. 93, 237202 (2004).
- [12] A. de Campos, D. L. Rocco, A. M. G. Carvalho, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gama, L. M. da Silva, F. C. G. Gandra, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, P. J. von Ranke and N. A. de Oliveira, Nature Materials 5, 802 (2006).
- [13] P.J. von Ranke, N.A. de Oliveira, M.V. Tovar Costa, E.P. Nobrega, A. Caldas and I.G. de Oliveira, J. Magn. Magn. Mater. 226, 970 (2001).
- [14] K. A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky and A.O. Tsokol, Rep. Prog. Phys. 68, 1479–1539 (2005) e referências citadas.
- [15] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, M.T.T. Costa and A. troper, Phys. Rev. B 66, 94402 (2002).
- [16] P. J. von Ranke, M. A. Mota, D. F. Grangeia, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, A. A. Coelho, A. Caldas, N. A. de Oliveira, S. Gama, Phys. Rev. B 70, 134428 (2004).
- [17] P. J. von Ranke, E.P. Nóbrega, I.G. de Oliveira, A.M. Gomes and R.S. Sarthoure, Phys. Rev. B 63, 184406 (2001)

- [18] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, D. C. Garcia, V. A. de Souza and A. M. G. Carvalho, *Phys. Rev. B* 74, 54425 (2006).
- [19] P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. and B. J. Korte, *Phys. Rev. B* 58, 14436 (1998).
- [20] K Mandal, A Yan, P Kersch, A Handstein, O Gutfleisch and K-H Muller, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 2628 (2004).
- [21] R. Vollmer, G. Goll, C. Pfleiderer, H. v. Löhneysen, M. B. Maple, and P. C. Canfield, *Physica B* 312, 855 (2002).
- [22] L. Si, , J. Ding, L. Wang, Y. Li, H. Tan and B. Yao, *J. Alloys. Compd* 316, 260 (2001).
- [23] T. Plackowski, A. Junod, F. Bouquet, I. Sheikin, Y. Wang, A. Jeowski, and K. Mattenberger, *Phys. Rev. B* 67, 184406 (2003).
- [24] M. Jaime, K.H. Kim, G. Jorge, S. McCall, A. Suslov, B. Sarma, J.B. Ketterson, J. Mydosh, *Acta Phys. Pol. B* 34, 1165 (2003).
- [25] M. Jaime, A.V. Silhanek, K.H. Kim, N. Harrison, L. Balicas, H. Amitsuka and J.A. Mydosh, *Physica B* 378, 82 (2006)
- [26] P. Svoboda, V. Sechovsky and A. A. Menosvisky, *Physica B* 339, 177 (2003).
- [27] T. Plackowski, D. Kaczorowski and Z. Bukowski, *Phys. Rev. B* 72, 184418 (2005).
- [28] A. V. Andreev, A. V. Deryagin, R. Z. Levitin, A. S. Markosyan and M. Zelený, *Phys. Stat. Sol. A* 52, K13 (1979).
- [29] V. Sechovsky, Z. Smetana, G. Hilscher, E. Gratz and H. Sassik, *Physica B* 102, 277 (1980).
- [30] G. Hilscher and V. Sechovsky, *Solid State Commun.* 40, 881 (1981).
- [31] Yu. F. Popov, R. Z. Levitin, M. Zelený, A. V. Deryagin and A. V. Andreev, *Sov. Phys. JETP* 51, 1223 (1980) e referências citadas.
- [32] P. H. Frings, J. J. M. Franse, A. Menovsky, S. Zemirli and B. Barbara, *J. Magn. Magn. Mater.* 54-57, 541 (1986) e referências citadas.
- [33] D.P.Rojas, A.N.Medina, L.M.da Silva and F.G.Gandra, *J. Magn. Magn. Mater.* 272 –276, e11 (2004).
- [34] A. V. Andreev, K. P. Belov, A. V. Deryagin, R. Z. Levitin and A. Menovsky, *J. de Physique C4*, 82 (1979).
- [35] R. J. Radwanski and N. H. Kim-Ngan, *J. Magn. Magn. Mater.* 140, 1373 (1995).

2- Aspectos Teóricos

Neste capítulo apresentaremos uma breve revisão sobre a termodinâmica do efeito magnetocalórico e as principais contribuições para a entropia total do sistema. Discutiremos também a entropia magnética obtida através da Hamiltoniana de campo cristalino para elétron f localizado e a aproximação de campo médio para o sistema ordenado.

2.1 Termodinâmica do resfriamento adiabático

As técnicas de resfriamento adiabático como, EMC, demagnetização adiabática e efeito barocalórico são baseadas nos mesmos princípios termodinâmicos e, portanto estão sujeitas as mesmas restrições termodinâmicas. Estas se baseiam no fato de que a entropia (S) do sistema é uma função de estado termodinâmica e depende de três variáveis termodinâmicas externas que são: temperatura (T), campo magnético (H) e pressão (p). A diferencial da entropia fornece,

$$dS(T, H, p) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} dp. \quad (2.1)$$

Variando-se apenas o campo magnético externo H e mantendo-se as variáveis T e p constantes (processo isobárico e isotérmico) leva-se a uma mudança na entropia (veja Figura 2.1, segmento 1→2) na forma,

$$\Delta S(T, H, p)_{H_1 \rightarrow H_2} = S(T, H_2, p) - S(T, H_1, p) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial S(T, H, p)}{\partial H} \right)_{T, p} dH. \quad (2.2)$$

A quantidade extensiva ΔS mostrada na equação (2.2) é conhecida como efeito magnetocalórico.

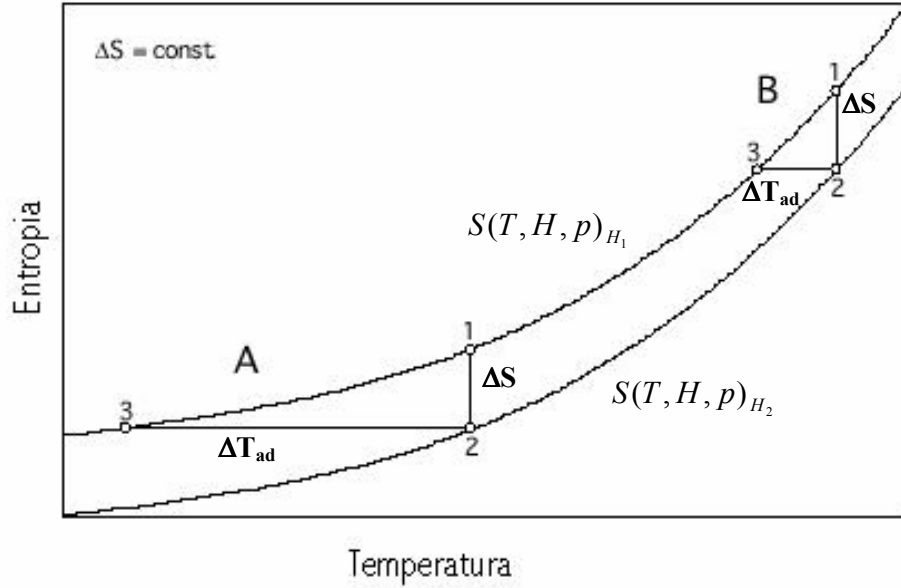


Figura 2.1- Diagrama esquemático da entropia em função de T para dois campos magnéticos (com $H_2 > H_1$). As variações ΔS e ΔT_{ad} estão indicados nos segmentos 1→2 e 2→3, respectivamente.

Subsequentemente, a mudança em H indo de H_1 para H_2 de forma adiabática ($\Delta S=0$) leva a uma variação na temperatura ΔT_{ad} (veja Figura 2.1, segmento 2→3), com a condição de que a entropia total deve ser conservada

$$S(T, H_2, p) = S(T + \Delta T_{ad}, H_1, p). \quad (2.3)$$

A quantidade intensiva ΔT_{ad} é conhecida como variação adiabática da temperatura. Usando a segunda lei da termodinâmica^[1] e a definição de capacidade térmicaⁱ temos,

$$\left(\frac{dS(T, H, p)}{dT} \right)_{H, p} = \left(\frac{C(T, H, p)}{T} \right)_{H, p} \quad (2.4)$$

ⁱ $C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x$, com x= parâmetros externos constantes, tais como, pressão e volume.

onde C representa a capacidade térmica total do sistema. Usando as expressões (2.4) e (2.2) podemos escrever ΔT_{ad} na forma:

$$\Delta T_{ad}(T, H, p)_{H_2 \rightarrow H_1} = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, H, p)} \frac{\partial S(T, H, p)}{\partial H} \right)_{T, p} dH \quad (2.5)$$

As grandezas ΔS e ΔT_{ad} estão acopladas pela equação adiabática (2.3)

$$S(T, H_2, p) = S(T + \Delta T_{ad}, H_1, p) = S(T, H_1, p) + \left(\frac{\partial S(T, H, p)}{\partial T} \right)_{H, p} \Delta T_{ad} + O(\Delta T_{ad})^2. \quad (2.6)$$

Para transições de primeira ordem (assumindo $S \propto T$), as equações (2.4) e (2.6) fornecem,

$$\Delta T_{ad} \cong \frac{T}{C(T, H, p)} \Delta S(T, H, p)_{H_1 \rightarrow H_2}. \quad (2.8)$$

Como consequência direta de (2.8) pode-se verificar que:

- $\Delta T_{ad} \propto \Delta S$, ou seja, grandes valores de ΔT_{ad} requerem grandes valores de ΔS ;
- $\Delta T_{ad} \propto T/C$, implica em grandes valores de ΔT_{ad} tanto para $C \ll T$ ($C \rightarrow 0$) como para $C \rightarrow \text{constante}$ e temperaturas altas o suficiente.

A relação $\Delta T_{ad} \propto 1/C$ é ilustrada claramente na Figura 1.1. Enquanto ΔS é o mesmo para os dois casos mostrados, ΔT_{ad} é reduzido no caso B.

2.2 O Efeito Magnetocalórico

O EMC é intrínseco a todos os materiais magnéticos. Em um sólido ele é, essencialmente, resultante da variação isotérmica da entropia devida ao acoplamento do spin magnético do sistema com o campo magnético externo aplicado^[2]. Essa variação de entropia isotérmica pode ser relacionada com a variação na magnetização (M) com a temperatura. Usando a relação de Maxwell^[1,3]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}, \quad (2.9)$$

podemos reescrever as equações (2.2) e (2.5) na forma

$$\Delta S(T, H, p)_{H_1 \rightarrow H_2} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H, p)}{\partial T} \right)_{T,p} dH \quad (2.10)$$

$$\Delta T_{ad}(T, H, p)_{H_2 \rightarrow H_1} = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, H, p)} \frac{\partial M(T, H, p)}{\partial T} \right)_{T,p} dH. \quad (2.11)$$

Para estimar o EMC de forma indireta, usando as equações (2.10) e (2.11), é necessária a utilização de métodos numéricos, onde é possível aproximar a integral por uma somatória. Para realizar essa aproximação é importante a utilização de dados experimentais (de magnetização e de calor específico) bastante precisos para minimizar os erros na medida do efeito. Uma outra aproximação para determinação indireta do EMC é através do cálculo da entropia com base na segunda lei da termodinâmica. Usando a equação (2.4), temos:

$$S(T, H, p) = \int_0^T \frac{C(T, H, p)}{T} dT + S_0 \quad (2.12)$$

onde S_0 é a entropia no zero absoluto que, de acordo com a terceira lei da termodinâmica, independe do campo magnético. Assim, podemos obter ΔS e ΔT_{ad}

$$\Delta S(T, H, p)_{H_1 \rightarrow H_2} = S(T, H_2, p) - S(T, H_1, p) \quad (2.13)$$

$$\Delta T(T, H, p)_{H_1 \rightarrow H_2} = S(T + \Delta T_{ad}, H_2, p) - S(T, H_1, p). \quad (2.14)$$

Para estimar o EMC por métodos numéricos a partir das curvas de entropia (2.12), é importante lembrar que as medidas de calor específico devem ser realizadas com boa precisão e a medida deve se estender até em baixíssimas temperaturas ($T \rightarrow 0$).

2.3 Entropia em um sólido magnético

A entropia total de um sólido magnético pode ser representada como sendo a soma das contribuições eletrônica (S_E), da rede (S_L) e dos spins (S_M)^[2,3],

$$S = S_E + S_L + S_M. \quad (2.15)$$

Essas três contribuições podem depender da temperatura, pressão e campo magnético. A entropia magnética é, em geral, fortemente dependente do campo magnético enquanto que a contribuição eletrônica S_E não é diretamente afetada por H . Porém em alguns sistemas com magnetismo localizados proveniente dos íons f , S_E e S_M podem estar acoplados via hibridização elétrons f - elétrons de condução. Um outro caso é o de sistemas com magnetismo itinerante como ocorre com os íons $3d$, o qual não é possível a separação entre S_M e S_E . Em sistemas que apresentam coexistência de transições magnéticas de primeira ordem com grandes variações nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária, S_L pode ser tão importante quanto S_M nos processos de variações de entropia, devido a mudanças no campo magnético externo^[4].

2.3.1 Entropia eletrônica e de rede

O calor específico eletrônico de um sólido pode ser tratado usando a teoria de “*elétrons livres*”^[5]. O princípio de exclusão de Pauli requer que apenas os elétrons que estão dentro do intervalo de energia entre $\mathcal{E}_F - kT$ e $\mathcal{E}_F + kT$ possam ser termicamente excitados para estados de mais alta energia. Esses elétrons contribuem para o calor específico com uma energia interna média de

$$U_E = \int_0^{\mathcal{E}_F} \eta(\mathcal{E})[1 - f(\mathcal{E})](\mathcal{E}_F - \mathcal{E})d\mathcal{E} + \int_{\mathcal{E}_F}^{\infty} \eta(\mathcal{E})f(\mathcal{E})(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)d\mathcal{E} \quad (2.16)$$

onde $\mathcal{E}_F$ é a energia de Fermi, $\eta(\mathcal{E})$ é a densidade de estados eletrônica e $f(\mathcal{E})$ é a função de distribuição de Fermi Dirac e C_E o seu calor específico

$$C_E(T) = \frac{\partial U_E}{\partial T} \approx \frac{2\pi^2}{3} \eta(\epsilon_F) k_B^2 T = \gamma T \quad (2.17)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e $\gamma = \frac{2\pi^2}{3} \eta(\epsilon_F) k_B^2$ é o coeficiente eletrônico de Sommerfeld. A integração de C_E/T fornece a entropia eletrônica

$$S_E = \gamma T. \quad (2.18)$$

A entropia da rede é devida à vibração dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio. Esses modos de vibração da rede (fônons) contribuem para o calor específico com uma energia interna de

$$U_L = \int_0^\infty \hbar \omega \sigma(\omega) n(\omega, T) d\omega \quad (2.19)$$

onde $n(\omega, T)$ é o número de ocupação do modo de um fônon a uma temperatura T e $\sigma(\omega)$ é o número de modos por intervalo unitário de frequência. Na aproximação de Debye,

$$\sigma(\omega) \begin{cases} \propto \omega^2 & \text{para } \omega < k_B \theta_D \\ = 0 & \text{para } \omega > k_B \theta_D \end{cases}, \quad (2.20)$$

onde θ_D é a temperatura de Debye. Nesta aproximação, o calor específico e a entropia de rede à pressão constante, são expressos por:

$$C_L(T) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.21)$$

$$S_L(T) = 3Nk_B \ln[1 - e^{-(\theta_D/T)}] + 12Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (2.22)$$

onde N é o número de Avogadro e $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$.

2.3.2- Entropia magnética de íons localizados – Campo Cristalino

A teoria de campo cristalino foi introduzida em 1929 por Bethe^[6] e, posteriormente muitos outros autores como, por exemplo, Stevens^[7], Elliott e Steves^[8], Judd^[9], Lea e Leask^[10] and Segal e Wallace^[11] desenvolveram-na de forma a facilitar a sua aplicação, principalmente para íons 4f. Existem também na literatura, alguns artigos de revisão ^[12,13] que apresentam descrições detalhadas do campo cristalino em sistemas terra-rara e fornecem um ajuda substancial na aplicação prática desta teoria.

Os fundamentos da teoria de campo cristalino (CC) baseiam-se na idéia de que o íon metálico em estudo, num sólido iônico ou metálico, sofre a ação de um campo eletrostático gerado pelos primeiros vizinhos. Esse modelo assume também que o íon esteja suficientemente bem localizado de forma que outras interações com a rede possam ser desprezadas. Esta teoria tem sido utilizada com sucesso para descrever sistemas metálicos de terras-raras que apresentam simetria cúbica e hexagonal ^[14 - 16].

Para os íons 3d, o efeito de campo cristalino é maior que o acoplamento spin-órbita e então, o campo cristalino abre a degenerescência dos estados especificados por L e S resultando no chamado “*quenching*” do momento angular. Já os íons de terra-rara são compostos por núcleo de Xe e pela camada 4fⁿ ou, no caso do U, núcleo de Rn e camada 5fⁿ. Como as camadas f são mais internas que as 4s e 4p, o elétron f desemparelhado sofre o efeito de CC bastante atenuado devido a uma espécie de blindagem das camadas mais externas. Neste caso, o efeito de CC é bem menor que o acoplamento spin órbita e sua atuação será no sentido de abrir a degenerescência dos multipletos J de momento angular total.

2.3.2.1 A Hamiltoniana de Campo Cristalino

No modelo adotado para o campo cristalino, considera-se que o elétron desemparelhado está suficientemente bem localizado no íon de forma que o potencial eletrostático gerado pelos primeiros vizinhos pode ser tratado como um potencial de carga pontual. Desta forma a Hamiltoniana de campo cristalino (H_{CC}) pode ser expressa por,

$$H_{CC} = -|e| \sum_i V(r, \theta, \varphi) \quad (2.23)$$

onde $V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|}$ é o potencial de carga pontual. A hamiltoniana mostrada na equação (2.23) pode ser convenientemente escrita em termos dos harmônicos tesserais, $Z(\theta, \phi)$, os quais podem ser associados aos chamados operadores equivalentes de Stevens, permitindo calcular de forma mais simples os elementos de matriz entre os diferentes estados do H_{CC} . Assim a hamiltoniana de campo cristalino pode ser escrita na forma:

$$H_{CC} = -|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i) = \sum_{nm} B_n^m O_n^m \quad (2.24)$$

onde $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$ são os parâmetros de CC que dependem da parte radial da função de onda, do fator numérico A_n^m e do fator multiplicativo θ_n (chamado de coeficiente de Stevens). O_n^m são os operadores equivalentes de Stevens, que dependem dos operadores de momento angular total J, J_z, J_+ e J_- .

O número de termos da hamiltoniana (2.24) é limitado por um conjunto de regras de seleção decorrente do teorema de Wigner-Eckart. Assim, as H_{CC} para sistemas com simetria cúbica^[10] e hexagonal^[11] são dadas, respectivamente, por:

$$H_{CC}^c = B_4^0 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0 (O_6^0 - 21O_6^4) \quad (2.25)$$

$$H_{CC}^h = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (2.26)$$

onde os parâmetros de campo cristalino (B_n^m) de segunda, quarta e sexta ordem dependem do material em estudo e são, usualmente, ajustados usando dados experimentais. A ação da hamiltoniana de CC (2.25) ou (2.26) sobre o multipletto fundamental do íon magnético, com momento angular total J , abre degenerescência em $2J+1$ níveis de energia, os quais são chamados de níveis de campo cristalino. Esses estados estão separados por “*deltas de campo cristalino*” (Δ_n) considerando-se uma escala em energia. Para promover mudança na população

de um nível excitado de CC é necessária uma energia térmica da ordem do delta de CC correspondente.

A entropia associada à mudança de população dos níveis de energia (E_i) de campo cristalino pode ser obtida usando a derivada da energia livre de Helmholtz ($F_{CC} = -Nk_B \ln(Z)$)^[17]

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

onde N é o numero total de íons terra-rara, E_i são as energias associadas aos níveis de campo cristalino, Z é a função de partição ($Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$). O calor específico devido ao CC é dado por^[18]

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

A contribuição de CC causa uma anomalia na curva de calor específico em função da temperatura. Para um caso simples de dois níveis ou dois grupos de níveis separados por um delta (Δ) de energia, esta anomalia tem a forma de um pico tipo Schottky^[19],

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

onde Δ é a separação em energia, R é a constante universal dos gases ($R=8,3144\text{J/molK}$) e g é a degenerescência (razão entre os estados excitado e fundamental). A Figura 2.2 (a) mostra C_{sch} em função de T/Δ para $g = 0,5$ (dubleto-singlete), 1 (dubleto-dubleto) e 2 (dubleto-quarteto). Na parte (b) da figura é mostrado a variação da entropia associada a cada uma das curvas.

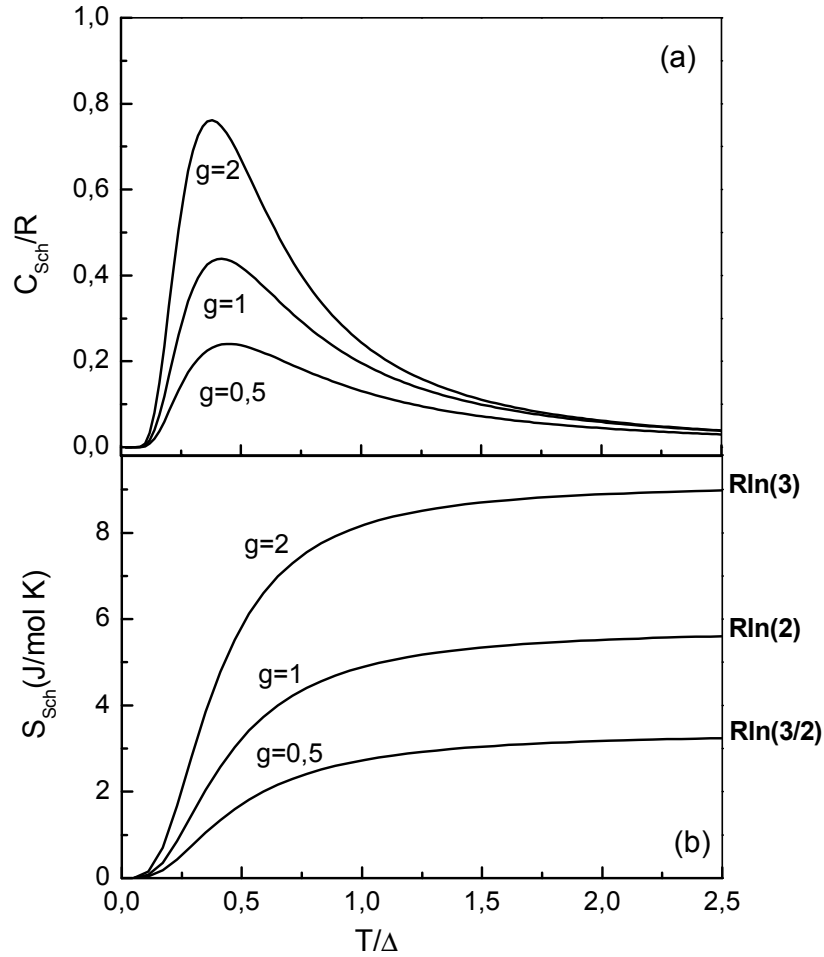


Figura 2.2- (a) Calor específico de CC para um sistema de dois níveis em função de T/Δ para $g=0,5$, 1 e 2. (b) Ganho de entropia correspondente a contribuição de CC para as curvas mostradas em (a).

Podemos observar que o ganho de entropia associada ao CC aumenta com o número de níveis termicamente acessíveis até atingir um valor máximo que depende da degenerescência g .

2.3.2.2 Aproximação de Campo Médio - Sistemas Ferromagnéticos

Além da interação de CC, os íons f em um sólido estão frequentemente sujeitos as interações de troca magnética que podem também causar separação dos níveis de energia. Considerando que o elétron f está bem localizado, a interação de troca direta entre as funções de

onda de dois íons f é muito fraca de forma que esta interação se processa indiretamente via elétron de condução. Este tipo de interação é conhecido como interação RKKY^[20 - 22] e consiste basicamente na idéia de que o spin do íon de terra-rara polariza o spin de um elétron de condução da vizinhança. Posteriormente este spin pode se acoplar com o spin de outro terra-rara e, como resultado tem-se uma interação efetiva entre os íons de terra-rara. O modelo de RKKY considera uma polarização oscilante dos elétrons de condução e, a interação entre íons decai com o cubo da distância entre estes. A suposição de que a superfície de Fermi é esférica dificulta uma aplicação quantitativa deste modelo^[23].

A teoria fenomenológica proposta por P. Weiss^[24] se constitui como uma boa aproximação para o tratamento teórico do ferromagnetismo principalmente, em sistemas onde os momentos magnéticos estão fortemente acoplados, gerando correlações que persistem em longas distâncias ao longo do cristal e em todas as direções (correlações tridimensionais de longo alcance). Nesta, assume-se que os spins interagem um com o outro via um campo de interação denominado de “*campo molecular*”. O ordenamento magnético espontâneo é causado pelo campo molecular médio, sendo este, proporcional à magnetização na forma:

$$h_m = \lambda M(T, h) \quad (2.30)$$

onde λ é a constante de campo molecular e pode ser estimada experimentalmente usando a divergência da susceptibilidade magnética na temperatura de Curieⁱⁱ decorrente da lei de Curie-Weiss^[25]. Desta forma, cada spin sente um campo magnético efetivo que é a soma deste campo magnético interno com o campo magnético externo (h) aplicado.

Microscopicamente podemos ainda descrever a interação entre dois spins através da hamiltoniana de Heisenberg^[26]:

$$H = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.31)$$

ⁱⁱ A lei de Curie-Weiss, $\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$, diverge em $T = \theta_p = \lambda C$, onde C e θ_p são a constante e temperatura crítica de Curie, respectivamente.

que é introduzida na descrição de um sistema constituído por 1 par de elétrons com spins $\mathbf{S}_1$ e $\mathbf{S}_2$. A constante J é chamada de constante de troca e é igual à diferença de energia entre os estados singlete e tripleto. Para $J > 0$ a configuração que minimiza a energia corresponde aquela com $\mathbf{S}_1 \parallel \mathbf{S}_2$, ou seja, é favorecido o acoplamento ferromagnético. Por outro lado, quando $J < 0$, a configuração que minimiza a energia corresponde aos spins antiparalelos, favorecendo deste modo o acoplamento antiferromagnético. Para sistemas com muitos spins, a hamiltoniana de Heisenberg pode ser escrita como:

$$H = -2 \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.32)$$

onde J_{ij} corresponde à constante de troca entre os íons i, j . Utilizando-se esta hamiltoniana, podemos descrever a interação entre vizinhos mais próximos, obtendo os mesmos resultados que a teoria de campo médio, sendo que a constante λ depende da constante de troca J_{ij} como:

$$\lambda = \frac{V}{N(g_j \mu_B)^2} \sum_{i,j} J_{ij} \quad (2.32)$$

onde V é o volume, N é o numero de átomos, g_j é o fator de Landé e μ_B é o magneton de Bohr.

Além do CC o campo magnético efetivo também promove uma separação nos níveis de energia, devido ao efeito Zeeman, contribuindo para uma redução na entropia magnética (2.22). Na aproximação de campo médio, a hamiltoniana do sistema com ordenamento ferromagnético pode ser escrita como:

$$H = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m - g_j \mu_B (\mathbf{h} + \lambda \mathbf{M}) \cdot \mathbf{J} \quad (2.33)$$

Aplicando-se o campo magnético externo numa direção arbitrária $\hat{u} = \hat{x} \cos \alpha + \hat{y} \cos \beta + \hat{z} \cos \gamma$ (veja Figura 2.3 (a)), podemos considerar um campo magnético efetivo nesta direção como sendo a soma do campo externo com a projeção de $\mathbf{M}$ em $\hat{u}$ (Figura 2.3 (b)), onde

$$Proj(\mathbf{M}) = \frac{Proj(\mathbf{M})_x + Proj(\mathbf{M})_y + Proj(\mathbf{M})_z}{\cos \alpha + \cos \beta + \cos \gamma} = M(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.34)$$

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

Desta forma reescrevemos a hamiltoniana (2.33), em termos dos cossenos diretores, na forma^[27,23]:

$$H = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m - g_j \mu_B (h + \lambda M(\alpha, \beta, \gamma)) [\cos(\alpha) J_x + \cos(\beta) J_y + \cos(\gamma) J_z]. \quad (2.35)$$

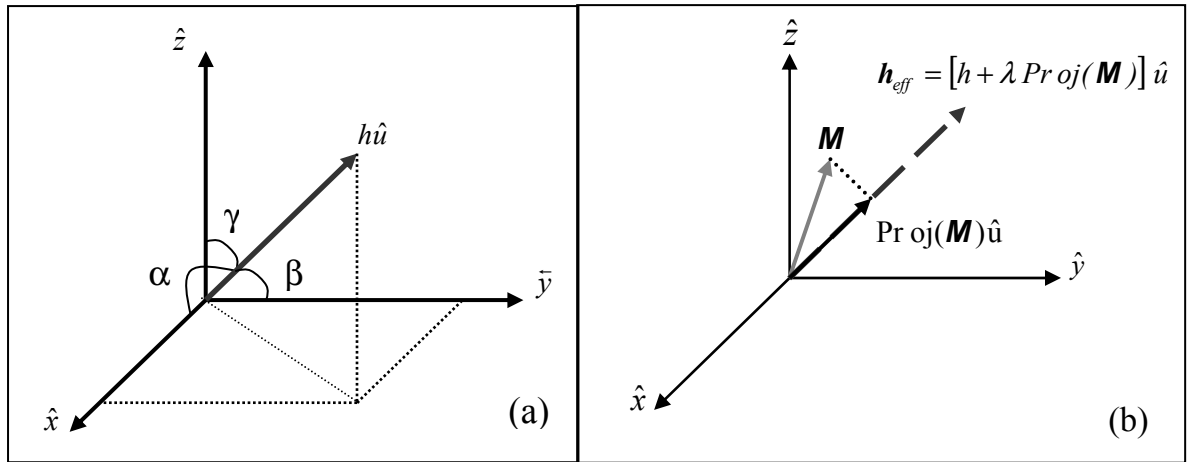


Figura 2.3- (a) Representação geométrica do campo magnético externo aplicado a uma direção $\hat{\mathbf{u}}$.
(b) Representação geométrica de $\mathbf{h}_{eff}$ na respectiva direção $\hat{\mathbf{u}}$.

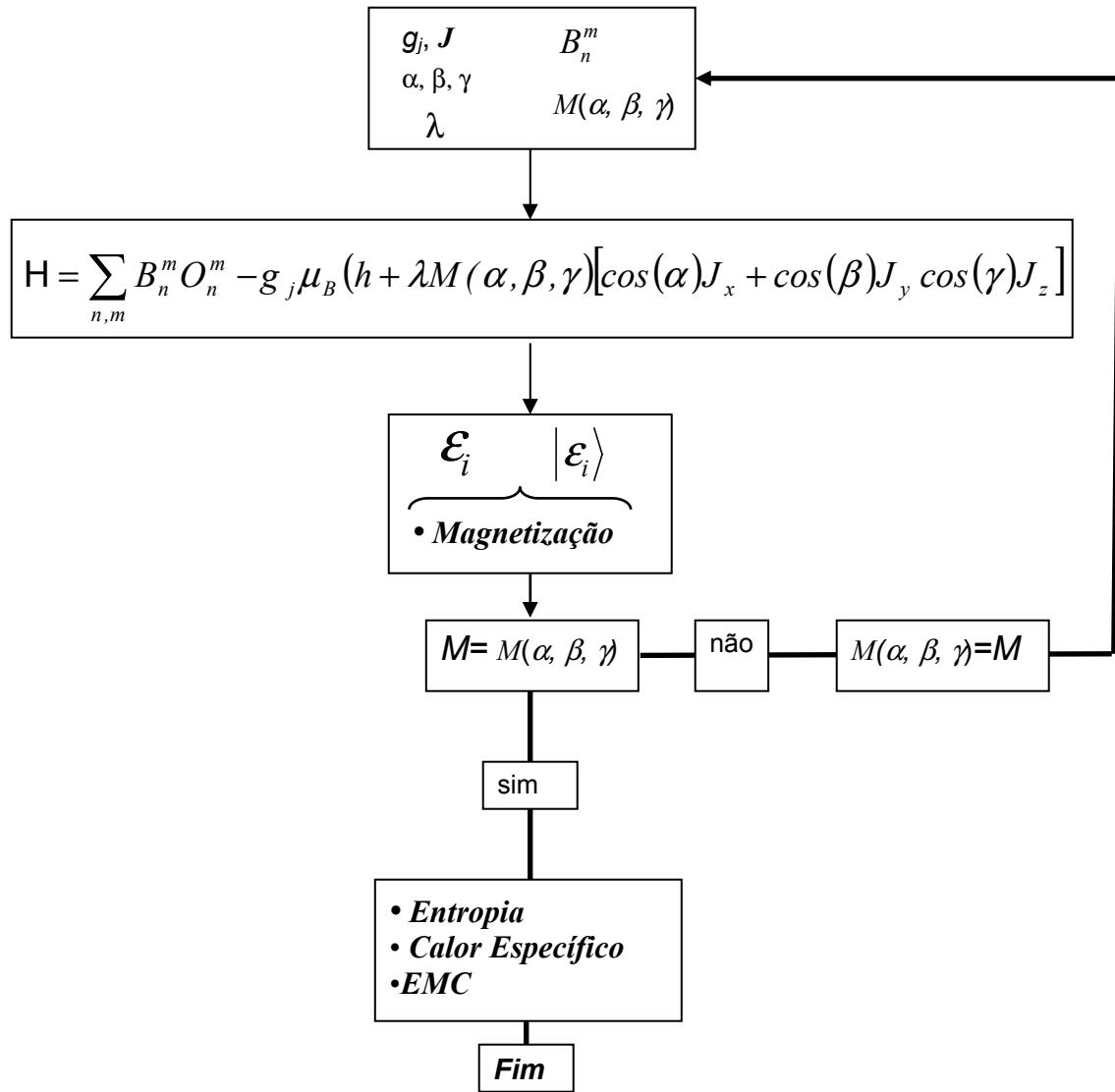


Figura 1.4- Diagrama esquemático do método auto-consistente usado para o cálculo do efeito magnetocalórico.

Diagonalizando a hamiltoniana (2.35) obtemos os auto-estados e as auto-energias do sistema e, com estes, podemos calcular as grandezas termodinâmicas de interesse (como magnetização, entropia e calor específico) usando um método auto-consistente. O cálculo é feito usando um programa desenvolvido no Laboratório de Metais e Ligas. São fornecidos como dados de entrada os multipletos J , os parâmetros de campo cristalino, os ângulos α , β e γ , o parâmetro de troca e um valor inicial para a magnetização espontânea. O método auto-consistente faz um processo iterativo até obter a convergência entre os valores da magnetização calculada com os

valores da magnetização espontânea. A Figura 2.4 mostra um diagrama do método auto-consistente utilizado. Neste processo os parâmetros de campo cristalino podem ser ajustados, levando-se em conta dados experimentais.

A magnetização é obtida somando-se a média estatística entre a magnetização dos diferentes estados de energia $\mathcal{E}_i$,

$$M = g_j \mu_B \frac{\sum_i m_i \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}\right)} \quad (2.36)$$

onde $m_i = \langle \mathcal{E}_i | J^\eta | \mathcal{E}_i \rangle$ é momento magnético de cada nível em uma dada direção cristalográfico η , na qual o campo magnético h é aplicado.

A entropia molar total é obtida usando-se as equações (2.18), (2.22) e (2.27) para entropia eletrônica, da rede e magnética, respectivamente. Vale lembrar que agora consideramos a entropia magnética como sendo devido às contribuições de CC e ordenamento ferromagnético. As energias $\mathcal{E}_i$ a que se refere a equação (2.27) são obtidas diretamente a partir da diagonalização da hamiltoniana (2.35).

O calor específico total é obtido usando a derivada a entropia magnética em relação a temperatura, somando-se ao calor específico eletrônico e de rede,

$$C(T, H) = T \frac{\partial S(T, H)}{\partial T} + C_E(T) + C_L(T) \quad (2.37)$$

onde C_E e C_L são dados por (2.17) e (2.21), respectivamente.

Para obter o EMC calculamos a entropia total em $H=0$ e $H \neq 0$. A variação isotérmica da entropia bem como a variação adiabática da temperatura são calculadas baseando-se nas equações (2.13) e (2.14), respectivamente.

A aproximação de campo cristalino e campo molecular médio tem sido usada com sucesso no cálculo do EMC de compostos de terra-rara como RAI_2 ^[28,29], RNi_2 ^[30,31] e RNi_5 ^[32].

Referências Bibliográficas do Capítulo 2

- [1] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford, (1971).
- [2] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., A. O. Pecharsky and A. M. Tishin, Phys. Rev. B 64, 144406 (2001).
- [3] M. A. Tishin, *Magnetocaloric Effect in Vicinity of Phase Transition*, Handbook of Magnetic Materials 12, Elsevier Science B., V. 12, 395-520 (1999).
- [4] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, A. Magnus G. Carvalho, and S. Gama, Phys. Rev. B 71, 054410 (2005).
- [5] A. J. Dekker, *Solid State Physics*, Prentice-Hall, 2^a ed., New York (1958).
- [6] H. A. Bethe, Ann. Phys. 3, 135 (1929).
- [7] K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc A65, 209 (1952); Rep. Progr. Phys. 30, 189 (1967).
- [8] R. Elliott and K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc A215, 437 (1953); A218, 553 (1953).
- [9] B. R. Judd, Proc. R. Soc A, 232, 458 (1955); 241, 414 (1962); Phys. Rev. 127, 750 (1963).
- [10] K. R. Lea, J. M. Leask and W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962).
- [11] E. Segal and W. E. Wallace, J. Solid State Chem. 2, 347(1970); 6, 99(1973); 11, 203 (1974); 13, 201 (1975).
- [12] M. T. Hutchings, Solid State Phys. 16, 227 (1964).
- [13] D. J. Newman, Adv. In Phys. 20, 197 (1971).
- [14] P. Bak and P. A. Lindgard J. Phys. C: Solid State Phys. 6, 3774 (1973).
- [15] P. Bak, J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 4097 (1974).
- [16] H. G. Purwins and A. Leson, Adv. Phys. 39, 309-405 (1990).
- [17] J. M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Oxford Science Publications, Oxford, (1992).
- [18] P. Fulde, *Crystal Fields*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 2, North Holland Publishing, 295-385 (1979).
- [19] J. G. Sereni, *Low-Temperature Behaviour of Cerium Compounds*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 15, Elsevier Science Publishers, 1-59 (1991).
- [20] M. A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99(1954).
- [21] T. Kasuya, Prog. Theor. Phys., 16, 45(1956).
- [22] K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893(1961).

- [23] H. G. Purwins and A. Leson, *Adv. Phys.* 39, 309 (1990).
- [24] P. Weiss, *J. de Phys.* 6, 661 (1907).
- [25] C Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 3th Ed., John Wiley and Sons, New York, (1966).
- [26] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Sauders College, Philadelphia, (1976).
- [27] P. Bak, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7, 4097 (1974).
- [28] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, M. V. T. Costa, E. P. Nobrega, A. Caldas, I. G. de Oliveira, *J. Magn. Magn. Mater.* 226, 970 (2001).
- [29] A. L. Lima, A. O. Tsokol, K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, T. A. Lograsso and D. L. Schlagel, *Phys. Rev. B* 72, 24403 (2005).
- [30] P. J. von Ranke, D. F. Grangeia, A. Caldas and N. A. de Oliveira, *J. Appl. Phys.* 93, 4055 (2003).
- [31] P. J. von Ranke, E. .P Nobrega, I. G. de Oliveira, A. M. Gomes and R. S. Sarthour, *Phys. Rev. B* 63, 184406 (2001).
- [32] P. J. von Ranke, M. A. Mota, D. F. Grangeia, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, A. A. Coelho, A. Caldas, N. A. de Oliveira and S. Gama, *Phys. Rev. B* 70, 134428 (2004).

3- Preparação de Amostras e Técnicas Experimentais

Neste capítulo faremos uma breve descrição do método de preparação de amostras e das técnicas experimentais utilizadas na caracterização das propriedades físicas e do EMC. A caracterização estrutural será obtida usando técnicas de difração de raios-X. Utilizaremos medidas de calorimetria e magnetização na caracterização das propriedades magnéticas e do EMC. Na ultima seção será feita uma rápida abordagem sobre os erros que podem estar envolvidos numa medida do EMC, realizada de forma indireta.

3.1 Preparação de Amostras

Para o estudo do efeito magnetocalórico em compostos ferromagnético de U, preparamos amostras policristalinas da série UM_2 , com $M = \text{Ga, Ni, Fe e Ge}$. Para $M = \text{Ga}$ fizemos substituição química do Ga por outros elementos como Al, Ge, Si, Ni, Fe e Co. Neste caso a substituição foi feita em nível de dopagem com no máximo 5%, e apenas para Al usamos concentrações de até 10%. A limitação da concentração ocorre para manter a mesma estrutura do composto inicial. A opção pelo estudo de pressão química apenas em UGa_2 se deve ao fato de que este material se mostrou mais atraente para o estudo do EMC, comparando-se com Ni, Fe e Ge. Estes dados serão discutidos detalhadamente no Capítulo 4.

Para substituições químicas com concentrações mais altas, preparamos amostras com 50% de Ni, Co e Pt. Neste caso temos a série de compostos 1:1:1 que cristalizam-se também com estrutura hexagonal porém com grupo espacial diferente do UGa_2 . Lembramos que nosso interesse específico nestes materiais se deve ao fato de serem ferromagnéticos. Para o composto $UPtGa$ fizemos também amostras substituindo totalmente o U por terras-raras como Dy, Ho e Er. Aqui o objetivo principal é o estudo da influência dos diferentes íons magnéticos sobre a magnitude do efeito magnetocalórico na fase $RPtGa$.

Como parte do estudo do EMC na fase UGa_2 , fizemos também amostras substituindo parcialmente o U por Dy e Er, na série $(U_{1-x}R_x)Ga_2$ com concentrações x variando de 0 a 1.

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Nesta parte do trabalho, o objetivo principal foi estudar da influência da diluição com outro íon magnético.

As amostras policristalinas foram preparadas no próprio Laboratório de Metais e Ligas (LML) da UNICAMP, por fusão em forno de arco. As quantidades estequiométricas de cada elemento (com grau de pureza $\geq 99.99\%$) são cortadas e colocadas no forno sob atmosfera de argônio. Os materiais são fundidos em um cadinho de cobre resfriado a água. Para obter uma melhor homogeneização do composto, a amostra é virada e fundida novamente, e este processo é repetindo por três ou quatro vezes.

São confeccionadas amostras com massas de 0,5 a 1g. A perda de massa durante o processo de fusão pode ser desprezada, sendo usualmente inferior a 1% da massa da amostra.

Após a fusão as amostras são seladas em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio e subsequentemente são submetidas a tratamento térmico. Foram feitos testes preliminares a fim de se determinar qual a temperatura de tratamento térmico seria adequada para obter uma amostra de melhor qualidade. A tabela 3.1 mostra a temperatura e o tempo de tratamento térmico utilizado.

Tabela 3.1- Dados sobre temperatura e tempo de tratamento térmico das amostras policristalinas.

Amostras	T(K)	Tempo (dias)
UGa ₂	973	7
UNi ₂	1113	7
UFe ₂	1273	7
UGe ₂	1073	7
U(Ga,M) ₂ ; M=Al, Ni, Fe, Ge, Co, Si, Sn e In	973	7
UXGa; X= Ni, Co e Pt	973	7
RPtGa ; R= Dy, Ho e Er	973	8
(U,R)Ga ₂ ; R=Dy e Er	973	7

Após o tratamento térmico as amostras são cortadas em lâminas e pedaços na forma adequada para as medidas de caracterização.

Foram feitas algumas tentativas de crescimento de monocristais da amostra ErGa_2 usando o método de fluxo^[1,2]. Neste processo, usando auto-fluxo conseguimos crescer apenas cristais muito pequenos e não foi possível fazer a orientação dos eixos cristalográficos da amostra. Na utilização de fluxo composto por outros materiais (como por exemplo Sn) conseguimos obter cristais relativamente grandes ($\sim 2 \times 2 \times 3 \text{ mm}$), mas, infelizmente, observamos uma dopagem da amostra com o metal usado no fluxo. A preparação de monocristais usando outros métodos de crescimento como Czochralski^[3] e Bridgman^[4] foi inviabilizada devido a falta de infra-estrutura adequada e disponibilidade de metais de alta pureza nas quantidades necessárias.

3.2 Caracterizações Físicas das Amostras

3.2.1 Difração de Raios-X

Utilizamos a difração de raios-X para a caracterização estrutural das amostras. As medidas foram realizadas com as amostras na forma de pó e em temperatura ambiente. Para obtenção dos difratogramas, utilizamos um difratômetro Philips modelo Xpert-MRD na geometria Bragg-Brentano com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ e monocromador de grafite.

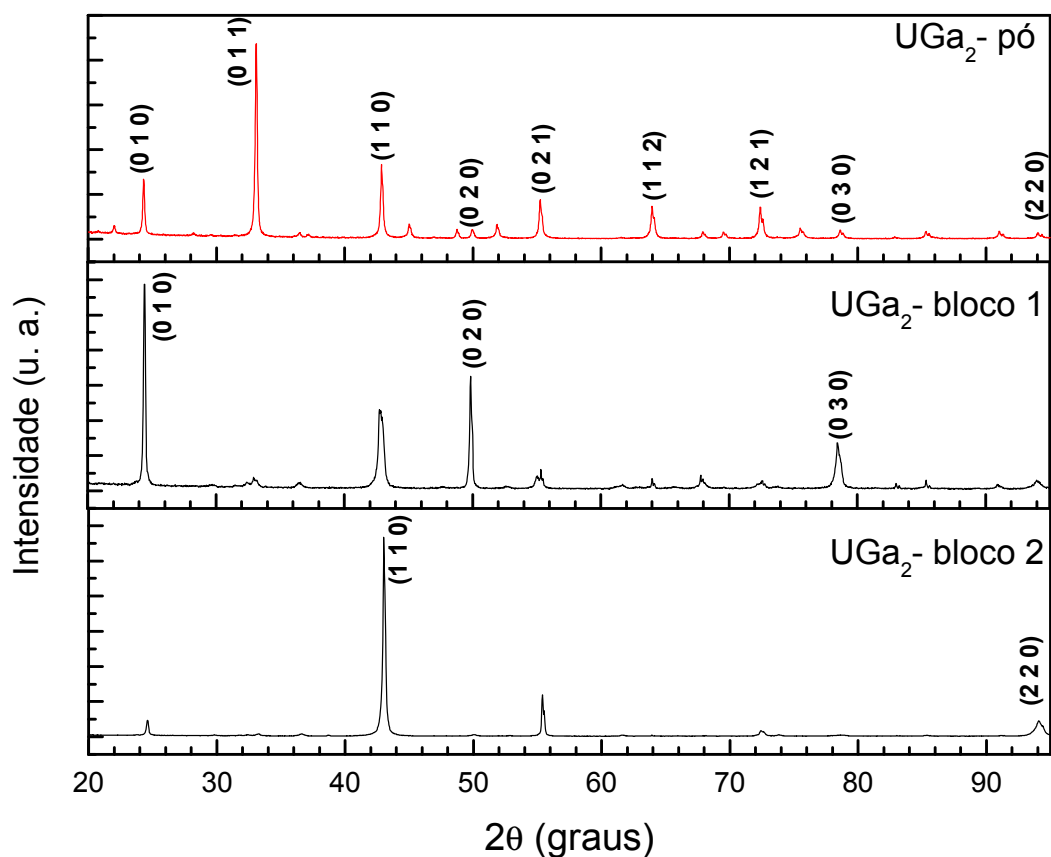


Figura 3.1- Difratogramas de raios-X das amostra UGa_2 em pó (parte superior) e em pedaço (meio e inferior). Os índices em parêntese indicam as reflexões cristalográficas.

Para investigar a possível formação de textura durante o processo de preparação dos policristais, fizemos medidas de difração de raios-X na amostra não pulverizada. Para isso, a

amostra foi cortada no sentido transversal e longitudinal. A Figura 3.1 mostra a comparação entre os difratogramas da amostra de UGa_2 em pó com a medida feita na amostra em pedaço (bloco 1 – corte longitudinal, bloco 2 – corte transversal). A comparação entre os difratogramas mostra a presença de direções preferenciais na amostra não pulverizada, indicando formação de textura.

3.2.2 Magnetização

As medidas de magnetização DC foram realizadas por um equipamento comercial MPMS (*Magnetic Property Measurement System- Quantum Design*). Este equipamento detecta o sinal magnético da amostra usando um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). O sensor Squid detecta o sinal magnético através de um fenômeno de interferência quântica baseado no efeito Josephson^[5,6] e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado^[7,8].

No MPMS, a amostra é fixada em um canudo plástico preso na extremidade inferior de uma vareta. A extremidade superior da vareta é acoplada ao sistema de transporte do magnetômetro, permitindo o movimento da amostra no interior de seu sistema de detecção SQUID durante o processo de medida.

Neste equipamento é possível realizar medidas entre 1.8 - 800K. O sistema de variação da temperatura é composto por um controlador de temperatura ligado em um sistema de sensores de temperatura e aquecedores, imersos em criostato de fluxo de He^4 . Para atingir temperaturas entre 350 e 800K é necessária a utilização de um forno. O campo magnético aplicado na amostra é gerado por uma bobina supercondutora, que produz um campo magnético homogêneo vertical na posição da amostra, possibilitando variação de campo magnético entre 0 – 7T. A aquisição de dados é feita por um software (fornecido pelo fabricante) de forma automatizada via interface GPIB.

O sistema deve ser calibrado inicialmente com uma amostra padrão (utilizamos o paládio como padrão). Este equipamento permite realizar medidas de momento magnético de até 10^{-6} emu.

3.2.3 Susceptibilidade AC.

Enquanto a medida de magnetização DC é uma medida magnética estática, a medida de susceptibilidade magnética AC é sensível a pequenas mudanças na magnetização em resposta a um campo magnético AC externo e, portanto, permite o estudo da dinâmica do sistema magnético.

Nesta técnica de medida, a amostra é submetida a um campo magnético AC superposto ao campo magnético DC, gerando um momento dependente do tempo na amostra. O momento magnético da amostra induz variações no fluxo magnético no interior das bobinas “*pickup*” do circuito de detecção, permitindo a realização da medida. O circuito de detecção é contrabalanceado com um segundo sistema idêntico, mas com bobinas em contra fase que, fica vazio e serve para anular variações de fluxo relacionadas com o campo magnético AC. Assim, qualquer variação de fluxo detectada é devida apenas a mudanças no momento da amostra como resposta ao campo magnético AC.

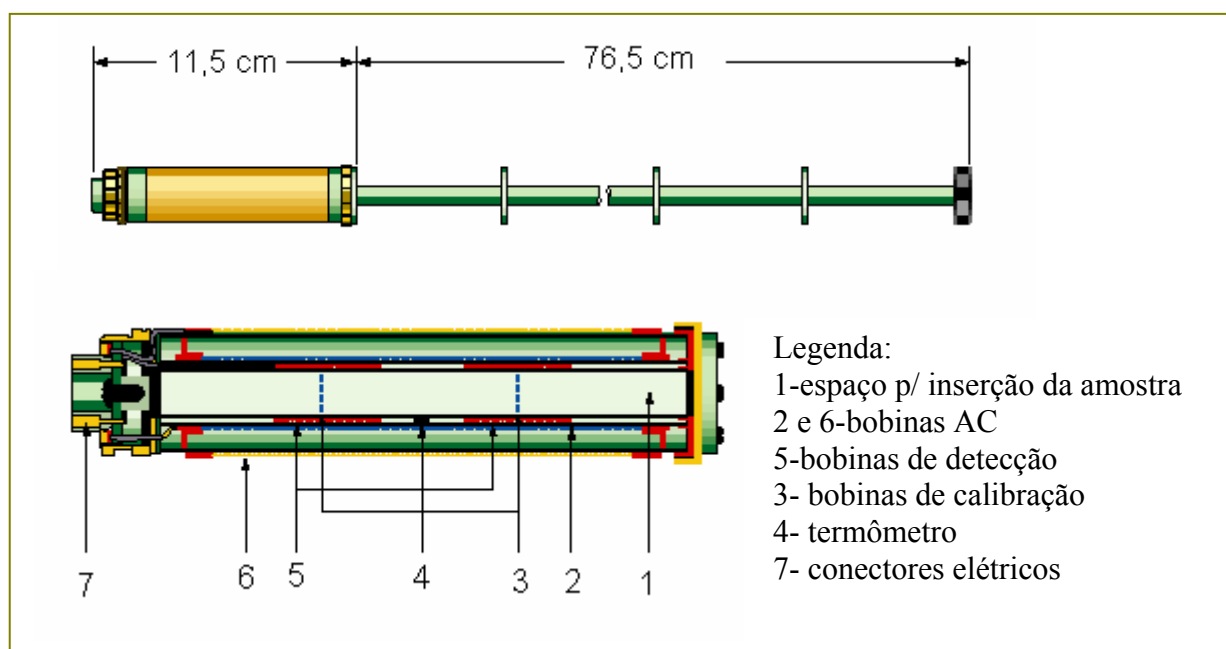


Figura 3.2- Desenho ilustrativo do conjunto de bobinas ACMS de detecção, usado nas medidas de susceptibilidade AC.

Para realização das medidas de susceptibilidade magnética AC usamos um equipamento comercial PPMS (*Physical Property Measurement System* – Quantum Design) que, para esta

função, utiliza um conjunto de bobinas ACMS para detecção (ilustrado na Figura 3.2). Este sistema permite fazer medidas variando a temperatura de 1,9K a 350K, com frequências de 10Hz a 10kHz e amplitude do campo magnético AC de 2mOe a 15Oe. O limite de detecção do equipamento é de até 2×10^{-5} emu.

Na medida de susceptibilidade magnética AC onde a amostra é submetida a um campo magnético com variação temporal, obtemos informação da susceptibilidade como uma grandeza complexa. A parte real (χ') representa a componente da susceptibilidade que está em fase com o campo magnético AC aplicado enquanto a parte imaginária (χ'') representa a componente que está fora de fase. χ'' é uma medida de processos dissipativos que ocorrem em sistemas magnéticos, ou seja, se algum processo que dependente do tempo ocorre no sistema, o momento magnético não responde instantaneamente ao campo magnético externo e, temos então uma contribuição fora de fase no sinal. Este tipo de medida pode fornecer informações importantes para caracterização de sistemas tipo Vidro de Spin, Superparamagnetos e Supercondutores.

As medidas de magnetização e susceptibilidade AC deste trabalho foram feitas com as amostras na forma de pó. Usamos uma cápsula de teflon como porta amostra.

3.2.4 Calor Específico

As medidas de calor específico foram feitas utilizando-se o PPMS que, para esta função, utiliza um calorímetro comercial projetado para realizar medidas de calorimetria pelo método de relaxação térmica. Este método consiste em analisar a variação na temperatura da amostra em função do tempo, obtida através da aplicação de um pulso de calor^[9 - 11].

A amostra é montada sobre um substrato de alumina ligada a um suporte metálico (reservatório térmico) por fios muito finos. Além da sustentação mecânica estes fios também atuam como vínculos térmicos do substrato e como contatos elétricos para um resistor e um sensor, posicionados na parte inferior da plataforma (veja Figura 3.3). Uma bomba criogênica produz alto vácuo no sistema ($\sim 10^{-5}$ Torr), suficiente para que a condução de calor entre o substrato e o reservatório térmico seja estabelecida apenas pelos vínculos térmicos.

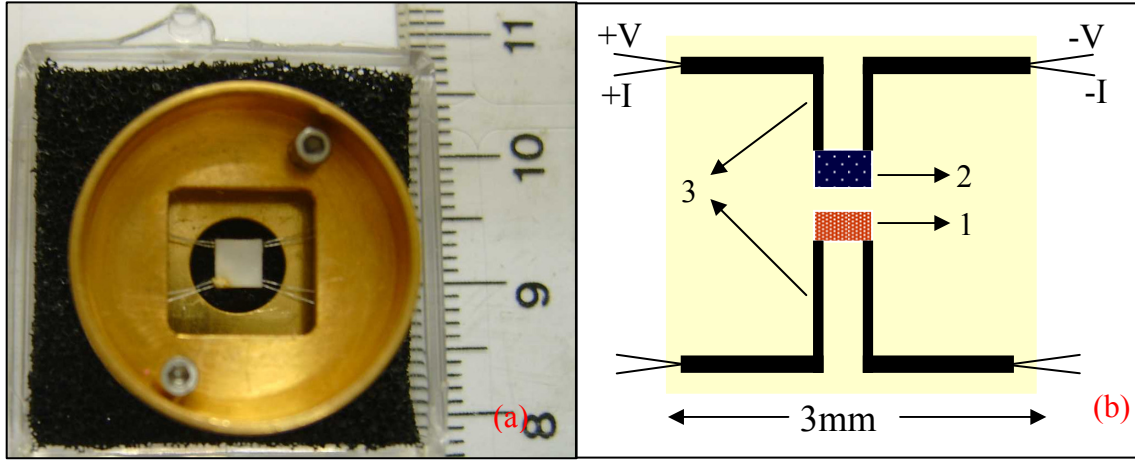


Figura 3.3- (a) foto da vista frontal do sistema de medidas de calorimetria. (b) desenho representando a parte inferior do substrato, onde os números 1, 2 e 3 representam o resistor, sensor de temperatura e contatos elétricos, respectivamente.

Neste método de medida, considera-se inicialmente que todo o conjunto (reservatório térmico, substrato e amostra) está em equilíbrio térmico a uma dada temperatura fixa (T_0). Sobre tais condições dissipa-se uma potência no substrato, isto produz uma variação de temperatura (ΔT) no sistema (substrato e amostra) que é devidamente monitorada pelo sensor de temperatura. O comportamento de ΔT em função do tempo (t) depende exponencialmente do inverso do tempo de relaxação do sistema (τ) na forma:

$$\Delta T = \Delta T_{m\acute{a}x} e^{-t/\tau} \quad (3.1)$$

onde $\tau = C/k$ e depende da capacidade térmica do sistema (C) e da condutividade dos vínculos térmicos (K). Fazendo-se um ajuste da curva ΔT versus t , determina-se τ . Como a condutividade dos vínculos térmicos já é conhecida, podemos determinar a capacidade térmica do sistema na forma:

$$C = \tau K \quad (3.2)$$

Com o sistema devidamente calibradoⁱ, realizamos uma medida do substrato sem amostra (adenda) e posteriormente a medida com a amostra. Para obter um bom contato térmico entre amostra e substrato, utilizamos uma pasta térmica com massa e capacidade térmica conhecidas. A capacidade térmica da amostra é obtida descontando-se as contribuições da adenda e da pasta térmica. A aquisição de dados é obtida por um software (fornecido pelo fabricante), que faz a aquisição de dados automatizada via interface GPIB.

Neste sistema é possível realizar medidas entre 1,9 - 350K, com aplicação de campo magnético entre 0 - 9T e com precisão de 1μJ/K. O tamanho das amostras depende do valor de sua capacidade térmica mas, de forma geral, podem ser usadas amostras com massa entre 5 e 40mg.

Para as medidas de calor específico utilizadas na determinação do EMC, usamos amostras na forma de pó. Para isto, é feita uma mistura bem homogênea de uma proporção conhecida da amostra pulverizada com uma pequena quantidade de pasta térmica.

ⁱ A calibração do sistema é realizada periodicamente. Neste processo são feitas curvas de calibração dos sensores de temperatura, resistência do resistor e condutividade dos vínculos térmicos.

3.3 Erros de medida

Como discutido no Capítulo 2, o EMC pode ser obtido de forma indireta através de medida de calor específico em função da temperatura para $H=0$ e $H \neq 0$ ou medidas de magnetização (M) em função da temperatura para vários H , ou em função de H em várias T . Independentemente da técnica empregada, é necessário um extenso processo experimental para se obter as grandezas ΔS e ΔT que quantificam o EMC. O processo experimental é um parâmetro importante na precisão da medida do EMC devido ao fato de que tanto ΔS como ΔT dependem fortemente das variações da temperatura e do campo magnético (ΔH) aplicado.

Através das curvas de magnetização podemos obter ΔS usando a equação (2.10). Seguindo a regra do trapézio para integração numérica, temos:

$$\Delta S_M(T_{av})_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_F} \left(\frac{\partial M(H)_{T_{av}}}{\partial T} \right) dH = \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right) \quad (3.3)$$

onde ΔH é a variação de campo magnético, T_{av} é a média das temperaturas T_u e T_v de duas curvas de magnetização isotermas (veja Figura 3.4) ou de dois pontos de temperatura da curva de magnetização isocampo (veja Figura 3.5), $\delta H = H_k - H_{k-1}$ é o espaçamento em H utilizado na medida, $\delta T = T_v - T_u$ e $\delta M_k = M(H_k, T_v) - M(H_k, T_u)$ é a variação da magnetização entre as temperatura T_u e T_v na medida com H_k e n é o numero de pontos medidos para cada uma das duas isotermas (no caso das curvas de $M \times H$) ou numero de curvas de H_1 até H_n (no caso das isocampo).

De acordo com Pecharsky e Gschneidner^[12] a incerteza em ΔS obtida por uma medida de magnetização, para δH constante, pode ser calculada usando:

$$\sigma |\Delta S_M(T_{av})_{\Delta H}| = \frac{1}{2|\delta T|} \left\{ |\delta H| \times \left(\sigma M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \sigma M_k + \sigma M_n \right) + \left(|\delta M_1| \sigma H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} |\delta M_k| \sigma H_k + |\delta M_n| \sigma H_n \right) + 2 |\Delta S_M(T_{av})_{\Delta H}| \times (\sigma T_u + \sigma T_v) \right\} \quad (3.4)$$

onde $\sigma M_k = \sigma M(H_k, T_u) + \sigma M(H_k, T_v)$ é a soma dos erros na medida de magnetização em T_u e T_v para um campo magnético H_k , $\sigma H = \sigma H_k + \sigma H_{k-1}$ é a soma dos erros na medida do campo magnético e σT_u e σT_v são as incertezas na medida de T_u e T_v , respectivamente.

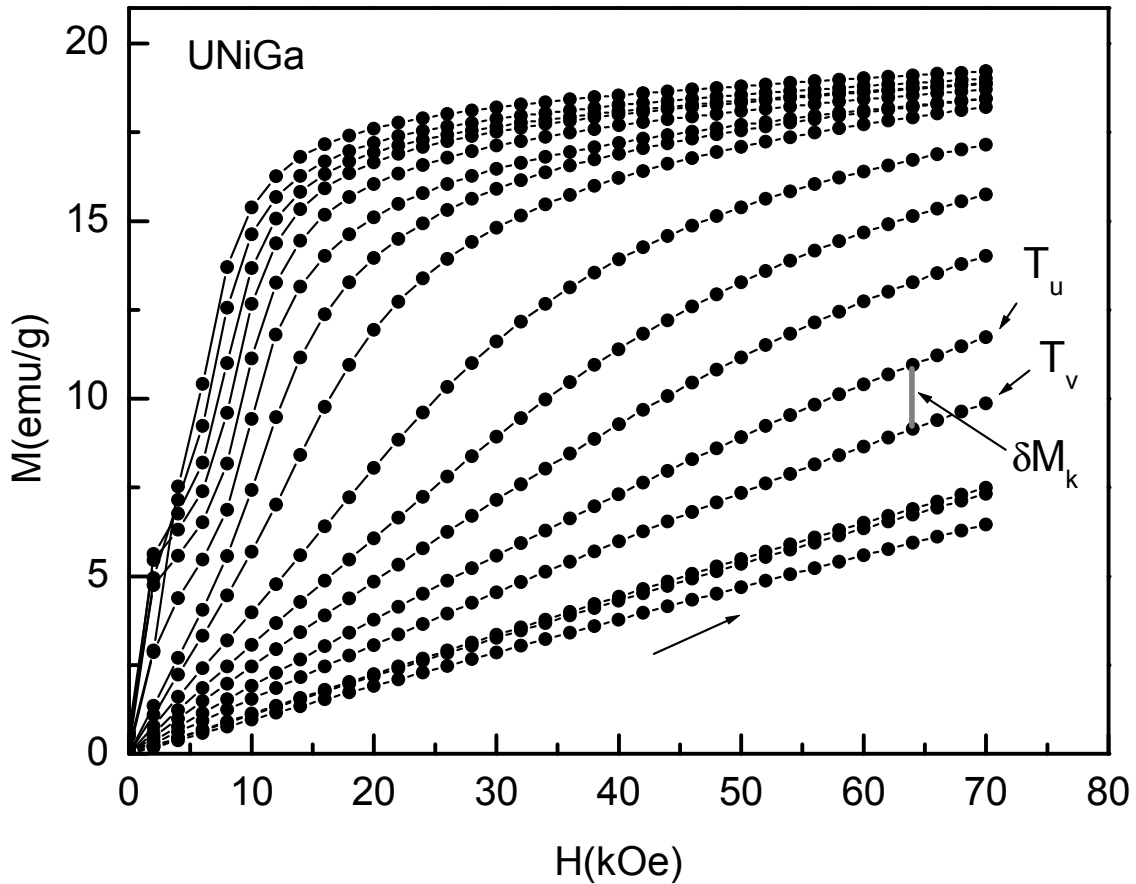


Figura 3.4- Curvas de magnetização isotérmica obtidas para UNiGa, com H variando de 0 a 70 kOe. O espaçamento entre pontos (δH) é de 2 kOe e a variação de T ($30\text{K} \leq T \leq 55\text{K}$) entre cada curva (δT) foi de 1,5 K.

Analisando a equação (3.4) podemos perceber que além dos erros provenientes das medidas de T , H e M temos também uma contribuição de δT e δH no erro resultante em ΔS . A mudança no espaçamento δT afeta principalmente o primeiro e o terceiro termo da equação (3.4) ($\sigma|\Delta S| \sim 1/|\delta T|$). Já o segundo termo pode ser insensível a δT , isto porque a variação de δT pode ser compensada pela respectiva variação em δM .

A mudança no espaçamento δH pode ter um pequeno efeito no primeiro termo da equação (3.4), isto porque o decréscimo em δH pode ser compensado pelo correspondente aumento em n e vice versa. Por outro lado a redução de δH pode afetar mais o segundo termo devido ao aumento de n . Já o terceiro termo não varia muito com δH . De qualquer forma δH não pode ser muito grande porque invalida a aproximação da equação (3.3). Portanto, a incerteza no ΔS obtido pela medida de magnetização depende dos erros relativos na medida de M , H e T , mas também as condições experimentais são muito importantes como, por exemplo, na escolha de δT e δH .

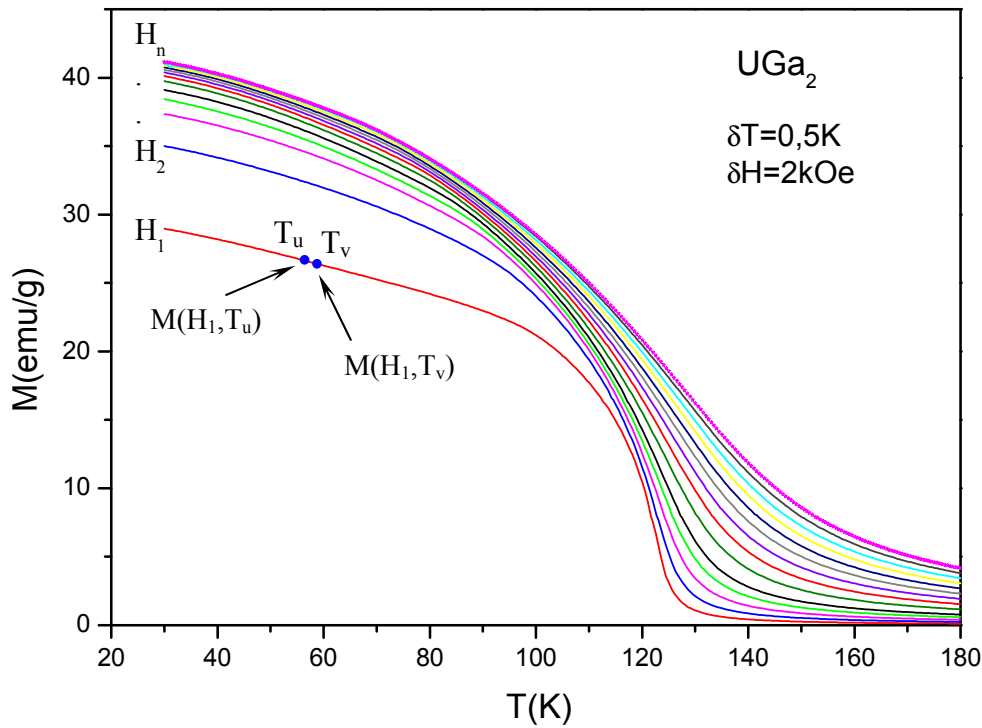


Figura 3.5- Curvas de magnetização isocampo obtidas para UGa_2 , no intervalo de 20 a 180K. O espaçamento entre pontos (δT) é de 0,5K e a variação de H entre cada curva (δH) foi de 2kOe.

Também podemos obter o EMC através das curvas de entropia total em dois campos magnéticos distintos, H_I e H_F , usando a equação (2.12) temos

$$S(T)_{H_I} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_I}}{T} dT + S_{0,H_I} \quad \text{e} \quad S(T)_{H_F} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_F}}{T} dT + S_{0,H_F} \quad (3.5)$$

onde S_{0,H_I} e S_{0,H_F} são as entropias em $T=0K$ que, em um sistema condensado são iguais ($S_{0,H_I} = S_{0,H_F} = S_0$)^[13]. Assim, usando os dados experimentais de calor específico (C_p) calculamos a curva de entropia total na forma:

$$S(T)_H = \frac{1}{2} \left\{ C(T_1)_H + \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{C(T_i)_H}{T_i} + \frac{C(T_{i+1})_H}{T_{i+1}} \right) \times (T_{i+1} - T_i) \right] \right\} \quad (3.6)$$

onde n é o numero de pontos de calor específico coletados entre T_1 e T_n e $C(T_i)_H$ é um termo que leva em consideração os dados de calor específico compreendidos entre T_1 (mais baixa temperatura em que é coletado dados experimentais de C_p) e $T=0K$, assumindo $C(T=0)_H \rightarrow 0$. A entropia de $T=0$ (S_0) foi propositalmente desprezada na equação (3.6) porque independe de H e, embora ela contribua com a incerteza de S não afeta ΔS .

Os erros na função entropia total calculados usando a equação (3.6) são dados por^[12]:

$$\begin{aligned} \sigma[S(T_n)_H] = & \left\{ \sigma C(T_1)_H + \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{\sigma C(T_i)_H}{T_i} + \frac{\sigma C(T_{i+1})_H}{T_{i+1}} \right) \times (T_{i+1} - T_i) \right] + \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{C(T_i)_H}{T_i} + \frac{C(T_{i+1})_H}{T_{i+1}} \right) \times (\sigma T_{i+1} - \sigma T_i) \right] \right. \\ & \left. + \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{C(T_i)_H}{T_i^2} \sigma T_i + \frac{C(T_{i+1})_H}{T_{i+1}^2} \sigma T_{i+1} \right) \times (T_{i+1} - T_i) \right] \right\} \times \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Na medida de calor específico o sensor de temperatura está em contato direto com o porta amostra (substrato) e a uniformidade e estabilidade de temperaturaⁱⁱ são critérios fundamentais para a realização da medida. Isto faz com os erros na temperatura sejam minimizados, principalmente se comparados com os erros das medidas de magnetização. Desta forma, como uma primeira aproximação, é possível desprezar o segundo e terceiro termo da equação (3.7) levando a uma equação aproximada,

$$\sigma[S(T_n)_H] \cong \frac{1}{2} \left\{ \sigma C(T_1)_H + \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{\sigma C(T_i)_H}{T_i} + \frac{\sigma C(T_{i+1})_H}{T_{i+1}} \right) \times (T_{i+1} - T_i) \right] \right\} \quad (3.8)$$

ⁱⁱ A precisão absoluta é, em geral, ~5mK para T abaixo de 50K e de até ~50mK para T acima de 100K.

que, nos permite calcular a incerteza em $S(T)_{H_I}$ e $S(T)_{H_F}$ a partir das respectivas incertezas em $C(T)_{H_I}$ e $C(T)_{H_F}$.

Fazendo as diferenças isotérmica e isoentrópica das funções $S(T)_{H_I}$ e $S(T)_{H_F}$ calculamos as grandezas $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ e $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$, respectivamente, como segue:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \left[S(T)_{H_F} + S_0 \right] - \left[S(T)_{H_I} + S_0 \right] = \left[S(T)_{H_F} - S(T)_{H_I} \right]_T, \quad (3.9)$$

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \left[T(S + S_0)_{H_F} - T(S + S_0)_{H_I} \right]_S \quad (3.10).$$

Ao contrário de ΔS_M que independe de S_0 , ΔT_{ad} depende da função $T(S+S_0)_H$ em H_I e H_F e que, portanto, precisa ser analisado com maior cuidado. Usando apenas o primeiro termo da expansão desta função em serie de Taylor temos,

$$T(S + S_0)_H \cong T(S)_H + S_0 \left(\frac{dT(S)}{dS} \right)_H = T(S)_H + S_0 \frac{T}{C(T)_H} \quad (3.11)$$

onde $\left(\frac{dT(S)}{dS} \right)_H = \left(\frac{dT}{dS(T)} \right)_H = \left(\frac{T}{C(T)} \right)_H$. Substituindo (3.11) em (3.10) obtemos,

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \left[T(S)_{H_F} - T(S)_{H_I} \right]_S + S_0 \left[\frac{T}{C(T)_{H_F}} - \frac{T}{C(T)_{H_I}} \right]_S. \quad (3.12)$$

Como o valor de S_0 é desconhecido, a diferença entre T/C para H_I e H_F do segundo termo da equação (3.12) será o parâmetro responsável por adicionar uma maior ou menor quantidade de erros em ΔT_{ad} , dependendo de cada situação.

Medidas de calor específico feitas por Pecharsky e Gschneidner^[12] em Gd e ErAl₂ indicam que, para um ferromagneto, o efeito de desprezar S_0 pode resultar em um ΔT_{ad} ligeiramente sobreestimado abaixo da temperatura de Curie e, ligeiramente subestimado acima de T_C (veja Figura 3.6). Ainda segundo Pecharsky e Gschneidner^[12], estes erros são pequenos

(~0,002K para cada 1mJ/molK) e podem ser desprezados. Desta forma que podemos calcular ΔT_{ad} aproximadamente como sendo:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} \cong \left[T(S)_{H_F} - T(S)_{H_I} \right]_S \quad (3.14)$$

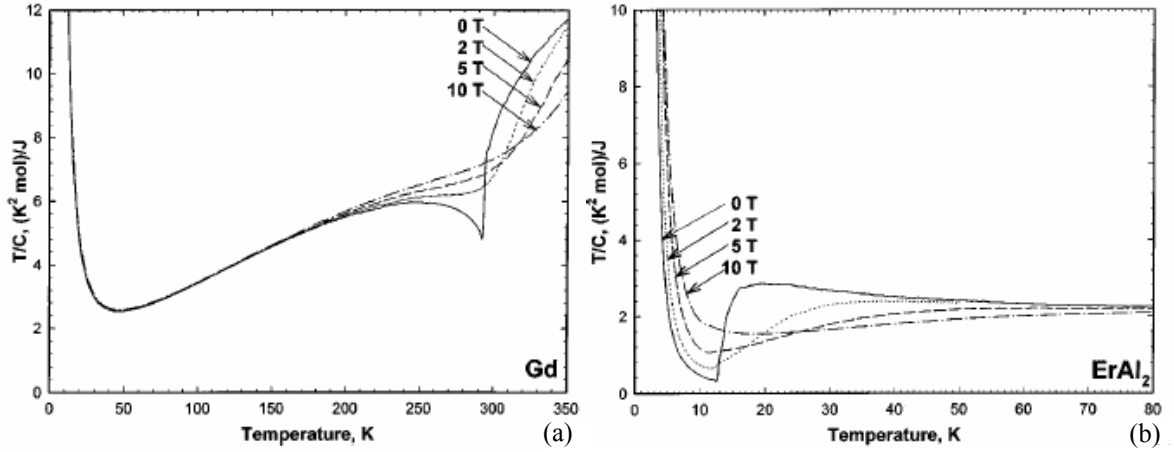


Figura 3.6 – Dados experimentais de $T/C(T,H)$ para Gd no intervalo de ~12 até 350K (parte (a)) e para ErAl_2 no intervalo de ~3 até 80K (parte (b)) em $H=0, 2, 5$ e 10T obtidos da referência [12].

A partir da equação (3.9) podemos descrever o erro em ΔS_M como sendo devido aos erros na entropia total,

$$\sigma|\Delta S_M(T)_{\Delta H}| = \left[\sigma S(T)_{H_F} + \sigma S(T)_{H_I} \right]_T \quad (3.15)$$

onde $\sigma S(T)_{H_I}$ e $\sigma S(T)_{H_F}$ são os erros na entropia total em H_I e H_F , respectivamente, podendo ser obtidos pela equação (3.8). Os erros em ΔT_{ad} provenientes da incerteza na entropia total podem ser obtidos por:

$$\begin{aligned}\sigma|\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}| &= \left[\left(\frac{dT(S)_{H_F}}{dS} \right) \sigma S(T)_{H_F} + \left(\frac{dT(S)_{H_I}}{dS} \right) \sigma S(T)_{H_I} \right] \\ &= \left[\frac{T}{C(T)_{H_F}} \sigma S(T)_{H_F} + \frac{T}{C(T)_{H_I}} \sigma S(T)_{H_I} \right].\end{aligned}\tag{3.16}$$

Os erros em ΔT_{ad} também são proporcionais a $\sigma S(T)_H$ e inversamente proporcionais a derivada de S em relação a T (ou seja, as funções $T/C(T)_H$). Isto indica que $\sigma(\Delta T_{ad})$ são reduzidos quando o calor específico aumenta rapidamente com a temperatura, como no caso de baixas temperaturas ou próximo à temperatura de Curie.

Referências Bibliográficas do Capítulo 3

- [1] Z. Fisk and J. P. Remeika, *Growth of Single Crystals from Molten Metal Fluxes*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 12, Elsevier Science Publishers, 53-71 (1989).
- [2] P. C. Canfield and Z. Fisk, *Philos. Mag. B* 65, 1117 (1992).
- [3] J. Czochralski, *Z. Phys. Chem.* 92, 219 (1918).
- [4] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* 60, 305 (1925).
- [5] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* 1, 251 (1962).
- [6] B. D. Josephson, *Adv. Phys.* 14, 419 (1965).
- [7] J. C. Gallop, *Meas. Sci. Technol.* 2, 485 (1991).
- [8] J. C. Gallop and B. W. Petley, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 9, 417 (1976).
- [9] J. S. Hwang, K. J. Lin, and C. Tien, *Rev. of Sci. Instr.* 68, 74 (1997).
- [10] L. S. Azechi, R. F. da Costa, A. N. Medina e F. C. G Gandra, *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* 10, 70 (1996).
- [11] G. R. Stewart, *Rev. of Sci. Instr.* 54, 1 (1983).
- [12] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *J. Appl. Phys.* 86, 565 (1999).
- [13] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 6^a ed. (1968).

4- Resultados e Discussões

4.1 Resultados UM_2 , $U(Ga,M)_2$ e $RPtGa$

Neste item apresentaremos os resultados experimentais obtidos com os sistemas UM_2 , $U(Ga,M)_2$ e $RPtGa$ bem como os cálculos e as simulações realizados. Inicialmente mostraremos resultados obtidos para os compostos UM_2 com $M = Ga, Ni, Fe$ e Ge (subitem 4.1.1). A seguir mostraremos os resultados obtidos com a substituição química, em nível de dopagem, no composto UGa_2 . Estudamos especificamente o sistema $U(Ga,M)_2$ com $M = Al, Si, Ge, Ni, Co$ e Fe , usando concentrações de no máximo 10%. Fizemos também substituições de 50% de Ga por Ni, Co e Pt que corresponde a série de compostos $UMGa$ sendo que neste caso, ocorrem mudanças estruturais em relação à fase inicial. Para o composto com $M = Pt$, avaliamos o EMC quando substituímos totalmente o U por outro íon magnético como Dy, Ho e Er , resultados estes que serão mostrados no subitem 4.1.3.

No item 4.2 faremos uma discussão sobre os resultados apresentados nesta parte do trabalho.

4.1.1 Compostos UM_2 ($M = Ga, Ge, Ni$ e Fe)

Dentre os compostos da fase UM_2 reportados na literatura, apenas $M = Ga, Ge, Ni$ e Fe apresentam ordenamento ferromagnético. $M = Ni$ e Fe estão entre os compostos de urânio que se cristalizam com “fase de Laves”. Suas propriedades magnéticas já foram bastante estudadas principalmente por serem sistemas que apresentam ordenamento magnético apesar da quase completa delocalização do $U^{[1]}$. Apesar disso, origem do magnetismo para UNi_2 ainda não está bem determinada. Estudos de difração de nêutrons bem como a observação de alta anisotropia neste material indicam que o momento magnético está no sítio do $U^{[2]}$. Propostas como, por exemplo, a de que o material torna-se ferromagnético devido à alta densidade de elétrons $5f$ no nível de Fermi ^[3,4] estão entre as possíveis explicações para o aparecimento de ordenamento

magnético neste material. Já no caso do Fe, experimentos com difração de nêutrons mostraram que o magnetismo é principalmente devido aos íons de Fe^[5].

O composto UGe₂ apresenta um momento efetivo bastante reduzido $\sim 2,3\mu_B/\text{f.u}$ porém, com pequeno momento de saturação $\sim 0,5\mu_B/\text{f.u}$. Este composto também já é bastante conhecido principalmente por apresentar coexistência de supercondutividade e ferromagnetismo, quando submetido a altas pressões^[6]. Por outro lado o UGa₂ se destaca entre os compostos intermetálicos de U. Além da formação de momento local, ele também apresenta ordenamento ferromagnético em temperatura relativamente alta, acima de 120K^[7]. Isto o torna muito atraente para o estudo do EMC, quando comparado com outros UM₂.

Nesta parte do trabalho, mostraremos resultados obtidos para UM₂ com M= Ga, Ge, Ni e Fe, através de medidas de magnetização e calor específico. No caso do composto com Ga foi possível calcular o efeito magnetocalórico usando uma hamiltoniana de campo cristalino e a aproximação de campo médio.

Utilizamos difração de raios-X para a caracterização estrutural das amostras e os difratogramas experimentais foram simulados usando o método Rietveld^[8]. As figuras mostrando os difratogramas experimental e simulado para cada amostra estão no Apêndice A. A partir dos dados obtidos com o refinamento Rietveld foram montadas as estruturas cristalográficas usando o software de visualização de estrutura PowderCell^[i]. As figuras das respectivas estruturas com as indicações da localização dos 3 primeiros vizinhos magnéticos também estão mostradas no Apêndice A.

Os compostos UM₂ com M= Ga, Ge, Ni e Fe, cristalizam-se com estruturas distintas entre si. O UGa₂ cristaliza-se na estrutura hexagonal tipo P6/mmm onde o arranjo estrutural é composto por planos de U intercalados por planos de Ga. Já o UNi₂ cristaliza-se na estrutura hexagonal tipo P63/mmc, com os átomos de U localizados próximo aos planos de Ga. O UGe₂ apresenta estrutura ortorrômbica tipo Cmcm com seus íons magnéticos formando um triângulo dentro da estrutura cristalográfica. O UFe₂ cristaliza-se com estrutura cúbica Fd-3m com os átomos de U posicionados no interior da célula unitária.

Os dados cristalográficos (grupo estrutural, parâmetros de rede, volume da célula unitária e distância U-U entre três primeiros vizinhos) estão mostrados na Tabela 4.1. Os valores de volume da célula unitária estão relacionados com o tipo de estrutura e grupo de simetria a qual

ⁱ Que pode ser encontrado no endereço: ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell

RESULTADOS E DISCUSSÕES

cada amostra pertence, e isto inviabiliza uma comparação direta entre os diferentes compostos. Também as distâncias U-U dependem dos grupos de simetria, porém as menores distâncias U-U foram obtidas na estrutura hexagonal do composto UNi_2 ($d_{\text{U-U}} \sim 3,02 \text{ \AA}$) e na estrutura cúbica de UFe_2 ($d_{\text{U-U}} \sim 3,06 \text{ \AA}$).

Tabela 4.1 - Dados cristalográficos de UM_2 ,

Composto	estrutura	a (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	$d_{\text{U1-U2}}$ (Å)	$d_{\text{U1-U3}}$ (Å)
UGa_2	hex-P6/mmm	4,213(1)	4,021(2)	61,82(4)	4,02	4,21
UNi_2	hex-P63/mmc	4,960(1)	8,242(3)	175,60(8)	3,02	3,16
UGe_2	ortorrômbica -Cmmm	a=4,019(5) b=15,115(3)	4,106(6)	249,5(1)	3,86	4,02
UFe_2	cúbica-Fd-3m	7,055(1)	-	351,22(5)	3,06	4,99

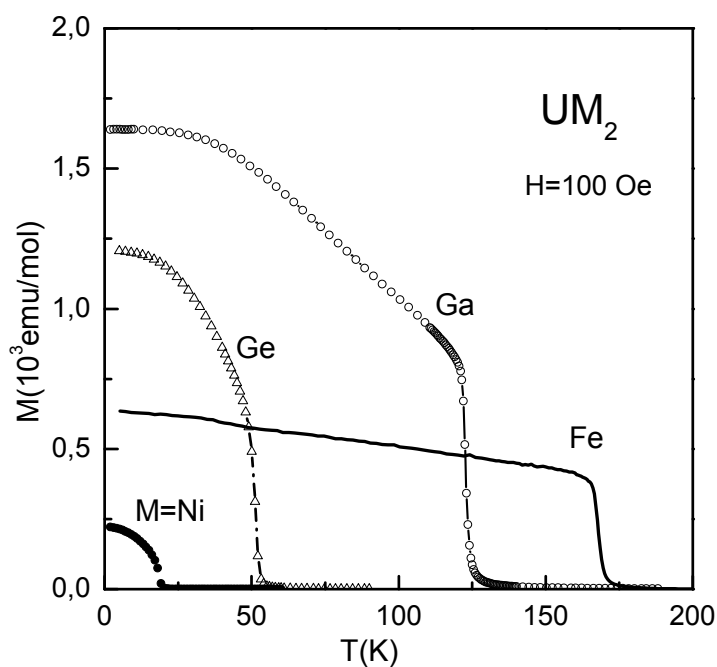


Figura 4.1 – Curvas de magnetização em função da temperatura obtidas para as amostras UM_2 com $M = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Ni}$ e Fe . A medida foi realizada em 100 Oe, ou seja, fora do equilíbrio magnético.

A Figura 4.1 mostra as curvas de magnetização em função da temperatura para as amostras UM_2 . A medida foi feita com a amostra sendo resfriada com campo magnético (FC).

Como pode ser vista na figura, o valor absoluto da magnetização aumenta abruptamente na temperatura em que ocorre a transição do estado paramagnético para o estado ferromagneticamente ordenado. O valor de T_C pode ser obtido no ponto de mínimo da derivada da curva de magnetização.

No estado ferromagnético, a magnetização aumenta continuamente quando aumentamos o campo magnético aplicado até atingir um valor máximo de saturação. A Figura 4.2 mostra as curvas de magnetização obtidas para as amostras UM_2 em função do campo magnético aplicado. Como esperado, o menor valor de magnetização de saturação foi obtido para a amostra com Ni ($\sim 0,08\mu_B$) seguindo em ordem crescente por, Ge ($\sim 0,5\mu_B$), Fe ($\sim 1,2\mu_B$) e Ga ($\sim 2,7\mu_B$).

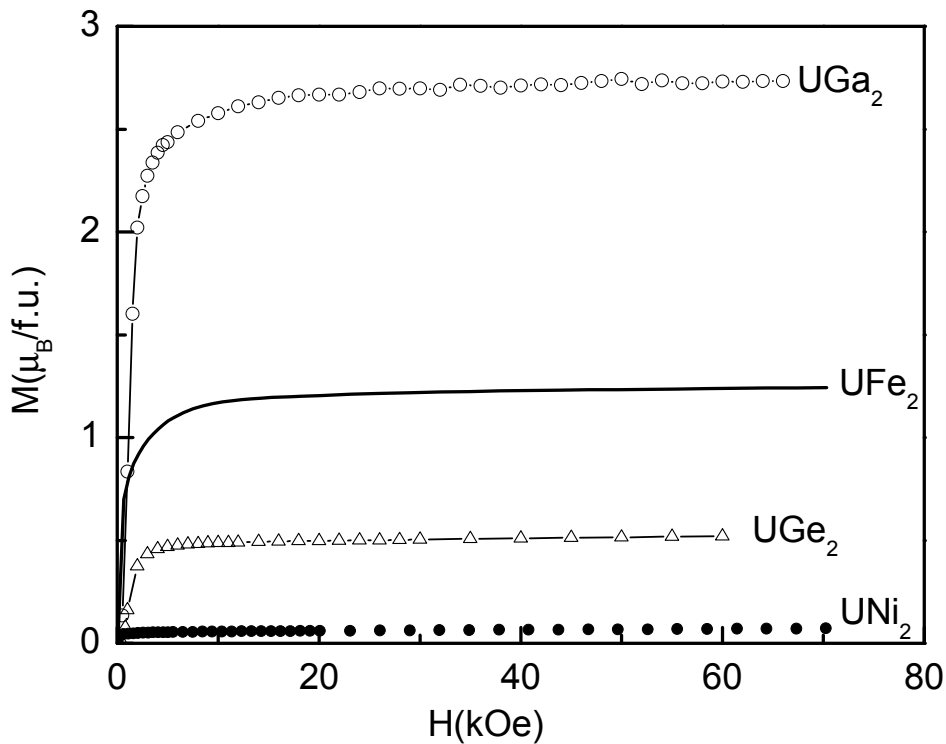


Figura 4.2 - Curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado, obtidas para as amostras UM_2 com $M = Ga, Ge, Ni$ e Fe . As medidas foram realizadas em $T=4K$.

A Figura 4.3 mostra as curvas da variação isotérmica da entropia, obtidas para UM_2 . Para as amostras com $M = Ga$ e Fe , obtivemos ΔS_M usando medidas de calor específico em $H=0$ e $H \neq 0$. Os cálculos foram realizados através da integração numérica das medidas de calor específico em função da temperatura (veja equações (3.6) e (3.9) do capítulo anterior). Para Ge e

Ni calculamos ΔS_M utilizando medidas de magnetização em função da temperatura onde, foi realizada uma integração numérica de $\partial M/\partial T$ conforme descrito na equação (3.3) do capítulo anterior.

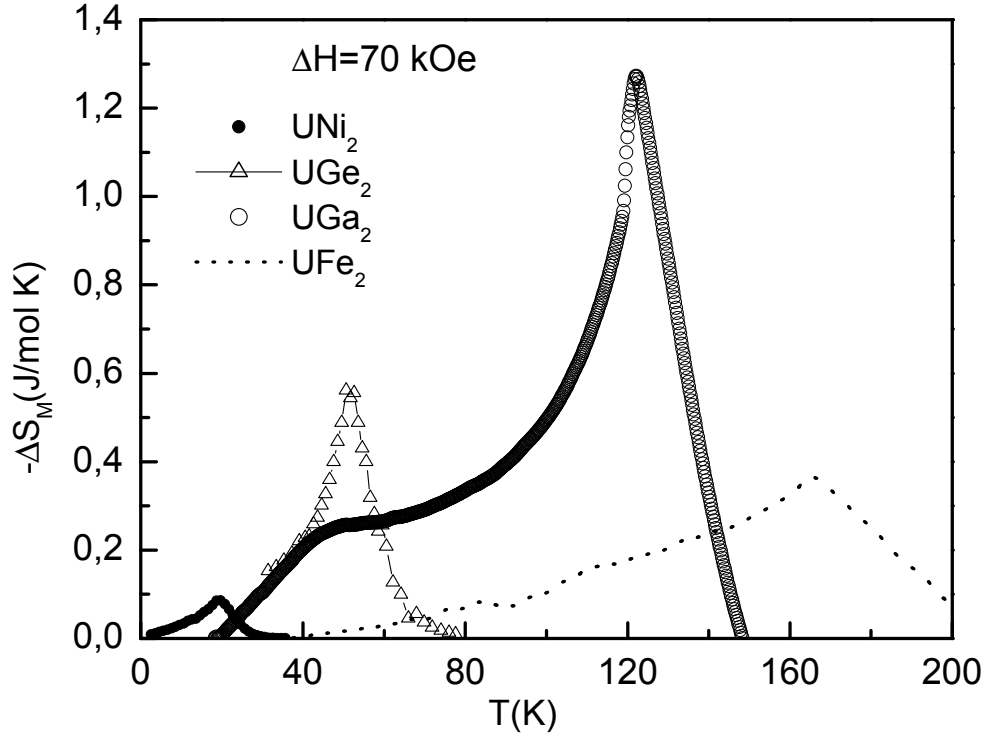


Figura 4.3 – Variação isotérmica da entropia (ΔS_M), obtida para as amostras UM_2 com $M = Ga, Ge, Ni$ e Fe . Estes dados foram obtidos para uma variação de campo magnético de 70 kOe, exceto para a amostra com Fe que foi medida com $\Delta H = 50 kOe$.

Além da variação isotérmica da entropia, também foi possível obter a variação adiabática da temperatura para as amostras com Fe e Ga . Os dados foram obtidos pela subtração das respectivas curvas de entropia, proveniente das medidas de calor específico, em $H=0$ e $H \neq 0$ (veja a equação (3.14)). Estes dados são mostrados na Tabela 4.2, juntamente com os valores de ΔS_M , T_C , momento efetivo e momento de saturação.

Tabela 4.2- Valores de T_C , μ_{ef} , μ_S , ΔS_{mag} e ΔT_{ad} , obtidos para as amostras de UM_2 .

UM_2	T_C (K)	μ_{ef} (μ_B)	μ_S (μ_B)	$\Delta S_M \pm 0,1$ (J/molK)	$\Delta T_{ad} \pm 0,2$ (K)
M=Ga	122,6	3,4	2,7	1,2	2,1
M=Ni	18,0		0,08	0,1	
M=Fe	166,0	0,06 ^a	1,3	0,4	0,7
M=Ge	51,0	2,3	0,5	0,6	

^a Dados obtidos da referência[5].

Os resultados mostram que o UNi_2 apresenta um efeito magnetocalórico desprezível enquanto que, UFe_2 e UGe_2 apresentam o EMC bem reduzido comparando-se com UGa_2 . Estes resultados são compatíveis com os valores do momento efetivo do U e de saturação destas amostras. Isto porque a variação de entropia depende fortemente da variação no momento magnético do estado desordenado para o estado magneticamente ordenado.

Como o U forma momento local no composto UGa_2 foi possível calcular o efeito magnetocalórico deste material usando a Hamiltoniana de campo cristalino hexagonal e aproximação de campo médio.

Para o cálculo do EMC do UGa_2 consideramos o U^{+3} como íon magnético. De acordo com as regras de acoplamento Russell-Saunders, o estado fundamental do U $5f^3$ é $^4I_{9/2}$ com dez estados degenerados. Para realização dos cálculos utilizamos a Hamiltoniana mostrada na equação (2.32) em um método auto-consistente, como mostrado no diagrama da Figura 1.4. Para isso, foi desenvolvido no Laboratório de Metais e Ligas um programa em linguagem *Visual Basic*.

Como dados de entrada utilizamos os parâmetros de campo cristalino reportados na literatura por Radwansky e Kim-Ngam^[9]. A constante de campo molecular λ foi inicialmente estimada usando a constante de Curie e, durante os cálculos foi ajustada de acordo com dados experimentais. Para magnetização inicial $M(\alpha, \beta, \gamma)$ foi atribuído o valor de $1\mu_B$, de forma arbitrária.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 4.4 mostra a curva de magnetização calculada (linha) juntamente com dados experimentais de monocristal de UGa_2 reportados por Andreev e outros^[7]. Tanto os dados experimentais como o cálculo são para H aplicado na direção do eixo cristalográfico **a**. A comparação entre o cálculo e experimento mostra uma boa concordância. O detalhe da Figura 4.4 mostra o esquema de níveis de energia calculado para íon U^{3+} em UGa_2 . A ação do campo cristalino sobre o estado fundamental $^4I_{9/2}$ abre degenerescência em 5 dubletos, separados termicamente pelos Δ de campo cristalino (veja dados mostrados na Tabela 4.3). Em $T < 125\text{K}$ os dubletos são separados devido à ação do campo molecular.

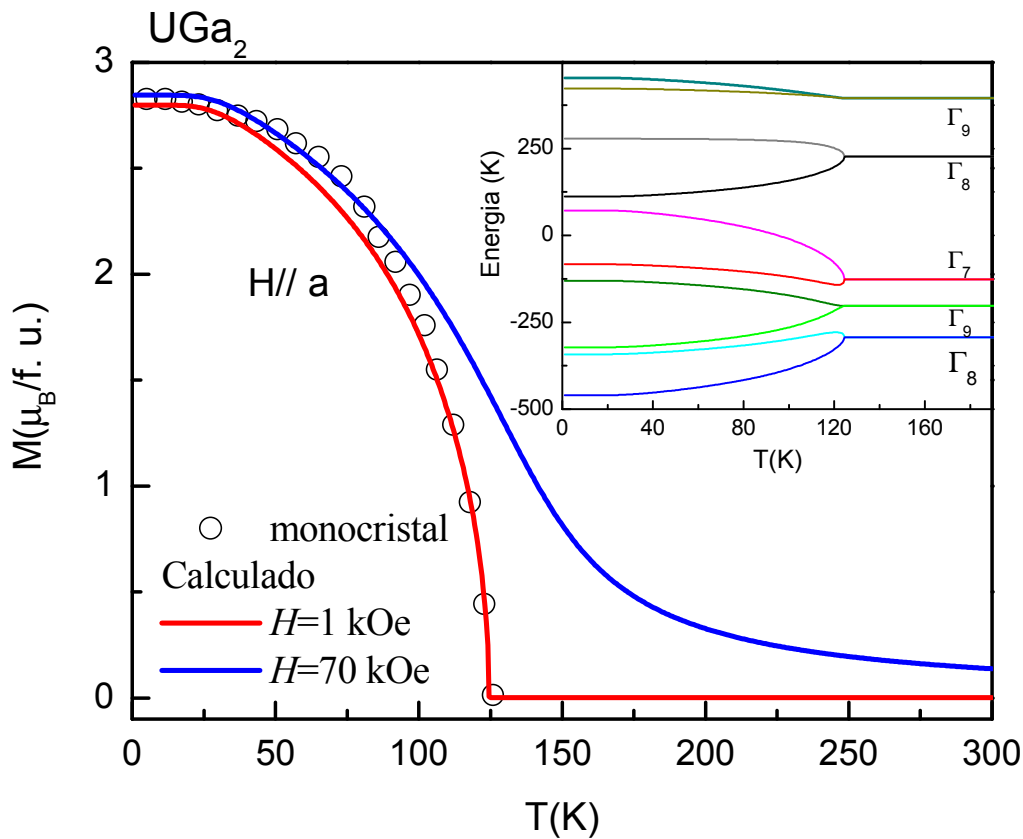


Figura 4.4- Dependência da magnetização de UGa_2 com a temperatura em $H = 1 \text{ kOe}$ e 70 kOe . Os pontos são dados experimentais da magnetização espontânea para amostra monocristalina obtidos da ref. [7]. A linha contínua é a curva calculada usando uma hamiltoniana de campo cristalino e aproximação de campo médio, ao longo do eixo cristalográfico **a**. No detalhe, esquema de níveis de energia do U^{3+} em UGa_2 em função da temperatura para $H = 0$.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 4.3- Parâmetros de CC (proveniente da ref [9]) e parâmetros λ , θ_D e γ do UGa₂ (1ª coluna). Os deltas de energia (K) e autofunções de CC estão mostrados na 2ª e 3ª colunas, respectivamente.

UGa ₂ – Parâmetros de Campo Cristalino					
B_2^0 (K)	8,38	Δ_1	0	$1^0 - \Gamma_8$	$0,564 \pm 7/2\rangle + 0,826 \mp 5/2\rangle$
B_4^0 (mK)	36,25	Δ_2	90	$2^0 - \Gamma_9$	$0,961 \pm 3/2\rangle + 0,276 \mp 9/2\rangle$
B_6^0 (mK)	-0,5	Δ_3	167	$3^0 - \Gamma_7$	$ \pm 1/2\rangle$
B_6^6 (mK)	-52	Δ_4	520	$4^0 - \Gamma_8$	$0,826 \pm 7/2\rangle - 0,564 \mp 5/2\rangle$
λ (kOe/ μ_B)	394	Δ_5	687	$5^0 - \Gamma_9$	$0,961 \pm 9/2\rangle - 0,276 \mp 3/2\rangle$
θ_D (k)	235				
γ (mJ/molK)	5				

As curvas de M em função de H calculadas com o campo magnético externo aplicado ao longo dos eixos cristalográficos **a** e **c** são mostradas na Figura 4.5. Nesta mesma figura são mostrados dados experimentais de monocristais, obtidos da referência [7], e também a curva experimental obtida com nossa amostra policristalina. Como podemos perceber o UGa₂ apresenta alta anisotropia, sendo que o eixo de fácil magnetização coincide com o eixo cristalográfico **a**.

Curiosamente os dados da amostra policristalina são muito próximos a curva correspondente ao eixo cristalográfico **a**, mesmo na medida realizada com a amostra em pó. De fato, fizemos medidas de difração de raios-X na amostra na forma de lâmina e os resultados mostraram espalhamento preferencial em uma direção cristalográfica mostrando efeitos de textura.

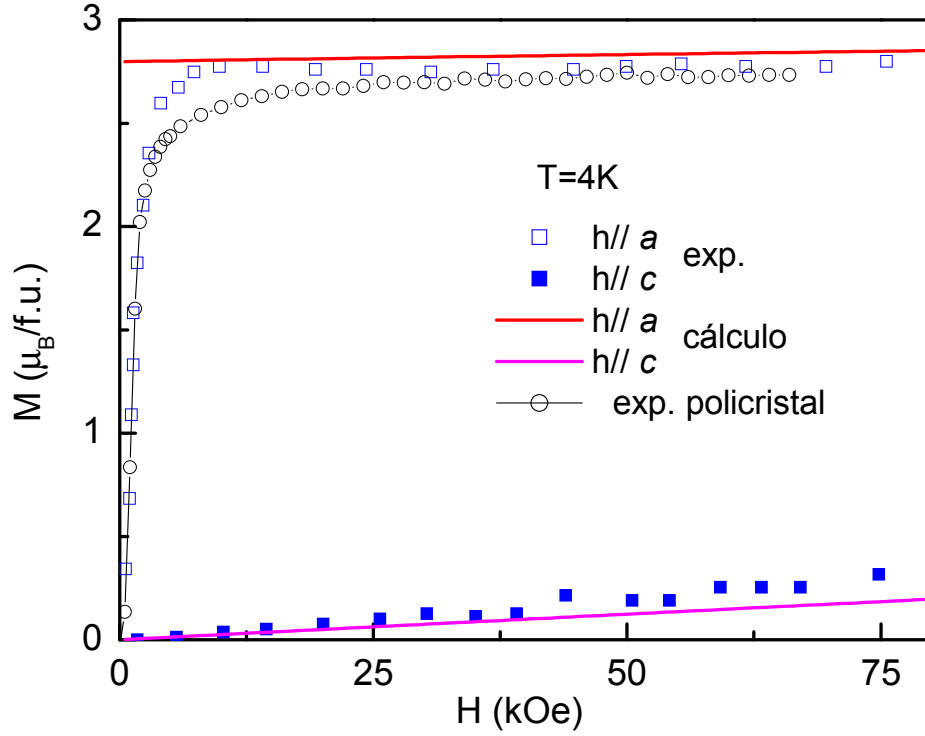


Figura 4.5- Dependência da magnetização de UGa_2 com o campo magnético externo aplicado ao longo de **a** e **c**. Os pontos em azul são dados de monocristal obtidos da ref. [7]. As linhas contínuas são curvas calculadas e os pontos em preto são dados de policristal.

Na região paramagnética ($T > 125\text{K}$), calculamos a susceptibilidade para a amostra policristalina, considerando simetria axial, usando a relação:

$$\chi_{med} = \frac{\chi_{//} + 2\chi_{\perp}}{3} \quad (4.1)$$

onde $\chi_{//}$ e $\chi_{\perp}$ são as susceptibilidades paralela e perpendicular ao eixo **c**, respectivamente. A Figura 4.6 mostra o inverso da susceptibilidade em função da temperatura para o UGa_2 juntamente com dados experimentais de monocristal obtidos da referência [7]. A escala à direita representa os valores do inverso da susceptibilidade policristalina (experimental e calculada) e a escala à esquerda representa os valores de $1/\chi$ calculado para as direções paralela e perpendicular a **c**.

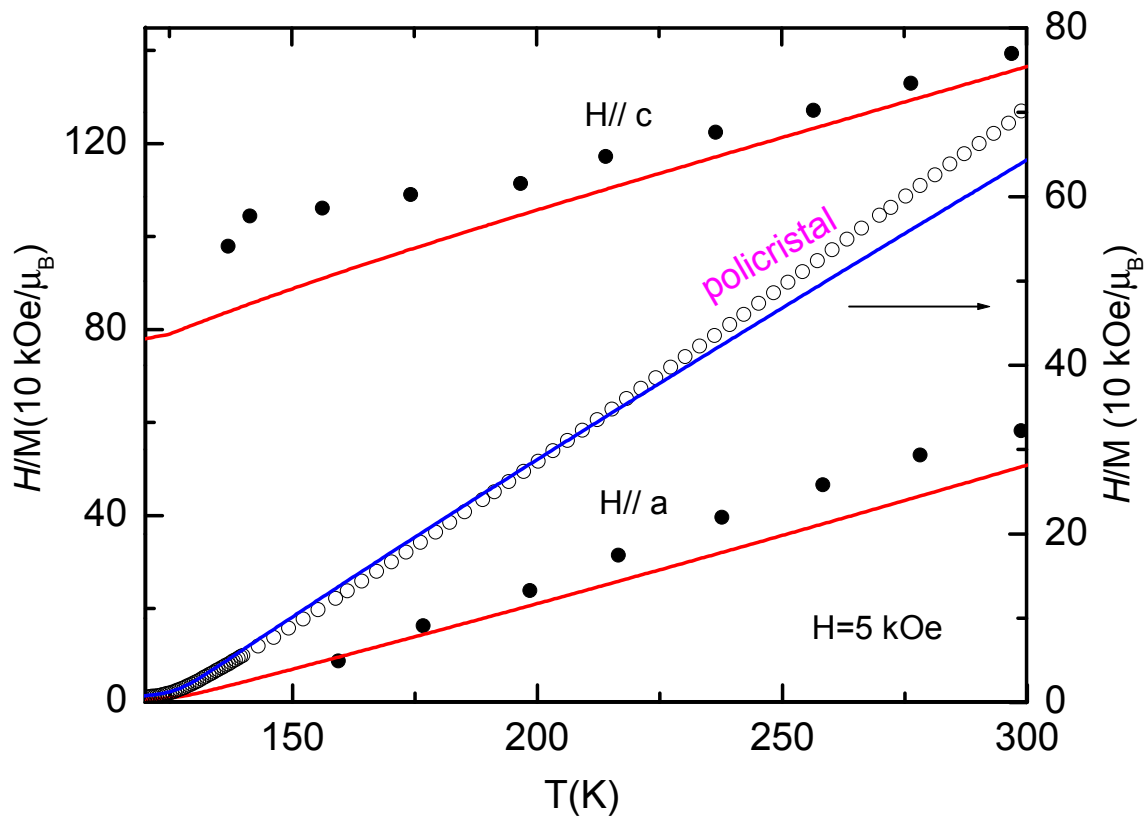


Figura 4.6- Dependência do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para UGa_2 . A escala à esquerda refere-se aos dados experimentais obtidos da ref. [7] e calculados na direção paralela e perpendicular ao eixo cristalográfico **c**. A escala à direita refere-se aos dados do policristal.

Utilizamos a contribuição eletrônica, de fônons e magnética para o cálculo do calor específico e entropia total da amostra. Os valores de γ e da temperatura de Debye (dados mostrados na Tabela 4.3) foram obtidos através das medidas de calor específico do composto de referência não magnético LaGa_2 . As curvas de C_p calculadas em $H=0$ e em $H=70\text{kOe}$, aplicado na direção do eixo cristalográfico **a**, são mostradas na parte (a) da Figura 4.7. As curvas calculadas mostraram boa concordância com os dados experimentais da amostra policristalina. A Figura 4.7 (b) mostra as respectivas curvas de calor específico calculadas para $H=70\text{kOe}$ aplicado paralelo ao eixo cristalográfico **a** e ao eixo cristalográfico **c**.

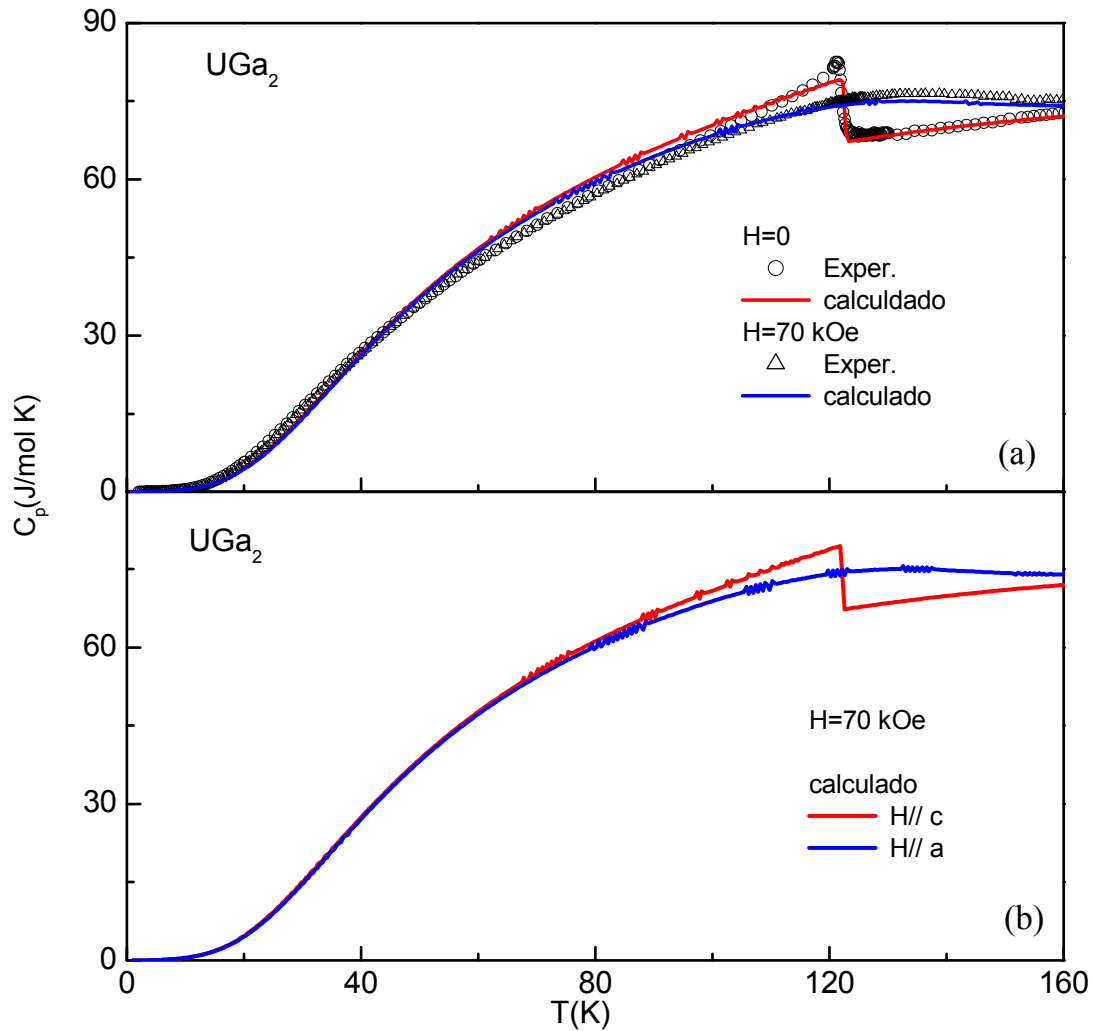


Figura 4.7- (a) Calor específico obtido para UGa_2 policristal (pontos) e calculado para $H=0$ e 70kOe aplicado no eixo **a**. Na parte (b), dados calculados com $H= 70$ kOe aplicado na direção dos eixos cristalográficos **a e c**.

As curvas de ΔS_M e de ΔT_{ad} , calculadas para UGa_2 são mostradas na Figura 4.8, juntamente com os dados experimentais. Podemos observar uma pequena diferença entre os valores calculados em relação aos dados experimentais. Além dos erros de medida, parte desta diferença pode ser devida ao fato de que o cálculo foi realizado usando a direção de fácil magnetização, enquanto que os dados experimentais foram obtidos da amostra policristalina.

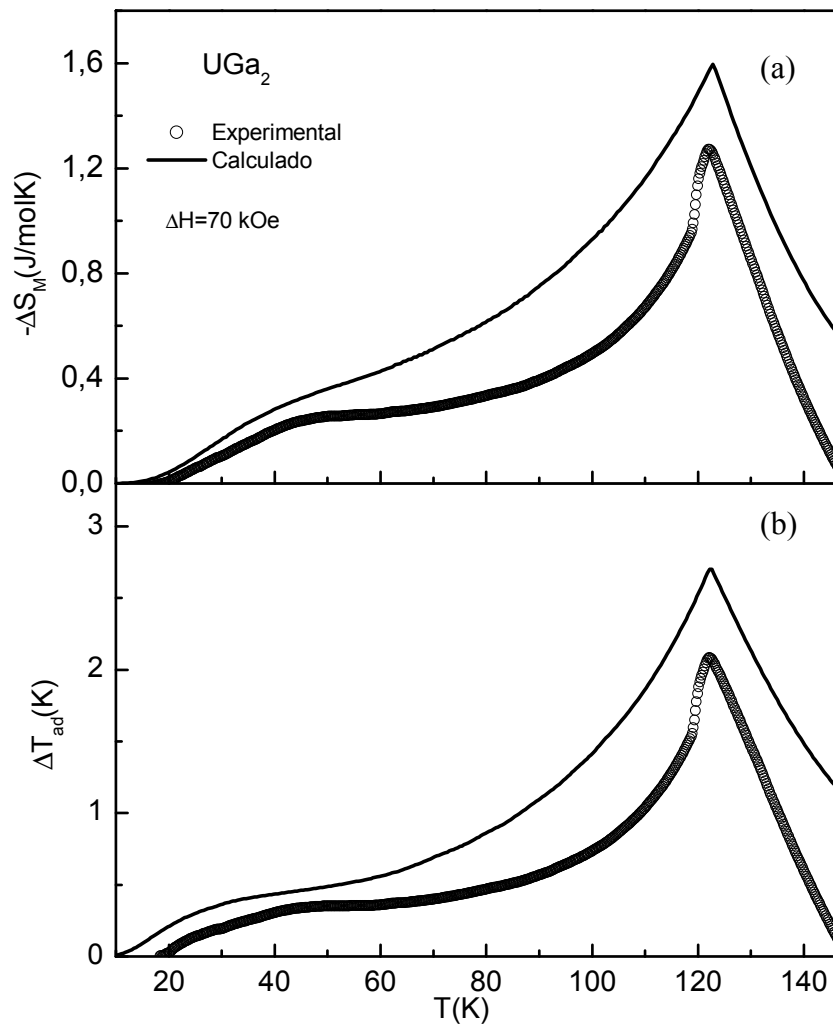


Figura 4.8- Variação isotérmica da entropia (parte (a)) e variação adiabática da temperatura (parte (b)), obtidas para UGa₂. As linhas representam as curvas calculadas para H aplicado no eixo cristalográfico **a** e os pontos foram obtidos das curvas experimentais.

Como esta amostra é altamente anisotrópica, decidimos avaliar ΔS_{M-an} e ΔT_{ad-an} proveniente da diferença de entropia entre os eixos **a** e **c** na presença de campo magnético externo aplicado. Para isso calculamos as curvas de entropia com um campo magnético $H=70$ kOe aplicado nos eixos **a** e **c**. Obtivemos o EMC através da subtração direta de $\Delta S_{M-an} = S(T, H_{||a}) - S(T, H_{||c})$ e $\Delta T_{ad-an} = [T(S)_{H_{||a}} - T(S)_{H_{||c}}]_S$. O mesmo cálculo foi feito também para $H=50$ kOe e estes dados estão mostradas na Figura 4.9.

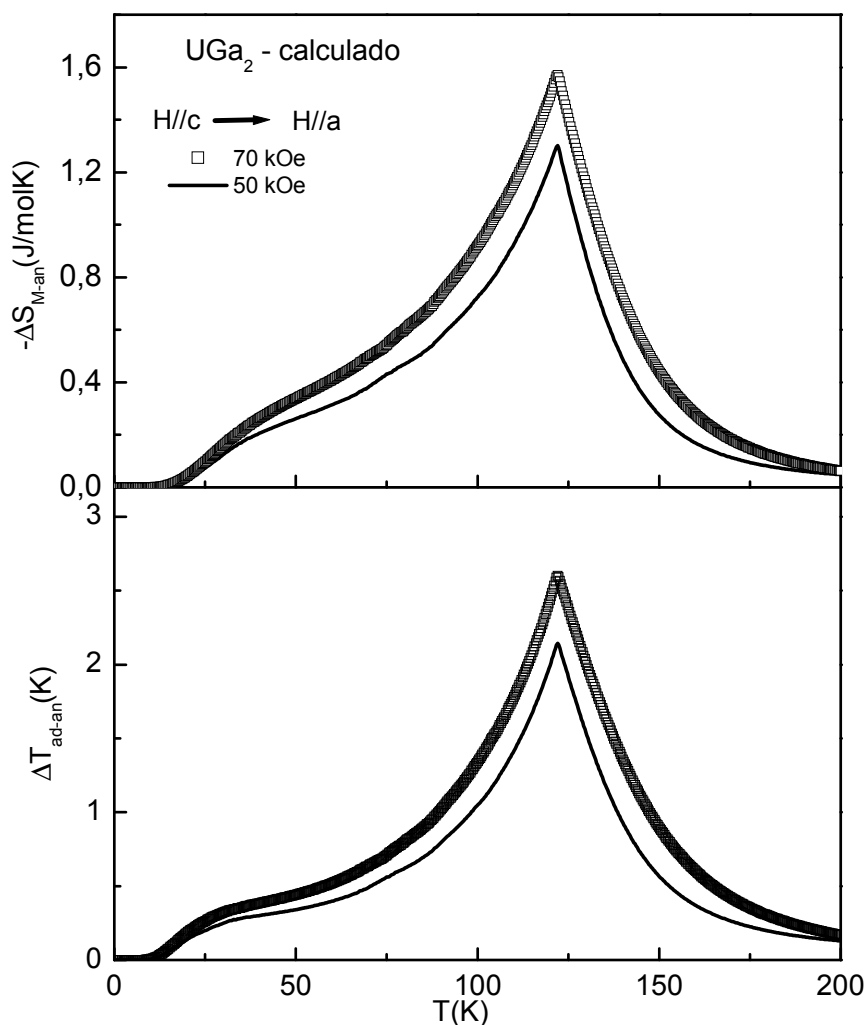


Figura 4.9- Variação isotérmica da entropia e variação adiabática da temperatura, calculada usando a anisotropia do UGa₂. Os cálculos são para $H = 50$ kOe e 70 kOe aplicado nos eixos **c** e **a**.

No caso de UGa₂ podemos perceber que a variação de entropia e de temperatura obtida com a aplicação ou remoção de campo magnético no eixo de fácil magnetização é equivalente ao resultado obtido quando a amostra monocristalina, já submetida a um campo magnético paralelo ao seu eixo cristalográfico **c** é girada de 90 graus para o eixo **a**. Este resultado é interessante, pois mostra que usando um sistema altamente anisotrópico, poderíamos obter o EMC simplesmente girando a amostra na presença do campo magnético ao invés do processo tradicional de aplicar e remover H .

4.1.2 Sistemas $U(\text{Ga},\text{M})_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}$ e Pt)

Estudos realizados em sistemas como $\text{Gd}_5\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ^[10], $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ^[11] e MnAs ^[12,13] mostraram que a substituição química (no caso de $\text{Gd}_5\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ e MnAs) e pressão hidrostática (no caso de $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ e MnAs) podem induzir mudanças nas propriedades físicas do material e aumento do EMC. A observação de resultados como estes serviram de motivação para estudarmos os efeitos da substituição química nas propriedades magnetocalóricas do composto UGa_2 .

Neste item mostraremos resultados obtidos com substituições químicas realizadas no sítio do semicondutor Ga. O interesse aqui foi o de tentar promover efeito de pressão química tanto no sentido de reduzir como de aumentar o volume da célula unitária, sempre acompanhando o comportamento das propriedades físicas do material e também do efeito magnetocalórico. Além da pressão química também realizamos medidas na amostra de UGa_2 submetida a pressões hidrostáticas de até 8,6 kbar.

Preparamos amostras policristalinas substituindo o Ga (raio atômico 1,81Å) por um “vizinho” como Al (raio atômico 1,82Å), Ge (raio atômico 1,52Å) e Si (raio atômico 1,46Å). Na substituição por Al preparamos amostras com até 10% enquanto que para Si e Ge foi substituído no máximo 1%. Todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X e foi utilizado o método Rietveld nas análises dos difratogramas (veja Apêndice A).

Os dados de parâmetros de rede e volume da célula unitária são mostrados na Tabela 4.4. As amostras com Al apresentaram pequeno aumento do volume com a diluição enquanto que com Ge e Si mostram tendência de redução. Porém estas variações são muito pequenas, quase da mesma ordem dos erros experimentais.

A Figura 4.10 mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético (parte (a)) e magnetização em função da temperatura (parte (b)). Podemos verificar que as amostras dopadas com Ge e Si apresentaram aumento em T_C enquanto que na dopagem com Al, T_C é sensivelmente reduzido. Estes resultados são consistentes com a variação observada no volume da célula unitária. Os valores da magnetização de saturação são levemente reduzidos, exceto para o Al que mostra valores próximos ao UGa_2 ou maiores.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 4.4 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos para $U(Ga,M)_2$ com $M= Al, Ge$ e Si .

$U(Ga_{1-x}M_x)_2$	a (Å)	c (Å)	Vol.(Å ³)	$\Delta V/V(\%)$
UGa_2	4,213(1)	4,021(2)	61,82(4)	
$M=Al$				
x=0.01	4,215(1)	4,020(2)	61,85(4)	0,05
x=0.05	4,219(2)	4,012(3)	61,85(5)	0,05
x=0.1	4,225(2)	4,006(3)	61,91(5)	0,15
$M=Ge$				
x=0.006	4,213(1)	4,020(2)	61,79(4)	0,05
x=0.01	4,212(2)	4,018(3)	61,73(5)	0,15
$M=Si$				
x=0.003	4,211(1)	4,019(2)	61,72(4)	0,16
x=0.006	4,210(1)	4,019(2)	61,69(4)	0,2

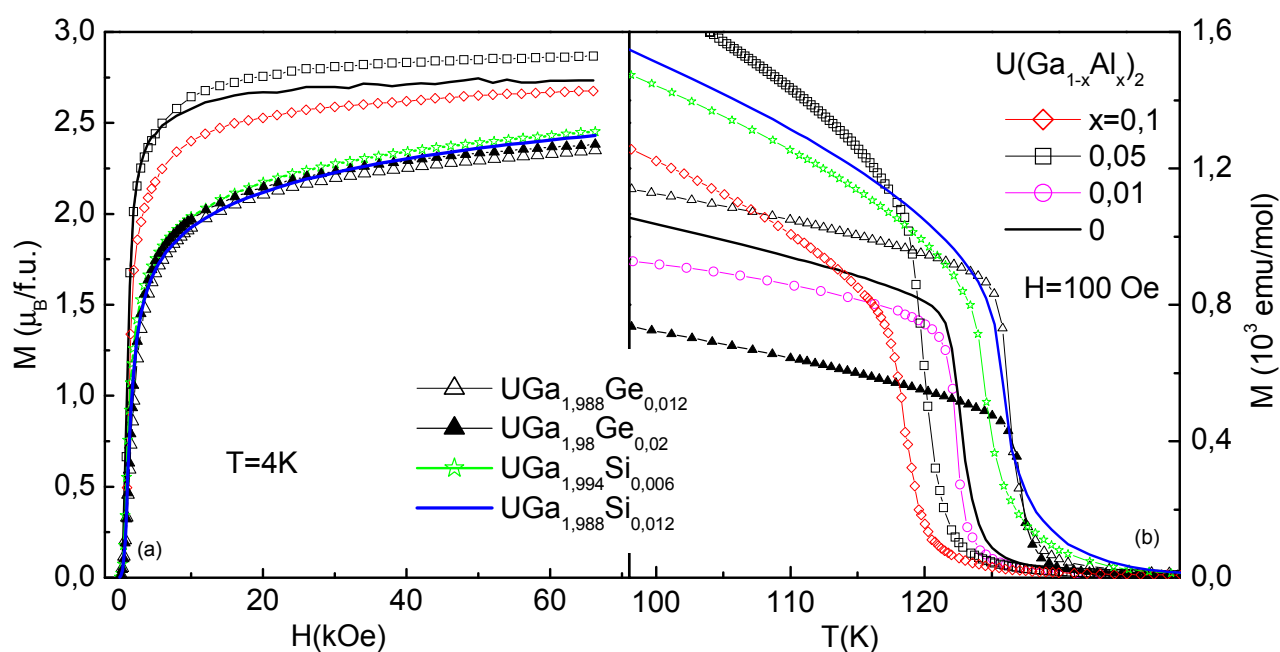


Figura 4.10 – Curvas de magnetização (FC) em função do campo magnético (a) e da temperatura (b) obtidas para amostras da série $U(Ga_{1-x}M_x)_2$ com $M= Al, Ge$ e Si . A medida de M vs T foi realizada em 100 Oe com a amostra tendo sido resfriada com campo magnético. M vs H foi obtido em 4K.

A Figura 4.11 (a) mostra as curvas da variação isotérmica da entropia das amostras dopadas com 0,6% e 1% de Ge e para 0,3% e 0,6% de Si. Através das curvas de calor específico em $H=0$ e $H=70$ kOe obtivemos ΔS_M (de acordo com as equações (3.6) e (3.9)). Além da variação isotérmica da entropia, também foi possível obter a variação adiabática da temperatura. Estes dados são mostrados na parte (b) da Figura 3.11. As curvas de ΔT_{ad} foram obtidas pela subtração, de forma adiabática, das respectivas curvas de entropia em $H=0$ e $H=70$ kOe (de acordo com a equação (3.14)).

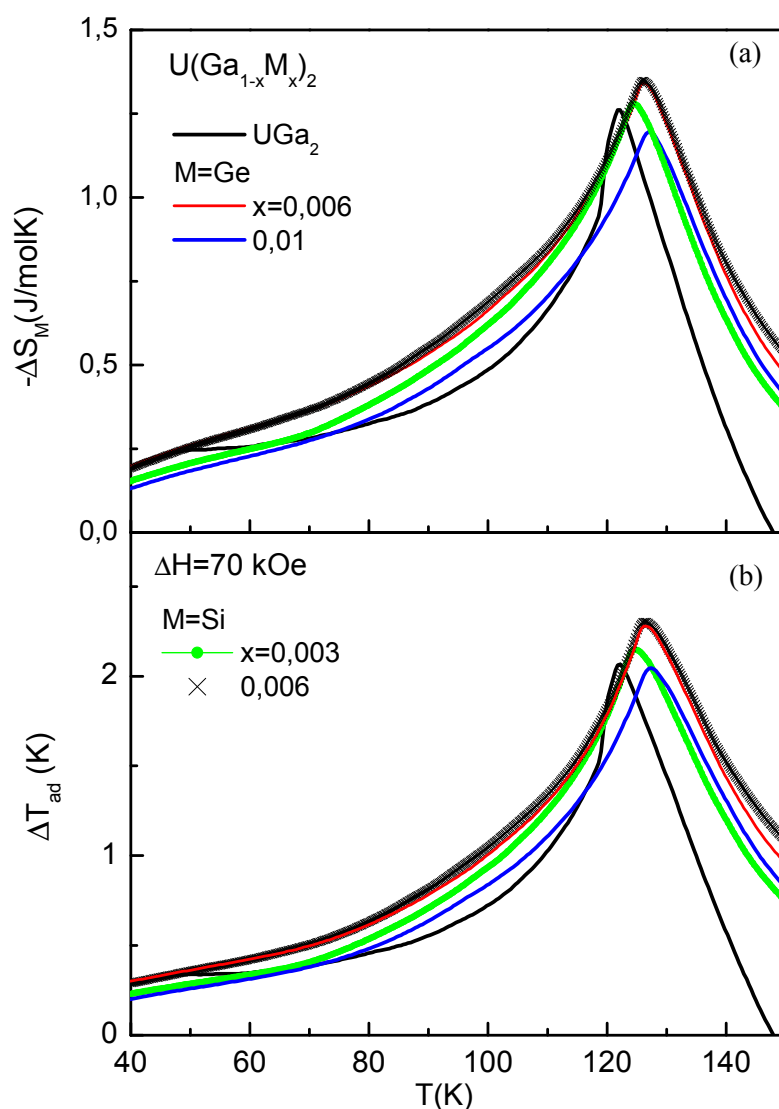


Figura 4.11- Variação isotérmica da entropia (parte (a)) e variação adiabática da temperatura (parte (b)), obtidas para as amostras dopadas com 0,6% e 1% de Ge e para 0,3% e 0,6% de Si, com $\Delta H= 70$ kOe.

As curvas de ΔS_M e ΔT_{ad} obtidas para a substituição de 1%, 5% e 10% Ga por Al são mostradas na Figura 4.12.

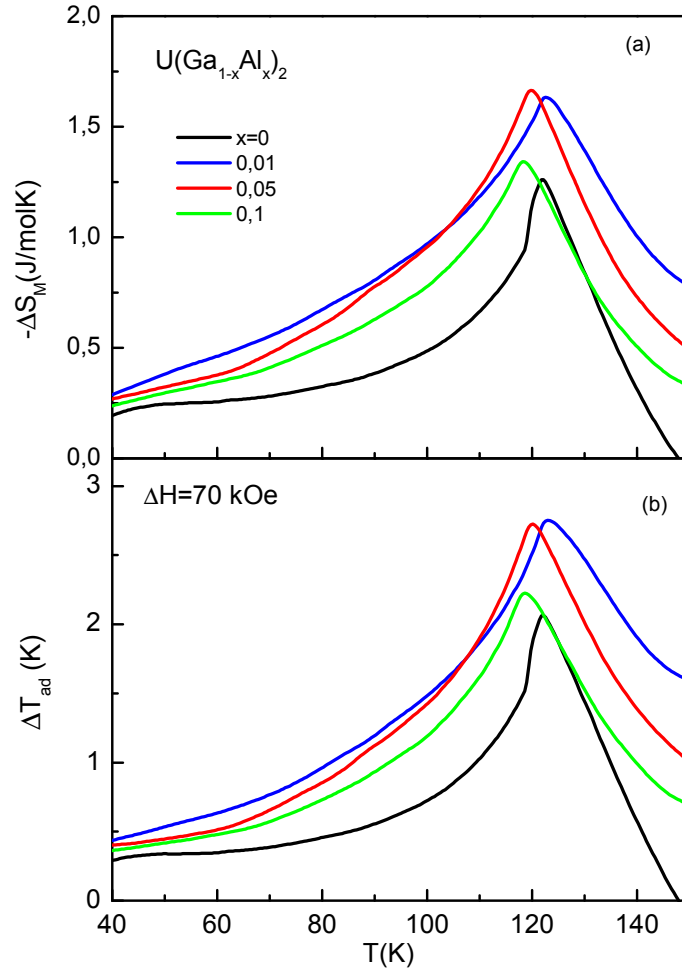


Figura 4.12- Variação isotérmica da entropia (parte (a)) e variação adiabática da temperatura (parte (b)) obtidas para as amostras dopadas com 1%, 5% e 10% Al, com $\Delta H = 70$ kOe.

A Tabela 4.5 mostra os valores de T_C , momento efetivo, magnetização de saturação e os valores máximos de ΔS_M e ΔT_{ad} obtidos para uma variação de campo magnético de 70 kOe. Os valores de T_C foram obtidos tomando-se o ponto de mínimo da derivada da curva de magnetização em função de T . Os valores do momento efetivo foram obtidos usando a lei de Curie-Weiss,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (4.1)$$

onde C é a constante de Curie, que é proporcional a μ_{ef} , e θ_p é a temperatura de Curie-Weiss.

A magnetização de saturação foi obtida usando-se uma lei de aproximação para a saturação^[14], na forma:

$$M \cong M_s \left(1 - \frac{aM_s}{H} \right) \quad (4.2)$$

onde M_s é a magnetização de saturação que é igual a magnetização total no limite de $H \rightarrow \infty$.

Tabela 4.5 – T_C , μ_{ef} , μ_s , capacidade de refrigeração (q), ΔS_M e ΔT_{ad} (para $\Delta H=70$ kOe) obtidos para as amostras dopadas com Al, Ge e Si.

$\text{U}(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)_2$	$T_C \pm 0,5$ (K)	$\mu_{\text{ef}} \pm 0,1$ (μ_B)	$\mu_s \pm 0,1$ ($\mu_B/\text{f.u.}$)	$\Delta S_M \pm 0,1$ (J/molK)	$\Delta T_{\text{ad}} \pm 0,2$ (K)	$q \pm 1$ (J/mol)
UGa ₂	122,6	3,4	2,7	1,2	2,1	33,4
M=Al						
x=0,01	122,2	3,4	2,6	1,6	2,8	60,6
x=0,05	119,5	3,5	2,9	1,7	2,7	56,9
x=0,1	118,1	3,3	2,7	1,3	2,2	44,9
M=Ge						
x=0,006	126,2	3,4	2,5	1,3	2,3	46,6
x=0,01	127,5	3,3	2,5	1,2	2,0	39,4
M=Si						
x=0,003	124,6	3,2	2,6	1,3	2,2	41,9
x=0,006	126,2	3,2	2,6	1,3	2,3	46,6

Os valores do momento efetivo e da magnetização de saturação obtidos para as amostras com Ge e Si mostraram tendência de redução em relação aos valores do UGa₂. Já na substituição por até 5% de Al observamos uma tendência de aumento destes parâmetros.

Na Tabela 4.5 também mostramos os valores da capacidade refrigerante (q), que é uma medida da quantidade de calor que pode ser transferida da fonte quente para a fonte fria em um ciclo de refrigeração ideal. Esta grandeza é definida como^[15]:

$$q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT \quad (4.3)$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas das fontes quente e fria, respectivamente. Para obter os valores de q , integramos as curvas de ΔS_M num intervalo de 50K ao redor do máximo do pico.

Podemos verificar que apesar de a dopagem com Ge e Si provocar um aumento em T_C , o valor máximo de ΔS_M e ΔT_{ad} (dentro dos erros experimentais) permanece inalterado, comparando-se com os resultados da amostra não dopada. Já na substituição por Al observa-se pequena redução em T_C mas tanto ΔS_M como ΔT_{ad} mostram um aumento de até 30% em relação ao UGa_2 . A capacidade refrigerante do material também é significativamente aumentada nas amostras com Al, chegando a valores de 60J/mol o que corresponde a um aumento de 80% em relação ao composto não dopado. Estes valores são compatíveis com a capacidade refrigerante do Gd que possui $q=62J/mol$ para $\Delta H=5T^{[15]}$.

Fizemos também substituições do Ga por um metal d como Ni, Fe e Co. Aqui estamos fazendo substituições com elementos que possuem caráter eletrônico diferente do Ga e que eventualmente podem influenciar nas propriedades do material. Além disso, o tamanho do átomo dopante (raio atômico de 1,62Å para Ni, 1,67Å para Co e 1,72 Å para o Fe) pode provocar efeitos de pressão química no material.

Neste estudo fizemos amostras dopadas com até 5% de Ni e até 0,6% de Fe e Co e todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X. As Figuras dos difratogramas experimental e simulado são mostradas no Apêndice A e os parâmetros de rede e volume da célula unitária são mostrados na Tabela 4.6. Como podemos observar que na substituição com Ni obtivemos uma grande redução no volume (~0,63%) enquanto que as substituições com Fe e Co são limitadas a baixas concentrações para manter a mesma estrutura do composto inicial e, portanto, não são capazes de atingir o mesmo nível de pressão química obtido com o Ni.

A Figura 4.13 mostra as curvas de magnetização em função da temperatura obtidas para as amostras da série $U(Ga_{1-x}M_x)_2$ com $M= Ni, Fe$ e Co . A medida foi feita com a amostra tendo sido resfriada com um campo magnético de 100 Oe

Os resultados mostram que as dopagens com baixa concentração (Fe e Co) levam o T_C para perto de 117K com variação relativa do volume da ordem de 0,16%. No entanto a amostra com 1% de Ni apresenta o mesmo $\Delta V/V$ mas T_C é muito mais reduzido (~ 109K).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 4.6 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos para $U(Ga,M)_2$ com $M= Ni, Fe$ e Co .

$U(Ga_{1-x}M_x)_2$	a (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	$\Delta V/V$ (%)
UGa ₂	4,213(1)	4,021(2)	61,82(4)	
M=Ni				
x=0.01	4,212(2)	4,017(2)	61,72(4)	0,16
x=0.025	4,211(1)	4,008(2)	61,55(4)	0,43
x=0.05	4,210(3)	4,002(3)	61,43(6)	0,63
M=Fe				
x=0.003	4,213(1)	4,019(2)	61,78(4)	0,06
x=0.006	4,212(1)	4,017(2)	61,72(4)	0,16
M=Co				
x=0.003	4,212(1)	4,019(1)	61,75(3)	0,11
x=0.006	4,212(1)	4,018(1)	61,73(3)	0,14

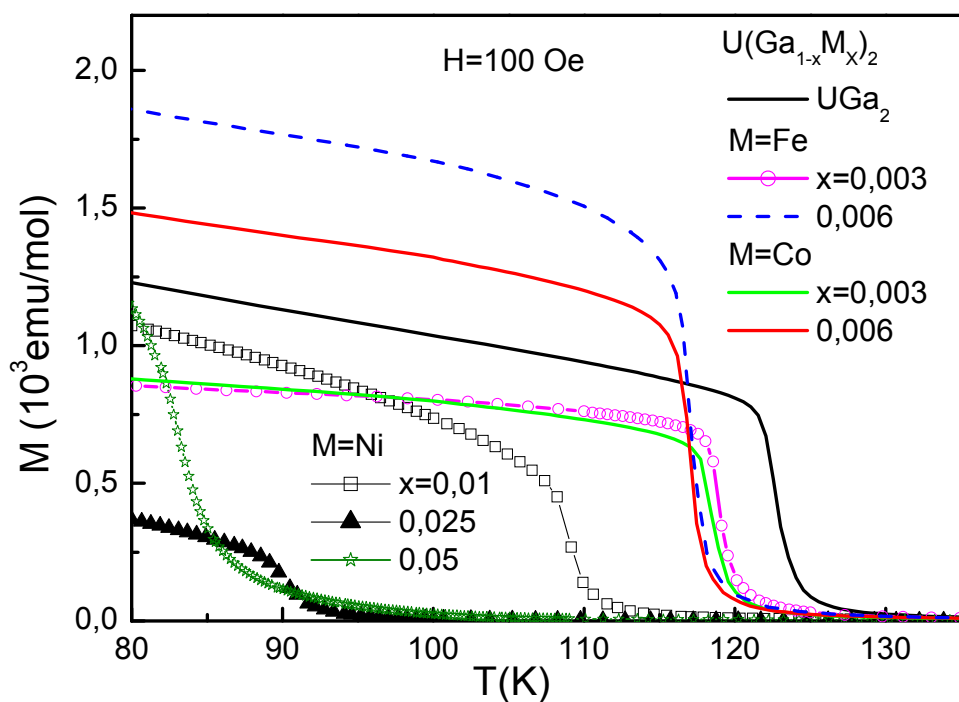


Figura 4.13 – Curvas de magnetização (FC) em função da temperatura obtidas para amostras da série $U(Ga_{1-x}M_x)_2$ com $M= Ni, Fe$ e Co .

De fato as dopagens com Ni, Fe e Co produziram o efeito de pressão na amostra reduzindo o volume da célula unitária, juntamente com uma redução em T_C , ao contrário do que ocorreu com as substituições com Ge e Si, onde a pressão “positiva” aumentou o T_C . Tomando como exemplo uma redução de 0,16% no volume (que corresponde às amostras dopadas com 0,3% de Si, 1% de Ni e 0,6% de Fe e de Co), podemos ver que na substituição por Si verificamos um aumento de 2K em T_C enquanto que para o Ni, Fe e Co T_C é reduzido de 13K, 4,8K e 3,6K, respectivamente. Estes resultados indicam que o caráter eletrônico do elemento M também desempenha um papel muito importante na interação U-U.

As curvas de ΔS_M e ΔT_{ad} obtidas para as amostras dopadas com Fe e Co, submetidas a uma variação de campo magnético de 70 kOe, são mostradas na Figura 4.14. Como podemos observar o EMC não varia significativamente com a dopagem.

A Figura 4.15 mostra as curvas de calor específico em $H=0$ obtidas experimentalmente (pontos) e calculadas (linhas) para $U(Ga_{1-x}Ni_x)_2$ nas concentrações $x= 0,01, 0,025$ e $0,05$. Para calcular o calor específico, usamos a Hamiltoniana mostrada na equação (2.32) e os parâmetros de campo cristalino do UGa_2 . A constante de campo molecular (λ) foi ajustada considerando-se os dados experimentais. O detalhe da Figura 4.15 mostra a variação de λ com a concentração. Esta redução do parâmetro λ indica que provavelmente a introdução de Ni enfraquece a interação de troca entre os íons magnéticos.

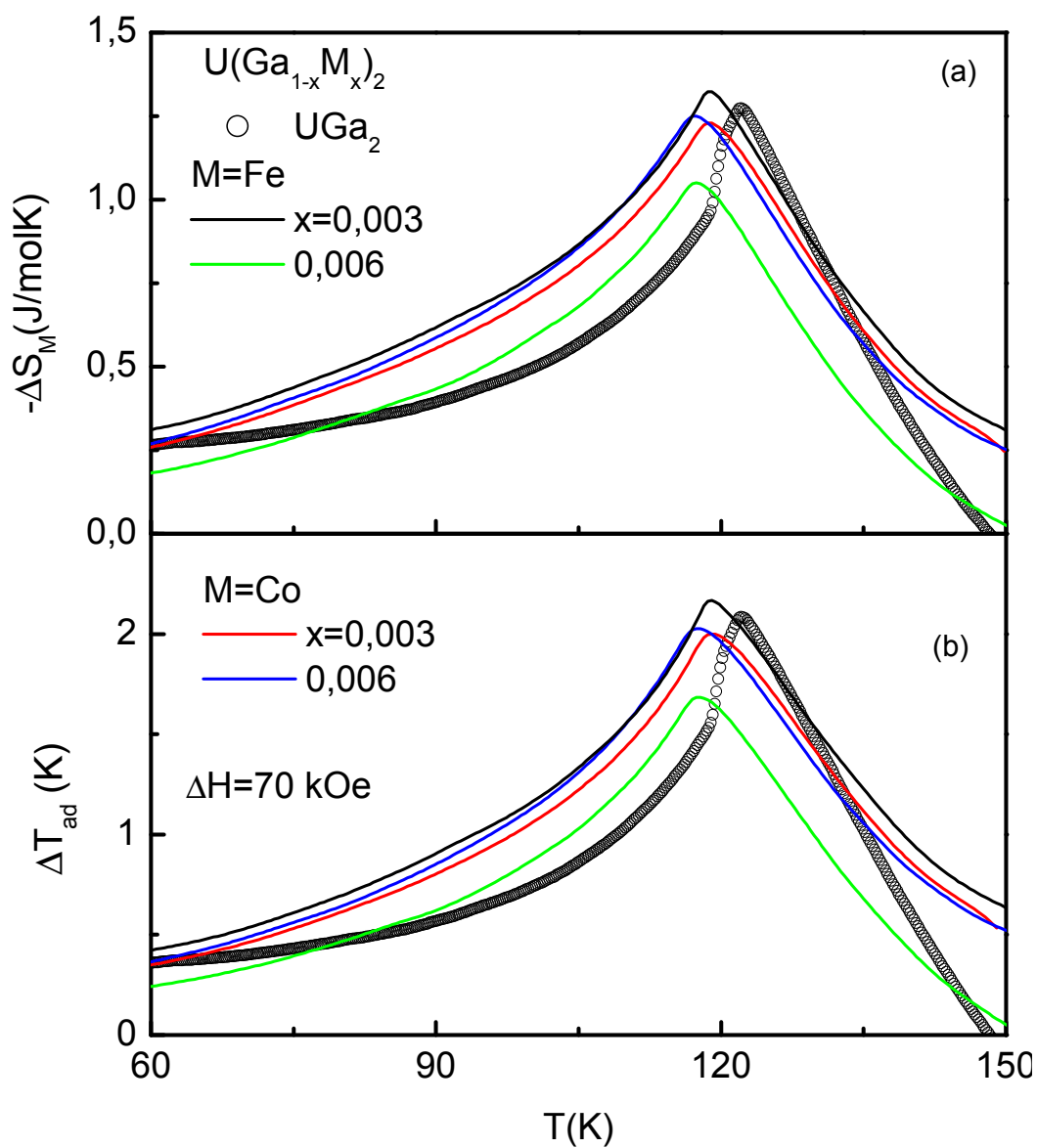


Figura 4.14- Variação isotérmica da entropia (parte (a)) e variação adiabática da temperatura (parte (b)), obtidas para as amostras dopadas com 0,3% e 0,6% de Fe e Co, com $\Delta H= 70 \text{ kOe}$.

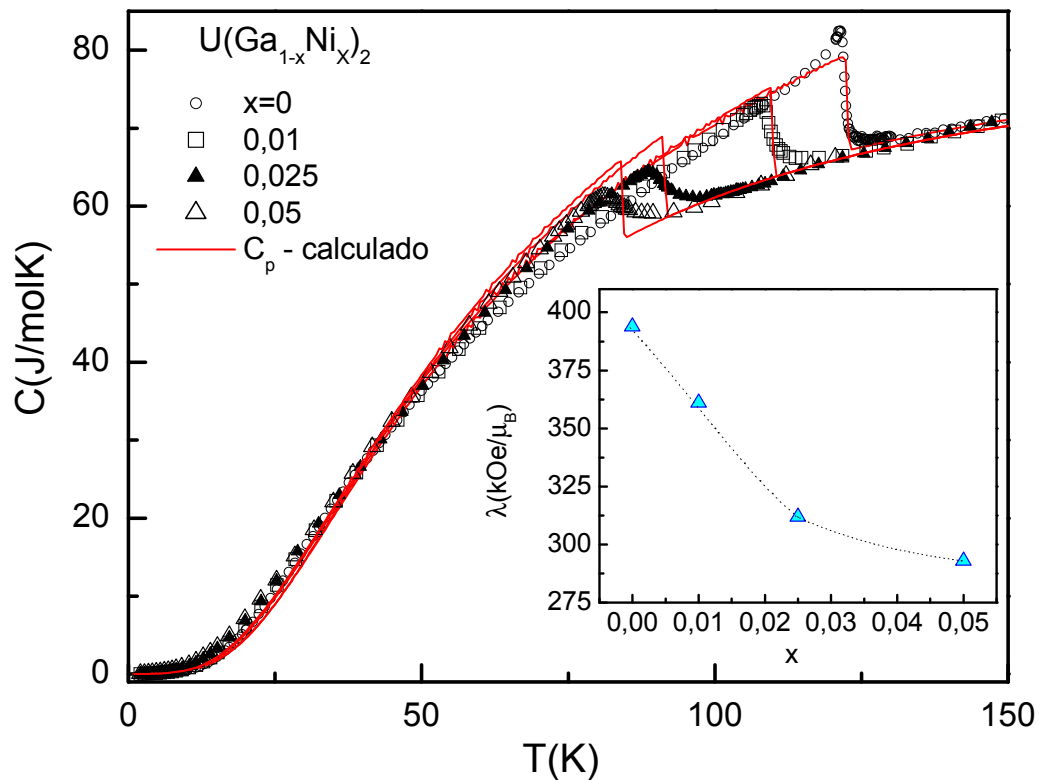


Figura 4.15- Calor específico obtido para $U(Ga_{1-x}Ni_x)_2$ (pontos) e calculado usando a Hamiltoniana (2.32). No detalhe, comportamento da constante de campo molecular com a concentração, calculado usando a lei de Curie-Weis ($\lambda=C/T_C$)

Da mesma forma que mostramos anteriormente para as amostras dopadas com Si, Ge, Fe e Co, a magnitude do EMC não é alterada com substituição por Ni. As curvas de ΔS_M e ΔT_{ad} obtidas para as amostras da serie $U(Ga_{1-x}Ni_x)_2$ submetidas a uma variação de campo magnético de 70 kOe são mostradas na Figura 4.16, juntamente com as respectivas curvas calculadas, considerando-se o campo magnético externo aplicado na direção do eixo cristalográfico **a**.

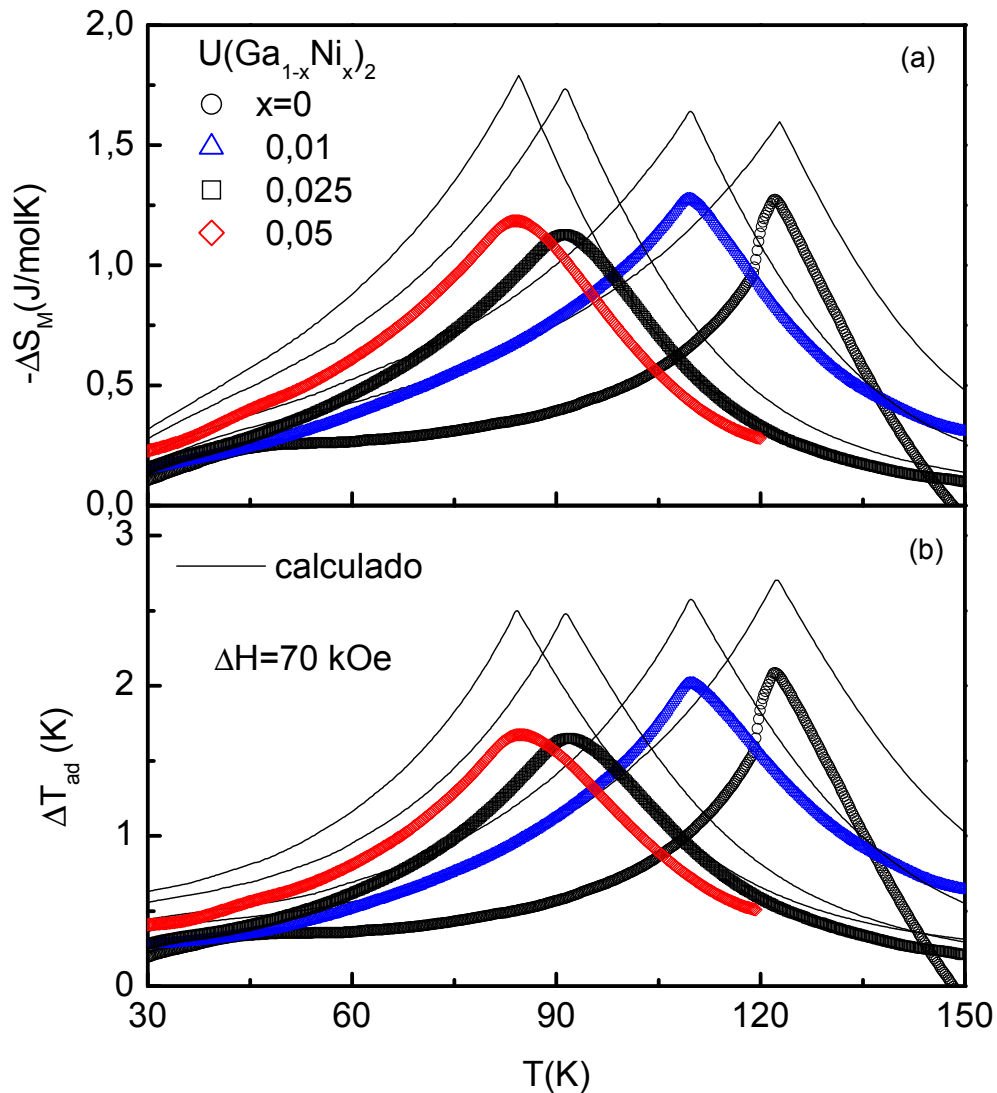


Figura 4.16- Variação isotérmica da entropia (parte (a)) e variação adiabática da temperatura (parte (b)), obtidas para as amostras da serie $U(Ga_{1-x}Ni_x)_2$, com $\Delta H= 70$ kOe. As linhas são curvas calculadas usando dados do calor específico obtidos com a hamiltoniana (2.32).

Um dos problemas para utilização dos materiais magnetocalóricos na refrigeração magnética é justamente o fato de que o máximo efeito é obtido apenas num pequeno intervalo de temperatura, ao redor de T_C . Assim, é importante tentarmos obter um material que possua o máximo EMC em um intervalo razoável de temperatura. Como as amostras dopadas com Ni apresentaram uma grande variação em T_C , decidimos utilizá-las na preparação de um compósito.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para obtermos o “compósito” montamos uma amostra que é composta por frações de UGa_2 , $U(Ga_{0,99}Ni_{0,01})_2$, $U(Ga_{0,975}Ni_{0,025})_2$ e $U(Ga_{0,95}Ni_{0,05})_2$, previamente determinadas usando as curvas de ΔS_M mostradas na Figura 4.16. Para isso, tomamos como critério a obtenção do mesmo valor do EMC num máximo intervalo de temperatura. Desta forma, montamos um compósito com a seguinte composição:

$$C = 0,35 \times UGa_2 + 0,25 \times [U(Ga_{0,99}Ni_{0,01})_2 + U(Ga_{0,975}Ni_{0,025})_2] + 0,15 \times U(Ga_{0,95}Ni_{0,05})_2.$$

Para determinação da variação isotérmica da temperatura utilizamos curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (veja Figura 4.17), medidas em todo o intervalo de interesse. Calculamos ΔS_M fazendo-se uma integração numérica de $\partial M / \partial T$ conforme descrito na equação (3.3) do capítulo anterior.

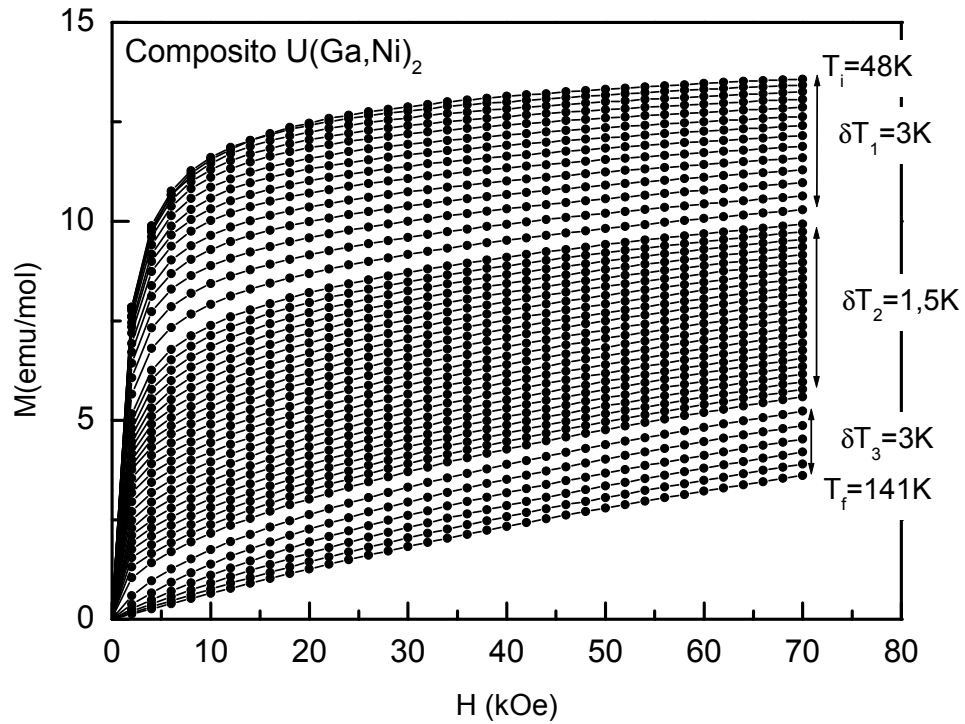


Figura 4.17-Curvas de magnetização isotérmica em função do campo magnético aplicado, medidas no intervalo de 48K a 141K.

A Figura 4.18 mostra ΔS_M obtido com a medida do compósito. A linha contínua é curva calculada tomando-se as quantidades percentuais extraídas diretamente dos dados de cada

amostra. Como podemos ver a utilização do compósito nos permite obter ΔS_M da ordem de 1J/molK num intervalo de 90K a 120K.

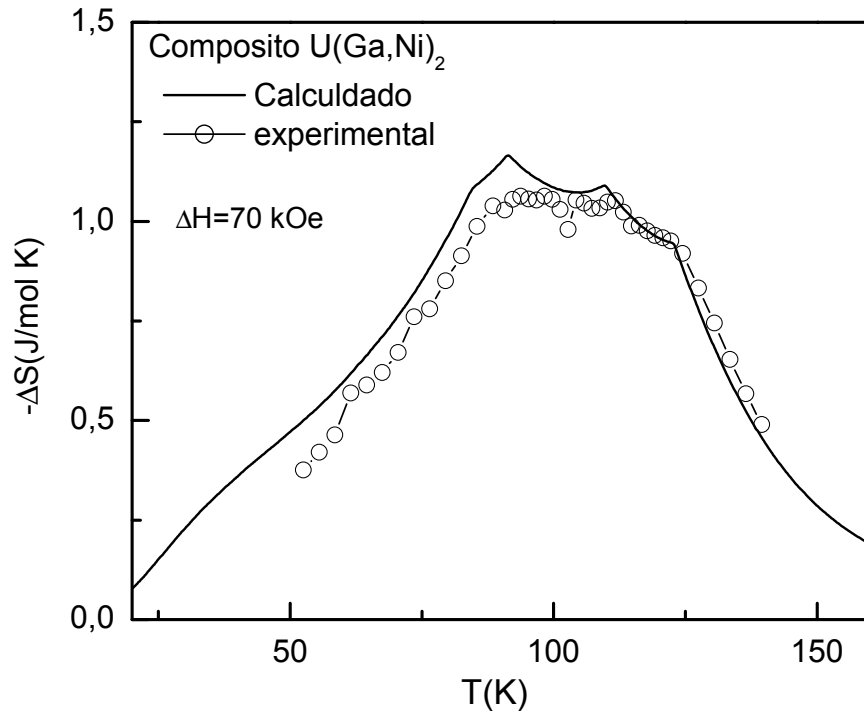


Figura 4.18- ΔS_M obtida para o uma amostras composta de $U(Ga_{1-x}Ni_x)_2$ com 35% de $x=0$, 25% de $x=0,01$ e de $x=0,025$ e 15% de $x=0,05$, submetida a uma variação de campo magnético de 70 kOe. Os pontos são dados experimentais e a linha foi obtida por cálculos.

Os dados de T_C , momento efetivo e magnetização de saturação das amostras dopadas com Ni, Fe e Co, são mostrados na Tabela 4.7. Também mostramos os valores máximos ΔS_M , ΔT_{ad} e a capacidade refrigerante obtidos para uma variação de campo magnético de 70 kOe.

Comparando-se estes resultados com o UGa_2 , podemos ver que a introdução de pequenas quantidades de Fe e Co provocam uma pequena redução em T_C e nos momentos efetivo e de saturação do U. O EMC não é significativamente alterado, exceto por uma redução mais acentuada para a amostra com 0,06% de Fe. Já na substituição por Ni observa-se grande redução em T_C enquanto que os resultados obtidos para o EMC se mantêm essencialmente inalterados. Este resultado se mostrou bastante interessante para a preparação do compósito onde conseguimos estender o valor máximo do EMC por um intervalo de 30K.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 4.7 – T_C , μ_{ef} , μ_s , capacidade de refrigeração (q), ΔS_M e ΔT_{ad} (para $\Delta H=70$ kOe) obtidos para as amostras dopadas com Ni, Fe e Co.

$U(Ga_{1-x}M_x)_2$	$T_C \pm 0,5$ (K)	$\mu_{ef} \pm 0,1$ (μ_B)	$\mu_s \pm 0,1$ ($\mu_B/f.u.$)	$\Delta S_M \pm 0,1$ (J/mol K)	$\Delta T_{ad} \pm 0,2$ (K)	$q \pm 1$ (J/mol)
UGa ₂	122,6	3,4	2,7	1,2	2,1	33,4
M=Ni						
x=0,01	109,2	3,3	2,4	1,3	2,0	45,4
x=0,025	91,1	3,2	2,3	1,1	1,7	40,2
x=0,05	83	3,2	2,4	1,2	1,7	43,0
M=Fe						
x=0,003	119	3,2	2,6	1,3	2,2	44,6
x=0,006	117	3,1	2,7	1,0	1,7	33,0
M=Co						
x=0,003	118,4	3,2	2,6	1,2	2,0	41,4
x=0,006	116,8	3,2	2,7	1,2	2,0	42,4

Para complementar o estudo dos efeitos de pressão química em UGa₂, fizemos medidas do EMC da amostra submetida a pressões hidrostáticas. Neste experimento utilizamos uma célula de pressão de CuBe adequada para medidas no magnetômetro Squid. A amostra foi posicionada dentro da célula em uma cápsula de teflon contendo óleo mineral. Um pistão provoca uma pressão no óleo e, conseqüentemente, a amostra sofre a pressão média transmitida pelo óleo. Estimamos o valor da magnitude da pressão sofrida pela amostra tomando como referencia a variação de T_C do UGa₂ em função da pressão externa, como é reportado por A. V. Kolomiets e outros^[16]. Com esta célula foi possível fazer pressões de até 8,6kbar na amostra.

As curvas de ΔS_M obtidos para UGa₂ em $P=0$, 3,4 kbar e 8,6 kbar são mostradas na Figura 4.19 a seguir. Os resultados obtidos mostraram que a pressão hidrostática de 8,6kbar induz um aumento de 2,6K em T_C , mas não promove variação significativa do EMC. Com o aumento da pressão observamos uma pequena de tendência de redução em ΔS , porém esta variação está dentro dos erros experimentais.

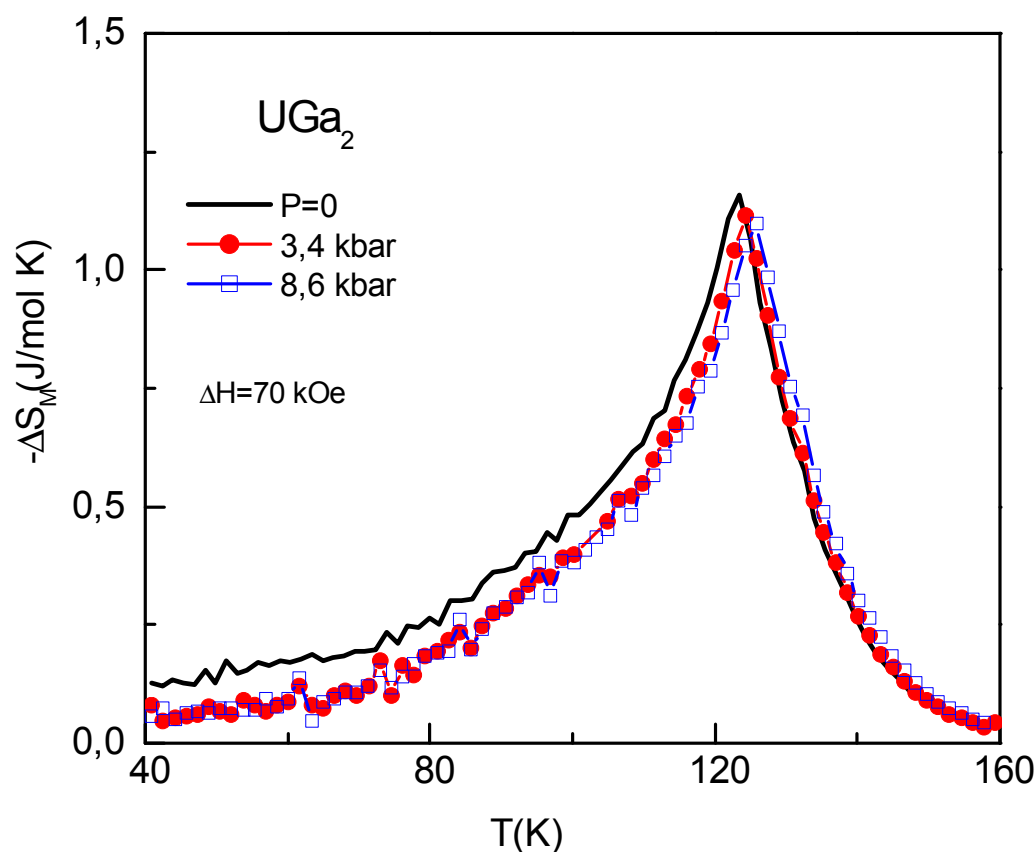


Figura 4.19- Curvas da variação isotérmica da entropia obtidas para UGa_2 submetido a pressões mecânicas de 3,4 e 8,6 kbar. A variação de campo magnético foi de 70 kOe.

Além das substituições com baixa concentração de material dopante, fizemos também amostras substituindo 50% do Ga por Ni, Co e Pt. Neste caso, ocorre a formação da fase $UMGa$ que possui estrutura cristalina diferente da observada para a fase UGa_2 . O objetivo aqui é avaliar o EMC em compostos de U da fase tipo 1:1:1. Nesta parte do trabalho, preparamos amostras policristalinas de $UNiGa$, $UCoGa$ e de $UPtGa$. Não fizemos a preparação de amostras com outros elementos como Al, Ge e Si porque o diagrama ternário com estes materiais não prevê fase cristalográfica nesta estequiometria.

A caracterização estrutural das amostras $UMGa$ foi feita por difração de raios-X, sendo que o difratograma da amostra $UPtGa$ foi simulado usando a estrutura hexagonal tipo $ZrNiAl$ (grupo espacial $P-62m$). Nesta estrutura, os átomos de U ocupam a posição $3f$, os átomos de Ga ficam na posição $3g$ e Pt ocupa duas posições distintas, $2d$ e $1a$. Já os compostos com Ni e Co

apresentam estrutura hexagonal tipo $ZrNiAl$ desordenada (ou análoga a Fe_2P), ou seja, os átomos de U ocupam a posição $3g$, enquanto que o Ga ocupa a posição $3f$ e o Ni ou Co ocupa duas posições distintas, $2c$ e $1b$. Diferentemente do UGa_2 , aqui a estrutura cristalina de $UMGa$ é composta por planos de U-M intercalados por planos de M-Ga, fazendo com que o próprio plano de U tenha vinhos M.

As Figuras dos difratogramas experimental e simulado e o desenho da estrutura cristalográfica de cada amostra são mostradas no Apêndice A e a Tabela 4.8 mostra os dados de parâmetros de rede, volume da célula unitária e distância U-U entre primeiros e segundos vizinhos.

Tabela 4.8 - Dados cristalográficos de $UMGa$.

UMGa	Estrutura - hex	a (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	d _{U1-U2} (Å)	d _{U1-U3} (Å)
M=Ni	P-62m (desord.)	6,727(2)	4,015(3)	157,34(7)	3,480	4,932
Co	P-62m (desord)	6,696(2)	3,921(2)	152,26(6)	3,473	4,876
Pt	P-62m	7,057(2)	4,064(2)	175,25(7)	3,658	5,146

A Figura 4.20 mostra as curvas de magnetização em função da temperatura obtidas para as amostras da série $UMGa$ com M= Ni, Co e Pt. As amostras com Pt e Co apresentam ordenamento ferromagnético em 68K e 66K, respectivamente. O momento efetivo do U (de $3,05\mu_B$ para Pt e $1,65\mu_B$ para Co) e o momento de saturação (de $1,55\mu_B$ para Pt e $0,55\mu_B$ para Co) são bastante reduzidos, principalmente para a amostra com Co.

Diferentemente das amostras com Pt e Co, os dados de magnetização obtidos para $UNiGa$ apresentam comportamento magnético complexo com transições induzidas por campo magnético (veja detalhe da figura 4.20). Em baixos campos magnéticos ($H < 5$ kOe) observam-se duas transições magnéticas em $T < 50$ K. Com o aumento do campo magnético a magnetização atinge a saturação em baixas temperaturas, indicando ordenamento ferromagnético. O momento magnético atinge $1,23\mu_B$ em $T = 4$ K e $H = 70$ kOe.

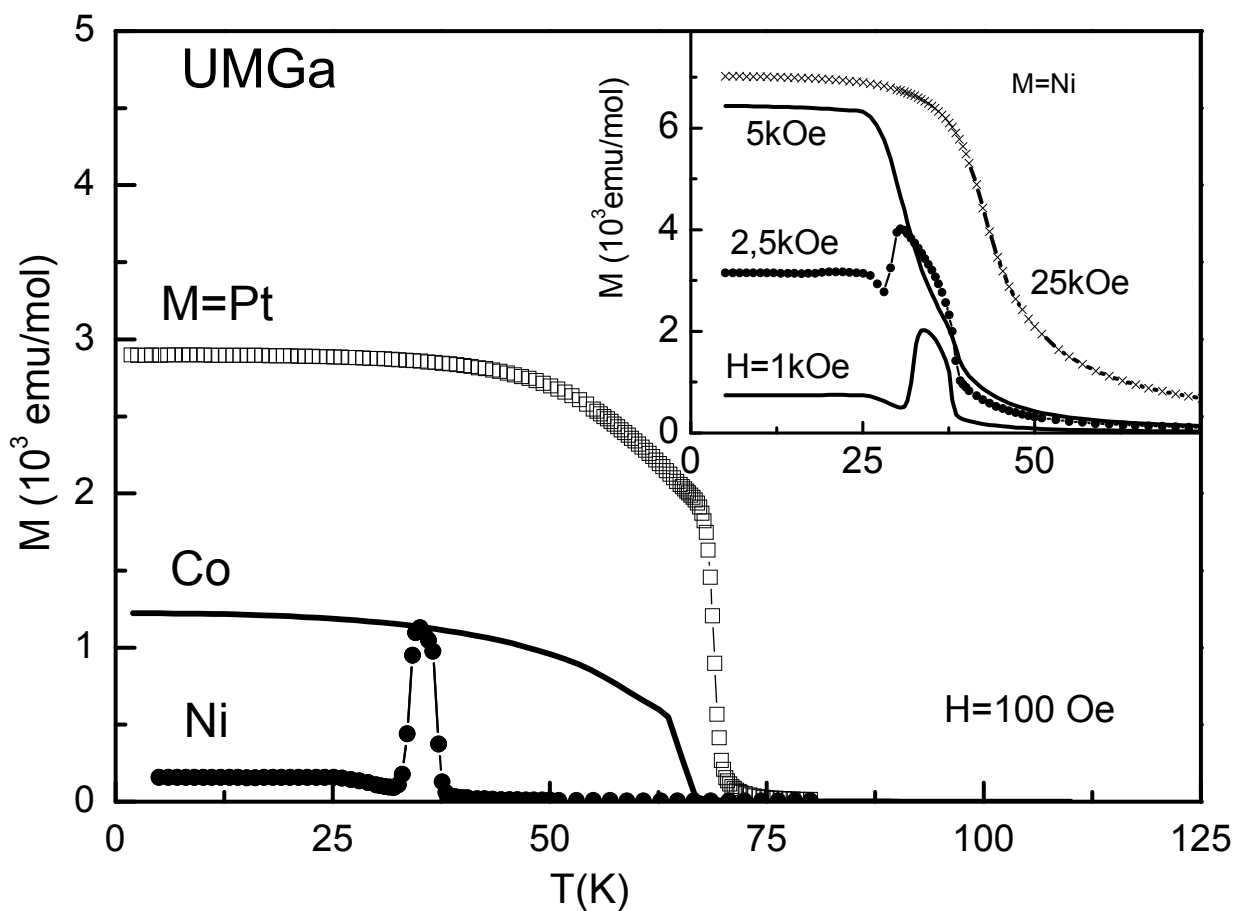


Figura 4.20 – Curvas de magnetização (FC) em função da temperatura obtidas para UMGa com $M = \text{Ni}$, Co e Pt em $H = 100$ Oe. O detalhe mostra curvas de magnetização de UNiGa para $H = 1, 2,5, 5$ e 25 kOe.

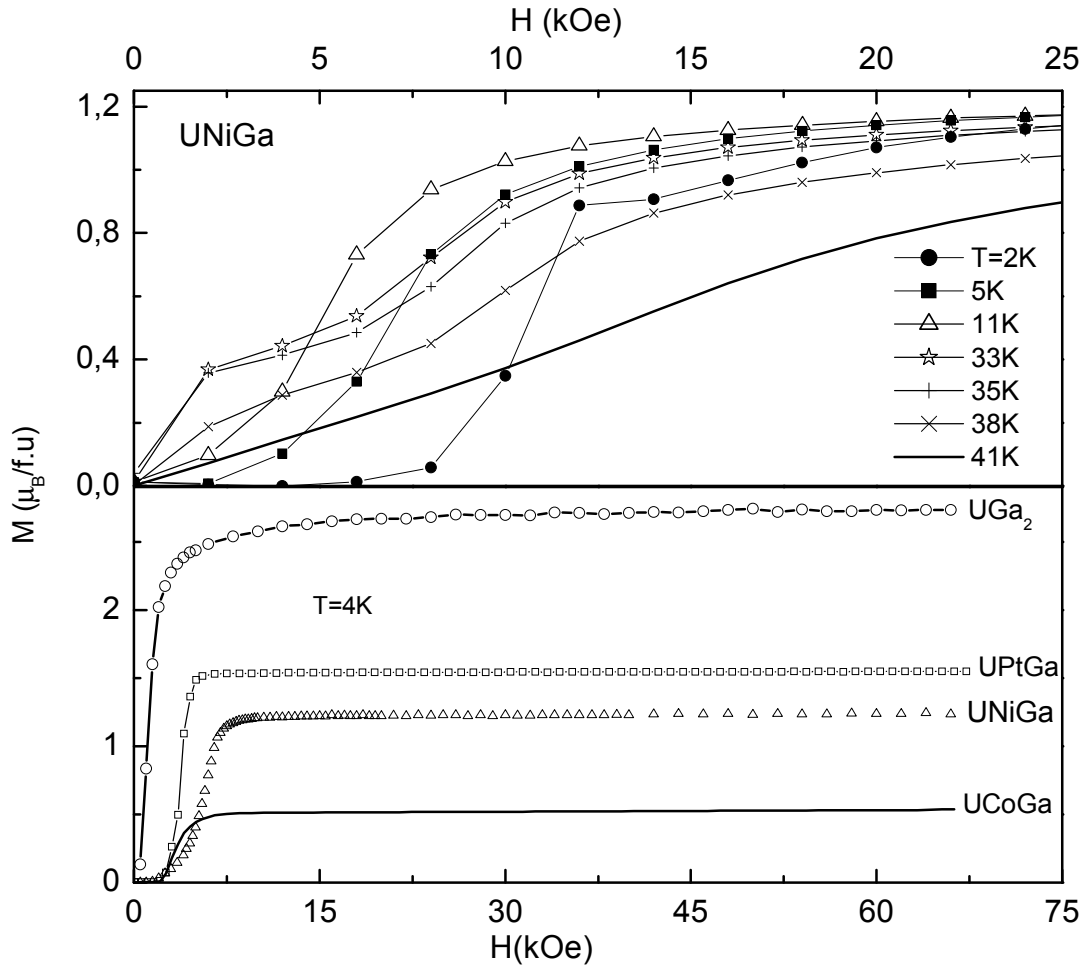
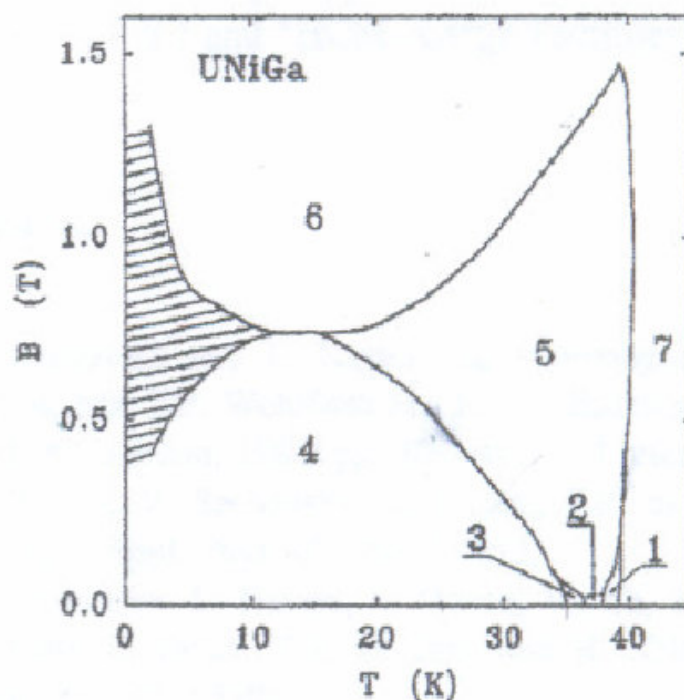


Figura 4.21 – (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético para a amostra UNiGa em $T=2, 5, 11, 33, 35, 38$ e 41 K . (b) Curvas de magnetização em função do campo magnético para amostras UMGa com $M= \text{Pt, Ni e Co}$ e para UGa₂, em 4 K .

Os resultados obtidos para UNiGa estão em acordo com dados da literatura. Medidas elétricas, magnéticas, calorimétricas e de difração de nêutrons, reportadas na literatura^[17 - 19], mostraram que a resposta magnética deste material depende da temperatura e do campo magnético. Baseando-se nestes dados experimentais, Sechovsky e colaboradores^[20] montaram um diagrama de fase magnética desta amostra, para campos magnéticos entre 0 e 16 kOe (veja Figura 4.22). De acordo com este diagrama, acima de 40 K o sistema é paramagnético (região 7) e na região 6 ocorre ordenamento ferromagnético. Em campos magnéticos muito baixos, menores que 100 Oe, o sistema apresenta três tipos de ordenamento antiferromagnético entre 40 e 35 K

RESULTADOS E DISCUSSÕES

(regiões 1, 2 e 3). Abaixo de 35K, o sistema é AF para campos magnéticos baixos mas pode mudar para ordenamento ferrimagnético ou ferromagnético, dependendo da temperatura e campo magnético. A região hachurada representa o limite para as transições de 4 para 6 quando se aplica o campo magnético (linha superior) e quando se retira o campo magnético (linha inferior).



A Figura 4.22 – Diagrama de fase magnética de UNiGa. As regiões 1, 2, 3 e 4 indicam fase AFM, a região 5 é ferrimagnética, a 6 é ferromagnética e na região 7, a amostra é paramagnética. Reproduzido da ref. [20].

Considerando que UNiGa apresenta diferentes estados magnéticos induzidos pela aplicação de campo magnético, podemos imaginar que as variações da entropia com a temperatura, dependem das mudanças de fase magnética que ocorrem no sistema. De fato, Sechovsky e outros^[20] realizaram as medidas diretas do EMC (ΔT) em função do campo magnético, para $T < 2K$ e em torno de 21K, com $\Delta H = 20kOe$, mostrados na Figura 4.23. Nas medidas abaixo de 2K eles observaram que a aplicação ou remoção do campo magnético de forma adiabática provoca um aquecimento de até 6K e em 21K ocorre um efeito de resfriamento de aproximadamente 0,2K. Os autores concluíram que esta diferença é devida o fato de que no primeiro caso ΔT_{ad} é resultante da mudança de entropia do sistema passando inicialmente de um

estado AFM para o estado FM de menor entropia, e no segundo caso a mudança é de um estado AFM para o estado ferrimagnético que eventualmente poderia ter entropia maior que no estado fundamental.

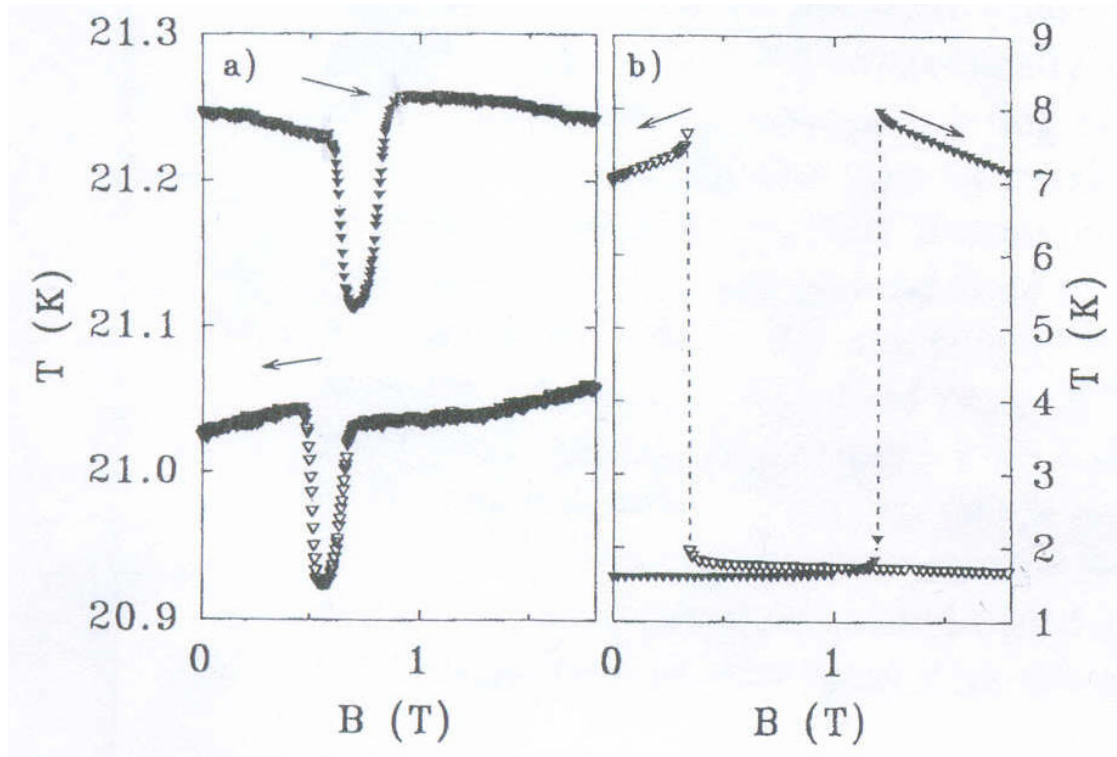
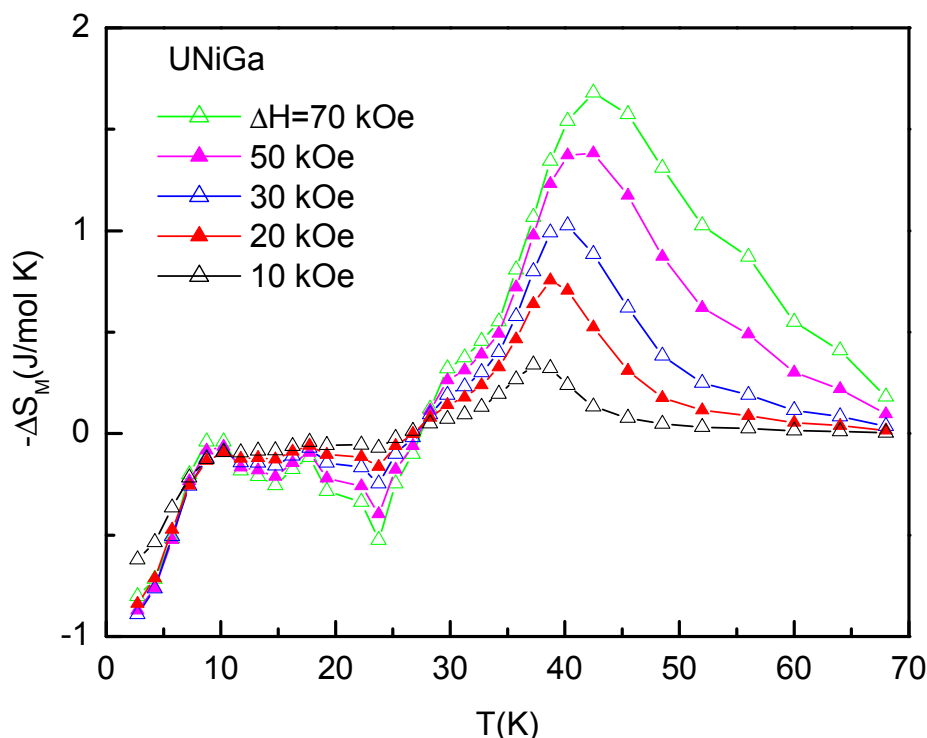


Figura 4.23- Medida direta da temperatura em função do campo magnético para UNiGa, em $T < 2\text{K}$ (b) e em torno de 21K (a). Reproduzido da ref. [20].

Fizemos medidas de ΔS_M para UNiGa, usando curvas de magnetização isotérmica no intervalo de 2 a 70 K. Os resultados obtidos para as variações de campo magnético de 10, 20, 30, 50 e 70 kOe estão mostrados na Figura 4.24. As medidas foram feitas usando curvas de magnetização isotermas, ou seja, em uma dada temperatura a amostra é submetida à variação completa do campo magnético antes de ser transportada para próxima temperatura na qual se repetirá este processo. Podemos ver que para $T < 30\text{K}$, onde aplicação de H leva o sistema da fase AFM para a fase FM ou ferrimagnética, ΔS_M tem sinal positivo, e acima de 30K ΔS_M volta a ter valor negativo, quando o valor máximo do efeito é levemente deslocado para temperaturas mais

altas com o aumento de ΔH . Dados com ΔS_M positivo já foram observados em outros sistemas como HoTiGe e DyTiGe^[21] que também apresentam transições induzidas por campo magnético.



A Figura 4.24- Variação isotérmica da entropia obtida para UNiGa para $\Delta H = 10, 20, 30, 50$ e 70 kOe. Os dados foram obtidos usando curvas de magnetização isotermas.

A Figura 4.25 mostra a comparação dos resultados de ΔS_M obtidos de três formas diferentes: usando curvas isotermas de magnetização, usando curvas de magnetização isocampo e usando curvas de calor específico. No experimento com as isotermas, a aplicação de campo magnético durante a medida faz com que a amostra passe por todas as transições induzidas por campo magnético naquela temperatura. Já usando curvas de magnetização isocampo o sistema é submetido a um campo magnético fixo e neste varia-se a temperatura. Aqui cada curva contém informações do estado magnético da amostra nas diferentes temperaturas para um dado H . A diferença nos resultados de ΔS_M obtidos de diferentes maneiras para UNiGa indica que a forma com que realizamos a medida pode não conter todas as informações decorrentes das transições

induzidas por H numa dada temperatura e isto obviamente influencia a curva da variação da entropia magnética. Na medida com calor específico isto parece ser ainda mais evidente, pois são feitas apenas duas medidas, uma em $H=0$ e outra em $H \neq 0$.

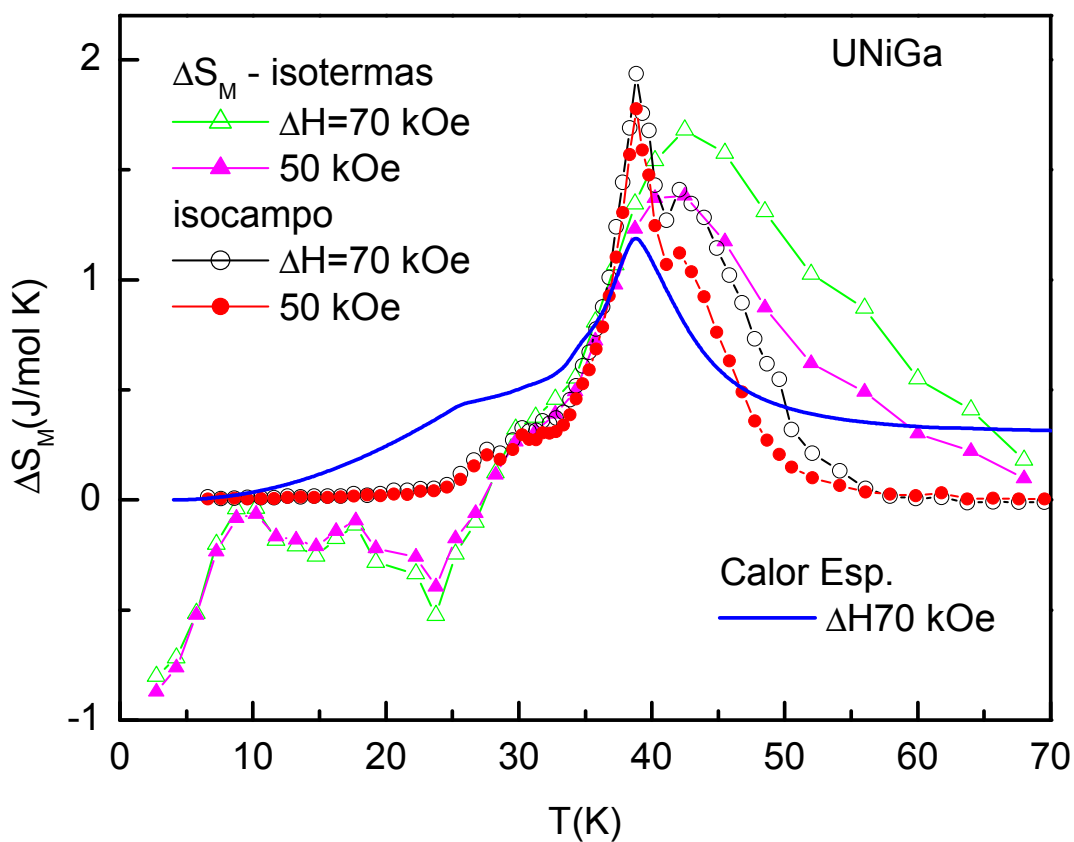


Figura 4.25- Variação isotérmica da entropia obtida para UNiGa para $\Delta H = 50$ e 70 kOe. Os dados foram obtidos usando magnetização isoterma, isocampo e calor específico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Calculamos também a variação de entropia magnética para UPtGa e UCoGa, cujos resultados são mostrados na Figura 4.26.

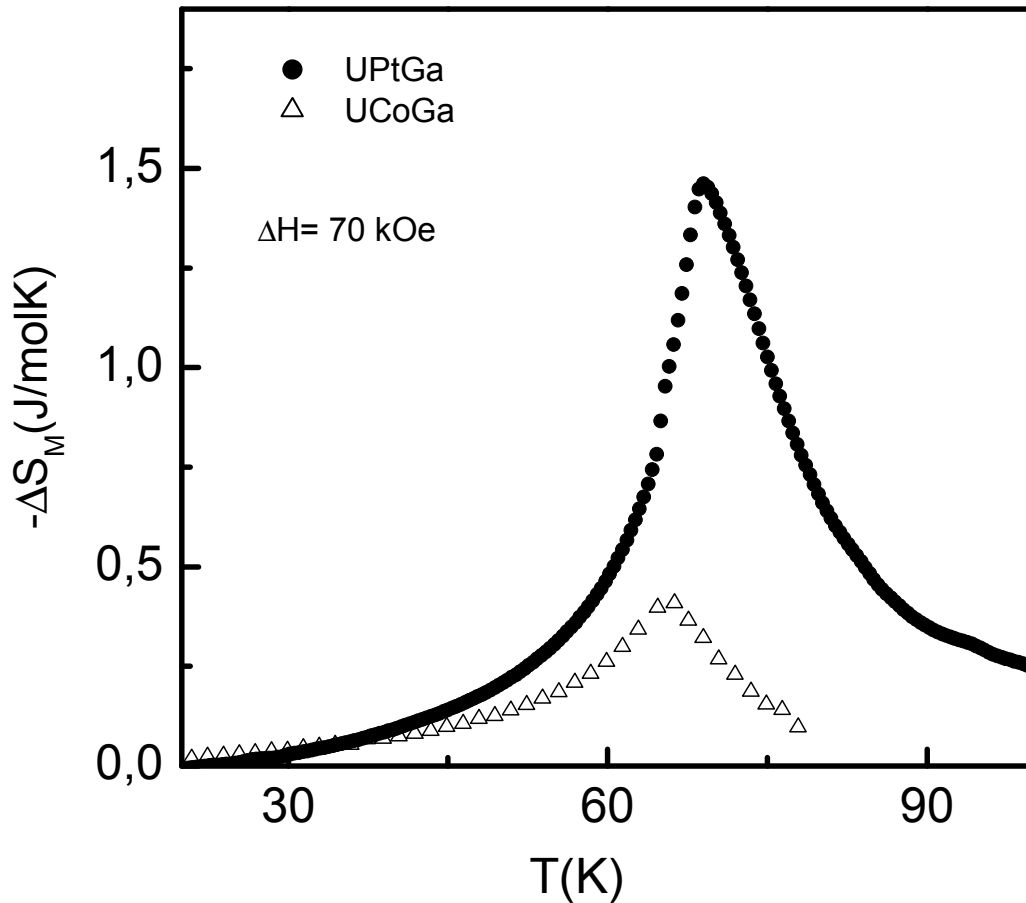


Figura 4.26- Variação isotérmica da entropia obtida para UPtGa e UCoGa, obtidos para $\Delta H = 70$ kOe.

Em relação à magnitude do EMC obtido para as amostras UMGa, podemos verificar que, apesar de o momento do U ser bem reduzido, estas amostras apresentam um ΔS_M maior que o obtido para UGa_2 , exceto no caso com Co. Já a variação isotérmica da temperatura da amostra com Pt ($\Delta T_{ad} \sim 1,6$ K) é menor que do UGa_2 . Como ainda não temos um sistema apropriado para a realização de medidas diretas de ΔT em UNiGa, não foi possível tentar reproduzir os dados obtidos por Sechovsky e outros^[20]. No entanto, fizemos medidas indiretas de ΔT obtido através de curvas de C_p vs. T . Estes dados nos forneceram uma variação máxima de 1,1 K em torno de 39 K para $\Delta H = 70$ kOe.

4.1.3 Compostos RPtGa (R=Dy, Ho e Er)

Na parte final do subitem anterior mostramos resultados do EMC obtidos para amostras da fase UMGa. Agora iremos mostrar resultados do EMC obtidos para RPtGa onde agora substituímos totalmente o U por outro íon magnético como Dy, Ho e Er. O objetivo aqui é avaliar o EMC dos diferentes íons magnéticos na fase RPtGa, tentando aproveitar o maior valor do momento magnético.

As amostras policristalinas de DyPtGa, HoPtGa e ErPtGa foram caracterizadas por difração de raios-X. Diferentemente da amostra com U, os difratogramas para os demais R foram simulados usando a estrutura ortorrômbica tipo TiNiSi (grupo espacial Pnma). Nesta estrutura os três átomos ocupam o sítio 4c, porém em diferentes posições x e z. As figuras dos difratogramas experimental e simulado e o desenho da estrutura cristalográfica de cada amostra são mostrados no Apêndice A. A Tabela 4.9 mostra os dados obtidos do refinamento, tais como parâmetros de rede, volume da célula unitária e distância R-R entre primeiros e segundos vizinhos na célula unitária.

Tabela 4.9 - Dados cristalográficos de RPtGa.

RPtGa	DyPtGa	HoPtGa	ErPtGa
a (Å)	6,846(3)	6,818(2)	6,789(2)
b (Å)	4,400(2)	4,392(2)	4,386(3)
c (Å)	7,638(4)	7,620(3)	7,612(3)
Vol. (Å ³)	230,08(6)	228,20(5)	226,66(7)
d _{R1-R2} (Å)	3,547	3,508	3,501
d _{R1-R3} (Å)	3,634	5,441	5,158

A Figura 4.27 mostra as curvas de magnetização (ZFC e FC) em função de T, para um campo magnético externo de 500Oe. Os dados de magnetização estão em acordo com medidas de difração de nêutrons reportados na literatura^[22] e indicam que, em baixos campos magnéticos,

estes compostos apresentam ordenamento antiferromagnético em torno de 13K, 5,5K e 4K, respectivamente, para DyPtGa, HoPtGa e ErPtGa. Com a aplicação de campos magnéticos, acima de 10 kOe, a magnetização aumenta continuamente, mostrando tendência de saturação em altos campos magnéticos. Em 70 kOe o momento magnético atinge valores de $5,2\mu_B$, $5,3\mu_B$ e $4\mu_B$ para Dy, Ho e Er, respectivamente. Os dados da magnetização em função de H em 2K são mostrados na Figura 4.28. Assim como em UPtGa, as amostras com Dy, Ho e Er apresentam momento magnético bem reduzido em 70 kOe, comparando-se com o momento do íon livre ($10,63\mu_B$ para Dy, $10,6\mu_B$ para Ho e $9,59\mu_B$ para Er). Porém, neste caso, a magnetização ainda não atingiu a saturação em 70 kOe. Usamos a equação (4.2) para fazer uma estimativa da magnetização de saturação onde, obtivemos os valores de $7,7\mu_B/\text{f.u.}$, $8\mu_B/\text{f.u.}$ e $5,5\mu_B/\text{f.u.}$ para Dy, Ho e Er, respectivamente.

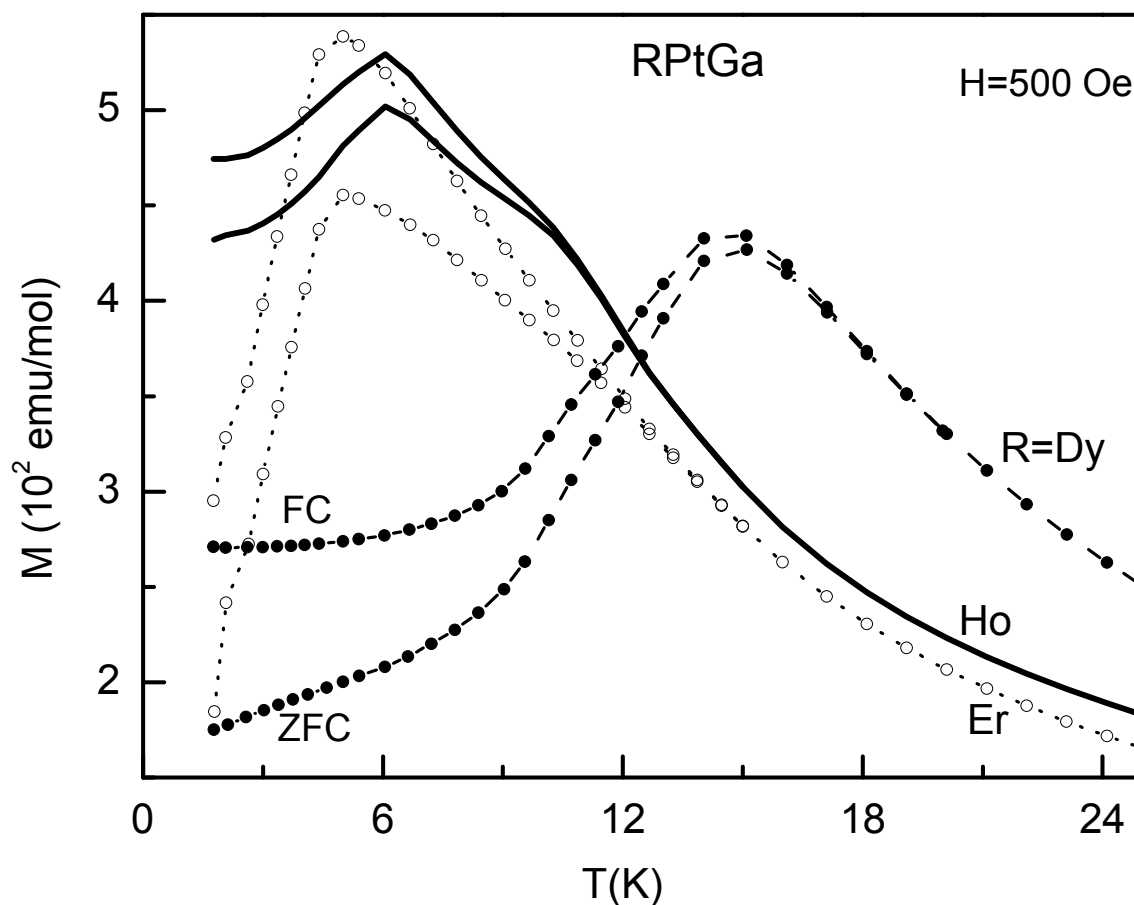


Figura 4.27 – Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FC) obtidas para amostras RPtGa com $R = \text{Dy}$, Ho e Er em $H = 500 \text{ Oe}$.

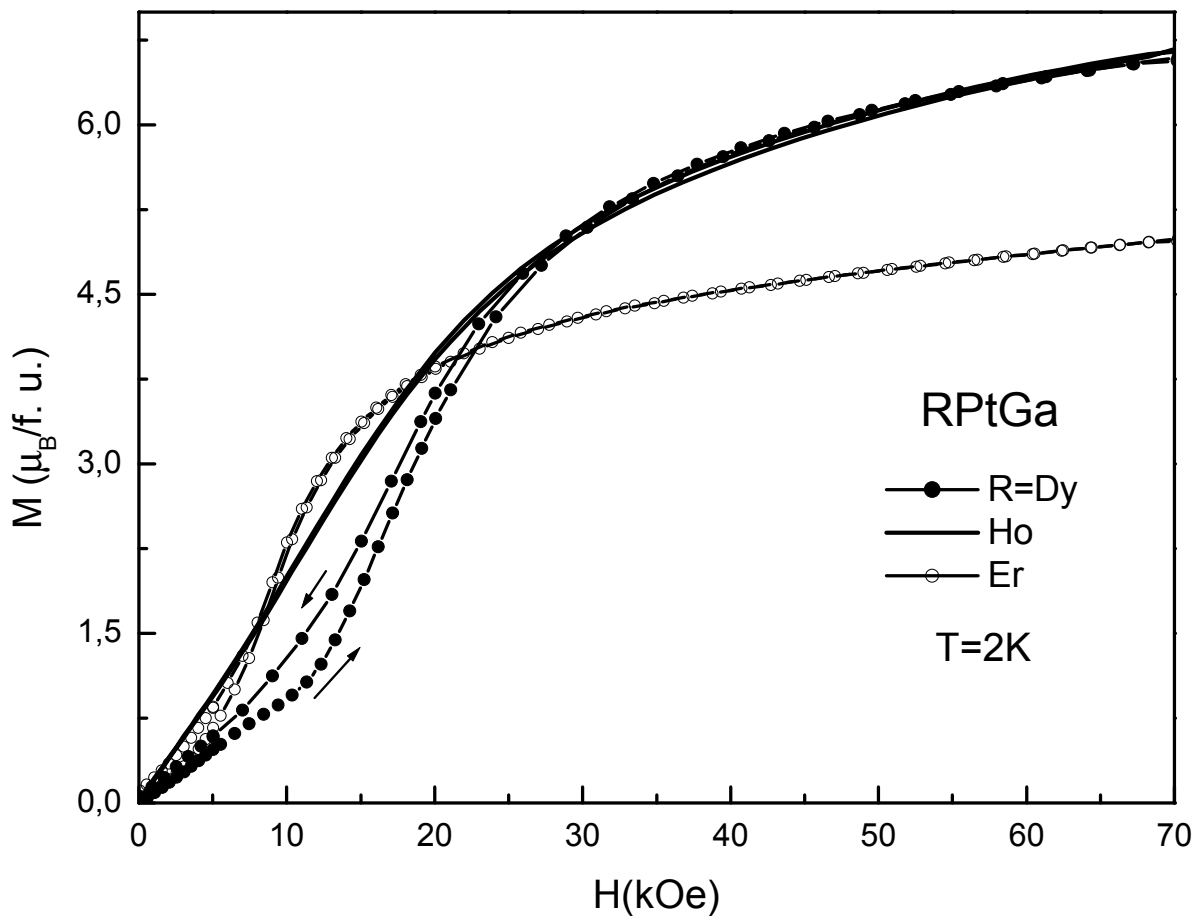


Figura 4.28 – Curvas de magnetização em função de H obtidas para amostras RPtGa com $R = Dy, Ho$ e Er em $T = 2K$.

A Figura 4.29 mostra as curvas de calor específico em campo magnético zero, obtidas para RPtGa. Em baixas temperaturas é observado um pico relacionado com a transição AFM. O detalhe da Figura 4.29 mostra a entropia total de ErPtGa em $H=0$ e 50kOe. Podemos ver que a entropia a 50kOe é significativamente menor e pode-se esperar que as variações de ΔS e ΔT sejam grandes e se estendam por um bom intervalo de temperatura ($\sim 20K$). Com os dados de calor específico obtivemos então a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura, mostrados na Figura 4.30. Os valores máximos de ΔS_M para as amostras com Dy, Ho e Er foram de 2,3J/molK, 4,3J/molK e 3J/molK, respectivamente. A máxima variação adiabática de temperatura foi de 4K para amostra com Dy, 6,2K para o Ho e 7K para Er, sempre

em torno das transições magnéticas. Estes dados mostram um aumento significativo de ΔS_M destas amostras, comparando-se com o UPtGa ($\Delta S \sim 1,4 \text{ J/mol K}$ e $\Delta T \sim 1,6 \text{ K}$). Apesar da diferença em T_C^{ii} , ΔT_{ad} também é visivelmente aumentado em relação ao composto com U.

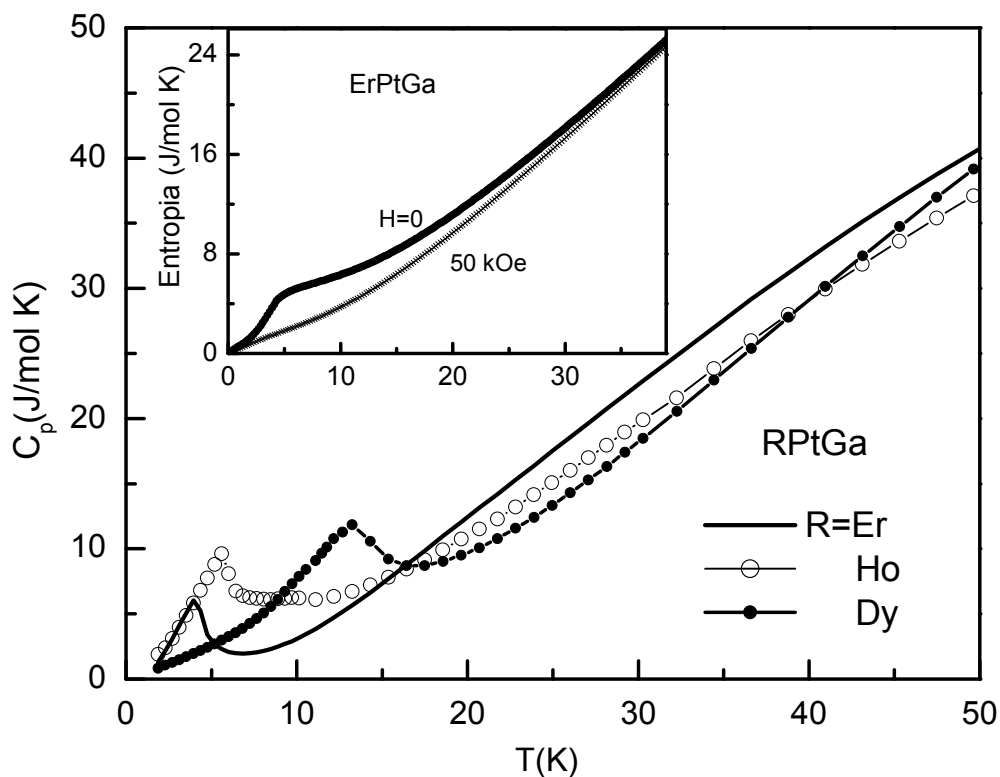


Figura 4.29 – Curvas de calor específico, em $H=0$, obtidas para amostras RPtGa com $R = \text{Dy}$, Ho e Er . No detalhe mostramos o comportamento da entropia de ErPtGa em $H=0$ e 50 kOe .

Em relação a capacidade refrigerante dos compostos com Dy, Ho e Er obtivemos valores de $51,8 \text{ J/mol}$, 106 J/mol e $60,5 \text{ J/mol}$, respectivamente. Estes valores de q são expressivamente maiores que o obtido para o UPtGa ($q \sim 30 \text{ J/mol}$).

Comparando as razões $\Delta S/\mu_S$ ($0,3$, $0,54$, $0,55$ e $0,9 \text{ J/mol K } \mu_B$ para Dy, Ho, Er e U, respectivamente), $\Delta T/\mu_S$ ($0,5$, $0,8$, $1,3$ e $1 \text{ K}/\mu_B$ para Dy, Ho, Er e U, respectivamente) e q/μ_S ($6,7$, $13,3$, 11 e $18,7 \text{ J/mol } \mu_B$ para Dy, Ho, Er e U, respectivamente) podemos ver que Dy apresenta

ⁱⁱ A comparação direta de ΔT_{ad} entre materiais que possuem T_C muito diferente pode ser prejudicada por perdas internas, devido a capacidade térmica da rede.

menor razão. Já U, Er e Ho mostram valores equivalentes, considerando-se que a amostra com U foi realizada com $\Delta H = 70$ kOe.

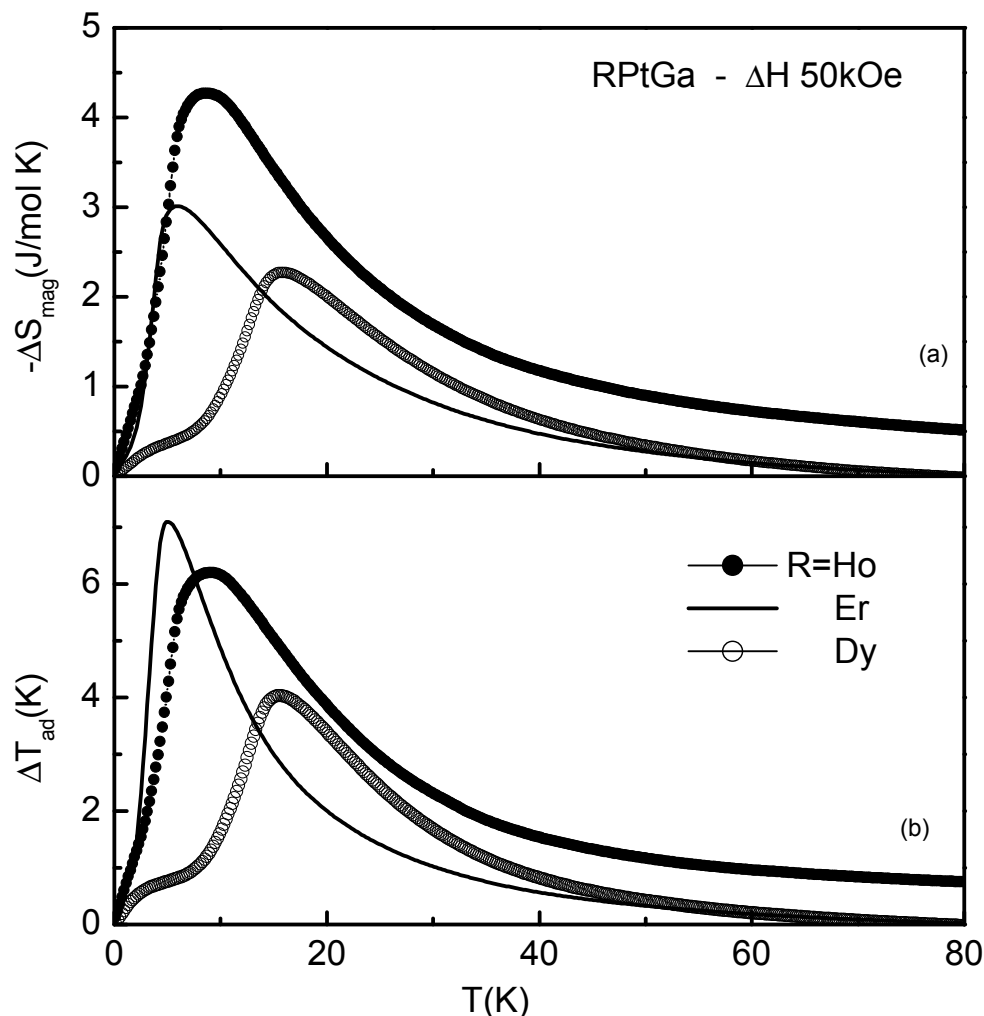


Figura 4.30- (a) Variação isotérmica da entropia e (b) variação adiabática da temperatura, obtido para as amostras RPtGa, com $R = \text{Dy}$, Ho , Er . Os dados foram obtidos para $\Delta H = 50$ kOe.

Considerando-se o valor do momento do íon livre e o momento de saturação das amostras, poderíamos esperar resultados semelhantes para a magnitude do EMC nas amostras de DyPtGa e HoPtGa. Porém, contrariando esta expectativa a amostra com Dy mostrou o menor EMC. Estes resultados indicam que embora a magnitude do momento magnético do íon seja importante para produzir grandes variações na entropia magnética, possivelmente outras propriedades físicas da amostra também podem influenciar na magnitude do EMC.

4.2 Discussões UM_2 , $U(Ga,M)_2$ e $RPtGa$

Através das medidas de magnetização e calor específico medimos, de forma indireta, o efeito magnetocalórico dos compostos ferromagnéticos UM_2 ($M = Ni, Fe, Ge$ e Ga). Para composto com Ni obtivemos um EMC praticamente desprezível ($\Delta S \sim 0,1 J/molK$), enquanto que para $M=Fe$ o efeito, embora maior que o obtido para o Ni , ainda é bastante reduzido. Nestes dois compostos o U não forma momento localizado. A análise por difração de raios-X mostrou que as distâncias $U-U$ entre primeiros vizinhos são da ordem de $3,02 \text{ \AA}$ para o Ni e $3,06 \text{ \AA}$ para o Fe , ou seja, estes valores estão abaixo do limite de Hill ($3,5 \text{ \AA}$) para superposição das funções de onda $5f^{[23]}$ onde, ocorre a formação de uma banda estreita de elétrons com simetria predominantemente $5f$. Já o EMC maior obtido para o composto UFe_2 pode estar relacionado com a contribuição magnética dos íons de Fe para o momento magnético da amostra, mas isto precisaria ser confirmado por outras técnicas, como por exemplo, difração de nêutrons.

Para o composto UGe_2 , onde o U mostra algum grau de localização, ou seja, $d_{U-U} \sim 3,86 \text{ \AA}$ levemente acima do limite de $3,5 \text{ \AA}$, obtivemos ΔS significativamente maior do que para Ni e Fe , sendo que a maior variação de entropia foi obtida para a amostra com Ga . Isto é consistente com o fato de que neste composto o U forma momento localizado e, portanto, o composto apresenta um valor relativamente alto do momento de saturação (comparado com os demais) sendo então, capaz de promover uma maior variação do momento magnético com a mudança de campo magnético e temperatura entorno de T_C .

Usando o modelo de carga pontual para o CC e aproximação de campo médio foi possível reproduzir com sucesso as propriedades macroscópicas e o EMC do composto UGa_2 . A comparação entre os dados do EMC calculados (para o eixo de fácil magnetização) e os dados experimentais da amostra policristalina mostrou um excelente acordo. Salientamos que os únicos parâmetros de ajuste são os parâmetros de CC e a constante de campo molecular, todos obtidos pela simulação dos dados de magnetização.

Para avaliar efeitos de pressão nas propriedades magnetocalóricas do composto UGa_2 fizemos substituições químicas no sítio do metal Ga e comparamos com a aplicação de pressão externa. A análise por difração de raios-X nas amostras dopadas com Si, Ge, Fe e Co mostraram uma pequena redução nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária. Para o composto

UGa₂ é esperado um aumento de T_C com a redução de volume mas, para as amostras dopadas, os dados de magnetização mostraram um aumento no $T_C \sim 3,6K$ e $4,9K$ apenas para Si e Ge, respectivamente, enquanto que para Fe e Co, T_C é reduzido ($\sim 5,5K$). Em ambos os casos, observamos uma ligeira redução no momento efetivo do U e no momento de saturação da amostra. Já em relação ao EMC, considerando-se os erros experimentais, tanto ΔS_M como ΔT_{ad} não são significativamente influenciados com estas substituições. Estes resultados mostram que a redução nos parâmetros de rede com conseqüente redução das distâncias U-U (efeito de pressão) pode contribuir para uma diminuição do grau de localização do U. Por outro lado a redução de T_C observada para as amostras dopadas com Fe e Co indica que o caráter do metal M pode estar contribuindo para um enfraquecimento das interações de troca entre íons magnéticos.

Nas substituições parciais do Ga por Al verificamos uma redução do parâmetro de rede c e um aumento no parâmetro de rede a , com conseqüente aumento do volume da célula unitária. Também obtivemos uma redução na temperatura de ordenamento, como esperado para efeitos de pressão negativa neste material. A tendência de aumento nos momentos efetivo e de saturação observada para estas amostras, pode estar relacionado ao fato de que pequenos acréscimos nas distâncias U-U no eixo de fácil magnetização contribuem positivamente para um aumento do grau de localização do U enquanto que pequenas reduções têm efeito contrário. Observamos ainda um aumento do EMC nas amostras com até 5% de Al, da ordem de 30% nos valores máximos de ΔS_M e ΔT_{ad} . Além disso, a capacidade refrigerante também é aumentada em 80% para a amostra com 1% de Al. Isto indica que pequenos acréscimos no momento do U e no momento magnético total da amostra contribuem positivamente para um aumento no EMC.

Para as amostras dopadas com Ni também observamos uma redução significativa nos parâmetros de rede (principalmente o parâmetro $c \sim 0,47\%$) e no volume da célula unitária ($\sim 0,63\%$). Neste caso, a exemplo do que ocorre com Fe e Co, a temperatura de ordenamento é bastante reduzida ($\Delta T_C \sim 39,6K$ para substituições com até 5% de Ni). Também observamos reduções nos momentos efetivo e de saturação, mas o efeito magnetocalórico não é alterado significativamente. Utilizamos os parâmetros de CC do UGa₂, o valor de T_C e a constante de Curie para fazer um cálculo aproximado do EMC das amostras dopadas com Ni. Os resultados mostraram uma concordância razoável entre dados experimentais e cálculo, mesmo com a aproximação empregada. Embora não tenham sido levadas em conta possíveis variações dos parâmetros de CC em decorrência das mudanças nas distâncias entre os íons, podemos perceber

RESULTADOS E DISCUSSÕES

uma grande redução do parâmetro λ . Estes resultados confirmam a idéia de que a inserção de Ni (ou outro metal d como Fe e Co) na matriz metálica pode desfavorecer as interações de troca entre íons magnéticos.

A grande redução em T_C observada nas amostras dopadas com o Ni motivou a preparação de um compósito com estas amostras. Os resultados mostraram uma boa concordância entre os cálculos previstos para o EMC e os resultados experimentais. Obtivemos um ΔS_M máximo de 1J/molK por um intervalo de 35K, para $\Delta H = 70$ kOe. Este resultado é interessante, pois geralmente o máximo EMC é obtido apenas em uma faixa estreita em torno de T_C enquanto que, do ponto de vista da utilização do material para aplicação tecnológica, é desejado o máximo valor do EMC em um grande intervalo de temperatura.

Os resultados do EMC obtidos com as medidas do composto UGa_2 submetido a pressões hidrostáticas também são consistentes com os resultados obtidos com a substituição química. De nossos resultados podemos concluir que, devido a proximidade do limite de Hill, a redução das distâncias entre os íons de U contribui para uma redução da localização do momento do U com conseqüente redução do EMC deste material.

As substituições de 50% do Ga por Co, Pt e Ni resultam em uma mudança na estrutura cristalográfica do material formando a fase 1:1:1 de compostos $UMGa$. Independente disto, para as três amostras estudadas verificamos que as distâncias entre primeiros vizinhos magnéticos são próximas a 3,5Å, ou seja, também estão perto do limite para a formação de momento local do U. Os dados experimentais confirmam que o momento efetivo do U é altamente reduzido (exceto para a Pt onde $\mu_{eff} \sim 3,05\mu_B$) assim como seu momento de saturação.

Comparando-se os valores do EMC do UGa_2 com os resultados obtidos para os compostos ferromagnéticos $UPtGa$ e $UCoGa$, observamos que apenas no caso do Co, ΔS_M é bem menor. Já a variação adiabática da temperatura é significativamente reduzida também para o composto com Pt. Por outro lado, o $UNiGa$ apresenta um comportamento magnético complexo com transições induzidas por campo magnético, sendo por isso também um material muito interessante para o estudo do EMC. Nossos resultados obtidos usando curvas isotermas de magnetização, mostraram que para $T > 30$ K a curva ΔS apresenta um pico de com valor máximo de 1,7J/molK para $\Delta H = 70$ kOe, sendo que este máximo se desloca para temperaturas mais baixas quando a amostra é submetida a menores variações de campo magnético. Abaixo de 30K ΔS apresenta inversão de sinal, indicando que a derivada $\partial M / \partial T > 0$. Esta mudança no sinal de

$-\Delta S$ pode ser associada à transição da fase AF para a fase FM que ocorre neste material, e que também já foi observada em outros sistemas metamagnéticos. Já em relação ao fato de que este comportamento não é observado quando as medidas do EMC são obtidas com calor específico e magnetização isocampo, somos levados a pensar que a resposta do sistema à aplicação de campo magnético externo depende também da história do material, ou seja, o resultado final da variação de entropia vai depender dos estados magnéticos que a amostra apresentou, durante o processo de medida. De fato serão necessários estudos mais detalhados para se obter uma resposta conclusiva sobre este assunto.

Os resultados obtidos com a substituição do U, no composto RPtGa, por Dy, Ho e Er, mostraram um grande aumento do EMC. Isto se deve ao fato de que estes íons possuem momento magnético bem maior que o U e, embora o momento magnético da terra-rara nestas amostras em 70kOe seja relativamente reduzido, ainda assim são capazes de produzir expressivas variações de entropia e de temperatura. Para a amostra de ErPtGa, por exemplo, obtivemos $\Delta T_{ad} \sim 7K$ para uma variação de 50kOe no campo magnético, ao redor de 6K. Para uma variação de campo magnético de 50kOe obtivemos o EMC expressivamente maior ($\Delta S_M \sim 50\%$ a 190% $\Delta T_{ad} \sim 140\%$ a 300%) e, a capacidade refrigerante da ordem de duas a três vezes maiores que o valor obtido para o composto com U. No entanto, se levarmos em consideração o valor do momento do íon magnético podemos ver que a razão do EMC (ΔS , ΔT , q) sobre o momento total da amostra revela uma similaridade entre U, Er e Ho mas uma superioridade inesperada com relação ao Dy.

4.3 Resultados (U,R)Ga₂ (R=Er e Dy)

Continuando com o estudo das propriedades físicas e do EMC em UGa₂, realizamos também substituições químicas no sítio do íon magnético. Nesta parte do trabalho, mostraremos resultados obtidos com a substituição parcial e total do U por outro íon como Er e Dy. Novamente estamos interessados em acompanhar o efeito da substituição química nas propriedades magnéticas e magnetocalóricas do material.

Para este estudo preparamos amostras das séries U_{1-y}Er_yGa₂ e U_{1-y}Dy_yGa₂, com concentrações $y = 0,2, 0,5, 0,6, 0,8$ e 1 para a série com Er e $y = 0,1, 0,2, 0,6, 0,8$ e 1 para a série com Dy. A qualidade dos difratogramas de raios-X indica a formação de solução sólida em toda a série. As figuras com os espectros experimentais e simulados com estrutura hexagonal são mostradas no Apêndice A, para as diferentes concentrações.

A figura 4.31 mostra o comportamento dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária com a concentração y . O parâmetro de rede **a** é reduzindo sendo que para a série com Er esta redução é mais significativa. Já o parâmetro **c** na série com Er mostra pequena tendência de redução, principalmente para as concentrações de 50 e 60%. Na série com Dy, observamos um pequeno aumento em **c**. Estas variações dos parâmetros de rede refletem no comportamento do volume da célula unitária que mostra um aumento de 0,76% para Dy e uma redução total de 1,1%, para Er ($y=1$).

As propriedades estruturais e magnéticas dos compostos ErGa₂ e DyGa₂ são bem caracterizadas na literatura. Doukouré e Gignoux^[24] fizeram difração de nêutrons e medidas magnéticas em monocristais de ErGa₂ e verificaram que este composto apresenta ordenamento antiferromagnético em 7K para baixos campos magnéticos ($H < 5\text{kOe}$), com eixo de fácil magnetização ao longo do eixo **c**. Neste eixo, acima de 5 kOe, a magnetização aumenta passando por um patamar com momento magnético da ordem de $4,3\mu_B$ e para $H > 20\text{kOe}$ a magnetização volta a subir até atingir sua saturação em $\sim 9\mu_B$ para $H > 30\text{kOe}$. Já para DyGa₂, medidas magnéticas, calorimétricas e de difração de nêutrons reportadas na literatura^[25,26], mostram que este composto ordena antiferromagneticamente em 11K. Em 8,7K e 6,1K são observadas duas outras transições associadas com mudanças da estrutura magnética. Os eixos de fácil magnetização deste composto são **a** e **b**, sendo que o sistema alcança a saturação somente

para campos magnéticos maiores que 60kOe, após ter passado por várias transições induzidas por campo magnético.

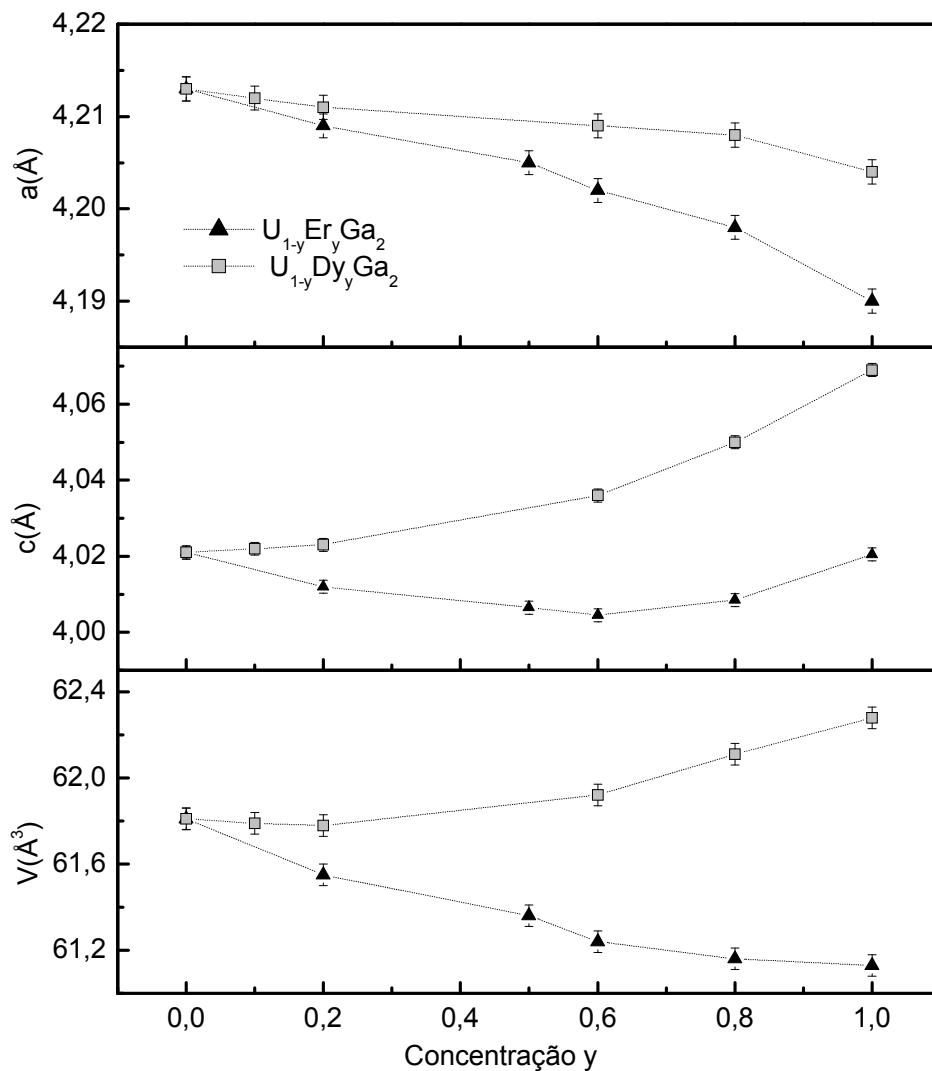


Figura 4.31- Comportamento dos parâmetros de rede e volume da célula unitária com a concentração y, para as amostras de $\text{U}_{1-y}\text{R}_y\text{Ga}_2$, com R= Er e Dy. As linhas pontilhadas são apenas guias para melhorar a visualização.

Apesar das diferenças nas propriedades magnéticas dos compostos ErGa_2 e DyGa_2 , o comportamento magnético das séries $\text{U}_{1-y}\text{Er}_y\text{Ga}_2$ e $\text{U}_{1-y}\text{Dy}_y\text{Ga}_2$ mostram algumas similaridades. Em ambos os casos a temperatura de transição FM observada em $y=0$ se reduz drasticamente com a substituição do íon R. E em concentrações de até 20% a transição magnética fica bastante alargada, comparando-se com $y=0$.

A Figura 4.32 mostra as curvas de magnetização (ZFC e FC) em função da temperatura, obtida para as amostras da série $U_{1-y}Er_yGa_2$. As características da transição alargada observadas para $y=0,2$ desaparecem em concentrações acima de 50% e o ordenamento ferromagnético ocorre apenas abaixo de 20K. O detalhe da Figura mostra o comportamento da temperatura de ordenamento com a concentração y .

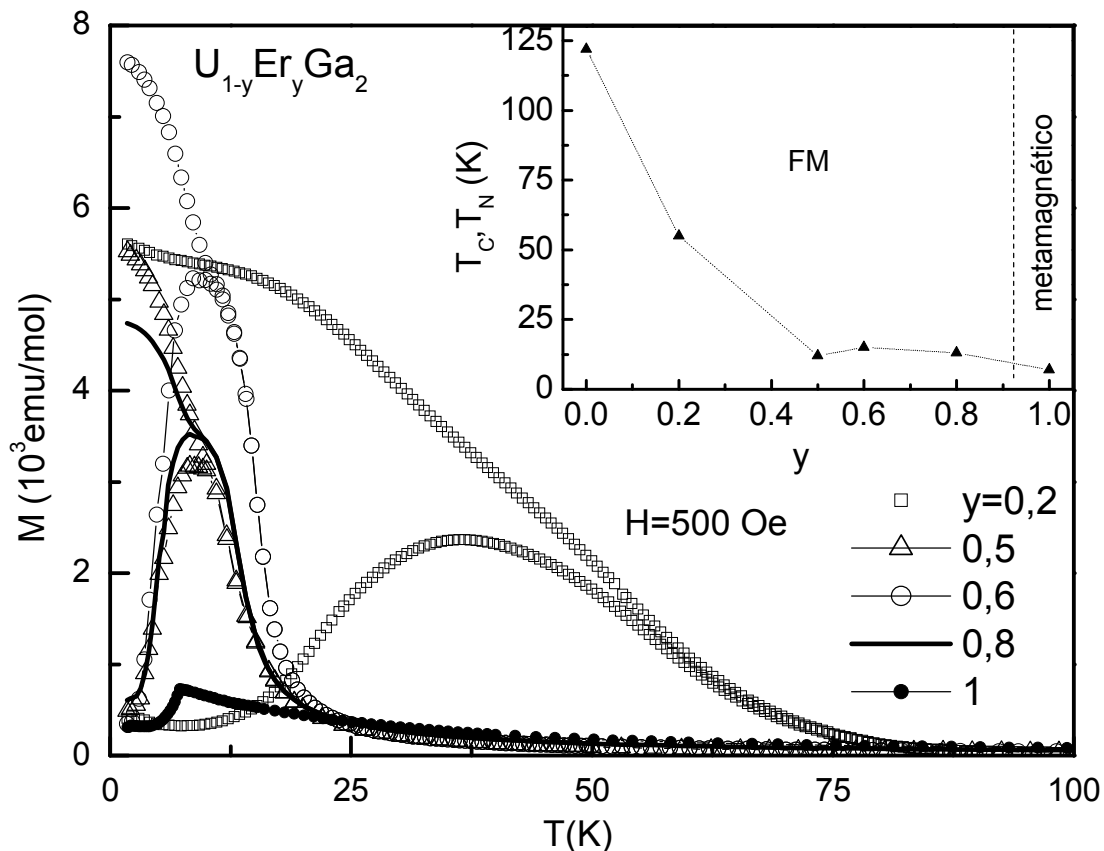


Figura 4.32 – Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FC) obtidas para amostras da série $U_{1-y}Er_yGa_2$ com concentrações $y= 0,2, 0,5, 0,6, 0,8$, em $H=500 \text{ Oe}$. O detalhe mostra a variação da temperatura de ordenamento com y .

As curvas de magnetização (ZFC e FC) obtidas para as amostras da série $U_{1-y}Dy_yGa_2$ são mostradas na Figura 4.33. A magnetização para as amostras com concentrações de até 60% segue mesmas características observadas na série com Er. A curva de magnetização da amostra com 80% de Dy mostrou um comportamento que é comumente observado em alguns sistemas tipo “Vidro de Spin” (VS).

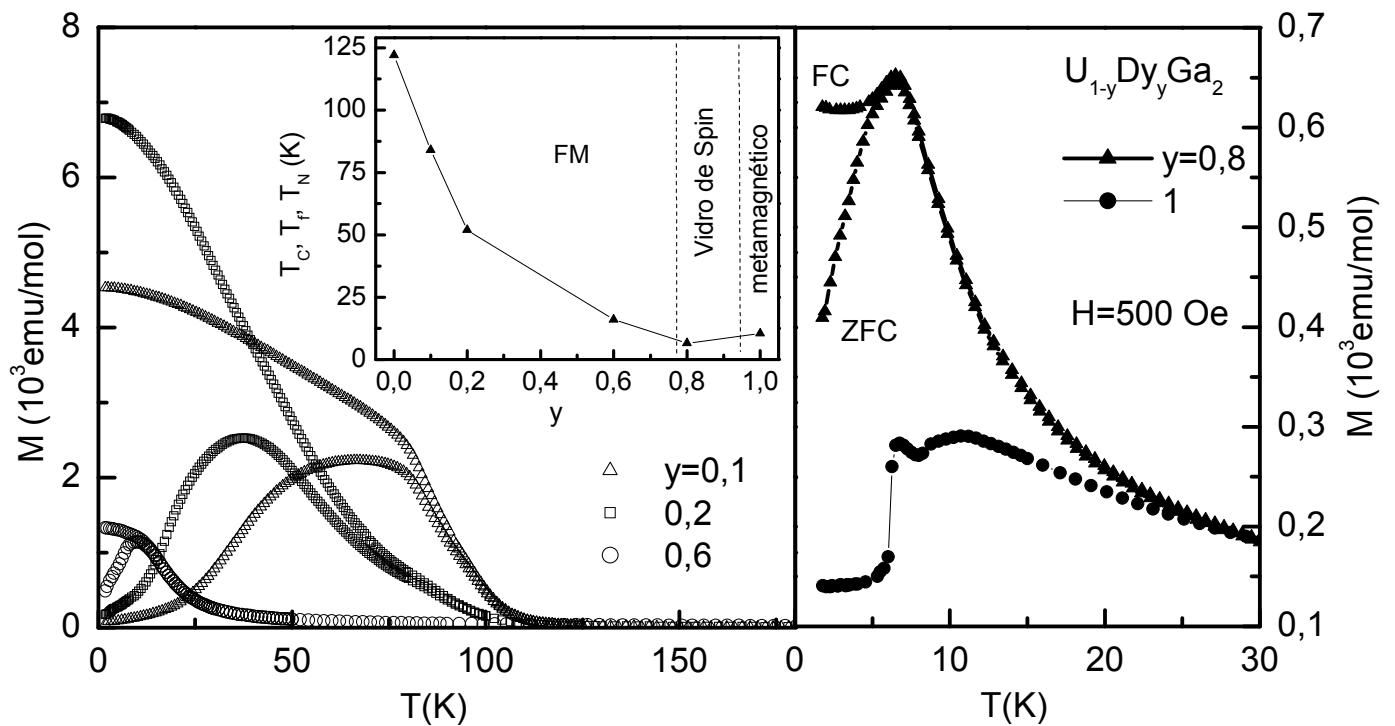


Figura 4.33 – (a) Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FC) obtidas para amostras da série $\text{U}_{1-y}\text{Dy}_y\text{Ga}_2$ com concentrações $y = 0,1, 0,2$ e $0,6$, em $H = 500 \text{ Oe}$. (b) Respectivas curvas de magnetização para $y = 0,8$ e 1 . O detalhe mostra a variação da temperatura de ordenamento com y .

O estado de vidro de spin é caracterizado como um sistema que apresenta alto grau de desordem e frustração. A desordem pode ser introduzida no sistema devido ao acoplamento aleatório dos spins. A frustração pode ocorrer devido à competição entre as interações (principalmente em sistemas anisotrópicos) ou, em alguns casos, devido à frustração geométrica, como por exemplo, em redes que apresentam geometria triangular. Experimentalmente, o comportamento VS é usualmente identificado por algumas características magnéticas e térmicas comuns a este tipo de estado magnético:

- A curva de magnetização em baixo campo magnético apresenta um máximo na temperatura de congelamento dos spins (T_f), sendo que a resposta magnética em $T < T_f$ para medidas em ZFC é menor que para medida em FC. T_f é definido no máximo da curva onde ocorre esta separação;
- A temperatura T_f varia com $H^{2/3}$ ^[27] ou com a frequência ω nas medidas de susceptibilidade magnética AC^[28,29].

• Em geral, os VS isotrópicos não apresentam anomalia na curva de calor específico em T_f , mas em muitos sistemas é observado um máximo alargado^[30] que, geralmente, é localizado entre $1,2$ e $1,3T_f$. Além disso, a entropia magnética em T_f é bastante reduzida, atinge apenas 20-30% de $R\ln(\mathcal{J})$ onde $\mathcal{J}$ é o numero de estados acessíveis. O valor total da entropia é alcançado apenas em temperaturas bem acima de T_f .

Para caracterizar uma possível formação do estado VS na amostra $U_{0,2}Dy_{0,8}Ga_2$, fizemos medidas da susceptibilidade AC e DC. A Figura 4.34 mostra curvas de magnetização em função de T para diferentes H . Podemos observar um alargamento do pico e, a separação entre as curvas ZFC e FC se desloca para mais baixa temperatura com o aumento do campo magnético aplicado.

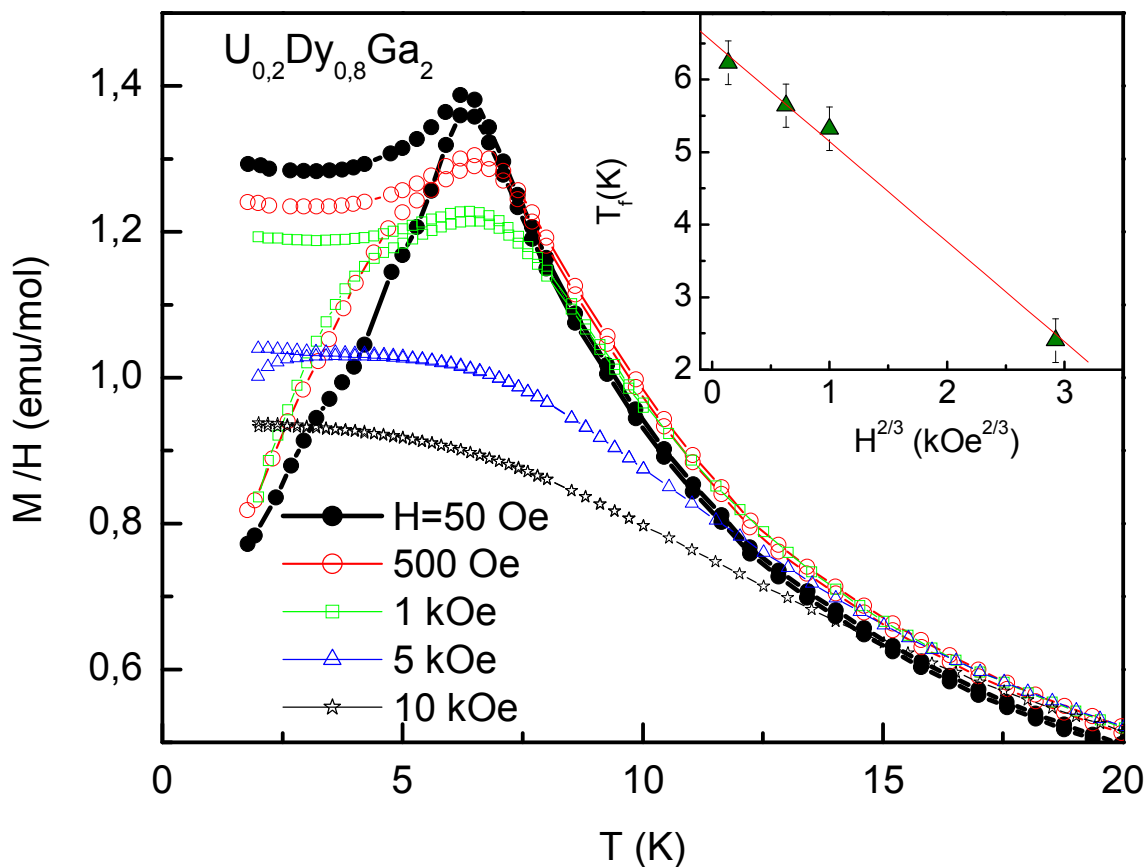


Figura 4.34 –Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FC) em $H=50$ Oe, 500 Oe, 1 kOe, 5 kOe e 10 kOe, obtidas para amostras da série $U_{0,2}Dy_{0,8}Ga_2$.

Com os dados de magnetização DC, fizemos uma estimativa de T_f como sendo a temperatura onde a curva de ZFC se separa da curva de FCⁱⁱⁱ, ou seja, onde ZFC inicia uma queda para baixas temperaturas (em baixos campos magnéticos este ponto coincide com o máximo da curva, já para altos campos magnéticos este máximo é alargado). Fazendo um gráfico de T_f vs $H^{2/3}$ observa-se um comportamento linear, mostrado no detalhe da Figura 4.34.

A Figura 4.35 mostra a componente real (χ') e imaginária (χ'') da susceptibilidade AC em função da frequência. O deslocamento de T_f com a frequência na parte real da susceptibilidade AC é um forte indicativo da formação do estado de VS nesta amostra. Além disso, a presença do pico na parte imaginária exclui a possibilidade de ordenamento AF e sua amplitude reduzida comparado com χ' também é consistente para um sistema tipo VS^[31].

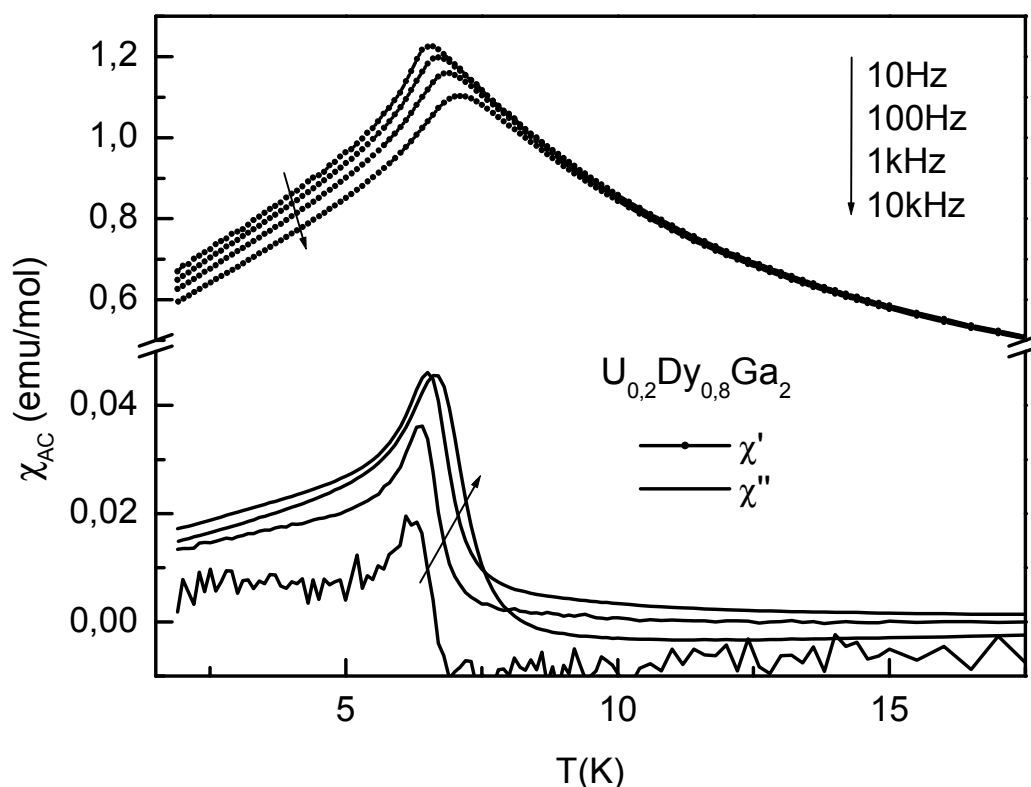


Figura 4.35 – Componentes real (χ') e imaginária (χ'') da susceptibilidade AC em várias frequências para $U_{0.2}Dy_{0.8}Ga_2$.

ⁱⁱⁱ Na determinação do T_f , usamos como critério para o ponto de separação das curvas ZFC e FC uma variação $\Delta M/M < 0,02$.

A curva do calor específico magnético de $U_{0,2}Dy_{0,8}Ga_2$ também mostra uma anomalia com máximo em torno de $1.15T_f$ como mostrado na Figura 4.36. A entropia magnética em T_f é $\sim 5,3$ J/molK que corresponde ao valor esperado para a entropia magnética total para um sistema com um dubleto no estado fundamental. No caso do composto $U_{0,2}Dy_{0,8}Ga_2$ esta análise fica prejudicada pois não conhecemos o esquema de níveis de campo cristalino desta amostra. Sabe-se apenas que o UGa_2 tem primeiro dubleto excitado em 100K enquanto que $DyGa_2$ possui $\Delta_1=12,7$ K, que poderia estar contribuindo com aproximadamente $R\ln(4)$ já em 6,3K.

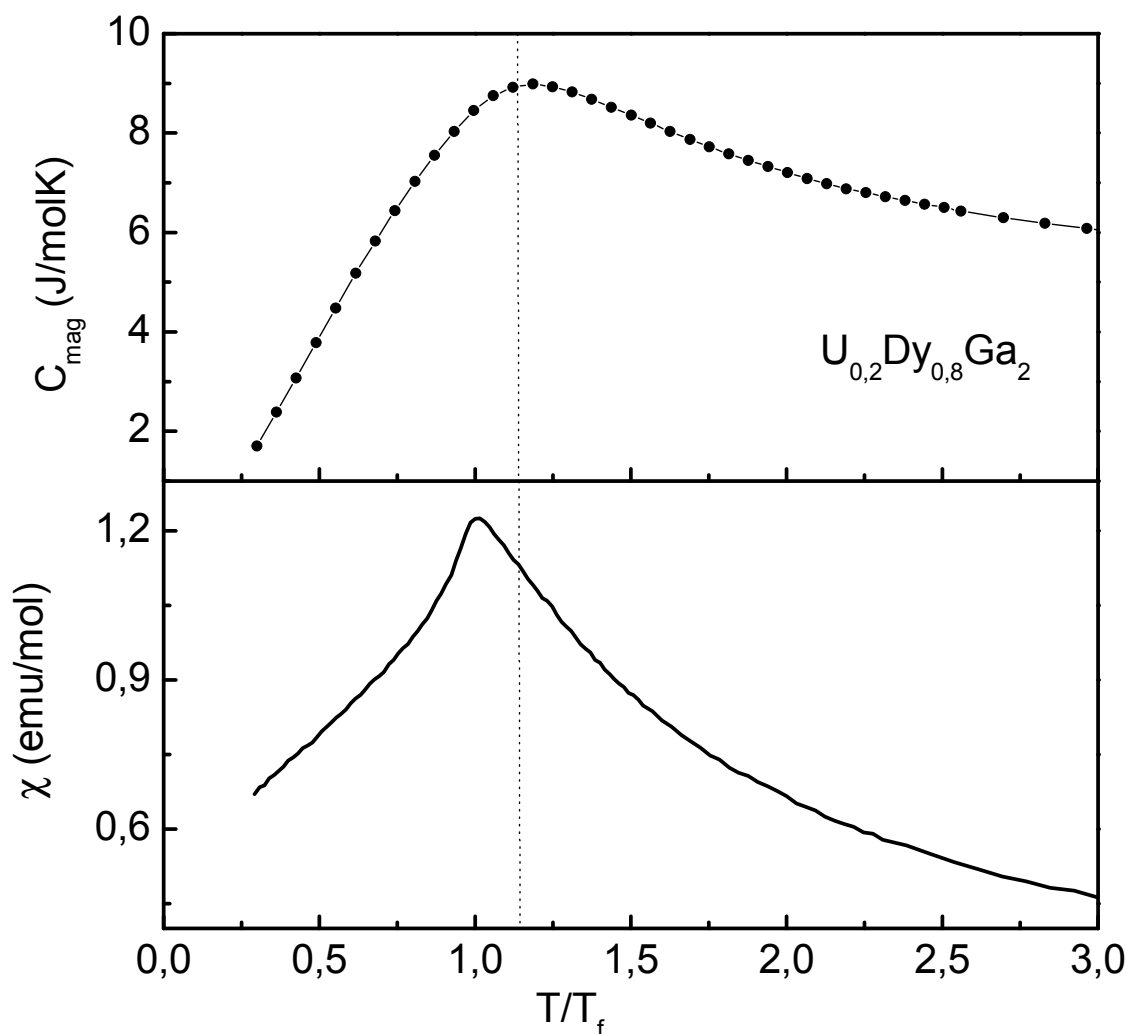


Figura 4.36 – Diagrama comparando o calor específico e a susceptibilidade em função de T/T_f para $U_{0,2}Dy_{0,8}Ga_2$.

A análise do conjunto de dados de susceptibilidade AC, DC e de calor específico, indicam a formação do estado de VS em $U_{0,2}Dy_{0,8}Ga_2$. A origem da formação deste estado poderia ser atribuída a frustração introduzida no sistema devido a competição entre interações FM U-U, metamagnéticas Dy-Dy e a possíveis interações Dy-U. Este comportamento não foi observado em nenhuma das amostras da série com Er, onde as interações Er-Er ocorrem praticamente no eixo **c**, ortogonal ao plano **a-b** onde ocorrem as interações U-U.

As Figuras 4.37 e 4.38 mostram a magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras de $U_{1-y}Er_yGa_2$ e $U_{1-y}Dy_yGa_2$, cujas características mudam com a concentração do íon R. Na série com Er, por exemplo, a magnetização de saturação aumenta gradativamente com o y. Já para a série com Dy, concentrações da ordem de 60% ou acima não apresentam saturação em campos magnéticos abaixo de 70kOe, mas mesmo assim, a magnetização em 70kOe é sensivelmente aumentada com y.

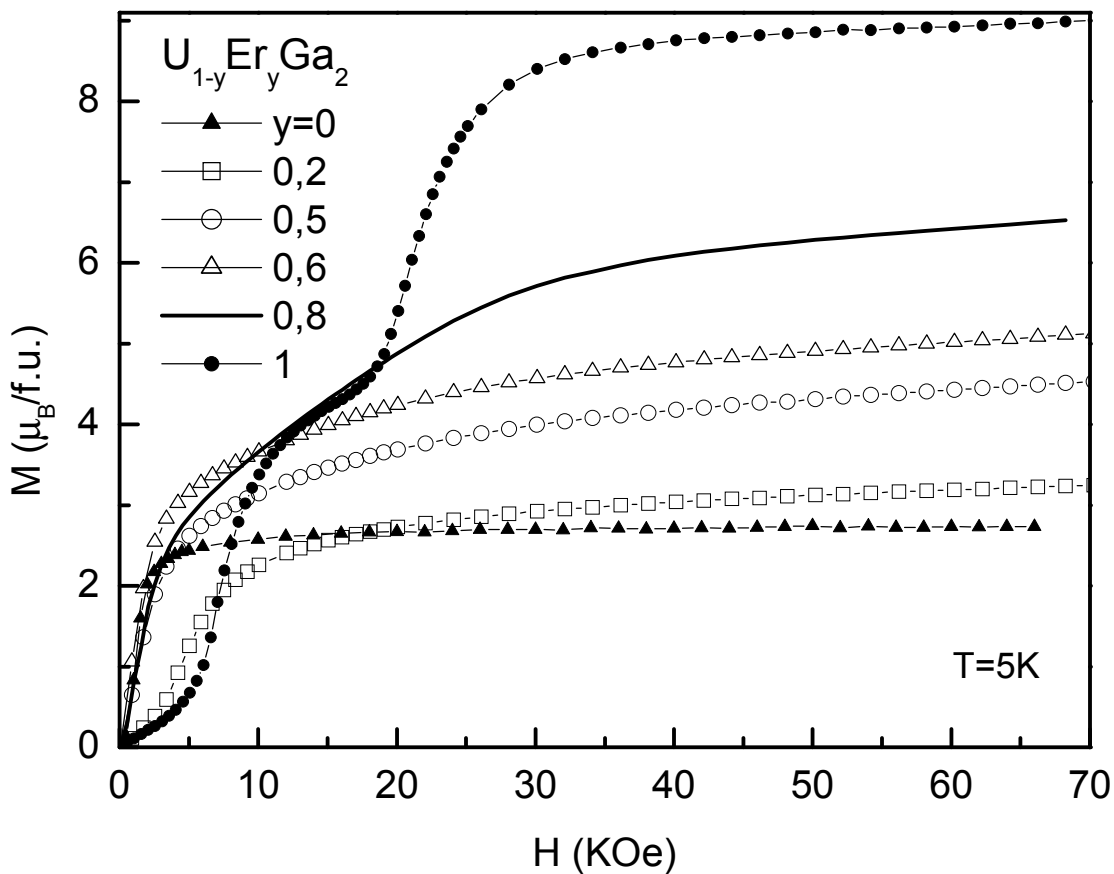


Figura 4.37 – Curvas de magnetização em função de H obtidas para amostras da série $U_{1-y}Er_yGa_2$ em $T=5K$.

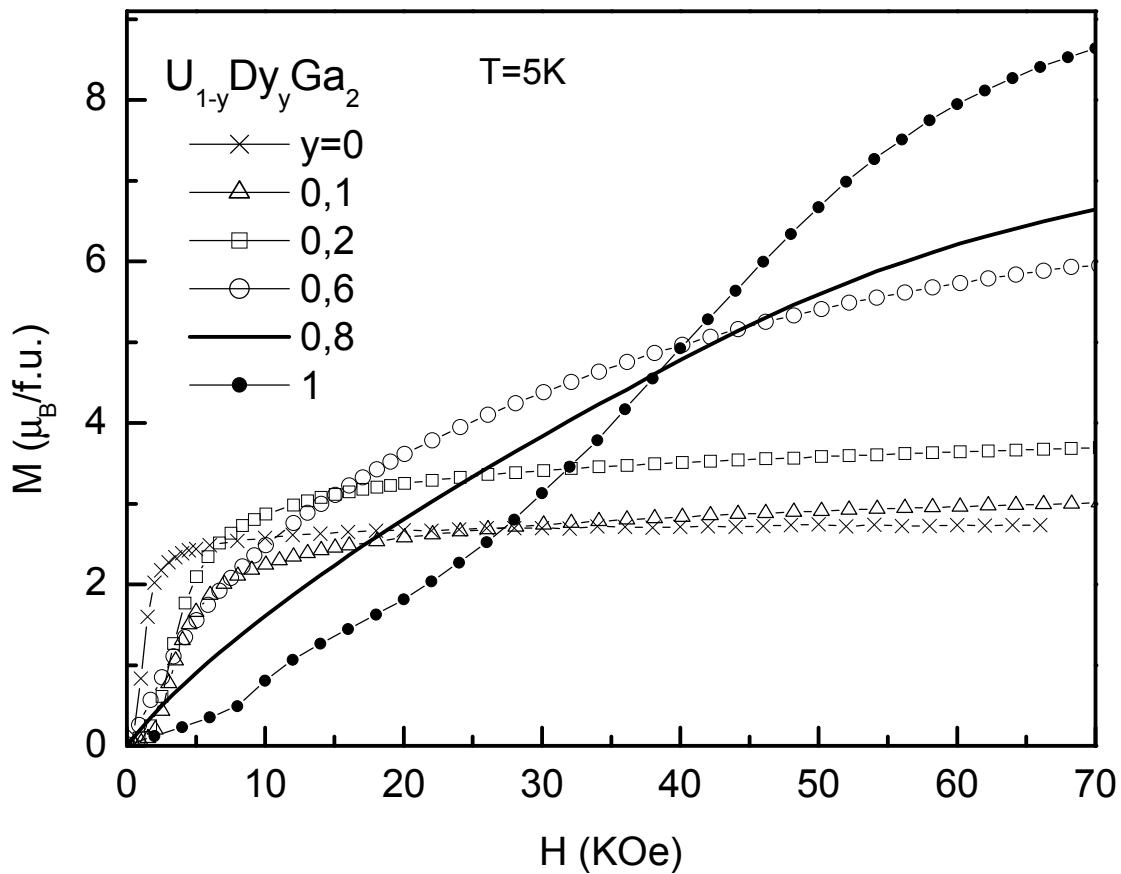


Figura 4.38 – Curvas de magnetização em função de H obtidas para amostras da série $\text{U}_{1-y}\text{Dy}_y\text{Ga}_2$ em $T = 5\text{K}$.

Os dados de calor específico mostram que com aumento da concentração R , as amostras perdem a característica de transição estreita, usualmente observada em ordenamento magnético de longo alcance, como a obtida para o composto puro. Nas amostras com $y \leq 50$ observamos apenas uma leve anomalia bem alargada ao redor de T_C enquanto que no extremo $y=0$, apresenta uma boa definição do pico. As curvas de calor específico em $H=0$, obtidas para a serie com Er e Dy são mostradas nas Figuras 4.39 e 4.40, respectivamente.

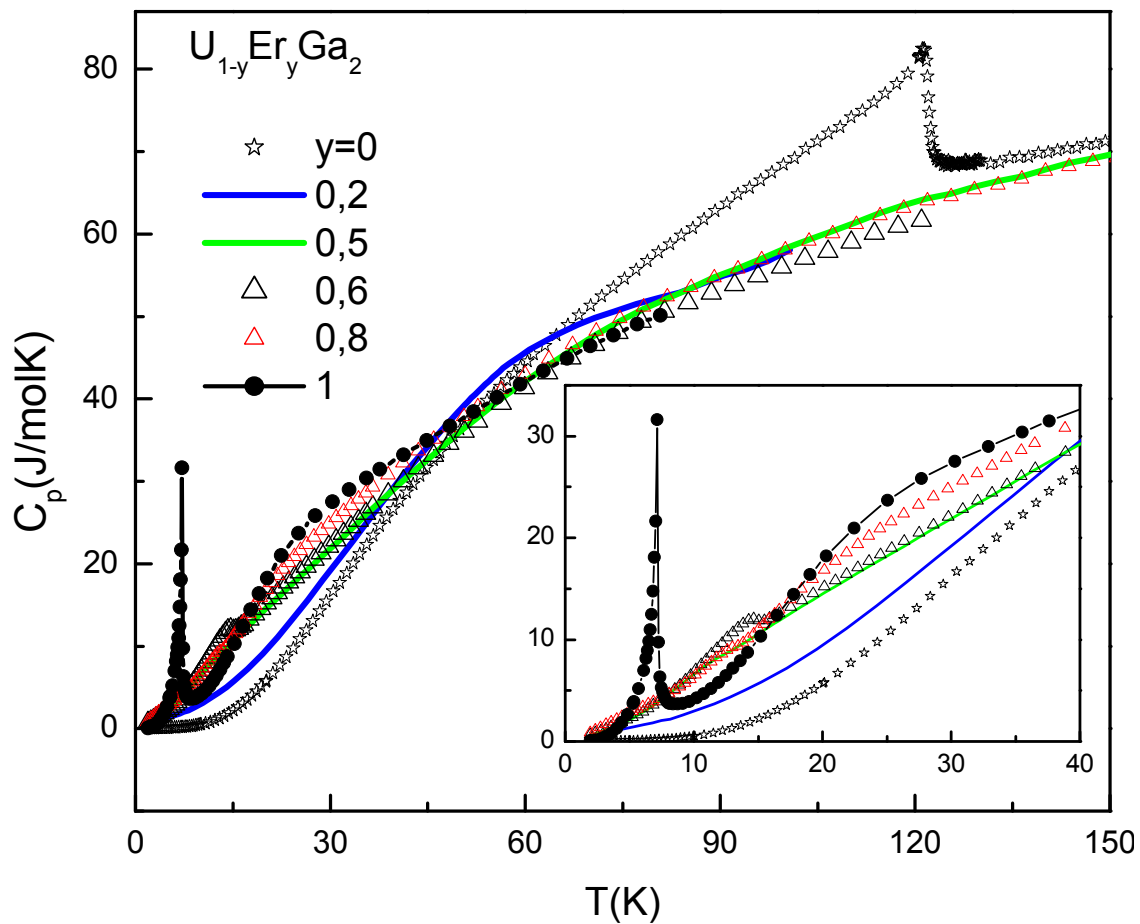


Figura 4.39 – Curvas de calor específico em $H=0$ obtidas para amostras da série $U_{1-y}Er_yGa_2$. No detalhe mostramos, de forma mais ampliada, a parte de baixas temperaturas ($T < 40$ K).

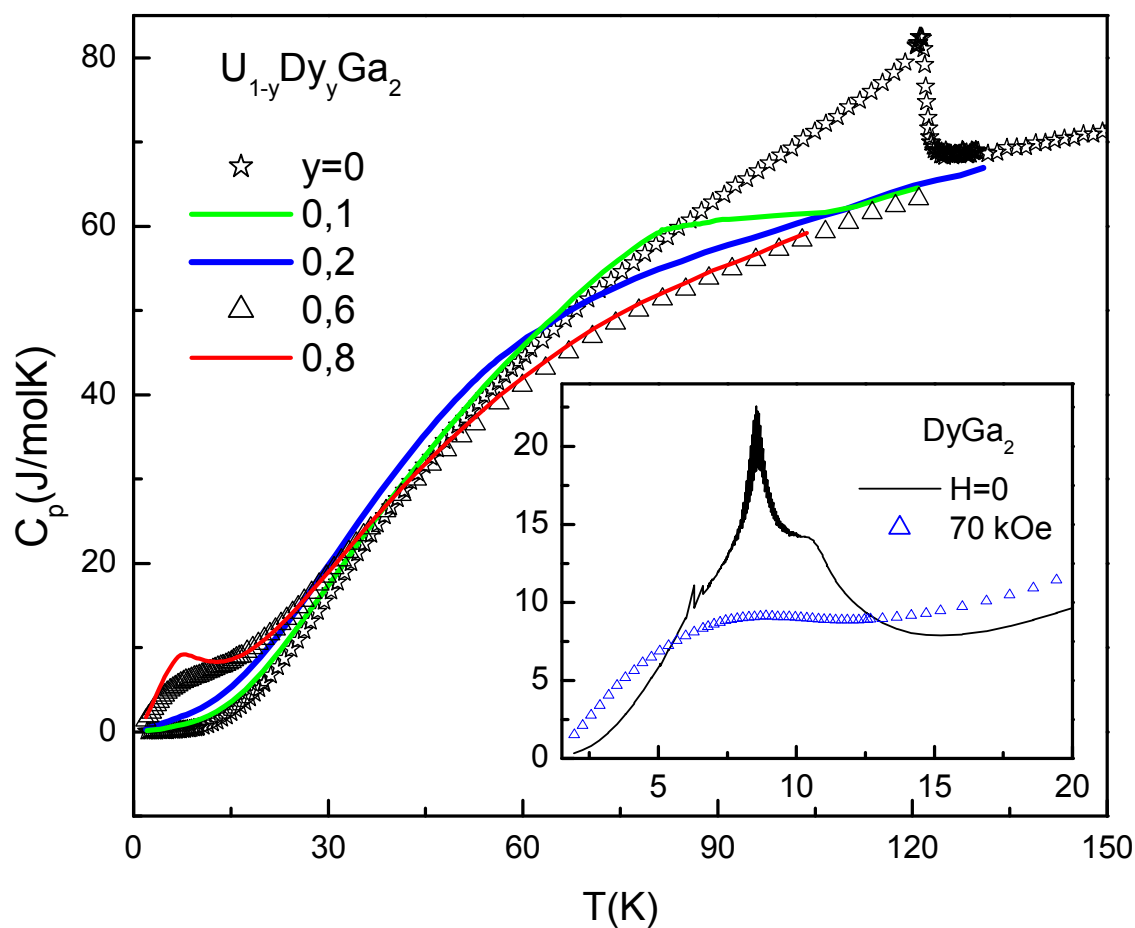


Figura 4.40 – Curvas de calor específico em $H=0$ obtidas para amostras da série $U_{1-y}Dy_yGa_2$. No detalhe mostramos os dados para $DyGa_2$ ($T < 20 \text{ K}$) em $H=0$ e 70 kOe .

Com os dados de calor específico em $H=0$ e 70 kOe , obtivemos as curvas de ΔS_M e ΔT_{ad} para as amostras de $U_{1-y}Er_yGa_2$ e $U_{1-y}Dy_yGa_2$. Estes resultados são mostrados nas Figuras 4.41 e 4.42 a seguir.

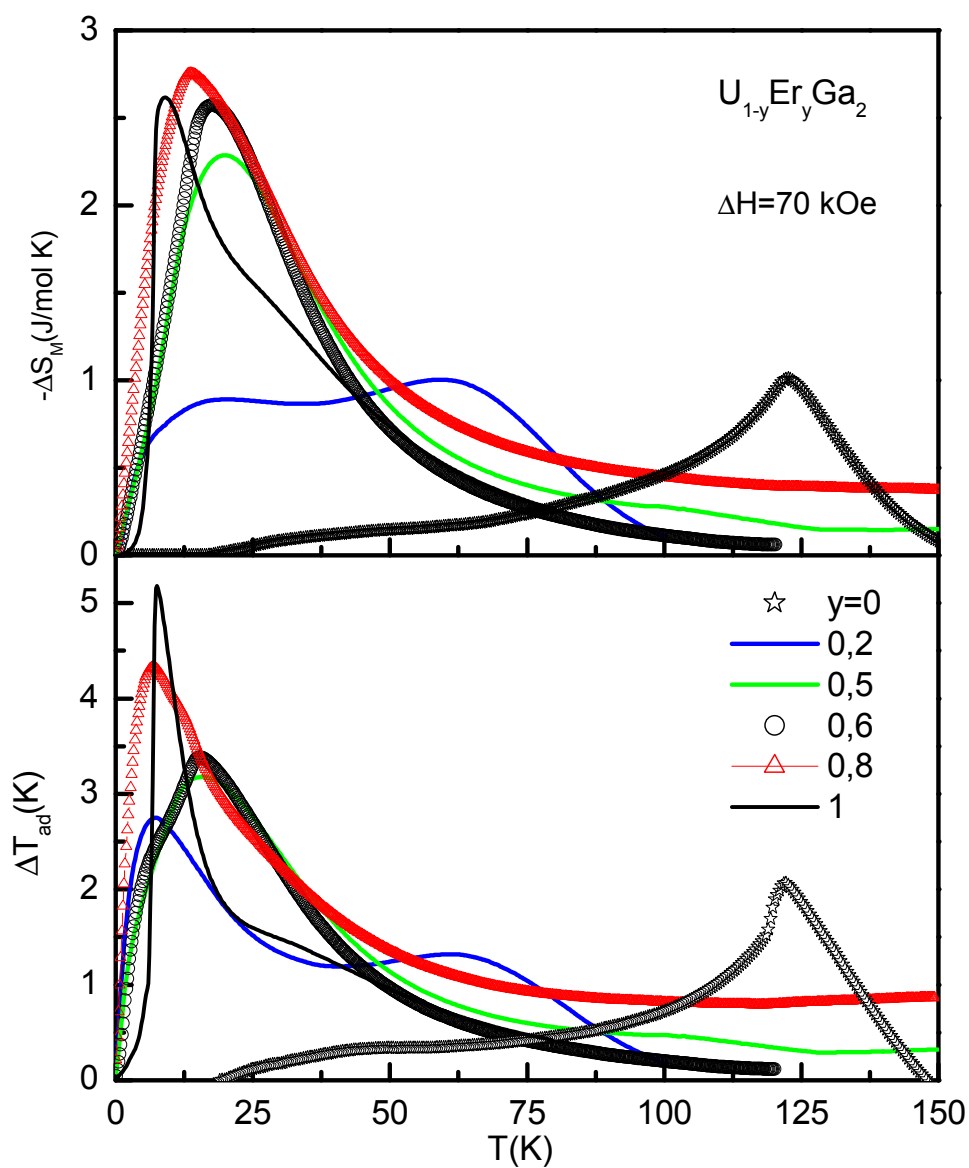


Figura 4.41- Variação isotérmica da entropia e variação adiabática da temperatura, obtido para as amostras da série $U_{1-y}Er_yGa_2$ com $y=0, 0,2, 0,5, 0,6, 0,8$ e 1 . Os dados foram obtidos para $\Delta H= 70\text{kOe}$.

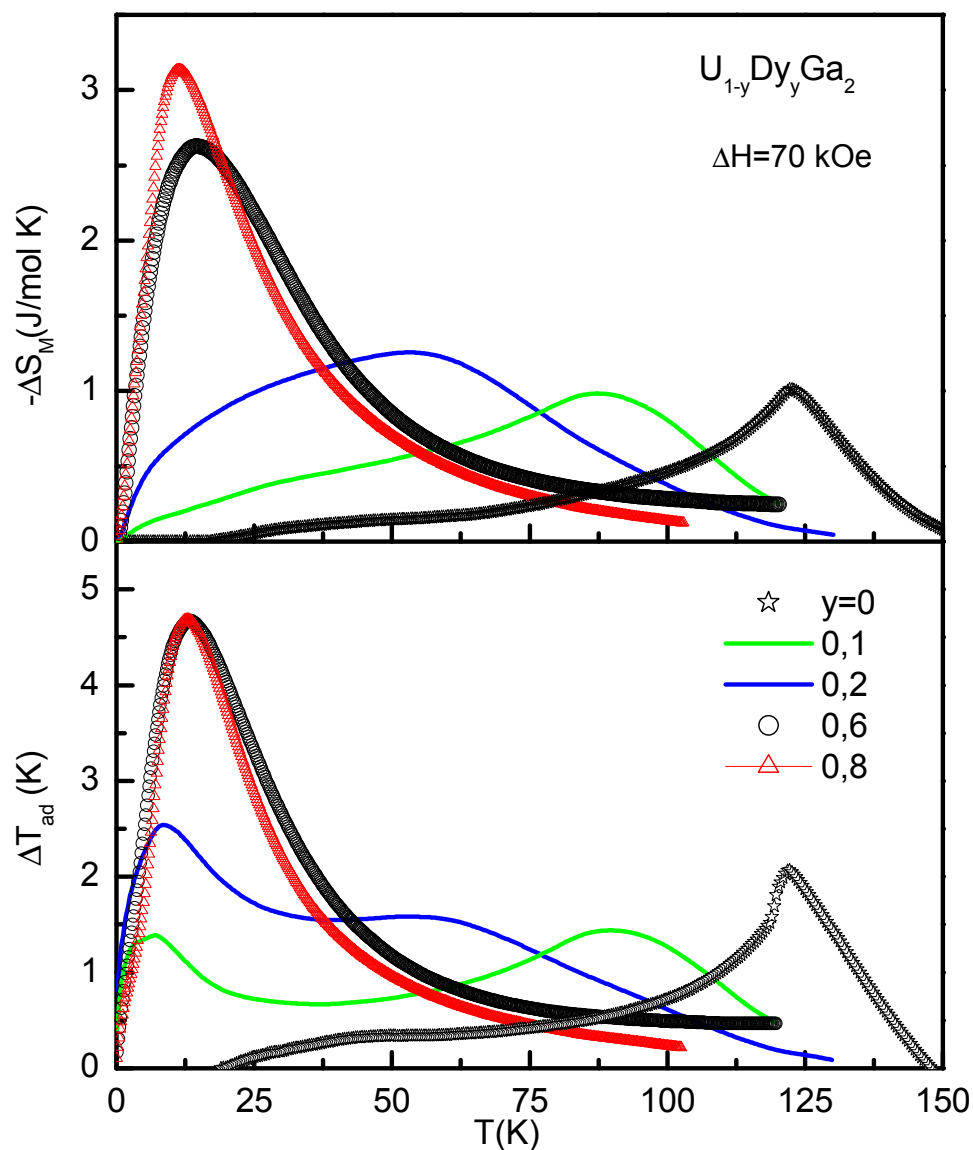


Figura 4.42- Variação isotérmica da entropia e variação adiabática da temperatura, obtido para as amostras da série $U_{1-y}Dy_yGa_2$ com $y=0, 0,1, 0,2, 0,6$ e $0,8$. Os dados foram obtidos para $\Delta H= 70kOe$.

Os resultados do EMC mostram comportamento similar para ambas as séries, com o aumento da concentração do terra-rara, $y \geq 0,5$, ΔS_M e ΔT_{ad} apresentam um pico bem definido abaixo de 30K com o valor máximo bastante aumento, na concentração $y=0,8$ o EMC chega a ser

o dobro que para $y=0$. Já em concentrações menores ($\sim 10\%$ a 20%) as curvas de ΔS_M e ΔT_{ad} são bastante alargadas. Na amostra com 10% de Dy observamos claramente dois máximos na curva de ΔT . Para a concentração de 20% estes dois máximos estão mais próximos de forma que observamos uma característica usualmente obtidas em compósitos sendo que, no intervalo entre 10K e 70K ΔS_M médio é da ordem de 1J/molK. Estes resultados são similares ao obtido para o compósito com $U(Ga,Ni)_2$ mostrado anteriormente, no qual $\Delta S_M \sim 1J/molK$ entre 90K e 120K.

A Figura 4.43 mostra a variação adiabática da entropia obtida para o $DyGa_2$ usando curvas de magnetização isotermas. Como podemos verificar ΔS_M apresenta sinal positivo para $T < 6,7K$, esta inversão de sinal também ocorre nos dados obtidos por calor específico. Um comportamento similar também foi observado para $ErGa_2$ na medida de ΔS_M usando curvas de magnetização isotermas, porém neste caso o efeito não aparece nas medidas obtidas com dados de calor específico.

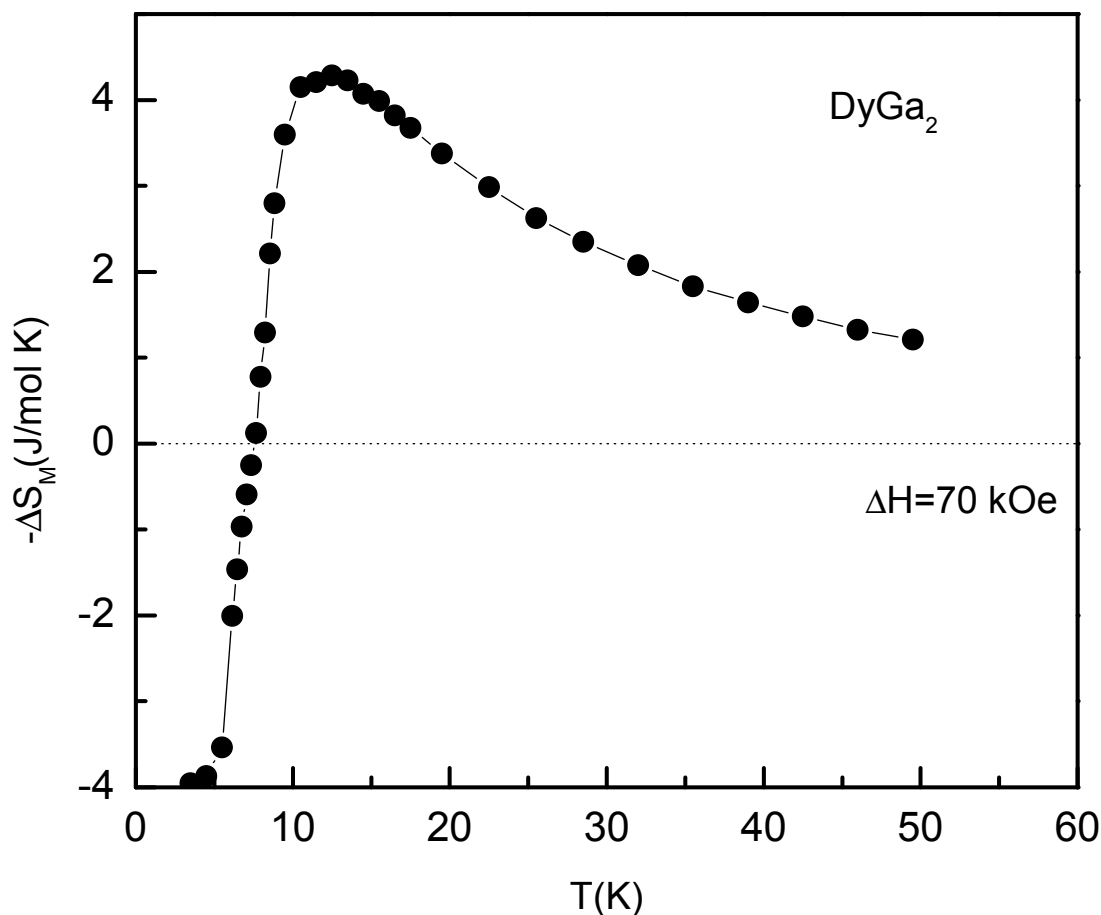


Figura 4.43- Variação isotérmica da entropia obtida por $DyGa_2$ em $\Delta H = 70$ kOe.

4.4 Discussões (U,R)Ga₂ (R=Er e Dy)

Os resultados obtidos por difração de raios X mostraram que na substituição do U por Dy ocorre um aumento do volume da célula unitária (~0,76%) enquanto que para substituições com Er observamos uma redução de até 1,1%.

Independentemente das variações de volume, em ambos os casos observamos uma rápida redução do T_C com o aumento da concentração da terra-rara. As características das curvas de magnetização e calor específico mostram que as transições magnéticas são bastante alargadas principalmente para concentrações menores que 50%. Isto pode ser indicativo de mudanças no tipo de ordenamento FM de longo alcance observado nos compostos RGa₂.

Medidas magnéticas em amostras monocristalinas da série (Er,U)Ga₂ reportadas por Markin e Baranov^[32] indicam a formação de dois subsistemas magnéticos, sendo que a orientação do eixo fácil de cada subrede magnética (que são ortogonais) é constante em toda a série e tem sua própria temperatura de ordenamento. A hipótese de formação de duas subredes magnéticas independentes poderia explicar a rápida redução de T_C, devido a efeitos de diluição no subsistema de U que tem T_C bem mais alto.

As medidas de magnetização e calor específico obtidas para as amostras da série com Dy, exibem comportamento similar ao observado na série com Er. Porém, neste caso fica mais difícil supor a formação de dois subsistemas independentes embora magneticamente orientados na mesma direção. Para a amostra com concentração de 80% de Dy observamos comportamento típico de sistemas VS. Acreditamos que a formação do estado de Vidro de Spin em U_{0,2}Dy_{0,8}Ga₂ pode estar associada a competição entre as interações de troca FM U-U, metamagnéticas Dy-Dy e, devido a possíveis interações Dy-U.

A inserção de altas concentrações (>50%) de Er e Dy contribui para a um significativo aumento no momento magnético da amostra em 70kOe, ao mesmo tempo em que observamos um aumento no EMC. Para y=0 e y≥0,5, ΔS apresenta um pico bem definido centrado em 120K e abaixo de 30K, respectivamente. Em concentrações de 20% de Er e Dy observamos um comportamento típico de compósitos. Para uma variação de campo magnético de 70kOe obtivemos ΔS~0,9J/molK num intervalo de 56K e ΔS ~1J/molK num intervalo de 44K para as amostras de U_{0,8}Er_{0,2}Ga₂ e U_{0,8}Dy_{0,2}Ga₂, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A amostra de DyGa₂ também mostrou inversão de ΔS abaixo de 10K, seguindo mesmo comportamento observado em outros sistemas metamagnéticos. Para esta amostra, a inversão de sinal de ΔS também é observada nos resultados obtidos por calor específico. De fato, medidas em monocristais^[25] mostraram que DyGa₂ apresenta uma sequência de pequenas transições induzidas por campo magnético que se estende até altos campos magnéticos ($H > 60\text{kOe}$).

Referências Bibliográficas do Capítulo 4

- [1] A. V. Andreev, A. V. Deryagin, R. Z. Levitin, A. S. Markosyan and M. Zelený, Phys. Stat. Sol. A 52, K13 (1979).
- [2] P. H. Frings, J. J. M. Franse, A. Menovsky, S. Zemirli and B. Barbara, J. Magn. Magn. Mater. 54-57, 541 (1986) e referências citadas.
- [3] V. Sechovsky, Z. Smetana, G. Hilscher, E. Gratz and H. Sassik, Physica B 102, 277 (1980).
- [4] G. Hilscher and V. Sechovsky, Solid State Commun. 40, 881 (1981).
- [5] Yu. F. Popov, R. Z. Levitin, M. Zelený, A. V. Deryagin and A. V. Andreev, Sov. Phys. JETP 51, 1223 (1980) e referências citadas.
- [6] S. S. Saxena, et al., Nature 406, 587 (2000)
- [7] A. V. Andreev, K. P. Belov, A. V. Deryagin, R. Z. Levitin and A. Menovsky, J. de Physique, C4, 82 (1979).
- [8] R.A. Young, “*The Rietveld Method*”, Ed. Oxford University Press, New York (1993).
- [9] R. J. Radwanski and N.H. Kim-Ngan, J. Alloys. Compd. 219, 260(1995).
- [10] A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, J. Magn. Magn. Mater. 26, 60 (2003).
- [11] L. Morellon Z. Arnold, C. Magen, C. Ritter, O. Prokhnenko, Y. Skorokhod, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, and J. Kamarad, Phys. Rev. Lett. 93, 137201 (2004).
- [12] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke and N. A. de Oliveira, Phys. Rev. Lett. 93, 237202 (2004).
- [13] A. de Campos, D. L. Rocco, A. M. G. Carvalho, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gama, L. M. da Silva, F. C. G. Gandra, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, P. J. von Ranke and N. A. de Oliveira, Nature Materials 5, 802 (2006).
- [14] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Ed. Chapman and Hall, London (1991) e referências citadas.
- [15] K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky and A. O. Tsokol, Rep. Prog. Phys. 68, 1479–1539 (2005).
- [16] A. V. Kolomiets, L. Havela, V. Sechovsky, P. Javorsky, J. Kamarád, N. Sato and T. D. Cuong, Physica B 259, 238 (1999).

- [17] V. Sechovsky, L. Havela, L. Jirman, W. Ye, T. Takabatake, H. Fujii, E. Bruck, F. R. de Boer and H. Nakotte, J. Appl. Phys. 70, 5794 (1991).
- [18] H. Maletta, et al., J. Magn. Magn. Mater. 104-107, 21 (1992).
- [19] V. Sechovsky, L. Havela, P. Svoboda, A. V. Andreev, P. Burlet, K. Prokes, H. Nakotte, F. R. de Boer, E. Bruck, R. A. Robinson and H. Maletta, J. Magn. Magn. Mater. 140-144, 1379 (1995).
- [20] V. Sechovsky, L. Havela, F. R. de Boer, E. Bruck, T. Suzuki, S. Ikeda, S. Nishigori and T. Fujita, Physica B 186-188, 775 (1993).
- [21] O. Tegus, E. Bruck, L. Zhang, Dagula, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, Physica B 319, 174 (2002).
- [22] B. Penc, M. Hofmann, M. Slaski, A. Szytula, A. Zygmunt, Physica B 291, 19 (2000).
- [23] H. H. Hill, *Plutonium 1970 and Other Actinides*, W. N. Miner, The Metallurgical Society of AIME, New York (1970).
- [24] M. Doukouré and D. Gignoux, J. Magn. Magn. Mater. 30, 111 (1982).
- [25] D. Gignoux, D. Schmitt, A. Takeuchi and F. Y. Zhang, J. Magn. Magn. Mater. 97, 15 (1991).
- [26] W. Yagi, H. Iwata and U. Mizutani, Jpn. J. Appl. Phys 37, 4787 (1998).
- [27] V. H. Tran and R. Troc, J. Magn. Magn. Mater. 86, 231(1990).
- [28] J. A. Mydosh, J. Magn. Magn. Mater. 157, 606(1996).
- [29] D. X. Li, S. Nimori, Y. Shiokawa, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Onuki, Sol. St. Commun. 120, 227 (2001).
- [30] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Ed. Taylor & Francis, London (1993).
- [31] D.P. Rojas, L.C.J. Pereira, E.B. Lopes, J.C. Waerenborgh, L.M. da Silva, F.G. Gandra and A.N. Medina, J. Alloys. Compd. 432, 34 (2007).
- [32] P. E. Markin, N. V. Baranov and E. V. Sinitsyn, Physica B 168, 197 (1991).

5- Conclusões e Perspectivas

No capítulo anterior apresentamos e discutimos os resultados obtidos no estudo do EMC em compostos ferromagnéticos de U, bem como os efeitos de substituição química nestes materiais. A análise destes resultados nos permitiu chegar a algumas conclusões gerais sobre o presente estudo que destacaremos a seguir.

Nos compostos FM de U, a formação de momento local dos íons de U é sem dúvida muito importante para o EMC. Fatores estruturais como uma reduzida distância entre íons pode contribuir para uma alta hibridização das funções 5f, reduzindo o momento efetivo do U, o momento magnético da amostra e a magnitude do EMC. No composto UGa_2 , onde o U forma momento local, utilizamos uma hamiltoniana de campo cristalino e aproximação de campo médio para simular as propriedades magnéticas e calcular as grandezas magnetocalóricas (ΔS e ΔT), com bom acordo entre cálculo e experimento. Através destes cálculos foi possível observar que o campo cristalino tem uma importância fundamental nas propriedades magnéticas do material.

Efeitos de substituição química no UGa_2 mostraram que pequenas expansões no volume da célula unitária reforçam o caráter de momento local, contribuindo para um aumento significativo do EMC ($\sim 30\%$ em ΔS e ΔT). Já efeitos de pressão química ou mecânica aumentam T_C ao mesmo tempo em que contribuem para reduções no momento do U.

Por outro lado, as propriedades eletrônicas do material dopante, como no caso dos 3d (Ni, Fe e Co), podem interferir na interação de troca entre íons magnéticos, reduzindo a temperatura de ordenamento deste material.

Nas amostras dopadas com até 5% de Ni observamos uma redução de 0,63% no volume da célula unitária enquanto que T_C mostrou um comportamento contrário ao esperado, foi reduzido em 30%. Fazendo-se o cálculo das propriedades magnéticas verificamos uma redução de 25% do parâmetro de troca (λ), indicando um enfraquecimento do campo interno. Como o EMC se manteve aproximadamente constante nestas amostras, utilizamos este material para a preparação de um compósito e, com isso foi possível estender o valor máximo do EMC por um intervalo de 35K.

Além do valor do momento do U, as transições induzidas por campo magnético também contribuem positivamente para o EMC, como no caso de UNiGa que apesar de apresentar μ_{ef} e μ_s reduzidos ainda assim apresenta um ΔS relativamente grande em $T > 30\text{K}$. A existência de transições induzidas por campo magnético neste material (AFM para FM) são ainda responsáveis por um EMC anômalo em $T < 30\text{K}$.

A comparação direta entre os valores absolutos do EMC do U com Dy, Ho e Er no sistema RPtGa também confirmam o fato de que a magnitude do efeito magnetocalórico depende fortemente do momento do íon magnético. No entanto, a exemplo do que foi observado em UNiGa, a natureza das transições magnéticas também são parâmetros importantes.

Nas substituições no sítio do íon magnético, em UGa₂, observamos que os efeitos de diluição são mais importantes que as variações de volume do material, sendo capazes de promover mudanças nas características do ordenamento magnético e reduções em T_C . Já a competição entre interações das duas diferentes entidades magnéticas estão entre as possíveis explicações para a formação do estado de VS em U_{0,2}Dy_{0,8}Ga₂.

Do ponto de vista da magnitude do EMC, a inserção de altas concentrações de Dy e Er contribui para um aumento do momento magnético da amostra em altos campos magnéticos, com conseqüente aumento em ΔS e ΔT . Já para concentrações menores (em torno de 20%), a grande redução em T_C e o alargamento da transição magnética induzem um comportamento da curva de ΔS similar ao obtido com compósitos.

De uma forma geral, os compostos FM de U estudados neste trabalho mostraram um EMC significativo em temperatura abaixo da ambiente ($T < 125\text{K}$). A magnitude da variação isotérmica de entropia e da variação adiabática de temperaturas obtidas são próximos a valores reportados para alguns compostos RM₂ (R=terra rara), principalmente R=Pr e Nd.

Como perspectivas de novos trabalhos, pretendemos aprofundar os estudos dos sistemas (U,R)Ga₂ em amostras policristalinas e monocristalinas na tentativa de se obter mais informações sobre as propriedades magnéticas destes materiais bem como suas influências nas propriedades magnetocalóricas.

Pretendemos também realizar estudos em amostras monocristalinas de UGa₂ visando usar a alta anisotropia do material para obter o EMC. Neste caso é imprescindível a realização das medidas em amostras monocristalinas que, sendo giradas dentro do campo magnético, no sentido do eixo cristalográfico **c** para o plano **ab** (eixos de fácil magnetização) fornecerá as respectivas

variações de entropia e temperatura. De posse dos dados experimentais, pode-se então fazer comparação com cálculos teóricos já realizados. Também pretendemos estender este estudo a outros compostos da família RGa_2 que também são anisotrópicos. Com isso, as principais expectativas são: a possibilidade de se alcançar um EMC significativo já em campos magnéticos menores que os 50kOe a 70kOe comumente usados e a possibilidade de se obter o EMC apenas girando o cristal dentro do campo magnético, ao invés de se inserir e retirar a amostra na região de campo magnético, como é hoje utilizado na maioria dos protótipos de refrigeradores magnéticos existentes.

Apêndice A – Resultados de difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X foram feitas em amostras na forma de pó, em temperatura ambiente. Os difratogramas experimentais foram simulados usando o método Rietveld de refinamento de estrutura. Nesse método, os parâmetros de uma estrutura cristalina já conhecida são ajustados para reproduzir os resultados obtidos por difratometria da amostra. Como resultado da simulação é possível obter várias informações estruturais da amostra, por exemplo, coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos, estequiometria da amostra analisada, quantificação de fase, entre outras. Esses parâmetros são refinados através do procedimento de *minimização da soma de quadrados* (método de mínimos quadrados) até obter a melhor concordância possível entre o difratograma calculado e o experimental. Os fatores que melhor indicam a qualidade do ajuste são o R_{wp} (R-perfil ponderado) e R_p (R- perfil)^[1].

A seguir mostraremos as figuras dos difratogramas experimental e simulado obtidos para todas as amostras estudadas. Em cada figura é mostrado também diferença entre os espectros e os valores dos fatores R_{wp} e R_p obtidos com as respectivas simulações. Os espectros experimentais foram simulados usando o software de refinamento de estrutura GSAS.

A partir dos dados obtidos com o refinamento, montamos as estruturas cristalográficas usando o software para visualização de estrutura PowderCell. As figuras das estruturas dos materiais estudados também serão mostradas neste apêndice. Nestas, indicamos os primeiros e segundos vizinhos magnéticos.

As Figuras A1 e A2 mostram os difratogramas das amostras UM_2 com $M=Fe, Ga, Ni$ e Ge .

^[1] R.A. Young, “*The Rietveld Method*”, Ed. Oxford University Press, New York (1993).

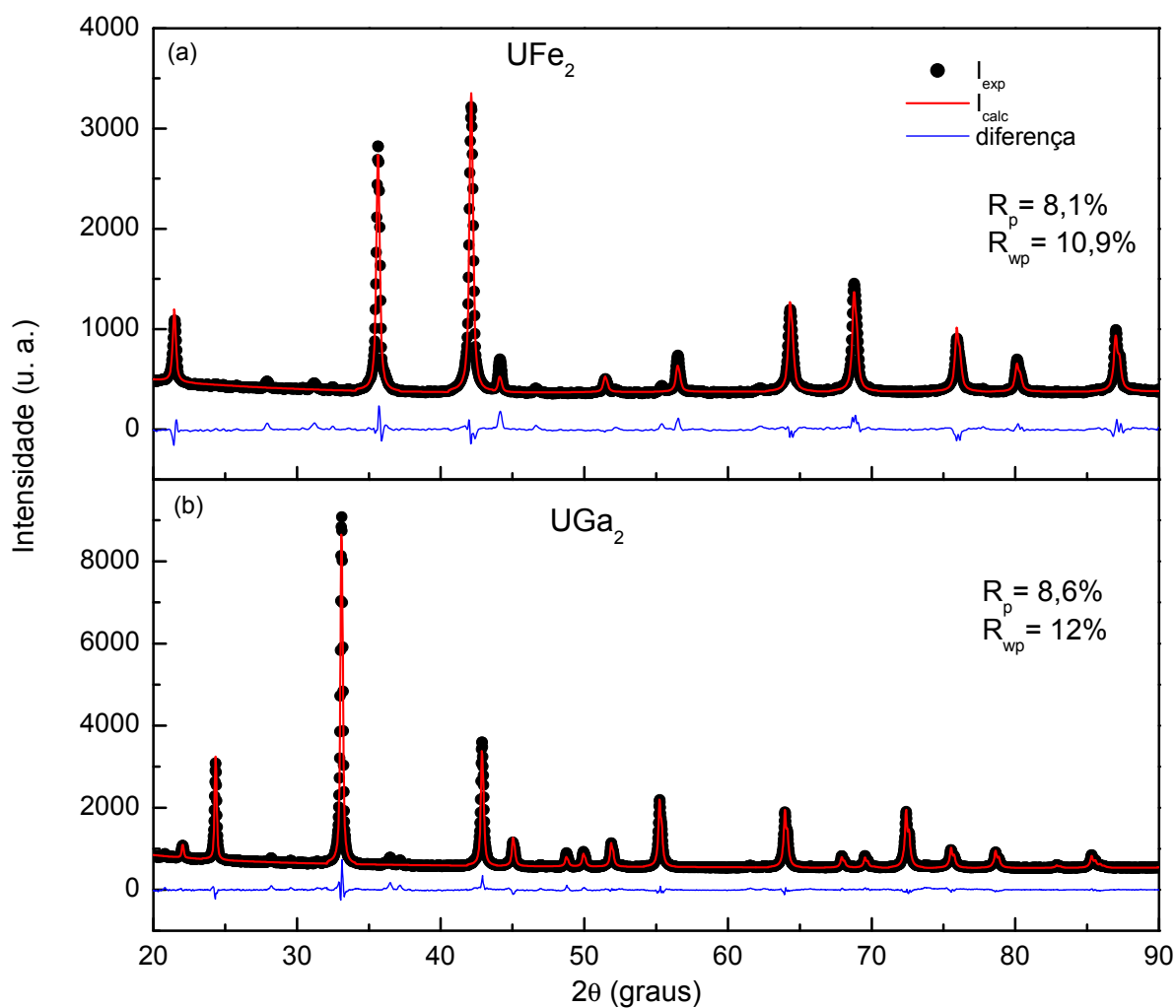


Figura A1- Difratomogramas de raios-X das amostras UFe_2 (a) e UGa_2 (b). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura hexagonal $P6_3/mmc$ e $P6/mmm$ para UFe_2 e UGa_2 , respectivamente. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

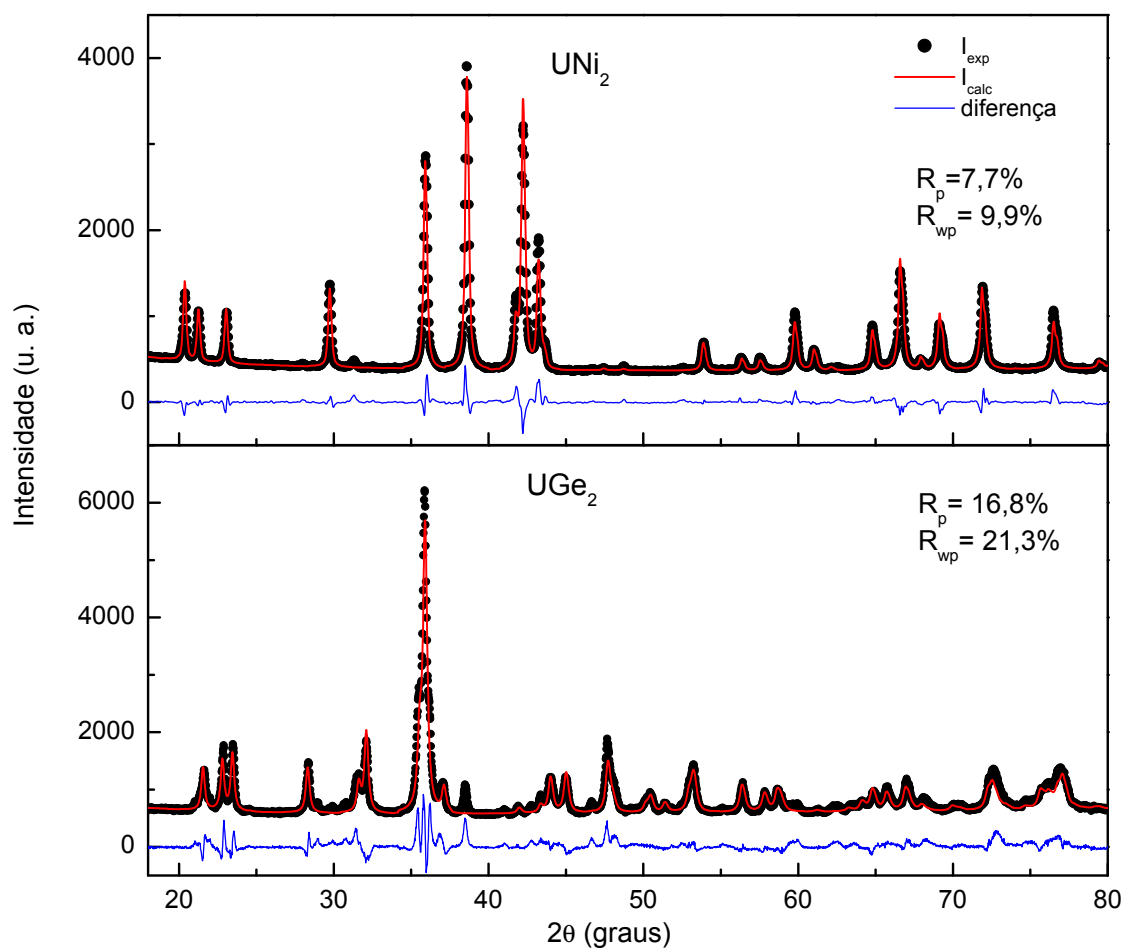


Figura A2- Difratomogramas de raios-X das amostras UNi_2 (parte superior) e UGe_2 (parte inferior). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura cúbica $Fd-3m$ e ortorrômbica $Cmcm$ para UFe_2 e UGe_2 , respectivamente. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

As estruturas UM_2 com $M = \text{Fe, Ga, Ni e Ge}$ são mostradas na Figura A3 abaixo.

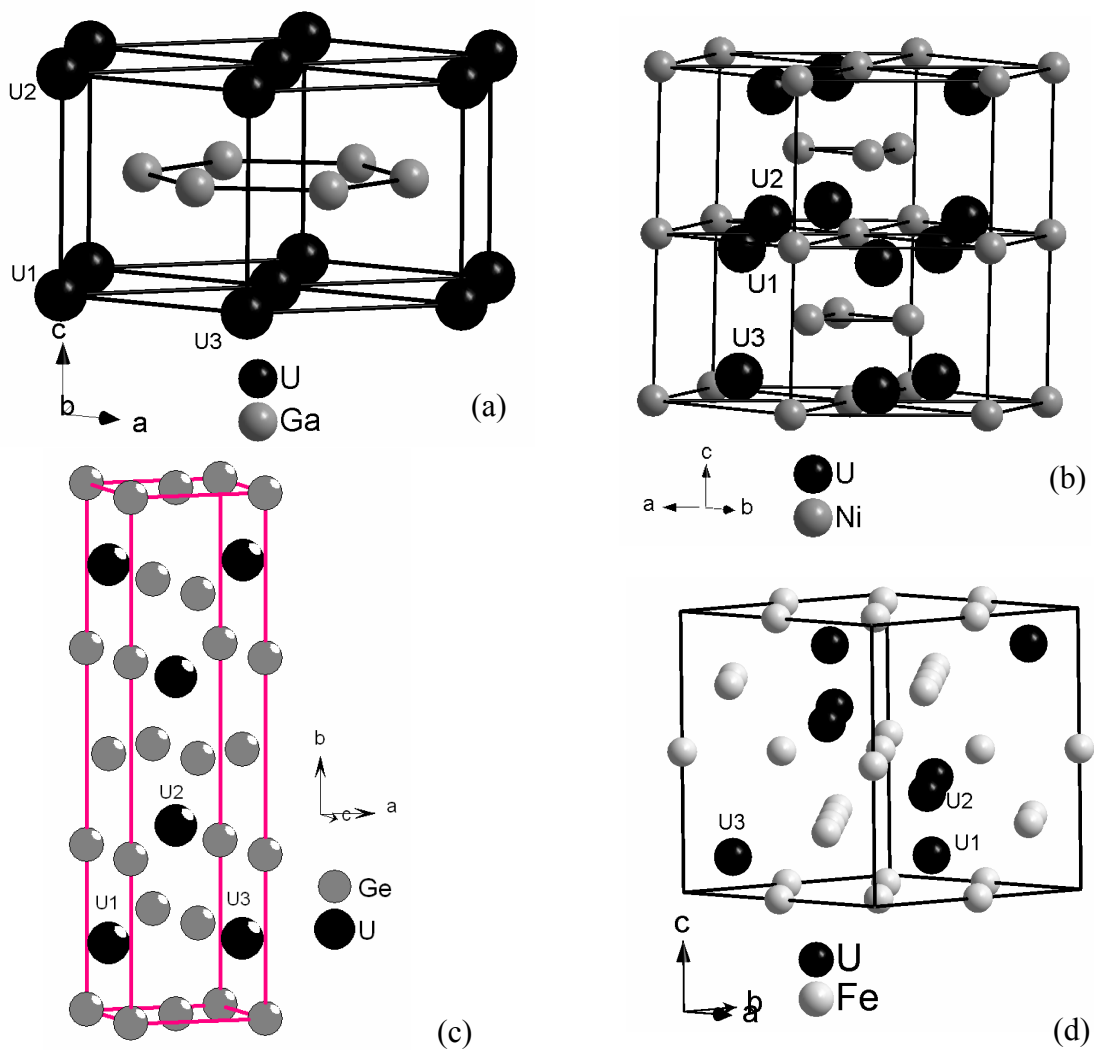


Figura A3- Estruturas cristalográficas de UGa_2 (a), UNi_2 (b), UGe_2 (c) e UFe_2 (d).

A seguir mostraremos os difratogramas das amostras da série $U(Ga,M)_2$. Em alguns casos observamos a presença de picos extras que foram identificados como sendo pequenas quantidades ($<5\%$) das fases UGa_3 e UO_2 , indesejadas. Na Figura A4 mostramos os difratogramas das amostras da série $(UGa_{1-x}Al_x)_2$ com $x=0,01$, $0,05$ e $0,1$. Os respectivos parâmetros do refinamento Rietveld para a amostra $U(Ga_{0,95}Al_{0,05})_2$ são mostrados na Tabela A1.

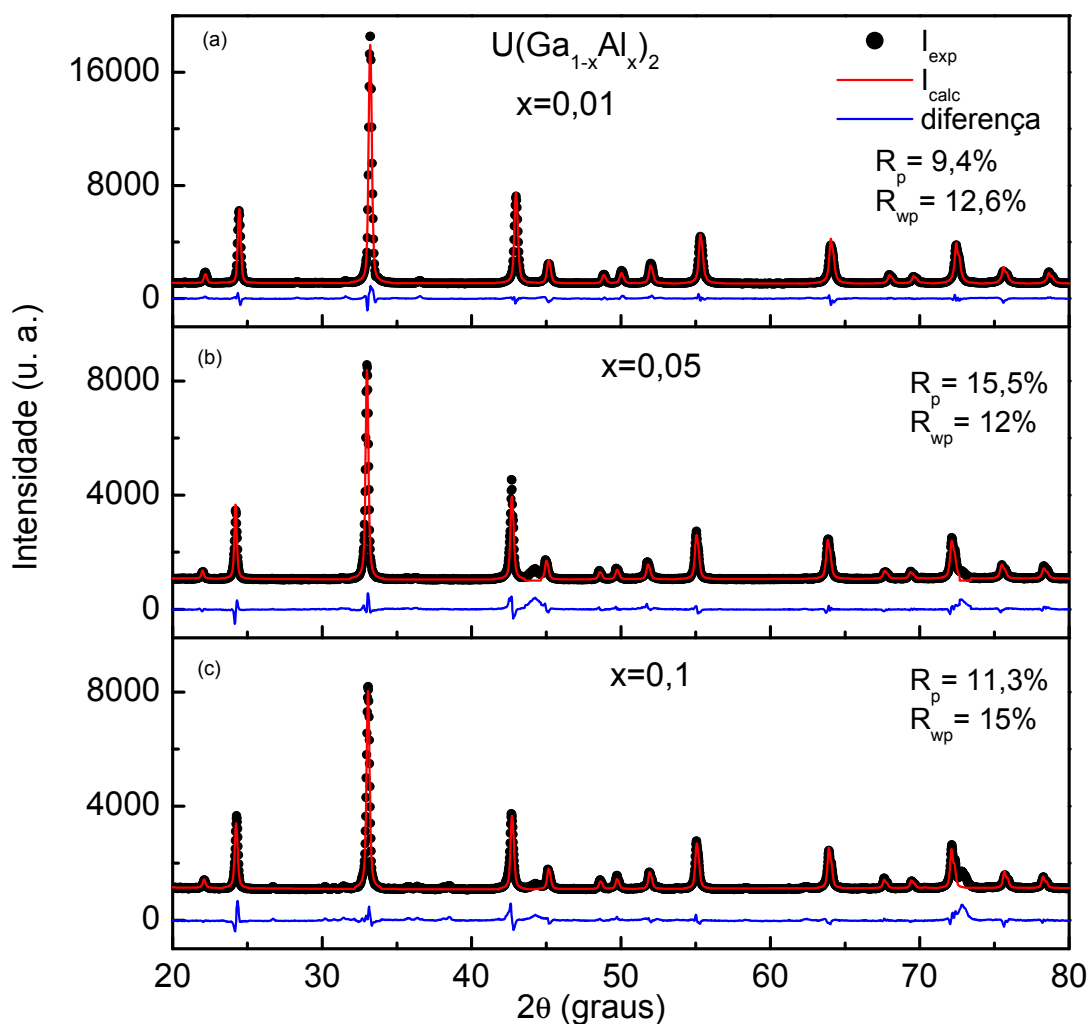


Figura A4- Difratogramas de raios-X das amostras da série $U(Ga_{1-x}Al_x)_2$ com $x=0,01$ em (a), $x=0,05$ em (b) e $x=0,1$ em (c). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura hexagonal $P6/mmm$. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

APÊNDICE A

Tabela A1- Dados do refinamento Rietveld para $\text{UGa}_{1,9}\text{Al}_{0,1}$

Formula química		U ₁ Ga _{1,9} Al _{0,1}				
Comprimento de onda (Å)		1,54187 - (Cu-Kα)				
Dados do perfil de estrutura						
Massa molar (g/mol)	373,20	Densidade calculada (g/cm ³)	10			
Grupo espacial (N ^o .)	P 6/m m m (191)					
Parâmetros de rede						
a, b, c (Å)	4,219(2), 4,219(2), 4,012(3)					
Volume (Å ³)	61,85 (5)					
α, β, γ (grau)	90, 90, 120					
Orientação preferencial	110					
Parâmetro de orientação preferencial	0,981(6)					
Parâmetro de assimetria do pico	0,03(2)					
Refinamento Rietveld						
Num. de variáveis	15					
Fit de perfil	Pseudo-Voigt					
R (esperado) (%)	7,60	R (pefil) (%)	12,01			
R (wp) (%)	15,54	R (Bragg) (%)	5,06			
χ ²	4,21					
Ocupação, coordenadas atômicas e parâmetros B de deslocamento isotrópico						
Atom.	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B (Å ²)
U	1a	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,79(3)
Ga	2d	0,950000	0,333330	0,666660	0,500000	1.3768
Al	2d	0,050000	0,333330	0,666660	0,500000	1.3768
Índices, valores de 2θ e Intensidades relativas calculada e observada						
h	k	l	2Theta	esp. - d	Icalc.	Iobs.
0	0	1	22,112	4,01682	30	28
0	1	0	24,328	3,65569	275	259
0	1	1	33,107	2,70364	950	1000
1	1	0	42,811	2,11061	415	506
0	0	2	45,106	2,00841	107	135
1	1	1	48,696	1,86839	36	40
0	2	0	49,849	1,82784	52	59
0	1	2	51,903	1,76025	81	103
0	2	1	55,162	1,66369	276	274
1	1	2	63,934	1,45495	276	260
1	2	0	67,765	1,38172	52	50
0	2	2	69,476	1,35182	43	45
0	0	3	70,242	1,33894	2	2
1	2	1	72,251	1,30658	289	302
0	1	3	75,567	1,25726	109	97
0	3	0	78,416	1,21856	89	86

As Figuras A5 e A6 mostram os difratogramas das amostras da série $(\text{UGa}_{1-x}\text{M}_x)_2$ com $\text{M}=\text{Ge}$, $x=0,006$ e $0,01$ e com $\text{M}=\text{Si}$, $x=0,003$ e $0,006$, respectivamente.

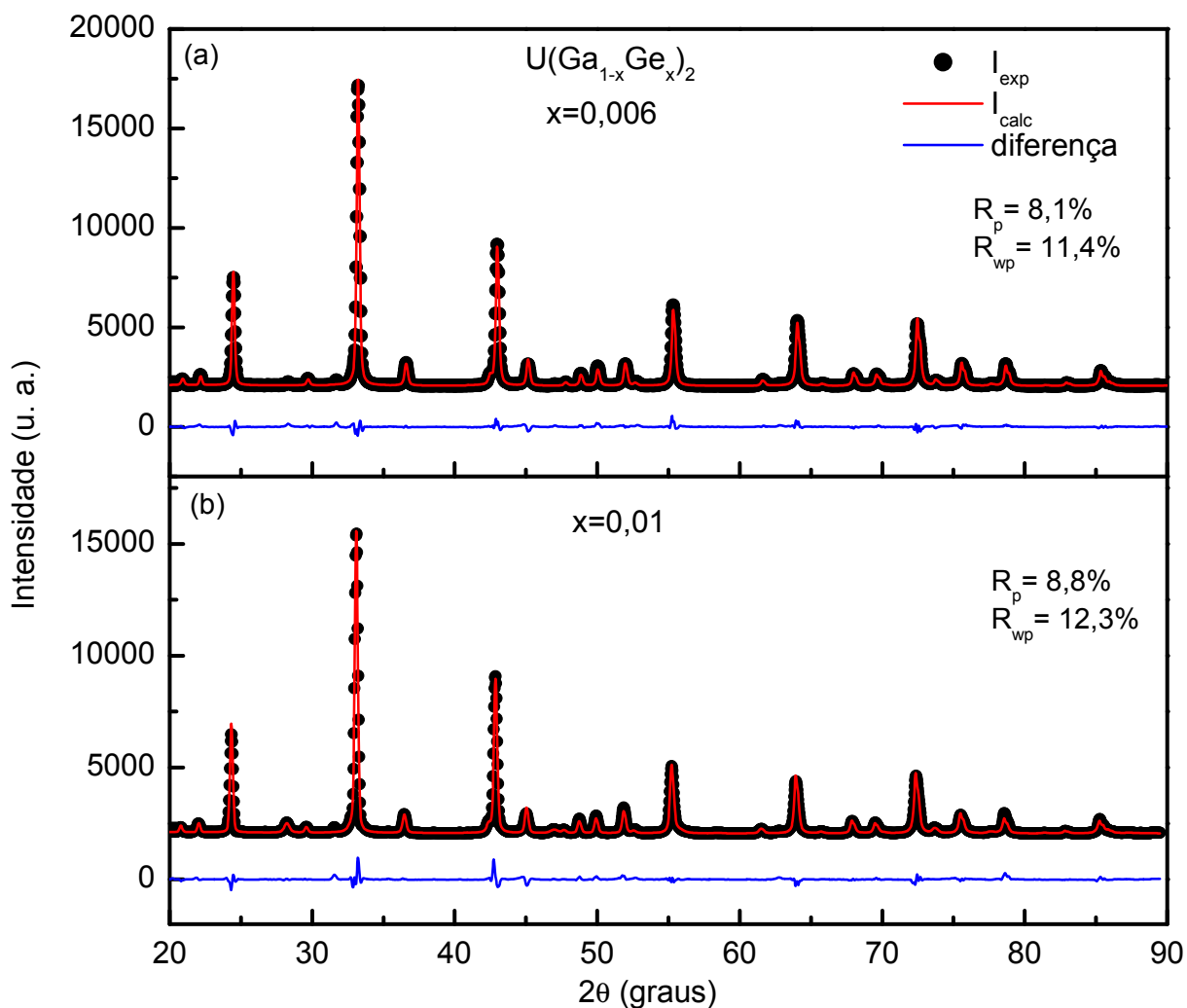


Figura A5- Difratogramas de raios-X das amostras da série $\text{U}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ com $x=0,006$ em (a) e $x=0,01$ em (b). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura hexagonal $P6/mmm$. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

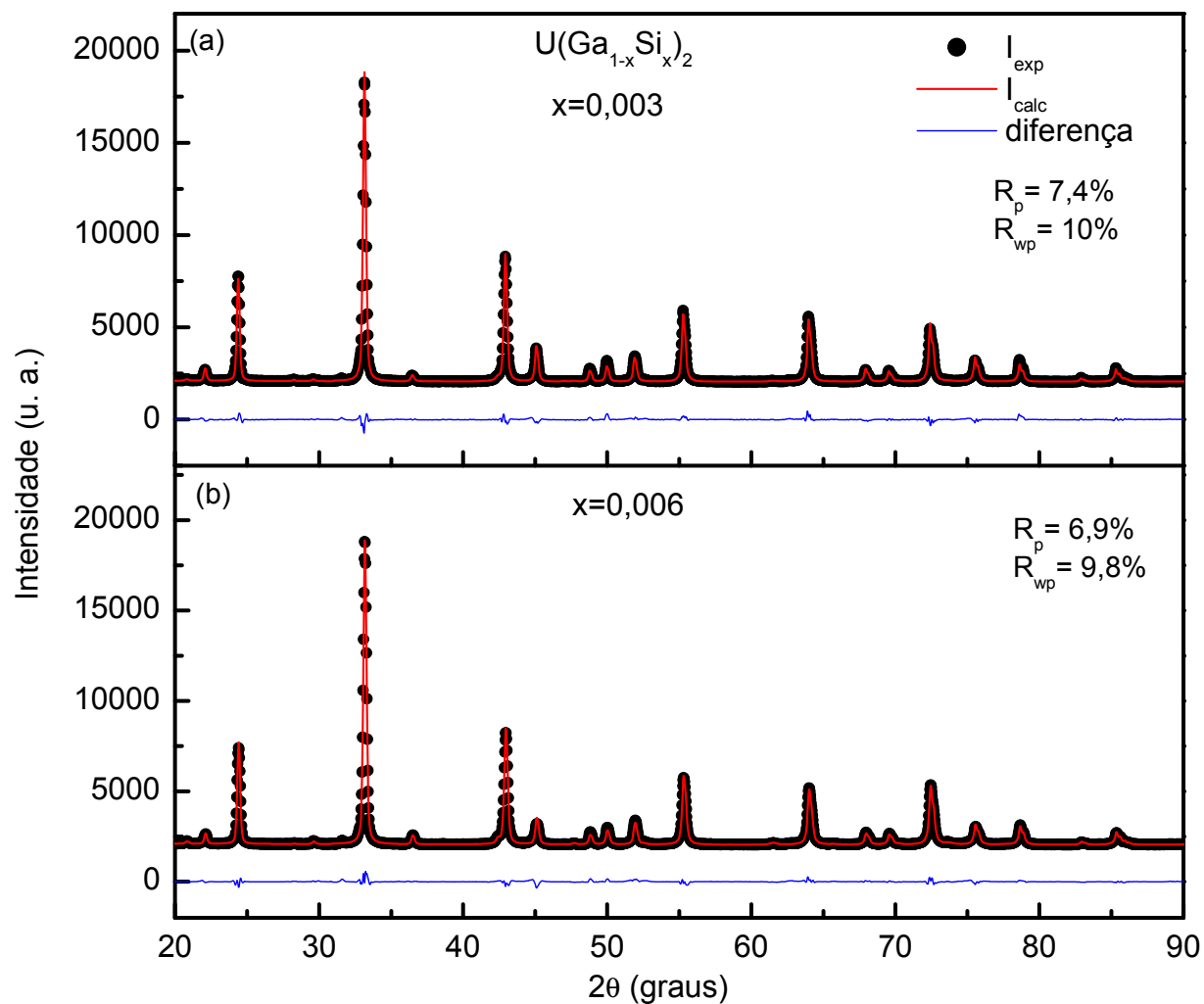


Figura A6- Difrátogramas de raios-X das amostras da série $U(Ga_{1-x}Si_x)_2$ com $x=0,003$ em (a) e $x=0,006$ em (b). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura hexagonal $P6/mmm$. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

As Figuras A7 e A8 mostram os difratogramas das amostras da série $(\text{UGa}_{1-x}\text{M}_x)_2$ com $\text{M}=\text{Fe}$, $x=0,003$ e $0,006$ e com $\text{M}=\text{Co}$, $x=0,003$ e $0,006$, respectivamente.

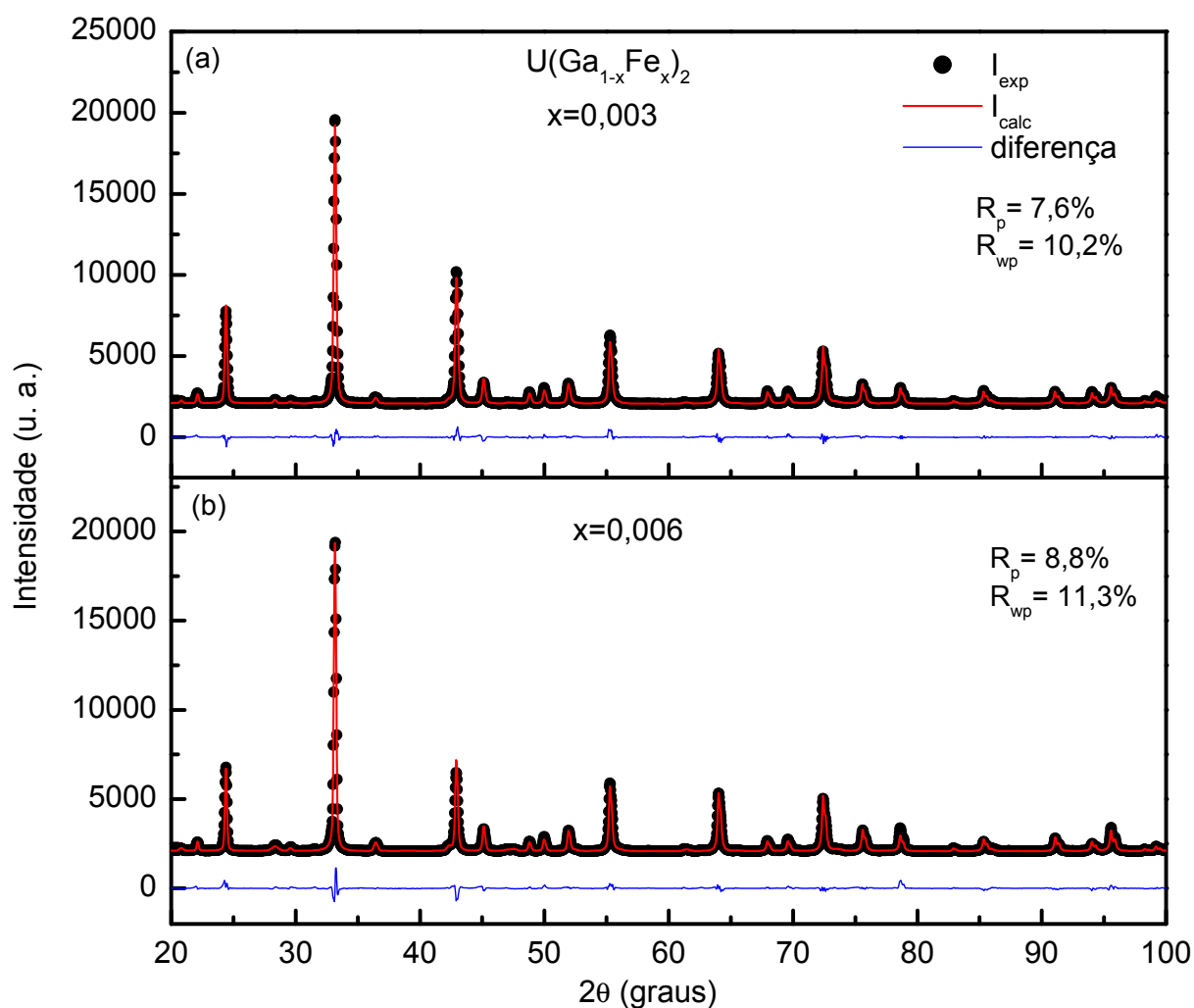


Figura A7- Difratogramas de raios-X das amostras da série $\text{U}(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ com $x=0,003$ em (a) e $x=0,006$ em (b). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura hexagonal $P6/\text{mmm}$. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

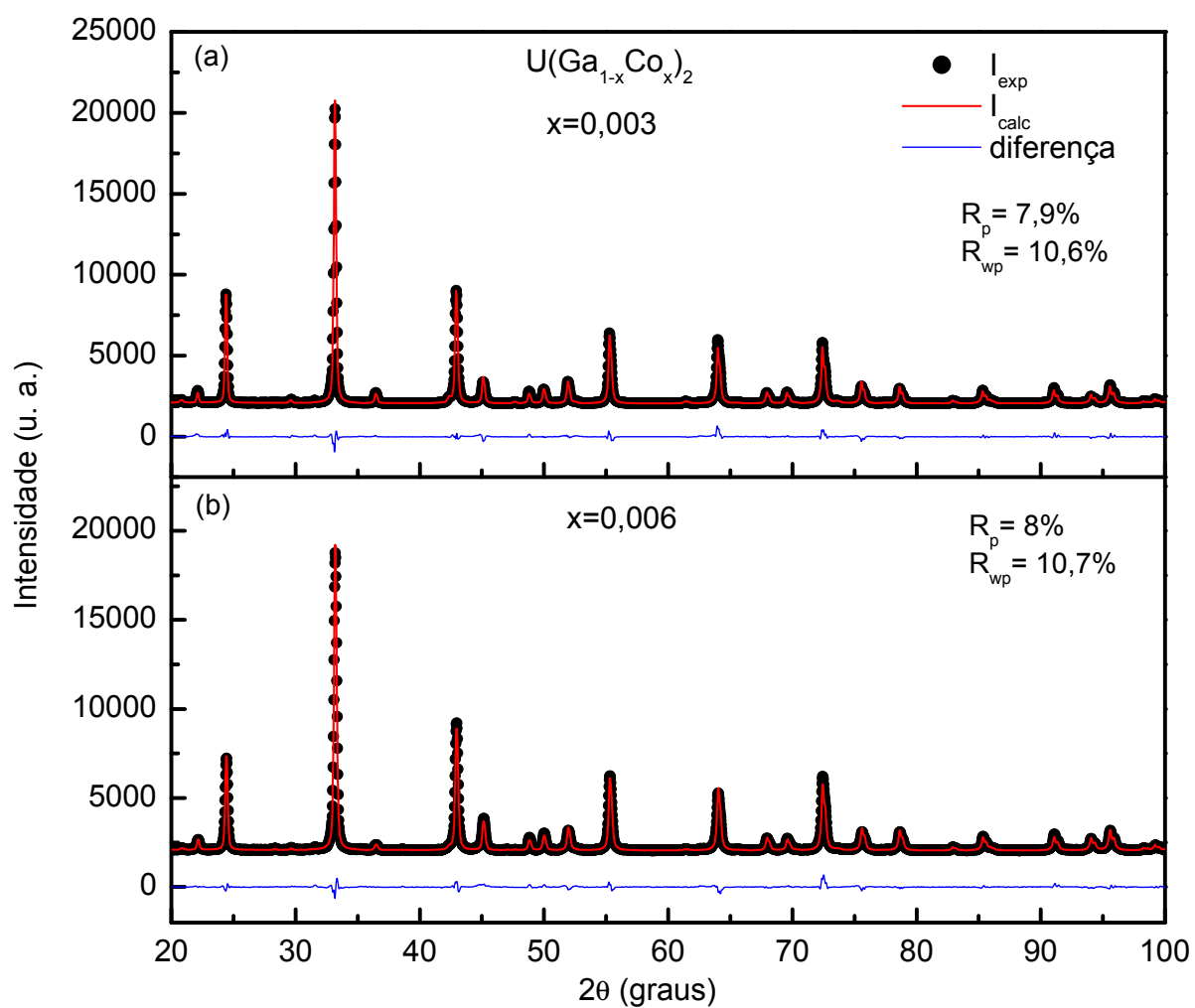


Figura A8- Difractogramas de raios-X das amostras da série $U(Ga_{1-x}Co_x)_2$ com $x=0.003$ em (a) e $x=0.006$ em (b). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura hexagonal $P6/mmm$. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

Os difratogramas das amostras da série $(\text{UGa}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ com $x=0,01$, $0,025$ e $0,5$ são mostrados na Figura A9.

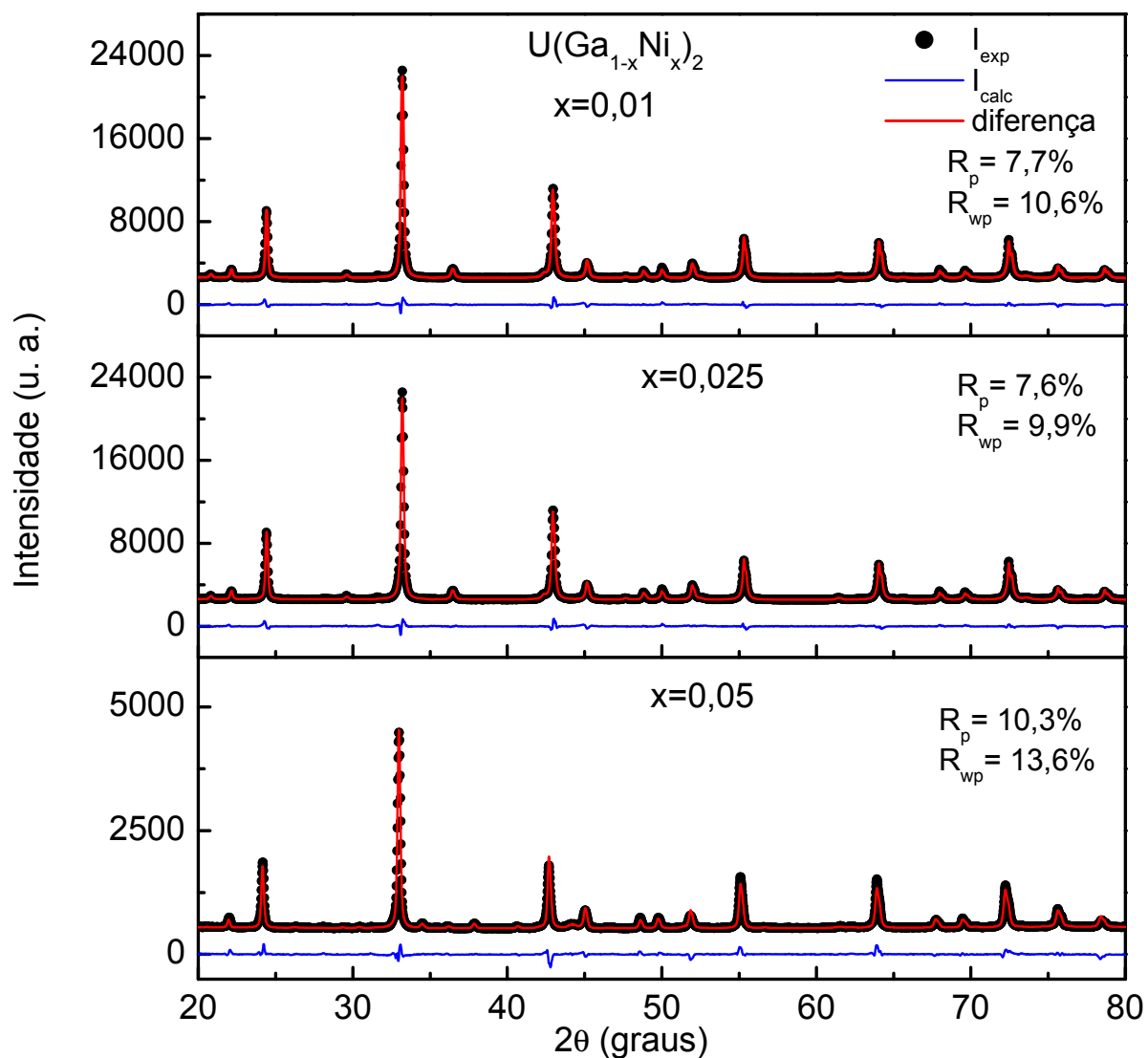


Figura A9- Difratogramas de raios-X das amostras da série $\text{U}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ com $x=0,01$ (parte superior), $x=0,025$ (meio) e $x=0,05$ (parte inferior). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura hexagonal $P6/mmm$. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

Para as amostras da série UMGa com M=Ni, Co e Pt obtivemos os difratogramas mostrados na Figura A10.

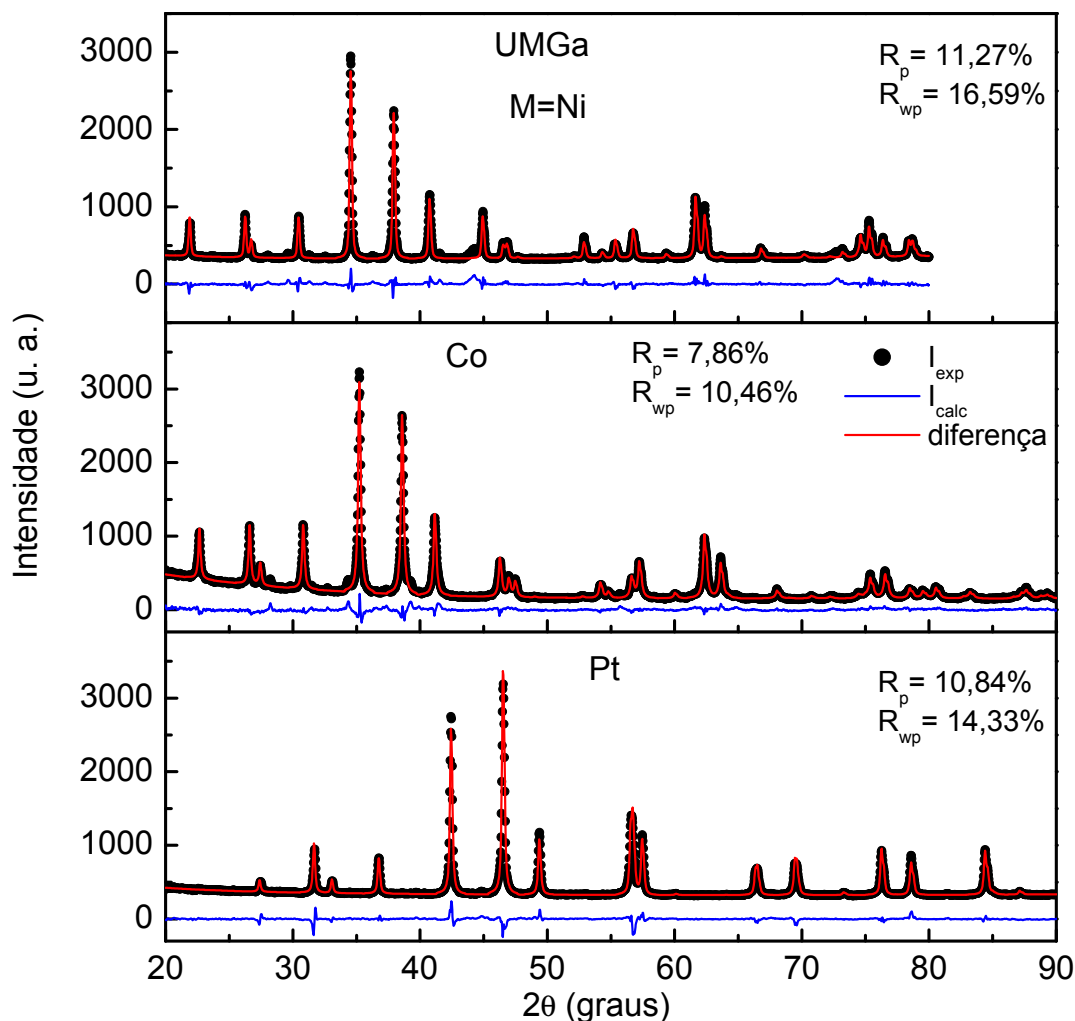


Figura A10- Difratogramas de raios-X das amostras de UMGa com M=Ni (parte superior), M=Co (meio) e M=Pt (parte inferior). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura hexagonal tipo Fe₂P para Ni e Co e com a estrutura hexagonal tipo ZrNiAl para Pt. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

Com os dados do refinamento mostramos as estruturas cristalográficas de UMGa como mostrado na Figura A11 abaixo.

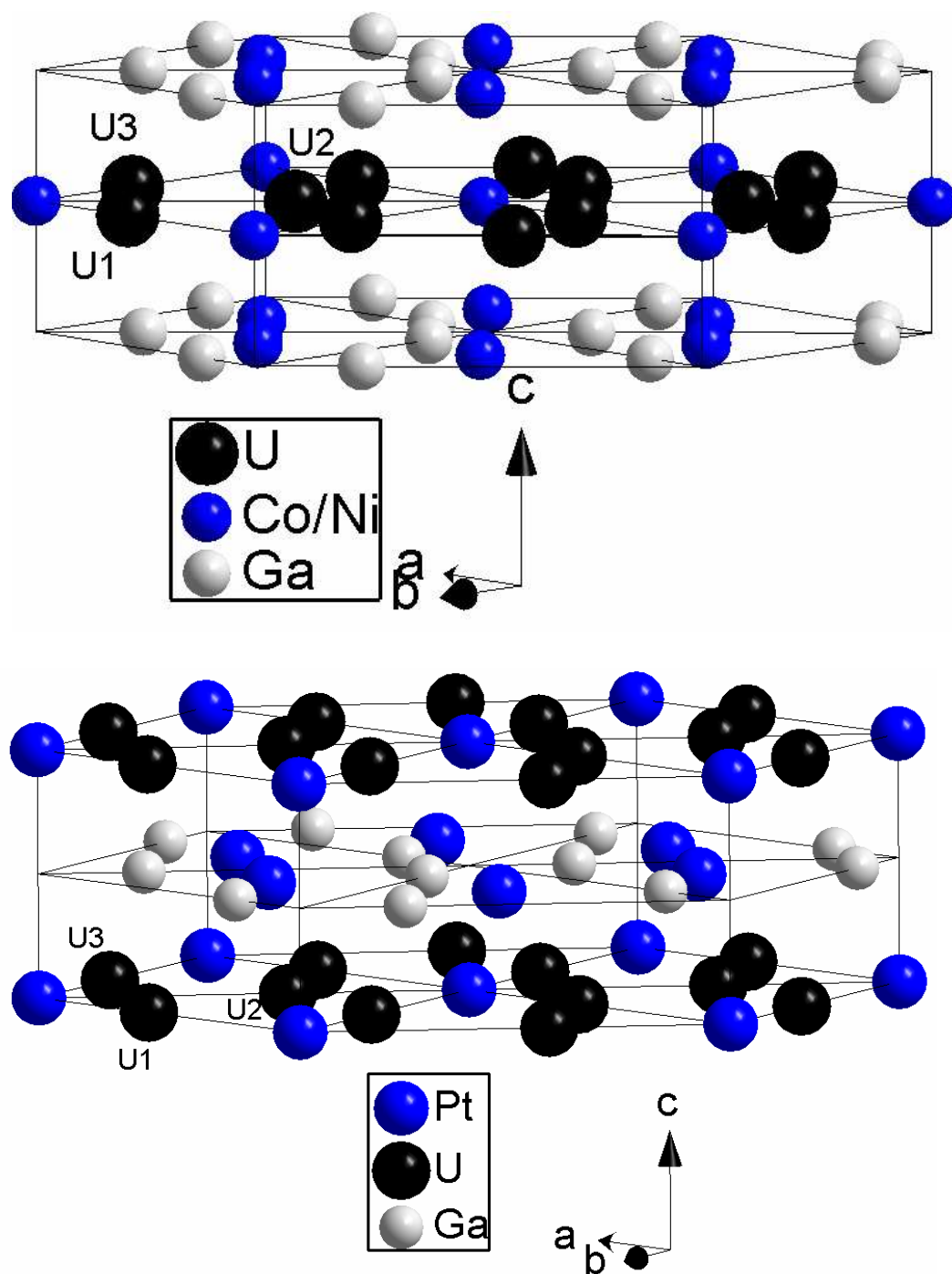


Figura A11- Estruturas cristalográficas de $UMGa_2$ com $M = \text{Ni}$ e Co (parte superior) e para $M = \text{Pt}$ (parte inferior).

Para as amostras da série RPtGa com R=Dy, Ho e Er obtivemos os difratogramas mostrados na Figura A12. Nas amostras desta série observamos a presença de pequenas proporções de fase espúria não identificada.

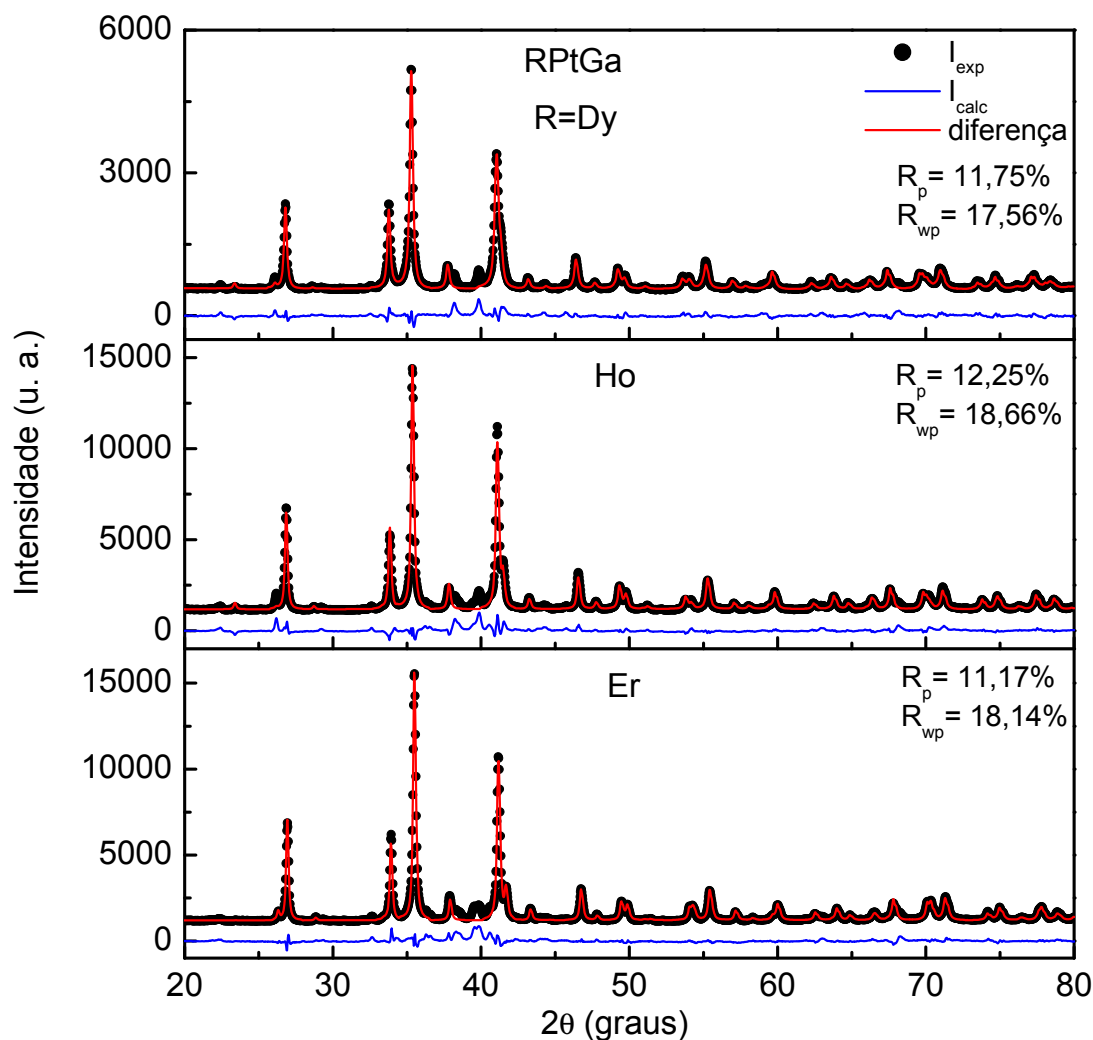


Figura A12- Difratogramas de raios-X das amostras de RPtGa com R=Dy (parte superior), R=Ho (meio) e R=Er (parte inferior). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura ortorrômbica Pnma. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

A Figura A13 mostra a estrutura cristalográfica de RPtGa com R=Dy, Ho e Er. Nesta estrutura as posições x e z de cada átomo são variáveis e podem ser refinadas. Os valores obtidos para cada R são mostrados na Tabela A2.

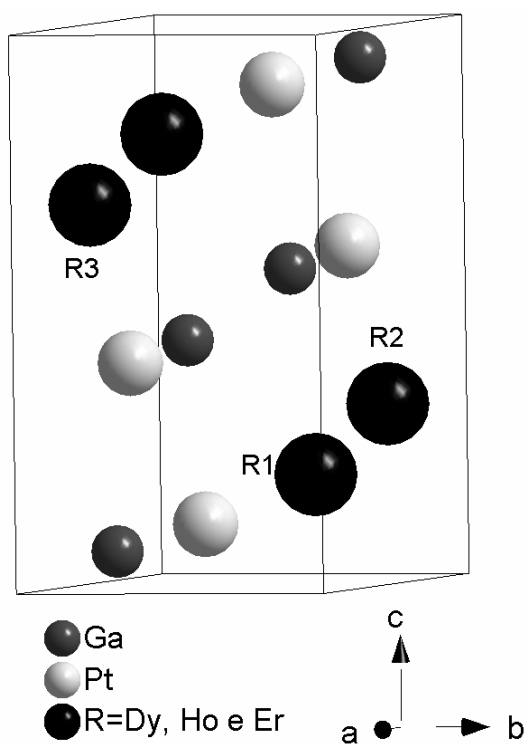


Figura A13- Estrutura cristalográfica de RPtGa_2 com $\text{R}=\text{Dy}$, Ho e Er .

Tabela A2- Posições x e z de cada átomo de RPtGa_2 ($\text{R}=\text{Dy}$, Ho e Er) na estrutura.

RPtGa	R	Pt	Ga
DyPtGa			
x	0,991	0,2202	0,323
z	0,6892	0,1004	0,425
HoPtGa			
x	0,985	0,2223	0,325
z	0,6957	0,0968	0,430
ErPtGa			
x	0,98698	0,2249	0,328
z	0,6936	0,1000	0,4310

Os difratogramas das amostras da série $(U_{1-y}Er_y)Ga_2$ com $y=0,2$, $0,5$, $0,6$, $0,8$ e 1 são mostrados nas Figuras A14 e A15.

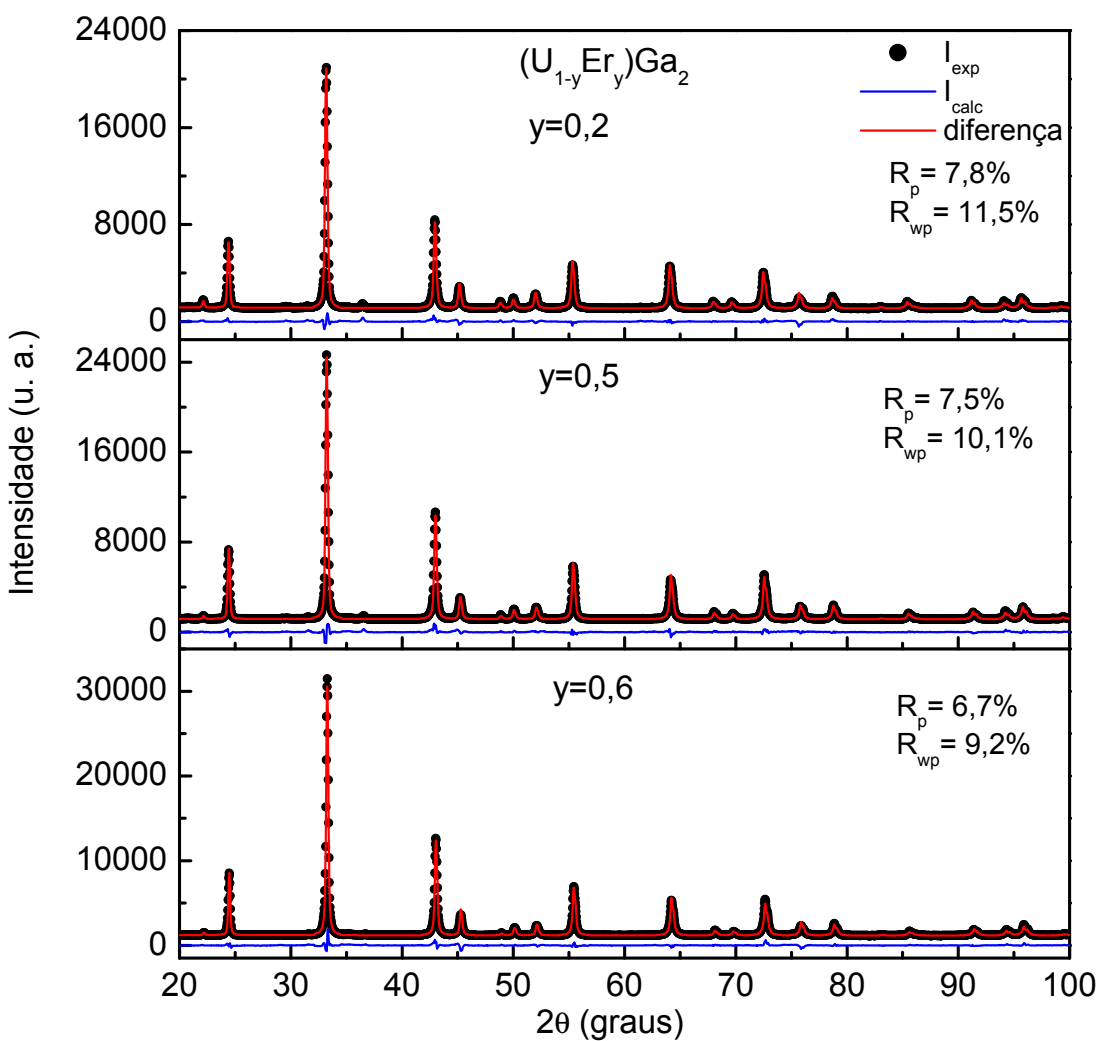


Figura A14- Difratogramas de raios-X das amostras da série $(U_{1-y}Er_y)Ga_2$ com $y=0,2$ (parte superior), $x=0,5$ (meio) e $x=0,6$ (parte inferior). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura hexagonal $P6/mmm$. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

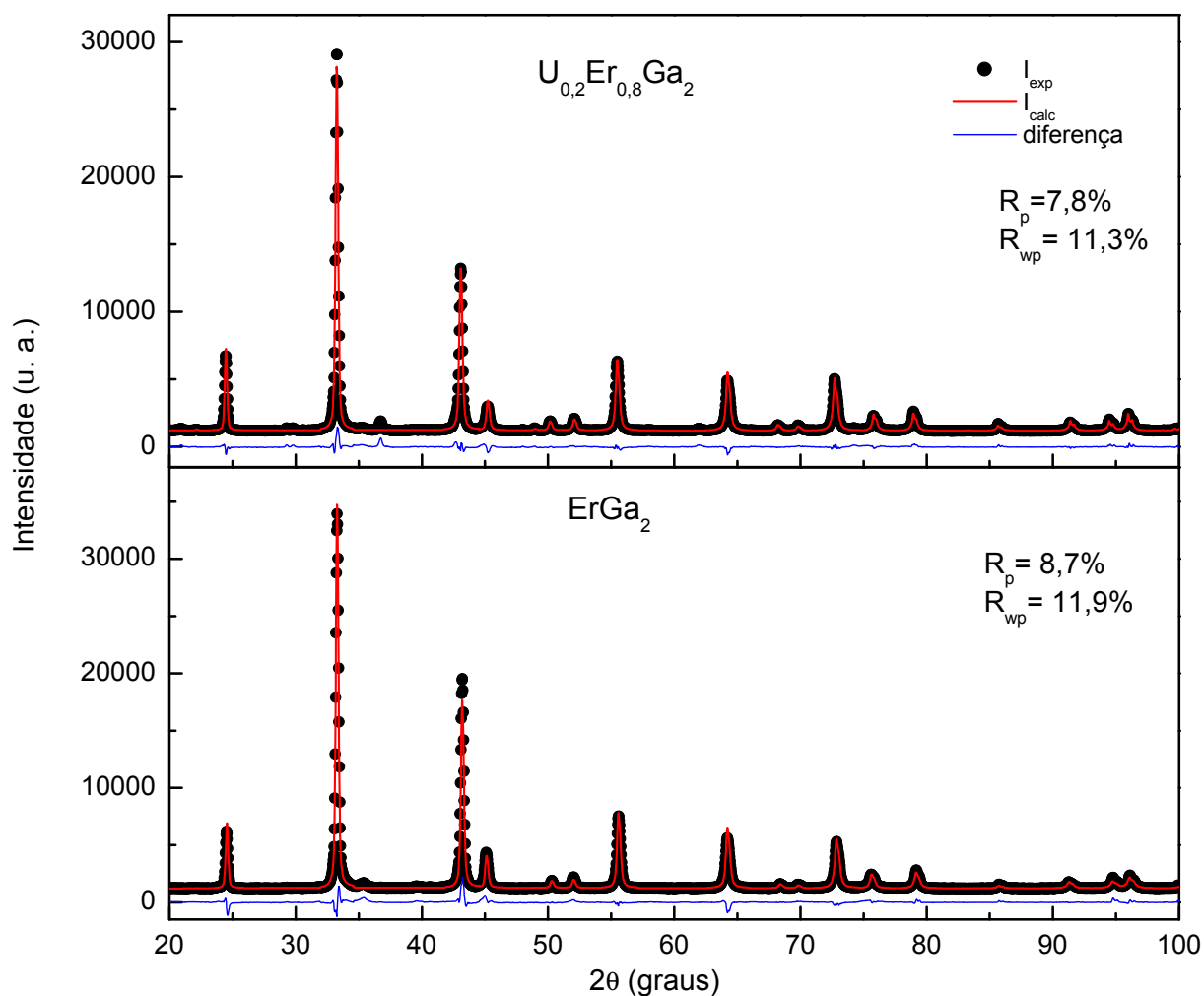


Figura A15- Difrátogramas de raios-X das amostras $U_{0.2}Er_{0.8}Ga_2$ (parte superior) e $ErGa_2$ (parte inferior). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura hexagonal P6/mmm. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

Na Tabela A3 mostramos os parâmetros do refinamento Rietveld para a amostra $U_{0.4}Er_{0.6}Ga_2$. Na sequência, mostramos os difratogramas das amostras da série $(U_{1-y}Dy_y)Ga_2$ com $y=0,1, 0,2, 0,6, 0,8$ e 1 (Figuras A16 e A17)

Tabela A3- Dados do refinamento Rietveld para $U_{0,4}Er_{0,6}Ga_2$

Formula química		U _{0,4} Er _{0,6} Ga ₂				
Comprimento de onda (Å)		1,54187 - (Cu-Kα)				
Dados do perfil de estrutura						
Massa molar (g/mol)	335,01	Densidade calculada (g/cm ³)	9,08			
Grupo espacial (N ^o .)	P 6/m m m (191)					
Parâmetros de rede						
a, b, c (Å)	4,202(1), 4,202(1), 4,004(1)					
volume (Å ³)	61,24(5)					
α, β, γ (grau)	90, 90, 120					
Orientação preferencial	101					
Parâmetro de orientação preferencial	1,091(4)					
Parâmetro de assimetria do pico	0,016(8)					
Refinamento Rietveld						
Num. de variáveis	15					
Fit de perfil	Pseudo-Voigt					
R (esperado) (%)	4,35	R (pefil) (%)	6,72			
R (wp) (%)	9,24	R (Bragg) (%)	3,11			
χ ²	4,5					
Ocupação, coordenadas atômicas e parâmetros B de deslocamento isotrópico						
Atom.	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B (Å ²)
U	1a	0,400000	0,000000	0,000000	0,000000	1,19(3)
Er	1a	0,600000	0,000000	0,000000	0,000000	1,19(3)
Ga	2d	1,000000	0,333330	0,666660	0,500000	1,55(4)
Índices, valores de 2θ e Intensidades relativas calculada e observada						
h	k	l	2θ	esp.- d	Icalc.	Iobs.
0	0	1	22,182	4,00427	8	8
0	1	0	24,441	3,63903	216	216
0	1	1	33,241	2,69307	991	1000
1	1	0	43,017	2,10099	438	457
0	0	2	45,255	2,00214	125	115
1	1	1	48,918	1,86045	9	10
0	2	0	50,093	1,81951	38	37
0	1	2	52,096	1,75417	57	57
0	2	1	55,422	1,65652	267	264
1	1	2	64,208	1,44941	236	233
1	2	0	68,118	1,37542	32	32
0	2	2	69,788	1,34654	27	27
1	2	1	72,621	1,30082	227	244
0	1	3	75,861	1,25312	99	88
0	3	0	78,845	1,21301	85	85
0	3	1	83,139	1,16091	4	4
1	2	2	85,604	1,13368	31	32
1	1	3	86,270	1,12663	3	4

0	2	3	91,408	1,07623	59	56
2	2	0	94,323	1,05050	46	50
0	3	2	95,888	1,03746	86	92
2	2	1	98,591	1,01611	3	3
1	3	0	99,497	1,00928	13	14

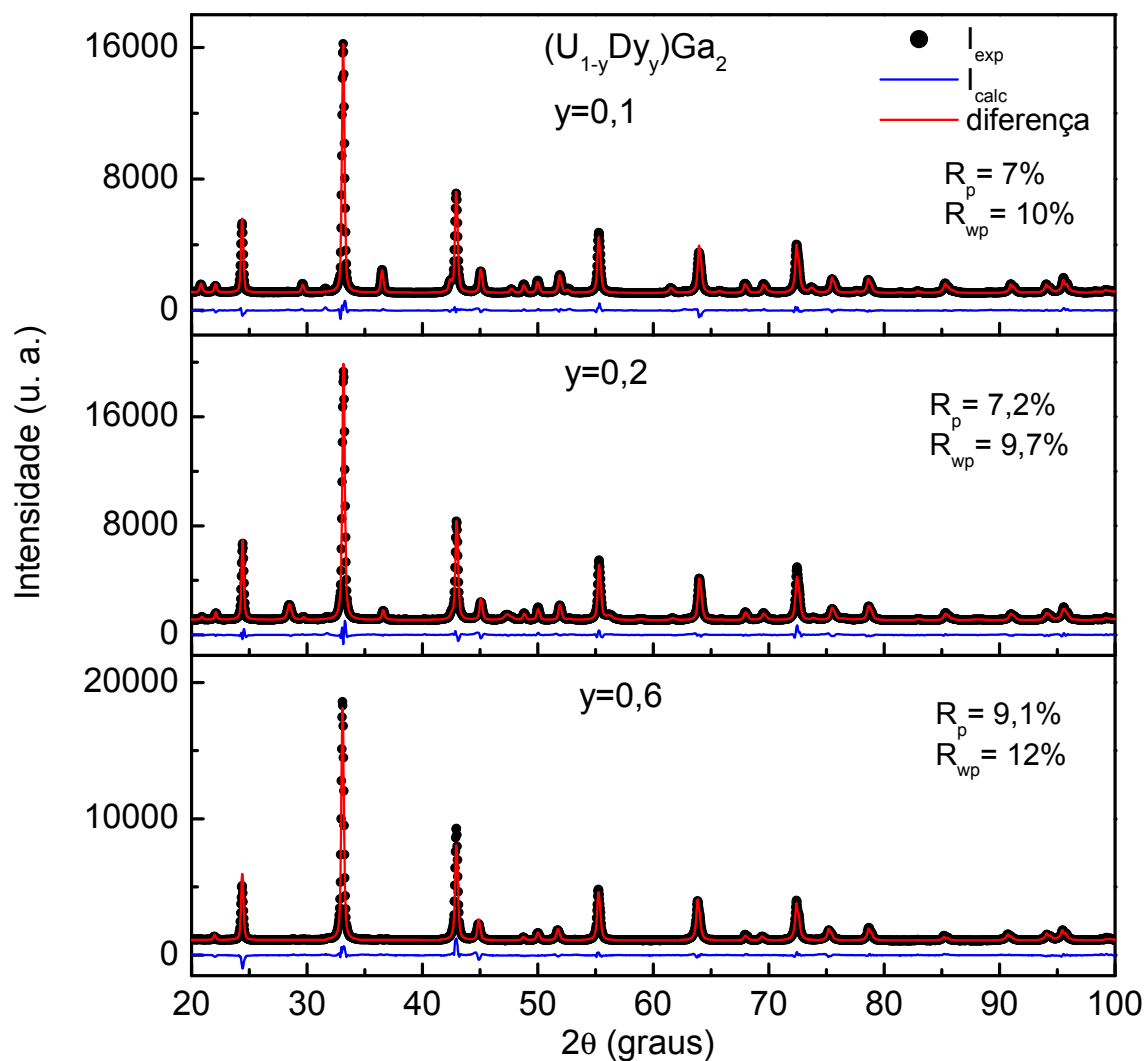


Figura A16- Difratomogramas de raios-X das amostras da série $(U_{1-y}Dy_y)Ga_2$ com $y=0,1$ (parte superior), $x=0,2$ (meio) e $x=0,6$ (parte inferior). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura hexagonal P6/mmm. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.

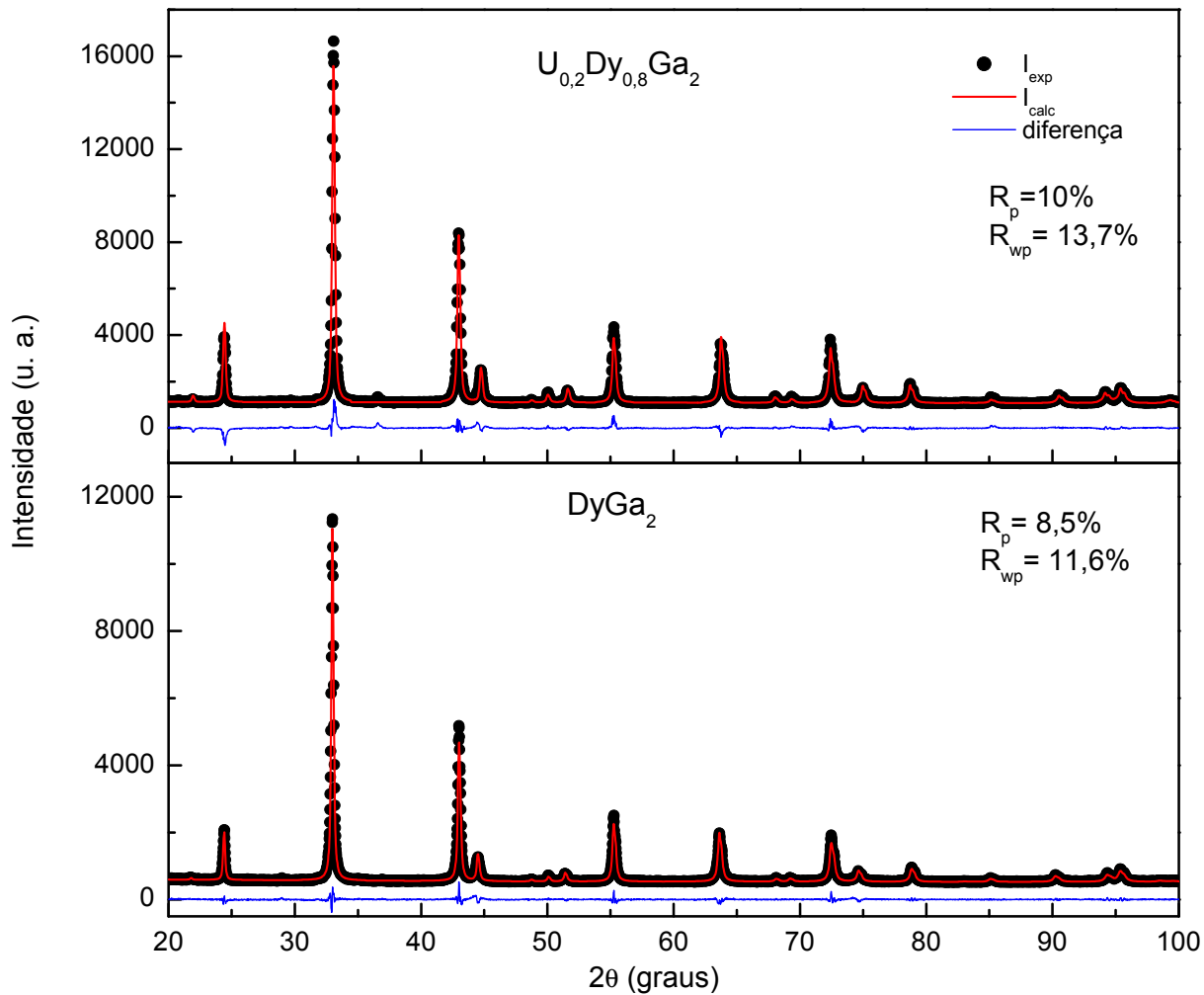


Figura A17- Difrátogramas de raios-X das amostras $U_{0.2}Dy_{0.8}Ga_2$ (parte superior) e $DyGa_2$ (parte inferior). As linhas em vermelho representam o espectro simulado com a estrutura hexagonal P6/mmm. Em azul mostramos a diferença entre os espectros experimental e simulado.