



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Vinícius da Silva Ramos de Sousa

**Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com Terras Raras**

Rio de Janeiro  
2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Vinícius da Silva Ramos de Sousa

**Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com Terras Raras**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências (Física), ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Jorge von Ranke Perlingeiro

Rio de Janeiro  
2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/D

S725 Sousa, Vinícius da Silva Ramos de.

Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com Terras Raras / Vinícius da Silva Ramos de Sousa. – 2010.

163f. : il.

Orientador: Pedro Jorge von Ranke Perlingeiro  
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Matéria condensada – Teses. 2. Magnetismo – Teses. 3. Terras-raras – Teses. I. Perlingeiro, Pedro Jorge von Ranke. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares. III. Título.

CDU 538.9

Autorizo, apenas para fins acadêmicos ou científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

---

Assinatura

---

Data

## Vinícius da Silva Ramos de Sousa

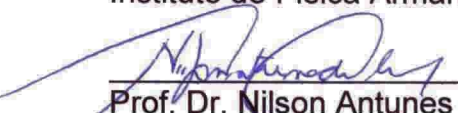
### Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com terras raras


Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências (Física), ao Programa de Pós Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovado em 30/06/2010


Banca Examinadora:

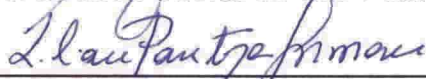
  
Prof. Dr. Pedro Jorge Von Ranke Perlingeiro (Orientador)  
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT-UERJ)

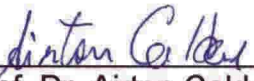
  
Prof. Dr. Nilson Antunes de Oliveira  
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT-UERJ)

  
Prof. Dr. Marcus Vinícius Tovar Costa  
Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira (Cap-UERJ)

  
Prof. Dr. Flavio César Guimarães Gandra  
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

  
Prof. Dr. Sérgio Gama  
Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP)

  
Profa. Dra. Lilian Pantoja Sosman  
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT-UERJ)

  
Prof. Dr. Ailton Caldas  
Universidade Gama Filho (UGF)

## DEDICATÓRIA

Ao meu filho,  
João Vinícius.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida e por todas as coisas boas que me aconteceram nestes anos de doutoramento.

Um agradecimento especial ao prof. Dr. Pedro von Ranke, meu orientador, que desde o último ano de minha graduação tem me oferecido suporte e me guiado pelos caminhos espinhosos da pesquisa em física. Devo confessar que trabalhar ao seu lado foi um desejo que me ocorreu quando cursei a disciplina Eletromagnetismo 1, ainda no 5º período da graduação. Através da forma simples de ensinar algo tão complicado, senti que teria muito a aprender contigo, e esta é uma forma singela de expressar minha felicidade por trabalhar ao seu lado.

Um agradecimento à minha esposa Maria Clara, que ficará com ciúmes por eu ter agradecido primeiro ao meu orientador.

Um agradecimento aos meus pais, Manoel e Maria da Glória, por tudo o que me ensinaram e por permitir que eu fizesse o meu caminho sempre com seu apoio.

Aos meus irmãos, Vanessa, Vitor e Vanúbia. Amo vocês.

Aos meus familiares que torcem pelo meu sucesso e me ajudam sempre que possível.

À Carla Mello, colega de grupo por muitos anos e de certa forma responsável por eu realizar as pesquisas que tenho feito.

Ao prof. Adilson. Sem você no meu caminho nada disso teria sido possível. Obrigado por enxergar algo a mais e apostar num aluno de ensino médio de uma escola pública. A você minha eterna gratidão.

Ao Dr. Alexandre Magnus G. Carvalho pela boa vontade em apresentar os laboratórios da Unicamp a um teórico por formação, e não por convicção. E ajudar a ampliar meus horizontes na pesquisa em Física. Um agradecimento também pelos dados experimentais cedidos para esta tese.

Ao prof. Dr. Edison Plaza que durante meu doutoramento ajudou nas discussões e contribuiu diretamente para esta tese. Um agradecimento também pelos bons momentos vividos nas nossas peregrinações pelos laboratórios da Unicamp, nos trabalhos de campo que realizei naquela instituição.

Ao prof. Dr. Flávio Gandra (e seu grupo de trabalho) por abrir as portas do seu laboratório a um forasteiro e pelo tratamento excepcional a mim concedido durante os estágios na Unicamp.

Ao prof. Dr. Nilson Antunes por algumas discussões que ajudaram a esclarecer dúvidas sobre o magnetismo, e que contribuíram para esta tese.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Física da UERJ.

Aos demais colegas da UERJ presentes em minha trajetória nesta instituição.

Aos colegas do grupo de magnetismo.

Aos secretários do Programa de Pós-Graduação em Física, Rogério Teixeira e Izabel Christina, sempre prestativos e prontos a ajudar nos esclarecimentos dos trâmites burocráticos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade dada a mim de desenvolver esta pesquisa.

À Fundação Carlos Chagas Filho de Apoio à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (Faperj) pelo financiamento concedido para que este trabalho fosse desenvolvido.



Humanity needs practical men, who get the most out of their work, and, without forgetting the general good, safeguard their own interests. But humanity also needs dreamers, for whom the disinterested development of an enterprise is so captivating that it becomes impossible for them to devote their care to their own material profit.

Without doubt, these dreamers do not deserve wealth, because they do not desire it. Even so, a well-organized society should assure to such workers the efficient means of accomplishing their task, in a life freed from material care and freely consecrated to research.

*Marie Curie*

## RESUMO

Sousa, Vinícius da Silva Ramos de. *Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com Terras Raras*. 2010. 163f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

O efeito magnetocalórico, base da refrigeração magnética, é caracterizado por duas quantidades: a variação isotérmica da entropia ( $\Delta S_T$ ) e a variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_S$ ); que são obtidas sob variações na intensidade de um campo magnético aplicado. Em sistemas que apresentam anisotropia magnética, pode-se definir o efeito magnetocalórico anisotrópico, o qual, por definição, é calculado sob variações na direção de aplicação de um campo magnético cuja intensidade mantém-se fixa, e é caracterizado por duas quantidades: a variação anisotrópico-isotérmica da entropia ( $\Delta S_{an}$ ) e a variação anisotrópico-adiabática da temperatura ( $\Delta T_{an}$ ). O efeito magnetocalórico e o efeito magnetocalórico anisotrópico foram estudados nos compostos intermetálicos formados por terras e outros materiais não magnéticos:  $RNi_2$ ,  $RNi_5$ ,  $RZn$  e  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$ . Os cálculos foram feitos partindo de hamiltonianos modelo que incluem as interações de troca, Zeeman, de campo cristalino e quadrupolar.

**Palavras-chave:** Efeito magnetocalórico. Efeito magnetocalórico anisotrópico. Intermetálicos. Terras raras. Campo cristalino. Reorientação de spin. Ferrimagnetismo.

## ABSTRACT

The magnetocaloric effect, which is the basis for magnetic refrigeration, is characterized by two quantities: the isothermal entropy change ( $\Delta S_T$ ) and the adiabatic temperature change ( $\Delta T_S$ ), which are evaluated under variations in the intensity of an applied magnetic field. In magnetic systems presenting magnetic anisotropy, one can define the anisotropic magnetocaloric effect, which, by definition, is evaluated under variations in the direction of an applied magnetic field of fixed intensity, and is also characterized by two quantities: the anisotropic-isothermal entropy change ( $\Delta S_{an}$ ) and the anisotropic-adiabatic temperature change ( $\Delta T_{an}$ ). The magnetocaloric effect and the anisotropic magnetocaloric effect were studied in intermetallic compounds formed by rare earths and others non-magnetic materials:  $RNi_2$ ,  $RNi_5$ ,  $RZn$  e  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$ . The calculations were performed starting from model Hamiltonians that take into account exchange, Zeeman, crystal field and quadrupolar interactions.

**Keywords:** Magnetocaloric effect. Anisotropic magnetocaloric effect. Intermetallics. Rare earths. Crystal field. Spin reorientation. Ferrimagnetism.

## LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1: Curva característica do parâmetro de troca em função da distância <math>r</math> entre dois íons localizados. O caráter oscilatório da interação em metais leva ao ferromagnetismo (quando a troca é positiva), ao antiferromagnetismo (troca negativa) ou paramagnetismo (troca nula).....</p>	20
<p>Figura 2: Distribuição octaédrica de seis cargas pontuais num cubo. ....</p>	24
<p>Figura 3: Distribuição cúbica e tetraédrica (traços azuis) de cargas pontuais.....</p>	25
<p>Figura 4: Estimativa do número de artigos publicados anualmente sobre o efeito magnetocalórico.....</p>	36
<p>Figura 5: Diagrama Entropia vs. Temperatura ilustrando a existência do efeito magnetocalórico.....</p>	37
<p>Figura 6: Curva característica de <math>-\Delta S_T</math> vs. <math>T</math> para um sistema ferromagnético usual, note que o máximo valor da variação da entropia ocorre na temperatura crítica.....</p>	40
<p>Figura 7: Curva característica de <math>\Delta T_S</math> vs. <math>T</math> para um ferromagneto simples. O máximo ocorre próximo à temperatura crítica.....</p>	41
<p>Figura 8: As principais direções cristalográficas de uma estrutura cúbica e de uma estrutura hexagonal. <math>\langle uv0 \rangle</math> e <math>\langle uv\omega \rangle</math> representam direções cúbicas arbitrárias.....</p>	43
<p>Figura 9: Esquema mostrando a direção de <math>H</math>, <math>M</math> e <math>M_t</math>, o ângulo polar <math>\theta</math> e azimutal <math>\varphi</math>.....</p>	45
<p>Figura 10: Representação geométrica (nos eixos cristalográficos) da orientação do campo magnético <math>\vec{H}</math>, da magnetização <math>\vec{M}</math> e de suas componentes: paralela ao campo <math>\vec{M}_H</math> e transversal ao campo <math>\vec{M}_t</math>. Na figura são indicados os ângulos <math>\alpha_z</math> (formado entre o campo e a direção <math>z</math>), <math>\gamma</math> (entre a magnetização e o eixo <math>z</math>) e <math>\theta</math> (formado entre a magnetização e o campo magnético).....</p>	51
<p>Figura 11: Calor específico do <math>\text{NdNi}_2</math> a campo nulo. A linha cheia representa os resultados obtidos pelos cálculos e os círculos fechados representam dados experimentais obtidos por Melero e Burriel[58].....</p>	52
<p>Figura 12: Ângulo <math>\gamma</math> entre a magnetização e o eixo <math>z</math> calculado sob vários campos magnéticos aplicados na direção <math>\langle 110 \rangle</math> em função da temperatura. A figura inserida mostra</p>	

um diagrama H-T, onde os pontos são as temperaturas de reorientação para os diferentes valores de campo magnético, a curva ligando os pontos serve como um guia para os olhos.....	53
Figura 13: Ângulo $\gamma$ entre a magnetização e o eixo z calculado sob vários campos magnéticos aplicados na direção $\langle 111 \rangle$ em função da temperatura. A figura inserida mostra um diagrama H-T, onde os pontos são as temperaturas de reorientação para os diferentes valores de campo magnético, a curva ligando os pontos serve como um guia para os olhos.....	54
Figura 14: $-\Delta S_{an}$ vs. T calculado variando-se alguns campos magnéticos (a) da direção $\langle 001 \rangle$ para a $\langle 110 \rangle$ e (b) da direção $\langle 001 \rangle$ para a $\langle 111 \rangle$ .....	55
Figura 15: Magnetização do $TbNi_2$ vs. T. A curva cheia mostra os cálculos com o conjunto de parâmetros 1 (set 1), a curva pontilhada mostra os cálculos com o conjunto de parâmetros 2 (set 2). Os círculos fechados representam os dados experimentais obtidos por Gratz e colaboradores[60]. .....	56
Figura 16: Calor específico do $TbNi_2$ vs. temperatura a campo nulo. A curva cheia foi obtida usando o conjunto de parâmetros 1 (set 1), a curva pontilhada são os resultados obtidos usando o conjunto de parâmetros 2 (set 2). Os círculos abertos representam dados experimentais extraídos da Ref. [58] e os triângulos fechados dados experimentais extraídos da Ref. [68]. .....	57
Figura 17: Magnetização vs. campo magnético aplicado nas direções $\langle 111 \rangle$ , $\langle 110 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$ calculada em (a) 4.2 K e (b) 28 K. As figuras inseridas em (a) e (b) mostram a variação com o campo magnético do ângulo polar $\gamma$ (ver texto).....	58
Figura 18: Diagrama de fases H-T do $TbNi_2$ . Os quadrados cheios indicam os campos críticos ( $H_c$ ) e as respectivas temperaturas de reorientação de spin ( $T_{SR}$ ). As linhas ligando os pontos servem como um guia para os olhos. ....	59
Figura 19: Calor específico magnético do $TbNi_2$ vs. T , calculado sob um campo de 2 T aplicado nas direções $\langle 111 \rangle$ , $\langle 110 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$ .....	59
Figura 20: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia calculada sob um campo de 2 T variando-se a direção do campo da direção $\langle 111 \rangle$ para a $\langle 001 \rangle$ (linha sólida	

- preta), e da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$  (linha sólida vermelha). Os símbolos representam os cálculos a partir da relação de Maxwell..... 60
- Figura 21: Isotermas da magnetização transversal ao campo aplicado ( $M_t$ ) vs.  $\alpha_z$ , calculadas variando-se a direção de  $\mu_0 H = 2$  T (a) da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$  e (b) da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ ..... 61
- Figura 22: Variação anisotrópico-adiabática da temperatura vs. temperatura calculada sob um campo de 2 T variando sua direção de aplicação da direção fácil  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$  (linha cheia) e para a  $\langle 110 \rangle$  (linha tracejada)..... 62
- Figura 23: Magnetização vs. campo magnético do  $DyNi_2$ . Em (a) as curvas foram calculadas com os parâmetros da Ref. [62] usados para ajustar os dados experimentais (símbolos). Em (b) as curvas foram calculadas nas três principais direções com o conjunto de parâmetros da Ref. [59]. ..... 63
- Figura 24: Calor específico do  $DyNi_2$  vs. T a campo nulo. As curvas sólidas foram calculadas usando-se o conjunto de parâmetros 1, na linha preta  $\langle 111 \rangle$  é considerada como direção de fácil magnetização, enquanto que na curva vermelha  $\langle 001 \rangle$  é a direção fácil. A linha pontilhada foi obtida a partir do conjunto de parâmetros 2, e os círculos abertos representam dados experimentais extraídos da Ref. [58]. ..... 64
- Figura 25: Calor específico magnético vs. T a campo nulo. As linhas sólidas foram calculadas usando o conjunto de parâmetros 1, a curva pontilhada foi calculada com o conjunto de parâmetros 2. Os símbolos representam dados experimentais obtidos das referências [59] e [69]..... 64
- Figura 26: Níveis de energia do  $DyNi_2$  calculados em função da temperatura usando (a) o conjunto de parâmetros 1 (set 1) e (b) o conjunto de parâmetros 2 (set 2). ..... 65
- Figura 27: Diagrama de fases H-T para o  $DyNi_2$ . Os quadrados fechados representam as diferentes temperaturas de reorientação de spin induzidas pelo campo magnético obtidas mapeando-se os ângulos de reorientação para o campo magnético aplicado nas direções (a)  $\langle 110 \rangle$  e (b)  $\langle 001 \rangle$ . As linhas ligando os pontos servem como um guia para os olhos..... 66

- Figura 28: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia vs. temperatura do DyNi<sub>2</sub>. As curvas cheias mostram os resultados obtidos pelas diferenças entre as entropias das diferentes direções. Os símbolos representam os resultados obtidos a partir da relação integral de Maxwell (4.13)..... 67
- Figura 29: Entropia magnética do HoNi<sub>2</sub> calculada a campo nulo (indicado pela seta) e sob um campo de 2 T aplicado nas direções  $\langle 110 \rangle$  (linha sólida),  $\langle 100 \rangle$  (linhas tracejada) e  $\langle 111 \rangle$  (linha pontilhada). Os símbolos representam dados experimentais a campo nulo[70]..... 68
- Figura 30: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia do HoNi<sub>2</sub> calculada sob campos magnéticos de 1 T (curvas azuis), 2 T (curvas vermelhas) e 3 T (curvas pretas) girados da direção  $\langle 110 \rangle$  para a direção (a)  $\langle 100 \rangle$  e (b)  $\langle 111 \rangle$ ..... 68
- Figura 31:  $-\Delta S_{an}$  vs. T do HoNi<sub>2</sub> calculada sob um campo de 2 T através da diferença de entropias (linhas sólidas) e através da relação integral (símbolos). ..... 69
- Figura 32: Calor específico do ErNi<sub>2</sub> calculado a campo nulo vs. temperatura, linha sólida. Os círculos abertos representam dados experimentais obtidos da Ref. [57]. ..... 70
- Figura 33:  $-\Delta S_{an}$  vs. T do ErNi<sub>2</sub> calculado sob os campos de 2 T (curvas pretas), 3 T (curvas vermelhas) e 5 T (curvas pretas). A direção de aplicação do campo foi mudada em (a) da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$  e em (b) da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$ ..... 71
- Figura 34:  $-\Delta S_{an}$  vs. T do ErNi<sub>2</sub> calculado sob um campo de 2 T da direção  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$  e da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$  através da diferença entre as entropias (linhas sólidas) e através da relação integral (triângulos vermelhos e círculos pretos). ..... 71
- Figura 35: Estrutura cristalina dos compostos RNi<sub>5</sub>. Os íons de terras raras ocupam o sítio R (1a), representando o centro do hexágono da primeira camada. Os íons de Ni ocupam os sítios Ni<sub>1</sub> (2c) e Ni<sub>2</sub> (3g) na primeira e na segunda camada, respectivamente..... 73
- Figura 36: Entropia magnética do composto NdNi<sub>5</sub> vs. temperatura a campo nulo. A linha horizontal mostra o limite magnético da saturação da entropia. A figura inserida mostra o calor específico magnético a campo nulo. Os símbolos são dados experimentais[54]..... 77

- Figura 37: Magnetização vs. campo magnético para o composto  $\text{NdNi}_5$  em  $T = 1.4$  K. A direção de fácil magnetização é a  $\langle 100 \rangle$  (quadrados cheios e linha cheia),  $\langle 120 \rangle$  é a direção difícil planar (círculos cheios e linha tracejada) e  $\langle 001 \rangle$  é o eixo de maior anisotropia (triângulos cheios e linha pontilhada). Os símbolos representam dados experimentais[54]. ..... 78
- Figura 38: Variação da entropia do composto  $\text{NdNi}_5$  vs. temperatura. A curva cheia é  $-\Delta S_{an}$  calculado variando-se a direção do campo magnético da  $\langle 001 \rangle$  para a  $\langle 100 \rangle$ . A curva tracejada é  $-\Delta S$  usual na direção fácil  $\langle 100 \rangle$ . Os símbolos representam dados experimentais[73]. ..... 78
- Figura 39: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia obtida pela diferença das entropias (linha cheia) e pela relação de Maxwell (círculos fechados) calculada variando-se um campo de 5 T da direção  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ . ..... 79
- Figura 40: Entropia magnética do composto  $\text{TbNi}_5$  vs. temperatura a campo nulo. A figura inserida mostra o calor específico magnético em  $H = 0$ . Os símbolos representam dados experimentais[54]. ..... 80
- Figura 41: Magnetização vs. campo magnético para o composto  $\text{TbNi}_5$  a temperatura de 1.4 K. A direção de fácil magnetização é a  $\langle 100 \rangle$  (quadrados cheios e linha cheia),  $\langle 120 \rangle$  é a direção difícil planar (triângulos e linha tracejada) e  $\langle 001 \rangle$  é o eixo de maior anisotropia (círculos cheios e linha pontilhada). Os símbolos representam dados experimentais[54]. ..... 80
- Figura 42: (a) Variação anisotrópico-isotérmica da entropia e (b) variação anisotrópico-adiabática da temperatura do  $\text{TbNi}_5$  obtidas sob um campo de 5 T cuja direção variamos da  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ . ..... 81
- Figura 43: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia calculada pela diferença de entropias (linha sólida) e pela relação de Maxwell (círculos cheios) sob um campo de 5 T, cuja direção variamos da  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ . ..... 82
- Figura 44: Magnetização do  $\text{DyNi}_5$  vs.  $H$  em  $T = 1.5$  K.  $\langle 120 \rangle$  é a direção de fácil magnetização (quadrados cheios e linha sólida),  $\langle 100 \rangle$  a direção difícil planar (círculos cheios e



- linha tracejada) e  $\langle 001 \rangle$  a direção difícil de magnetização (triângulos cheios e linha pontilhada). Os símbolos representam dados experimentais[54]. ..... 83
- Figura 45: (a)  $-\Delta S_{an}$  e (b)  $\Delta T_{an}$  vs. temperatura para o  $DyNi_5$  calculados sob um campo de 5 T variando-se sua direção da  $\langle 120 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ . Os símbolos representam dados experimentais do EMC usual[73]. ..... 84
- Figura 46: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia calculada em função da temperatura através da diferença entre as entropias das direções  $\langle 120 \rangle$  e  $\langle 001 \rangle$  (linha sólida) e pela relação de Maxwell (círculos cheios). ..... 85
- Figura 47: Magnetização do  $HoNi_5$  vs. H nas principais direções cristalográficas. Os símbolos representam dados experimentais[73]. ..... 85
- Figura 48: (a)  $-\Delta S_{an}$  e (b)  $\Delta T_{an}$  vs. temperatura do  $HoNi_5$  calculados sob um campo de 5 T, cuja direção de aplicação variamos da  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ . ..... 86
- Figura 49: Variação anisotrópico-isotérmica do  $HoNi_5$  calculada para  $\mu_0 H = 5$  T através da diferença de entropias (linha sólida) e através da relação de Maxwell (círculos cheios). ..... 87
- Figura 50: Magnetização do  $ErNi_5$  vs. campo magnético, calculada em  $T = 1.5$  K nas direções  $\langle 001 \rangle$  (linha sólida),  $\langle 120 \rangle$  (linha pontilhada) e  $\langle 100 \rangle$  (linha tracejada). Os símbolos representam dados experimentais[54]. ..... 87
- Figura 51: (a)  $-\Delta S_{an}$  e (b)  $-\Delta T_{an}$  vs. temperatura para o  $ErNi_5$  sob um campo de 5 T. A direção de aplicação do campo foi variada da  $\langle 001 \rangle$  para a  $\langle 100 \rangle$  (curvas sólidas). As curvas pontilhadas mostram os cálculos dos potenciais usuais na direção de fácil magnetização. Os símbolos representam dados experimentais em um policristal de  $ErNi_5$  sob uma variação de campo de 0 a 5 T[73]. ..... 88
- Figura 52: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia do  $ErNi_5$  calculada para  $\mu_0 H = 5$  T através da diferença de entropias (linha sólida) e através da relação de Maxwell (símbolos). ..... 89
- Figura 53: Calor específico do  $TbZn$  vs. temperatura calculado (linha cheia) sob campo magnético nulo. A reorientação espontânea de spin (SRT) ocorre em  $T_1 = 63$  K. Os

círculos abertos representam dados experimentais disponíveis[81]. A figura inserida mostra a variação do ângulo  $\phi$  entre  $\vec{M}$  e a direção  $\langle 100 \rangle$  no plano xy. 93

Figura 54: Magnetização vs. temperatura do TbZn calculada sob um campo magnético de 2 T aplicado na direção  $\langle 110 \rangle$ . A figura inserida mostra a dependência do ângulo  $\phi$  com a temperatura. A linha inclinada é um guia para os olhos que realça o comportamento linear da magnetização no intervalo de 104 até 160 K..... 94

Figura 55: Variação do ângulo  $\phi$  com a temperatura calculada para diversos valores do campo magnético. Sob campo magnético nulo a transição é de primeira ordem. A aplicação de um campo magnético ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  leva o sistema a experimentar duas transições de reorientação de segunda ordem. Para campos magnéticos maiores que 6 T não há mais reorientação de spin..... 95

Figura 56: Diagrama de fases magnético (T-H). Os pontos dão as temperaturas de reorientação,  $T_{R1}$  (quadrados) e  $T_{R2}$  (círculos), para diversos valores de campo magnético aplicado ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$ . As linhas ligando os pontos servem como guia para os olhos. .... 96

Figura 57: Magnetização do TbZn vs. temperatura calculada para diferentes valores de campo magnético aplicado ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$ . A temperatura de reorientação de spin ( $T_R$ ) é menor quanto maior é a intensidade do campo magnético. .... 97

Figura 58: Magnetização do TbZn vs. temperatura calculada sob um campo de 0.6 T aplicado nas direções  $\langle 110 \rangle$  (curva cheia) e  $\langle 100 \rangle$  (curva tracejada). Os símbolos representam dados experimentais extraídos da Ref. [85]. .... 97

Figura 59: Constante de anisotropia cúbica calculada em função da temperatura a campo nulo. A figura inserida mostra o comportamento da energia livre calculada considerando-se a magnetização nas direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ . .... 99

Figura 60: Entropia magnética do TbZn calculada vs. temperatura a campo nulo (curva cheia) e sob um campo magnético de 2 T aplicado nas direções  $\langle 110 \rangle$  (linha tracejada-pontilhada) e  $\langle 100 \rangle$  (linha pontilhada). A figura inserida mostra em detalhes a região ao redor de  $T_1$ . .... 100

- Figura 61: Calor específico total calculado em função da temperatura sob diversos campos magnéticos aplicados (a) na direção  $\langle 110 \rangle$  e (b) na direção  $\langle 100 \rangle$ . Os picos que aparecem em (a) abaixo de 150 K ocorrem em  $T_{R1}$ , e os que aparecem acima desta temperatura ocorrem em  $T_{R2}$ . Em (b) os picos ocorrem em  $T_R$ ..... 101
- Figura 62: (a) Variação isotérmica da entropia e (b) variação adiabática da temperatura vs. temperatura calculadas sob uma variação na intensidade do campo magnético de 0 a 2 T nas direções  $\langle 110 \rangle$  (linhas cheias) e  $\langle 100 \rangle$  (linhas tracejadas-pontilhadas) no TbZn. As setas indicam as várias reorientações de spin. Um comportamento do tipo table-like é observado no intervalo de 103 até 160 K. 103
- Figura 63:  $-\Delta S_T$  vs. temperatura calculada sob algumas variações do campo magnético aplicado (a) na direção  $\langle 110 \rangle$  e (b) na direção  $\langle 100 \rangle$ ..... 104
- Figura 64: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia do TbZn vs. temperatura, obtida pela diferença entre as entropias calculadas na direção  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$  para diversos campo magnéticos. .... 105
- Figura 65: Calor específico do HoZn vs. temperatura a campo nulo. A curva cheia mostra os resultados teóricos obtidos com o modelo completo, a curva pontilhada mostra os resultados do modelo sem considerar o termo quadrupolar e os círculos cheios mostram resultados experimentais[81]..... 106
- Figura 66: Magnetização do HoZn vs. campo magnético calculada nas direções  $\langle 110 \rangle$  (linha cheia),  $\langle 111 \rangle$  (linha tracejada) e  $\langle 100 \rangle$  (linha pontilhada). Os símbolos representam dados experimentais[84]..... 107
- Figura 67: Representação 3-dimensional da magnetização do HoZn calculada a campo nulo, no espaço formado pelas componentes  $M_x$ ,  $M_y$  e  $M_z$ . Note o salto da magnetização da direção  $\langle 110 \rangle$  para a  $\langle 111 \rangle$ . .... 107
- Figura 68: Valor médio dos operadores de Stevens de 2ª ordem  $O_2^0$  (linha sólida),  $P_{xy}$  (linha tracejada) e  $P_{yz} = P_{zx}$  (linha pontilhada), calculado em função da temperatura a campo nulo. A média do operador  $O_2^2$  é sempre nula e por isso não é mostrada no gráfico. .... 108

- Figura 69: Representação 3-dimensional da magnetização do HoZn, calculada sob um campo magnético de 2 T aplicado nas direções cristalográficas  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ , no espaço formado pelas componentes  $M_x$ ,  $M_y$  e  $M_z$ . A temperatura aumenta no sentido da origem..... 109
- Figura 70: Valor médio dos operadores de Stevens de 2ª ordem obtidos em função da temperatura sob campos magnéticos aplicados na direção  $\langle 110 \rangle$ . As linhas sólidas mostram os cálculos feitos sob um campo de 2 T, as linhas tracejadas-pontilhadas são os resultados para  $\mu_0 H = 3$  T. A média do operador  $O_2^2$  é sempre nula e por isso não é mostrada no gráfico. .... 110
- Figura 71: Valores médios dos operadores  $O_2^0$ ,  $P_{xy}$ ,  $P_{yz}$  e  $P_{zx}$  obtidos em função da temperatura sob campos magnéticos aplicados na direção  $\langle 111 \rangle$ . As linhas sólidas mostram os cálculos feitos sob  $\mu_0 H = 0.3$  T, as linhas tracejadas são os resultados para  $\mu_0 H = 2$  T. A média do operador  $O_2^2$  é sempre nula e por isso não é mostrada no gráfico..... 111
- Figura 72: Médias dos operadores  $O_2^0$  (curvas pretas),  $O_2^2$  (curvas vermelhas) e  $P_{xy}$  (curvas azuis) obtidas em função da temperatura sob campos magnéticos aplicados na direção  $\langle 100 \rangle$ . As linhas sólidas mostram os cálculos feitos sob  $\mu_0 H = 2$  T, as linhas tracejadas são os resultados para  $\mu_0 H = 9$  T..... 111
- Figura 73: Diagramas de reorientação de spin do HoZn, obtidos aplicando o campo magnético na (a)  $\langle 110 \rangle$ , (b)  $\langle 111 \rangle$  e (c)  $\langle 100 \rangle$ . As linhas ligando os pontos servem como guias para os olhos. .... 112
- Figura 74: (a) Variação isotérmica da entropia e (b) variação adiabática da temperatura do HoZn vs. temperatura calculados sob uma variação de campo de 0 a 2 T nas direções  $\langle 111 \rangle$  (linhas pretas),  $\langle 110 \rangle$  (linhas vermelhas) e  $\langle 100 \rangle$  (linhas azuis). . 114
- Figura 75: Variação isotérmica da entropia do HoZn calculada sob diversos campos magnéticos aplicados nas direções (a)  $\langle 111 \rangle$ , (b)  $\langle 110 \rangle$  e (c)  $\langle 100 \rangle$  em função da temperatura..... 115
- Figura 76: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia (a) e (b) e variação anisotrópico-adiabática da temperatura (c) e (d) do HoZn vs. temperatura calculada para

diversos campos magnéticos. Em (a) e (c) a direção do campo foi variada da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$ , em (b) e (d) a direção do campo mudou da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 100 \rangle$ . ... 116

Figura 77: Magnetização do ErZn vs. campo magnético calculada nas direções  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$  para as temperaturas (a) 4.2 K e (b) 10 K. Os símbolos representam dados experimentais em monocristais extraídos da Ref. [84]. ..... 117

Figura 78: Magnetização do ErZn vs. temperatura calculada nas direções (a)  $\langle 100 \rangle$ , (b)  $\langle 110 \rangle$  e (c)  $\langle 111 \rangle$  sob diversos campos magnéticos. As setas indicam inflexões nas curvas de magnetização, devidas a reorientações de spin induzidas pelo campo magnético. .... 118

Figura 79: Diagrama de reorientação de spin do ErZn obtido com o campo magnético aplicado (a) na direção  $\langle 110 \rangle$  e (b) na direção  $\langle 111 \rangle$ . Os símbolos representam as temperaturas de reorientação de spin. As linhas ligando os pontos servem como guias para os olhos. .... 119

Figura 80: Médias dos operadores de Stevens de segunda ordem  $O_2^0$  (linha sólida),  $O_2^2$  (linha tracejada) e  $P_{xy}$ ,  $P_{yz}$ ,  $P_{zx}$  (linha pontilhada) calculadas a campo nulo para o ErZn. .... 120

Figura 81: Valores médios dos operadores  $O_2^0$  (curvas pretas),  $O_2^2$  (curvas azuis) e  $P_{xy}$  (curvas vermelhas) obtidos sob campos magnéticos de 2 T (linhas cheias) e de 4 T (linhas pontilhadas) aplicados na direção  $\langle 110 \rangle$ . As médias dos operadores  $P_{yz}$  e  $P_{zx}$  são nulas e, por isso, não são mostradas. .... 120

Figura 82: Médias dos operadores  $O_2^0$ ,  $O_2^2$  e  $P_{ij}$  calculadas sob campos magnéticos de 1 T (linhas cheias) e de 2 T (linhas pontilhadas) aplicados na direção  $\langle 111 \rangle$ . Sob o campo de 2 T (linhas pontilhadas),  $\langle O_2^0 \rangle = \langle O_2^2 \rangle = 0$ , e  $\langle P_{xy} \rangle = \langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle$ . .... 121

Figura 83: (a) Variação isotérmica da entropia e (b) variação adiabática da temperatura do ErZn vs. temperatura calculados sob uma variação de campo magnético de 0 a 1 T nas direções  $\langle 100 \rangle$  (curvas pretas),  $\langle 110 \rangle$  (curvas azuis) e  $\langle 111 \rangle$  (curvas vermelhas). As setas indicam as reorientações de spin induzidas pelo campo magnético. .... 122

- Figura 84: (a)  $-\Delta S_T$  e (b)  $\Delta T_S$  do ErZn calculados, para as variações de campo de 0 a 5 T (curvas pretas), 0 a 3 T (curvas vermelhas) e 0 a 1 T (curvas azuis), nas direções  $\langle 100 \rangle$  (linhas sólidas),  $\langle 110 \rangle$  (linhas tracejadas) e  $\langle 111 \rangle$  (linhas pontilhadas). ..... 123
- Figura 85: (a) Variação anisotrópico-isotérmica da entropia e (b) variação anisotrópico-adiabática da temperatura do ErZn calculadas sob campos de 5 T (curvas pretas), 3 T (curvas vermelhas) e 1 T (curvas azuis) girados da direção fácil  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 111 \rangle$  (linhas sólidas) e  $\langle 110 \rangle$  (linhas pontilhadas). ..... 124
- Figura 86: Diagrama mostrando a dependência com a variação do campo magnético de  $-\Delta S_T$  nas diferentes temperaturas de reorientação e na temperatura crítica para o TbZn. Em (a) o campo magnético esta na direção  $\langle 110 \rangle$  e em (b) na  $\langle 100 \rangle$ . ..... 125
- Figura 87: Diagrama mostrando a evolução dos picos observados nas curvas de  $-\Delta S_T$  do HoZn para as diferentes variações de campo magnético, aplicado na direção (a)  $\langle 110 \rangle$ , (b)  $\langle 111 \rangle$  e (c)  $\langle 100 \rangle$ . ..... 126
- Figura 88: Magnetização dos compostos  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  vs. temperatura calculada a campo nulo. .... 134
- Figura 89: Magnetização do composto  $Gd_{0.5}Pr_{0.5}Al_2$  vs. temperatura calculada (linhas sólidas) sob campos de 2 T (curva vermelha) e 5 T (curva preta). Os símbolos representam dados experimentais[95]. ..... 135
- Figura 90: Calor específico dos compostos  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  calculado a campo nulo em função da temperatura. .... 136
- Figura 91: Entropia magnética da série  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  calculada a campo nulo vs. temperatura. .... 136
- Figura 92: (a) Variação isotérmica da entropia e (b) variação adiabática da temperatura do  $Gd_{0.75}Pr_{0.25}Al_2$  vs. temperatura obtidas sob variações do campo magnético de 0 a 2 T (curvas vermelhas) e 0 a 5 T (curvas pretas). Os símbolos representam dados experimentais. .... 137
- Figura 93: Dependência com a temperatura da variação isotérmica da entropia (a) e da variação adiabática da temperatura (b) do  $Gd_{0.5}Pr_{0.5}Al_2$  calculados para as

variações de campo magnético de 0 a 2 T (curvas vermelhas) e de 0 a 5 T (curvas pretas). Os símbolos representam dados experimentais..... 138

Figura 94: (a) Variação isotérmica da entropia e (b) variação adiabática da temperatura do  $Gd_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$  calculados (linhas sólidas) e medidos (símbolos) sob variações do campo magnético de 0 a 2 T (curvas vermelhas) e de 0 a 5 T (curvas pretas).... 139

Figura 95: Magnetização do composto  $Gd_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$  vs. temperatura calculada sob campos magnéticos de 2 T (a) e 5 T (b). Em  $T_{RM} = 42$  K e 31 K ocorrem processos de reversão da magnetização, conforme indicado pelas setas. As figuras inseridas mostram que em  $T_{RM}$  as magnetizações das subredes do Pr (linhas azuis) e do Gd (linhas vermelhas)..... 140

Figura 96: Variação com a concentração  $n$  da temperatura crítica (linha sólida e círculos cheios pretos), magnetização espontânea (linha sólida e triângulos cheios azuis), e do pico da variação de entropia em  $T_C/T_N$  (linha sólida e quadrados cheios pretos, 0 a 5 T; e linha sólida e quadrados abertos vermelhos, 0 a 2 T)..... 141

Figura 97: Variação isotérmica da entropia da série  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  vs. temperatura sob uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. As linhas sólidas representam resultados teóricos e os símbolos dados experimentais..... 142

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas propriedades das terras raras.....	16
Tabela 2: Lista dos parâmetros $D_4$ e $D_6$ . .....	26
Tabela 3: Lista dos parâmetros $B_4$ e $B_6$ para a simetria cúbica considerada.....	28
Tabela 4: Temperatura de Curie ( $T_C$ ), parâmetro de troca ( $\lambda$ ), parâmetros de campo cristalino ( $x$ e $W$ ) dos compostos $RNi_2$ . .....	50
Tabela 5: Temperatura de Curie ( $T_C$ ), parâmetros de troca ( $\lambda$ ) e campo cristalino ( $B_n^m$ ) usados nos cálculos, e a direção de fácil magnetização (DFM dos compostos $RNi_5$ .....	76
Tabela 6: Parâmetros principais dos compostos $RZn$ . Temperatura de Curie ( $T_C$ ), direção de fácil magnetização, parâmetros de campo cristalino $x$ e $W$ , e parâmetros de interação quadrupolar $G_1$ e $G_2$ . .....	92
Tabela 7: Temperatura crítica ( $T_C$ ) e parâmetros de campo molecular assumidos nos compostos $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$ investigados. O sinal negativo em $\lambda_{GdPr}$ é para contemplar o acoplamento ferrimagnético entre os íons de Gd e Pr. ....	132

\*Adotamos neste trabalho, por conveniência, o ponto como marcador de casa decimal ao invés da vírgula.



## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
1	<b>MAGNETISMO DE SISTEMAS COM TERRAS RARAS</b> .....	14
1.1	<b>Terras raras</b> .....	14
1.1.1	<u>Estado fundamental</u> .....	15
1.2	<b>A interação de troca</b> .....	17
1.2.1	<u>Origem da troca</u> .....	18
1.3	<b>A interação RKKY</b> .....	19
1.4	<b>O Hamiltoniano magnético</b> .....	21
1.5	<b>Campo cristalino</b> .....	22
1.5.1	<u>Campo cristalino de distribuições com simetria cúbica</u> .....	23
1.5.2	<u>O método dos operadores equivalentes de Stevens</u> .....	26
1.5.3	<u>O Hamiltoniano de campo cristalino cúbico na notação de Lea-Leask-Wolf</u> .....	28
1.5.4	<u>Simetria local e a forma correta de <math>\mathcal{H}_c</math></u> .....	29
1.5.5	<u>Influência do campo cristalino nos níveis de energia</u> .....	30
1.6	<b>Interações quadrupolares</b> .....	31
2	<b>O EFEITO MAGNETOCALÓRICO</b> .....	34
2.1	<b>Descoberta, definição e aspectos tecnológicos</b> .....	34
2.2	<b>Formulação teórica</b> .....	36
2.2.1	<u>A variação isotérmica da entropia</u> .....	38
2.2.2	<u>A variação adiabática da temperatura</u> .....	40
3	<b>O EFEITO MAGNETOCALÓRICO ANISOTRÓPICO</b> .....	42
3.1	<b>Relações de Maxwell do EMC anisotrópico</b> .....	44
4	<b>O EFEITO MAGNETOCALÓRICO ANISOTRÓPICO NA SÉRIE <math>RNi_2</math></b> .....	48
4.1	<b>Propriedades dos compostos <math>RNi_2</math></b> .....	48
4.2	<b>Resultados e discussões</b> .....	50
4.2.1	<u><math>NdNi_2</math></u> .....	52
4.2.2	<u><math>TbNi_2</math></u> .....	55
4.2.3	<u><math>DyNi_2</math></u> .....	62
4.2.4	<u><math>HoNi_2</math></u> .....	67

4.2.5	<u>ErNi<sub>2</sub></u> .....	69
4.3	<b>Conclusões</b> .....	72
5	<b>O EFEITO MAGNETOCALÓRICO ANISOTRÓPICO NA SÉRIE RNi<sub>5</sub></b> .....	73
5.1	<b>Propriedades dos compostos RNi<sub>5</sub></b> .....	73
5.1.1	<u>Magnetização e entropia</u> .....	75
5.2	<b>Resultados e discussões</b> .....	76
5.2.1	<u>NdNi<sub>5</sub></u> .....	76
5.2.2	<u>TbNi<sub>5</sub></u> .....	79
5.2.3	<u>DyNi<sub>5</sub></u> .....	82
5.2.4	<u>HoNi<sub>5</sub></u> .....	85
5.2.5	<u>ErNi<sub>5</sub></u> .....	87
5.3	<b>Conclusões</b> .....	89
6	<b>O EFEITO MAGNETOCALÓRICO NOS COMPOSTOS RZn (R = Tb, Ho, Er)</b> .....	90
6.1	<b>Aspectos gerais</b> .....	90
6.2	<b>Resultados e discussões</b> .....	92
6.2.1	<u>TbZn</u> .....	92
6.2.2	<u>HoZn</u> .....	105
6.2.3	<u>ErZn</u> .....	117
6.3	<b>Conclusões</b> .....	124
7	<b>O EFEITO MAGNETOCALÓRICO NOS PSEUDOBINÁRIOS Gd<sub>1-n</sub>Pr<sub>n</sub>Al<sub>2</sub></b> .....	128
7.1	<b>Introdução</b> .....	128
7.2	<b>Hamiltoniano modelo</b> .....	129
7.3	<b>Resultados e discussões</b> .....	132
7.4	<b>Conclusões</b> .....	140
	<b>CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	143
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	144
A	<b>A PROJEÇÃO DE <math>\vec{S}</math> EM <math>\vec{J}</math></b> .....	154
B	<b>A APROXIMAÇÃO DE CAMPO MOLECULAR</b> .....	155
C	<b>GRANDEZAS TERMODINÂMICAS</b> .....	157

C.1	<b>Média Sobre um Ensemble</b> .....	157
C.2	<b>Energia média e entropia</b> .....	158
C.3	<b>Magnetização</b> .....	159
D	<b>HARMÔNICOS ESFÉRICOS</b> .....	161
E	<b>LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO</b> .....	163

## INTRODUÇÃO

*Science knows no country, because knowledge belongs to humanity, and is the torch which illuminates the world. Science is the highest personification of the nation because that nation will remain the first which carries the furthest the works of thought and intelligence.*

Louis Pasteur

As pesquisas feitas sobre fenômenos termomagnéticos são de fundamental importância para compreendermos os aspectos básicos de sistemas físicos, como o magnetismo e as propriedades eletrônicas e de transporte, além do grande apelo que existe por tecnologias capazes de revolucionar a forma como vivemos.

Uma tecnologia promissora é a refrigeração magnética, que se baseia no efeito magnetocalórico, variação da temperatura dos materiais magnéticos sob a influência de um campo magnético. Apesar de conhecido há mais de cem anos[1], este efeito começou a ser intensamente estudado a partir de 1997, após a descoberta do efeito magnetocalórico gigante por Pecharsky e Gschneidner, Jr., no composto  $Gd_5Si_2Ge_2$ [2], coincidindo, desde então, com o aumento nas discussões sobre o aquecimento global.

Conforme discutido na literatura[3], a refrigeração magnética é mais limpa porque dispensa o uso de gases poluentes, como os causadores do efeito estufa, além de ter uma eficiência estimada de 50 - 60 %, enquanto a dos refrigeradores convencionais é de 40 %. No entanto, devido aos altos custos dos materiais magnetocalóricos usados nas pesquisas[4], podemos considerar que a refrigeração magnética, mesmo após 34 anos da publicação do artigo de Brown[5] mostrando ser possível refrigerar magneticamente à temperatura ambiente, ainda está em seus estágios iniciais[6].

Se por um lado a tecnologia de refrigeradores magnéticos se restringe aos laboratórios, por outro a busca por materiais magnetocalóricos mais eficientes, e baratos, levou à descoberta de outros sistemas apresentando o efeito magnetocalórico gigante, como os compostos  $Tb_5Si_2Ge_2$ [7],  $MnAs_{1-x}Sb_x$ [8],  $La(Fe_{11.4}Si_{1.6})_{13}$ [9],  $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ [10] e  $MnAs$ [11].

No entanto, não é apenas o interesse tecnológico que motiva o estudo do efeito magnetocalórico. Do ponto de vista teórico-acadêmico, o tema se torna atrativo uma vez

que se tem uma gama enorme de materiais magnéticos para se buscar Hamiltonianos modelos de maneira a descrever as propriedades magnéticas e magnetocalóricas dos mesmos. Estes modelos ajudam na compreensão e em previsões importantíssimas nesse campo, como a influência do campo cristalino no efeito magnetocalórico dos sistemas  $RAI_2$ [12] e  $RNi_2$ [13] (R= Terra rara), a descoberta do efeito inverso no composto  $PrNi_5$ [14] (único material paramagnético a demonstrar este comportamento até o momento), cálculos teóricos do efeito magnetocalórico gigante[15] e mais recentemente a previsão de um efeito gigante relacionado à reorientação de spin no composto  $DyAl_2$ [16], e também de um grande efeito magnetocalórico combinando variações do campo magnético e da pressão externa em materiais magnéticos[17,18,19].

Neste trabalho exploramos teoricamente o efeito magnetocalórico em compostos intermetálicos formados por terras raras e outros materiais não magnéticos.

A vantagem de se explorar estes sistemas é que os mesmos são passíveis de uma modelagem através de hamiltonianos modelo, conforme dissemos acima, em que a interação de troca entre os íons magnéticos, tratada na aproximação de campo molecular, juntamente com o campo cristalino, o campo magnético aplicado e um efeito quadrupolar, nos permite descrever as propriedades magnéticas, térmicas e magnetocalóricas destes compostos e a fazer algumas previsões, dentro das limitações do modelo.

O campo cristalino é fundamental em nossos cálculos, uma vez que o mesmo determina a direção de fácil magnetização dos materiais magnéticos estudados, e influencia diretamente as reorientações de spin apresentadas nestes compostos, sejam elas espontâneas ou induzidas por um campo magnético aplicado em uma direção cristalográfica de difícil magnetização. E inclusive, porque esta anisotropia advinda do campo cristalino está na raiz da definição do efeito magnetocalórico anisotrópico[20].

Esta tese está dividida da seguinte forma: No capítulo 1 fazemos uma revisão das principais características das terras raras e discutimos a origem das interações presentes nos materiais estudados neste trabalho. No capítulo 2 discutimos o efeito magnetocalórico usual, fazemos uma breve revisão do que já foi publicado e apresentamos a termodinâmica relacionada a este efeito. No capítulo 3 discutimos o efeito magnetocalórico anisotrópico e desenvolvemos uma relação de Maxwell para os potenciais magnetocalóricos anisotrópicos que pode ser interpretada como uma extensão à relação de Maxwell usual, que relaciona a componente da magnetização paralela ao campo magnético à variação isotérmica da

entropia e à variação adiabática da temperatura. Analogamente ao caso usual, mostramos que a variação anisotrópico-isotérmica da entropia e a variação anisotrópico-adiabática da temperatura estão relacionadas à componente da magnetização transversal ao campo magnético, quando este é aplicado em uma direção cristalográfica arbitrária. No capítulo 4 fazemos um estudo do efeito magnetocalórico anisotrópico nos compostos de fases de Laves cúbicos  $RNi_2$  ( $R = Nd, Dy, Tb, Ho$  e  $Er$ ). A escolha desta série deve-se à semelhança com os compostos  $RAl_2$ , para os quais também estudamos o efeito magnetocalórico anisotrópico em trabalho anterior[21]. No capítulo 5 estudamos o efeito magnetocalórico anisotrópico nos compostos, também fase de Laves,  $RNi_5$  ( $R = Nd, Tb, Dy, Ho$  e  $Er$ ). A escolha desta série deve-se ao fato destes materiais serem hexagonais, o que representa um contraponto aos demais sistemas cúbicos escolhidos neste estudo. No capítulo 6 estudamos o efeito magnetocalórico usual e anisotrópico em alguns compostos cúbicos da série  $RZn$  ( $R = Tb, Ho$  e  $Er$ ). O  $TbZn$  e o  $HoZn$  foram escolhidos por apresentarem reorientação espontânea de spin, o que leva a um interessante comportamento ainda pouco explorado dos potenciais magnetocalóricos. O  $ErZn$  foi incluído por incrementar a discussão sobre a influência da interação quadrupolar no efeito magnetocalórico. Por fim, no capítulo 7 discutimos o efeito magnetocalórico usual nos compostos pseudobinários cúbicos de fase de Laves  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$ . A escolha desta série deve-se à possibilidade de estudarmos o efeito magnetocalórico em sistemas ferrimagnéticos usando um modelo de duas subredes magnéticas incluindo além da interação de troca o efeito do campo cristalino.

## 1 MAGNETISMO DE SISTEMAS COM TERRAS RARAS

*These elements perplex us in our rearches [sic], baffle us in our speculations, and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us – mocking, mystifying, and murmuring strange revelations and possibilities.*

Sir William Crookes

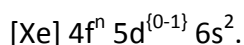
Neste capítulo revisamos algumas propriedades dos íons de terras raras, mostrando sua configuração do estado fundamental e discutimos as principais interações que estes íons sofrem quando formam compostos intermetálicos com outros materiais não-magnéticos. Um hamiltoniano modelo considerando as interações de troca, de Zeeman, de campo cristalino e quadrupolar será apresentado.

### 1.1 Terras raras

Chamamos de terras raras o grupo constituído por 17 elementos químicos da terceira coluna da tabela periódica, a saber: o Escândio (Sc, Z=21), o Ítrio (Y, Z=39), o Lantânio (La, Z=57) e os Lantanídeos (elementos com número atômico Z entre 58 (Cério, Ce) e 71 (Lutécio, Lu)).

A expressão terras raras advém do fato de que esses elementos foram primeiramente descobertos na forma de seus óxidos (anteriormente denominados "Terras") e, por terem propriedades químicas muito semelhantes, principalmente os lantanídeos (de difícil separação), foram considerados raros. Mas ao contrário do que o nome possa sugerir as terras raras são mais abundantes do que muitos outros elementos, como, por exemplo, o cádmio e o mercúrio[22].

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



Aqui o valor n varia de 1 a 14 à medida que caminhamos pela tabela periódica do Ce até o Lu. Note pela distribuição acima que a camada 4f por ser mais interna encontra-se “blindada” pelas camadas 5d e 6s, de maneira que seus elétrons não participam das ligações químicas.

Os lantanídeos formam compostos trivalentes com 3 elétrons na camada de valência, e nos metais a maioria tem 3 elétrons na banda de condução.

1.1.1 Estado fundamental

O estado fundamental do íon trivalente isolado é dado pelas regras de Hund descritas a seguir[23,24,25]

1. **Primeira Regra:** o spin total  $S$  tem o valor máximo consistente com o princípio de exclusão de Pauli;
2. **Segunda Regra:** o momento angular orbital  $L$  tem seu valor máximo consistente com a Primeira Regra e com o princípio de Pauli;
3. **Terceira Regra:** o momento angular total  $J$  assume o valor
  - ✓  $J = |L - S|$ , quando a camada estiver preenchida com menos da metade dos elétrons;
  - ✓  $J = |L + S|$ , quando a camada estiver preenchida com mais da metade dos elétrons.

Uma vez determinados os valores de  $S$ ,  $L$  e  $J$ , o estado fundamental é escrito na forma  $^{2S+1}X_J$ , onde  $X$  é uma letra correspondente ao momento angular orbital, tal que

$$\begin{array}{cccccccc} L & = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ X & = & S & P & D & F & G & H & I \end{array}$$

e,  $2S + 1$  é a multiplicidade de spin.

Como exemplo tomemos o íon  $\text{Nd}^{3+}$  que tem 3 elétrons na camada 4f: da mecânica quântica sabemos que essa camada está relacionada com os números quânticos  $n = 4$ ,  $l = 3$ , e às projeções do momento angular orbital ao longo da direção  $z$ , i.e,  $l_z = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ . Seguindo as regras de Hund teremos a seguinte distribuição dos elétrons nos orbitais

$$\begin{array}{ccccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & & & & \\ 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 \end{array}$$

Portanto, teremos  $S = 3/2$ ,  $L = 6$  e  $J = 9/2$ . Assim o estado fundamental do  $\text{Nd}^{3+}$  é representado como  $^4I_{9/2}$ .

Devemos dizer que a construção das regras de Hund, conforme acima, é feita assumindo-se um fraco acoplamento entre o momento angular de Spin ( $\vec{S}$ ) e orbital ( $\vec{L}$ ), ou seja, a interação Spin-Órbita é tratada como uma pequena perturbação nos estados definidos por  $\vec{S}$  e  $\vec{L}$ . Dessa forma,  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  separados não se conservam, mas o momento angular total dado por  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  é conservado. No entanto, como os efeitos relativísticos são tratados como perturbações, podemos considerar  $\vec{L}^2 = L(L+1)$  e  $\vec{S}^2 = S(S+1)$  como sendo conservados. Assim, estados com  $L$  e  $S$  são separados em níveis de energia com diferentes valores de  $J$ , cada um desses níveis de energia é chamado de multipletto[26]. A separação do multipletto



em diferentes níveis de energia é conhecida como estrutura fina[27], e J irá tomar valores entre  $|L - S|$  e  $|L + S|$ .

Considerando-se novamente o íon  $Nd^{3+}$ , a interação spin-órbita leva aos seguintes multipletos:  $J = 9/2, 11/2, 13/2$  e  $15/2$ . No entanto, a decisão sobre qual destes corresponde ao estado fundamental é dada pelas regras de Hund.

É importante notar que as regras de Hund permitem conhecermos o estado fundamental, mas não nos dão qualquer idéia sobre os estados excitados ou sobre quão perto estes estão do estado fundamental. Portanto, estas regras permitem-nos estimar o momento magnético de um íon assumindo que apenas o estado fundamental está populado.

A Tabela 1 mostra para cada elemento das terras raras sua configuração eletrônica básica e a representação do multiplete fundamental do íon triplamente ionizado obtida através das regras de Hund.

Tabela 1: Algumas propriedades das terras raras.

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

As regras de Hund são satisfeitas pelas terras raras na maioria dos casos, isto porque o raio da camada 4f é de aproximadamente 0.5 Å, o qual é muito menor do que o raio atômico médio de aproximadamente 1.8 Å. Dessa forma, o acoplamento spin-órbita é realçado[28]. Os multipletos excitados têm relativamente altas energias e, portanto, na descrição das propriedades magnéticas das terras raras só precisamos considerar o multiplete fundamental, com a exceção do  $\text{Eu}^{3+}$  e do  $\text{Sm}^{3+}$  nos quais a separação entre o estado fundamental e o primeiro nível excitado é de aproximadamente 0.1 eV, o que torna obrigatório considerar este último nas descrições magnéticas destes íons.

## 1.2 A interação de troca

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

Nos sólidos magnéticos, devemos questionar qual a interação (ou interações) responsável pela ordem magnética. Como primeira aproximação considera-se a interação dipolar magnética, a qual pode ser estimada entre dois momentos magnéticos ( $\mu$ ) de aproximadamente  $1 \mu_B$  (um magnéton de Bohr) cada, separados por uma distância  $r$  aproximada de 1 Å (um angstrom) como sendo  $\mu/r^3 \approx 0.1 \text{ meV} \approx 1 \text{ K}$ . Como as temperaturas de ordenamento em alguns materiais são muito maiores (em alguns materiais ao redor de 1000 K), vemos que a interação dipolar não dá conta do ordenamento em muitos materiais magnéticos[27].

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

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

1.2.1 Origem da troca

Para demonstrar a origem da interação de troca consideremos um sistema formado por dois elétrons localizados em  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$ , que interagem entre si e com uma carga positiva  $Ze$  localizada na origem. Vamos assumir que conhecemos as autofunções do hamiltoniano de um elétron  $\mathcal{H}_0(\vec{r}, s)$ , onde  $s = \pm \frac{1}{2}$  representa o spin do elétron. Assumimos também que este hamiltoniano não inclui a interação spin órbita. O hamiltoniano dos dois elétrons será dado por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0(\vec{r}_1, \sigma_1) + \mathcal{H}_0(\vec{r}_2, \sigma_2) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (1.1)$$

Consideremos a interação coulombiana entre os elétrons muito menor do que  $\mathcal{H}_0$ , de forma que podemos tratá-la em teoria de perturbação. Escolhemos como base para computar os elementos de matriz desta interação o produto entre as funções de onda de cada elétron. Pelo princípio de Pauli a função de onda total deve ser antissimétrica com relação à troca dos elétrons. Desta forma, o sistema será descrito por duas autofunções que irão definir os estados de singleto ( $S = 0$ ) e de tripleto ( $S = 1$ ), dadas por<sup>†</sup>

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)] \chi_s, \quad (1.2)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)] \chi_T. \quad (1.3)$$

A energia de cada um desses estados será  $E_s = \int \Psi_s^* \mathcal{H} \Psi_s d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$  e  $E_T = \int \Psi_T^* \mathcal{H} \Psi_T d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$ . O hamiltoniano (1.1) pode ser escrito numa forma “efetiva”, tal que

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_T) - (E_s - E_T) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (1.4)$$

Temos em (1.4) a soma de um termo constante e um termo que depende diretamente do spin. Definimos a constante de troca (ou integral de troca)  $J$  por

---

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

respectivamente.

$$\mathcal{J} = \frac{E_S - E_T}{2} = \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2). \quad (1.5)$$

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

$$\mathcal{H}_r = -\mathcal{J} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (1.6)$$

o qual é chamado de hamiltoniano de troca.

Da relação (1.5) vemos que a interação de troca tem origem eletrostática, e é consequência da indistinguibilidade dos elétrons, e não possui análogo clássico, ou seja, é um efeito puramente quântico. Note que quando  $\mathcal{J} > 0$ ,  $E_S > E_T$  e o estado de tripleto ( $S = 1$ ) é favorecido, ou seja, o paralelismo entre os spins é favorecido. Quando  $\mathcal{J} < 0$ ,  $E_S < E_T$  e o estado de singlete é favorecido, i.e., os spins estão antiparalelos. Dessa forma, fica evidente que uma troca positiva representa um sistema ferromagnético, enquanto que para trocas negativas o sistema é antiferromagnético.

A interação de troca foi descoberta independentemente, em 1926, por Heisenberg[29] e Dirac[30], e usada por Heisenberg para explicar o ferromagnetismo[31]. No caso de um sistema com muitos spins a relação (6) é estendida considerando-se produtos entre pares de spins, ou seja,

$$\mathcal{H}_r = -\sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (1.7)$$

o qual é usualmente chamado de hamiltoniano de Heisenberg.

### 1.3 A interação RKKY

As interações entre os spins das terras raras em metais e intermetálicos são satisfatoriamente descritas pelo hamiltoniano de Heisenberg. Entretanto, nas terras raras o momento angular total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  é um bom numero quântico e não o momento de spin. Podemos reescrever a relação (1.7) em função do momento angular total usando  $\vec{S} = (g - 1)\vec{J}$  (ver Apêndice A), assim

$$\mathcal{H}_r = -(g - 1)^2 \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j. \quad (1.8)$$

Devido à pequena extensão das funções de onda 4f, não ocorre uma superposição direta dessas funções de onda entre átomos vizinhos. Neste caso, a interação de troca entre as terras raras em metais é indireta e mediada pelos elétrons de condução. O íon de terra

rara localizado em  $\vec{R}_i$  spin-polariza os elétrons da banda de condução, e esta polarização por sua vez se acopla a outro íon da rede, o qual se alinha de acordo com a polarização. Dessa forma, os íons da rede interagem criando a ordem magnética. Essa troca indireta é conhecida como interação Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida, ou interação RKKY[32,33,34]. No modelo RKKY o parâmetro de troca é escrito como[35]

$$\mathcal{J}_{ij} = \frac{9\pi n^2 \Gamma^2}{2\Omega^2 E_f} F(2k_f |\vec{R}_i - \vec{R}_j|). \quad (1.9)$$

Onde  $n$  é o número de elétrons por unidade de volume,  $\Gamma$  uma constante de acoplamento,  $\Omega$  o volume atômico,  $E_f$  a energia do nível de Fermi e  $k_f$  o raio da esfera de Fermi. A função  $F(2k_f r)$  é dada por

$$F(2k_f r) = \frac{\sin(2k_f r) - (2k_f r)\cos(2k_f r)}{(2k_f r)^4}. \quad (1.10)$$

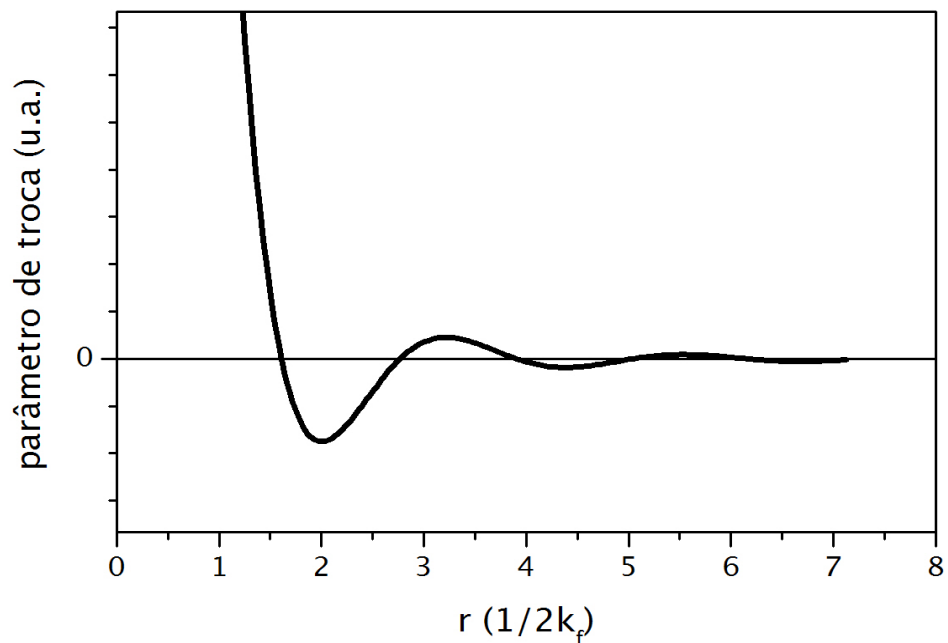


Figura 1: Curva característica do parâmetro de troca em função da distância  $r$  entre dois íons localizados. O caráter oscilatório da interação em metais leva ao ferromagnetismo (quando a troca é positiva), ao antiferromagnetismo (troca negativa) ou paramagnetismo (troca nula).

A Figura 1 mostra uma curva característica do parâmetro de troca no modelo de RKKY em função da distância  $r$  entre dois íons magnéticos. O caráter oscilatório da interação leva aos cenários observados nos metais: ferromagnetismo (troca positiva), antiferromagnetismo (troca negativa) e paramagnetismo (troca nula).

#### 1.4 O Hamiltoniano magnético

Conforme descrito acima as terras raras interagem entre si através da interação RKKY. Quando aplicamos um campo magnético externo  $\vec{H}$  ao sistema, os momentos magnéticos  $\vec{\mu}_i = g\mu_B\vec{J}_i$  de cada átomo irão interagir com o campo magnético através da interação Zeeman. E podemos escrever o hamiltoniano das terras raras na presença do campo magnético como

$$\mathcal{H} = -(g-1)^2 \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_i, \quad (1.11)$$

onde  $g$  é o fator de Landé,  $\mu_B$  o magnéton de Bohr e  $\mu_0$  a permeabilidade do vácuo.

Devido à dificuldade de se trabalhar com este hamiltoniano, que exige métodos numéricos para tratá-lo exatamente, fazemos uso da aproximação de campo molecular (ver apêndice B) e o hamiltoniano magnético ( $\mathcal{H}_{mag}$ ), por íon, pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_{mag} = -g\mu_B (\mu_0\vec{H} + \lambda\vec{M}) \cdot \vec{J}, \quad (1.12)$$

onde  $\lambda = \frac{2z(g-1)^2 \mathcal{J}}{Ng^2\mu_B^2}$  é o parâmetro de troca na aproximação de campo médio (sendo  $N$  o número de íons magnético por unidade de volume e  $z$  o número de primeiros vizinhos) e  $\vec{M}$  a magnetização.

O hamiltoniano (1.12) representa a interação de um íon de terra rara com um campo efetivo ( $\vec{H}_{eff} = \mu_0\vec{H} + \lambda\vec{M}$ ) e pode ser usado para descrever o magnetismo das terras raras em muitos intermetálicos.

O hamiltoniano (1.12) quando aplicado no multiplete fundamental de uma terra rara, quebra a degenerescência deste em  $2J+1$  níveis de energia regularmente espaçados. Em  $T = 0$  K, apenas o estado com valor igual a  $J$  será populado, levando a uma magnetização espontânea  $M = Ng\mu_B J$ .

Além da troca e do campo magnético aplicado, outras interações são importantes para descrever o magnetismo em intermetálicos de terras raras. Como por exemplo, o campo cristalino e interações quadrupolares.

### 1.5 Campo cristalino

Em compostos intermetálicos ou em metais, os átomos magnéticos (íons) são parte de uma rede cristalina, na qual estes estão rodeados por outros íons. A interação dos elétrons 4f com as cargas dos íons vizinhos da rede é chamada de campo cristalino ou campo ligante<sup>‡</sup>. Em intermetálicos de terras raras, o campo cristalino (CC) pode ser tratado como uma perturbação no múltiplo fundamental, dado que nestes sistemas o campo cristalino é muito menor do que a interação spin-órbita.

Assim como o campo magnético e o campo molecular, o campo cristalino também quebra (parcialmente) a degenerescência do estado fundamental das terras raras em compostos magnéticos, o que tem implicações diretas nas propriedades magnéticas desses sistemas. Devemos então encontrar o hamiltoniano que descreve o campo cristalino.

O hamiltoniano de campo cristalino ( $\mathcal{H}_{cc}$ ) é dado por

$$\mathcal{H}_{cc} = -|e| \sum_i V_{cc}(\vec{r}_i). \quad (1.13)$$

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

$$V_{cc}(\vec{r}_i) = \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}. \quad (1.14)$$

Sendo  $Z_j$  a carga do  $j$ -ésimo ligante (a qual pode ser positiva ou negativa),  $\vec{R}_j$  e  $\vec{r}_i$  são as posições do  $j$ -ésimo ligante e do  $i$ -ésimo elétron 4f, respectivamente. A origem do sistema de coordenadas é tomada no centro do íon magnético.

Num tratamento rigoroso, as cargas associadas aos elétrons de condução do íon magnético também devem ser incluídas no potencial cristalino e as cargas associadas aos átomos ligantes devem ser incluídas na forma de densidade de carga. Assim, o potencial cristalino toma a forma de uma integral de volume englobando as densidades de carga internas e externas ao redor do  $i$ -ésimo elétron. No entanto, para nossos propósitos, é suficiente considerar apenas as cargas externas e tratá-las na aproximação de cargas pontuais[36]. A vantagem de se usar cargas pontuais é a de que o potencial elétrico  $V_{cc}(\vec{r})$  satisfaz a equação de Laplace e pode ser expandido em função dos harmônicos esféricos.

O hamiltoniano (1.14) pode, então, ser escrito como

---

<sup>‡</sup> Os íons vizinhos ao átomo com os elétrons desemparelhados são chamados de ligantes.

$$\mathcal{H}_{cc} = -|e| \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i). \quad (1.15)$$

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

$$A_n^m = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_j \frac{Z_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m Y_n^m(\theta_j, \varphi_j). \quad (1.16)$$

Os elementos de matriz de  $\mathcal{H}_{cc}$  serão

$$\langle \psi_i | \mathcal{H}_{cc} | \psi_i \rangle. \quad (1.17)$$

Onde  $|\psi_i\rangle$  é a função de onda dos elétrons 4f, dada pelo determinante de Slater. A menos de alguns fatores multiplicativos, estes elementos de matriz podem ser expressos na forma integral

$$\int \psi^*(r, \theta, \varphi) r^n Y_n^m(\theta, \varphi) \psi(r, \theta, \varphi) d^3\vec{r}. \quad (1.18)$$

A função de onda 4f é dada por  $\psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$ , sendo  $R_{nl}$  os polinômios de Laguerre. Assim,

$$\mathcal{H}_{cc}^{l'l''} = \langle r_i^n \rangle \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'}^{m'*}(\theta, \varphi) Y_n^m(\theta, \varphi) Y_{l''}^{m''}(\theta, \varphi) d\Omega, \quad (1.19)$$

e

$$\langle r_i^n \rangle = \int R_{n'l'}^*(r) r^n R_{n'l''}(r) dr. \quad (1.20)$$

Na função de onda 4f, os harmônicos esféricos não contêm termos com  $l' > 2l$  ( $l = 3$ ). Assim, os elementos de matriz com  $n > 2l$  são nulos pela propriedade de ortogonalidade dos harmônicos esféricos. Ou seja, no Hamiltoniano (1.14) a expansão em  $n$  compreende termos de até 6ª ordem. Os operadores  $Y_n^m$  terão elementos de matriz nulos entre os estados  $\psi_{l'}$  e  $\psi_{l''}$  quando  $l' + l'' + n =$  número par. Isso implica que dentro de uma mesma configuração ( $l' = l''$ ) o hamiltoniano não apresenta termos ímpares.

### 1.5.1 Campo cristalino de distribuições com simetria cúbica

Vamos calcular, por exemplo, o hamiltoniano de campo cristalino de um elétron em  $(r, \theta, \varphi)$ , próximo à origem, num sítio cúbico onde os ligantes vizinhos (com carga igual a  $q$ )



estão distribuídos nos vértices de um octaedro (ver Figura 2). Na expansão em (1.15) consideramos termos com  $n = 0, 2, 4$  e  $6$ . Logo,

$$\mathcal{H}_{cc} = -|e| \sum_{n=0,2,4,6} \sum_{m=-n}^n A_n^m r^n Y_n^m(\theta, \varphi). \quad (1.21)$$

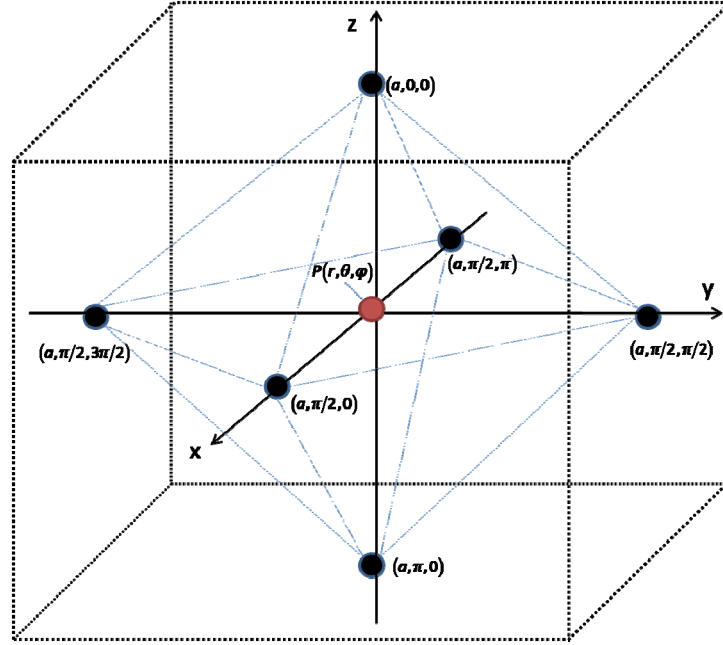


Figura 2: Distribuição octaédrica de seis cargas pontuais num cubo.

Para o cálculo dos coeficientes da expansão usamos as posições dos íons em coordenadas esféricas que são:  $(a, 0, 0)$ ,  $(a, \pi, 0)$ ,  $(a, \pi/2, 0)$ ,  $(a, \pi/2, \pi/2)$ ,  $(a, \pi/2, \pi)$  e  $(a, \pi/2, 3\pi/2)$ . Note da definição dos  $A_n^m$  e da forma dos harmônicos esféricos (ver apêndice D) que os únicos coeficientes da expansão não nulos serão  $A_0^0$ ,  $A_4^0$ ,  $A_4^4$ ,  $A_4^{-4}$ ,  $A_6^0$ ,  $A_6^4$  e  $A_6^{-4}$ , dados por

$$\begin{aligned} A_0^0 &= \frac{6\sqrt{\pi}}{a} q, \\ A_4^0 &= \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{a^5}, & A_6^0 &= \frac{3}{2} \left( \frac{\pi}{13} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7}, \\ A_4^4 &= \frac{1}{3} \left( \frac{35\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^5}, & A_6^4 &= -\frac{3}{2} \left( \frac{7\pi}{26} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7}, \\ A_4^{-4} &= \frac{1}{3} \left( \frac{35\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^5}, & A_6^{-4} &= -\frac{3}{2} \left( \frac{7\pi}{26} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7}. \end{aligned} \quad (1.22)$$

E temos que

$$\mathcal{H}_{cc} = D_4 \left[ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + D_6 \left[ Y_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right]. \quad (1.23)$$

Onde  $D_4 = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{eq}{a^5} r^4$  e  $D_6 = \frac{3}{2} \left( \frac{\pi}{13} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{eq}{a^7} r^6$ . Na expressão acima, desprezamos o termo com  $n = 0$  que apenas afeta o nível zero de energia.

Outras configurações de cargas podem ser consideradas, por exemplo, com os ligantes ocupando os vértices do cubo ou numa distribuição tetragonal ao longo destes vértices (conforme Figura 3).

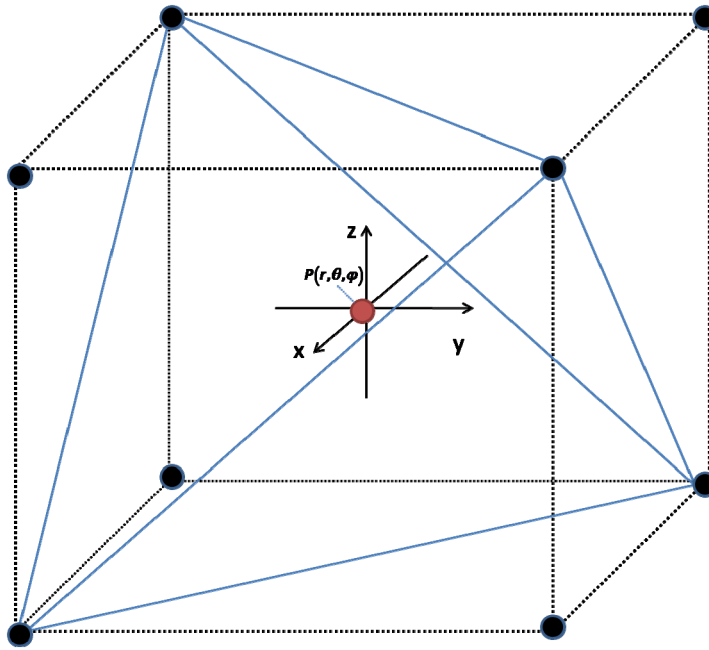


Figura 3: Distribuição cúbica e tetraédrica (traços azuis) de cargas pontuais.

Nestas configurações de carga o hamiltoniano (1.23) mantém a sua forma, e ocorre apenas uma renormalização nos parâmetros  $D_4$  e  $D_6$ , conforme listado na Tabela 2, em que os ligantes são considerados a uma distância  $d$  da origem.

Alternativamente podemos expressar (1.23) em coordenadas cartesianas (veja apêndice D). E o hamiltoniano então se escreve

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{cc} = C_4 \left[ (x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] + C_6 \left[ (x^6 + y^6 + z^6) \right. \\ \left. + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4 + z^2 y^4) - \frac{15}{14} r^6 \right]. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Onde  $C_4 = 35eq/4d^5$  e  $C_6 = -21eq/2d^7$ .

Tabela 2: Lista dos parâmetros  $D_4$  e  $D_6$ .

	$D_4$	$D_6$
Distribuição Cúbica	$-\frac{56\sqrt{\pi}}{27} \frac{eqr^4}{d^5}$	$\frac{32}{9} \left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{eqr^6}{d^7}$
Distribuição Octaédrica	$\frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{eqr^4}{d^5}$	$\frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{eqr^6}{d^7}$
Distribuição Tetraédrica	$-\frac{18\sqrt{\pi}}{27} \frac{eqr^4}{d^5}$	$\frac{16}{9} \left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{eqr^6}{d^7}$

### 1.5.2 O método dos operadores equivalentes de Stevens

A forma mais conveniente para se obter os elementos de matriz do hamiltoniano de campo cristalino é fazer uso do método dos operadores equivalentes desenvolvido por Stevens[37]. Neste método, primeiramente os harmônicos esféricos são expressos em coordenadas cartesianas,  $f(x,y,z)$ , seguidamente substitui-se  $x$ ,  $y$  e  $z$  por  $J^x$ ,  $J^y$  e  $J^z$ , respectivamente, respeitando a propriedade de não comutação dos operadores de momento angular. Isto é feito substituindo-se produtos entre  $x$ ,  $y$  e  $z$  por uma expressão contendo todas as possíveis combinações entre os  $J_k$  ( $k = x, y, z$ ) dividida pelo número de combinações. Assim, um operador equivalente é formado com as mesmas propriedades de transformação sob rotações que os harmônicos esféricos. Abaixo são mostrados alguns operadores equivalentes.

$$\sum_i r_i^2 Y_2^0(\theta_i, f_i) \rightarrow \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \doteq \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)],$$

$$\sum_i r_i^2 (Y_2^2(\theta_i, f_i) + Y_2^{-2}(\theta_i, f_i)) \rightarrow \sum_i (x_i^2 - y_i^2) \doteq \alpha_J \langle r^2 \rangle [J_x^2 - J_y^2],$$

$$\begin{aligned} \sum_i r_i^4 Y_4^0(\theta_i, f_i) &\rightarrow \sum_i (35z_i^4 - 30z_i^2 r_i^2 + 3r_i^4) \\ &\doteq \beta_J \langle r^4 \rangle [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2], \end{aligned}$$

$$\sum_i r_i^4 (Y_4^4(\theta_i, f_i) + Y_4^{-4}(\theta_i, f_i)) \rightarrow \sum_i \frac{(x_i + iy_i)^4 + (x_i - iy_i)^4}{2} \doteq \beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4],$$

$$\begin{aligned} \sum_i r_i^6 \gamma_6^0(\theta_i, f_i) &\rightarrow \sum_i (231z_i^6 - 315z_i^4 r_i^2 + 105z_i^2 r_i^4 - 5r_i^6) \\ &\doteq \gamma_J \langle r^6 \rangle \left[ 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2 J_z^2 + 3J^2(J+1)^2 \right. \\ &\quad \left. - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1) \right]. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Onde  $\langle r^n \rangle$  é o valor esperado do raio 4f,  $\alpha_J$ ,  $\beta_J$  e  $\gamma_J$  são fatores multiplicativos de 2ª, 4ª, e 6ª ordem, respectivamente.  $J_{\pm} = J_x \pm J_y$  são os operadores de criação e aniquilação. Os termos que aparecem entre colchetes após o sinal de equivalência em (1.25) são os operadores equivalentes, que podem ser representados pelo símbolo  $O_n^m$  ( $O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$ ,  $O_2^2 = J_x^2 - J_y^2$ , etc.). A operação de equivalência que temos pode, portanto, ser esquematizada por

$$\sum_i f(x_i, y_i, z_i) \doteq \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m. \quad (1.26)$$

O hamiltoniano de campo cristalino (1.15) é escrito em função dos operadores equivalentes como

$$\mathcal{H}_{cc} = -|e| \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m. \quad (1.27)$$

Onde  $\theta_n$  é o fator multiplicativo ( $\theta_2 = \alpha_J$ ,  $\theta_4 = \beta_J$  e  $\theta_6 = \gamma_J$ ). Alternativamente, escreve-se (1.27) na forma

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m. \quad (1.28)$$

Onde as quantidades  $B_n^m = -|e| A_n^m \theta_n \langle r^n \rangle$  são os chamados parâmetros de campo cristalino.

Para um determinado valor de J os operadores equivalentes são conhecidos. Uma lista completa destes operadores pode ser encontrada no trabalho de Hutchings[36].

O hamiltoniano de campo cristalino cúbico (1.23) mostrado na subseção 1.5.1 pode ser reescrito em função dos operadores equivalentes como

$$\mathcal{H}_{cc} = \frac{3}{16\sqrt{\pi}} D'_4 \beta_J \langle r^4 \rangle [O_4^0 + 5O_4^4] + \frac{1}{32} \left( \frac{13}{\pi} \right)^{1/2} D'_6 \gamma_J \langle r^6 \rangle [O_6^0 - 21O_6^4],$$

ou,

$$\mathcal{H}_{cc} = B_4 [O_4^0 + 5O_4^4] + B_6 [O_6^0 - 21O_6^4]. \quad (1.29)$$

Os parâmetros de campo cristalino  $B_4$  e  $B_6$  estão listados na Tabela 3, abaixo, de acordo com as três distribuições de cargas consideradas em uma simetria cúbica.

Tabela 3: Lista dos parâmetros  $B_4$  e  $B_6$  para a simetria cúbica considerada.

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

### 1.5.3 O Hamiltoniano de campo cristalino cúbico na notação de Lea-Leask-Wolf

Uma notação usual para o hamiltoniano de campo cristalino cúbico é a desenvolvida por Lea-Leask-Wolf[38]. As matrizes  $O_n^m$ , construídas com um valor definido de momento angular  $J$  pelo método dos operadores equivalentes, são de ordem  $(2J+1) \times (2J+1)$ . Os elementos de matriz de  $O_n^m$  possuem fatores comuns, os quais para termos de quarta e sexta ordem são designados por  $F_4$  e  $F_6$ , respectivamente.

Podemos reescrever (1.29) como

$$\mathcal{H}_{cc} = B_4 F_4 \frac{O_4}{F_4} + B_6 F_6 \frac{O_6}{F_6}, \quad (1.30)$$

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

Para contemplar todos os possíveis valores da razão entre os termos de quarta e sexta ordem em (1.29) fazemos

$$\begin{aligned} B_4 F_4 &= Wx, \\ B_6 F_6 &= W(1-|x|). \end{aligned} \quad (1.31)$$

Onde  $-1 < x < 1$ . Substituindo o resultado acima em (1.29) obtemos

$$\mathcal{H}_{cc} = W \left[ \frac{x}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{(1-|x|)}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \right]. \quad (1.32)$$

A expressão acima é o hamiltoniano de campo cristalino cúbico na notação de Lea-Leask-Wolf, onde  $x$  dá o peso relativo da contribuição do termo de quarta ordem, enquanto  $1-|x|$  dá o peso relativo da contribuição do termo de sexta ordem e  $W$  dá a escala de energia. Os fatores  $F_4$  e  $F_6$  são tabulados para cada valor de  $J$ [38].

1.5.4 Simetria local e a forma correta de  $\mathcal{H}_{CC}$ 

Rigorosamente, a forma do hamiltoniano de campo cristalino é determinada unicamente pelo grupo de ponto que descreve a simetria local do sítio cristalográfico ocupado pela terra rara[39]. Assim, quando dizemos que (1.29) é o hamiltoniano de campo cristalino de uma distribuição cúbica, o mais correto é dizer que este  $\mathcal{H}_{CC}$  é característico dos grupos de ponto  $T_d$ ,  $O$  e  $O_h$ . Por exemplo, se a simetria local do sítio da terra rara é descrita por um dos grupos de ponto cúbicos  $T$  ou  $T_h$ ,  $\mathcal{H}_{CC}$  deve conter um termo extra de sexta-ordem:

$$\mathcal{H}_{CC} = B_4 [O_4^0 + 5O_4^4] + B_6 [O_6^0 - 21O_6^4] + B'_6 [O_6^2 - O_6^6]. \quad (1.33)$$

A forma de  $\mathcal{H}_{CC}$  também depende da orientação do sistema de coordenadas com relação às direções cristalográficas. Na construção do hamiltoniano (1.29) os três eixos coordenados  $x$ ,  $y$  e  $z$  foram considerados paralelos, respectivamente, às direções cristalográficas  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  e  $\langle 001 \rangle$ . Se fixarmos o eixo  $z$  paralelo aos eixos cristalográficos  $\langle 110 \rangle$  ou  $\langle 111 \rangle$ , (1.29) será rescrita, respectivamente, como[36]

$$\mathcal{H}_{CC} = B_4^{(110)} [O_4^0 - O_4^2 - 15O_4^4]^{(110)} + B_6^{(110)} \left[ O_6^0 + \frac{105}{26}O_6^2 - \frac{105}{13}O_6^4 + \frac{231}{26}O_6^6 \right]^{(110)}, \quad (1.34)$$

e

$$\mathcal{H}_{CC} = B_4^{(111)} [O_4^0 - 20\sqrt{2}O_4^3]^{(111)} + B_6^{(111)} \left[ O_6^0 + \frac{35\sqrt{2}}{4}O_6^3 + \frac{77}{8}O_6^6 \right]^{(111)}, \quad (1.35)$$

onde  $B_4^{(110)} = (-1/4)B_4$ ,  $B_6^{(110)} = (-13/8)B_6$ ,  $B_4^{(111)} = (-2/3)B_4$  e  $B_6^{(111)} = (16/9)B_6$ . Note que o número de parâmetros de campo cristalino é independente da escolha do sistema de coordenadas.

Simetria local é a simetria do cristal como um todo, considerada do ponto de vista da terra rara (se as terras raras ocupam diversos sítios não-equivalentes num cristal, ter-se-á em geral o mesmo número de simetrias distintas). Não se deve confundir simetria local com a forma do poliedro constituído pelos ligantes vizinhos. Por outro lado, a simetria local do sítio da terra rara deve ser distinguida da classe cristalográfica, ou seja, do grupo de ponto que descreve o cristal como um todo, independente do ponto de vista. Por exemplo, os compostos  $RAI_2$  ( $R =$  terras raras) que se cristalizam na fase de Laves C15 do tipo  $MgCu_2$

(grupo espacial  $Fd3m - O_h^7$ ) pertencem à classe cristalográfica cúbica  $O_h$ , entretanto as terras raras ocupam sítios equivalentes 8(a)[40] descritos pelo grupo de ponto  $T_d (\bar{4}3m)$ .

Uma vez determinado o grupo de ponto local, podemos estabelecer que  $\mathcal{H}_{cc}$  deve conter apenas termos que sejam invariantes sob todas as operações de simetria do grupo local. Alternativamente, apenas os termos pertencentes à identidade, ou à representação totalmente irreduzível do grupo de ponto local aparecerão em  $\mathcal{H}_{cc}$ .

Para os grupos de ponto hexagonais  $D_6$ ,  $C_{6v}$ ,  $D_{3h}$  e  $D_{6h}$ , o hamiltoniano de campo cristalino será dado por[39]

$$\mathcal{H}_{cc} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6. \quad (1.36)$$

Em resumo, a forma precisa do hamiltoniano de campo cristalino não pode ser inferida apenas pela classificação dos sistemas em cúbicos, hexagonais, tetragonais, etc. Este é unicamente determinado pelo grupo de ponto local do sítio ocupado pela terra rara, respeitando a orientação do sistema de coordenadas com relação aos eixos cristalográficos.

### 1.5.5 Influência do campo cristalino nos níveis de energia

Assim como os campos magnético e molecular, o campo cristalino também pode quebrar parcialmente a degenerescência do multiplete fundamental. Tomemos por exemplo o campo cristalino com uma simetria axial. Neste caso o termo de maior contribuição será o de segunda ordem. Então,

$$\mathcal{H}_{cc} = B_2^0 O_2^0 = B_2^0 (3J_z^2 - J(J+1)). \quad (1.37)$$

Consideremos como este hamiltoniano afeta os níveis de energia do  $Ce^{3+}$  ( $J = 5/2$ ) e do  $Pr^{3+}$  ( $J = 4$ ). No primeiro caso teremos:

$$\mathcal{H}_{cc} |J = 5/2, M_J\rangle = B_2^0 (3J_z^2 - 35/4) |J = 5/2, M_J\rangle,$$

donde,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{cc} |J = 5/2, M_J = \pm 5/2\rangle &= 10B_2^0 |J = 5/2, M_J = \pm 5/2\rangle, \\ \mathcal{H}_{cc} |J = 5/2, M_J = \pm 3/2\rangle &= -2B_2^0 |J = 5/2, M_J = \pm 3/2\rangle, \\ \mathcal{H}_{cc} |J = 5/2, M_J = \pm 1/2\rangle &= -8B_2^0 |J = 5/2, M_J = \pm 1/2\rangle. \end{aligned} \quad (1.38)$$

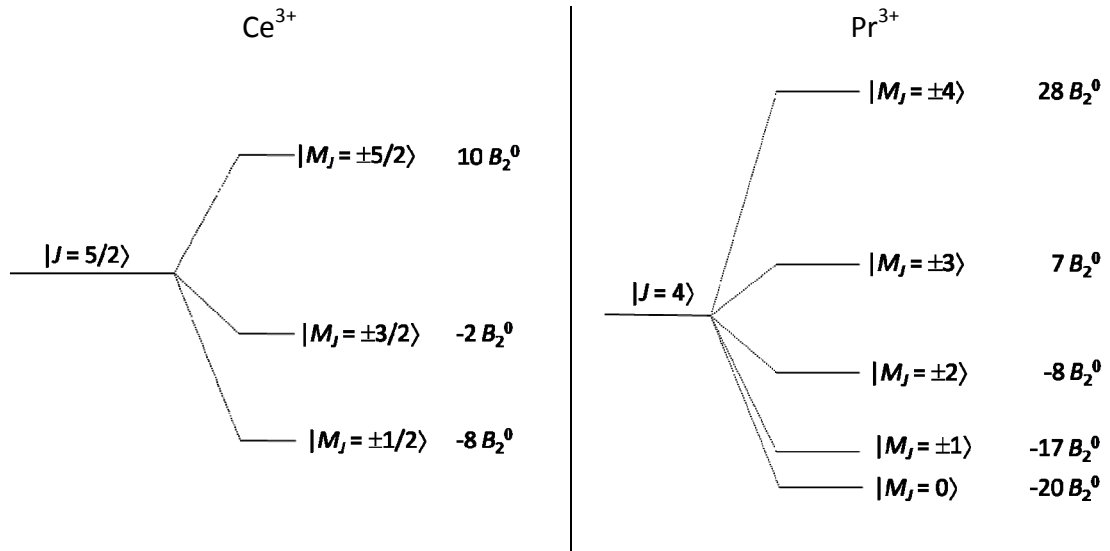
No segundo caso, teremos

$$\mathcal{H}_{cc} |J = 4, M_J\rangle = B_2^0 (3J_z^2 - 20) |J = 4, M_J\rangle,$$

donde,

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{cc} |J=4, M_J = \pm 4\rangle &= 28B_2^0 |J=4, M_J = \pm 4\rangle, \\
\mathcal{H}_{cc} |J=4, M_J = \pm 3\rangle &= 7B_2^0 |J=4, M_J = \pm 3\rangle, \\
\mathcal{H}_{cc} |J=4, M_J = \pm 2\rangle &= -8B_2^0 |J=4, M_J = \pm 2\rangle, \\
\mathcal{H}_{cc} |J=4, M_J = \pm 1\rangle &= -17B_2^0 |J=4, M_J = \pm 1\rangle, \\
\mathcal{H}_{cc} |J=4, M_J = 0\rangle &= -20B_2^0 |J=4, M_J = 0\rangle.
\end{aligned} \tag{1.39}$$

Note de 1.37 e 1.38 que o hamiltoniano 1.36 é diagonal na base  $|J, M_J\rangle$ . E vemos que  $\mathcal{H}_{cc}$  quebra parcialmente a degenerescência do estado fundamental em três dubletos, no caso do  $Ce^{3+}$ , e em quatro dubletos e 1 singleto, para o  $Pr^{3+}$ . Note ainda que o estado fundamental depende do valor do parâmetro de campo cristalino  $B_2^0$ . Para  $B_2^0$  positivo teremos o seguinte desdobramento dos níveis de energia:



A degenerescência dos dubletos será quebrada pelo campo molecular e/ou pelo campo magnético.

## 1.6 Interações quadrupolares

Além da troca e do campo cristalino, outras interações podem afetar os íons de terras raras, as quais não podem ser ignoradas. Interações quadrupolares são as mais importantes dentre estes efeitos adicionais. Elas consistem de duas partes. Por um lado, tem-se uma interação de troca quadrupolar causada por um acoplamento biquadrático entre os spins. A principal razão para este tipo de acoplamento são interações indiretas coulombianas e interações de troca onde elétrons de condução com caráter  $d$  são dominantes. Por outro lado, a rede cristalina está frequentemente acoplada aos quadrupolos da camada 4f. Essa interação magnetoelástica é observada em muitos



compostos com terras raras, e levam a distorções macroscópicas da rede cristalina descritas por um efeito cooperativo de Jahn-Teller ou a efeitos magnetostrictivos[41].

A interação de troca biquadrática é descrita pelo hamiltoniano

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_q = & -\sum_{i>j} K_{ij} [O_2^0(i)O_2^0(j) + 3O_2^2(i)O_2^2(j)] \\ & - 4\sum_{i>j} K'_{ij} [P_{xy}(i)P_{xy}(j) + P_{yz}(i)P_{yz}(j) + P_{zx}(i)P_{zx}(j)]. \end{aligned} \quad (1.40)$$

$O_2^0$ ,  $O_2^2$  e  $P_{jk}$  são operadores equivalentes de Stevens de segunda ordem:

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1),$$

$$O_2^2 = J_x^2 - J_y^2,$$

$$P_{jk} = \frac{1}{2}(J_j J_k + J_k J_j),$$

sendo  $jk = xy, yz, zx$ . O hamiltoniano (1.39) pode ser tratado na aproximação de campo médio, levando a

$$\mathcal{H}_q = -K_1 (\langle O_2^0 \rangle O_2^0 + 3 \langle O_2^2 \rangle O_2^2) - 4K_2 (\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx}), \quad (1.41)$$

onde  $K_1$  e  $K_2$  são os parâmetros da interação biquadrática e  $\langle \dots \rangle$  significa média termodinâmica.

A interação magnetoelástica em sistemas cúbicos é descrita pelo seguinte hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{me} = -B_1 (\epsilon_3 O_2^0 + \sqrt{3} \epsilon_2 O_2^2) - B_2 (\epsilon_{xy} P_{xy} + \epsilon_{yz} P_{yz} + \epsilon_{zx} P_{zx}), \quad (1.42)$$

onde  $B_1$  e  $B_2$  são os parâmetros de acoplamento magnetoelástico e os  $\epsilon_i$  são modos de distensão externos simetrizados adaptados à simetria cúbica. Considerando-se a energia elástica e minimizando a energia livre  $F = -k_B \ln Z$  ( $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $Z$  é a função de partição) com relação aos  $\epsilon_i$ ,  $\mathcal{H}_q$  e  $\mathcal{H}_{me}$  terão uma forma similar, e podemos escrever

$$\mathcal{H}_q + \mathcal{H}_{me} = -G_1 (\langle O_2^0 \rangle O_2^0 + 3 \langle O_2^2 \rangle O_2^2) - G_2 (\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx}), \quad (1.43)$$

e os coeficientes de acoplamento são dados por

$$\begin{aligned} G_1 &= K_1 + \frac{B_1^2}{(c_{11} - c_{12})_0}, \\ G_2 &= 4K_2 + \frac{B_2^2}{(4c_{44})_0}. \end{aligned} \quad (1.44)$$

Onde  $(c_{11}-c_{12})_0$  e  $(4c_{44})_0$  são as constantes elásticas na ausência de interações magnéticas.

Nós vamos nos referir à relação (1.42) como hamiltoniano quadripolar, independentemente da origem da interação ser biquadrática ou magnetoelástica.

## 2 O EFEITO MAGNETOCALÓRICO

*Concern for man and his fate must always form the chief interest of all technical endeavors. Never forget this in the midst of your diagrams and equations.*

Albert Einstein

Neste capítulo fazemos uma revisão bibliográfica sobre os pontos mais importantes relacionados às atuais pesquisas sobre o efeito magnetocalórico. Começamos discutindo a base do efeito magnetocalórico e avançando ao longo das décadas pontuamos alguns aspectos do efeito magnetocalórico gigante. Sobre o efeito magnetocalórico anisotrópico faremos um estudo de sua formulação termodinâmica no capítulo subsequente. Os esforços que têm sido feitos para obter avanços tecnológicos também serão discutidos.

### 2.1 Descoberta, definição e aspectos tecnológicos

A descoberta do efeito magnetocalórico data de 1881, quando Emil Warburg observou que uma amostra de ferro se aquecia quando na presença de um campo magnético[1].

Para ilustrar como funciona a relação entre a aplicação do campo e a variação da temperatura consideremos um sistema ferromagnético próximo a sua temperatura de transição. Podemos pensar a entropia do sistema como a soma de uma contribuição devida à ordem magnética e outra devida à rede cristalina, a qual está diretamente associada à temperatura do sistema. A aplicação de um campo magnético faz com que os spins se alinhem à sua direção de aplicação, e isso leva a uma diminuição na desordem magnética, ou seja, a uma diminuição da entropia magnética. No entanto, se fazemos este processo num regime adiabático a fim de manter constante a entropia total do sistema, a entropia relacionada à rede do sistema deve aumentar, ou seja, o sistema aquece. Quando o campo é removido adiabaticamente, por sua vez, a entropia ligada à desordem magnética aumenta, e conseqüentemente a entropia ligada à rede diminui, ou seja, o sistema resfria. O processo de variação de entropia descrito acima é a manifestação do efeito magnetocalórico.

Com base no efeito magnetocalórico é possível criar refrigeradores magnéticos. Nesses refrigeradores os materiais magnéticos são usados como material refrigerante ao

invés de gases, e ciclos de magnetização/desmagnetização são usados no lugar dos ciclos de compressão/descompressão dos refrigeradores convencionais. Para fazer isso é necessário ter um sistema que dependa da temperatura e de um parâmetro de controle externo. No caso dos refrigeradores convencionais esse parâmetro é a pressão, para refrigeradores à base do efeito magnetocalórico este parâmetro é o campo magnético[42].

Em 1905, Langevin foi o primeiro a demonstrar que uma mudança na magnetização paramagnética causa uma mudança reversível na temperatura do sistema[43]. A primeira explicação do efeito magnetocalórico foi dada por Weiss e Piccard[44], em 1918. Na década de 1920, Debye[45] e Giauque[46] propuseram independentemente um método para obter temperaturas próximas do zero absoluto através da desmagnetização adiabática em sais paramagnéticos. Foi G. V. Brown[5], em 1976, que desenvolveu o primeiro protótipo de um refrigerador magnético que funcionava à temperatura ambiente. Usando o metal gadolínio como material refrigerante e um campo magnético de 7 T foi possível variar a temperatura de 319 K para 272 K em sua máquina. As referências [6], [47], [48], [49] e [50] traçam um panorama do efeito magnetocalórico e dos desafios enfrentados no desenvolvimento de refrigeradores magnéticos. A referência [51] reúne os principais resultados ligados aos aspectos teóricos do efeito magnetocalórico.

O interesse no efeito magnetocalórico cresceu intensamente nos últimos dez anos devido à possibilidade de se obter por um lado informações sobre estados magnéticos e transformações de fase magnética em materiais que por outros métodos são mais difíceis[42], e também à possível aplicação tecnológica em refrigeradores magnéticos.

A Figura 4 mostra uma estimativa do número anual de artigos publicados sobre o tema efeito magnetocalórico. Estes dados foram obtidos numa rápida pesquisa com a expressão “magnetocaloric effect” no “ISI web of knowledge”. Note o crescimento exponencial a partir de 1997, ano da descoberta do efeito magnetocalórico gigante por Pecharsky e Gschneidner, Jr., no composto  $Gd_5Si_2Ge_2$ [2].

Podemos classificar os materiais estudados no efeito magnetocalórico, ou materiais magnetocalóricos, em: usuais, gigantes e anisotrópicos.

Os materiais usuais são os que apresentam valores máximos da variação isotérmica da entropia iguais ou menores do que os do Gd, o qual sob uma variação de campo magnético de 2 T apresenta um máximo em torno de  $5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à temperatura de 292 K. Os materiais magnetocalóricos gigantes apresentam uma variação máxima de entropia maior

que a do Gd puro. Para o composto  $Gd_5Si_2Ge_2$  esta variação é de aproximadamente  $14 J.kg^{-1}.K^{-1}$  a temperatura de 276 K sob uma variação de campo magnético de 2 T.

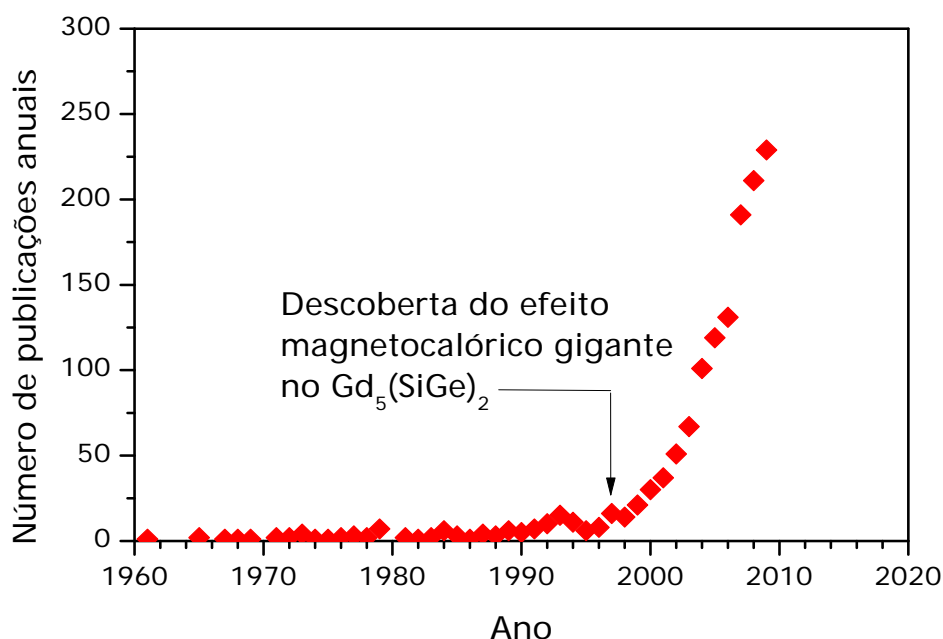


Figura 4: Estimativa do número de artigos publicados anualmente sobre o efeito magnetocalórico.

Os materiais anisotrópicos são os que apresentam diferentes respostas ao campo magnético dependendo da direção de aplicação do mesmo. O efeito magnetocalórico nestes materiais pode ser estudado de duas formas: a usual, variando-se a intensidade do campo magnético aplicado e mantendo-se fixa a direção de aplicação do mesmo; ou, mantendo-se fixa sua intensidade e variando sua direção. Neste último caso deu-se o nome de efeito magnetocalórico anisotrópico a este processo[20,21]. Mais recentemente, chegou-se a um resultado teórico para o material  $DyAl_2$  de uma variação de entropia 60 % maior em torno de sua temperatura de reorientação de spin do que a obtida usualmente em torno de sua temperatura crítica[21,16].

## 2.2 Formulação teórica

A análise teórica do efeito magnetocalórico é feita com base na termodinâmica. As grandezas usadas para quantificar o efeito magnetocalórico são: a variação isotérmica da

entropia,  $\Delta S_T$ , e a variação adiabática da temperatura,  $\Delta T_S$  (que ocorrem para uma variação  $\Delta H$  do campo magnético aplicado<sup>5</sup>).

A Figura 5 mostra um diagrama Entropia x Temperatura. Note que para uma temperatura fixa, quando aplicamos um campo magnético  $H > 0$  a entropia do sistema diminui, e a diferença de entropia representada pela seta vertical na Figura 5 é a variação isotérmica de entropia. Ao variarmos adiabaticamente a intensidade do campo magnético de  $H > 0$  até  $H = 0$  vemos que saímos de uma temperatura mais alta para uma mais baixa. A diferença de temperatura representada pela seta horizontal na Figura 5 é a variação adiabática da temperatura.

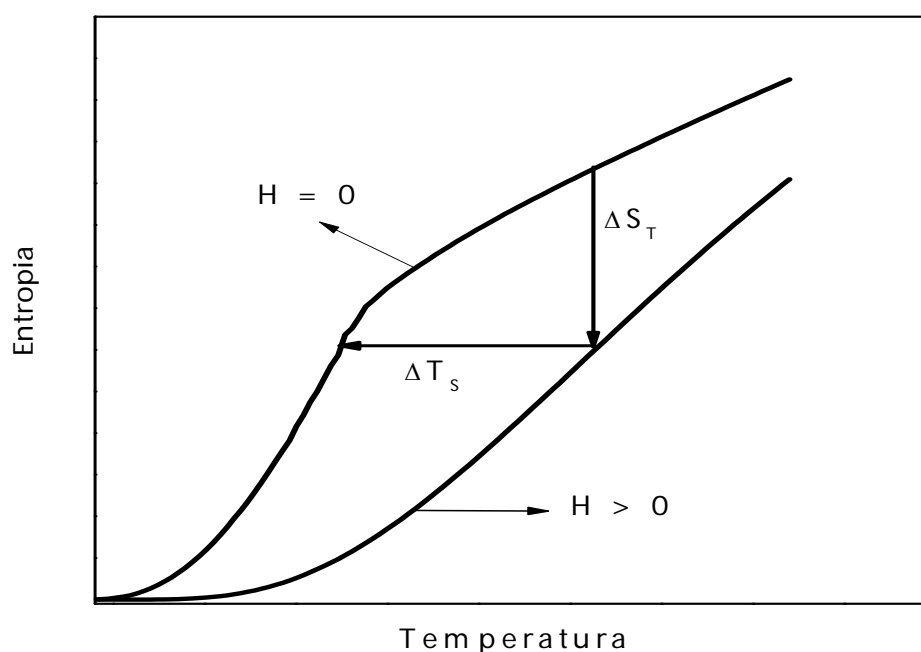


Figura 5: Diagrama Entropia vs. Temperatura ilustrando a existência do efeito magnetocalórico.

Essas duas quantidades são representadas pelas relações que se seguem

$$\Delta S_T(T, H) = S(T, H > 0) - S(T, H = 0), \quad (2.1)$$

$$\Delta T_S(T, H) = T(S, H = 0) - T(S, H > 0). \quad (2.2)$$

As relações (2.1) e (2.2) são extremamente genéricas e, de fato, numericamente são construídas gerando-se duas curvas de entropia, uma com campo magnético e a outra sem

<sup>5</sup> De fato, as quantidades  $\Delta S$  e  $\Delta T$  são obtidas sob variações de um parâmetro externo dos quais a entropia é dependente. Quando este parâmetro é a intensidade do campo magnético aplicado temos o efeito magnetocalórico em si, conforme estabelecido formalmente. No caso de o parâmetro externo ser a pressão, referimo-nos a estas quantidades como *efeito barocalórico*. Ainda, quando variamos a direção de aplicação do campo magnético mantendo sua intensidade fixa temos o chamado efeito magnetocalórico anisotrópico, que será explorado no capítulo seguinte.

campo magnético aplicado, e fazendo a diferença isotérmica e isentrópica entre as mesmas, respectivamente. Experimentalmente, estas quantidades são obtidas a partir de medidas de magnetização e calor específico, ou diretamente, para o caso de  $\Delta T_S$ , observando-se a variação de temperatura com a variação do campo magnético. Discutimos a seguir as relações alternativas para essas quantidades que fazem conexão com as medidas de magnetização e calor específico.

### 2.2.1 A variação isotérmica da entropia

Da primeira e segunda leis da termodinâmica, temos

$$dE = TdS - dW. \quad (2.3)$$

Considere um sistema homogêneo cujos parâmetros relevantes sejam seu volume  $V$  e um campo magnético externo  $H$ , de forma que o trabalho infinitesimal realizado neste sistema seja

$$dW = pdV + \mu_0 MdH, \quad (2.4)$$

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

$$dE = TdS - pdV - \mu_0 MdH. \quad (2.5)$$

Note que a variação de energia interna depende da variação dos parâmetros  $S$ ,  $V$  e  $H$ . Se estes são parâmetros independentes entre si, tem-se a equação de estado  $E = E(S, V, H)$ .

A energia de Helmholtz é por definição dada por

$$F = E - TS. \quad (2.6)$$

Tomando-se o diferencial de (2.6) obtém-se

$$dF = dE - TdS - SdT. \quad (2.7)$$

Substituindo-se (2.5) na expressão acima, encontra-se

$$dF = -SdT - pdV - \mu_0 MdH, \quad (2.8)$$

portanto,  $F = F(T, V, H)$ . Em um processo reversível pode-se tomar  $dF$  como uma diferencial exata, ou seja,

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,H} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,H} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T,V} dH. \quad (2.9)$$

Comparando-se (2.9) a (2.8) vê-se que

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,H}, \quad (2.10)$$

e

$$M = -\frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T,V}, \quad (2.11)$$

Agora, usando-se

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial H \partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial H} \right)_V, \quad (2.12)$$

encontra-se facilmente a relação de Maxwell entre os pares (S,T) e (M,H), a saber

$$\left( \frac{\partial S(T,V,H)}{\partial H} \right)_{T,V} = \mu_0 \left( \frac{\partial M(T,V,H)}{\partial T} \right)_{V,H}. \quad (2.13)$$

Em um processo isotérmico a volume constante, pode-se reescrever a expressão acima na forma

$$\frac{dS(T,H)}{dH} = \mu_0 \left( \frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H. \quad (2.14)$$

Integrando-se esta equação obtém-se

$$\int_{S_0}^{S_1} dS = \mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left( \frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2.15)$$

Como se considerou que o processo é reversível, isto implica que o resultado da integral à esquerda é simplesmente a diferença entre os limites de integração, ou seja, a variação isotérmica da entropia do sistema, assim

$$\Delta S_T(T,H) = \mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left( \frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2.16)$$

A equação (2.16) mostra que a variação da entropia magnética é proporcional à derivada da magnetização em relação à temperatura a campo constante. Note que como a magnetização, em sistemas ferromagnéticos simples, decresce conforme a temperatura aumenta a derivada acima tem sinal negativo, portanto a variação da entropia é sempre negativa. Além disso, sabe-se que o maior processo de ordem-desordem ocorre na temperatura crítica de transição de fase magnética ( $T_C$ ), logo a derivada acima terá seu maior valor nessa temperatura. Sendo assim, o máximo em  $\Delta S_T$  ocorre em  $T_C$ . A Figura 6 mostra uma curva característica de  $-\Delta S$  vs. T em unidades arbitrárias (u.a.) para um sistema ferromagnético usual.



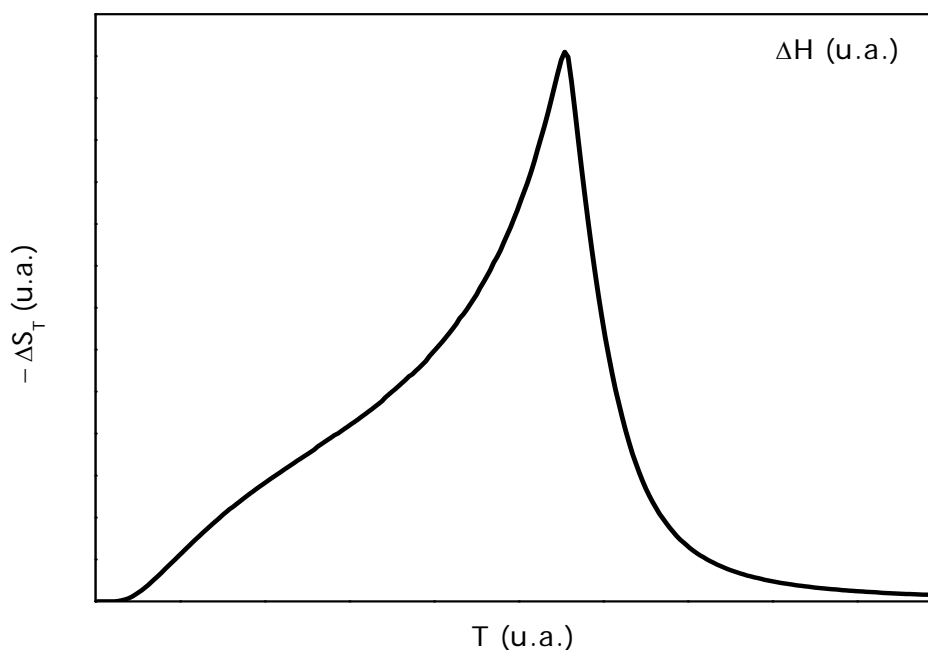


Figura 6: Curva característica de  $-\Delta S_T$  vs.  $T$  para um sistema ferromagnético usual, note que o máximo valor da variação da entropia ocorre na temperatura crítica.

### 2.2.2 A variação adiabática da temperatura

Considere agora a entropia de um sistema como dependente de sua temperatura, de seu volume e de um campo magnético externo, i.e,  $S = S(T, V, H)$ , sua diferencial total será

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, H} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, H} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, V} dH. \quad (2.17)$$

Multiplicando por  $T$  a equação acima e usando a segunda lei da termodinâmica em um processo a volume constante, tem-se

$$dQ = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (2.18)$$

Em um processo adiabático, i.e,  $dQ = 0$ , encontra-se a relação

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = -T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B dT, \quad (2.19)$$

e usando-se a definição de capacidade calorífica,  $C_H = T(\partial S/\partial T)_H$ , obtém-se

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = -\frac{C_H}{T} dT. \quad (2.20)$$

Substituindo-se (2.20) na relação de Maxwell (2.13), vê-se depois de alguma manipulação algébrica que

$$dT = -\mu_0 \frac{T}{C(T,H)} \left( \frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (2.21)$$

Integrando (2.21) tem-se

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C(T,H)} \left( \frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2.22)$$

Aqui a integral à esquerda corresponde simplesmente à variação adiabática (ou isentrópica) da temperatura, logo

$$\Delta T_S(T,H) = -\mu_0 \int_{B_1}^{B_2} \frac{T}{C(T,H)} \left( \frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2.23)$$

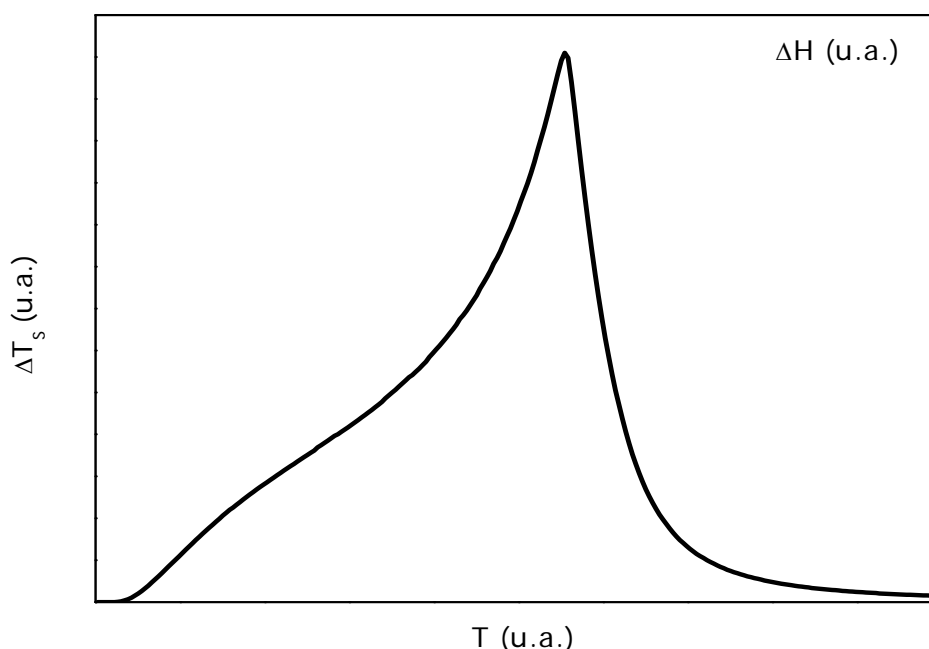


Figura 7: Curva característica de  $\Delta T_S$  vs.  $T$  para um ferromagneto simples. O máximo ocorre próximo à temperatura crítica.

Vê-se de (2.23) que  $\Delta T_S$  é inversamente proporcional à capacidade calorífica e diretamente proporcional à derivada da magnetização em relação à temperatura. Note que pelo sinal negativo antes da integral  $\Delta T_S$  é uma grandeza positiva em sistemas ferromagnéticos usuais. A máxima variação adiabática da temperatura ocorre próximo da temperatura crítica. A variação adiabática da temperatura também pode ser obtida por meio de medidas diretas. A Figura 7 mostra uma curva característica de  $\Delta T_S$  em função da temperatura sob uma variação do campo magnético externo para um ferromagneto simples.

### 3 O EFEITO MAGNETOCALÓRICO ANISOTRÓPICO

*All truths are easy to understand once they are discovered; the point is to discover them.*

Galileu Galilei.

O efeito magnetocalórico anisotrópico aparece como consequência da anisotropia magnética apresentada por alguns materiais.

Muitos sistemas intermetálicos de terras raras apresentam anisotropia magnetocristalina devido à presença de um campo cristalino[52]. Como exemplo citamos os sistemas  $RAI_2$  (objetos de estudo em trabalho nosso anterior[21]),  $RNi_2$ ,  $RNi_5$  e  $RZn$  (objetos de estudo deste trabalho). Nestes intermetálicos o campo cristalino leva a uma direção preferencial de orientação dos momentos magnéticos (direção de fácil magnetização) na qual notamos uma maior magnetização do que quando orientamos um campo magnético externo  $\vec{H}$  em outra direção cristalográfica.

Assim como a magnetização, o calor específico e a entropia também dependerão da direção de aplicação do campo magnético. Como consequência desta dependência da entropia magnética com relação a diferentes direções cristalográficas, pode-se definir um efeito magnetocalórico anisotrópico.

De fato, a idéia de se usar materiais anisotrópicos em processos de refrigeração magnética foi discutido por Kuz'min e Tishin, em 1991, para os ortoaluminatos de terras raras  $(RAIO_3)$ [53]. No entanto, as formulações do efeito magnetocalórico anisotrópico e os resultados usando modelos microscópicos foram recentemente explorados por nós em alguns sistemas intermetálicos[16,20,21]. Em nossos trabalhos, mostramos que as quantidades termodinâmicas que caracterizam o EMC anisotrópico são dependentes da temperatura, da intensidade do campo magnético aplicado e de sua direção com relação aos eixos cristalográficos. Também mostramos que estas quantidades têm seu valor mais apreciável em torno da temperatura de reorientação spin.

O resultado mais notável, até o momento, sobre o EMC anisotrópico foi obtido por nós para o composto  $DyAl_2$ [16], para o qual previmos uma variação isotérmica de entropia 60% maior no processo de reorientação de spin sob um campo magnético de 2 T (cuja

direção variamos de  $\langle 011 \rangle$  para o eixo  $\langle 100 \rangle$ , direção de fácil magnetização) do que o  $\Delta S$  usual obtido na transição ferro-paramagnética sob um campo orientado na direção fácil cuja intensidade variamos de 0 a 2 T.

Conforme mostramos anteriormente[21], as quantidades termodinâmicas do efeito magnetocalórico anisotrópico são dadas por:

$$\Delta S_{an}(T, H)[\alpha_x^e, \alpha_y^e, \alpha_z^e][\alpha_x^a, \alpha_y^a, \alpha_z^a] = S_{tot}(T, H, \alpha_x^e, \alpha_y^e, \alpha_z^e) - S_{tot}(T, H, \alpha_x^a, \alpha_y^a, \alpha_z^a), \quad (3.1)$$

$$\Delta T_{an}(T, H)[\alpha_x^e, \alpha_y^e, \alpha_z^e][\alpha_x^a, \alpha_y^a, \alpha_z^a] = T(S_{tot}, H, \alpha_x^e, \alpha_y^e, \alpha_z^e) - T(S_{tot}, H, \alpha_x^a, \alpha_y^a, \alpha_z^a), \quad (3.2)$$

onde o conjunto  $[\alpha_x^e, \alpha_y^e, \alpha_z^e]$  representa os ângulos formados entre a direção de fácil magnetização e os eixos cartesianos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente. O conjunto  $[\alpha_x^a, \alpha_y^a, \alpha_z^a]$  representa os ângulos entre uma direção arbitrária, na qual o campo magnético é aplicado, e os eixos cartesianos.

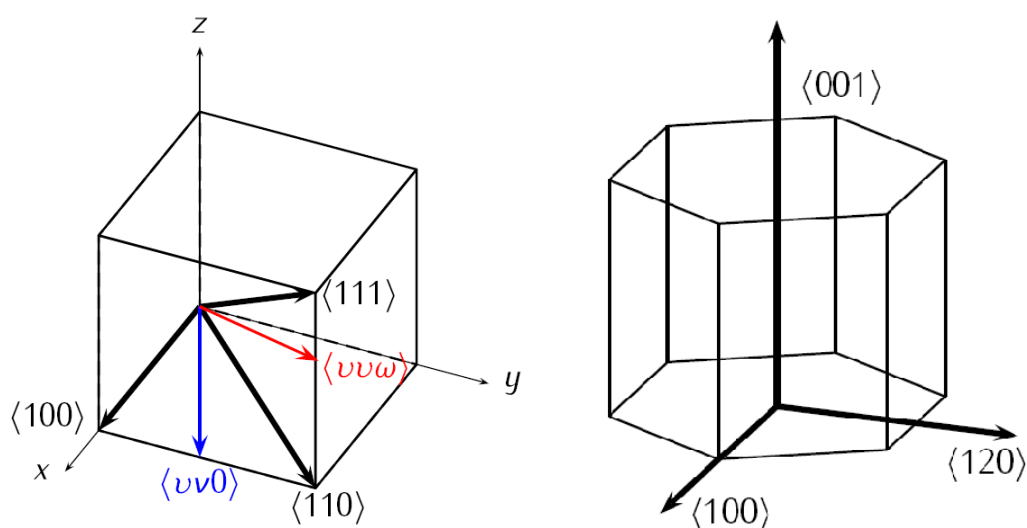


Figura 8: As principais direções cristalográficas de uma estrutura cúbica e de uma estrutura hexagonal.  $\langle uv0 \rangle$  e  $\langle uvw \rangle$  representam direções cúbicas arbitrárias.

Neste trabalho estudamos intermetálicos cúbicos e hexagonais. No primeiro caso a direção de fácil magnetização estará ao longo de uma das 3 direções de maior simetria do cubo, a saber:  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$ , cujos cossenos diretores são

	$\cos\alpha_x$	$\cos\alpha_y$	$\cos\alpha_z$
$\langle 100 \rangle$	1	0	0
$\langle 110 \rangle$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0
$\langle 111 \rangle$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$

Para a simetria hexagonal adotamos o sistema orto hexagonal[54], no qual as direções hexagonais principais são:  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 120 \rangle$  e  $\langle 001 \rangle$ , cujos cossenos diretores são dados por

	$\cos\alpha_x$	$\cos\alpha_y$	$\cos\alpha_z$
$\langle 100 \rangle$	1	0	0
$\langle 120 \rangle$	0	1	0
$\langle 001 \rangle$	0	0	1

A Figura 8 mostra um cubo e um hexágono elementares com as respectivas direções principais.

### 3.1 Relações de Maxwell do EMC anisotrópico

Nesta seção desenvolvemos relações similares às equações (2.16) e (2.23) para o efeito magnetocalórico anisotrópico [55].

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

$$dW = \mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H}. \quad (3.3)$$

É fácil ver que (2.14) e (2.21) serão reescritas, respectivamente, como

$$dS = \mu_0 \left( \frac{\partial (\vec{M}(\tau, \vec{H}) \cdot d\vec{H})}{\partial \tau} \right)_H, \quad (3.4)$$

e

$$dT = -\mu_0 \frac{\tau}{C(\tau, \vec{H})} \left( \frac{\partial (\vec{M}(\tau, \vec{H}) \cdot d\vec{H})}{\partial \tau} \right)_H. \quad (3.5)$$

Estas relações podem ser reformuladas para que se possa ter vantagem da simetria dos sistemas em estudo. Considere que o campo magnético aplicado seja escrito como

---

\*\* Na relação (2.4) está implícito que a magnetização e o campo magnético são colineares.

$$\vec{H} = H\hat{n}, \quad (3.6)$$

onde<sup>††</sup>,

$$\hat{n} = \sin\theta \cos\varphi \hat{i} + \sin\theta \sin\varphi \hat{j} + \cos\theta \hat{k} \quad (3.7)$$

é o vetor unitário ao longo da direção do campo magnético, e  $\theta$  e  $\varphi$  são, respectivamente, os ângulos polar e azimutal, conforme usualmente definidos.

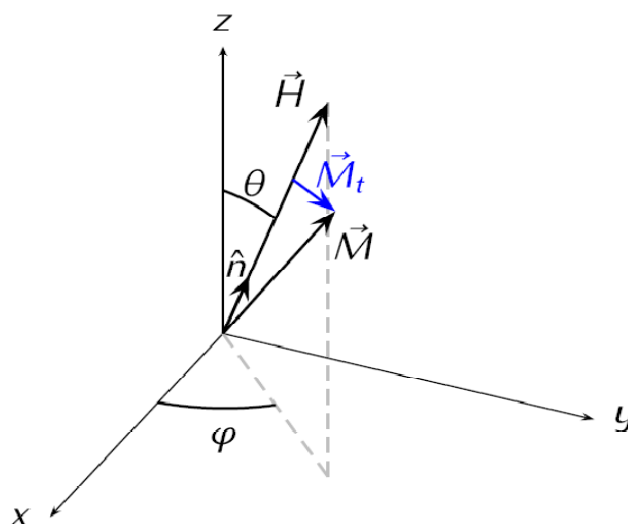


Figura 9: Esquema mostrando a direção de  $\vec{H}$ ,  $\vec{M}$  e  $\vec{M}_t$ , o ângulo polar  $\theta$  e azimutal  $\varphi$ .

Ao se considerar uma mudança infinitesimal em  $\vec{H}$  de  $(\theta, \varphi)$  para  $(\theta + d\theta, \varphi + d\varphi)$ , obtém-se

$$d\vec{H} = H \left[ \left( \frac{\partial \hat{n}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right)_{\varphi} d\theta + \left( \frac{\partial \hat{n}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} \right)_{\theta} d\varphi \right], \quad (3.8)$$

ou ainda,

$$d\vec{H} = H \left[ \left( \cos\theta \cos\varphi \hat{i} + \cos\theta \sin\varphi \hat{j} - \sin\theta \hat{k} \right)_{\varphi} d\theta + \left( -\sin\theta \sin\varphi \hat{i} + \sin\theta \cos\varphi \hat{j} \right)_{\theta} d\varphi \right]. \quad (3.9)$$

Dada a forma de (3.9), vê-se que é possível explorar a variação do campo magnético em duas situações de simetria, a saber:

i) Escolhendo-se um valor fixo para o ângulo  $\varphi$  e variando-se o ângulo  $\theta$ . Neste caso, as relações (3.4) e (3.5) ficam

$$dS = \mu_0 H \left( \frac{\partial (M_x \cos\theta \cos\varphi + M_y \cos\theta \sin\varphi - M_z \sin\theta)}{\partial T} \right)_{\varphi} d\theta, \quad (3.10)$$

<sup>††</sup> Note que  $\cos\alpha_x = \sin\theta \cos\varphi$ ,  $\cos\alpha_y = \sin\theta \sin\varphi$  e  $\cos\alpha_z = \cos\theta$ .

$$dT = -\mu_0 H \frac{T}{C(T, \vec{H})} \left( \frac{\partial (M_x \cos \theta \cos \varphi + M_y \cos \theta \sin \varphi - M_z \sin \theta)}{\partial T} \right)_{\varphi} d\theta, \quad (3.11)$$

as quais, após serem integradas, levam a

$$\Delta S_{an}(T, \vec{H}) = \mu_0 H \int_{\theta_0}^{\theta_1} \left( \frac{\partial (M_x \cos \theta \cos \varphi + M_y \cos \theta \sin \varphi - M_z \sin \theta)}{\partial T} \right)_{\varphi} d\theta, \quad (3.12)$$

$$\Delta T_{an}(T, \vec{H}) = -\mu_0 H \int_{\theta_0}^{\theta_1} \frac{T}{C(T, \vec{H})} \left( \frac{\partial (M_x \cos \theta \cos \varphi + M_y \cos \theta \sin \varphi - M_z \sin \theta)}{\partial T} \right)_{\varphi} d\theta. \quad (3.13)$$

As relações (3.12) e (3.13) são apropriadas para estudar o efeito magnetocalórico anisotrópico considerando-se rotações do campo magnético no plano contendo as direções  $\langle 001 \rangle$  (eixo z),  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$  de um cubo (veja Figura 8 (a)); ou rotações da direção  $\langle 001 \rangle$  para as direções  $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 120 \rangle$  de um hexágono (veja Figura 8 (b)). Note que para usar estas relações precisamos conhecer a dependência com a temperatura das componentes da magnetização,  $M_k$  ( $k = x, y, z$ ), as quais são obtidas numericamente partindo-se de uma formulação microscópica do sistema em estudo (conforme veremos nos próximos capítulos).  
ii) Alternativamente, podemos escolher um valor fixo para o ângulo  $\theta$  e variar o ângulo  $\varphi$ . Neste caso, as relações equivalentes a (2.16) e (2.23) são dadas por

$$\Delta S_{an}(T, \vec{H}) = \mu_0 H \int_{\varphi_0}^{\varphi_1} \left( \frac{\partial (-M_x \sin \theta \sin \varphi + M_y \sin \theta \cos \varphi)}{\partial T} \right)_{\theta} d\varphi, \quad (3.14)$$

$$\Delta T_{an}(T, \vec{H}) = -\mu_0 H \int_{\varphi_0}^{\varphi_1} \frac{T}{C(T, \vec{H})} \left( \frac{\partial (-M_x \sin \theta \sin \varphi + M_y \sin \theta \cos \varphi)}{\partial T} \right)_{\theta} d\varphi. \quad (3.15)$$

As relações (3.14) e (3.15) são úteis para estudar o EMC anisotrópico sob rotações do campo magnético, no plano xy, da direção  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$ , num cubo (veja Figura 8 (a)); ou da direção  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 120 \rangle$ , num hexágono (veja Figura 8 (b)).

Veja que as relações (3.12) a (3.15) permitem o estudo do efeito magnetocalórico anisotrópico a partir de curvas de magnetização calculadas para diferentes ângulos  $\theta$  e  $\varphi$ , assim como do calor específico. No entanto, uma perfeita analogia entre estas equações e as relações integrais da variação da entropia e da variação da temperatura pode ser obtida considerando-se o seguinte:

Podemos escolher pelo menos dois vetores unitários que definam direções transversais ao campo magnético aplicado. Escolhemos os vetores

$\hat{t}_\theta = -\cos\theta\cos\varphi\hat{i} - \cos\theta\sin\varphi\hat{j} + \sin\theta\hat{k}$  e  $\hat{t}_\varphi = \sin\theta\sin\varphi\hat{i} - \sin\theta\cos\varphi\hat{j}$ , os quais correspondem a vetores transversais unitários no caso de se manter fixo o ângulo azimutal e polar, respectivamente. Assim, é fácil mostrar que as relações (3.12) a (3.15) serão reescritas como:

i)  $\varphi = \text{constante}$

$$\Delta S_{an}^{\theta_0 \rightarrow \theta_1}(T, \vec{H}) = -\mu_0 H \int_{\theta_0}^{\theta_1} \left( \frac{\partial M_t^\theta(T, H, \theta)}{\partial T} \right)_\varphi d\theta, \quad (3.16)$$

$$\Delta T_{an}^{\theta_0 \rightarrow \theta_1}(T, \vec{H}) = \mu_0 H \int_{\theta_0}^{\theta_1} \frac{T}{C(T, \vec{H})} \left( \frac{\partial M_t^\theta(T, H, \theta)}{\partial T} \right)_\varphi d\theta, \quad (3.17)$$

onde  $M_t^\theta = -M_x \cos\theta \cos\varphi - M_y \cos\theta \sin\varphi + M_z \sin\theta$  é a componente transversal da magnetização.

ii)  $\theta = \text{constante}$

$$\Delta S_{an}^{\varphi_0 \rightarrow \varphi_1}(T, \vec{H}) = -\mu_0 H \int_{\varphi_0}^{\varphi_1} \left( \frac{\partial M_t^\varphi(T, H, \varphi)}{\partial T} \right)_\theta d\varphi, \quad (3.18)$$

$$\Delta T_{an}^{\varphi_0 \rightarrow \varphi_1}(T, \vec{H}) = \mu_0 H \int_{\varphi_0}^{\varphi_1} \frac{T}{C(T, \vec{H})} \left( \frac{\partial M_t^\varphi(T, H, \varphi)}{\partial T} \right)_\theta d\varphi, \quad (3.19)$$

e  $M_t^\varphi = M_x \sin\theta \sin\varphi - M_y \sin\theta \cos\varphi$  é a componente transversal da magnetização.

As relações (3.16) a (3.19) são análogas a (2.16) e (2.23), e referem-se à obtenção do efeito magnetocalórico anisotrópico em sistemas magnéticos bem comportados que apresentam transição de reorientação de spin de segunda ordem a partir da componente da magnetização transversal ao campo magnético aplicado e do calor específico do sistema. Note que a componente transversal tem o valor máximo quando o campo e a magnetização estão perpendiculares, e o seu valor mínimo quando o campo e a magnetização estão paralelos, assim é de se esperar que a maior variação nas quantidades magnetocalóricas anisotrópicas ocorra no limiar da reorientação da magnetização com o campo, o que de fato ocorrerá na temperatura de reorientação de spin, a qual é dependente da intensidade do campo magnético. Ou seja,  $\Delta S_{an}$  e  $\Delta T_{an}$ , terão seu máximo valor (em módulo) ao redor da temperatura de reorientação de spin.



## 4 O EFEITO MAGNETOCALÓRICO ANISOTRÓPICO NA SÉRIE $RNi_2$

*Research is to see what everybody else has seen, and to think what nobody else has thought.*

Albert Szent-Györgyi

Neste capítulo são apresentados resultados dos cálculos teóricos do efeito magnetocalórico anisotrópico na série  $RNi_2$ . Começamos discutindo algumas propriedades gerais destes compostos, depois o hamiltoniano modelo é apresentado e fazemos a análise termodinâmica para obter a magnetização e a entropia destes sistemas. Os resultados teóricos obtidos são comparados com dados obtidos na literatura. Analisamos a série com as seguintes terras raras: Nd, Tb, Dy, Ho e Er.

### 4.1 Propriedades dos compostos $RNi_2$

Os compostos da série  $RNi_2$  cristalizam-se numa estrutura cúbica com vacâncias regulares nos sítios das terras raras, a qual é uma superestrutura (grupo espacial F-43m) da fase de Laves C15 com parâmetro de rede duas vezes maior que o parâmetro de rede da fase C15 pura (do tipo  $MgCu_2$ ). Compostos monofásicos desta série apenas podem ser obtidos com a estequiometria  $(1-\delta):2$ , o que se deve à ocupação parcial dos sítios 4a pelas terras raras. A ocupação dos sítios das terras raras aumenta com a diminuição do raio atômico conforme se avança na série dos lantanídeos e tem valor 1 para o  $LuNi_2$ . Cálculos *ab-initio* mostram que as vacâncias nos sítios das terras raras reduzem a energia total, o que aumenta a estabilidade relativa aos compostos vizinhos nos diagramas de fase R-Ni[56].

Dos compostos formados com as terras raras leves<sup>††</sup>, o  $PrNi_2$  é paramagnético e o  $NdNi_2$  apresenta ordenamento ferromagnético em 11 K. Os compostos formados com as terras raras pesadas<sup>§§</sup> do Gd ao Er são ferromagnéticos, e suas temperaturas de Curie estão entre 75 K ( $GdNi_2$ ) e 7 K ( $ErNi_2$ ).

Uma vez que o Gd tem um estado S ele não sofre influência do campo cristalino e não o consideramos em nossas discussões, assim como o  $PrNi_2$ , por este ser paramagnético.

---

<sup>††</sup> Terras raras leves são aquelas que possuem fator  $(g-1)$  negativo (veja Tabela 1).

<sup>§§</sup> Terras raras pesadas são aquelas que possuem fator  $(g-1)$  positivo.

As demais terras raras, Nd e do Tb ao Er, sofrem influência do campo cristalino, e por isso são considerados no estudo do efeito magnetocalórico anisotrópico.

Estão reportados na literatura resultados de calorimetria [57,58,59,60], magnetização[61,62] e efeito magnetocalórico[13,59,63] nesta série. É importante notar que o magnetismo nestes compostos deve-se exclusivamente à terra rara, uma vez que o Ni nestes materiais é praticamente não magnético<sup>\*\*\*</sup>. Para descrever as propriedades magnéticas e térmicas destes compostos partimos de um hamiltoniano que inclui uma contribuição magnética (na aproximação de campo molecular) e uma contribuição do campo cristalino. Assim,

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_{\text{mag}} + \mathcal{H}_{\text{CC}}. \quad (4.1)$$

Onde,

$$\mathcal{H}_{\text{mag}} = -g\mu_B \sum_{k=x,y,z} (\mu_0 H \cos \alpha_k + \lambda M_k) J^k, \quad (4.2)$$

$$\mathcal{H}_{\text{CC}} = W \left[ \frac{x}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{|1-x|}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \right]. \quad (4.3)$$

Após diagonalizar o hamiltoniano total ( $\mathcal{H}_{\text{tot}}$ ) e obter seus autovalores de energia  $\varepsilon_i$  e autovetores  $|\varepsilon_i\rangle$ , prosseguimos com a obtenção das componentes da magnetização e da entropia magnética dadas, respectivamente, por

$$M_k(T, \vec{H}, M_x, M_y, M_z) = g\mu_B \frac{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \langle \varepsilon_i | J^k | \varepsilon_i \rangle}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}, \quad (4.4)$$

e

$$S_{\text{mag}}(T, \vec{H}) = N_m R \left[ \ln \left( \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \right) + \beta \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} \right]. \quad (4.5)$$

Além da contribuição magnética, a entropia eletrônica e a da rede também são consideradas. De forma que  $S_{\text{tot}} = S_{\text{mag}} + S_{\text{el}} + S_{\text{rede}}$ , onde  $S_{\text{el}}$  e  $S_{\text{rede}}$  são dadas, respectivamente, pelas relações

$$S_{\text{el}} = \bar{\gamma} T, \quad (4.6)$$

<sup>\*\*\*</sup> Medidas de dicroísmo circular magnético revelam que o Ni no composto GdNi<sub>2</sub> possui um momento magnético de 0.2  $\mu_B$ [103].

$$S_{rede} = N_{ions}R \left( -3\ln[1 - e^{\theta_D/T}] + 12 \left( \frac{T}{\theta_D} \right) \int_0^{\theta_D/T} \frac{y^3 dx}{e^y - 1} \right). \quad (4.7)$$

## 4.2 Resultados e discussões

Para calcular o efeito magnetocalórico anisotrópico na série RNi<sub>2</sub>, consideramos os parâmetros do modelo listados na Tabela 4. As temperaturas críticas consideradas são as reportadas nas referências indicadas na última coluna da tabela. O parâmetro de troca foi escolhido para reproduzir os T<sub>C</sub>'s. Os demais parâmetros foram considerados conforme reportados na literatura.

Tabela 4: Temperatura de Curie (T<sub>C</sub>), parâmetro de troca (λ), parâmetros de campo cristalino (x e W) dos compostos RNi<sub>2</sub>.

	T <sub>C</sub> (K)	λ (T <sup>2</sup> /meV)	x	W (meV)	Direção de fácil magnetização	Ref.
NdNi <sub>2</sub>	11	119	-0.89	0.28	⟨001⟩	[13]
TbNi <sub>2</sub>	36	31.85	-0.87	-0.076	⟨111⟩	[60]
	37.5	32.25	-0.73	-0.066	⟨111⟩	[13]
DyNi <sub>2</sub>	21	15.5	-0.1	-0.019	⟨111⟩	[59]
	21	19	0.49	-0.069	⟨001⟩	[62]
HoNi <sub>2</sub>	13	9.8	-0.44	0.021	⟨110⟩	[64]
ErNi <sub>2</sub>	7	6.65	-0.35	-0.086	⟨111⟩	[65]

Para calcular a entropia eletrônica tomamos o valor de  $\bar{\gamma}$  igual a 54 mJ/mol.K<sup>2</sup> conforme Ref. [13].

O cálculo do calor específico (C) é feito tomando a derivada da entropia com relação à temperatura vezes T:

$$C = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H. \quad (4.8)$$

Uma vez que a magnetização, o calor específico e o efeito magnetocalórico [13,63,66] usual nos compostos RNi<sub>2</sub> são bem reportados na literatura, nosso enfoque será sobre o efeito magnetocalórico anisotrópico nesta série. Assim, nos preocupamos em discutir a obtenção das quantidades magnetocalóricas anisotrópicas através das relações discutidas no capítulo 3.

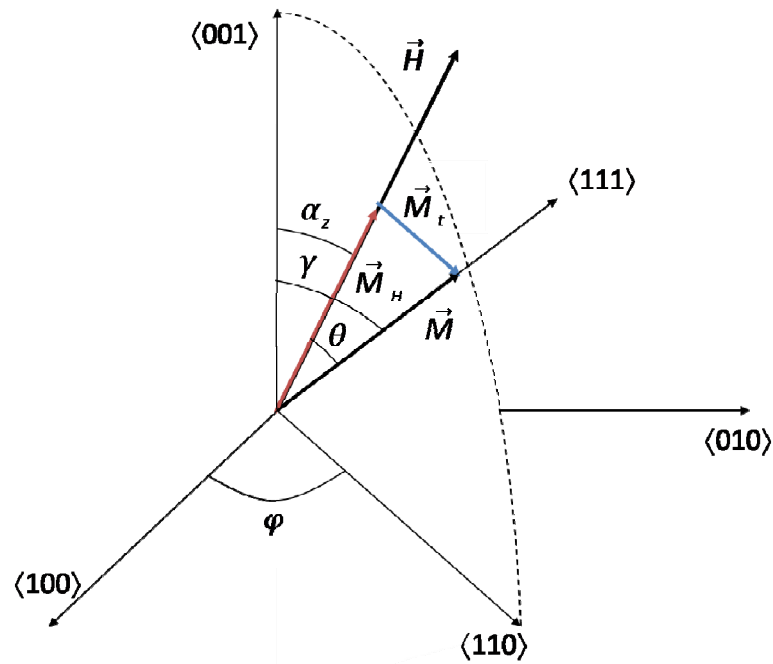


Figura 10: Representação geométrica (nos eixos cristalográficos) da orientação do campo magnético  $\vec{H}$ , da magnetização  $\vec{M}$  e de suas componentes: paralela ao campo  $\vec{M}_H$  e transversal ao campo  $\vec{M}_t$ . Na figura são indicados os ângulos  $\alpha_z$  (formado entre o campo e a direção z),  $\gamma$  (entre a magnetização e o eixo z) e  $\theta$  (formado entre a magnetização e o campo magnético).

Para os cálculos da magnetização consideramos que esta gira no plano que contém as direções  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , conforme representado na Figura 10. O ângulo  $\gamma$  entre a magnetização e o eixo z é calculado por:

$$\gamma(T, \vec{H}) = \cos^{-1} \left( \frac{M_z(T, \vec{H})}{M(T, \vec{H})} \right), \quad (4.9)$$

onde  $M$  corresponde ao módulo da magnetização obtido pela relação

$$M(T, \vec{H}) = \sqrt{M_x^2(T, \vec{H}) + M_y^2(T, \vec{H}) + M_z^2(T, \vec{H})}. \quad (4.10)$$

O ângulo  $\theta$  entre a magnetização e o campo magnético é dado por

$$\theta(T, \vec{H}) = \cos^{-1} \left( \frac{M_H(T, \vec{H})}{M(T, \vec{H})} \right), \quad (4.11)$$

sendo a componente da magnetização na direção do campo  $M_H$  calculada por

$$M_H(T, \vec{H}) = M_x \cos \alpha_x + M_y \cos \alpha_y + M_z \cos \alpha_z. \quad (4.12)$$

4.2.1 NdNi<sub>2</sub>

O composto NdNi<sub>2</sub> é ferromagnético com temperatura de Curie igual a 11 K, e direção de fácil magnetização no eixo cristalográfico  $\langle 001 \rangle$ . Para estudar o efeito magnetocalórico anisotrópico neste composto usamos os valores  $g = 8/11$  e  $J = 9/2$  obtidos das regras de Hund. Os parâmetros do modelo estão listados na Tabela 4. Os parâmetros de campo cristalino  $x = -0.89$  e  $W = 0.28$  meV foram obtidos da referência [13], o parâmetro de troca  $\lambda = 119$  T<sup>2</sup>/meV foi escolhido para reproduzir  $T_C$ .

A Figura 11 mostra o calor específico do NdNi<sub>2</sub> em função da temperatura a campo nulo. A linha sólida representa os cálculos realizados tomando a derivada da entropia total com relação à temperatura vezes T. A temperatura de Debye  $\theta_D = 255$  K considerada nos cálculos da contribuição da rede é compatível com as reportadas para outros compostos da série RNi<sub>2</sub>, e foi escolhida para melhor ajustar os dados experimentais, círculos fechados, extraídos da referência[58].

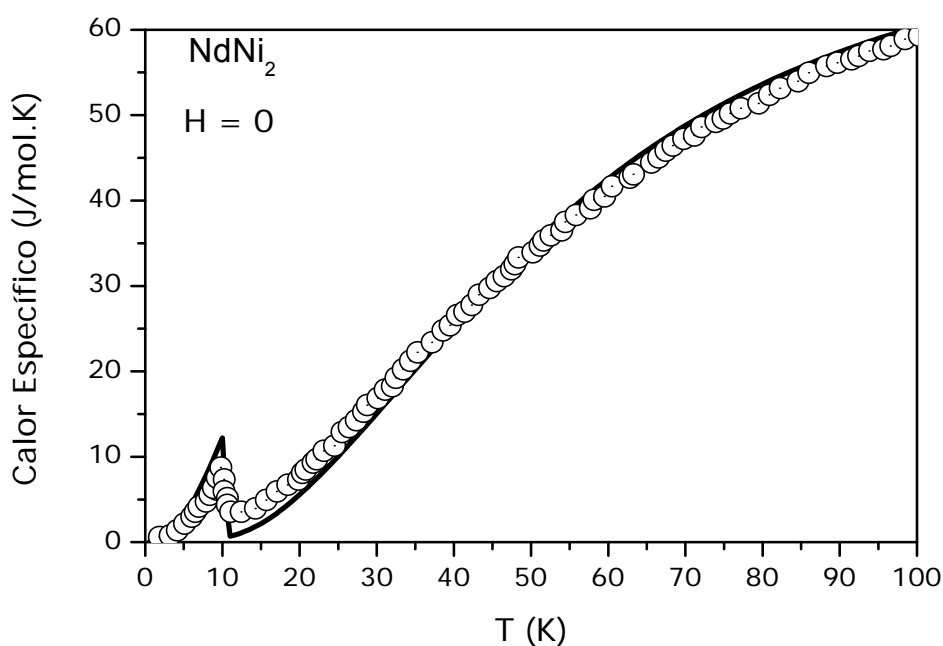


Figura 11: Calor específico do NdNi<sub>2</sub> a campo nulo. A linha cheia representa os resultados obtidos pelos cálculos e os círculos fechados representam dados experimentais obtidos por Melero e Burriel[58].

Conforme reportamos na referência[67], o NdNi<sub>2</sub> é um composto com fraca anisotropia magnetocristalina. A diferença entre o efeito magnetocalórico calculado nas três principais direções  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$  é praticamente desprezível. Isto se deve ao fato de as reorientações de spin neste composto serem observadas para campos entre 0.01 e 0.35 T

quando H está na direção  $\langle 110 \rangle$  e campos entre 0.01 e 0.93 T quando H está paralelo à direção  $\langle 111 \rangle$ . Para campos magnéticos maiores que estes valores a magnetização irá apontar na direção do campo magnético mesmo para uma temperatura de 0.5 K.

A Figura 12 e a Figura 13 mostram a dependência com a temperatura do ângulo  $\gamma$  entre a magnetização e o eixo z. Note na Figura 12, na qual o campo magnético é aplicado na direção  $\langle 110 \rangle$ , que a magnetização encontra-se próxima da direção de fácil magnetização em baixas temperaturas, e que esta salta descontinuamente para a direção do campo em 9 K ( $\mu_0 H = 0.1$  T), 7.5 K ( $\mu_0 H = 0.2$  T) e 5.5 K ( $\mu_0 H = 0.3$  T), que são as chamadas temperaturas de reorientação ( $T_R$ ). Para campos magnéticos com intensidade maior que 0.35 T a reorientação de spin não é mais observada. A figura inserida na Figura 12 mostra um diagrama H-T, onde as diferentes  $T_R$ 's foram mapeadas em função do campo magnético e são representadas pelos quadrados cheios (a linha ligando os pontos serve como um guia para os olhos). Abaixo da linha de reorientação a magnetização encontra-se próxima a direção de fácil magnetização, e acima desta ela é paralela ao campo magnético.

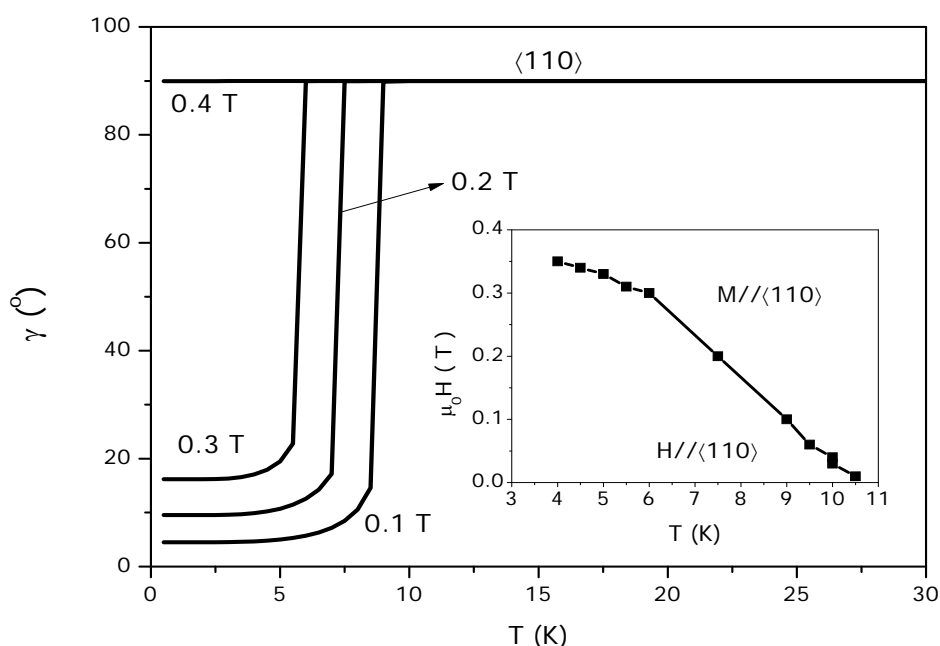


Figura 12: Ângulo  $\gamma$  entre a magnetização e o eixo z calculado sob vários campos magnéticos aplicados na direção  $\langle 110 \rangle$  em função da temperatura. A figura inserida mostra um diagrama H-T, onde os pontos são as temperaturas de reorientação para os diferentes valores de campo magnético, a curva ligando os pontos serve como um guia para os olhos.

A Figura 13, mostra uma situação análoga à da Figura 12, sendo que neste caso o campo magnético é aplicado na direção  $\langle 111 \rangle$ . As reorientações de spin também ocorrem num processo de primeira ordem, nas temperaturas de reorientação: 9.5 K ( $\mu_0 H = 0.2$  T), 8.5

K ( $\mu_0 H = 0.4$  T), 7.5 K ( $\mu_0 H = 0.6$  T) e 6 K ( $\mu_0 H = 0.8$  T). Para campos magnéticos com intensidade maior que 0.93 T reorientações de spin não são observadas. A figura inserida na Figura 13 mostra um diagrama H-T, no qual as  $T_R$ 's foram mapeadas em função do campo magnético e são representadas pelos quadrados cheios. Abaixo da linha de reorientação a magnetização encontra-se próxima à direção de fácil magnetização, e acima desta M é paralela ao campo magnético.

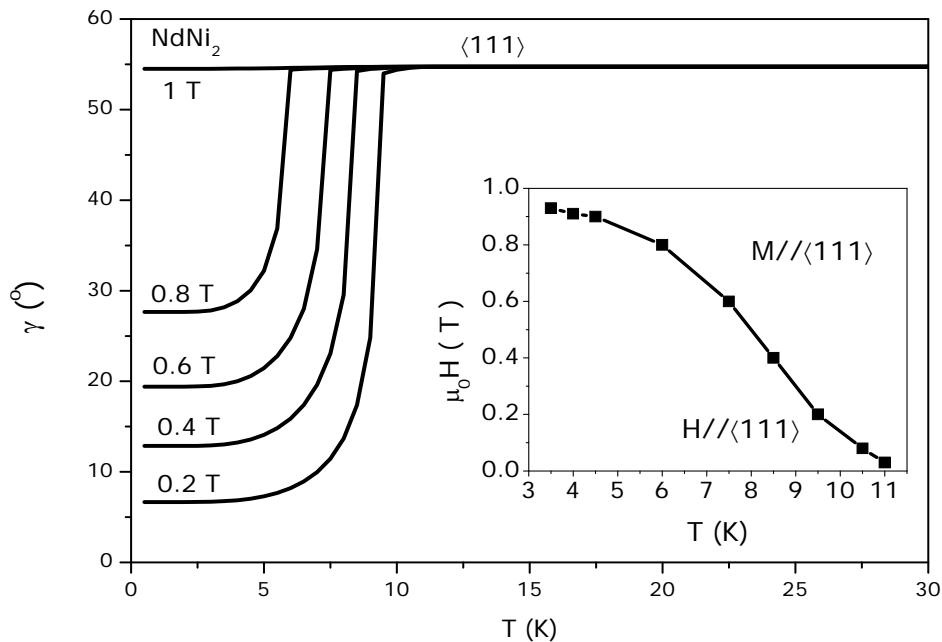


Figura 13: Ângulo  $\gamma$  entre a magnetização e o eixo z calculado sob vários campos magnéticos aplicados na direção  $\langle 111 \rangle$  em função da temperatura. A figura inserida mostra um diagrama H-T, onde os pontos são as temperaturas de reorientação para os diferentes valores de campo magnético, a curva ligando os pontos serve como um guia para os olhos.

A Figura 14 mostra curvas do efeito magnetocalórico anisotrópico, obtidas a partir da diferença entre as entropias calculadas nas direções  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$  sob campos magnéticos de 0.5, 1 e 2 T. Na Figura 14 (a), as curvas mostram um perfil com um pico largo, que se desloca para a direita com o aumento do campo. Na Figura 14 (b), a curva sob o campo de 0.5 T mostra um pico bem definido em  $T_R^{(111)} = 8$  K, e para maiores campos observamos picos largos que se deslocam para a direita. Donde podemos dizer que nos casos em que o campo magnético é maior do que o campo crítico de reorientação de spin (campo acima do qual não se observa reorientações), as curvas do EMC anisotrópico terão um pico largo, que se desloca para a direita para maiores campos.

O pico em  $-\Delta S_{an}$  sob o campo de 2 T é de 0.3 J/mol.K quando variamos a direção de aplicação do campo magnético da direção  $\langle 001 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$ , e de 0.38 J/mol.K quando H é girado da direção  $\langle 001 \rangle$  para a  $\langle 111 \rangle$ .

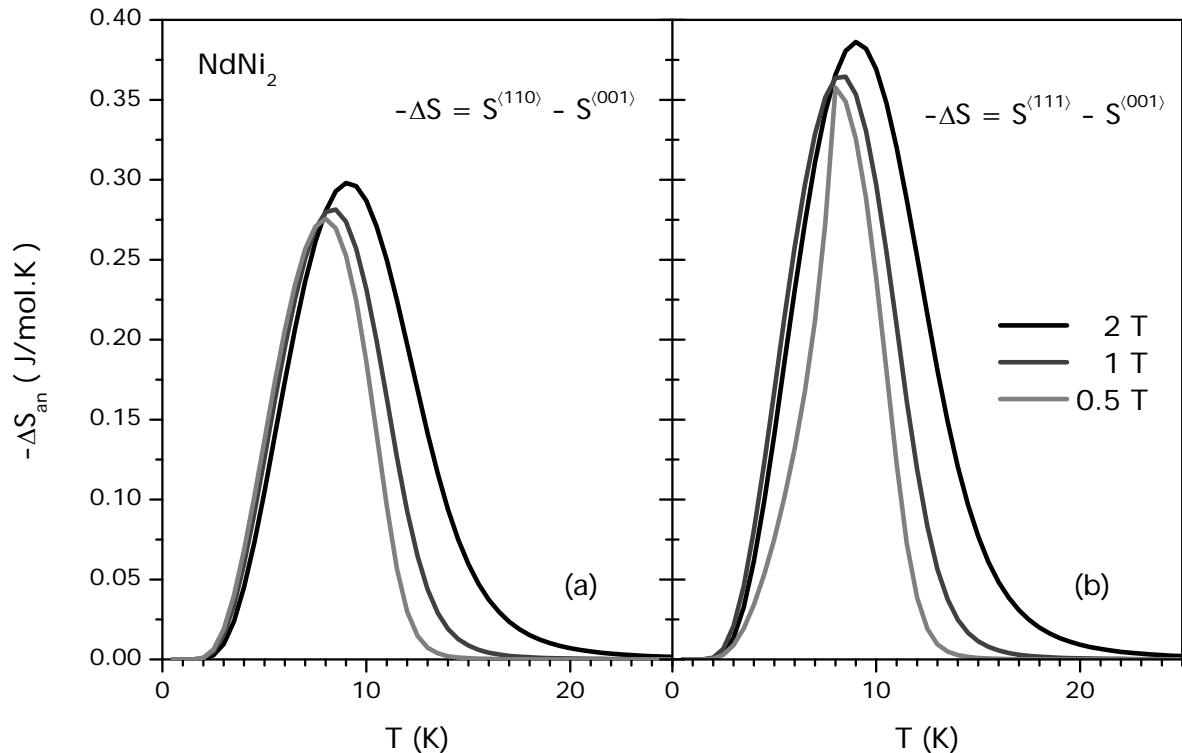


Figura 14:  $-\Delta S_{an}$  vs. T calculado variando-se alguns campos magnéticos (a) da direção  $\langle 001 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$  e (b) da direção  $\langle 001 \rangle$  para a  $\langle 111 \rangle$ .

#### 4.2.2 TbNi<sub>2</sub>

O composto TbNi<sub>2</sub> é ferromagnético com temperatura de Curie igual a 36 K, e direção de fácil magnetização no eixo cristalográfico  $\langle 111 \rangle$ . Para estudar o efeito magnetocalórico neste composto usamos os valores de  $g$  e  $J$  da Tabela 1. Os parâmetros do modelo estão listados na Tabela 4, onde vemos dois conjuntos de parâmetros que podem ser usados no ajuste das curvas experimentais: o conjunto 1 (set 1), obtido da referência [13], considera  $T_C = 37.5$  K,  $\lambda = 32.25$  T<sup>2</sup>/meV,  $W = -0.066$  meV e  $x = -0.73$ ; o conjunto 2 (set 2), considera  $T_C = 36$  K,  $\lambda = 31.85$  T<sup>2</sup>/meV,  $W = -0.076$  meV e  $x = -0.87$ , e foi obtido da referência [60]. Em ambos os casos, a temperatura de Curie corresponde ao observado experimentalmente, e os parâmetros de campo cristalino foram obtidos a partir de difração inelástica de nêutrons. O parâmetro de troca foi escolhido para ajustar  $T_C$ .



A Figura 15 mostra a magnetização do  $TbNi_2$  em função da temperatura a campo nulo. A curva cheia representa os cálculos usando o conjunto 1, enquanto que a curva pontilhada foi calculada considerando-se o conjunto 2 de parâmetros. Os círculos fechados representam resultados obtidos experimentalmente por Gratz e colaboradores num policristal de  $TbNi_2$  a partir de medidas de espalhamento inelástico de nêutrons[60]. Veja que o conjunto 1 é o que melhor ajusta os dados experimentais, reproduzindo bem a saturação da magnetização de aproximadamente  $8.3 \mu_B$ , por sua vez o conjunto 2 prevê uma saturação ligeiramente maior ( $\approx 8.6 \mu_B$ ).

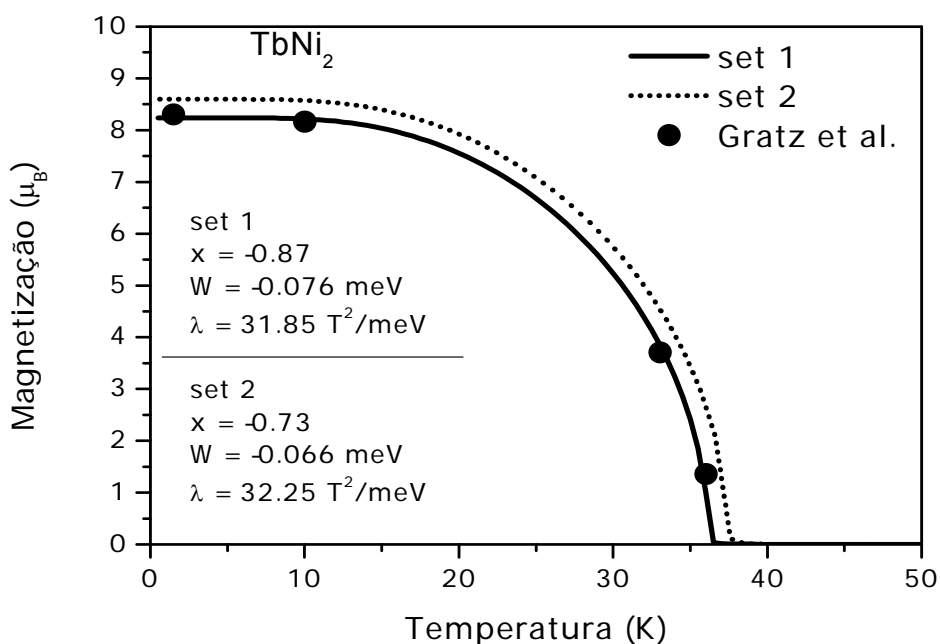


Figura 15: Magnetização do  $TbNi_2$  vs. T. A curva cheia mostra os cálculos com o conjunto de parâmetros 1 (set 1), a curva pontilhada mostra os cálculos com o conjunto de parâmetros 2 (set 2). Os círculos fechados representam os dados experimentais obtidos por Gratz e colaboradores[60].

A Figura 16 mostra o calor específico do  $TbNi_2$  em função da temperatura a campo nulo. A curva cheia mostra os cálculos usando o conjunto 1, a curva pontilhada foi calculada usando o conjunto 2. De fato, consideramos ainda, em ambos os casos, as contribuições eletrônica e da rede, tomando  $\bar{\gamma} = 5.4 \text{ mJ/mol.K}^2$  e  $\theta_D = 263 \text{ K}$ . Note o bom acordo de ambas as curvas teóricas com os dados experimentais extraídos da literatura (círculos abertos[58] e triângulos cheios[68]). A discrepância observada ao redor das temperaturas de Curie pode ser atribuída à aproximação de campo médio e também ao fato de as medidas terem sido feitas em policristais, enquanto que no modelo considera-se um monodomínio magnético.

Uma vez que o conjunto 1 é o que melhor ajusta a curva de magnetização, além de reproduzir satisfatoriamente os resultados de calor específico, os cálculos apresentados deste ponto em diante, no  $TbNi_2$ , consideram este conjunto de parâmetros como representativo deste composto no modelo considerado. Ou seja, as demais figuras a serem mostradas foram obtidas considerando o conjunto 1 de parâmetros.

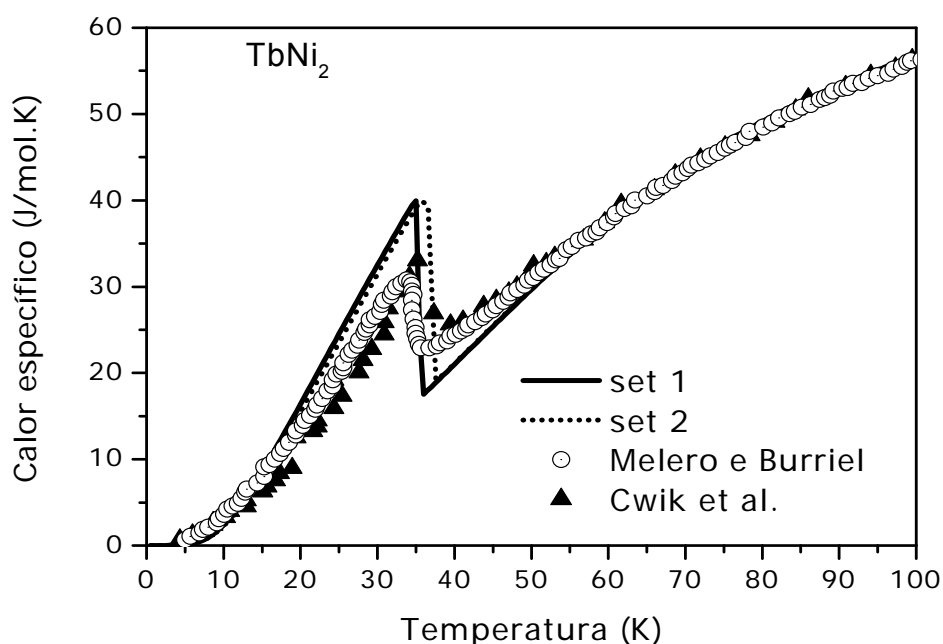


Figura 16: Calor específico do  $TbNi_2$  vs. temperatura a campo nulo. A curva cheia foi obtida usando o conjunto de parâmetros 1 (set 1), a curva pontilhada são os resultados obtidos usando o conjunto de parâmetros 2 (set 2). Os círculos abertos representam dados experimentais extraídos da Ref. [58] e os triângulos fechados dados experimentais extraídos da Ref. [68].

A Figura 17 mostra a magnetização do  $TbNi_2$  calculada em função do campo magnético em duas temperaturas (a) 4.2 K e (b) 28 K. Quando o campo é aplicado na direção de fácil magnetização,  $\langle 111 \rangle$ , notamos que a magnetização aumenta de  $8.2 \mu_B$  ( $H = 0$ ) para  $8.8 \mu_B$  ( $\mu_0 H = 22.5$  T) em 4.2 K, e de  $5.9 \mu_B$  ( $H = 0$ ) para  $8.68 \mu_B$  ( $\mu_0 H = 22.5$  T) em 28 K. Para o campo magnético aplicado na direção  $\langle 110 \rangle$  notamos um aumento quase linear da magnetização em função de  $H$  até um campo crítico  $\mu_0 H_c$  de 13.5 T (indicado pela seta em (a)) acima do qual o valor de  $M_H$  se mantém praticamente constante. Conforme pode ser visto pela figura inserida, que mostra o comportamento do ângulo  $\gamma = \cos^{-1}(M_z/M)$ , em  $H_c$  ocorre uma reorientação de spin, ou seja, a magnetização que a campo nulo estava na direção  $\langle 111 \rangle$  ( $\gamma = 54.7^\circ$ ) alinha-se com o campo magnético na direção  $\langle 110 \rangle$  ( $\gamma = 90^\circ$ ) no campo crítico. Em 28 K, a reorientação de spin não é notada visualmente na curva de  $M_H$  vs.

H, entretanto pela figura inserida em (b), vemos que a reorientação de spin ocorre em  $\mu_0 H_c = 4.1$  T. Com o campo magnético aplicado na direção  $\langle 001 \rangle$ , em 4.2 K a magnetização aumenta linearmente com o campo para  $H > 5$  T, e nenhuma reorientação de spin é observada para os campos considerados, mostrando que esta é a direção de mais difícil magnetização. Em 28 K, uma reorientação de spin ocorre em 12.6 T, conforme indicado na figura inserida.

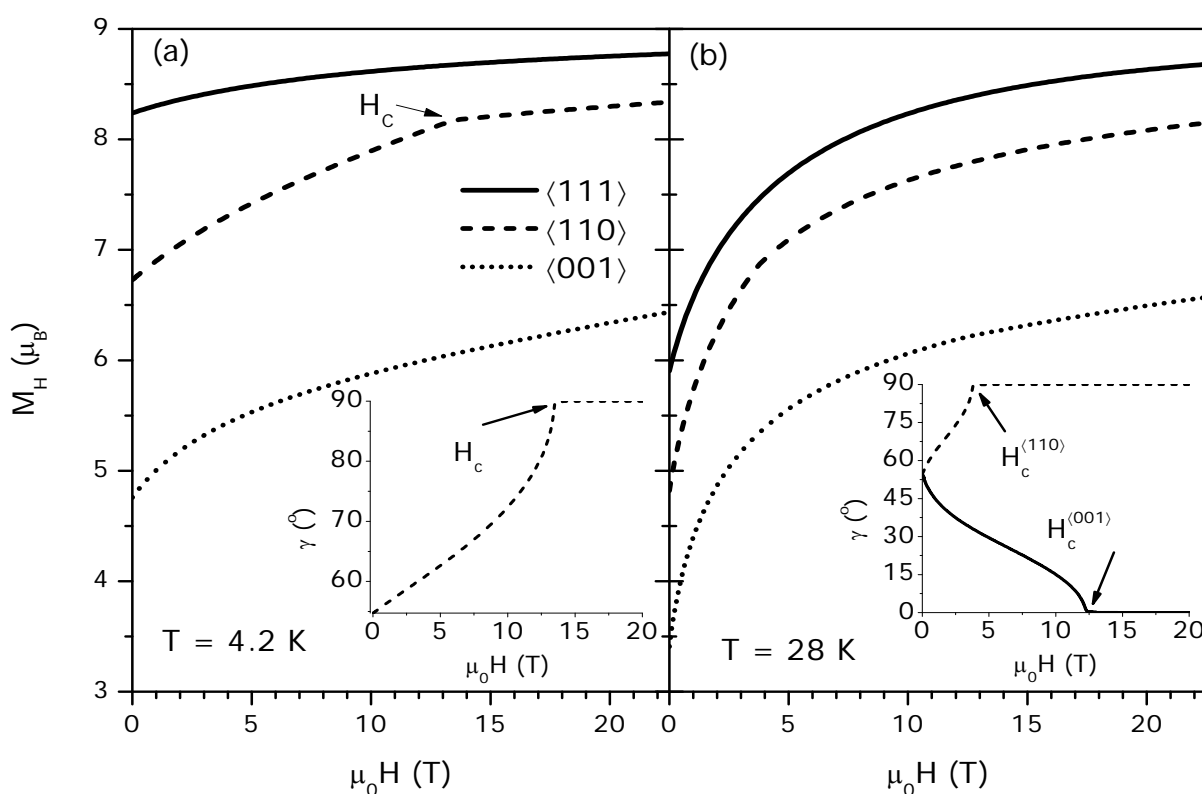


Figura 17: Magnetização vs. campo magnético aplicado nas direções  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 001 \rangle$  calculada em (a) 4.2 K e (b) 28 K. As figuras inseridas em (a) e (b) mostram a variação com o campo magnético do ângulo polar  $\gamma$  (ver texto).

Na Figura 18 são mostrados diagramas de fase H – T referentes às reorientações de spin induzidas pelo campo no TbNi<sub>2</sub>. Os pontos foram obtidos mapeando os ângulos críticos conforme nas figuras inseridas na Figura 17. Em (a) o diagrama retrata as reorientações de spin quando o campo é aplicado na direção  $\langle 110 \rangle$ , abaixo da linha de reorientação a magnetização e o campo são não-colineares, acima desta a magnetização encontra-se ao longo da direção do campo magnético. Note que em baixas temperaturas são necessários campos magnéticos de 13 T para reorientar a magnetização. Em (b) são representadas as reorientações da direção  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ . Note que neste caso as reorientações são mais difíceis e ocorrem para campo menores que 7 T em temperaturas maiores que 30 K, enquanto que para  $T < 12$  K as reorientações são previstas para campos maiores que 65 T.

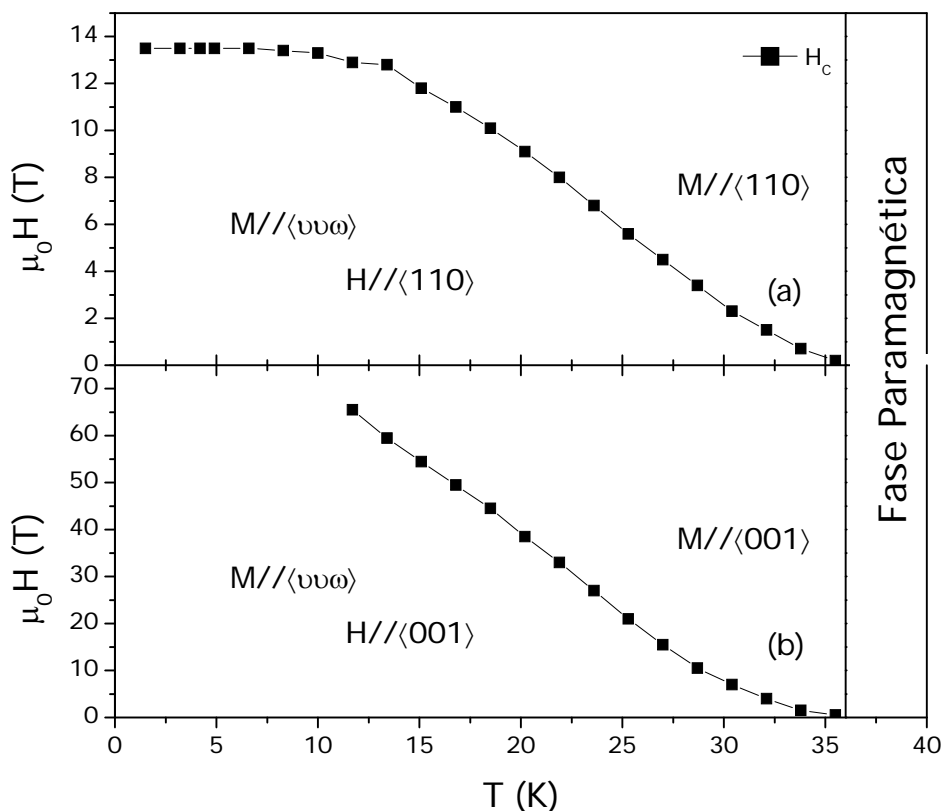


Figura 18: Diagrama de fases H-T do TbNi<sub>2</sub>. Os quadrados cheios indicam os campos críticos ( $H_c$ ) e as respectivas temperaturas de reorientação de spin ( $T_{SR}$ ). As linhas ligando os pontos servem como um guia para os olhos.

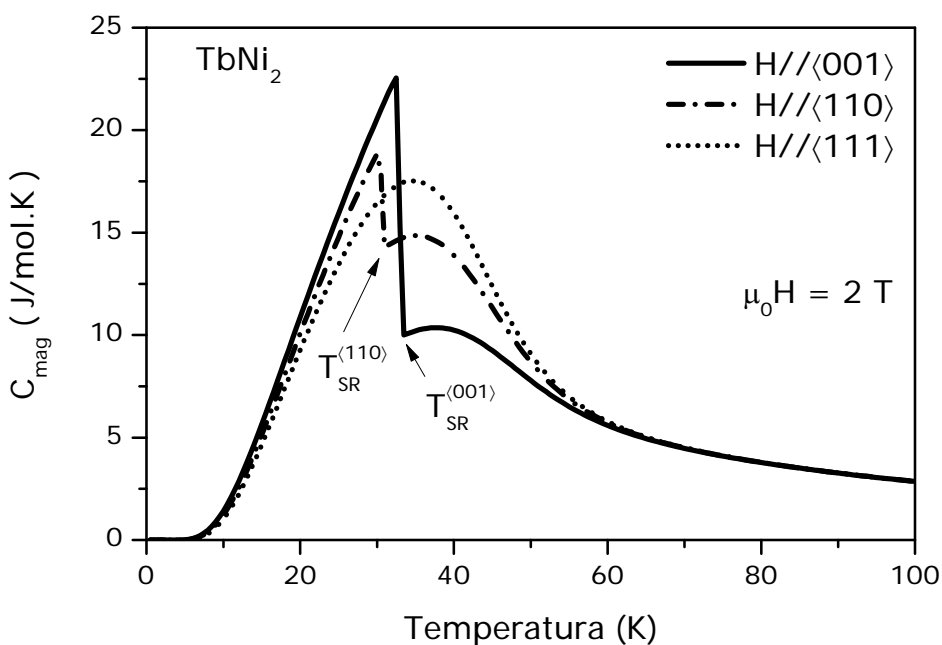


Figura 19: Calor específico magnético do TbNi<sub>2</sub> vs. T, calculado sob um campo de 2 T aplicado nas direções <111>, <110> e <001>.

A Figura 19 mostra curvas de calor específico magnético ( $C_{mag}$ ) calculado em função da temperatura sob um campo magnético de 2 T aplicado nas direções <111> (linha

pontilhada),  $\langle 110 \rangle$  (linha tracejada-pontilhada) e  $\langle 001 \rangle$  (linha cheia). Note que a curva calculada na direção fácil não apresenta anomalias, o que é característico do calor específico com campo aplicado. As curvas com o campo aplicado nas outras direções são características de transições de segunda ordem, onde as descontinuidades em  $C_{\text{mag}}$  ocorrem nas temperaturas de reorientação de spin:  $T_R^{(110)} = 31$  K e  $T_R^{(001)} = 33.5$  K.

O cálculo do efeito magnetocalórico anisotrópico foi realizado através dos dois procedimentos descritos no capítulo 3. Ou seja, pela diferença entre as entropias calculadas nas diferentes direções, eq. (3.1), e pela fórmula integral obtida da relação de Maxwell, eq. (3.16).

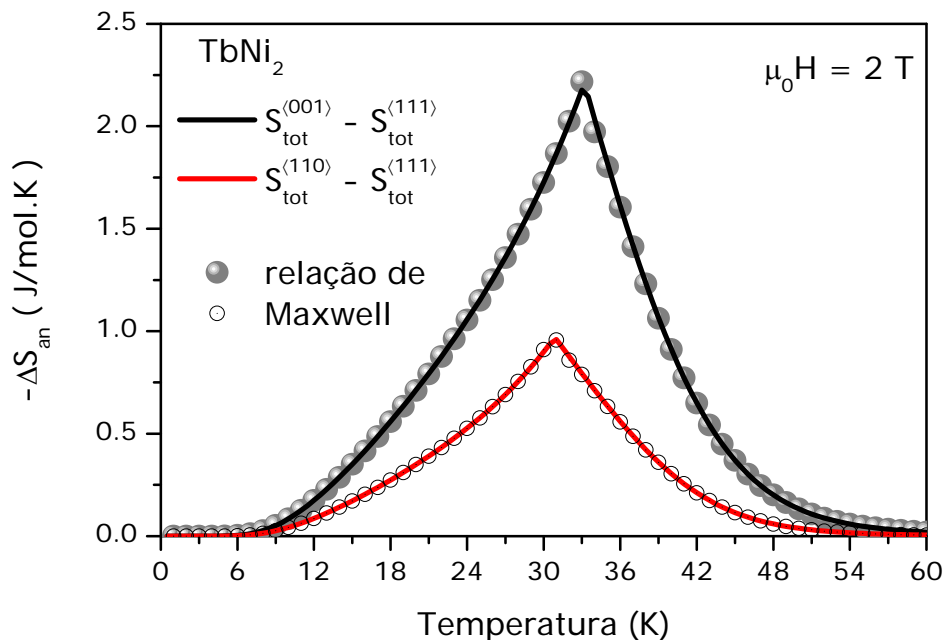


Figura 20: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia calculada sob um campo de 2 T variando-se a direção do campo da direção  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$  (linha sólida preta), e da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$  (linha sólida vermelha). Os símbolos representam os cálculos a partir da relação de Maxwell.

A Figura 20 mostra curvas de  $-\Delta S$  anisotrópico calculado sob um campo de 2 T cuja direção variamos da direção fácil para as direções  $\langle 001 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ . Veja a correspondência entre os resultados obtidos pela diferença entre as entropias das diferentes direções (linhas sólidas) e obtidos através da relação de Maxwell

$$\Delta S_{an}^{\alpha_{z0} \rightarrow \alpha_{z1}}(T, \vec{H}) = -\mu_0 H \int_{\alpha_{z0}}^{\alpha_{z1}} \left( \frac{\partial M_t(T, H, \alpha_z)}{\partial T} \right) d\alpha_z, \quad (4.13)$$

onde consideramos  $\alpha_{z0} = \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$  (equivalente ao campo na direção  $\langle 111 \rangle$ ),  $\alpha_{z1} = 0$  (equivalente ao campo na direção  $\langle 001 \rangle$ ) ou  $\alpha_{z1} = \pi/2$  (equivalente ao campo na direção

$\langle 110 \rangle$ ), e o ângulo  $\varphi$  com valor fixo igual a  $\pi/4$ . O pico das curvas é de 2.2 J/mol.K e de 0.96 J/mol.K quando  $H$  varia da direção  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$  e da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$ , respectivamente. É interessante notar que no procedimento numérico descrito pela relação (4.13) foram usadas isotermas  $M_t \times \alpha_z$  conforme representadas na Figura 21. Note que  $M_t$  é nula quando  $\alpha_z = 54.7^\circ$  (direção fácil) em qualquer temperatura, e à medida que o campo é girado para as direções (a)  $\langle 110 \rangle$  ou (b)  $\langle 001 \rangle$  seu valor aumenta linearmente com  $\alpha_z$ . No entanto, em  $T = T_R$  vemos que  $M_t$  alcança um valor máximo e depois decresce a zero quando  $\alpha_z$  corresponde a uma das outras direções de simetria, refletindo a reorientação de spin.

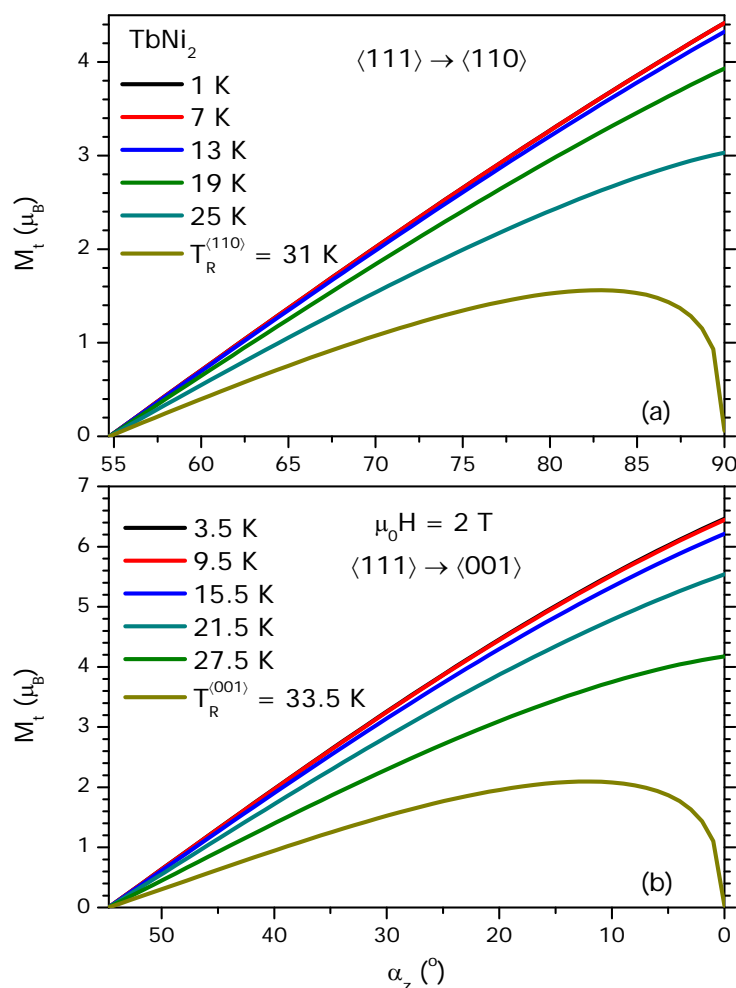


Figura 21: Isotermas da magnetização transversal ao campo aplicado ( $M_t$ ) vs.  $\alpha_z$ , calculadas variando-se a direção de  $\mu_0 H = 2$  T (a) da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$  e (b) da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ .

A Figura 22 mostra as correspondentes curvas de  $\Delta T$  anisotrópico vs.  $T$ , calculado sob um campo de 2 T. Os picos em  $\Delta T_{an}$  são de 2.7 K e 1.3 K quando a direção do campo varia da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$  (linha cheia) e da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$  (linha tracejada), respectivamente.

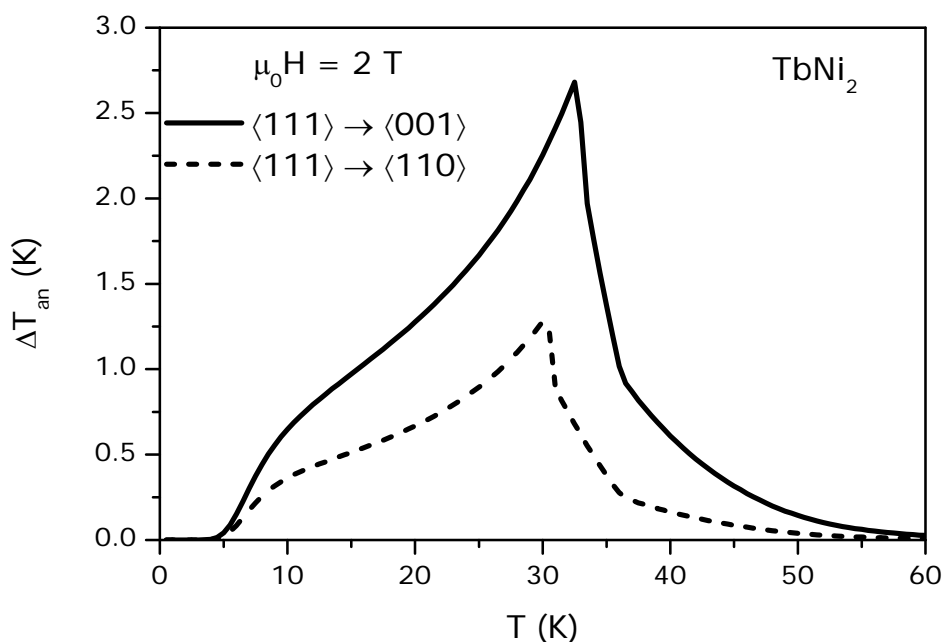


Figura 22: Variação anisotrópico-adiabática da temperatura vs. temperatura calculada sob um campo de 2 T variando sua direção de aplicação da direção fácil  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$  (linha cheia) e para a  $\langle 110 \rangle$  (linha tracejada).

#### 4.2.3 DyNi<sub>2</sub>

O composto  $DyNi_2$  é ferromagnético com  $T_c = 21$  K. A direção de fácil magnetização reportada a partir de medidas de magnetização em  $T = 1.5$  K num monocristal é a  $\langle 001 \rangle$  [62], com uma magnetização espontânea  $M_0 = 8.8 \mu_B$ . Os parâmetros do modelo ( $\lambda$ ,  $x$ ,  $W$ ) usados para ajustar as curvas de  $M$  vs.  $H$  diferem dos reportados no ajuste de dados de calor específico vs.  $T$  num policristal de  $DyNi_2$  [39]. Os diferentes conjuntos de parâmetros estão listados na Tabela 4. O conjunto de parâmetros 1 ( $15.5$  T<sup>2</sup>/meV,  $-0.1$ ,  $-0.019$  meV) é o que melhor ajusta os dados de calor específico, no entanto prevê como direção de fácil magnetização a  $\langle 111 \rangle$  (em contraste com o observado experimentalmente das curvas de  $M$  vs.  $H$ ); e o conjunto de parâmetros 2 ( $19$  T<sup>2</sup>/meV,  $0.49$ ,  $-0.069$  meV) foi usado para ajustar as medidas de magnetização por Gignoux e Givord. Este fato é ilustrado na Figura 23, que mostra curvas da magnetização, em função do campo magnético, calculada (linhas sólidas) nas principais direções cristalográficas usando os dois conjuntos de parâmetros descritos acima.

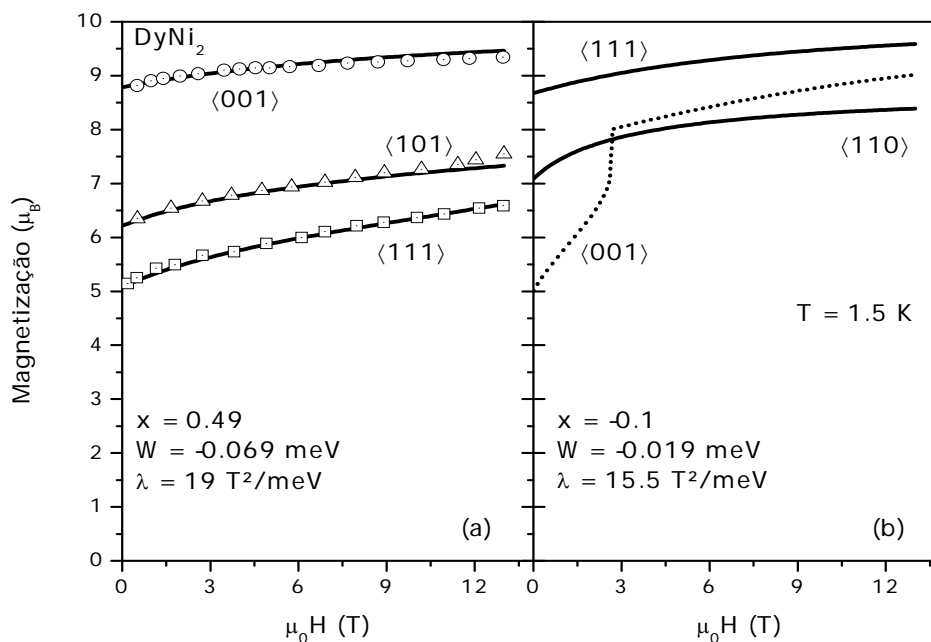


Figura 23: Magnetização vs. campo magnético do DyNi<sub>2</sub>. Em (a) as curvas foram calculadas com os parâmetros da Ref. [62] usados para ajustar os dados experimentais (símbolos). Em (b) as curvas foram calculadas nas três principais direções com o conjunto de parâmetros da Ref. [59].

Na Figura 24 são mostradas curvas de calor específico do DyNi<sub>2</sub> vs. T a campo nulo. As linhas sólidas foram calculadas usando o conjunto de parâmetros 1, sendo que nos cálculos consideramos duas situações: a direção fácil na  $\langle 111 \rangle$  (como sugerido pelos parâmetros) e na  $\langle 001 \rangle$  (de acordo com a literatura). Os círculos abertos representam dados experimentais extraídos da Ref. [58]. Note que a curva vermelha apresenta uma discrepância com os dados experimentais abaixo de 15 K, o que foi atribuído por von Ranke et al.[59] a uma grande densidade de estados do nível  $\Gamma_8^3$ . Entretanto, o modelo magnético unidimensional considerado nesta referência é inapropriado uma vez que se torna necessário conhecer a média das três componentes do momento angular total  $\langle J^x \rangle$ ,  $\langle J^y \rangle$ ,  $\langle J^z \rangle$ , para uma correta descrição de C vs. T uma vez que a direção fácil é a  $\langle 111 \rangle$ , veja pela linha preta o melhor ajuste obtido usando o modelo tridimensional. A curva pontilhada mostra o resultado obtido com o conjunto de parâmetros 2, que claramente desvia dos resultados experimentais.

A Figura 25 mostra curvas do calor específico magnético do DyNi<sub>2</sub> vs. temperatura a campo nulo. As linhas sólidas e a pontilhada são resultados teóricos correspondentes aos casos discutidos na Figura 24. Os símbolos representam dados experimentais obtidos por von Ranke e colaboradores[59] e por Cwik et al.[69]. Note o bom acordo entre os resultados calculados com o conjunto de parâmetros 1. A diferença entre os dados experimentais acima



da temperatura crítica deve-se a diferentes valores adotados pelos autores para o calor específico da rede e eletrônico.

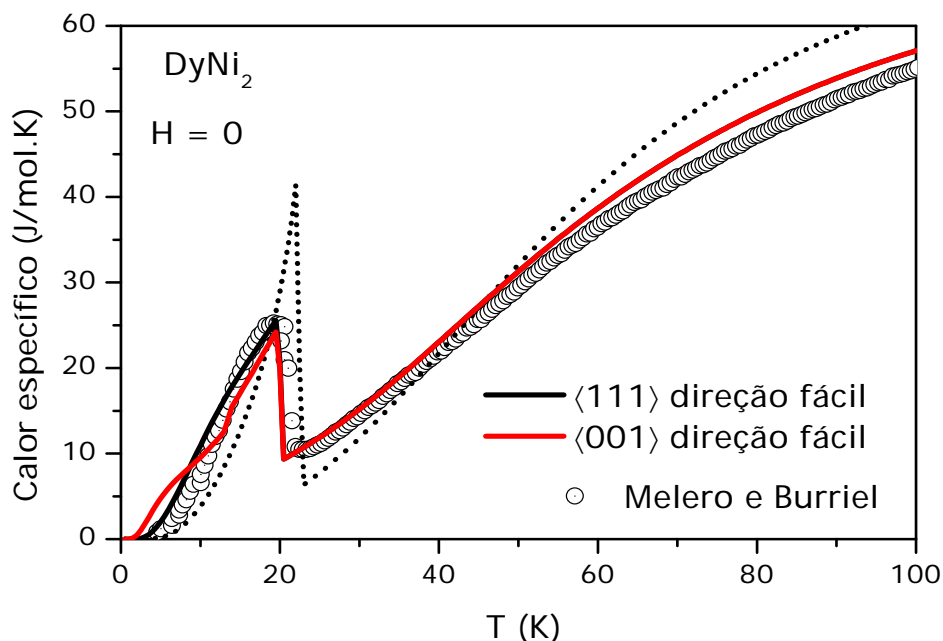


Figura 24: Calor específico do DyNi<sub>2</sub> vs. T a campo nulo. As curvas sólidas foram calculadas usando-se o conjunto de parâmetros 1, na linha preta  $\langle 111 \rangle$  é considerada como direção de fácil magnetização, enquanto que na curva vermelha  $\langle 001 \rangle$  é a direção fácil. A linha pontilhada foi obtida a partir do conjunto de parâmetros 2, e os círculos abertos representam dados experimentais extraídos da Ref. [58].

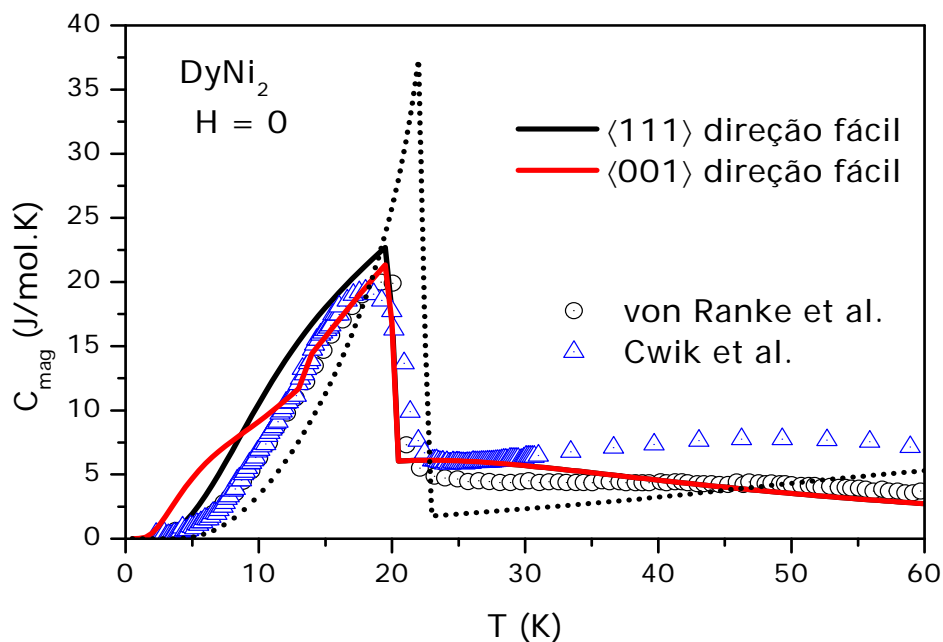


Figura 25: Calor específico magnético vs. T a campo nulo. As linhas sólidas foram calculadas usando o conjunto de parâmetros 1, a curva pontilhada foi calculada com o conjunto de parâmetros 2. Os símbolos representam dados experimentais obtidos das referências [59] e [69].

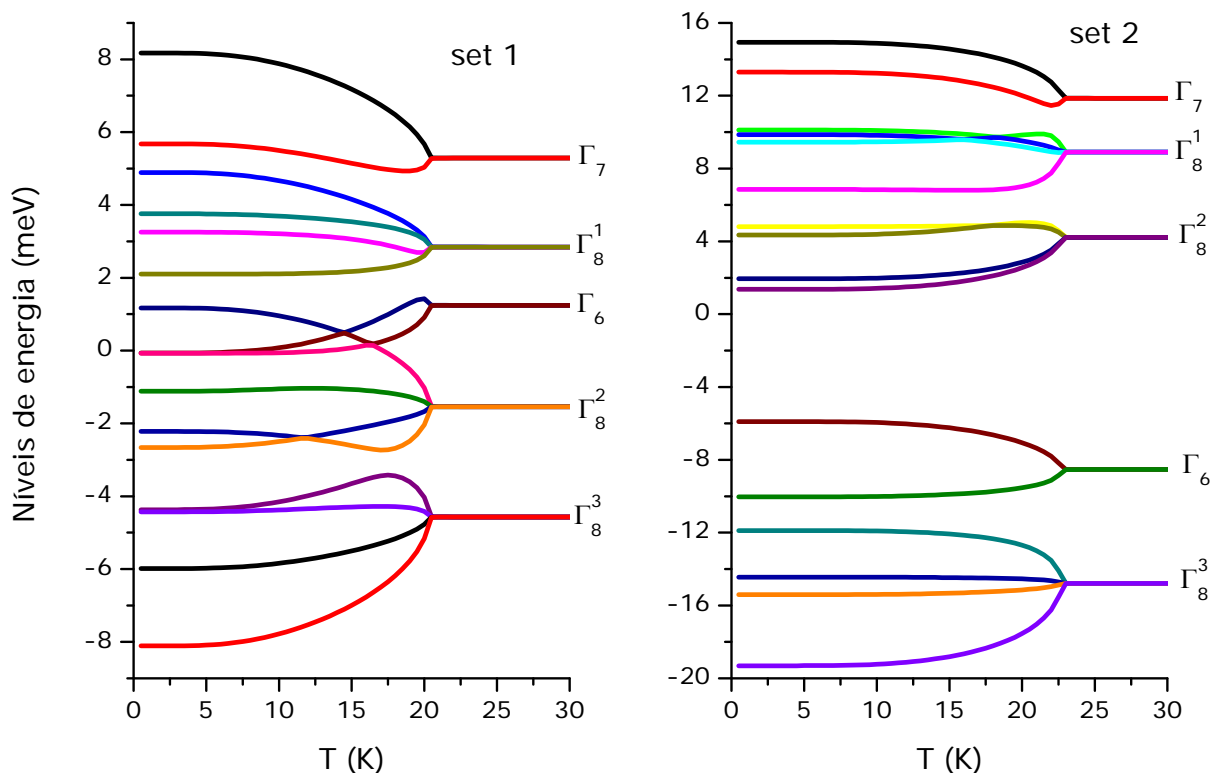


Figura 26: Níveis de energia do DyNi<sub>2</sub> calculados em função da temperatura usando (a) o conjunto de parâmetros 1 (set 1) e (b) o conjunto de parâmetros 2 (set 2).

Note que a diferença entre os resultados teóricos obtidos com os diferentes conjuntos de parâmetros deve-se fundamentalmente à forma como o campo cristalino quebra a degenerescência do estado fundamental. Da Figura 26 vemos que com o conjunto de parâmetros 1 teremos uma estrutura de níveis de campo cristalino na seguinte ordem:  $\Gamma_8^3$  (quadrupletto),  $\Gamma_8^2$  (quadrupletto),  $\Gamma_6$  (dubleto),  $\Gamma_8^1$  (quadrupletto) e  $\Gamma_7$  (dubleto), com uma separação entre o nível fundamental e o primeiro nível excitado de 3.03 meV; usando o conjunto de parâmetros 2 segue:  $\Gamma_8^3$ ,  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_8^2$ ,  $\Gamma_8^1$  e  $\Gamma_7$ , e uma separação entre os dois primeiros níveis de 6.25 meV. Note que apesar de prever o mesmo estado fundamental ( $\Gamma_8^3$ ), a estrutura dos níveis de energia difere na ordem entre o primeiro e o segundo estados excitados de campo cristalino e também na separação entre os diferentes níveis. Uma medida de espalhamento inelástico de nêutrons é necessária para definir com maior correção a estrutura de níveis e os parâmetros de campo cristalino do DyNi<sub>2</sub>. Permanecendo esta dúvida, decidimos considerar para o restante dos cálculos o conjunto de parâmetros 1, e a direção fácil  $\langle 111 \rangle$ .

A Figura 27 mostra um diagrama de fases H-T para o DyNi<sub>2</sub>. Em (a) os diversos campos magnéticos foram aplicados na direção  $\langle 110 \rangle$  e a temperatura de reorientação de

spin é de 13.5 K quando  $\mu_0 H = 2$  T; para  $\mu_0 H = 5$  T temos  $T_R = 11.5$  K. Em (b) os campos foram aplicados paralelos à  $\langle 001 \rangle$ , e as reorientações são observadas para campos menores que 2.6 T; quando  $\mu_0 H > 2.6$  T a magnetização já se encontra paralela ao campo magnético em toda a faixa de temperatura considerada nos cálculos. Ou seja, a direção  $\langle 001 \rangle$  possui uma menor anisotropia magnetocristalina quando comparada à direção  $\langle 110 \rangle$ , o que é o oposto do que acontece para o TbNi<sub>2</sub> (ver Figura 18).

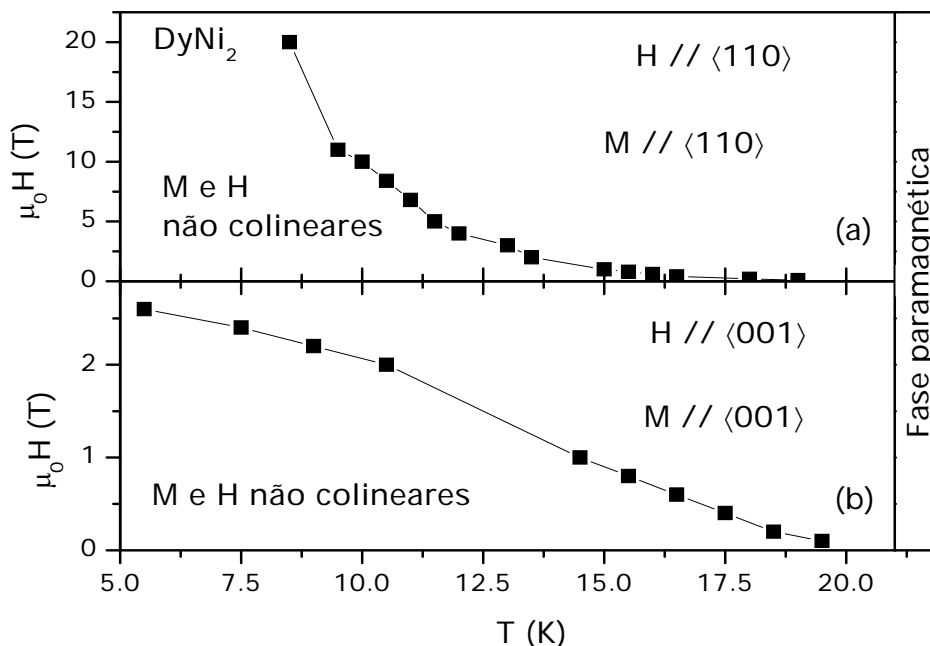


Figura 27: Diagrama de fases H-T para o DyNi<sub>2</sub>. Os quadrados fechados representam as diferentes temperaturas de reorientação de spin induzidas pelo campo magnético obtidas mapeando-se os ângulos de reorientação para o campo magnético aplicado nas direções (a)  $\langle 110 \rangle$  e (b)  $\langle 001 \rangle$ . As linhas ligando os pontos servem como um guia para os olhos.

O efeito magnetocalórico anisotrópico foi calculado pela diferença entre as entropias e pela relação integral da mesma forma que fizemos para o TbNi<sub>2</sub>. Os resultados de  $-\Delta S_{an}$  são mostrados na Figura 28. Note que sob um campo de 2 T, o pico em  $-\Delta S_{an}$  ao redor de  $T_R^{(001)} = 11$  K variando H da direção  $\langle 001 \rangle$  para  $\langle 111 \rangle$  é largo, enquanto que variando o campo da  $\langle 110 \rangle$  para a  $\langle 111 \rangle$  vemos um pico bem definido em  $T_R^{(110)} = 13.5$  K. Os valores máximos de  $-\Delta S_{an}$  são, respectivamente, 2.8 J/mol.K e 1.52 J/mol.K. Os símbolos mostrados na Figura 28 representam os resultados obtidos a partir da relação de Maxwell usando um procedimento semelhante ao cálculo feito para o TbNi<sub>2</sub>.

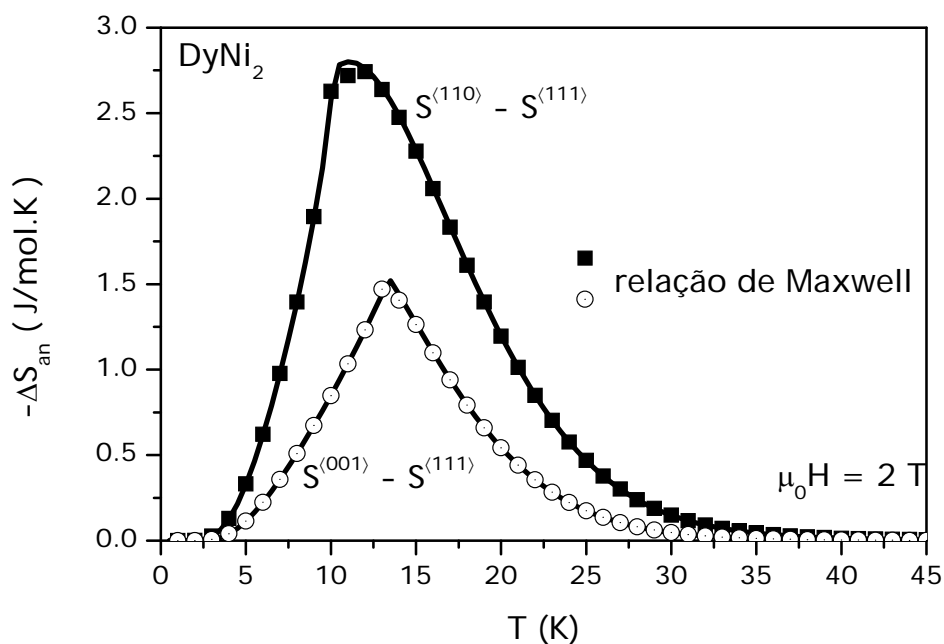


Figura 28: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia vs. temperatura do DyNi<sub>2</sub>. As curvas cheias mostram os resultados obtidos pelas diferenças entre as entropias das diferentes direções. Os símbolos representam os resultados obtidos a partir da relação integral de Maxwell (4.13).

#### 4.2.4 HoNi<sub>2</sub>

O composto HoNi<sub>2</sub> é ferromagnético com  $T_c = 13$  K, com direção de fácil magnetização na  $\langle 110 \rangle$  [64]. Os parâmetros do modelo usados nos cálculos são  $x = -0.44$ ,  $W = 0.021$  meV e  $\lambda = 9.8$  T<sup>2</sup>/meV, este último escolhido para reproduzir a temperatura crítica. O fator de Landé  $g$  e o momento angular total  $J$  foram obtidos das regras de Hund.

A Figura 29 mostra a entropia magnética do HoNi<sub>2</sub> calculada a campo nulo (indicado pela seta) e sob um campo de 2 T aplicado nas direções  $\langle 110 \rangle$  (linha sólida),  $\langle 100 \rangle$  (linha tracejada) e  $\langle 111 \rangle$  (linha pontilhada). Note que abaixo de 13 K há uma distinção entre as curvas calculadas nas três diferentes direções. A curva sólida, por ser calculada na direção de fácil magnetização, apresenta menor entropia. E da diferença entre a curva sólida e as linhas tracejada e pontilhada obtivemos a variação anisotrópico-isotérmica da entropia, conforme a Figura 30.

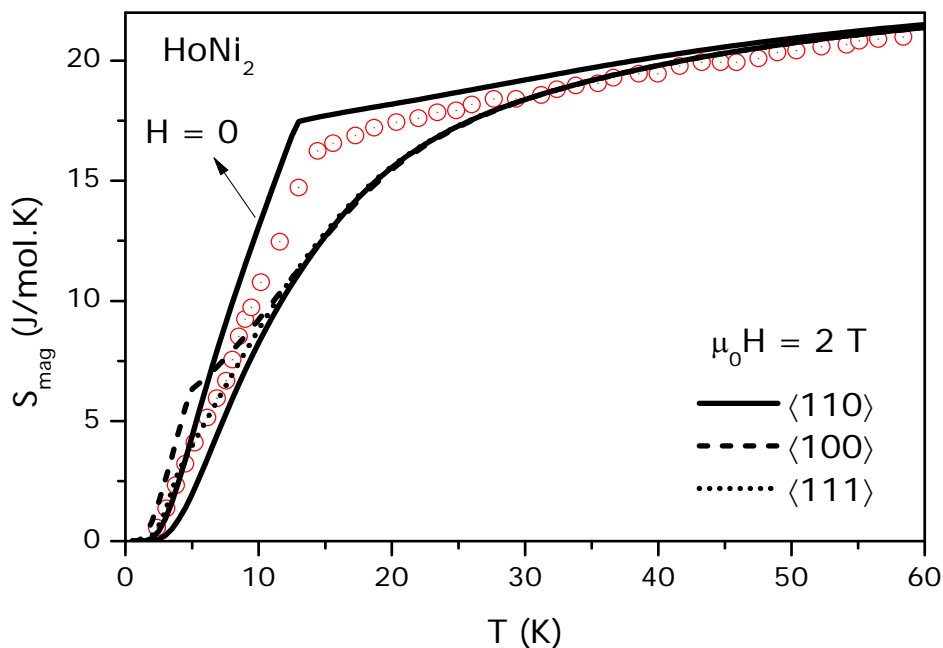


Figura 29: Entropia magnética do HoNi<sub>2</sub> calculada a campo nulo (indicado pela seta) e sob um campo de 2 T aplicado nas direções  $\langle 110 \rangle$  (linha sólida),  $\langle 100 \rangle$  (linha tracejada) e  $\langle 111 \rangle$  (linha pontilhada). Os símbolos representam dados experimentais a campo nulo[70].

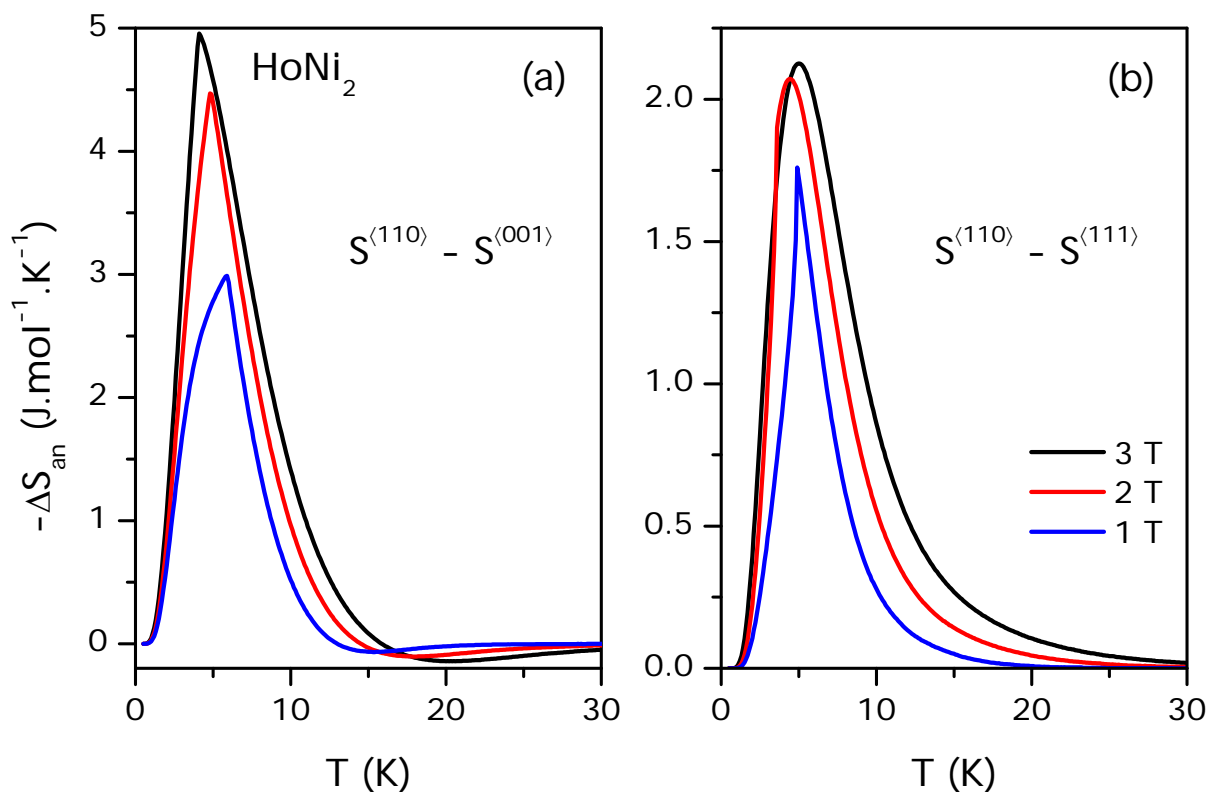


Figura 30: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia do HoNi<sub>2</sub> calculada sob campos magnéticos de 1 T (curvas azuis), 2 T (curvas vermelhas) e 3 T (curvas pretas) girados da direção  $\langle 110 \rangle$  para a direção (a)  $\langle 100 \rangle$  e (b)  $\langle 111 \rangle$ .

A Figura 30 mostra  $-\Delta S_{an}$  vs. temperatura para o HoNi<sub>2</sub>. Em (a) temos a diferença entre as entropias calculadas nas direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$  sob os campos de 2 T (curva azul), 3 T (curva vermelha) e 5 T (curva preta). Comparando as diferentes curvas, vemos um aumento do pico de  $-\Delta S_{an}$  e um deslocamento à esquerda nas diferentes temperaturas de reorientação de spin, conforme esperado. Para uma variação de campo da direção  $\langle 110 \rangle$  para a  $\langle 111 \rangle$ , Figura 30 (b), vemos um pico bem definido em  $T_{SR} = 6.3$  K para  $\mu_0 H = 1$  T. Sob o campo de 2 T,  $-\Delta S_{an}$  aumenta com um alargamento do pico e deslocamento do mesmo para uma menor temperatura. Para  $\mu_0 H = 3$  T, o pico desloca-se para a direita refletindo a ausência de reorientação de spin para este campo.

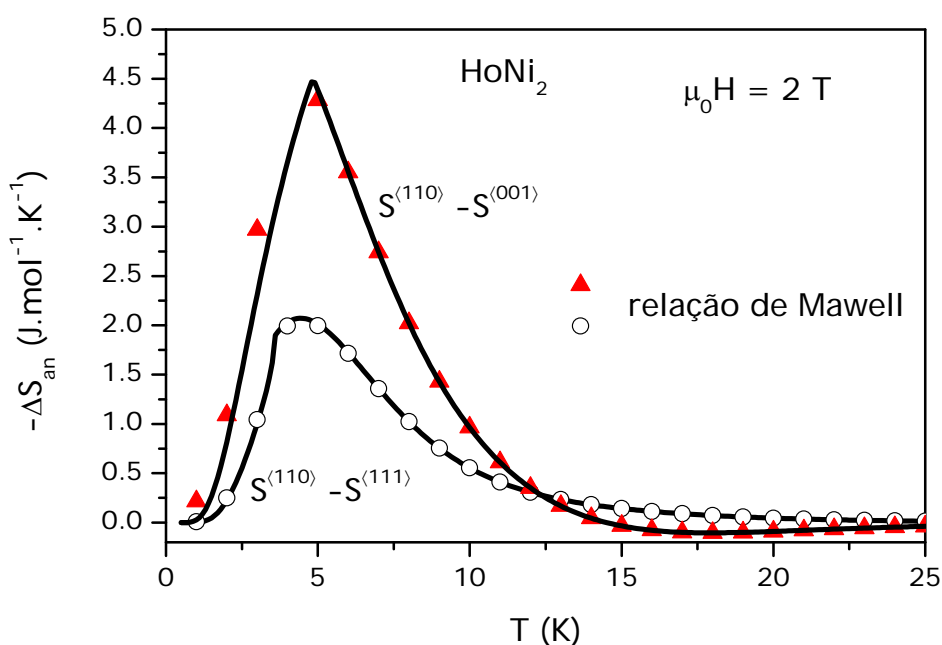


Figura 31:  $-\Delta S_{an}$  vs. T do HoNi<sub>2</sub> calculada sob um campo de 2 T através da diferença de entropias (linhas sólidas) e através da relação integral (símbolos).

Na Figura 31 é mostrada uma comparação entre a variação anisotrópico-isotérmica da entropia obtida a partir da diferença entre as entropias das diferentes direções (linhas sólidas) e através da relação integral (4.13), representado pelos símbolos. Podemos ver o ótimo acordo entre os dados calculados pelos dois métodos.

#### 4.2.5 ErNi<sub>2</sub>

Estudamos também o composto ErNi<sub>2</sub>. Os parâmetros do modelo usados nos cálculos foram  $\lambda = 5.65$  T<sup>2</sup>/meV,  $x = -0.54$  e  $W = -0.034$  meV, listados na Tabela 4. O parâmetro de troca foi escolhido para reproduzir a temperatura de Curie do ErNi<sub>2</sub>, 7 K. Os parâmetros de

campo cristalino foram extraídos da referência [65]. A direção de fácil magnetização,  $\langle 111 \rangle$ , foi obtida do processo de autoconsistência.

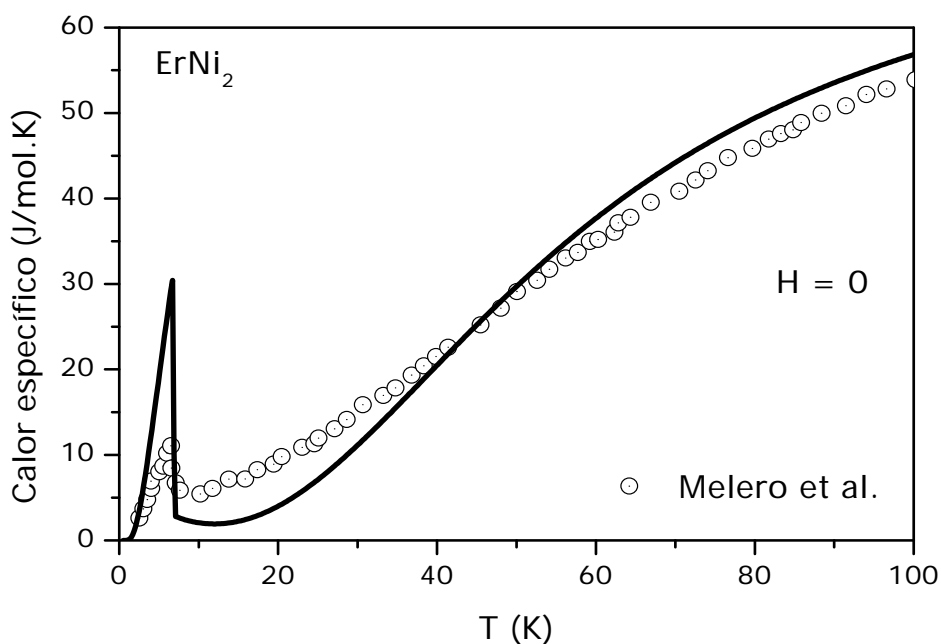


Figura 32: Calor específico do  $ErNi_2$  calculado a campo nulo vs. temperatura, linha sólida. Os círculos abertos representam dados experimentais obtidos da Ref. [57].

A Figura 32 mostra o calor específico total (magnético + rede + eletrônico) do  $ErNi_2$  a campo nulo. A linha sólida representa nossos cálculos e os círculos abertos representam dados experimentais obtidos por Melero e colaboradores [57]. Note que apesar de reproduzir a descontinuidade em  $T_c$  (característica de uma transição ferromagnética-paramagnética de segunda ordem), nossos cálculos prevêm um calor específico quase três vezes maior que o obtido experimentalmente ao redor da transição, o que pode ser consequência de alguma interação desconsiderada no modelo. Entretanto, para  $T > 50$  K vemos um acordo melhor entre resultados teóricos e experimentais.

A Figura 33 mostra a variação anisotrópico-isotérmica da entropia calculada para o  $ErNi_2$  sob diversos campos magnéticos cujas orientações variamos da direção  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$  (a) e da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$  (b). Note nas curvas de 2 e 3 T um pico bem definido nas respectivas temperaturas de reorientação de spin. As curvas de 5 T mostram um pequeno alargamento ao redor de  $T_R$ . Para a mesma intensidade de campo magnético uma maior variação de entropia é observada quando o campo é girado da direção  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ , o que caracteriza esta última como direção de mais difícil magnetização.

Na Figura 34 mostramos um comparativo entre  $-\Delta S_{an}$  calculado pela diferença entre as entropias obtidas nas diferentes direções (linhas sólidas) e calculado através da relação integral (4.13), representado pelos símbolos, sob um campo de 2 T. Um bom acordo entre os dados obtidos pelos dois métodos foi obtido.

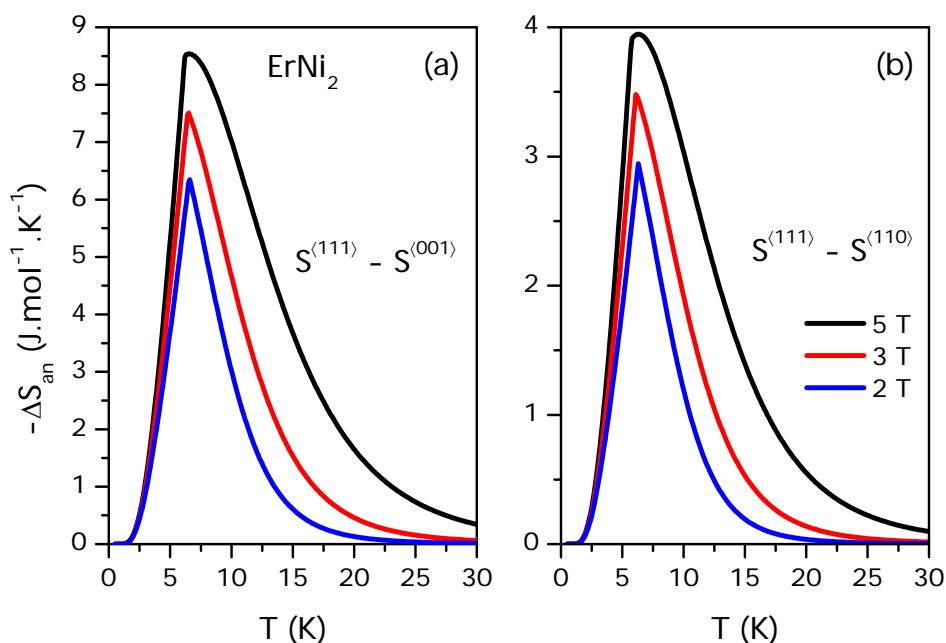


Figura 33:  $-\Delta S_{an}$  vs.  $T$  do  $\text{ErNi}_2$  calculado sob os campos de 2 T (curvas azuis), 3 T (curvas vermelhas) e 5 T (curvas pretas). A direção de aplicação do campo foi mudada em (a) da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$  e em (b) da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$ .

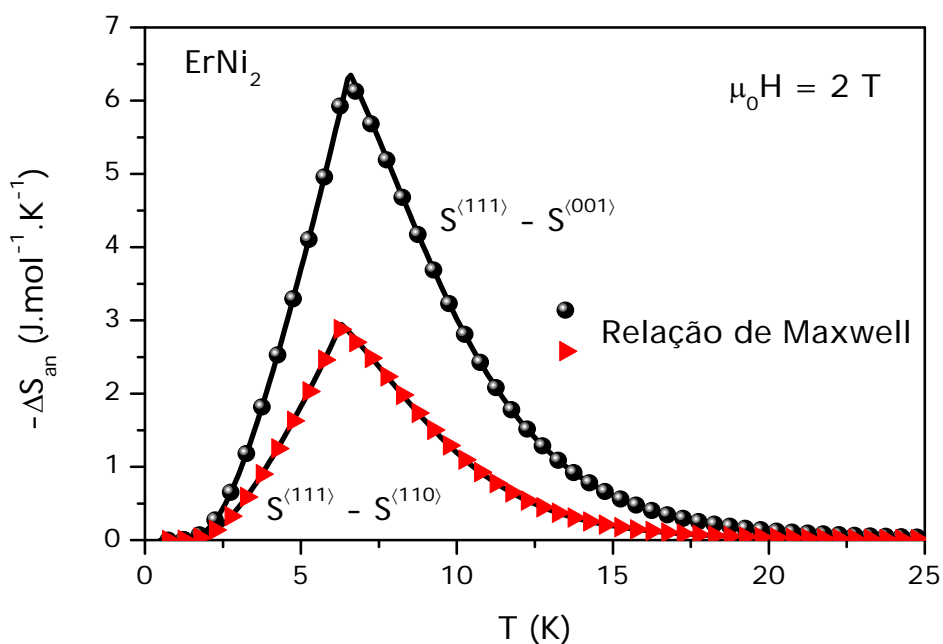


Figura 34:  $-\Delta S_{an}$  vs.  $T$  do  $\text{ErNi}_2$  calculado sob um campo de 2 T da direção  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$  e da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$  através da diferença entre as entropias (linhas sólidas) e através da relação integral (triângulos vermelhos e círculos pretos).



### 4.3 Conclusões

A análise dos resultados acima nos permite concluir que, conforme esperado, os potenciais magnetocalóricos anisotrópicos na série RNi<sub>2</sub> têm seu valor máximo nas temperaturas de reorientação de spin, as quais em geral diminuem conforme aumentamos a intensidade do campo magnético. No caso em que as reorientações não aparecem (altos campos magnéticos) vimos que o pico desloca-se para maiores temperaturas.

Uma comparação entre a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura obtidas usualmente e anisotropicamente, permitem-nos concluir que estes últimos apresentam valores menores do que os calculados usualmente, conforme reportamos nas referências [64], [67] e [71].

É importante notar que os resultados aqui obtidos estão fortemente relacionados à escolha dos parâmetros do modelo que fizemos. Para retratar da maneira mais próxima possível futuros resultados experimentais, usamos parâmetros reportados na literatura para cada diferente composto estudado. Entretanto, a variedade de parâmetros encontrada em alguns casos revela a necessidade de uma revisão nos resultados experimentais obtidos usando diferentes técnicas.

O ideal seria que tivéssemos resultados experimentais da variação anisotrópico-isotérmica da entropia e da variação anisotrópico-adiabática da temperatura para comparar aos nossos resultados, infelizmente isto não foi possível neste estágio.

Ainda, a comparação de  $-\Delta S_{an}$  calculada pela relação (3.1) com a calculada pela relação integral de Maxwell desenvolvida no capítulo 3, ressalta a possibilidade de se obter o efeito magnetocalórico anisotrópico através de medidas da magnetização transversal ao campo magnético, desde que seja bem definido o sistema de coordenadas. A componente transversal ao campo pode ser obtida através de uma adaptação no SQUID (Superconducting Quantum Interference Device, ou interferômetro quântico supercondutor), conforme demonstrado por Janssen[72].

## 5 O EFEITO MAGNETOCALÓRICO ANISOTRÓPICO NA SÉRIE $RNi_5$

*The Voyage of discovery lies not in seeking new horizons, but in seeing with new eyes.*

Marcel Proust

Neste capítulo discutimos as principais características dos compostos  $RNi_5$  e o hamiltoniano modelo usado para descrever as interações presentes nestes compostos. A partir de dados teóricos advindos da descrição termodinâmica do modelo e de dados experimentais disponíveis na literatura, o efeito magnetocalórico anisotrópico foi comparando ao EMC usual na série  $RNi_5$  para as terras raras Nd, Tb, Dy, Ho e Er.

### 5.1 Propriedades dos compostos $RNi_5$

Os compostos  $RNi_5$  cristalizam-se na estrutura hexagonal  $CaCu_5$  com grupo espacial  $P6/mmm$ . Pictoricamente temos uma estrutura formada por duas camadas. A primeira camada com um íon de terra rara ocupando o centro de um hexágono (sítio 1a) formado por átomos de Ni, chamados de  $Ni_1$  (2c). A segunda camada formada por átomos de Ni formando também um hexágono, mas que ocupam posições não equivalentes aos da outra camada, chamados  $Ni_2$  (3g). Nesta segunda camada as posições dos átomos de Ni estão deslocadas de  $30^\circ$  com relação aos da primeira [54].

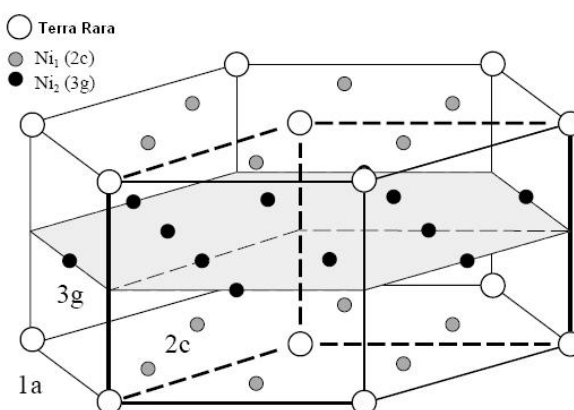


Figura 35: Estrutura cristalina dos compostos  $RNi_5$ . Os íons de terras raras ocupam o sítio R (1a), representando o centro do hexágono da primeira camada. Os íons de Ni ocupam os sítios  $Ni_1$  (2c) e  $Ni_2$  (3g) na primeira e na segunda camada, respectivamente.

Nesta série o composto formado com o Pr é paramagnético, por isso não o consideramos neste estudo. O composto GdNi<sub>5</sub>, apesar de ferromagnético, não é considerado em nossas discussões por não apresentar uma anisotropia considerável. Os compostos formados com as terras raras Nd, Tb, Dy, Ho e Er são ferromagnéticos e apresentam temperaturas de Curie variando de 23 K (TbNi<sub>5</sub>) até 7 K (ErNi<sub>5</sub>).

Nos intermetálicos RNi<sub>5</sub> o magnetismo se deve aos elétrons 4f dos íons de terras raras. Para uma descrição teórica destes sistemas partimos de um hamiltoniano microscópico que inclui as interações de troca, de Zeeman e de campo cristalino. Dessa forma teremos,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{cc}. \quad (5.1)$$

Aqui tomamos o hamiltoniano de troca na aproximação de campo molecular e a expressão acima pode ser escrita como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{mag} + \mathcal{H}_{cc}, \quad (5.2)$$

onde,

$$\mathcal{H}_{mag} = -g\mu_B \sum_{k=x,y,z} (\mu_0 H \cos \alpha_k + \lambda M_k) J^k, \quad (5.3)$$

e

$$\mathcal{H}_{cc} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6. \quad (5.4)$$

A relação (5.3) é o hamiltoniano magnético de um íon tomado na aproximação de campo molecular, onde  $g$  é o fator de Landé,  $\mu_B$  o magneton de Bohr,  $\mu_0$  a permeabilidade do vácuo,  $H$  a magnitude do campo magnético aplicado, e os ângulos  $\alpha_k$  ( $k = x, y, z$ ) representam a direção que o campo magnético faz com relação aos eixos cartesianos  $x, y$  e  $z$ .  $\lambda$  é o parâmetro de campo molecular,  $M_k$  e  $J^k$  são as componentes da magnetização e do momento angular total, respectivamente.

A equação (5.4) é o hamiltoniano de campo cristalino de um íon. Onde os  $O_n^m$  são operadores equivalentes de Stevens [37] e os  $B_n^m$  são parâmetros que determinam a intensidade do desdobramento dos  $(2J+1)$  estados degenerados de Hund. Note que são necessários 4 parâmetros de campo cristalino para descrever a influência do CC nos momentos dos íons de terras raras, o que está relacionado com a menor simetria da configuração hexagonal. Ou seja, quanto menor a simetria do sistema maior o número de parâmetros de campo cristalino.

5.1.1 Magnetização e entropia

Uma vez obtidos os autovalores de energia ( $\varepsilon_i$ ) e autoestados ( $|\varepsilon_i\rangle$ ) do hamiltoniano (5.2) procedemos ao cálculo da magnetização e demais propriedades termodinâmicas.

A magnetização é calculada tomando-se a média termodinâmica do operador dipolo magnético  $\vec{\mu}_J$ , ou seja,

$$\vec{M}(T, \vec{H}) = g\mu_B \frac{\sum_{\varepsilon_i} \langle \varepsilon_i | \vec{J} | \varepsilon_i \rangle e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_{\varepsilon_i} e^{-\beta\varepsilon_i}}. \quad (5.5)$$

A projeção do vetor magnetização na direção do campo magnético é dada por

$$M_H(T, \vec{H}) = M_x \cos \alpha_x + M_y \cos \alpha_y + M_z \cos \alpha_z, \quad (5.6)$$

onde as componentes da magnetização  $M_k$  ( $k = x, y, z$ ) são obtidas autoconsistentemente a partir das relações (5.2) e (5.5).

A entropia magnética é obtida da relação

$$S_{mag} = N_m R \left[ \ln \left( \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \right) + \frac{1}{k_B T} \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} \right], \quad (5.7)$$

onde  $N_m$  é o número de íons magnéticos por fórmula unitária, no presente caso  $N_m = 1$ .  $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$  é a constante dos gases.

Conforme discutido anteriormente, a entropia usada no cálculo do efeito magnetocalórico é considerada como composta de três contribuições principais: magnética, eletrônica e da rede. A primeira contribuição é obtida a partir da relação (5.7). A contribuição eletrônica é dada por

$$S_{el}(T) = \bar{\gamma} T, \quad (5.8)$$

onde  $\bar{\gamma}$  é o coeficiente linear do calor específico. A contribuição da rede é obtida da fórmula de Debye

$$S_{rede} = N_{ions} R \left[ -3 \ln [1 - e^{-\theta_D/T}] + 12 \left( \frac{T}{\theta_D} \right) \int_0^{\theta_D/T} \frac{y^3 dx}{e^y - 1} \right]. \quad (5.9)$$

onde o número de íons por fórmula unitária  $N_{ions} = 6$  no caso dos compostos RNi<sub>5</sub> (1 íon de terra rara e 5 íons de níquel), e  $\theta_D$  é a temperatura de Debye.

## 5.2 Resultados e discussões

Para o cálculo das quantidades termodinâmicas e magnetocalóricas usamos os parâmetros listados na Tabela 5.

Tabela 5: Temperatura de Curie ( $T_C$ ), parâmetros de troca ( $\lambda$ ) e campo cristalino ( $B_n^m$ ) usados nos cálculos, e a direção de fácil magnetização (DFM) dos compostos RNi<sub>5</sub>.

	$T_C$ (K)	$\lambda$ (T <sup>2</sup> /meV)	$B_2^0$ (K)	$B_4^0$ (10 <sup>-3</sup> K)	$B_6^0$ (10 <sup>-6</sup> K)	$B_6^6$ (10 <sup>-6</sup> K)	DFM
NdNi <sub>5</sub>	8	63.77	3.25	14.5	-348	-13470	$\langle 100 \rangle$
TbNi <sub>5</sub>	23	13.8	3.84	-2.4	-40	-400	$\langle 100 \rangle$
DyNi <sub>5</sub>	12	6.03	2.7	3.0	14	200	$\langle 120 \rangle$
HoNi <sub>5</sub>	2.9	5.1	0.77	1.2	-2.5	-230	$\langle 100 \rangle$
ErNi <sub>5</sub>	8	3.23	-0.88	-1.07	14.4	329	$\langle 001 \rangle$

Os parâmetros de campo cristalino  $B_n^m$  listados na Tabela 5 foram obtidos do trabalho de F. Kayzel [54], assim como as direções de fácil magnetização. Os parâmetros de troca foram considerados para ajustar a temperatura crítica de cada composto. É importante dizer que o efeito magnetocalórico usual foi estudado por D. Grangreia [73] para toda a série RNi<sub>5</sub>, incluindo compostos não discutidos por nós como o PrNi<sub>5</sub> e o GdNi<sub>5</sub>. O efeito magnetocalórico anisotrópico foi obtido a partir das equações (3.1) e (3.2), e pela relação de Maxwell

$$\Delta S_{an}^{\alpha_{z0} - \alpha_{z1}}(T, \vec{H}) = -\mu_0 H \int_{\alpha_{z0}}^{\alpha_{z1}} \left( \frac{\partial M_t(T, H, \alpha_z)}{\partial T} \right) d\alpha_z. \quad (5.10)$$

Onde o ângulo  $\alpha_z$  varia de 0 (correspondente à direção  $\langle 001 \rangle$ ) a  $\pi/2$  (correspondente a uma das direções planares). Sendo a componente da magnetização perpendicular ao campo escrita como  $M_t(T, H, \alpha_z) = -M_x \cos \alpha_z \cos \varphi_0 - M_y \cos \alpha_z \sin \varphi_0 + M_z \sin \alpha_z$ , onde consideramos  $\varphi_0 = 0$  nas reorientações  $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$ , e  $\varphi_0 = \pi/2$  nas reorientações  $\langle 120 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$  (veja Figura 8).

### 5.2.1 NdNi<sub>5</sub>

Estudamos o composto NdNi<sub>5</sub> usando os parâmetros listados na Tabela 5. Conforme reportado por F. Kayzel[54] a direção de fácil magnetização é a  $\langle 100 \rangle$ . A temperatura de Curie considerada,  $T_C = 8$  K, foi reportada por Morellon e colaboradores[74].

A Figura 36 mostra o comportamento da entropia magnética do composto NdNi<sub>5</sub> em função da temperatura a campo nulo. Note o ótimo acordo entre os dados experimentais

(quadrados cheios) e os resultados teóricos (curva cheia) até a temperatura de 27 K, acima da qual vemos uma discrepância entre os resultados. Como pode ser observado, a entropia magnética se aproxima mais rápido da saturação  $R\ln(10)$  pelos nossos cálculos do que pelos dados experimentais. A figura inserida na Figura 36 mostra o comportamento do calor específico magnético e podemos notar o bom acordo entre cálculos teóricos (linha) e dados experimentais (quadrados). Ressaltamos que os dados de entropia foram obtidos por Kayzel[54] a partir da integração dos dados de calor específico, uma vez que  $S = \int \frac{C}{T} dT$ .

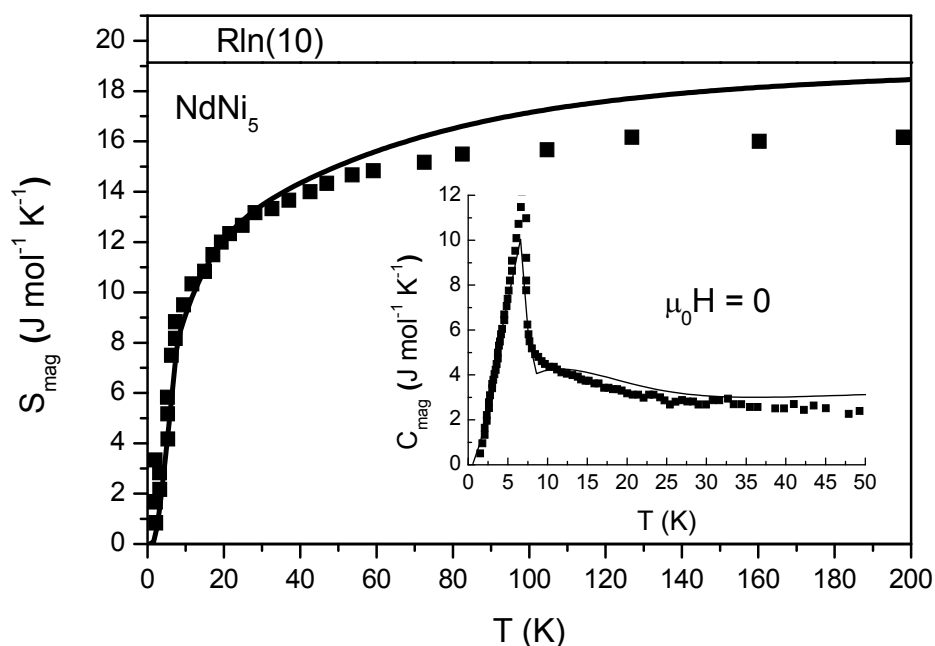


Figura 36: Entropia magnética do composto NdNi<sub>5</sub> vs. temperatura a campo nulo. A linha horizontal mostra o limite magnético da saturação da entropia. A figura inserida mostra o calor específico magnético a campo nulo. Os símbolos são dados experimentais[54].

A Figura 37 mostra a dependência da magnetização do NdNi<sub>5</sub> com o campo magnético aplicado ao longo das direções cristalográficas  $\langle 100 \rangle$  (linha cheia e quadrados cheios),  $\langle 120 \rangle$  (linha tracejada e círculos cheios) e  $\langle 001 \rangle$  (linha pontilhada e triângulos cheios). Note que a diferença entre os resultados teóricos (curvas) e experimentais (símbolos) deve-se a não termos considerado a contribuição paramagnética à magnetização dos íons de Ni, a qual é induzida pelos momentos do Nd. A magnetização devida aos átomos de Ni pode ser facilmente incorporada modificando-se convenientemente o parâmetro de troca e o campo magnético[54]. Como nosso objetivo principal é o efeito magnetocalórico esta discrepância nos resultados de magnetização pode ser considerado secundário, i.e., não prejudicial à nossa discussão.

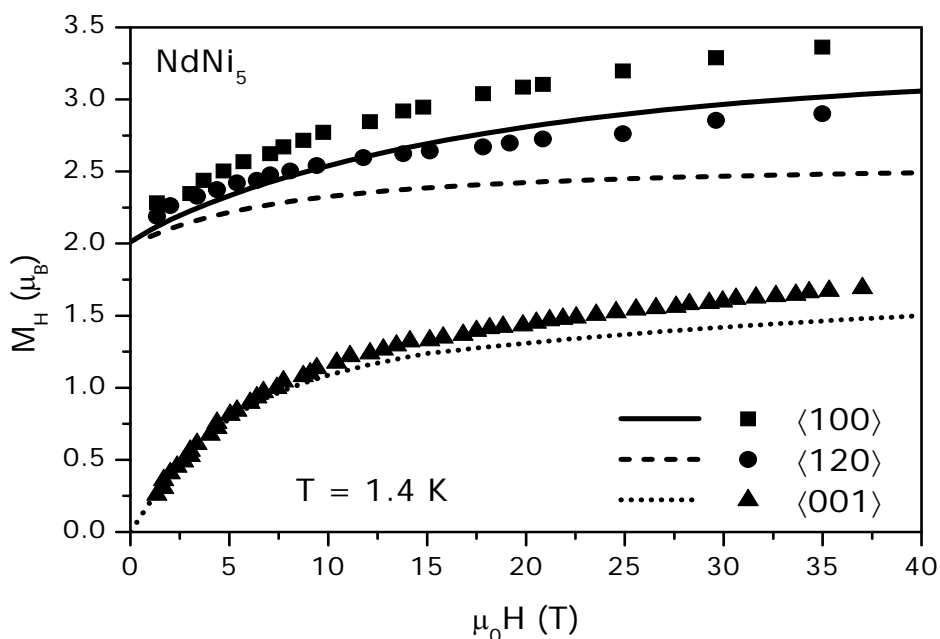


Figura 37: Magnetização vs. campo magnético para o composto NdNi<sub>5</sub> em T = 1.4 K. A direção de fácil magnetização é a <100> (quadrados cheios e linha cheia), <120> é a direção difícil planar (círculos cheios e linha tracejada) e <001> é o eixo de maior anisotropia (triângulos cheios e linha pontilhada). Os símbolos representam dados experimentais[54].

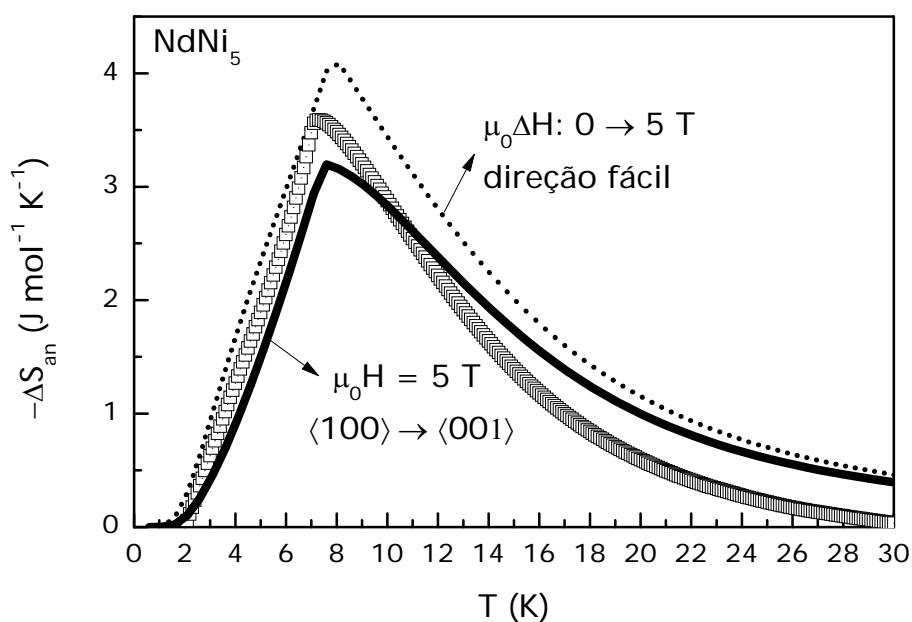


Figura 38: Variação da entropia do composto NdNi<sub>5</sub> vs. temperatura. A curva cheia é  $-\Delta S_{an}$  calculado variando-se a direção do campo magnético da <001> para a <100>. A curva pontilhada é  $-\Delta S$  usual na direção fácil <100>. Os símbolos representam dados experimentais[73].

A Figura 38 mostra curvas da variação isotérmica da entropia vs. temperatura. A curva cheia mostra  $-\Delta S_{an}$  calculado variando-se a direção de aplicação de um campo magnético de 5 T da <100> para a <001>. O pico em  $-\Delta S_{an}$  é de 3.2 J/mol.K em  $T_R = 7.6$  K,

temperatura que é muito próxima de  $T_C$ . Comparando a curva cheia com  $-\Delta S$  usual (linha pontilhada), calculado na direção fácil sob uma variação de campo de 0 a 5 T, vemos que as curvas são próximas. Os símbolos representam resultados experimentais obtidos da Ref. [73].

A Figura 39 mostra a variação anisotrópico-isotérmica da entropia, calculada sob um campo de 5 T pela diferença das entropias (linha sólida) e através da relação integral (5.10) (círculos fechados), onde consideramos  $\alpha_{z0} = \pi/2$  (correspondente a direção  $\langle 100 \rangle$ ) e  $\alpha_{z1} = 0$  (equivalente a  $\langle 001 \rangle$ ). Note o acordo entre os resultados obtidos através dos dois métodos.

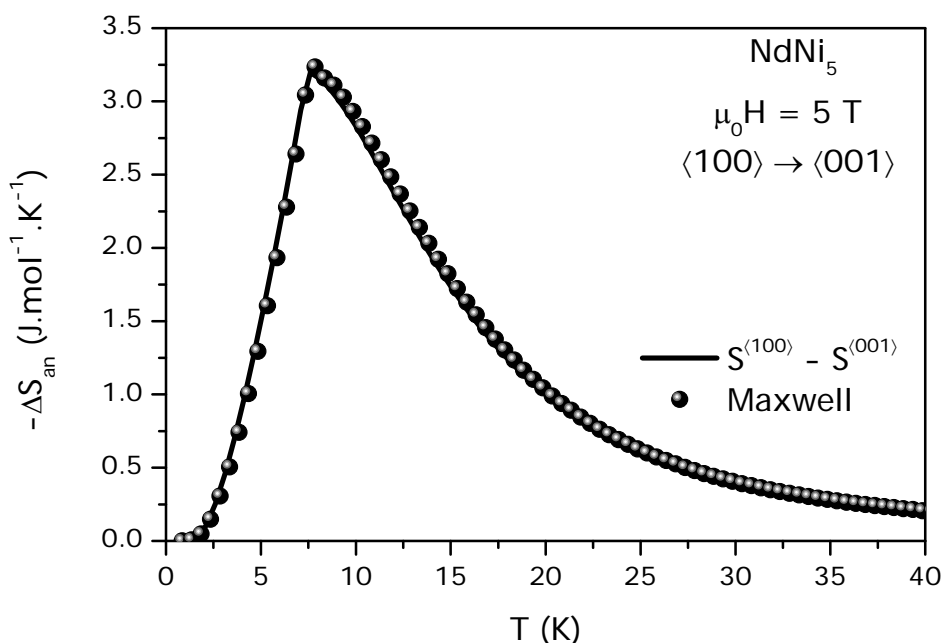


Figura 39: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia obtida pela diferença das entropias (linha cheia) e pela relação de Maxwell (círculos fechados) calculada variando-se um campo de 5 T da direção  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ .

### 5.2.2 TbNi<sub>5</sub>

Para o composto TbNi<sub>5</sub> usamos os parâmetros do modelo listados na Tabela 5. Podemos ver da tabela que este composto possui temperatura crítica de 23 K, e direção de fácil magnetização  $\langle 100 \rangle$ , conforme a Ref. [54]. A Figura 40 mostra a entropia magnética do TbNi<sub>5</sub>, calculada (linha sólida) e medida (quadrados fechados), a campo nulo em função da temperatura. Note o bom acordo entre os resultados teóricos e experimentais, assim como nas curvas de calor específico magnético a campo nulo, apresentadas na figura inserida.



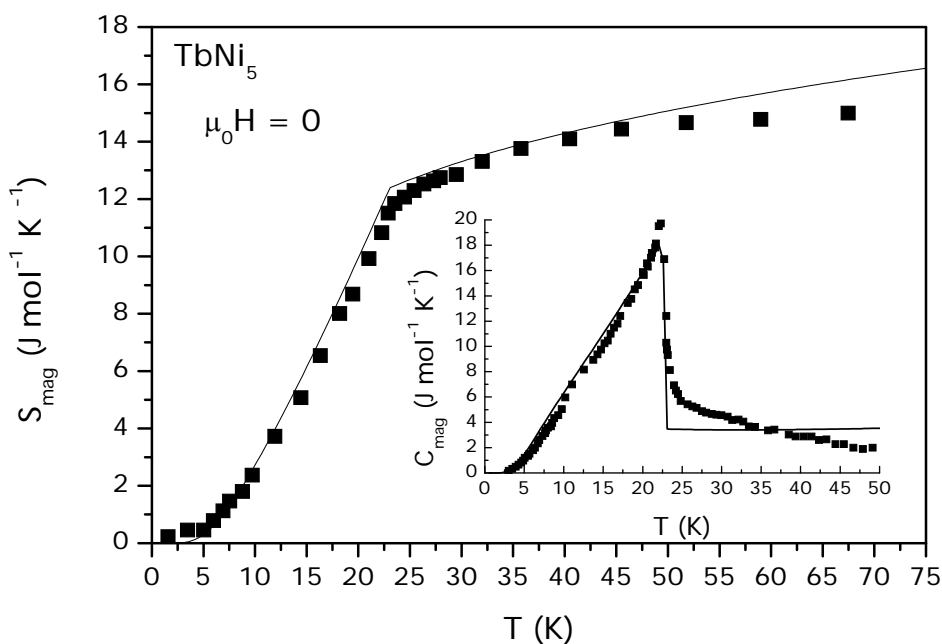


Figura 40: Entropia magnética do composto TbNi<sub>5</sub> vs. temperatura a campo nulo. A figura inserida mostra o calor específico magnético em  $H = 0$ . Os símbolos representam dados experimentais[54].

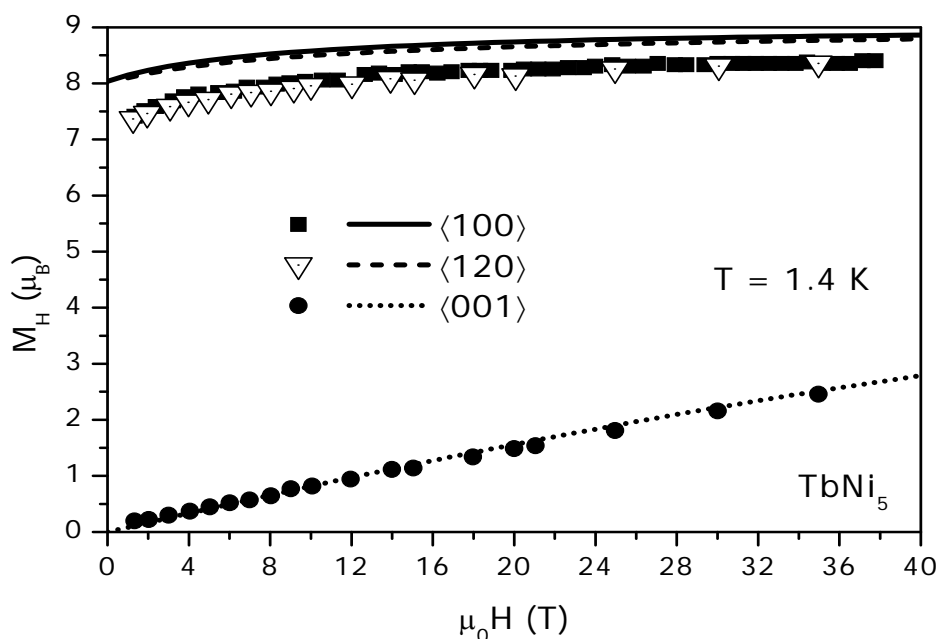


Figura 41: Magnetização vs. campo magnético para o composto TbNi<sub>5</sub> à temperatura de 1.4 K. A direção de fácil magnetização é a  $\langle 100 \rangle$  (quadrados cheios e linha cheia),  $\langle 120 \rangle$  é a direção difícil planar (triângulos e linha tracejada) e  $\langle 001 \rangle$  é o eixo de maior anisotropia (círculos cheios e linha pontilhada). Os símbolos representam dados experimentais[54].

A Figura 41 mostra a magnetização do TbNi<sub>5</sub> vs. campo magnético em  $T = 1.4$  K obtida nas principais direções cristalográficas. Note que tanto os resultados teóricos (curvas) quanto os dados experimentais (símbolos) apresentam uma pequena diferença entre a

magnetização da direção  $\langle 100 \rangle$  (direção fácil) para a da direção  $\langle 120 \rangle$  (direção difícil planar). Note ainda o bom acordo entre nossos cálculos e os dados experimentais na direção  $\langle 001 \rangle$ .

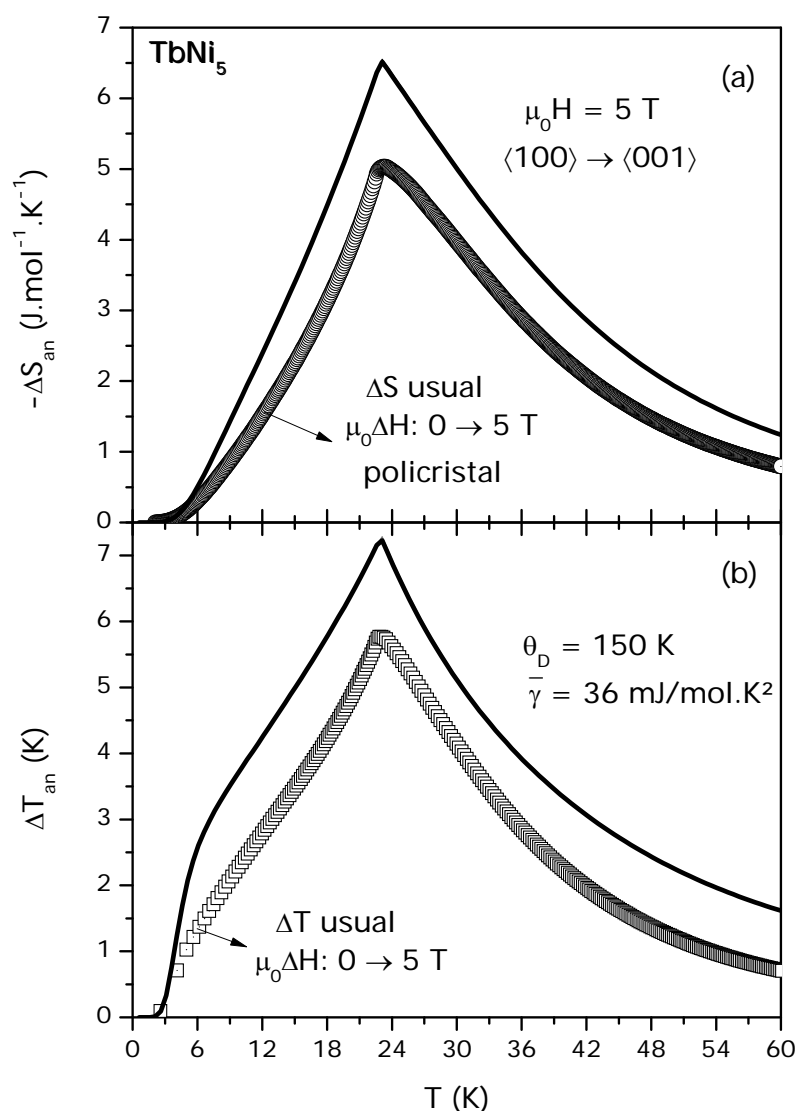


Figura 42: (a) Variação anisotrópico-isotérmica da entropia e (b) variação anisotrópico-adiabática da temperatura do  $\text{TbNi}_5$  obtidas sob um campo de 5 T cuja direção variamos da  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ .

A Figura 42 mostra (a)  $-\Delta S_{an}$  vs.  $T$  e (b)  $\Delta T_{an}$  vs.  $T$  calculados sob um campo de 5 T que variamos da direção  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ . Interessante notar que os resultados teóricos do EMC anisotrópico são numericamente iguais aos obtidos variando-se a intensidade do campo magnético de 0 a 5 T na direção  $\langle 100 \rangle$ , sendo a temperatura de reorientação de spin neste caso igual a 22.9 K, praticamente igual a  $T_C = 23 \text{ K}$ . Os símbolos representam dados experimentais de  $-\Delta S_T$  e  $\Delta T_S$  usuais extraídos da Ref. [73].

A Figura 43 mostra uma comparação entre  $-\Delta S_{an}$  calculado para o campo de 5 T pela diferença entre as entropias das diferentes direções (linha sólida) e através da relação integral (5.10), considerando os limites de integração  $\alpha_{z0} = \pi/2$  (correspondente à direção  $\langle 100 \rangle$ ) e  $\alpha_{z1} = 0$  (equivalente a  $\langle 001 \rangle$ ). Note o bom acordo entre os resultados obtidos pelos dois métodos.

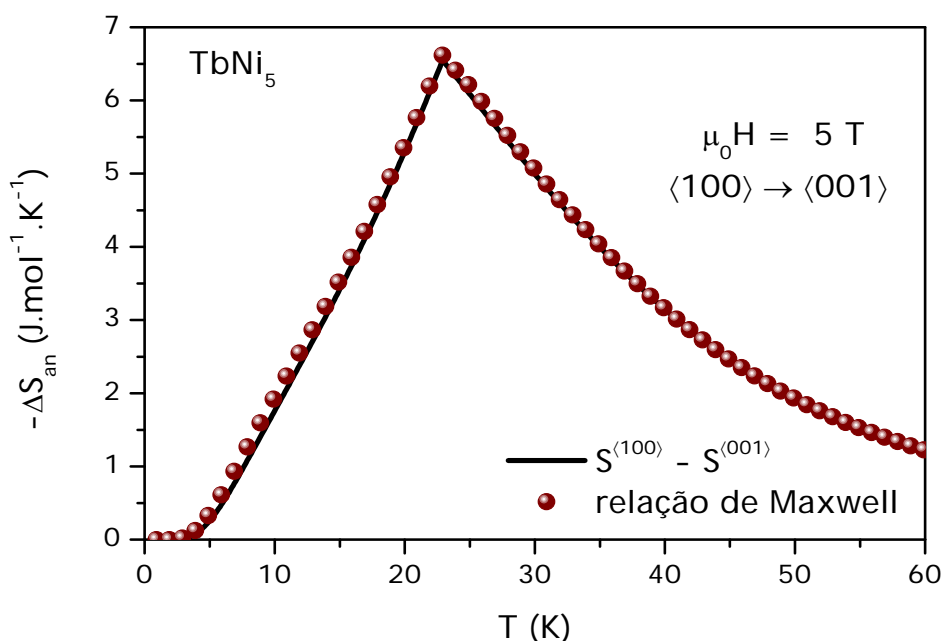


Figura 43: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia calculada pela diferença de entropias (linha sólida) e pela relação de Maxwell (círculos cheios) sob um campo de 5 T, cuja direção variamos da  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ .

### 5.2.3 DyNi<sub>5</sub>

Nos cálculos para o composto DyNi<sub>5</sub> usamos os parâmetros listados na Tabela 5. O DyNi<sub>5</sub> possui temperatura crítica reportada igual a 12 K, e direção de fácil magnetização na  $\langle 120 \rangle$ , conforme a Ref. [54]. A Figura 44 mostra a magnetização do DyNi<sub>5</sub> obtida nas principais direções cristalográficas em função do campo magnético aplicado em T = 1.5 K. Note o bom acordo entre os resultados teóricos (curvas) e dados experimentais (símbolos). A direção  $\langle 001 \rangle$  é a de mais difícil magnetização.

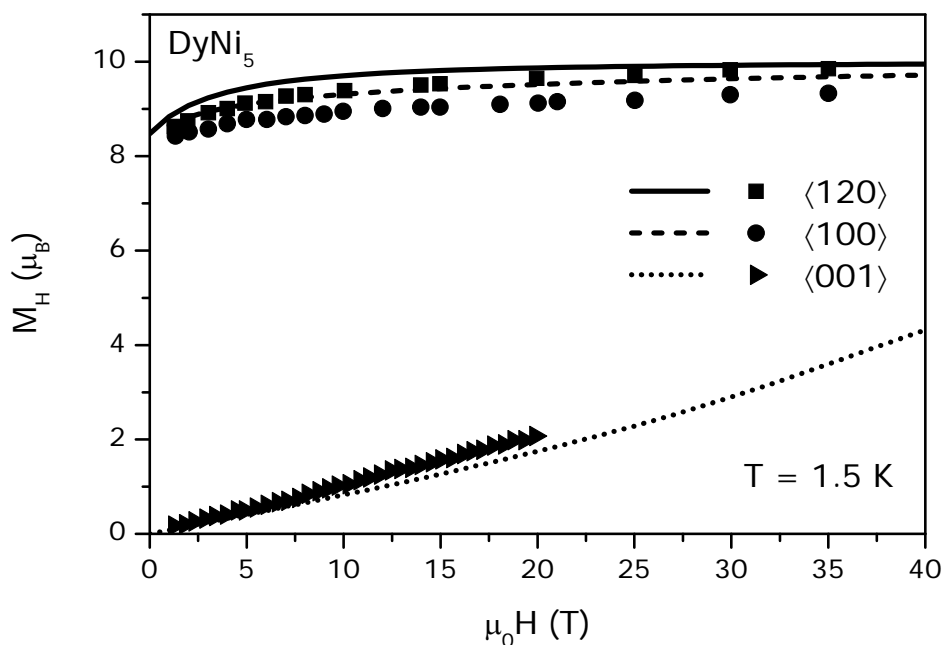


Figura 44: Magnetização do DyNi<sub>5</sub> vs. H em T = 1.5 K.  $\langle 120 \rangle$  é a direção de fácil magnetização (quadrados cheios e linha sólida),  $\langle 100 \rangle$  a direção difícil planar (círculos cheios e linha tracejada) e  $\langle 001 \rangle$  a direção difícil de magnetização (triângulos cheios e linha pontilhada). Os símbolos representam dados experimentais[54].

A Figura 45 mostra (a) a variação anisotrópico-isotérmica da entropia e (b) a variação anisotrópico-adiabática da temperatura do DyNi<sub>5</sub> calculada para um campo de 5 T, variando sua direção de aplicação da direção fácil  $\langle 120 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ . Neste caso a temperatura de reorientação, onde ocorre o máximo em  $-\Delta S_{an}$  é igual a  $T_C$ , e em todo o intervalo de temperatura considerado as quantidades características do EMC anisotrópico igualam-se numericamente às do EMC usual. Na figura também estão plotados dados experimentais do EMC usual obtidos num policristal de DyNi<sub>5</sub> sob uma variação de campo de 0 a 5 T[73].

A Figura 46 mostra  $-\Delta S_{an}$  calculado sob o campo de 5 T através da diferença entre as entropias das direções  $\langle 120 \rangle$  e  $\langle 001 \rangle$  (linha sólida), ou seja, pela relação (3.1) e através da relação integral (5.10) variando o ângulo  $\alpha_z$  de  $\pi/2$  a 0 (círculos cheios).

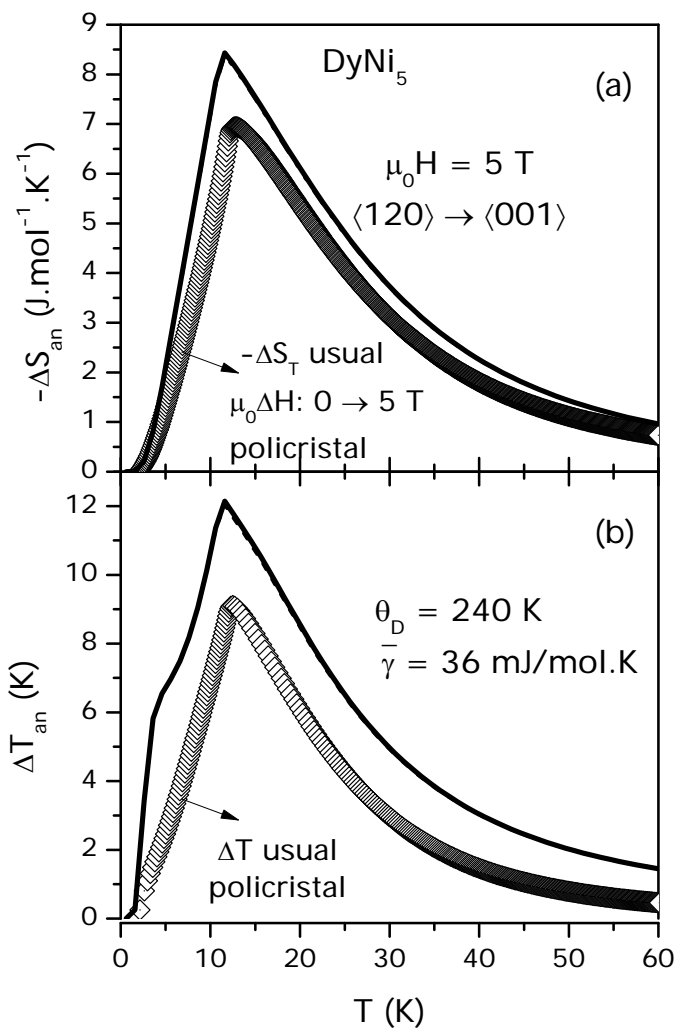


Figura 45: (a)  $-\Delta S_{an}$  e (b)  $\Delta T_{an}$  vs. temperatura para o  $\text{DyNi}_5$  calculados sob um campo de 5 T variando-se sua direção da  $\langle 120 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ . Os símbolos representam dados experimentais do EMC usual[73].

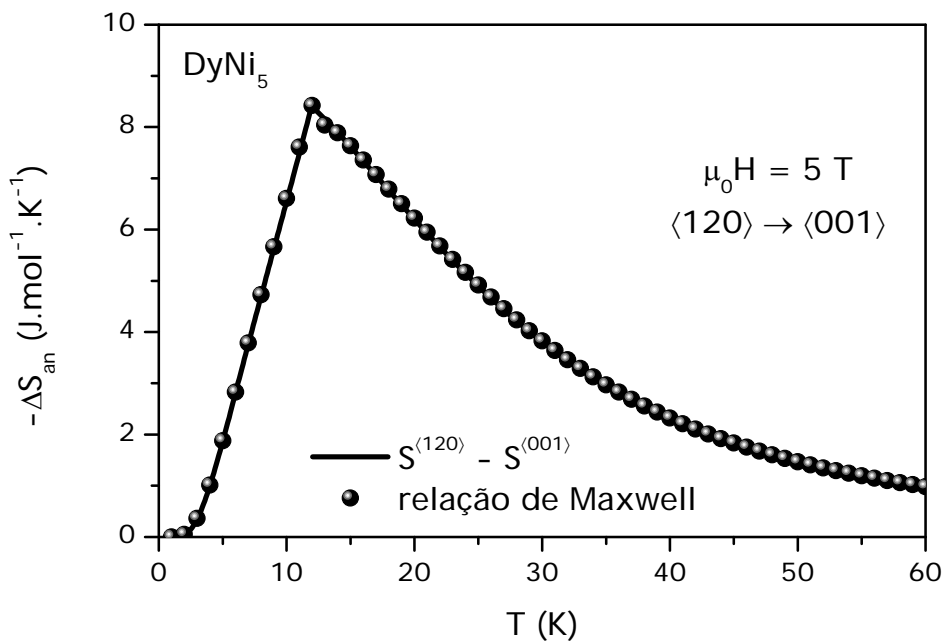


Figura 46: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia calculada em função da temperatura através da diferença entre as entropias das direções  $\langle 120 \rangle$  e  $\langle 001 \rangle$  (linha sólida) e pela relação de Maxwell (círculos cheios).

#### 5.2.4 HoNi<sub>5</sub>

O composto HoNi<sub>5</sub> foi estudado usando os parâmetros da Tabela 5. Sua temperatura crítica reportada é de 4.8 K, e  $\langle 100 \rangle$  sua direção de fácil magnetização[54]. A direção  $\langle 001 \rangle$  é a de mais difícil magnetização, conforme a Figura 47.

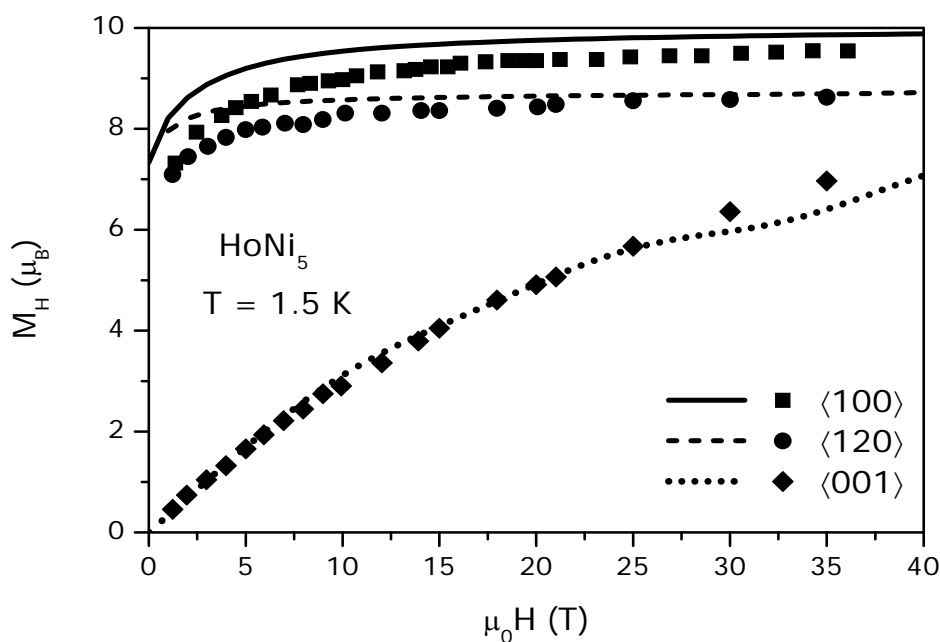


Figura 47: Magnetização do HoNi<sub>5</sub> vs. H nas principais direções cristalográficas. Os símbolos representam dados experimentais[73].

A Figura 48 mostra curvas do efeito magnetocalórico anisotrópico no HoNi<sub>5</sub> calculado variando um campo de 5 T da direção  $\langle 001 \rangle$  para a  $\langle 100 \rangle$ . Assim como nos casos do TbNi<sub>5</sub> e DyNi<sub>5</sub>, os potenciais anisotrópicos se igualam numericamente aos potenciais usuais.

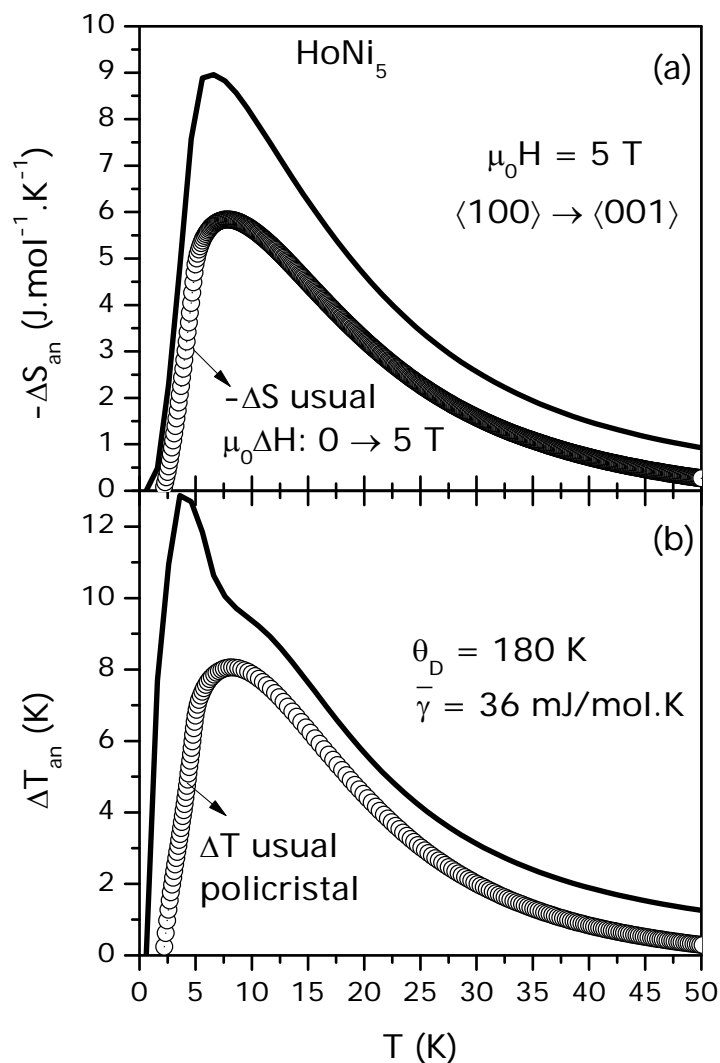


Figura 48: (a)  $-\Delta S_{an}$  e (b)  $\Delta T_{an}$  vs. temperatura do HoNi<sub>5</sub> calculados sob um campo de 5 T, cuja direção de aplicação variamos da  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 001 \rangle$ .

A Figura 49 mostra  $-\Delta S_{an}$  vs.  $T$  calculado pela diferença entre as entropias calculadas nas direções  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 001 \rangle$  (linha sólida) e através da relação integral (5.10) variando-se  $\alpha_z$  de  $\pi/2$  a 0. Note o ótimo acordo entre os dois procedimentos.

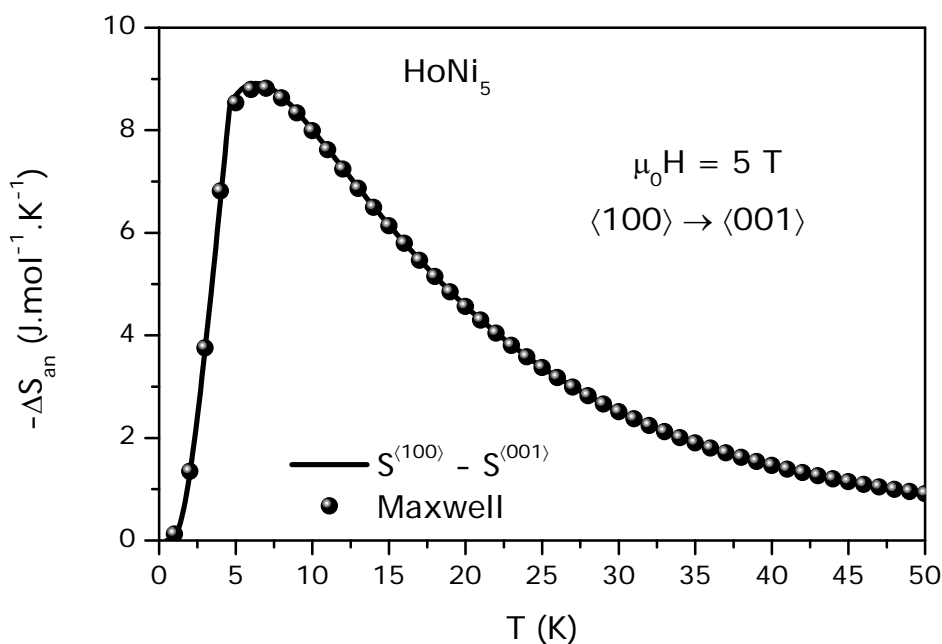


Figura 49: Variação anisotrópico-isotérmica do HoNi<sub>5</sub> calculada para  $\mu_0 H = 5$  T através da diferença de entropias (linha sólida) e através da relação de Maxwell (círculos cheios).

### 5.2.5 ErNi<sub>5</sub>

Por fim, estudamos o ErNi<sub>5</sub> usando os parâmetros listados na Tabela 5, na qual vemos que  $T_c = 8$  K e a direção de fácil magnetização é a <001> (conforme Figura 50), que contrasta com os demais compostos da série, que têm direção de fácil magnetização planar.

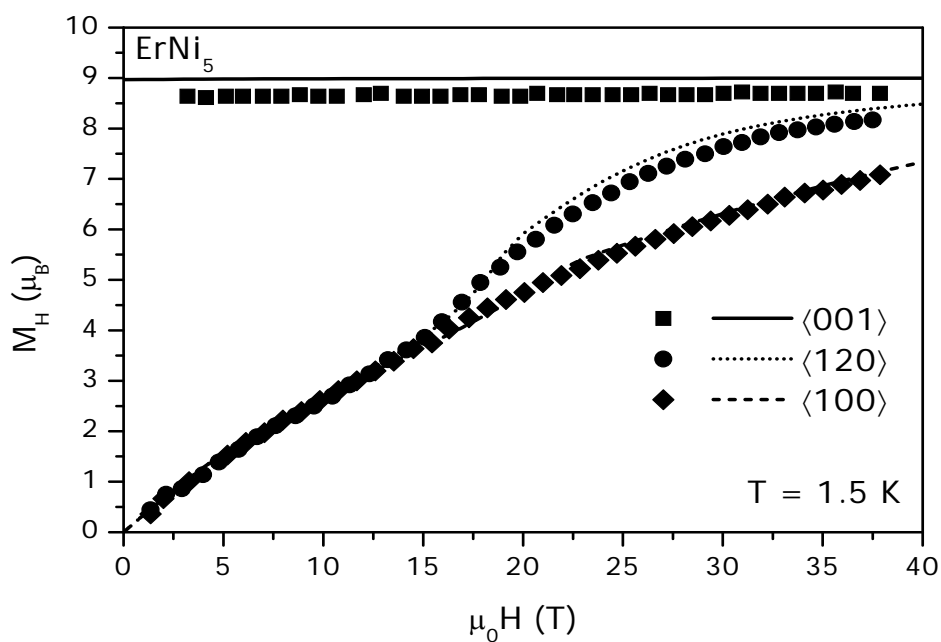


Figura 50: Magnetização do ErNi<sub>5</sub> vs. campo magnético, calculada em  $T = 1.5$  K nas direções <001> (linha sólida), <120> (linha pontilhada) e <100> (linha tracejada). Os símbolos representam dados experimentais[54].



Note da lista de parâmetros  $B_2^0$  da Tabela 5, que no caso do ErNi<sub>5</sub> este parâmetro tem sinal negativo, o que por sua vez determina a direção fácil axial.

Assim como acontece para as demais terras raras pesadas na série RNi<sub>5</sub>, os potenciais magnetocalóricos anisotrópicos e usuais são praticamente iguais. Conforme pode ser observado na Figura 51 há uma diferença evidente entre  $-\Delta S$  ( $\Delta T$ ) anisotrópico (linha sólida) e usual (linha pontilhada) apenas no intervalo de temperatura entre 10 e 20 K.

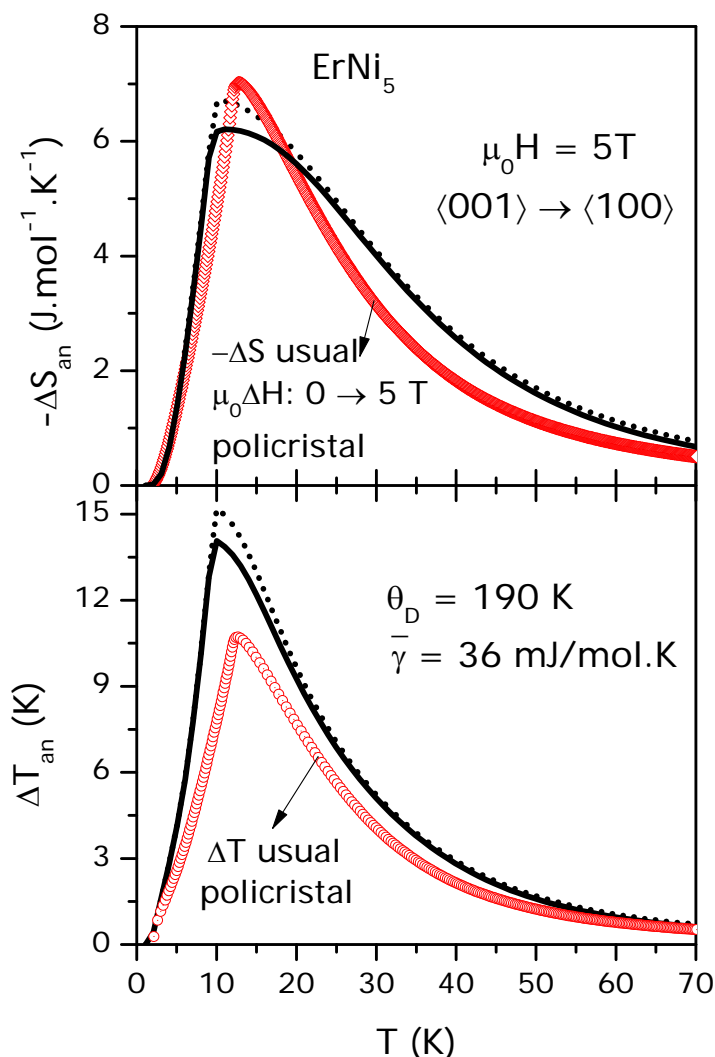


Figura 51: (a)  $-\Delta S_{an}$  e (b)  $-\Delta T_{an}$  vs. temperatura para o ErNi<sub>5</sub> sob um campo de 5 T. A direção de aplicação do campo foi variada da  $\langle 001 \rangle$  para a  $\langle 100 \rangle$  (curvas sólidas). As curvas pontilhadas mostram os cálculos dos potenciais usuais na direção de fácil magnetização. Os símbolos representam dados experimentais em um policristal de ErNi<sub>5</sub> sob uma variação de campo de 0 a 5 T[73].

A Figura 52 mostra a variação anisotrópico-isotérmica do ErNi<sub>5</sub> calculado através da diferença entre as entropias calculadas na direção  $\langle 001 \rangle$  e na  $\langle 100 \rangle$  (linha sólida) e obtida através da relação integral (5.10) variando o ângulo  $\alpha_z$  de 0 a  $\pi/2$  (círculos fechados).

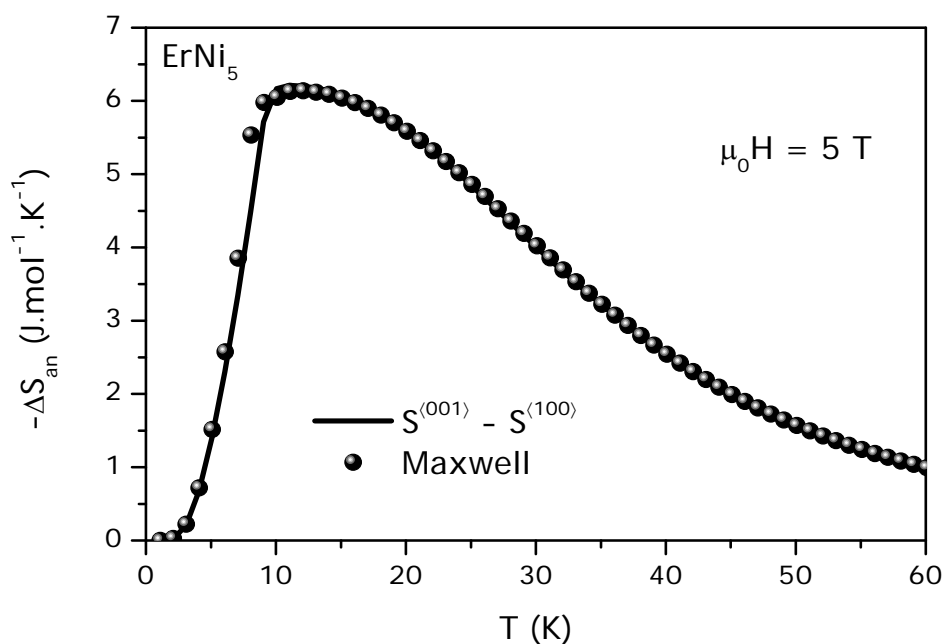


Figura 52: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia do ErNi<sub>5</sub> calculada para  $\mu_0 H = 5 \text{ T}$  através da diferença de entropias (linha sólida) e através da relação de Maxwell (símbolos).

### 5.3 Conclusões

O estudo do efeito magnetocalórico anisotrópico na série RNi<sub>5</sub> permite-nos concluir que há uma equivalência numérica entre os resultados obtidos calculando-se usualmente e anisotropicamente os potenciais magnetocalóricos, apesar de a origem dessas quantidades ser diferente.

Conforme explicado anteriormente[20], durante o processo de reorientação de spin há uma competição entre o campo cristalino, que tende a manter a magnetização na direção de fácil magnetização, e a temperatura, que tende a diminuir a magnetização favorecendo o alinhamento desta na direção do campo magnético quando este aponta em uma direção cristalográfica arbitrária. Nos compostos RNi<sub>5</sub> observamos uma forte anisotropia de maneira que a energia térmica supera a energia do campo cristalino no limite da transição ferro-paramagnética, donde temos a proximidade entre as temperaturas de reorientação de spin e críticas.

A comparação entre os resultados obtidos a partir da relação (3.1) e da relação integral (5.10) mostra a validade deste último procedimento. Dados experimentais em monocristais são desejáveis para confirmar nossas previsões.

## 6 O EFEITO MAGNETOCALÓRICO NOS COMPOSTOS RZn (R = Tb, Ho, Er)

*Learn from yesterday, live for today, hope for tomorrow. The important thing is not to stop questioning.*

Albert Einstein

Neste capítulo estudamos o efeito magnetocalórico usual e anisotrópico nos compostos RZn (R = Tb, Ho e Er). Fazemos uma breve discussão de suas principais características, e apresentamos os principais resultados de magnetização, calor específico e das quantidades magnetocalóricas. Na descrição teórica, usamos um hamiltoniano modelo que considera as interações de campo cristalino, quadrupolar, de Zeeman e de troca. Os resultados obtidos mostram um bom acordo com os resultados experimentais disponíveis na literatura.

### 6.1 Aspectos gerais

Os compostos terra rara zinco cristalizam-se na fase cúbica do tipo CsCl[75]. Nesta série a ordem magnética pode ser antiferro- ou ferromagnética dependendo de R ser uma terra rara leve (Ce ao Sm) ou pesada (Gd ao Yb). Os compostos formados com as terras raras leves Pr e Nd são antiferromagnéticos[76] com temperaturas de Néel iguais a 52 e 70 K, respectivamente. O NdZn apresenta uma mudança de direção de fácil magnetização da  $\langle 110 \rangle$  para a  $\langle 111 \rangle$  para temperaturas maiores que 19 K. Os compostos formados com as terras raras pesadas Gd ao Er são ferromagnéticos[77] com temperaturas de Curie iguais a 270, 204, 140, 74 e 20 K, respectivamente.

Os resultados reportados na literatura sobre a série RZn mostram medidas em policristais e monocristais de magnetização[75,76,78,79,80], calor específico[81], espalhamento inelástico de nêutrons[82,83], magnetoelasticidade[77,84] e magnetostricção[80,85]. No entanto, de toda a série, o efeito magnetocalórico foi estudado apenas no GdZn por Pecharsky e Gschneidner[86], que reportaram dados experimentais, e por Gomes e de Oliveira[87], que reportaram cálculos sobre o EMC neste composto. Assim, temos uma lacuna a se preencher sobre o efeito magnetocalórico no restante da série.

As propriedades magnéticas, térmicas e magnetocalóricas dos compostos RZn (R = Tb, Ho e Er) podem ser obtidas partindo-se de um hamiltoniano modelo que leva em

consideração as interações de troca ( $\mathcal{H}_{tr}$ ), de Zeeman ( $\mathcal{H}_Z$ ), de campo cristalino ( $\mathcal{H}_{CC}$ ) e quadrupolar ( $\mathcal{H}_q$ ):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{CC} + \mathcal{H}_q. \quad (6.1)$$

A interação de troca é considerada na aproximação de campo molecular, assim a expressão acima pode ser reescrita como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{mag} + \mathcal{H}_{CC} + \mathcal{H}_q. \quad (6.2)$$

Onde,

$$\mathcal{H}_{mag} = -g\mu_B (\mu_0 \vec{H} + \lambda \vec{M}) \cdot \vec{J}, \quad (6.3)$$

$$\mathcal{H}_{CC} = W \left[ \frac{x}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1-|x|}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \right] \quad (6.4)$$

e

$$\mathcal{H}_q = -G_1 (\langle O_2^0 \rangle O_2^0 + 3\langle O_2^2 \rangle O_2^2) - G_2 (\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx}). \quad (6.5)$$

A relação (6.3) é o hamiltoniano magnético, onde  $g$  é o fator de Landé,  $\mu_B$  o magneton de Bohr,  $\mu_0$  a permeabilidade do vácuo,  $\vec{H}$  o campo magnético externo,  $\lambda$  o parâmetro de troca,  $\vec{M}$  a magnetização e  $\vec{J}$  o momento angular total. A relação (6.4) é o hamiltoniano de campo cristalino escrito na notação de Lea-Leask-Wolf[38], onde  $W$  dá a escala de energia do hamiltoniano,  $x$  ( $|x| < 1$ ) dá a contribuição relativa dos termos de 4ª e 6ª ordem,  $F_4$  e  $F_6$  são fatores comuns aos elementos de matriz tabelados para cada terra rara e os  $O_n^m$  são operadores equivalentes de Stevens[37]. Por fim, a relação (6.5) é o hamiltoniano quadrupolar tratado na aproximação de campo médio, onde  $G_1$  e  $G_2$  são os parâmetros de acoplamento quadrupolar,  $O_2^0$ ,  $O_2^2$  e  $P_{jk}$  são operadores equivalentes de Stevens de segunda ordem:

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1), \quad (6.6)$$

$$O_2^2 = J_x^2 - J_y^2, \quad (6.7)$$

$$P_{jk} = \frac{1}{2} (J_j J_k + J_k J_j), \quad (6.8)$$

sendo  $jk = xy, yz, zx$ .

## 6.2 Resultados e discussões

Uma vez definido o hamiltoniano que descreve o sistema, prosseguimos com a obtenção de seus autovalores ( $\varepsilon_i$ ) e autovetores ( $|\varepsilon_i\rangle$ ), os quais serão usados para o cálculo da magnetização e da entropia magnética, as quais são dadas, respectivamente, por

$$\vec{M}(T, \vec{H}) = g\mu_B \frac{\sum_{\varepsilon_i} \langle \varepsilon_i | \vec{J} | \varepsilon_i \rangle e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_{\varepsilon_i} e^{-\beta\varepsilon_i}} \quad (6.9)$$

e

$$S_{mag} = N_m R \left[ \ln \left( \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \right) + \frac{1}{k_B T} \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} \right] \quad (6.10)$$

Para o cálculo da variação adiabática da temperatura consideramos ainda as entropias da rede e eletrônica. O efeito magnetocalórico foi obtido usando-se as relações (2.1), (2.2), (3.1) e (3.2).

Os parâmetros do modelo para cada composto estudado estão listados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros principais dos compostos RZn. Temperatura de Curie ( $T_C$ ), direção de fácil magnetização, parâmetros de campo cristalino  $x$  e  $W$ , e parâmetros de interação quadrupolar  $G_1$  e  $G_2$ .

RZn	$T_C$ (K)	DFM	$\lambda$ (T <sup>2</sup> /meV)	$x$	$W$ (meV)	$G_1$ (10 <sup>-3</sup> meV)	$G_2$ (10 <sup>-3</sup> meV)
TbZn	204	$\frac{63 \text{ K}}{\langle 110 \rangle \langle 100 \rangle}$	167.5	-0.3	0.11	-	-
HoZn	74	$\frac{23 \text{ K}}{\langle 110 \rangle \langle 111 \rangle}$	53.5	0.08	0.031	-0.396	2.15
ErZn	20 <sup>a</sup> , 17 <sup>b</sup>	$\langle 001 \rangle$	18.5	0.16	-0.052	0.129	0.946

<sup>a</sup>conforme Ref. [84]. <sup>b</sup>conforme Ref. [88].

### 6.2.1 TbZn

Para realizar os cálculos usamos um conjunto de parâmetros do modelo. O momento angular total  $J$  e o fator de Landé  $g$  foram obtidos das regras de Hund. O parâmetro de troca  $\lambda = 167.5 \text{ T}^2/\text{meV}$  foi escolhido para reproduzir a temperatura de Curie do TbZn,  $T_C = 204 \text{ K}$ . Os parâmetros de campo cristalino,  $x = 0.3$  e  $W = 0.11 \text{ meV}$ , foram extraídos da Ref. [81].  $\bar{\gamma} = 10 \text{ mJ/mol.K}^2$  e  $\theta_D = 173 \text{ K}$  foram assumidos como reportados na Ref. [81].

Os cálculos começam com a diagonalização do hamiltoniano (6.2), seguida da obtenção autoconsistente das componentes da magnetização,  $M_k = M_k(T, H, M_x, M_y, M_z)$ . Durante o processo de autoconsistência permitimos que a magnetização inicial assumisse qualquer orientação entre as direções  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ , no plano  $xy$ . Algumas configurações podem ser estáveis com relação à autoconsistência, por isso calculamos a energia livre

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (6.11)$$

onde  $Z$  é a função partição, correspondente a cada configuração e o menor valor foi escolhido de maneira a determinar a reorientação espontânea de spin (SRT).

A Figura 53 mostra o calor específico do TbZn calculado (linha cheia) e medido[81] (símbolos) vs. temperatura sem campo magnético aplicado. O pico nas curvas em 63 K revela a reorientação espontânea de spin de primeira ordem, quando a magnetização é girada da direção cristalográfica  $\langle 110 \rangle$  para a  $\langle 100 \rangle$ . Esta SRT é consequência da competição entre as anisotropias de quarta e sexta ordem[39]. Para termos uma melhor idéia dessa reorientação plotamos, na figura inserida na Figura 53, a dependência térmica calculada do ângulo  $\phi$  ( $\phi = \tan^{-1}(M_y(T,H)/M_x(T,H))$ ) entre a direção da magnetização e a direção  $\langle 100 \rangle$ .  $\phi = 45^\circ$  implica que a magnetização está paralela a  $\langle 110 \rangle$ , quando  $\phi = 0$ ,  $\vec{M}$  está paralela a  $\langle 100 \rangle$ .

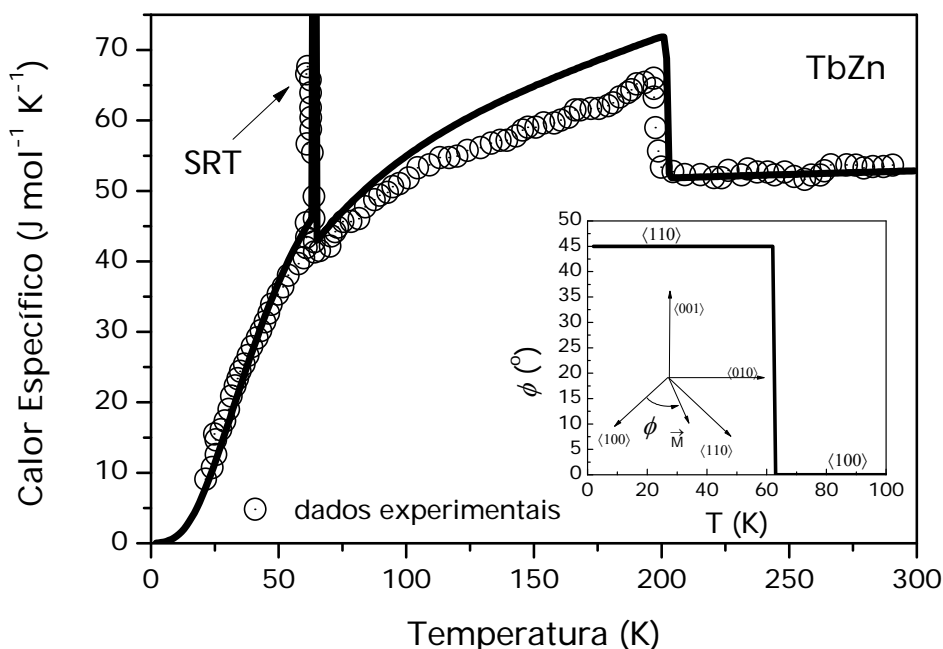


Figura 53: Calor específico do TbZn vs. temperatura calculado (linha cheia) sob campo magnético nulo. A reorientação espontânea de spin (SRT) ocorre em  $T_1 = 63$  K. Os círculos abertos representam dados experimentais disponíveis[81]. A figura inserida mostra a variação do ângulo  $\phi$  entre  $\vec{M}$  e a direção  $\langle 100 \rangle$  no plano  $xy$ .

A Figura 54 mostra a magnetização do TbZn vs. temperatura calculada sob um campo magnético de 2 T aplicado ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$ . Neste caso, deve-se notar que a magnetização apresenta duas reorientações de spin sucessivas, uma em  $T_{R1} = 71$  K e a outra em  $T_{R2} = 160$  K. No intervalo de temperatura de  $T_{R1} = 71$  K até 103 K, a magnetização decresce rapidamente, o que significa que  $\vec{M}$  está sendo girada para a direção  $\langle 100 \rangle$  pelo mecanismo de competição entre as anisotropias. Entretanto, diferentemente do caso da reorientação espontânea (quando  $H=0$ ), o processo aqui é contínuo e incompleto (uma vez que  $\vec{M}$  não alcança a direção  $\langle 100 \rangle$ ) devido à presença do campo magnético externo, cuja energia compete com a energia da anisotropia de campo cristalino, o qual tende a alinhar a magnetização na direção  $\langle 110 \rangle$ . Acima de  $T = 103$  K, o sentido da rotação de  $M$  muda e a magnetização é linearmente re-reorientada para a direção do campo em  $T_{R2} = 160$  K. A figura inserida na Figura 54 mostra a variação do ângulo  $\phi$  com a temperatura. Note o caráter contínuo de  $\phi$  vs.  $T$ , mostrando que a reorientação de spin ocorre em um processo de segunda ordem.

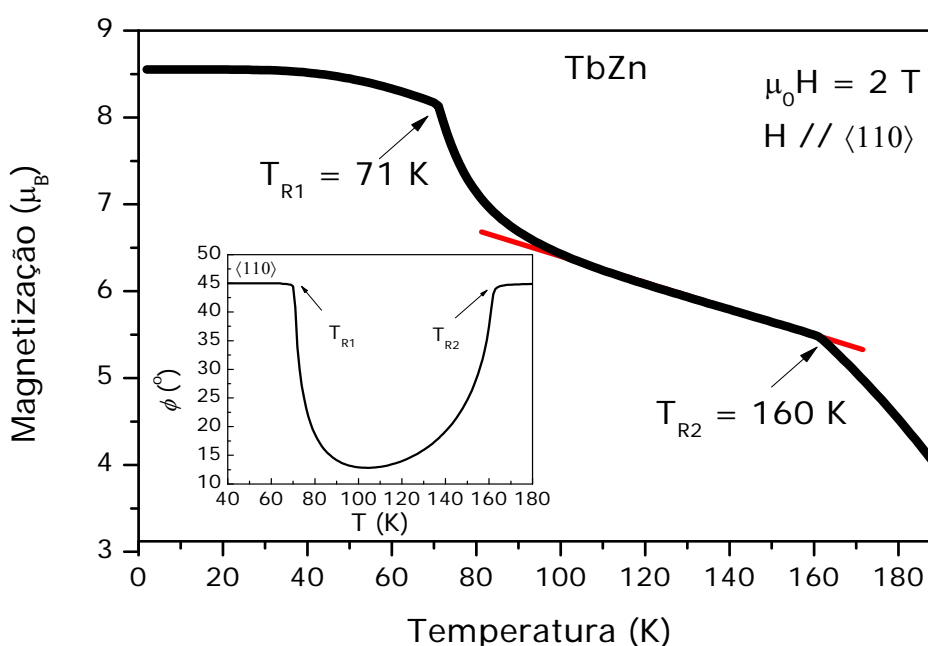


Figura 54: Magnetização vs. temperatura do TbZn calculada sob um campo magnético de 2 T aplicado na direção  $\langle 110 \rangle$ . A figura inserida mostra a dependência do ângulo  $\phi$  com a temperatura. A linha inclinada é um guia para os olhos que realça o comportamento linear da magnetização no intervalo de 104 até 160 K.

A Figura 55 mostra diversas curvas da dependência com a temperatura do ângulo  $\phi$  calculado para alguns valores de campo magnético aplicado ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$ . A

curva a campo magnético nulo representa o caso de reorientação espontânea. Conforme discutido acima, a energia do campo magnético compete com a energia de anisotropia, e para as intensidades de campo magnético de 0.1, 2 e 5 T observamos duas transições de reorientação sucessivas. O intervalo de temperatura entre  $T_{R1}$  e  $T_{R2}$  é menor quanto maior é a intensidade do campo magnético. Para  $\mu_0 H = 6$  T, nenhuma transição de reorientação é esperada.

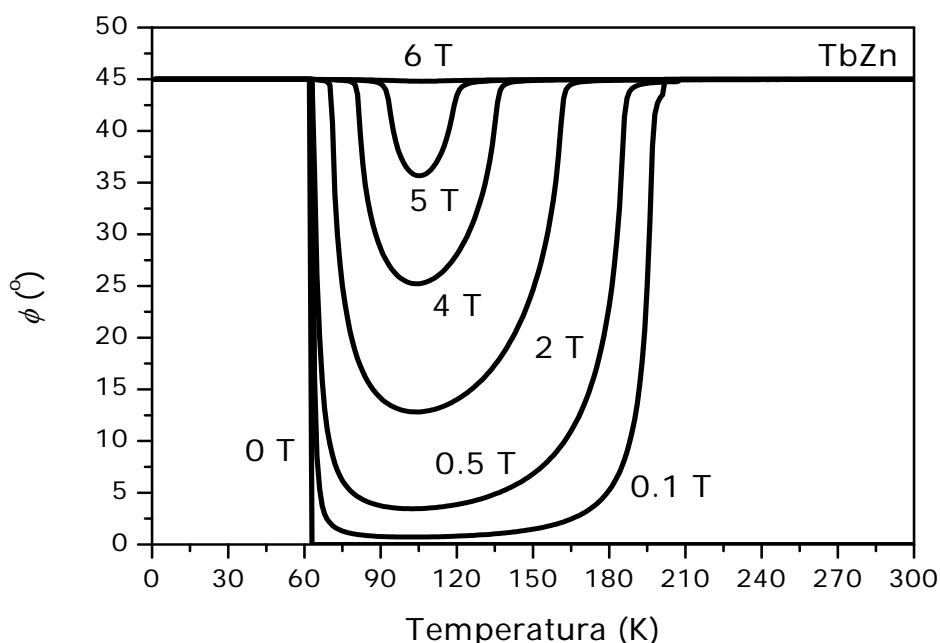


Figura 55: Variação do ângulo  $\phi$  com a temperatura calculada para diversos valores do campo magnético. Sob campo magnético nulo a transição é de primeira ordem. A aplicação de um campo magnético ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  leva o sistema a experimentar duas transições de reorientação de segunda ordem. Para campos magnéticos maiores que 6 T não há mais reorientação de spin.

A Figura 56 mostra um diagrama de fases magnéticas. Os pontos dão as temperaturas de reorientação,  $T_{R1}$  (quadrados) e  $T_{R2}$  (círculos), para diferentes valores de campo magnético aplicado ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$ , obtidas a partir do mapeamento do ângulo  $\phi$  como na Figura 55. Abaixo da linha de  $T_{R1}$ , a magnetização está paralela a direção  $\langle 110 \rangle$ . Um aumento de temperatura acima da linha de  $T_{R1}$  leva M a apontar ao longo de uma direção intermediária,  $\langle \nu\nu 0 \rangle$ , entre a  $\langle 110 \rangle$  e a  $\langle 100 \rangle$  (área hachurada). Acima da linha de  $T_{R2}$  a magnetização aponta ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  novamente. Para campos magnéticos maiores que 5.5 T, estas reorientações de spin desaparecem e a magnetização permanece paralela à direção  $\langle 110 \rangle$  para qualquer temperatura.



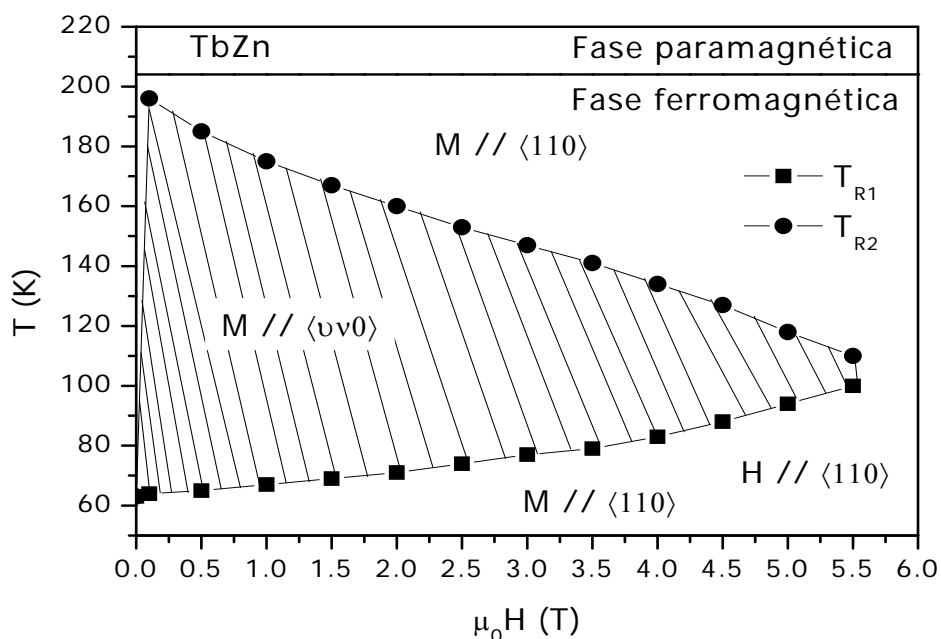


Figura 56: Diagrama de fases magnético (T-H). Os pontos dão as temperaturas de reorientação,  $T_{R1}$  (quadrados) e  $T_{R2}$  (círculos), para diversos valores de campo magnético aplicado ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$ . As linhas ligando os pontos servem como guia para os olhos.

Na Figura 57 a magnetização do TbZn é mostrada em função da temperatura sob diferentes valores de campo magnético aplicado ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$ . Conforme a temperatura aumenta, a magnetização também cresce como consequência da reorientação de spin. Depois de alcançar um máximo em  $T_R$ , a magnetização decresce para maiores temperaturas ( $T > T_R$ ). Para as intensidades de campo magnético  $\mu_0 H = 0.5, 1, 2, 3$  e  $4$  T, as temperaturas de reorientação de spin são  $T_R = 63, 62, 60, 58$  e  $56$  K, respectivamente. A figura inserida na Figura 57 mostra a dependência com o campo magnético das temperaturas de reorientação. É importante notar que, neste caso, a transição de reorientação é resultado da ação combinada da competição de anisotropias com o campo magnético. Uma vez que o vetor magnetização tende a girar para a direção  $\langle 100 \rangle$  à medida que aumentamos a temperatura, a reorientação é completada em menores temperaturas para maiores valores de  $H$ , quando este é aplicado paralelo à direção  $\langle 100 \rangle$ . A magnetização é girada num processo de segunda ordem.

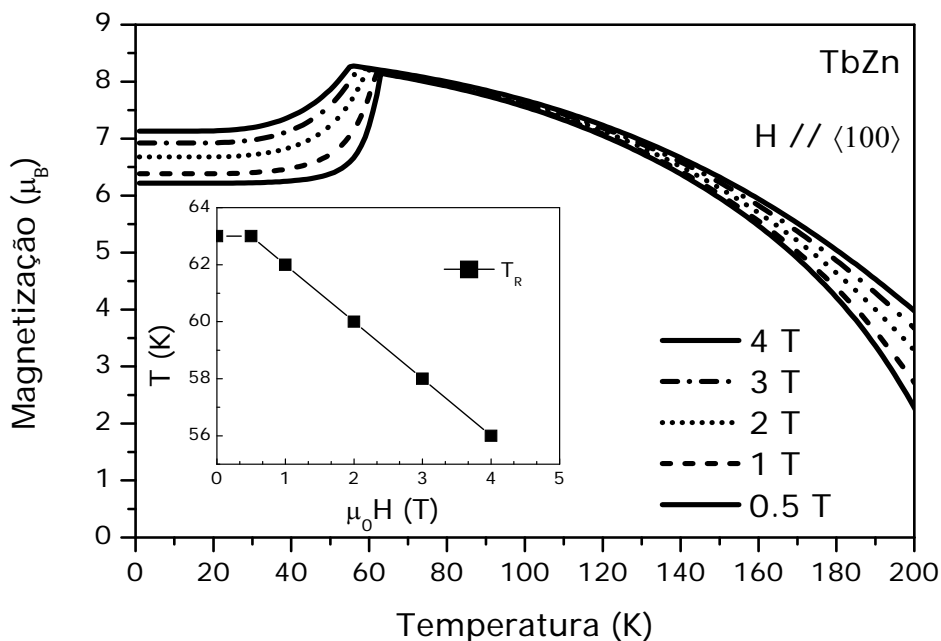


Figura 57: Magnetização do TbZn vs. temperatura calculada para diferentes valores de campo magnético aplicado ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$ . A temperatura de reorientação de spin ( $T_R$ ) é menor quanto maior é a intensidade do campo magnético.

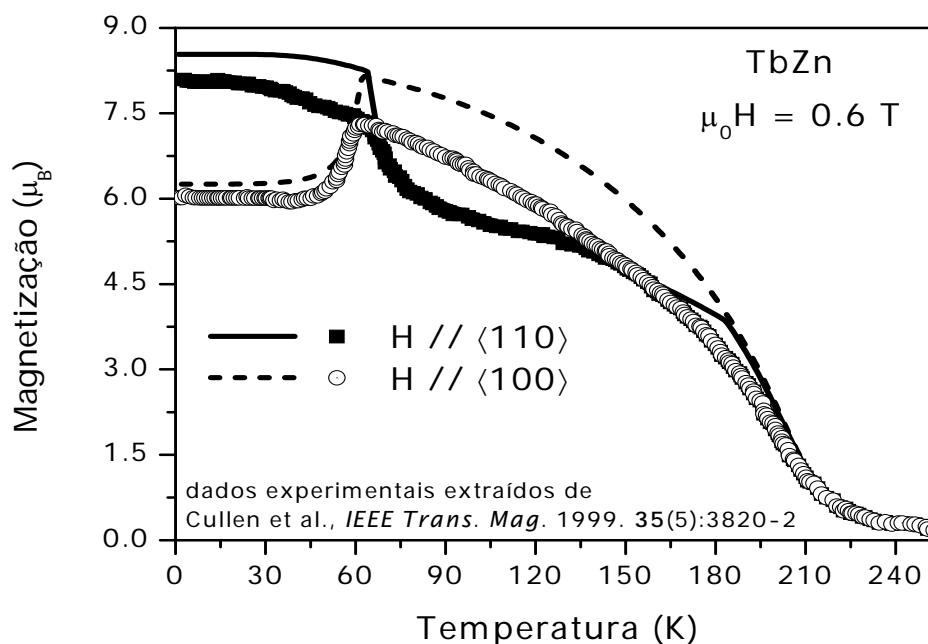


Figura 58: Magnetização do TbZn vs. temperatura calculada sob um campo de 0.6 T aplicado nas direções  $\langle 110 \rangle$  (curva cheia) e  $\langle 100 \rangle$  (curva tracejada). Os símbolos representam dados experimentais extraídos da Ref. [85].

A Figura 58 mostra curvas de magnetização em função da temperatura calculadas sob um campo de 0.6 T aplicado nas direções  $\langle 110 \rangle$  (linha cheia) e  $\langle 100 \rangle$  (linha tracejada). Também são mostrados dados experimentais extraídos da Ref. [85], que foram obtidos para  $H = 480$  kA/m ( $\mu_0 H \approx 0.6$  T) paralelo às direções  $\langle 110 \rangle$  (quadrados cheios) e  $\langle 100 \rangle$  (círculos

abertos). Pode-se notar um bom acordo entre os dados experimentais e teóricos, principalmente para temperaturas abaixo de 63 K e acima de 200 K. O perfil das curvas experimentais no intervalo de 63-200 K é bem reproduzido pelos nossos cálculos, no entanto, pode-se ver que a temperatura de realinhamento da magnetização calculada,  $T_{R2} = 191$  K, está acima do valor obtido experimentalmente (147 K), isto implica diretamente num diagrama de fases tal como o da Figura 56 construído a partir de dados experimentais.

Para termos uma descrição qualitativa sobre a reorientação da magnetização no plano xy, podemos usar uma aproximação fenomenológica e escrever a energia,  $\Phi$ , do sistema na forma

$$\Phi(\varphi, \varphi') = -\mu_0 H M(T) \cos(\varphi - \varphi') + \frac{1}{4} K_1^c(T) \sin^2(2\varphi). \quad (6.12)$$

Na relação acima  $M$  é a magnetização a campo nulo,  $\varphi$  e  $\varphi'$  são, respectivamente, os ângulos que a magnetização e o campo magnético fazem com a direção  $\langle 100 \rangle$ .  $K_1^c$  é a constante de anisotropia cúbica, a qual está relacionada à diferença entre a energia livre calculada na direção  $\langle 110 \rangle$  e a calculada na  $\langle 100 \rangle$ , i.e.,  $K_1^c = 4(F_{\langle 110 \rangle} - F_{\langle 100 \rangle})$ . Nesse modelo simples, para um dado ângulo  $\varphi'$  do campo magnético, a energia  $\Phi$  deve ser minimizada com relação a  $\varphi$  e pode-se obter a direção na qual a magnetização estaria apontando.

Por exemplo, sob campo magnético nulo a minimização de (6.12) leva à seguinte equação

$$\frac{1}{2} K_1^c \sin 4\varphi = 0, \quad (6.13)$$

cujos ângulos críticos são  $\varphi_0 = 0$  ou  $\pi/4$  no domínio  $0 \leq \varphi \leq \pi/4$ . O ângulo que minimiza a energia deve satisfazer a relação

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \right|_{\varphi=\varphi_0} = 2K_1^c \cos 4\varphi \Big|_{\varphi=\varphi_0} \geq 0. \quad (6.14)$$

Substituindo as soluções encontradas na relação acima encontramos que

$$\begin{cases} \varphi_{\min} = \frac{\pi}{4} & \text{para } K_1^c \leq 0, \\ \varphi_{\min} = 0 & \text{para } K_1^c \geq 0. \end{cases}$$

Ou seja, a direção  $\langle 110 \rangle$  é a de fácil magnetização quando  $K_1^c \leq 0$ , e a direção  $\langle 100 \rangle$  o será quando  $K_1^c \geq 0$ . Veja pela Figura 59 que a constante de anisotropia cúbica, conforme definida acima, é negativa para temperaturas menores que  $T_1$  e que acima de  $T_1$ ,  $K_1^c$  é positiva. Dessa

forma, vemos que o ângulo de orientação da magnetização muda de  $45^\circ$  na reorientação de spin, resultado obtido a partir do modelo microscópico conforme a Figura 55.

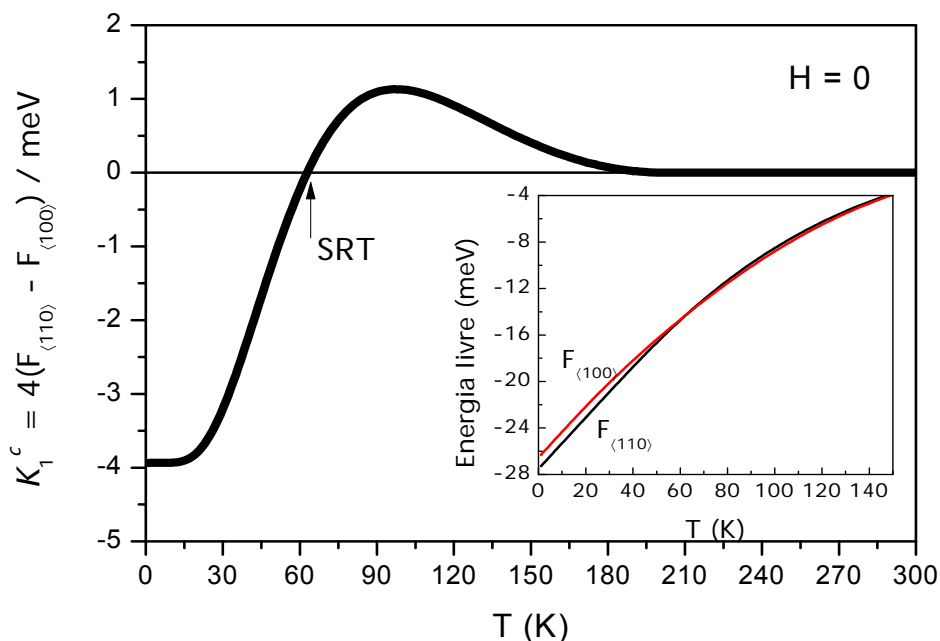


Figura 59: Constante de anisotropia cúbica calculada em função da temperatura a campo nulo. A figura inserida mostra o comportamento da energia livre calculada considerando-se a magnetização nas direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ .

No caso de campos magnéticos não nulos, minimizando-se (6.12) com relação a  $\varphi$  leva à seguinte condição para os ângulos críticos

$$\mu_0 H M \sin(\varphi - \varphi') + \frac{1}{2} K_1^c \sin(4\varphi) = 0. \quad (6.15)$$

Para o campo magnético aplicado na direção  $\langle 110 \rangle$ , o que corresponde a  $\varphi' = \pi/4$ , uma solução óbvia de (6.15) é  $\varphi_0 = \pi/4$ . Deve-se notar que  $\varphi_0 = 0$  não é solução dessa equação e, portanto, a transição de reorientação da direção  $\langle 110 \rangle$  para a  $\langle 100 \rangle$  não ocorre na presença do campo magnético, fato que é observado a partir de nosso modelo microscópico (veja pela Figura 55 que mesmo para um campo de 0.1 T esta transição não ocorre).

Quando H está paralelo à direção  $\langle 100 \rangle$ , i.e., quando  $\varphi' = 0$ , o valor  $\varphi = 0$  é sempre uma solução da equação (6.15). Entretanto, nossos resultados numéricos mostram que fases angulares ( $0 < \varphi < 45^\circ$ ) podem ser as mais estáveis dependendo da razão  $\mu_0 H M / K_1^c$ , e a magnetização neste caso é reorientada em um processo de segunda ordem, conforme os resultados obtidos a partir do hamiltoniano modelo (veja a Figura 57).

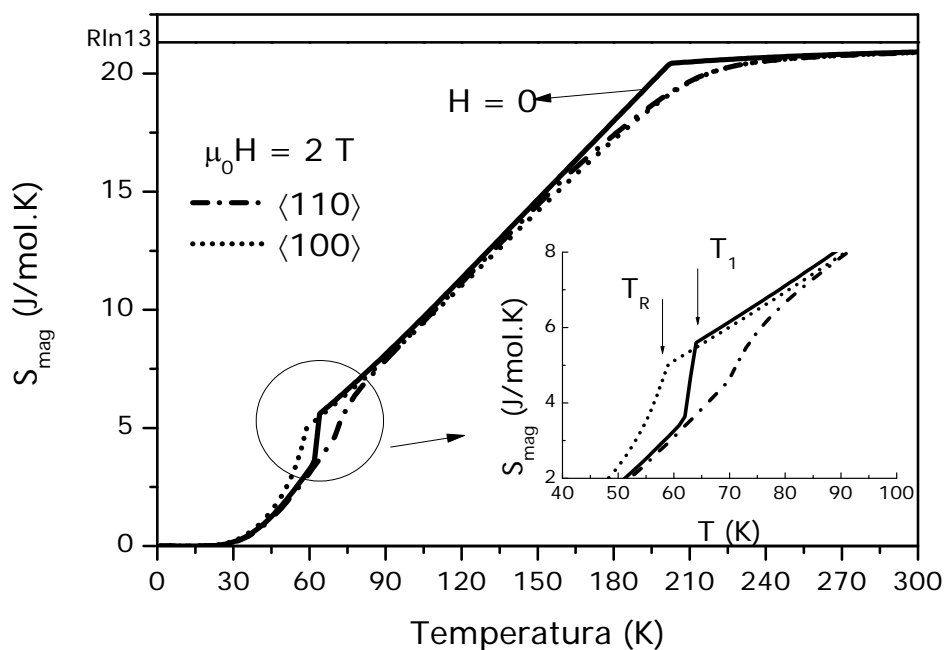


Figura 60: Entropia magnética do TbZn calculada vs. temperatura a campo nulo (curva cheia) e sob um campo magnético de 2 T aplicado nas direções  $\langle 110 \rangle$  (linha tracejada-pontilhada) e  $\langle 100 \rangle$  (linha pontilhada). A figura inserida mostra em detalhes a região ao redor de  $T_1$ .

A Figura 60 mostra a entropia magnética do composto TbZn calculada em função da temperatura. A curva cheia foi calculada a campo nulo, a descontinuidade na entropia em  $T_1$  deve-se à reorientação espontânea de spin (veja o detalhe na figura inserida). A curva tracejada-pontilhada foi calculada sob um campo magnético de 2 T aplicado na direção  $\langle 110 \rangle$ , e em todo o intervalo de temperatura ela vem por baixo da curva a campo nulo. A curva pontilhada foi obtida aplicando-se o campo de 2 T na direção  $\langle 100 \rangle$ . Note pela figura inserida que esta curva tem maiores valores de entropia do que a curva a campo nulo abaixo de  $T_1$ . É fácil ver da Figura 60 que duas regiões apresentam maior variação de entropia, quando comparamos a curva a campo nulo com as curvas com campo aplicado, e podemos esperar, portanto, dois picos na curva de  $-\Delta S$ . O primeiro pico, ao redor de  $T_1$ , relacionado às reorientações de spin, espontânea e induzidas pelo campo magnético. E o outro à transição ferro-paramagnética ao redor de  $T_C$ . A linha horizontal indica o limite de saturação máxima da entropia,  $R\ln(13)$ , o qual não é alcançado pela curva calculada devido à redução no momento orbital causada pelo campo cristalino, e que resulta num momento angular total menor que  $J = 6$ .

A Figura 61 mostra o calor específico total (magnético + rede + eletrônico) calculado em função da temperatura para diversos valores de campo magnético, o qual foi aplicado (a) na direção  $\langle 110 \rangle$ , e (b) na direção  $\langle 100 \rangle$ . Podemos ver na Figura 61 (a) dois picos nas curvas

de calor específico para campos menores que 6 T, que correspondem às sucessivas reorientações de spin induzidas pelo campo magnético que ocorrem em  $T_{R1}$  e  $T_{R2}$ . Na Figura 61 (b), os picos que aparecem no calor específico devem-se à reorientação de spin induzida pelo campo que ocorre em  $T_R$ , note que  $T_R$  decresce conforme o campo magnético aumenta.

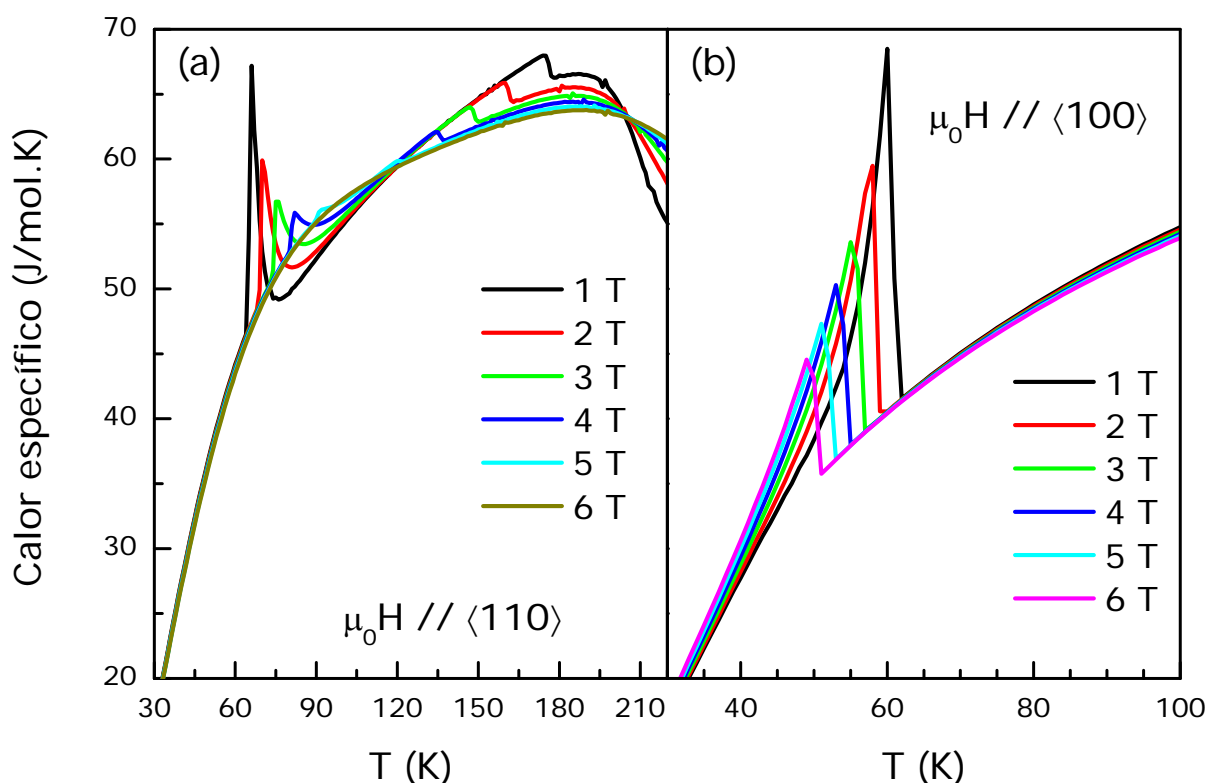


Figura 61: Calor específico total calculado em função da temperatura sob diversos campos magnéticos aplicados (a) na direção  $\langle 110 \rangle$  e (b) na direção  $\langle 100 \rangle$ . Os picos que aparecem em (a) abaixo de 150 K ocorrem em  $T_{R1}$ , e os que aparecem acima desta temperatura ocorrem em  $T_{R2}$ . Em (b) os picos ocorrem em  $T_R$ .

A Figura 62 (a) mostra a variação isotérmica da entropia do TbZn calculada em função da temperatura sob uma variação de campo magnético de 0 a 2 T. Para o campo aplicado na direção  $\langle 110 \rangle$  (linha sólida) pode-se notar dois picos positivos bem definidos. O primeiro pico ( $-\Delta S_T = 8.9 \text{ J/kg.K}$ ) corresponde à reorientação espontânea de spin em  $T_1$  e o segundo pico ( $-\Delta S_T = 5.5 \text{ J/kg.K}$ ) à transição de fase ferro-paramagnética em  $T_C$ . Observe ainda dois picos secundários, indicados pelas setas, correspondentes às reorientações de spin induzidas pelo campo magnético em  $T_{R1}$  e  $T_{R2}$  (veja também a Figura 54). O comportamento do tipo mesa (table-like) no intervalo de temperatura entre 103 K e 160 K, deve-se à diminuição praticamente linear da magnetização neste intervalo de temperatura (ver Figura 54). Quando o campo é aplicado na direção  $\langle 100 \rangle$  (linha tracejada-pontilhada) observamos um efeito magnetocalórico inverso, característico de reorientações de spin induzidas pelo

campo magnético, para temperaturas abaixo de  $T_1$ . O pico negativo em  $-\Delta S_T$  em  $T_R = 60$  K assume o valor  $-8.4$  J/kg.K. A mudança de sinal na curva da variação da entropia magnética ocorre em  $T_1$ , conforme indicado pela seta. A variação adiabática da temperatura, Figura 62 (b), mostra um comportamento similar a  $-\Delta S_T$ , apesar de um valor maior de  $\Delta T_S$  ser observado ao redor de  $T_C$  ( $\Delta T_S = 3.9$  K) do que de  $T_1$  ( $\Delta T_S = 2.6$  K).

Na Figura 63 a variação isotérmica da entropia vs. T para o TbZn foi calculada para diversas variações do campo magnético aplicado. Quando H é aplicado paralelo a  $\langle 110 \rangle$ , Figura 63 (a), notamos, no intervalo de temperatura entre 100 e 160 K, que o perfil da curva de  $-\Delta S_T$  muda de table-like, sob variações de campo de 0 a 2 T e 0 a 3 T, para uma parábola ao redor de 120 K, quando  $\mu_0 H$  varia de 0 a 5 T. Isto se deve a uma mudança no perfil da magnetização com a temperatura quando calculada sob o campo de 5 T, neste caso a segunda reorientação ocorre de forma não-linear. Importante notar que maiores variações do campo magnético não levam a tão grandes variações de entropia ao redor de  $T_1$ , em contraste com o observado ao redor de  $T_C$ .  $-\Delta S_T$  aumenta de 8.9 J/kg.K (5.5 J/kg.K) para 10 J/kg.K (9.8 J/kg.K) em  $T_1$  ( $T_C$ ) para as variações de 0 a 2 T e 0 a 5 T, respectivamente. Com o campo aplicado na direção  $\langle 100 \rangle$ , Figura 63 (b), maiores variações do campo magnético deslocam o pico negativo em  $-\Delta S_T$  para menores temperaturas, a variação isotérmica da entropia varia de  $-8.4$  J/kg.K em  $T_R = 60$  K ( $\mu_0 \Delta H$  de 0 a 2 T) para  $-9.2$  J/kg.K em  $T_R = 54$  K ( $\mu_0 \Delta H$  de 0 a 5 T).

Uma maior variação de  $-\Delta S_T$  ocorre em  $T_C$  do que ao redor das reorientações de spin, quando comparamos as curvas de  $\mu_0 \Delta H = 2$  T e  $\mu_0 \Delta H = 5$  T, e pode ser associada à natureza das diferentes transições. A transição ferro-paramagnética tem uma natureza do tipo ordem-desordem, enquanto as transições de reorientação de spin são do tipo ordem-ordem.

A Figura 64 mostra a variação anisotrópico-isotérmica da entropia do TbZn vs. temperatura, calculada a partir da diferença entre as entropias das direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ , obtida para  $\mu_0 H = 2, 3$  e 5 T. Os picos das curvas ocorrem nas temperaturas de reorientação induzidas pelo campo magnético,  $T_R$  (conforme figura inserida na Figura 57), note que para maiores campos o pico se desloca para a esquerda conforme esperamos que aconteça. O EMC anisotrópico inverso observado em  $T > 100$  K, deve-se ao fato de que nesta região a magnetização para  $H // \langle 100 \rangle$  decresce mais rapidamente do que quando  $H // \langle 110 \rangle$ , o que leva a um maior valor  $-\Delta S_T \times T$  nesta região na direção  $\langle 100 \rangle$ , conforme Figura 62.

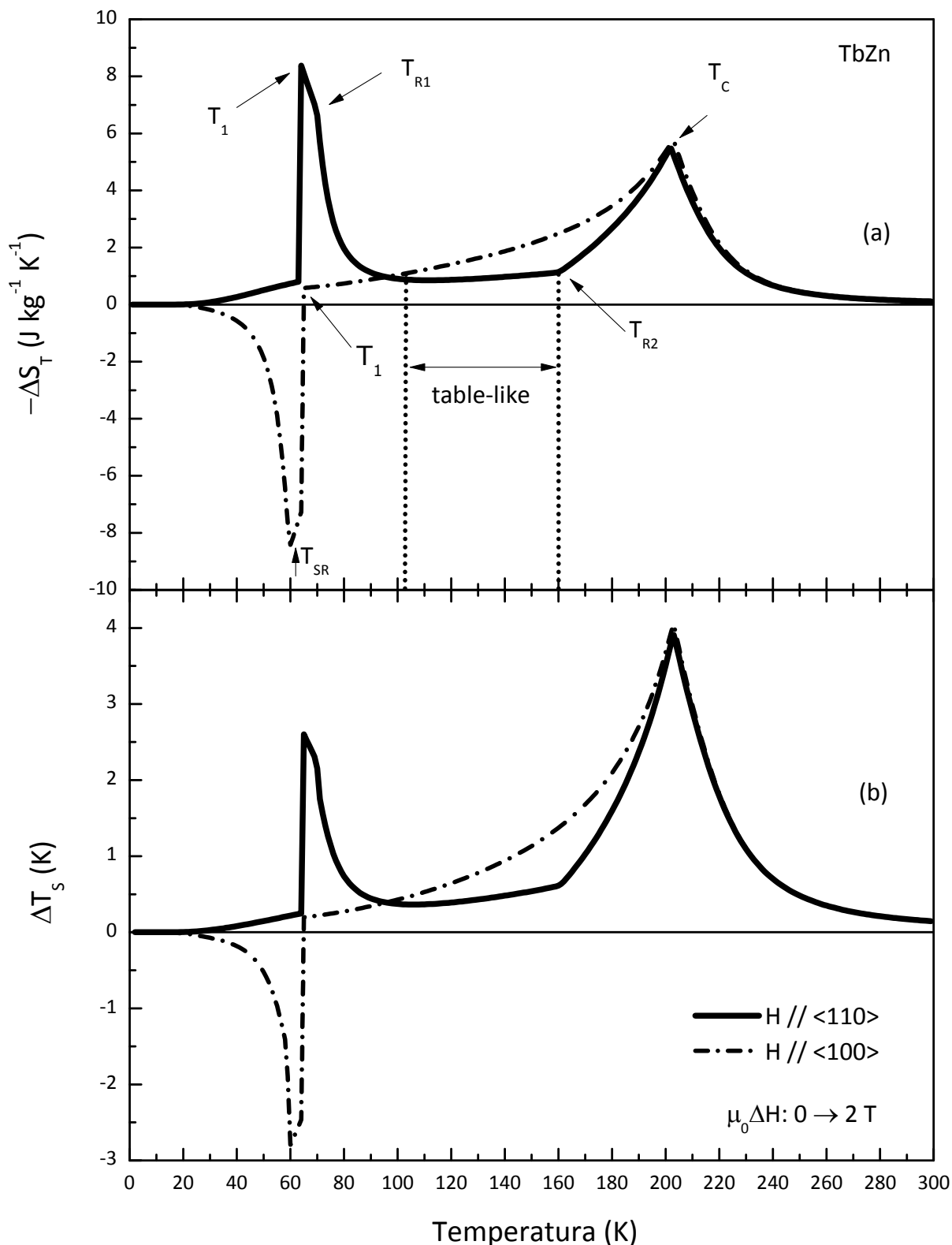


Figura 62: (a) Variação isotérmica da entropia e (b) variação adiabática da temperatura vs. temperatura calculadas sob uma variação na intensidade do campo magnético de 0 a 2 T nas direções  $\langle 110 \rangle$  (linhas cheias) e  $\langle 100 \rangle$  (linhas tracejadas-pontilhadas) no TbZn. As setas indicam as várias reorientações de spin. Um comportamento do tipo table-like é observado no intervalo de 103 até 160 K.



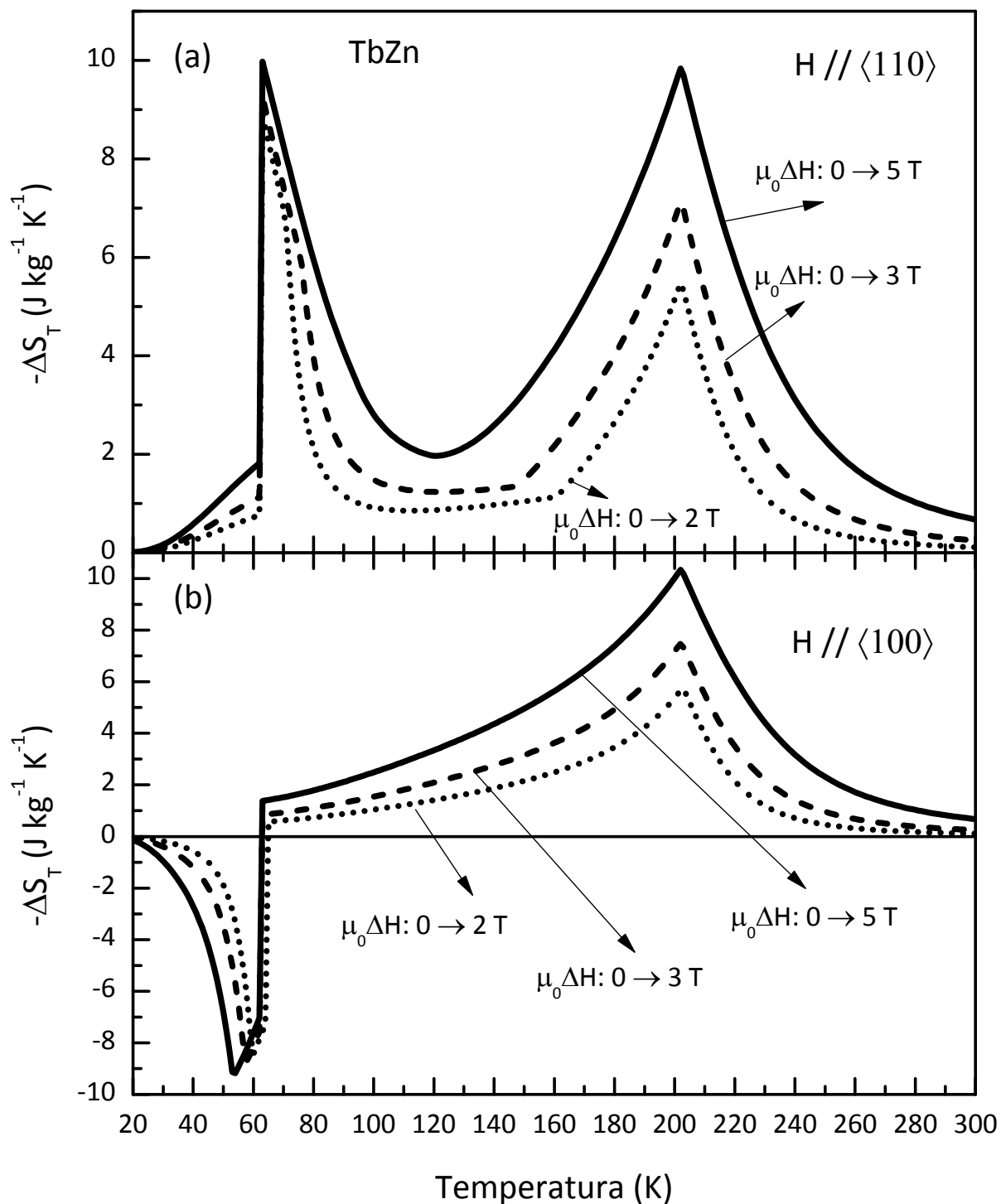


Figura 63:  $-\Delta S_T$  vs. temperatura calculada sob algumas variações do campo magnético aplicado (a) na direção  $\langle 110 \rangle$  e (b) na direção  $\langle 100 \rangle$ .

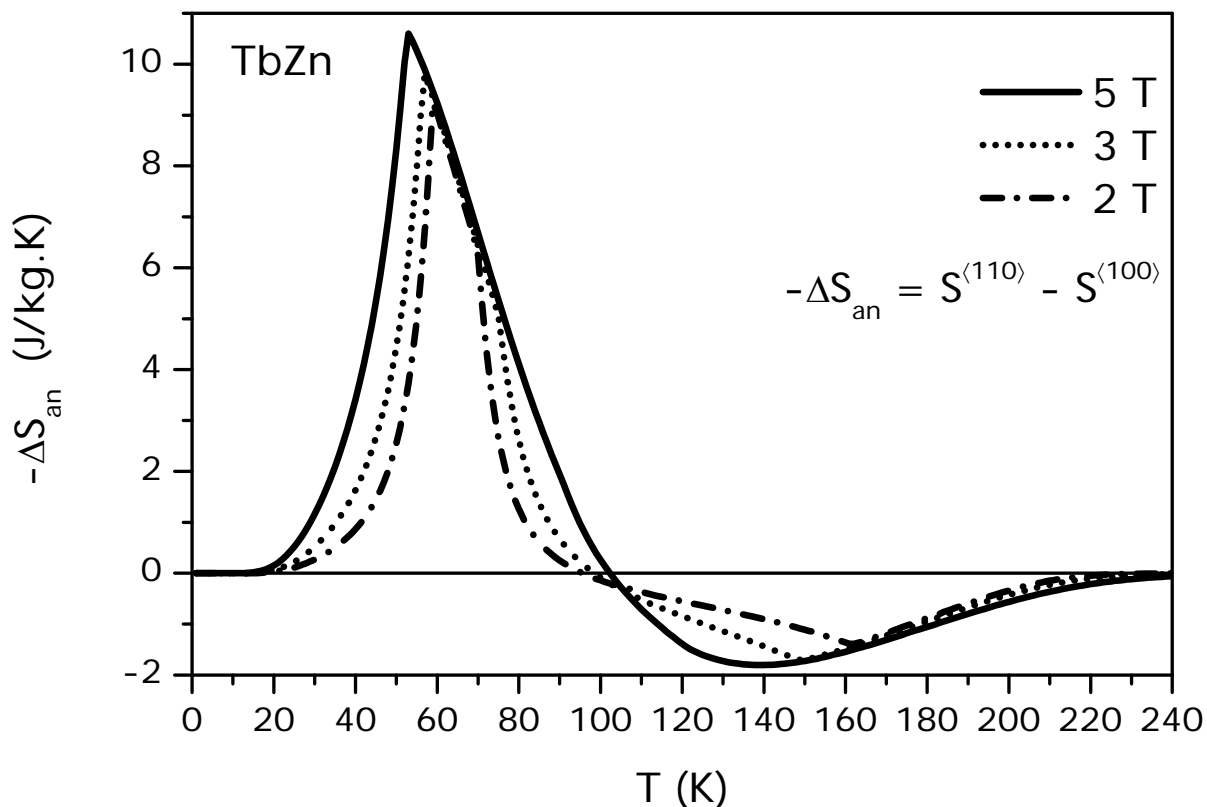


Figura 64: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia do TbZn vs. temperatura, obtida pela diferença entre as entropias calculadas na direção  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$  para diversos campo magnéticos.

### 6.2.2 HoZn

Para os cálculos do efeito magnetocalórico no HoZn, consideramos o momento angular total  $J$  e o fator de Landé  $g$  obtidos das regras de Hund. O parâmetro de troca  $\lambda = 53.5 \text{ T}^2/\text{meV}$  foi escolhido para reproduzir a temperatura de Curie do HoZn,  $T_C = 74 \text{ K}$ . Os parâmetros de campo cristalino,  $x = 0.08$  e  $W = 0.031 \text{ meV}$ , e de acoplamento quadrupolar  $G_1 = -0.396 \times 10^{-3} \text{ meV}$  e  $G_2 = 2.15 \times 10^{-3} \text{ meV}$  foram extraídos da Ref. [84].  $\bar{\gamma} = 10 \text{ mJ/mol.K}^2$  e  $\theta_b = 173 \text{ K}$  foram assumidos como reportados na Ref. [81].

O cálculo foi feito partindo da diagonalização do hamiltoniano (6.2), e da subsequente obtenção autoconsistente das três componentes da magnetização  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  e dos valores médios dos cinco operadores de Stevens de 2ª ordem  $O_2^0$ ,  $O_2^2$ ,  $P_{xy}$ ,  $P_{yz}$  e  $P_{zx}$ . A autoconsistência foi feita assumindo um valor inicial para estas oito quantidades, e uma precisão de 0.0001 entre o valor inicial considerado e o valor calculado. Durante os cálculos, realizados aumentando a temperatura, consideramos a magnetização inicialmente na

direção  $\langle 110 \rangle$  (DFM em baixas temperaturas, ver Tabela 6) e a autoconsistência automaticamente leva à mudança de eixo fácil da  $\langle 110 \rangle$  para a  $\langle 111 \rangle$  em  $T_1 = 23$  K.

A Figura 65 mostra o calor específico do HoZn vs. temperatura obtido a campo nulo. A curva cheia mostra o resultado teórico considerando todas as contribuições interativas ao hamiltoniano modelo (troca + CC + quadrupolar), e a curva pontilhada o resultado obtido considerando-se apenas a troca e o campo cristalino ( $\lambda = 58$  T<sup>2</sup>/meV,  $x = 0.67$  e  $W = 0.172$  meV), conforme a Ref. [81]. Note que em ambos os casos a reorientação espontânea de spin (destacada e indicada pela seta) é bem reproduzida por ambos os conjuntos de parâmetros. E que em ambos os casos o ajuste na região entre  $35$  K  $< T < T_c$  não é muito bom, o que pode representar alguma limitação no modelo. Entretanto, o termo quadrupolar é necessário para ajustar as curvas de magnetização vs. campo magnético (Figura 66) do HoZn em  $T = 4.2$  K. Isto porque o modelo usando apenas a troca e o campo cristalino prevê um campo crítico de reorientação, quando  $H$  é paralelo à direção  $\langle 111 \rangle$  muito maior que o verificado experimentalmente, conforme a Ref. [84].

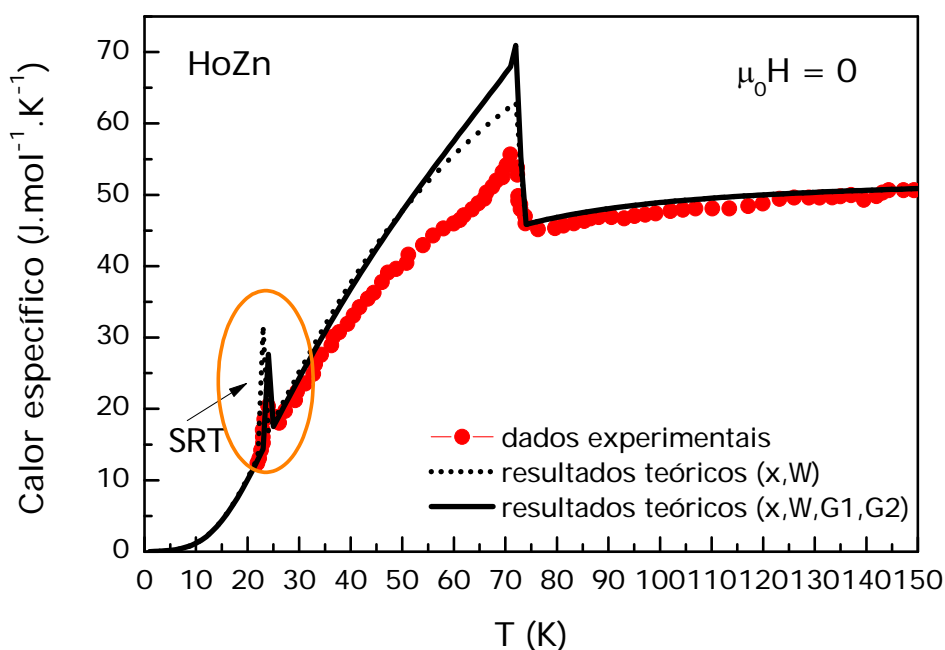


Figura 65: Calor específico do HoZn vs. temperatura a campo nulo. A curva cheia mostra os resultados teóricos obtidos com o modelo completo, a curva pontilhada mostra os resultados do modelo sem considerar o termo quadrupolar e os círculos cheios mostram resultados experimentais[81].

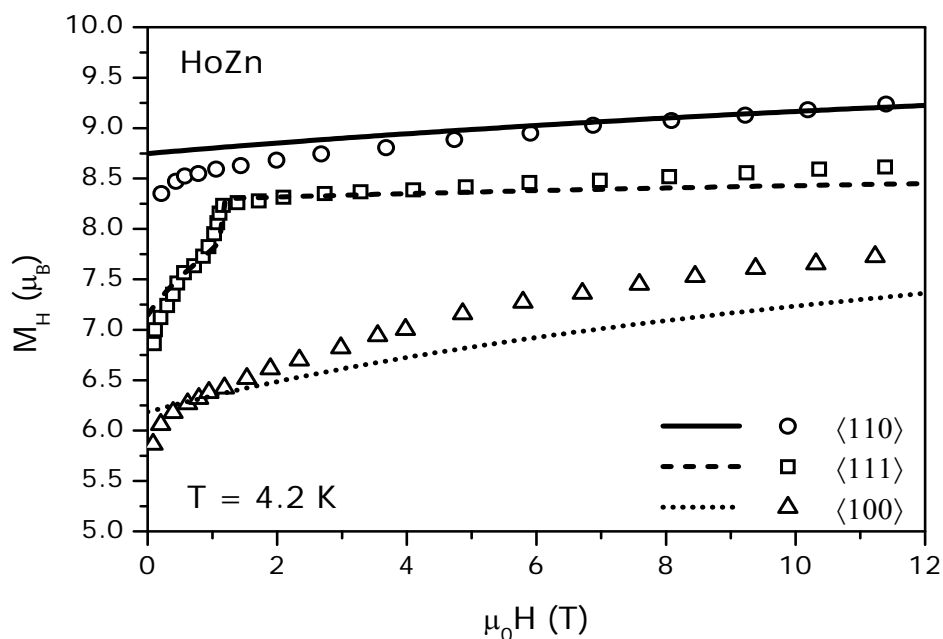


Figura 66: Magnetização do HoZn vs. campo magnético calculada nas direções  $\langle 110 \rangle$  (linha cheia),  $\langle 111 \rangle$  (linha tracejada) e  $\langle 100 \rangle$  (linha pontilhada). Os símbolos representam dados experimentais[84].

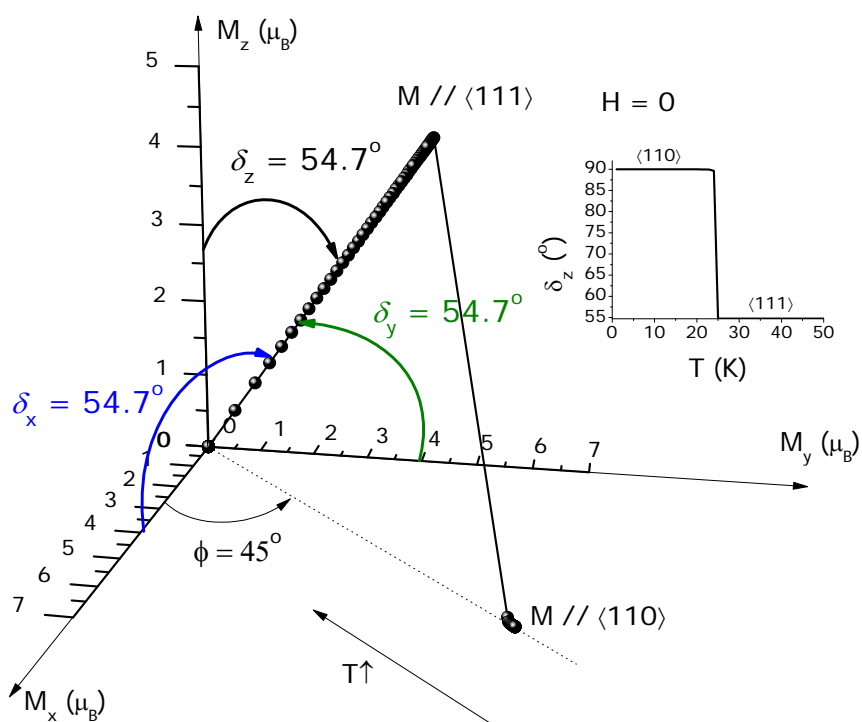


Figura 67: Representação 3-dimensional da magnetização do HoZn calculada a campo nulo, no espaço formado pelas componentes  $M_x$ ,  $M_y$  e  $M_z$ . Note o salto da magnetização da direção  $\langle 110 \rangle$  para a  $\langle 111 \rangle$ .

A Figura 67 mostra uma representação tridimensional da magnetização do HoZn, a campo nulo, no espaço formado pelas componentes  $M_x$ ,  $M_y$  e  $M_z$ . A temperatura aumenta no sentido da origem, conforme indicado pela seta. Note que a magnetização está inicialmente na direção  $\langle 110 \rangle$  (no plano  $xy$ ) e acima de  $T_1 = 23$  K ela passa a apontar ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$ . A figura inserida mostra a dependência com a temperatura do ângulo  $\delta_z = \tan^{-1}(\sqrt{M_x^2 + M_y^2}/M_z)$  entre a magnetização e o eixo  $z$ , o qual varia, num processo de primeira ordem, de  $90^\circ$  para  $54.7^\circ$  em  $T_1$ . A reorientação espontânea de spin neste caso deve-se a uma competição entre os termos quadrupolares do hamiltoniano (6.2). Veja na Figura 68 que em  $T < T_1$ , as médias  $\langle O_2^0 \rangle$  e  $\langle P_{xy} \rangle$  são não-nulas, enquanto  $\langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle = 0$ , e  $M$  é paralela à direção  $\langle 110 \rangle$ . Em  $T_1$ ,  $\langle O_2^0 \rangle$  se anula e temos  $\langle P_{xy} \rangle = \langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle \neq 0$ , e  $M$  fica paralela à  $\langle 111 \rangle$ . Acima da temperatura crítica todos os valores médios se anulam.

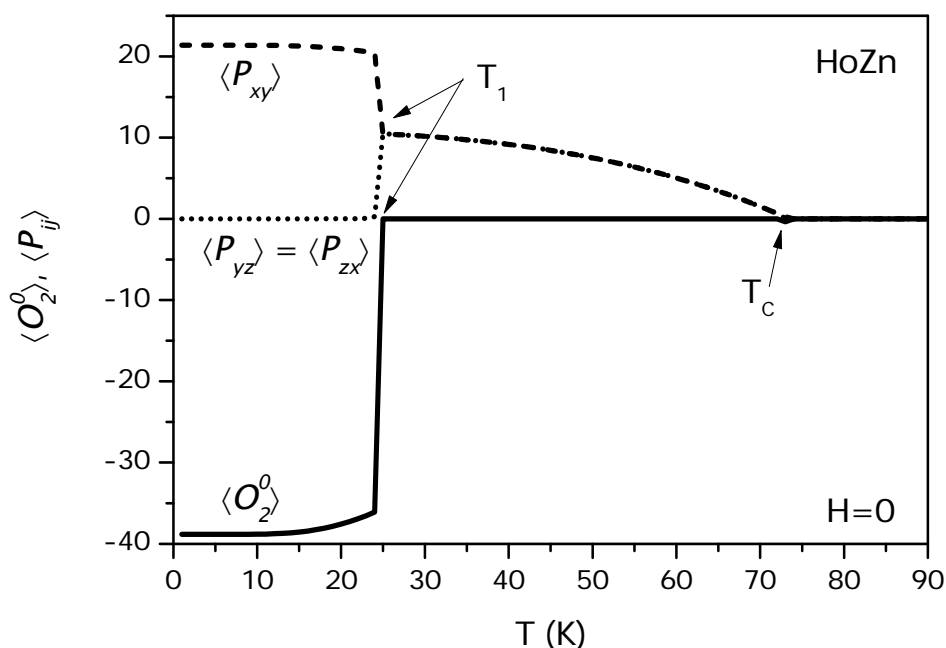


Figura 68: Valor médio dos operadores de Stevens de 2ª ordem  $O_2^0$  (linha sólida),  $P_{xy}$  (linha tracejada) e  $P_{yz} = P_{zx}$  (linha pontilhada), calculado em função da temperatura a campo nulo. A média do operador  $O_2^2$  é sempre nula e por isso não é mostrada no gráfico.

A Figura 69 mostra uma representação tridimensional da magnetização obtida sob um campo magnético de 2 T aplicado nas 3 principais direções cristalográficas,  $\langle 110 \rangle$  (símbolos e linha vermelhos),  $\langle 111 \rangle$  (símbolos pretos) e  $\langle 100 \rangle$  (símbolos e linha azuis).

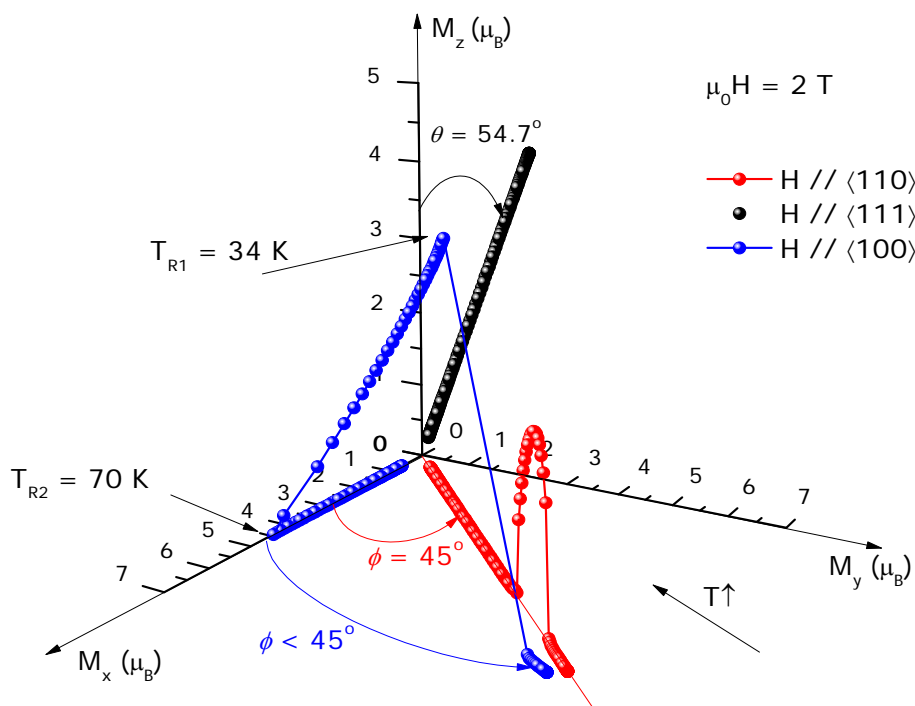


Figura 69: Representação 3-dimensional da magnetização do HoZn, calculada sob um campo magnético de 2 T aplicado nas direções cristalográficas  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ , no espaço formado pelas componentes  $M_x$ ,  $M_y$  e  $M_z$ . A temperatura aumenta no sentido da origem.

Com o campo de 2 T aplicado na direção  $\langle 110 \rangle$ , a magnetização sai do plano  $xy$  à medida que se aumenta a temperatura, o que é consequência da competição entre os termos quadrupolares. Veja na Figura 70 que no intervalo de temperatura entre  $T_{R1} = 42$  K e  $T_{R2} = 61$  K, em que a magnetização sai do plano  $xy$ , as médias  $\langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle$  são não-nulas. A presença do campo na direção  $\langle 110 \rangle$  faz com que  $M$  volte a ficar em paralelo com  $H$  para  $T > T_{R2}$ . É importante dizer que para  $\mu_0 H \leq 2.4$  T, observamos duas reorientações de spin, uma de primeira ordem, quando a magnetização sai da  $\langle 110 \rangle$  para uma direção arbitrária  $\langle \nu\nu\nu \rangle$ , e outra quando  $M$  retorna para a direção  $\langle 110 \rangle$ , num processo de segunda ordem, conforme mostra o diagrama de reorientação de spin (DRS) da Figura 73 (a). Para campos maiores que 2.4 T, nenhuma reorientação de spin é esperada, uma vez que neste caso  $\langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle = 0$  em qualquer temperatura.

Quando o campo é aplicado na direção  $\langle 111 \rangle$ , vemos do DRS da Figura 73 (b) que apenas para  $\mu_0 H < 0.5$  T são esperadas reorientações de spin de direções arbitrárias  $\langle \nu\nu\nu \rangle$  para a  $\langle 111 \rangle$ . E sob campos maiores que 0.5 T a magnetização é paralela ao campo em qualquer temperatura, conforme vemos na Figura 69. Neste caso, abaixo da linha de reorientação, os valores médios  $\langle O_2^0 \rangle$  e  $\langle P_{xy} \rangle$  são não-nulos, e as médias  $\langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle$  próximas

de zero. Acima da linha de reorientação e para campos maiores que 0.5 T, as médias  $\langle P_{xy} \rangle = \langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle \neq 0$ , em qualquer temperatura, enquanto  $\langle O_2^0 \rangle$  é nula. Este fato é ilustrado na Figura 71.

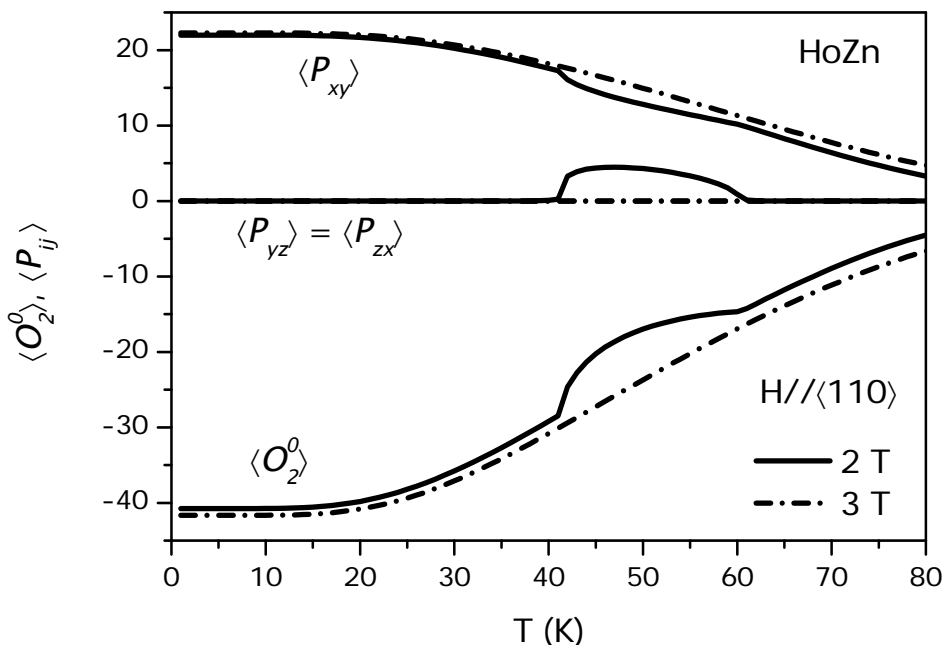


Figura 70: Valor médio dos operadores de Stevens de 2ª ordem obtidos em função da temperatura sob campos magnéticos aplicados na direção  $\langle 110 \rangle$ . As linhas sólidas mostram os cálculos feitos sob um campo de 2 T, as linhas tracejadas-pontilhadas são os resultados para  $\mu_0 H = 3$  T. A média do operador  $O_2^2$  é sempre nula e por isso não é mostrada no gráfico.

Com o campo magnético aplicado na direção  $\langle 100 \rangle$  o cenário é ainda mais interessante. Primeiro observamos uma reorientação de spin de primeira ordem de uma direção  $\langle uv0 \rangle$ , no plano  $xy$ , para outra direção arbitrária  $\langle uvw \rangle$  no espaço. À medida que a temperatura aumenta outra reorientação de spin ocorre, esta de segunda ordem, e a magnetização se alinha com o campo na  $\langle 100 \rangle$ , os símbolos em azul da Figura 69 mostram este comportamento no caso  $\mu_0 H = 2$  T. Para campos de intensidade maior que 9 T, a reorientação  $\langle uv0 \rangle \rightarrow \langle uvw \rangle$  desaparece, e apenas reorientações  $\langle uv0 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$  são previstas, conforme o DRS da Figura 73 (c). Na Figura 72, vemos as médias dos operadores de Stevens de 2ª ordem. Neste caso, a média  $\langle O_2^0 \rangle$  é diferente de zero, e se iguala em valor absoluto a  $\langle O_2^2 \rangle$  acima da linha de  $T_{R1}$ . As reorientações  $\langle uvw \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$  são completadas sempre que  $|\langle O_2^0 \rangle| = |\langle O_2^2 \rangle|$  e  $\langle P_{xy} \rangle = \langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle = 0$ .

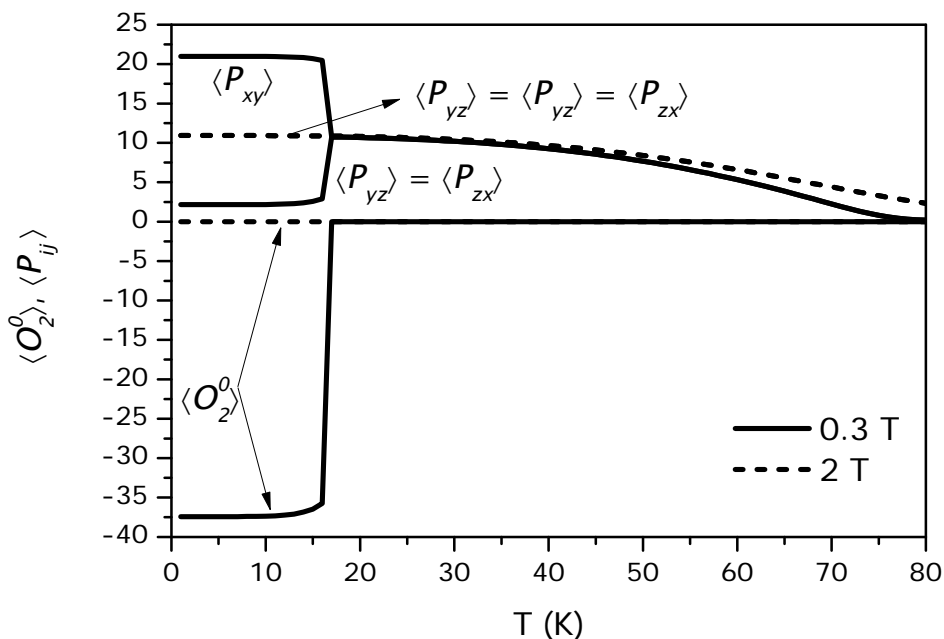


Figura 71: Valores médios dos operadores  $O_2^0$ ,  $P_{xy}$ ,  $P_{yz}$  e  $P_{zx}$  obtidos em função da temperatura sob campos magnéticos aplicados na direção  $\langle 111 \rangle$ . As linhas sólidas mostram os cálculos feitos sob  $\mu_0 H = 0.3$  T, as linhas tracejadas são os resultados para  $\mu_0 H = 2$  T. A média do operador  $O_2^2$  é sempre nula e por isso não é mostrada no gráfico.

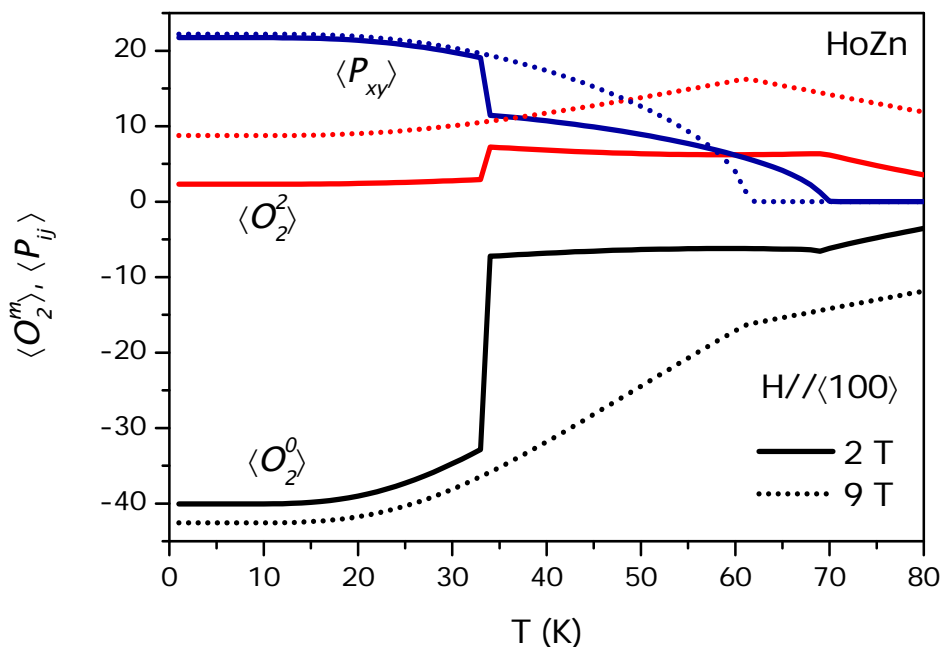


Figura 72: Médias dos operadores  $O_2^0$  (curvas pretas),  $O_2^2$  (curvas vermelhas) e  $P_{xy}$  (curvas azuis) obtidas em função da temperatura sob campos magnéticos aplicados na direção  $\langle 100 \rangle$ . As linhas sólidas mostram os cálculos feitos sob  $\mu_0 H = 2$  T, as linhas tracejadas são os resultados para  $\mu_0 H = 9$  T.



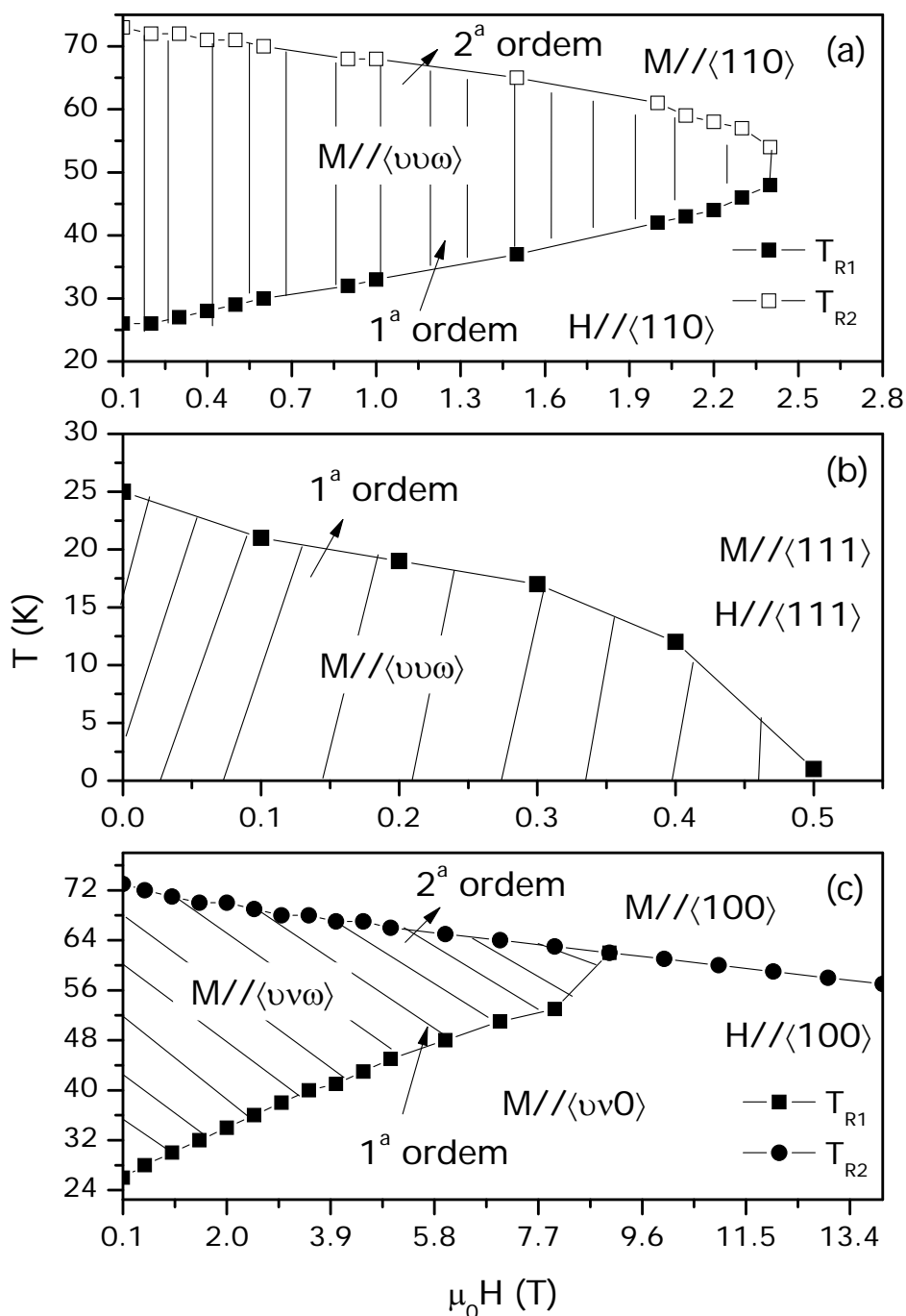


Figura 73: Diagramas de reorientação de spin do HoZn, obtidos aplicando o campo magnético na (a)  $\langle 110 \rangle$ , (b)  $\langle 111 \rangle$  e (c)  $\langle 100 \rangle$ . As linhas ligando os pontos servem como guias para os olhos.

A seguir analisamos o efeito magnetocalórico (usual e anisotrópico) no HoZn. Os potenciais usuais foram obtidos das relações (2.1) e (2.2) nas três direções cúbicas principais. O efeito magnetocalórico anisotrópico foi calculado a partir das relações (2.24) e (2.25), com o campo magnético sendo girado da direção  $\langle 111 \rangle$  para as direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ .

A Figura 74 mostra o efeito magnetocalórico calculado para o HoZn sob um campo magnético de 2 T aplicado nas principais direções cristalográficas. Quando H é paralelo à  $\langle 111 \rangle$  (curvas pretas na figura) observamos um efeito inverso em  $-\Delta S_T$  e  $\Delta T_S$  abaixo de  $T_1$ , e o sinal se inverte na temperatura de reorientação espontânea de spin. Acima de  $T_1$  as curvas comportam-se conforme esperado para um ferromagneto, o máximo em  $-\Delta S_T$  ( $\Delta T_S$ ) é de 11.97 J/kg.K (3.4 K) ao redor de  $T_C$ . Com o campo na direção  $\langle 110 \rangle$  (curvas vermelhas), vemos que  $-\Delta S_T$  e  $\Delta T_S$  aumentam com a temperatura até próximo de  $T_1$ , onde ocorre uma descontinuidade em ambos devido à reorientação espontânea de spin. Na reorientação induzida pelo campo magnético em  $T_{R1}^{(110)} = 42$  K, notamos uma diminuição nas quantidades magnetocalóricas, e na outra temperatura de reorientação induzida pelo campo  $T_{R2}^{(110)} = 61$  K, notamos uma quina nas curvas, a qual é seguida pelo aumento das curvas do EMC até a temperatura crítica e posterior redução das mesmas com maior aumento da temperatura. Para o caso em que o campo está na direção  $\langle 100 \rangle$  (linhas azuis) a situação é similar ao caso precedente, entretanto, a diminuição em  $-\Delta S_T$  e  $\Delta T_S$  ao redor de  $T_{R1}^{(100)} = 34$  K é mais brusca e a quina em  $T_{R2}^{(100)} = 69$  K é mais visível.

Na Figura 75 a variação isotérmica da entropia do HoZn foi calculada em função da temperatura sob variações de campo magnético de 0 a 2 T (linha pontilhadas), 0 a 3 T (linhas tracejadas) e 0 a 5 T (linhas cheias) nas direções (a)  $\langle 111 \rangle$ , (b)  $\langle 110 \rangle$  e (c)  $\langle 100 \rangle$ . Note que em todas as curvas há uma descontinuidade em  $T_1$ . Em (a) vemos que o efeito inverso quase não muda sob maiores valores de  $\Delta H$ . Em (b) deve-se notar que as curvas de  $\mu_0 \Delta H = 3$  e 5 T diferem levemente do perfil da curva de 2 T no intervalo  $40 < T < 62$  K devido à ausência de reorientações induzidas pelo campo nestes casos, conforme o DRS da Figura 73 (a). Em (c) vê-se claramente que o perfil das curvas é o mesmo e as anomalias nas curvas da variação da entropia seguem o DRS da Figura 73 (c).

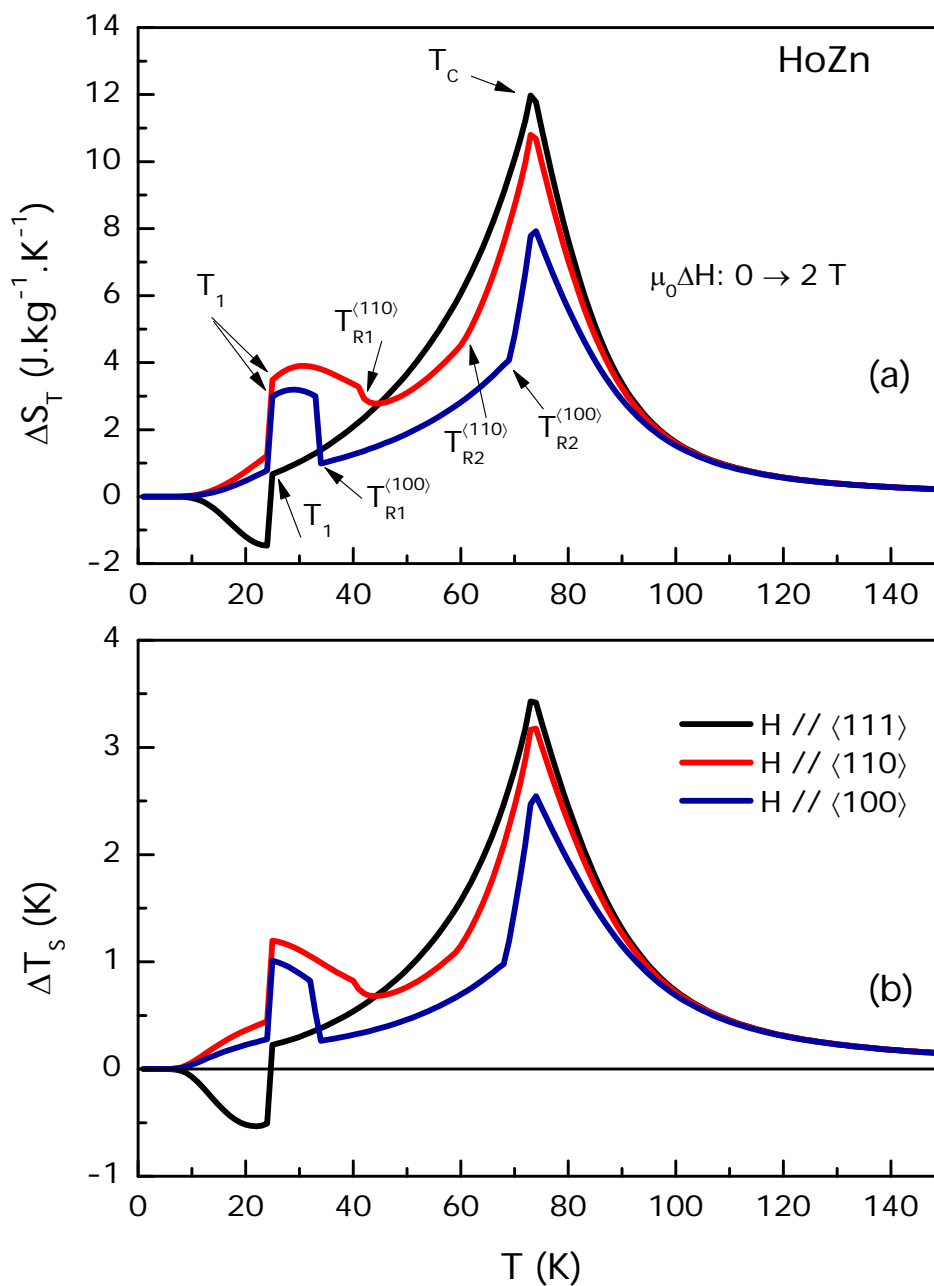


Figura 74: (a) Variação isotérmica da entropia e (b) variação adiabática da temperatura do HoZn vs. temperatura calculados sob uma variação de campo de 0 a 2 T nas direções  $\langle 111 \rangle$  (linhas pretas),  $\langle 110 \rangle$  (linhas vermelhas) e  $\langle 100 \rangle$  (linhas azuis).

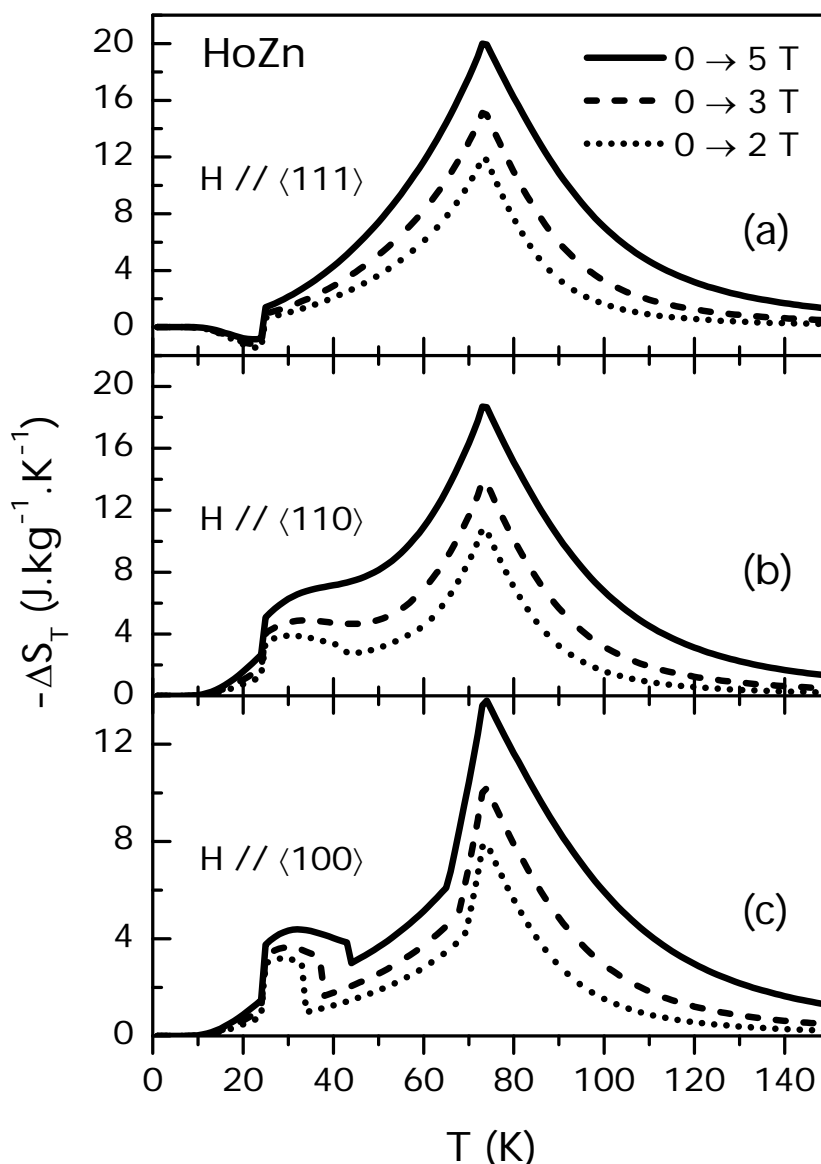


Figura 75: Variação isotérmica da entropia do HoZn calculada sob diversos campos magnéticos aplicados nas direções (a)  $\langle 111 \rangle$ , (b)  $\langle 110 \rangle$  e (c)  $\langle 100 \rangle$  em função da temperatura.

A Figura 76 mostra curvas de  $-\Delta S_{an}$  e  $\Delta T_{an}$  vs. temperatura para o HoZn. Os resultados foram obtidos usando as relações (3.1) e (3.2) variando-se a direção de diversos campos magnéticos da direção  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$  (a) e (c) e da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 100 \rangle$  (b) e (d). Em todas as curvas vemos um efeito magnetocalórico anisotrópico inverso, que é consequência da combinação entre a reorientação espontânea de spin e da primeira reorientação induzida pelo campo em  $T_{R1}$ . Os picos positivos ocorrem ao redor das temperaturas de reorientação  $T_{R2}$ . Note de (a) e (c) que o efeito inverso aumenta com o aumento da intensidade do campo aplicado, enquanto o pico positivo pouco varia, apesar de se deslocar de acordo com as temperaturas de reorientação. Da Figura 76 (b) e (d), observamos o contrário, o pico

negativo é pouco sensível ao campo magnético, enquanto o pico positivo, que ocorre em  $T_{R2}^{(100)}$  (conforme o DRS da Figura 73 (c)), é bem definido e aumenta com o campo magnético.

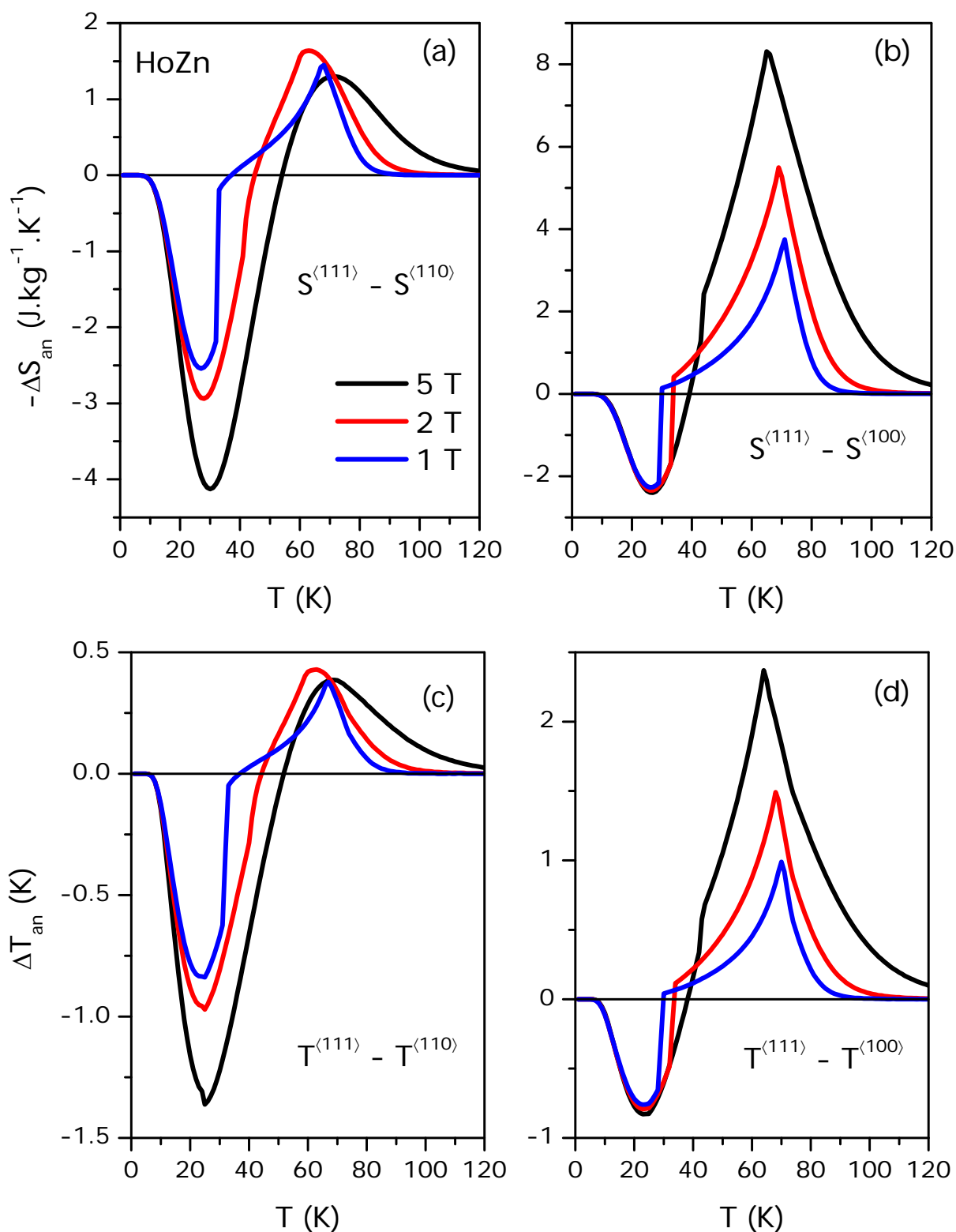


Figura 76: Variação anisotrópico-isotérmica da entropia (a) e (b) e variação anisotrópico-adiabática da temperatura (c) e (d) do HoZn vs. temperatura calculada para diversos campos magnéticos. Em (a) e (c) a direção do campo foi variada da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$ , em (b) e (d) a direção do campo mudou da  $\langle 111 \rangle$  para a  $\langle 100 \rangle$ .

## 6.2.3 ErZn

O composto ErZn é um ferromagneto com  $T_c = 17$  K e eixo fácil de magnetização ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$  [84,88]. Para o estudo deste composto usamos os parâmetros listados na Tabela 6. Os parâmetros de campo cristalino  $x = 0.16$  e  $W = -0.052$  meV, e os coeficientes de acoplamento quadrupolar  $G_1 = 0.129 \times 10^{-3}$  meV e  $G_2 = 0.946 \times 10^{-3}$  meV foram extraídos da Ref. [84]. O fator de Landé  $g$  e o momento angular total  $J$  foram obtidos das regras de Hund.

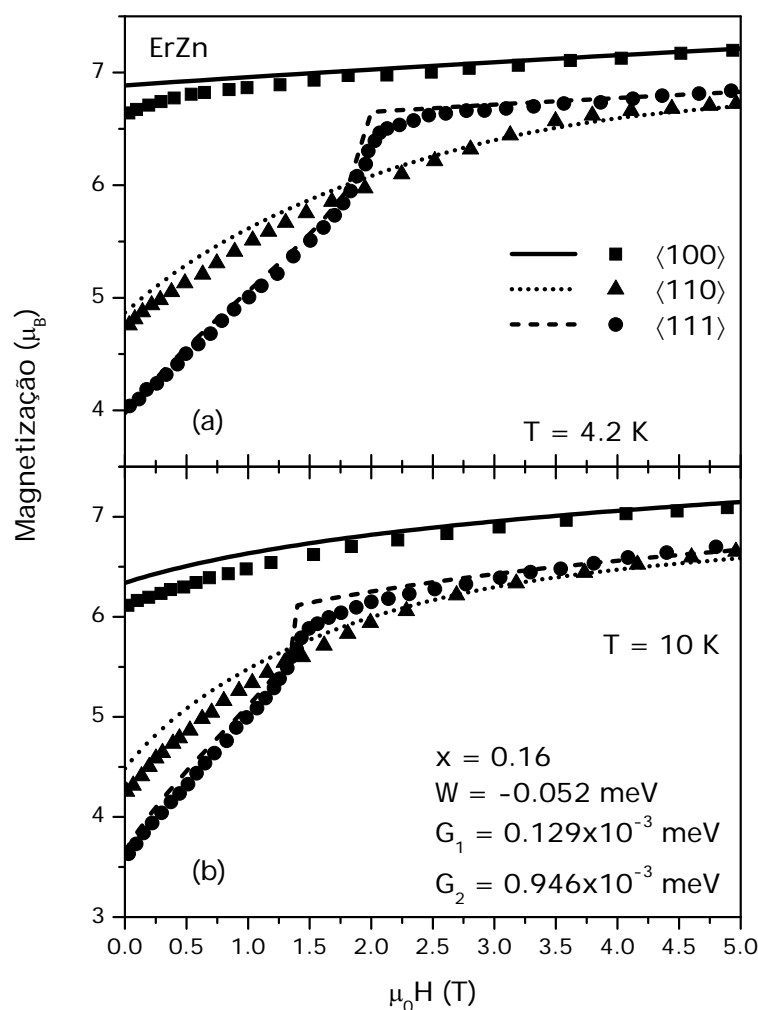


Figura 77: Magnetização do ErZn vs. campo magnético calculada nas direções  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$  para as temperaturas (a) 4.2 K e (b) 10 K. Os símbolos representam dados experimentais em monocristais extraídos da Ref. [84].

A Figura 77 mostra curvas de magnetização vs.  $\mu_0H$  para o ErZn obtidas com o campo magnético aplicado nas principais direções cristalográficas em (a)  $T = 4.2$  K e (b)  $T = 10$  K. Note o bom acordo entre os dados experimentais (símbolos) e nossos resultados teóricos (linhas cheias, tracejadas e pontilhadas).

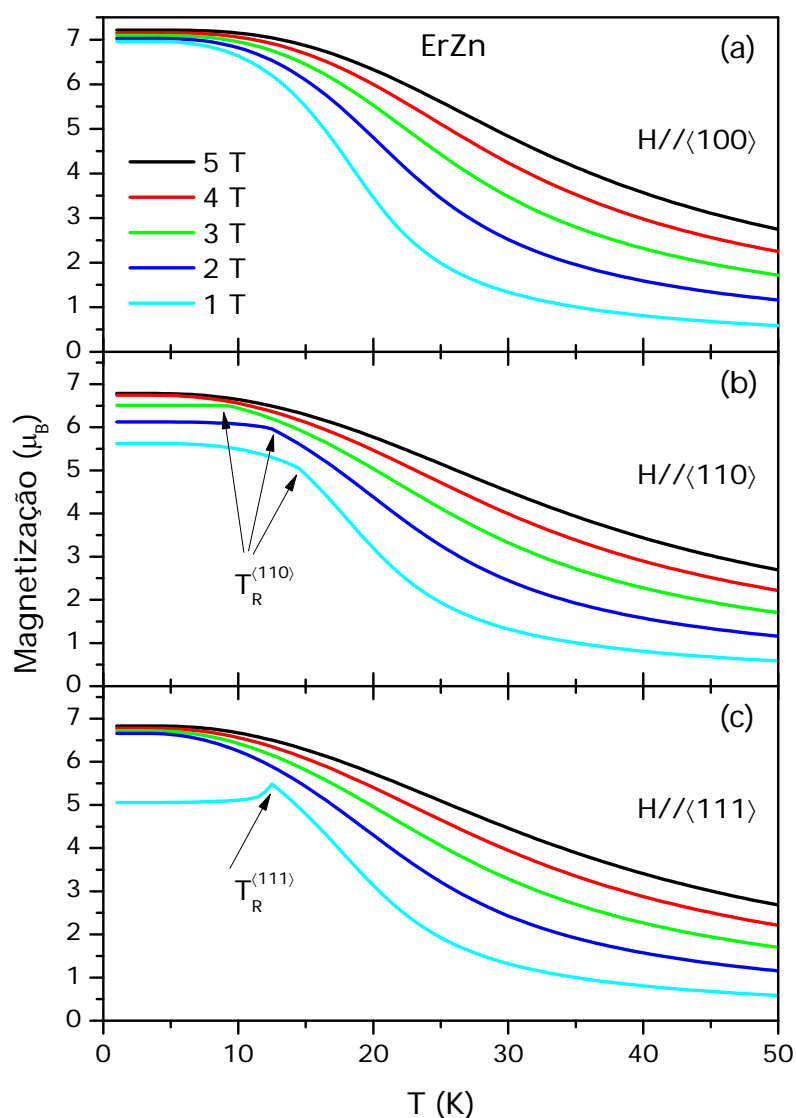


Figura 78: Magnetização do ErZn vs. temperatura calculada nas direções (a)  $\langle 100 \rangle$ , (b)  $\langle 110 \rangle$  e (c)  $\langle 111 \rangle$  sob diversos campos magnéticos. As setas indicam inflexões nas curvas de magnetização, devidas a reorientações de spin induzidas pelo campo magnético.

A Figura 78 mostra curvas de  $M_H$  vs. T para o ErZn calculadas sob diversos campos magnéticos aplicados nas direções (a)  $\langle 100 \rangle$ , (b)  $\langle 110 \rangle$  e (c)  $\langle 111 \rangle$ . Em (a) vemos que a aplicação de maiores campos leva a um pequeno aumento na magnetização de saturação, e que a magnetização diminui com o aumento de temperatura, conforme esperado. Em (b) notamos nas curvas calculadas sob  $\mu_0 H < 4$  T uma quina nas curvas de magnetização a qual é consequência de reorientações de spin induzidas pelo campo magnético em  $T_R^{(110)} = 15, 12.5$  e 9.5 K para  $\mu_0 H = 1, 2$  e 3 T, respectivamente. Em (c) vemos claramente uma quina na magnetização na curva de 1 T em  $T_R^{(111)} = 12.5$  K, também consequência de uma reorientação

de spin induzida, e para campos maiores não são observadas anomalias nas curvas de magnetização.

A partir do mapeamento das temperaturas de reorientação como na Figura 78 (b) e (c), construímos o diagrama de reorientação de spin (DRS) apresentado na Figura 79. Note que quando o campo é aplicado na direção  $\langle 110 \rangle$ , Figura 79 (a), reorientações de spin de segunda ordem são previstas para campos magnéticos no intervalo entre 0.1 e 3.6 T, neste caso a magnetização transiciona de uma direção arbitrária  $\langle \nu\nu 0 \rangle$  para a direção  $\langle 110 \rangle$ . Para campos maiores que 3.6 T a magnetização já se encontra paralela ao campo para qualquer temperatura. Com o campo na direção  $\langle 111 \rangle$ , reorientações de spin de segunda ordem são previstas para  $0.1 \leq \mu_0 H \leq 1.9$  T.

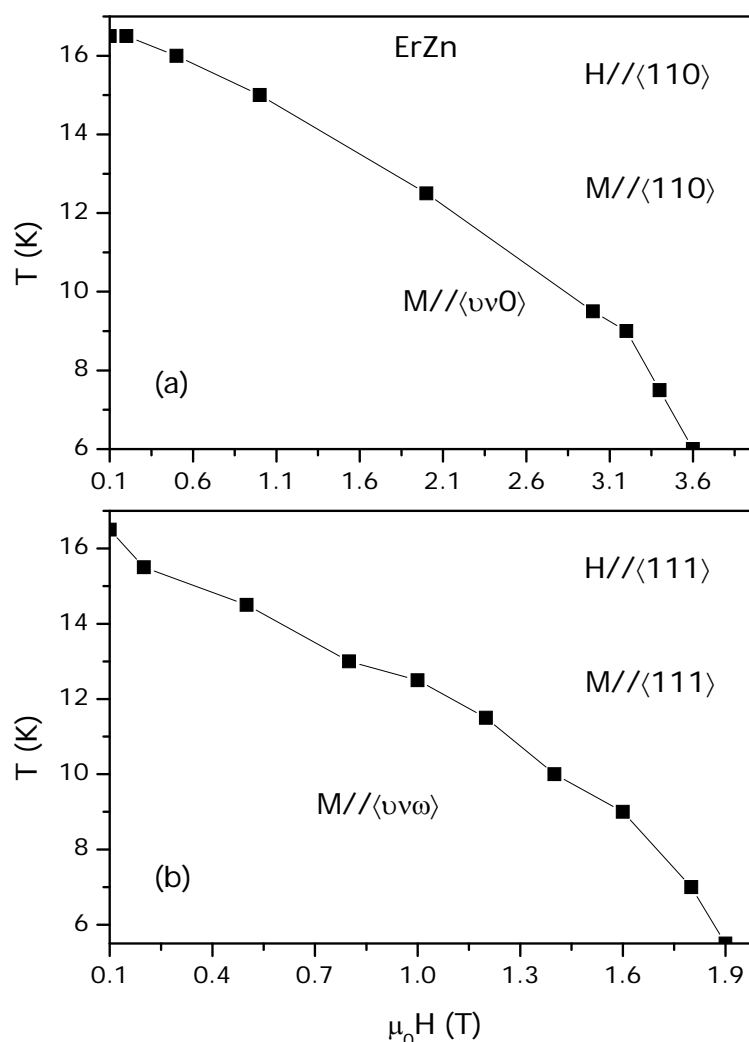


Figura 79: Diagrama de reorientação de spin do ErZn obtido com o campo magnético aplicado (a) na direção  $\langle 110 \rangle$  e (b) na direção  $\langle 111 \rangle$ . Os símbolos representam as temperaturas de reorientação de spin. As linhas ligando os pontos servem como guias para os olhos.



É importante notar a influência dos termos quadrupolares nas reorientações de spin. A Figura 80 mostra os valores médios dos operadores de Stevens de 2ª ordem calculados a campo nulo. Note que apenas  $\langle O_2^0 \rangle$  e  $\langle O_2^2 \rangle$  são diferentes de zero, e possuem o mesmo valor absoluto, e a magnetização encontra-se na direção  $\langle 100 \rangle$ .

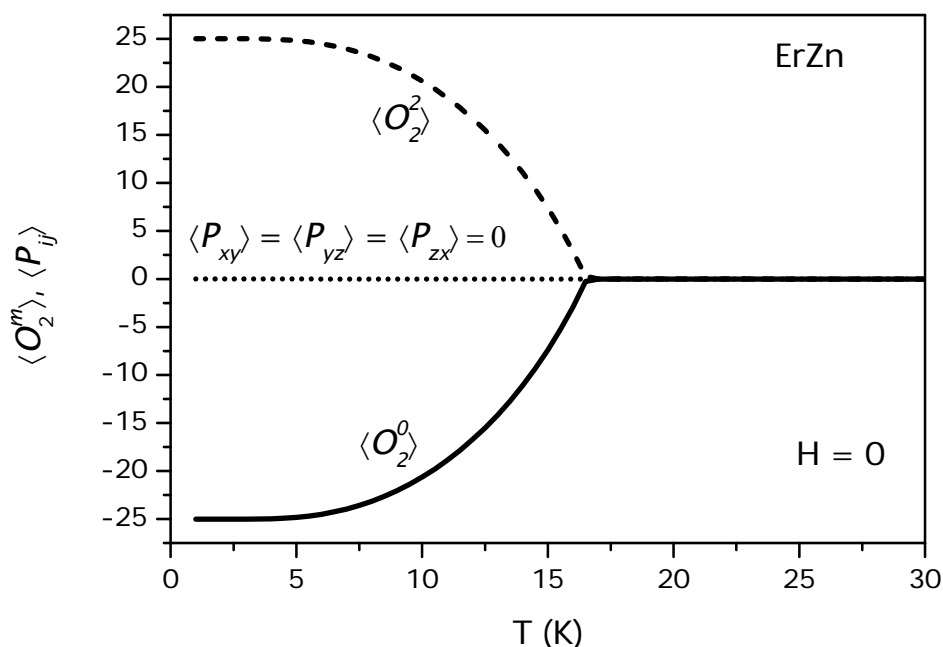


Figura 80: Médias dos operadores de Stevens de segunda ordem  $O_2^0$  (linha sólida),  $O_2^2$  (linha tracejada) e  $P_{xy}$ ,  $P_{yz}$ ,  $P_{zx}$  (linha pontilhada) calculadas a campo nulo para o ErZn.

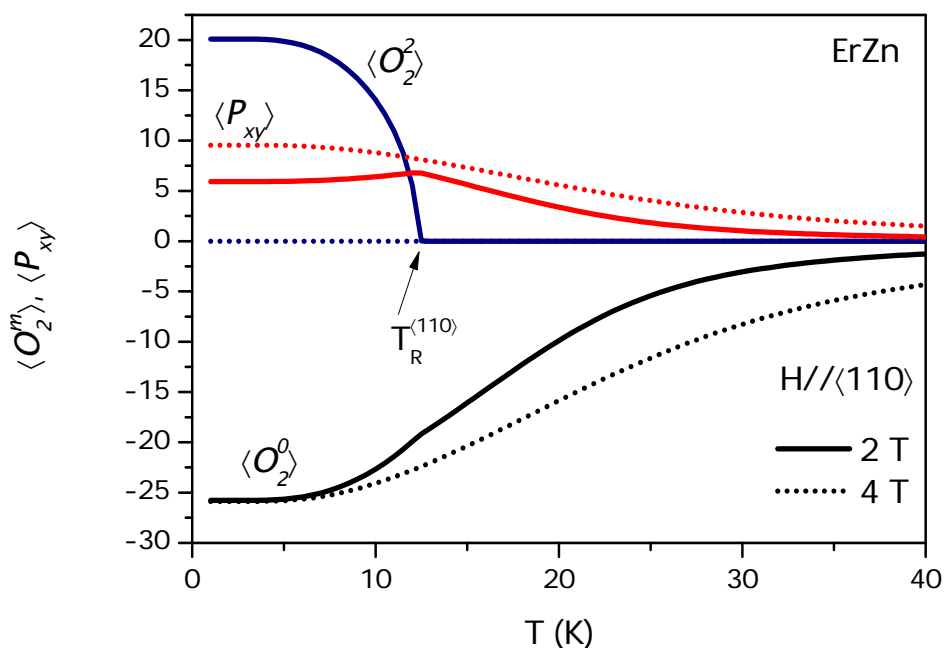


Figura 81: Valores médios dos operadores  $O_2^0$  (curvas pretas),  $O_2^2$  (curvas azuis) e  $P_{xy}$  (curvas vermelhas) obtidos sob campos magnéticos de 2 T (linhas cheias) e de 4 T (linhas pontilhadas) aplicados na direção  $\langle 110 \rangle$ . As médias dos operadores  $P_{yz}$  e  $P_{zx}$  são nulas e, por isso, não são mostradas.

Com um campo magnético de 2 T aplicado na direção  $\langle 110 \rangle$  vemos da Figura 81 que as médias  $\langle O_2^0 \rangle$ ,  $\langle O_2^2 \rangle$  e  $\langle P_{xy} \rangle$  são não-nulas em baixas temperaturas, o que leva a magnetização a apontar ao longo de uma direção arbitrária  $\langle uv0 \rangle$ . Em  $T = T_R^{(110)}$ ,  $\langle O_2^2 \rangle$  se anula e a magnetização então é reorientada para a direção  $\langle 110 \rangle$ . Com o campo de 4 T (linhas pontilhadas),  $\langle O_2^2 \rangle = 0$  e, por isso, a magnetização encontra-se ao longo da direção do campo em qualquer temperatura, conforme o DRS da Figura 79 (a).

Analogamente, a Figura 82 mostra os valores médios  $\langle O_2^0 \rangle$ ,  $\langle O_2^2 \rangle$  e  $\langle P_{ij} \rangle$  obtidos sob campos magnéticos aplicados na direção  $\langle 111 \rangle$ . Com o campo de 1 T (linhas cheias), vemos que todas as médias são diferentes de zero em baixas temperaturas e neste caso a magnetização aponta em uma direção arbitrária  $\langle uvw \rangle$  no espaço. Note que em 12.5 K, as médias  $\langle O_2^0 \rangle$  e  $\langle O_2^2 \rangle$  se anulam, enquanto que  $\langle P_{xy} \rangle$ ,  $\langle P_{yz} \rangle$  e  $\langle P_{zx} \rangle$  se igualam, levando a reorientação da magnetização para a direção  $\langle 111 \rangle$ . Sob o campo de 2 T,  $\langle O_2^0 \rangle = \langle O_2^2 \rangle = 0$ , ao mesmo tempo em que  $\langle P_{xy} \rangle = \langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle \neq 0$ , e dessa forma a magnetização encontra-se ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$  em qualquer temperatura, conforme o DRS da Figura 79 (b).

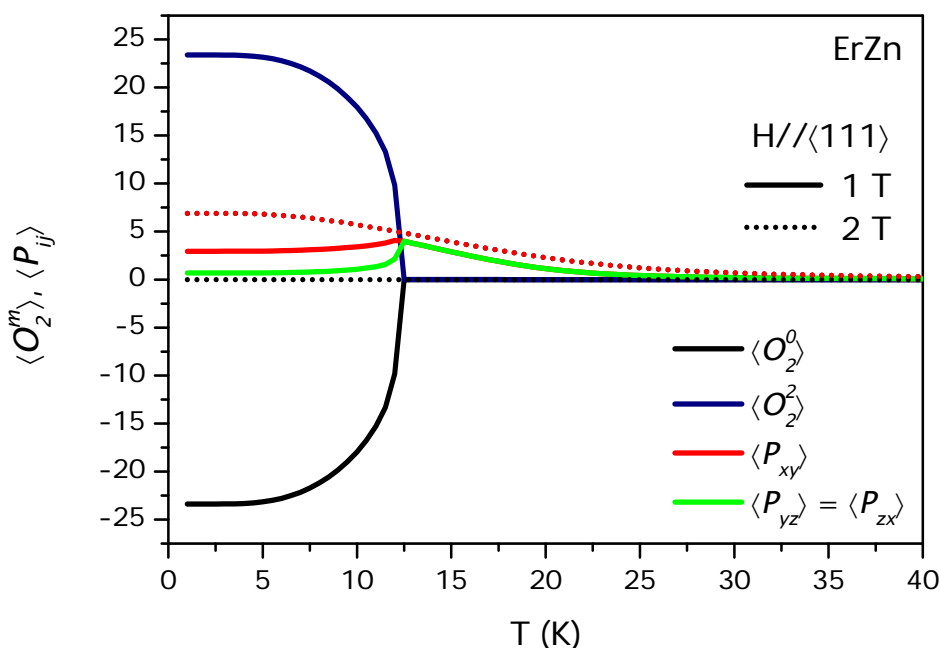


Figura 82: Médias dos operadores  $O_2^0$ ,  $O_2^2$  e  $P_{ij}$  calculadas sob campos magnéticos de 1 T (linhas cheias) e de 2 T (linhas pontilhadas) aplicados na direção  $\langle 111 \rangle$ . Sob o campo de 2 T (linhas pontilhadas),  $\langle O_2^0 \rangle = \langle O_2^2 \rangle = 0$ , e  $\langle P_{xy} \rangle = \langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle$ .

A Figura 83 mostra a variação isotérmica da entropia (a) e a variação adiabática da temperatura (b) calculadas para o ErZn sob uma variação de campo magnético de 0 a 1 T nas direções  $\langle 100 \rangle$  (curvas pretas),  $\langle 110 \rangle$  (curvas azuis) e  $\langle 111 \rangle$  (curvas vermelhas). Note as

inflexões nas curvas vermelhas e azuis (indicado pelas setas), consequência das reorientações de spin induzidas pelo campo magnético.

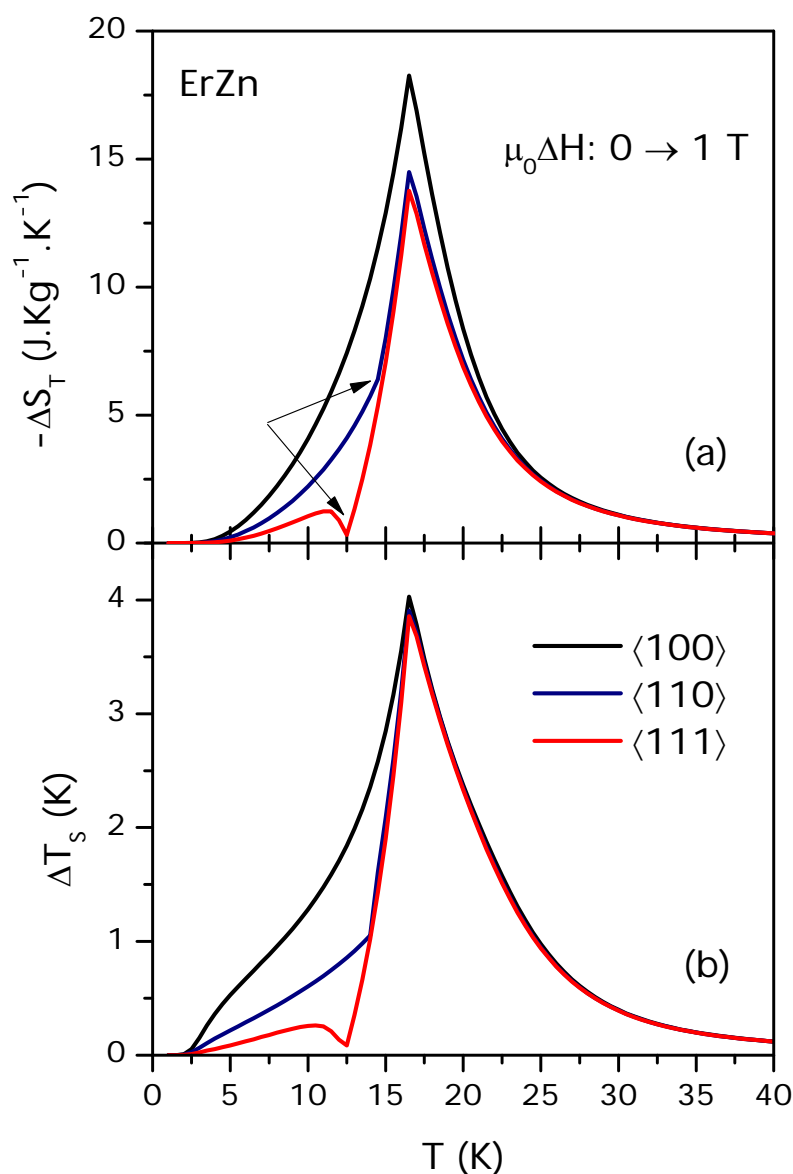


Figura 83: (a) Variação isotérmica da entropia e (b) variação adiabática da temperatura do ErZn vs. temperatura calculados sob uma variação de campo magnético de 0 a 1 T nas direções  $\langle 100 \rangle$  (curvas pretas),  $\langle 110 \rangle$  (curvas azuis) e  $\langle 111 \rangle$  (curvas vermelhas). As setas indicam as reorientações de spin induzidas pelo campo magnético.

A Figura 84 mostra (a)  $-\Delta S_T$  e (b)  $\Delta T_s$  para o ErZn calculados sob variações do campo de 0 a 5 T (curvas pretas), de 0 a 3 T (curvas vermelhas) e de 0 a 1 T (curvas azuis) nas direções  $\langle 100 \rangle$  (linhas sólidas),  $\langle 110 \rangle$  (linhas tracejadas) e  $\langle 111 \rangle$  (linhas pontilhadas). Note que para maiores valores de campo não são observadas anomalias nas curvas do efeito magnetocalórico nas direções de difícil magnetização, uma vez que reorientações de spin não são observadas para maiores campos, conforme o diagrama de reorientação de spin da

Figura 79. Observe ainda que a maior diferença entre as curvas calculadas nas direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$  ocorre para a variação de campo de 1 T.

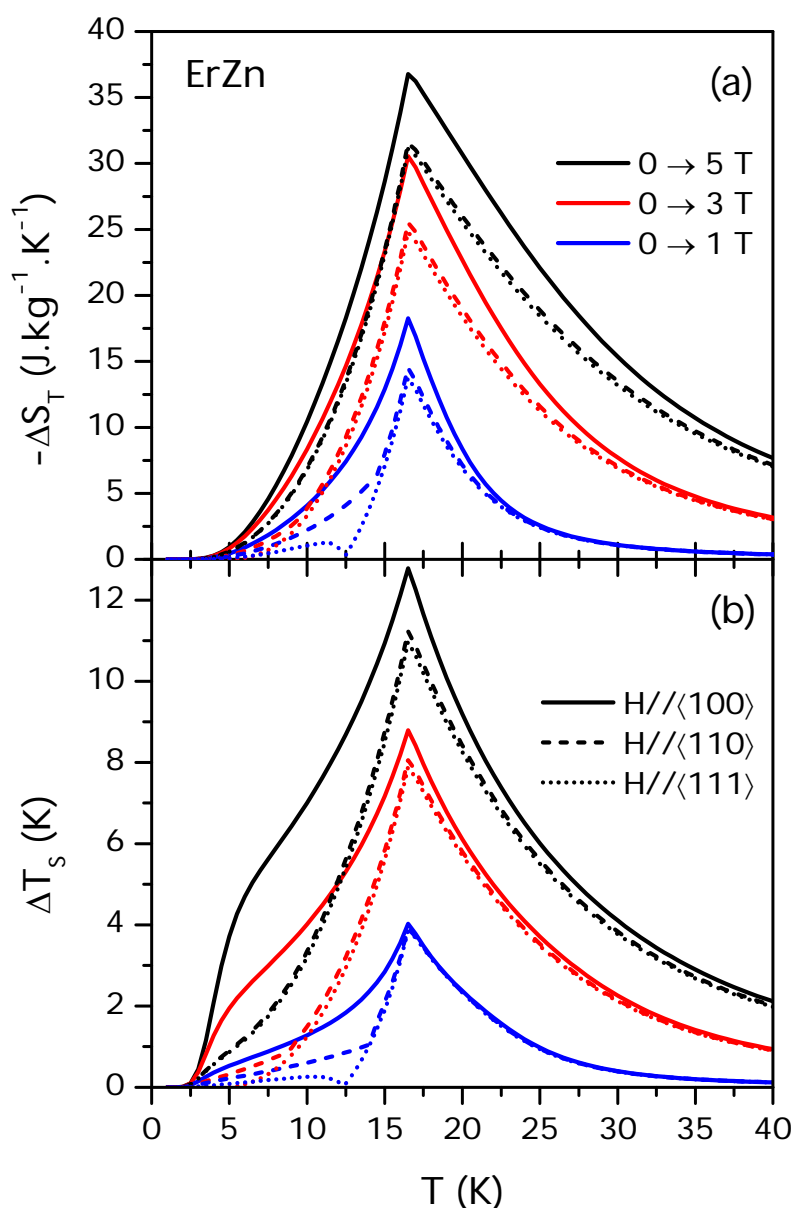


Figura 84: (a)  $-\Delta S_T$  e (b)  $\Delta T_S$  do ErZn calculados, para as variações de campo de 0 a 5 T (curvas pretas), 0 a 3 T (curvas vermelhas) e 0 a 1 T (curvas azuis), nas direções  $\langle 100 \rangle$  (linhas sólidas),  $\langle 110 \rangle$  (linhas tracejadas) e  $\langle 111 \rangle$  (linhas pontilhadas).

A Figura 85 mostra  $-\Delta S_{an}$  (a) e  $\Delta T_{an}$  (b) calculados para diversos campos magnéticos cujas direções variamos da direção  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 110 \rangle$  (linhas sólidas) e para a  $\langle 111 \rangle$  (linhas pontilhadas). Note que para maiores campos magnéticos as curvas de  $-\Delta S_{an}$  são largas, enquanto as curvas de 1 T (azuis) mostram picos bem definidos ao redor das temperaturas de reorientação de spin, o que se deve, conforme dissemos anteriormente, à ausência de reorientações de spin para campos de maior intensidade, conforme o DRS. As curvas de  $\Delta T_{an}$

mostram um perfil diferente, e vemos que quanto maior o campo maior a variação de temperatura, e novamente notamos picos bem definidos apenas nas curvas de 1 T.

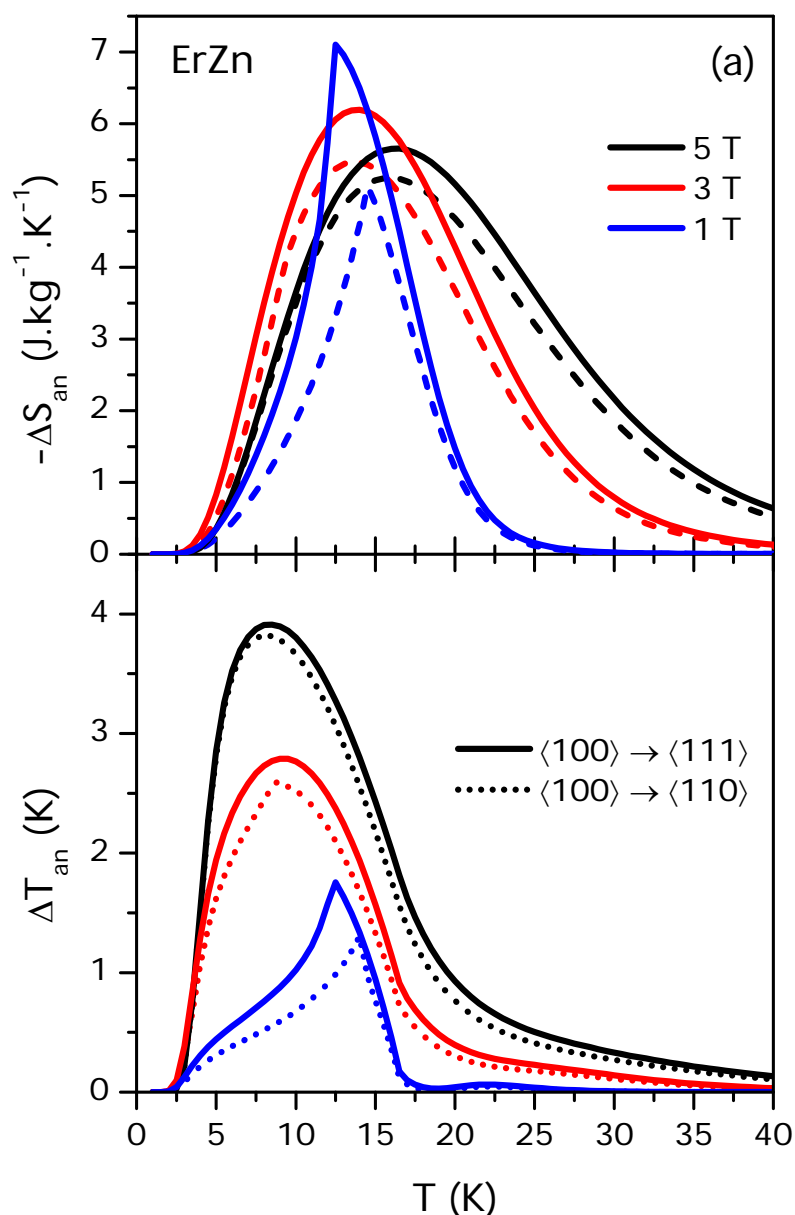


Figura 85: (a) Variação anisotrópico-isotérmica da entropia e (b) variação anisotrópico-adiabática da temperatura do ErZn calculadas sob campos de 5 T (curvas pretas), 3 T (curvas vermelhas) e 1 T (curvas azuis) girados da direção fácil  $\langle 100 \rangle$  para a  $\langle 111 \rangle$  (linhas sólidas) e  $\langle 110 \rangle$  (linhas pontilhadas).

### 6.3 Conclusões

Através do estudo do efeito magnetocalórico nos compostos RZn podemos enumerar alguns resultados gerais.

A reorientação espontânea de spin no composto TbZn leva ao aparecimento de um segundo pico positivo ao redor da temperatura de reorientação espontânea de spin ( $T_1$ ) nos

potenciais magnetocalóricos usuais. Conforme discutido na Ref. [89], a presença deste segundo pico positivo induz uma grande capacidade refrigerante neste material (140 J/kg para  $\mu_0\Delta H = 2$  T e 352 J/kg para  $\mu_0\Delta H = 5$  T), o que de fato foi observado para outros intermetálicos como  $\text{PrNi}_{5-x}\text{Co}_x$ [90],  $\text{Ho}_2\text{In}$ [91] e  $\text{ErGa}$ [92].

No composto  $\text{HoZn}$  observamos um platô positivo entre  $T_1$  e  $T_{R1}$  (temperatura de reorientação de spin induzida pelo campo magnético) em  $-\Delta S_T$  e  $\Delta T_S$ .

Além da reorientação espontânea de spin vimos que a aplicação do campo magnético em diferentes direções leva a diferentes comportamentos da magnetização e ao aparecimento de várias reorientações de spin induzidas pelo campo nos compostos estudados. A Figura 86 mostra a evolução dos diferentes picos identificados nas diversas curvas de  $-\Delta S_T$  vs. T para o  $\text{TbZn}$  com  $\mu_0\Delta H$  nas direções (a)  $\langle 110 \rangle$  e (b)  $\langle 100 \rangle$ .

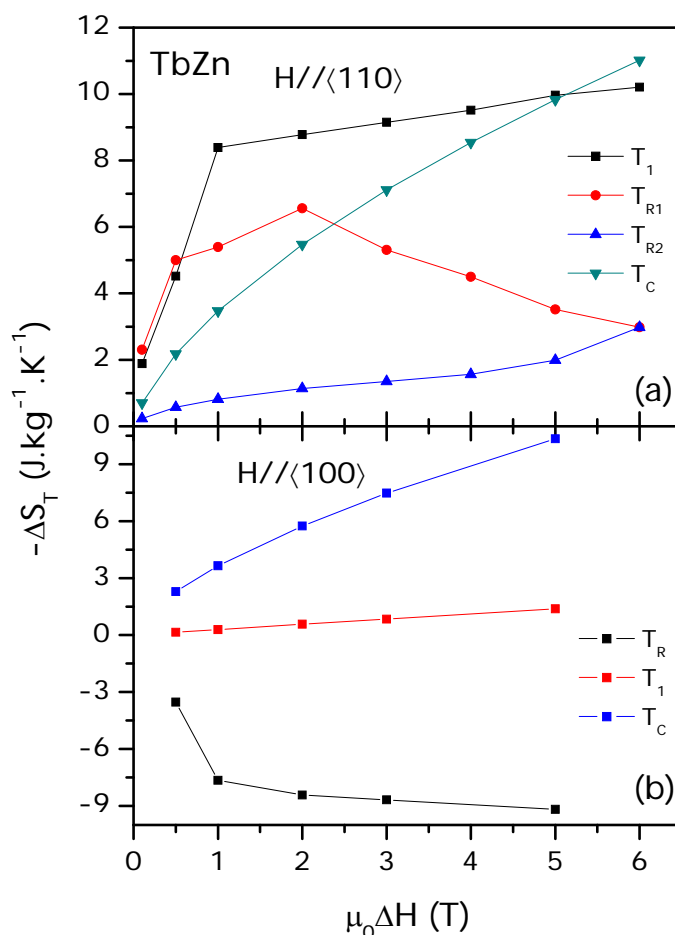


Figura 86: Diagrama mostrando a dependência com a variação do campo magnético de  $-\Delta S_T$  nas diferentes temperaturas de reorientação e na temperatura crítica para o  $\text{TbZn}$ . Em (a) o campo magnético está na direção  $\langle 110 \rangle$  e em (b) na  $\langle 100 \rangle$ .

Analogamente traçamos um diagrama mostrando  $-\Delta S_T$  vs.  $\mu_0\Delta H$  para o  $\text{HoZn}$  nas direções (a)  $\langle 110 \rangle$  (b)  $\langle 111 \rangle$  e (c)  $\langle 100 \rangle$ .

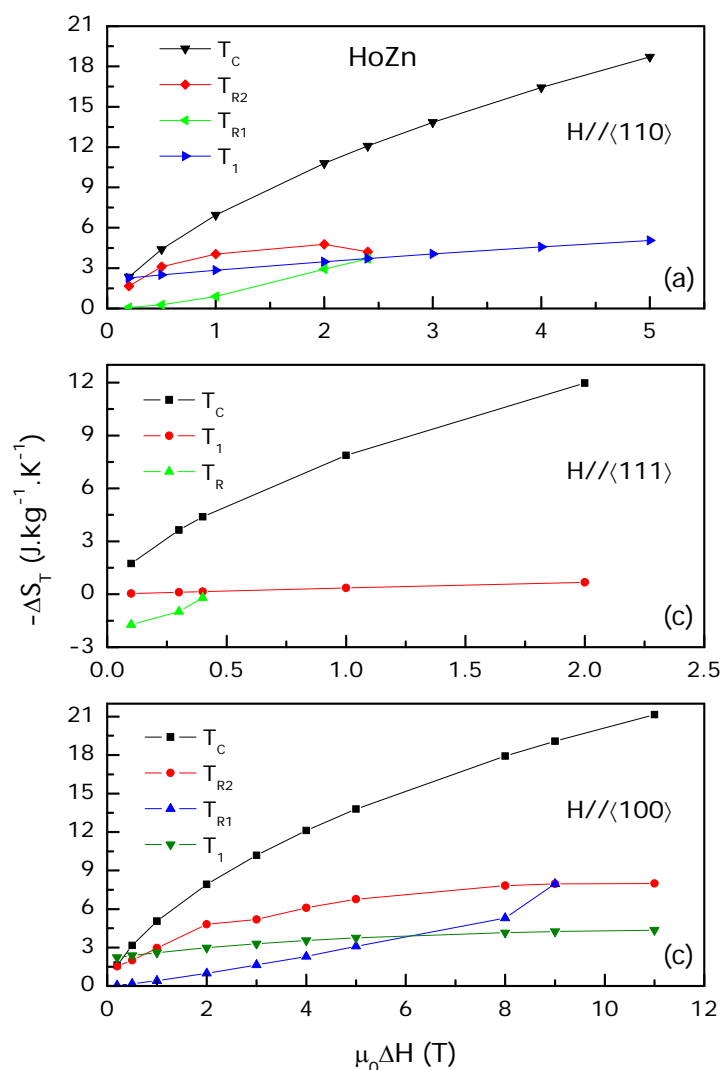


Figura 87: Diagrama mostrando a evolução dos picos observados nas curvas de  $-\Delta S_T$  do HoZn para as diferentes variações de campo magnético, aplicado na direção (a)  $\langle 110 \rangle$ , (b)  $\langle 111 \rangle$  e (c)  $\langle 100 \rangle$ .

Para entender qualitativamente as reorientações de spin (espontânea e induzidas pelo campo) no TbZn adotamos um modelo fenomenológico baseado em uma energia magnetocristalina. No caso do HoZn uma análise similar fica comprometida uma vez que além do campo cristalino, temos um efeito quadrupolar. No entanto, a direção da magnetização do HoZn e do ErZn na fase ferromagnética pode ser diretamente relacionada aos valores médios dos operadores de Stevens de segunda ordem, conforme abaixo

- ✓ A magnetização estará ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  quando  $\langle O_2^0 \rangle, \langle P_{xy} \rangle \neq 0$  e  $\langle O_2^2 \rangle = \langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle$ ;
- ✓ A magnetização estará ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$  quando  $|\langle O_2^0 \rangle| = |\langle O_2^2 \rangle| \neq 0$  e  $\langle P_{xy} \rangle = \langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle = 0$ ;

- ✓ A magnetização estará ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$  quando  $\langle P_{xy} \rangle = \langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle \neq 0$  e  $\langle O_2^0 \rangle = \langle O_2^2 \rangle = 0$ ;

E, portanto, as reorientações de spin no HoZn e no ErZn estão associadas à evolução com a temperatura e com o campo magnético desses valores médios.

A análise do efeito magnetocalórico nestes compostos permite-nos concluir que as variações de entropia e temperatura calculadas anisotropicamente não possuem valores consideravelmente maiores do que quando calculadas usualmente. Entretanto, temos a previsão de um efeito magnetocalórico anisotrópico inverso no TbZn e no HoZn.



## 7 O EFEITO MAGNETOCALÓRICO NOS PSEUDOBINÁRIOS $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$

*The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them.*

William Lawrence Bragg

Neste capítulo fazemos um estudo das propriedades magnetocalóricas nos compostos  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  para  $0 < n < 1$ . Nestes materiais as subredes do Gd e do Pr acoplam-se antiparalelamente. Para a descrição teórica adotamos um hamiltoniano modelo geral para tratar sistemas em que temos duas subredes magnéticas formadas por diferentes íons de terras raras que se acoplam por meio de uma troca inter-subredes. Para cada subrede consideramos as interações de troca, de Zeeman e de campo cristalino. Os resultados obtidos para a magnetização e para as grandezas magnetocalóricas estão em bom acordo com os resultados experimentais cedidos pelo Dr. Alexandre Magnus G. Carvalho.

### 7.1 Introdução

Os compostos pseudobinários  $R_{1-n}^a R_n^b Al_2$ , onde  $R^a$  e  $R^b$  representam diferentes íons de terras raras, em geral, cristalizam na fase de Laves C15 com simetria cúbica. Na década de 1960, H. J. Williams e colaboradores[93] e Swift e Wallace[94] estudaram diversos sistemas  $R_{1-n}^a R_n^b Al_2$ . Dentre os sistemas estudados por Williams et al. está a série  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$ . Em seu trabalho experimental foi mostrado que os sistemas pseudobinários nos quais ambos os lantanídeos são leves ou ambos são pesados acoplam-se ferromagneticamente, enquanto que para combinações do tipo leve-pesado o acoplamento é ferrimagnético. Nossos trabalhos[95,96] para a série  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  confirmam o acoplamento ferrimagnético para os casos intermediários  $n = 0.25, 0.5$  e  $0.75$ .

Para tratar desordem como a apresentada nestes sistemas pode-se usar o método do cristal virtual, no qual, para concentrações intermediárias ( $0 < n < 1$ ), mapeia-se os momentos magnéticos de cada subrede e estes são "substituídos" por um momento magnético efetivo com momento angular total  $J = (1-n)J^a + nJ^b$ , onde  $J^a$  e  $J^b$  são os momentos angulares dos íons de terras raras das subredes  $a$  e  $b$ , respectivamente. Nesta aproximação os parâmetros do modelo para concentrações intermediárias são obtidos por uma

linearização do tipo  $\{y_1, y_2, \dots, y_k\} = (1-n)\{y_1^a, y_2^a, \dots, y_k^a\} + n\{y_1^b, y_2^b, \dots, y_k^b\}$ , onde os  $y_i^m$  ( $i=1\dots k$ ,  $m=a,b$ ) representam os parâmetros do modelo dos casos extremos  $n = 0$  e  $n = 1$ . Resultados satisfatórios usando esta aproximação foram obtidos por Lima e colaboradores[97,98] para a série  $Dy_{1-n}Er_nAl_2$ .

Uma abordagem mais geral pode ser obtida se considerarmos um modelo de duas subredes magnéticas, o qual pode ser aplicado aos casos em que o acoplamento inter-subredes é ferro- ou ferrimagnético. Como exemplo de sistemas ferromagnéticos em que este modelo foi aplicado tem-se as séries  $Dy_{1-n}Er_nAl_2$  e  $Dy_{1-n}Ho_nAl_2$ , cujos resultados foram obtidos por de Oliveira e von Ranke[99], e a série  $Tb_{1-n}Gd_nAl_2$ , cujos resultados foram obtidos por de Sousa e colaboradores[71]. Ou ainda cálculos usando simulações Monte Carlo [100].

## 7.2 Hamiltoniano modelo

O hamiltoniano modelo que usamos para estudar sistemas do tipo  $R_{1-n}^a R_n^b Al_2$  é dado por

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{cc}, \quad (7.1)$$

onde  $\mathcal{H}_t$  é o hamiltoniano de troca,  $\mathcal{H}_z$  o hamiltoniano de Zeeman e  $\mathcal{H}_{cc}$  o hamiltoniano de campo cristalino.

O hamiltoniano de campo cristalino cúbico, que reflete a perturbação sentida pelos elétrons da camada 4f do íon da terra rara causada pelos demais íons (magnéticos ou não) da rede cristalina, é considerado na aproximação de cargas pontuais[36] e escrito em função dos operadores equivalentes de Stevens[37] na notação de Lea-Leask-Wolf[38] (veja subseção 1.5.3).

O hamiltoniano magnético,  $\mathcal{H}_{mag}$ , será considerado como a soma dos hamiltonianos de troca e de Zeeman, e dado por

$$\mathcal{H}_{mag} = -\sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - \sum_j g \mu_B \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{J}_j, \quad (7.2)$$

onde  $\mathcal{J}_{ij}$  é o parâmetro de troca,  $g$  o fator de Landé,  $\mu_B$  o magnéton de Bohr,  $\mu_0$  a permeabilidade do vácuo,  $\vec{H}$  o campo magnético aplicado e  $\vec{J}$  o momento angular total.

Para o modelo de duas subredes magnéticas ocupadas por íons do tipo  $R^a$  e  $R^b$ , respectivamente, reescrevemos (7.2) de maneira a deixar explícito que lidamos com íons de diferentes tipos. Sendo assim,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mag} = & -\sum_{ij} \mathcal{J}_{ij}^{aa} \vec{J}_i^a \cdot \vec{J}_j^a - \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij}^{ba} \vec{J}_i^b \cdot \vec{J}_j^a - \sum_j g^a \mu_B \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{J}_j^a \\ & - \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij}^{bb} \vec{J}_i^b \cdot \vec{J}_j^b - \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij}^{ab} \vec{J}_i^a \cdot \vec{J}_j^b - \sum_j g^b \mu_B \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{J}_j^b. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Agora introduzimos a aproximação de campo médio, na qual para um determinado sítio magnético sua interação com os Z primeiros vizinhos é substituída por uma interação com um campo magnético efetivo formado por esses primeiros vizinhos[100] (ver Apêndice B), ou seja,

$$-\sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \stackrel{\text{campo médio}}{\Rightarrow} -2Z\mathcal{J} \sum_j \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J}_j \quad (7.4)$$

Usando este resultado em (7.3) obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mag} = & -\sum_j 2Z^{aa} \mathcal{J}^{aa} \langle \vec{J}^a \rangle \cdot \vec{J}_j^a - \sum_j 2Z^{ba} \mathcal{J}^{ba} \langle \vec{J}^b \rangle \cdot \vec{J}_j^a - \sum_j g^a \mu_B \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{J}_j^a \\ & - \sum_j 2Z^{bb} \mathcal{J}^{bb} \langle \vec{J}^b \rangle \cdot \vec{J}_j^b - \sum_j 2Z^{ab} \mathcal{J}^{ab} \langle \vec{J}^a \rangle \cdot \vec{J}_j^b - \sum_j g^b \mu_B \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{J}_j^b. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Podemos usar também que  $\langle \vec{J} \rangle = \vec{M} / Ng\mu_B$ , portanto

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mag} = & -\sum_j \left( \frac{2Z^{aa} \mathcal{J}^{aa} \vec{M}^a}{N_a g^a \mu_B} + \frac{2Z^{ba} \mathcal{J}^{ba} \vec{M}^b}{N_b g^b \mu_B} + g^a \mu_B \mu_0 \vec{H} \right) \cdot \vec{J}_j^a \\ & - \sum_j \left( \frac{2Z^{bb} \mathcal{J}^{bb} \vec{M}^b}{N_b g^b \mu_B} + \frac{2Z^{ab} \mathcal{J}^{ab} \vec{M}^a}{N_a g^a \mu_B} + g^b \mu_B \mu_0 \vec{H} \right) \cdot \vec{J}_j^b, \end{aligned} \quad (7.6)$$

ou, escrevendo o hamiltoniano por íon e rearranjando alguns termos, teremos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mag} = & -g^a \mu_B \left( \mu_0 \vec{H} + \lambda^{aa} \vec{M}^a + \lambda^{ba} \vec{M}^b \right) \cdot \vec{J}_a \\ & - g^b \mu_B \left( \mu_0 \vec{H} + \lambda^{bb} \vec{M}^b + \lambda^{ab} \vec{M}^a \right) \cdot \vec{J}_b. \end{aligned} \quad (7.7)$$

No hamiltoniano (7.7) temos que: o íon  $\vec{J}_a$  está sob a influência de um campo magnético externo  $\vec{H}$ , de um campo molecular  $\lambda_{aa} \vec{M}_a$  gerado pelos  $Z_{aa}$  vizinhos do tipo a, e de um campo molecular  $\lambda_{ba} \vec{M}_b$  gerado pelos  $Z_{ba}$  vizinhos do tipo b; de forma análoga o íon  $\vec{J}_b$  está sob a influência de um campo magnético externo  $\vec{H}$ , de um campo molecular  $\lambda_{bb} \vec{M}_b$  gerado pelos  $Z_{bb}$  vizinhos do tipo b, e de um campo molecular  $\lambda_{ab} \vec{M}_a$  gerado pelos  $Z_{ab}$  vizinhos do tipo a.

Note que a seguinte substituição foi feita no hamiltoniano acima:

$$\begin{aligned}\lambda^{aa} &= 2Z^{aa} \mathcal{J}^{aa} / N_a (g^a \mu_B)^2 & \lambda^{ba} &= 2Z^{ba} \mathcal{J}^{ba} / N_b g^b g^a \mu_B^2 \\ \lambda^{ab} &= 2Z^{ab} \mathcal{J}^{ab} / N_a g^a g^b \mu_B^2 & \lambda^{bb} &= 2Z^{bb} \mathcal{J}^{bb} / N_b (g^b \mu_B)^2,\end{aligned}$$

estes são os parâmetros de campo molecular do modelo.

Dentro da abordagem que adotamos, as interações que irão influenciar nos estados magnéticos são a apresentada acima e a interação de campo cristalino. Uma vez que desprezamos o efeito magnetoelástico, o hamiltoniano da rede cristalina pode ter sua dinâmica desenvolvida à parte. Para o resultado ao qual desejamos chegar, iremos apresentar apenas a forma da entropia dentro da aproximação de Debye, como esta pode ser encontrada na literatura. O hamiltoniano eletrônico também não influencia diretamente os estados magnéticos, ou seja, os estados do momento angular total  $J$ , e apresentaremos apenas a forma final da entropia de um gás de elétrons não interagentes em uma seção posterior.

O hamiltoniano total usado para descrever os estados magnéticos dos compostos  $R_{1-n}^a R_n^b Al_2$  será a soma de (7.7) com  $\mathcal{H}_{cc}$ , tal que

$$\mathcal{H}_{tot} = \mathcal{H}_{mag}^a + \mathcal{H}_{cc}^a + \mathcal{H}_{mag}^b + \mathcal{H}_{cc}^b, \quad (7.8)$$

onde

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{mag}^a &= -g^a \mu_B \left[ (\mu_0 H \cos \alpha_x + \lambda^{aa} M_x^a + \lambda^{ba} M_x^b) J_a^x \right. \\ &\quad + (\mu_0 H \cos \alpha_y + \lambda^{aa} M_y^a + \lambda^{ba} M_y^b) J_a^y \\ &\quad \left. + (\mu_0 H \cos \alpha_z + \lambda^{aa} M_z^a + \lambda^{ba} M_z^b) J_a^z \right],\end{aligned} \quad (7.9)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{mag}^b &= -g^b \mu_B \left[ (\mu_0 H \cos \alpha_x + \lambda^{bb} M_x^b + \lambda^{ab} M_x^a) J_b^x \right. \\ &\quad + (\mu_0 H \cos \alpha_y + \lambda^{bb} M_y^b + \lambda^{ab} M_y^a) J_b^y \\ &\quad \left. + (\mu_0 H \cos \alpha_z + \lambda^{bb} M_z^b + \lambda^{ab} M_z^a) J_b^z \right],\end{aligned} \quad (7.10)$$

e

$$\mathcal{H}_{cc}^{a,b} = W_{a,b} \left[ \frac{x_{a,b}}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4)_{a,b} + \frac{|1-x_{a,b}|}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4)_{a,b} \right]. \quad (7.11)$$

Nas expressões (7.9) e (7.10) explicitamos o produto escalar que aparece em (7.7) em coordenadas cartesianas. Os ângulos  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  e  $\alpha_z$  dão a direção do campo magnético  $\vec{H}$  em relação aos eixos cartesianos.

A expressão (7.11) é o hamiltoniano de campo cristalino apropriado para a simetria cúbica da fase de Laves C15 (classe  $O_h$ ), escrito na notação de Lea-Leask-Wolf[38], onde  $W$  dá a escala de energia do hamiltoniano,  $x$  ( $-1 < x < 1$ ) dá a contribuição do termo de 4<sup>a</sup> ordem e  $|1 - x|$  dá a contribuição do termo de 6<sup>a</sup> ordem, os  $O_n^m$  são operadores equivalentes de Stevens[37], os quais dependem do momento angular total  $J$ .  $F_4$  e  $F_6$  são fatores comuns aos elementos de matriz dos termos de 4<sup>a</sup> e 6<sup>a</sup> ordem, respectivamente, tabelados na Ref. [38].

### 7.3 Resultados e discussões

Para aplicar o modelo aos compostos  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  usamos os parâmetros de campo molecular listados na Tabela 7. Estes parâmetros foram escolhidos para ajustar a temperatura crítica ( $T_C$ ) dos vários compostos da série.

Tabela 7: Temperatura crítica ( $T_C$ ) e parâmetros de campo molecular assumidos nos compostos  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  investigados. O sinal negativo em  $\lambda_{GdPr}$  é para contemplar o acoplamento ferrimagnético entre os íons de Gd e Pr.

Compostos	$T_C$ (K)	$\lambda_{GdGd}$ (T <sup>2</sup> /meV)	$\lambda_{GdPr}$ (T <sup>2</sup> /meV)	$\lambda_{PrPr}$ (T <sup>2</sup> /meV)
GdAl <sub>2</sub>	167	203.7	-	-
Gd <sub>0.75</sub> Pr <sub>0.25</sub> Al <sub>2</sub>	148	167.9	-103.5	48.5
Gd <sub>0.5</sub> Pr <sub>0.5</sub> Al <sub>2</sub>	110	119.4	-91.4	121.2
Gd <sub>0.25</sub> Pr <sub>0.75</sub> Al <sub>2</sub>	71	74.6	-57.6	173.5
PrAl <sub>2</sub>	34	-	-	251.8

Os parâmetros de campo cristalino considerados são:  $x = 0.739$  e  $W = -0.329$  meV para o PrAl<sub>2</sub> ( $n = 1$ ) obtidos da Ref. [41]; para o GdAl<sub>2</sub> ( $n = 0$ ) não há o efeito do campo cristalino, uma vez que o Gd não apresenta momento angular orbital. Para concentrações intermediárias consideramos  $x$  e  $W$  iguais aos do PrAl<sub>2</sub> (entretanto poderíamos renormalizar estes parâmetros em função do parâmetro de rede dos compostos da série em estudo, conforme a Ref. [101]). Nos cálculos, o campo magnético foi aplicado na direção  $\langle 001 \rangle$ , e os correspondentes cossenos diretores são:  $\cos \alpha_x = 0$ ,  $\cos \alpha_y = 0$  e  $\cos \alpha_z = 1$ .

Os cálculos foram feitos começando pela diagonalização independente dos hamiltonianos (7.9) e (7.10) seguida da obtenção autoconsistente das componentes da magnetização de cada subrede  $M_k^\delta$  ( $T, \vec{H}, M_x^{Gd}, M_y^{Gd}, M_z^{Gd}, M_x^{Pr}, M_y^{Pr}, M_z^{Pr}$ ). Para iniciar os cálculos assumimos as seguintes condições iniciais:  $M_{Gd}$  na direção  $\langle 001 \rangle$  e  $M_{Pr}$  na direção

$\langle 00\bar{1} \rangle$  para  $n \leq 0.5$ , e  $M_{Gd}$  na direção  $\langle 00\bar{1} \rangle$  e  $M_{Pr}$  na direção  $\langle 001 \rangle$  para as demais concentrações de Pr. Dessa forma ao iniciar os cálculos fazemos:  $M_z^{Gd} = M_0^{Gd}$  ( $M_0^{Gd}$  é o valor inicial) e as outras componentes nulas, e  $M_z^{Pr} = -M_0^{Pr}$  ( $M_0^{Pr}$  é o valor inicial) e as outras componentes da magnetização nulas, quando  $n \leq 0.5$ ; e  $M_z^{Gd} = -M_0^{Gd}$  e as outras componentes nulas, quando  $n > 0.5$ . A inversão das subredes com a concentração foi feita para reproduzir os resultados experimentais.

As componentes da magnetização de cada subrede são obtidas pela relação usual

$$M_k^\delta(T, \vec{H}) = g^\delta \mu_B \frac{\sum_{\varepsilon_i^\delta} \langle \varepsilon_i^\delta | J_k^\delta | \varepsilon_i^\delta \rangle e^{-\beta \varepsilon_i^\delta}}{\sum_{\varepsilon_i^\delta} e^{-\beta \varepsilon_i^\delta}}. \quad (7.12)$$

Onde  $k = x, y, z$  e  $\delta = Gd$  ou  $Pr$ . Os  $\varepsilon_i^\delta$  e  $|\varepsilon_i^\delta\rangle$  são, respectivamente, os autovalores e autovetores do  $\delta$ -ésimo hamiltoniano.

A projeção da magnetização de cada subrede na direção do campo magnético é obtida por

$$M_H^\delta(T, \vec{H}) = M_x^\delta \cos \alpha_x + M_y^\delta \cos \alpha_y + M_z^\delta \cos \alpha_z. \quad (7.13)$$

E a projeção total da magnetização do  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  será

$$M_H(T, \vec{H}) = (1-n)M_H^{Gd}(T, \vec{H}) + nM_H^{Pr}(T, \vec{H}). \quad (7.14)$$

A entropia magnética de cada subrede é determinada pela relação:

$$S_{mag}^\delta(T, \vec{H}) = R \left[ \ln \left( \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^\delta} \right) + \frac{1}{k_B T} \frac{\sum_i \varepsilon_i^\delta e^{-\beta \varepsilon_i^\delta}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^\delta}} \right]. \quad (7.15)$$

Onde  $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$  é a constante dos gases.

As entropias da rede e eletrônica são calculadas, respectivamente, pelas expressões:

$$S_{rede}^\delta(T) = R \left[ -3 \ln \left[ 1 - e^{\theta_D^\delta / T} \right] + 12 \left( \frac{T}{\theta_D^\delta} \right) \int_0^{\theta_D^\delta / T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right], \quad (7.16)$$

$$S_{el}^\delta(T) = \bar{\gamma}^\delta T. \quad (7.17)$$

$\theta_D$  e  $\bar{\gamma}$  foram considerados conforme na referência [95].

Para cada subrede somamos estas três contribuições à entropia de forma que

$$S^\delta(T, \vec{H}) = S_{mag}^\delta(T, \vec{H}) + S_{rede}^\delta(T) + S_{el}^\delta(T). \quad (7.18)$$

E a entropia total do  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  será

$$S_{tot}(T, \vec{H}) = (1-n)S^{Gd}(T, \vec{H}) + nS^{Pr}(T, \vec{H}). \quad (7.19)$$

O efeito magnetocalórico foi obtido das relações (3.1) e (3.2).

A Figura 88 mostra a magnetização para os diversos compostos da série  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  calculada em função da temperatura a campo nulo. O  $GdAl_2$  (a) e o  $PrAl_2$  (e) são ferromagnetos com magnetização espontânea calculada de 7 e  $3.05 \mu_B$  e temperaturas de Curie de 167 e 34 K, respectivamente. Os compostos  $Gd_{0.75}Pr_{0.25}Al_2$  (b),  $Gd_{0.5}Pr_{0.5}Al_2$  (c) e  $Gd_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$  (d) são ferrimagnetos com as respectivas magnetizações de saturação e temperaturas de Néel consideradas neste trabalho:  $4.48 \mu_B$  e 148 K,  $1.95 \mu_B$  e 110 K,  $0.57 \mu_B$  e 71 K. Note de (b) e (c) que a magnetização para os compostos com  $n = 0.25$  e  $0.5$  aumenta com a temperatura até um máximo em  $T_0 = 45$  e 57 K, respectivamente. Acima de  $T_0$  a magnetização decresce com maior aumento da temperatura. Esse comportamento da magnetização deve-se à competição entre as magnetizações das subredes durante o aumento de temperatura, consequência da escolha das trocas intra-subredes.

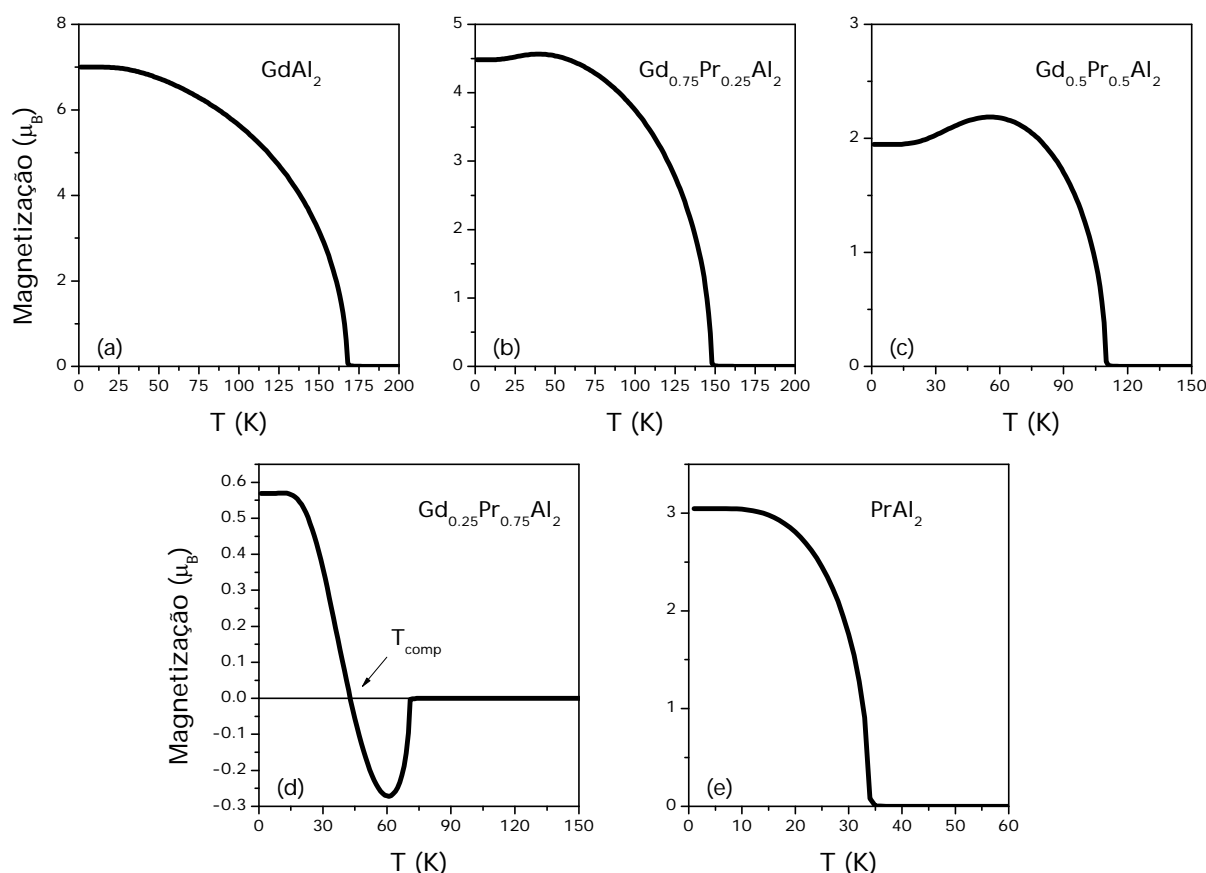


Figura 88: Magnetização dos compostos  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  vs. temperatura calculada a campo nulo.

O composto  $Gd_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$  (d) apresenta uma temperatura de compensação ( $T_{comp}$ ) em 43 K, conforme indicado pela seta na Figura 88 (d). Essa compensação significa que as magnetizações de ambas subredes assumem o mesmo valor, mas com sinal trocado. Note que acima de  $T_{comp}$  a magnetização torna-se negativa, porque a magnetização da subrede do Gd (negativa) fica maior em intensidade do que a magnetização da subrede do Pr (positiva), e após atingir um mínimo em  $T_0 = 61$  K volta a zero em 71 K.

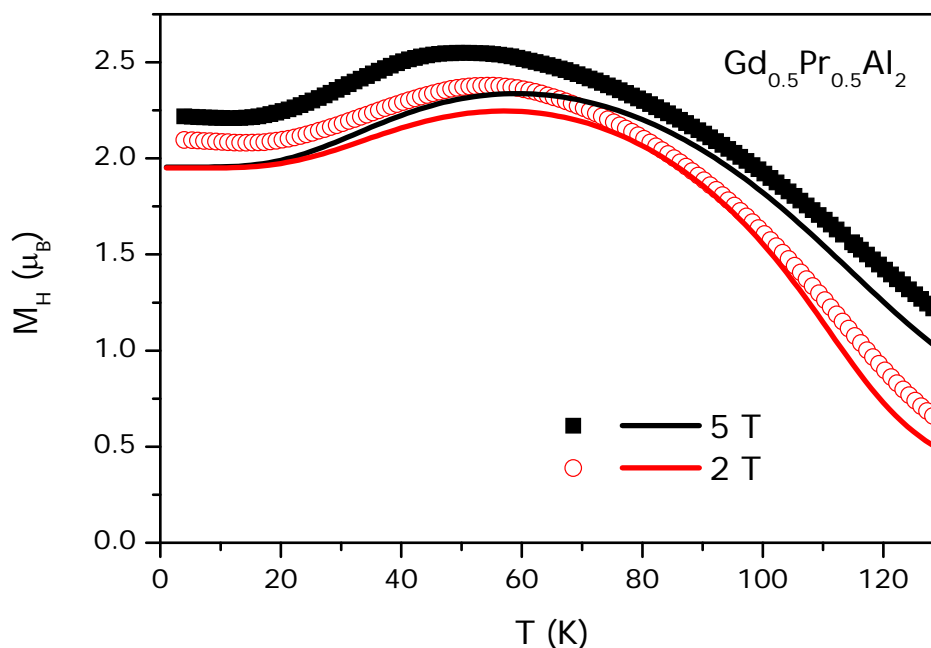


Figura 89: Magnetização do composto  $Gd_{0.5}Pr_{0.5}Al_2$  vs. temperatura calculada (linhas sólidas) sob campos de 2 T (curva vermelha) e 5 T (curva preta). Os símbolos representam dados experimentais[95].

A Figura 89 mostra a magnetização do composto  $Gd_{0.5}Pr_{0.5}Al_2$  calculada e medida sob campos de 2 e 5 T. Note o bom acordo entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas sólidas). Nossos cálculos prevêm, no entanto, uma magnetização espontânea ( $M_0$ ) de  $1.95 \mu_B$ , a qual não muda com a intensidade do campo, enquanto  $M_0$  obtido experimentalmente em uma amostra policristalina varia claramente com a intensidade do campo de 2.1 para  $2.2 \mu_B$ . Essa diferença levou-nos a considerar a contribuição do gás de elétrons à magnetização da subrede do Gd ( $\approx 0.55 \mu_B$ ) através da introdução de um fator de Landé efetivo para o Gd, o que leva a um melhor ajuste das curvas de magnetização (ver referência [95]). Entretanto, isto não leva a uma diferença apreciável entre as curvas de  $-\Delta S_T$  e  $\Delta T_S$  calculadas com/sem o  $g^{Gd}$  efetivo, e por isso, deixamos de lado neste trabalho esta discussão.



A Figura 90 mostra o calor específico dos compostos  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  calculado a campo nulo. Note que através da série vemos um comportamento de sistemas com transição de fase ferro-ferrimagnética/paramagnética de segunda ordem nas temperaturas de Curie/Néel.

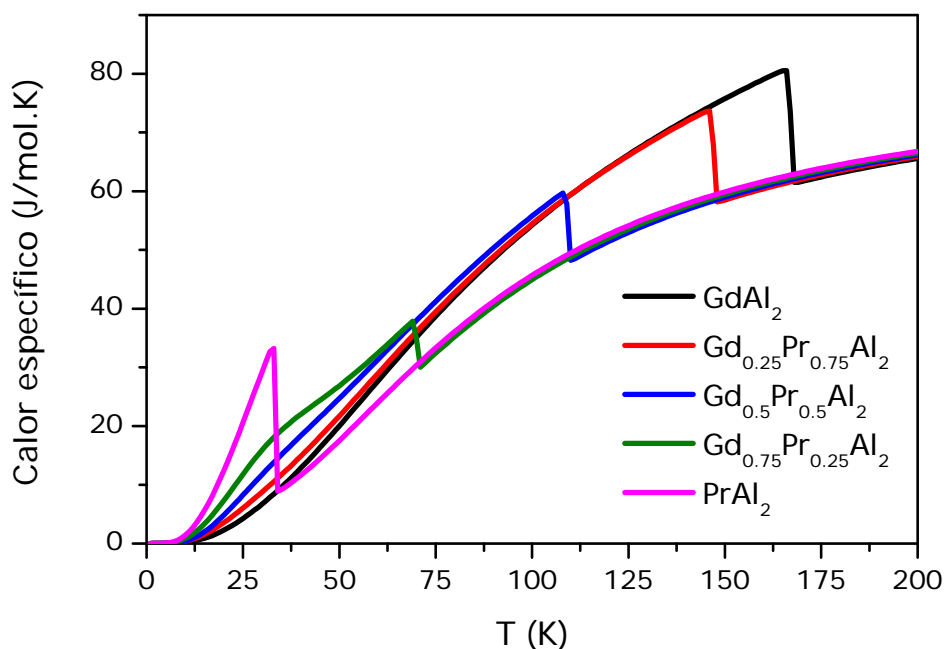


Figura 90: Calor específico dos compostos  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  calculado a campo nulo em função da temperatura.

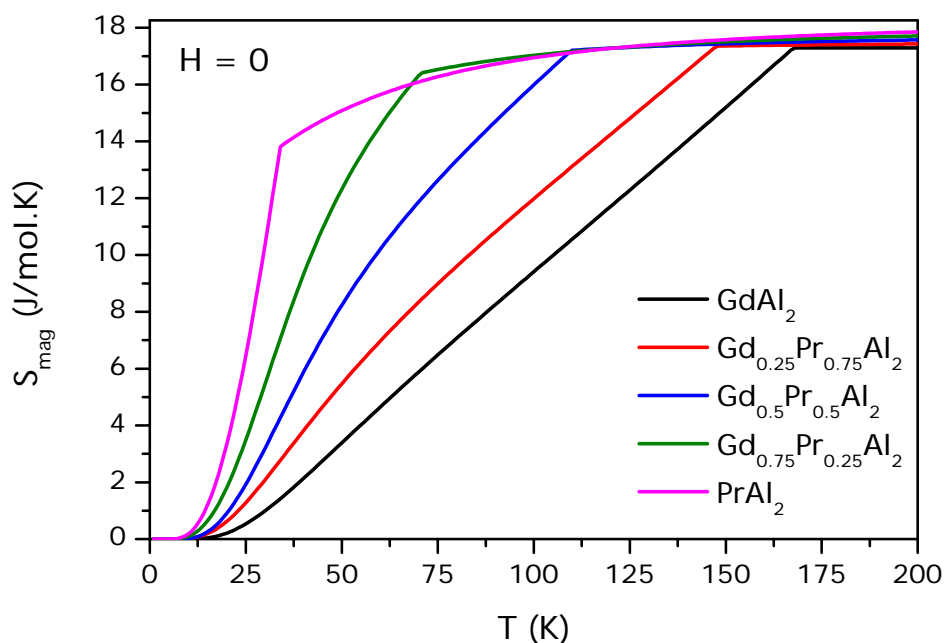


Figura 91: Entropia magnética da série  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  calculada a campo nulo vs. temperatura.

A Figura 91 mostra a entropia magnética dos compostos  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  calculada vs. temperatura a campo nulo. A pequena variação da saturação da entropia através da série

reflete a pequena diferença entre os momentos angulares totais dos íons de Gd ( $J = 3.5$ ) e  $Pr^{+++}$  ( $J_{\text{eff}} = 3.8$ ). Uma vez que no limite de altas temperaturas (em que os estados de energia estão todos degenerados) a entropia magnética tende ao limite  $R\ln(2J+1)$ , temos uma variação da saturação de  $S_{\text{mag}}$  entre  $R\ln(8)$  ( $GdAl_2$ ) até  $R\ln(8.6)$  ( $PrAl_2$ ) através da série.

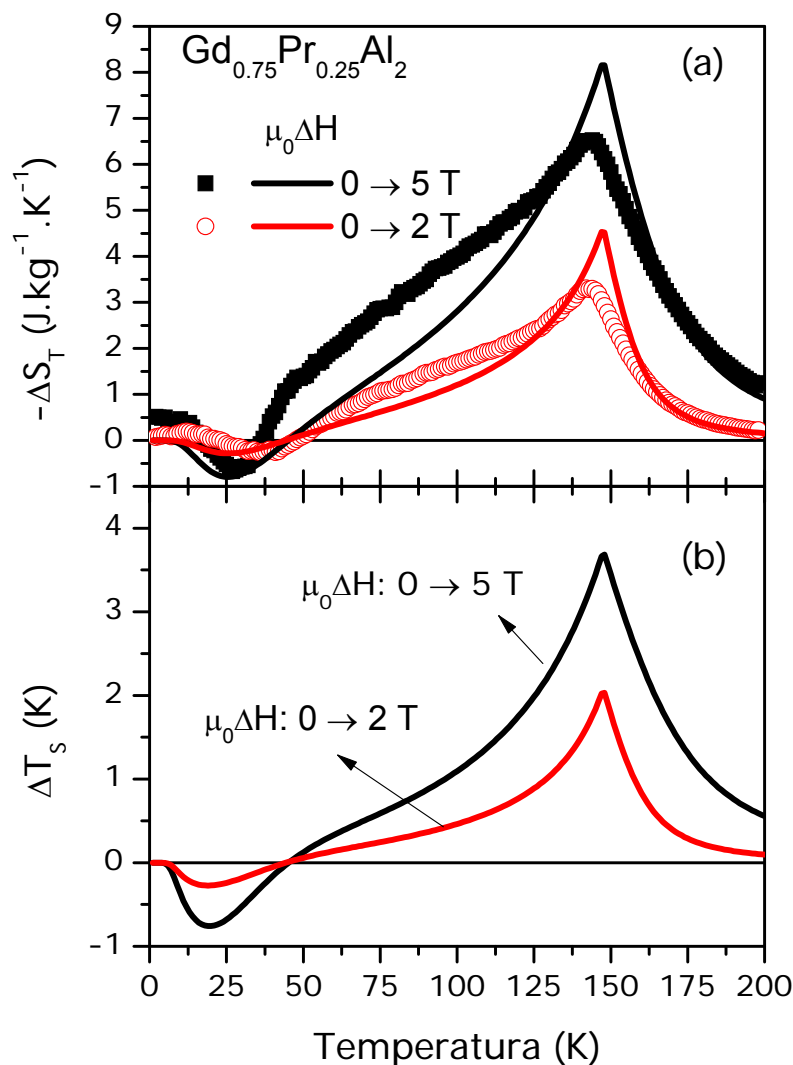


Figura 92: (a) Variação isotérmica da entropia e (b) variação adiabática da temperatura do  $Gd_{0.75}Pr_{0.25}Al_2$  vs. temperatura obtidas sob variações do campo magnético de 0 a 2 T (curvas vermelhas) e 0 a 5 T (curvas pretas). Os símbolos representam dados experimentais.

A Figura 92 (a) mostra a variação isotérmica da entropia do  $Gd_{0.75}Pr_{0.25}Al_2$  calculada (linhas sólidas) e medida (símbolos) para duas variações da intensidade do campo magnético externo: 0 a 2 T (curvas vermelhas) e de 0 a 5 T (curvas pretas). Note o bom acordo entre os resultados teóricos e experimentais. Em baixas temperaturas, vemos um efeito magnetocalórico inverso. Vale a pena dizer que  $-\Delta S_T$  muda de sinal acima de  $T_0 = 45$  K. O

<sup>+++</sup> O momento angular total do  $Pr^{3+}$  é 4, o que leva a  $M_0 = 3.2 \mu_B$ . Devido ao campo cristalino, calculamos  $M_0 = 3.05 \mu_B/Pr^{3+}$ , que corresponde (mantendo  $g^{Pr} = 0.8$  fixo) a um momento angular total efetivo igual a 3.8.

máximo de  $-\Delta S_T$  ao redor de  $T_N$  é de  $4.5 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  e  $8.1 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (obtido das curvas teóricas) para  $\mu_0\Delta H = 2 \text{ T}$  e  $5 \text{ T}$ , respectivamente. Na Figura 92 (b) são mostradas as correspondentes curvas da variação adiabática da temperatura do  $Gd_{0.75}Pr_{0.25}Al_2$ .

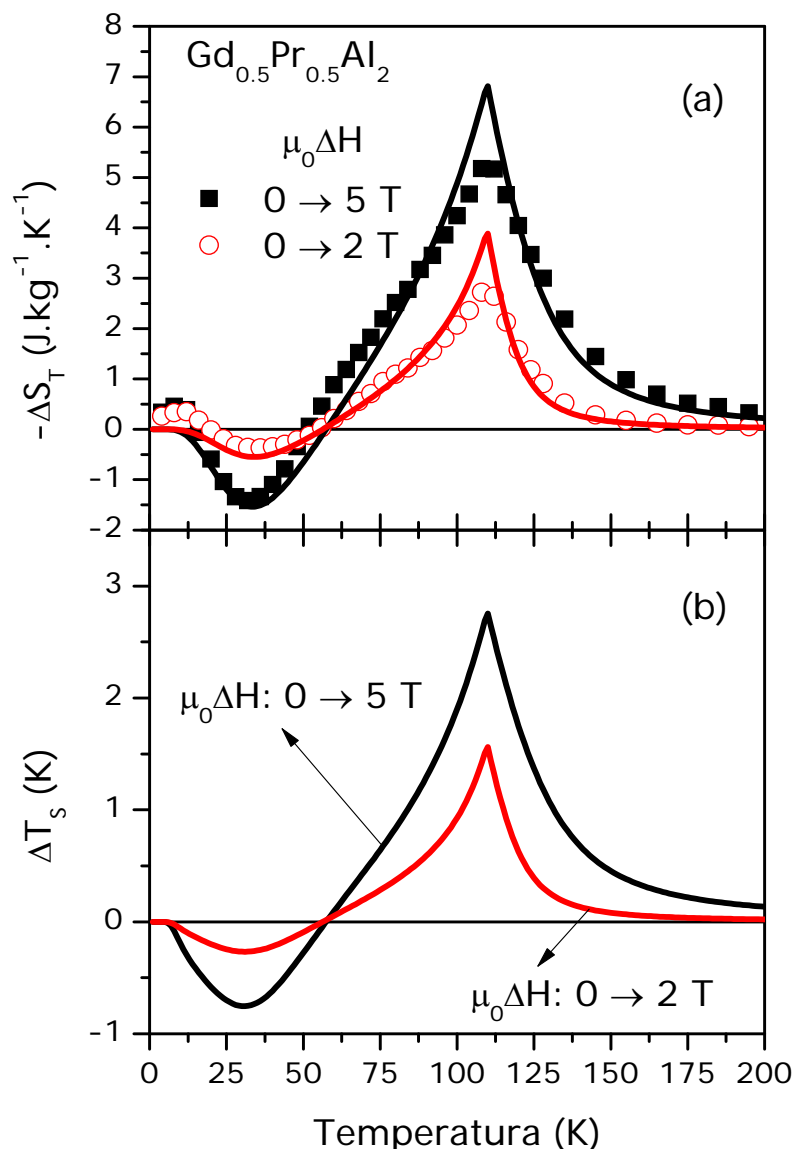


Figura 93: Dependência com a temperatura da variação isotérmica da entropia (a) e da variação adiabática da temperatura (b) do  $Gd_{0.5}Pr_{0.5}Al_2$  calculados para as variações de campo magnético de 0 a 2 T (curvas vermelhas) e de 0 a 5 T (curvas pretas). Os símbolos representam dados experimentais.

Para o composto  $Gd_{0.5}Pr_{0.5}Al_2$  consideramos variações do campo magnético de 0 a 2 T e de 0 a 5 T. A Figura 93 mostra curvas de  $-\Delta S_T$  e  $\Delta T_S$  vs. temperatura para este composto. Note na Figura 93 (a) o bom acordo entre os dados experimentais (símbolos) e resultados teóricos (linhas sólidas). Note o efeito magnetocalórico inverso abaixo de  $T_0 = 57 \text{ K}$ . Os máximos de  $-\Delta S_T$  são de  $3.9 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (0 a 2 T) e  $6.8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (0 a 5 T).

A Figura 94 mostra a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura do  $\text{Gd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{Al}_2$  obtidas sob as variações de campo magnético de 0 a 2 T e de 0 a 5 T. Note da Figura 94 (a) que apesar do pobre acordo entre os nossos cálculos (linhas sólidas) e os dados experimentais (símbolos), o comportamento da variação de entropia é qualitativamente reproduzido por nosso modelo. Nós atribuímos o maior pico negativo em  $-\Delta S_T$  e  $\Delta T_s$ , Figura 94 (b), a um processo de reversão da magnetização. Na curva teórica de 2 T a reversão ocorre em  $T_{RM} = 42$  K e na de 5 T em  $T_{RM} = 31$  K. Ainda das curvas teóricas os picos positivos em  $T_N$  são de  $3.0 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (0 a 2 T) e  $4.9 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (0 a 5 T).

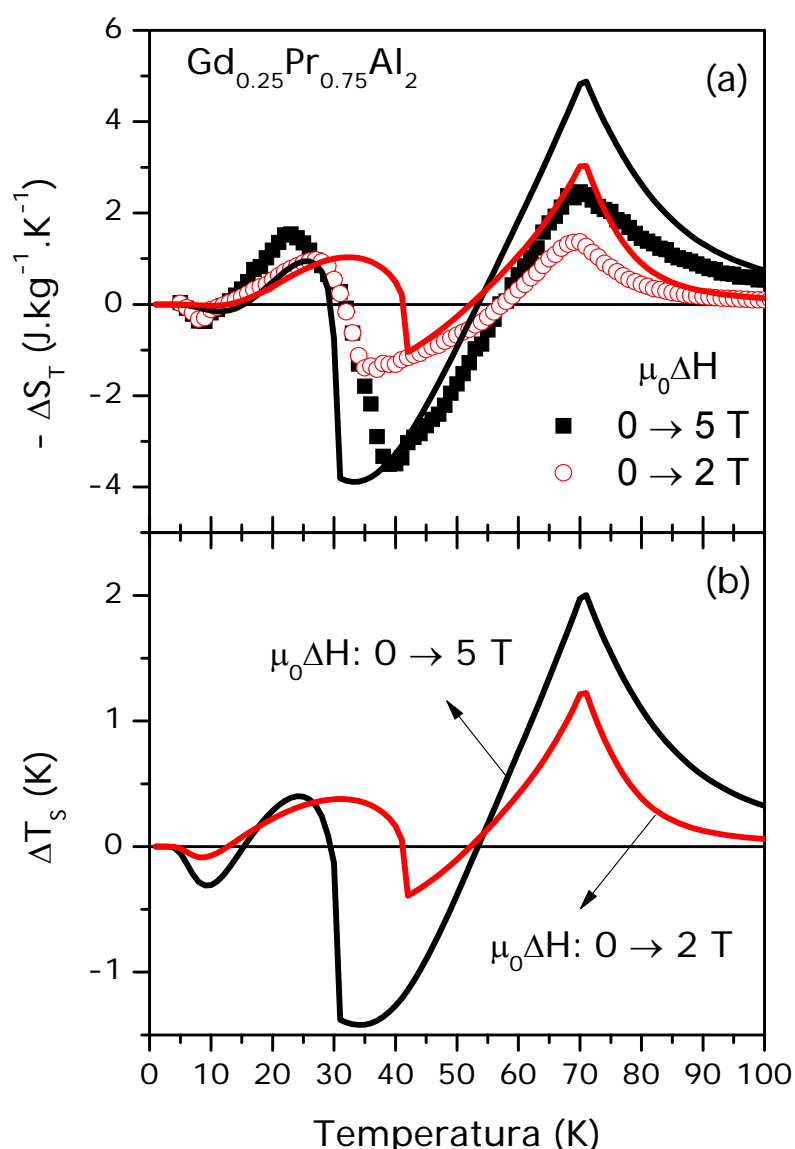


Figura 94: (a) Variação isotérmica da entropia e (b) variação adiabática da temperatura do  $\text{Gd}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}\text{Al}_2$  calculados (linhas sólidas) e medidos (símbolos) sob variações do campo magnético de 0 a 2 T (curvas vermelhas) e de 0 a 5 T (curvas pretas).

A Figura 95 mostra a magnetização calculada sob campos magnéticos de 2 T e 5 T para o composto  $Gd_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$ . Note das figuras inseridas em (a) e (b), que mostram o comportamento da magnetização das subredes do Pr e do Gd, que abaixo de  $T_{RM}$  a magnetização do Pr é positiva (linhas azuis) enquanto a do Gd tem sinal oposto (devido ao acoplamento ferrimagnético). Entretanto, em  $T_{RM}$  uma reversão ocorre mudando o sinal das magnetizações de cada subrede. Veja que as curvas da magnetização total (linhas sólidas pretas) apresentam uma descontinuidade na temperatura de reversão, e também uma compensação em  $T_{comp} = 46$  K para a curva de 2 T, e  $T_{comp} = 41$  K para a curva de 5 T.

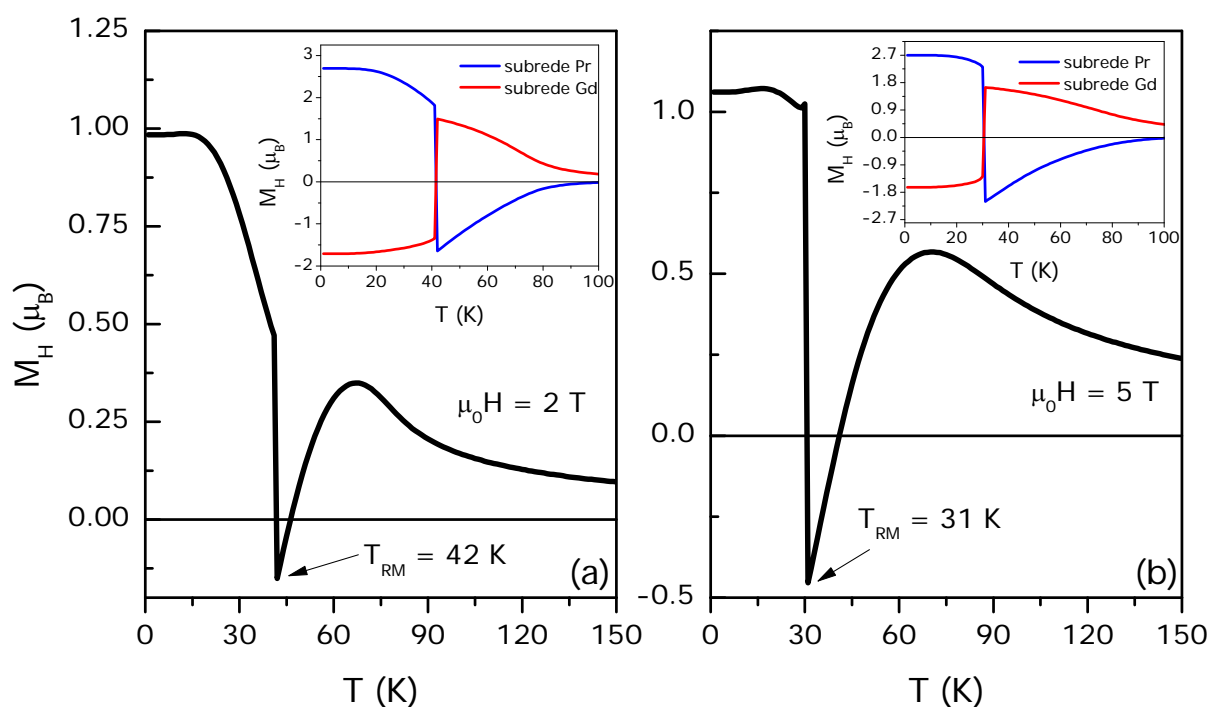


Figura 95: Magnetização do composto  $Gd_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$  vs. temperatura calculada sob campos magnéticos de 2 T (a) e 5 T (b). Em  $T_{RM} = 42$  K e 31 K ocorrem processos de reversão da magnetização, conforme indicado pelas setas. As figuras inseridas mostram que em  $T_{RM}$  as magnetizações das subredes do Pr (linhas azuis) e do Gd (linhas vermelhas).

#### 7.4 Conclusões

Através de um hamiltoniano modelo microscópico que considera duas subredes magnéticas formadas por íons de diferentes tipos, incluindo as interações de troca (por meio da aproximação de campo molecular), Zeeman e de campo cristalino, pudemos satisfatoriamente discutir as propriedades magnetocalóricas da série de compostos  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$ . Dentro de nosso modelo, o acoplamento ferrimagnético entre as subredes para os casos em que  $0 < n < 1$  é contemplado no sinal do parâmetro de campo molecular inter-subredes, o qual é negativo.

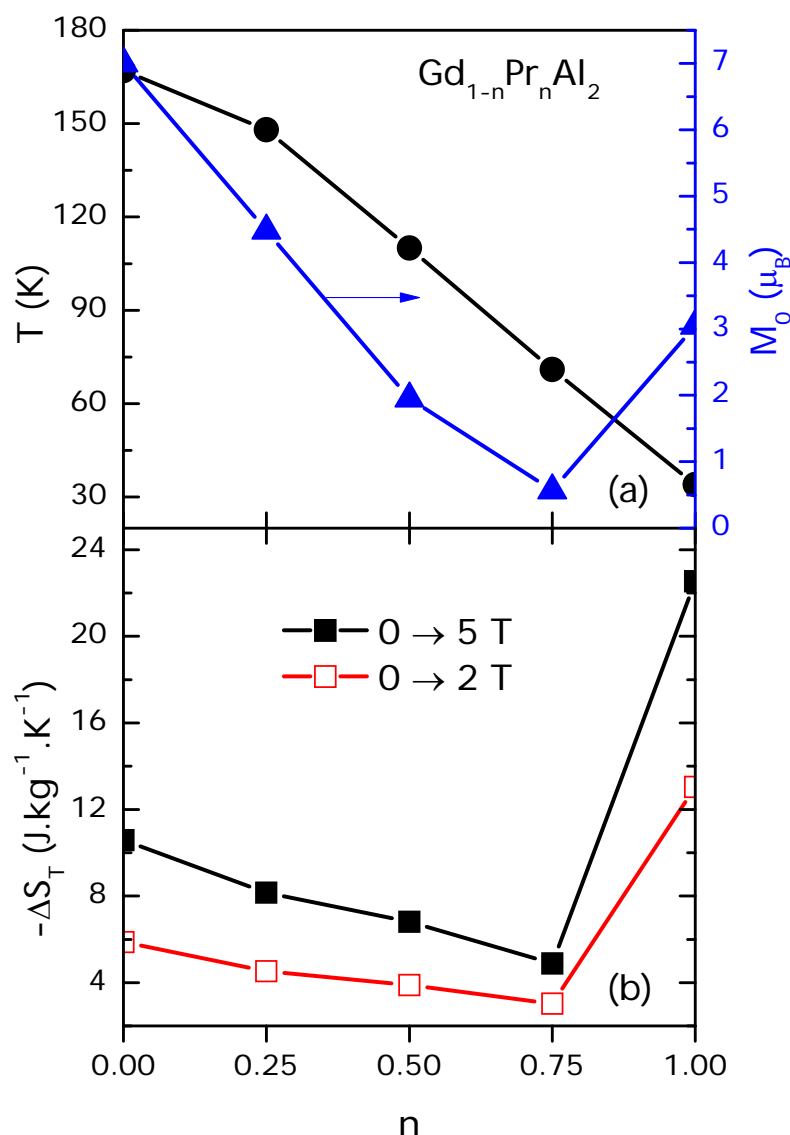


Figura 96: Variação com a concentração  $n$  da temperatura crítica (linha sólida e círculos cheios pretos), magnetização espontânea (linha sólida e triângulos cheios azuis), e do pico da variação de entropia em  $T_c/T_N$  (linha sólida e quadrados cheios pretos, 0 a 5 T; e linha sólida e quadrados abertos vermelhos, 0 a 2 T).

Para os compostos ferrimagnéticos da série observamos um efeito magnetocalórico inverso, consequência de um aumento da magnetização com a temperatura devido à competição entre as magnetizações das subredes do Gd e do Pr. No composto  $Gd_{0.25}Pr_{0.75}Al_2$ , uma reversão na magnetização de cada subrede é prevista e sua relação com a variação isotérmica da entropia e com a variação adiabática da temperatura foi estabelecida. De fato, uma reversão dos momentos das subredes em um composto ferrimagnético semelhante, o  $Nd_{0.75}Ho_{0.25}Al_2$ , foi observada experimentalmente e reportada por Kulkarni et al.[102].

A substituição de Gd por Pr leva a uma diminuição de  $T_N$  e do máximo de  $-\Delta S_T$  nesta temperatura, além de uma redução na magnetização espontânea  $M_0$  para  $0 < n < 1$ , conforme mostrado na Figura 96.

A Figura 97 resume a variação isotérmica da entropia na série  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  sob uma variação de campo magnético de 0 a 5 T.

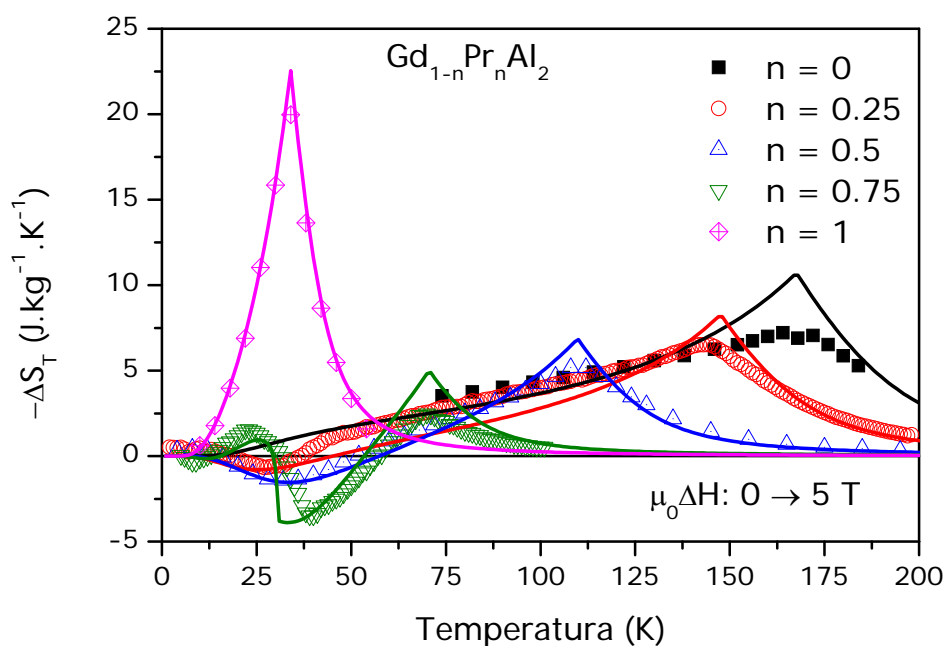


Figura 97: Variação isotérmica da entropia da série  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  vs. temperatura sob uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. As linhas sólidas representam resultados teóricos e os símbolos dados experimentais.

## CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesta tese apresentamos e discutimos o efeito magnetocalórico e o efeito magnetocalórico anisotrópico em alguns sistemas intermetálicos de terras raras. Desenvolvemos uma relação de Maxwell para o efeito magnetocalórico anisotrópico, resultado que é original. Estudamos as implicações do EMC anisotrópico em compostos das séries  $RNi_2$  e  $RNi_5$ , o que também é original. Analisamos o EMC usual e anisotrópico em compostos da série  $RZn$ , mostrando resultados que permitem uma leitura sistemática dos processos de reorientação de spin espontânea e induzida nestes materiais. Calculamos o efeito magnetocalórico na série  $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$  e vimos que um modelo de duas subredes que inclui as interações de troca e de campo cristalino pode ser usado para interpretar e fazer previsões sobre o comportamento de sistemas ferrimagnéticos.

Devido ao grande número de intermetálicos que apresentam anisotropia magnética, inclusive devido ao campo cristalino, tem-se ainda um longo caminho para explorar a influência da anisotropia no efeito magnetocalórico em compostos com diferentes estruturas cristalinas. Aqueles materiais apresentando reorientação espontânea de spin também devem ser mais estudados, pela possibilidade de apresentarem grande capacidade refrigerante, fundamental em ciclos de refrigeração. Também é necessário buscar-se mecanismos de obtenção experimental da componente da magnetização transversal ao campo magnético, para confirmar a utilidade da relação de Maxwell desenvolvida nesta tese. Por fim, outros sistemas pseudobinários com base em terras raras apresentando ordenamento ferromagnético ou ferrimagnético que sofrem influência do campo cristalino podem ser investigados com o modelo de duas subredes magnéticas apresentado.



## REFERÊNCIAS

- [1] WARBURG, E. Magnetische Untersuchungen. *Annalen der Physik*, v. 249, n. 5, p. 141-64, 1881.
- [2] PECHARSKY, V. K. e GSCHNEIDNER JR., K. A. Giant magnetocaloric effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ . *Physical Review Letters*, v. 78, n. 23, p. 4494-97, 1997.
- [3] VON RANKE PERLINGEIRO, P. J. "Desmagnetização Adiabática: Opção econômica e ecológica para refrigeração." *Ciência Hoje*, vol. 26, no. 155, p. 34-40, 1999.
- [4] REIS, M. "A Reinvenção da Geladeira." *Scientific American Brasil*, vol. 49, no. 8, p. 44-9, 2005.
- [5] BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*, v. 47, n. 8, p. 3673-80, 1976.
- [6] GSCHNEIDNER JR, K. A. e PECHARSKY, V. K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. *International Journal of Refrigeration*, v. 31, n. 6, p. 945-61, 2008.
- [7] MORELLON, L.; MAGEN, C.; ALGARABEL, P. A.; IBARRA, M. R. e RITTER, C. Magnetocaloric effect in  $Tb_5(Si_xGe_{1-x})_4$ . *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 9, p. 1318-20, 2001.
- [8] WADA, H. e TANABE, Y. Giant magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$ . *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 20, p. 3302-4, 2001.
- [9] HU, F. X.; SHEN, B. G.; SUN, J. R.; CHENG, Z. H.; RAO, G. H. e ZHANG, X. X. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound  $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ . *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 23, p. 3675-7, 2001.
- [10] TEGUS, O.; BRÜCK, E.; BUSCHOW, K. H. J. e DE BOER, F. R. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature. *Nature*, v. 415, n. 6868, p. 150-2, 2002.
- [11] GAMA, S.; COELHO, A. A.; DE CAMPOS, A.; MAGNUS G CARVALHO, A.; GANDRA, F. C. G.; VON RANKE, P. J. e DE OLIVEIRA, N. A. Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs. *Physical Review Letters*, v. 93, n. 23, p. 237202, 2004.
- [12] VON RANKE, P. J.; DE OLIVEIRA, N. A.; TOVAR COSTA, M. V.; NÓBREGA, E. P.; CALDAS,

- A. e DE OLIVEIRA, I. G. The influence of crystalline electric field on the magnetocaloric effect in the series  $RAI_2$  ( $R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, \text{ and } Tm$ ). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 226-30, n. Part 1, p. 970-2, 2001.
- [13] VON RANKE, P. J.; NÓBREGA, E. P.; DE OLIVEIRA, I. G.; GOMES, A. M. e SARTHOUR, R. S. Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect in the series  $RNi_2$  ( $R=Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er$ ). *Physical Review B*, v. 63, n. 18, p. 184406, 2001.
- [14] VON RANKE, P. J.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. e KORTE, B. J. Anomalous behavior of the magnetic entropy in  $PrNi_5$ . *Physical Review B*, v. 58, n. 21, p. 14436-41, 1998.
- [15] VON RANKE, P. J.; DE CAMPOS, A.; CARON, L.; COELHO, A. A.; GAMA, S. e DE OLIVEIRA, N. A. Calculation of the giant magnetocaloric effect in the  $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$  compound. *Physical Review B*, v. 70, n. 9, p. 094410, 2004.
- [16] VON RANKE, P. J.; DE OLIVEIRA, N. A.; PLAZA, E. J. R.; DE SOUSA, V. S. R.; ALHO, B. P.; MAGNUS G. CARVALHO, A.; GAMA, S. e REIS, M. S. The giant anisotropic magnetocaloric effect in  $DyAl_2$ . *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 9, p. 093906, 2008.
- [17] DE OLIVEIRA, N. A. Entropy change upon magnetic field and pressures variations. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 5, p. 052501, 2007.
- [18] DE MEDEIROS, L. G.; DE OLIVEIRA, N. A. e TROPER, A. Barocaloric and magnetocaloric effects in  $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ . *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 11, p. 113909, 2008.
- [19] MAÑOSA, L.; GONZÁLEZ-ALONSO, D.; PLANES, A.; BONNOT, E.; BARRIO, M.; TAMARIT, J.-L.; AKSOY, S. e ACET, M. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy. *Nature Materials*, 2010.
- [20] VON RANKE, P. J.; DE OLIVEIRA, N. A.; GARCIA, D. C.; DE SOUSA, V. S. R.; DE SOUZA, V. A.; MAGNUS G. CARVALHO, A.; GAMA, S. e REIS, M. S. Magnetocaloric effect due to spin reorientation in the crystalline electrical field: Theory applied to  $DyAl_2$ . *Physical Review B*, v. 75, n. 18, p. 184420, 2007.
- [21] DE SOUSA, Vinícius da Silva Ramos. *O Efeito Magnetocalórico Anisotrópico nos Compostos  $RAI_2$  ( $R = Dy, Er, Ho, Nd, Tb$ )*. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

- [22] SZABADVARY, F., The history of the discovery and separation of the rare earths. In: GSCHNEIDNER JR., K. A. and EYRING, L. (Eds.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdã: Elsevier. v. 11, cap. 73, p. 33-80, Two-Hundred-Year Impact of Rare Earths on Science.
- [23] HUND, F. Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, v. 33, n. 1, p. 345-71, 1925.
- [24] HUND, F. Zur Deutung verwickelter Spektren. II.. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, v. 34, n. 1, p. 296-308, 1925.
- [25] ASHCROFT, N. W. e MERMIN, N. D., *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [26] DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE, E., GIGNOUX, D. e SCHLENKER, M. (Eds.), *Magnetism*. New York: Springer, 2004, fundamentals.
- [27] BLUNDELL, S. J., *Magnetism in condensed matter*. [New York]: Oxford University Press, 2001.
- [28] SKOMSKI, R., *Simple models of magnetism*. [New York]: Oxford University Press, 2008.
- [29] HEISENBERG, W. Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, v. 38, n. 6-7, p. 411-26, 1926.
- [30] DIRAC, P. A. M. On the Theory of Quantum Mechanics. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, v. 112, n. 762, p. 661-77, 1926.
- [31] HEISENBERG, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, v. 49, n. 9-10, p. 619-36, 1928.
- [32] RUDERMAN, M. A. e KITTEL, C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Physical Review*, v. 96, n. 1, p. 99-102, 1954.
- [33] KASUYA, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. *Progress of Theoretical Physics*, v. 16, n. 1, p. 45-57, 1956.
- [34] YOSIDA, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Physical Review*, v. 106, n. 5, p. 893-98, 1957.
- [35] TAYLOR, K. N. R. Intermetallic Rare-earth compounds. *Advances in Physics*, v. 20, n. 87, p. 551-660, 1971.

- [36] HUTCHINGS, M. T., Point-charge calculations of energy-levels of magnetic ions in crystalline electric fields. In: SEITZ, F. and TURNBULL, D. (Eds.). *Solid State Physics*. New York: Academic Press, 1964. v. 16, p. 227-74.
- [37] STEVENS, K. W. H. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, v. 65, n. 3, p. 209-15, 1952.
- [38] LEA, K.; LEASK, M. e WOLF, W. The raising of angular momentum degeneracy of f-Electron terms by cubic crystal fields. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 23, n. 10, p. 1381-1405, 1962.
- [39] KUZ'MIN, M. D. e TISHIN, A. M., Theory of Crystal-Field Effects in 3d-4f Intermetallic Compounds. In: BUSCHOW, K. H. J. (Ed.). *Handbook of Magnetic Materials*. Amsterdã: Elsevier, 2008, cap. 3, p. 149-233.
- [40] JOHNSTON, R. L. e HOFFMANN, R. Structure-Bonding Relationships in the Laves Phases. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 616, n. 10, p. 105-20, 1992.
- [41] PURWINS, H. G. e LESON, A. Magnetic properties of (rare earth)Al<sub>2</sub> intermetallic compounds. *Advances in Physics*, v. 39, n. 4, p. 309-405, 1990.
- [42] TISHIN, A. M. e SPICHKIN, Y. I., *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, 1th ed.: Taylor & Francis, 2003.
- [43] LANGEVIN, P. Magnétisme et theorie des électrons. *Annales de Chimie et de Physique*, v. 5, n. 8, p. 70-127, 1905.
- [44] WEISS, P. e PICCARD, A. Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. *Les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v. 166, p. 325-54, 1918.
- [45] DEBYE, P. Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. *Annalen der Physik*, v. 386, n. 25, p. 1154-60, 1926.
- [46] GIAUQUE, W. F. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute. *Journal of The American Chemical Society*, v. 49, n. 8, p. 1864-70, 1927.
- [47] GSCHNEIDNER JR, K. A.; PECHARSKY, V. K. e TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*, v. 68, n. 6, p. 1479-539,

- 2005.
- [48] BRÜCK, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 38, n. 23, p. R381-91, 2005.
- [49] PHAN, M.-H. e YU, S.-C. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 308, n. 2, p. 325-40, 2007.
- [50] BRÜCK, E., Magnetocaloric refrigeration at ambient temperature. In: BUSCHOW, K. H. J. (Ed.). *Handbook of Magnetism and Magnetic Materials*. Amsterdã: Elsevier, 2008, cap. 4, p. 235-91.
- [51] DE OLIVEIRA, N. A. e VON RANKE, P. J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. *Physics Reports*, v. 458, n. 4-5, p. 89-159, 2009.
- [52] MOZE, O., Crystal field effects in intermetallic compounds studied by inelastic neutron scattering. In: BUSCHOW, K. H. J. (Ed.). *Handbook of Magnetism and Magnetic Materials*. Amsterdã: Elsevier, 1998. v. 11, cap. 4, p. 493-624.
- [53] KUZ'MIN, M. D. e TISHIN, A. M. Magnetic refrigerants for the 4.2-20 K region: garnets or perovskites? *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 24, n. 11, p. 2039-44, 1991.
- [54] KAYZEL, Frank Erik. *Magnetic and thermodynamic properties of RNi<sub>5</sub> compounds*. 1997. 141 f. Tese (Doutorado) - Universiteit van Amsterdam, Amsterdã, 1997.
- [55] PLAZA, E. J. R.; DE SOUSA, V. S. R.; ALHO, B. P. e VON RANKE, P. J. The anisotropic magnetocaloric effect described by Maxwell formulation: application to DyAl<sub>2</sub> and TbNi<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 503, n. 2, p. 277-80, 2010.
- [56] LINDBAUM, A. e ROTTER, M., Spontaneous magnetoelastic effects in gadolinium compounds. In: BUSCHOW, K. H. J. (Ed.). *Handbook of Magnetic Materials*. Amsterdã: Elsevier, 2002, cap. 4, p. 307-62.
- [57] MELERO, J. J.; BURRIEL, R. e IBARRA, M. R. Magnetic interactions in Laves phases. Heat capacity of PrNi<sub>2</sub>, GdNi<sub>2</sub> and ErNi<sub>2</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 140-144, p. 841-2, 1995.
- [58] MELERO, J. J. e BURRIEL, R. Calorimetric study of the crystal-field and exchange interactions in NdNi<sub>2</sub>, TbNi<sub>2</sub>, and DyNi<sub>2</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 157-8, p. 651-2, 1996.
- [59] VON RANKE, P. J.; PECHARSKY, V. K. e GSCHNEIDNER JR., K. A. Influence of the

- crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of  $\text{DyAl}_2$ ,  $\text{ErAl}_2$ , and  $\text{DyNi}_2$ . *Physical Review B*, v. 58, n. 18, p. 12110-6, 1998.
- [60] GRATZ, E.; GOREMYCHKIN, E.; LATROCHE, M.; HILSCHER, G.; ROTTER, M.; MÜLLER, H.; LINDBAUM, A.; MICHOR, H.; PAUL-BONCOUR, V. e FERNANDEZ-DIAZ, T. New magnetic phenomena in  $\text{TbNi}_2$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 11, n. 40, p. 7893-7905, 99.
- [61] GIGNOUX, D.; GIVORD, F. e LEMAIRE, R. Magnetic properties of single crystals of  $\text{GdCo}_2$ ,  $\text{HoNi}_2$ , and  $\text{HoCo}_2$ . *Physical Review B*, v. 12, n. 9, p. 3878-84, 1975.
- [62] GIGNOUX, D. e GIVORD, F. Magnetic properties of A  $\text{DyNi}_2$  single crystal. *Solid State Communications*, v. 21, n. 5, p. 499-502, 1977.
- [63] VON RANKE, P. J.; GRANGEIA, D. F.; CALDAS, A. e DE OLIVEIRA, N. A. Investigations on magnetic refrigeration: Application to  $\text{RNi}_2$  (R = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, and Er). *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 7, p. 4055-9, 2003.
- [64] PLAZA, E. J. R.; DE SOUSA, V. S. R.; REIS, M. S. e VON RANKE, P. J. A comparative study of the magnetocaloric effect in  $\text{RNi}_2$  (R = Dy, Ho, Er) intermetallic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 505, n. 1, p. 357-61, 2010.
- [65] GOREMYCHKIN, E. A.; NATKANIEC, I.; MUHLE, E. M. e CHISTYAKOV, D. Crystal field splitting observed in  $\text{RNi}_2$  compounds (R = Pr, Nd, Tb, Er, Ho, Tm) by means of inelastic neutron scattering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 81, p. 63-71, 1989.
- [66] NÓBREGA, Eduardo Pilad. *Influência do Campo Elétrico Cristalino no Efeito Magnetocalórico em Intermetálicos com Terras-Raras*. 2002. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
- [67] PLAZA, E. J. R.; DE SOUSA, V. S. R.; VON RANKE, P. J.; GOMES, A. M.; ROCCO, D. L.; LEITÃO, J. V. e REIS, M. S. A comparative study of the magnetocaloric effect in  $\text{RNi}_2$  (R=Nd,Gd,Tb) intermetallic compounds. *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 1, p. 013903, 2009.
- [68] CWIK, J.; PALEWSKI, T. e NENKOV, K. Specific heat of the  $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$  solid solutions. *Acta Physica Polonica A*, v. **113**, n. 1, p. 343-6, 2008.

- [69] CWIK, J.; PALEWSKI, T.; NENKOV, K.; LYUBINA, J.; WARCHULSKA, J.; KLAMUT, J. e GUTFLEISCH, O. Magnetic properties and specific heat of  $Dy_{1-x}La_xNi_2$  compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, n. 18, p. 2821-26, Setembro 2009.
- [70] CWIK, J.; PALEWSKI, T.; NENKOV, K.; BURKHANOV, G. S.; CHISTYAKOVA, O. D.; KOLCHUGINA, N. e MÄDGE, H. The effect of substitution of Lu for Ho on some physical properties of  $Lu_xHo_{1-x}Ni_2$  solid solutions. *Physica B*, v. 358, n. 1-4, p. 323-31, 2005.
- [71] DE SOUSA, V. S. R.; PLAZA, E. J. R.; REIS, M. S.; ALHO, B. P.; MAGNUS G. CARVALHO, A.; GAMA, S.; DE OLIVEIRA, N. A. e VON RANKE, P. J. Investigation on the magnetocaloric effect in  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  and  $Tb_{1-n}Gd_nAl_2$  ( $n = 0, 0.4, 0.6$ ) compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, n. 20, p. 3462-65, 2009.
- [72] JANSSEN, Yuri. *Interplay between magnetic anisotropy and exchange interactions in rare-earth-transition-metal ferrimagnets*. 2003. 130 f. Tese (Doutorado) - Universiteit van Amsterdam, Amsterdã,.
- [73] GRANGEIA, Daniel Fernandes. *Estudo do efeito magnetocalórico na série  $RNi_5$  ( $R = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ )*. 2005. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [74] MORELLON, L.; ALGARABEL, P. A.; IBARRA, M. R.; DEL MORAL, A.; GIGNOUX, D. e SCHMITT, D. Anisotropy in the paramagnetic phase of  $RENi_5$  hexagonal intermetallic compounds ( $RE = Tb, Ho, Nd$ ). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 153, n. 1-2, p. 17-27, 1996.
- [75] KANEMATU, K.; ALFIERI, G. T. e BANKS, E. Magnetic Studies of Rare Earth Zinc Compounds with CsCl Structure. *Journal of The Physical Society of Japan*, v. 26, p. 244-8, 1969.
- [76] MORIN, P. e PIERRE, J. Magnetic properties, magnetic structure, and crystal field in  $PrZn$  and  $NdZn$ . *Physica Status Solid A*, v. 30, n. 2, p. 549-59, 1975.
- [77] MORIN, P.; ROUCHY, J. e DU TREMOLET DE LACHEISSERIE, E. Magnetoelastic properties of  $RZn$  equiatomic compounds. *Physical Review B*, v. 16, n. 7, p. 3182-93, 1977.
- [78] MORIN, P. e PIERRE, J. Magnetocrystalline Anisotropy of Equiatomic Rare Earth-Zinc Compounds:  $DyZn$  and  $ErZn$ . *Physica Status Solid A*, v. 17, p. 479-82, 1973.

- [79] MORIN, P. e PIERRE, J. Magnetic anisotropy of rare earth-zinc equiatomic compounds TbZn and HoZn. *Solid State Communications*, v. 13, n. 5, p. 537-40, 1973.
- [80] CLARK, A. E.; TETER, J. P.; WUN-FOGLE, M.; RESTORFF, J. B. e LINDBERG, J. F. Magnetic properties of RZn with R=Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.6) and R=Tb<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub> (0 ≤ y ≤ 0.4). *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 31, n. 6, p. 4032-34, 1995.
- [81] MORIN, P.; PIERRE, J. e CHAUSSY, J. Specific Heat in TbZn and HoZn Compounds. *Physica Status Solidi (a)*, v. 24, n. 2, p. 425-432, 1974.
- [82] MORIN, P.; PIERRE, J.; ROSSAT-MIGNOD, J.; KNORR, K. e DREXEL, W. Crystal fields in ErCu, ErAg, and ErZn. *Physical Review B*, v. 9, n. 11, p. 4932-38, 1974.
- [83] SCHMITT, D.; MORIN, P. e PIERRE, J. Crystal field and magnetic properties in some cubic holmium compounds. *Physical Review B*, v. 15, n. 4, p. 1698-1705, 1976.
- [84] MORIN, P. e SCHMITT, D. Magnetoelastic and quadrupolar couplings in ErZn and HoZn. *Journal of Physics F: Metal Physics*, v. 8, n. 5, p. 951-60, 1978.
- [85] CULLEN, J. R.; TETER, J. P.; WUN-FOGLE, M.; RESTORFF, J. B. e CLARK, A. E. Multiple Easy-Axis Changes in Magnetostrictive Tb<sub>0.88</sub>Dy<sub>0.12</sub>Zn. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 35, n. 5, p. 3820-2, 1999.
- [86] PECHARSKY, V. K. e GSCHNEIDNER JR., K. A., Gd-Zn Alloys as Active Magnetic Regenerator Materials for Magnetic Refrigeration. In: ROSS JR., R. G. (Ed.). *Cryocoolers 10.*: Springer US, 1999, p. 629-37.
- [87] GOMES, M. B. e DE OLIVEIRA, N. A. On the magnetocaloric effect in Gd(Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>). *Solid State Communications*, v. 137, n. 8, p. 431-5, 2006.
- [88] DEL MORAL, A.; MONTENEGRO, J. F. D.; ABELL, J. S. e IBARRA, M. R. On the magnetization and magnetostriction of ErZn. *Physica Status Solid A*, v. 72, n. 1, p. 353-60, 1982.
- [89] DE SOUSA, V. S. R.; PLAZA, E. J. R. e VON RANKE, P. J. The influence of spontaneous and field induced spin reorientation transitions on the magnetocaloric properties in rare earth intermetallic compounds: Application to TbZn. *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 10, p. 103928, 2010.
- [90] ROCCO, D. L.; AMARAL, J. S.; LEITÃO, J. V.; AMARAL, V. S.; REIS, M. S.; DAS, S.; FERNANDES, R. P.; ARAÚJO, J. P.; PEREIRA, A. M.; TAVARES, P. B.; MARTINS, N. V. e



- COELHO, A. A. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, p. 055002, 2009.
- [91] ZHANG, Q.; CHO, J. H.; LI, B.; HU, W. J. e ZHANG, Z. D. Magnetocaloric effect in Ho<sub>2</sub>In over a wide temperature range. *Applied Physics Letters*, v. 94, p. 182501, 2009.
- [92] CHEN, J.; SHEN, B. G.; DONG, Q. Y.; HU, F. X. e SUN, J. R. *Applied Physics Letters*, v. 95, p. 132504, 2009.
- [93] WILLIAMS, H. J.; WERNICK, J. H.; SHERWOOD, R. C. e NESBITT, E. A. Magnetic properties of rare earth aluminum compounds with MgCu<sub>2</sub> structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 17, n. Suppl. B1, p. 91, 1962.
- [94] SWIFT, M. W. e WALLACE, W. E. Magnetic characteristics of laves phase compounds containing two lanthanides with aluminum. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 29, n. 11, p. 2053-61, 1968.
- [95] MAGNUS G. CARVALHO, A.; GARCIA, F.; DE SOUSA, V. S. R.; VON RANKE, P. J.; ROCCO, D. L.; LOULA, G. D.; CARVALHO, E. J.; COELHO, A. A.; DA SILVA, L. M. e GANDRA, F. C. G. Magnetic coupling between Gd and Pr ions and magnetocaloric effect in Gd<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub> compound. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, n. 19, p. 3014-18, 2009.
- [96] DE SOUSA, V. S. R.; MAGNUS G. CARVALHO, A.; PLAZA, E. J. R.; ALHO, B. P.; DE OLIVEIRA, N. A.; COELHO, A. A.; TEDESCO, J. C. G. e VON RANKE, P. J. Magnetocaloric effect in the Gd<sub>1-n</sub>Pr<sub>n</sub>Al<sub>2</sub> compounds., 2010, a ser publicado.
- [97] LIMA, A. L.; OLIVEIRA, I. S.; GOMES, A. M. e VON RANKE, P. J. Origin of anomalous magnetocaloric effect in (Dy<sub>1-z</sub>Er<sub>z</sub>)Al<sub>2</sub> alloys. *Physical Review B*, v. 65, n. 17, p. 172411, 2002.
- [98] LIMA, A. L.; GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, V. K. e PECHARSKY, A. O. Disappearance and reappearance of magnetic ordering upon lanthanide substitution in Er<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>. *Physical Review B*, v. 68, n. 13, p. 134409, 2003.
- [99] DE OLIVEIRA, N. A. e VON RANKE, P. J. Magnetocaloric effect in the Laves phase pseudobinaries (Dy<sub>1-c</sub>R<sub>c</sub>)Al<sub>2</sub> (R = Er and Ho). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 3-4, p. 386-92, fev. 2008.
- [100] NÓBREGA, E. P.; DE OLIVEIRA, N. A.; VON RANKE, P. J. e TROPER, A. Magnetocaloric effect in (Gd<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>)<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> by Monte Carlo simulations. *Physical Review B*, v. 74, n. 14, p.

14429, 2006.

- [101] SMART, J. S., *Effective Field Theories of Magnetism*. Philadelphia: Saunders, 1966.
- [102] PERLINGEIRO, Pedro Jorge von Ranke. *Um modelo simples para o magnetismo de intermetálicos de terras raras com efeito de campo cristalino e interação de troca*. 1991. 153 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 1991.
- [103] KULKARNI, P. D.; THAMIZHAVEL, A.; RAKHECHA, V. C.; NIGAM, A. K.; PAULOSE, P. L.; RAMAKRISHNAN, S. e GROVER, A. K. Magnetic compensation phenomenon and the sign reversal in the exchange bias field in a single crystal of  $\text{Nd}_{0.75}\text{Ho}_{0.25}\text{Al}_2$ . *Europhysics Letters*, v. 86, p. 47003, 2009.
- [104] MIZUMAKI, M.; YANO, K.; UMEHARA, I.; ISHIKAWA, F.; SATO, K.; KOIZUMI, A.; SAKAI, N. e MURO, T. Verification of Ni magnetic moment in  $\text{GdNi}_2$  Laves phase by magnetic circular dichroism measurement. *Physical review B*, v. 67, n. 13, p. 132404, 2003.

## A A PROJEÇÃO DE $\vec{S}$ EM $\vec{J}$

Para expressar hamiltoniano de Heisenberg (1.7) em função do momento angular total  $\vec{J}$ , precisamos conhecer a projeção  $S_J$  de  $\vec{S}$  em  $\vec{J}$ . Partimos da regra comum de produto escalar de dois vetores, assim temos

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

O fator de Landé  $g$  pode ser escrito na forma

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

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

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

donde

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

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

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

Substituindo o resultado acima em (A.2) encontramos

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

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

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

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

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

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

$$\mathcal{H} = -(g - 1)^2 \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j. \quad (\text{A.9})$$

## B A APROXIMAÇÃO DE CAMPO MOLECULAR

A análise rigorosa do hamiltoniano de Heisenberg

$$\mathcal{H}_r = -(g-1)^2 \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j. \quad (\text{C.1})$$

é muito difícil. Uma aproximação que se pode fazer para tratá-lo é considerar um dos momentos magnéticos e substituir suas interações com os outros momentos por uma interação com um campo efetivo. Essa aproximação é conhecida como aproximação de campo molecular. E foi introduzida por Pierre Weiss, em 1907, para tratar o ferromagnetismo.

Vamos determinar aqui a forma do campo molecular. Para isso, precisamos da flutuação no momento angular  $\vec{J}$  que é definida por

$$\Delta(\vec{J}) = \vec{J} - \langle \vec{J} \rangle. \quad (\text{C.2})$$

Usando (C.2) para reescrever o somatório em (C.1) obtemos

$$\mathcal{H}_r = -(g-1)^2 \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \left( \Delta(\vec{J}_i) + \langle \vec{J}_i \rangle \right) \cdot \left( \Delta(\vec{J}_j) + \langle \vec{J}_j \rangle \right). \quad (\text{C.3})$$

Calculando o produto escalar na relação acima, encontramos

$$\mathcal{H}_r = -(g-1)^2 \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \left( \Delta(\vec{J}_i) \cdot \Delta(\vec{J}_j) + 2 \langle \vec{J}_i \rangle \cdot \Delta(\vec{J}_j) + \langle \vec{J}_i \rangle^2 \right). \quad (\text{C.4})$$

Para pequenas flutuações em torno do momento angular podemos desprezar o produto  $\Delta(\vec{J}_i) \cdot \Delta(\vec{J}_j)$ . Voltando com (C.2) na expressão acima vemos que

$$\mathcal{H}_r = -(g-1)^2 \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \left( 2 \langle \vec{J}_i \rangle \cdot \vec{J}_j - \langle \vec{J}_i \rangle^2 \right). \quad (\text{C.5})$$

Sendo o valor médio de um operador uma constante, o papel do termo  $\langle \vec{J}_i \rangle^2$  acima é simplesmente causar um deslocamento uniforme nos níveis de energia e, portanto, também podemos desprezá-lo. Então,

$$\mathcal{H}_r = -2(g-1)^2 \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \langle \vec{J}_i \rangle \cdot \vec{J}_j. \quad (\text{C.6})$$

Note que o termo que obtivemos à direita de (C.6) depende do valor médio do operador de momento angular. Se considerarmos que todos os sítios têm a mesma natureza o valor  $\langle \vec{J}_i \rangle$  será o mesmo para todos os íons, portanto  $\langle \vec{J}_i \rangle = \langle \vec{J} \rangle$ . As aproximações que fizemos para chegar neste último Hamiltoniano trazem em desvantagem a perda da

informação da interação de um íon com seus vizinhos mais distantes, sendo assim o somatório em  $i$  pode ser realizado para os  $z$  primeiros vizinhos, cuja energia de interação  $\mathcal{J}_{ij}$  será a mesma  $\mathcal{J}$ . Logo,

$$\mathcal{H}_{tr} = -2z(g-1)^2 \mathcal{J} \sum_i \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J}_i. \quad (\text{C.7})$$

Podemos reescrever o Hamiltoniano acima para o um único íon na forma

$$\mathcal{H}_{tr}^i = -g\mu_B \left( \frac{2z(g-1)^2 \mathcal{J}}{g\mu_B} \right) \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J}_i. \quad (\text{C.8})$$

A média do momento angular está relacionada à magnetização pela relação

$$\vec{M} = Ng\mu_B \langle \vec{J} \rangle. \quad (\text{C.9})$$

Substituindo este resultado em (C.8) teremos

$$\mathcal{H}_{tr}^i = -g\mu_B \left( \frac{2z(g-1)^2 \mathcal{J}}{Ng^2\mu_B^2} \right) \vec{M} \cdot \vec{J}_i, \quad (\text{C.10})$$

ou ainda,

$$\mathcal{H}_{tr}^i = -g\mu_B \lambda \vec{M} \cdot \vec{J}_i, \quad (\text{C.11})$$

onde  $\lambda = \frac{2z(g-1)^2 \mathcal{J}}{Ng^2\mu_B^2}$  é o parâmetro de troca na aproximação de campo molecular.

Comparando a relação (C.10) com o Hamiltoniano de Zeeman, vemos que o campo molecular é simplesmente  $\vec{H}_m = \lambda \vec{M}$ .

## C GRANDEZAS TERMODINÂMICAS

Um estudo mais detalhado dos sistemas que tratamos é feito usando-se a mecânica estatística, e a partir dela chegamos às grandezas termodinâmicas que farão a conexão com os experimentos. Portanto aqui vamos definir as grandezas de nosso interesse.

### C.1 Média Sobre um Ensemble

Sabemos da mecânica quântica que o comportamento de sistemas microscópicos é de natureza probabilística, dessa forma o resultado de uma observação é expresso em termos de probabilidades.

Seja  $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle\}$  um conjunto completo de autoestados de um dado sistema, que satisfazem as relações de ortonormalidade e completeza, i.e,

$$\langle \varphi_i | \varphi_k \rangle = \delta_{ik}, \quad (\text{B.1})$$

$$\sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| = \mathbb{1}. \quad (\text{B.2})$$

Onde  $\delta_{ik}$  é a delta de Kronecker e  $\mathbb{1}$  é a matriz unitária.

Se  $w_i$  dá a probabilidade do sistema ser encontrado no estado  $|\varphi_i\rangle$ , então as propriedades estatísticas do sistema serão representadas pelo operador

$$\rho = \sum_i w_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|, \quad (\text{B.3})$$

chamado de *matriz densidade*.

A probabilidade é normalizada tal que

$$\sum_i w_i = 1. \quad (\text{B.4})$$

Seja agora  $\{|n\rangle\}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) um conjunto de funções ortonormais no espaço de Hilbert, então o elemento de matriz de  $\rho$  nessa base é escrito como

$$\langle n | \rho | m \rangle = \sum_i w_i \langle n | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m \rangle. \quad (\text{B.5})$$

Calculando o traço de  $\rho$  nesta base encontramos

$$\text{tr}(\rho) = \sum_n \sum_i w_i \langle n | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | n \rangle = \sum_i \sum_n w_i \langle \varphi_i | n \rangle \langle n | \varphi_i \rangle = \sum_i w_i \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle, \quad (\text{B.6})$$

e usando (B.1) e (B.4) vemos que

$$\text{tr}(\rho) = 1. \quad (\text{B.7})$$

A média sobre um ensemble de um dado operador  $A$  é definida como

$$\langle A \rangle = \sum_i w_i \langle \varphi_i | A | \varphi_i \rangle. \quad (\text{B.8})$$

Reescrevendo essa média em uma base mais geral, temos

$$\langle A \rangle = \sum_i w_i \sum_n \sum_m \langle \varphi_i | m \rangle \langle m | A | n \rangle \langle n | \varphi_i \rangle, \quad (\text{B.9})$$

de (B.5) vemos que

$$\langle A \rangle = \sum_n \sum_m \langle n | \rho | m \rangle \langle m | A | n \rangle, \quad (\text{B.10})$$

ou ainda

$$\langle A \rangle = \text{tr}(\rho A). \quad (\text{B.11})$$

## C.2 Energia média e entropia

A matriz densidade de um ensemble canônico tem a forma

$$\rho = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z}, \quad (\text{B.12})$$

onde  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  sendo a constante de Boltzmann,  $\mathcal{H}$  o Hamiltoniano do sistema, e  $Z$  a função partição canônica dada por

$$Z = \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k}, \quad (\text{B.13})$$

onde  $\varepsilon_k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) são os autovalores de energia de  $\mathcal{H}$ .

Podemos representar a matriz densidade na base  $\{|\varepsilon_k\rangle\}$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) das autofunções do hamiltoniano  $\mathcal{H}$  de maneira que

$$\rho = \sum_i \sum_k |\varepsilon_i\rangle \langle \varepsilon_i | \rho | \varepsilon_k \rangle \langle \varepsilon_k | = \frac{1}{Z} \sum_i \sum_k |\varepsilon_i\rangle \langle \varepsilon_i | e^{-\beta \mathcal{H}} | \varepsilon_k \rangle \langle \varepsilon_k|. \quad (\text{B.14})$$

Note que

$$\mathcal{H} |\varepsilon_i\rangle = \varepsilon_i |\varepsilon_i\rangle. \quad (\text{B.15})$$

Além disso, o operador  $e^{-\beta \mathcal{H}}$  pode ser escrito na forma

$$e^{-\beta \mathcal{H}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} (\beta \mathcal{H})^n. \quad (\text{B.16})$$

Usando (B.15) e (B.16) em (B.14) vemos que a matriz densidade fica escrita como

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k} |\varepsilon_k\rangle \langle \varepsilon_k|. \quad (\text{B.17})$$

A energia média  $E$  é definida como sendo a média do operador hamiltoniano, i.e.,  $E = \langle \mathcal{H} \rangle$ . Podemos calcular  $E$  a partir das relações (B.11), (B.13) e (B.17), e temos como resultado geral que

$$E = \frac{\sum_k \epsilon_k e^{-\beta \epsilon_k}}{\sum_k e^{-\beta \epsilon_k}}, \quad (\text{B.18})$$

alternativamente

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (\text{B.19})$$

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

$$S = k_B [\ln Z + \beta E]. \quad (\text{B.20})$$

Para um ensemble canônico podemos substituir as relações (B.13) e (B.18) na relação acima e encontramos a expressão geral para a entropia

$$S = k_B \left[ \ln \left( \sum_k e^{-\beta \epsilon_k} \right) + \frac{1}{k_B T} \frac{\sum_k \epsilon_k e^{-\beta \epsilon_k}}{\sum_k e^{-\beta \epsilon_k}} \right]. \quad (\text{B.21})$$

### C.3 Magnetização

A magnetização  $\vec{M}$  é definida como sendo a média do momento de dipolo magnético por unidade de volume, i.e.,  $\vec{M} = \langle \vec{\mu}_J \rangle = g \mu_B \langle \vec{J} \rangle$  ( $\mu_B$  é o magneton de Bohr). Dessa forma, para uma distribuição canônica, podemos escrever  $\vec{M}$  com a ajuda das equações (B.11) e (B.17) como

$$\vec{M} = g \mu_B \frac{\sum_k \langle \epsilon_k | \vec{J} | \epsilon_k \rangle e^{-\beta \epsilon_k}}{\sum_k e^{-\beta \epsilon_k}}. \quad (\text{B.22})$$

Sendo a magnetização uma grandeza vetorial, é mais fácil trabalharmos com suas componentes. A média da  $i$ -ésima componente ( $i = x, y, z$ ) é definida pela relação

$$M_i = g \mu_B \frac{\sum_k \langle \epsilon_k | J_i | \epsilon_k \rangle e^{-\beta \epsilon_k}}{\sum_k e^{-\beta \epsilon_k}}. \quad (\text{B.23})$$



Apesar de serem gerais, em alguns casos pode ser muito trabalhoso a obtenção de  $S$  e  $M$  pelas relações (B.21) e (B.23). Por isso fazemos uso da energia livre de Helmholtz  $F$ , e a partir de suas derivadas achamos as expressões para essas grandezas. A energia livre é dada por

$$F = -k_b T \ln Z. \quad (\text{B.24})$$

A entropia pode ser escrita como

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad (\text{B.25})$$

e a magnetização como

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H}. \quad (\text{B.26})$$

## D HARMÔNICOS ESFÉRICOS

Apresentamos abaixo alguns harmônicos esféricos  $Y_n^m$  ( $n = 0, 2, 4$  e  $6$ ) escritos em coordenadas esféricas e em coordenadas cartesianas.

$Y_0^0$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
$Y_2^{-2}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{(x-iy)^2}{r^2}$
$Y_2^{-1}$	$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}$	$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \frac{(x-iy)z}{r^2}$
$Y_2^0$	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2}$
$Y_2^1$	$-\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$	$-\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \frac{(x+iy)z}{r^2}$
$Y_2^2$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{(x+iy)^2}{r^2}$
$Y_4^{-4}$	$\frac{3}{16\sqrt{2\pi}} \sin^4 \theta e^{-4i\varphi}$	$\frac{3}{16\sqrt{2\pi}} \frac{(x-iy)^4}{r^4}$
$Y_4^{-3}$	$\frac{3}{8\sqrt{\pi}} \sin^3 \theta \cos \theta e^{-3i\varphi}$	$\frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{(x-iy)^3 z}{r^4}$
$Y_4^{-2}$	$\frac{3}{8\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta (7\cos^2 \theta - 1) e^{-2i\varphi}$	$\frac{3}{8\sqrt{2\pi}} \frac{(x-iy)^2 (7z^2 - r^2)}{r^4}$
$Y_4^{-1}$	$\frac{3}{8\sqrt{\pi}} \sin \theta (7\cos^3 \theta - 3\cos \theta) e^{-i\varphi}$	$\frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{(x-iy)z (7z^2 - 3r^2)}{r^4}$
$Y_4^0$	$\frac{3}{16\sqrt{\pi}} (35\cos^4 \theta - 30\cos^2 \theta + 3)$	$\frac{3}{16\sqrt{\pi}} \frac{(35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4)}{r^4}$
$Y_4^1$	$-\frac{3}{8\sqrt{\pi}} \sin \theta (7\cos^3 \theta - 3\cos \theta) e^{i\varphi}$	$-\frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{(x+iy)z (7z^2 - 3r^2)}{r^4}$
$Y_4^2$	$\frac{3}{8\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta (7\cos^2 \theta - 1) e^{2i\varphi}$	$\frac{3}{8\sqrt{2\pi}} \frac{(x+iy)^2 (7z^2 - r^2)}{r^4}$

---

$Y_4^3$	$-\frac{3}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\sin^3\theta\cos\theta e^{3i\varphi}$	$-\frac{3}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\frac{(x+iy)^3z}{r^4}$
$Y_4^4$	$\frac{3}{16}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\sin^4\theta e^{4i\varphi}$	$\frac{3}{16}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\frac{(x+iy)^4}{r^4}$
<hr/>		
$Y_6^{-6}$	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{3003}{\pi}}\sin^6\theta e^{-6i\varphi}$	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{3003}{\pi}}\frac{(x-iy)^6}{r^6}$
$Y_6^{-5}$	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{1001}{\pi}}\sin^5\theta\cos\theta e^{-5i\varphi}$	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{1001}{\pi}}\frac{(x-iy)^5z}{r^6}$
$Y_6^{-4}$	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{91}{2\pi}}\sin^4\theta(11\cos^2\theta-1)e^{-4i\varphi}$	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{91}{2\pi}}\frac{(x-iy)^4(11z^2-r^2)}{r^6}$
$Y_6^{-3}$	$\frac{1}{32}\sqrt{\frac{1365}{\pi}}\sin^3\theta(11\cos^3\theta-3\cos\theta)e^{-3i\varphi}$	$\frac{1}{32}\sqrt{\frac{1365}{\pi}}\frac{(x-iy)^3z(11z^2-3r^2)}{r^6}$
$Y_6^{-2}$	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{1365}{\pi}}\sin^2\theta(33\cos^4\theta-18\cos^2\theta+1)e^{-2i\varphi}$	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{1365}{\pi}}\frac{(x-iy)^2(33z^4-18z^2r^2+r^4)}{r^6}$
$Y_6^{-1}$	$\frac{1}{16}\sqrt{\frac{273}{2\pi}}\sin^2\theta(33\cos^5\theta-30\cos^3\theta+5\cos\theta)e^{-i\varphi}$	$\frac{1}{16}\sqrt{\frac{273}{2\pi}}\frac{(x-iy)z(33z^4-30z^2r^2+5r^4)}{r^6}$
$Y_6^0$	$\frac{1}{32}\sqrt{\frac{13}{\pi}}(231\cos^6\theta-315\cos^4\theta+105\cos^2\theta-5)$	$\frac{1}{32}\sqrt{\frac{13}{\pi}}\frac{(231z^6-315z^4r^2+105z^2r^4-5r^6)}{r^6}$
$Y_6^1$	$\frac{-1}{16}\sqrt{\frac{273}{2\pi}}\sin^2\theta(33\cos^5\theta-30\cos^3\theta+5\cos\theta)e^{i\varphi}$	$\frac{-1}{16}\sqrt{\frac{273}{2\pi}}\frac{(x+iy)z(33z^4-30z^2r^2+5r^4)}{r^6}$
$Y_6^2$	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{1365}{\pi}}\sin^2\theta(33\cos^4\theta-18\cos^2\theta+1)e^{2i\varphi}$	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{1365}{\pi}}\frac{(x+iy)^2(33z^4-18z^2r^2+r^4)}{r^6}$
$Y_6^3$	$\frac{1}{32}\sqrt{\frac{1365}{\pi}}\sin^3\theta(11\cos^3\theta-3\cos\theta)e^{3i\varphi}$	$\frac{1}{32}\sqrt{\frac{1365}{\pi}}\frac{(x+iy)^3z(11z^2-3r^2)}{r^6}$
$Y_6^4$	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{91}{2\pi}}\sin^4\theta(11\cos^2\theta-1)e^{4i\varphi}$	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{91}{2\pi}}\frac{(x+iy)^4(11z^2-r^2)}{r^6}$
$Y_6^5$	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{1001}{\pi}}\sin^5\theta\cos\theta e^{5i\varphi}$	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{1001}{\pi}}\frac{(x+iy)^5z}{r^6}$
$Y_6^6$	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{3003}{\pi}}\sin^6\theta e^{6i\varphi}$	$\frac{1}{64}\sqrt{\frac{3003}{\pi}}\frac{(x+iy)^6}{r^6}$

---

## E LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO

- [1] **V. S. R. de Sousa**, P. J. von Ranke e E. J. R. Plaza. J. Appl. Phys. **107** (2010) 103928.
- [2] **V. S. R. de Sousa**, E. J. R. Plaza, M. S. Reis, B. P. Alho, A. Magnus G. Carvalho, S. Gama, N. A. de Oliveira, e P. J. von Ranke. J. Magn. Magn. Mater. **321** (2009) 3462.
- [3] E. J. R. Plaza, **V. S. R. de Sousa**, M. S. Reis e P. J. von Ranke. J. Alloys Compd. **505** (2010) 357.
- [4] E. J. R. Plaza, **V. S. R. de Sousa**, B. P. Alho e P. J. von Ranke. J. Alloys Compd. **503** (2010) 277.
- [5] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, B. P. Alho, **V. S. R. de Sousa**, E. J. R. Plaza, A. Magnus G. Carvalho. J. Magn. Magn. Mater. **322** (2010) 84.
- [6] E. J. R. Plaza, **V. S. R. de Sousa**, P. J. von Ranke, A. M. Gomes, D. L. Rocco, J. V. Leitão e M. S. Reis. J. Appl. Phys. **105** (2009) 013903.
- [7] A. Magnus G. Carvalho, F. Garcia, **V. S. R. de Sousa**, P. J. von Ranke, D. L. Rocco, G. D. Loula, E. J. de Carvalho, A. A. Coelho, L. M. da Silva e F. C. G. Gandra. J. Magn. Magn. Mater. **321** (2009) 3014-3018.
- [8] P. J. von Ranke, B. P. Alho, E. J. R. Plaza, A. Magnus G. Carvalho, **V. S. R. de Sousa** e N. A. de Oliveira. J. Appl. Phys. **106** (2009) 053914.
- [9] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, B. P. Alho, E. J. R. Plaza, **V. S. R. de Sousa**, L. Caron e M. S. Reis. J. Phys.: Cond. Matter **21** (2009) 056004.
- [10] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, E. J. R. Plaza, **V. S. R. de Sousa**, B. P. Alho, A. Magnus G. Carvalho, S. Gama e M. S. Reis. J. Appl. Phys. **104** (2008) 093906.
- [11] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, **V. S. R. de Sousa**, A. Magnus G. Carvalho, S. Gama, M. S. Reis. J. Magn. Magn. Mater. **320** (2008) e143.
- [12] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, D. C. Garcia, **V. S. R. de Sousa**, V. A. de Souza, A. Magnus G. Carvalho, S. Gama e M. S. Reis. Phys. Rev. B **75** (2007) 184420.
- [13] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, D. C. Garcia, **V. S. R. de Sousa**, V. A. de Souza, A. Caldas, I. G. de Oliveira. J. Alloys Compd. **440** (2007) 46.
- [14] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, **V. S. R. de Sousa**, D. C. Garcia, I. G. de Oliveira, A. Magnus G. Carvalho, S. Gama. J. Magn. Magn. Mater. **313** (2007) 176.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)