

TESE DE DOUTORADO

***ABORDAGEM DE CAMPO MÉDIO EM
COMPOSTOS INTERMETÁLICOS COM
ANOMALIAS MAGNÉTICAS***

Ana Lucia Lima

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, 6 de dezembro de 2001.

*Esta tese é dedicada à
meu filho Tiago e
meu marido Luiz Gustavo.*

*"Sim, felicidade e fidelidade me acompanham
todos os dias da minha vida,
retornarei à casa do Senhor, para longos dias"*
Salmos 23.

Agradecimentos

É com imensa felicidade que eu termino o doutorado. Assim fecha-se um ciclo na minha vida que começou aos cinco anos de idade. Eu assistia as reprizes da série Cosmos do Carl Sagan e, um dia, ele estava explicando o "*tempo*" e mostrou um físico que tinha uma teoria, Einstein. Aquela foi a palavra mágica: *físico*. E esta foi a motivação de uma vida: vislumbrar as infinitas possibilidades que apenas o conhecimento pode trazer. Durante o segundo grau, gastei uma boa parte do meu tempo estudando cálculo, lendo livros de astrofísica e sonhando com a NASA. Finalmente a graduação chegou. E a partir daí, o tempo para sonhar acabou. Os anos passaram rápido, recheados de dias e noites de estudo. Entre um *deadline* e o outro, entre uma prova e outra, os amigos não-físicos sumiram, desistiram da minha constante falta de tempo. A física tornou-se burocrática, sem encanto... Até que um dia, no meio de um outro projeto de doutorado, eu encontrei meus atuais orientadores, pessoas que acreditam em sonhos. Um sonha com refrigeradores magnéticos e o outro, com computadores quânticos. E assim, eu reencontrei aquela maravilhosa sensação que tive quando criança de que existem infinitas coisas a serem conquistadas. E isso é apenas o começo, a física é isto mesmo: mistura de ousadia com maluquice. Espero que um dia, eu possa ser uma fonte de inspiração para os meus próprios alunos. Aos meus orientadores prof. Ivan dos Santos Oliveira e prof. Pedro J. von Ranke, os meus sinceros agradecimentos - já saudosos - pela oportunidade de realizar este trabalho, pelas sugestões, pelas críticas, pelo bom humor, pelo apoio nas horas difíceis, pelo incentivo, pela confiança, pelo profissionalismo, pela liberdade que me deram para trabalhar e pela amizade.

- ☆ Ao prof. Alberto Passos Guimarães pela acolhida aconchegante em seu grupo, pelo seu bom humor, pela convivência, pela amizade e pelos cafés no Rio Sul.
- ☆ Ao prof. Armando Takeuchi pela dicas de laboratório, pela análise do espectros de raio-X, pelo incentivo, pelo bom humor.
- ☆ Ao prof. Sebastião Alves Dias pela presença constante, pelo interesse, pela paciência infinita e pelo profissionalismo.
- ☆ Ao prof. Pierre Panissod pelo incentivo, pela confiança, pela amizade, pelas interferências contrutivas na tese e pela revisão dos artigos.
- ☆ Ao prof. Amós Troper pelo incentivo no início deste projeto.

- ☆ Ao prof. Sérgio Gama da Universidade Estadual de Campinas e sua equipe, Dr. Adelino Coelho e Dr. Cleber Santiago Alves, pelo suporte técnico durante minha visita à Unicamp, pelo bom humor, pelas dicas interessantes e pela a mostra de YbAs.
- ☆ Ao prof. Luis Ghivelder da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela permissão para usar o PPMS.
- ☆ Ao prof. Marcelo Knobel da Universidade Estadual de Campinas pela permissão para usar o SQUID.
- ☆ Aos amigos do LabMag e toda turma do primeiro andar, pela convivência, pelos almoços divertidos, pelos cafés no Rio Sul. O meu muito obrigado a toda a galera: Roberto, Salvador, Israel, Ada, Jorge Luiz, Jorge Mussa, Geraldo, Elis, Magda, Marcos, Ruben, Carla, Victor, Sigueo. Em especial para a amiga Ana Paula pelo incentivo, por cuidar do Tiago nas emergências e pelo carinho de todos os dias. E, claro, para o amigo mau humorado Angelo pelas sugestões de laboratório.
- ☆ As secretárias Wanda, Luzia, Gil, Célia, Célia e Myrian, ao secretário Ricardo, pela presteza e pela boa vontade com que sempre me atenderam.
- ☆ Aos amigos, Jaime Rocha, Angela Reis, Cristiane Soído, Sérgio Gomes por me perdoarem todas as vezes em que eu não estive presente.
- ☆ As minhas queridas Andrea Louvay e Hilda Trigo, pelo incentivo e pela amizade.
- ☆ A minha família, Dora, Eduardo e Luiza, pelo suporte e pelo carinho.
- ☆ Ao meu marido, Luiz Gustavo, pela paciência, pelo incentivo, pela convivência e pelo carinho, enfim, por tudo.
- ☆ Ao CNPq, à CAPES e ao CBPF, pela bolsa, sem a qual teria sido impossível realizar este trabalho.

Índice

Dedicatória	i
Agradecimentos	iii
Índice	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xí
Resumo	xii
Abstract	xiv
Trabalhos Resultantes da Tese	xvi

I - INTRODUÇÃO

I.1. Apresentação	1
I.2. Plano de Tese	2
I.3. Introdução aos Compostos Estudados	2
I.4. Compostos Interessantes do Ponto de Vista do Efeito Magnetocalórico	5
I.5. Referências	6

II. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

II.1. Introdução	9
II.2. Características Gerais das Terras Raras e Metais de Transição	9
II.2.1. Efeitos de Campo Cristalino	11
II.2.2. A interação de Um Íon livre com o Campo Cristalino	12
II.2.3. Operadores Equivalentes de Stevens	18
II.3. Interações Magnéticas: Teoria de Campo Médio	20
II.4. Compostos de Terras Raras com Metais de Transição 3d	24
II.5. Efeito Magnetocalórico	26
II.5.1. Conceitos Básicos	26
II.5.2. Princípios do Resfriamento/Aquecimento Magnético	28

II.5.3. Efeito Magnetocalórico Anômalo	30
II.6. Referências	31

III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1. Introdução	33
III.2. Preparação de Amostras	33
III.3. Caracterização por Difração de Raio-X	35
III.4. Técnicas de Medidas Utilizadas	36
III.4.1. Medidas de Magnetização	36
III.5. Medição de Efeito Magnetocalórico	41
III.6. Referências	43

IV – RESULTADOS

IV.1. Resultados para a série (Gd,Y)Co ₃	
IV.1.1. Introdução	44
IV.1.2. Detalhes da teoria	45
IV.1.3. Resultados	50
IV.1.4. Referências	57
IV.2. Resultados para o composto HoNi ₂	
IV.2.1. Introdução	59
IV.2.2. Detalhes da teoria	59
IV.2.3. Resultados	63
IV.3.4. Referências	68
IV.3. Resultados para as séries (Dy,Er)Al ₂ e (Dy,Er)Ni ₂	
IV.3.1. Introdução	69
IV.3.2. Detalhes da teoria	69
IV.3.3. Resultados	73
IV.3.4. Referências	82
IV.4. Resultados para o composto YbAs	
IV.4.1. Introdução	83

IV.4.2. Detalhes da teoria	84
IV.4.3. Resultados	86
IV.4.4. Referências	92

V - CONCLUSÕES

V. Conclusões	91
---------------	----

Lista de Figuras

Figura I.1. Diagrama de fases magnéticas para o sistema $Dy_{(1-x)}Er_xAl_2$ [15].	4
Figura II.1. Representação gráfica de uma terra rara interagindo com outro íon.	14
Figura II.2. Número de coordenação considerados para o cálculo de campo cristalino numa simetria cubica	15
Figura II.3. Célula unitária do tipo AB_2	25
Figura II.4. Célula unitária dos compostos RCO_3	26
Figura II.5. Curvas de entropia esquemáticas para campos aplicados de diferentes valores.	28
Figura III.1. Esquema simplificado de um interferômetro formado por duas junções Josephson.	38
Figura III.2. Esquema simplificado de um SQUID com o respectivo sinal da amostra em movimento.	38
Figura III.3. Esquema simplificado de um sistema de medida por extração	41
Figura IV.1 Comportamento do momento magnético do Co (seta pontilhada) e do Gd (seta contínua) em relação a concentração de Gd no sistema $Gd_{1-x}Y_xCo_3$.	45
Figura IV.2. Densidade de estados modelo.	47
Figura IV.3. (a) Comparação entre as curvas experimentais e teóricas de magnetização em função do campo magnético aplicado a uma temperatura 10 K. (b) Densidade de estados modelo.	51
Figura IV.4. A densidade de estados multiplicada pela função de Fermi para diferentes valores de campo aplicado	52
Figura IV.5. Comparação entre os dados experimentais e curvas teóricas da magnetização em função da temperatura das amostras estudadas para o sistema $Gd_{1-x}Y_xCo_3$.	53
Figura IV.6. Comparação entre a teoria e os dados experimentais para as curva de magnetização em função do campo aplicado para $T = 4.2$ K.	54

- Figura IV.7.** Curva de magnetização em função da temperatura para os subsistemas do Co e do Gd no $Gd_{0.6}Y_{0.4}Co_3$. 55
- Figura IV.8.** Variação dos momentos magnéticos dos subsistemas em função da concentração de Gd. 56
- Figura IV.2.1.** Comparação entre algumas curvas experimentais e curvas teóricas da magnetização em função da temperatura para diferentes valores do campo aplicado. 64
- Figura IV.2.2.** Comparação entre a curva teórica e a extraída dos dados experimentais da variação isotérmica de entropia em função da temperatura. O campo aplicado varia de 0.5 T a 3.5 T. 65
- Figura IV.2.3.** Níveis de energia do sistema em função do campo aplicado para $T=4.2$ K. O inset mostra que dois níveis apenas se aproximam em $H \approx 8 T$. 66
- Figura IV.2.4.** Exemplos de casos possíveis de curvas teóricas de variação isotérmica de entropia para $HoNi_2$ monocristal. 67
- Figura IV.3.1.** Comparação entre curvas teóricas e dados experimentais de [1] para a variação adiabática de temperatura como função da temperatura. 74
- Figura IV.3.2. (a)** Diagrama de LLW para $J=15/2$ (íons de ER e Dy) em presença de CC de simetria cúbica, sem interação de troca ou Zeeman **(b)** desdobramento do estado fundamental, Γ_8^3 , do $Dy_{0.5}Er_{0.5}Al_2$ em presença do campo de troca em $T = 6$ K. 75
- Figura IV.3.3.** Curvas de magnetização teóricas em função da temperatura para concentração 0.3 e 0.5 de Er. 76
- Figura IV.3.4.** Comparação entre curvas teóricas, para diferentes valores do parâmetro X, da variação adiabática de temperatura e dados experimentais da literatura [2]. 77
- Figura IV.3.5.** Comparação entre os resultados experimentais (círculos abertos) e teoria (linhas cheias) para as curvas de ΔS em função da temperatura para várias concentrações de Er nos compostos $Dy_{(1-x)}Er_xNi_2$, **(a)** $x = 1$, **(b)** $x = 0.75$, **(c)** $x = 0.5$, **(d)** $x = 0.25$. Variação de campo magnético aplicado de 1 T à 5 T. 80

- Figura IV.3.6.** Comparação entre as curvas de variação de entropia em função da temperatura para os compostos ErNi_2 , HoNi_2 , DyNi_2 . Pontos experimentais: círculos abertos; curvas teóricas: linhas cheias. O campo aplicado varia de 1 T à 5 T. 81
- Figura IV.4.1.** Dependência do desdobramento dos níveis de energia do YbAs em função das interações consideradas no modelo. 86
- Figura IV.4.2.** Curvas teóricas de entropia magnética em função da temperatura para diferentes campos aplicados no YbAs . 87
- Figura IV.4.3.** Comportamento do termo quadrupolar em função da temperatura para YbAs . 88
- Figura IV.4.4.** Comportamento da variação isotérmica da entropia magnética no YbAs em função da temperatura para diferentes intervalos de campo aplicado. 89
- Figura IV.4.5.** Medida experimental de magnetização do YbAs em função da temperatura para campos magnéticos aplicados entre 0.5 T e 5T, com uma variação de 0.5 T. A temperatura mais baixa é a do He líquido, 4,2 K 90
- Figura IV.4.6.** Curva de variação isotérmica de entropia em função da temperatura 91

Lista de Tabelas

Tabela II.1. Algumas características das terras raras.	10
Tabela II.2. Parâmetros da equação (II.4)	16
Tabela II.3. Parâmetros da equação (II.9)	17
Tabela III.1 – Amostras estudadas nesta tese.	34
Tabela IV.1. Parâmetros de troca para várias concentrações de ítrio.	54
Tabela IV.2.1. Posições das terra raras.	61
Tabela IV.2.2. Valores dos parâmetros de CC e de troca para diferentes valores de campo magnético aplicado.	63
Tabela IV.3.1. Parâmetros dos compostos ErAl_2 e DyAl_2 [6].	73

Resumo

Nesta tese foram estudadas séries de compostos intermetálicos entre terras raras e metais de transição, que apresentam anomalias magnéticas com origens diversas. Na série $Gd_{1-x}Y_xCo_3$, a anomalia resulta de uma instabilidade no magnetismo itinerante, que leva a transições de fase na subrede do cobalto, dependendo do valor do campo molecular atuando sobre esta subrede. Os compostos estudados nesta série foram aqueles para $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,78; 1,0$. O composto $HoNi_2$ apresenta uma anomalia que resulta da sua estrutura de campo cristalino. Esta anomalia se manifesta como um pico adicional na curva de variação isotérmica de entropia versus temperatura. No composto $YbAs$, que é antiferromagnético abaixo de $T_N = 0,5$; a estrutura magnética só se estabiliza devido à presença de termos quadrupolares no campo cristalino que aparecem devido à distorções da simetria cúbica do composto. Nas séries $Dy_{1-x}Er_xAl_2$ e $Dy_{1-y}Er_yNi_2$ anomalias ocorrem devido à mudança na direção de fácil magnetização com a temperatura. Nestas séries, foram estudados os compostos para $x = 0,0; 0,25; 0,75; 1,0$ e $y = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$.

Medidas de magnetização versus temperatura e campo aplicado foram realizadas nestes compostos. Os resultados foram interpretados utilizando-se uma abordagem de campo médio. No caso da série com Gd , os efeitos da diluição da terra rara magnética são considerados através da inclusão de uma distribuição estatística na interação de troca. Para o magnetismo itinerante, construiu-se uma densidade de estados modelo a partir de resultados experimentais para o YCo_3 . Nesta série não foram considerados efeitos do campo cristalino. Para todos os outros compostos a inclusão do campo cristalino no hamiltoniano mostrou-se relevante para a interpretação dos dados experimentais.

O modelo teórico em todos os casos reproduz satisfatoriamente os resultados experimentais. Do ponto de vista das aplicações do magnetismo, o principal motivador deste trabalho são as recentes propostas para refrigeração magnética utilizando compostos que apresentam anomalias magnéticas. A possibilidade de interpretação destes sistemas utilizando-se uma abordagem de campo médio, facilita a investigação do efeito magnetocalórico.

Abstract

On this thesis, some series of rare earth-transition metal intermetallic compounds presenting magnetic anomalies of various kind have been investigated. On the series $Gd_{1-x}Y_xCo_3$ an anomaly results from the instability of the itinerant 3d subsystem which undergoes a metamagnetic transition, depending on the value of the molecular field acting on the itinerant electrons. The compounds studied for this series were those corresponding to $x = 0.0; 0.2; 0.4; 0.78$ and 1.0 . The compound $HoNi_2$ presents a magnetic anomaly which appears on the curve of ΔS vs. T (S = magnetic entropy) as an additional peak. This anomaly is related to the crystal-field structure of the compound. $YbAs$ is antiferromagnetic below $T_N = 0.49$ K. The stability of its magnetic structure can be explained in terms of quadrupolar effects on the crystal-field. On the series $Dy_{1-x}Er_xAl_2$ and $Dy_{1-y}Er_yNi_2$ anomalies occur on M vs. T curves, due to spin re-orientation. The samples studied for this series were those for $x = 0.0; 0.25; 0.75; 1.0$ and $y = 0.0; 0.25; 0.50; 0.75$.

Measurements of M vs. T and M vs. H were performed on the compounds listed above. Experimental results were interpreted in terms of a mean-field approach. In the series with Gd, the effects of dilution of the magnetic species were taken into account by introducing a statistical distribution for the magnetic ions on the rare earth crystal sites. For the itinerant contribution to magnetism, a density of states curve model was built from experimental M vs. H data available at high fields for YCo_3 . On this series crystal-field effects were not taken into account. For every other compounds the inclusion of the crystal field in the magnetic hamiltonian was necessary in order to explain the results.

We found good agreement between experiment and theory in all cases studied. From the point of view of the applications of magnetism, the main motivation for the present thesis were some recent proposals for magnetic cooling using intermetallic systems presenting magnetic and structural anomalies. The possibility of using a mean-field approach to the interpretation of the magnetocaloric effect in anomalous systems is very appealing for the experimentalist interested in the magnetic properties of new materials.

Trabalhos Resultantes da Tese

1) "Anomalous Magnetocaloric effect in YbAs associated with the Giant Quadrupolar Interaction"

P.J. von Ranke, A.L. Lima, E.P. Nobrega, X. A da Silva, A.P. Guimarães e I.S. Oliveira
Physical Review B, **63**, 024422 (2001).

2) *The Localized-Itinerant Magnetic System $Gd_{1-x}Y_xCo_3$ Described by a Statistical Distribution Mean-Field Model*

A.L. Lima, P.J. von Ranke, M.S. Reis, A.Y. Takeuchi, A.P. Guimarães e I.S. Oliveira
Aceito para publicação *J. Magn. Magn. Mater.*

3) *A Mean-Field Model Applied To The Localized-Itinerant Magnetic System $Gd_{1-x}Y_xCo_3$ And To The Ferromagnetic System $HoNi_2$*

A.L. Lima, P.J. von Ranke, A.M. Gomes, A.Y. Takeuchi, A.P. Guimarães e I.S. Oliveira
Aceito para publicação *J. Alloys and Compounds*

4) "Anomalous Magnetocaloric Effect in $Dy_{(1-x)}Er_xAl_2$ "

A.L. Lima, A.M. Gomes, I.S. Oliveira e P.J. von Ranke.
Aceito para publicação *J. Applied Phys.*

5) "Electric And Magnetic Properties of Cu-doped La-Sr Manganites"

M.R. Reis, J.C.C. Freitas, M.T.D. Orlando, A.M. Gomes, A.L. Lima, I.S. Oliveira, A.P. Guimarães, A.Y. Takeuchi.
Aceito para publicação *J. Magn. Magn. Mater.*

6) "Mean Field Study of The Metamagnetic $Gd_{(1-x)}Y_xCo_3$ Compounds"

A.L. Lima, P.J. von Ranke, M.S. Reis, A.Y. Takeuchi, A.P. Guimarães e I.S. Oliveira
Submetido para JMMM (nov/2001)

7) "Anomalous Magnetocaloric Effect in $HoNi_2$ Studied by Specific Heat"

A.L. Lima, A.M. Gomes, P.J. von Ranke, I.S. Oliveira.
Em preparação

INTRODUÇÃO

I.1. Apresentação

Os compostos o tipo RT_2 e RT_3 (onde R é uma terra rara e T é Ni, Al ou Co) foram amplamente estudados na literatura nas últimas décadas, devido as suas características magnéticas interessantes e possíveis aplicações [1,2,3]. A recente aplicação tecnológica do efeito magnetocalórico [4], fenômeno presente em todos os materiais magnéticos, na construção de refrigeradores magnéticos, renovou o interesse nestes compostos. Tornaram-se necessários, trabalhos que unissem teoria e experimentos para explicar e prever propriedades magnéticas destes materiais.

O objetivo básico desta tese é justamente unir medidas experimentais a um modelo teórico para explicar as propriedades magnéticas de determinados compostos intermetálicos que apresentam diversas formas de anomalias magnéticas. Como abordagem teórica, consideramos a aproximação de campo médio. Trabalhos recentes mostram que nesta aproximação, compatível com cálculos de primeiros princípios [5,6], podem-se facilmente incluir outros efeito tais como campo cristalino [7,8] e interações quadrupolares [9]. Em particular, nos concentramos em materiais que apresentam algum tipo de anomalia magnética ou magnetocalórica, o que reforça o desafio para uma abordagem de campo médio.

I.2. Plano de Tese

Neste capítulo introdutório, apresentamos brevemente as características magnéticas e estruturais dos compostos estudados, assim como a motivação para o estudo dos mesmos. No capítulo II, discutiremos o modelo teórico e as hipóteses consideradas. Será discutido de maneira geral a aproximação de campo médio e efeitos de campo cristalino. Maiores detalhes considerados para cada composto em particular serão abordados posteriormente. Em seguida, no capítulo III, mostraremos o procedimento experimental, desde a preparação das amostras até as medidas propriamente ditas. O capítulo IV destina-se à apresentação dos resultados, comparação entre teoria e experimentos. Para cada composto fazemos um detalhamento das considerações teóricas. E finalmente, no capítulo V, as conclusões e considerações finais.

I.3. Introdução aos Compostos Estudados

Os compostos escolhidos para o nosso estudo apresentam peculiaridades que iremos apresentar resumidamente nesta seção. Maiores detalhes serão fornecidos no capítulo IV.

A série $(Gd,Y)Co_3$ é muito interessante, já que as suas propriedades magnéticas observadas tem origem na combinação de dois tipos de magnetismo bem distintos, que são o magnetismo localizado das terras raras devido ao nível 4f, e o magnetismo itinerante do metal de transição devido ao elétrons da banda 3d. A substituição do Y por Gd no YCo_3 leva a um aumento do campo molecular sobre a subrede 3d, o que ocasiona uma transição metamagnética, como será discutido no capítulo IV. Em geral, as propriedades magnéticas

destes compostos são ditadas pelo metal de transição, como veremos nos próximos capítulos, porque são eles que intermediam a interação entre um íon terra rara e outro. Um dos modelos usados para explicar o acoplamento entre os momentos magnéticos das terras raras e do metal foi introduzido por Campbell [10-13]. Neste modelo, a interação entre os momentos magnéticos das diferentes espécies é determinado pela hibridização das bandas 5d da terra rara com a 3d do Co. Isto gera um acoplamento antiparalelo, o que implica que os *spins* da banda 3d e os do nível 4f também se acoplam antiparalelamente. Mais especificamente, se $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$ ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) para terras raras leves (pesadas), o acoplamento entre os momentos magnéticos da terra rara e do Co será ferromagnético (ferrimagnético). Na série (Gd,Y)Co₃ observamos uma temperatura de Curie elevada, de 300 K para YCo₃, até 611 K para GdCo₃ [14,15], além de observarmos um conjunto de temperaturas de compensação, onde os momentos magnéticos das duas espécies se cancelam.

No caso dos compostos do tipo RNi₂, o níquel não apresenta momento magnético [16]. Nestes compostos a interação é dada somente pela interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida). Apresentam também ferromagnetismo com temperaturas de transição baixas, em particular os compostos estudados nesta tese, 15 K para HoNi₂, 22 K para DyNi₂ e 7 K para ErNi₂ [17]. Nos compostos da série (Dy,Er)Ni₂, temos oportunidade de estudar de que forma duas espécies de terras raras contribuem para as propriedades magnéticas observadas. Na série (Dy,Er)Al₂, também ferromagnética, observa-se que o Al não apresenta momento magnético. Contudo, a troca de Ni por Al modifica a temperatura de transição que passa a ser 63,3 K para DyAl₂ e 13 K para ErAl₂ [18]. A presença do Dy em ambas as séries introduz motivações adicionais para o estudo. No caso da série com Ni, o aumento na concentração de Dy destrói o efeito quadrupolar presente no ErNi₂. Enquanto que na série com Al, o Dy é responsável por anomalias em

curvas de variação isotérmica de entropia, como veremos adiante. $(\text{Dy},\text{Er})\text{Al}_2$ possui um diagrama de fase magnético (figura I.1) bastante interessante, com mudanças na direção de fácil magnetização, tanto em função da variação de concentração de Er, quanto em função da temperatura.

Os compostos do tipo YbX para $X = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ são particularmente interessantes uma vez que são sistemas do tipo férmions pesados (*heavy-fermion*) [19]. A temperatura de ordenamento magnético e o valor da magnetização de saturação a campo aplicado nulo são ambas muito baixas. Dentre estes compostos peculiares, o YbAs , que é um antiferromagneto com $T_N = 0,58 \text{ K}$, foi objeto de estudo devido a uma anomalia no desdobramento de um dos níveis de energia [20].

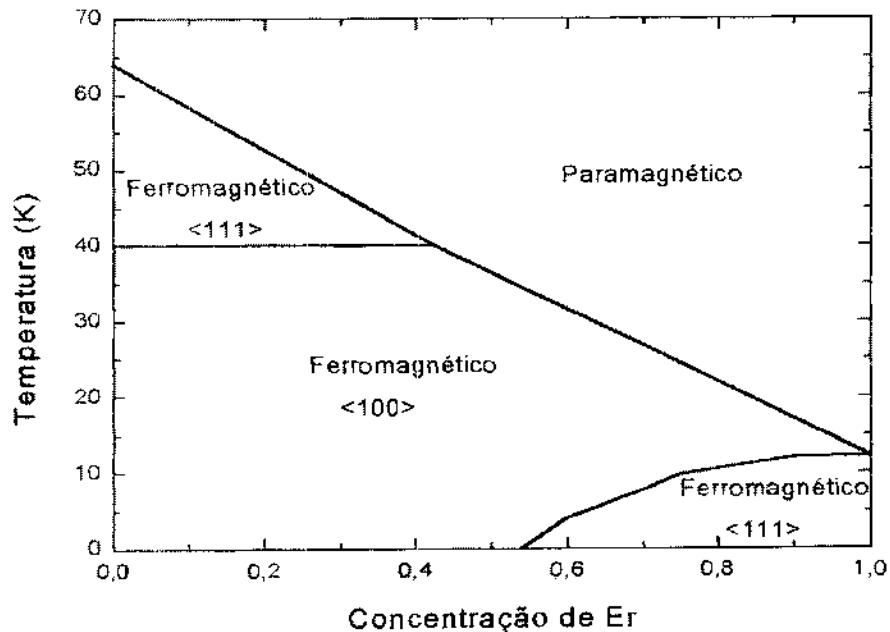


Figura I.1. Diagrama de fases magnéticas para o sistema $\text{Dy}_{(1-x)}\text{Er}_x\text{Al}_2$ [15].

1.4. Compostos Interessantes do Ponto de Vista do Efeito

Magnetocalórico

Na literatura contemporânea do magnetismo, os compostos intermetálicos estão sendo revisitados com o enfoque magnetocalórico, principalmente os que possuem temperatura de ordenamento elevada. A série de compostos que se tornou a pedra fundamental na pesquisa de materiais para refrigeração magnética é a série $Gd_5(Si_xGe_{(1-x)})_4$ com $x \leq 0,5$, a qual apresenta efeito magnetocalórico gigante [4], fenômeno relacionado com uma transição de fase estrutural e magnética. A transição de uma estrutura monoclinica e estado paramagnético em altas temperaturas para uma estrutura ortorrômbica e estado ferromagnético em baixas temperaturas, pode ser revertida através da aplicação de um campo magnético externo [21]. Como resultado da reversão, são alteradas as propriedades magnetoelásticas [4,21] e magnetoresistiva do material [22,23]. Outros materiais do tipo $R_5(Si_xGe_{(1-x)})_4$ onde $R=La, Lu, Nd, Dy$ [23] e Tb [24,25], também apresentam efeito magnetocalórico relacionado à mudança de ordenamento magnético.

Outros materiais potencialmente interessantes são as manganitas. Famosas por apresentarem magnetoresistência gigante [26-28], foram descobertas como bons candidatos a materiais refrigerantes. Por exemplo, na série $La_{(1-x)}Ca_xMnO_3$ [29] foi observada uma significativa variação isotérmica de entropia perto de $T_c = 267$ K para $x = 1/3$ com uma variação de campo aplicado de 3 T. Acredita-se que um forte acoplamento spin-rede durante o processo de ordenamento magnético amplifica o efeito magnetocalórico [30].

Os compostos do tipo Laves, como $DyCo_2$, $HoCo_2$ e $ErCo_2$ foram estudados tanto terórica quanto experimentalmente [6,16]. Todos exibem transição magnética de primeira ordem. O campo molecular atuando sobre a subrede de Co é antiparalelo ao momento da

terra rara, ou seja, o campo efetivo atuando sobre o Co decresce à medida que o campo aplicado aumenta. O ordenamento magnético do Co colapsa para um certo valor crítico de campo, resultando numa transição metamagnética. A aproximação de campo médio, usando uma densidade de estados apropriada, previu satisfatoriamente o valor de T_c dos compostos.

O estudo das propriedades magnetocalóricas dos compostos intermetálicos é muito interessante e promete novidades nos próximos anos, à medida que novos compostos forem descobertos ou re-descobertos. Investigações sobre propriedades de nanocompósitos ou sobre filmes finos magnéticos podem trazer outras informações importantes.

1.5. Referências:

- [1] *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 7, ed. K.H.J. Buschow, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1993), capítulo 5.
- [2] *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*, ed. J.M.D. Coey, Oxford Science Publications, Dublin, (1996), capítulo 2.
- [3] *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 12, ed. K.H.J. Buschow, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1998), capítulo 3.
- [4] V.K.Pecharsky e K.A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997)
- [5] Z. Lui, *Phys. Rev. B* **64**, 144407 (2001).
- [6] N.A. de Oliveira e A. A. Gomes, *Phys.Stat. Sol. B* **184**, 179 (1994).
- [7] P.J. von Ranke, V.K.Pecharsky e K.A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. B* **58**, 14436 (1998)
- [8] P.J. von Ranke, I.G. de Oliveira, A.P. Guimarães e X.A. da Silva, *Phys. Rev. B* **61**, 447 (2000).

- [9] P.J. von Ranke, A.L. Lima, E.P. Nobrega, X.A. da Silva, A.P. Guimarães e I.S. Oliveira, *Phys. Rev. B* **63**, 024422 (2001).
- [10] I. A. Campbell, *J. Phys. F: Metal Phys.* **2**, 1 (1972).
- [11] A. Troper e A.A.Gomes, *J. Magn. Magn. Mater.* **63-64**, 130-132 (1987).
- [12] A. Troper e A.A.Gomes, *Phys. Rev. B* **34**, 6487 (1986).
- [13] A. Troper, A. L. T. Menezes e A. A. Gomes, *J. Phys. F: Metal Phys.* **9**, 2457 (1979).
- [14] E. Burzo e I. Ursu, *J. Appl. Phys.* **50**, 1471 (1979).
- [15] E. Burzo, *Phys. Rev. B* **17**, 1414 (1978).
- [16] M.Foldeake, A. Giguere, R. Chahine e T.K. Bose, *Adv. Cryog. Eng.* **43**, 1533 (1998).
- [17] M.R. Ibarra, J.I. Arnaudas, P.A. Algarabel e A. del Moral, *J. Magn. Magn. Mater.* **46**, 167 (1984).
- [18] K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky e S.K. Malik, *Adv. Cryo. Engin.* **42**, 475 (1996).
- [19] H.R. Ott, H. Rudigier e F. Hulliger, *Solid State Commun.* **55**, 113 (1985).
- [20] L.Keller, W. Henggeler e A. Furrer, *Europhys. Lett.* **26** (5), 353 (1994).
- [21] K.A. Gschneidner Jr. e V.K. Pecharsky, *J. Appl. Phys* **90**, 4616 (2001).
- [22] L. Morellon, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, J. Blasco, B. Garcia-Landa, Z. Arnold e F. Albertini, *Phys. Rev. B*, R14721 (1998).
- [23] L. Morellon, J. Stankiewicz, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, J. Blasco, B. Garcia-Landa, *Applied Phys.Lett. B*, R14721 (1998).
- [24] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, V.V. Ivchenko e E.M. Levin, *J. Alloys Compd.* **303-304**, 214 (2000).
- [25] L. Mollerón, C. Magen, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra e C. Ritter, *Applied Phys. Lett.* **79**, 1318 (2001)
- [26] F. Holtzberg, R. J. Gambino e T.R. McGuire, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 2283 (1967).

- [27] Z.B. Guo, Y.W. Du, J.S. Zhu, H. Huang, W.P. Ding, D. Feng, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1142 (1997).
- [28] X. Bohigas, J. Tejada, E. Del Barco, X.X. Zhang, M. Sales, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 390 (1998).
- [29] Y. Sun, X. Xu e Y. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **219**, 183 (2000).
- [30] K.A. Gschneidner Jr. e V.K. Pecharsky, *Adv. Cryo. Engin.* **42**, 423 (1996).

Considerações Teóricas

2.1. Introdução

Neste capítulo discutiremos alguns conceitos relevantes para a análise dos resultados experimentais dos compostos estudados nesta tese.

2.2. Características Gerais das Terras Raras e Metais de Transição

Os elementos terras raras (RE) são: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. Suas propriedades químicas são muito parecidas, em particular do La ao Lu. A camada 4f das terras raras possui elétrons não compensados. Contudo, como esta não é a camada mais externa - exceto o La, que tem $n=0$ e o Lu com $n=14$ - existe pouca superposição entre as camadas 4f de átomos vizinhos. Os elétrons 4f são altamente correlacionados e seus estados quânticos são representados por uma série de níveis de energia muito próximos uns dos outros [1]. Em primeira aproximação, as propriedades magnéticas de uma camada 4f num sólido são similares às de íon livre [2]. Interações coulombianas intra-atômicas asseguram que o orbital 4f tenha ocupação simples sempre que possível, e as Regras de Hund definem o estado fundamental. O momento angular de spin é máximo quando o número quântico de spin, S , for $n/2$ para $n \leq 7$ e $(14-n)/2$ para $n > 7$, onde n é o número de elétrons na camada 4f [1]. O momento angular orbital,

representado pelo número quântico L , é máximo de acordo com o valor de S , e o acoplamento spin-órbita gera o momento angular total J , onde $J = L - S$ para $n < 7$, $J = S$ para $n = 7$ e $J = L + S$ para $n > 7$.

O acoplamento spin-órbita define o multiplete do estado fundamental do íon livre. Ao fazer parte de um sólido, este íon está sob a ação de um campo elétrico cristalino, ou apenas campo cristalino (CC), gerado pela presença de outros íons da rede cristalina. O CC atua sobre o multiplete fundamental, removendo parcialmente a degenerescência e causando efeitos de anisotropia.

Diferentemente das terras raras, os metais de transição 3d têm momento magnético delocalizado. O momento angular de spin é muito sensível ao ambiente químico e as contribuições do momento angular orbital são em geral insignificantes. Isto ocorre principalmente pelo fato da camada 3d ser a mais externa e portanto os elétrons desta camada participem de ligações metálicas e formarem bandas condutoras cuja largura está em torno de 1-4 eV. O CC atuando sobre os elétrons 3d é muito maior do que a interação spin-órbita. O momento orbital é “apagado” (do inglês *quenching*) e o efeito é muito maior do que para as terras raras.

Ao formarem compostos e ligas com outros elementos, as terras raras normalmente mantêm seus momentos magnéticos - exceto terras raras leves, como o Ce e o Pr - embora haja modificações devido ao CC. Porém, os momentos 3d podem mudar muito.

Neste capítulo, discutiremos idéias que serão úteis para a abordagem teórica utilizada na interpretação dos nossos resultados.

Tabela II.1. *Algumas características dos lantanídeos [2].*

Ion ⁺³	4f ⁿ	L	S	J	g	Est. (300)K	a (Å)	Ponto de fusão (K)
La	0	0	0	0	-	dhcp	3.774	1191
Ce	1	3	1/2	5/2	6/7	dhcp	3.681	1071
Pr	2	5	1	4	4/5	dhcp	3.672	1204
Nd	3	6	3/2	9/2	8/11	dhcp	3.658	1294
Pm	4	6	2	4	3/5	dhcp	3.65	1315
Sm	5	5	5/2	5/2	2/7	rhomb	3.629	1347
Eu	6	3	3	0	-	bcc	4.583	1095
Gd	7	0	7/2	7/2	2	hcp	3.634	1586
Tb	8	3	3	6	3/2	hcp	3.606	1629
Dy	9	5	5/2	15/2	4/3	hcp	3.592	1687
Ho	10	6	2	8	5/4	hcp	3.578	1747
Er	11	6	3/2	15/2	6/5	hcp	3.559	1802
Tm	12	5	1	6	7/6	hcp	3.538	1818
Yb	13	3	1/2	7/2	8/7	fcc	5.485	1092
Lu	14	0	0	0	-	hcp	3.505	1936

2.2.1 Efeitos de Campo Cristalino

A teoria de campo cristalino é amplamente usada para explicar o magnetismo em cristais. Foi inicialmente introduzida por Van Vleck em 1930 observando que cristais iônicos do grupo do ferro apresentavam susceptibilidade magnética que variava de modo inversamente proporcional à temperatura e cuja magnitude só poderia ser explicada desprezando a contribuição orbital para a magnetização [2]. Demonstrou-se que colocando

um íon em uma rede cristalina, os íons da vizinhança se organizariam de uma tal forma que o momento orbital do íon desapareceria. Uma estimativa simples e clássica indicou que interações cristalinas, da forma como eram observadas, teriam uma energia associada maior do que a associada a uma interação spin-órbita e menor do que a energia de interação coulombiana. Sendo um fenômeno magnético típico, os valores de energia são menores do que $k_B T$, o que leva a supor que apenas os níveis de energia mais baixos serão termicamente populados. A atenção, então, pode ficar focada em um número limitado de níveis de energia [2].

O cálculo dos níveis de energia dos íons magnéticos em campos elétricos cristalinos sempre causou certa confusão. Esta confusão aparece, não pela aproximação teórica, mas sim por causa das diferentes notações na literatura [3]. De um modo geral, se o campo elétrico cristalino for considerado como uma perturbação na função de onda do íon livre, então o problema é achar o Hamiltoniano e os níveis de energia do sistema perturbado. O modelo de cargas pontuais possui algumas fraquezas, como por exemplo, negligência a extensão finita das cargas nos íons e a superposição das funções de onda dos íons magnéticos com seus vizinhos. Ainda assim a teoria serve muito bem como primeira aproximação [3].

2.2.2. A interação de um íon livre com o campo cristalino

Considerando o campo cristalino (CC) como uma perturbação nos estados de íon livre, podemos distinguir três tipos de casos diferentes [1], dependendo da magnitude do CC com respeito aos termos presentes no Hamiltoniano do íon livre.

a) CC forte: o CC é da mesma ordem de grandeza que a repulsão intereletrônica.

b) CC médio: CC é menor que a energia cinética somada à repulsão coulombiana, U_C , contudo é maior que o acoplamento spin-orbita U_{SL} . U_C caracteriza estados para os quais o momento angular total L é um bom número quântico e as funções de onda de ordem zero são classificadas pela projeção m do momento angular total na direção z . Este é normalmente o caso dos metais de transição 3d.

c) CC fraco: CC é menor que o acoplamento spin-órbita, contudo maior que as interações spin-spin.

Vale a pena notar que em cada um dos casos acima, as funções de onda descritas por $|J, M\rangle$ são autofunções do momento angular \hat{J}_z . Na ausência de campo aplicado, os estados com momento angular definido são $2J+1$ degenerados. Para calcular o desdobramento devido à perturbação em primeira ordem do CC, temos que diagonalizar uma matriz com dimensão $(2J+1) \times (2J+1)$:

$$\begin{bmatrix} \langle J, J | \hat{V}_{CC} | J, J \rangle - E & \dots & \langle J, J | \hat{V}_{CC} | J, -J \rangle \\ \dots & \dots & \dots \\ \langle J, -J | \hat{V}_{CC} | J, J \rangle & \dots & \langle J, -J | \hat{V}_{CC} | J, -J \rangle - E \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{II.1})$$

Para resolver a equação (II.1), precisamos escrever explicitamente a forma de V_{CC} . Supondo que o CC seja produzido por um conjunto de cargas pontuais ao redor de um íon central, ou de cargas espacialmente estendidas que não têm superposição com os elétrons do “*ion-pai*”, então o potencial eletrostático $V(r, \theta, \phi)$ é descrito por [2,3]:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{\left| \vec{R}_j - \vec{r} \right|}, \quad (\text{II.2})$$

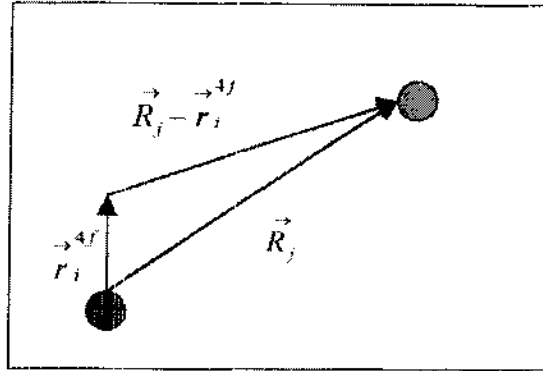


Figura IV.1. Representação gráfica de uma terra rara interagindo com outro íon.

onde q_i é a i -ésima carga, à distância R_j da origem. Se o íon magnético tem carga q , em (r_i, θ_i, ϕ_i) , então a energia potencial perturbadora é:

$$W_{cc} = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{\left| \left(\vec{R}_j - \vec{r}_i \right) \right|} \quad (\text{II.3})$$

O potencial cristalino pode ser calculado em coordenadas cartesianas ou diretamente em termos dos harmônicos esféricos. Embora a descrição física em si seja simples, daqui por diante é preciso desenvolver ferramentas para manipular algebricamente a eq. (II.3). Para os problemas em estudo neste trabalho estaremos tratando sempre de simetria cúbica¹, para a qual um íon magnético pode assumir uma dentre três posições possíveis, como descritas na figura II.2. Importante observar que a estrutura cristalina da célula unitária dos compostos estudados é bem complexa como veremos a seguir, contudo a vizinhança que o íon terra rara vê ao seu redor apresenta a simetria cúbica que estamos falando.

¹ Exceto para os compostos da série $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Co}_3$, para os quais o CC não é considerado.

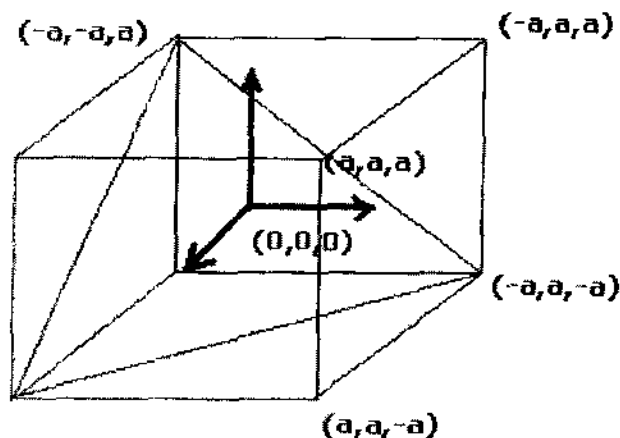


Figura II.2. Número de coordenação considerados para o cálculo de campo cristalino numa simetria cúbica: $(0,0,0)$ número de coordenação é 8 num dos vértices do cubo; número de coordenação é 6, numas das faces do cubo e número de coordenação 4 nos vértices do tetraedro.

Ou seja, as cargas podem estar nos vértices de um cubo com a origem no centro do cubo, (número de coordenação: oito) ou a origem na face (número de coordenação: seis), nos vértices de um tetraedro (número de coordenação: quatro).

Para simetria cúbica, temos então a seguinte energia potencial para uma carga em (x,y,z) :

$$W_c = C_4 \left[(x^2 + y^2 + z^2) - \frac{3}{5} r^4 \right] + D_6 \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + y^2 z^4 + z^2 y^2) - \frac{15}{14} r^6 \right], \quad (\text{II.4})$$

Tabela II.2. Parâmetros da equação (II.4)

número de coordenação	C_4	D_6
8	$\frac{-70qq'}{9d^7}$	$\frac{-224qq'}{9d^7}$
6	$\frac{35qq'}{4d^5}$	$\frac{-21qq'}{2d^7}$
4	$\frac{-35qq'}{9d^5}$	$\frac{-112qq'}{9d^7}$

onde d é a distância da carga q' à origem e $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Agora, em termos dos harmônicos esféricos, temos [3]:

$$\frac{1}{\left| \begin{matrix} \vec{R} \\ \vec{R}-\vec{r} \end{matrix} \right|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{n+1}} P_n^0(\cos \omega) \quad R > r \quad (\text{II.5})$$

onde ω é o ângulo entre \vec{R} e \vec{r} e P_n^m são as funções de Legendre [3]. Então, re-escrevendo (II.2) em termos de (II.5):

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{\left| \begin{matrix} \vec{R} \\ \vec{R}-\vec{r} \end{matrix} \right|} = \sum_j q_j \sum_n \frac{r^n}{R_j^{n+1}} \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta, \phi) \quad (\text{II.6})$$

onde $Y_n^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos [3]. A soma em j é feita sobre os primeiros vizinhos. Re-escrevendo (II.6):

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_n \sum_{m=-n}^n r^n \gamma_{mn} Y_n^m(\theta, \phi) \quad (\text{II.7})$$

onde

$$\gamma_{mn} = \sum_j \frac{4\pi}{(2n+1) R_j(n+1)} q_j (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) \quad (\text{II.8})$$

A relação acima contém todas as informações sobre a simetria da rede cristalina e pode ser usada para determinar os parâmetros de CC, B_n^m [4] que estão definidos a seguir.

Finalmente, podemos escrever a energia potencial em termos dos harmônicos esféricos:

$$W_c = D_4 \left\{ Y_4^0(\theta, \phi) + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} [Y_4^4(\theta, \phi) + Y_4^{-4}(\theta, \phi)] \right\} + \quad (\text{II.9})$$

$$+ D_6 \left\{ Y_6^0(\theta, \phi) - \left(\frac{7}{2} \right)^{1/2} [Y_6^4(\theta, \phi) + Y_6^{-4}(\theta, \phi)] \right\}$$

Tabela II.3. Parâmetros da equação (II.9)

número de coordenação	D_4	D_6
8	$\frac{-56\pi^{1/2} qq' r^4}{27d^5}$	$\frac{-32qq' r^6}{9d^7} \left(\frac{\pi}{13} \right)$
6	$\frac{7\pi^{1/2} qq' r^4}{3d^5}$	$\frac{-3qq' r^6}{2d^7} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{1/2}$
4	$\frac{-28\pi^{1/2} qq' r^4}{27d^5}$	$\frac{-16qq' r^6}{9d^7} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{1/2}$

No desenvolvimento do potencial eletrostático até sexta ordem, usamos o fato de que funções de onda eletrônicas podem ser escritas como o produto de função radial $|R\rangle$ e de uma função $|\Phi_i\rangle$, dependendo somente dos ângulos θ e ϕ . $|\Phi_i\rangle$ pode ser expandido em termos de harmônicos esféricos para elétrons d até ordem $n = 2$ e para elétron f até ordem $n = 3$. A regra de integração para os harmônicos esféricos vai anular todos os termos da equação (II.4), exceto aqueles com $n \leq 6$ para elétrons f e $n \leq 4$ para elétrons d. Podemos agora diagonalizar a matriz numericamente. Usa-se o método dos operadores equivalentes de Stevens [2], para simplificar o problema.

2.2.3. Operadores Equivalentes de Stevens

O uso dos operadores de Stevens [2] é provavelmente o método mais conveniente, dentro das limitações do modelo, para estimar os elementos de matriz do acoplamento entre potencial cristalino e as funções de onda descritas por um valor particular de momento angular \vec{J} ou \vec{L} . Assim, temos um operador equivalente H_C que consiste em operadores de momento angular atuando na parte angular das funções de ondas. A idéia principal deste método é substituir os operadores espaciais \hat{x}_i, \hat{y}_i e \hat{z}_i pelos seus operadores de momento angular equivalentes \hat{J}_x, \hat{J}_y e \hat{J}_z , procedimento garantido pelo teorema de Wigner-Eckart. Já que os operadores de momento angular não comutam, é preciso ter cuidado para escrever os produtos correspondentes na forma simetrizada. Por exemplo:

$$xy \rightarrow \frac{1}{2} \left(\hat{J}_x \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_x \right)$$

Procedendo desta forma, pode-se obter o hamiltoniano de campo cristalino como [3]:

$$\hat{H}_{CC} = \sum_{n,m} A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n \hat{O}_n^m \quad (\text{II.10})$$

onde os A_n^m são parâmetros de campo cristalino que são determinados, em geral, experimentalmente, e O_n^m , os operadores de Stevens, são os polinômios nas componentes do momento angular. A simetria de grupo pontual reduz mais ainda o número de termos não nulos. Para os grupos de simetria cúbica, a hamiltoniana se reduz à:

$$\hat{H}_{CC} = B_4 \left(\hat{O}_4^0 + 5 \hat{O}_4^4 \right) + B_6 \left(\hat{O}_6^0 - 21 \hat{O}_6^4 \right) \quad (\text{II.11})$$

Os parâmetros de CC são dados a partir de

$$B_n = A_n^0 \langle r^n \rangle \theta_n \quad (\text{II.12})$$

O desdobramento do multipletto fundamental devido ao campo CC é portanto descrito por dois parâmetros B_4 e B_6 . Em termos do formalismo de Lea-Leask-Wolf [5], B_4 e B_6 são escritos como

$$B_4 = \frac{XW}{F_4} \quad (\text{II.13})$$

$$B_6 = \frac{(1-|X|)W}{F_6} \quad (\text{II.14})$$

onde $-1 \leq X \leq 1$ e caracteriza a razão entre os operadores de Stevens de quarta e sexta ordem, enquanto W nos dá uma escala do desdobramento de energia. F_4 e F_6 são fatores comuns a todos os elementos de matriz e são únicos para cada valor de J . O desdobramento de energia para todos os íons de terras raras como função do X e suas autofunções correspondentes podem ser encontrados tabelados em [5].

II.3. Interações Magnéticas: Teoria de Campo Médio

Além das interações de CC, um íon de terra rara (TR) também sofre interações magnéticas, as quais causam um desdobramento de energia maiores que a do CC. Já que os elétrons $4f$ são extremamente localizados, as trocas diretas entre os orbitais $4f$ são muito pequenas [1,6]. Para explicar o ordenamento observado nos metais de TR, considera-se, então, uma troca via elétrons de condução, ou seja, uma interação do tipo RKKY [7]. A ideia básica desta teoria é a de que o spin da TR pode polarizar os elétrons de condução da vizinhança, o que é particularmente válido nos compostos em estudo.

Para descrever a magnetização e a anisotropia, precisamos calcular o valor esperado do momento magnético $\langle \mu \rangle$. Para isto usaremos a aproximação de campo médio.

A teoria de campo médio é uma aproximação feita na interação de troca para podermos, de forma simplificada, porém eficiente, estudar as propriedades termodinâmicas do sistema. Está baseada em considerar o parâmetro de ordem como sendo espacialmente uniforme, o que é válido se as flutuações espaciais não forem importantes [8,9]. Esta aproximação se torna exata apenas quando a escala das interações se torna infinita. Na verdade, a teoria faz previsões corretas também sobre algumas situações de transição de fase para sistemas de muitas dimensões espaciais, onde cada partícula ou spin pode ter um número grande de primeiros vizinhos [9]. Uma das grandes vantagens da teoria de campo médio é a sua simplicidade matemática, e foi a primeira abordagem utilizada para predizer diagramas de fase e propriedades de novos sistemas experimentais [9].

Considera-se que os momentos magnéticos estejam confinados em um plano definido pela direção de fácil magnetização e a pela direção do campo magnético aplicado [10]. O valor esperado do momento magnético m é dado por:

$$\langle \bar{m} \rangle = \sum_{n=1}^{2J+1} \mu_n \frac{e^{-E_n/kT}}{Z} \quad (\text{II.15})$$

onde \bar{m} é a magnetização e Z é a função partição. E_n são os autovalores que satisfazem à

$$\hat{H} |\psi\rangle = (\hat{H}_{cc} - g\mu_B B_n J^z) |\psi\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (\text{II.16})$$

e μ_n é o momento magnético do n -ésimo nível de energia:

$$\mu_n = -g\mu_B \langle n | \hat{J} | n \rangle \quad (\text{II.17})$$

Os autovalores e autovetores da equação (II.16), E_n e $|n\rangle$, respectivamente, devem ser calculados considerando o campo atuando no sistema como:

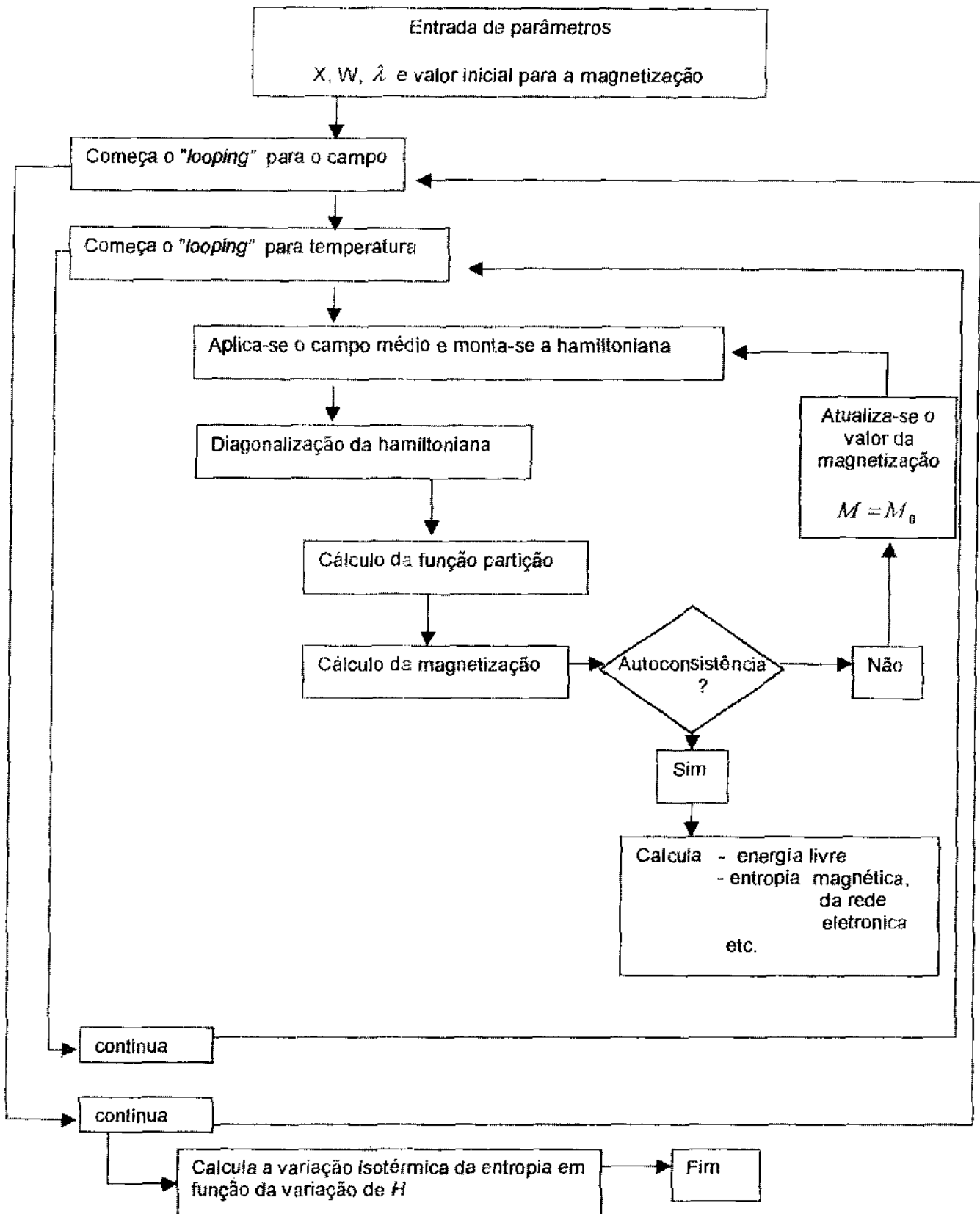
$$B_m = \lambda \langle \overline{m} \rangle + B_0 \quad (\text{II.18})$$

onde B_0 representa o campo aplicado. Ou seja, um íon TR "sente" o campo magnético aplicado acrescido do campo molecular criado pelo resto da rede.

Dentro da aproximação de campo médio, o hamiltoniano total na forma geral

$$\hat{H} = \hat{H}_M + \hat{H}_{cc} \quad (\text{II.19})$$

é diagonalizado e a partir dos autovetores, as funções termodinâmicas como a magnetização e o calor específico são calculadas de modo autoconsistente, conforme o fluxograma a seguir.



No caso de sistemas itinerantes, como o Co, o cálculo da magnetização depende do conhecimento da densidade de estados, sobretudo próximo ao nível de Fermi. Embora a obtenção da densidade de estados (“*density of states*” – DOS) através de primeiros princípios seja importante para uma compreensão detalhada da estrutura magnética dos sistemas, pode-se adotar uma abordagem fenomenológica em que uma DOS modelo é construída de modo a ajustar dados experimentais. Este procedimento foi adotado nesta tese, com bom aproveitamento, como será mostrado no capítulo de resultados.

II.4. Compostos de terras raras com metais de transição 3d

Os compostos de terras raras com metais de transição 3d que exibem instabilidade magnética são muito interessantes porque servem de teste para várias teorias físicas [10]. O metamagnetismo dos elétrons itinerantes tem sua origem na estrutura das bandas perto do nível de Fermi, ε_f , e pode ser estimado pela densidade de estados $D(\varepsilon)$ [11]. Contudo, sabe-se que em muitos casos as excitações coletivas dos elétrons altamente correlacionados têm muita importância nesses sistemas [2]. Sabe-se também que flutuações de spin podem influenciar muito as propriedades magnéticas de um sistema itinerante [12,13,14]. Os compostos do tipo RCO_2 são um bom exemplo de metamagnetismo e também de flutuações de spin. Os chamados compostos de fase Laves, consistem de dois átomos do tipo A e B formando AB_2 . O átomo A pode ser um lantanídeo ou actinídeo, enquanto B pode ser um metal de transição. A estrutura cristalina típica é do tipo C-15, onde os átomos A formam uma estrutura de diamante e os átomos B formam tetraedros nos espaçamentos da rede A [10]. São compostos tipo fase Laves

HoNi₂ e as séries (Dy,Er)(Al,Ni)₂. Já o YbAs, outro composto estudado nesta tese, possui estrutura tipo NaCl.

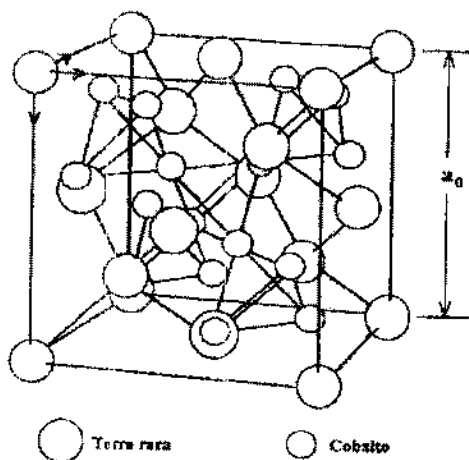
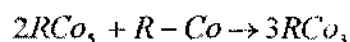


Figura II.4. Célula unitária do tipo AB₂ onde B é Co.

O momento magnético do Co não é intrínseco, mas sim induzido na banda d pelos campo molecular gerado pelos átomos TR. Em geral um momento magnético aparece se o campo molecular exceder o valor mínimo de $1 \mu_B$ / íon [15].

Já os compostos do tipo RCo₃ cristalizam-se numa estrutura romboédrica do tipo PuNi₃ conforme a figura II.4. A estrutura é obtida pela substituição dos íons do Co por íons de terras raras para cada segundo plano basal de RCo₃, de acordo com a fórmula [10]:



Na estrutura romboédrica, os átomos de terras raras estão situados em dois sítios cristalográficos diferentes e os átomos dos Co estão distribuídos por 3 sítios diferentes, conforme a figura II.4. O modelo para o magnetismo dos elétrons itinerantes baseia-se na hipótese que os elétrons sejam independentes e obedeçam à estatística de Fermi-Dirac.

Além disso, as interações entre os elétrons é incluída em uma aproximação de campo médio.

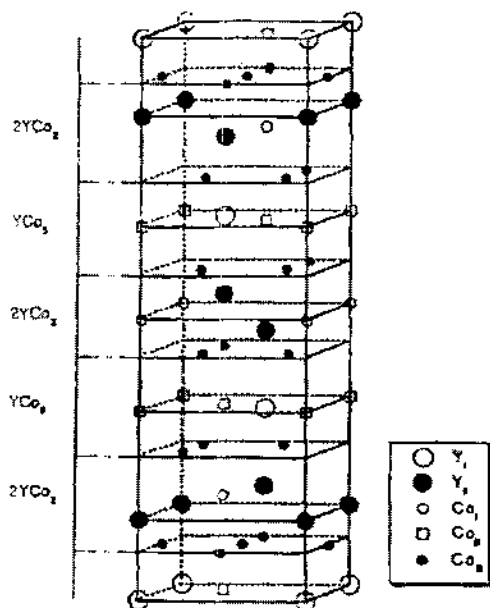


Figura II.5. Célula unitária dos compostos $R\text{Co}_3$

II.5. Efeito Magnetocalórico

II.5.1. Conceitos Básicos

Como o efeito magnetocalórico foi um dos grandes motivadores deste estudo, fazemos nesta seção uma revisão razoavelmente detalhada do problema.

A refrigeração magnética é baseada no efeito magnetocalórico (EMC), também conhecido como variação adiabática de temperatura. Experimentalmente se observa EMC como o aquecimento ou resfriamento de materiais magnéticos devido à variação de um campo magnético aplicado. Os primeiros registros datam de 1881 quando Warburg

descobriu tal efeito no ferro [16]. A termodinâmica do EMC foi explicada por Debye [17] e Giauque [18], independentemente. Ambos sugeriram que o EMC poderia ser usado para alcançar baixas temperaturas em um processo chamado demagnetização adiabática. Pouco depois da descoberta, uma máquina de demagnetização adiabática foi construída e utilizada por Giauque e MacDougall [19].

O EMC está presente em todos os materiais magnéticos. No caso de materiais ferromagnéticos perto de sua temperatura de ordenamento, a aplicação adiabática de um campo magnético reduz a entropia magnética do sólido que, por sua vez, esquenta devido ao aumento da entropia da rede, de forma que a entropia total do sistema permaneça constante (como esperado para um sistema fechado). Em um processo reversível, o ferromagneto se resfria, à medida que a entropia magnética aumenta e a entropia da rede diminui ao se retirar o campo magnético aplicado. O processo é equivalente a compressão e expansão de um gás ideal submetido a um pistão.

II.5.2. Princípios do Resfriamento/Aquecimento Magnético

Quando um material é submetido a um campo magnético que varia de um valor inicial para um valor final tal que $\Delta H = H_f - H_i$, dois tipos de processos podem ocorrer (veja a figura II.5):

- 1) o processo isotérmico: o campo é alterado a uma temperatura constante.

$$\Delta S_M(T)_{MH} = \left(S(T)_{H_f} - S(T)_{H_i} \right)_T \quad (\text{II.20})$$

onde $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ é convencionalmente chamada de variação da entropia magnética.

- 2) processo adiabático: o campo externo varia, mas o material é mantido isolado da vizinhança e por isso a entropia total do sólido permanece constante. A temperatura de um material magnético é então mudada de:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \left(T(S)_{H_p} - T(S)_{H_1} \right)_S \quad (\text{II.21})$$

onde $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ é convencionalmente chamada de variação de temperatura adiabática e indiretamente representa a capacidade de resfriamento e a diferença de temperatura entre os extremos quente e frio do material.

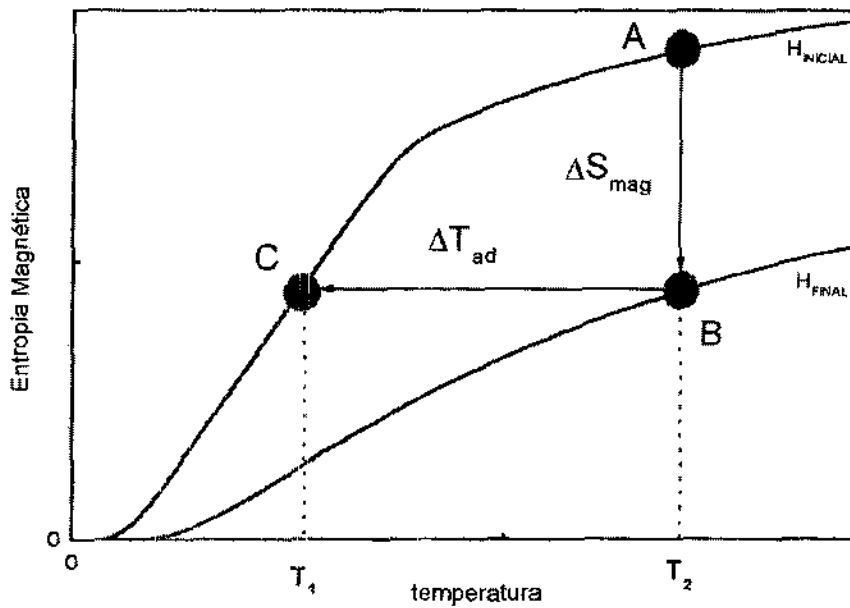


Figura II.6. Curvas de entropia esquemáticas para campos aplicados de diferentes valores.

Em ambos processos a magnetização e a entropia são funções contínuas da temperatura e do campo magnético. Então uma variação infinitesimal da magnetização num proceso isobárico e isotérmico sob ação de um campo magnético aplicado pode ser descrita pelas relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (\text{II.22})$$

que após integração, resulta em:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} dS_M(T, M)_T = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (\text{II.23})$$

Além disto, sabemos que

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{C(T, H)}{T}\right)_H \quad (\text{II.24})$$

e que

$$TdS = T\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T}\right)_H dT + T\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H}\right)_T dH \quad (\text{II.25})$$

Combinando (II.22), (II.23), (II.24) e (II.25), temos para uma mudança adiabática:

$$dT(T, H) = - \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (\text{II.26})$$

onde o calor específico, $C(T, H)$, é dependente do campo magnético e da temperatura. Se $TdS = 0$ a temperatura aumenta num processo isotérmico e isobárico reversível:

$$dT(T, H) = - \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (\text{II.27})$$

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} dT(T, H) = - \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (\text{II.28})$$

Tanto $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ como $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ dependem da temperatura e ΔH . O comportamento de ambas as características do efeito magnetocalórico depende dos detalhes de preparação do material, o que torna difícil uma abordagem por primeiros princípios, e portanto, devem ser experimentalmente medidas. Os lantanídeos pesados e seus compostos são considerados como melhores candidatos para refrigerantes magnéticos porque possuem grande momento magnético e portanto são mais favoráveis para a magnetização do miolo (*bulk*). Além disso, possuem uma grande derivada de magnetização em função da temperatura, o que é uma característica do efeito magnetocalórico [20].

II.5.3. Efeito Magnetocalórico Anômalo

O comportamento anômalo do efeito magnetocalórico [20] está intimamente ligado às mudanças anômalas da estrutura magnética dos sólidos, o que causa comportamento

estranho em $\frac{\partial M}{\partial T}$ vs. T e em $C(T, H)$ vs. T que se torna também visível nas curvas de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ vs. T e $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ vs. T. No presente trabalho estaremos estudando anomalias no efeito magnetocalórico, levando em conta a existência de efeitos de campo cristalino.

II.6. Referências

- [1] H.-G. Purwins e A. Leson, *Adv. Physics* **39**, 309-405 (1990).
- [2] K.W.H. Stevens, "*Magnetic Ions in Crystals*", Princeton University Press, New Jersey (1997)
- [3] M.T. Hutchings, *Solid State Phys.* **16**, 227 (1964).
- [4] K. Andres, S. Darak e H.R.Ott, *Phys. Rev. B* **19**, 5475 (1979).
- [5] K.R. Lea, M.J.M. Leask, W. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1381 (1962).
- [6] A. del Moral e M.S.S. Brooks, *J. Phys. C*, **7**, 2250 (1974).
- [7] Três artigos compoem esta teoria: M.A. Ruderman e C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954), T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956) e K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893, (1957)
- [8] P. Morin, J. Rouchy, D. Schimitt, E. T. de Lacheisserie, *J. Phys. Paris* **40**, C5-101 (1979)
- [9] P.M. Chaikin e T.C Lubensky em *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, (1997), United Kingdom, capítulo 4.
- [10] P. Bak, *J. Phys. C*, **7**, 4097 (1974).

- [11] H. Yamada, J. Ionue, K. Tetro, S. Kanda e M. Shimizu, *J. Phys. F: Metal Phys.* **14**, 159 (1984).
- [12] T. Morya, *J. Magn. Magn. Mater.*, **14**, 1 (1979), T. Morya, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 261 (1991).
- [13] N. H. Duc, *Phys. Status Solidi (b)* **164**, 545 (1991).
- [14] E. Burzo, E. Gratz e V. Pop, *J. Magn. Magn. Mater.* **123**, 159 (1994)
- [15] M. Foldeaki, A. Giguere, R. Chahine e T.K. Bose, *Adv. Cryo. Eng.* **43**, 1533-1540 (1998).
- [16] E. Warburg, *Ann. Phys. (Leipzig)* **13**, 141-64 (1881).
- [17] P. Debye, *Ann. Phys. (Leipzig)* **81**, 1154-60 (1926).
- [18] W.F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1864-70 (1927).
- [19] W.F. Giauque, D.P. MacDougall, *Phys. Rev.* **43**, 768 (1933).
- [20] K.A. Gschneidner Jr. e V.K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 387-429 (2000)

Procedimento Experimental

III.1. Introdução

Nesta tese foram feitas medidas de magnetização em função do campo aplicado e em função da temperatura, sendo os dados obtidos comparados com o modelo teórico descrito no capítulo anterior.

O presente capítulo destina-se à descrição do procedimento experimental utilizado neste trabalho, desde a fabricação da amostra até as medidas propriamente ditas.

III.2. Preparação de Amostras

Amostras policristalinas das séries $(\text{Gd},\text{Y})\text{Co}_3$, HoNi_2 , $(\text{Dy},\text{Er})\text{Ni}_2$ e $(\text{Dy},\text{Er})\text{Al}_2$ foram preparadas por fusão dos constituintes em forno a arco em atmosfera de argônio ultra puro. As amostras utilizadas nesta tese estão listadas na tabela III.1. Cada composto foi fundido 3 vezes para garantir a homogeneidade e, em seguida, foram submetidos a tratamentos térmicos de 800 C por 7 dias em cápsulas de quartzo em atmosfera de argônio para evitar a oxidação. Ao serem retiradas do tratamento térmico as amostras foram mergulhadas em nitrogênio líquido, com o objetivo da homogenização da fase cristalina desejada.

Para garantir a qualidade das amostras, elas foram caracterizadas por difração de raio-X, realizada pelo corpo técnico do CBPF. Os resultados mostraram que as amostras apresentavam fases puras.

Tabela III.1 – Amostras estudadas nesta tese.

Amostra	Concentração	Fabricação	Medidas
HoNi ₂	Puro	A	PPMS – UFRJ
Gd _(1-x) Y _(x) Co ₃	0.0	B	SQUID – CBPF
	0.2	B	
	0.4	B	
	0.78	B	
	1.0	B	
Dy _(1-x) Er _(x) Ni ₂	0.0	A	SQUID – UNICAMP
	0.25	A	
	0.5	A	
	0.75	A	
Dy _(1-x) Er _(x) Al ₂	0.0	A	SQUID – UNICAMP
	0.25	A	
	0.75	A	
	1.0	A	
YbAs	Puro	C	SQUID – UNICAMP

A – Autora da tese

B – referência [1]

C – Unicamp

As amostras com Ni foram produzidas com excesso de 6% para compensar perdas por evaporação [2]. Por exemplo, para um grama de amostra de HoNi₂ temos o seguinte procedimento:

$$Massa_{Total} = 164.93 + 2 \times 58.71$$

$$massa - relativa_{Ho} = \frac{164.93}{Massa_{Total}} \times 100 = 58,41\%$$

$$massa - relativa_{Ni} = \frac{117.42}{Massa_{Total}} \times 100 = 41.586\%$$

Como regra geral, recomenda-se cortar primeiro o elemento mais caro, no nosso caso a terra-rara e depois corta-se o metal de transição de forma a manter a estequiometria correta. No caso de utilizar excesso, usa-se o seguinte raciocínio, para um pedaço de holmio com peso Xg

$$Xg \rightarrow (58.41\% + 6\%)$$

$$Yg \rightarrow 6\%$$

Então o excesso será de Y gramas. A massa necessária a ser cortada do metal deverá responder à seguinte regra de três:

$$(X - Y)g \rightarrow 58.41\%$$

$$Massa_{MT}g \rightarrow 41.586\%$$

III.3 Caracterização por difração de Raios-X

Após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas a análise de raios-X. Este método faz uso de um feixe de raios-X incidente sobre uma família de planos cristalinos, identificados pelos índices de Miller (h,k,l) . Ao incidir sobre cada um destes planos parte da onda é refletida e parte, difratada. Quando existe interferência construtiva das ondas refletidas, tem-se um feixe espalhado numa determinada direção. A condição de espalhamento é dada pela lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (III.1)$$

onde d_{hkl} é a distância entre dois planos de uma determinada família, θ é a direção do feixe espalhado e λ é o comprimento de onda do raio-X. Assim, a partir de medidas dos ângulos das ondas espalhadas com interferência construtiva, que são os picos no gráfico de intensidade da onda espalhada em função do ângulo de espalhamento (ou difratograma), e conhecendo o comprimento de onda e os índices (h,k,l), fica fácil calcular a distância entre os planos interatômicos. Este método é capaz de identificar impurezas ou fases espúrias para concentrações superiores a 5%. Pode-se encontrar os parâmetros de rede dos compostos estudados na literatura [3,4,5]

III.4. Técnicas de Medida Utilizadas

III.4.1. Medidas de Magnetização

As medidas foram realizadas pela autora desta tese no CBPF e também em curtas visitas ao Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas na Unicamp e ao Laboratório de Baixas Temperaturas da UFRJ.

Medidas de magnetização contra campo magnético aplicado e temperatura foram feitas utilizando-se um magnetômetro SQUID comercial da Quantum Design modelo MPMS. SQUID do inglês, *Superconducting Quantum Interferometer Device*, é um equipamento de grande sensibilidade, podendo medir amostras com momento magnético entre 10^{-8} e 2 emu. Além disto, o equipamento possui um excelente sistema de controle de temperatura entre 2 até 400 K, sem contar que pode atingir campos desde 0.001 até 50000 Oe.

O princípio de funcionamento do SQUID é baseado no efeito Josephson. Faremos aqui uma breve introdução. Considere dois supercondutores alternados por um fino isolante, suponha que seja aplicada uma tensão nestes supercondutores. Note que o isolante pode ser considerado como uma barreira quântica. Uma corrente atravessará o isolante e terá um valor crítico dado por [6]:

$$J = J_0 \sin \left(\delta_0 + \frac{2q_e}{\hbar} \int \vec{A} \cdot d\vec{s} \right) \quad (\text{III.1})$$

Esta é a corrente crítica Josephson. Em (III.1) δ_0 é a diferença de fase entre as funções de onda dos elétrons em cada um dos supercondutores e q_e é a carga do elétron. A integral é tomada através da junção e \vec{A} é o potencial vetor. O SQUID é composto por duas destas junções (figura III.1). O procedimento de medida é baseado na interferência da corrente que atravessa cada uma das junções. A diferença de caminho entre os pontos P e Q pelo caminho superior será:

$$\Delta \text{fase}_{P \rightarrow Q} = \delta_a + \frac{2q_e}{\hbar} \int_{\text{superior}} \vec{A} \cdot d\vec{s} \quad (\text{III.2})$$

no caso do caminho inferior:

$$\Delta \text{fase}_{P \rightarrow Q} = \delta_b + \frac{2q_e}{\hbar} \int_{\text{inferior}} \vec{A} \cdot d\vec{s} \quad (\text{III.3})$$

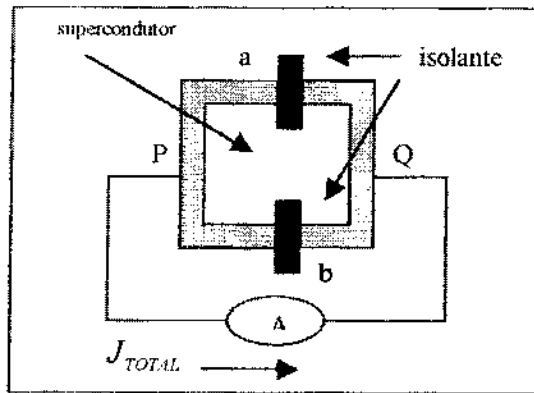


Figura III.1. Esquema simplificado de um interferômetro formado por duas junções Josephson.

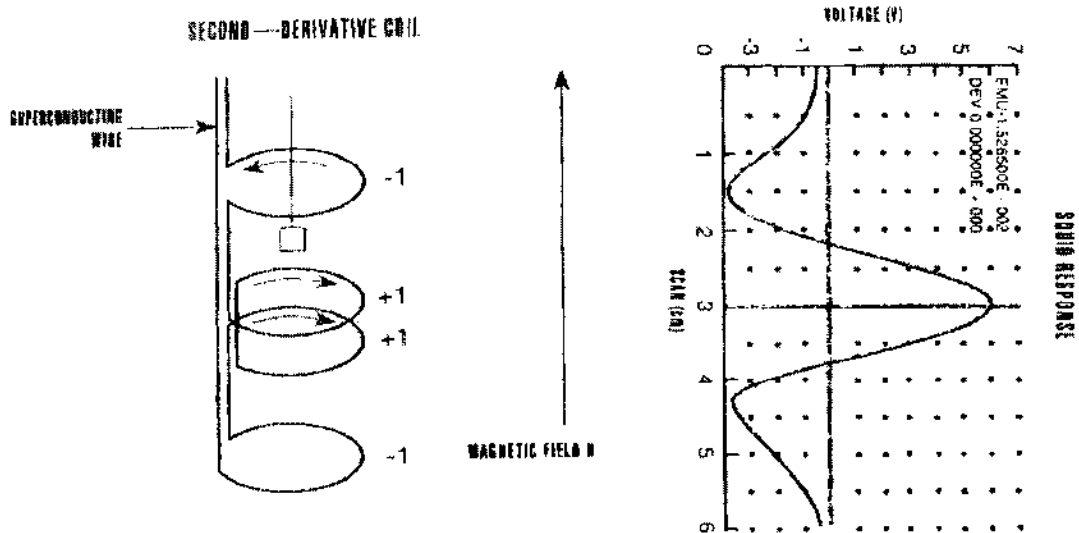


Figura III.2. Esquema simplificado de um SQUID com o respectivo sinal da amostra em movimento.

Igualando as equações (III.2) e (III.3) temos:

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2q_e}{\hbar} \oint_{\Gamma} \vec{A} \cdot d\vec{s} \quad (\text{III.4})$$

Como

$$\Phi = \oint_{\Gamma} \vec{A} \cdot d\vec{s} \quad (\text{III.5})$$

Então

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2q_e}{\hbar} \Phi \quad (\text{III.6})$$

Desta última equação fica claro que pode-se encontrar o campo magnético ao qual o circuito está sujeito, monitorando-se a diferença de fase entre os caminhos. Pode-se definir por conveniência as diferenças de fase introduzidas por cada junção:

$$\delta_a = \delta_0 + \frac{2q_e}{\hbar} \Phi \quad \text{e} \quad \delta_b = \delta_0 - \frac{2q_e}{\hbar} \Phi \quad (\text{III.7})$$

A corrente total que flui pelo circuito é:

$$J_{total} = J_{inferior} + J_{superior} = J_0 \sin \delta_0 \cos \frac{2q_e}{\hbar} \Phi \quad (\text{III.8})$$

cujo máximo será:

$$J_{\text{máx}} = J_0 \cos \frac{2q_e}{\hbar} \Phi \quad (\text{III.9})$$

sempre que

$$\Phi = n \frac{\pi \hbar}{q_e} = n 10^{-15} \text{ Wb} \quad (\text{III.10})$$

onde n é um número inteiro. Esta grandeza caracteriza um quantum de fluxo, denominada

fluxon, $\Phi_0 = \frac{\pi \hbar}{q_e}$. O fato do quantum de fluxo magnético ser muito pequeno é o que torna

o SQUID muito sensível à variação de campo (figura III.2).

Por outro lado, o PPMS (do inglês *Physical Properties Measurement System*) opera pelo método da extração, que será brevemente discutido agora, de forma geral.

Se um dipolo magnético é inicialmente colocado no centro de uma bobina e removido, então surgirá uma corrente I na bobina. A integral temporal $\int I dt$ da bobina é igual ao fluxo Φ produzido pelo dipolo. As espiras da bobina representadas na figura III.3 pelos cilindros podem ser localizadas dentro de um solenóide ou outras fontes de campo para que o momento magnético possa ser medido em relação ao campo externo aplicado.

O fluxo total é

$$\Phi = \int \vec{B} \cdot \vec{ds}, \quad (\text{III.11})$$

Onde B é a indução magnética, dada por $B = B_0 + \mu_0 M$. Se o campo aplicado B_0 é conhecido com suficiente precisão ou pode ser compensado, a magnetização é dada diretamente por Φ . A amostra é retirada mecanicamente por entre as bobinas e o fluxo é extraído.

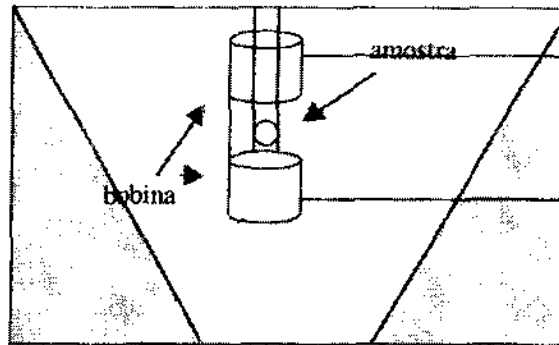


Figura III.3. Esquema simplificado de um sistema de medida por extração

III.5. Medição de Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico pode ser medido diretamente ou indiretamente a partir de medidas de magnetização e calor específico, ambas em função da temperatura e do campo magnético aplicado.

Técnicas de medidas diretas só medem uma forma de efeito magnetocalórico, que é a variação adiabática de temperatura [7]. Já que as temperaturas são medidas diretamente, nenhum outro processo de manipulação de dados é necessário. Para isto a amostra precisa estar completamente isolada e toda a aparelhagem precisa estar perfeitamente calibrada.

Erros experimentais se tornam inevitáveis. Além disto, o campo magnético precisa ser variado o mais rápido possível. Pode ser complicado também se o material for um mau condutor, o que é sempre o caso de metais perto da temperatura de transição [7]. Para uma amostra cuja a temperatura varia de T_i para T_f sob ação de um campo magnético que muda de H_i para H_f , temos, para uma dada temperatura, $\Delta H = H_f - H_i$, então

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = T_f - T_i \quad (\text{III.12})$$

Medidas diretas também podem ser feitas em contato direto, se um sensor for colocado diretamente em contato térmico com a amostra.

Medidas indiretas permitem o cálculo de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ e $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ a partir de dados experimentais de magnetização. Esta técnica foi utilizada nesta tese.

A partir das curvas de magnetização temos:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} dS_M(T, H)_T = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (\text{III.13})$$

A partir daí usamos a aproximação numérica [8]

$$|\Delta S_H| = \sum_i \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_i} + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_{i+1}} \right] \times \frac{\Delta H_i}{2} \quad (\text{III.14})$$

Esta é uma técnica rápida para se verificar se o material magnético será um bom refrigerante ou não.

III.6. Referências

- [1] M.S. Reis, tese de Mestrado, CBPF-2000
- [2] W. Steiner, E. Gratz, H. Ortbauer e W. Carmen, *J. Phys, F: Metal Phys.* **8**(7), 1525 (1978).
- [3] E. Burzo, *Intern. J. Magnetism* **3**, 161 (1972).
- [4] E. Burzo e J. Laforest, . *Intern. J. Magnetism* **3**, 171 (1972).
- [5] E.W. Lee e F. Pourarian, *F. Phys. Stat. Sol.* **33**(a), 483 (1976).
- [6] J. Crangle em *Solid State Magnetism*, ed. Edward Arnold, London (1991)
- [7] K.A. Gschneidner e V.K. Pecharky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 387-429 (2000).
- [8] Y. Sun, X. Xu e Y. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **219**, 183 (2000).

IV

Resultados

IV.1. Resultados para a série: $Gd_{1-x}Y_xCo_3$

IV.1.1. Introdução

Dentre os compostos de terras raras e metais de transição, os RCo_3 apresentam características particularmente interessantes [1]. O estado magnético nestes compostos é muito sensível ao campo magnético atuando sobre os elétrons da banda 3d e uma transição pronunciada é observada nas curvas de M vs B_o do YCo_3 em torno de 82 T. Para este valor de campo, o momento magnético do Co salta de $0.98 \mu_B$ para $1.22 \mu_B$ [2]. Na verdade, o Co nestes compostos pode ocupar 3 sítios cristalográficos diferentes e, segundo a literatura [1], a transição metamagnética ocorre em sítios diferentes. Alguns trabalhos teóricos [3,4] relacionaram a instabilidade magnética do YCo_3 com a formação de uma densidade de estados (DOS) acidentada perto do nível de Fermi. Porém, as DOS calculadas por primeiros princípios não reproduzem quantitativamente a curva de magnetização observada.

Quando substituímos ítrio por gadolínio em YCo_3 , introduzimos uma outra espécie magnética na sub-rede das terras raras, o que aumenta o campo molecular atuando sobre a sub-rede do Co [4], provocando uma transição semelhante à citada acima para uma concentração de gadolínio de 22,5% [5], como podemos observar na figura IV.1.

Para estudarmos o conjunto de sistemas, consideramos como primeira aproximação dois subsistemas para $Gd_{(1-x)}Y_xCo_3$. O subsistema do Gd é considerado magneticamente localizado e bem descrito por uma hamiltoniana Heisenberg numa aproximação de campo médio. Consideramos também que os ions de Gd estão aleatoriamente distribuídos nos sítios de terras raras, de forma que introduzimos uma função de distribuição estatística para estes ions. Para o subsistema do Co, nós aplicamos um modelo de banda rígida, também dentro da aproximação de campo molecular, que reproduz a curva de magnetização YCo_3 observada por Goto [6].

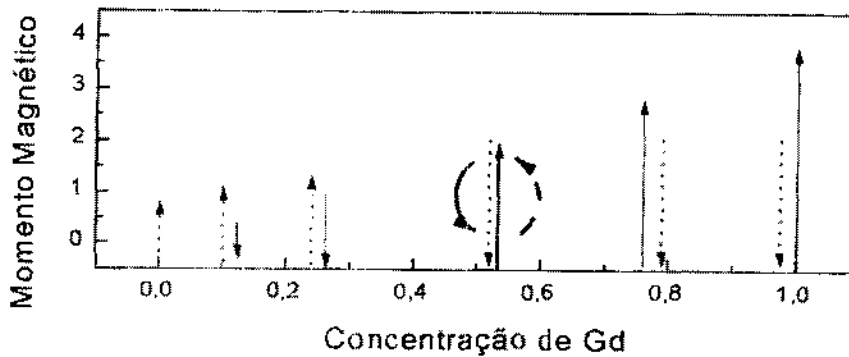


Figura IV.1.1 Comportamento do momento magnético do Co (seta pontilhada) e do Gd (seta contínua) em relação a concentração de Gd no sistema $Gd_{1-x}Y_xCo_3$.

IV.1.2 Particularidades do Modelo

No sistema $Gd_{(1-x)}Y_xCo_3$, o magnetismo deriva de duas contribuições: uma do subsistema magneticamente localizado do Gd e a outra do subsistema magneticamente

itinerante dos elétrons 3d do Co. Como podemos considerar o Y sem momento magnético, YCo_3 é descrito por um modelo puramente itinerante.

O momento magnético total do subsistema do Co é dado pela diferença dos elétrons com *spin-up* e *spin-down* tal que o desdobramento da banda resulta da seguinte expressão para o momento magnético:

$$\mu_{Co} = \mu_B \left\{ \left[\int_{a_{\uparrow}}^{\varepsilon_F} \frac{D_{\uparrow}(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + \exp(\beta(\varepsilon + \mu_B B_{Co} - \varepsilon_F))} \right] - \left[\int_{a_{\downarrow}}^{\varepsilon_F} \frac{D_{\downarrow}(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + \exp(\beta(\varepsilon + \mu_B B_{Co} + \varepsilon_F))} \right] \right\} \quad (IV.1.1)$$

onde $D_{\uparrow}(\varepsilon)$ e $D_{\downarrow}(\varepsilon)$ são as densidades de estados (DOS) para os elétrons itinerantes *up* e *down*, respectivamente.

Devemos observar que a forma da densidade de estados pode ser obtida a partir de dados experimentais. A principal vantagem desta abordagem é o fato dela incluir o efeito global de todos os elétrons itinerantes do Co em seus vários sítios. Na equação (IV.1), $a_{\uparrow} = \mu_B B_{Co}$ e $a_{\downarrow} = -\mu_B B_{Co}$, marcam o fundo da banda *up* e *down* respectivamente, e ε_F é a energia do nível de Fermi.

Determina-se o nível de Fermi a partir da conservação do número de elétrons n_e :

$$n_e = N\gamma = \int_{a_{\uparrow}}^{\varepsilon_F} \frac{D_{\uparrow}(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + \exp[\beta(\varepsilon + \mu_B B_{Co} - \varepsilon_F)]} + \int_{a_{\downarrow}}^{\varepsilon_F} \frac{D_{\downarrow}(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + \exp[\beta(\varepsilon - \mu_B B_{Co} - \varepsilon_F)]} \quad (IV.1.2)$$

B_{Co} é o campo molecular atuando sobre a subrede do Co e γ ($0 \leq \gamma \leq 1$) é o fator de preenchimento da banda, calculado com base no momento magnético de saturação observado. O momento magnético de saturação para o Co é obtido de

$\mu_{total} = (1-x)7\mu_B - 3\mu_{Co}$, onde μ_{total} é medido. A figura IV.2 mostra um perfil genérico da banda contendo três picos, onde a altura e a largura de cada pico é obtida por ajuste dos dados experimentais. O campo molecular atuando sobre a subrede de Co é dado por:

$$B_{Co} = B_{ext} + \lambda_{Co-Co} M_{Co} \quad (IV.1.3)$$

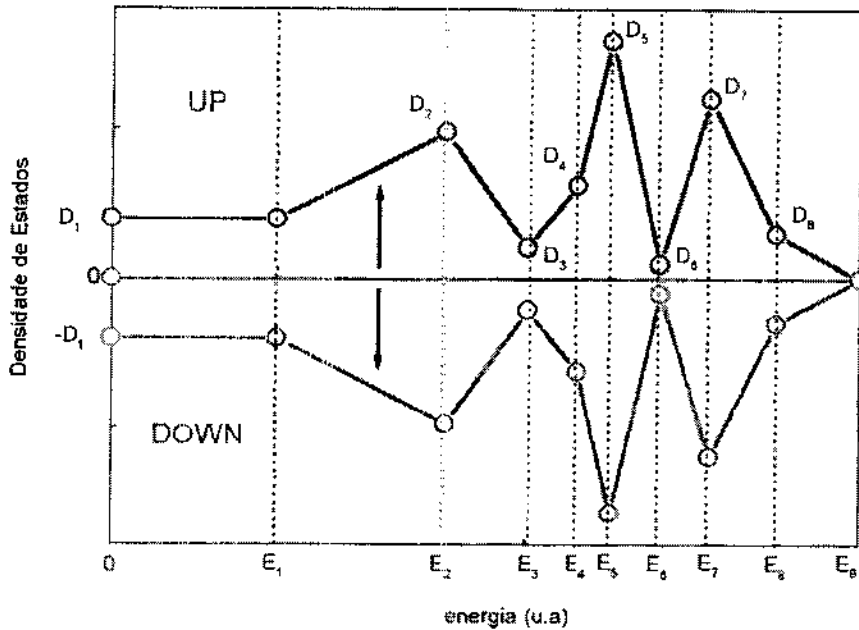


Figura IV.1.2. Densidade de estados modelo.

Note que não incluímos o termo "inter-redes", λ_{Co-Co} . Este procedimento será discutido mais adiante.

Para o sistema localizado começamos com uma hamiltoniana do tipo Zeeman-Heisenberg relativa ao i -ésimo sítio magnético:

$$H = 2J_0 \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B B_{ext} \cdot \vec{S}_i \quad (IV.1.4)$$

onde g é o fator de Landé ($g = 2$ para o Gd) e J_0 é o parâmetro de troca entre os íons localizados. Na aproximação de campo molecular, a hamiltoniana (IV.4) leva à seguinte equação para o momento magnético [7]:

$$M_{Gd} = gJB_J \left(\frac{g\mu_B JB_{Gd}}{k_B T} \right) \quad (IV.1.5)$$

onde J é o momento angular total ($J = 7/2$ para Gd), B_J é a função de Brillouin e B_{Gd} é o campo molecular atuando sobre a subrede de Gd, $B_{Gd} = B_0 + \lambda_{Gd-Gd} M_{Gd}$ e os outros símbolos têm o significado usual.

Para aplicar a relação (IV.1.4) no caso dos compostos $Gd_{1-x}Y_xCo_3$, a primeira coisa a fazer é notar que o número de termos na série depende da concentração de Gd, $(1-x)$. Os íons estão distribuídos aleatoriamente e, considerando apenas interação entre primeiros vizinhos, a probabilidade de um Gd ter outro Gd (e não um Y) como primeiro vizinho é [8]:

$$P(\xi, n, x) = \frac{\xi!(1-x)^n (x)^{\xi-n}}{n!(\xi-n)!} \quad (IV.1.6)$$

onde $\xi = 6$ é o número de primeiros vizinhos e $n = 0, 1, \dots, \xi$. Na aproximação de campo molecular a Hamiltoniana (IV.1.4) pode ser escrita, por íon magnético:

$$H(n, x) = 2J_0 P(\xi, n, x) n \langle \vec{S} \rangle_T \cdot \vec{S} - g\mu_B \vec{B}_{ext} \cdot \vec{S} \quad (IV.1.7)$$

onde $\langle \vec{S} \rangle_T = \mu_{Gd} / 7\mu_B N_{Gd}$, com μ_{Gd} sendo o momento magnético da subrede de Gd, e $N_{Gd} = (1-x)N_R$ (N_R = número de sítios de TR) é o número de primeiros vizinhos. O campo molecular atuando no i -ésimo sítio é dado por:

$$B_{Gd}(x) = B_{ext} + \lambda_{Gd-Gd}^0 (1-x) \sum_0^\xi P(\xi, n, x) M_{Gd} \quad (IV.1.8)$$

onde λ_{Gd-Gd}^0 é o parâmetro de troca efetivo intra-rede de Gd é também função da distribuição aleatória de átomos de Gd e é parâmetro de ajuste experimental. A magnetização total da subrede de Gd é calculada, para uma dada concentração de x , a partir de:

$$M_{Gd}^{TOTAL} = \frac{1}{\xi} \sum_{n=0}^{\xi} M_{Gd}(x, n) \quad (IV.1.9)$$

Note que neste trabalho estamos expressando o momento magnético por fórmula e o momento magnético total é calculado autoconsistentemente a partir de:

$$\mu_{total} = \mu_{Gd}^{TOTAL} - 3\mu_{Cu} \quad (IV.1.10)$$

IV.1.3. Resultados

Para obter μ_{Co} , adotamos um modelo de banda rígida para a densidade de estados construída a partir de equações lineares interconectadas de modo que tivéssemos controle sobre a área. A figura IV.1.3(a) mostra a curva experimental de Goto [2] medida a 10 K superposta à curva de magnetização teórica obtida com uma DOS modelo (figura IV.1.3(b)). Na figura (IV.1.3(a)), a região (I), mostra um aumento na magnetização, assim como a região (III), onde a transição metamagnética é observada. Podemos entender o comportamento da curva de magnetização a partir da figura IV.1.3(b). Note que o pico 5 passa pelos picos 2 e 4 da DOS, respectivamente, reproduzindo o efeito observado nas regiões (I) e (III). O aumento na magnetização observado na região (II) é devido à suave transferência de spins que se observa quando o pico 5 passa pela região 3, onde a densidade de estados apresenta uma pequena elevação, como mostra a figura IV.1.4(c). Finalmente, para campos maiores que 90 T, a magnetização já está completamente saturada com o valor $\mu_{Co} (Co/\mu_B)=1,2$, que é igual à área delimitada pelos três picos da densidade, como vemos na figura IV.1.4(e). Como a DOS é construída a partir de dados experimentais, ela carrega a informação a respeito dos diferentes sítios que o Co pode ocupar no composto RCO_3 . Uma vez que a concentração de cobalto permanece constante nestes compostos, consideramos a mesma DOS para os cálculos ao longo da série $(Gd,Y)Co_3$. Devemos ressaltar que é necessário que a DOS tenha pelo menos 3 picos próximos do nível de Fermi para que a curva experimental possa ser reproduzida. Outros efeitos de banda podem ser incluídos, se forem de interesse, modificando-se a geometria da DOS abaixo do nível de Fermi.

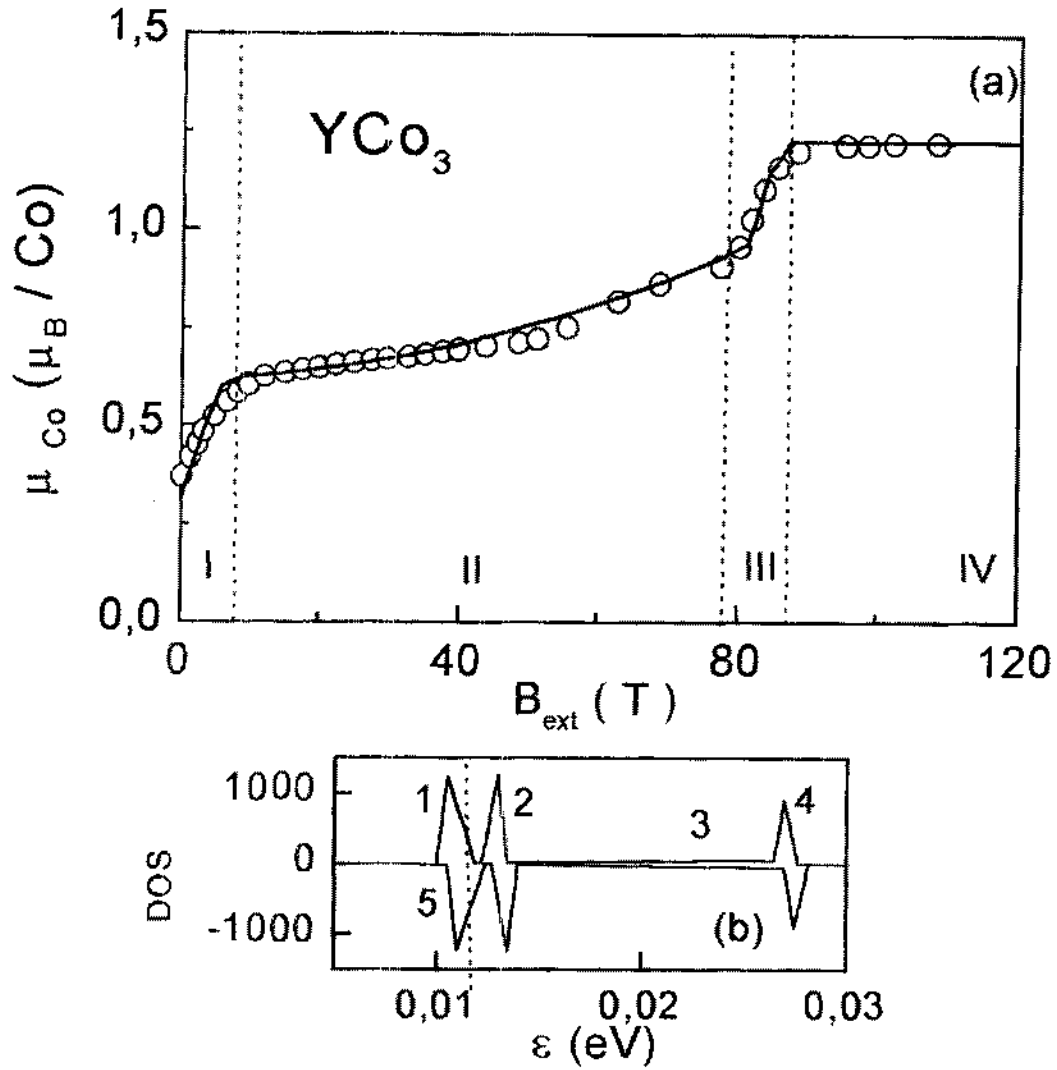


Figura IV.1.3. (a) Comparação entre a curva experimental e teórica do momento magnético de YCo_3 em função do campo magnético aplicado a uma temperatura 10 K. Linhas cheias: nosso resultado, círculos abertos: dados experimentais de Goto [2]. (b) Densidade de estados modelo.

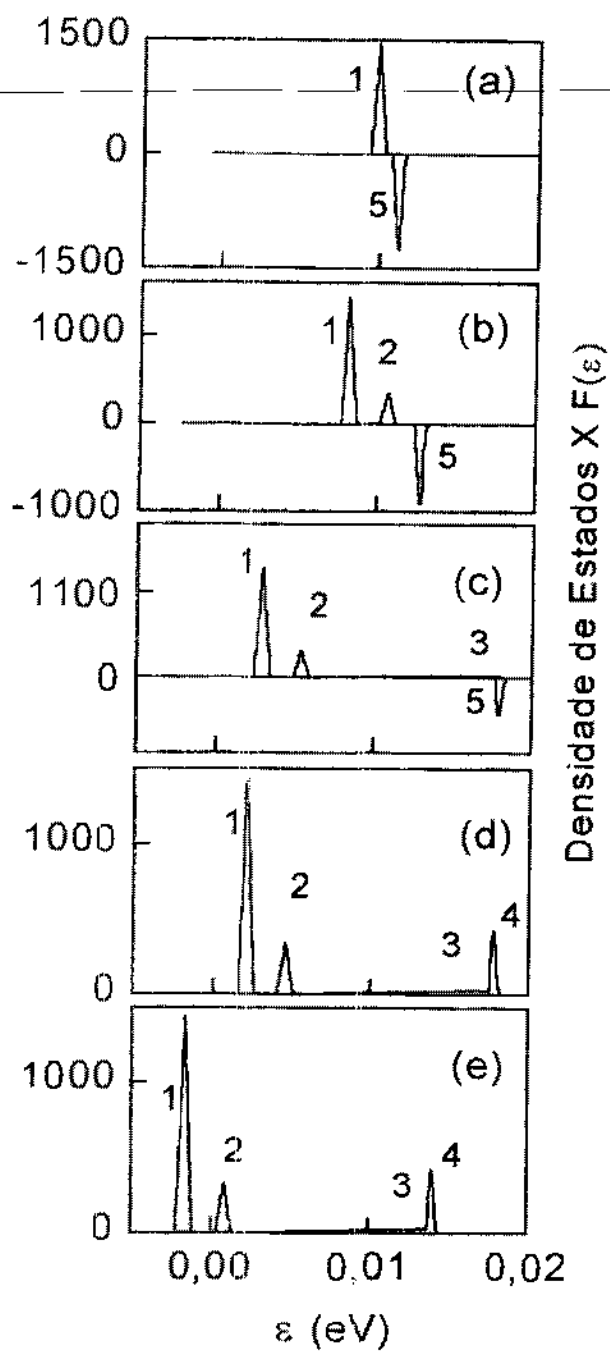


Figura IV.1.4. A densidade de estados multiplicada pela função de Fermi para diferentes valores de campo aplicado (a) 0 T, (b) 10 T, (c) 82 T, (d) 85 T, (e) 120 T. Considera-se a temperatura de 10 K.

A figura IV.1.5 mostra a magnetização medida em função da temperatura de 4.2K até 400 K, para as seguintes concentrações de Y: $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.78$. Todas as curvas foram medidas com um campo externo aplicado de 1 T, como forma de evitar a influência de paredes de domínio da amostra, uma vez que estes efeitos não são incluídos no nosso modelo. As linhas cheias representam as curvas teóricas e os valores usados de ajuste estão na tabela IV.1

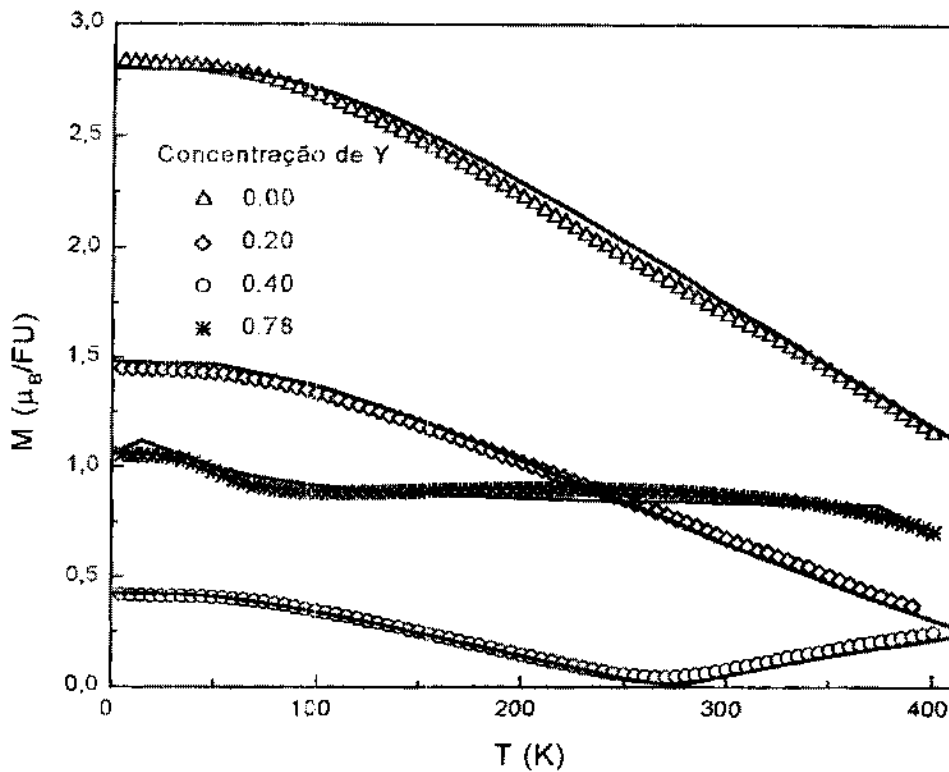


Figura IV.1.5. Comparação entre os dados experimentais (símbolos abertos) e as curvas teóricas (linhas cheias) da magnetização em função da temperatura das amostras estudadas para o sistema $Gd_{1-x}Y_xCo_2$. Campo magnético aplicado: 1 T.

Tabela IV.1. Parâmetros de troca para várias concentrações de irio.

x	$\lambda_{Co-Co} \times 10^3 (T^2/meV)$	$\lambda_{Gd-Gd} \times 10^3 (T^2/meV)$
0.00	5.830	1.440
0.20	1.380	3.250
0.40	2.900	0.591
0.78	0.555	0.356
1.00	0.855	-

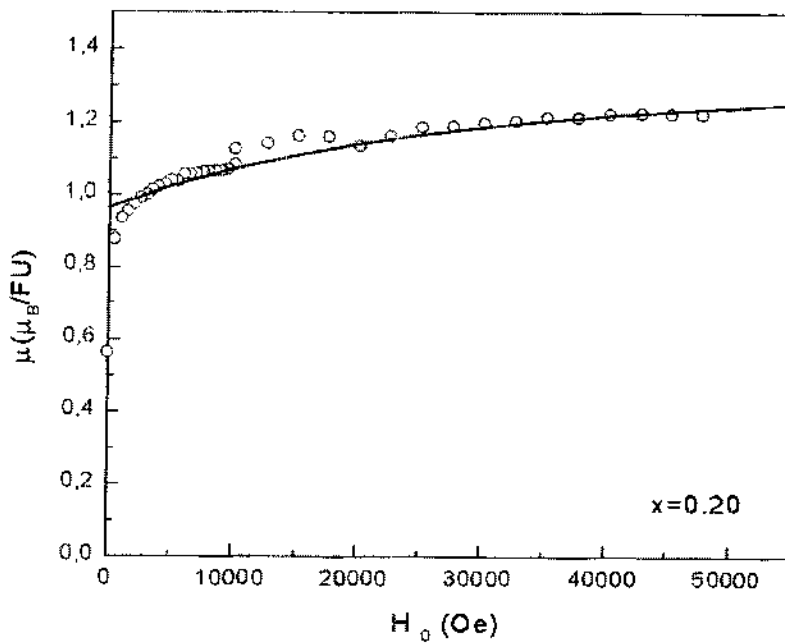


Figura IV.1.6. Comparação entre a teoria (curva cheia) e os dados experimentais (círculos abertos) para as curva de magnetização em função do campo aplicado para $T=4.2$ K. Abaixo de 1 T, o desacordo entre a teoria e a experiência é fruto da formação de paredes de domínios.

Os valores dos parâmetros de troca listado na tabela IV.1. podem ser considerados como parâmetros de troca efetivos. Podemos estimar λ_{Co-Gd} , a partir da variação do parâmetro λ_{Co-Co} - que em primeira aproximação deveria permanecer constante. Acreditamos que λ_{Co-Gd} tenha um valor estimado como $\lambda_{Co-Co}(x=1) - \lambda_{Co-Co}(x=0.78) = 0.3 \times f(x)$, onde $f(x)$ é uma função da concentração. No modelo usado para tratar $Gd_{(1-x)}Y_xCo_3$, a inclusão de λ_{Co-Gd} , significaria na prática mais um parâmetro de ajuste no problema. Na verdade, a interpretação mais correta para λ_{Co-Co} seria considerá-lo como um parâmetro de troca efetivo.

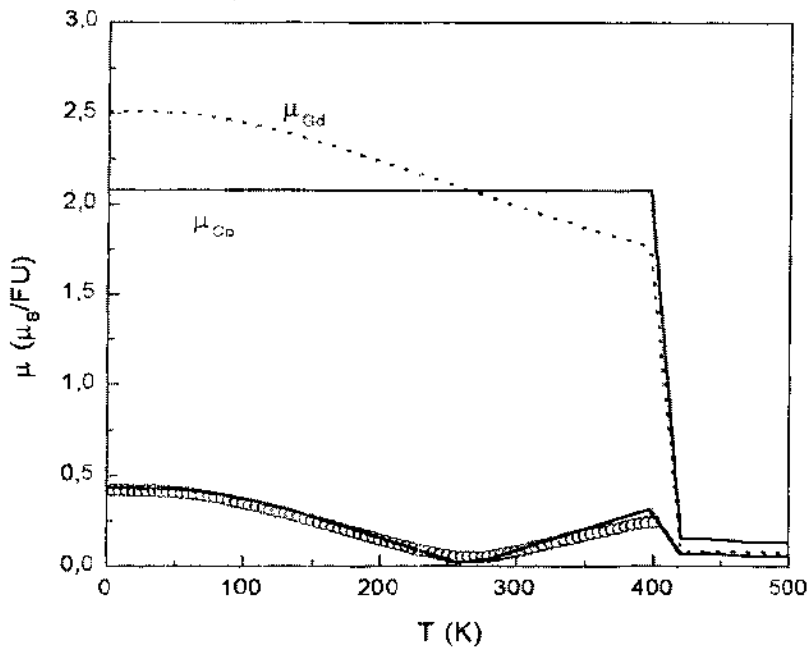


Figura IV.7. Curva de magnetização em função da temperatura para os subsistemas do Co e do Gd no $Gd_{0,6}Y_{0,4}Co_3$.

Podemos ver na figura IV.1.5 que para uma concentração de $x = 0,4$, o sistema se torna ferromagnético e apresenta uma temperatura de compensação de 256 K. As medidas

de magnetização em função do campo magnético aplicado não trazem informações relevantes e saturam muito rápido. Lembrando que a nossa teoria não leva em conta paredes de domínios, não conseguimos descrever o comportamento do sistema para campos menores do que 1 T (ver figura IV.1.6).

Na figura IV.1.7 apresentamos as soluções das subredes em separado; é importante notar que ambas as subredes possuem o mesmo T_c .

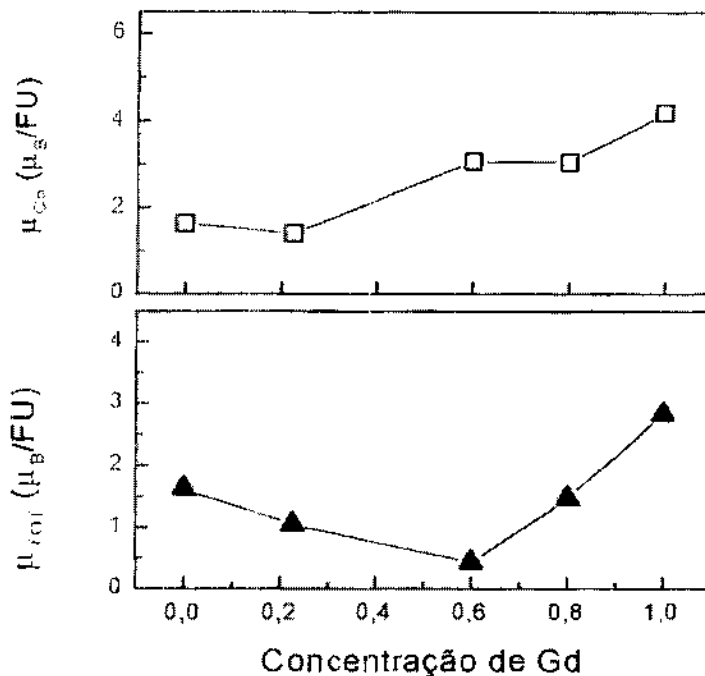


Figura IV.1.8. *Varição dos momentos magnéticos dos subsistemas em função da concentração de Gd.*

Na figura IV.1.8 podemos observar que o momento magnético do Co aumenta para uma concentração de Gd maior que 22%, que é observado na figura IV.1. Acredita-se que esta seja a evidência de um campo molecular crítico atuando na subrede de Co. Devemos

observar que o λ_{Co-Co} muda em função da variação da concentração de ítrio, conforme já discutimos. Seria também possível manter λ_{Co-Co} constante e mudar o formato da banda para atingir os mesmos ajustes, contudo perderia-se o significado físico da banda modelo. Optamos por manter a DOS fixa para todos os compostos da série.

Resumindo esta parte do trabalho, descrevemos os sistemas $Gd_{(1-x)}Y_xCo_3$ para $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,78$ com um modelo de campo médio que considerou dois subsistemas. Um deles, localizado, descreveu a rede de Gd. O outro subsistema, itinerante, representou a rede de Co. Construímos uma densidade de estados a partir de dados experimentais. A comparação entre os resultados teóricos e os dados experimentais foi muito boa.

IV.1.4. Referências

- [1] *Handbook of Magnetic Materials* ed. K.H.J. Buschow, North-Holland Elsevier, vol. **12** (1999), capítulo 3.
- [2] T.Goto, H.Aruga Katori, T. Sakakibara and H.Mitamura, K.Fukamichi and K.Murata, *J. Appl. Phys.* **76**, 6682 (1994).
- [3] J. Inoue and M. Shimizu, *J. Phys. F: Met. Phys.* **15** 1511 (1985).
- [4] E. Burzo and D. Seitabla, *Solid State Comm.*, **37**, 663-666 (1981).
- [5] R. Coehoorn, *J. Mag. Mag. Mat.* **99**, 55-70 (1991).
- [6] H. Aruga Katori, T. Goto, I. Yu. Gaidukova, R.Z. Levintin, A. S. Markosuan, I. S. Dubenko and A. Yu. Sokolov, *JETP* **79**, 5 (1994).

- [7] A.P. Guimarães em *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1998), capítulo 3.
- [8] M.A.H. McCausland and I.S. Mackenzie, *Adv. Phys.* **28** 305 (1979)
- [9] T. Goto., M. I. Bartashevich, H. Aruga Katori, Ye. V. Shcherbakova and A.S. Ermolenko, *Physica B* **211**, 131, (1995).

IV.2. Resultados para HoNi₂

IV.2.1. Introdução

Os compostos do tipo RNi₂ foram explorados na literatura nos últimos anos em amostras policristalinas [1-4] e monocristais [5-7]. Muitas conclusões interessantes foram encontradas, como por exemplo: temperaturas de Curie baixas, não contribuição magnética no sítio do Ni, forte anisotropia de magnetização e apagamento do momento dos elétrons 4f pelo CC [8], e o cálculo dos desdobramentos de energia [9].

No composto HoNi₂, usamos o modelo de CC discutido no capítulo II. Motivados por uma anomalia na variação isotérmica da entropia magnética predita na literatura [10], fomos em busca de evidências experimentais. A anomalia foi explicada usando o diagramas de níveis de energia do sistema incluindo efeitos de CC [10]. Neste estudo conseguimos reproduzir teoricamente os resultados da literatura, mas quando fizemos as medidas experimentais, obtivemos um resultado inesperado. Sem dúvida isto trouxe ainda mais incentivo para o estudo, e descobrimos que, com o nosso modelo, podíamos explicar tanto a previsão teórica quanto nossos dados experimentais.

IV.2.2. Detalhes da teoria

A hamiltoniana do sistema considera uma parte magnética e uma de CC:

$$\hat{H} = \hat{H}_{CC} + \hat{H}_{MAG} \quad (IV.2.1)$$

A parte de CC e a parte magnética são descritas por:

$$\dot{H}_{CC} = W \left[\frac{X}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{(1-|X|)}{F_6} (O_6^0 + 21O_6^4) \right] \quad (\text{IV.2.2})$$

$$\dot{H}_{MAG} = -g\mu_B B [J^x \cos(\alpha) + J^y \cos(\beta) + J^z \cos(\gamma)] \quad (\text{IV.2.3})$$

respectivamente, onde B é o campo efetivo aplicado ao sistema, que dentro de uma aproximação de campo médio, é dado por:

$$B = B_0 + \lambda M \quad (\text{IV.2.4})$$

onde B_0 é o campo aplicado e a magnetização é calculada usando uma extensão do modelo de Bak [11], que propõe que o processo de magnetização se dá no plano formado entre o campo magnético aplicado e a magnetização espontânea da amostra, ou seja o campo aplicado pode ter uma direção arbitrária em relação à direção de fácil magnetização. Então, em três dimensões:

$$M = g\mu_B \langle J^x \cos(\alpha) + J^y \cos(\beta) + J^z \cos(\gamma) \rangle \quad (\text{IV.2.5})$$

As propriedades magnéticas são calculadas diretamente da função partição. A entropia total do sistema submetido a um campo que varia de um valor inicial para um final maior é calculada levando em conta as contribuições magnética, da rede e a eletrônica. A contribuição magnética é dada da forma usual:

$$S_{MAG}(H_0, T) = \frac{1}{T} \frac{\sum_{K=1}^{2J+1} E_K \exp(-E_K / kT)}{\sum_{K=1}^{2J+1} \exp(-E_K / kT)} + k \ln \left[\sum_{K=1}^{2J+1} \exp(-E_K / kT) \right] \quad (IV.2.6)$$

enquanto que a eletrônica obedece à:

$$S_{EL}(T) = \bar{\gamma} T \quad (IV.2.7)$$

E finalmente a entropia da rede é dada por:

$$S_{rede} = -3R \ln \left[1 - \text{EXP} \left(\frac{T}{T_D} \right) \right] + 12R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (IV.2.8)$$

Tabela IV.2.1. Posições das terras raras.

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Levando-se em conta os extremos não magnéticos da série de terras raras (tabela IV.2.1)

[10]:

$$S_{rede}^{RN}(T) = \frac{(14 - N) \times S_{rede}^{L0} + N \times S_{rede}^{iL}}{14} \quad (IV.2.9)$$

onde $N = 10$. A variação isotérmica da entropia total com o campo magnético é, portanto, calculada por:

$$-\Delta S(T, B_0) = S(T, B_0 = 0) - S(T, B_0) \quad (\text{IV.2.10})$$

Observe que, ao variarmos a entropia, as contribuições eletrônica e de rede se cancelam, restando apenas a contribuição magnética. Sabemos que:

$$\Delta S_H = \int_0^H \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB \quad (\text{IV.2.11})$$

Usando uma das relações de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B = \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T \quad (\text{IV.2.12})$$

podemos reescrever (IV.2.11), como

$$\Delta S_H = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (\text{IV.2.13})$$

e fazer a seguinte aproximação [12]

$$|\Delta S_H| = \sum_i \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B_i} + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B_{i+1}} \right] \left(\frac{\Delta B_i}{2} \right) \quad (\text{IV.2.14})$$

Com a relação (IV.2.14) podemos obter a variação de entropia magnética a partir de curvas experimentais de magnetização em função da temperatura e comparar com (IV.2.10) as calculadas usando o nosso modelo teórico.

IV.2.3 Resultados

As medidas experimentais com HoNi_2 foram feitas originalmente no CBPF. Contudo como foi encontrada uma anomalia com um sinal diferente da previsão teórica, decidimos fazer novas medidas em outra instituição, conforme consta na tabela III.1.

A figura IV.2.1. mostra a comparação entre os dados experimentais e a teoria para as curvas de magnetização em função da temperatura para vários campos aplicados. Fizemos um procedimento de ajuste e os valores utilizados estão na tabela IV.2.2. Observe que para campos aplicados mais baixos 0.5 T, a teoria não prevê um decréscimo (*quenching*) para a magnetização. Isto está relacionado ao fato de não incluirmos movimentos de paredes de domínios no modelo.

Tabela IV.2.2. Valores dos parâmetros de CC e de troca para diferentes valores de campo magnético aplicado

Campo Aplicado (T)	λ (T^2 / meV)	X	W (meV)
0.5	12.3	-0.20	0.031
1.0	9.15	-0.43	0.022
1.5	9.5	-0.53	0.031
3.0	9.0	-0.61	0.031
3.5	9.0	-0.68	0.028

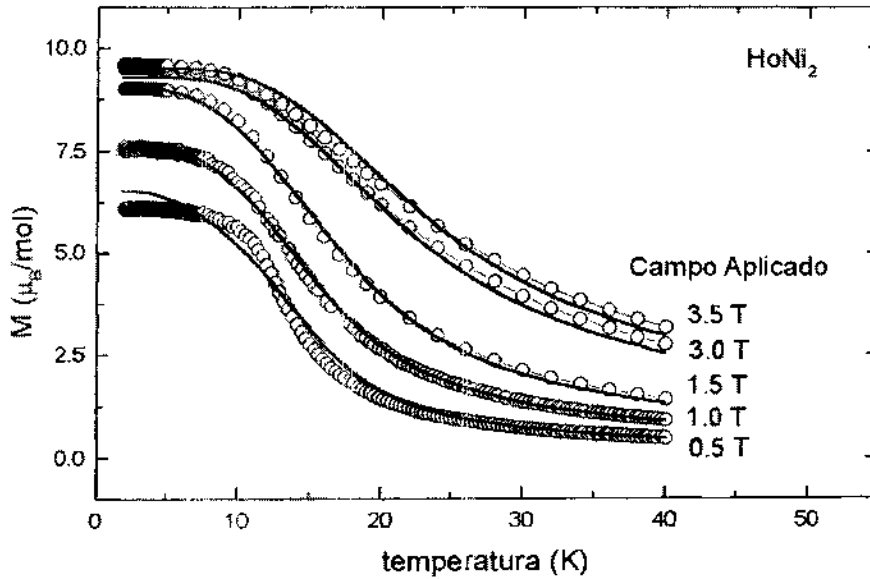


Figura IV.2.1. Comparação entre algumas curvas experimentais (círculos abertos) e curvas teóricas (linhas cheias) da magnetização em função da temperatura para diferentes valores do campo aplicado.

Usando a equação (IV.2.14) calculamos a variação da entropia total com o campo magnético a partir dos dados experimentais, e comparamos com a teórica (IV.2.10). A figura IV.2.2 mostra o bom acordo entre teoria e experimento. Contudo a literatura [10] previa uma anomalia negativa para temperaturas menores que 5 K, ou seja, esperávamos ver um pico menor, além do pico em T_c , associado a transições ferro-paramagnéticas. O que vemos é uma anomalia positiva no gráfico de $-\Delta S$ vs. T !

O primeiro ponto que deve ser levado em conta é que usamos valores de X e W (tabela IV.2.2) obtidos do ajuste experimental, e não os valores da literatura $X = -0.44$, $W = 0.021 \text{ meV}$, $\lambda = 11.3 \text{ T}^2 / \text{meV}$ [10]. O segundo ponto é que a anomalia predita na literatura [10] é para um monocristal de HoNi_2 e não um policristal. Fizemos então uma

investigação detalhada nos níveis de energia do nosso sistema e descobrimos que é anômalo para campos aplicados menores que 8T (figura IV.2.3).

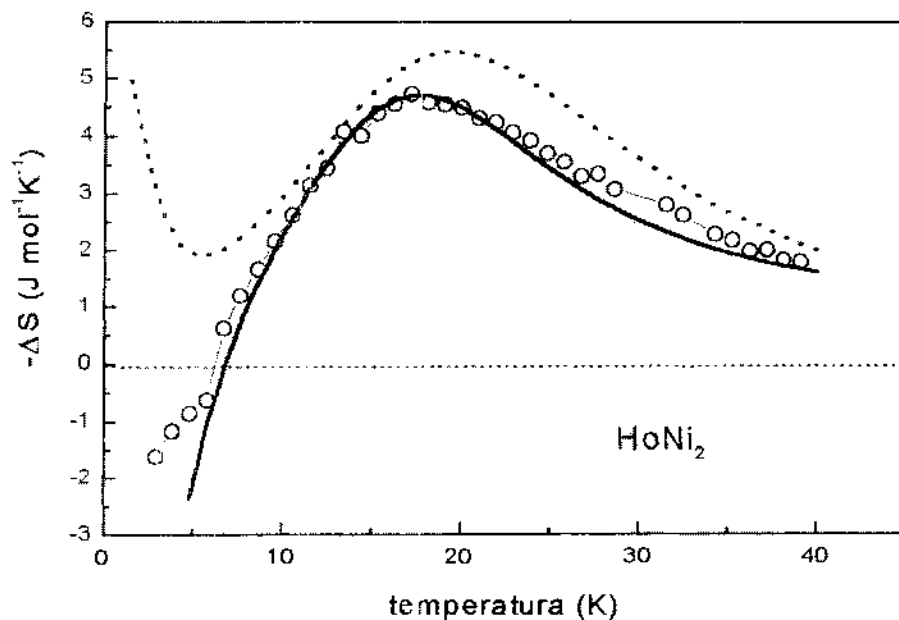


Figura IV.2.2. Comparação entre as curvas teóricas da literatura (linha pontilhada) [10] e calculadas neste trabalho (linha cheia) e a extraída dos nossos dados experimentais (círculos abertos) da variação isotérmica de entropia em função da temperatura. O campo aplicado varia de 0.5 T a 3.5 T.

Na figura IV.2.3. observamos que os níveis de mais baixa energia se aproximam à medida em que o campo aplicado aumenta, o que é anômalo. Observamos ainda que este comportamento desaparece acima de 8 T. Para efeitos de cálculo supusemos a amostra monocristalina. Na figura IV.2.4 mostramos algumas situações possíveis do comportamento do sistema. Para reproduzir as curvas da literatura [10] usamos os parâmetros de CC lá citados e obtivemos a anomalia com o comportamento esperado. Usando os parâmetros de CC obtidos com os ajustes das nossas curvas experimentais,

encontramos a anomalia com o sinal trocado se o sistema estiver com valores de campo aplicado abaixo de 8 T. Se a variação de campo estiver fora da faixa anômala, o valor da variação de entropia retorna ao valor negativo. Por exemplo, para uma variação de campo entre 1 T e 5 T, o sistema é anômalo e a anomalia positiva, enquanto que para uma variação de campo entre 9 T e 12 T, o sistema não é mais anômalo e a entropia é negativa.

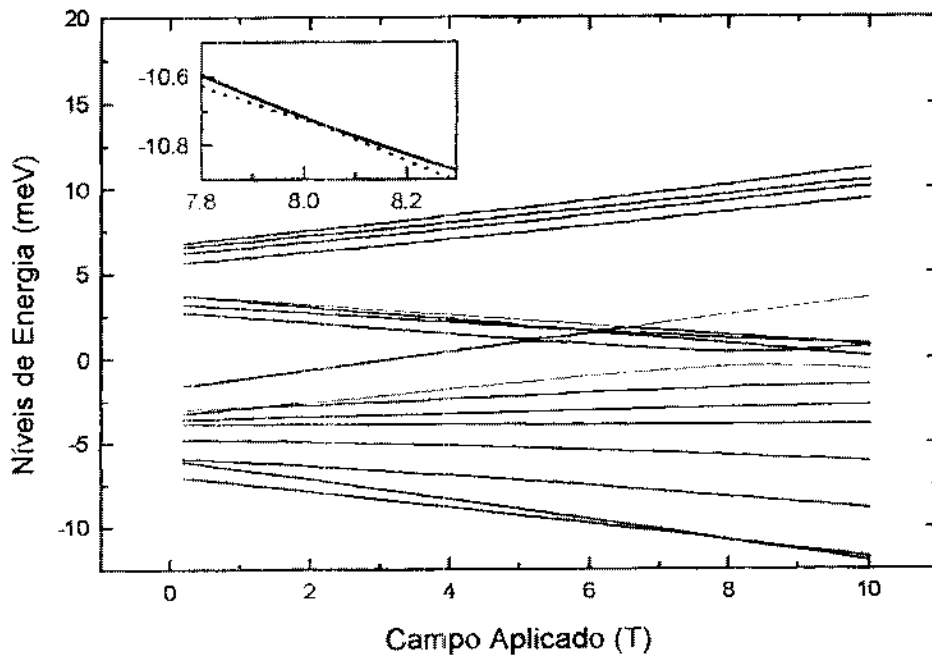


Figura IV.2.3. Níveis de energia do sistema em função do campo aplicado para $T=4.2$ K. O detalhe mostra que dois níveis apenas se aproximam em $B \approx 8$ T.

Um outra conclusão muito interessante deste trabalho é que a informação a respeito da natureza da amostra, ou seja se ela é um monocrystal ou um policristal, é

transmitida pelos valores dos parâmetros de CC, desde que seja feita uma média nas direções principais, que são, para simetria cúbica, $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$. Estes resultados estão de acordo com a literatura [13].

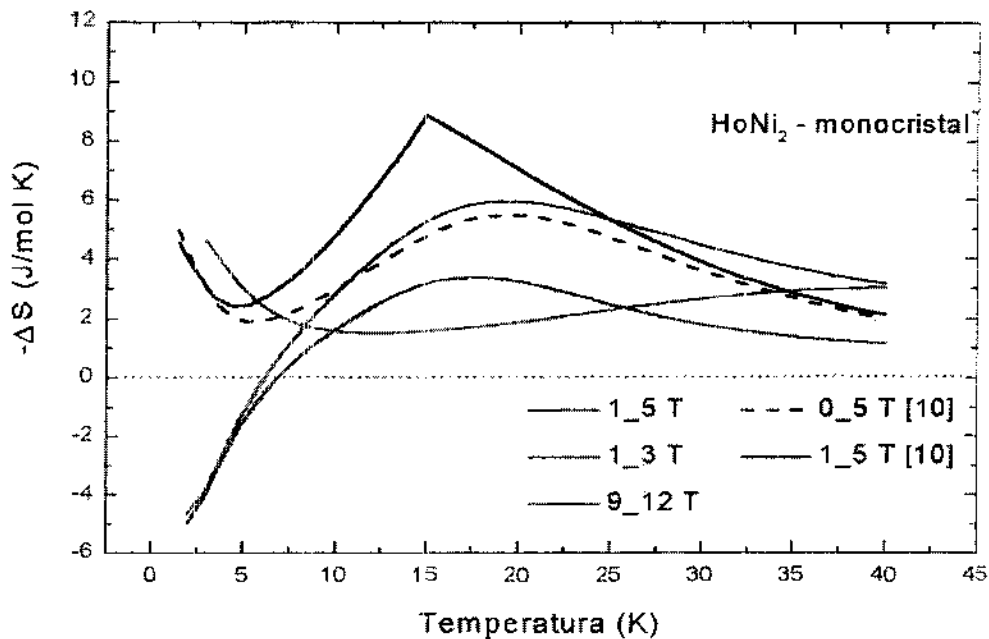


Figura IV.2.4. Exemplos de casos possíveis de curvas teóricas de variação isotérmica de entropia para HoNi_2 monocristal.

Concluindo este trabalho, ressaltamos que é possível descrever uma amostra policristalina com parâmetros de CC ajustados das curvas de magnetização experimentais. Ao analisar os níveis de energia do sistema descrito com estes parâmetros, encontramos vários comportamentos possíveis para o sistema, dependendo da variação do campo magnético aplicado.

IV.2.4. Referências

- [1] E.A. Skrabek e W.E. Wallace, *J. Appl. Phys.* 34, 1356 (1963).
- [2] J. Crangle e J.W. Ross, *Proc. Intern. Conf. on Magnetism, Nottingham* (1964) p. 240.
- [3] J. Farrell e W.E. Wallace, *J. Inorg. Chem.* 5, 105 (1966).
- [4] E. Burzo e J. Laforest, *Intern. J. Magn.* 3, 171 (1972).
- [5] D. Gignoux, F. Givord e R. Lemaire, *Phys. Rev. B* 12, 3878 (1975).
- [6] D. Gignoux e F. Givord, *J. Magn. Magn. Matter* 31-34, 217 (1983).
- [7] D. Gignoux e F. Givord, *Solid State Commun.* 21, 499 (1977).
- [8] B. Bleaney, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 276, 28 (1963).
- [9] W. Matz, B. Lippold, E.A. Goremychkin, A. Andreeff, H. Greissman, T. Frauenhein,
"Crystalline Electric Field in f-electrons Magnetism", editores R.P. Guertin, W. Suski
e Z. Zolmirek (Plenum, New York, 1982) p.69.
- [10] P.J. von Ranke, E.P. Nobrega, I.G. deOliveira, A. M. Gomes, R. S. Sarthour,
Phys. Rev. B 63 (18) 4406 (2001)
- [11] P. Bak, *J. Phys. C* 7, 4097 (1974).
- [12] Y. Sun et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 219, 183-185 (2001).
- [13] M.R. Ibarra, J.I. Arnaudas, P.A. Algarabel e A. del Moral, *J. Magn. Magn. Mater.* 46,
(1984) 167-177.

IV.3. Resultados para as séries $Dy_{(1-x)}Er_xAl_2$ e $Dy_{(1-x)}Er_xNi_2$

IV.3.1. Introdução

Pode-se identificar um bom material magnético que sirva como refrigerante através de duas características básicas: a) uma grande variação isotérmica da entropia magnética e b) uma grande variação de temperatura num processo adiabático, devido à variação do campo magnético. Em materiais ferromagnéticos puros como $DyAl_2$ e $ErAl_2$, espera-se um pico na curva da variação isotérmica da entropia magnética e também na curva de variação de temperatura adiabática, em uma temperatura próxima à temperatura de Curie. Porém, em trabalhos recentes [1] foram observados dois picos para ligas $(Dy_{1-x}Er_x)Al_2$ para concentrações entre 15% e 50% para campos aplicados entre 0 T e 7.5 T. O pico maior, perto de T_c , é gerado pelo ordenamento magnético, enquanto que o menor era de origem desconhecida [1]. Para investigar este segundo pico, usamos uma hamiltoniana que inclui, além da interação de troca e efeito Zeeman, o efeito de anisotropia de CC, de forma a obter-se os níveis de energia e, assim, explicar a origem do segundo pico.

IV.2.2. Particularidades do Modelo

As propriedades termodinâmicas podem ser obtidas a partir do seguinte hamiltoniano:

$$\hat{H} = W \left[\frac{X}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{(1-|X|)}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \right] - g\mu_B HJ^z, \quad (IV.3.1)$$

onde o primeiro termo descreve a interação de CC por íon, escrita na notação de LLW [4], onde W é a escala de energia do CC e X , $(-1 < X < 1)$ nos dá a importância relativa entre as contribuições dos operadores de Stevens de quarta e sexta ordem, O_n^m [5]. As constantes F_4 e F_6 são: $F_4 = 60$ e $F_6 = 13862$ [5]. O segundo termo é o termo onde foi incluída a interação de troca na aproximação de campo molecular, assim:

$$B = B_0 + \lambda M, \quad (\text{IV.3.2})$$

ou seja, o campo que desdobra os níveis de energia do sistema é a soma do campo magnético aplicado, B_0 , mais o campo molecular. λ é a constante de troca e M , a magnetização. Os outros símbolos têm o significado habitual. A magnetização é obtida a partir da diagonalização da hamiltoniana (IV.3.1):

$$M = g\mu_B \frac{\sum \langle \varepsilon_i | J^z | \varepsilon_i \rangle \exp\left[-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right]}{\sum \exp\left[-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right]}, \quad (\text{IV.3.3})$$

Resolvemos as equações (IV.3.1), (IV.3.2) e (IV.3.3) autoconsistentemente. Em (IV.3.3), ε_i e $|\varepsilon_i\rangle$ são as autoenergias e autoestados do sistema descrito por (IV.3.1). A entropia total do sistema é dada pela soma das contribuições magnética, eletrônica e da rede:

$$S(H, T) = 3R \left\{ 4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} - \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_D}{T}\right) \right] \right\} + \\ + \gamma T + R \left[\ln \left(\sum \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right) \right) + \frac{\langle E \rangle}{KT} \right], \quad (\text{IV.3.4})$$

onde R é a constante universal dos gases, Θ_D é a temperatura de Debye, γ é o coeficiente de capacidade térmica eletrônica e $\langle E \rangle$ é a energia média do sistema. O termo entre chaves representa a entropia da rede, descrita pelo modelo de Debye. O segundo termo de (IV.3.3) representa a contribuição eletrônica. O último termo fornece a entropia magnética do sistema e além de ser função da temperatura. Portanto, a entropia magnética deve ser calculada autoconsistentemente. Para um dado campo externo H_0 a equação transcendental (IV.3.3) deve ser resolvida em função da temperatura. Assim, para um dado B_0 e T teremos um conjunto de autovalores para determinarmos a componente magnética da entropia.

A variação adiabática da temperatura da amostra, $-\Delta T_{ad} = T_2 - T_1$, que é o efeito magnetocalórico, é calculada teoricamente variando-se o campo aplicado de um valor inicial (que pode ou não ser nulo) até um certo valor final, tal que possamos extrair:

$$S(B_0 = 0, T_1) = S(B_0 \neq 0, T_2) \quad (\text{IV.3.5})$$

Neste sistema temos duas espécies de terras raras em presença de CC com simetria cúbica, e conseqüentemente o modelo precisa levar em conta a concentração. Como tanto o Dy quanto o Er possuem momento angular total $J = 15/2$, as contribuições para hamiltoniano CC terão as mesmas dimensões para todas as concentrações. Com base em indicações experimentais da literatura [2], consideramos T_c como uma função linear da concentração e adotamos como modelo a linearidade de todos os outros parâmetros $\{g, \lambda, W, X\}$, tal que:

$$g = (1-x) \times g_1 + x \times g_2 \text{ e } \lambda = (1-x) \times \lambda_1 + x \times \lambda_2$$

$$X = (1-x) \times X_1 + x \times X_2 \text{ e } W = (1-x) \times W_1 + x \times W_2 \quad (\text{IV.3.6})$$

Os subíndices 1 e 2 referem-se aos extremos da série DyAl₂ e ErAl₂, respectivamente. x é a concentração de Er e varia entre 0 e 1. Na tabela IV.3.1 estão listados os parâmetros usados em (IV.3.6).

A temperatura de Debye efetiva é obtida dos extremos não magnéticos da série LaAl₂ e LuAl₂ [7] (Veja a Tabela IV.2.1). Para o DyAl₂:

$$S_{rede}^{Dy}(T) = \left(\frac{9 \times S_{rede}^{Lu} + 5 \times S_{rede}^{La}}{14} \right) \quad (\text{IV.3.7})$$

E para ErAl₂:

$$S_{rede}^{Er}(T) = \left(\frac{11 \times S_{rede}^{Lu} + 3 \times S_{rede}^{La}}{14} \right) \quad (\text{IV.3.8})$$

Então a entropia da rede das ligas para qualquer concentração é dada por:

$$S_{rede}^{total}(T) = (1-x) \times S_{rede}^{Dy}(T) + x \times S_{rede}^{Er}(T) \quad (\text{IV.3.9})$$

O coeficiente de capacidade térmica eletrônica é considerado como do LuAl₂, $\gamma = 5.5 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ [7].

Tabela IV.3.1. Parâmetros dos compostos $ErAl_2$ e $DyAl_2$ [6].

Composto	g	λ (T^3 / meV)	X	W (meV)
$ErAl_2$	6/5	13.3	-0.262	-0.0252
$DyAl_2$	4/3	44.0	0.3	-0.011

IV.3.3. Resultados

Na figura IV.3.1 temos curvas de $-\Delta T_{ad}$ vs. T , para uma variação de campo aplicado $B=0 \rightarrow 7.5$ T (na figura II.5 mostramos como calcular $-\Delta T_{ad}$ em função da temperatura) para $x = 0, 0.3, 0.5$ e 1.0 em $(Dy_{1-x}Er_x)Al_2$. Os pontos experimentais são da literatura [2], e as curvas sólidas são do nosso modelo. Devemos ressaltar que não foram feitos ajustes para as curvas apresentadas.

Contudo, a motivação principal deste trabalho é explicar a existência dos picos menores que não estão conectados com transições ferro-paramagnéticas. Usamos os diagramas de LLW (figura IV.3.2) para investigar a natureza destes picos.

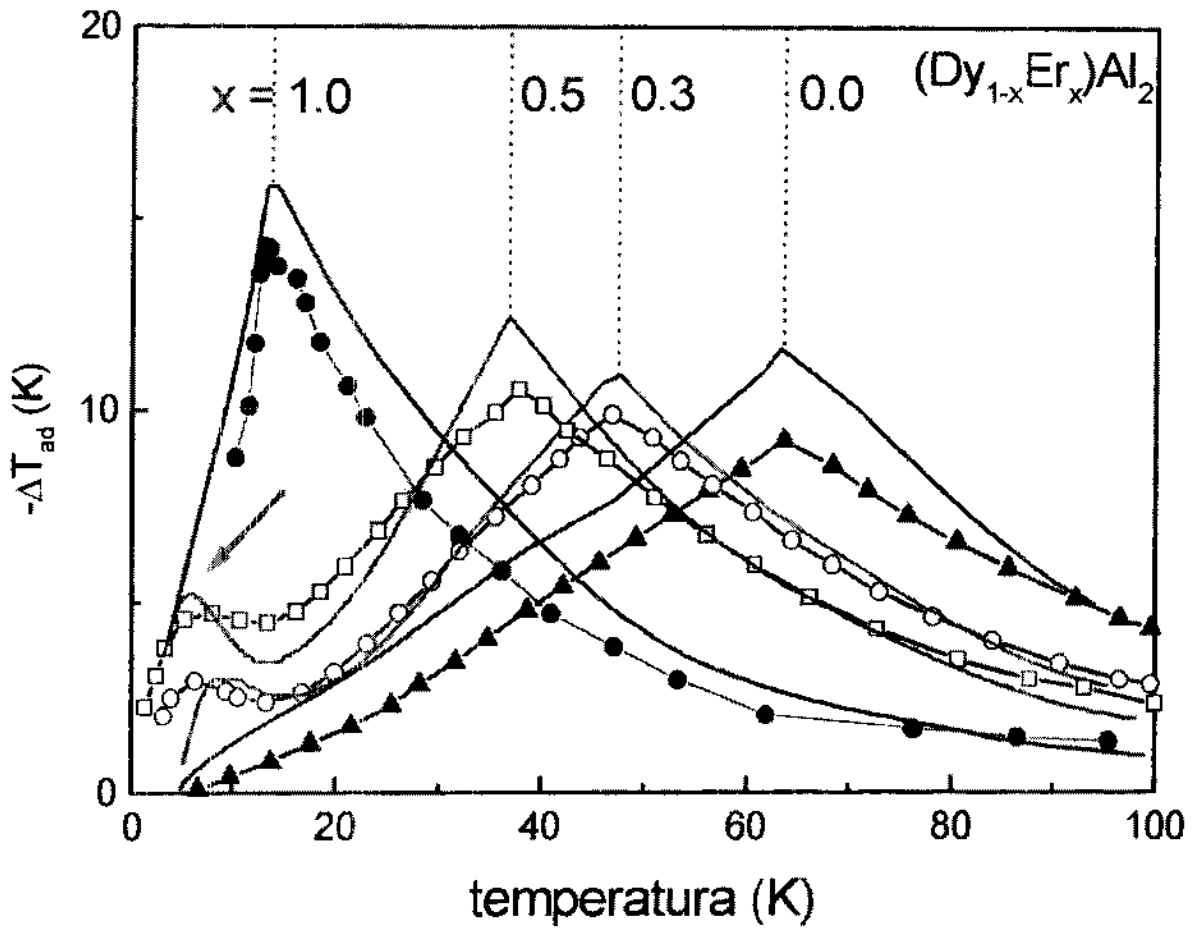


Figura IV.3.1. Comparação entre curvas teóricas e dados experimentais de [2] para a variação adiabática de temperatura como função da temperatura. A seta vermelha ressalta a anomalia. Variação do campo magnético aplicado de 0 T a 7.5 T.

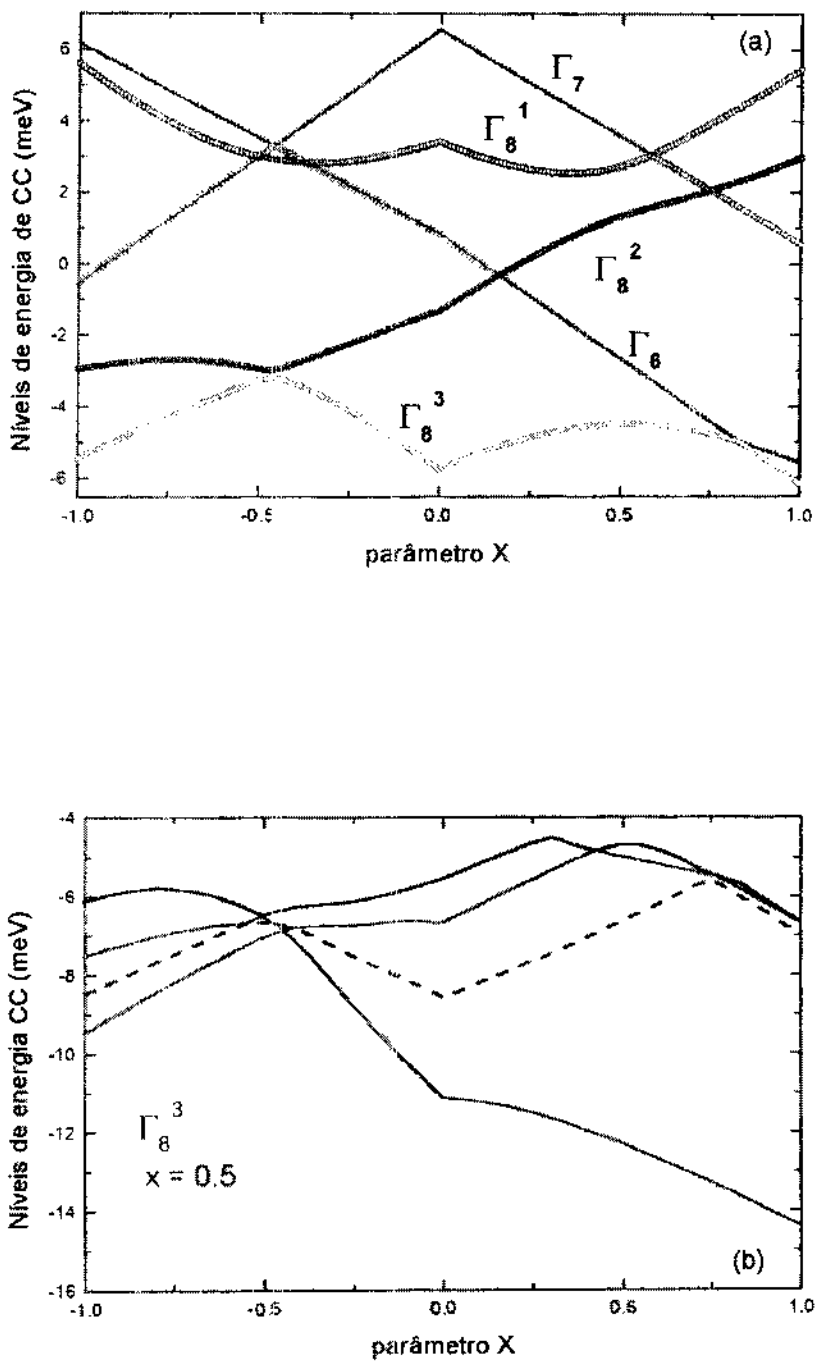


Figura IV.3.2. (a) Diagrama de LLW para $J=15/2$ (ions de ER e Dy) em presença de CC de simetria cúbica, sem interação de troca ou Zeeman (b) desdobramento do estado fundamental, Γ_8^3 , do $Dy_{0.5}Er_{0.5}Al_2$ em presença do campo de troca em $T = 6 K$.

Na figura IV.3.2.a temos o diagrama para o estado fundamental e os seguintes níveis de CC aparecem: Γ_8^3 (quadruplete), Γ_8^2 (quadruplete), Γ_8^1 (quadruplete), Γ_7 (dublete) e Γ_6 (dublete), enquanto que em IV.3.2(b) podemos ver os desdobramentos Γ_8^3 do níveis degenerado tomado na temperatura onde é observada a anomalia (6 K). O parâmetro W é mantido fixo e X varia entre $[-1,1]$. O valor da magnetização responsável pelo desdobramento dos níveis é de $M \approx 6.16\mu_B / ion$ (como vemos na figura IV.3.3).

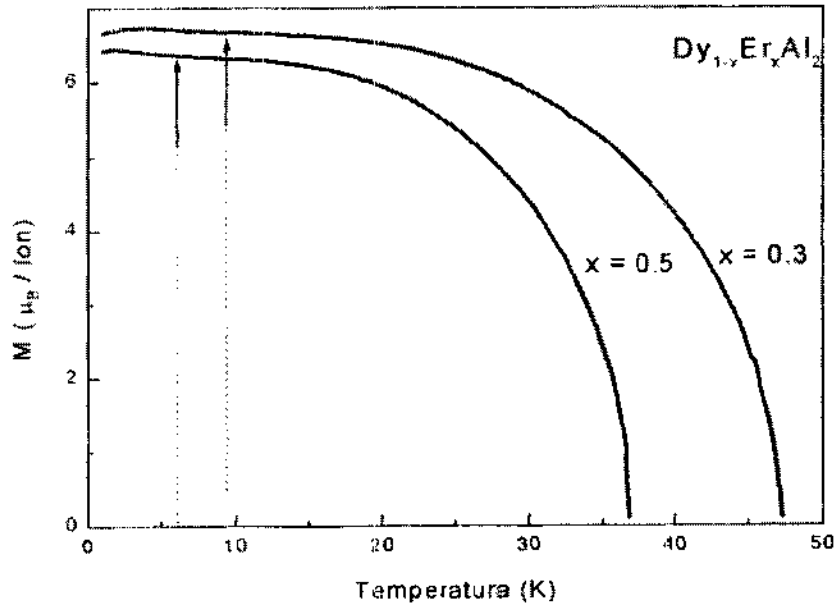


Figura IV.3.3. Curvas de magnetização teóricas em função da temperatura para as concentrações 0.3 e 0.5 de Er. As setas indicam os valores da magnetização nas temperaturas das anomalias, observadas experimentalmente.

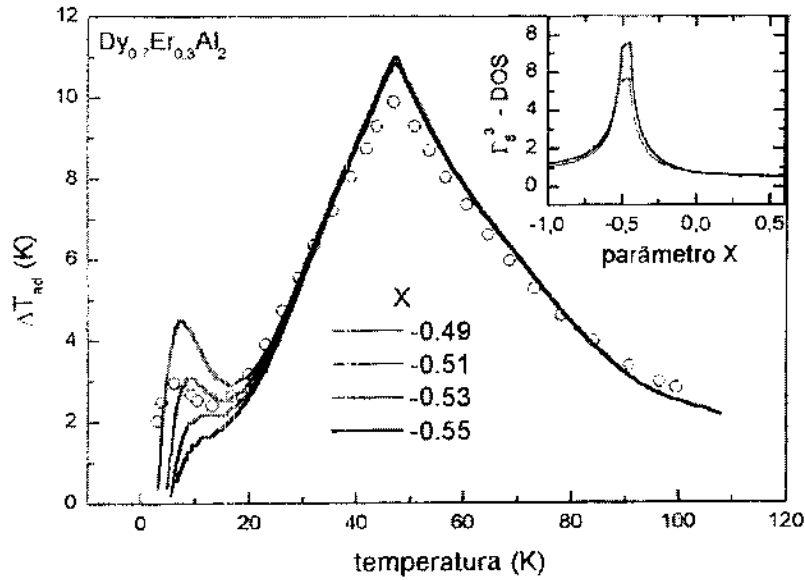


Figura IV.3.4. Comparação entre curvas teóricas, para diferentes valores do parâmetro X , da variação adiabática de temperatura e dados experimentais da literatura [2]. O detalhe mostra a DOS do quadruplete fundamental em função do parâmetro X ; para diferentes concentrações de Er, curva preta: $x=0,5$ e curva vermelha: $0,3$. O campo aplicado varia de 0 T até $7,5\text{ T}$

Observamos um decréscimo da magnetização na figura IV.3.3, à medida que a concentração de Er aumenta. Na figura IV.3.4. mostramos um estudo teórico com várias possibilidades para as curvas de variação de temperatura adiabática em função de pequenas variações no parâmetro X , considerando todos os outros parâmetros fixos. Devemos notar que o pico menor pode ou não aparecer, dependendo da escolha de X . A anomalia pode ser explicada pela proximidade entre os níveis de energia do sistema (figuras IV.3.2.a e IV.3.2.b). Podemos ver claramente a “assinatura” (figura IV.3.4. inset) da anomalia na densidade de estados para Γ_2^3 em função do parâmetro X . Define-se a DOS como $DOS = 4/(E_4 - E_1)$ onde $(E_4 - E_1)$ é a diferença entre o estado fundamental e

o quarto nível de energia [7]. No detalhe da figura IV.3.4. vemos dois picos justamente próximos ao valor crítico de X.

Analogamente ao modelo (Dy,Er)Al₂, usamos a mesma linearidade descrita no conjunto de equações (IV.3.6) para o estudo da série (Dy,Er)Ni₂. No hamiltoniano (IV.3.1), colocamos o termo de interação quadrupolar dependente da concentração com o objetivo de reproduzir os extremos da série: ErNi₂ apresenta efeito quadrupolar [8], enquanto que DyNi₂, não. As interações quadrupolares são o efeito de segunda ordem mais importante na teoria CC e são compostas por duas contribuições [6]. Primeiro, pode existir uma interação de troca quadrupolar causada por um acoplamento de spins. Este tipo de interação pode dominar o termo de troca, uma vez que o tipo de acoplamento é uma interação Colubiana indireta e a interação de troca é mediada pelos elétrons d é dominante. Segundo, a rede é quase sempre acoplada aos quadrupolos da camada 4f. As interações magnetoelásticas em vários compostos de TR levam a distorções macroscópicas da rede descritas pelo efeito Jahn-Teller [9,10] ou efeitos magnetoestritivos [11]. Como não estaremos tratando explicitamente de magnetoelasticidade neste trabalho, vamos considerar como um efeito de segunda ordem geral. Maiores detalhes sobre magnetoelasticidade e propriedades magnetomecânicas podem ser encontrados em [11,12].

Os resultados podem ser reproduzidos com a inclusão do seguinte termo, que é uma expressão geral desenvolvida para interações magnetoelásticas/quadrupolares em ferromagnetos cúbicos [6], no hamiltoniano:

$$\hat{H}_Q = -G_1 \left(\langle \hat{O}_2^0 \rangle \hat{O}_2^0 + 3 \langle \hat{O}_2^2 \rangle \hat{O}_2^2 \right) + \\ - G_2 \left(\langle \hat{P}_{xy} \rangle \hat{P}_{xy} + \langle \hat{P}_{yz} \rangle \hat{P}_{yz} + \langle \hat{P}_{zx} \rangle \hat{P}_{zx} \right), \quad (\text{IV.3.12})$$

onde \hat{P}_{ij} para $i,j = x,y,z$ são combinações de operador de momento angular [6]. Para o ErNi_2 , estas constantes são $G_1=0.000086$ meV e $G_2=-0.0019$ meV [8]. Então, adicionando equação (IV.3.1) com (IV.3.12) obtemos:

$$\hat{H} = W \left[\frac{X}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{(1-|X|)}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \right] - g\mu_B H J + x \times \hat{H}_D, \quad (\text{IV.3.13})$$

onde x é a concentração de Er. Como o Er e o Dy têm o mesmo momento angular e são isoestruturais, a de Er precisa ser considerada explicitamente, uma vez que os termos da equação (IV.3.12) não são funções de X e W (que são, por sua vez, funções explícitas da concentração).

Na figura IV.3.5 comparamos as curvas de variação isotérmica de temperatura obtidas das curvas experimentais de M vs. T utilizando a relação IV.2.14 com as curvas teóricas. Observamos o mesmo comportamento linear para T_c em função da temperatura nos dados experimentais. Contudo, à medida em que a concentração de Dy aumenta, o modelo progressivamente deixa de ser eficiente. Acreditamos que o Dy no composto DyNi_2 possa estar passando de uma direção de fácil magnetização para outra, da mesma maneira que se comporta no composto DyAl_2 como descrevemos no capítulo I.

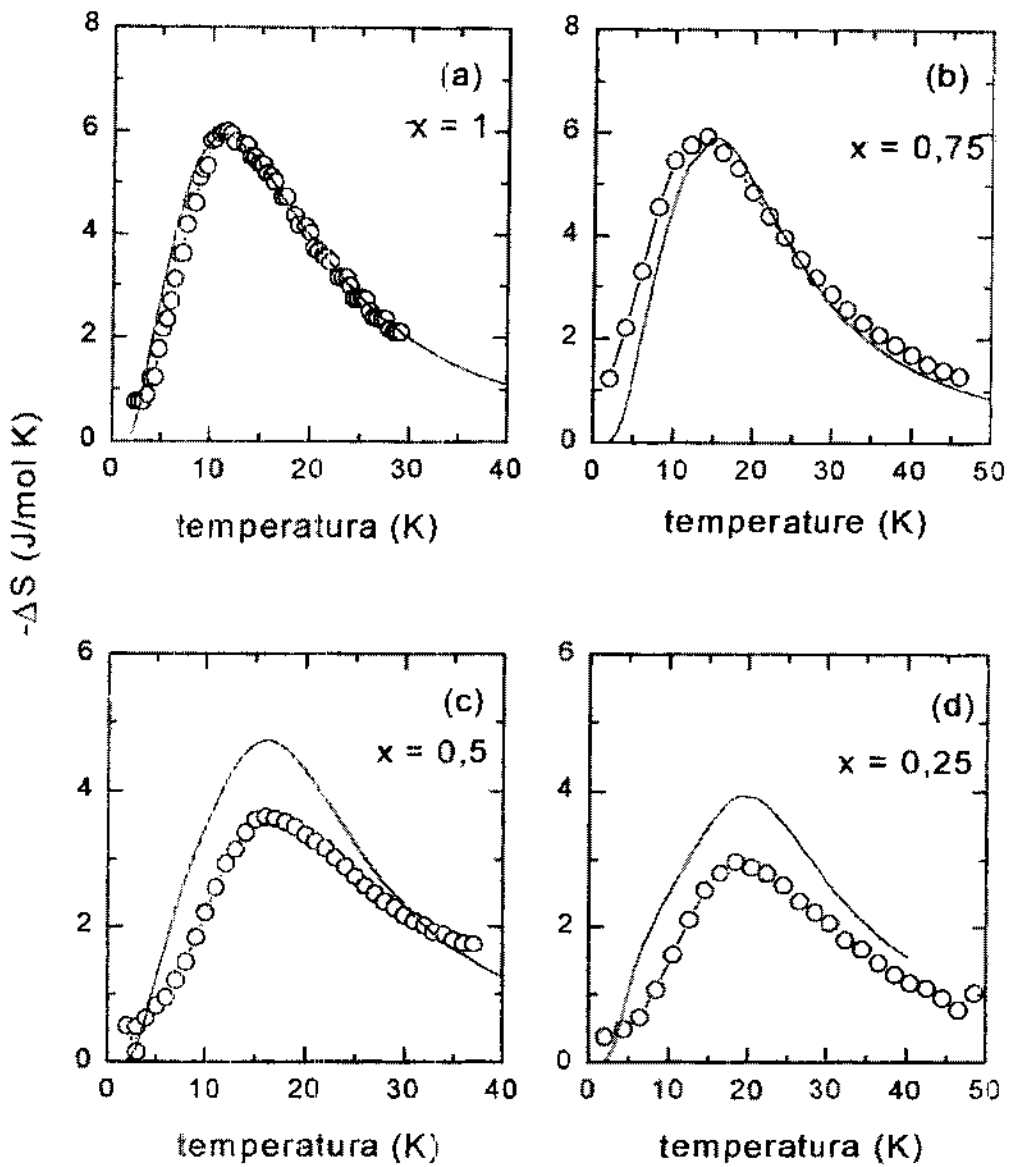


Figura IV.3.5. Comparação entre os resultados experimentais (círculos abertos) e teoria (linhas cheias) para as curvas de ΔS em função da temperatura para várias concentrações de Er nos compostos $Dy_{(1-x)}Er_xNi_2$, (a) $x = 1$, (b) $x = 0,75$, (c) $x = 0,5$, (d) $x = 0,25$. Variação de campo magnético aplicado de 1 T a 5 T.

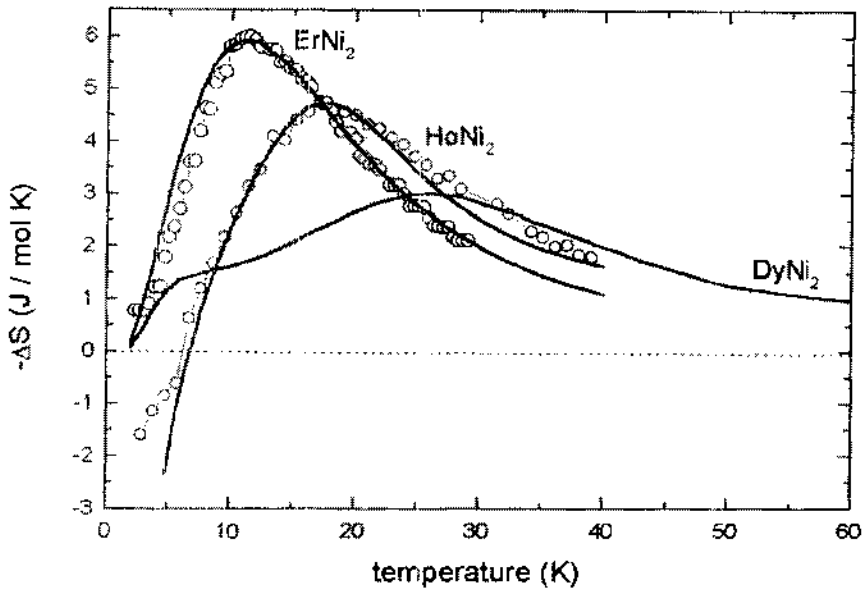


Figura IV.3.6. Comparação entre as curvas de variação de entropia em função da temperatura para os compostos ErNi_2 , HoNi_2 , DyNi_2 . Pontos experimentais: círculos abertos; curvas teóricas: linhas cheias. O campo aplicado varia de 1 T à 5 T.

Concluindo esta seção sobre as séries isoestruturais $(\text{Dy,Er})(\text{Ni,Al})_2$, podemos dizer que comprovamos teoricamente a observação experimental de que T_c varia linearmente com a concentração de Er. Observamos também que a presença de interações quadrupolares não modificam este comportamento. Ao compararmos os compostos RNi_2 abordados nesta tese verificamos o decréscimo monotônico das T_c 's através das curvas de variação de entropia (figura IV.3.6), o que está de acordo com o observado nas curvas de magnetização destes compostos na literatura [13].

IV.3.4. Referências

- [1] K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 387 (2000).
- [2] K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky and S. K. Malik, *Adv. Cryog. Eng.* **42**, 475 (1996).
- [3] B. J. Korte, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr. *Cryog. Eng.* **43**, 1737 (1998).
- [4] K. R. Lea, M. J. M. Leask, W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 1381 (1962).
- [5] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A*, **65**, 209 (1952).
- [6] H. G. Purwins and A. Leson, *Adv. Phys.* **39**, 309 (1990).
- [7] P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. B* **18**, 12110, (1998).
- [8] D. Gignoux e F. Givord, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 217-218 (1983).
- [9] H. A. Jahn e E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A*-**161**, 220 (1967).
- [10] M.R. Ibarra, E.W. Lee, A. del Moral e J.S. Abell, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 882-884 (1986).
- [11] M.R. Ibarra, A.del Moral e J.S. Bell, *J. Magn. Magn. Mater.* **46**, 157-166 (1984).
- [12] Lieven Vandeveld e Jan A. A. Melkebeek, *International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering* **20**, 32-50 (2001).
- [13] A. Tomokiyo, H. Yayama, H. Wakabayashi, T. Kuzuhara, T. Hashimoto, M. Sahashi e K. Inomata, *Adv. Cryog. Eng.* **32**, 295 (1986).

IV.4. Resultados para o YbAs

IV.4.1 Introdução

O composto YbAs, que é um sistema do tipo férmion pesado [1], apresenta uma transição de fase paramagnética para fase antiferromagnética de primeira ordem a uma temperatura muito baixa ($T_N = 0.58$ K), segundo revelado através de estudos com a técnica Mössbauer [2]. Resultados obtidos por difração de nêutrons [3] para YbAs monocristalino mostraram a existência de uma ordem antiferromagnética de longo alcance. Cálculos utilizando aproximação de campo médio indicaram que os momentos magnéticos são estabilizados pela presença de interações quadrupolares [3]. Trabalhos mais recentes usando ressonância magnética nuclear [4], mostraram a existência de um estado antiferromagnético para temperaturas inferiores a 0,4 K. Este valor para a temperatura concorda com outros estudos com medidas de calor específico, que apontam para um estreito pico em $T = 0,49$ K [4-6].

O YbAs apresenta simetria pontual cúbica no sítio de TR e por estudos de espalhamento inelástico de nêutrons, sabemos que os níveis de CC são Γ_6 (dubleto), Γ_8 (quadrupletto) and Γ_7 (dubleto) [7]. Estranhamente, o quadrupletto já encontrava-se desdobrado em duas componentes, quando deveria estar completamente degenerado, e este fato foi associado a um estado ligado envolvendo fônons e a algum tipo de excitação [8,9].

A proposta de investigação começa, então, com a aplicação de uma hamiltoniana CC para o sistema e a inclusão de um termo quadrupolar de forma que possamos explicar o desdobramento do nível de energia descrito acima. A idéia central é descobrir como o efeito quadrupolar vai afetar o efeito magnetocalórico.

IV.4.2. Detalhes Teóricos

A hamiltoniana que descreve o sistema com CC e a interação quadrupolar é dada por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{cc} + \hat{H}_{quad} - g\mu_B \vec{B} \bullet \vec{J}$$

(IV.4.1)

onde

$$\hat{H}_{cc} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (IV.4.2)$$

e

$$H_{quad} = -\lambda_{quad} \langle O_2^0 \rangle O_2^0$$

(IV.4.3)

O último termo da relação (IV.4.1) corresponde à interação Zeeman, onde \vec{B} é o campo aplicado e \vec{J} é o momento angular total do sistema. A relação (IV.4.2) é a hamiltoniana CC para o íon no sólido, O_n^m são os operadores de Stevens, e os parâmetros B_4 e B_6 determinam o desdobramento dos $2J+1$ níveis degenerados. Note que aqui não estamos usando a notação de LLW, por uma questão de comodidade, uma vez que os parâmetros dados na literatura não se referem diretamente a X e W . O

efeito quadrupolar é descrito por (IV.4.3), onde λ_{quad} é o parâmetro de ordem quadrupolar associado a $\langle O_2^0 \rangle = Q = \langle (J_z^2)^2 - J(J+1) \rangle$ [7]. Este termo foi obtido fenomenologicamente por A. Furrer [7].

Como o ordenamento antiferromagnético aparece somente para temperaturas muito baixas ($T_N = 0,49 \text{ K}$) e as medidas foram feitas para temperaturas acima de 4,2 K, desprezamos o termo de troca dentro da aproximação de campo molecular.

A entropia magnética do sistema é dada por:

$$S(T, B) = \left(\frac{1}{T} \right) \frac{\sum_{k=1}^{2J+1} E_k \exp(-E_k / kT)}{\sum_{k=1}^{2J+1} \exp(-E_k / kT)} + k \ln \left[\sum_{k=1}^{2J+1} \exp(-E_k / kT) \right] \quad (\text{IV.4.4})$$

A dependência da entropia magnética com a temperatura continua sendo não trivial, já que agora precisamos levar em conta o termo quadrupolar. Precisamos, portanto, considerar mais uma autoconsistência na interação quadrupolar para determinar a entropia acima.

A variação isotérmica da entropia magnética ocorre ao mudarmos o campo de um certo valor inicial para um final, por exemplo, entre 0 e B:

$$-\Delta S_{mag}(T, B) = S(T, B) - S(T, B = 0). \quad (\text{IV.4.5})$$

IV.4.3. Resultados

Usamos os parâmetros de campo cristalino determinados por difração de nêutrons [7] para o YbAs, $B_4 = -0.0187$ meV; $B_6 = 0.00012$ meV e o parâmetro quadrupolar $\lambda_Q = 0.035$ meV.

Construímos então um diagrama de energia para o sistema (figura IV.4.1) onde podemos ver como a interação CC desdobra parcialmente os nove estados degenerados em três níveis (região I) e, ao colocarmos a interação quadrupolar, obtemos o desdobramento do quadrupeto Γ_8 em dois níveis (região II). Finalmente, ao ligarmos o campo externo, acabamos com todas as degenerescências (região III). Estes parâmetros que usamos levam a um dubleto como estado fundamental para o YbAs.

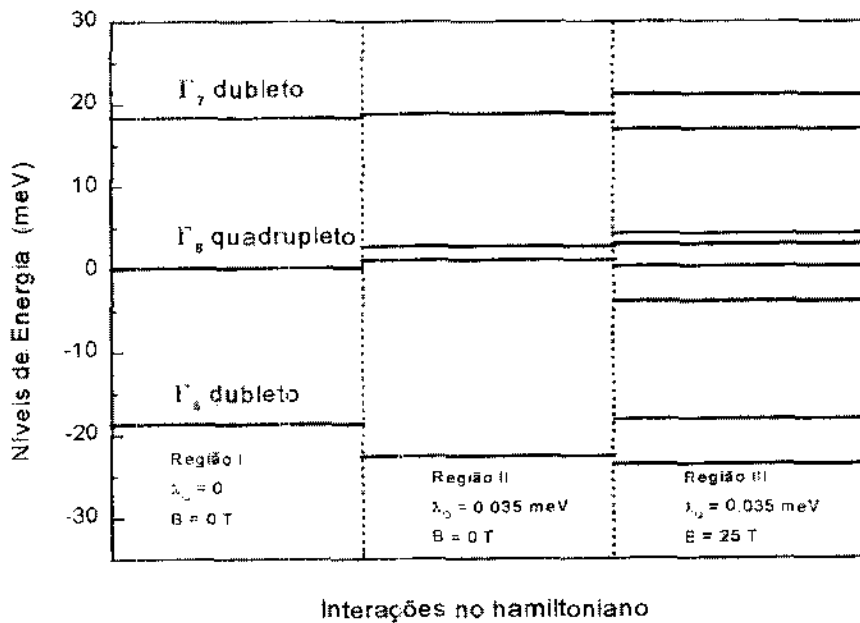


Figura IV.4.1. Dependência do desdobramento dos níveis de energia do YbAs em função das interações consideradas no modelo.

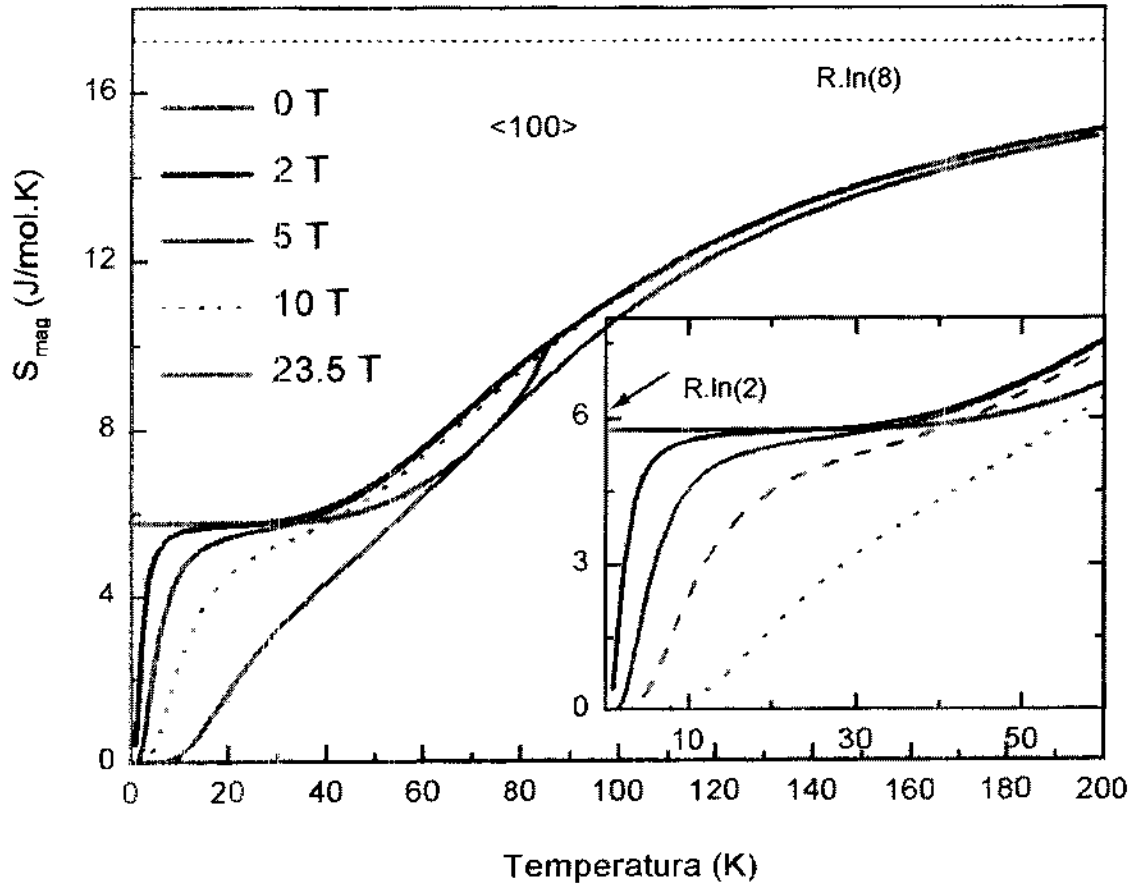


Figura IV.4.2. Curvas teóricas de entropia magnética em função da temperatura para diferentes campos aplicados no YbAs.

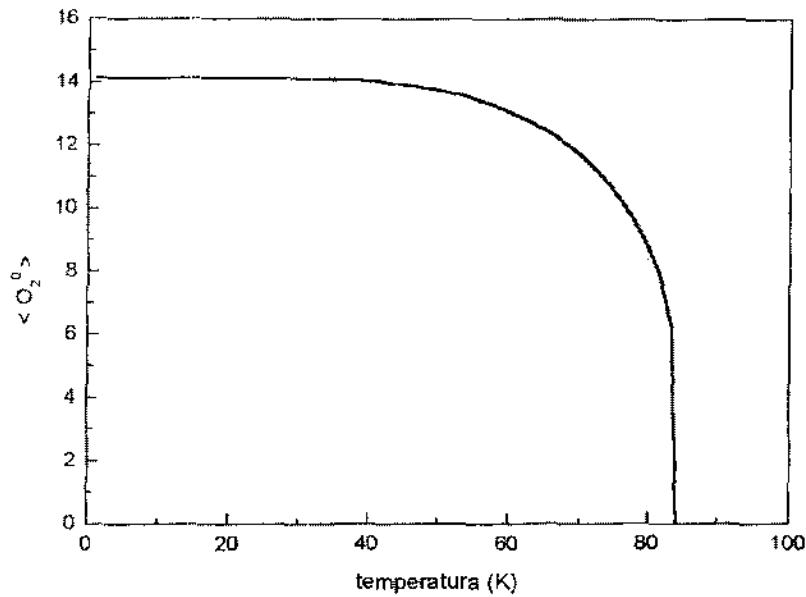


Figura IV.4.3. Comportamento do termo quadrupolar em função da temperatura para YbAs.

O resultado apresentado na figura IV.4.2, é bem interessante, pois mostra o comportamento da entropia magnética para diferentes valores de campo aplicado na direção de fácil magnetização $\langle 100 \rangle$ [7]. No limite de temperatura tendendo a zero, sem campo aplicado, encontramos o valor $R \ln(2)$ para a entropia magnética, onde R é a constante dos gases. Para altas temperaturas, caímos no limite $S_{mag} = R \ln(2J + 1) = R \ln(8) \sim 17.2 \text{ J/mol.K}$, já que $J=7/2$. A entropia magnética decresce à medida que o campo aplicado aumenta, conforme esperado, para temperaturas abaixo de 30 K, uma vez que o campo magnético alinha os momentos magnéticos, reduzindo a desordem do sistema. Por outro lado, para $30 \text{ K} < T < 84 \text{ K}$ o comportamento é anômalo: a entropia aumenta à medida que o campo aumenta!

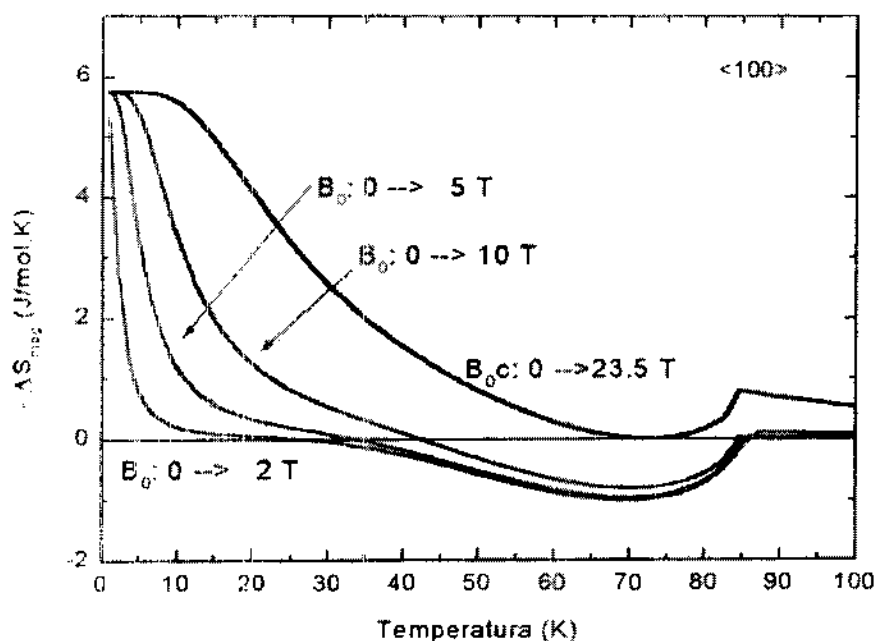


Figura IV.4.4. Comportamento da variação isotérmica da entropia magnética no YbAs em função da temperatura para diferentes intervalos de campo aplicado.

Na figura IV.4.3, podemos observar a dependência da ordem quadrupolar com a temperatura. Em $T_{\text{quad}} = 84$ K o efeito some completamente. Associamos esta transição de fase quadrupolar com a relação não linear entre o 'Knight shift' e a susceptibilidade magnética o que leva a uma mudança no campo hiperfino [4].

Observamos na figura IV.4.4. o pico próximo de zero na curva de ΔS vs. T . A partir daí o sistema continua a manter o ordenamento magnético mesmo com a temperatura aumentando para um decréscimo de campo aplicado. Para um valor crítico de campo aplicado $B_0 = 23,5$ T, a curva de $-\Delta S_{\text{mag}}(T, B)$ vs. T não apresenta mais valores negativos e o efeito magnetocalórico anômalo desaparece.

Uma contribuição do presente trabalho foi a forma como tratamos a dependência da variação de entropia em função da temperatura. Não precisamos ter informações sobre a contribuição eletrônica e a contribuição de rede, já que ambas só vão depender da temperatura. Desta forma, o comportamento da variação isotérmica da entropia total acompanha o comportamento da entropia magnética.

Experimentalmente tentamos observar as anomalias, contudo, como a transição ocorre a uma temperatura muito abaixo do hélio líquido, não conseguimos medi-la (figura IV.4.5). Também não vimos a anomalia em torno de 80 K, o que pode estar relacionado ao fato de termos calculado ΔS a partir de curvas de magnetização em função da temperatura começando com campo aplicado de 0,5 T, enquanto que nos nossos calculos teóricos [13] começamos em 0 T.

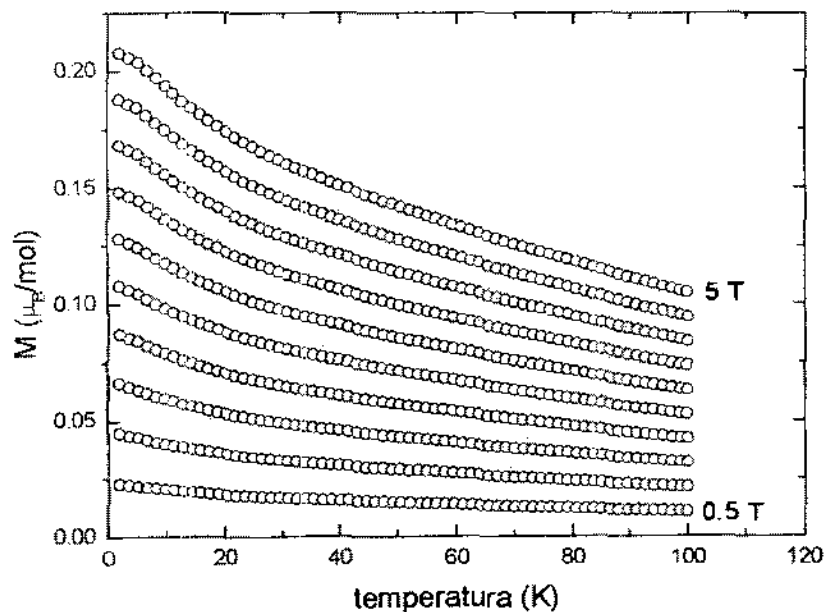


Figura IV.4.5. Medida experimental de magnetização do YbAs em função da temperatura para campos magnéticos aplicados entre 0.5 T e 5 T, com uma variação de 0.5 T. A temperatura mais baixa é a do He líquido, 4,2 K

Um vez que a não obtivemos curvas de magnetização em uma faixa de temperatura adequada, a entropia extraída a partir destes dados, não revelou o que procurávamos (figura IV.4.6).

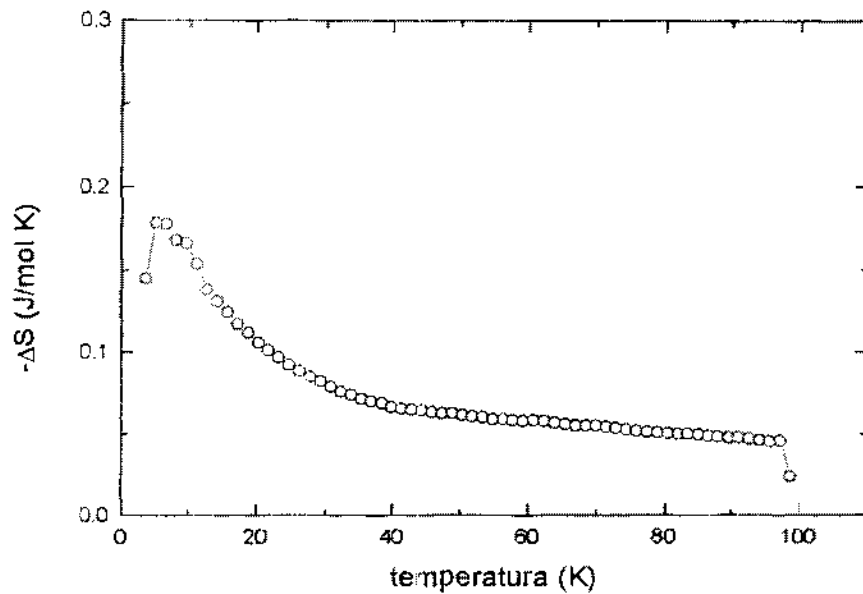


Figura IV.4.6. Curva de variação isotérmica de entropia em função da temperatura

Acreditamos que medidas de calor específico possam trazer mais informações sobre o sistema. Talvez a utilização de um monocristal torne a anomalia visível na curva experimental.

IV.4.4. Referências

- [1] H.R. Ott , H. Rudigier e F. Hulliger, *Solid State Commun.* **55**, 113 (1985).
- [2] P. Bonville, J. A. Hodges, F. Hulliger, P. Imbert, G. Jéhanno, J.M.Marimon da Cunha e H. R. Ott, *Hyperfine Interactions* **40**, 381 (1988).
- [3] A. Dönni, P. Fischer e A. Furrer, *Solid State Commun.* **71**, 365 (1989).
- [4] K. Hashi, A. Oyamada, S. Maegawa, T. Goto, D. Li e T. Suzuki, *J. Phys. Soc. Japan*, **67**, 4260 (1998).
- [5] H. R. Ott, H. Rudigier e F. Hulliger, *Solid State Commun.* **55** (1985) 113.
- [6] T. Sakon, N. Sato, A. Oyamada, N. Takeda, T. Suzuki e T. Komatsubara, *J. Phys. Soc. Japan*, **61** (1992) 2209.
- [7] L. Keller, W. Henggeler e A. Furrer, *Europhys Lett.*, **26** (5), 353 (1994).
- [8] M. Kohgi, K. Ohoyama, A. Oyamada, T. Suzuki e M. Arai, *Physica B* **163**, 625 (1990).
- [9] A. Dönni, A. Furrer, P. Fischer, F. Hulliger e P. Wachter, *Physica B* **171**, 535 (1991).
- [10] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 209 (1952).
- [11] M. E. Wood e W. H. Potter, *Cryogenics* **25**, 667 (1985).
- [12] I. G. de Oliveira, A. Caldas, E. P. Nobrega, N. A. de Oliveira e P. J. von Ranke, *Solid State Commun.* **114**, 487 (2000).
- [13] P.J. von Ranke, A.L. Lima, E.P. Nobrega, X. A da Silva, A.P Guimarães e I.S Oliveira, *Phys. Rev. B*, **63**, 024422 (2001).

CONCLUSÕES

O objetivo principal desta tese foi o estudo das propriedades de compostos intermetálicos apresentando anomalias magnéticas. A interpretação dos resultados experimentais consistiu na aplicação do modelo de campo médio, com e sem efeitos de campo cristalino, para interpretação das curvas experimentais nos seguintes compostos: $Gd_{(1-x)}Y_xCo_3$ ($x = 0.0, 0.20, 0.40, 0.78$), $HoNi_2$, $YbAs$, $Dy_{(1-x)}Er_xNi_2$ ($x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$), $Dy_{(1-x)}Er_xAl_2$.

Uma das motivações deste trabalho foi compreender propriedades de materiais que possam no futuro auxiliar no desenvolvimento de refrigeradores magnéticos. Nos compostos da série $(Gd,Y)Co_3$, para calcular a dependência entre o campo magnético aplicado e magnetização do Co, M_{Co} , construímos uma densidade de estados cuja a área foi obtida a partir de dados experimentais da literatura para campos muito altos. Esta DOS foi utilizada, numa aproximação de campo médio, para explicar as medidas da série $(Gd,Y)Co_3$. Também levamos em conta que na subrede de TR, os Gd estão distribuídos aleatoriamente, introduzindo uma distribuição estatística que considera todas as configurações possíveis de primeiros vizinhos em um sítio de TR. A partir desta DOS-modelo calculamos a magnetização em função da temperatura. A concordância entre os dados experimentais e a teoria foi muito boa.

Para explicar os resultados experimentais dos outros compostos, foi necessário introduzir efeitos de campo cristalino na teoria. Além da modelagem das curvas de

“Abordagem de Campos Médio em Compostos Intermetálicos com Anomalias Magnéticas”

ANA LUCIA LIMA

Tese apresentada no Centro Brasileiro de
Pesquisas Física, fazendo parte da Banca
examinadora os seguintes Professores:

Ivan dos Santos Oliveira Junior – Presidente/CBPF

Pedro Jorge Von R. Perlingeiro – Co-Orientador/UERJ

João Edgar Schmidt – UFRGS

Sérgio Gama – UNICAMP

Amós Troper – CBPF

Afonso Augusto Guidão Gomes – CBPF