

ANO
2016

JÔNATAS STEINBACH | TRANSIÇÕES DE FASE METAMAGNÉTICAS EM MATERIAIS MAGNETOCALÓRICOS ITINERANTES

O diagrama de fases e o efeito magnetocalórico em materiais magnéticos itinerantes são explorados dentro da teoria de Stoner, que fornece uma descrição consistente da transição metamagnética observada em vários compostos. Obtemos o diagrama de fases como função da temperatura e do campo magnético, identificando a região de metaestabilidade em torno da transição ferromagnética de primeira ordem. O impacto nas propriedades magnetocalóricas foi verificado através do cálculo da variação isotérmica da entropia, que é computada através de dois métodos alternativos baseados em dados de calor específico e magnetização. A partir da comparação direta entre os dois métodos, observamos que o segundo é fortemente dependente do processo, e explicamos sob quais condições eles se tornam equivalentes por meio do uso da equação de Clausius-Clapeyron. Discutimos também o efeito dos estados metaestáveis nas curvas de variação isotérmica da entropia. A evolução da transição de primeira ordem para segunda ordem está em boa concordância com a abordagem fenomenológica baseada na expansão de Landau. Os resultados podem ser aplicados a diferentes compostos.

Orientador: Ben Hur Bernhard

Joinville, 2016



UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TRANSIÇÕES DE FASE METAMAGNÉTICAS EM
MATERIAIS MAGNETOCALÓRICOS ITINERANTES

JÔNATAS STEINBACH

JOINVILLE, 2016

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF
MESTRADO EM FÍSICA

JÔNATAS STEINBACH

TRANSIÇÕES DE FASE METAMAGNÉTICAS EM MATERIAIS
MAGNETOCALÓRICOS ITINERANTES

Joinville / SC

2016

JÔNATAS STEINBACH

**TRANSIÇÕES DE FASE METAMAGNÉTICAS EM MATERIAIS
MAGNETOCALÓRICOS ITINERANTES**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas - CCT, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Ben Hur Bernhard, Dr.

Joinville / SC

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

J819t

Steinbach, Jônatas

Transições de Fase Metamagnéticas em Materiais Magnetocalóricos Itinerantes
- 2016. 58 f. : il; 21 cm.

Orientador: Ben Hur Bernhard.

Bibliografia: 53-58 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Joinville, 2016.

1. Eletromagnetismo. 2. Materiais magnéticos. 3. Compatibilidade eletromagnética. I. Bernhard, Ben Hur. II. Universidade do Estado Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD: 537 - 23. ed.

Transições de Fase Metamagnéticas em Materiais Magnetocalóricos Itinerantes

Por

Jônatas Steinbach

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM FÍSICA

Área de concentração em Física
e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Bem Hur Bernhard
CCT/UDESC (Orientador/Presidente)



Prof. Dr. Luis Cesar Fontana
CCT/UDESC



Prof. Dr. Fábio Mallmann Zimmer
UFSM

Joinville, SC, 20 de dezembro de 2016

”A mente que se abre a uma nova ideia jamais retorna
ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

Agradecimentos

- À minha esposa Fernanda, pelo apoio e companheirismo durante todos os momentos;
- As meu filhos Pedro e João, simplesmente por estarem lá;
- Aos meus pais, Nicolau e Dinaí e meus irmãos, Heráclio e Rômulo, por sempre me apoiarem mesmo antes de tudo começar;
- Ao meu orientador, prof. Ben Hur, pelos ensinamentos e por aceitar fazer uma orientação muitas vezes por e-mail e telefone.
- Aos meus amigos do PPGF, em especial ao Paulo, Márcio, Nathan, Eduardo, Susele, Kelli, Monik, Rodrigo, Wildon, Alexandre, Vinicius Antunes, Clésio e Frois que me acompanharam tanto nos momentos de estudos quanto nos de descontração;
- Ao Bruno e a Carla e ao Marcelo pelas visitas quase toda semana;
- Ao Instituto Federal Catarinense - Campus Rio do Sul, pela licença parcial fornecida;
- À Secretaria de Estado da Educação de Santa Catarina, por meio do programa UNIEDU, pelo aporte financeiro.

Resumo

O diagrama de fases e o efeito magnetocalórico em materiais magnéticos itinerantes são explorados dentro da teoria de Stoner, que fornece uma descrição consistente da transição metamagnética observada em vários compostos. Obtemos o diagrama de fases como função da temperatura e do campo magnético, identificando a região de metaestabilidade em torno da transição ferromagnética de primeira ordem. O impacto nas propriedades magnetocalóricas foi verificado através do cálculo da variação isotérmica da entropia ΔS , que é computada através de dois métodos alternativos baseados em dados de calor específico e magnetização. A partir da comparação direta entre os dois métodos, observamos que o segundo é fortemente dependente do processo, e explicamos sob quais condições eles se tornam equivalentes por meio do uso da equação de Clausius-Clapeyron. Discutimos também o efeito dos estados metaestáveis nas curvas de ΔS . A evolução da transição de primeira ordem para segunda ordem está em boa concordância com a abordagem fenomenológica baseada na expansão de Landau [52]. Os resultados podem ser aplicados a diferentes compostos magnéticos como RCO_2 , $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ e $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$.

Palavras chaves: **Magnetismo itinerante, efeito magnetocalórico, transição metamagnética.**

Abstract

The phase diagram and magnetocaloric effect in itinerant magnets are explored within the Stoner theory, which yields a reasonable description of the metamagnetic transition observed in various compounds. We obtain the phase diagram as a function of temperature and magnetic field, identifying the region of metastability around the first-order ferromagnetic transition. The impact on the magnetocaloric properties has been verified through the calculation of the isothermal entropy change ΔS , which is computed from two alternative methods based on specific heat or magnetization data. From the direct comparison between the two methods, we observe that the second one is strongly dependent on the process, and we explain under what conditions they become equivalent by using the Clausius-Clapeyron equation. We also discuss the effect of metastable states on the curves of ΔS . The evolution of the transition from first to second order is in good agreement with the phenomenological approach based on the Landau expansion. The results can be applied to different magnetic compounds such as RCO_2 , $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, and $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$.

Key words: **Itinerant magnetism, magnetocaloric effect, Metamagnetic transition.**

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática dos potenciais magnetocalóricos no diagrama $S - T$, sob um campo magnético de 0 a H , respectivamente [27].	8
2.2	Variação isotérmica da entropia magnética para diferentes materiais magnetocalóricos com uma variação no campo externo de 0 a $2T$ [7].	9
3.1	Exemplo de uma transição de primeira ordem para o composto $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$ [15].	12
3.2	Gráfico $M^2 \times H/M$ para o composto $Lu_3Co_{7,77}Sn_4$. [44]	14
3.3	Gráfico $M^2 \times H/M$ para o composto $Er_{1-x}Dy_xCo_2$	15
3.4	Diagrama $H \times T$ para o composto $MnAs$	16
3.5	Energia livre em função da magnetização para diferentes temperaturas.	18
3.6	Magnetização em função do campo externo no intervalo $9/20 < ac/b^2 < 3/16$ [53]	19
3.7	Diagrama de fases de \tilde{T} em função de $\frac{a_0c_0}{b_0^2}$ [54].	22
3.8	Relação entre temperatura e o campo crítico para $\frac{a_0c_0}{b_0^2} = 0,185$ [54].	23
4.1	Magnetização em função de um campo externo no intervalo $-2 < h < 2$	30
4.2	Magnetização em função de um campo externo no intervalo $-0,03 < h < 0,03$	31
4.3	Magnetização em função de um campo externo no intervalo $0 < h < 0,01$ para $U = 6,96t$	32
4.4	variação da energia livre de Gibbs 4.1 como função de h para alguns valores de T	33
4.5	variação da energia livre de Gibbs (eq. 4.1) como função de h para T fixo para $U = 6,97t$	34
4.6	Magnetização m em função do inverso da interação coulombiana (t/U)	35
4.7	Isotermas estáveis para $U = 6,97t$	36

4.8	Descontinuidade da magnetização (curva superior) em h^* em função da temperatura para $U = 6,95t$. A curva inferior representa a descontinuidade da entropia (multiplicada por 100)	37
4.9	Magnetização em função da temperatura para diferentes valor de U	38
4.10	Diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para valores de U	39
4.11	Diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 6,97t$	40
4.12	Diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 6,98t$	41
4.13	Diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 6,99t$	42
4.14	Diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 6,995t$	43
4.15	Diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 7t$	44
4.16	Varição da entropia em função da temperatura para diferentes valores de U . . .	45
4.17	Varição da entropia em função da temperatura para diferentes valores de U obtida pela construção de Maxwell.	46
4.18	Varição da entropia em função da temperatura para diferentes valores de U obtida pela construção de Maxwell e com a correção de Clausius-Clapeyron. . .	47
4.19	Varição isotérmica da entropia em função da temperatura para $U = 6,95t$ e $h = 0,01$ (escala logarítmica)	48
4.20	Isotermas metaestáveis para h aumentando ou diminuindo para $U = 6,95t$ e $T = 0,0001$	49
4.21	Varição isotérmica da entropia em função da temperatura $U = 6,95t$ para diferentes valores de h	50
4.22	Varição isotérmica da entropia em função da temperatura $U = 6,96t$ para diferentes valores de h	51

Sumário

1	Introdução	1
2	Efeito Magnetocalórico	3
2.1	Evolução histórica	3
2.2	Termodinâmica do EMC	4
3	Transições de Fase em Sistemas Magnéticos	11
3.1	Teoria Landau	11
3.2	Teoria de Wohlfarth-Rhodes-Shimizu	14
3.3	Metamagnetismo de elétrons itinerantes	18
3.4	Teoria de Stoner	22
3.5	Modelo Adotado	25
3.6	Compostos Magnéticos Itinerantes	27
4	Resultados	29
4.1	Transição de Fase Metamagnética	29
4.2	Variação Isotérmica da Entropia	44
4.3	Aplicação ao YCo_2	50
5	Conclusões	52
	Referências Bibliográficas	54

Capítulo 1

Introdução

O efeito magnetocalórico (EMC) é uma característica dos materiais magnéticos que, quando sujeitos a ação de um campo magnético, podem apresentar variação de temperatura [48]. O EMC está relacionado com a variação da magnetização do material e com a variação da entropia magnética do sistema. Essas variações são associadas às transições de fase sofridas.

Nas últimas décadas, tal fenômeno tem despertado grande interesse em pesquisadores motivados principalmente por sua aplicação na refrigeração magnética em temperaturas próximas à ambiente, no resfriamento de componentes eletrônicos e na liquefação de gases. O EMC fornece informações importantes sobre as propriedades físicas dos materiais magnéticos, tais como a transição de fases magnéticas, a entropia, o calor específico, entre outros.

Uma característica que tem despertado o interesse na comunidade científica é a transição metamagnética (MM). Essa transição é gerada pela aplicação de um campo magnético externo. O metamagnetismo é um aumento súbito na magnetização de um material gerado por uma pequena mudança em um campo magnético externo aplicado. Tal comportamento pode ter causas físicas muito diferentes para diversificados tipos de materiais magnéticos[51].

O presente trabalho busca apresentar o comportamento de um material em torno da região de transição ferromagnética de primeira ordem, identificando também a região de metaestabilidade. Utiliza-se o modelo microscópico do magnetismo, [48] considerando os momentos magnéticos da banda de condução, o que caracteriza o magnetismo itinerante. Essa abordagem apresenta uma boa concordância com o modelo fenomenológico baseado na expansão de Landau.

No capítulo 2, apresenta-se uma breve descrição do EMC, bem como sua descoberta e aplicações no decorrer do tempo. Apresenta-se ainda sua descrição termodinâmica e as teorias

utilizadas para a sua explicação.

No capítulo 3, faz-se uma abordagem sobre transições de fase em sistemas magnéticos, onde é apresentada a Teoria de Wohlfarth-Rhodes-Shimizu que é baseada na teoria fenomenológica de Landau e o metamagnetismo de elétrons itinerantes. Esse capítulo apresenta também a teoria de Stoner e a sua relação com o modelo microscópico adotado no trabalho. No final do capítulo, são identificados alguns compostos magnéticos passíveis de serem descritos pelo modelo adotado.

No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos para o diagrama de fases de materiais magnetocalóricos itinerantes, incluindo a transição de fase MM. É apresentada também a variação da entropia magnética utilizando dois métodos distintos, baseados nas curvas de calor específico e de magnetização em função da temperatura. O segundo método utiliza uma das relações de Maxwell, cuja validade é questionada na presença de transições de fase de primeira ordem [8]. Ainda nesse capítulo, é verificada a equivalência entre os dois métodos, quando utilizamos a equação de Clausius-Clapeyron.

Conclusões e perspectivas futuras são apresentadas no capítulo 5, seguidas das referências bibliográficas.

Capítulo 2

Efeito Magnetocalórico

O EMC é uma propriedade dos materiais magnéticos que consiste na variação da temperatura quando submetido a um campo magnético [48]. Embora o efeito seja conhecido desde o início do século XX, a sua aplicação ficou restrita ao uso em laboratórios para a obtenção de temperaturas extremamente baixas, pois não havia sido detectada a sua ocorrência em temperatura próxima à ambiente. A descoberta do EMC em ligas de terras-raras e metais de transição em temperaturas mais altas, nos anos setenta e oitenta, gerou grande interesse na pesquisa do fenômeno por parte da comunidade científica, pela possibilidade de aplicação do EMC na fabricação de aparelhos de refrigeração para uso comercial (refrigeradores e ar condicionado).

2.1 Evolução histórica

Historicamente a descoberta do EMC é atribuída a E. Warburg [51] em 1881, mas estudos recentes [45] apontam que a descoberta deve ser creditada a P. Weiss e A. Piccard [50] em 1917, por apresentarem a primeira explicação do fenômeno. A primeira aplicação prática do EMC foi em 1926 quando P. Debye [12] propôs a refrigeração magnética através do processo que passou a ser conhecido como desmagnetização adiabática. Esse processo passou a ser utilizado em diversas áreas de pesquisa para obtenção de temperaturas próximas do zero absoluto.

Em 1976 G. Brown [3], utilizando o EMC, idealizou um refrigerador capaz de funcionar em temperatura ambiente, obtendo uma redução de 319 K para 272 K. Em 1997, V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [36], publicaram um trabalho relatando a descoberta do EMC no composto $Gd_5Ge_2Si_2$ em temperatura ambiente e passaram a utilizar o termo EMC

Gigante para o fenômeno relatado. Essa descoberta impulsionou a pesquisa por outros materiais com comportamento semelhante. Mais recentemente foram divulgadas descobertas do EMC gigante em diversos materiais, tais como $Ni_{0,5}Mn_{0,5-x}Sn_x$ [47], $La(Fe_{11,4}Si_{1,6})_{13}$ [23], $MnFeP_{0,45}As_{0,55}$ [46], entre outros. Em 2004, pesquisadores brasileiros [16] publicaram um trabalho descrevendo o EMC Colossal no composto $MnAs$. Foi verificado que quando esse composto é submetido a pressões elevadas ocorre o EMC com intensidade até sete vezes maior do que o EMC gigante [22], utilizando o modelo de Wohlfarth e Rhodes proposto na década de sessenta [52]. Também em 2004 foi formada a rede nacional de pesquisa de materiais magnetoalótricos que contava com a participação de várias instituições de pesquisa do Brasil.

2.2 Termodinâmica do EMC

O EMC pode ser descrito utilizando os diferentes potenciais termodinâmicos, tais como a energia interna U , a entalpia magnética E , a energia livre de Helmholtz F e a energia livre de Gibbs G . [48] [35]

A energia interna pode ser representada em função da entropia S , volume V e da magnetização M :

$$U = U(S, V, M). \quad (2.1)$$

A entalpia magnética é dada por:

$$E = E(S, V, H) = U - MH, \quad (2.2)$$

Onde H é o campo magnético externo.

Da primeira lei da Termodinâmica, temos que:

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad (2.3)$$

onde:

$$\delta Q = TdS. \quad (2.4)$$

Considerando que o trabalho total é dado pela contribuição do trabalho mecânico e do

trabalho magnético, temos que:

$$\delta W = pdV + MdH. \quad (2.5)$$

Substituindo (2.4) e (2.5) em (2.3), temos que:

$$dU = TdS - pdV - MdH. \quad (2.6)$$

Analogamente, a equação (2.1) pode ser reescrita como:

$$dE = TdS - pdV - HdM. \quad (2.7)$$

onde p é a pressão e T é a temperatura absoluta do sistema.

As energias livres de Helmholtz e de Gibbs são definidas, respectivamente, como:

$$F(T, H, V) = E - TS, \quad (2.8)$$

e

$$G(T, H, p) = E - TS + pV. \quad (2.9)$$

Na forma do diferencial total as equações (2.8) e (2.9) são expressas, respectivamente, por:

$$dF(T, V, H) = -SdT - pdV - MdH; \quad (2.10)$$

e

$$dG(T, p, H) = Vdp - SdT - MdH. \quad (2.11)$$

A equação (2.10) fornece as seguintes equações de estados:

$$S(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, V} \quad (2.12a)$$

$$M(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V, T} \quad (2.12b)$$

$$p(T, V, H) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{H, T} \quad (2.12c)$$

Para a energia livre de Gibbs temos as seguintes equações de estados:

$$S(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (2.13a)$$

$$M(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, p} \quad (2.13b)$$

$$V(T, H, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, H} \quad (2.13c)$$

Escolhendo-se a magnetização M como um parâmetro externo de G , temos:

$$H = - \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T, p} \quad (2.14)$$

A partir das equações (2.13a) e (2.13b), das equações (2.13a) e (2.13c) e das equações (2.13a) e (2.14) são obtidas as relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (2.15a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (2.15b)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T, p} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M, p} \quad (2.15c)$$

A entropia de um sistema magnético expresso em função de T , p e H é escrita como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} dH \quad (2.16)$$

Usando as relações de Maxwell (2.15a) e (2.15b), podemos reescrever a equação (2.16)

na forma:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,H} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (2.17)$$

Considerando um processo isobárico ($dp = 0$) e isotérmico ($dT = 0$), a equação (2.17) reduz-se a:

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.18)$$

A variação da entropia magnética:

$$\Delta S_M(T, H, p) = S(T, H, p) - S(T, H = 0, p), \quad (2.19)$$

pode ser obtida integrando-se a equação 2.18 no intervalo de 0 a H , ou seja:

$$\Delta S_M(T, H, p) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.20)$$

Com a pressão e o campo constantes, o calor específico c é dado por:

$$c_{p,H} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p,H}, \quad (2.21)$$

onde δQ corresponde à quantidade de calor necessária para mudar a temperatura do sistema de uma quantidade dT .

Utilizando 2.4, a equação (2.21) pode ser reescrita como:

$$C_{p,H} = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_{p,H}. \quad (2.22)$$

ou

$$dS = \frac{C_{p,H}}{T} dT, \quad (2.23)$$

assim a equação (2.20) pode ser reescrita como:

$$\Delta S_M(T, H, p) = \int_0^T \left(\frac{C_{H,p} - C_{0,p}}{T} \right) dT. \quad (2.24)$$

Dessa forma, temos a variação da entropia magnética a partir do calor específico $c_H(T)$.

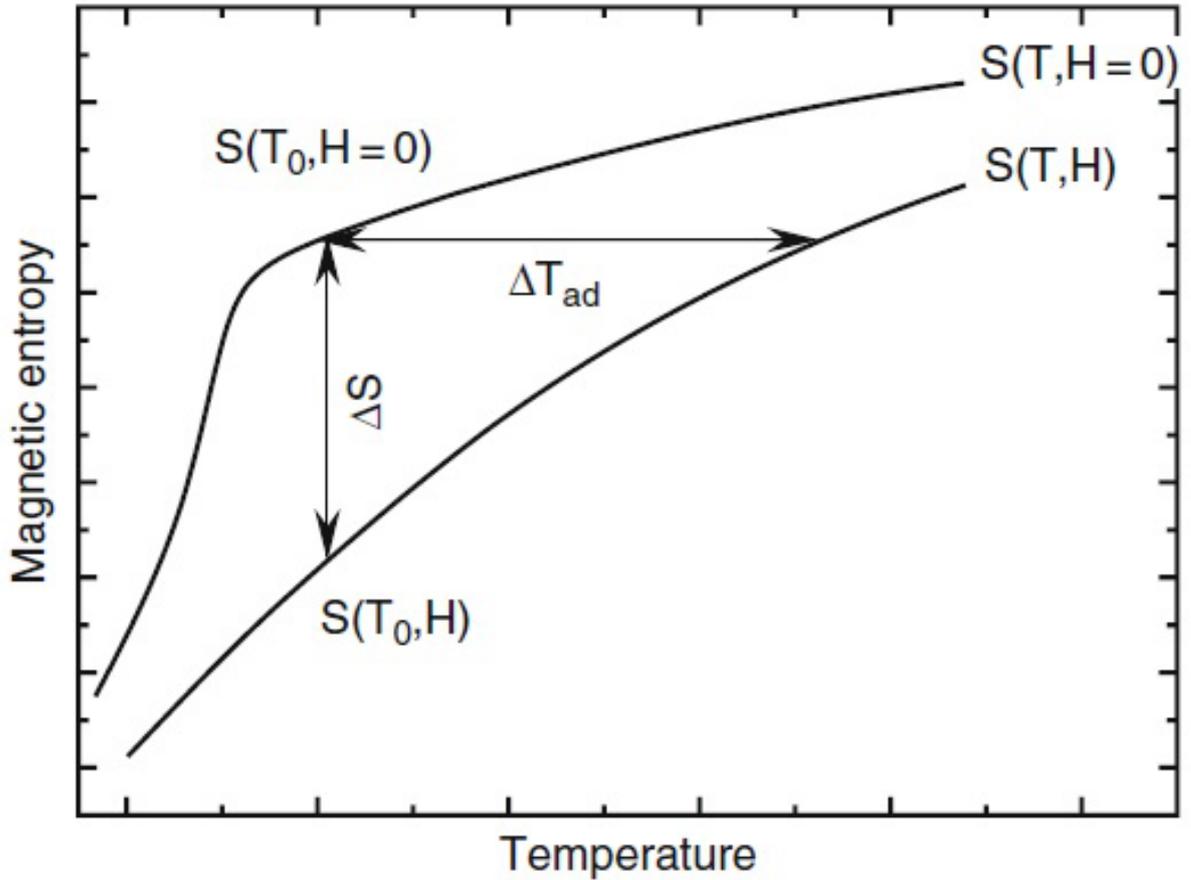


Figura 2.1: Representação esquemática dos potenciais magnetocalóricos no diagrama $S-T$, sob um campo magnético de 0 a H , respectivamente [27].

Para o cálculo da variação adiabática ($dS = 0$) substituímos a equação (2.22) em (2.17).

Integrando de 0 a H temos:

$$\Delta T_{ad}(H, T) = - \int_0^H \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.25)$$

As equações (2.20) e (2.25) caracterizam o EMC dos materiais magnéticos e mostram que os potenciais magnetocalóricos ΔS_M e ΔT_{ad} podem ser obtidos a partir das curvas de magnetização com pressão e campo magnético constantes [33].

Os potenciais magnetocalóricos são maximizados quando $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H}$ é máximo e isto ocorre, geralmente, na temperatura de transição de fase magnética. Uma outra maneira de se obter a variação da entropia magnética é através das curvas de calor específico, como mostra a equação (2.24).

A figura 2.1 ilustra esquematicamente a entropia magnética em função da temperatura

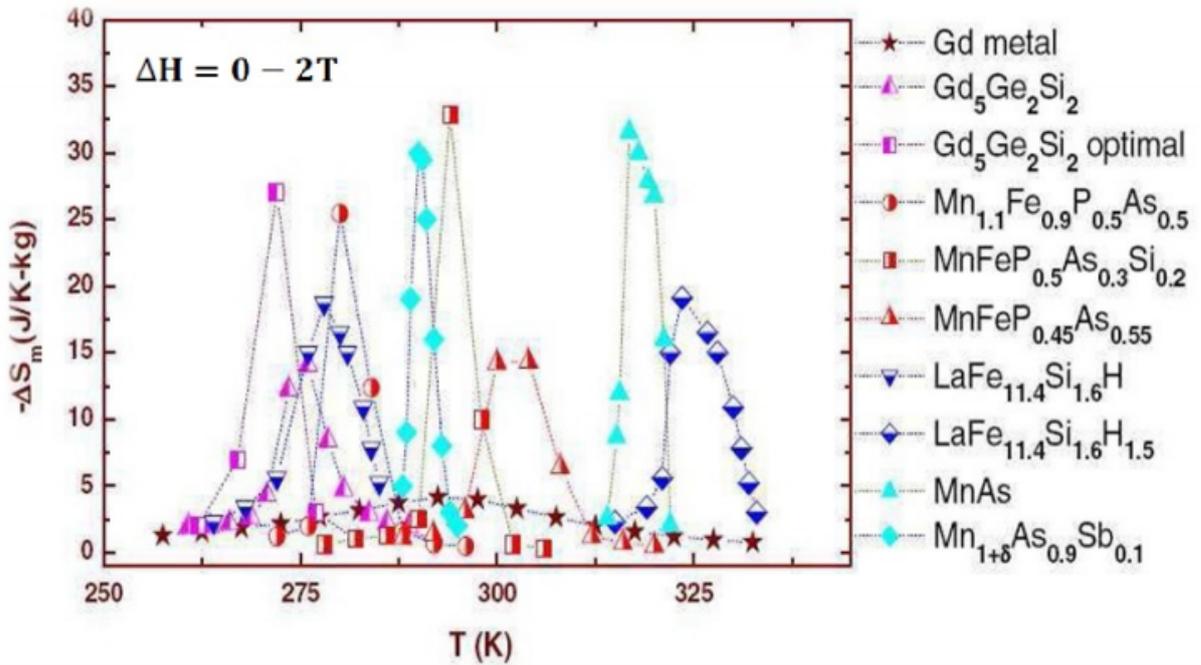


Figura 2.2: Variação isotérmica da entropia magnética para diferentes materiais magnetocalóricos com uma variação no campo externo de 0 a $2T$ [7].

e a relação entre os potenciais magnetocalóricos ΔS_M e ΔT_{ad} sob um campo magnético de 0 a H . Quando um campo magnético é aplicado e a temperatura do material permanece constante, a variação da entropia é obtida pela distância vertical de duas curvas isotermas T_0 . Se o processo for adiabático ($\Delta S = 0$), a aplicação de um campo magnético ocasiona um aumento na temperatura do material ΔT_{ad} [27].

Na figura 2.2 é apresentada a variação isotérmica da entropia magnética para alguns compostos a diferentes temperaturas e submetidos a uma variação no campo magnético de 0 a $2T$. Os valores em que a entropia magnética é máxima, coincidem com a temperatura de Curie dos compostos. Acima da temperatura ambiente ($298K$), as ligas metálicas a base de metais de transição apresentam melhor desempenho e uma boa relação custo-benefício, o que os torna bons candidatos a serem utilizados como materiais refrigerantes. Abaixo desta temperatura, os compostos de terra-raras se destacam, exibindo uma melhor eficiência entretanto, para esses materiais, é necessária uma melhor análise da relação custo-benefício [7].

A relação da variação da entropia com o EMC colossal foi inicialmente proposta por S. Gama et al.[16], para o composto $MnAs$ submetido a altas pressões. Em 2006 A. Campos et al. [10] apresentaram o EMC colossal para a série de compostos $Mn_{1-x}Fe_xAs$. O EMC colossal relacionado à entropia ocorre quando é superado o chamado limite entrópico $S_M =$

$R \ln(2J + 1)$, isso ocorre próximo de 100 J/kgK para compostos $Mn_{1-x}Fe_xAs$. Em 2007, G.J. Liu et al [26] apresentaram uma discussão sobre a determinação da entropia (ΔS_T) em materiais que apresentam transição de primeira ordem. Nesse ponto afirmou que a transição de primeira ordem para os compostos da série $Mn_{1-x}Fe_xAs$ pode não ser real. Baseado nisso, mencionaram que a equação 2.20 não pode ser usada próximo à temperatura de Currie devido à coexistência das fases ferromagnética e paramagnética. Carvalho et al [9] apresentaram o comportamento da ΔS_T para o $MnAs$ concluindo que ΔS_T não é bem determinada apenas pela magnetização nas transições de primeira ordem, principalmente quando ocorre histerese magnética relevante, uma vez que a magnetização depende da variação termodinâmica das coordenadas H e T e possivelmente da pressão.

Capítulo 3

Transições de Fase em Sistemas Magnéticos

Um sistema termodinâmico pode exibir diferentes fases. Em materiais ferromagnéticos, por exemplo, ocorre um alinhamento dos momentos magnéticos a baixas temperaturas, que quando elevadas fazem esse ordenamento desaparecer na temperatura crítica T_c (no caso, chamada de temperatura de Curie). Quando um sistema muda de fase tem-se uma transição de fase.

A ordem da transição é dada pela derivada da energia livre de Helmholtz F do sistema [14]. Se a primeira derivada em relação à temperatura for descontínua, a transição será de primeira ordem, conforme ilustra a figura 3.1. Para casos em que a descontinuidade aparece na segunda derivada, a denominação dada é de transição de segunda ordem ou contínua. Nesse caso, grandezas como susceptibilidade magnética ou calor específico apresentam uma divergência em T_c .

3.1 Teoria Landau

A teoria de Landau para transições de fases contínuas, proposta na década de 30, baseia-se na introdução do conceito de parâmetro de ordem (Φ) e no estabelecimento de uma expansão de energia livre em função dessa grandeza. Exige-se, portanto, que a energia livre seja uma função analítica nas vizinhanças da criticalidade [40].

A expressão geral da energia livre de Helmholtz na teoria de Landau é dada por:

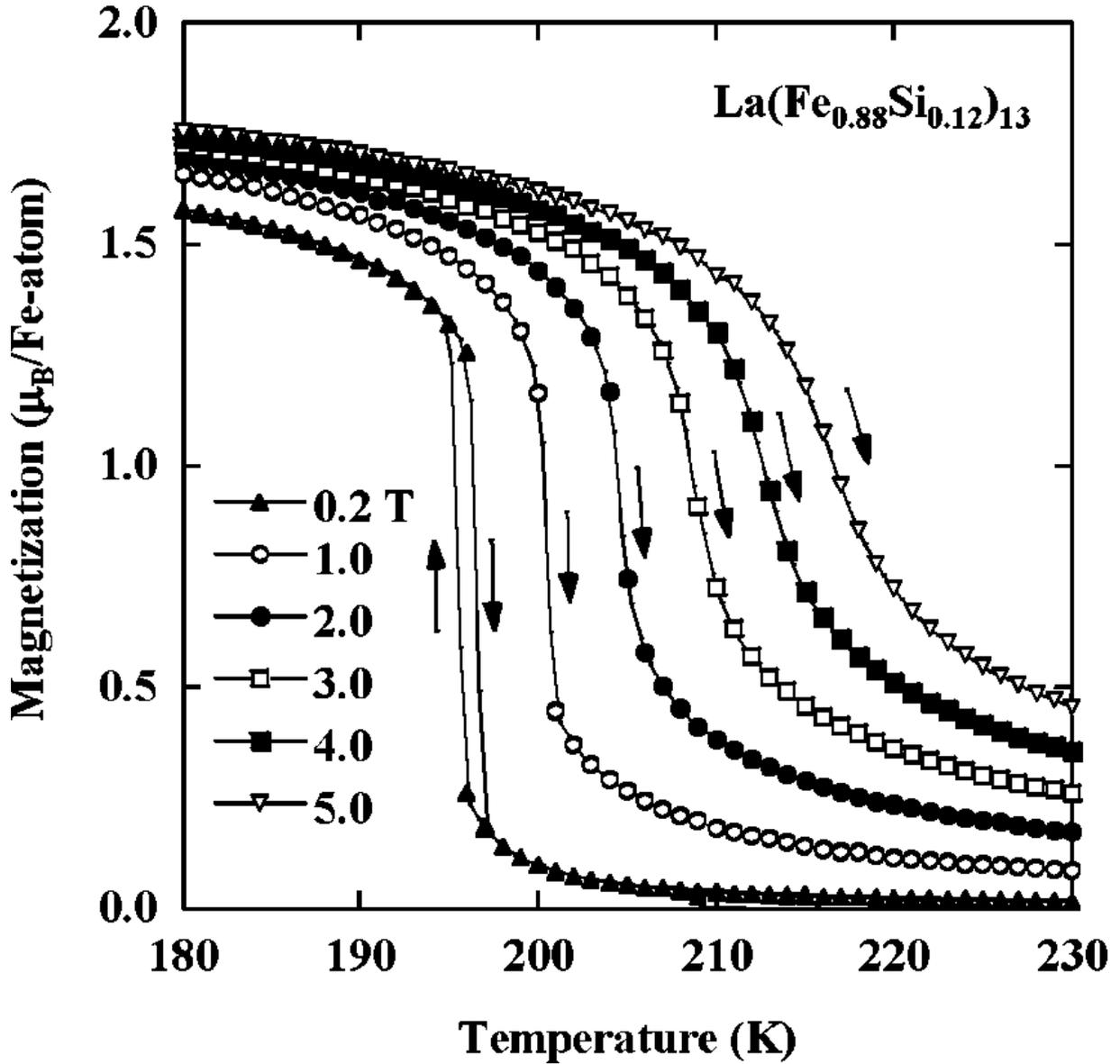


Figura 3.1: Exemplo de uma transição de primeira ordem para o composto $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$ [15].

$$F = F(T, P, \Phi, N_1, N_2, \dots, N_r). \quad (3.1)$$

Escrevendo a expansão em função de Φ temos:

$$F = F_0 + F_1\Phi + F_2\Phi^2 + F_3\Phi^3 + \dots \quad (3.2)$$

Para um sistema magnético ou binário não há, a priori, diferença entre *spins up* e *down*, ou entre dois pontos equivalentes da rede. Dessa forma podemos escrever a função em termos de um grupo de expoentes (par ou ímpar). Assim temos:

$$F = F_0 + F_2\Phi^2 + F_4\Phi^4 + F_6\Phi^6 + \dots \quad (3.3)$$

Com a expansão de Landau até quarta ordem, é possível descrever uma transição contínua. Utilizando a magnetização M como parâmetro de ordem, temos:

$$F = a(T - T_0)M^2 + bM^4, \quad (3.4)$$

e o campo externo H :

$$H = \frac{\partial F}{\partial M} \quad (3.5)$$

$$H = 2a(T - T_0)M + 4bM^3, \quad (3.6)$$

Tomando a equação 3.6 é possível traçar o gráfico de Arrot ($M^2 \times H/M$) para determinar a ordem da transição. A figura 3.2 apresenta o gráfico de Arrot para o composto $Lu_3Co_{7,77}Sn_4$ que é um material que possui comportamento típico de uma transição de segunda ordem. A T_c é dada pela temperatura da curva cujo prolongamento passa pela origem [49]. A maioria dos compostos magnetocalóricos apresentam curvas mais complexas, nesse caso tem sido usado o critério de Banerjee para determinar a ordem da transição [2]. A figura 3.3 apresenta o traçado de Arrot para o composto $Er_{1-x}Dy_xCo_2$, que possui um comportamento não linear. Para essa situação observa-se a transição de primeira ordem quando a curva apresenta uma derivada negativa ($x = 0,6$) [1].

Em 1954 A. F. Devonshire, baseado na expansão de Landau, apresentou um modelo fenomenológico aplicado a materiais ferroelétricos [13]. A expressão para a energia livre de Helmholtz na formulação de Landau-Devonshire, apresentada como função de um parâmetro de ordem p é:

$$F = F_0 + \alpha(T - T_0)p^2 + \beta p^4 + \gamma p^6, \quad (3.7)$$

e o campo elétrico é dado por:

$$E = \frac{\partial F}{\partial p}. \quad (3.8)$$

Baseados na teoria de Landau-Devonshire, Magnus et al [29], apresentaram um modelo para a transição MM para o composto $MgAs$. A figura 3.4 apresenta o diagrama $H \times T$ para o

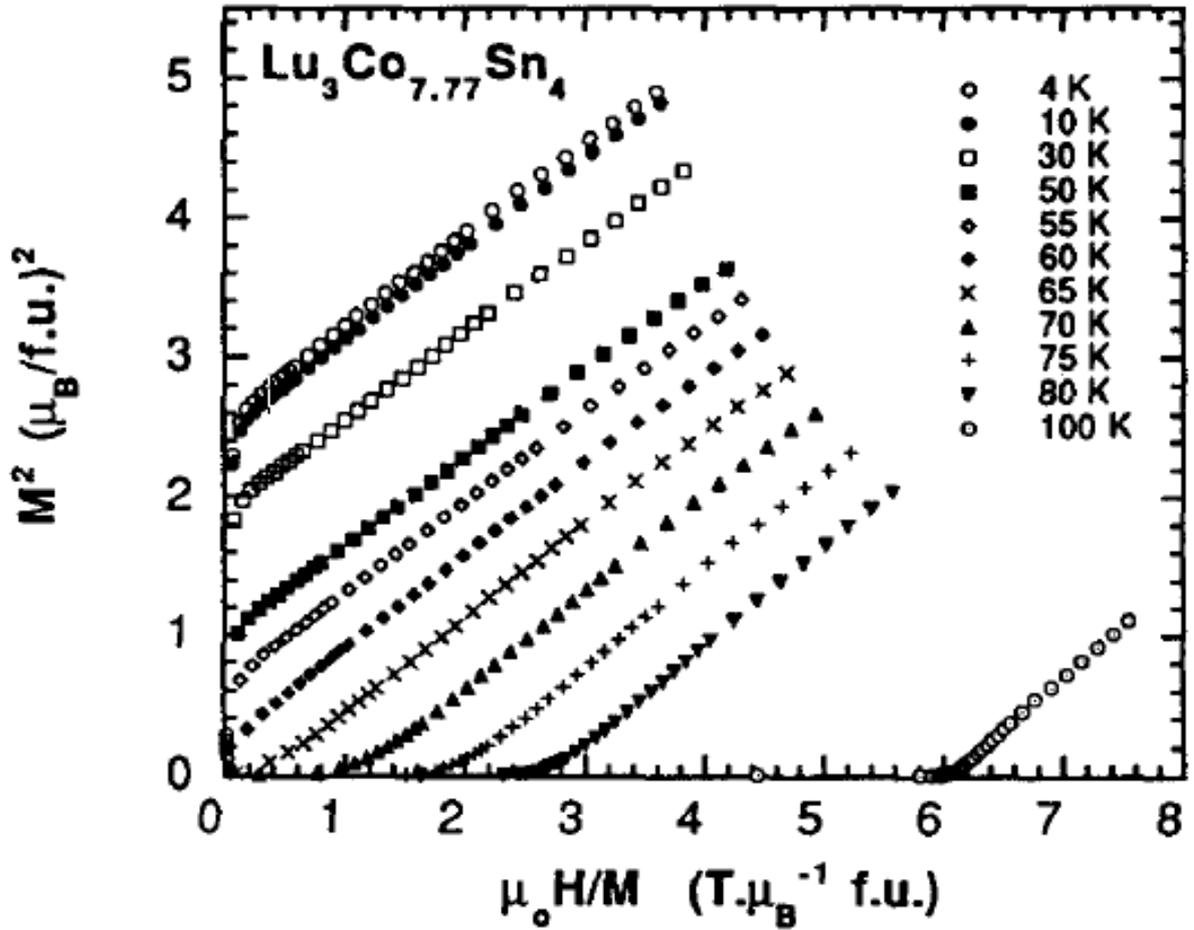


Figura 3.2: Gráfico $M^2 \times H/M$ para o composto $Lu_3Co_{7.77}Sn_4$. [44]

composto $MgAs$. T_{crit} é a temperatura crítica e H_{crit} o campo crítico, ambos definem o ponto crítico. FM é a região ferromagnética e PM a região paramagnética.

3.2 Teoria de Wohlfarth-Rhodes-Shimizu

Utilizando a teoria fenomenológica de Landau até sexta ordem, Wohlfarth-Rhodes-Shimizu [42] [52] [53] apresentam a energia magnética livre F para um sistema utilizando a magnetização M como parâmetro de ordem. Assim, para $F_0 = 0$:

$$F(M) = \frac{1}{2}aM^2 + \frac{1}{4}bM^4 + \frac{1}{6}cM^6 \quad (3.9)$$

Os diferentes estados magnéticos podem ser descritos variando os coeficientes a, b e c . Na formulação de Wohlfarth e Rhodes [52], verifica-se que sempre ocorre um mínimo de

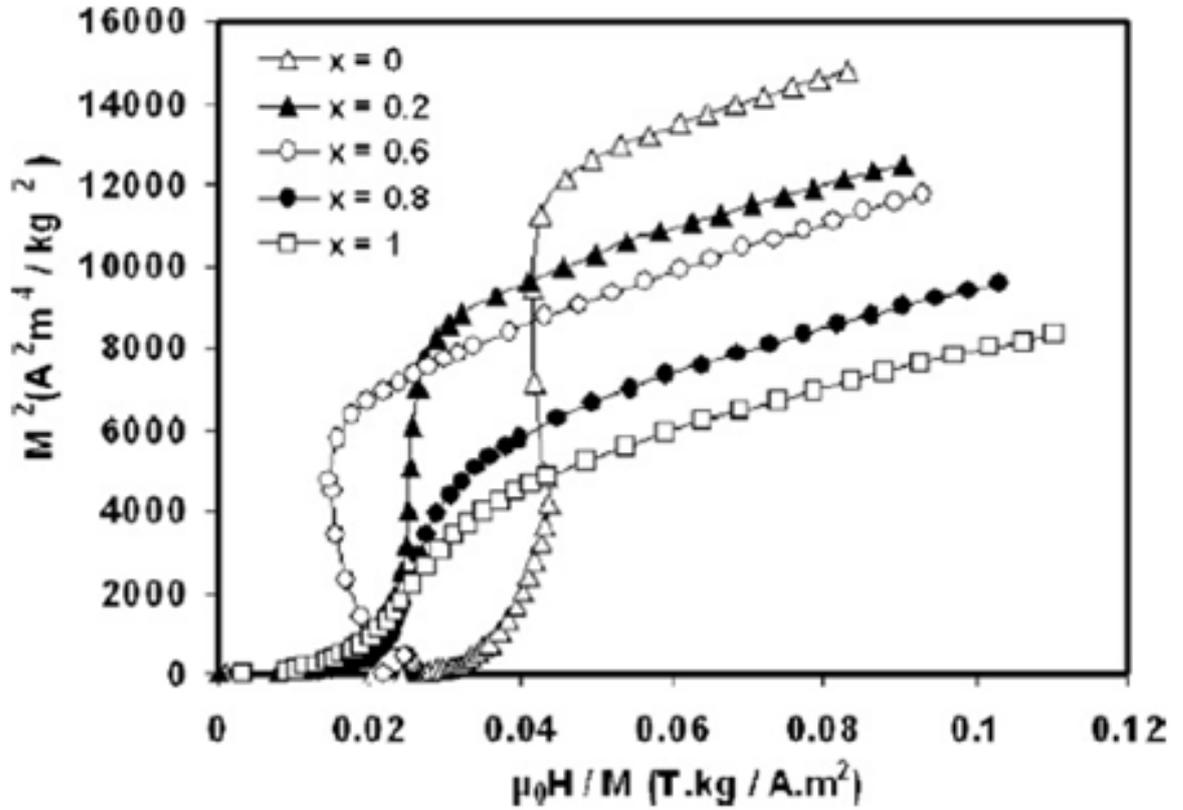


Figura 3.3: Gráfico $M^2 \times H/M$ para o composto $Er_{1-x}Dy_xCo_2$.

energia no estado não magnético quando $a > 0$. Tem-se ainda que se b for negativo o sistema terá uma transição de fase de primeira ordem em um valor crítico de campo magnético externo aplicado [24].

Não é possível obter analiticamente os valores dos coeficientes a, b e c , mas podemos encontrar uma relação entre eles que nos dá um intervalo na curva de magnetização. Definindo:

$$y = M^2 \quad (3.10)$$

$$F(M) = \frac{1}{2}ay + \frac{1}{4}by^2 + \frac{1}{6}cy^3 \quad (3.11)$$

Temos:

$$F(M) = y\left(\frac{1}{2}a + \frac{1}{4}by + \frac{1}{6}cy^2\right) \quad (3.12)$$

Dessa forma temos as soluções possíveis:

$$y = 0 \rightarrow M = 0, \quad (3.13)$$

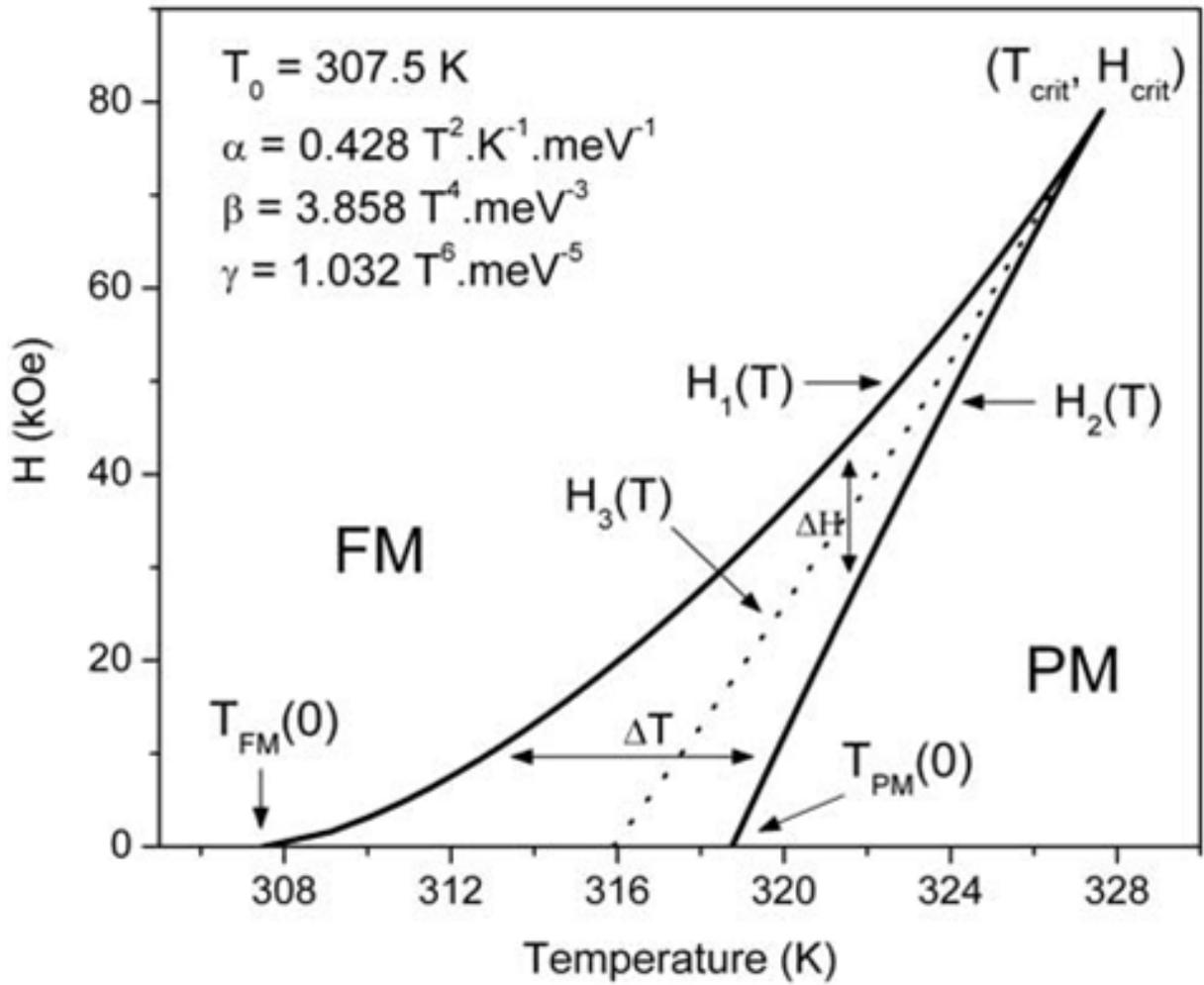


Figura 3.4: Diagrama $H \times T$ para o composto $MnAs$.

e para o segundo termo:

$$\frac{1}{2}a + \frac{1}{4}by + \frac{1}{6}cy^2 = 0 \quad (3.14)$$

As raízes são:

$$y = M_{\pm}^2 = \frac{1}{4a} \left(-b \pm \sqrt{b^2 - \frac{16}{3}ac} \right) \quad (3.15)$$

Para que a equação não tenha solução real, temos que:

$$b^2 - \frac{16}{3}ac < 0 \quad (\forall M) \quad (3.16)$$

ou

$$\frac{ac}{b^2} > \frac{3}{16} \quad (3.17)$$

Podemos ainda analisar o comportamento da curva de M , usando:

$$H(M) = \left(\frac{\partial F(M)}{\partial M} \right)_T \quad (3.18)$$

Para $H(M)$ monotonicamente crescente:

$$H = aM + bM^3 + cM^5 \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial H}{\partial M} = a + 3bM^2 + 5cM^4. \quad (3.20)$$

Para que a relação 3.18 seja verdadeira:

$$a + 3bM^2 + 5cM^4 \geq 0 \quad (\forall M) \quad (3.21)$$

Se a expressão não tiver raiz ($\Delta < 0$) ou tiver apenas uma raiz real ($\Delta = 0$), a função $H(M)$ será monotonicamente crescente.

$$a + 3bM^2 + 5cM^4 = 0 \quad (3.22)$$

$$a + 3by + 5cy^2 = 0 \quad (3.23)$$

$$\Delta = 9b^2 - 4.a.5.c \quad (3.24)$$

$$\Delta \leq 0 \quad (3.25)$$

$$9b^2 - 20ac \leq 0 \quad (3.26)$$

$$\frac{ac}{b^2} \geq \frac{9}{20} \quad (3.27)$$

Utilizando as relações 3.17 e 3.27 obtém-se a expressão para o critério de Shimizu para que ocorra a transição MM [42]:

$$\frac{3}{16} \geq \frac{ac}{b^2} \geq \frac{9}{20} \quad (3.28)$$

Se $ac/b^2 > 9/20$ o sistema estará na fase paramagnética; se $ac/b^2 < 3/16$ o sistema possui um mínimo estável.

É possível utilizar essa relação para observar graficamente o comportamento das curvas $F \times M$ da figura 3.5 e da curva $M \times H$ da figura 3.6.

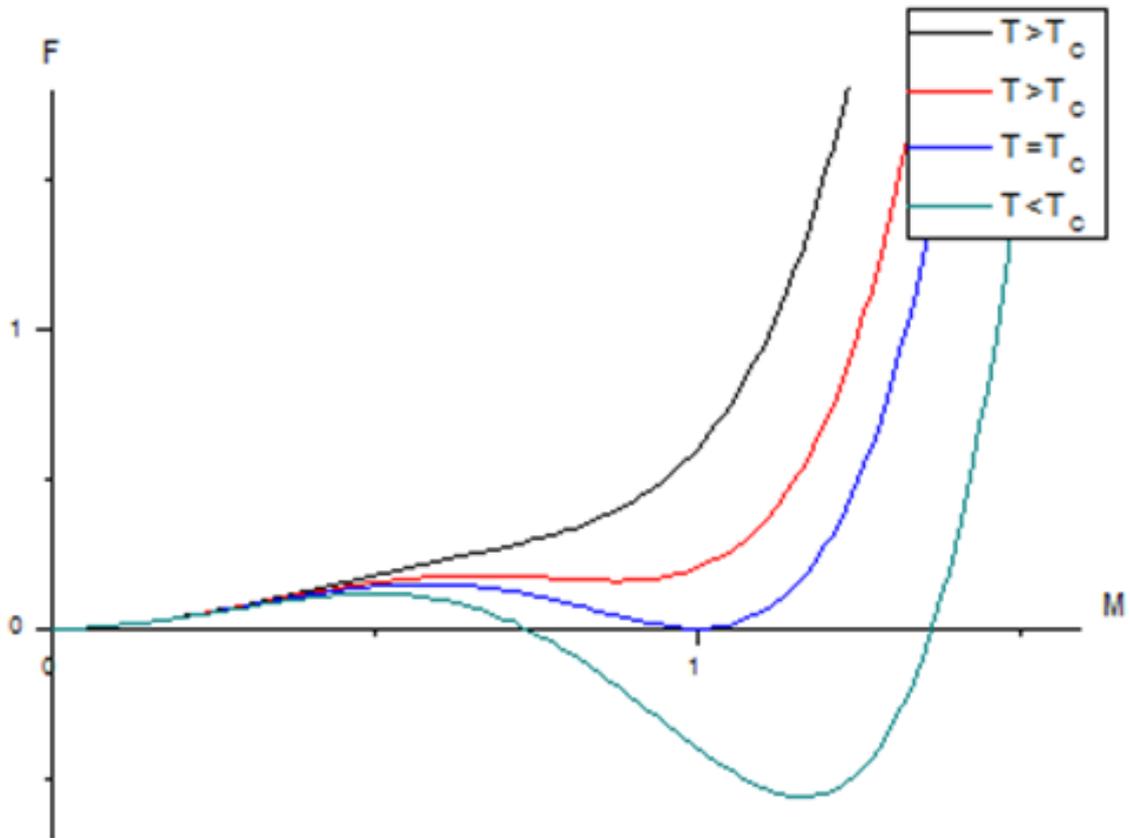


Figura 3.5: Energia livre em função da magnetização para diferentes temperaturas.

3.3 Metamagnetismo de elétrons itinerantes

Alguns compostos intermetálicos possuem transição de fase magnética, tanto em função da temperatura, quanto em função de um campo magnético externo aplicado. Esses materiais tem atraído a atenção não só de pesquisas relacionadas ao magnetismo fundamental, mas também para a aplicação em ciências dos materiais. Isso porque eles se apresentam como bons candidatos para a utilização em refrigeração magnética [37] [46]. Para compostos de terras-raras RCO_2 , onde $R = Dy, Ho, Er$, ocorre transição de primeira ordem para temperaturas abaixo de T_c . Acima de T_c , quando um campo é aplicado, ocorre uma transição MM. O EMC colossal está associado à transição de primeira ordem nos compostos RCO_2 [34]. Este fenômeno é denominado metamagnetismo de elétrons itinerantes.

Campos magnéticos elevados são utilizados para investigação fundamental do magnetismo. Um desses fenômenos é a transição MM induzida pela aplicação de um campo magnético externo em um sistema de elétrons d . Tanto no campo teórico quanto no experimental, são re-

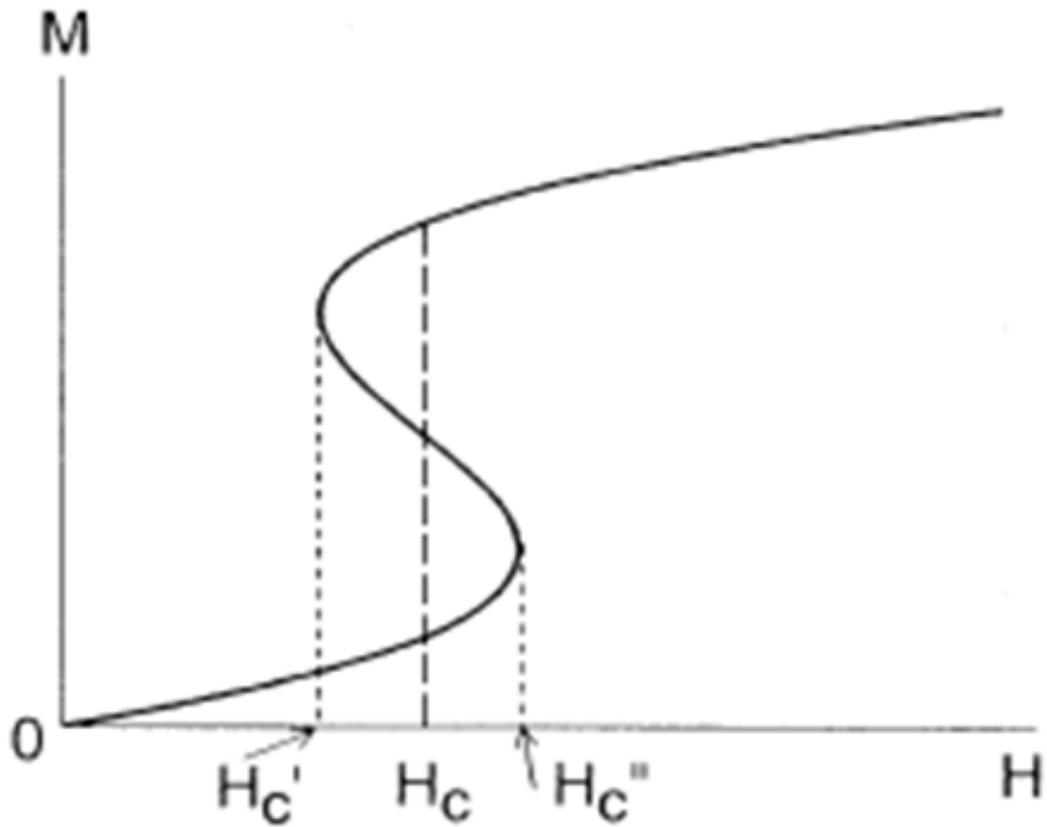


Figura 3.6: Magnetização em função do campo externo no intervalo $9/20 < ac/b^2 < 3/16$ [53]

alizados estudos de compostos *Co* com estruturas de fase de Laves. Alguns exemplos de compostos que apresentam paramagnetismo aumentado são *ScCo₂*, *YCo₂* e *LuCo₂*. Já a transição MM induzida do estado paramagnético para o estado ferromagnético, associada com a curva de histerese da magnetização, é observada apenas em baixas temperaturas para campos magnéticos de cerca de 70 T [53].

Observa-se um comportamento anômalo da densidade de estados dos elétrons da banda *d* próximo do nível de Fermi, o que indica que a transição MM está associada ao comportamento dos elétrons itinerantes, não podendo ser explicada numa abordagem de momentos localizados [53].

Utilizando a teoria de Landau até o termo M^6 , tem-se a equação do momento magnético em um campo **H**:

$$H = a(T)M + b(T)M^3 + c(T)M^5 \quad (3.29)$$

No modelo de elétrons itinerantes baseada na teoria de Ginzburg-Landau [31] [55], os

coeficientes de Landau podem ser renormalizados. Assim:

$$a(T) = a_0 + \frac{5}{3}b_0\xi_T(T)^2 + \frac{35}{9}c_0\xi_T(T)^4 \quad (3.30a)$$

$$b(T) = b_0 + \frac{14}{3}c_0\xi_T(T)^2 \quad (3.30b)$$

$$c(T) = c_0 \quad (3.30c)$$

Onde $\xi_T(T)^2$ é o valor médio quadrático da amplitude na teoria de elétrons itinerantes. Esse valor é proporcional a T para altas temperaturas e a T^2 quando T é pequeno. [54] Os coeficientes a_0, b_0 e c_0 são renormalizados para $T = 0$ e a flutuação dos *spins* com o campo magnético é desconsiderada. A fase MM ocorre quando são satisfeitas as condições:

$$a(T) > 0; b(T) < 0; c(T) > 0 \quad (3.31a)$$

$$\frac{3}{16} < \frac{a(T)c(T)}{b(T)^2} < \frac{9}{20} \quad (3.31b)$$

O valor crítico para o desaparecimento da fase MM ocorre quando $\frac{a_0c_0}{b_0^2} = \frac{9}{20}$. Nesse ponto o campo crítico é [54]:

$$H_0 = \frac{4}{5}|b_0|M_0^3, \quad (3.32)$$

e o momento magnético M_0 em H_0 é dado por [28]:

$$M_0 = \sqrt{\frac{3|b_0|}{10c_0}} \quad (3.33)$$

Por outro lado, a susceptibilidade magnética é dada por $(\frac{\partial a(T)}{\partial (\xi(T))^2})$, isso porque o termo $a(T)$ em 3.30a é inversamente proporcional a susceptibilidade e $\xi(T)^2$ é monotonicamente crescente em função de T . Assim:

$$\frac{\partial a_0}{\partial \xi_T(T)^2} = \frac{10}{3}b_0 + \frac{140}{9}c_0\xi_T(T)^2 = 0 \quad (3.34)$$

$$\frac{5}{3}b_0 + \frac{70}{9}c_0\xi_T(T)^2 = 0 \quad (3.35)$$

Logo:

$$\xi_T(T)^2 = \frac{3|b_0|}{14c_0} \quad (3.36)$$

Dividindo H e M na equação 3.29 por H_0 e M_0 e $\xi(T)^2$ nas equações 3.30a,3.30b e 3.30c por $\xi(T_{max})^2$ respectivamente, temos [54]:

$$\tilde{H} = \frac{25}{6}\tilde{a}(T)\tilde{M} - \frac{5}{4}\tilde{b}(T)\tilde{M}^3 + \frac{3}{8}\tilde{c}(T)\tilde{M}^5, \quad (3.37)$$

onde:

$$\tilde{H} = \frac{H}{H_0} \quad (3.38a)$$

$$\tilde{M} = \frac{M}{M_0} \quad (3.38b)$$

$$\tilde{T} = \left(\frac{\xi_T(T)}{\xi_T(T_{max})} \right)^2 = \left(\frac{T}{T_{max}} \right)^2 \quad (3.38c)$$

e ainda:

$$\tilde{a}(T) = \frac{a_0c_0}{b_0^2} - \frac{5}{14}\tilde{T}^2 + \frac{5}{28}\tilde{T}^4 \quad (3.39a)$$

$$\tilde{b}(T) = 1 - \tilde{T}^2 \quad (3.39b)$$

$$\tilde{c}(T) = 1. \quad (3.39c)$$

Com isso observamos que $\xi(T)^2$ é proporcional a T^2 . Também observa-se que os coeficientes de Landau $\tilde{a}(T)$, $\tilde{b}(T)$ e \tilde{c} são proporcionais somente a $\frac{a_0c_0}{b_0^2}$ e $\frac{T}{T_{max}}$.

Utilizando as equações de estado da seção anterior, é possível montar o diagrama de fases para a equação 3.37 para $a_0 > 0$, $b_0 < 0$ e $c_0 > 0$ [22]. Na região em que $\frac{a_0c_0}{b_0^2} < \frac{5}{28}$ ocorre transição de segunda ordem em \tilde{T}_c . Na região $\frac{5}{28} \frac{a_0c_0}{b_0^2} < \frac{3}{16}$ ocorre transição de primeira ordem em \tilde{T}_1 . A região MM desaparece em \tilde{T}_0 .

A figura 3.8 apresenta a relação entre a temperatura e o campo crítico para $\frac{a_0c_0}{b_0^2} = 0,185$ [54]. Nesse caso, verifica-se que o campo crítico aumenta com a temperatura até um valor máximo e sofre uma redução antes do final da região de transição MM (linha pontilhada). Esse comportamento é denominado ferromagnetismo reentrante [54], ou seja, com o aumento da

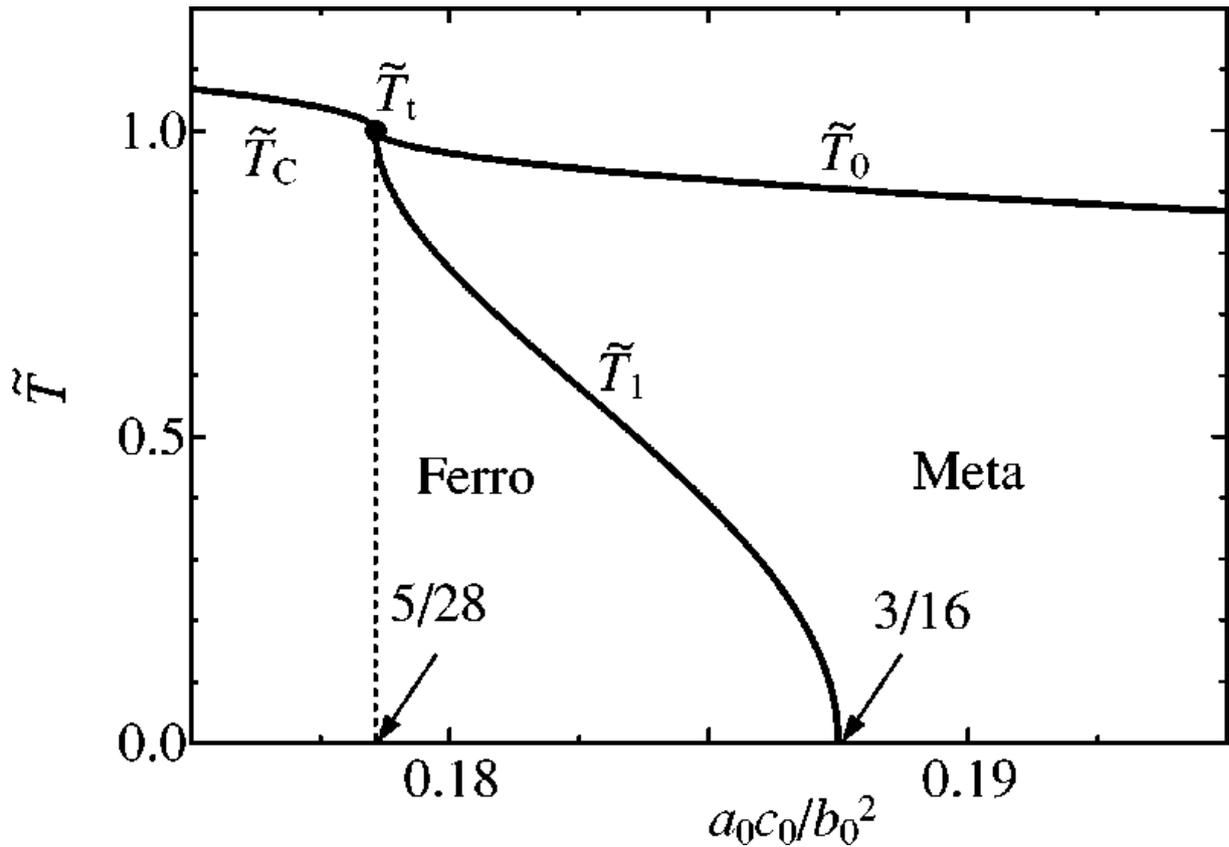


Figura 3.7: Diagrama de fases de \tilde{T} em função de $\frac{a_0 c_0}{b_0^2}$ [54].

temperatura ocorre um desalinhamento dos *spins* e na sequência eles voltam a se alinhar.

3.4 Teoria de Stoner

Em um metal, os elétrons da banda de condução podem mover-se por todo o cristal. Considerando que as propriedades magnéticas de alguns materiais são consequência das propriedades magnéticas dos elétrons da banda de condução, torna-se coerente analisarmos o magnetismo da banda de condução ou magnetismo itinerante [35]. Utilizando-se a análise de um sistema itinerante torna-se necessário observar o critério de Stoner.

Considerando que cada elétron possui uma carga e campo magnético, e que esse campo magnético possui orientação oposta para elétrons *up* e *down*, se o número de elétrons *up* e *down* for igual, o material será magneticamente nulo. O cálculo do critério de Stoner pode ser obtido através da análise da energia total de um sistema em que o número de elétrons *up* é diferente do número de elétrons *down*. Utilizando a teoria de campo médio, na qual considera-se que

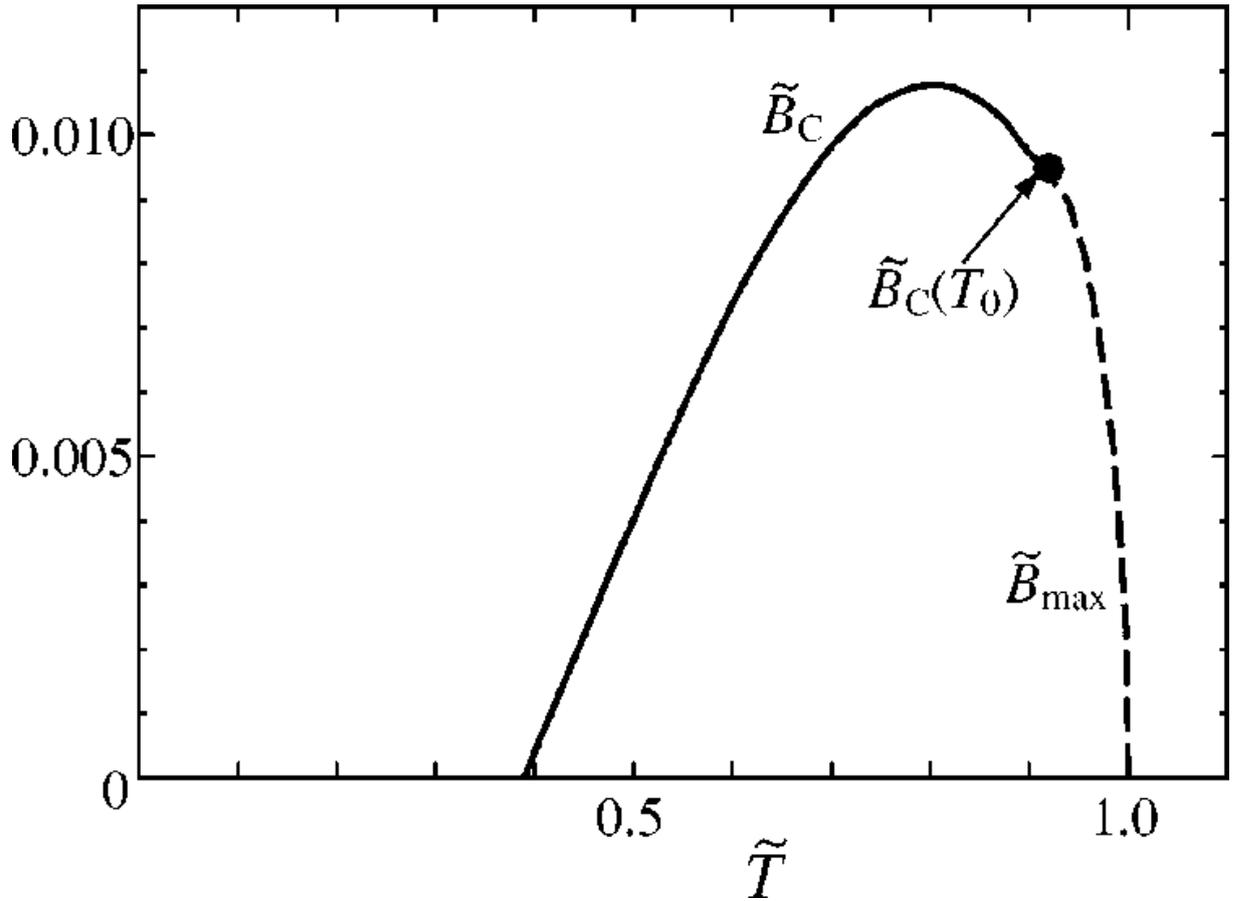


Figura 3.8: Relação entre temperatura e o campo crítico para $\frac{a_0 c_0}{b_0^2} = 0,185$ [54].

cada elétron está sujeito ao campo magnético médio de todos os elétrons da rede, teremos uma energia cinética dada por:

$$\Delta E_K = \frac{1}{2} g(E_F) \cdot (\delta E)^2 \quad (3.40)$$

e o número de elétrons *up* e *down* são:

$$n_{\uparrow} = \frac{1}{2} (n + g(E_F) \cdot \delta E) \quad (3.41a)$$

$$n_{\downarrow} = \frac{1}{2} (n - g(E_F) \cdot \delta E). \quad (3.41b)$$

A energia magnética é dada por:

$$E_M = -\frac{1}{2} U (g(E_F) \cdot \delta E)^2, \quad (3.42)$$

onde U representa a interação coulombiana entre elétrons do mesmo sítio que obrigatoriamente possuem *spins* opostos pelo princípio de exclusão de Pauli:

$$U = \mu_0 \mu_B^2 \lambda \quad (3.43)$$

e $g(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi. Assim a energia total é:

$$\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_M \quad (3.44)$$

$$\Delta E = \frac{1}{2}g(E_F) \cdot (\delta E)^2 + \left(-\frac{1}{2}U (g(E_F) \cdot \delta E)^2 \right) \quad (3.45)$$

$$\Delta E = \frac{1}{2}g(E_F) \cdot (\delta E)^2 - \frac{1}{2}U ((g(E_F))^2) \cdot (\delta E)^2 \quad (3.46)$$

$$\Delta E = \frac{1}{2}g(E_F) \cdot (\delta E)^2 (1 - U g(E_F)). \quad (3.47)$$

A diferença entre elétrons *up* e *down* é:

$$n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = \frac{1}{2}(n + g(E_F)\delta E) - \frac{1}{2}(n - g(E_F)\delta E) \quad (3.48)$$

$$n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = g(E_F)\delta E. \quad (3.49)$$

A energia magnética em função da magnetização é:

$$\Delta E_M = - \int_0^M \mu_0 \lambda M' dM' = -\frac{1}{2}\mu_0 \lambda M^2 \quad (3.50)$$

como $M = \mu_B(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$, temos que:

$$\Delta E_M = -\frac{1}{2}\mu_0 \lambda \mu_B^2 (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})^2 \quad (3.51)$$

Quando $\Delta E > 0$ a energia total do sistema será mínima para $M = 0$, ou seja, não ocorre magnetização. Se $\Delta E < 0$ a energia será mínima para $M \neq 0$ e assim o estado magnético será favorecido. Com isso temos que a solução magnética ocorrerá quando:

$$\frac{1}{2}g(E_F) \cdot (\delta E)^2 (1 - U g(E_F)) < 0. \quad (3.52)$$

Assim obtém-se a expressão do critério de Stoner:

$$Ug(E_F) > 1. \quad (3.53)$$

Esta condição para a instabilidade da fase PM requer que os efeitos da repulsão coulombiana U sejam fortes e que a densidade de estados no nível de Fermi $g(E_F)$ seja grande [6].

3.5 Modelo Adotado

A presença simultânea de momentos localizados interagentes e do magnetismo itinerante produz um comportamento que é refletido nas propriedades magnetocalóricas dos materiais intermetálicos [48].

As propriedades magnéticas destes compostos podem ser descritas quantitativamente a partir do Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_U + \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_h, \quad (3.54)$$

onde:

$$\mathcal{H}_t = - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}, \quad (3.55)$$

corresponde à energia cinética da banda d na aproximação “*tight-binding*” (TB);

$$\mathcal{H}_U = \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}, \quad (3.56)$$

descreve a correlação coulombiana da banda d em um sítio duplamente ocupado por elétrons de *spin* opostos, conforme o princípio de exclusão de Pauli;

$$\mathcal{H}_K = -J_K \sum_i S_i s_i, \quad (3.57)$$

descreve a interação de troca local entre os *spins* localizados (f) e itinerantes (d) no mesmo sítio, esse termo determina a ordem magnética;

$$\mathcal{H}_H = -\frac{1}{2} J_H \sum_{i,j} S_i S_j, \quad (3.58)$$

corresponde à interação de Heisenberg entre spins localizados em sítios vizinhos;

$$\mathcal{H}_h = -g_f h \sum_i S_f^z - g_d h \sum_i S_d^z, \quad (3.59)$$

descreve o efeito de um campo magnético externo H sobre os elétrons localizados e itinerantes, em que f corresponde à um terra rara (Y, Gd) e d corresponde à um metal de transição (Fe, Ni, Co)

O modelo utilizado é trabalhado com valores da interação entre os elétrons (U) próximos do seu valor crítico, esse valor é estabelecido pelo critério de Stoner 3.53. Assume-se ainda que o material é condutor e desconsidera-se as interação que envolvem os momentos magnéticos localizados, assim J_K e J_H são nulos.

Nesse caso hamiltoniano efetivo na teoria de Stoner pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \sum_{i\sigma} h_\sigma^{eff} n_{i\sigma} \quad (3.60)$$

onde t_{ij} é o parâmetro de hopping, $h_\sigma^{eff} = \sigma h - U \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle$ é o campo efetivo local, U corresponde a interação de troca entre os elétrons e $h = \mu_B \cdot B$.

O primeiro termo do lado direito da equação corresponde à aproximação do modelo TB e o segundo termo ao modelo de Hubbard de campo médio e o campo externo aplicado.

O modelo TB é uma aproximação usada para o cálculo da estrutura eletrônica de sólidos, no qual o cristal é descrito em termos de uma superposição linear de orbitais atômicos. O modelo TB incorpora correções na descrição de átomos isolados devido à pequena superposição das funções de onda.

O modelo de Hubbard em campo médio é melhor utilizado para descrever a banda de condução associada ao orbital d do metal de transição. É importante ressaltar que o tratamento de campo médio deste modelo implica em bandas rígidas e corresponde à teoria de Stoner para o magnetismo itinerante. Considera-se ainda a interação entre o *spin* do elétron com o campo molecular da rede $-U \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle$, o que implica em um deslocamento auto-consistente da banda rígida.

A entalpia magnética por sítio é dada por:

$$E = \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{N} - U \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle \quad (3.61)$$

e também pode ser obtida pela integral

$$E = \sum_{\sigma} \int \epsilon f(\epsilon) \rho_0 \left(\epsilon + h_{\sigma}^{eff} \right) d\epsilon, \quad (3.62)$$

onde

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \int f(\epsilon) \rho_0 \left(\epsilon + h_{\sigma}^{eff} \right) d\epsilon \quad (3.63)$$

$\rho(\epsilon)$ corresponde a densidade de estados na ausência de U e h , $f(\epsilon)$ corresponde a distribuição de Fermi-Dirac e a magnetização $m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$.

A partir do modelo proposto é possível calcular a variação de entropia do material utilizando o calor específico e a magnetização.

3.6 Compostos Magnéticos Itinerantes

O estudo das propriedades magnéticas de ligas RM_2 , onde R corresponde a um terra-rara e M a um metal de transição, é um campo muito abordado em pesquisas recentes. Embora a grande maioria das ligas possuam estruturas de fase de Laves do tipo cúbica de face centrada e valores semelhantes para os parâmetros de rede, eles possuem grandes variações no comportamento magnético. Podemos observar essas variações quando comparamos algumas ligas. O ferro é magnético nos compostos RFe_2 e a T_c é sempre alta. Nesses compostos o momento magnético do ferro é quase constante: da ordem de $1,45 \mu_B$ no YFe_2 e $LuFe_2$ e chega a $1,6 \mu_B$ no $GdFe_2$ [19]. Por outro lado, o níquel nunca é magnético nos compostos RNi_2 . YNi_2 e $LuNi_2$ são paramagnetos de Pauli e possuem T_c particularmente baixas. Compostos RCO_2 possuem comportamento intermediário. Os átomos de cobalto só possuem momento magnético se ligados a um terra-rara [11]. Assim YCo_2 e $LuCo_2$ exibem paramagnetismo de Pauli e a magnetização do cobalto é em torno de $1\mu_B$ nos outros compostos [30]. Estas propriedades fazem dos compostos RM_2 compostos particularmente interessantes para o estudo do magnetismo na banda 3d. Transições magnéticas geralmente são de segunda ordem, mas alguns compostos apresentam-se como exceção à essa regra, como por exemplo $DyCo_2$ [20], $HoCo_2$ [5] e $ErCo_2$ [38] que apresentam transições de primeira ordem. Do ponto de vista teórico, os compostos a base de cobalto estão entre os mais estudados. Para explicar o comportamento paramagnético desses compostos, Bloch e Lemeire [5] desenvolveram uma teoria baseada no modelo de elétrons itinerantes. O cobalto não possui momento magnético intrínseco, mas sim momento induzido na

banda d devido ao terra-rara. Na mesma linha, Bloch et al [4] relacionaram a ordem de transição do RCO_2 com o comportamento da susceptibilidade magnética em campos magnéticos elevados. Eles sugerem que o nível de Fermi de YCo_2 encontra-se em um mínimo de densidade de estados.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados numéricos para o EMC e a transição de fase MM. Estes resultados podem ser aplicados a materiais intermetálicos contendo elementos de terras-raras e metais de transição, como, por exemplo, o cobalto.

Foi utilizado o modelo de ligações fortes, considerando o “*hopping*” entre os primeiros vizinhos em uma rede cúbica simples, caracterizada por uma largura de banda $W = 12t$, com $t_{ij} = t$.

4.1 Transição de Fase Metamagnética

Há uma região entre as fases ferromagnética (FM) e paramagnética (PM) em que as duas podem coexistir. Isso significa que se um material, inicialmente PM, sofrer a ação de um campo magnético externo que supere o valor necessário para passar à fase FM, mas ainda assim permanecer na fase PM, ele estará em equilíbrio metaestável, ou seja, existe uma solução de menor energia (estável) mas o sistema pode permanecer em uma outra solução (metaestável). A situação de equilíbrio metaestável também ocorre se a fase inicial for a FM.

A figura 4.1 apresenta a magnetização $m(h)$ obtida de um material por meio de cálculo auto-consistente. Nela observa-se uma inversão da simetria para valores de h próximos de zero. A magnetização possui uma simetria ímpar ($m(-h) = -m(h)$) e a função torna-se monotonicamente crescente em valores próximos de $m = 0,6$. O valor de $m = 1$, que corresponde à saturação, ocorre apenas para valores muito elevados de h . Por outro lado observa-se que inicialmente ocorre uma elevação muito grande de m mesmo para valores de h pequenos.

Analisando a figura 4.1 em uma escala menor, é possível verificar o comportamento de

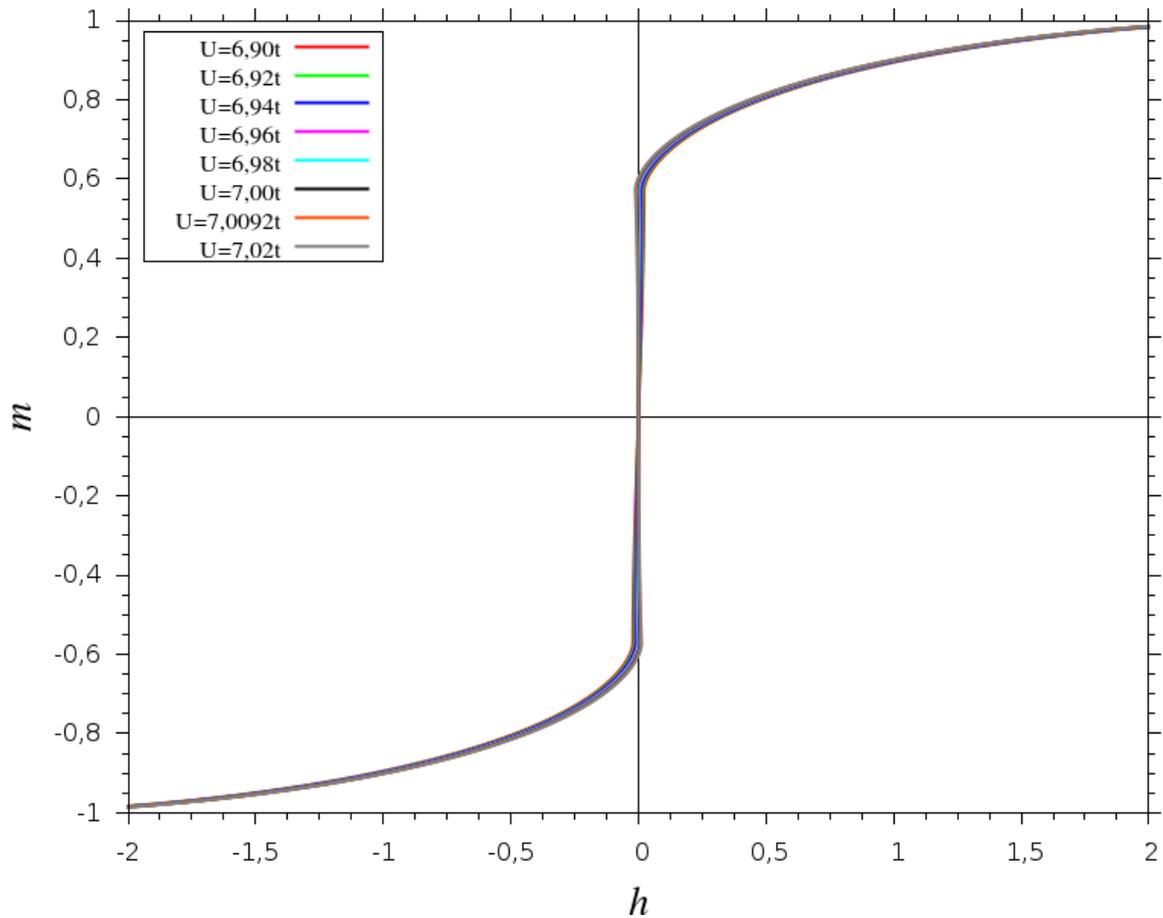


Figura 4.1: Magnetização em função de um campo externo no intervalo $-2 < h < 2$

$m(h)$ em regiões próximas de $h = 0$. Para valores suficientemente grandes de U ocorre o aparecimento de uma fase FM com magnetização espontânea em baixas temperaturas, respeitando assim o critério de Stoner (eq. 3.53).

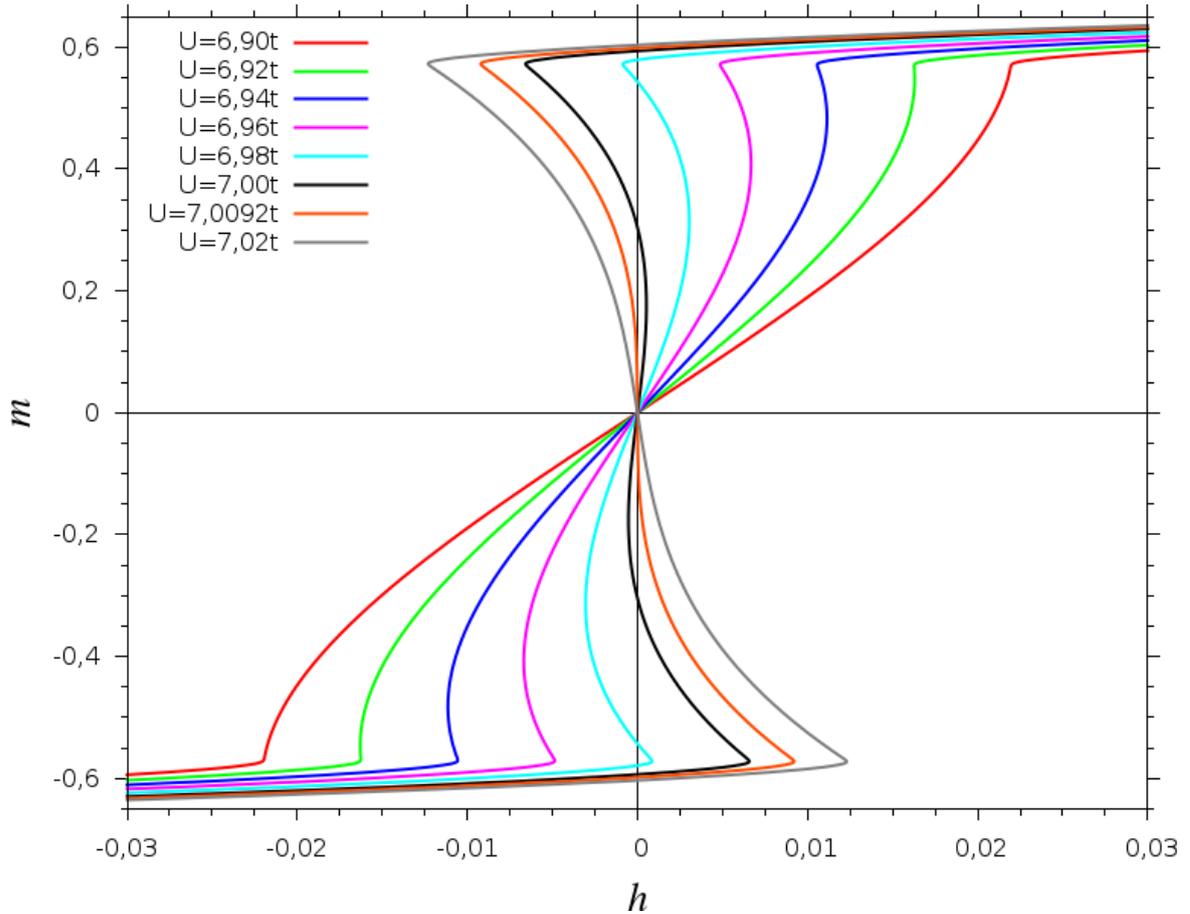


Figura 4.2: Magnetização em função de um campo externo no intervalo $-0,03 < h < 0,03$

Na figura 4.2 é observado que existe mais de um valor de m quando h está próximo de zero. Nesse caso é possível que o material esteja na fase FM ou PM para um mesmo valor de h . Essa é a região onde pode correr o equilíbrio metaestável. A solução metaestável corresponde a região de separação entre as fases FM e PM. As regiões também podem ser estáveis ou instáveis, dependendo da variação da energia livre de Gibbs:

$$\Delta G(T, h) = - \int_0^h m(T, h) dh \quad (4.1)$$

A região da figura 4.2, onde $m(h)$ tem inclinação negativa corresponde a soluções instáveis. Onde $m(h)$ tem inclinação positiva a solução é estável. A partir do ponto de inflexão próximo a $m = \pm 0,6$, a solução é FM estável, esse ponto é chamado de h^* . O valor de h^* deve ser determinado a partir da construção de Maxwell [8].

Analisando isoladamente apenas uma curva da figura 4.2, tem-se a 4.3. Nesta observa-se os máximos e mínimos locais de $h(m)$ indicados pelo ponto **A** e **B**. O ponto **B** indica o valor

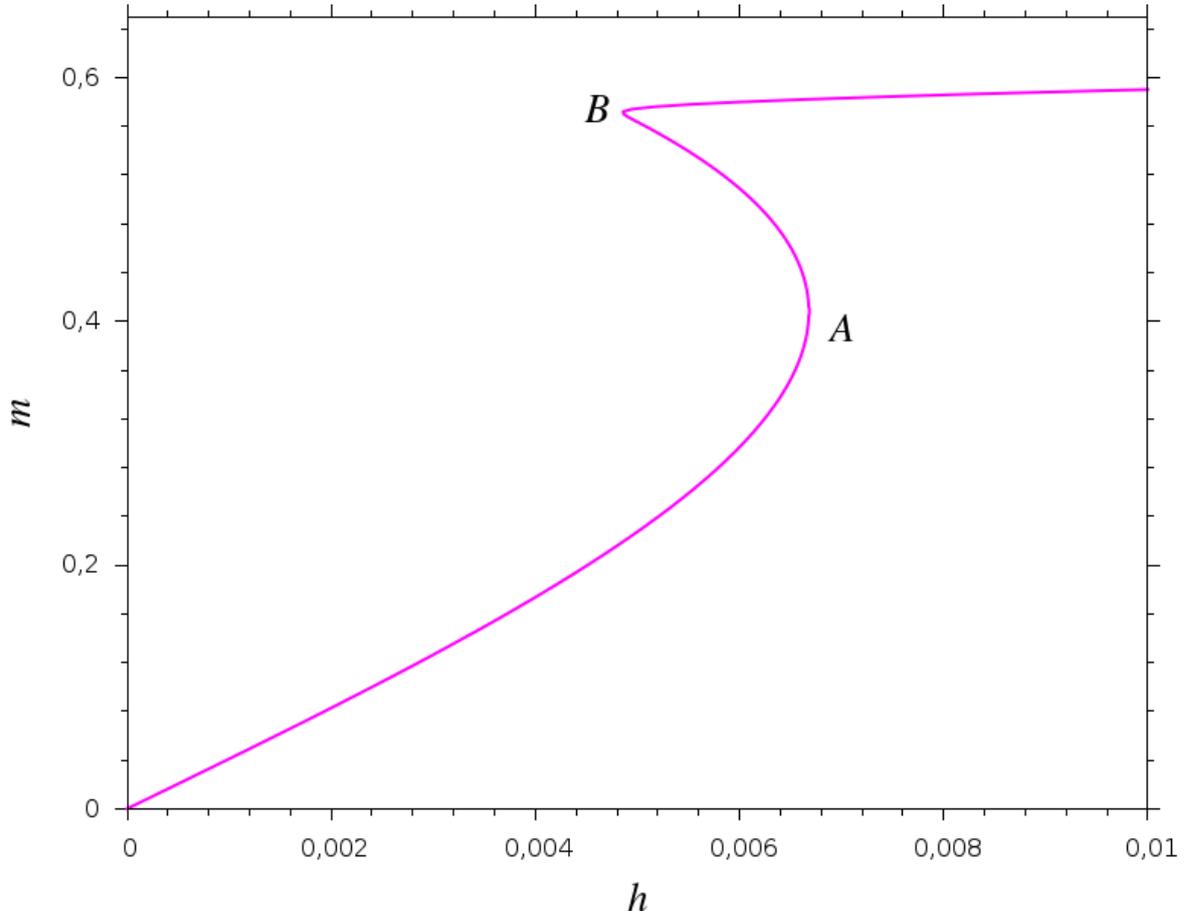


Figura 4.3: Magnetização em função de um campo externo no intervalo $0 < h < 0,01$ para $U = 6,96t$

mínimo de h para ocorrer a transição de fase. A derivada da função na origem indica se região M é instável ou estável. Se a derivada $\left(\frac{dm}{dh}\right)$ for positiva será estável, se for negativa instável. Entretanto é importante ressaltar que essa regra só tem validade se $\left(\frac{dm}{dh}\right)$ divergir em A pois do contrário a região M deixará de existir.

O critério de Stoner, segundo a equação 3.53. é satisfeito para $U_0 = 7,0092t$, uma vez que a densidade de estados no nível de Fermi é $\rho(E_F) = 0,14267$. Nesse ponto a solução FM aparece para $h = 0$, ou seja, a fase magnética ocorre sem a aplicação de um campo externo. Isso corresponde a uma divergência na susceptibilidade magnética $\left(\chi = \frac{\partial m}{\partial h}\right)$, como pode observado na figura 4.2

A figura 4.4 representa a variação da energia livre de Gibbs em função de h para diferentes valores de U . Nesse caso, é possível observar que a transição MM pode ocorrer apenas para uma determinada faixa de valores de U .

Observa-se que a região de transição não aparece para $U = 6,92t$ indicando uma transição

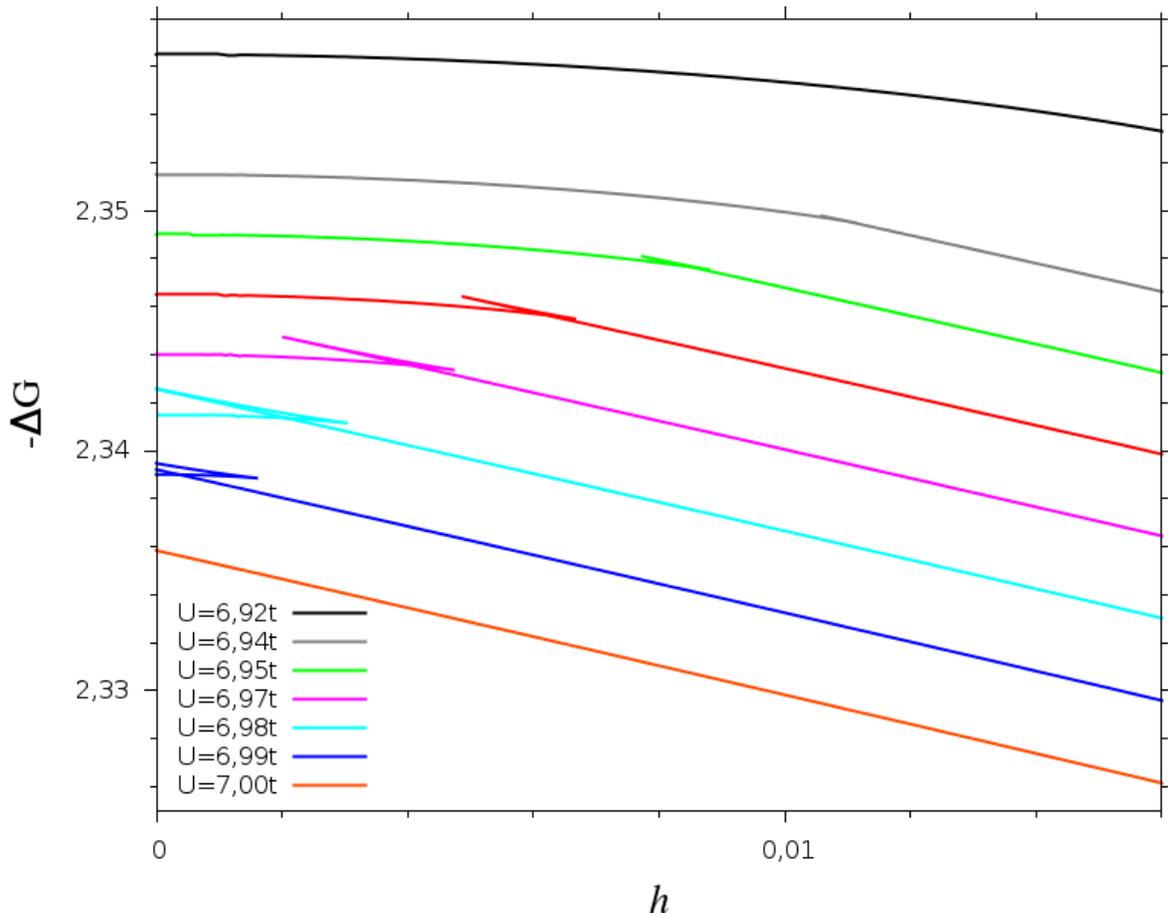


Figura 4.4: variação da energia livre de Gibbs 4.1 como função de h para alguns valores de T

de segunda ordem para esse valor. Aumentando o valor de U observa-se um aumento da região de transição e uma diminuição dos valores de ΔG e h para as regiões onde a transição ocorre. A maior região de transição MM ocorre para valores de U em torno de $6,97t$. A partir desse valor a região volta a diminuir, sendo que para a curva de $U = 7,00t$ não é mais possível observá-la.

Analisando isoladamente uma isoterma (fig. 4.5) pode-se identificar o comportamento da variação da energia livre de Gibbs como função de h para T (eq. 4.1). Na região **A** o material está na fase FM e na região **S** está na fase PM. Acompanhando o comportamento do material seguindo ΔG de **A** para **S** tem-se a região entre **B** e **R** com mais de uma solução possível. Considerando que ΔG evoluiu de **A** para **O**, a região de transição de fase aparecerá em **B**, mas como **B** é um ponto de menor energia, em relação à **M**, a solução FM ainda permanece mais favorecida. O mesmo irá ocorrer em relação aos pontos **L** e **N**. O ponto **D,O** corresponde ao ponto de transição de fase. A partir desse ponto qualquer instabilidade poderá gerar a ocorrência de transição de fase. Essa região é a região M do diagrama. Isso significa que o material poderá

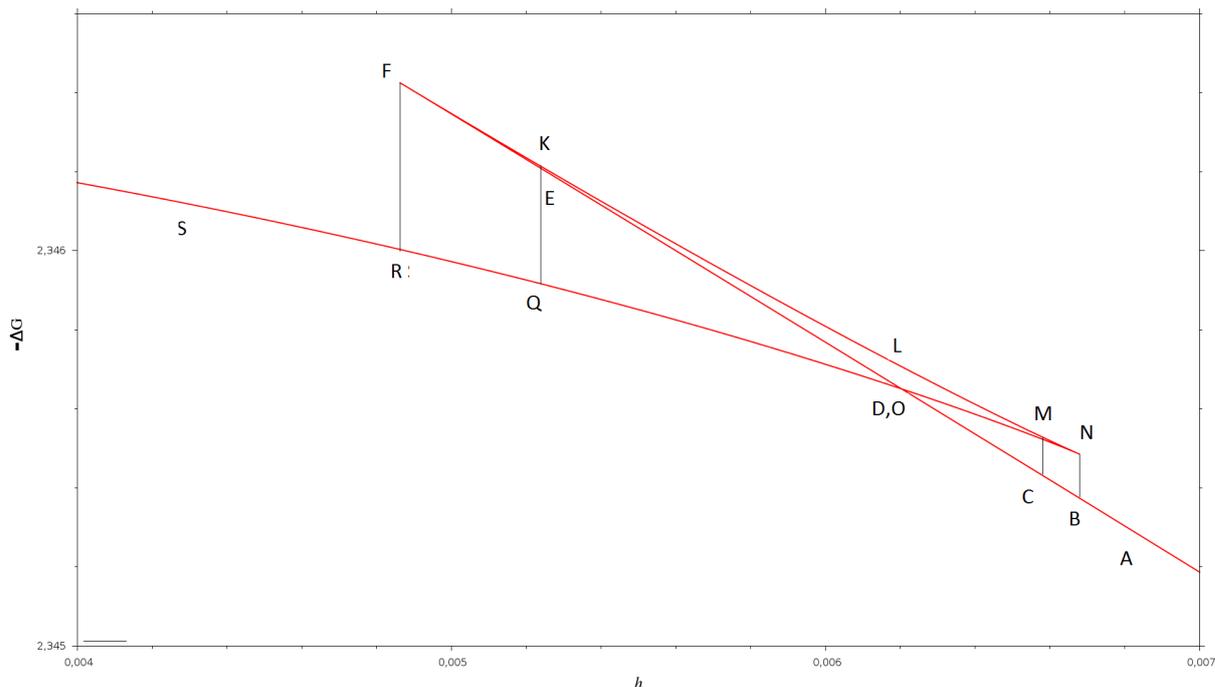


Figura 4.5: variação da energia livre de Gibbs (eq. 4.1) como função de h para T fixo para $U = 6,97t$

estar na região entre **D** e **E**, onde a menor energia é na fase PM, mas permanecer na fase FM, até, no máximo, o ponto **E**. O mesmo fenômeno pode acontecer quando o material evoluir da região PM, situada em **S**, em direção à **M**. Nesse caso poderá permanecer na fase PM entre os pontos **O** e **M**. A região da linha **FKLMN** corresponde a uma região de máximo de ΔG o que significa uma região de instabilidade.

A figura 4.6 apresenta o diagrama de fases $h - U$ em termos de t/U . O ponto **P** indica o final da região de transição MM que corresponde ao par de valores críticos de h e U , denominados h_c e U_c , após esse ponto a transição de primeira ordem deixa de ocorrer e passa a haver transição de segunda ordem. A linha vermelha (h^*) é obtida pela construção de Maxwell e corresponde à delimitação entre as fases estáveis e metaestáveis. As linhas azuis indicam a delimitação da região instável. A da esquerda (h_p) corresponde ao mínimo da fase PM e a da direita (h_f) corresponde ao máximo da fase FM. O valor de U correspondente ao critério de Stoner (U_0) é o menor valor possível da fase PM, este valor corresponde ao ponto da curva h_p para $h = 0$. A região delimitada por h_f e h_p é chamada de região de metaestabilidade (**M**).

Considerando um material inicialmente na fase FM na região onde pode ocorrer a transição de 1ª ordem, isto é, valores menores do que h_p . Diminuindo o valor de U e mantendo h constante haverá um deslocamento horizontal para a direita. Nesse caso o material permanecerá na

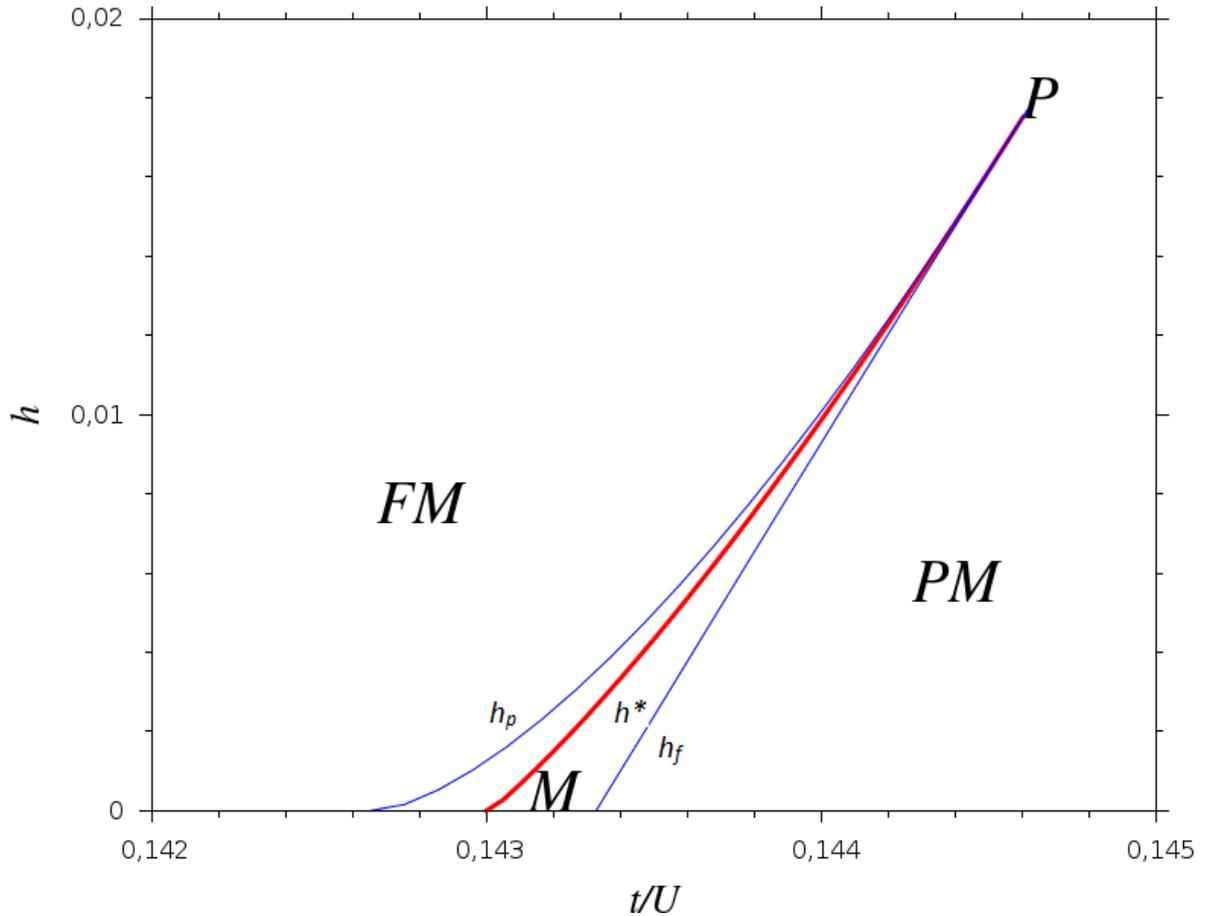


Figura 4.6: Magnetização m em função do inverso da interação coulombiana (t/U)

fase FM até h^* . Caso não haja perturbações poderá permanecer FM até h_f e a partir dessa linha será PM. De maneira análoga, se a fase inicial for PM poderá permanecer nesta fase até a linha h_p .

Assim a solução PM é estável para valores de h menores do que h^* e instável para valores de h entre h^* e h_p . Já a solução FM é estável para valores de h maiores do que h^* e instável para valores de h entre h^* e h_f . A transição de fase em h^* é de primeira ordem, caracterizada pela descontinuidade na magnetização e na entropia.

Para valores ainda menores de U ocorre uma aproximação dos valores críticos (U_c, h_c), onde a transição de fase será de segunda ordem. Para alguns valores de U próximos a U_c a energia livre de Gibbs possui mais de um valor possível, nesse caso podem ocorrer soluções metaestáveis. As isothermas estáveis são as curvas que apresentam descontinuidade precisamente em h^* , nesse pontos as fases FM e PM possuem a mesma energia livre de Gibbs.

A figura 4.7 apresenta as isothermas estáveis para diferentes temperaturas para $U = 6,97t$.

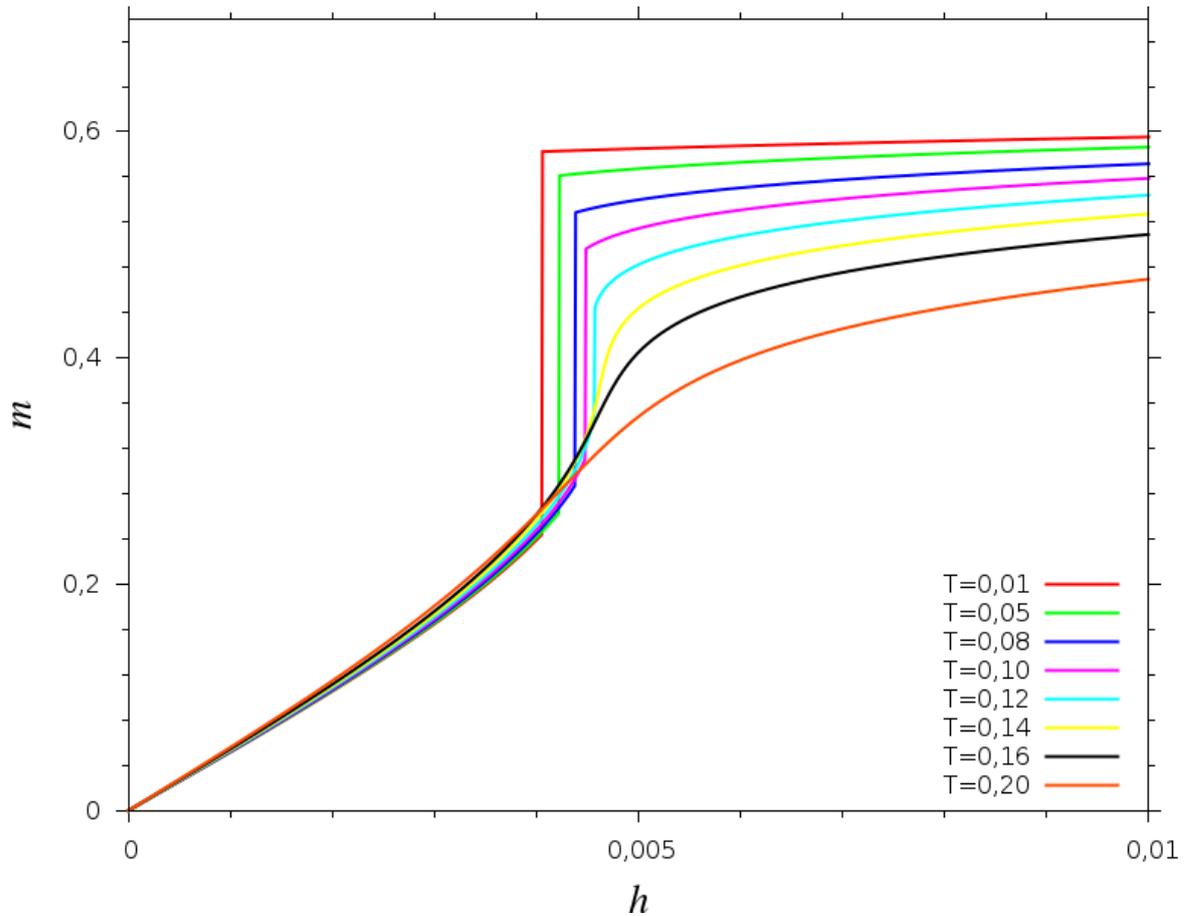


Figura 4.7: Isotermas estáveis para $U = 6,97t$.

Elas apresentam descontinuidade da função $m(h)$ para valores menores de temperatura. Essa descontinuidade da magnetização (δm) ocorre no valor de h correspondente a h^* na figura 4.6. Tal descontinuidade indica uma transição de primeira ordem. Com o aumento da temperatura, a faixa de descontinuidade diminui até tornar-se uma curva contínua indicando uma transição de segunda ordem. Esse mesmo comportamento também é observado na figura 4.2, onde as curvas tornam-se monotonicamente crescentes para temperaturas elevadas.

A descontinuidade da magnetização em torno da linha de coexistência é um parâmetro associado à transição de fase MM, indicando que ocorre uma mudança da fase FM para a PM ou vice versa.

Além da descontinuidade na magnetização também ocorre na entropia δS nas regiões próximas da linha de coexistência. A descontinuidade na entropia é calculada à partir da equação de Clausius-Clapeyron:

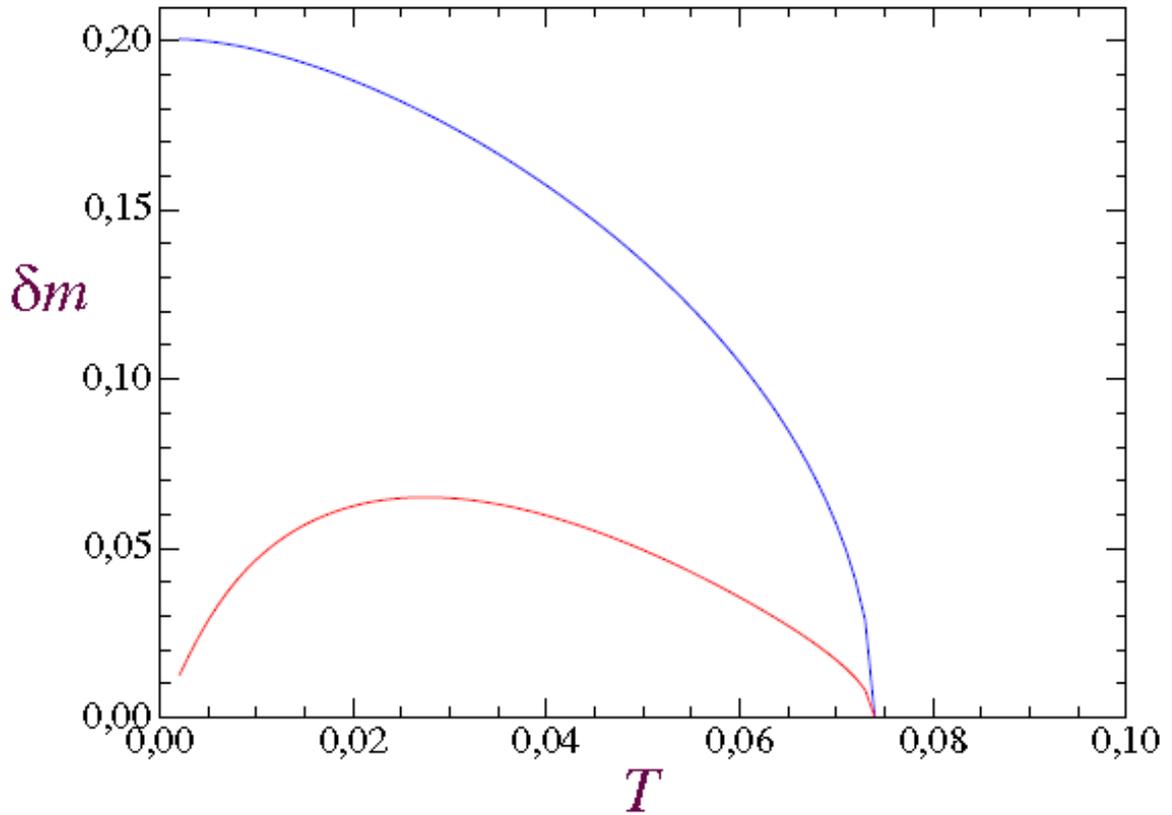


Figura 4.8: Descontinuidade da magnetização (curva superior) em h^* em função da temperatura para $U = 6,95t$. A curva inferior representa a descontinuidade da entropia (multiplicada por 100)

$$\delta S = -\delta m \frac{dh^*}{dT}. \quad (4.2)$$

As duas curvas estão representadas na figura 4.8.

Outra maneira de visualizar a região de transição MM é com as curvas de magnetização em função da temperatura na ausência de campo externo. A figura 4.9 apresenta as curvas de magnetização em torno de U_0 , nesse caso observa-se a existência de uma região de descontinuidade para valores de U menores do que $7,0092t$, o que está de acordo com o critério de Stoner, indicando uma transição de primeira ordem e as curvas contínuas para valores maiores do que $7,0092t$ que indicam ocorrência de transição de segunda ordem.

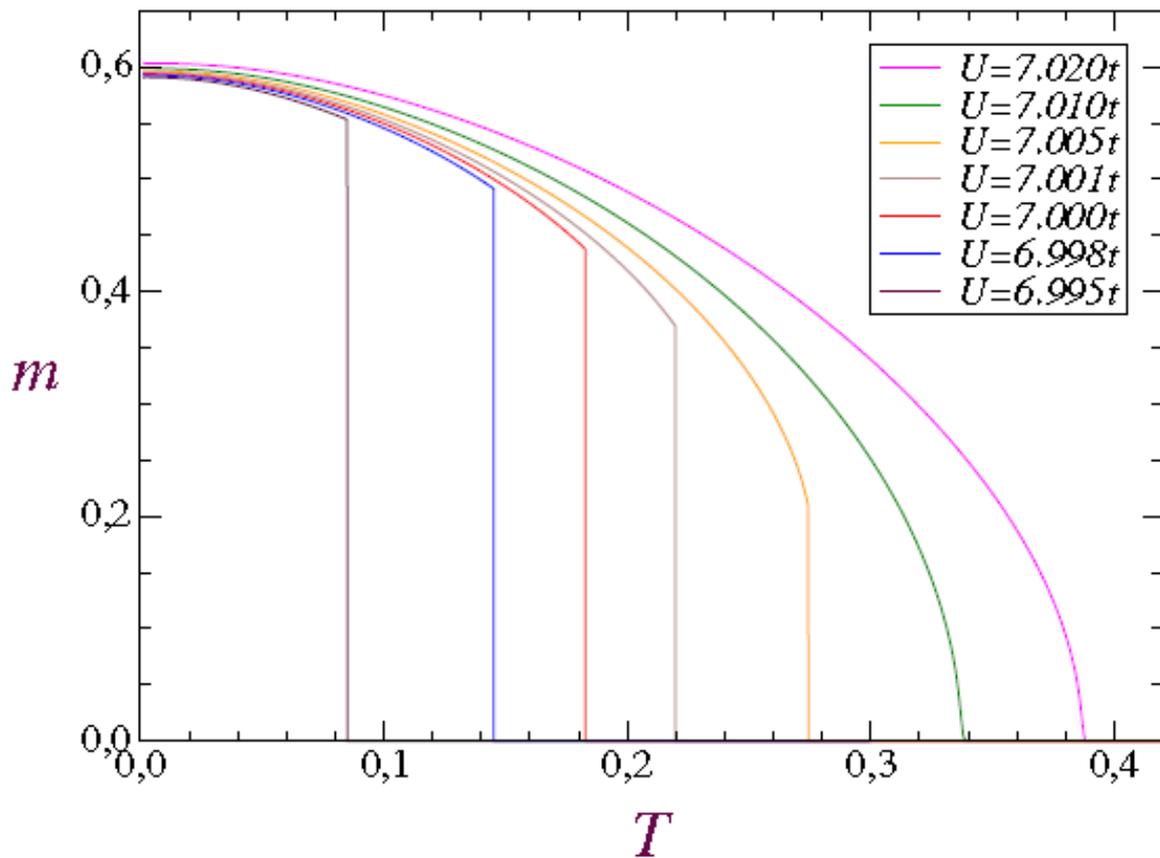


Figura 4.9: Magnetização em função da temperatura para diferentes valor de U

A figura 4.10 apresenta a evolução da curva de coexistência em termos do campo externo e da temperatura para alguns valores de U . As curvas foram traçadas utilizando a construção de Maxwell. Observa-se que conforme o valor de U aproxima-se de U_0 a curva de coexistência se aproxima do eixo horizontal indicando a diminuição da região de coexistência para valores de U próximos de U_0 .

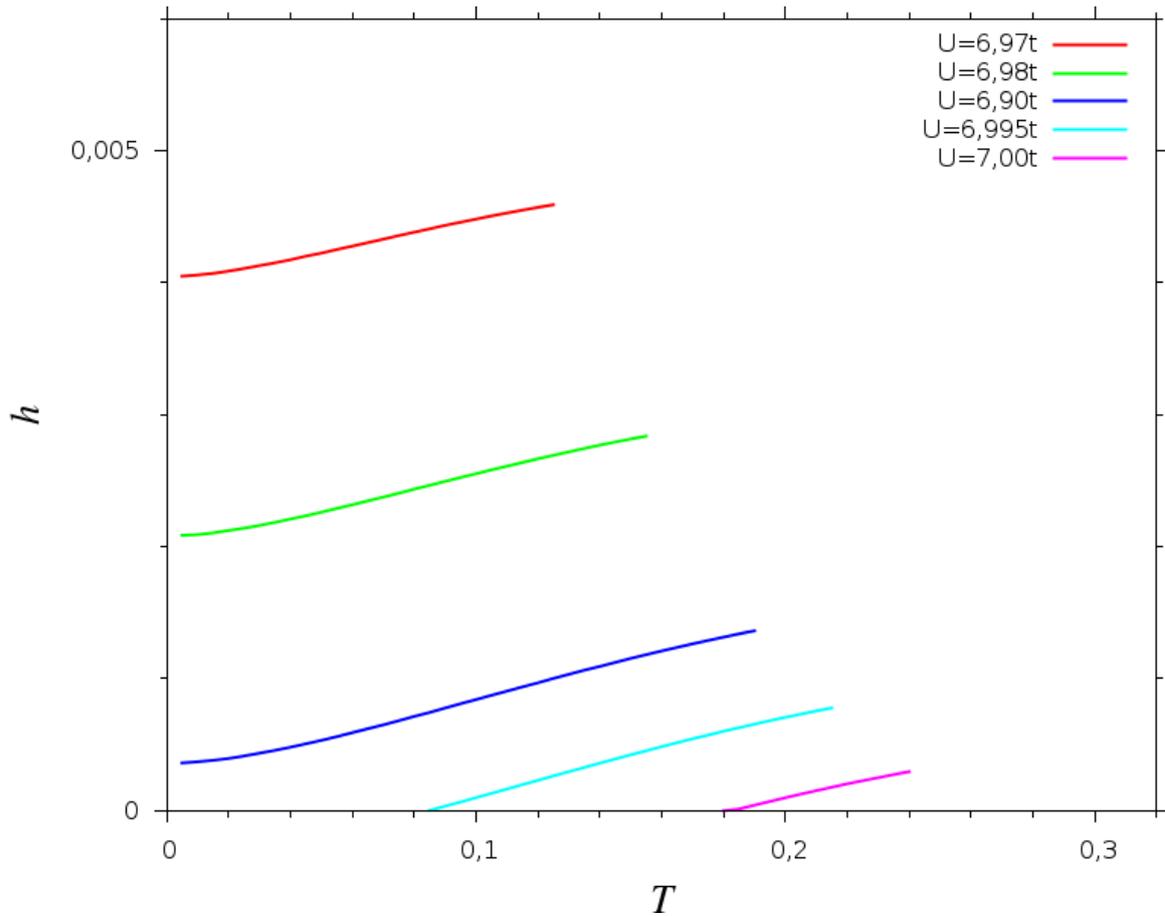


Figura 4.10: Diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para valores de U

As figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 representam o diagrama de fase do campo magnético h em função da temperatura T para vários valores de $U < U_c$. As fases PM e FM são separadas pela linha de coexistência indicada pela linha vermelha. A região M fica em torno da linha de coexistência e é limitada pelas duas linhas verdes que indicam o limite onde a derivada $\left(\frac{\partial h}{\partial m}\right)$ é igual a zero. A medida que a temperatura aumenta, a região M diminui, colapsando no ponto P , onde ocorre a convergência das três curvas.

A figura 4.11 apresenta o diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 6,97t$. Nesse caso observa-se que todas as linhas estão acima do eixo horizontal, indicando que na ausência de campo externo haverá apenas a fase PM, independente da temperatura. Quando é aplicado um campo externo o material poderá passar pela região M . Analisando M observa-se que a região FM instável é sensivelmente maior do que a PM instável, indicando que ao cruzar a linha de coexistência a transição de fase PM para FM irá ocorrer com menor variação de campo externo do que a transição de fase FM para a PM.

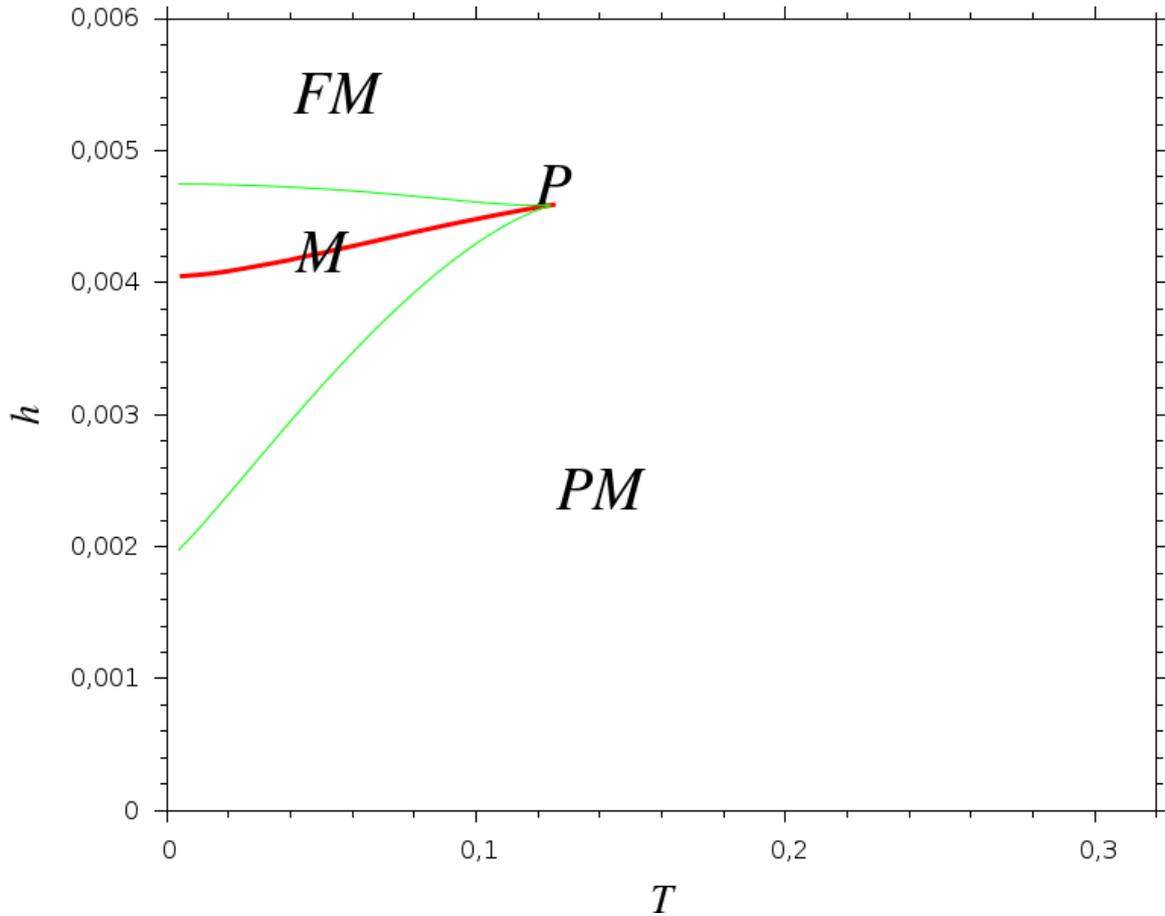


Figura 4.11: Diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 6,97t$

A figura 4.12 apresenta o diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 6,98t$. Nesse caso a fase FM instável pode ocorrer na ausência de campo externo; entretanto a fase FM instável apenas existe como uma evolução da FM estável e assim ela aparecerá somente se um campo externo, suficientemente grande para que a fase FM ocorra, for aplicado ao material e depois seja reduzido à zero. Partindo de uma situação inicial de campo externo nulo a fase será PM. Assim como ocorre na figura 4.11, a transição da fase PM para a fase FM ocorre com uma menor variação de campo externo após a linha de coexistência e, não havendo perturbações externas, a transição da fase FM para a fase PM não acontecerá em regiões próximas de $T = 0$.

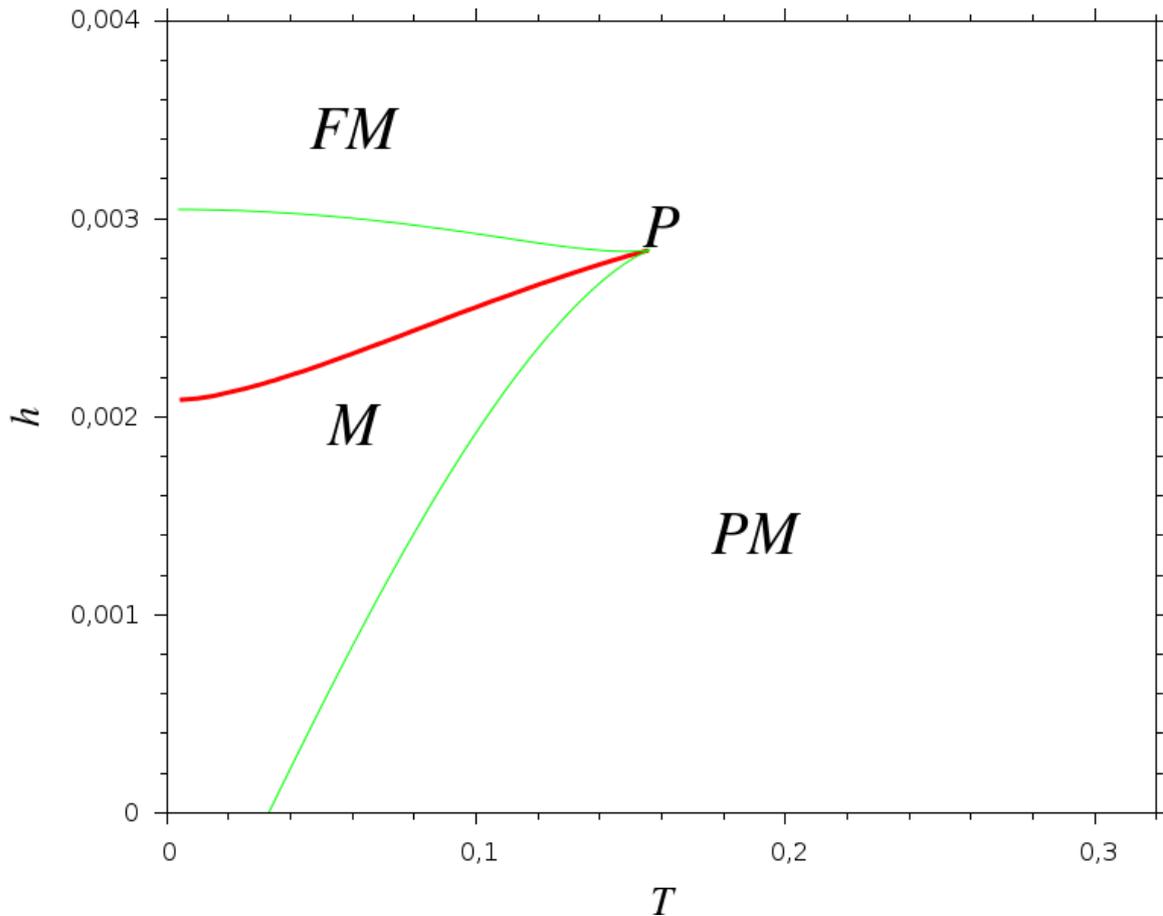


Figura 4.12: Diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 6,98t$

A figura 4.13 apresenta o diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 6,99t$. Aqui observa-se uma grande semelhança com a situação anterior (figura 4.12) no que diz respeito à disposição das fases, mas é importante notar pela escala do eixo vertical que o campo necessário para que a fase FM ocorra é aproximadamente a metade do caso anterior. Também observa-se uma aproximação do tamanho das regiões instáveis o que coincide com a máxima elongação da linha de coexistência.

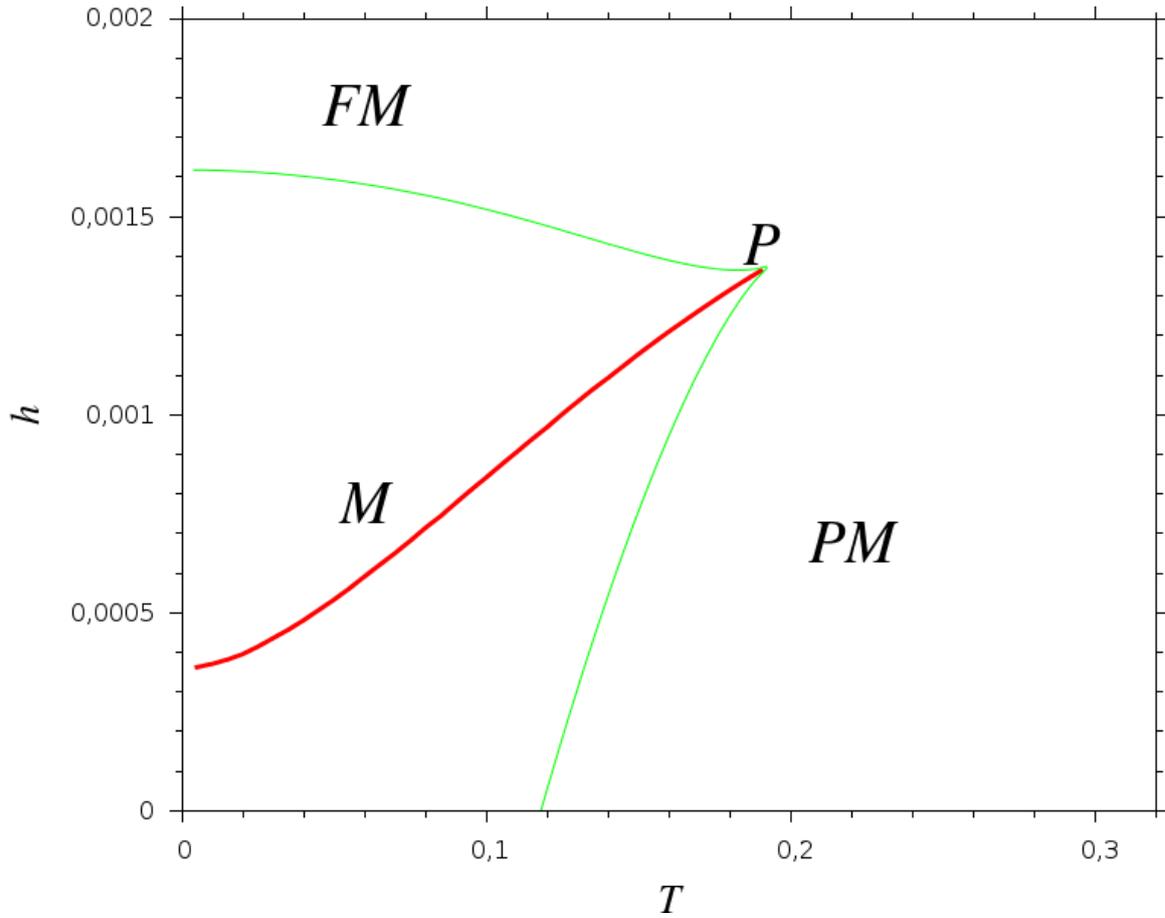


Figura 4.13: Diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 6,99t$

A figura 4.14 apresenta o diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 6,995t$. Nesse caso observa-se que a fase FM ocorre na ausência de campo externo. Também verifica-se um aumento da região PM instável em relação à FM.

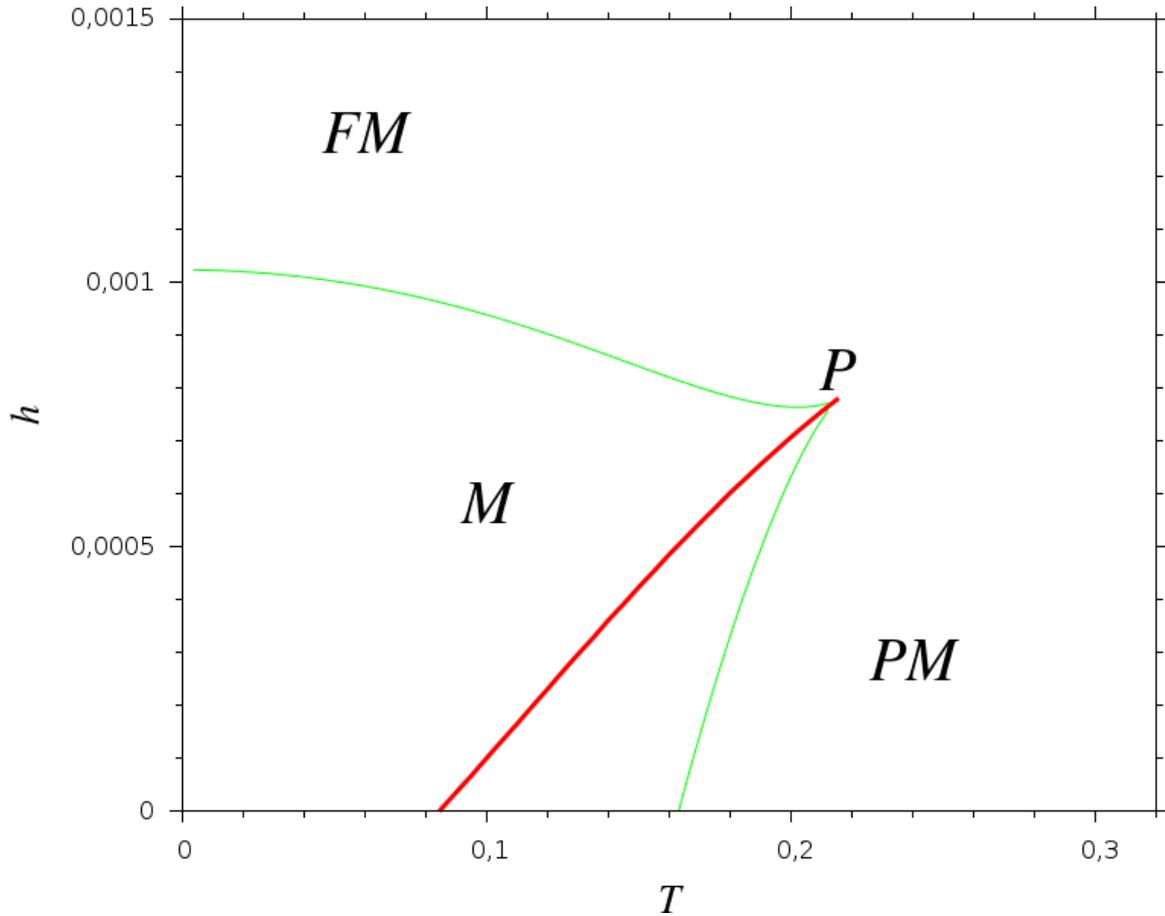


Figura 4.14: Diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 6,995t$

A figura 4.15 apresenta o diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 7t$. Nesse caso observa-se que a região FM instável é significativamente menor do que a PM instável. Tem-se ainda uma redução na elongação da linha de coexistência que se aproxima mais do eixo horizontal. Por se tratar de um valor de U muito próximo de U_0 a aproximação entre a linha de coexistência e o eixo horizontal e a consequente redução da região M que deixa de existir quando $U = U_c$.

A linha de coexistência é associada à transição MM em um sistema de elétrons itinerantes. Quando ela deixa de existir significa que não há mais transição de primeira ordem e o sistema evolui para transições de segunda ordem. Não foi observado nenhum indício do ferromagnetismo reentrante relatado na seção 3.3.

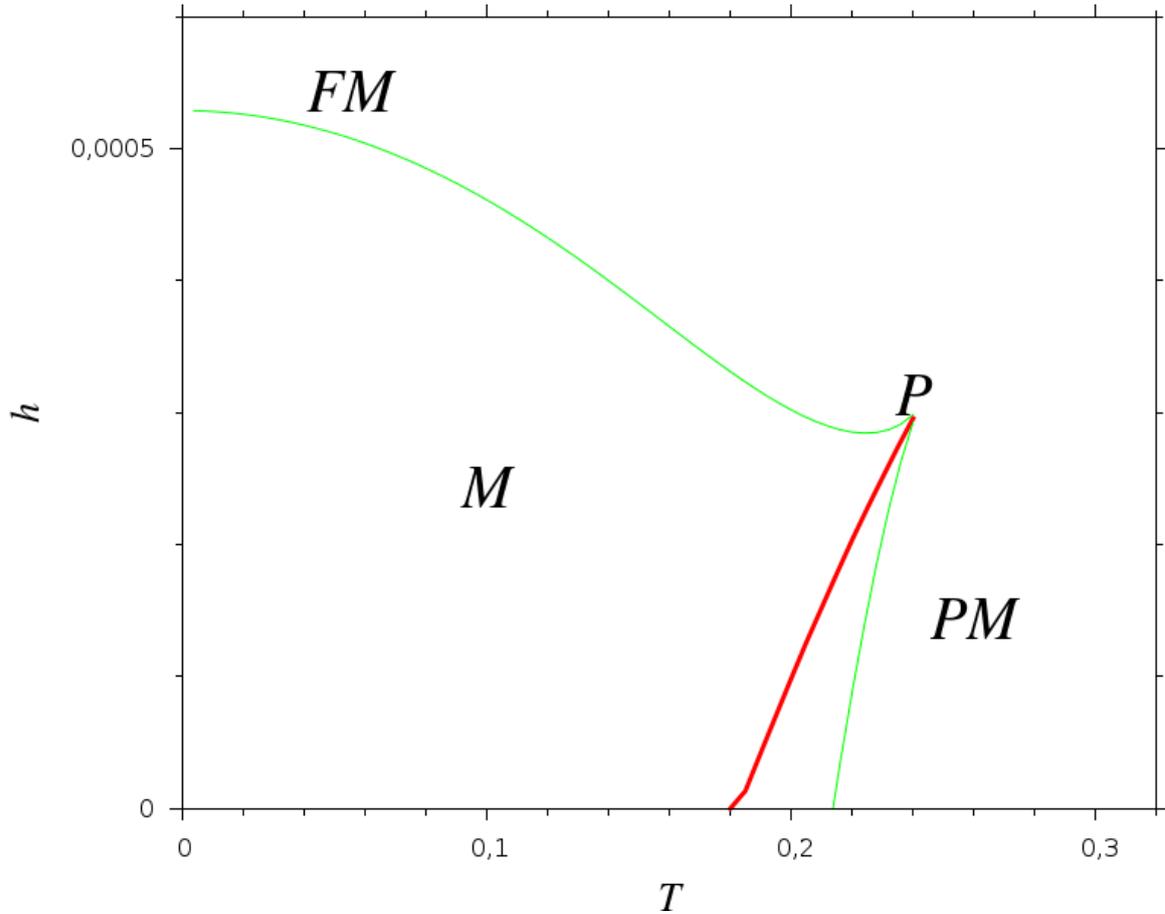


Figura 4.15: Diagrama de fases do campo magnético h em função da temperatura T para $U = 7t$

4.2 Variação Isotérmica da Entropia

A variação isotérmica da entropia ΔS em função da temperatura pode ser calculada utilizando os métodos equivalentes: calor específico e magnetização. Embora o segundo método seja o mais citado na literatura, ele pode apresentar problemas para transições de primeira ordem.

A variação isotérmica da entropia é dada por $\Delta S(T, h) = S(T, h) - S(T, 0)$. Onde a entropia por sítio é dada por:

$$S(T, h) = \int_0^T \frac{c_h(T)}{T} dT, \quad (4.3)$$

onde $c_h(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_h$ é o calor específico e T é a temperatura do material.

Integrando numericamente a expressão 4.3, obtém-se a entropia em função da temperatura.

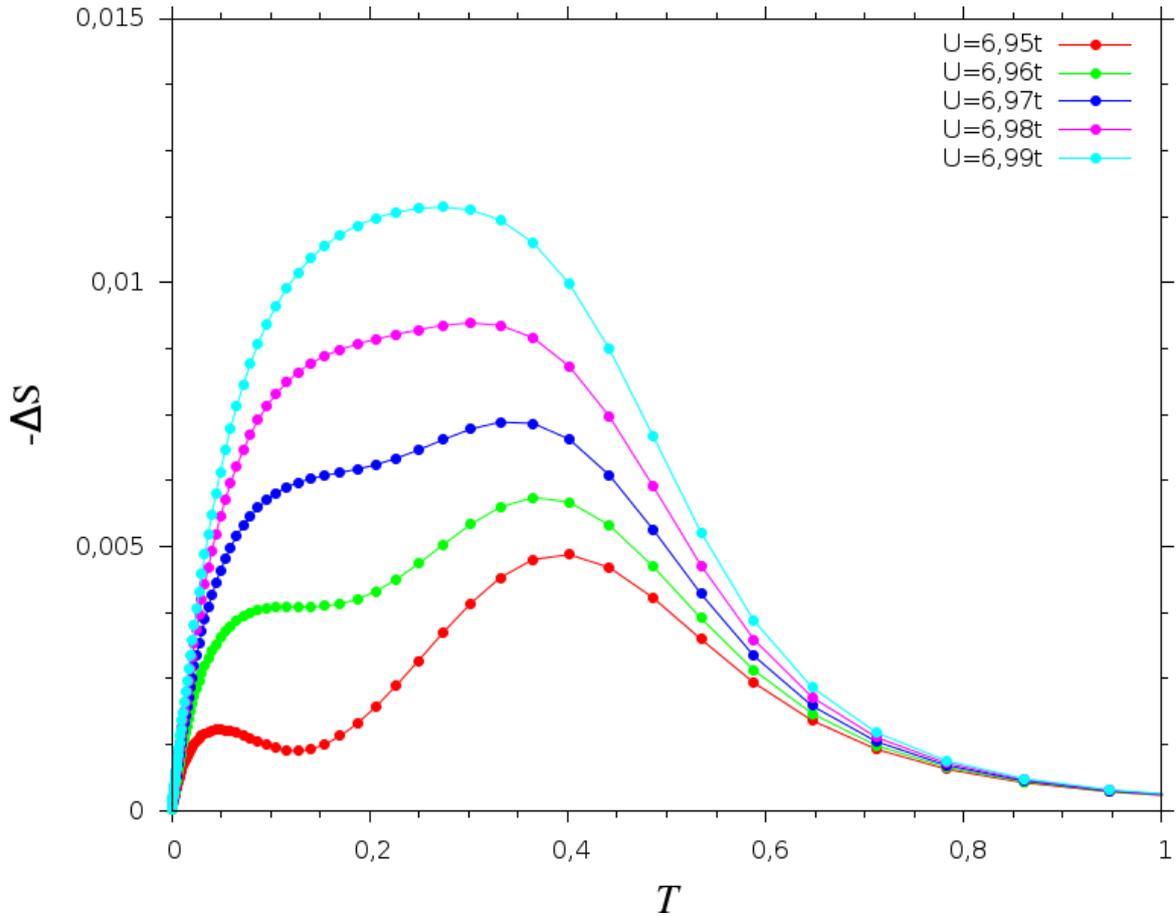


Figura 4.16: Variação da entropia em função da temperatura para diferentes valores de U .

Analisando a figura 4.16, observa-se uma variação da entropia em função da temperatura para diferentes valores de U .

Para calcular ΔS em função da sua magnetização utiliza-se a relação de Maxwell.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_h. \quad (4.4)$$

Assim:

$$\Delta S(T, h) = \int_0^h \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{h'} dh', \quad (4.5)$$

onde M é a magnetização e h' é o campo externo.

Comparando as figuras 4.16 e 4.17 é possível observar que não há total equivalência entre as equações 4.5 e 4.3, observa-se claramente que para baixas temperatura não há equivalência entre as figuras 4.16 e 4.17.

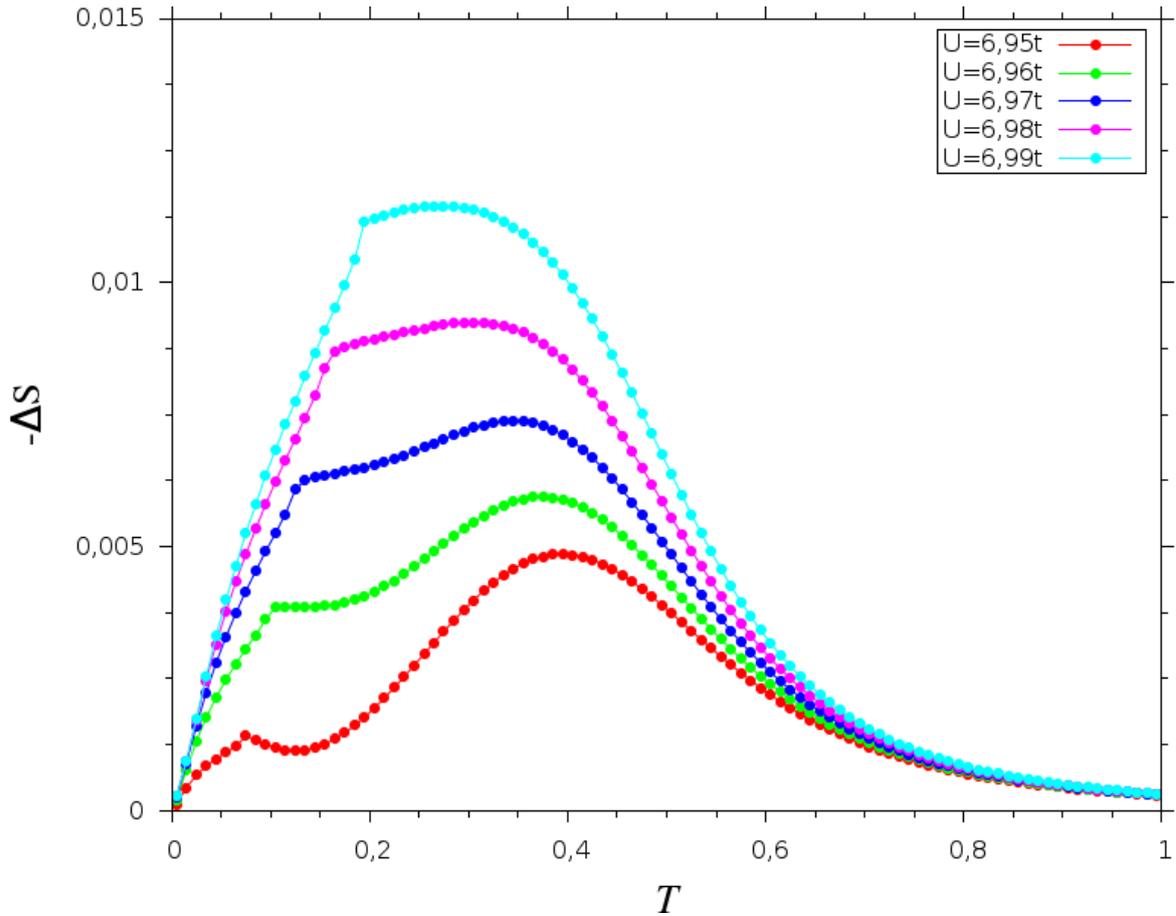


Figura 4.17: Variação da entropia em função da temperatura para diferentes valores de U obtida pela construção de Maxwell.

A princípio a entropia magnética obtida por 4.5 é válida apenas para transições contínuas, não sendo recomendada para transições de primeira ordem. Esse problema pode ser resolvido com a utilização da correção *Clausius-Clapeyron* magnética (eq. 4.2) [26] [18].

Aplicando a correção de Clausius-Clapeyron observa-se a equivalência entre equações 4.5 e 4.3.

$$\Delta S = - \int_0^{h_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{h'} dh' \quad (4.6)$$

$$\Delta S = \int_{T_C(0)}^{T_C(h_{max})} \Delta M \delta(T - T_c) \left(\frac{dT_c}{dh'} \right)^{-1} dT_c \quad (4.7)$$

$$\Delta S = -\Delta H \frac{\Delta M}{\Delta T_c} \quad (4.8)$$

A validade do uso da construção de Maxwell, bem como a correção de Clausius-Clapeyron para transições de primeira ordem, pode ser analisada na comparação das curvas obtidas no

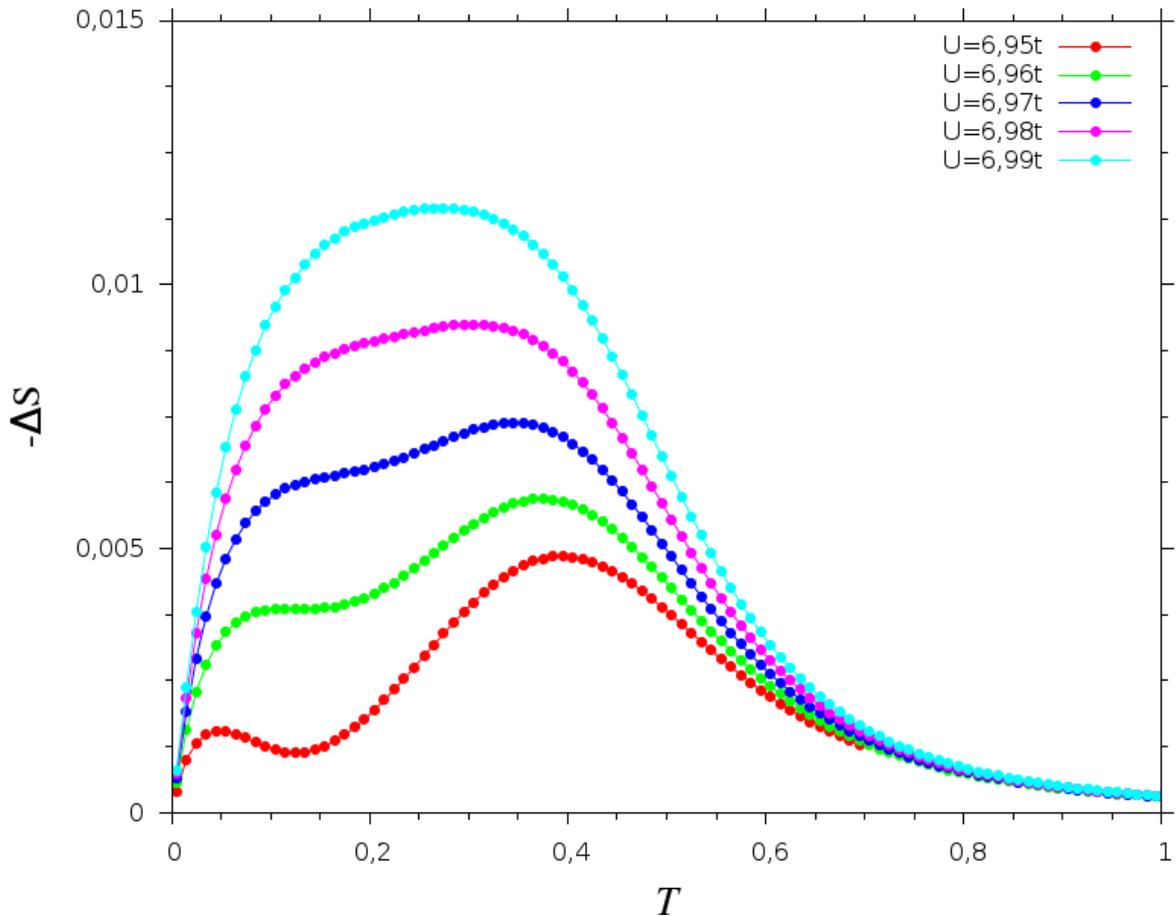


Figura 4.18: Variação da entropia em função da temperatura para diferentes valores de U obtida pela construção de Maxwell e com a correção de Clausius-Clapeyron.

cálculo da variação da entropia pelo método do calor específico (fig. 4.16) e o método da magnetização (fig. 4.18).

Para efeitos de comparação entre os métodos, vamos utilizar as isotermas estáveis $m(h)$ para as quais a descontinuidade de m ocorre exatamente em h^* . A figura 4.19 apresenta os resultados obtidos para a variação isotérmica da entropia ΔS , utilizando o valor de $U = 6,95t$ e um campo externo que varia de zero a $h = 0,01$. A figura 4.19 é apresentada em escala logarítmica e nela fica claro que as curvas não coincidem para baixas temperaturas. Nessa região tem-se o cálculo da variação da entropia pelo método do calor específico (curva azul inferior) e pelo método da construção de Maxwell (curva azul superior com símbolos). Observando que a escala do gráfico é negativa ($-\Delta S$), tem-se que a curva obtida pela construção de Maxwell apresenta um resultado um pouco abaixo da do calor específico. Essa diferença ocorre porque o método da construção de Maxwell não considera a variação de entropia associada à transição de fase MM. As linhas vermelhas indicam onde ocorre a transição MM. A linha vermelha superior

indica a transição MM com o aumento do campo aplicado e a inferior com a redução dele.

A diferença entre as duas curvas apresenta a necessidade de uma correção quando é utilizada a construção de Maxwell dentro da região de transição de fase MM. Essa correção é fornecida pela equação de Clausius-Clapeyron, expressa pela eq. 4.2.

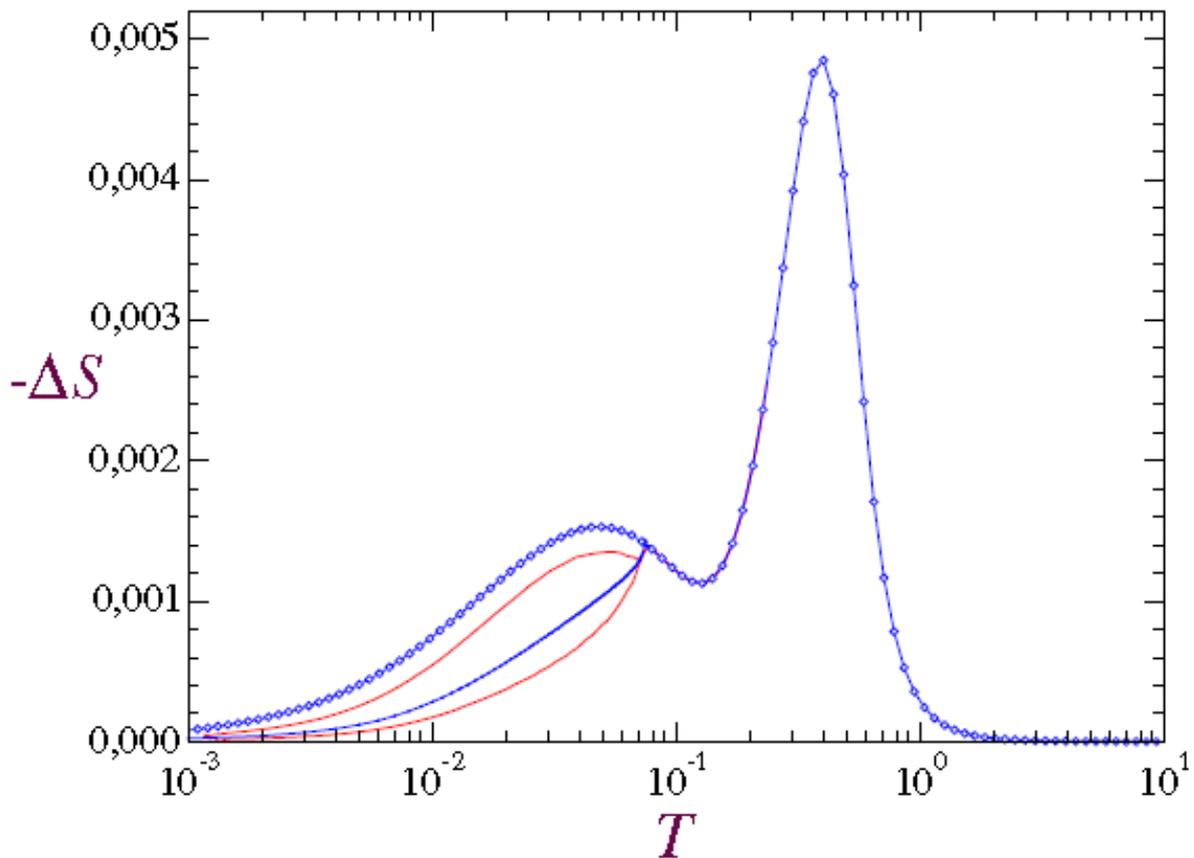


Figura 4.19: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para $U = 6,95t$ e $h = 0,01$ (escala logarítmica)

A figura 4.20 apresenta as curvas das isothermas metaestáveis para campo crescente e decrescente, conforme indicado na figura nas linhas azuis. A linha vermelha corresponde a isoterma estável.

É importante ressaltar que a histerese magnética observada experimentalmente pode estar associada à transição de fase MM, mas também ocorre devido a alteração de domínios magnéticos. O modelo utilizado nesse trabalho considera a hipótese de um sistema homogêneo.

A figura 4.21 apresenta a variação isotérmica da entropia em função da temperatura $U = 6,95t$ para diferentes valores de h . Para melhor visualização, o gráfico está em escala logarítmica. Nesse caso é possível observar a formação de dois picos. O pico menor está

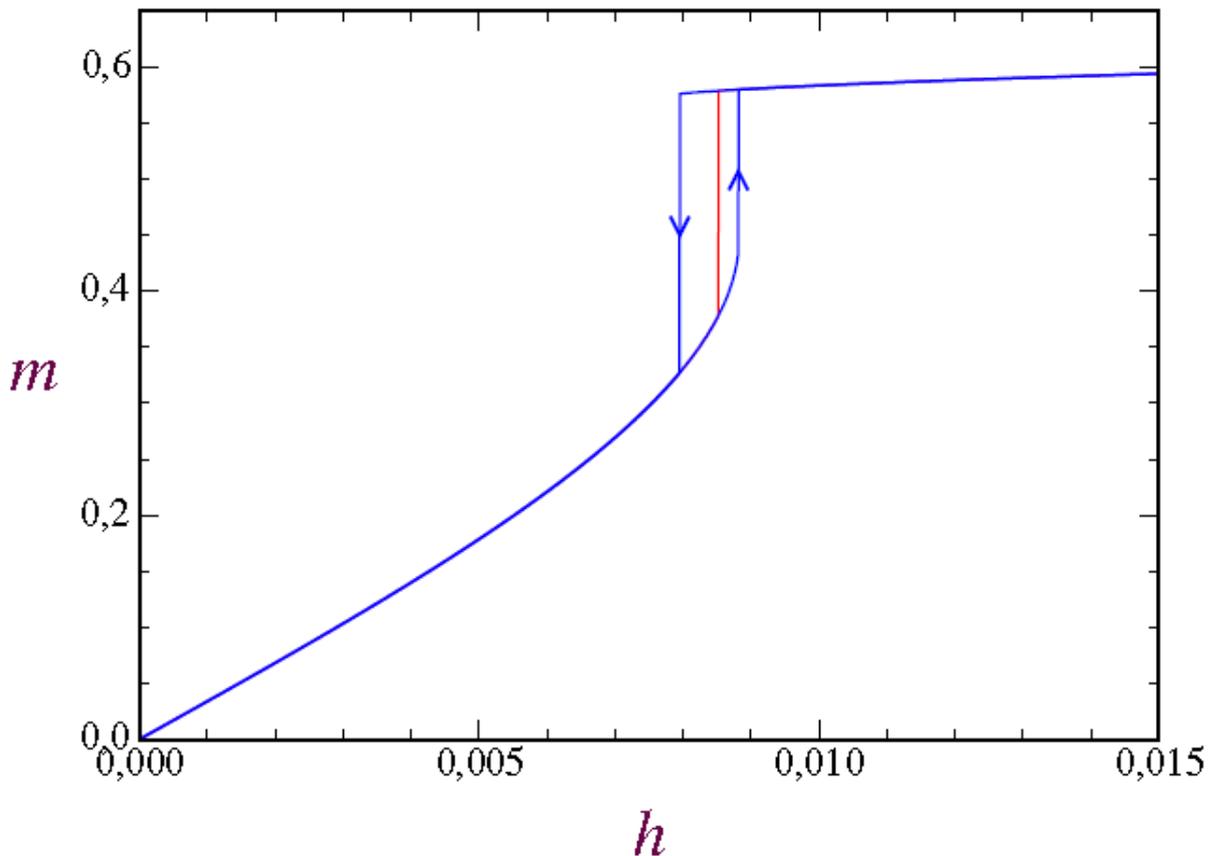


Figura 4.20: Isothermas metaestáveis para h aumentando ou diminuindo para $U = 6,95t$ e $T = 0,0001$

associado à transição MM. Observa-se que a transição MM é mais evidente para valores de campo externo pequenos. Com o aumento do campo externo o pico menor tende a desaparecer, indicando que a transição de MM não ocorre mais. Ainda na mesma figura observa-se que a transição de primeira ordem ocorre somente em baixas temperaturas.

No caso do ciclo de histerese observado experimentalmente, a descontinuidade pode ocorrer em um campo crítico h' diferente de h^* .

A figura 4.22 apresenta a variação isotérmica da entropia em função da temperatura $U = 6,96t$ para diferentes valores de h . Nesse caso tem-se a influência da repulsão coulombiana na variação da entropia. É observado uma diminuição no pico menor com o aumento de U . Assim verifica-se que as medições em campos baixos e com interação coulombiana apropriada são capazes de fornecer importantes informações a respeito do metamagnetismo de elétrons itinerantes.

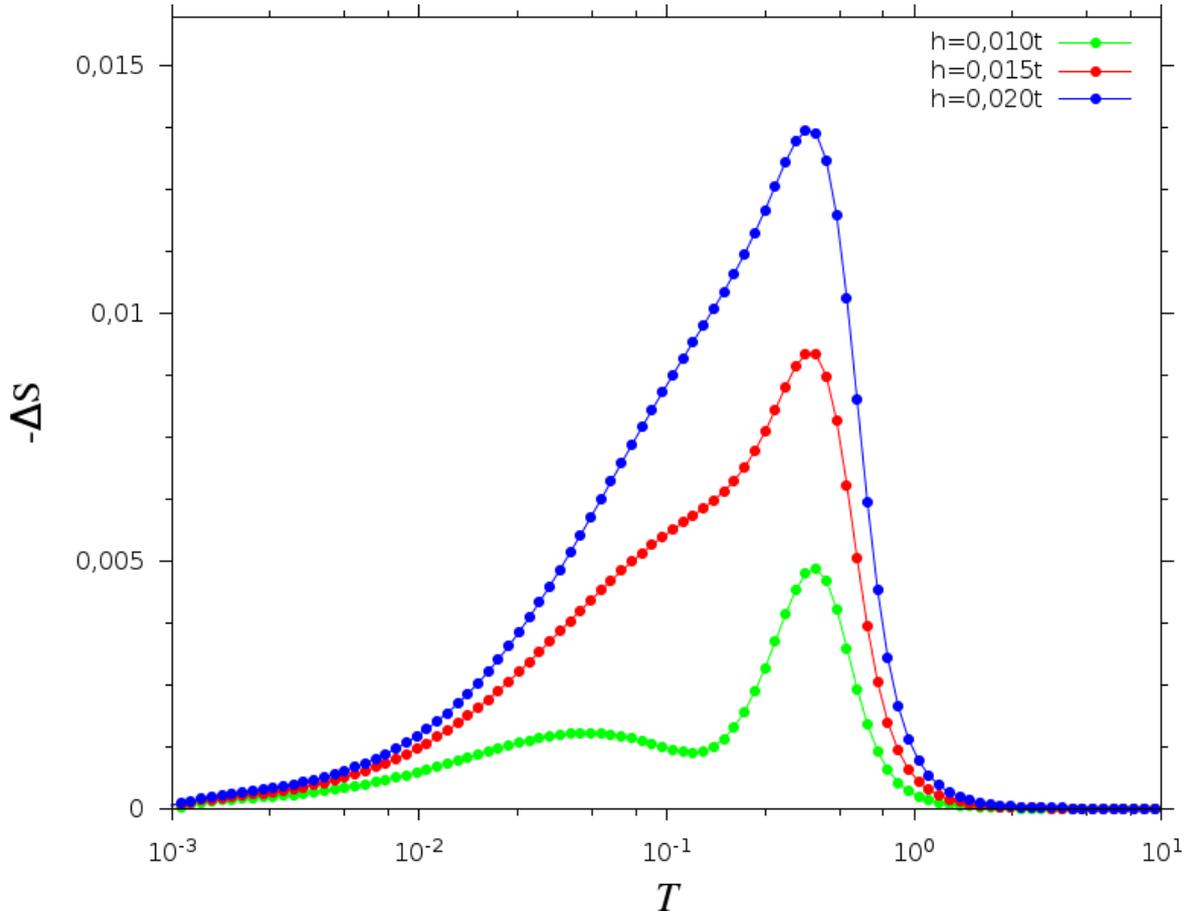


Figura 4.21: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura $U = 6,95t$ para diferentes valores de h

4.3 Aplicação ao YCo_2

O composto YCo_2 possui valores experimentais conhecidos para a temperatura crítica e para o campo crítico, assim é possível comparar os resultados do modelo teórico.

As expressões utilizadas para a conversão para unidades experimentais de temperatura (T) e campo magnético (B) são:

$$T = \frac{k_B \cdot T'}{t}, \quad (4.9)$$

e

$$h = \frac{\mu_B \cdot B}{t}, \quad (4.10)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e μ_B é o magneton de Bohr.

Utilizando uma largura de banda $W = 12t$ que corresponde à rede cúbica simples e os dados experimentais conhecidos: $T'_c = 100K(10\%)$ e $B^* = 69T$ (campo "crítico" da transição

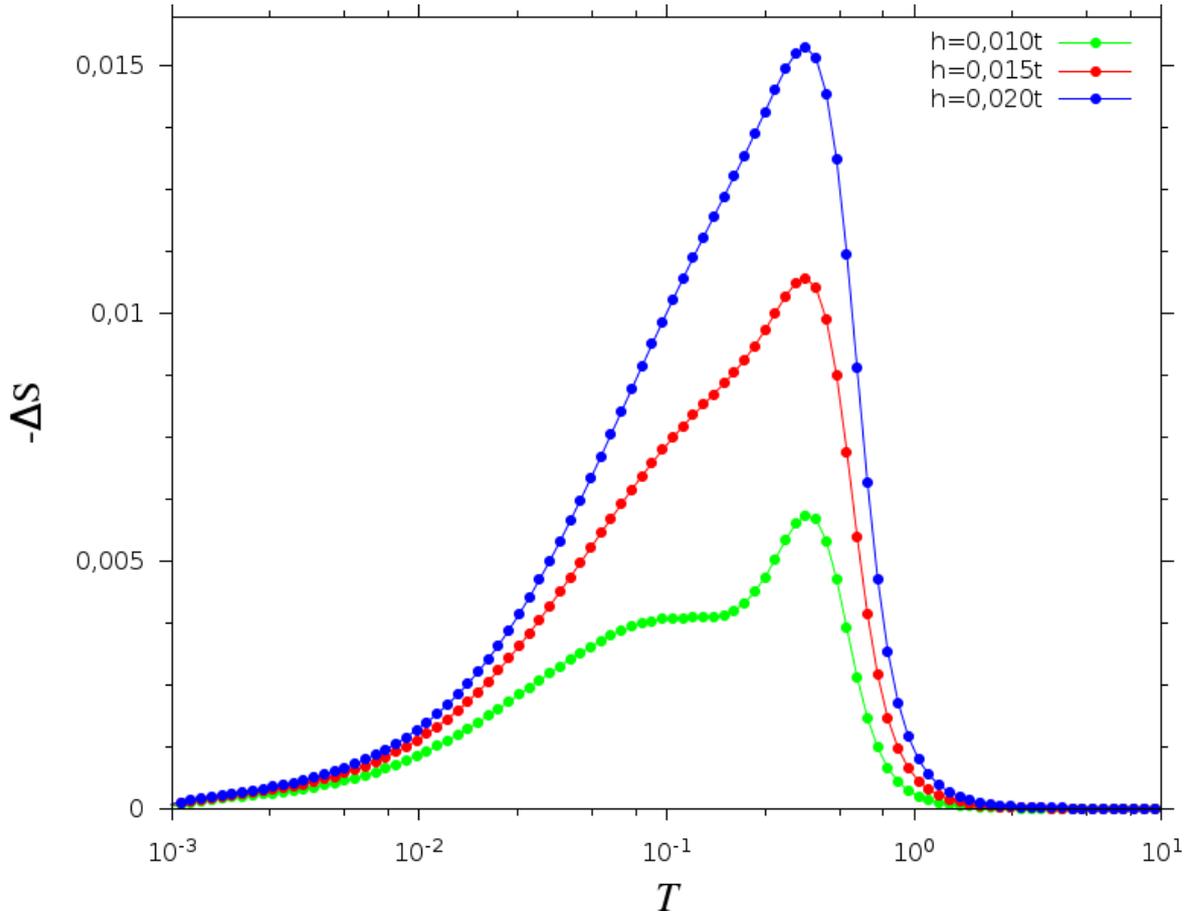


Figura 4.22: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura $U = 6,96t$ para diferentes valores de h

MM), a estimativa de ajuste com um único parâmetro é realizada com o valor de $U = 6,930t$ que corresponde à $\frac{t}{U} = 0,1443$. Pelo diagrama hxU tem-se que $h^* = 0,0135$ e pelo diagrama hxT tem-se que $T_c = 0,032$.

Pela equação 4.9, considerando como dado o valor $T'_c = 100K$, o valor de $T_c = 0,032$ implica numa largura de banda efetiva $W = 3,2eV$ e esse valor é compatível com cálculos de estrutura de bandas disponíveis.

Pela equação 4.10, usando este mesmo valor de W , o valor de $h^* = 0,0135$ corresponde a $B^* = 62T$. Esse valor está dentro da margem de erro de 10% do valor experimental.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, utilizamos o modelo microscópico da teoria de Stoner para o magnetismo itinerante.

A partir do cálculo auto consistente da magnetização em função do campo aplicado, identificamos a possibilidade de uma transição metamagnética. Determinamos o diagrama de fases do sistema no estado fundamental e a sua evolução com a temperatura.

As fases ferromagnética e paramagnética são separadas por uma linha de coexistência, terminando num ponto crítico.

Em torno da linha de coexistência, localizamos uma região de metaestabilidade, onde as fases FM e PM podem estar presentes na forma de soluções metaestáveis. Esta região corresponde à região de histerese, conforme observada em diversos materiais magnéticos. A descrição da transição metamagnética, obtida diretamente do nosso modelo microscópico, apresenta uma clara correspondência com a descrição obtida na abordagem de Wohlfarth-Rhodes-Shimizu, baseada numa expansão de Landau.

Em seguida, verificamos os impactos da transição metamagnética nas propriedades magnetocalóricas de alguns materiais magnéticos itinerantes.

Calculamos a variação isotérmica da entropia ΔS através de dois métodos: (i) pelo calor específico e (ii) pela magnetização.

Identificamos uma clara discrepância entre os dois métodos na região do primeiro pico (associado à transição metamagnética), refletindo o fato de que o método (ii) não é válido no caso de transição de fase de primeira ordem.

Entretanto, a equivalência com o método (i) é resgatada quando adicionamos à ΔS a descontinuidade da entropia ΔS na transição, segundo a equação de Clausius-Clapeyron na sua

forma usual.

Discutimos a relação entre os estados metaestáveis e a histerese observada nas curvas de magnetização e de ΔS .

Aumentando o valor do campo magnético aplicado, ΔS aumenta, ao mesmo tempo em que os dois picos da curva se fundem em um só.

Além da descrição qualitativa coerente dos materiais magnetocalóricos itinerantes, o método permite uma comparação quantitativa direta para o composto YCo_2 , prevendo um campo “crítico” de 62 T (em comparação com o valor experimental de 68 T).

Alguns pontos não aprofundados no trabalho podem ser objetos de estudos futuros como no caso de materiais magnéticos itinerantes que contenham também momentos magnéticos localizados; além disso, incluir o acoplamento entre *spins* localizados e itinerantes, bem como o acoplamento entre os *spins* localizados. Esse caso corresponde, por exemplo, à situação experimental de compostos do tipo RCO_2 com $R = Dy, Ho, Er$.

Também é possível expressar os coeficientes da expansão de Landau em função da temperatura e dos parâmetros microscópicos do modelo e ainda incluir o acoplamento magnetoelástico, que deve contribuir para o aumento de ΔS (EMC gigante).

Referências Bibliográficas

- [1] BALLI, M. FRUCHART, D. GIGNOUX, D. **Magnetic behaviour and experimental study of the magnetocaloric effect in the pseudobinary Laves phase $Er_{1-x}Dy_xCo_2$** Journal of Alloys and Compounds, v. 509, p. 3907–3912, 2011.
- [2] BANERJEE, B. K. **On a generalised approach to first and second order magnetic transitions** Physics Letters, v. 12, n. 1, p. 16-17, 1964.
- [3] BROWN, G. V. **Magnetic heat pumping near room temperature.** Journal of Applied Physics, v. 47, n. 8, p. 3673-3680, 1976.
- [4] BLOCH, D; EDWARDS, D. M; SHIMIZU, M; VOIRON, J. **First Order Transitions in ACo_2 Compounds.** Journal of Physics F: Metal Physics, v. 5, n. 6, p. 1217, 1975.
- [5] BLOCH, D; LEMAIRE, R. **Metallic Alloys and Exchange-Enhanced Paramagnetism. Application to Rare-Earth—Cobalt Alloys.** Physical Review B, v. 2, p. 2648, 1970.
- [6] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter.** Oxford University Press, 2001
- [7] BRÜCK, E. **Developments in magnetocaloric refrigeration.** Journal of Physics D: Applied Physics, v. 38, n. 23, 2005.
- [8] CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**, 2nd Ed., John Wiley and Sons, 1985.
- [9] MAGNUS, A; CARVALHO G; COELHO A.A; RANKE P.J.von; ALVES C.S; **The isothermal variation of the entropy ΔS_T may be miscalculated from magnetization**

- isotherms in some cases: $MnAs$ and $Gd_5Ge_2Si_2$ compounds as examples.** Journal of Alloys and Compounds, v. 509, p. 3452, 2011.
- [10] CAMPOS A; ROCCO D.L; MAGNUS A; CARVALHO G; CARON L; COELHO A.A; GAMA S; SILVA L.M; GANDRA F.C.G; SANTOS A.O; CARDOSO L.P; RANKE P.J. von; OLIVEIRA N.A. **Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in $Mn_{1-x}Fe_xAs$.** Nature Materials, v. 5, p. 802, 2005.
- [11] CYROT, M; LAVAGNA, M. **Density of states and magnetic properties of the rare-earth compounds RFe_2 , RCO_2 and RNi_2 .** Le Journal de Physique, v. 40, n. 8, p. 763-771, 1979.
- [12] DEBYE, P. **Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur.** Annalen der Physik, v. 386, n. 25, p. 1154-60, 1926.
- [13] DEVONSHIRE, A. F. **Theory of ferroelectrics.** Advances in Physics, v. 3, n. 10, p.85-130, 1954.
- [14] EHRENFEST, P. **Phase transitions in the usual and generalized sense, classified according to the singularities of the thermodynamic potential.** Prc. Amsterdam Academy. v. 36, p. 153, 1933.
- [15] FUGITA, A; FUJIEDA, S; HASEGAWA, Y. e FUKAMICHI, K. **Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides.** Physical Review B, v. 67, p. 104416, 2003.
- [16] GAMA S., COELHO A.A.S., CAMPOS A., MAGNUS A., CARLVALHO G., GANDRA F.C.G., RANKE P.J., OLIVEIRA N.A. **Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in $MnAs$.** Physical Review Letter, v. 93, p. 237202, 2004.
- [17] GASPARD, J. P; CYROT-LACKMANN, F; **Density of states from moments. Application to the impurity band,** Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 6, p. 3077, 1973.

- [18] GIGUERE, A. FÖLDEÀKI, M GOPAL, B.R. CHAHINE, R. BOSE, T.K. FRYDMAN, A. BARCLAY, J.A. **Direct Measurement of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in $Gd_5Si_2Ge_2$.** Physical Review Letter. v. 83, p.2262, 1999.
- [19] GIVORD, D. GIVORD, F. LEMAIRE, R. **Magnetic Properties of Iron Compounds With Yttrium, Lutetium and Gadolinium.** Journal de Physique Colloque, 32, 1971.
- [20] GIVORD, F. SHAH, J. S. **Magnetic Behaviour of the Compounds TCO_2 in the Region of Their Ordering Temperatures.** C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci., v. 274, p. 923, 1972.
- [21] GOTO, T. SAKAKIBARA, T. MURATA. K. KOMATSU. H. **Itinerant Electrons Metamagnetism in YCo_2 .** Solid State Communications, v. 72, n. 9, p. 945-947, 1989
- [22] GOTO, T. FUKAMICHI K. YAMADA H. **Itinerant electron metamagnetism and peculiar magnetic properties observed in 3d and 5f intermetallics.** Physica B: Condensed Matter, v. 300, p. 167, 2001.
- [23] HU, F. X. SHEN, B. G. SUN, J. R. CHENG, Z. H. RAO, G. H. e ZHANG, X. X. **Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$.** Applied Physics Letters, v. 78, n. 23, p. 3675-7, 2001.
- [24] KHMELESVSKYI, S. MOHN, P. **The order of the magnetic phase transitions in RCO_2 ($R =$ rare earth) intermetallic compounds.** Journal of Physics: Condensed Matter, v. 12, n. 45, p. 9453, 2000.
- [25] LAVAGNA, M. Thesis Grenoble (France). Unpublished, 1978.
- [26] LIU, G.J. SUN, J.R. SHEN, J. GAO, B. ZHANG, H.W. HU, F.X. SHEN, B.G. **Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition** Applied Physics Letters, v. 90, , p. 032507, 2007.
- [27] LIU, J. P. FULLERTON, E. GUTFLEISCH, O. SELLMYER, D.J. **Nanoscale Magnetic Materials and Applications.** New York: Springer, 2014.

- [28] MILLIS, A.J. SCHOFIELD, A.J. LONZARICH, G.G. GRIGERA, S.A. **Metamagnetic Quantum Criticality in Metals** Physical Review Letters, v. 88, p. 217204, 2002.
- [29] MAGNUS, A. CARVALHO, G. COELHO, A.A. GAMA, S. GANDRA F.C.G. von RANKE, P.J. OLIVEIRA, N.A. **Investigation of the first-order metamagnetic transitions and the colossal magnetocaloric effect using a Landau expansion applied to *MnAs* compound**, The European Physical Journal B, v. 68, p. 67, 2009.
- [30] MOON, R. M; KOEHLER, W. C; FARRELL, J. **Magnetic Structure of Rare-Earth Cobalt RCO_2 Intermetallic Compounds**, Journal of Applied Physics, v. 36, p. 923, 1965.
- [31] MORIYA, T. **On the Possible Mechanisms for Temperature-Induced Ferromagnetism**. Journal of the Physical Society of Japan, v. 55, p. 357, 1986.
- [32] MOTT, N. F. JONES, H. **The theory of the properties of metals and alloys**. Dover publications Inc. 1958.
- [33] NASCIMENTO, D. **Descrição do efeito magnetocalórico em sistemas antiferromagnéticos itinerantes a partir do modelo da rede de Kondo ferromagnética**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade do Estado de Santa Catarina. 2013.
- [34] DUC, N.H. KIM ANH, D.T. BROMMER P.E. **Metamagnetism, giant magnetoresistance and magnetocaloric effects in RCO_2 - based compounds in the vicinity of the Curie temperature** Physica B: Condensed Matter, v. 319, p. 1-4, 2002.
- [35] OLIVEIRA, I. S. JESUS, V. L. B. **Introdução à Física do Estado Sólido**, 1 ed, Ed Livraria da Física, São Paulo, 2005.
- [36] PERCHARSKY, V. K. GSCHNEIDNER JR., K. A. **Giant magnetocaloric effect in $Gd - 5(Si_2Ge_2)$** . Physical Review Letters, v. 78, n. 23, p. 4494, 1997.
- [37] PECHARSKY, V. K. GSCHNEIDNER, K. A. **Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 200, n. 1-3, p. 44- 56, 1999.
- [38] PETRICH, G. MOSSBAUER, R. L. Phys. Lett. 26A (1968) 403.

- [39] ROSA, J.C. **Efeito da Correlação Eletrônica nos Diagramas de Fases de Materiais Magnetocalóricos Itinerantes**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade do Estado de Santa Catarina, 2015.
- [40] SALINAS, S.R. A. **Introdução à Física Estatística**, Editora da Universidade de São Paulo, 2005.
- [41] SANTANA, R.P. OLIVEIRA, N.A. RANKE, P.J. von. **Magnetocaloric properties of compounds with first order phase transition: Hysteresis effect** Journal of Alloys and Compounds, 509, 6346–6349, 2011.
- [42] SHIMIZU, M. **Relation between electronic structure and magnetic properties in transition metals**. Physica B: Condensed Matter, v.159, p. 26, 1989.
- [43] SILVA, J. C. MORENO, N. O. **Caracterização magnética do monocristal DyRhIn₅** Scientia Plenna, v. 8, n. 3, 2012.
- [44] SKOLOZDRA, R. GARCFA-LANDA, B. FRUCHART, D. GIGNOUX, D. SOUBEYROUX, J.L. AKSELRUD, L. **Very weak itinerant ferromagnetism in the new Lu₃Co_{8x}Sn₄ compound (x = 0,23)** Journal of Alloys and Compounds, v. 235, p. 210-215, 1996.
- [45] SMITH, E. **Who discovered the magnetocaloric effect?** The European Physical Journal H, v. 38, p. 507-517, 2013.
- [46] TEGUS, O.; BRÜCK, E.; BUSCHOW, K. H. J. ; DE BOER, F. R. **Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature**. Nature, v. 415, n. 6868, p. 150-2, 2002.
- [47] THORSTEN, K. **Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys. et al.** , Physical Review B, v. 72, n. 014412, 2005.
- [48] TISHIN, A.M. SPICHKIN, Y.I. **The Magnetocaloric Effect and its Applications**. 1 ed, Institute of Physics, Bristol, Philadelphia, 2003.

- [49] TRÉMOLET de LACHEISSERIE, E. GIGNOUX, D. SCHLENKER, M, **Magnetism Foundations**. Springer. 2005.
- [50] WEISS, P. PICCARD, A. **Sur un nouveau phénomène magnétocalorique**. Les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, v. 166, p. 325-54, 1918.
- [51] WARBURG, **Magnetische Untersuchungen**. Annalen der Physik, v. 249, n. 5, p. 141-64, 1881.
- [52] WOHLFARTH, E.P. RHODES, P. **Collective electron metamagnetism**. Philosophical Magazine, v. 7 , p. 1817, 1962.
- [53] YAMADA, H. **Metamagnetic Transitions and Suceptibility Maximum in an Itinerant-Electrons System**, Physical Review B, v. 47, número 17, 1992.
- [54] YAMADA, H; GOTO, T. **Itinerant-electron metamagnetism and giant magnetocaloric effect**, Physical Review B, v. 68, p. 184417, 2003.
- [55] YAMADA, H, **Metamagnetic transition and susceptibility maximum in an itinerant-electron system**. Physical Review B, v. 47, p. 11211, 1993.