

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
MESTRADO EM FÍSICA**

FRANCISCO CÉSAR DE MEDEIROS FILHO

EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM FILMES DE HÓLMIO

**MOSSORÓ
2011**

FRANCISCO CÉSAR DE MEDEIROS FILHO

EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM FILMES DE HÓLMIO

Dissertação apresentada à
Universidade do Estado do
Rio Grande do Norte, como
um dos pré-requisitos para a
obtenção do título de Mestre em
Física

ORIENTADOR: Prof. Dr.Vamberto Dias de
Mello.

**MOSSORÓ
2011**

Catálogo da Publicação na Fonte.

Medeiros Filho, Francisco César de.

Efeito magnetocalórico em filmes de Hólmio / Francisco César de Medeiros Filho. – Mossoró, RN, 2011.

94 f.

Orientador(a): Prof . Dr. Vamberto Dias de Mello.

Dissertação (Mestre). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.
Programa de Pós- Graduação em Física.

1. Efeito Magnetocalórico - Dissertação. 2. Grandezas Termodinâmicas -
Dissertação. 3. Hólmio - Dissertação. 4. Física - Dissertação. I. Mello, Vamberto
Dias de. II.Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III.Título.

UERN/BC

CDD 530

FRANCISCO CÉSAR DE MEDEIROS FILHO

EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM FILMES DE HÓLMIO

Dissertação apresentada à
Universidade do Estado do
Rio Grande do Norte, como
um dos pré-requisitos para a
obtenção do título de Mestre
em Física

Aprovado em 28/02/2011

Banca Examinadora

Orientador
Prof. Dr. Vamberto Dias de Mello
UERN

Examinador Externo
Prof. Dr. Artur da Silva Carriço
UFRN

Examinador Interno
Prof. Dr. José Alzami Pereira da Silva
UERN

A Todos que estiveram ao meu lado e em
especial ao meu bom Deus.

AGRADECIMENTOS

Venho aqui expressar meus sinceros agradecimentos a todas às pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho:

- Ao meu orientar Prof. Vamberto Dias de Mello, pelo qual estendo a minha gratidão a sua esposa Cristiane e sua filha Mariana, que tanto me ajudou com paciência e dedicação, o qual sempre estava pronto para tirar dúvidas a qualquer hora, pelo seu acolhimento profissional e até mesmo humano onde em alguns momentos ter me dado abrigo em sua residência para que lá discutíssemos melhor o trabalho desenvolvido. Pelo exemplo de profissional acessível e humilde que é. Nesse momento talvez palavras seja algo insuficiente para externar o meu carinho por ele e por sua família.
- Ao Prof. Artur da Silva Carriço, por seu incansável apoio e incentivo, decisivos mesmo em poucos contatos que tivemos durante o desenvolvimento deste trabalho, e principalmente por seu exemplo de conduta e de caráter profissional, sempre super acessível e dedicado;
- A Prof. Ana Lúcia Dantas, pelas discussões, incentivo e exemplo profissional;
- Ao amigo Fábio Henrique Silva Sales pelo acolhimento e pela sua grande ajuda durante a elaboração desse trabalho;
- Aos colegas da Pós-Graduação, pela amizade e agradável convivência durante a minha permanência neste departamento;
- Aos professores do DF, que contribuíram de forma direta e indireta para minha formação acadêmica e científica;
- A Laurinha, secretária do Departamento de Física, pelos seus ótimos cafezinhos os quais tanto degustei;
- Aos meus pais Francisco César de Medeiros e Tânia Regina Fernandes Maia de Medeiros, pela preocupação e carinho;
- A minha queria e amada namorada Katiane Estevam Gurgel de Assis por ter me apoiado mesmo quando sentia a minha falta em seu convívio. Pessoa essa, a qual compartilhou muito das minhas alegrias, tristezas e conquistas;

- A minha tia Maria de Fátima Fernandes e seu filho Arthur Régis Fernandes da Fonseca pelo apoio que recebi em sua residência durante o tempo que estive em Natal e pelo carinho que os mesmo deixam claro ter por minha pessoa;
- Aos meus avós maternos Deusdete Fernandes Pimenta e Geruza Maia Cavalcante, pelo apoio que tanto me deram;
- A minha avó paterna Graziela Fernandes de Medeiros, pelo apoio em Fortaleza quando ia de viagem para os congressos;
- Aos Tios e Tias que torceram por mim;
- Finalmente à UERN, pelo compromisso de forma profissionais com qualidade.

RESUMO

O Efeito Magnetocalórico descoberto desde 1881 é hoje base do desenvolvimento dos sistemas de refrigeração magnética. Este é caracterizado por duas quantidades: a variação isotérmica da entropia ($\Delta S_{\text{Isot.}}$) e a variação adiabática da temperatura ($\Delta T_{\text{Adiab.}}$); que são obtidas sob variações na intensidade de um campo magnético aplicado. No processo adiabático quando o material é submetido a um campo magnético externo, sua temperatura aumenta. De forma reversível, quando o campo é retirado, a temperatura do material magnético diminui até atingir seu valor inicial. No processo isotérmico, o material é termicamente isolado. Assim, a temperatura do material magnético não se altera com a aplicação de um campo magnético, mas, em contrapartida, cede calor para o reservatório térmico. Ao se retirar o campo, o material absorve calor do reservatório, permanecendo, entretanto, na mesma temperatura. O efeito é originado através da variação de energia interna do material e é intrínseco a todo material magnético, tendo seu efeito bem caracterizado próximo a temperatura de Curie. Neste trabalho, apresentamos um estudo do efeito magnetocalórico considerando os conceitos fundamentais envolvidos na formulação teórica e mostramos os procedimentos envolvidos nos cálculos das grandezas termodinâmicas que caracterizam o potencial magnetocalórico de um sistema. Apresentamos também um estudo teórico em filmes finos da terra rara Hólmio onde investigamos seu potencial magnetocalórico.

Palavra-Chave: Efeito Magnetocalórico, Filme Fino e Hólmio

ABSTRACT

The Magnetocaloric Effect has been discovered since 1881, is today the basis of the development of magnetic refrigeration systems. This is characterized by two quantities: the isothermal entropy change ($\Delta S_{\text{isot.}}$) and the adiabatic temperature change ($\Delta T_{\text{Adiab.}}$), which are evaluated under variations in the intensity of an applied magnetic field. In the adiabatic process when the material is subjected to an external magnetic field, its temperature increases. Reversibly, when the field is removed, the temperature of magnetic material decreases until its initial value. In the isothermal process, the material is thermally insulated. Thus, the temperature of magnetic material does not change with the application of a magnetic field, but in contrast, gives off heat to the thermal reservoir. Removing the field, the material absorbs heat from the reservoir, remaining, however, at the same temperature. The effect is caused by the change in internal energy of the material and is intrinsic to any magnetic material, with its well characterized effect near the Curie temperature. In this work we present a study of the magnetocaloric effect considering the fundamental concepts about the theoretical formulation and the calculations procedures of the Thermodynamics, which describe the magnetocaloric potential. We also present a theoretical study on thin films of rare earth holmium where we investigate its potential magnetocaloric.

Key-word: Magnetocaloric Effect, Thin Film and Holmium

Sumário

Lista de Tabelas	v
Lista de Figuras	vi
1 Introdução	1
2 Propriedades Gerais das Terras Raras	4
2.1 Um Breve Relato Histórico	4
2.2 Propriedades Estruturais das Terras Raras	8
2.2.1 Estrutura Eletrônica	8
2.2.2 Estrutura Cristalina	12
2.2.3 Fases Magnéticas	14
2.3 Energias Magnéticas das Terras Raras	19
2.3.1 Energia de Troca	20
2.3.2 Energia de Anisotropia	23
2.3.3 Energia Zeeman	31
3 Efeito Magnetocalórico	33
3.1 A Entropia do Sistema	35
3.2 Termodinâmica do EMC	38
3.3 Métodos de Investigação das Propriedades do EMC	41
3.3.1 Métodos Diretos	41
3.3.2 Métodos Indiretos	43

3.3.3	Medição da Capacidade Térmica	46
3.3.4	Outros Métodos	49
4	Efeito Magnetocalórico em Terras Raras	51
4.1	Efeito Magnetocalórico em Ho	52
4.2	Efeito Magnetocalórico em $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	53
4.3	Efeito Magnetocalórico em Ho_2In	56
4.4	Efeito Magnetocalórico em HoNi_2	61
4.5	Efeito Magnetocalórico em ligas de $\text{R}_5(\text{Si-Ge})_4$	63
5	Efeito Magnetocalórico em Filmes Finos de Hólmio	66
5.1	Método Numérico: Modelo de Campo Efetivo Local	66
5.2	Fases de Filmes Finos	73
5.3	Efeito Magnetocalórico em Volume de Hólmio	74
5.4	Efeito Magnetocalórico em Filmes Finos de Hólmio	77
5.5	Volume x Filme Fino x Filme Espesso	81
6	Conclusões, Perspectivas e Considerações Finais	84
6.1	Conclusões	84
6.2	Perspectivas	85
6.3	Considerações Finais	85
	Bibliografia	87

Lista de Tabelas

2.1	Distribuição eletrônica das terras raras	10
2.2	Propriedades dos íons tripositivos de terras raras	11
2.3	Tipo de Estrutura cristalina das terras raras	14

Lista de Figuras

2.1	Estrutura hcp (hexagonal close-packed).	13
2.2	Fases das terras raras em determinada faixa de temperatura.	15
2.3	Fases das terras raras em determinada faixa de temperatura.	15
2.4	Esquema ilustrativo de uma multicamada de Ho/Y.	19
2.5	Interação RKKY com os elétrons de Condução.	22
2.6	Demonstração da interação de troca entre os átomos da estrutura hcp, onde J_1 representa a interação entre primeiros vizinhos e J_2 a interação entre os segundos vizinhos.	22
2.7	Dados experimentais e teóricos da anisotropia K_2 versus temperatura para o Hólmio(Ho). Os círculos são os dados experimentais e a linha cheia é a curva teórica $4,16 \times 10^8 \hat{I}_{\frac{5}{2}}[\mathcal{L}^{-1}(\sigma)]$ em erg/cm^3	29
2.8	Dados experimentais e teóricos da anisotropia K_4 versus temperatura para o Hólmio(Ho). Os círculos são os dados experimentais e a linha cheia é a curva teórica $1,77 \times 10^7 \hat{I}_{\frac{9}{2}}[\mathcal{L}^{-1}(\sigma)]$ em erg/cm^3	30
2.9	Dados experimentais e teóricos da anisotropia K_6^6 versus temperatura para o Hólmio (Ho). Os círculos são os dados experimentais e a linha cheia é a curva teórica $27 \times 10^6 \hat{I}_{\frac{13}{2}}[\mathcal{L}^{-1}(\sigma)]$ em erg/cm^3	31
3.1	Representação fenomenológica dos dois processos na obtenção do EMC.	34
3.2	representação esquemática do comportamento dos spins quando se aplica um campo magnético externo em um processo adiabático.	36

3.3	representação esquemática do comportamento dos spins quando se aplica um campo magnético externo em um processo isotérmico. . . .	37
3.4	Material ferromagnético em um campo H_i e H_f . A seta "AB" mostra ΔS_{Mag} e a seta "BC" mostra a ΔT_{Ad} . A seqüência $A' \rightarrow B \rightarrow C' \rightarrow D \rightarrow A'$ forma o ciclo de Carnot.	37
3.5	Comportamento do Efeito Magnetocalórico próximo de T_C	41
3.6	Curva adiabática da magnetização (linha grossa), medida na amostra cristalina de $Gd_3Ga_5O_{12}$ sobre um campo magnético pulsado a uma temperatura inicial de 4.2K com o campo médio aumentando a uma taxa de 50 MOe/s.	46
3.7	Desenho esquemático do calorímetro de pulso de calor à vácuo: (1) amostra; (2) aquecedor elétrica; (3) presilha; (4) da câmara de vácuo; (5) criostato; (6) termómetro; anteparo adiabático (7); interruptor térmico (8)	48
4.1	Dependencia da temperatura do EMC em policristalinos de Ho para vários ΔH : (1) 60.2 KOe; (2) 50.2 KOe; (3) 40.3 KOe; (4) 30.1 Koe; (5) 20.1 KOe [1]	52
4.2	Dependência da temperatura com a variação adiabática da temperatura para H ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. O parâmetro de troca é $\lambda = 0,06K$. As linhas sólidas representam os resultados teóricos e os círculos, triângulos e cruz mostra os resultados experimentais [2]. o inset apresenta um $-\Delta T_{ad}$ para $\lambda = 0,5K$	54
4.3	Dependencia da temperatura com a variação adiabática da temperatura para H ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. O parâmetro de troca é $\lambda = -0.06K$	55
4.4	Dependências da temperatura da magnetização ZFC e FC de Ho_2In em um campo de 0,1 T. O insert mostra o fim da primeira derivada da magnetização ZFC como uma função da temperatura	57

4.5	Isotermas magnética de Ho_2In no intervalo de temperatura (a) de 54 até 124K e (b) de 16 até 44K, medida com o aumento do campo (quadrados sólidos) e campo diminuindo (triângulos sólidos).	59
4.6	Dependência da variação de entropia magnética com a temperatura para uma mudança de campo magnético de 0-5 T no Ho_2In , onde o primeiro pico é originado da reorientação dos spins, mostrando uma transição de fase, e o segundo é o que acontece normalmente por volta da temperatura de Curie	60
4.7	Dependência da temperatura com a variação isotérmica da entropia sobre influência de variação de campo magnético externo de 0-5 T, em $HoNi_2$, calculado ao longo das três direções cristalográficas $< 001 >$, $< 111 >$ e $< 110 >$	62
4.8	Dependência da temperatura com $-\Delta T_{ad}$ para $HoNi_2$ sobre influência de variação de campo magnético externo de 0-5 T na direção $< 001 >$	63
4.9	Variação adiabática da temperatura de $Gd_5Si_2Ge_2$ como uma função de temperatura calculada dos dados de capacidade térmica para 20, 50 e 75 KOe	65
5.1	Eixos cuja direção é de fácil magnetização obtidos através da derivação da energia de anisotropia com relação ao ângulo ϕ	68
5.2	Dependência da variação angular do Hólmio com a temperatura no intervalo entre 20 e 132 K. e 50°.	69
5.3	Cadeia linear de spins.	70
5.4	Projeção dos momentos magnéticos ao longo do eixo-z e plano basal.	71
5.5	Campo efetivo que age sobre um dado momento magnético.	71
5.6	Fluxograma do Método Numérico	72
5.7	Diagrama de fase para o hólmio no volume	73
5.8	Diagrama de fase para filme hólmio de 24 e 10 planos	73
5.9	Simulação de volume para os campos de 10, 15, 20 e 25 KOe.	75

5.10	simulação para um filme de 24 monocamadas, o qual também apresentou o efeito anômalo.	76
5.11	Curva comparativa do EMC em um filme de 24 monocamadas com o volume.	77
5.12	Momento magnético teórico das terras raras, com destaque para o Dy e Ho	78
5.13	Variação adiabática da temperatura para um filme de 5 monocamadas de e para volume de Ho, com um $\Delta H = 2\text{KOe}$. Note que o valor do pico de ΔT para o filme fino é um pouco mais de dez vezes maior do que o valor correspondente para volume.	79
5.14	Variação adiabática da temperatura para um filme de Ho de 5 monocamadas e para o volume (no insert). Os números que estão sobre cada curva indica o valor de ΔH	81
5.15	As curvas indicam a dependência da espessura com o valor da variação adiabática da temperatura para os números das temperaturas de Neel nos campo externos indicados no início de cada curva. No "inset" mostramos as curvas de $\Delta T_{ad}(T)$ para um campo externo de 10 KOe. O número de camadas é indicada pelos números sobre cada curva.	83

Capítulo 1

Introdução

A investigação e obtenção de sistemas nanoestruturados é uma das áreas de grande interesse científico e tecnológico na atualidade. Esse interesse tem estimulado importantes progressos no desenvolvimento de técnicas e ferramentas para análise e manipulação da matéria em escala atômica, permitindo planejar e fabricar nanoestruturas de maneira controlada.

Os materiais nanoestruturados, em particular, têm recebido uma atenção especial nos últimos anos. Como exemplo, podemos citar os materiais idealizados na forma de filmes finos [3]. Materiais com este tipo de conformação, por apresentar dimensões físicas comparáveis com a distância interatômica dos átomos que os compõem, possibilitam a exploração de um universo que compreende os fenômenos quânticos. A investigação destes fenômenos levou à descoberta de extraordinários efeitos da magnetoresistência gigante [4]. Neste sentido, universidades e empresas de alta tecnologia, buscam novos materiais para satisfazer à demanda de um mercado em constante expansão, com grande expectativa no potencial tecnológico de sistemas magnéticos artificiais [5].

As propriedades magnéticas dos filmes e super-redes de terras raras resultam do efeito combinado do comportamento individual dos constituintes (energias, estrutura cristalina, etc) dos filmes de terras raras e das características introduzida pela periodicidade da estrutura de multicamada. Efeitos locais podem enfraquecer o acoplamento de exchange dos momentos magnéticos próximos à superfície do filme. Além disso as

características intrínsecas dos filmes podem ser facilmente mascaradas pelo comportamento global do sistema.

Neste contexto, super-redes compostas por camadas das terras raras Hólmio e Ítrio (este ultimo utilizado como espaçador), Ho/Y [6], têm mostrado interessantes propriedades magnéticas. No volume, os momentos magnéticos localizados $4f$ do Ho estão ordenados em uma ordem cônica para temperaturas inferiores a 20 K e no intervalo de temperatura de 20 K à 132 K em uma hélice incomensurável. Nesta fase, em planos sucessivos perpendiculares ao eixo cristalográfico- c , os momentos magnéticos estão girados de um certo ângulo ϕ , formando uma estrutura magnética coerente.

As fases magnéticas de terras raras helimagnéticas são resultantes do balanço entre energias de troca ferromagnéticas entre spins primeiros vizinhos e antiferromagnética entre segundos vizinhos. Os spins próximos da superfície têm esse balanço alterado, tornando os spins de superfícies mais facilmente controláveis por campo externo. Por tudo isso, é natural esperar que em filmes finos surja novas fases magnéticas. Estas novas fases magnéticas são tanto de interesse acadêmico, como de interesse aplicado. Em ligas de Ho, por exemplo, é um material com grande potencial para aplicações em refrigeradores magnéticos em baixas temperaturas.

O Efeito Magnetocalórico do *Ho* se origina da riqueza de suas fases magnéticas sob a presença de campo magnético externo. O conhecimento das fases magnéticas de filmes finos associado ao EMC, poderá tornar-se de interesse prático.

Desenvolvemos nesta dissertação um estudo sobre os efeitos de campo externo, temperatura e tamanho nos filmes finos da terra rara Hólmio para a obtenção do Efeito Magnetocalórico. Os resultados serão descritos nos capítulos na seguinte sequência:

No capítulo-2, faremos uma revisão das propriedades estruturais e magnéticas das terras raras nas fases de volume.

No capítulo-3, faremos uma revisão do Efeito Magnetocalórico e das propriedades termodinâmicas associadas a ele. Apresentaremos também, uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas para a obtenção deste efeito.

No capítulo-4, apresentaremos os resultados experimentais e teóricos das medidas

do Efeito Magnetocalórico realizadas para o Hólmio no volume e em algumas de suas ligas.

No capítulo-5, apresentaremos os resultados da modelagem teórica para a obtenção do Efeito Magnetocalórico em filmes finos de Hólmio.

No capítulo-6, apresentamos as nossas conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Propriedades Gerais das Terras Raras

2.1 Um Breve Relato Histórico

Um dos primeiros a apresentar o magnetismo através de um aparato quântico foi J.H. Van Vleck[7], em 1932, em sua monografia *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Nela, ele envolveu os cálculos de susceptibilidades magnéticas de íons de Terras Raras isolados, anteriormente realizados por Hund [8], em 1925, que obteve bons resultados inclusive do efeito anômalo do Európio (Eu) e Samário (Sm) (que possuía falsos multipletos) dando origem ao *Paramagnetismo de Van Vleck*. Os estudos dos elementos metálicos começaram, de fato, em 1935, com a descoberta do ferromagnetismo do Gadolínio (Gd) por Urbain, Weiss e Trombe. Klemm e Bommer[9], em 1937, determinaram a *Temperatura Paramagnética de Curie* das Terras Raras pesadas e Néel, em 1938, mostrou que na forte presença do acoplamento spin-órbita de uma interação de exchange interiônica entre os spins, deve ser proporcional a $(g - 1)^2 J(J + 1)$. Este fator ficou conhecido como *Fator de Gennes*.

Durante o período da Segunda Guerra Mundial, poucos trabalhos foram publicados nessa área, contudo, no início dos anos 1950 F. H. Spedding, da Iowa State University, retomou um programa que consistia na produção de elementos puros de Terra Rara e com isso analisarem suas propriedades. Um dos primeiros produtos desse programa foi a extensão das medidas física para Terras Raras do tipo leve, quando

Spedding, Parkinson e Simon[10] encontraram uma vasta quantidade de anomalias, advindas de origem magnética, no calor específico desses elementos.

Os discrepantes resultados teóricos que foram reunidos na formação do *modelo padrão* do magnetismo das Terras Raras, também foi formulado na década de 50. Zener[11], em 1951, sugeriu que os momentos localizados fossem acoplados por uma interação de exchange indireta através dos elétrons de condução, Ruderman e Kittel[12], em 1954, calcularam quantitativamente este acoplamento para momentos nucleares imersos num gás de elétrons livres. Kasuya[13], em 1956, e Yosida[14], em 1957, estenderam este tratamento desta *interação* para os momentos eletrônicos localizados, o que passou a ser conhecido por Interação RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida).

Nesse período, Stevens[15] em 1952, propôs seu modelo de *operador equivalente*, que foi de uma importância decisiva para o tratamento do campo cristalino. Mason[16], em 1954, formulou a teoria do *efeito magnetoelástico*, quando Zener[17] mostrou como calcular a anisotropia magnética com dependência na temperatura em 1954.

O período Clássico do magnetismo das Terras Raras foi iniciado com a publicação de *magnetization*, medidas em monocristalinos de Disprósio(Dy) por Behrendt, Legvold e Spedding[18], em 1957. A fabricação dos outros metais Terras Raras pesados seguiram-se sucessivamente, e suas propriedades magnéticas no volume, foram estudadas por Legvold e seus estudantes. Também foram feitas medidas de difração de nêutrons por Koehler[19] e seus colegas que mostrou o que eles chamaram de *Configuração Exótica dos Spins*.

A primeira Conferência das Terras Raras foi realizada em outubro de 1960, em Lake Arrowhead, California. Lá foi investigado sobre as estruturas magnéticas e a susceptibilidade magnética.

Enz, em 1960, observou a *estrutura da hélice* e mostrou que as curvas de magnetização sofriam um certo impacto devido a essa estrutura, e agussou a importância dos efeitos magnetoelásticos induzindo a transição para a fase ferromagnética. Elliot[20], em 1961, considerou a estrutura magnética das terras raras pesadas e sua dependência

com a temperatura utilizando uma fenomenologia de *modelo de campo molecular*. Uma abordagem similar foi feita por Miwa e Yosida[21], em 1961, e Nagamiya, Nagata e Kitano[22], em 1962, os quais calcularam o efeito de um campo magnético em algumas dessas estruturas e o surgimento da estrutura fan entre a hélice e a ferromagnética.

Até o presente momento, os elétrons de condução nas Terras Raras, tinham sido descritos apenas pelo modelo de elétrons livres. Foi quando em 1964, Dimmock e Freeman, demonstraram que esta simplificação era injustificada quando eles calcularam a *estrutura de banda* do Gd. Os elétrons de condução foram encontrados largamente em grande parte dos metais de transição em relação a Superfície de Fermi, até então não considerada esférica.

Como as propriedades do estado fundamental dos metais Terra Rara se tornaram progressivamente esclarecidas, os interesses voltaram-se para as excitações magnéticas. O trabalho teórico pioneiro de Niira[23] foi baseado nos cálculos das *relações de dispersão* de onda de spin em uma variedade de estruturas magnéticas de metais Terras Raras pesados feitos por Cooper, Elliott, Nettel e Suhl[24], em 1962. Nos anos seguintes Bjerrum Møller[25] e seus colegas fizeram novas descobertas, incluindo a dependência do campo com a temperatura das *energias magnon*, permitindo a dedução dos parâmetros de exchange, anisotropia, campo cristalino e magnetoelásticos.

Callen e Callen[26], em 1963, desenvolveu a teoria da magnetostricção. Também generalizou o tratamento da dependência do campo cristalino e dos parâmetros magnetoelásticos com a temperatura. Cooper[27], em 1968, considerou com detalhes o papel dos efeitos magnetoelásticos na transição da fase helimagnética para a ferromagnética e os incluiu nos cálculos da energia de onda de spin. Turov e Shavrov, em 1965, tinha anteriormente proposto que, em virtude da tensão magnética não seguir a precessão dos momentos da onda em uma onda de spin, a energia não deve desaparecer quando a anisotropia hexagonal é cancelada por um campo magnético externo. Este efeito de *rede congelada* foi observado por Nielsen, Bjerrum Møller, Lindgård e Mackintosh (1970).

Todos os conhecimentos até então publicados por uma enorme quantidade de pesquisadores sobre os Metais Terras Raras, foram resumido em *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, editado por R.J. Elliott[28] em 1972, o que de um certo modo marcou o final do chamado "Período Clássico". Na era moderna, início dos anos 70, buscou-se a compreensão aprofundada dos elementos, apesar de no começo os estudos terem se voltado mais para os compostos e ligas.

Esforços para aumentar a pureza das amostras das terras raras, foram muito bem recompensados com a observação do *efeito Haas-van Alphen* ($dHvA$) no Gd por Young, Jordan e Jones[29], em 1973, e consequentemente a explicação detalhada da superfície de Fermi. Metódicos estudos posteriores do efeito $dHvA$ em paramagnéticos de Pr confirmou o modelo de banda na descrição dos elétrons de condução e deu uma enorme quantidade de informações sobre a interação com os elétrons 4f.

Contudo, os elementos passaram a ser mais explorados a partir dos anos 80. O Hólmio, por exemplo, foi mais estudado quando Gibbs, Moncton, D'Amico, Bohr e Grier[30], em 1985, re-examinaram a configuração dos seus momentos, usando uma combinação de *radiação síncrotron*. Ele utilizou o conceito de *Spin Slip* para explicar os seus resultados, e portanto reenfocou sua atenção nas *estruturas magnéticas comensuráveis*. Inicialmente o estudo das excitações de tais estruturas foi realizado por Larsen, Jensen e Mackintosh[31], em 1987, que explicou o longo mistério da estabilidade da estrutura cônica no Hólmio em baixas temperaturas. Uma Outra característica inexplicável da difração de neutron do Hólmio foi mostrado por Jensen e Mackintosh[32], em 1990, através da estrutura intermediária que ele nomeou de *Helifan*, e que pode ser estabilizada por um campo magnético.

Atualmente uma nova linha de atividades tem sido aberta pela fabricação de *multicamadas* de diferentes tipos de Terras Raras e consequentemente do estudo de suas propriedades. Com este sentimento, uma certa quantidade de pesquisadores como Majkrzak, Cable, Kwo, Hong, McWhan, Yafet, Waszczak, Vettier, Salamon, Sinha, Rhyne, Cunningham, Erwin, Borchers e Flynn dão uma enorme contribuição para tal campo de estudo.

2.2 Propriedades Estruturais das Terras Raras

Os metais Terras Raras foram inicialmente isolados sob a forma de óxidos, recebendo, então a designação de *terras*, à época a denominação genérica dada aos óxidos da maioria dos elementos metálicos. Por apresentarem propriedades muito similares, serem conhecidos apenas em minerais oriundo da Escandinávia e por serem de difícil separação, foram considerados *raros*, daí resultando o nome ” *terras raras* ”, utilizado até hoje.

Visto a necessidade de se estudar e classificar tais elementos na tabela periódica foi de fundamental importância o conhecimento sobre sua estrutura eletrônica e cristalina o que levou muito tempo, desde 1787 com a descoberta da Ytterbite (mineral negro encontrado numa pedreira nas proximidades de Ytterby na Suécia) até as décadas iniciais do século XX quando foi utilizado a técnica de difração de raio X.

2.2.1 Estrutura Eletrônica

Na tabela periódica esses metais estão situados na *série dos lantanídeos*. No total são 15 elementos que vão desde o Lantânio(La) com número atômico 57 até o Lutécio(Lu) com número atômico 71, aos quais juntam-se o Escândio(Sc) e Ítrio(Y) de número atômico 21 e 39, respectivamente. Estes dois últimos possuem propriedades físico-químicas semelhantes, porém são considerados *pseudo*-terras raras. Estes elementos são caracterizados por possuírem elétrons do tipo $4f$ em sua distribuição eletrônica normal daí serem considerados elementos de transição interna. Para as terras raras do tipo Praseodímio(Pr), Neodímio(Nd), Promécio(Pm), Samário(Sa), Európio(Eu), Térbio(Tb), Disprósio(Dy), Hólmio(Ho), Érbio(Er), Túlio(Tm) e Ítérbio (Yb) a configuração eletrônica é do tipo $6s^2 4f^n$, onde n varia de 3 até 14, já os elementos Lantânio(La), Cério(Ce), Gadolínio(Gd) e Lutécio(Lu) são caracterizados pela distribuição do tipo $6s^2 4f^n 5d^1$, onde n poderá ser 0, 1, 7 ou 14 respectivamente, para os elementos acima citados [33]. Veja a distribuição eletrônica logo abaixo para todas as terras raras:

Z=57 Lantânio(La): [Xe]5d ¹ 6s ²													
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁶	5d ¹	6s ²
2	8		18			18			9			2	

Z=58 Cério(Ce): [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²													
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹	5s ²	5p ⁶	5d ¹	6s ²
2	8		18			19			9			2	

Z=59 Praseodímio(Pr) : [Xe]4f ³ 6s ²													
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ³	5s ²	5p ⁶		6s ²
2	8		18			21			8			2	

Z=60 Neodímio(Ne): [Xe]4f ⁴ 6s ²													
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁴	5s ²	5p ⁶		6s ²
2	8		18			22			8			2	

Z=61 Promécio(Pm): [Xe]4f ⁵ 6s ²													
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁵	5s ²	5p ⁶		6s ²
2	8		18			23			8			2	

Z=62 Samário(Sa): [Xe] 4f ⁶ 6s ²													
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁶	5s ²	5p ⁶		6s ²
2	8		18			24			8			2	

Z=63 Európio(Eu): [Xe] 4f ⁷ 6s ²													
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁷	5s ²	5p ⁶		6s ²
2	8		18			25			8			2	

Z=64 Gadolínio(Gd): [Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²													
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁷	5s ²	5p ⁶	5d ¹	6s ²
2	8		18			25			9			2	

Z=65 Terbío(Tb): [Xe] 4f ⁹ 6s ²													
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁹	5s ²	5p ⁶		6s ²
2	8		18			27			8			2	

Z=66 Disprósio(Dy): [Xe] 4f ¹⁰ 6s ²														
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁰	5s ²	5p ⁶		6s ²	
2	8		18			28				8			2	

Z=67 Hólmio(Ho): [Xe] 4f ¹¹ 6s ²														
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹¹	5s ²	5p ⁶		6s ²	
2	8		18			29				8			2	

Z=68 Érbio(Er): [Xe] 4f ¹² 6s ²														
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹²	5s ²	5p ⁶		6s ²	
2	8		18			30				8			2	

Z=69 Túlio(Tm): [Xe] 4f ¹³ 6s ²														
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹³	5s ²	5p ⁶		6s ²	
2	8		18			31				8			2	

Z=70 Itérbio(Yb): [Xe] 4f ¹⁴ 6s ²														
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶		6s ²	
2	8		18			32				8			2	

Z=71 Lutécio(Lu): [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²														
1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹	6s ²	
2	8		18			32				9			2	

Tabela 2.1: Distribuição eletrônica das terras raras

Apesar desses elementos possuírem um raio atômico muito semelhante, os orbitais 4f são muito bem localizados e protegidos pelos elétrons das camadas 5s e 5p ("Efeito Blindagem") o que impede que haja sobreposição das funções de onda de dois átomos adjacentes. Sendo assim a 4f pode ser descrita como em um átomo livre. Contudo os elétrons externos apresentam a mesma configuração eletrônica para todos os elementos. Isso faz com que as propriedades químicas tenham um comportamento muito semelhante para todos eles, no entanto, as propriedades físicas são extremamente alteradas justamente devido ao preenchimento dos orbitais que varia de material para material. Como exemplo poderíamos citar as propriedades magnéticas as quais são alteradas devido ao não preenchimento total do orbitais f [28].

Config. $4f^n$	Ion $^{+++}$	L	S	J	g	$(g-1)^2 J(J+1)$
0	La	0	0	0	-	
1	Ce	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{7}$	0.18
2	Pr	5	1	4	$\frac{4}{5}$	0.80
3	Nd	6	$\frac{3}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{8}{11}$	1.84
4	Pm	6	2	4	$\frac{3}{5}$	3.20
5	Sm	5	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{7}$	4.46
6	Eu	3	3	0	-	
7	Gd	0	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$	2	15.75
8	Tb	3	3	6	$\frac{3}{2}$	10.50
9	Dy	5	$\frac{5}{2}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{4}{3}$	7.08
10	Ho	6	2	8	$\frac{5}{4}$	4.50
11	Er	6	$\frac{3}{2}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{6}{5}$	2.55
12	Tm	5	1	6	$\frac{5}{6}$	1.17
13	Yb	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{8}{7}$	0.32
14	Lu	0	0	0	-	

Tabela 2.2: Propriedades dos íons tripositivos de terras raras

No estado metálico os níveis $5d$ e $6s$ são misturados para formarem a banda de condução desses elementos. Por outro lado, tornam-se deslocalizados em *Estado de Bloch*, estendendo-se ao longo do metal e constituindo o gás de condução de elétrons. Os elétrons 4f são responsáveis pelo momento magnético dos íons. A

interação magnética de troca entre os íons é feita pelos elétrons de condução que mediam as informações magnéticas entre os mesmos. Assim sendo estes possuem uma grande importância na determinação das propriedades magnéticas das terras raras no estado sólido.

2.2.2 Estrutura Cristalina

Quase todos os metais terras raras cristalizam-se em uma estrutura do tipo hcp (hexagonal close-packed): a estrutura dhcp (double hexagonal close-packed) são dos elementos do tipo leve antes do Gadolínio e a estrutura simples hcp (hexagonal close-packed) são dos elementos pesados. Contudo, temos quatro exceções: O Európio que cristaliza-se numa estrutura bcc (body-centred cubic), o Samário que tem uma estrutura particular, a Rhombohedral ("chamada geralmente de estrutura cristalina do Samarium"), e o Yterbio que apresenta a estrutura fcc (face-centred cubic), na temperatura e pressão ambiente. O quarto dos ditos exceção é o Cério, o qual apresenta muitas fases alotópicas: o β -Cerium é do tipo dhcp, que é mais estável, ou a que o Cério é mais encontrado; nas condições de pressão normal e temperatura ambiente é a γ -fcc, contudo, em baixa temperatura ou em alta pressão, ocorre a transição para a fase α -fcc.

A estrutura mais comum, hcp, como já foi dito anteriormente é caracterizada pelo empilhamento de átomos em planos com simetria hexagonal. A célula unitária dessa estrutura é representada por um átomo que possui doze primeiros vizinhos, sendo seis no plano hexagonal e três em cada plano acima e abaixo deste. Veja na fig. 2.1.

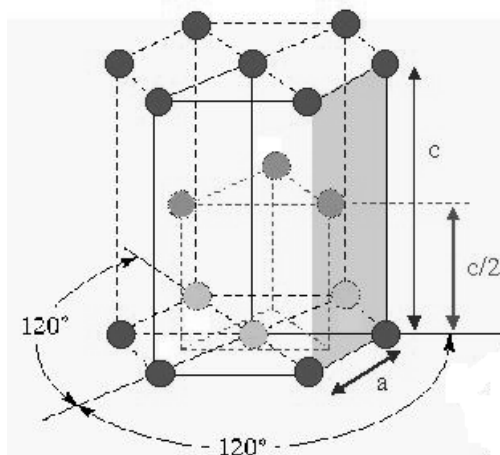


Figura 2.1: Estrutura hcp (hexagonal close-packed).

Um outro conceito para as terras raras pode ser dada através do volume atômico ou "Raio Atômico". Este é definido como a distância de um átomo até o seu primeiro vizinho, ou poderíamos também analisar como sendo a metade da distância que separa os núcleos de dois átomos considerados primeiros vizinhos. Olhando para a série dos lantanídeos percebe-se que essa propriedade decresce quase que de forma linear desde o Lantânio com 1.83 Å de raio até o Lutécio com 1.73 Å. No entanto temos algumas exceções como o Európio e Ytérbio com 2.03 Å e 1.94 Å, respectivamente. O Cério, como a sua estrutura muda de fase dependendo da temperatura, ele pode ter diversos raios. Contudo a fase β - e γ -Cério ambas tem o raio praticamente igual, 1.82 Å, já a α -Cério tem o raio reduzido para 1.72 Å.

A grande uniformidade da estrutura cristalina das terras raras, como podemos ver na tabela abaixo, e dos raios atômicos, podem ser descritos em primeira aproximação como resultado da banda de condução $5d\ 6s$ que é aproximadamente igual para todos os metais terras raras e contém três elétrons de condução. As exceções são Európio e Itérbio que possuem dois elétrons de condução e Cério que possui quatro elétrons de condução. Nos metais terras raras, usa-se a notação de valência que é definida como igual ao número de elétrons de condução; a valência é consequentemente, 2 no Európio e Itérbio, 4 para o Cério (na fase α – *anômala*) 3 no restante das terras raras.

Elemento	Estrutura (300K)	Raio Atômico (Å)	a(Å)	c(Å)
Sc	h.c.p.	1.641	3.309	5.268
Y	h.c.p.	1.803	3.650	5.741
La	d.h.c.p.	1.877	3.772	12.144
Ce(β)	d.h.c.p.	1.820	3.673	11.802
Ce(γ)	f.c.c.	1.820	5.161	
Ce(α)	f.c.c.	1.720	4.84(74K)	
Pr	d.h.c.p.	1.828	3.672	11.833
Nd	d.h.c.p.	1.822	3.659	11.799
Pm	d.h.c.p.	-	3.650	11.650
Sm	rhomb	1.802	3.626	26.180
Eu	b.c.c.	1.983	4.580	
Gd	h.c.p.	1.801	3.634	5.781
Tb	h.c.p.	1.783	3.604	5.698
Dy	h.c.p.	1.775	3.593	5.655
Ho	h.c.p.	1.767	3.578	5.626
Er	h.c.p.	1.758	3.560	5.595
Tm	h.c.p.	1.747	3.537	5.558
Yb	f.c.c.	1.939	3.483	
Lu	h.c.p.	1.735	3.505	5.553

Tabela 2.3: Tipo de Estrutura cristalina das terras raras

2.2.3 Fases Magnéticas

Os metais terras raras exibem um diagrama de fase muito rico e complexo. Essas fases tem origem nas competições entre as várias energias envolvidas no sistema, são elas: a energia de exchange RKKY, (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida) conhecida como exchange indireta, dos elétrons localizados $4f$, a energia de anisotropia de campo cristalino e a energia magnetoelástica. Assim sendo as fases magnéticas básicas assim como as estruturas espirais incomensuráveis são derivadas da estrutura de banda dos átomos dos lantanídeos. Veja nas figs. 2.2 e 2.3

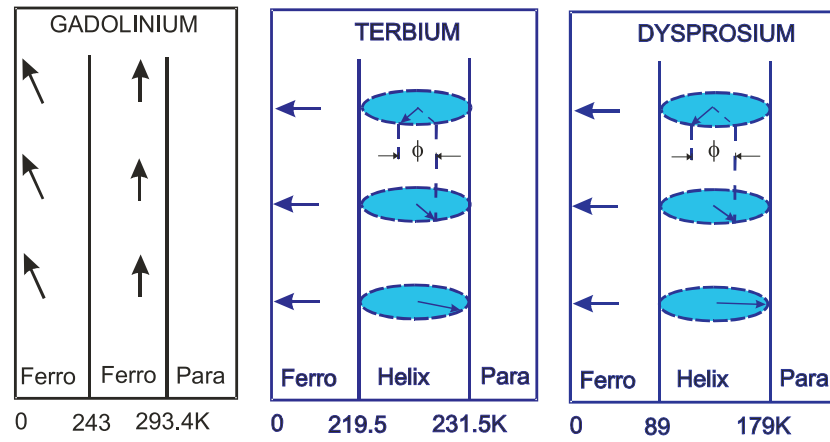


Figura 2.2: Fases das terras raras em determinada faixa de temperatura.

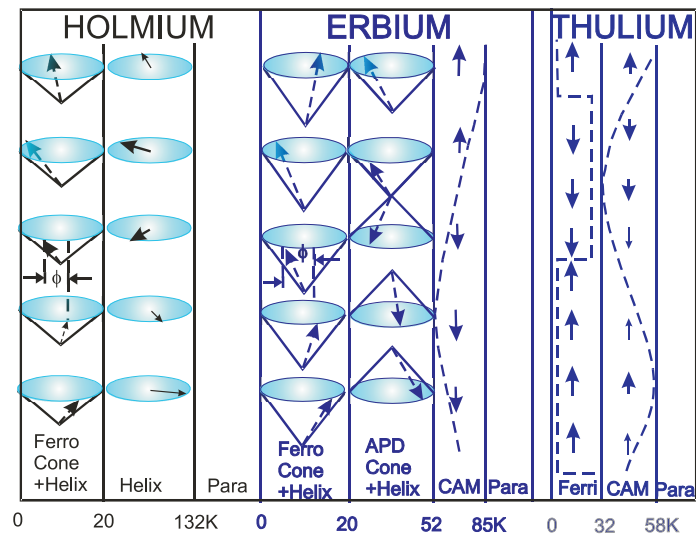


Figura 2.3: Fases das terras raras em determinada faixa de temperatura.

Os metais terras raras e suas ligas foram os segundos a serem estudados após os metais 3d onde as propriedades magnetocalóricas foram intensamente investigados. Isto está relacionado a existência de diferentes estruturas magnéticas e transições nestes materiais, os valores elevados da sua magnetização e a natureza localizada dos momentos magnéticos dos íons de terras raras. Este último faz dos metais terras raras e suas ligas um objeto conveniente de investigação das propriedades magnéticas. Uma grande variedade de estruturas magnéticas são fornecidas devido a interação de troca indireta entre os momentos magnéticos localizados (4f) que é mediada pelos elétrons de condução. As ligas de terras raras de diferentes elementos nos permite variar as temperaturas de transição magnética, tipos de fase magnética e transições magnética.

Os metais terras raras pesados Gd-Lu (exceto Yb) e Y tem estrutura cristalina hcp (hexagonal close-packed). No estado em que se ordenam magneticamente estes mostram complexas estruturas magnéticas. Nos elementos Tb, Dy e Ho a estrutura helicoidal antiferromagnética (HAFM) ocorre em um intervalo de temperatura entre T_C para T_N . No estado HAFM, os momentos magnéticos localizados no mesmo plano basal se ordenam ferromagneticamente e estão girados por um ângulo entre planos vizinhos adjacentes. Abaixo de T_C uma fase ferromagnética entre planos basais adjacentes foi observada, nos elementos Tb, Dy e no Ho, foi encontrada uma estrutura HAFM com uma componente ferromagnética ao longo do eixo-c.

Uma estrutura magnética mais complicada foi encontrada no Érbio. Na faixa de temperatura entre $T_N = 85$ K e $T_{CY} = 53$ K ocorre uma onda de spin longitudinal ao longo do eixo c. Abaixo T_{CY} a estrutura é alterada para uma ciclóide em que a onda de spin foi sobreposta em uma estrutura espiral do plano basal. Abaixo de $T_C = 20$ K observa-se uma componente ordenada ferromagneticamente ao longo do eixo-c e uma componente espiral no plano basal formando uma estrutura ferromagnética cônica (fase cônica).

O Túlio, abaixo de $T_N = 56$ K, exibe uma fase antiferromagnética em uma onda de spin longitudinal. Abaixo de 32 K ela se transforma em uma estrutura do tipo ferromagnética composta por quatro camadas com momentos magnéticos alinhados

no plano basal paralelo ao eixo-c, seguido por três camadas com momentos alinhados antiparalelo.

O Neodímio tem uma estrutura cristalina double-hcp com duas redes cristalográficas diferentes (hexagonal e cúbica) e uma complicada estrutura antiferromagnética. Os momentos magnéticos nos sítios hexagonais se ordenam em $T_N = 19,2$ K e nos sítios cúbicos abaixo de 7.8.

Esse fato tem despertado o interesse de cientistas do mundo todo. Isso devido a novas fases que possam vir a surgir dependendo da forma como os compostos são estruturados. As formas mais comuns são filmes finos e em multicamadas magnéticas formadas por diferentes elementos. Os estudos vem demonstrando que em multicamadas ocorre o aparecimento de novas e intrigantes propriedades magnéticas onde estas tem uma dependência do substrato a que ela é acoplada e aos efeitos impostos pela estrutura montada, levando em consideração principalmente o tipo de elemento. Daí o grande interesse em estudar essas estruturas pois ela mostra um comportamento magnético diferente daquele exibido pelos compostos que a compõem.

A diferença de filmes finos e multicamada se dá principalmente na forma como eles são construídos. Filmes Finos são camadas delgadas de material condutor ou não, crescido por deposição de átomo de um único tipo de elemento, sobre um substrato de qualquer natureza, já multicamadas são formadas pelo empilhamento de filmes finos alternados de diferentes tipos de materiais.

Com a rápida evolução da tecnologia tem-se desenvolvidos técnicas super eficazes no que diz respeito ao crescimento dos filmes. As principais são PDV (Deposição Física de Vapor) e CDV (Deposição Química de Vapor). A que mais se destaca na fabricação de filmes finos é a Molecular Beam Epitaxy (MBE), evaporação por feixe de elétrons, por feixe de íons e catódica (*Sputtering*). Esta técnica tem sido bem sucedida devido possibilitar o crescimento de materiais diferentes superposto um ao outro com grande controle da espessura e da qualidade cristalográfica de cada camada, limitando com isso a interdifusão dos componentes, e permitindo definir a simetria das camadas, assim como a natureza do acoplamento magnético entre elas.

Além do mais, o método é considerado eficiente economicamente e um processo seco em baixa temperatura podendo ser usado para depositar materiais condutores ou isolantes sobre qualquer tipo de substrato, inclusive metais, cerâmicas e plásticos sensíveis a temperatura.

Essas estruturas são de grande interesse em várias áreas como na identificação de campos eletromagnéticos, gradiente de campos magnéticos, armazenamento de informação, emissão de luz, circuitos integrados, transístores, capacitores etc.

Uma outra estrutura que tem ganhado espaço no estudo da comunidade científica são as Super-Redes, que é um caso particular das multicamadas. São estruturas constituídas por filmes finos de dois materiais os quais são acoplados de forma a se reproduzir um sistema periódico.

Os filmes são crescidos de forma alternada um sobre o outro de maneira que a célula unitária passa a ser constituída de dois filmes (um de cada material) onde a periodicidade na direção do empilhamento é controlada pelas condições de crescimento (macroscópica) e não pela natureza microscópica de cada material.

As propriedades magnéticas dos sistemas de multicamadas das super-redes, podem se apresentar completamente diferentes das propriedades magnéticas dos compostos individuais que a constitui no volume. Dessa forma é bastante interessante poder explorar os efeitos introduzidos pelo confinamento das excitações elementares, sendo igualmente importante se ter acesso a fenômenos que estão intrinsecamente associados às superfícies dos sólidos. As propriedades macroscópicas (magnetização, histerese, temperatura de transição) refletem detalhes de cada composto, ou podem revelar características inteiramente novas que estão associadas à estrutura global do sistema.

Veja fig.2.4:

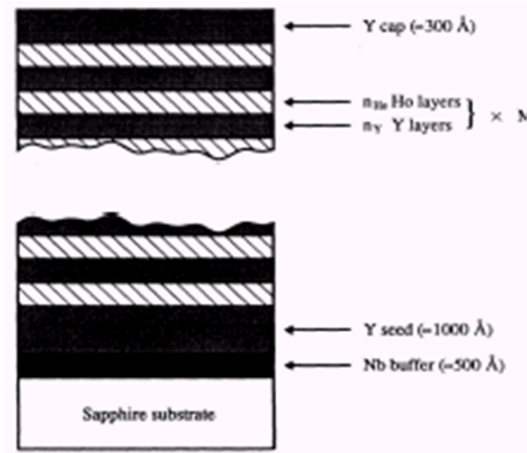


Figura 2.4: Esquema ilustrativo de uma multicamada de Ho/Y.

2.3 Energias Magnéticas das Terras Raras

No estudo dos materiais magnéticos e principalmente nas terras raras, é muito importante o conhecimento de uma ferramenta poderosíssima para determinarmos as fazer magnéticas em uma determinada temperatura, por exemplo, as excitações magnéticas dentre outros. Essa ferramenta é o **hamiltoniano de spin**. Este descreve as interações do sistemas magnéticos com a luz, entre íons, moléculas, etc., de modo que reflete o estado magnético do material. Dos modelos de hamiltoniano destaca-se o **Hamiltoniano de Heisenberg**, este que tem sua origem na interação coulombiana entre dois elétrons e devido ao princípio de exclusão de Paulin que introduz um outro termo chamado de integral de troca.

Para a construção do Hamiltoniano de Heisenberg é necessário estabelecermos as energias envolvidas no sistema para que assim possamos descrever as propriedades magnéticas de forma satisfatória. Isso consiste em determinar as configurações do estado fundamental e as excitações de mais baixa energia, correlacionando assim os níveis de energia eletrônico e configuração de spin.

Para as terras raras as energias que compõem o sistema são: energia de exchange ou interação de troca RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida), na qual os elétrons de condução polarizados acoplam os momentos magnético localizados dos diferentes

íons, a energia de anisotropia, originadas dos elétrons localizados na $4f$ e ainda a energia zeeman proveniente de um campo magnético externo interagindo com os momentos magnéticos do sistema.

Iremos agora descrever essas energia para melhor entendermos essas contribuições para os sistemas que envolvem terras raras.

2.3.1 Energia de Troca

O modelo padrão dos metais terras raras foi largamente estudado nos anos de 1950 e 1960. Para a maioria das terras raras, exceto o Ce, os elétrons da $4f$ podem ser tratados como localizados e o estado fundamental é dado pelas regras de Hund. Os elétrons de condução das camadas $5d$ e $6s$ fornece o acoplamento entre vizinhos dos momentos magnéticos da $4f$. Os momentos magnéticos produzem uma densidade de onda de spins nos elétrons de condução que então interage com os outros momentos magnéticos. A forma mais simples desta interação é conhecida como Interação RKKY [34].

A descrição desta interação foi feita inicialmente por Ruderman e Kittel, sendo esta conhecida por interação RK. Eles descreveram a interação entre os spins nucleares de metais de transição via interação hiperfina com os elétrons de condução das camada-s. Posteriormente, Kasuya e Yosida, estenderam esta teoria para os metais terras rara, determinando que a interação entre os íons magnéticos localizados nas camadas f se dava via os elétrons de condução da camada s . Desta forma, podemos resumir que a interação de exchange indireta entre momentos magnéticos localizados ocorre via elétrons de condução, sendo esta do tipo [s-d] para os metais de transição interna, e do tipo [s - f] para os metais terras raras.

A energia pode ser expressa a partir do Hamiltoniano de Heisenberg [34]:

$$E_{exchan} = - \sum_{i,j} J(\vec{R}_j - \vec{R}_i) \vec{S}(\vec{R}_i) \cdot \vec{S}(\vec{R}_j) \quad (2.1)$$

Para evitar confusão com a integral de troca, representamos pelo simbolo S. O

acoplamento efetivo entre estes elétrons localizados na camadas 4f e os elétrons de condução, é dado no modelo RKKY [13, 14] por:

$$J = \frac{4J^2 m^* K_F^4}{(2\pi)^3} F(2K_F r) \quad (2.2)$$

onde r é a distância entre dois íons localizados, K_F é o vetor de onda do nível de Fermi, J^2 é o momento angular total ao quadrado e m^* é a massa reduzida dos elétrons. Pelo menos para as terras raras pesadas as longas interações de troca têm sido associados com êxito particularmente nas partes planas da superfície de Fermi. A dependência da temperatura do vetor de onda das estruturas magnética incomensuráveis decorre da mudança da energia de Fermi quando a magnetização aumenta [35]. Em princípio, depende da densidade de estado para as partes relevantes da superfície de Fermi, da interação entre os elétrons de condução e dos momentos magnéticos.

A função $F(2K_F r)$ descrita na equação acima é dada por:

$$F(2K_F r) = \frac{2K_F r \cos(2K_F r) - \sin(2K_F r)}{(2K_F r)^4} \quad (2.3)$$

As funções trigonométricas envolvidas na equação acima nos revelam que esse tipo de interação possui um caráter oscilatório, muito bem demonstrado na fig. 2.5 abaixo, e é justamente devido a esta característica que surgem as novas estruturas magnéticas.

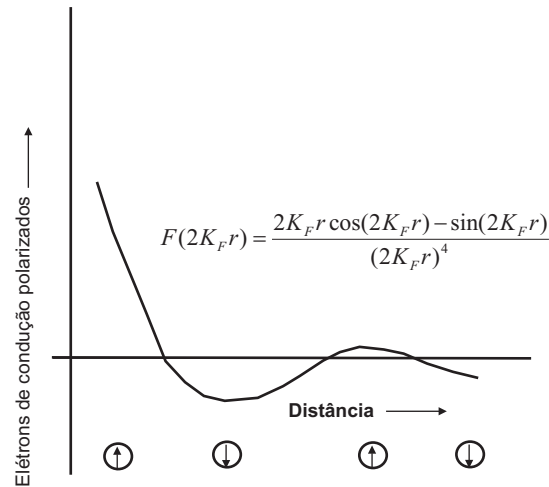


Figura 2.5: Interação RKKY com os elétrons de Condução.

Na estrutura hcp essa interação pode ser bem entendida se analisarmos a ilustração da fig. 2.6

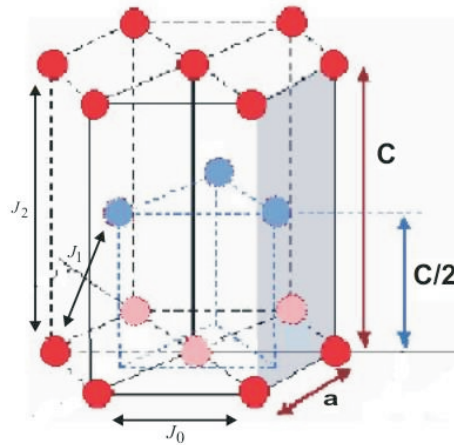


Figura 2.6: Demonstração da interação de troca entre os átomos da estrutura hcp, onde J_1 representa a interação entre primeiros vizinhos e J_2 a interação entre os segundos vizinhos.

Uma das características que mais desperta o interesse pelas terras raras é a interação de exchange a favor das estruturas incomensuráveis e as medidas de ondas de spins tendo mostrado que essa interação se estende até o sexto vizinho mais próximo. Por exemplo, o acordo entre as medidas e os calculos dos diagramas de fase da liga

de Ho/Er [34] e das ligas de Tm/Ho [34].

2.3.2 Energia de Anisotropia

O termo anisotropia vem do grego α' : prefixo privativo (negação), $\iota\sigma\acute{o}\omega$: igualar, $\tau\rho\acute{o}\pi\omicron\varsigma$: direção, que consiste em uma substância variar uma propriedade física dependendo da direção em que a mesma é analisada. As anisotropias magnéticas estão intimamente associadas a estrutura cristalina dos átomos assim como a configuração eletrônica dos mesmos nos cristais.

As anisotropias podem resultar de interações intrínsecas, as quais dependem de efeitos quânticos e eletromagnéticos, ou extrínsecas, que dependem da forma cristalina ou do método do crescimento do filme. Lembrando que na aplicação tecnológica esse fator é muito importante pois a maioria das aplicações utilizam filmes finos ou multicamadas. A característica principal da anisotropia é que ela privilegia direções de magnetização. Essas direções são chamadas de *eixo-fácil*, quando a direção de saturação da magnetização ocorre minimizando a energia com o menor campo, ou *eixo-duro*, quando a direção de saturação da magnetização exige um campo muito alto para minimizar a energia, ou seja, em outras palavras a anisotropia oferece uma barreira a ser vencida quando aplicamos um campo sobre uma amostra em uma determinada direção.

Existem vários tipos de anisotropias. Listamos algumas logo abaixo para melhor entendimento:

- **Anisotropia Magnetostrictiva ou Magnetoelástica**, a qual deve-se ao fenômeno da *magnetostricção*, que reflete a existência de tensões ou trações no sistema em resposta a campos magnéticos aplicados ou reciprocamente, o efeito magnético dessas tensões. Do ponto de vista microscópico, ela tem origem na resposta magnética, que envolve os spins, associada a interação spin-órbita.
- **Anisotropia Magnetostática ou de Forma**, a qual deve-se ao *campo desmagnetizante* que tem origem na interação dipolar e depende da forma e dimensões da amostra.

• **Anisotropia Magnetocristalina**, a qual deve-se às simetrias da rede quando os efeitos combinados do campo cristalino e da interação spin-órbita geram uma anisotropia no espaço do spin. Na descrição macroscópica, é usual escrever uma energia de anisotropia dependendo do ângulo entre a magnetização e um eixo de simetria com parâmetros fenomenológico. Outros efeitos como interação diplo-dipolo e efeitos quânticos relativísticos podem também contribuir para a origem da mesma.

No nosso estudo de filmes finos iremos considerar apenas este ultimo tipo. A anisotropia magneto-cristalina ou simplesmente cristalina, pode apresentar-se mais comumente de dois tipos: de forma *Uniaxial* e a *Cúbica*.

A anisotropia uniaxial surge naturalmente quando o crescimento ocorre em uma rede com simetria hexagonal, sendo o eixo fácil paralelo ao eixo-c e o eixo duro paralelo ao plano de simetria da rede. A anisotropia uniaxial também pode ser gerada pela tensão mecânica induzida no crescimento do filme, devido, por exemplo, à diferença entre as constantes da rede do substrato e do material em crescimento.

Para um cristal iônico de um metal terra rara, é definido o modelo de pontos de cargas através de um potencial cristalino que é o potencial eletrostático que pode ser expressado da seguinte forma:

$$E_{anis} = \sum_i q_i V(r_i) = -e \sum_i V(r_i) \quad (2.4)$$

onde $V(r_i)$ é o potencial eletrostático total que age sobre um elétron localizado no sítio $V(r_i)$. Este potencial, como é mostrado na equação acima, é dado através de um somatório devido as cargas elétricas dos íons terras raras, tal contribuição é dada por quatro potenciais. Sejam eles [36, 37]:

$$V_2^0 = \frac{1}{2} \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \quad (2.5)$$

$$V_4^0 = \frac{1}{8} \sum_i (35z_i^4 - 30r_i^2 z_i^2 + 3r_i^4) \quad (2.6)$$

$$V_6^0 = \frac{1}{16} \sum_i (231z_i^6 - 315r_i^2 z_i^4 + 105r_i^4 z_i^2 - 5r_i^6) \quad (2.7)$$

$$V_6^0 = \sum_i (x_i^6 - 15x_i^4 y_i^2 - y_i^6) \quad (2.8)$$

Nas expressões acima o somatório retoma as coordenadas de todos os elétrons. Então vemos que cada potencial pode, de fato, ser escrito como um produto $f(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ e transformado, portanto, em Harmônicos Esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$.

Então descrevendo em termos de Harmônicos esféricos fica:

$$E_{anis} = -e \sum_i \sum_l \alpha_i^l \sum_{m=-l}^{+l} V_l^m Y_l^m(\theta_i \phi_i) \quad (2.9)$$

$$E_{anis} = -e \sum_i \{V_2^0 \alpha_2 Y_2^0(\vec{S}) + V_4^0 \alpha_4 Y_4^0(\vec{S}) + V_6^0 \alpha_6 Y_6^0(\vec{S}) + V_6^6 \alpha_6 [Y_6^6(\vec{S}) + Y_6^{-6}(\vec{S})]\} \quad (2.10)$$

onde o valor do momento angular total S no estado fundamental é um bom número quântico em terras raras pesadas, de modo que podemos ter os valores dos potenciais V_l^m dentro do estado fundamental de um dado valor S . Na expressão acima os $Y_l^m(\vec{S})$ são operadores agindo sobre o momento angular total $\vec{S}$ dos íons terras raras e equivalente para os harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$. Então podemos escrever como [36]:

$$Y_2^0(\vec{S}) = \frac{1}{2} [3(S^z)^2 - S(S+1)] \quad (2.11)$$

$$Y_4^0(\vec{S}) = \frac{1}{8} [35(S^z)^4 - 30S(S+1)(S^z)^2 + 25(S^z)^2 + 3S^2(S+1)^2 - 6S(S+1)] \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned}
Y_6^0(\vec{S}) = & \frac{1}{16}[231(S^z)^6 - 315S(S+1)(S^z)^4 + 735(S^z)^4 + \\
& 105S^2(S+1)^2(S^z)^2 - 525S(S+1)(S^z)^2 + 294(S^z)^2 - \\
& 5S^3(S+1)^3 + 40S^2(S+1)^2 - 60S(S+1)]
\end{aligned} \tag{2.13}$$

$$\begin{aligned}
Y_6^6(\vec{S}) + Y_6^{-6}(\vec{S}) &= \frac{\sqrt{231}}{32}[(S^+)^6 + (S^-)^6] \\
&= \frac{\sqrt{231}}{32}[(S^x + iS^y)^6 + (S^x - iS^y)^6]
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Os coeficientes α_l ($l=2, 4$, e 6) são constantes numéricas adquiridas[38] usando a formula de adicionar dois momentos angulares total. Por outro lado, os termos V_l^m são radicais integraveis sobre a distância r e é proporcional ao valor médio $\langle r^l \rangle$ de l potências radiais médios ao longo da camada $4f$.

Muitas vezes é coveniente remover a dependência espacial da energia de anisotropia e trabalhar em termos de momento angular, J . Para um J particular, Elliott e Stevens mostraram que podemos reescrever a energia potêncial da seguinte forma [39]:

$$\begin{aligned}
V = & A_2^0 \langle r^2 \rangle \alpha Y_2^0(J) + A_4^0 \langle r^4 \rangle \beta Y_4^0(J) + A_6^0 \langle r^6 \rangle \gamma Y_6^0(J) + \\
& A_6^6 \langle r^6 \rangle \gamma [Y_6^6(J) + Y_6^{-6}(J)]
\end{aligned} \tag{2.15}$$

e que

$$\langle r^2 \rangle \alpha Y_2^0(J) = \frac{1}{2} \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \tag{2.16}$$

onde os termos α , β e γ são parâmetros que independem do elemento terra rara e que descreve efetivamente o grau de simetria esférica e os termos A_l^m , são potências de campos cristalinos derivados dos íons tripositivos num determinado sítio da rede cristalina.

Os calculos desses potênciais devem incluir significativos efeitos de blindagem responsáveis pelo "escudo" formado pelos elétrons exteriores como tem sido feito por Kasuya [39]

Como o momento angular para os íons de metais terras raras é grande ($J=6$, no mínimo), é possível tratar os spins classicamente sem haver mudanças significativas nos resultados esperados. Assim, a energia anisotrópica para spins clássicos tem a seguinte forma:

$$E_{anis} = k_2^0 P_2(\cos\theta) + K_4^0 P_4(\cos\theta) + K_6^0 P_6(\cos\theta) + K_6^6 \sin^6\theta (\cos 6\phi) \quad (2.17)$$

onde os termos P_l são os polinômios de Legendre, sendo θ e ϕ os ângulos que a magnetização faz com respeito aos eixos z e x respectivamente, os termos K_l^m representam as constantes de anisotropia.

Os coeficientes K_l^m estão conectados com os coeficientes A_l^m pela seguinte expressão [40]:

$$K_l = S_l A_l^0 \quad (2.18)$$

$$K_6^6 = \frac{\sqrt{231}}{32} S_6 A_6^6 \quad (2.19)$$

Aqui nós não estudamos o caso geral que é muito mais complexo, e sim descrimínamos somente quatro casos particulares dos metais terras raras pesados, sejam eles [36]:

(I) O primeiro caso é o ordenamento hélice no plano perpendicular ao eixo $\vec{c}$. Corresponde a $P_2 > 0$ e tomamos $P_4 = P_6 = 0$, devido a estes dois parâmetros não desempenham nenhum papel no estudo do plano basal da helice. Estudamos primeiramente o caso onde P_6^6 é zero e então nós generalizamos para o caso não nulo de P_6^6 . A ordenação da hélice pode ser aplicado para o Terbio, Disprósio e Hólmio em suas altas temperatura de fases ordenadas.

(II) O segundo caso é o plano basal de ordenamento ferromagnético. Ele também corresponde ao $P_2 > 0$ e $P_4 = P_6 = 0$, mas é importante tornar um valor não nulo para P_6^6 . O caso de um plano basal ferromagnético pode ser aplicado para Terbio e Disprósio em suas baixas temperaturas de fases ordenadas.

(III) O terceiro caso é o ordenamento cônico onde o eixo de revolução e o eixo $\vec{c}$ formam um ângulo. Neste caso os dois parâmetros P_4 e P_6 torna-se muito importante enquanto o parâmetro P_6^6 tem uma importância menor. Toma-se $P_6^6 = 0$ e valores não nulos para P_2, P_4 e P_6 . A estrutura cônica é aplicada para o Hólmio e Érbio em suas baixas temperaturas de fases ordenadas.

(IV) O quarto e ultimo caso é o ordenamento ferromagnético para um momento magnetico fora do plano basal. Neste caso, os quatro parâmetros P_2, P_4, P_6 e P_6^6 são muito importante fisicamente. Toma-se valores não nulo para eles. No entanto, limitamos ao estudo do ordenamento ferromagnético. Esta é em particular a estrutura do Gadolínio em baixas temperaturas.

Sendo assim as anisotropias K_2, K_4 e K_6^6 retiram e colocam o momento no plano porquê possuem dependências diferentes com a temperatura. Veja o comportamento dessas anisotropias com a temperatura nas figs. 2.7, 2.8 e 2.9 obtidas por Feron logo abaixo:

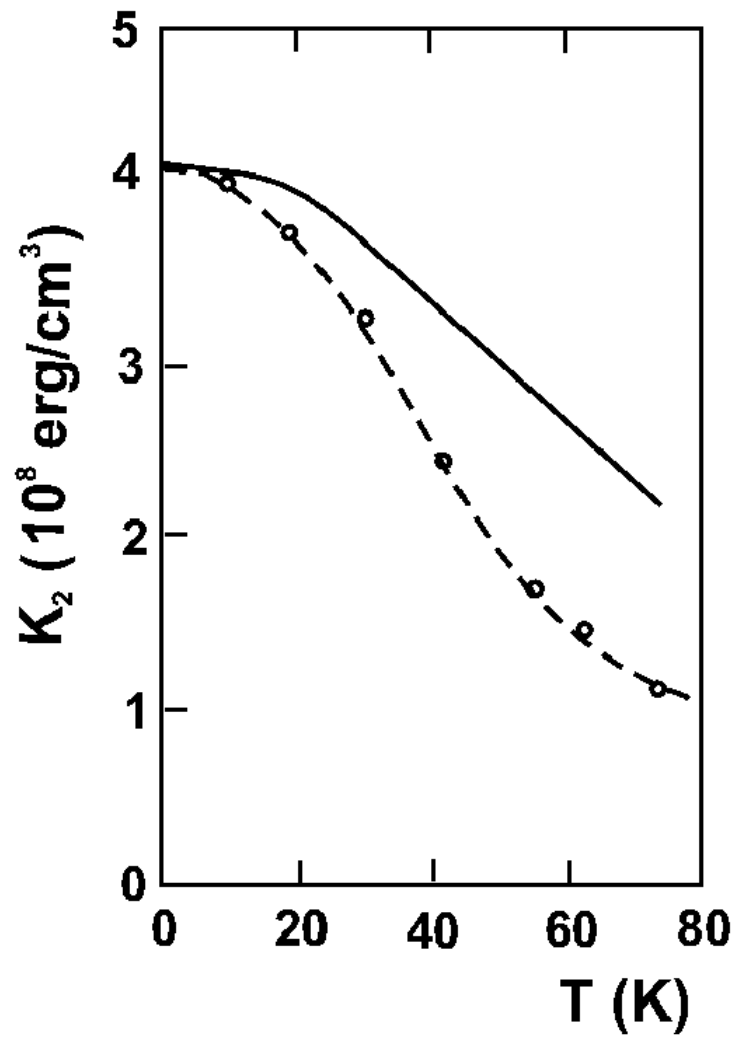


Figura 2.7: Dados experimentais e teóricos da anisotropia K_2 versus temperatura para o Hólmio(Ho). Os círculos são os dados experimentais e a linha cheia é a curva teórica $4,16 \times 10^8 \hat{I}_{\frac{5}{2}}[\mathcal{L}^{-1}(\sigma)]$ em erg/cm^3 .

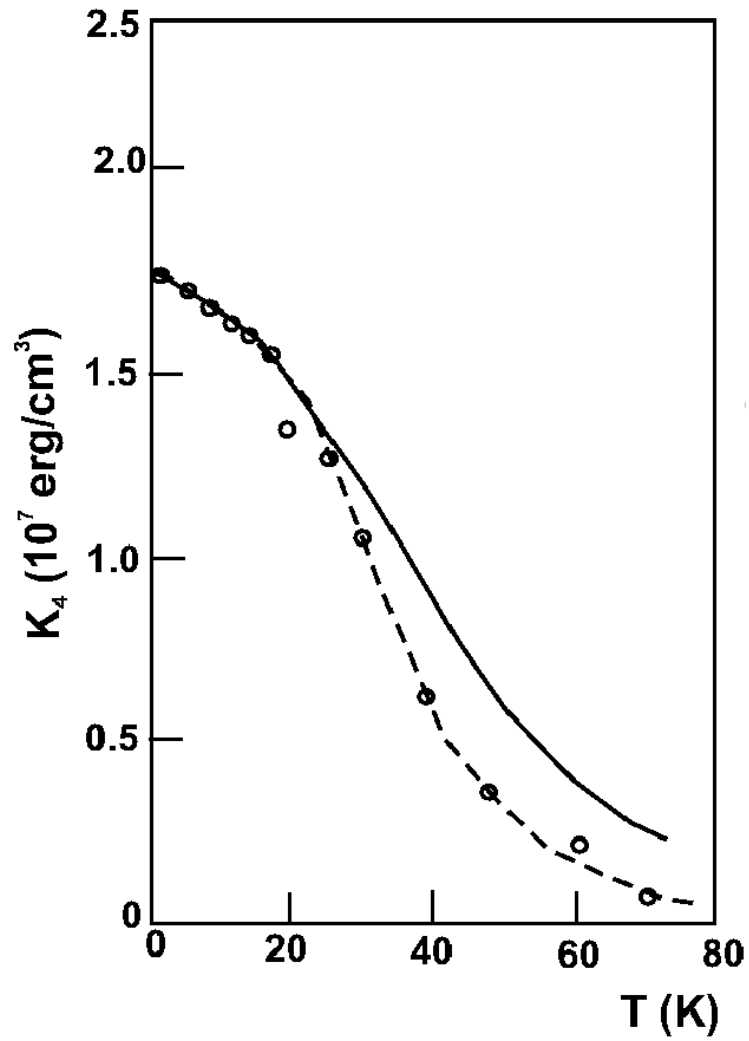


Figura 2.8: Dados experimentais e teóricos da anisotropia K_4 versus temperatura para o Hólmio(Ho). Os círculos são os dados experimentais e a linha cheia é a curva teórica $1,77 \times 10^7 \hat{I}_{\frac{9}{2}}[\mathcal{L}^{-1}(\sigma)]$ em erg/cm^3 .

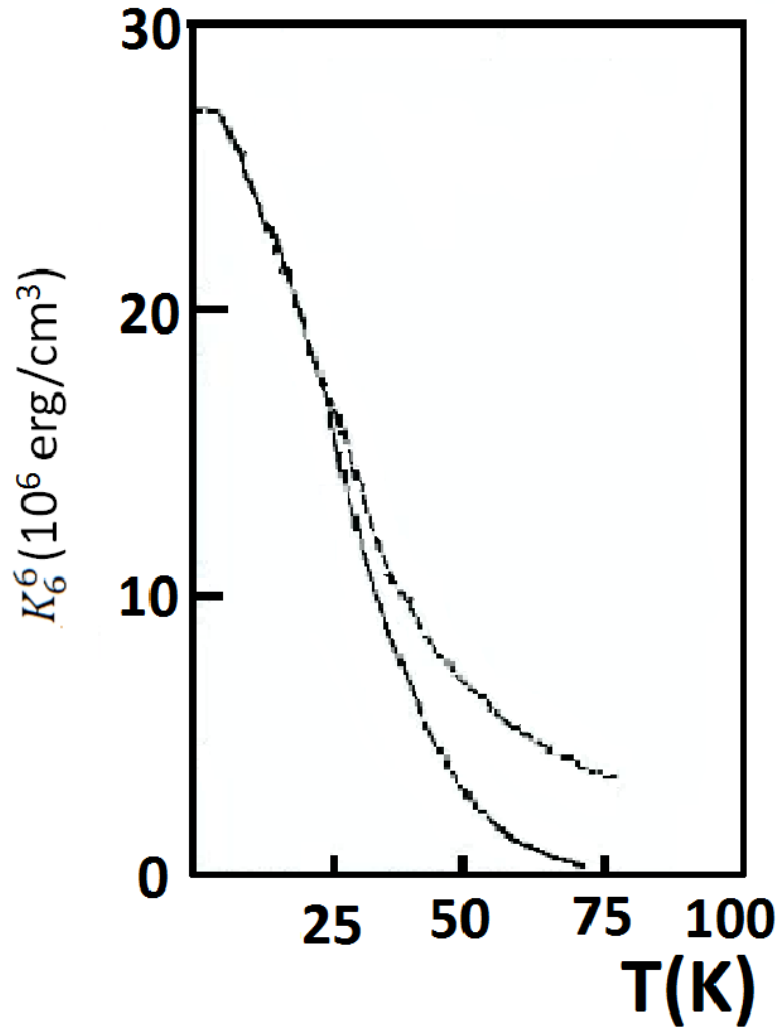


Figura 2.9: Dados experimentais e teóricos da anisotropia K_6^6 versus temperatura para o Hólmio (Ho). Os círculos são os dados experimentais e a linha cheia é a curva teórica $27 \times 10^6 \hat{I}_{\frac{13}{2}}[\mathcal{L}^{-1}(\sigma)]$ em erg/cm^3 .

2.3.3 Energia Zeeman

A energia Zeeman está sempre presente em todo material que esteja magnetizado, no qual é aplicado um campo magnético externo. A orientação da magnetização é um dos principais parâmetros no cálculo das propriedades magnéticas de filmes. Esta orientação é obtida quando minimizamos a energia magnética do sistema. Neste

caso, a contribuição Zeeman, é minimizada quando a magnetização do sistema está alinhada com o campo externo aplicado.

A energia Zeeman é dada por:

$$E_{Zeeman} = \sum_{i=1}^j g\mu_B \vec{J}(i) \cdot \vec{H} \quad (2.20)$$

onde g é o fator de Landé, μ_B é uma constante conhecida como Magneton de Bohr, $\vec{J}(i)$ é o momento magnético que está sob influência do campo magnético externo e $\vec{H}$ é o campo magnético externo aplicado.

Capítulo 3

Efeito Magnetocalórico

O Efeito Magnetocalórico (EMC) foi descoberto inicialmente no Ferro, em 1881 pelo alemão Emil Gabriel Warburg no final do século XIX, sendo então explicado pelo físico holandês Peter Debye e pelo químico canadense William Francis Giauque [41] em 1933, que em uso prático obtiveram temperaturas inferiores a 1K pelo método de desmagnetização adiabática do composto $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

O aquecimento e o resfriamento dos materiais refrigeradores são atribuídos a mudança da entropia associado com a mudança de um parâmetro externo controlado, e para alguns materiais a grande mudança de entropia ocorre na faixa de temperatura em que o parâmetro externo tem forte influência na transição (ordem-desordem) bem fundamentada pela Segunda Lei da Termodinâmica. No caso dos materiais magnéticos, o parâmetro externo é o campo magnético, o parâmetro de ordem-desordem é a magnetização que por volta da temperatura de Curie ocorre um pico na mudança isotérmica da entropia magnética, ΔS . Para materiais magnéticos que apresentam descontinuidade na magnetização (materiais de primeira ordem) estes favorecem o aparecimento do chamado Efeito Magnetocalórico Gigante. Semelhante ao efeito magnetocalórico, alguns materiais apresentam mudança isotérmica de entropia e mudanças adiabática de temperatura com a mudança da pressão [42, 43], mas este sistema não será o foco do nosso estudo.

Sendo assim corresponde ao aquecimento de um material quando está sobre influência do campo magnético externo aplicado, e ao seu respectivo resfriamento

quando o campo é removido. Isso fica bem ilustrado na fig. 3.1 logo abaixo:

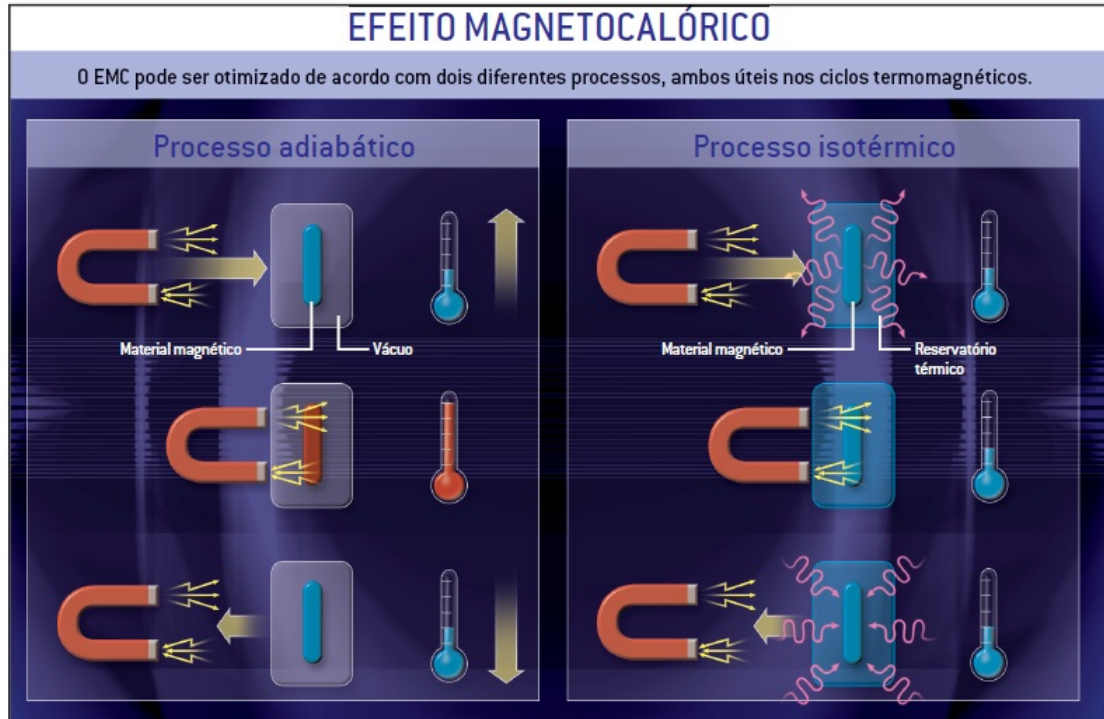


Figura 3.1: Representação fenomenológica dos dois processos na obtenção do EMC.

Uma outra característica do EMC é a propriedade deste ser intrínseco a todo material magnético devido ao acoplamento da sub-rede magnética do material com o campo magnético externo que muda a entropia do sólido.

Recentemente o estudo do EMC voltou a despertar grande interesse tanto do ponto de vista acadêmico quanto aplicado. Em termos de aplicações, o EMC tem o potencial para ser usado nos processos de refrigeração a temperatura ambiente, denominados de refrigeração magnética, que apresenta a vantagem de possuir maior eficiência que os processos convencionais de refrigeração, que podem atingir 40% de eficiência, enquanto que refrigeração magnética é da ordem de 50% à 60%, além de não fazer uso de gases poluentes diminuindo assim, a agressão ao meio ambiente.

3.1 A Entropia do Sistema

Uma característica importante dos materiais magnéticos é a sua entropia total S e a entropia dos sub-sistemas S_M (entropia magnética). A entropia pode sofrer efeitos de varias forma, por exemplo, ela pode mudar devido a ação de um campo magnético, da temperatura e de outros parâmentros termodinâmicos. A entropia magnética e suas variações estão intimamente relacionadas com os valores do EMC e a contribuição magnética para a capacidade térmica. A mudança da entropia magnetica também é usada para determinar as características dos refrigeradores magnéticos [1].

A entropia magnética total para um sólido magnético geralmente é dada por [44]:

$$S(H, T) = S_M(H, T) + S_e(H, T) + S_l(H, T) \quad (3.1)$$

onde $S_M(H, T)$ é a entropia magnética, $S_e(H, T)$ é a entropia eletrônica e $S_l(H, T)$ é a entropia da rede, e como é mostrado na equação acima a contribuição de todas elas da a entropia total.

Em geral, todas as três dependem da temperatura com um acrescimento do campo magnético para a entropia magnética, e não podem ser facilmente separados. A situação torna-se mais difícil ainda quando é na região de baixa temperatura, onde o valor do coeficiente da capacidade térmica eletrônica, a_e , pode ser alterado devido ao campo magnético ou no caso de magnetismo coexistente, estrutura e transições de fases eletrônicas.

A entropia de rede pode ser expressada pela formula de interpolação de Debye:

$$S_l = n_a R \left[-3 \ln(1 - e^{-\frac{T_D}{T}}) + 12 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (3.2)$$

onde R é a constante dos gases, T_D é a temperatura de Debye e n_a é o número de átomos por mols na substância. A partir da equação é fácil perceber que $S_l(H, T)$ aumenta quando T_D diminui.

A entropia eletrônica é dada pela equação padrão:

$$S_e = a_e T \quad (3.3)$$

onde a_e é o coeficiente de capacidade térmica eletrônica.

A contribuição magnética é dada por [45]:

$$S_M = \frac{1}{T} \sum_{s=l}^{2J+l} \frac{E_s e^{\frac{-E_s}{K_B T}}}{Z} + K_B T \ln Z \quad (3.4)$$

onde a dependência com o campo magnético não aparece explicitamente, porém ela está incorporada na Função de Partição.

Como temos dependência em duas variáveis, isso levando em conta o contexto geral, nos leva a situação de podermos medir o EMC de duas formas:

- De forma adiabática, aplicamos o campo magnético externo de forma que a variação da entropia seja nula, variando somente a temperatura, veja fig. 3.2.

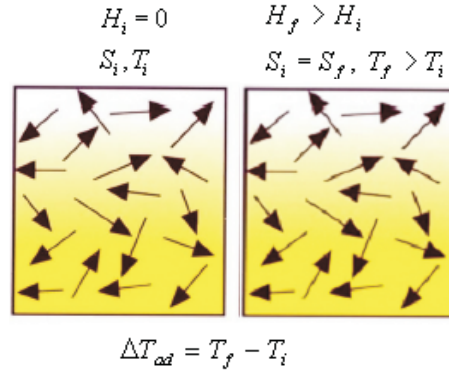


Figura 3.2: representação esquemática do comportamento dos spins quando se aplica um campo magnético externo em um processo adiabático.

- De forma isotérmica, aplicamos o campo magnético externo de forma que a variação de temperatura seja nula e varie somente a entropia, veja fig. 3.3.

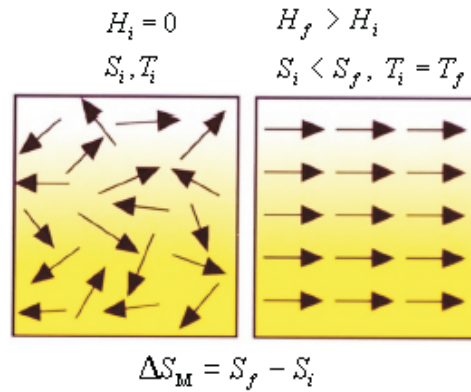


Figura 3.3: representação esquemática do comportamento dos spins quando se aplica um campo magnético externo em um processo isotérmico.

Podemos analisar esse comportamento em um único gráfico que mostra as duas situações. O gráfico (S X T) é esquemático e representa a entropia total do sistema num processo adiabático ($\Delta T_{ad}(T)$) e num processo isotérmico ($\Delta S_{ad}(T)$) veja fig 3.4.

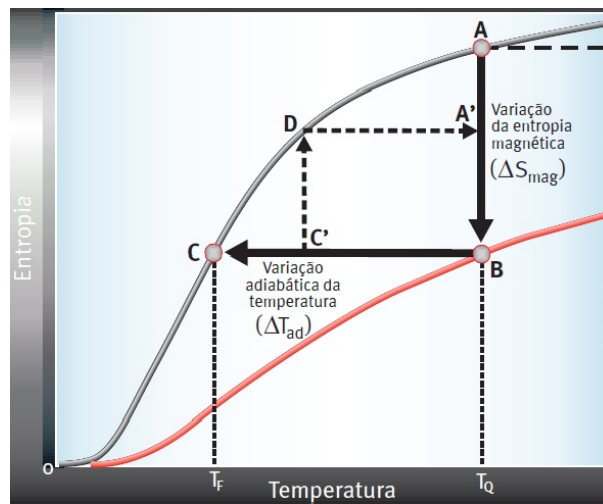


Figura 3.4: Material ferromagnético em um campo H_i e H_f . A seta "AB" mostra ΔS_{Mag} e a seta "BC" mostra a ΔT_{Ad} . A sequência $A' \rightarrow B \rightarrow C' \rightarrow D \rightarrow A'$ forma o ciclo de Carnot.

3.2 Termodinâmica do EMC

Como já foi dito anteriormente, o EMC pode ocorrer de duas maneiras: num processo adiabático e outro isotérmico. Esses dois processos são descritos pela Termodinâmica clássica e as equações termodinâmicas de Maxwell.

A variação infinitesimal da entropia dS em um sistema de spins pode ser calculada a partir de:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p}dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p}dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,T}dp \quad (3.5)$$

como o nosso estudo não está levando em consideração a variação sistema, ou seja, é um estudo isobárico, podemos reescrever o produtório acima da seguinte forma:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH \quad (3.6)$$

onde dT é a variação da temperatura, M é a magnetização, dH a variação do campo magnético externo aplicado. Então é a partir dessa equação que trabalharemos os dois casos do EMC. Antes disso algumas deduções devem ser consideradas. Vejamos bem, da Segunda Lei da Termodinâmica podemos concluir o seguinte:

$$C(H,T) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \quad (3.7)$$

onde $C(H,T)$ é o calor específico a campo constante.

Das equações de Maxwell podemos também concluir o seguinte:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (3.8)$$

Para um processo adiabático temos que o fenômeno procede sem trocar calor com o meio e que de forma reversível $dS(T,H)=0$. Logo, temos que:

$$dT = -\left(\frac{T}{C_{(H,T)}}\right)_H \left(\frac{\partial M(H,T)}{\partial T}\right)_H dH \quad (3.9)$$

Integrando de um campo inicial H_i até um campo final H_f , a variação adiabática da temperatura fica da seguinte maneira:

$$\Delta T_{ad.}(T, \Delta H) = - \int_{H_i}^{H_f} \frac{T}{C_{(H,T)}} \left(\frac{\partial M(H,T)}{\partial T}\right)_H dH \quad (3.10)$$

Na expressão acima, do lado direito, temos dois termos a serem analisados e um sinal negativo que é da própria equação. O primeiro termo é T e $C(H,T)$ que serão sempre positivos, já o segundo termo apresenta algo mais. Se tomarmos um material ferromagnético, por exemplo, a medida que a temperatura aumenta, o ordenamento magnético dos spins diminui, fazendo com que a entropia aumente e como consequência direta, a magnetização diminui. O fato da magnetização diminuir será expresso na equação acima através de um sinal negativo, logo $\left(\frac{\partial M(H,T)}{\partial T}\right)_H < 0$. Então analisando o jogo de sinais na expressão toda (sinal negativo da própria equação, o sinal positivo vindo do T e $C(H,T)$ e o sinal negativo que surge da diminuição da magnetização) temos que $\Delta T_{ad.}(T, \Delta H)$ comporta-se de forma positiva, como já era esperado.

Para um processo Isotérmico, a contribuição magnética da entropia também parte do mesmo produtório:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH \quad (3.11)$$

contudo como o processo ocorre sem variação de temperatura ficamos apenas com:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH \quad (3.12)$$

que substituindo pela igualdade de Maxwell, já mencionada anteriormente, e integrando ficamos com a seguinte expressão:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.13)$$

Quando analisamos, percebemos novamente, que $\left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H < 0$, pois fizemos uma variação positiva no campo magnético aplicado, percebemos que o ordenamento magnéticos dos spins aumenta, diminuindo com isso a entropia magnética.

Fazendo a correlação da variação adiabática da temperatura e a variação isotérmica da entropia magnética, o que não é nada trivial, podemos escrevê-la da seguinte maneira:

$$\Delta T_{ad.}(T, \Delta H) = -\frac{T_i}{C_{(H, T_i)}} \Delta S_M(T, \Delta H) \quad (3.14)$$

onde para pequenas variações adiabáticas de temperatura, T_i pode ser aproximadamente T , nos dando:

$$\Delta T_{ad.}(T, \Delta H) \cong -\frac{T}{C_{(H, T)}} \Delta S_M(T, \Delta H) \quad (3.15)$$

As equações acima demonstradas nos permite concluir que o EMC é influenciado diretamente pelo termo $\left| \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right|$, ou seja, quanto maior e mais rápida a variação da magnetização com a temperatura, maior será o valor do efeito. Sendo assim, o efeito magnetocalórico torna-se maior para temperaturas próximas as temperaturas de transições magnéticas, isto é, para materiais ferromagnéticos na vizinhança da temperatura de Curie, T_C , como pode ser verificado esquematicamente, na página seguinte, na fig. 3.5.

Para materiais ferromagnéticos a redução da energia Zeeman é resultado da combinação do efeito direto de se reduzir o campo externo, e um efeito indireto devido à redução do valor térmico do momento magnético na direção do campo externo aplicado. Os campos internos, devido, a energia de exchange, são extremamente fortes a baixas temperaturas, com isso a ordem magnética é modificada pelo campo externo de forma mais significativa na vizinhança da temperatura de Curie.

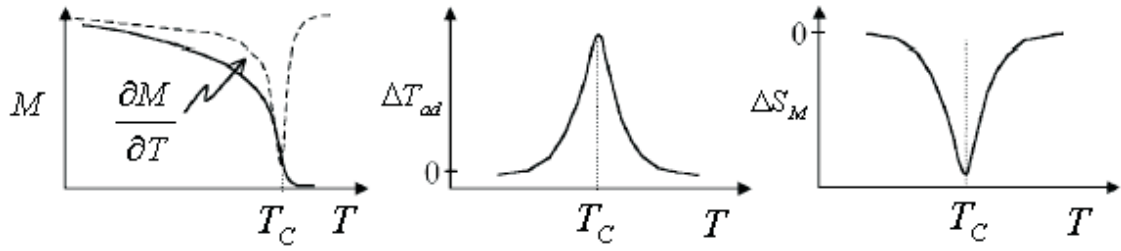


Figura 3.5: Comportamento do Efeito Magnetocalórico próximo de T_C .

3.3 Métodos de Investigação das Propriedades do EMC

Os métodos de medição do EMC pode ser dividido em dois grupos principais: técnicas que medem de forma direta e indireta. No método direto o material é submetido a uma mudança de campo magnético e a mudança de temperatura é medida diretamente por algumas técnicas. Nos métodos indiretos o EMC e a mudança da entropia magnética é determinado com base na capacidade térmica e/ou nos dados da magnetização.

3.3.1 Métodos Diretos

- **Medições Através da Mudança de Campo Magnético**

Em métodos diretos, é medida a temperatura inicial, $T_i(H_i)$, da amostra e a ultima, $T_f(H_f)$, é medida no final do processo de magnetização, e o EMC da temperatura inicial é dado pela diferença entre $T_f(H_f)$ e $T_i(H_i)$. A aplicação e a remoção do campo é feita geralmente usando a pulsação ou a evolução gradativa, mudando com uma taxa de aproximadamente 10 KOe/s.

O método da medida direta da mudança de temperatura do material durante a aplicação ou remoção do campo magnético de um eletroíma foi proposto por Weiss and Forer, em 1926. Clark e Callen[46], em 1969, usando este método, com fortes campos magnéticos (acima de 110 KOe) em granadas de Ferro e Ítrio.

- **Medidas a Campo Magnético Estático**

Um solenóide supercondutor pode produzir campos magnéticos de alta intensidade (Pelo menos até 100 kOe). Quando o campo é produzido por um eletroímã não supercondutor (valores máximos, típicos da intensidade de campo de até 20 kOe) o tempo de aumento do campo na técnica switch-on tem valor máximo em alguns segundos. No entanto, para um solenóide supercondutor, pode alcançar o valor em alguns minutos. Durante o aumento do campo uma dissipação de calor pode ser liberada da amostra devido ao EMC. De acordo com a estimativa feita por Tishin [47], em 1988, o tempo de aumento do campo não deve ser maior que 10 s para temperaturas acima de 30 K. Na região de 10-20 K esse tempo deve ser várias vezes menor devido ao aumento da infiltração de calor através do termopar. Devido a essas limitações das medições do EMC pela técnica de switch-on é difícil e até impossível no caso da utilização de um solenóide supercondutor.

Para superar as dificuldades relacionadas ao aumento do tempo de campo, foi proposta um método em que a amostra foi levada rapidamente para o campo magnético estático de um solenóide supercondutor[47, 48]. A medição é feita na seguinte seqüência. Inicialmente, a amostra é colocada fora do solenóide. Quando o campo no solenóide atingiu o valor exigido, a amostra é rapidamente (em cerca de 1 s) colocada dentro do solenóide. Após a amostra ser fixada no centro da o solenóide, sua temperatura é medida.

Tishin[47] fez uma estimativa da precisão do aparelho descrito acima na determinação do EMC. As principais fontes de erros são: perdas de calor no contato entre o termopar e a amostra, as perdas de contato conduzindo através do termopar e a emissão de calor, e o aquecimento por correntes de Foucault. Foi mostrado que as correntes de Foucault poderia causar uma valor perceptível (acima de 0,1 K) na região de temperatura abaixo de 10 K. O erro total na medição do EMC foi estimado em cerca de 10%.

3.3.2 Métodos Indiretos

- **Medida Isotérmica da Magnetização**

Os dados experimentais da magnetização isotérmica de $I(H)$ pode ser usado para calcular a variação da entropia magnética ΔS_M , por meio da equação:

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.16)$$

onde o campo pode variar desde 0 até um H qualquer.

A equação acima pode ser integrada numericamente na faixa de temperatura e de campo magnético desejado com base no conjunto de curvas isotermas experimentais da magnetização $I(H)$ em diferentes temperaturas $T_1, T_2, \dots$. A derivada $(\frac{\partial I}{\partial T})$ também pode ser calculada numericamente. McMichael [49] propôs a fórmula seguinte mais simples para cálculos numéricos de ΔS_M :

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (I_i - I_{i+1}) \Delta H_i \quad (3.17)$$

Falando de forma rigorosa a equação de ΔS_M pode ser utilizada para os cálculos da variação de entropia magnética a partir dos dados de magnetização apenas para sistemas de transições de fase magnética de segunda ordem, pois na transição de primeira ordem a derivada $(\frac{\partial M}{\partial T})$ se torna infinita. A variação da entropia magnética que relaciona o fim da primeira transição de fase magnética pode ser determinada usando a equação de Clapeyron-Clausius. No entanto, o $(\frac{\partial M}{\partial T})$ infinito pode surgir apenas em transições de fase de primeira ordem ideal, já em materiais reais é geralmente finito, permitindo, neste caso, o uso da equação. No entanto, é necessário ter cuidado ao utilizar a equação da entropia magnética para as transições de primeira ordem, porque em alguns casos os valores obtidos $(\frac{\partial M}{\partial T})$ podem ser superestimados.

Para calcular o valor da variação de temperatura, ΔT , do EMC com dados experimentais de magnetização e capacidade térmica, podemos usar a equação:

$$\Delta T(T, H) = \int_{T(H=0)}^{T(H)} dT = - \int_0^H \frac{T}{C_{(H,p)}} \left(\frac{\partial I(H, T)}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.18)$$

onde $\Delta T(T, H) = T(H) - T(H = 0)$. É importante notar que, devido T está permanentemente em mudança durante a ação do campo magnético e $C_{H,p}$ depender fortemente de H , em um caso geral nem T nem $C_{H,p}$ pode ser movido para fora da integral na equação acima. Em um experimento a mudança de campo geralmente, é a partir de $H = 0$ a H . No caso em que os valores dos campos magnéticos são alterados a partir de um valor de H_1 para o H_2 , esses valores devem ser tidos como os limites da integração na equação. Com a ajuda da integração por partes é possível apresentar a equação anterior da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \int_0^H \frac{T}{C_{(H,p)}} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H dH &= \left[\frac{T}{C_{(H,p)}} \int_0^H \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{H'} dH' \right]_0^{H_0} - \\ &\quad \int_0^{H_0} \left\{ \frac{d}{dH} \left(\frac{T}{C_{(H,p)}} \right) \left[\int_0^H \left(\frac{\partial I}{\partial H} \right)_{H'} dH' \right] \right\} dH \end{aligned} \quad (3.19)$$

Se o valor de $\frac{T}{C_{(H,p)}}$ varia com H bem mais lento do que a derivada $\left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H$ que pode ser assumida na região de transições de fase magnética, a segunda integral da equação é desprezível e o EMC pode ser calculada como

$$\Delta T(T, H) = - \frac{T}{C_{p,H}(H, T)} \Delta S_M(T, H) \quad (3.20)$$

A capacidade térmica para um dado campo magnético H pode ser determinada com base nas medidas experimentais de capacidade térmica a campo zero, e a equação que permite o cálculo da capacidade de troca de calor causado pela mudança de campo magnético a partir de dados como:

$$\Delta C_p = C_p(H) - C_p(0) = T \left(\frac{\partial \Delta S_M}{\partial T} \right) \quad (3.21)$$

onde $\Delta S_M = S_M(H) - S_M(0)$. A equação anterior a de cima é válida somente sob hipótese de que a capacidade térmica não tenha dependência no campo magnético, $C_p(0, T) = C_p(H, T)$.

• Medidas Adiabática da Magnetização

Levitin [1] propôs outro método para determinação das medidas de magnetização do EMC. O método é baseado na comparação das curvas de magnetização medidas com dependência no campo em condições isotérmicas e adiabáticas. Devido ao EMC, a temperatura inicial de ferro e paramagnetos aumenta durante a magnetização adiabática. Por isso que as curvas de magnetização adiabática medidas em alguma temperatura inicial cruzam as curvas de magnetização isotérmicas obtidas em altas temperaturas. A interseção dos pontos (T,H) determinar a dependência do campo com a temperatura da amostra na magnetização adiabática, $\Delta T(H)$.

As condições de magnetização adiabática podem ser fornecidas pela medida do pulso da magnetização. Foi estabelecido que a magnetização adiabática realizou-se a uma taxa de aumento de campo de aproximadamente 10^4 kOe/s, e maior para o amostras com dimensões diversas. A diminuição da taxa de 10 para 100 kOe/s leva a um processo de magnetização praticamente isotérmico.

Levitin [1] e seus colegas demonstraram a capacidade desse método em uma amostra cristalina paramagnética de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. As medidas de magnetização foram feitas em campos pulsados até 400 kOe com uma taxa crescente de campo 2-150 MOe/s. A Fig. 3.6 mostra uma curva experimental de magnetização medida a uma temperatura inicial de 4,2 K (linha grossa) com a taxa crescente de campo de 50 MOe/s, juntamente com as curvas de magnetização isotérmica (linhas finas), calculadas com aproximação de campo médio (comprovou-se que houve boa coincidência entre as curvas isotérmicas teóricas e experimentais de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$). Como previsto, as intersecções entre as curvas adiabática e isotérmica são observados. O $\Delta T(H)$ obtido da curva por este método para $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ deu $\Delta T(H) = 46$ K para $\Delta H = 400$ kOe e uma temperatura inicial de 4,2 K.

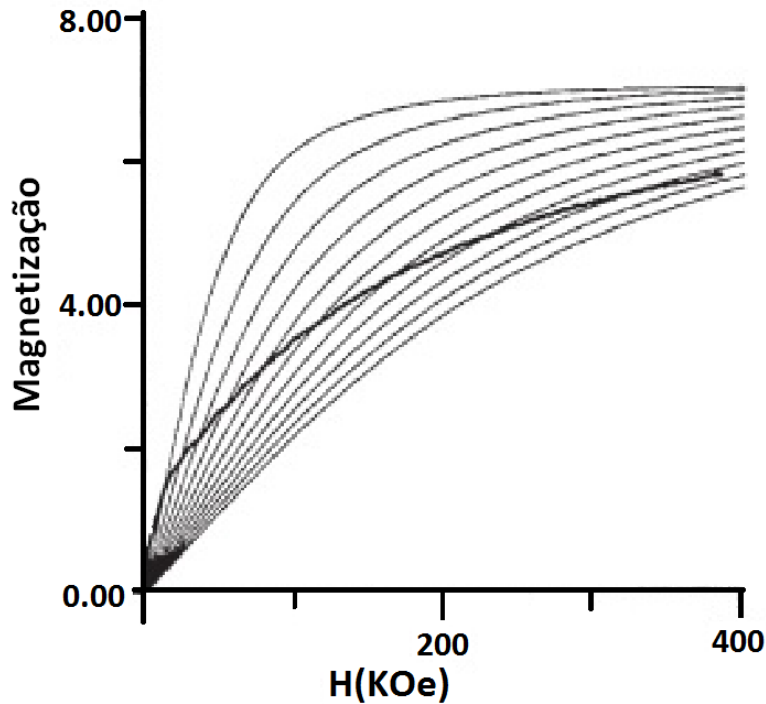


Figura 3.6: Curva adiabática da magnetização (linha grossa), medida na amostra cristalina de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ sobre um campo magnético pulsado a uma temperatura inicial de 4.2K com o campo médio aumentando a uma taxa de 50 MOe/s.

3.3.3 Medição da Capacidade Térmica

O EMC e a variação de entropia magnética podem ser determinados a partir de medidas de capacidade térmica com dependências na temperatura e em diferentes campos magnéticos. Ele permite obter um conjunto completo de parâmetros necessários para o projeto de refrigeração magnética: calor específico, a entropia total e a variação de entropia magnética, o campo do EMC e a dependência com a temperatura.

A entropia total $S(T, H)$ de um material num campo magnético, pode ser calculada se a dependência experimental da capacidade térmica $C(T, H)$; é conhecido com base na seguinte equação:

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T, H)}{T} dT + S_0 \quad (3.22)$$

onde S_0 é a entropia para $T = 0$ K, que é considerada geralmente igual a zero. As medições reais são sempre iniciados a uma temperatura T_1 . A contribuição para S abaixo de T_1 pode ser apresentado como $C(T_1, H)$; porque para $T \rightarrow 0$ capacidade térmica se aproxima de zero e a mudança de temperatura entre 0 K e T_1 é igual a T_1 .

Pecharsky e Gschneidner [50] propuseram a seguinte equação para o cálculo da entropia com dados de capacidade térmica:

$$S(T, H) = 0.5\{C(T_1, H) + \sum_{i=1}^{n-1}[(\frac{C(T_i, H)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1}, H)}{T_{i+1}})(T_{i+1} - T_i)]\} \quad (3.23)$$

onde n é o número de dados medidos sobre pontos de capacidade térmica entre T_1 e T , $C(T_1, H)$ é a contribuição em S a partir dos dados de capacidade térmica abaixo da temperatura T_1 do início do experimento.

• Calorimetria com Pulso de Calor

Neste método amplamente utilizado, um pulso de calor introduzido numa amostra adiabaticamente isolada com temperatura inicial T_i . Como resultado, tem-se que a variação de temperatura da amostra é $\Delta T = T_f - T_i$, onde T_f é a temperatura final da amostra. A capacidade térmica para a temperatura T_i pode ser calculada como:

$$C \cong \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (3.24)$$

A Fig.3.7 mostra um desenho esquemático do calorímetro à vácuo, através da qual este método é realizado. O calorímetro inclui a amostra (1) sobre a qual o aquecedor elétrico (2) é aferido. A amostra é suspensa por uma presilha (3), numa câmara a vácuo apertada (4), que é colocado em um criostato (5). A câmara a vácuo oferece um isolamento térmico da amostra. Durante o processo de medição uma quantidade conhecida de calor Q é introduzida na amostra através da passagem de uma corrente conhecida num intervalo de tempo definido, depois a variação da temperatura é medida por um termômetro (6). A temperatura inicial da amostra também é medida

pelo termômetro (6). Para evitar a transferência de calor por radiação, o que é significativo em temperaturas acima e por volta de 20 K, um anteparo adiabático (7) é usado. Ele contém um aquecedor separado, a fim de acompanhar a temperatura da amostra (1), precisamente, o que faz um gradiente de temperatura e, portanto, o calor trocado entre a amostra e o anteparo é mínimo. Para baixar mais a temperatura é utilizado um interruptor térmico (8). Ele se conecta a amostra dentro da câmara (4) com o gás líquido no criostato durante o resfriamento. Medições reais ocorre sempre em condições semi-adiabáticas, onde ocorre alguma troca de calor entre a amostra e o ambiente que a cerca.

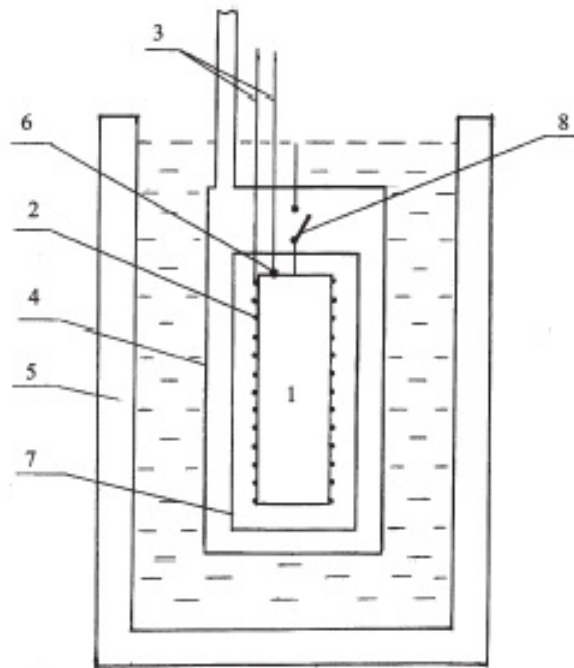


Figura 3.7: Desenho esquemático do calorímetro de pulso de calor à vácuo: (1) amostra; (2) aquecedor elétrica; (3) presilha; (4) da câmara de vácuo; (5) criostato; (6) termômetro; anteparo adiabático (7); interruptor térmico (8)

Hoje em dia, devido a equipamentos eletrônicos utilizados nos aparelhos, tem-se a capacidade de determinar com alta precisão a entrada de calor no calorímetro, (estimativa mostrou que a incerteza em Q nada mais é que 0,1%), a principal fonte

de erros é a medição da temperatura do calorímetro. Foi mostrado que o erro total da medição da capacidade térmica é geralmente da ordem de 0,5%, exceto nas temperaturas mais baixas e na faixa de temperatura acima de 300 K [1, 50].

3.3.4 Outros Métodos

Bredy e Seyfert[51] investigaram as mudanças na entropia de EuS causada por um campo magnético com a ajuda de um sistema composto de um circuito controlador da temperatura e resistor térmica.

O circuito de controle da temperatura, incluindo um termômetro de carbono, aquecedor elétrico e sistema eletrônico, permitiu que a temperatura da amostra fosse mantida constante independentemente da variação do campo magnético. Os campos magnéticos de até 30 kOe foram criados por um solenóide supercondutor. A resistência térmica do bronze é acoplado a amostra por um banho de hélio líquido. O fluxo de calor $\frac{dQ}{dt}$, fluindo através da resistência térmica, determina a temperatura da amostra. A temperatura constante é determinada pela potência térmica W_0 , gerado pelo aquecimento da amostra. Quando o campo magnético é alterado, o calor adicional Q_{magn} é liberado pela amostra devido ao efeito magnetocalórico e o circuito eletrônico aumenta ou diminui a potência W_x , a fim de manter a temperatura da amostra constante. O processo descrito pode ser representado pelo seguinte sistema de equações:

$$\frac{dQ(T)}{dt} = W_0 \quad (3.25)$$

$$\frac{dQ(T)}{dt} = W_x + \frac{dQ_{magn}}{dt} \quad (3.26)$$

Na base deste sistema é possível obter a seguinte equação após integração:

$$\begin{aligned}
T\Delta S &= T[S(H_2) - S(H_1)] \\
&= \int \left(\frac{dQ_{\text{magn}}}{dt}\right) dt \\
&= \int_{H_1}^{H_2} (W_x - W_0) dt
\end{aligned} \tag{3.27}$$

onde $H_2 = H(t_2)$ e $H_1 = H(t_1)$. Medindo W_0 e W_x e integrando esses valores ao longo do tempo, é possível determinar a variação de entropia induzida pela mudança do campo magnético, principalmente em relação à variação de entropia magnética.

Abramovich [52] propôs determinar o EMC a partir de medições de expansão térmica e Magnetostricção em sistemas adiabáticos e isotérmicos. Sob condições adiabáticas, durante a medição forçada da Magnetostricção, a mudança de temperatura gerada pelo EMC provoca uma correspondente alteração adicional das dimensões da amostra. A mudança total da dimensão da amostra é a soma da expansão térmica e da Magnetostricção. Em geral, a mudança de alongamento relativo da amostra, $\lambda = \frac{\Delta l}{l}$, causada pela mudança do campo magnético (H) e da temperatura (T) pode ser escrito como:

$$d\lambda = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_T dH + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_H dT \tag{3.28}$$

reescrevendo a equação acima para que possa se determinar as medidas do EMC fica:

$$\frac{dT}{dH} = \frac{1}{\alpha_1} \left[\left(\frac{d\lambda}{dH}\right)_{ad} - \left(\frac{d\lambda}{dH}\right)_H \right] \tag{3.29}$$

onde o coeficiente $\alpha_1 = \left(\frac{d\lambda}{dH}\right)_H$ é a expansão térmica linear, $\left(\frac{d\lambda}{dH}\right)_{ad}$ e $\frac{dT}{dH}$ são magnetostricções adiabáticas e isotérmicas, respectivamente. Através dessa equação e dados experimentais sobre α_1 e na medida de Magnetostricção em condições adiabática e isotérmica, Abramovich obteve $\Delta T(T)$ para $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$. No entanto possíveis erros e limitações que possam vir a surgir durante a utilização deste método são desconhecidos.

Capítulo 4

Efeito Magnetocalórico em Terras Raras

O interesse nas investigações do efeito magnetocalórico e da influência dos campos magnéticos sobre a entropia tornou-se renovador devido as seguintes razões: primeiro, a possibilidade de obter informações sobre transições de fase magnética e, segundo, pela expectativa de uso de alguns materiais em refrigeração magnética.

Um grande número de estudos sobre o EMC tem sido feito para diversos materiais magnéticos, tais como: Ligas Amorfais, Nanopartículas e além de materiais superparamagnéticos. Dessa maneira, o efeito pode apresentar-se de várias formas, dependendo de como o material está sendo analisado.

Com os materiais terras raras não poderia ser diferente, apesar de estarem sendo estudados desde 1935, com a descoberta do ferromagnetismo no Gd por Urbain e a determinação da temperatura paramagnética de Curie das terras raras em 1937 por Bommer[9], ainda a muito o que se descobrir principalmente com relação a sua aplicação tecnológica.

Sendo assim, veremos nas seções seguintes algumas análises do EMC em vários materiais envolvendo o elemento Hólmio, que é o nosso objeto de estudo, em baixas temperaturas, como também em altas temperaturas envolvendo outras terras raras.

4.1 Efeito Magnetocalórico em Ho

Para o Hólmio, analisando de forma mais direcionada, medidas diretas do EMC em policristais de Ho é mostrada na figs.4.1 com dependência na temperatura para vários ΔH .

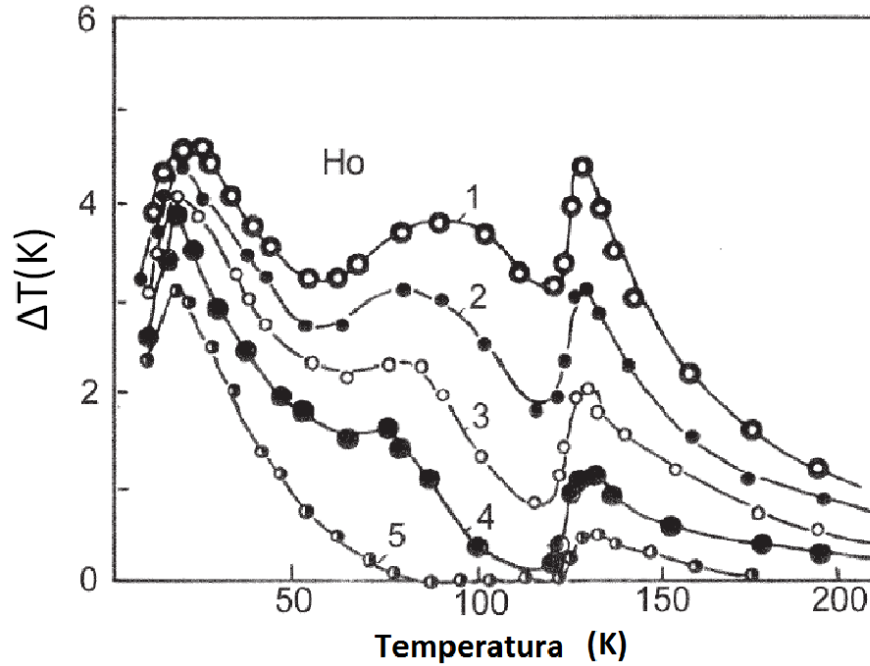


Figura 4.1: Dependência da temperatura do EMC em policristalinos de Ho para vários ΔH : (1) 60.2 KOe; (2) 50.2 KOe; (3) 40.3 KOe; (4) 30.1 KOe; (5) 20.1 KOe [1]

O EMC máximo é observado para $T_C = 20$ K ($\Delta T = 4.6$ K para $\Delta H = 60.2$ KOe) e para $T_N = 132$ K ($\Delta T = 4.5$ K para $\Delta H = 60.2$ KOe). O EMC é amplo no intervalo de temperatura de 20 a 132 K com $\Delta T = 3.2 - 4.6$ K para $\Delta H = 60.2$ KOe. Os menores efeitos são observados na região de 70 - 90 K para $\Delta H = 30.1 - 60.2$ KOe. Isto devido a complexa dependência da temperatura com o campo cristalino ΔH_{cr} , o qual acaba com a estrutura HAFM[1] e encontrou um EMC máximo para o Ho próximo de 136 K com um valor de 6.1 K para $\Delta H = 70$ KOe.

Para compreendermos melhor o EMC em terras raras iremos mostrar algumas ligas, como exemplo, envolvendo o elemento Ho, que é o nosso objeto de estudo e de defesas dessa dissertação, para melhor entendermos o que ocorre a presença do mesmo.

4.2 Efeito Magnetocalórico em $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

O $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ apresenta um comportamento magnético e supercondutor muito interessante. A transição de fase ocorre justo abaixo da supercondutividade crítica $T_C(\sim 8\text{K})$. Entre 8 e 5 K há uma coexistência de uma espiral e uma fase magnética modulada. Abaixo da T_N de 5 K ambas as fases são substituídas por uma estrutura antiferromagnética comensurável. Esta estrutura magnética enfatiza a importância da anisotropia de íons para a compreensão do seu comportamento magnético. As estruturas magnéticas no $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ estão associadas com a competição da interação de exchange anisotrópica dos íons Ho^{+3} e da anisotropia dos íons, devido ao campo elétrico cristalino (CEF). Neste composto, ordens magnéticas podem ser entendidas sem considerar a influência da supercondutividade da mesma. Isto se dá porque a redução da energia livre devido ao ordenamento magnético é muito maior do que a redução envolvida na transição do supercondutor [53]. O cristal $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ tem a forma de placas com o eixo- c perpendicular à superfície da placa maior. Os parâmetros de rede encontrados na literatura são $a = b = 3,5 \text{ \AA}$ e $c = 10,5 \text{ \AA}$.

Mais abaixo estão os resultados experimental e teórico para o efeito magnetocalórico em $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ tendo em conta o CEF, interação de exchange e energia Zeeman. A partir do modelo teórico, duas quantidades termodinâmicas que caracterizam o efeito magnetocalórico (a mudança da entropia magnética (ΔS_{mag}) isotérmica e a mudança adiabática de temperatura (ΔT_{ad}), foram determinadas. Estas quantidades termodinâmicas são observadas sobre as mudanças do campo magnético externo. Todos os resultados teóricos foram obtidos com os parâmetros magnéticos adequados para $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ encontrados na literatura. Devido à anisotropia CEF, a entropia magnética dependia da direção do campo magnético aplicado aqui nas

direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$. A dependência da temperatura de ΔS_{mag} e T_{ad} foram calculados, e mostra um considerável efeito magnetocalórico em torno da temperatura de Neel. Veja as figs. 4.2 e 4.3.

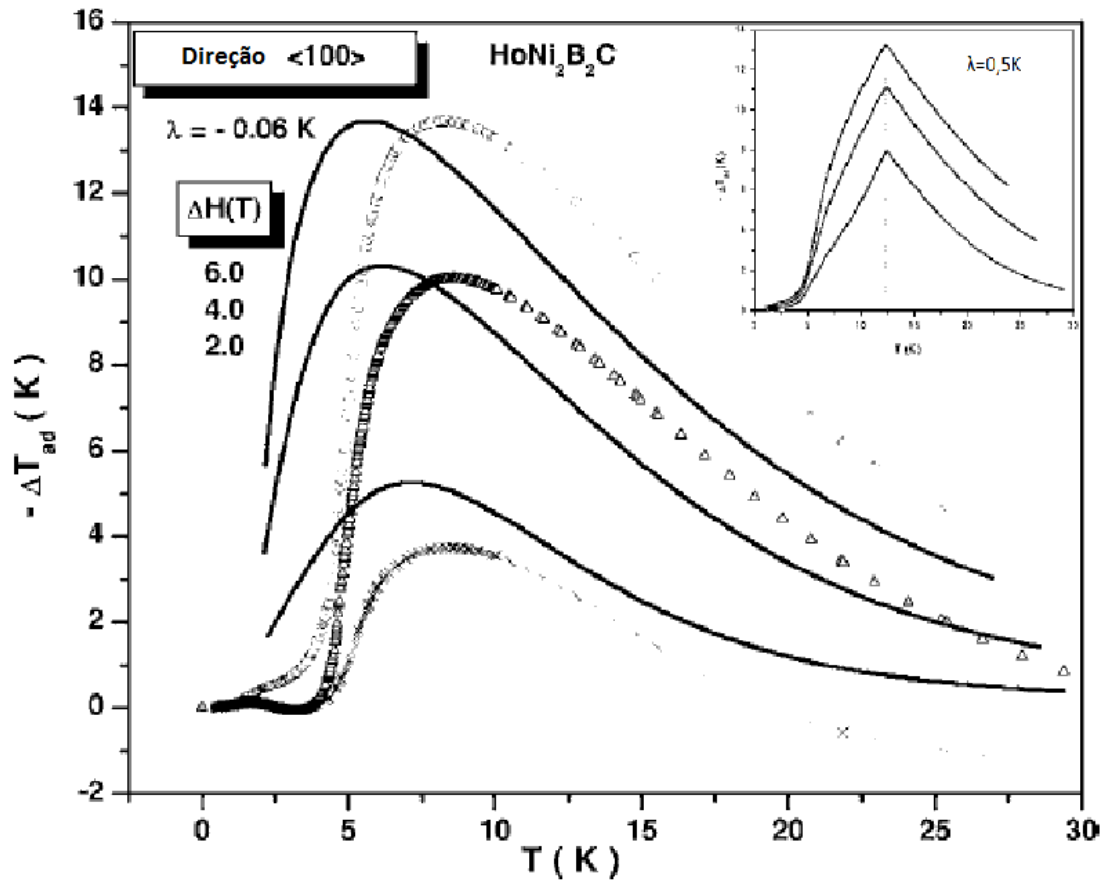


Figura 4.2: Dependência da temperatura com a variação adiabática da temperatura para H ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. O parâmetro de troca é $\lambda = 0,06 \text{ K}$. As linhas sólidas representam os resultados teóricos e os círculos, triângulos e cruz mostra os resultados experimentais [2]. o inset apresenta um $-\Delta T_{ad}$ para $\lambda = 0,5 \text{ K}$.

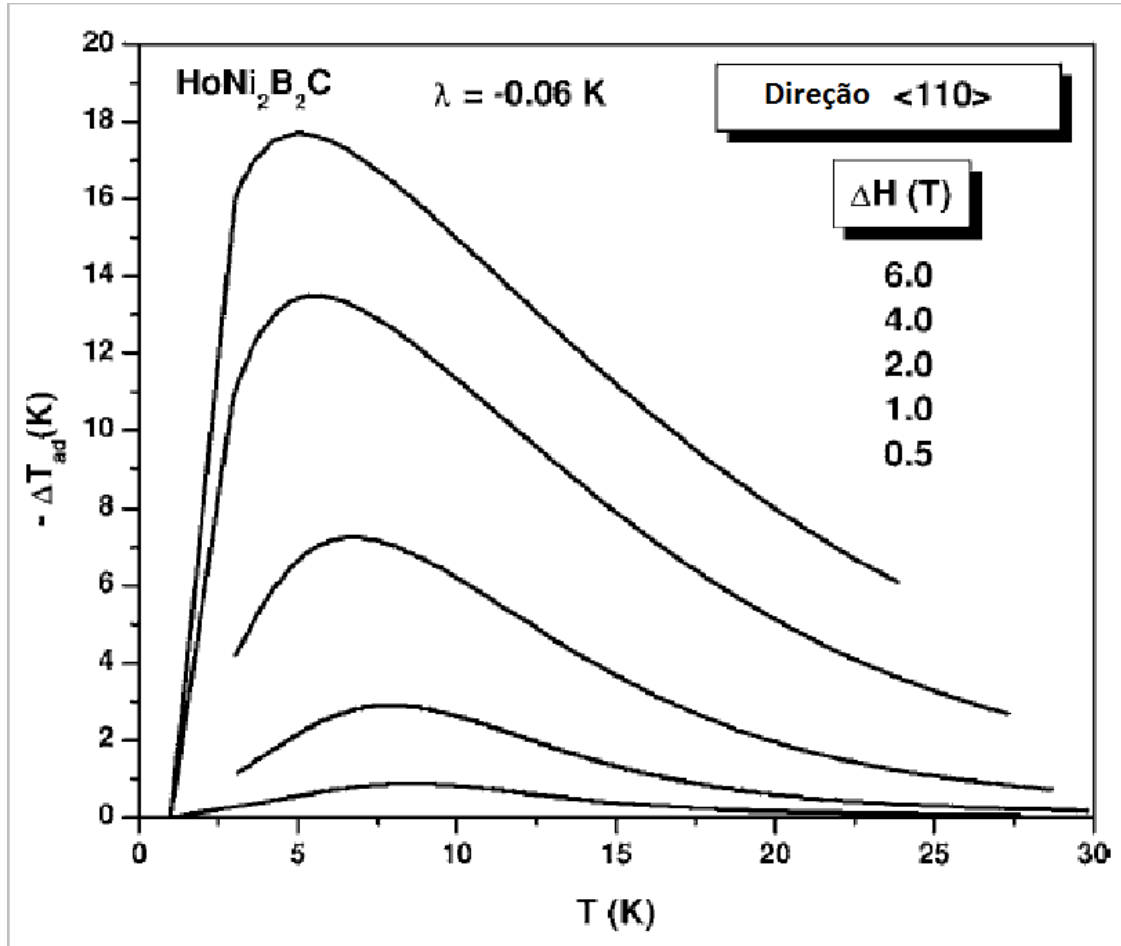


Figura 4.3: Dependência da temperatura com a variação adiabática da temperatura para H ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. O parâmetro de troca é $\lambda = -0.06$ K

Utilizando o modelo que leva em conta a CEF e a interação de troca anisotrópica pode-se levar a várias conclusões. A interação de troca entre íons, no mesmo plano com acoplamento ferromagnético induz a uma transição de fase magnética desta sub-rede com temperatura de Curie em 12,5 K. A interação de troca entre os íons ordenados antiferromagneticamente, induz uma transição de fase magnética com temperatura de Neel por volta de 5 K. Os resultados teóricos mostram que EMC em

$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ é controlada pela competição entre CEF e da interação de troca entre os íons em diferentes planos de acoplamento antiferromagnético. A contribuição dos íons de Ho, de um mesmo plano (acoplados ferromagneticamente), para o EMC, é o deslocamento de T_{ad} para valores mais elevados da temperatura. O EMC calculado utilizando os parâmetros adequados $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ está em bom acordo com resultados experimentais. A valores calculados do EMC para $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ que mostram o EMC bastante elevado para este composto, caracterizando um comportamento de EMC gigante [54].

4.3 Efeito Magnetocalórico em Ho_2In

Em geral, a investigação do EMC tem-se centrado em ferromagnetos, tais como Gd, $(\text{Mn,Fe})_5\text{Ge}_3$, etc., e antiferromagnetos, devido EMC ter uma grande eficiência nas proximidades da transição de ferromagnético (FE) para o paramagnético (PM) ou na transição de antiferromagnético (AF) para paramagnético.

Recentemente, alguns pesquisadores mostraram um pequeno ΔS_M de não mais de 1,8 JK/kg para uma variação de campo de 4,5 T na reorientação de spin (SR). Este efeito é tão pequeno que não se tem muita atenção sobre este tipo de materiais. Além disso, uma vez que o EMC geralmente mostra uma temperatura máxima em uma transição de fase magnética, a faixa de temperatura do EMC é relativamente pequena, que é uma limitação prática. Do ponto de vista de aplicação, é altamente desejável que o EMC grande estenda por uma ampla faixa de temperatura. Recentemente, duas mudanças de entropia magnética foram encontrados em alguns materiais magnéticos com duas sucessivas transições magnéticas (AF-FM e FM-PM), como em $\text{Ce}(\text{Fe,Ru})_2$ [55] e $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ [56], ou transições estruturais e magnéticas sucessivas em Ni-Mn [57]. A fim de aumentar a extensão da temperatura de forma eficiente, materiais SR que apresentam duas transições no T_{SR} e T_C próximos uns dos outros com o mesmo sinal da mudanças magnéticas de entropia seria extremamente interessante. É o que acontece em Ho_2In em diferentes tipos de transição de fase.

Difração de Raio X, mostraram que o material foi fundido em uma única fase e

foi cristalizado em uma estrutura hexagonal com grupos espaçados. Na fig.4.4 há duas faixas de temperatura com uma rápida diminuição na magnetização (indicativo de duas transições de fase magnética). A primeira queda na magnetização em 32K é devido a uma transição de SR, correspondente ao pico de baixa temperatura da primeira derivada da magnetização ZFC dM/dT (ver insert de fig.4.4). Estudos anteriores apontaram que os termos de ordem superior da anisotropia axial favorece a inclinação dos momentos magnéticos resultando em um ângulo com o eixo-c abaixo de T_{SR} , quando acima de T_{SR} , dominando a anisotropia de segunda ordem, os momentos torna a girar em direção ao eixo-c. Além disso, a componente do eixo-c dos momentos tem um valor reduzido. Assim, esta transição SR leva à rápida diminuição na magnetização. A segunda diminuição na magnetização, ocorre em $T_C = 85$ K devido a transição FM-PM, correspondendo ao segundo pico na temperatura mais alta de dM/dT .

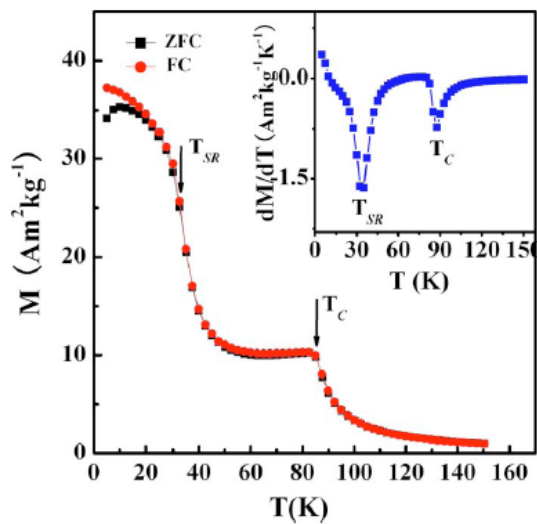


Figura 4.4: Dependências da temperatura da magnetização ZFC e FC de Ho_2In em um campo de 0,1 T. O insert mostra o fim da primeira derivada da magnetização ZFC como uma função da temperatura

Algumas isotermas magnéticas de Ho_2In medidas aumentando e diminuindo o campo em torno de T_C e T_{SR} são mostrados na Fig.4.5, respectivamente. Por volta de T_C , a magnetização aumenta rapidamente em campos baixos e mostra uma tendência a saturar para valores maiores de campo (típico de materiais Ferromagnéticos). Não é encontrado histerese magnética aumentando ou diminuindo o campo, indicando que a transição FM-PM em T_C é de segunda ordem. O mesmo não ocorre por volta de T_{SR} , as isotermas magnética (Fig. b) mostra uma curvatura distinta saturando em campos baixos, sugerindo um comportamento FM. Com o aumento do campo, a magnetização começa a aumentar rapidamente até um ponto de inflexão e exibe acima uma curvatura entre 1 e 3 T, sugerindo uma rápida rotação dos momentos na direção do campo externo. Quando o campo é ainda maior que 3 T, a magnetização fica quase saturada.

Esse comportamento no ponto de inflexão está intimamente relacionado com o comportamento SR ao redor da T_{SR} e pode ser entendida como resultado da competição entre a energia Zeeman do campo externo e a forte energia de anisotropia magnetocristalina em torno de T_{SR} . Lembrando que todas as curvas são reversíveis não formando histerese.

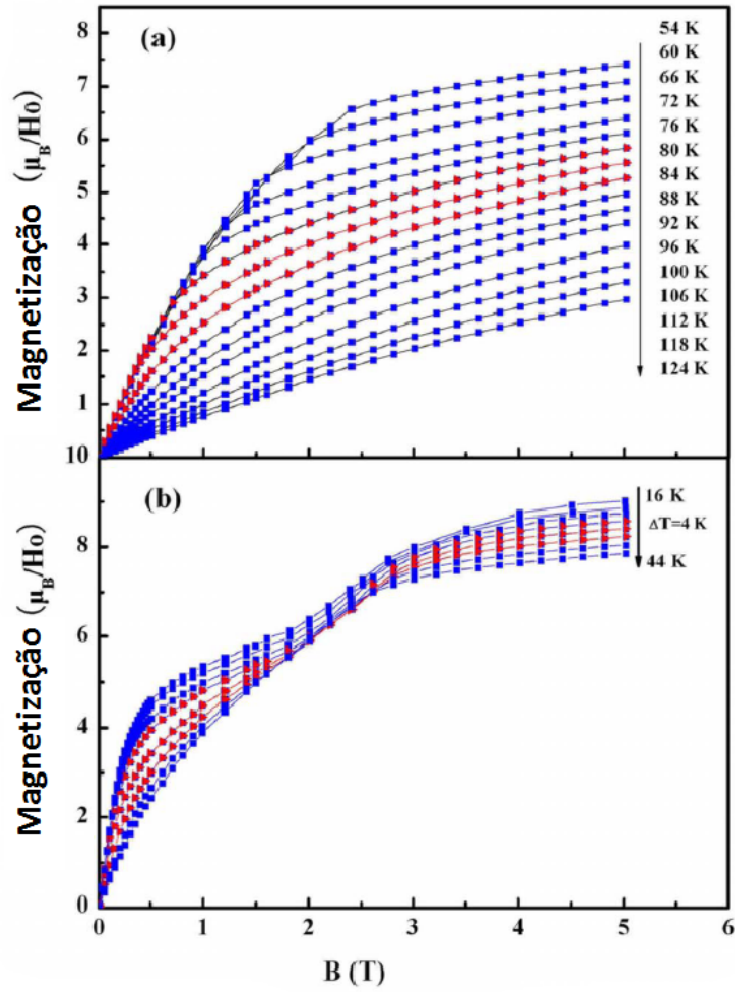


Figura 4.5: Isotermas magnética de Ho_2In no intervalo de temperatura (a) de 54 até 124K e (b) de 16 até 44K, medida com o aumento do campo (quadrados sólidos) e campo diminuindo (triângulos sólidos).

A Fig.4.6 mostra curvas de $-\Delta S_M(T)$ com mudança do campo magnético. Em contraste com a observação habitual, os dois picos coexistem de EMC inverso e normal, a dependência da temperatura são bastante diferentes. Um valor máximo $-\Delta S_M(T)$ de 11,2 J/kgK é encontrada na temperatura de Curie de 85 K. Curiosamente, um outro $-\Delta S_M(T)$ significativo de 6,3 J/kgK é observado em 31 K, na temperatura T_{SR} . Deve-se notar que, neste caso os sinais das duas entropias magnéticas,

dados por $\partial M/\partial T$, são ambos negativos. Ou seja, o composto presente, mostra dois sucessivos e convencionais EMCs com refrigeração por desmagnetização adiabática.

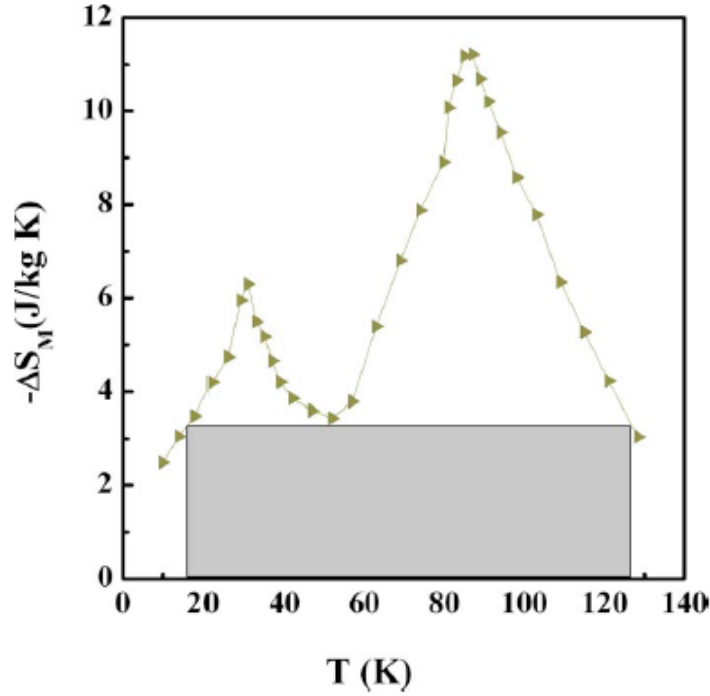


Figura 4.6: Dependência da variação de entropia magnética com a temperatura para uma mudança de campo magnético de 0-5 T no Ho_2In , onde o primeiro pico é originado da reorientação dos spins, mostrando uma transição de fase, e o segundo é o que acontece normalmente por volta da temperatura de Curie

Além disso, $-\Delta S_M$ a cerca de T_{SR} tem um apreciável valor de 6,3 J/kgK para $B = 5$ T, que está associado com o valor considerável de $\partial M/\partial T$ em T_{SR} (ver insert de fig.4.4). Nota-se que perca de histerese térmicas e magnéticas, que são prejudiciais para a refrigeração de ciclagem rápida, não são observadas em T_{SR} e T_C .

Pode-se concluir que, duas mudanças de entropias magnéticas com o mesmo sinal negativo ocorre devido a diferentes transições de fases magnéticas em Ho_2In . Para $\Delta H = 5$ T dois reversíveis $-\Delta S_M^{max}$ nos valores de 11.2 e 6.3 J/kgK são encontrados por volta da transição de segunda ordem (FM-PM) e na reorientação dos spins. Este comportamento de pico duplo para o EMC deste material, conduz a uma ampliação

da faixa de temperatura passando a operar em uma região de $\Delta T_{ciclo} \approx 110$ K dentro de um ciclo termodinâmico com um alto valor de Capacidade de Refrigeração (RC) de 360 J/kg [58].

4.4 Efeito Magnetocalórico em HoNi₂

O efeito magnetocalórico gigante em Gd₅(Si₂Ge₂), descoberto experimentalmente, por Pecharsky e Jr Gschneidner [59], tem potenciais de aplicação, como material de refrigeração, para trabalhar em refrigeração criogênica, bem como, na região de temperatura ambiente. Essa descoberta despertou grande interesse de investigação. Nesse sentido, a compreensão dos mecanismos microscópicos que levam os materiais magnéticos a apresentar efeito magnetocalórico (EMC), é de fundamental importância.

Neste exemplo, relatamos um estudo teórico do efeito magnetocalórico numa liga ferromagnética de HoNi₂. Para realizar esta investigação, utilizou-se um modelo que leva em conta o campo elétrico cristalino (CEF) e da interação de troca. A CEF foi tratado pelo modelo chamado ponto de carga e da interação de troca com o uso de uma aproximação de campo molecular. As duas funções termodinâmicas que caracterizam o potencial magnetocalórico, ΔS_{mag} e ΔT_{ad} , que são observados sobre as mudanças do campo magnético externo sobre uma variação de 0-5 T. Usando o modelo teórico de média tridimensional do campo, a mudança da direção da magnetização fácil, de $\langle 110 \rangle$ para $\langle 001 \rangle$, em $T = 1.5$ K para o campo magnético crítico $H \sim 2.4$ T foi previsto. O potencial magnetocalórico foi estudado quando o campo magnético foi aplicado ao longo das três principais direções cristalográficas cúbicas. O pico anômalo no potencial magnetocalórico, previsto teoricamente [60] no HoNi₂, foi demonstrado que existem apenas para o campo magnético aplicado na direção $\langle 001 \rangle$ [61], veja fig.4.7 e fig.4.8:

O efeito anômalo é muito bem caracterizado pelo fato dos spins ficarem contrário ao sentido do campo magnético externo. Isso é visto no gráfico $\Delta T \times T$ através do pico negativo. Isso sendo analisado do ponto de vista aplicativo, a amostra esquentará

primeiro, depois esfriará, ou contrário, do efeito com o comportamento normal.

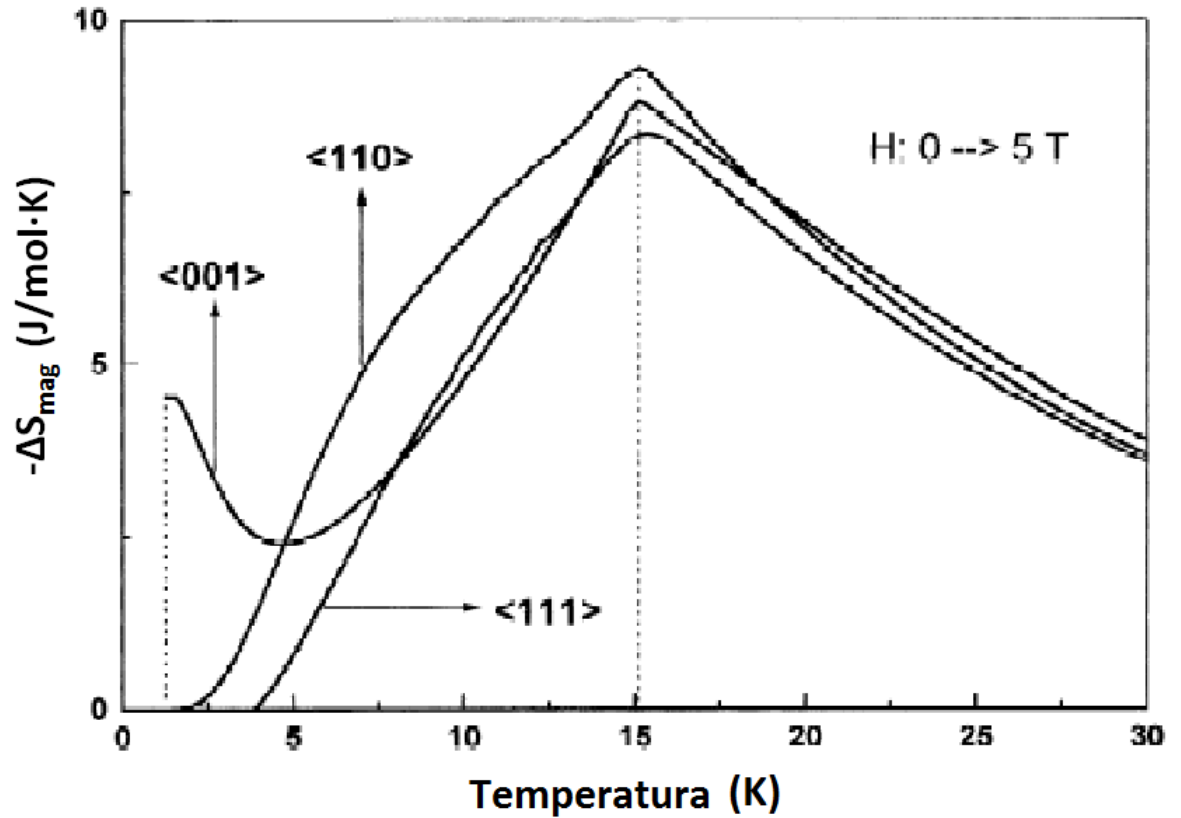


Figura 4.7: Dependência da temperatura com a variação isotérmica da entropia sobre influência de variação de campo magnético externo de 0-5 T, em HoNi_2 , calculado ao longo das três direções cristalográficas $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$.

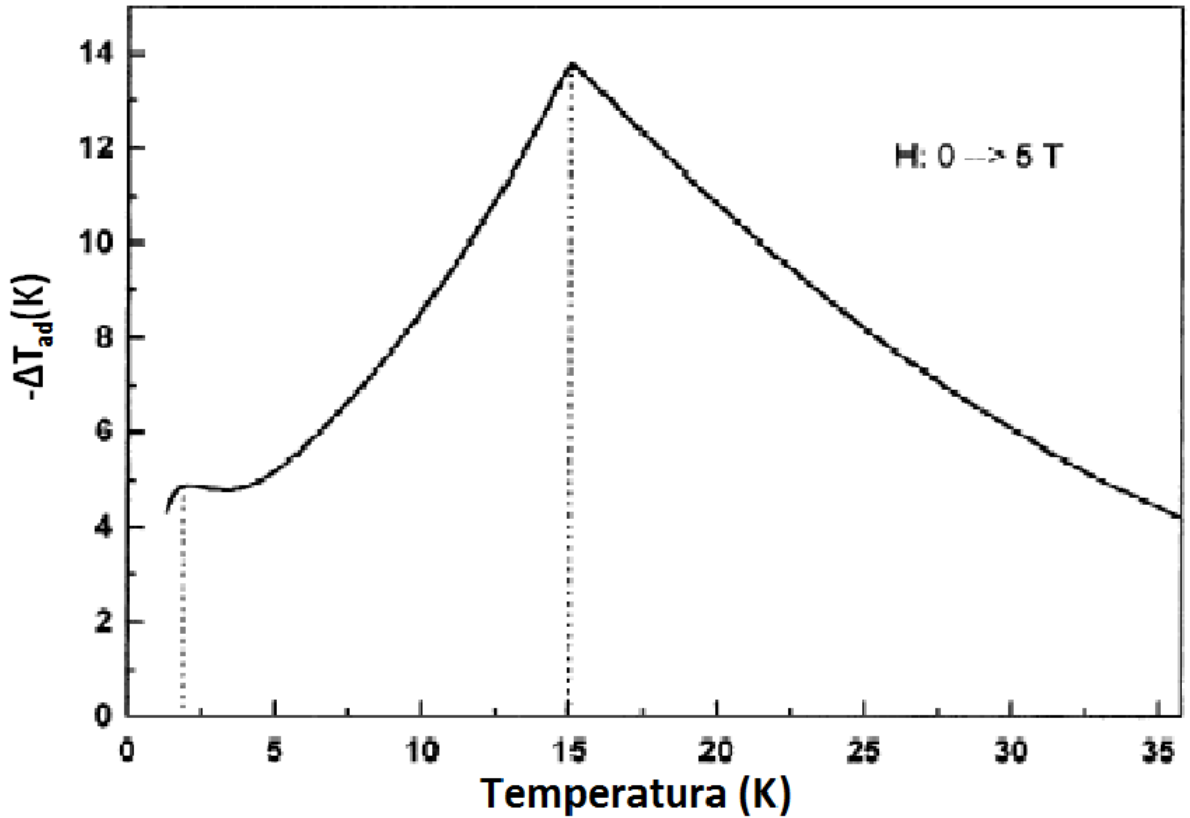


Figura 4.8: Dependência da temperatura com $-\Delta T_{ad}$ para $HoNi_2$ sobre influência de variação de campo magnético externo de 0-5 T na direção $\langle 001 \rangle$.

4.5 Efeito Magnetocalórico em ligas de $R_5(\text{Si-Ge})_4$

A liga $R_5(\text{Si-Ge})_4$ tem atraído atenção dos pesquisadores nos últimos anos devido a grande mudança de entropia magnética e fenômenos estruturais observados nestes sistemas, especialmente elevadas propriedades magnetocalóricas encontradas em ligas de $Gd_5(\text{Si-Ge})_4$.

O aumento recente na pesquisa básica e desenvolvimento de materiais magnetocalórico em temperatura ambiente com grandes efeitos juntamente com os avanços no desenvolvimento de um ímã permanente com base giratória com o protótipo de um refrigerador magnético, aumentou a possibilidade de comercialização em um futuro próximo. Materiais com o chamado efeito magnetocalórico gigante, que está associado com uma transição de primeira ordem, próximo da temperatura ambiente são os mais procurados. O composto $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ possui temperatura de transição por volta dos 277 K para campos variando de 0 a 20 KOe. O correspondente aumento adiabático da temperatura, calculado da capacidade térmica, medida como função da temperatura e do campo magnético, é cerca de 7 K para uma variação de campo de 20 KOe e 15 K para uma variação de campo de 50 Koe. O EMC máximo em $\text{Gd}_5(\text{Si-Ge})_4$ é $\sim 30\%$ maior do que o Gd puro, que sofre uma transição de segunda ordem em ~ 293 K [62].

As impurezas na amostra de $\text{Gd}_5(\text{Si-Ge})_4$ resulta em uma redução do EMC calculado dos dados da magnetização e da capacidade térmica [50]. Na fig.4.9 podemos perceber que o valor máximo de ΔT_{ad} é por volta dos 280 K e vale ~ 11 K, para um $\Delta H = 50$ KOe.

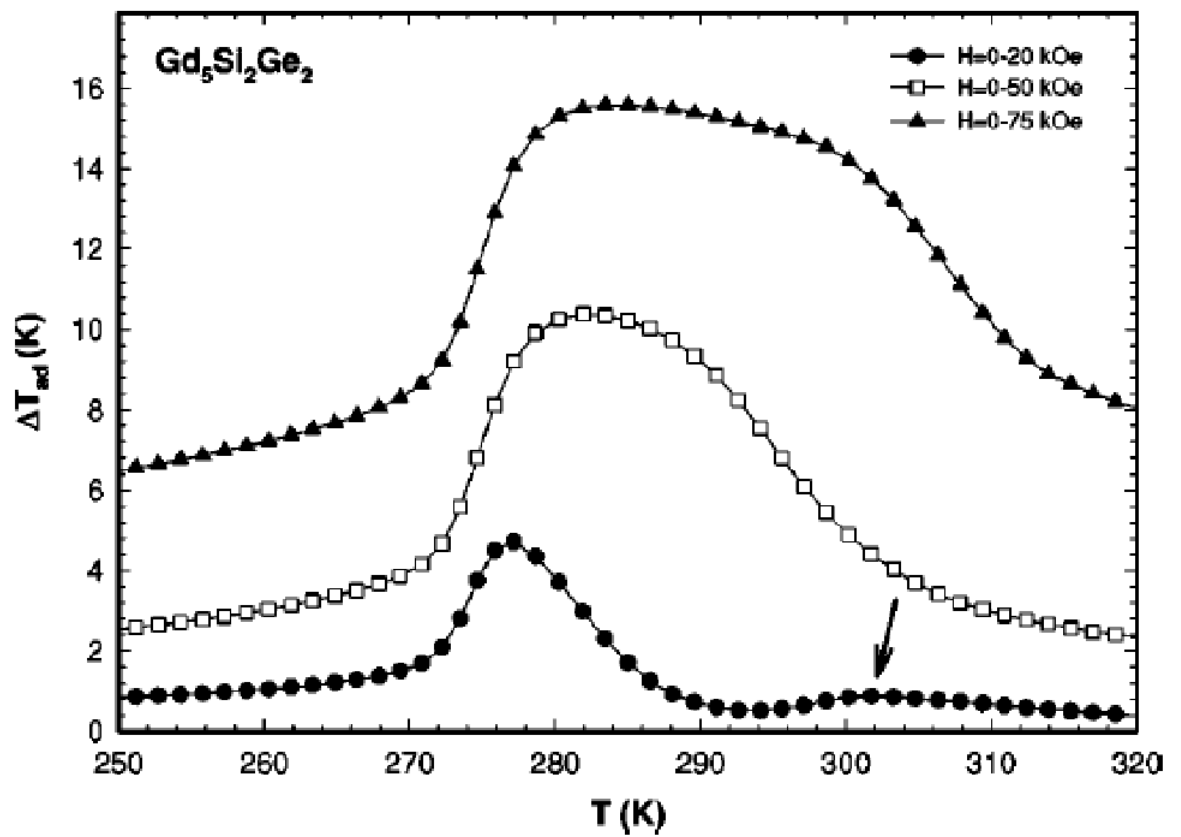


Figura 4.9: Variação adiabática da temperatura de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ como uma função de temperatura calculada dos dados de capacidade térmica para 20, 50 e 75 kOe

Capítulo 5

Efeito Magnetocalórico em Filmes Finos de Hólmio

O EMC origina-se na variação da entropia magnética sobre as mudanças no campo magnético externo. Seu resultado é maior para valores de temperatura em que há um impacto relevante do campo magnético externo sobre o ordenamento magnético. Para materiais ferromagnéticos isso equivale a região próxima a Temperatura de Curie, onde os campos de troca e de anisotropia podem tornar-se comparáveis, ou menor do que o campo magnético externo. Já para os materiais helimagnéticos, perto do ponto de Neel, pequenas variações na intensidade do campo externo conduz a transição da fase helimagnética para a fase fan e em seguida para a fase ferromagnética (alinhado com o campo externo).

Neste capítulo nós mostraremos a investigação feita a respeito do efeito magnetocalórico em filmes finos e em volume de Ho.

5.1 Método Numérico: Modelo de Campo Efetivo Local

O Efeito magnetocalórico em filmes fino por nós estudado, foi realizado através de um cálculo numérico auto-consistente. Este cálculo tem por finalidade determinar o campo efetivo que age sobre cada spin de uma determinada configuração de spins, e a partir desta determinar as configurações de equilíbrio (menor energia) do sistema

estudado.

O campo efetivo que age sobre o spin $\vec{S}_n$ de uma dada configuração de spin é obtido a partir da energia total do sistema (E_T).

$$\vec{H}_{efet}(n) = -\frac{1}{g\mu_B} \frac{\partial E_T}{\partial \vec{S}_n} \quad (5.1)$$

É conveniente escrever o campo efetivo em termos de suas componentes, onde se pode escolher o sistema de coordenadas adequado.

$$H_{efet}^i(n) = -\frac{1}{g\mu_B} \frac{\partial E_T}{\partial S_n^i} \quad (5.2)$$

sendo $i = x, y, z$ e $\vec{S}_n^i = (g-1)\vec{J}(n)$

As fases magnéticas de volume apresentadas pelos elementos terras raras, podem muito bem ser explicadas, quando consideramos os seguintes termos de energia: energia de exchange, que para os sistemas terras raras é do tipo RKKY com interação entre primeiros e segundos vizinhos, energia Zeeman e a energia magnetocristalina que é do tipo hexagonal para as terras raras. Desta forma a energia magnética que descreve este sistema é da forma:

$$\begin{aligned} E = & J_1(g-1)^2 \sum_{n=1}^{N-1} \vec{J}(n) \cdot \vec{J}(n+1) + J_2(g-1)^2 \sum_{n=1}^{N-2} \vec{J}(n) \cdot \vec{J}(n+2) + \\ & \sum_{n=1}^N [K_6^6 \cos(6\varphi_n) - g\mu_B \vec{J}(n) \cdot \vec{H}] \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde J_1 e J_2 são as energias de troca entre os primeiros e segundos vizinhos, $\vec{J}(n)$ é o momento angular total por íon nas n monocamadas, K_6^6 descreve a anisotropia hexagonal e o último termos descreve a Energia Zeeman, com o campo externo $\vec{H}$ ao longo da direção do eixo fácil no plano basal.

O hólmio, o qual tem estrutura hcp, apresenta cinco direções de fácil magnetização, são as chamadas direções fáceis. Essas direções são encontradas quando fazemos a

derivação da energia de anisotropia com relação ao ângulo ϕ . De acordo com a eq.5.3, o termo de anisotropia contribui da seguinte maneira:

$$E_{Anis} = K_6^6 \cos(6\phi) \quad (5.4)$$

Fazendo a primeira derivada temos:

$$\frac{\partial E_{Anis}}{\partial \phi} = -6K_6^6 \sin(6\phi) \quad (5.5)$$

onde a mesma, para dar os pontos de máximo e de mínimo tem que ser igual a zero. Então:

$$-6K_6^6 \sin(6\phi) = 0 \quad (5.6)$$

Fazendo a segunda derivada temos:

$$\frac{\partial^2 E_{Anis.}}{\partial \phi^2} = -36K_6^6 \cos(6\phi) \quad (5.7)$$

A constante K_6^6 , para o elemento hólmiu, ela é positiva. Sendo assim, para satisfazer a equação acima o termo $\cos(6\phi)$ tem que dar um valor negativo, ou seja, ϕ tem que ser congruente a 30° (direção que o campo é colocado), 90° , 150° , 210° e 330° . Isso quer dizer que esses ângulos são representão os eixos de fácil magnetização, mostrados na fig.5.1:

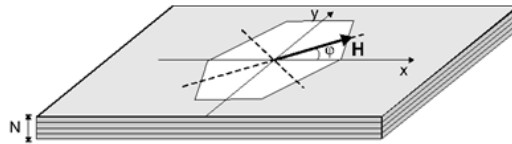


Figura 5.1: Eixos cuja direção é de fácil magnetização obtidos através da derivação da energia de anisotropia com relação ao ângulo ϕ .

Nós usamos os parâmetro de energia de volume [63], $J = 8$, $J_1 = 47 K_B$, $J_2 = -J_1/4\cos\phi(T)$, onde $\phi(T)$ é a dependência angular da hélice com a temperatura. $g = 5/4$ é o fator de Lande, correspondendo a um momento magnético de saturação por átomo de $10.6 \mu_B$. A dependência da anisotropia com a temperatura, $K_6^6(T)$ e do passo angular, $\phi(T)$, foram obtidos através do fitting das curvas experimentais da fig. 2.9 e fig.5.2 mostrada logo abaixo.

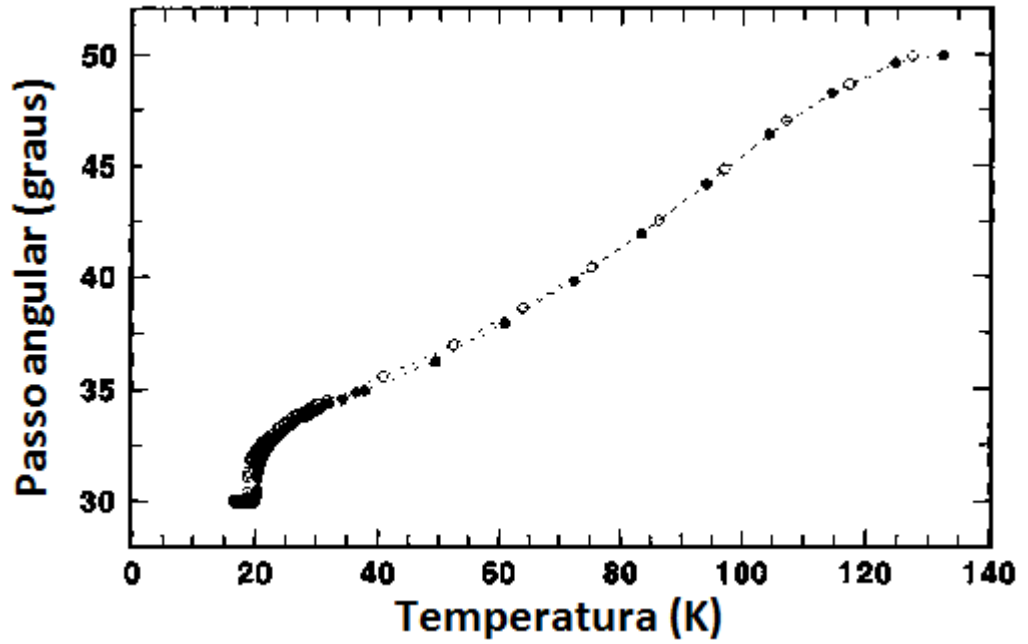


Figura 5.2: Dependência da variação angular do Hólmio com a temperatura no intervalo entre 20 e 132 K. e 50° .

O sistema que estudamos possui uma estrutura cristalina hcp, que é caracterizada, no volume, pelo empilhamento de N planos hexagonais ao longo da direção- Z , onde os spins de uma mesmo plano estão acoplados ferromagneticamente, podendo então serem representados por um único spin equivalente. Sendo assim, a estrutura básica de cálculo, para filmes finos, é equivalente a termos uma cadeia linear de spins, com cada spin representando um plano basal do sistema helimagnético. Desta forma, podemos representar um filme fino como um empilhamento de spins ao longo da direção- Z , como pode ser visto na fig.5.3 abaixo.

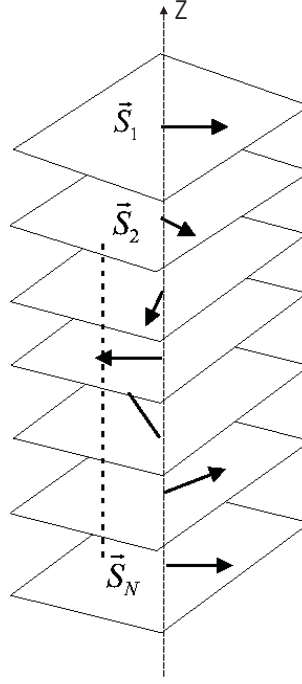


Figura 5.3: Cadeia linear de spins.

Os efeitos de superfície estão incorporados na equação, Eq.5.3, uma vez que os spins próximos às superfícies têm a energia de exchange reduzida devido à ausência de primeiros e segundos vizinhos. Desse modo só os spins dos dois primeiros planos próximos das superfícies ($n=1, 2, N-1$ e N) são diretamente afetados pelos efeitos de superfície. Porém, essa falta de coordenação próximo das superfícies pode ser sentida pelos spins no interior do filme, fazendo com que a hélice acomode-se como um todo para os efeitos de superfície e campo aplicado.

Nós consideramos que $|\vec{S}(n)| = S$ é uma constante, dessa forma podemos escrever as componentes de $\vec{S}(n)$ como:

$$\begin{aligned}
 S_x(n) &= S \sin(\theta_n) \cos(\varphi_n) \\
 S_y(n) &= S \sin(\theta_n) \sin(\varphi_n) \\
 S_z(n) &= S \cos(\theta_n)
 \end{aligned}
 \tag{5.8}$$

onde os ângulos θ_n e φ_n determinam a direção de $\vec{S}(n)$ com respeito ao eixo-z, a direção normal à superfície, e ao eixo-x (no-plano basal) respectivamente. O campo externo está aplicado ao longo do eixo-x, como visto na figura 5.4.

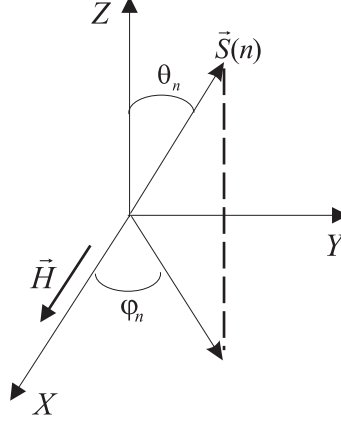


Figura 5.4: Projeção dos momentos magnéticos ao longo do eixo-z e plano basal.

O cheque de convergência deste método numérico, consiste em verificar se cada momento magnético é paralelo ao campo efetivo que atua sobre ele, figura 5.5. Caso $\vec{S}_n$ e $\vec{H}_{efet}(n)$ sejam paralelos, o torque sobre esta configuração de spins será nulo, uma vez que o torque é dado por:

$$\vec{\tau}_n = \vec{S}_n \times \vec{H}_{efet}^n = 0 \quad (5.9)$$

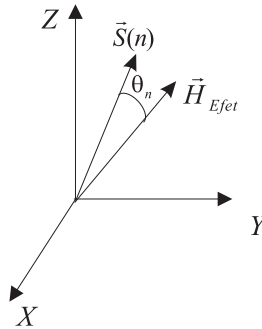


Figura 5.5: Campo efetivo que age sobre um dado momento magnético.

A configuração de equilíbrio é obtida dos ângulos $[(\theta_n, \varphi_n), n = 1, \dots, N]$ que minimizam a energia magnética total que é dada através da eq.5.3. O algoritmo numérico equivale a se ter valores de θ_n e φ_n que fazem o torque sob todos os spins $\vec{S}(n)$ ser igual zero.

Esta configuração de spin (θ_n, φ_n) corresponde a um mínimo de energia. Este método numérico foi descrito em detalhe por A.S. Carriço [64, 65]. Apresentamos, na fig. 5.6, o fluxograma que descreve este método numérico.

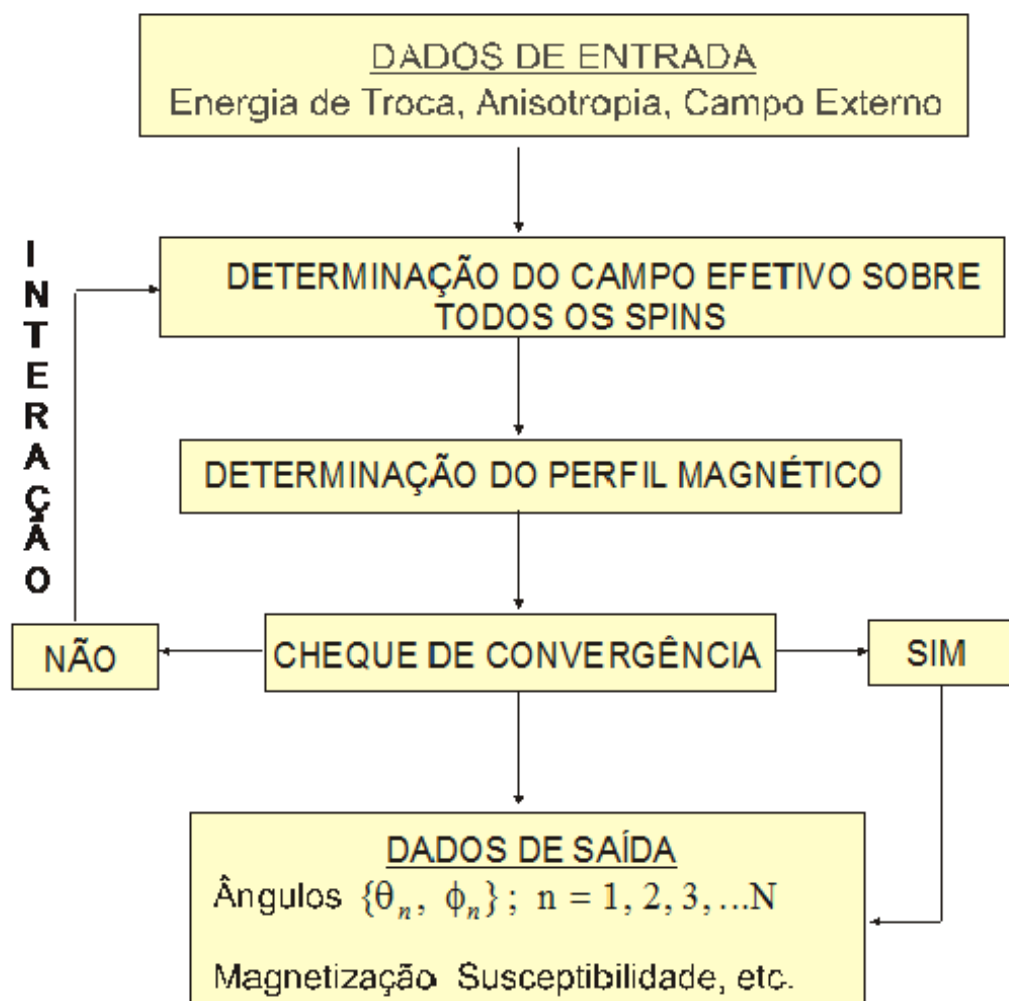


Figura 5.6: Fluxograma do Método Numérico

5.2 Fases de Filmes Finos

Estudar filmes finos e multicamadas é contar com o surgimento de novos tipos de fases magnéticas e transições magnéticas. Isto ocorre devido a forte dependência da espessura com a temperatura de Neel, que do ponto de vista de aplicação tecnológica é riquíssimo. Sendo assim os diagramas de fase abaixo servem de motivação para o estudo do efeito magnetocalórico em filmes finos de qualquer material, principalmente das terras raras. Veja as figs.5.7 e 5.8 logo abaixo:

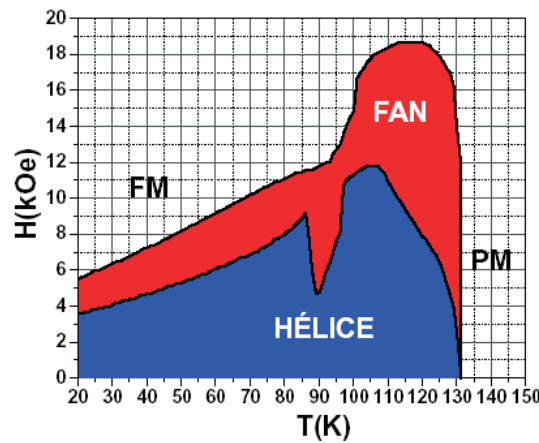


Figura 5.7: Diagrama de fase para o hólmio no volume

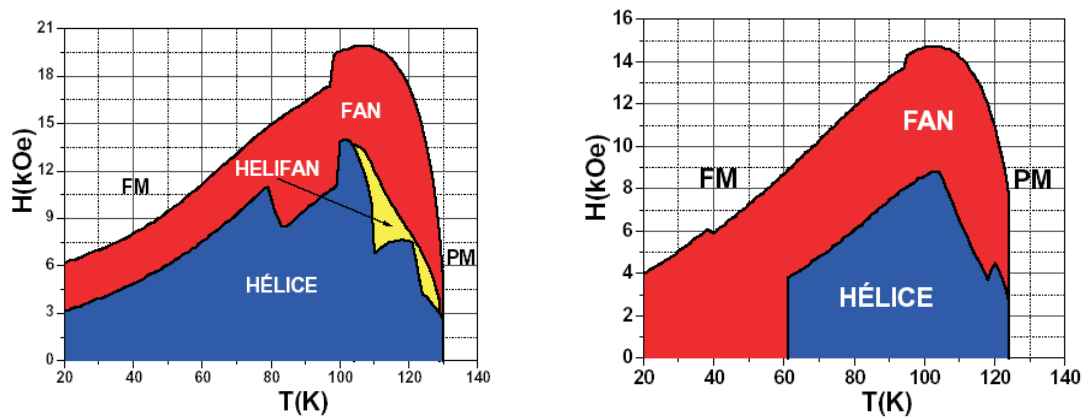


Figura 5.8: Diagrama de fase para filme hólmio de 24 e 10 planos

onde se observa que os efeitos de tamanho e superfície em filmes finos e ultrafinos de Ho induzem modificações significativas nestes diagramas de fases, fazendo com que novas fases magnéticas apareçam. Neste estudo observou-se que para filmes ultrafinos, com número de monocamadas < 5 , o sistema é ferromagnético.

5.3 Efeito Magnetocalórico em Volume de Hólmio

A fase hélimagnética citada no início, do capítulo surge principalmente da competição entre os momentos magnéticos de camadas vizinhas, no plano basal, que no Hólmio é bem caracterizada na faixa de temperatura entre 20 e 132 K. O passo do ângulo da hélice $\Delta\phi$ varia entre 30° e 50° , como observado na fig.5.2. Portanto, o período da hélice corresponde a cerca de nove camadas atômicas.

Dentro da fase helimagnética pode-se encontrar anomalias do EMC, já que há uma fração dos spins na estrutura helicoidal, que estão alinhados a grandes ângulos com o campo externo. Para estes spins, a redução do campo externo leva a uma diminuição da entropia magnética. Além disso, em pontos, perto da fronteira entre a fase helicoidal e fase fan, pelo aumento da temperatura se ganha mais alinhamento com $\vec{H}$.

Em nossas simulações nós consideramos, para a condição de volume, condições cíclicas, onde os momentos da superfície enchem os da última camada e os da penúltima como sendo os seus primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. Para os momentos da última camada o raciocínio é o mesmo sendo que os seus primeiros e segundos vizinhos agora são os da primeira monocamada e os da segunda. A variação adiabática da temperatura é calculada usando a Eq.3.10, onde $C(H,T)$ é o calor específico total que inclui as contribuições do magnético e do elástico (rede).

Com os dados informados acima simulamos para volume, para campos variando de 10, 15, 20 e 25 KOe. Veja fig.5.9.

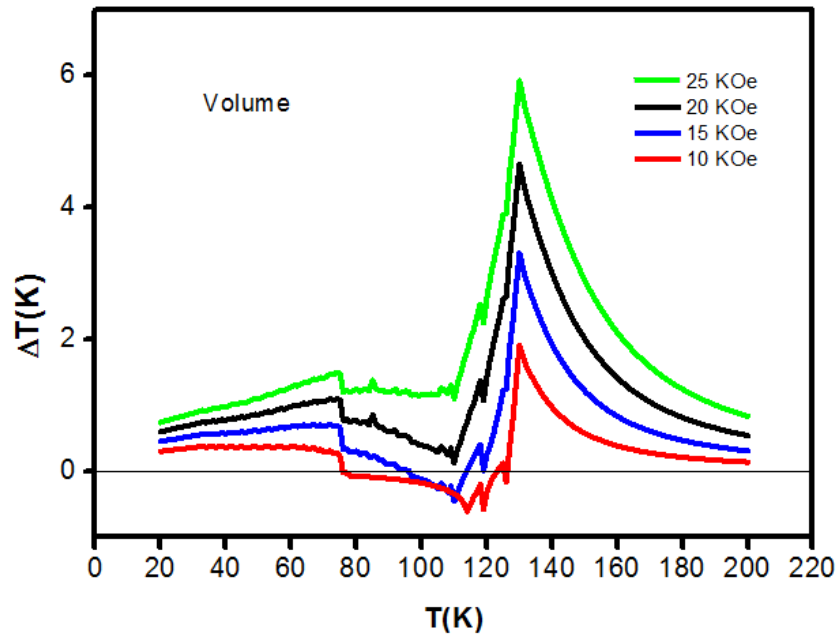


Figura 5.9: Simulação de volume para os campos de 10, 15, 20 e 25 KOe.

No gráfico podemos perceber que ocorre o surgimento do efeito anômalo, bem caracterizado pelo aparecimento do pico negativo em $\Delta T = -0,6$ K para um campo de 10 KOe. Como é de se esperar a medida que o campo magnético externo aumenta o efeito anômalo desaparece, pois os spins tendem a se orientar no sentido de aplicação do campo.

Fizemos também a simulação para filmes espessos. Utilizando o filme de 24 monocamadas como exemplo, podemos deterctar a seguinte fenomenologia, veja fig.5.10:

Ao observarmos o gráfico, percebemos que o mesmo também mostra o efeito anômalo. Isto se dá devido aos momentos das camadas mais internas do filme que não sofre muito o efeito do campo magnético. Ou seja, na competição entre a energia Zeeman e a energia de exchange, quem se sobressai é a de exchange para um campo externo baixo. Esse fenomeno pode ser quebrado de duas formas: ou aumenta-se a intensidade do campo, ai seria um incomodo já que teríamos que dipor de mais energia; ou aumentando a temperatura onde com isso "afrocharíamos" os momentos

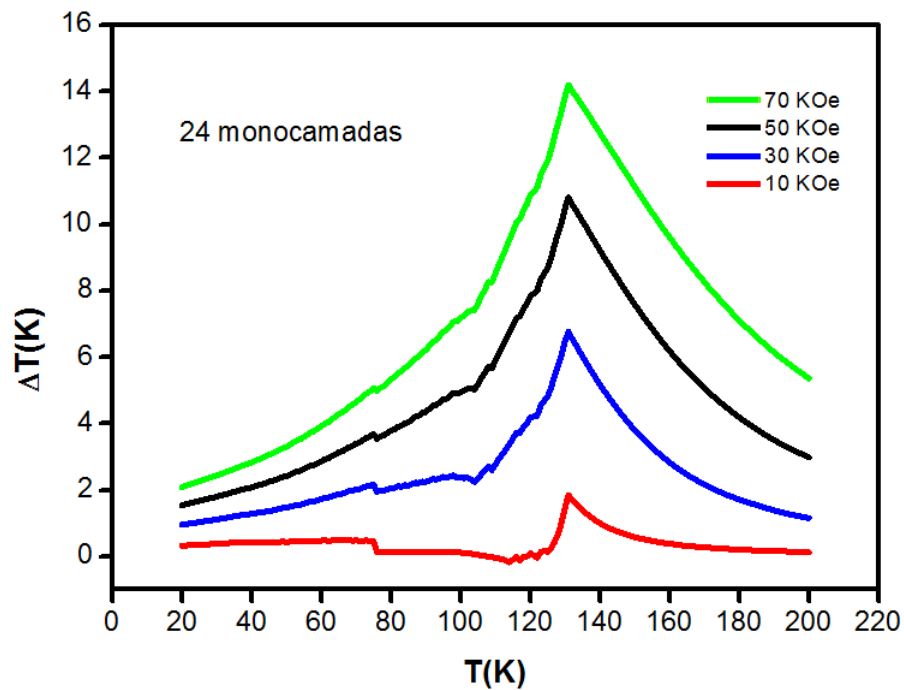


Figura 5.10: simulação para um filme de 24 monocamadas, o qual também apresentou o efeito anômalo.

facilitando o alinhamento com o campo.

Para melhor visualizar essa relação entre filme espesso e volume, a fig.5.11 logo abaixo, expõe uma comparação entre os dois resultados para um campo baixo de 5 KOe.

Analisando a figura para um filme de 24 monocamadas vemos que o mesmo além de apresentar o efeito de forma anômala, também tem seus picos bem próximos da temperatura dos picos de volume ≈ 123 K, porém com uma intensidade bem menor ~ -0.5 K de diferença. Do gráfico e de outras simulações, podemos perceber-se que a medida que o filme fica mais espesso os resultados do EMC começam a ficar cada vez mais semelhantes com os de volume.

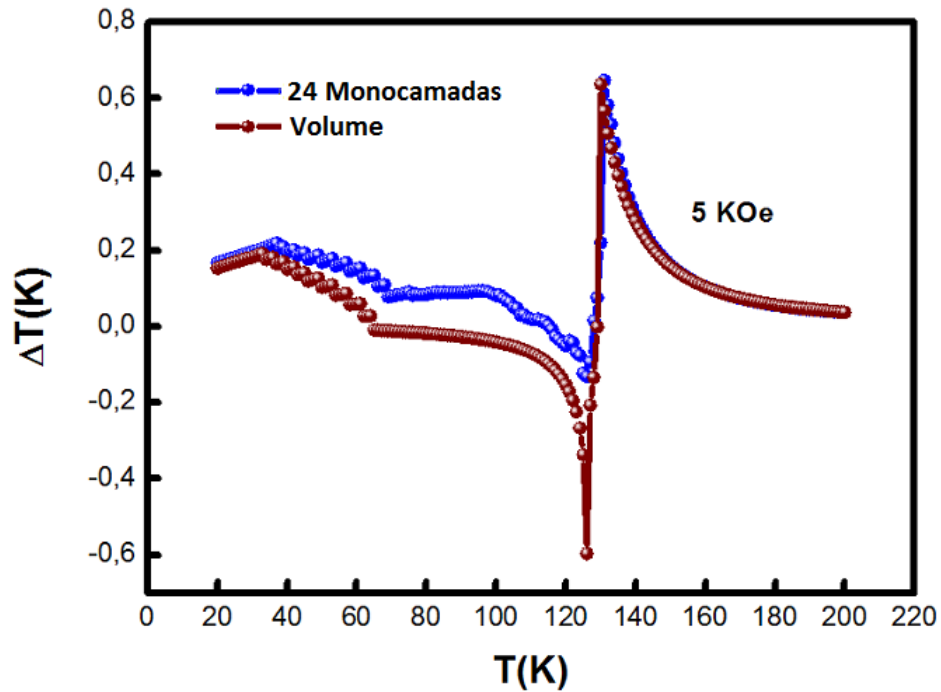


Figura 5.11: Curva comparativa do EMC em um filme de 24 monocamadas com o volume.

5.4 Efeito Magnetocalórico em Filmes Finos de Hólmio

Dois aspectos merecem destaque no estudo e simulação de filmes finos. Primeiro, o passo do ângulo próxima a região da superfície, o qual é provável que seja menor, devido à falta de segundos vizinhos perto da superfície, levando a uma redução devido a falta dessa interação antiferromagnética, com relação ao acoplamento ferromagnético intercalado entre os spins vizinhos mais próximo. Isso pode levar a alterações relevantes nas trocas de energias para spins das camadas vizinhas à superfície.

Em segundo lugar, embora somente os spins dos dois primeiros planos atômicos das superfícies tenham reduzido o número de coordenação, efeitos de superfície não estão restritos às camadas superficiais. O impacto dos efeitos de superfície depende da forma como o campo local efetivo relaxa para o padrão de volume no meio do

filme. Assim, o confinamento pode afetar todo o filme, inibindo a formação do estado helicoidal abaixo de um valor limite da espessura do filme.

Detalhes do estado helimagnético, confinamento e efeitos de superfície, pode ser modelado pela competição entre os primeiros vizinhos de interação ferromagnética e segundos vizinhos de interação antiferromagnética [66, 67]. Nossos resultados indicam que o estado helicoidal não forma em filmes com espessura inferior a seis camadas atômicas. Como resultado, a eficácia da mudança de temperatura de desmagnetização adiabática, medidas a partir da relação $\Delta T/\Delta H$, atinge valores dez vezes maiores que os valores correspondentes ao volume, para campos externos de poucos kOe.

Materiais à base de Dy e Ho, com um maior momento magnético entre os elementos terras raras (fig.5.12), são os melhores para aplicações do efeito magnetocalórico a baixa temperatura [68]. Pode-se prevê o impacto de efeitos de tamanho finito, isto é, ao fazer um filme fino de Ho suficiente para que a formação da fase helicoidal não ocorra, o valor do EMC é aumentado.

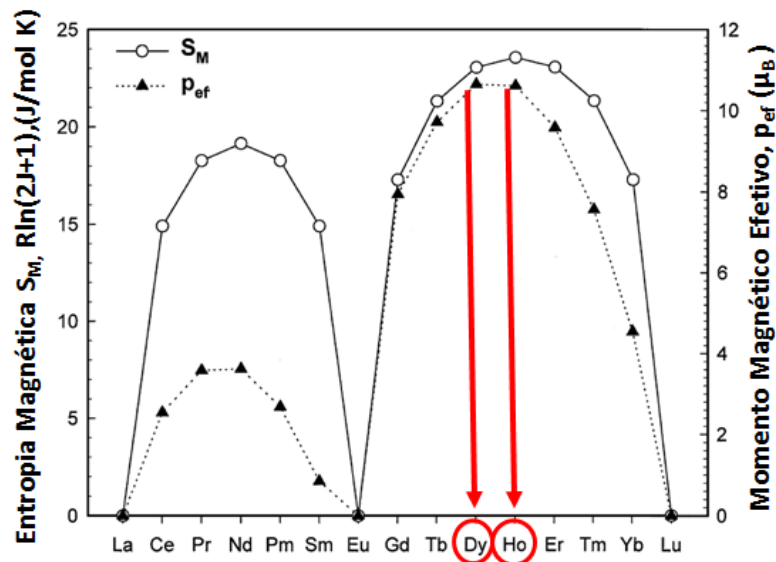


Figura 5.12: Momento magnético teórico das terras raras, com destaque para o Dy e Ho

Medidas de EMC em policristalinos de Ho, revelaram uma variação adiabática da temperatura, à temperatura de Neel, de $\Delta T = 4.5$ K para uma variação de um campo externo de $\Delta H = 60$ kOe, e $\Delta T = 6.1$ K para $\Delta H = 70$ kOe. Veja fig.4.1

Para filmes ultrafinos e campo externo com intensidade de poucos kOe, pode-se alcançar a eficiência de um grande EMC. Por exemplo, para um filme de Ho com cinco camadas atômicas, nós encontramos uma variação adiabática da temperatura de $\Delta T = 1.3$ K, a uma temperatura de 121 K, para um campo externo de 2 kOe. O valor correspondente para o volume de Ho é $\Delta T = 0,08$ K na temperatura de Neel. Portanto, o EMC para volume é duas ordens de grandeza menor do que o EMC para filmes ultrafino. Veja a fig.5.13:

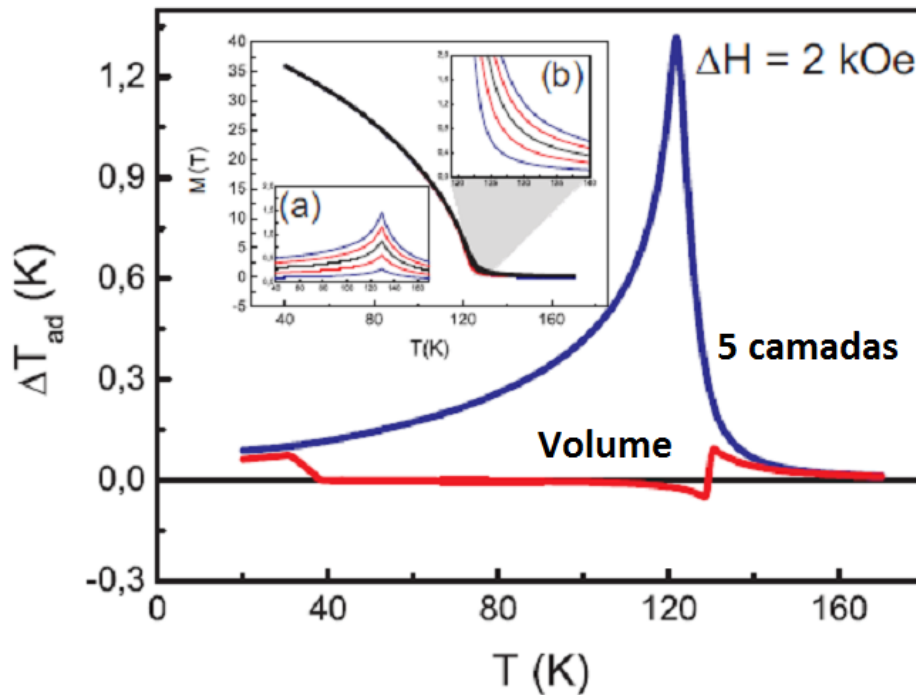


Figura 5.13: Variação adiabática da temperatura para um filme de 5 monocamadas de e para volume de Ho, com um $\Delta H = 2$ kOe. Note que o valor do pico de ΔT para o filme fino é um pouco mais de dez vezes maior do que o valor correspondente para volume.

Como visto na Eq.3.10 há uma contribuição relevante para ΔT de pequenos valores

de campo, pois nesse caso a derivada da magnetização é maior. Assim, para qualquer temperatura, o campo final do intervalo de integração leva EMC a ser negativo. Isto se origina de materiais helimagnético à campos da ordem de poucos kOe.

Para um campo externo de 2 KOe a temperatura aumenta cerca de 1,3 K. O pico em $\Delta T_{ad}(T)$ ocorre a uma temperatura de 121 K. O correspondente $\Delta T_{ad}(T)$ da curva para volume de Ho exibe efeito anômalo, típico da fase helimagnética sobre a influência de campo externo de baixa intensidade. O pico na temperatura de Neel é bastante pequeno ($\Delta T_{ad}(T_N) \approx 0.08$ K). A magnitude do EMC do filme fino de Ho é uma ordem maior. As curvas para volume foram calculadas impondo condições cíclicas de fronteira num filme com nove monocamadas.

No "insert" da fig.5.13, mostramos as curvas $M(T)$ de um filme de 5 monocamadas para valores de campo externo de 0,2 KOe, 0,4 KOe, 0,6 KOe, 0,8 KOe e 1 KOe com detalhes para altas temperatura (a)- curvas $M(T)$ para volume e (b)- curvas $M(T)$ para filme fino. A mudança na inclinação abaixo do ponto de Neel para negativa sobre ela, como mostrado em (a), explica o EMC anômalo de volume do Ho. As curvas de $M(T)$ em (b) com uma larga inclinação negativa é a causa do EMC gigante do filme fino de Ho.

Nos resultados abaixo optámos por $H_i = 0$, de modo que para EMC normal a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) é positiva e corresponde ao processo de aquecimento da amostra quando submetida a influência do campo externo adiabaticamente.

A variação adiabática da temperatura de um filme de 5 monocamadas, mostrado na Fig.5.14, exibe a configuração típica dos materiais ferromagnéticos, quando estão próximos da temperatura de Curie.

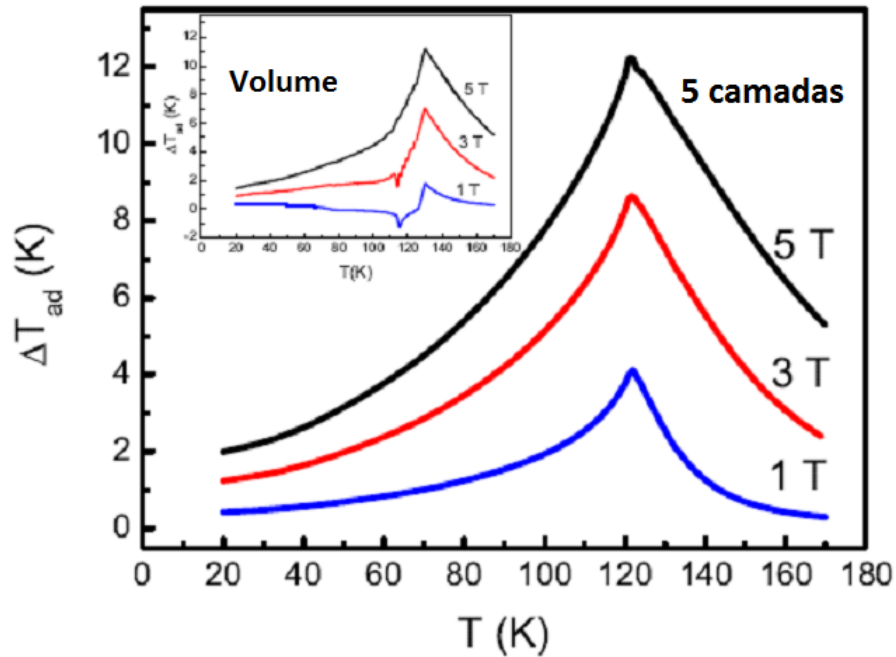


Figura 5.14: Variação adiabática da temperatura para um filme de Ho de 5 monocamadas e para o volume (no insert). Os números que estão sobre cada curva indica o valor de ΔH .

5.5 Volume x Filme Fino x Filme Espesso

Desde o início do capítulo anterior que três palavras são bastante comentadas, são elas: Volume, Filme Fino e Filme Espesso. Essas palavras em conjunto podem gerar no leitor deste documento um conflito no que diz respeito a distinção dessas estruturas. Como distinguir volume de filme? Até quantas monocamadas um filme é fino e a partir de quantas ele torna-se espesso? São algumas das possíveis perguntas feitas por leitores iniciantes na área.

Responder com números até quando um filme é fino ou não é uma resposta pouco trivial de se elaborar, avista os vários sistemas que envolvem a estrutura de filmes e multicamadas. Mas uma forma de identificar, para o sistema de Efeito Magnetocalórico em Ho aqui analisado, seria de posse dos resultados (gráfico), observar se o mesmo tem características de volume (efeito anômalo e picos de $\Delta T_{ad}(T)$ com baixa

intensidade) ou não, caso o mesmo apresente, este será considerado filme espesso, do contrário o filme é fino. Além do mais, filmes com uma quantidade por volta de 9 monocamadas (quantidade necessária para formar o estado de hélice) ainda podem apresentar características de filme fino porém em um valor bem próximo desse (a partir de 11 monocamadas) apresentam características de volume, sendo então considerados espessos.

A distinção de volume e de filme, já é uma resposta mais simples, seria a maneira como a estrutura foi produzida, se em volume ou em filme. No volume acontece o estudo numa espécie de "pastilha" do material, que em inglês recebe o nome de "Bulk" que quer dizer volume, massa, tamanho, em quantidade etc. Já o filme espesso, como foi dito no cap.2, é uma sobreposição de camada a camada do mesmo elemento por deposição de átomos, caso o elemento não seja o mesmo aí já passa a ser uma multicamada.

Sendo assim, foi com essa preocupação que fizemos um mapeamento com relação ao pico mais alto de $\Delta T_{ad}(T)$, desde um filme com 5 monocamadas até filmes considerados bem espessos com 30 monocamas, variando em um campo magnético externo de 1 KOe, 5 KOe e 10 KOe. Esses resultados foram colocados na fig. 5.15 dando uma curva de início decrescente e que a partir de um certo $\Delta T_{ad}(T)$ ela tende a uma linearidade mesmo aumento a espessura do filme.

O "insert" mostra as curvas de $\Delta T_{ad}(T)$ para um campo externo de 10 KOe. Os números sobre cada curva refere-se a quantidade de monocamada. Perceba que a medida que o filme vai ficando mais espesso os valores de $\Delta T_{ad}(T)$ vão diminuindo e se deslocando para temperaturas próximas a de Neel, como é de se esperar.

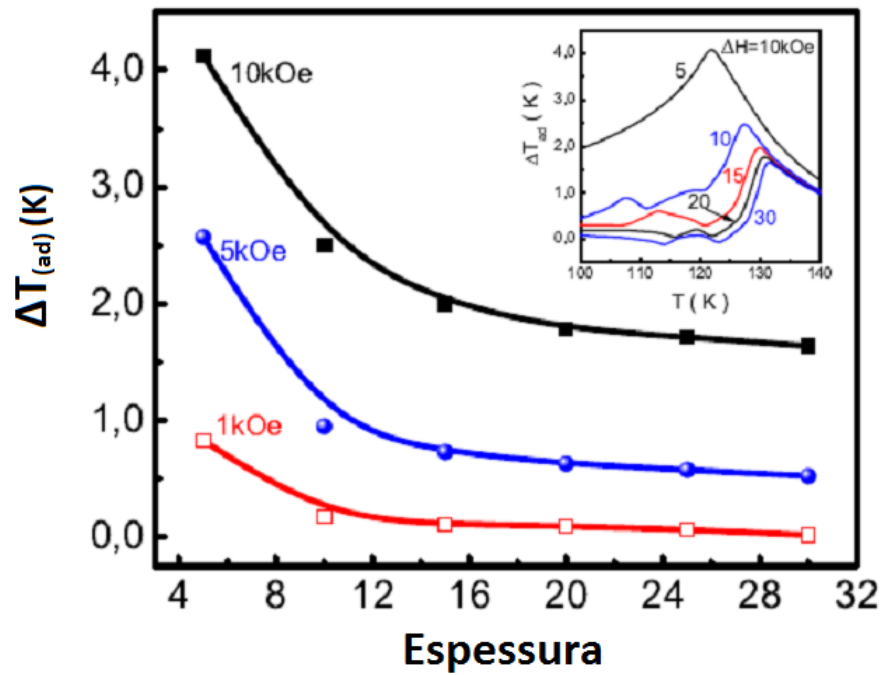


Figura 5.15: As curvas indicam a dependência da espessura com o valor da variação adiabática da temperatura para os números das temperaturas de Neel nos campo externos indicados no início de cada curva. No "inset" mostramos as curvas de $\Delta T_{ad}(T)$ para um campo externo de 10 KOe. O número de camadas é indicada pelos números sobre cada curva.

Capítulo 6

Conclusões, Perspectivas e Considerações Finais

6.1 Conclusões

As conclusões da eficiência do efeito magnetocalórico em filmes finos de Hólmio estão intimamente ligadas com a espessura finita do filme que introduz mudanças significativas nas fases magnéticas de filmes de Ho.

A medida que o filme fica menos espesso tende a um arranjo ferromagnético, isso reflete diretamente de forma positiva na intensidade de campo magnéticos para saturar a amostra juntamente com a eficiência do efeito magnetocalórico, ou seja, a medida que o filme fica menos espesso o campo de saturação torna-se menor.

Filmes ultra-finos não possuem a fase helimagnética: os spins são alinhados de maneira ferromagnética por limitação de espessura, não havendo espaço suficiente para formação da hélice. Esse fato combinado ao alto valor do momento magnético por átomo ($10,6 \mu_B$) faz com que o efeito comporte-se de forma muito intensa sendo chamado de Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG). Contudo, o EMC gigante diminui com o aumento do Campo, fazendo com que os momentos tendam a uma configuração ferromagnética.

Em campos de baixa intensidade (2 KOe), o Ho apresenta um $\Delta T/\Delta H$ para filme de 18,75 vezes maior que o $\Delta T/\Delta H$ para volume, demonstrando-se bastante relevante para aplicação em sistemas de baixa temperatura.

Por fim, todos estes resultados advindos do estudo do efeito magnetocalórico, nos revelando que filmes finos de Hólmio, são excelentes materiais para a obtenção deste efeito.

6.2 Perspectivas

As perspectivas futuras serão fazer um estudo teórico mais aprofundado dessas fases magnéticas, levando em consideração efeitos de temperatura, superfície e campo nos elementos Hólmio (Ho) e Disprósio (Dy).

Aprofundar o estudo da fase hélice alternada em nanocamadas de Hólmio e Térbio, materiais estes que assim como o Dy apresentam propriedades magnéticas exóticas principalmente em filmes ultra-finos onde efeitos de interface e falta de coordenação na superfície favorecem enormemente a aparição de novas fases magnéticas de superfície, em determinados valores de temperatura e campo aplicado.

Investigar via diagramas de fases de equilíbrio de filmes finos de Dy e Ho, bem como o efeito magnetocalórico e histerese térmica de tricamadas do tipo Gd/Dy/Gd, Gd/Ho/Gd, Ho/Dy/Ho e Dy/Ho/Dy. Isso devido a anisotropia do Gadolínio ocorrer em uma faixa de temperatura mais elevada, nos levando a presupor que em um sistema de multicamadas a mesma possa vir a contribuir para que a anisotropia das outras terras raras (Dy e Ho) possa acabar em uma faixa de temperatura mais elevada que a normal, e como resultado termos um EMC mais elevado do que em filmes finos de Dy ou Ho, já que o momento magnético total do Dy e do Ho são muito alto.

6.3 Considerações Finais

É neste sentido que esperamos ter contribuído ainda mais para os avanços nos estudos de sistemas artificiais magnéticos envolvendo nanoestruturas de elementos terras raras, assim como ter despertado o interesse de grupos experimentais para o crescimento de nanocamadas Ho e a verificação das novas fases magnéticas.

Esperamos também ter contribuído com as possíveis aplicações futuras na tecnologia. Pois trabalhamos em benefício a sociedade direcionando nossos estudos para possíveis aplicações, que nesse caso seria na refrigeração magnética em baixas temperaturas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The magnetocaloric effect and its applications.** Vol. único, Journal of Physics: Condensed Matter Physics. Moscow, Russia: Edited by D. R. Tilley, J. M. D. Coey e D. R. Vij (Institute of Physics Publishing – M. V. Lomonosov Moscow State University), 2003.
- [2] WADA, H.; MORIKAWA, T. *et al.* Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ in the vicinity of first-order magnetic transition, **Physica B.** 328, 114, 2003.
- [3] SHEN, J.; PIERCE, J. P.; PLUMER, E. W.; KIRSCHNER, J. The effect of spatial confinement on magnetism: films, stripes and dots of Fe on Cu(111), **Journal of Physics: Condensed Matter Physics.** 15, 1, 2003.
- [4] BAIBICH, M. N. *et al.* Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, **Physical Review.** 61, 2472, 1988.
- [5] BADER, S. D. Magnetism in low dimensionality, **Surface Science.** 500, 172, 2002.
- [6] DE LA FUENTE, C. *et al.* The magnetic structures of holmium-yttrium superlattices in an applied magnetic field, **Journal of Physics: Condensed Matter Physics.** 11, 6529, 1999.
- [7] VAN VLECK, J. H. **The theory of electric and magnetic susceptibilities.** London: Oxford University Press, 1932.
- [8] HUND, Z, F. Magnetism, **Physick.** 33, 855, 1925.
- [9] KLEMM, W.; BLOMMER, H.; ANORG. Zur Kenntnis der metaller der seltenen erden, **Z Allgem u Chem.** 231, 138, 1937.
- [10] SPEDDING, F. H.; PARKINSON, D. H.; SIMON, F. E. The atomic Heats of the rare-earth elements, **Process Royal Society A.** 207, 137, 1951.

- [11] ZENER, C. Interaction Between the d shells in the transition metals, **Physical Review**. 81, 440, 1951.
- [12] RUDERMAN, M. A; KITTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons, **Physical Review**. 96, 99, 1954.
- [13] KASUYA, T. Electrical Resistance of Ferromagnetic Metals. **Progress Theoretical Physics**, 16, 58, 1956.
- [14] YOSIDA, K. **Physical Review**. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys, 106, 893, 1957.
- [15] STEVENS, K. W. H. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions, **Progress Theoretical Physics**. A65, 209, 1952.
- [16] MASON, W. P. Derivation of magnetostriction and anisotropic energies for hexagonal, tetragonal and orthorhombic crystals, **Physical Review**. 96, 302, 1954.
- [17] ZENER, C. Classical theory of the temperature dependence of magnetic anisotropy energy, **Physical Review**. 96, 1335, 1954.
- [18] BEHRENDT, D. R.; LEGVOLD, S.; SPEDDING, F. H. Magnetic properties of neodymium single crystals, **Physical Review**. 106, 723, 1957.
- [19] KOEHLER, W. C.; CABLE, J. W.; WILKINSON, M. K.; WOLLAN, E. O. **Rare Earth Research**. Vol. I, p. 149. Macmillan, New York, 1961.
- [20] ELLIOTT, R. J. Phenomenological discussion of magnetic ordering in the heavy rare earth metals, **Physical Review**. 124, 346, 1961.

- [21] MIWA, H.; YOSIDA, K. Magnetic ordering in the rare earth metals with more than half-filled 4f shells, **Progress Theoretical Physics**. 26, 693, 1961.
- [22] NAGAMIYA, T.; NAGATA, K.; KITANO, Y. Magnetization process of a screw spin system, **Progress Theoretical Physics**. 27, 1253, 1962.
- [23] NIIRA, K. Temperature dependence of the magnetization of dysprosium metal, **Physical Review**. 117, 129, 1960.
- [24] COOPER, B. R.; ELLIOTT, R. J.; NETTEL, S. J.; SUHL, H. Theory of magnetic resonance in the heavy rare-earth metals, **Physical Review**. 127, 57, 1962.
- [25] BJERRUM M, H.; HOUMANN, J. G. Inelastic scattering of neutrons by spin waves in terbium, **Physical Review**. 16, 737, 1966.
- [26] CALLEN, E.; CALLEN, H. B. The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)/2$ power law, **Journal of Physics and Chemistry Solids**. 27, 1271, 1966.
- [27] COOPER, B. R. Spin waves and magnetic resonance in rare-earth metals: thermal, applied-field, and magnetoelastic effects, **Physical Review**. 169, 281, 1968.
- [28] ELLIOTT, R. J. **Magnetic properties of rare earth metals**. London and New York: Plenum Publishing Company Ltd – Plenum Publishing Corporation - University of Oxford, 1972.
- [29] YOUNG, R. C.; JORDAN, R. G; JONES, D. W. De haas-van alphen effect in Gadolinium, **Physical Review Letters**. 31, 1473, 1973.
- [30] GIBBS, D. *et al.* Magnetic x-ray scattering studies of holmium using synchro-tron radiation, **Physical Review Letters**. 55, 234, 1985.

- [31] LARSEN, C. C., JESEN, J.; MACKINTOSH, A. R. Magnetic excitations in commensurable periodic structures, **Physical Review Letters**. 59, 712, 1987.
- [32] JENSEN, J.; MACKINTOSH, A. R. Helifan: a new type of magnetic structure, **Physical Review Letters**. 64, 2699, 1990.
- [33] MARTIN, W. C.; WIESE, W. L. **Atomic, molecular, optical physics handbook**. N. 135-153, chapter 10 (Atomic Spectroscopy). New York: G. W. F. Drack (AIP, Woodbury), 1996.
- [34] COWLEY, R. A. The magnetic interactions in rare-earth metals and superlattices, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 196, 680, 1999.
- [35] WEDGEWOOD, F. A.; ELLIOTT, R. J. Theory of the resistance of the rare earth metals, **Process Royal Society**. 81, 846, 1963.
- [36] ANOUK, A. **The electronic structure of rare-earth metals and alloys: the magnetic heavy rare-earths**. Cap. 4, Seç. 4.1. Orsay, France: A. Anouk Academic Press Inc. AP, Laboratoire de Physique des Solides, Universite Paris-Sud , 1977.
- [37] ELLIOTT, R. J. Crystal field theory in the rare earths, **Reviews of Modern Physics**. 25, 167, 1953.
- [38] ELLIOTT, R. J; STEVENS, K. W. H. Crystal field theory in the rare earths, **Process Royal Society**. 281, 553. London, 1953.
- [39] ELLIOTT, R. J. **Magnetic properties of rare earth metals**. Cap. 4, Seç. 4.3.1. Oxford: Edited by R. J. Elliott (Plenum Oress, Department of Theoretical Physics), University Oxford, 1972.
- [40] ELLIOTT, R. J. **Magnetic properties of rare earth metals**. Cap. 5, Seç. 5.2.1. Oxford: Edited by R. J. Elliott (Plenum Oress, Department of Theoretical Physics), University Oxford, 1972.

- [41] GIAUQUE, W. F.; MACDOUGALL D. P. Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, **Letters to the Editor**. 12, 768, 1933.
- [42] COELHO, A. A.; MAGNUS, A. C. A. G.; CARVALHO, F. C. G.; GANDRA, N. A.; OLIVEIRA, S. G. de, VON RANKE, P. J. Theoretical description of the colossal entropic magnetocaloric effect: application to MnAs, **Physical Review B**. 73, 1, 2006.
- [43] MELLO, C.; MAGNUS, A.; CARVALHO, G.; VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, N. A. de.; GAMA, S. Analytical model to understand the colossal magnetocaloric effect, **Physical Review B**. 71, 1, 2005.
- [44] PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 200, 44, 1999.
- [45] EL MASSALAMI, M.; OLIVEIRA, I. G. de; VON RANKE, P. J.; CHAVES, C. M. Giant magnetocaloric effect in tetragonal $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, **Physical Review B**. 72, 1, 2005.
- [46] CLARK, A. E.; CALLEN, E., Cooling by adiabatic magnetization, **Physical Review**. 23, 307, 1969.
- [47] TISHIN, A. M., Magnetocaloric effect in heavy rare earth metals and their alloys. **Tese de Phd**. Moscow State University, 1988.
- [48] CHAHINE, R.; GOPAL, B. R.; BOSE, T. K. A sample translatory type inset for automated magnetocaloric effect measurements, **Review of Scientific Instruments**. 68, 1818, 1997

- [49] MCMICHAEL, R. D., RITTER J. J.; SHULL, R. D. Enhanced magnetocaloric effect in $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$, **Journal of Applied Physics**. 73, 6946, 1993.
- [50] PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: magnetization and heat capacity, **Journal of Applied Physics**. 86, 565, 1999.
- [51] BREDY, P.; SEYFERT, P. Measurement of magnetic field induced changes in the entropy of europium sulphide, **Cryogenics**. 28, 605, 1988.
- [52] MICHURIN, A. V.; ABRAMOVICH, A. I. Giant magnetocaloric effect near the curie temperature in the $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ manganite, **Physical Solid State**. 43, 715, 2001.
- [53] AMICI, A.; THALMEIER, P. Microscopic theory of magnetic phase transitions in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, **Physical Review B**. 57, 10684, 1998.
- [54] EL MASSALAMI, M.; OLIVEIRA, I. G. de; VON RANKE, P. J.; CHAVES, C. M. Giant magnetocaloric effect in tetragonal $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, **Physical Review B**. 72, 174420, 2005.
- [55] MANEKAR, M. A; CHATTOPADHYAY, M. K.; ROY, S. B. Magnetocaloric effect in CeFe_2 and Ru-doped CeFe_2 alloys, **Journal of Physics D: Applied Physics**. 39, 1006, 2006.
- [56] SURESH, K. G.; KUMAR, P.; SINGH, N. K.; NIGAM, A. K. Magnetocaloric and magnetotransport properties of $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ compounds (R=Ce, Nd, Sm, Gd, and Tb), **Physical Review B**. 77, 184411, 2008.
- [57] AKSOY, S. *et al.* Tailoring magnetic and magnetocaloric properties of martensitic transitions in ferromagnetic heusler alloys, **Applied Physics Letters**. 91, 241916, 2007.

- [58] ZHANG, Z. D. *et al.* Magnetocaloric effect in Ho_2In over a wide temperature range, **Applied Physics Letters**. 94, 182501, 2009.
- [59] V. K. PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR. K. A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, **Physical Review**. 78, 4494, 1997.
- [60] VON RANKE, P. J. *et al.* Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect in the series RNi_2 ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$), **Physical Review B**. 63, 184406, 2001.
- [61] VON RANKE, P. J. *et al.* The anomalous magnetocaloric effect in HoNi_2 , **Journal of Alloys and Compounds**. 344, 145, 2002.
- [62] GSCHNEIDNER JR, K. A.; PECHARSKY, V. K. The giant magnetocaloric effect of optimally prepared $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, **Journal of Applied Physics**. 93, 4722, 2003.
- [63] VENTER, A. M.; DU PLESSIS, P. V. Neutron diffraction and ultrasonic studies of spin-slip structures in holmium, **Journal of Physics: Condensed Matter**. 9, 5167, 1997.
- [64] CAMLEY, R. E.; CARRI, A. S.; STAMPS, R. L. Phase diagram of thin antiferromagnetic films in strong magnetic fields, **Physical Review B**. 50, 13453, 1994.
- [65] DANTAS, A. L.; CARRI, A. S. Surface-induced low-field of antiferromagnetic multilayers, **Physical Review B**. 59, 1223, 1999.
- [66] CAMLEY, R. E.; DANTAS, A. L.; CARRI, A. S. Thermal hysteresis in thin Dy films, **IEEE**, 42, 2942, 2006
- [67] KWOAND, J.; HONG, M.; CAMLEY, R. E; CHIEN, C. L. Magnetic properties of Gd/Dy superlattices: experiment and theory, **Physical Review**. 64, 2703, 1990.

[68] PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A.; TSOKO, A. O. Recent Developments in Magnetocaloric Materials, **Reports on Progress in Physics**. 68, 1479, 2005.