



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Rodrigo Soares de Oliveira

**Efeito magnetocalórico em sistemas antiferromagnético
bidimensionais isotrópico e anisotrópico com respectiva
aplicação nos compostos $GdN_{1-x}O_x$ e $EuFe_2As_2$**

Rio de Janeiro

2020

Rodrigo Soares de Oliveira

**Efeito magnetocalórico em sistemas antiferromagnético bidimensionais
isotrópico e anisotrópico com respectiva aplicação nos compostos $GdN_{1-x}O_x$ e
 $EuFe_2As_2$**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.



Orientador: Prof. Dr. Bruno de Pinho Alho

Coorientadora: Profa. Dra. Paula de Oliveira Ribeiro Alho

Rio de Janeiro

2020

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

O48

Oliveira, Rodrigo Soares de.

Efeito magnetocalórico em sistemas antiferromagnético bidimensionais isotrópico e anisotrópico com respectiva aplicação nos compostos $GdN_{1-x}O_x$ e $EuFe_2As_2$ / Rodrigo Soares de Oliveira. - 2020.

104 f.: Il.

Orientador: Bruno de Pinho Alho.

Coorientadora: Paula de Oliveira Ribeiro Alho.

Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Campos magnéticos - Propriedades térmicas - Teses.
2. Antiferromagnetismo - Teses. 3. Anisotropia - Teses.
I. Alho, Bruno de Pinho. II. Alho, Paula de Oliveira Ribeiro.
III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física Armando Dias Tavares. IV. Título.

CDU 537.638

Bibliotecária: Denise da Silva Gayer CRB7/5069

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Rodrigo Soares de Oliveira

Efeito magnetocalórico em sistemas antiferromagnético bidimensionais
isotrópico e anisotrópico com respectiva aplicação nos compostos $GdN_{1-x}O_x$ e
 $EuFe_2As_2$

Dissertação apresentada, como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre, ao
Programa de Pós-Graduação em Física, da
Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 24 de janeiro de 2020.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Bruno de Pinho Alho (Orientador)
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Profa. Dra. Paula de Oliveira Ribeiro Alho (Coorientadora)
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

Prof. Dr. Pedro Jorge von Ranke Perlingeiro
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

Prof. Dr. Flávio Garcia
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Prof. Dr. Eduardo Pilad Nóbrega
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof. Dr. Rafael Pereira Santana
Instituto Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro
2020

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, a minha família e ao meu pai.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus e Sua palavra, pois nos momentos de mais dificuldade por que passei, Ele sempre esteve perto para me fortalecer e motivar para continuar a caminhada, assim como orientar-me nas minhas escolhas para não perder o foco. Eu O louvo por todos os benefícios que me tem dado, porque até as bênçãos aparentemente pequenas foram fundamentais para esta longa jornada.

Agradeço a minha esposa Gabriele, que desde o namoro me deu muito apoio para realizar meus sonhos e objetivos, me inspirou e apoiou em momentos de dificuldade, entendeu o que significava meu trabalho acadêmico e por ser uma excelente parceira, amiga e esposa.

Quero deixar uma dedicatória especial ao meu pai, Clóvis Tadeu Maia de Oliveira, que foi chamado para os braços de Deus no dia 25/09/2019. Mesmo com seu jeito tímido e não demonstrando muitos sentimentos (característica que herdei muito bem), sempre apoiou meus estudos, nunca me criticou pelas minhas escolhas e mesmo sem demonstrar, tenho certeza de que ele tinha muito orgulho de mim e de meu trabalho.

Aos meus familiares, minha gratidão pelo apoio durante todo meu período de estudos. Das pequenas às grandes ajudas, todas foram fundamentais. À minha mãe Erenir Maciel, às minhas avós Aurea Maciel e Maria Emília pelo carinho e cuidado, pela preocupação com o meu bem-estar, alimentação, saúde, vestuário, além do suporte financeiro quando passei por momentos de dificuldades ao longo da faculdade.

Quero agradecer a minha irmã Alessandra Soares pelo apoio nos meus estudos e que minha jornada seja de inspiração para a sua.

Igualmente, agradeço aos meus tios José Carlos, Evandro Maciel e Raphael Maia pelas palavras de apoio e, em especial, ao meu tio Cristiano e sua esposa, tia Marilene que me ajudaram desde quando fiz meu ensino médio na FAETEC com material didático, auxílio no transporte, palavras de motivação e preciosas orientações.

Meus agradecimentos também para as minhas tias Nilbia Maia e Simone Maciel pelas palavras de força e motivação e, em especial, a minha tia Simone pela correção ortográfica de alguns de meus trabalhos desde o pré-vestibular. Minha gratidão também aos parentes distantes que, mesmo de longe, torceram por mim nesta caminhada.

Meus agradecimentos aos amigos da pós-graduação, Vitor Cunha, Raphael Gomes, Miguel Gallo, José Mateus, Lucas Victor, Renan Alexandre, Rodolfo Silva, Rui Aquino, Thales Torres pelo árduo estudo, conhecimentos compartilhados.

Por fim, em especial, agradeço aos meus orientadores Prof.^o Dr.^o Bruno Alho e a Prof.^a Dr.^a Paula Ribeiro Alho pelos ensinamentos, a atenção, e suporte na produção deste trabalho.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

OLIVEIRA, R. S. *Efeito magnetocalórico em sistemas antiferromagnético bidimensionais isotrópico e anisotrópico com respectiva aplicação nos compostos $GdN_{1-x}O_x$ e $EuFe_2As_2$* . 2020. 104 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Quando um material magnético está sujeito a um campo magnético, sua temperatura muda. Esta propriedade corresponde ao efeito magnetocalórico (EMC). O objetivo deste trabalho foi estudar os conceitos básicos de EMC e um modelo microscópico que descreve um sistema antiferromagnético bidimensional isotrópico, cujo objetivo é aplicar o modelo ao material $GdN_{1-x}O_x$. O Hamiltoniano que descreve o sistema antiferromagnético leva em consideração o efeito Zeeman e a interação de troca entre sub-redes. Posteriormente, o foco deste trabalho foi um estudo sistemático da dependência da magnetização em função do parâmetro de anisotropia, do campo magnético e da temperatura, bem como das propriedades magnéticas e magnetocalóricas de um sistema antiferromagnético bidimensional com anisotropia uniaxial e subsequente aplicação do modelo para compor $EuFe_2As_2$.

Palavras-chave: Efeito magnetocalórico. Antiferromagnetismo. Interação de troca. Anisotropia.

ABSTRACT

OLIVEIRA, R. S. *Magnetocaloric effect in isotropic and anisotropic two-dimensional antiferromagnetic systems with application applicable to compounds $GdN_{1-x}O_x$ and $EuFe_2As_2$* . 2020. 104 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

When a magnetic material is subject to a magnetic field, its temperature changes. This property corresponds to the magnetocaloric effect (EMC). The objective of this work was to study the basic concepts of EMC and a microscopic model that describes an isotropic two-dimensional antiferromagnetic system, whose objective is to apply the model to the material $GdN_{1-x}O_x$. The Hamiltonian describing the antiferromagnetic system takes into account the Zeeman effect and the exchange interaction between subnets. Subsequently, the focus of this work was a systematic study of the magnetization dependence as a function of the anisotropy parameter, the magnetic field and the temperature, as well as the magnetic and magnetocaloric properties of a two-dimensional antiferromagnetic system with uniaxial anisotropy and subsequent application of the model to compound $EuFe_2As_2$.

Keywords: Magnetocaloric effect. Antiferromagnetism. Exchange interaction.
Anisotropy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Efeito magnetocalórico.	15
Figura 2 - Diagrama de entropia <i>vs.</i> temperatura.	16
Figura 3 - Acoplamento dos momentos angular e spin.	24
Figura 4 - Preenchimento dos estados quânticos.	26
Figura 5 - Interação entre os elétrons e o núcleo.	29
Figura 6 - Ferromagnetismo e antiferromagnetismo.	31
Figura 7 - Esquema representativo da troca direta.	33
Figura 8 - Densidade de cargas.	34
Figura 9 - Representação da interação RKKY.	34
Figura 10 - Parâmetro de troca.	35
Figura 11 - Diagrama de uma sub-rede ferromagnética $2D$	41
Figura 12 - Sistema com duas sub-redes magnéticas.	43
Figura 13 - Aplicação dos campos magnéticos nas direções paralela e perpendicular as sub-redes.	49
Figura 14 - Representação do alinhamento da magnetização das sub-redes A e B na direção do campo magnético aplicado - Spin Flip.	50
Figura 15 - Representação do alinhamento da magnetização das sub-redes A e B na direção do campo magnético aplicado - Spin Flop	51
Figura 16 - Algoritmo de autoconsistência	54
Figura 17 - Algoritmo do modelo anisotrópico	55
Figura 18 - Estrutura cristalina do GdN	57
Figura 19 - Comparação entre as curvas experimentais e teóricas do gráfico mag- netização versus campo magnético para o composto $GdN_{1-x}O_x$	59
Figura 20 - Comparação entre as curvas experimentais e teóricas de magnetização versus temperatura para o composto $GdN_{0,96}O_{0,04}$	61
Figura 21 - Gráfico da magnetização versus temperatura para o sistema GdN com campo aplicado na direção paralela as sub-redes	63
Figura 22 - Gráfico da variação de entropia versus temperatura para o sistema GdN com campo aplicado na direção paralela as sub-redes	64
Figura 23 - Gráfico da magnetização versus temperatura para o sistema GdN com campo aplicado na direção perpendicular as sub-redes	66
Figura 24 - Gráfico da variação de entropia versus temperatura para o sistema GdN com campo aplicado na direção perpendicular as sub-redes	67
Figura 25 - Possíveis configurações teóricas para o sistema com anisotropia axial	71
Figura 26 - Magnetização das sub-redes em função da temperatura com campo fixo com o eixo z sendo a direção de fácil magnetização	73

Figura 27 - Magnetização das sub-redes em função da temperatura com campo fixo com o plano xy sendo a direção de fácil magnetização	74
Figura 28 - Magnetização resultante em função da temperatura com campo fixo com o eixo z sendo a direção de fácil magnetização	75
Figura 29 - Magnetização resultante em função da temperatura com campo fixo com o plano xy sendo a direção de fácil magnetização	77
Figura 30 - Variação de entropia em função da temperatura com campo fixo com o eixo z sendo a direção de fácil magnetização	78
Figura 31 - Variação de entropia em função da temperatura com campo fixo com o plano xy sendo a direção de fácil magnetização	79
Figura 32 - Magnetização resultante em função da temperatura com o parâmetro de anisotropia fixo com o eixo z sendo a direção de fácil magnetização .	81
Figura 33 - Magnetização resultante em função da temperatura com o parâmetro de anisotropia fixo com o plano xy sendo a direção de fácil magnetização	82
Figura 34 - Variação de entropia em função da temperatura com o parâmetro de anisotropia fixo com o eixo z sendo a direção de fácil magnetização . .	83
Figura 35 - Variação de entropia em função da temperatura com o parâmetro de anisotropia fixo com o plano xy sendo a direção de fácil magnetização .	84
Figura 36 - Diferença entre a variação de entropia entre as direções fácil e difícil magnetização em função do campo magnético	86
Figura 37 - Diferença entre a variação de entropia entre as direções fácil e difícil magnetização em função do campo magnético com o eixo z sendo a direção de fácil magnetização.	87
Figura 38 - Estrutura cristalina do $EuFe_2As_2$	90
Figura 39 - Resultados teóricos e experimentais apresentado no gráfico $\Delta S \times T$ para $\mu_0 \Delta H$ igual à $0,5 T$ e $1 T$	92
Figura 40 - Resultados teóricos e experimentais apresentado no gráfico $\Delta S \times T$ para $\mu_0 \Delta H$ igual à $2 T$ e $3 T$	93
Figura 41 - Resultados teóricos e experimentais apresentado no gráfico $\Delta S \times T$ para $\mu_0 \Delta H$ igual à $4 T$ e $5 T$	94
Figura 42 - Efeito magnetocalórico anisotrópico para $\mu_0 H = 0,5 T$ e $1 T$	96
Figura 43 - Efeito magnetocalórico anisotrópico para $\mu_0 H = 2 T$ e $3 T$	97
Figura 44 - Efeito magnetocalórico anisotrópico para $\mu_0 H = 4 T$ e $5 T$	98

LISTA DE TABELAS

Tabela	1 - Correspondência das camadas com o momento angular.	26
Tabela	2 - Algumas propriedades dos lantanídeos.	27
Tabela	3 - Valores obtidos experimentalmente para a temperatura de Néel e para a concentração de elétrons livres	57
Tabela	4 - Parâmetros de troca ajustados para o sistema $GdN_{1-x}O_x$	58
Tabela	5 - Valores de $T_{N_{\parallel}}$ e $T_{N_{\perp}}$ em função do campo aplicado nas direções para- lelas e perpendicular	69
Tabela	6 - Valores das variáveis para a análise dos resultados teóricos do modelo .	72
Tabela	7 - Parâmetros teóricos ajustados ao composto $EuFe_2As_2$	90

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	11
1	EFEITO MAGNETOCALÓRICO	13
1.1	História do efeito magnetocalórico	13
1.2	Descrição física do efeito magnetocalórico	14
1.3	Termodinâmica do efeito magnetocalórico	16
1.3.1	<u>Variação isotérmica da entropia</u>	18
1.3.2	<u>Variação adiabática de temperatura</u>	20
2	MAGNETISMO LOCALIZADO	22
2.1	Teoria quântica do magnetismo	22
2.2	Terra-raras	25
2.3	Interação de troca	28
2.3.1	<u>Descrição matemática da interação de troca e o hamiltoniano de Heisenberg</u>	28
2.3.2	<u>Troca direta</u>	32
2.3.3	<u>Troca indireta: Interação RKKY</u>	33
2.3.4	<u>Troca indireta: Supertroca</u>	35
2.4	Mecânica estatística e grandezas termodinâmicas	36
2.5	Hamiltoniano magnético	37
3	DESCRIÇÃO TEÓRICA DO MODELO ANTIFERROMAGNÉTICO ISOTRÓPICO E COM UMA ANISOTROPIA UNIAXIAL	40
3.1	Uma sub-rede magnética na aproximação de campo médio - Ferromagneto 2D isotrópico	40
3.2	Duas sub-redes magnéticas na aproximação de campo médio	43
3.3	Sistema antiferromagnético bidimensional para duas sub-redes magnéticas na aproximação de campo médio	45
3.3.1	<u>Limite para altas temperaturas</u>	48
3.3.2	<u>Efeitos da aplicação do campo magnético no antiferromagnético</u>	49
3.4	Sistemas com anisotropia uniaxial	52
3.5	Procedimento numérico	53
4	RESULTADOS	56
4.1	Modelo antiferromagnético isotrópico 2D aplicado ao sistema $GdN_{1-x}O_x$	56
4.1.1	<u>Direção paralela - “<i>spin flip</i>”</u>	62
4.1.2	<u>Direção perpendicular - “<i>spin flop</i>”</u>	65
4.1.3	<u>Comparação dos resultados de “<i>spin flip</i>” e “<i>spin flop</i>” para o GdN</u>	68
4.2	Modelo antiferromagnético 2D com anisotropia uniaxial	70
4.2.1	<u>A influência do parâmetro D no sistema antiferromagnético com $\mu_0 \vec{H}$ fixo</u>	72

4.2.2	<u>A influência do parâmetro D no sistema antiferromagnético com $\mu_0 H$ variando</u>	80
4.3	Influência do parâmetro D no valor de T_N	85
4.4	Aplicação do modelo de anisotropia uniaxial ao sistema $EuFe_2As_2$	88
	CONCLUSÃO	100
	REFERÊNCIAS	102

INTRODUÇÃO

O efeito magnetocalórico (EMC) está associado a mudança de temperatura de um material magnético quando sobre ele é aplicado um campo magnético. Em termos termodinâmicos, a variação adiabática de temperatura e a variação isotérmica de entropia caracterizam o EMC (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1997). Para exemplificar a caracterização do EMC pela variação adiabática de temperatura, considere a aplicação do campo magnético em um material ferromagnético usual através de um processo adiabático. Neste caso, espera-se que a entropia total do sistema se mantêm constante, de modo que o ordenamento magnético do sistema provocado pela aplicação do campo magnético externo, deve ser compensado com um aquecimento do material. Este processo é reversível e conhecido como variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}). Ilustrando agora a variação isotérmica de entropia (ΔS_{iso}), considere que o material esteja isotermicamente isolado. Desse modo, ao se aplicar o campo magnético em um material ferromagnético usual, a entropia total do sistema diminui.

O EMC foi descoberto por Weiss e Piccard, em 1918, pois eles observaram uma mudança reversível de temperatura em uma amostra de níquel (WEISS P.; PICCARD, 1918) na iminência da temperatura de Curie, T_C , quando aplicado um campo magnético externo de $1,5\text{ T}$. Do ponto de vista tecnológico, essa descoberta possui como principal aplicação a refrigeração, já que os refrigeradores convencionais utilizados hoje em indústrias e em residências usam como material refrigerante um gás geralmente CFC e HCFC apontados como os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio existente na atmosfera, que nos protege da radiação ultravioleta produzida pelo Sol. De forma diferente, o refrigerador magnético faz uso (como material refrigerante) de substâncias magnéticas sólidas dispensando o uso dos gases poluentes. Além disso, refrigeradores que utilizam compostos magnéticos para efetuar os ciclos termodinâmicos, podem apresentar maior eficiência que os refrigeradores atuais (OLIVEIRA, 2010).

Neste trabalho, será estudado o EMC em sistemas antiferromagnéticos bidimensionais sem termo de anisotropia explícita na hamiltoniana que descreve o sistema e posterior a aplicação no sistema $GdN_{1-x}O_x$, bem como em sistemas com anisotropia uniaxial dada pela inclusão do termo proporcional ao operador J_z^2 na hamiltoniana do sistema isotrópico e subsequente aplicação no composto $EuFe_2As_2$.

No capítulo 1 deste trabalho, será discutido a definição do EMC com sua respectiva descoberta histórica e a descrição termodinâmica do EMC. No capítulo 2 a discussão é orientada para a origem quântica do magnetismo em compostos terras-raras. No capítulo 3, o foco passa a ser a descrição matemática do sistema antiferromagnético sem termo de anisotropia explícita na hamiltoniana e com anisotropia uniaxial como também a discussão do procedimento numérico de autoconsistência. Por fim, o capítulo 4, remete-se a

discussão dos resultados de magnetização e variação de entropia para o antiferromagnético sem termo de anisotropia explícita com a aplicação no composto $GdN_{1-x}O_x$. Ainda neste capítulo, foi feita uma análise de comportamento do sistema com anisotropia uniaxial e posterior aplicação deste modelo ao composto $EuFe_2As_2$. O capítulo 5, refere-se a conclusão do trabalho destacando os principais resultados como também as perspectivas futuras para trabalhos posteriores.

1 EFEITO MAGNETOCALÓRICO

1.1 História do efeito magnetocalórico

A refrigeração vem sendo utilizada há muito tempo pela humanidade para, por exemplo, conservar alimentos ou manter uma temperatura agradável nos dias quentes. O processo de refrigeração é baseado na descompressão e compressão de um determinado fluido refrigerante. O problema dessa tecnologia é o uso de fluidos, como os hidrofluorcarbonetos (*HFCs*), nocivos ao meio ambiente. Neste cenário, a refrigeração magnética baseada no efeito magnetocalórico (EMC), surge como alternativa ecologicamente correta, para substituir os refrigeradores convencionais. O EMC consiste na evolução reversível de calor que acompanha uma mudança na magnetização de uma substância ferromagnética, em oposição a evolução irreversível de calor referida como histerese. O caráter reversível do EMC é responsável pelo potencial para alta eficiência, enquanto a dispensa do uso de gases refrigerantes voláteis usados nos dispositivos de compressão de gases convencionais, e a possibilidade de reciclagem de materiais e magnetos no fim de seus ciclos de vida, faz com que a tecnologia seja atrativa do ponto de vista ambiental (OLIVEIRA, 2010).

Vê-se com frequência na literatura que a descoberta do EMC é atribuída ao físico alemão Emil Warburg em 1881 (WARBURG, 1881), que discutiu o aquecimento em fios de ferro submetidos a ciclos de magnetização e desmagnetização. Entretanto, na época em que Warburg desenvolvia seus estudos não havia campo magnético forte o suficiente para a percepção de variações de temperaturas devido à variação de um campo aplicado, tão pouco, sensores de temperaturas que percebessem variações decimais de temperatura. Além disso, Warburg não reportou medição de temperatura, nem de forma direta e nem de forma indireta, apenas estipulou que o trabalho feito sobre os fios de ferro estaria relacionado com a área da curva de histerese magnética nos ciclos de magnetização e desmagnetização. Finalmente, dado que o efeito magnetocalórico no ferro é reversível e que o ciclo realizado por Warburg incluía a magnetização e desmagnetização, a variação total de temperatura seria igual a zero (SMITH A.; BAHL, 2012). Este efeito é extremamente pronunciado perto de transições de fase magnéticas, como por exemplo de ferromagnética para paramagnética, fato que reforça que a suposta descoberta do efeito magnetocalórico por Warburg é errônea, já que o experimento reportado foi feito com ferro a temperatura ambiente, longe de sua TC (1043 K).

Em 1918, Weiss e Piccard descobriram uma mudança reversível de temperatura no níquel (WEISS P.; PICCARD, 1918) na iminência da temperatura de Curie, T_C , quando aplicado um campo magnético externo de $1,5 T$. Este evento marca a real descoberta do EMC, o qual pode ser definido como uma variação reversível de temperatura quando sujeito à magnetização e/ou desmagnetização adiabática (SMITH A.; BAHL, 2012). Mesmo

com a descoberta do EMC sendo em 1918, a primeira aplicação do mesmo aconteceu somente em 1933, quando W. Giauque e D. Macdougall (GIAUQUE W.; MACDOUGALL, 1933) utilizaram este efeito para conseguir atingir temperaturas abaixo de 1 K , fato que os concedeu prêmio Nobel de química em 1949. Contudo, a aplicação do EMC para a refrigeração ao redor da temperatura ambiente só veio acontecer em 1976, quando G. Brown não só sugeriu que o Gadolínio (Gd) poderia ser usado para tal aplicação, mas demonstrou um dispositivo laboratorial que utilizava o Gd , de tal forma que, pode ser obtida uma variação de temperatura de 47 K , através de ciclos magnéticos com campos de 7 T (BROWN, 1976). Esta aplicação motivou a pesquisa de outros dispositivos de refrigeração magnética, bem como a busca por novos materiais magnetocalóricos. De fato, uma importante descoberta em materiais magnetocalóricos foi a liga à base de Gd , $Gd_5Si_2Ge_2$, em 1997 que motivou ainda mais a pesquisa em materiais magnetocalóricos devido ao elevado EMC, quando comparado ao Gd . Esse fato levou à introdução do termo efeito magnetocalórico gigante (EMCG) para todos os materiais que apresentam EMC muito maior do que o efeito apresentado pelo Gd (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1997).

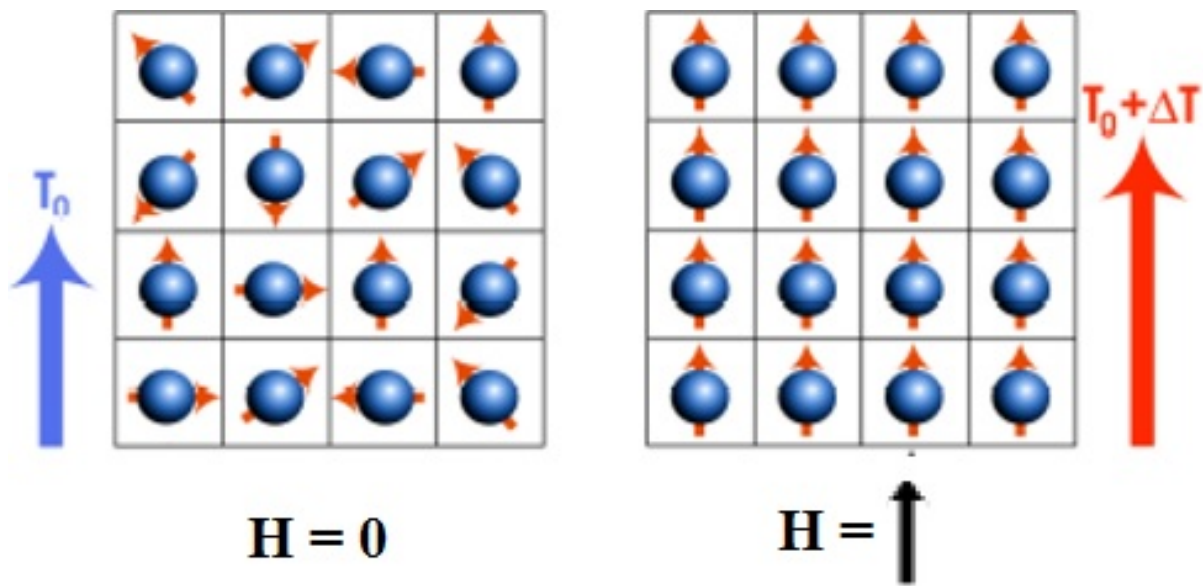
1.2 Descrição física do efeito magnetocalórico

A refrigeração magnética pode ser vista como um método inovador, pois além de dispensar o uso de gases poluentes é produzida com menor perda de energia. Refrigeradores convencionais baseados na compressão-descompressão de um gás podem atingir 40 % de eficiência, enquanto a eficiência estimada para um refrigerador magnético deve atingir 50 % a 60 % (RANKE, 1999).

O sucesso desta crescente tecnologia de refrigeração magnética como solução alternativa para refrigeração comercial depende fortemente do desenvolvimento de novos materiais, bem como de novos sistemas de refrigeração. No contexto dos materiais, uma das principais propostas a esta tecnologia faz uso de certos materiais que apresentam o fenômeno físico chamado de efeito magnetocalórico. Como exemplo, considere um material paramagnético em uma temperatura T_0 e que não esteja submetido a aplicação do campo magnético. Nesta situação inicial, os momentos magnéticos dos íons da rede estão no estado desordenado. Posteriormente, aplica-se um campo magnético externo no material, de modo que este tende a ordenar os momentos magnéticos na direção do campo aplicado provocando um aumento da temperatura (ΔT), como é mostrado na Figura (1).

O efeito magnetocalórico (EMC) pode ser definido como a propriedade que materiais magnéticos têm de variar sua temperatura quando submetidos a um campo magnético externo e para compostos com transição de fase de 2ª ordem, de retornar à temperatura anterior quando esse campo é retirado. Isso ocorre porque há uma mudança na ordem

Figura 1 - Efeito magnetocalórico.



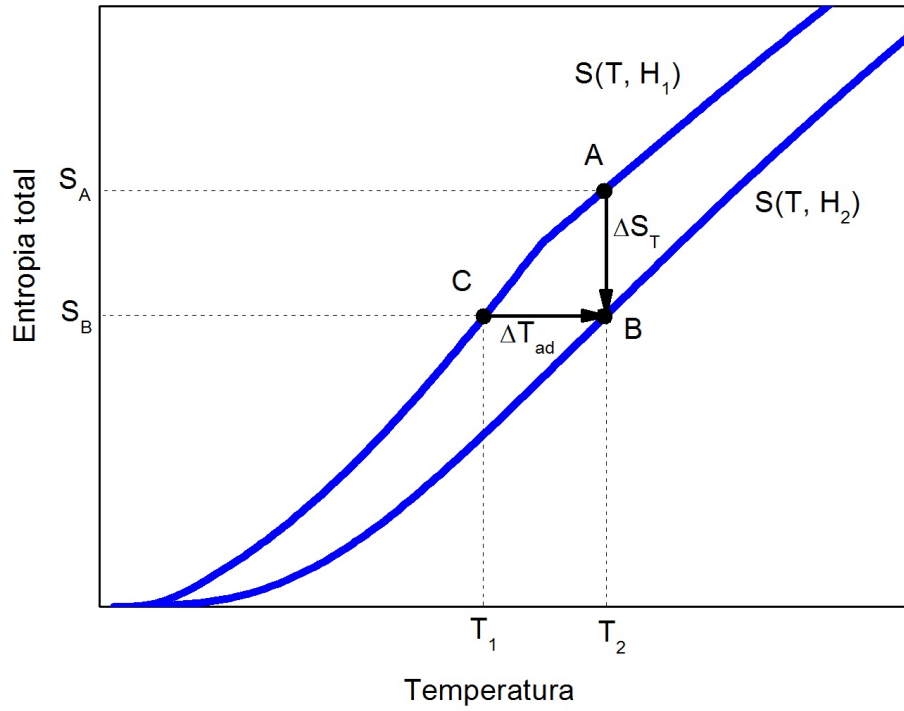
Legenda: Representação esquemática do efeito magnetocalórico em um material paramagnético
 Fonte: TEIXEIRA, 2012, p.7

do sistema devido à aplicação do campo magnético. É possível ver em sequência como acontece essa mudança de entropia do sistema.

Em 1997, Pecharsky e Gschneidner (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1997) descobriram um valor muito grande do potencial magnetocalórico ($-\Delta S_{iso} \approx 19 \text{ J/kg.K}$ para $\mu_0 \Delta H$ de 0 T a 5 T) no composto $Gd_5Si_2Ge_2$, que passa por uma transição de fase de primeira ordem próximo à temperatura ambiente ($T \approx 276 \text{ K}$).

Uma outra forma de variar a entropia seria através da variação da direção em que o campo magnético é aplicado no composto. Essa forma de variação de entropia em função da direção em que o campo magnético é aplicado é chamado de efeito magnetocalórico anisotrópico. A ideia de se usar materiais anisotrópicos em processos de refrigeração magnética foi discutido por Kuz'min e Tishin, em 1991 (KUZ'MIN M. D.; TISHIN, 1991). Em 2008, foi obtido um efeito magnetocalórico anisotrópico maior que o usual, no composto $DyAl_2$. Para $\mu_0 \Delta H = 0 - 5 \text{ T}$ aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, obteve-se, em torno da temperatura crítica ($T \approx 60 \text{ K}$), uma variação de entropia de aproximadamente 4,5 J/mol.K (RANKE P. J.; DE OLIVEIRA, 2008).

Figura 2 - Diagrama de entropia *vs.* temperatura.



Legenda: Diagrama hipotético de $S \times T$, para duas curvas com campos magnéticos diferentes, onde $H_2 > H_1$.

Fonte: RIBEIRO, 2013, p.61

1.3 Termodinâmica do efeito magnetocalórico

O EMC é caracterizado pela variação isotérmica de entropia (ΔS_{iso}) e pela variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}), onde

$$\Delta S_{iso} = S(T, \vec{H} = \vec{0}) - S(T, \vec{H} \neq \vec{0}), \quad (1)$$

$$\Delta T_{ad} = T(S, \vec{H} \neq \vec{0}) - T(S, \vec{H} = \vec{0}). \quad (2)$$

Das equações (1) e (2), pode-se obter essas grandezas através de um diagrama de entropia versus temperatura, na ausência e na presença de um campo magnético externo, como mostra a figura (2).

De maneira geral, a entropia total (S) de um material magnético cristalino pode ser considerada como a soma das contribuições da rede cristalina (S_{rede}), dos elétrons

de condução (S_{el}) e dos momentos magnéticos (S_{mag}). Aqui não é considerada qualquer contribuição dos núcleos atômicos, porque estas são efetivas apenas em temperaturas próximas do zero absoluto (ALHO, 2011). Sendo assim, é possível escrever a equação da entropia da seguinte forma:

$$S(T, H) = S_{mag}(T, H) + S_{rede}(T) + S_{el}(T). \quad (3)$$

É possível acrescentar a equação (3) outras contribuições que darão outros efeitos calóricos, por exemplo, o efeito eletrocalórico, em que deve-se incluir a aplicação do campo elétrico ao sistema, ou ainda o efeito barocalórico, em que deve-se incluir a pressão aplicada a amostra, como também o efeito anisotrópico, em que a direção de aplicação do campo magnético (ou elétrico) influencia na resposta que o material fornece.

No gráfico da figura (2), observa-se que para um campo magnético aplicado em um processo em que a entropia total do sistema não varie (processo adiabático, CB), a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) pode ser obtida pela diferença entre as curvas correspondentes para este processo. Quando o campo magnético é aplicado em um processo no qual não há variação de temperatura (processo isotérmico, AB), pode-se obter a variação isotérmica da entropia pela diferença entre as curvas nesse processo.

O valor de ΔT_{ad} , é possível obtê-lo experimentalmente de forma direta observando a variação da temperatura em função da aplicação do campo magnético externo. Entretanto, o valor de ΔS_{iso} , só pode ser obtido de forma indireta utilizando as relações de Maxwell através de medidas de magnetização. Do ponto de vista teórico, a obtenção dos potenciais magnetocalóricos através das relações de Maxwell só é válida para compostos com transições de fase de segunda ordem, pois para materiais com transição de primeira ordem, a derivada da magnetização não é definida na transição de fase (ALHO, 2011). Vale lembrar que as relações de Maxwell são obtidas utilizando a termodinâmica do equilíbrio que não são válidas na região da transição de fase de primeira ordem que apresenta metaestabilidade e coexistência de fases. Contudo, experimentalmente, a transição ocorre em uma faixa de temperatura tornando a derivada da magnetização definida na faixa de temperatura da transição de fase. A seguir, serão discutidas as relações de Maxwell que podem ser usadas para calcular o efeito magnetocalórico. Contudo, para este trabalho, foi possível obter o EMC numericamente fazendo a diferença isotérmica e adiabática de duas curvas de entropia, respectivamente, com e sem campo magnético aplicado.

1.3.1 Variação isotérmica da entropia

Para a obtenção da variação isotérmica de entropia (ΔS_{iso}), considera-se inicialmente a primeira e a segunda lei da termodinâmica definidas pelas equações abaixo (REIF, 1985):

$$dU = dQ - dW, \quad (4)$$

$$dQ = TdS, \quad (5)$$

onde U é a energia interna do sistema, Q é a quantidade de calor fornecida ou retirada e W é o trabalho sofrido ou recebido.

Substituindo a equação (4) em (5), obtém-se:

$$dU = TdS - dW. \quad (6)$$

Considerando um sistema onde as variáveis de estado sejam o volume V e o campo magnético de módulo H , o trabalho infinitesimal será dado por:

$$dW = PdV + MdH, \quad (7)$$

onde P é a pressão e M é a magnetização. Substituindo a equação (7) na equação (6), chega-se à:

$$dU = TdS - PdV - MdH. \quad (8)$$

A energia livre de Helmholtz é definida como uma grandeza que mensura a parcela de energia interna de um sistema possível de ser utilizada na forma de trabalho. É particularmente útil na compreensão e descrição de processos isotérmicos. Matematicamente, a energia livre de Helmholtz é escrita como:

$$F = U - TS. \quad (9)$$

Tomando a diferencial da energia livre de Helmholtz:

$$dF = dU - SdT - TdS, \quad (10)$$

e substituindo a equação (8) na equação (10), chega-se ao seguinte resultado:

$$dF = -SdT - PdV - MdH. \quad (11)$$

Considerando um processo reversível e $F = F(T, V, H)$ a diferencial exata é dada pela equação abaixo:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,H} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,H} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T,V} dH. \quad (12)$$

Comparando as equações (11) e (12), obtém-se o seguinte resultado:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,H}, \quad (13)$$

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T,V}, \quad (14)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,H}. \quad (15)$$

Como F é uma diferencial exata, chega-se à seguinte relação de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (16)$$

Considerando a entropia uma função da temperatura e do campo magnético, $S = S(T, H)$, chega-se à diferencial da entropia dS dada pela equação a seguir:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (17)$$

Em um processo isotérmico $dT = 0$, portanto:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (18)$$

Substituindo a equação (16) na equação (18), chega-se à seguinte relação:

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (19)$$

Integrando a expressão (19) para um processo reversível, obtém-se o seguinte resultado:

$$\Delta S_{iso} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (20)$$

A expressão (20) é utilizada para calcular a variação isotérmica da entropia e é obtida utilizando a relação de Maxwell dada pela equação (16). Pode-se observar que a variação da entropia depende da derivada da magnetização em relação à temperatura a campo magnético a constante. Para materiais ferromagnéticos, à medida que a temperatura aumenta, maior será a agitação térmica, e conseqüentemente, a magnetização irá diminuir, como consequência, a variação da entropia do sistema irá diminuir. Cabe destacar também que se a derivada da magnetização for negativa $-\Delta S < 0$ e se a derivada da magnetização for positiva $-\Delta S > 0$. Contudo, nesta dissertação, adotou-se nos resultados $-\Delta S$ referindo-se a variação de entropia. Dessa maneira o EMC será direto na faixa de temperatura em que $-\Delta S > 0$ e será inverso na faixa de temperatura em que $-\Delta S < 0$. Na discussão dos resultados apresentados neste trabalho para o EMC em sistemas antiferromagnéticos, o campo magnético aplicado provoca um alinhamento dos momentos magnéticos dos íons da rede, enquanto o aumento da temperatura provocará a desordem. Assim, além do valor máximo do gráfico $-\Delta S \times T$ que ocorre quando a temperatura é igual a temperatura de Néel (T_N), poderá ser observado um efeito inverso, em que surge um mínimo quando a temperatura atingir um valor chamado de temperatura de reorientação de spin (T_R).

1.3.2 Variação adiabática de temperatura

Para obter a variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}), considere, novamente a relação (17), que a entropia é uma função que depende da temperatura (T) e do campo

magnético aplicado H . Substituindo a equação (6) na equação (17), obtém-se:

$$dQ = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (21)$$

Como o processo é adiabático, não há troca de calor, portanto, $dQ = 0$, concluindo-se:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT = -T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (22)$$

O calor específico a pressão constante é dado por:

$$c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H. \quad (23)$$

Substituindo a expressão (16) e (23) em (22) e isolando dT em um lado da equação há:

$$dT = - \frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (24)$$

Integrando a equação (24), chega-se à seguinte expressão:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (25)$$

A expressão (25) é utilizada para calcular a variação adiabática de temperatura e é obtida utilizando a relação de Maxwell dada pela equação (16). Pode-se observar na expressão (25) que a variação adiabática de temperatura é inversamente proporcional à capacidade térmica e diretamente proporcional à derivada da magnetização. Devido ao sinal negativo antes da integração, ΔT_{ad} se comporta da forma inversa à variação isotérmica de entropia, equação (20). Da mesma forma que para ΔS_{iso} , o sinal de ΔT_{ad} determinará se o efeito magnetocalórico é direto ou inverso, assim se a derivada da magnetização em relação a temperatura for positiva, $\Delta T_{ad} < 0$, ou seja, o material esfria (Efeito magnetocalórico inverso). Se a derivada da magnetização for negativa $\Delta T_{ad} > 0$, o material irá aquecer (Efeito magnetocalórico direto).

2 MAGNETISMO LOCALIZADO

Neste capítulo será apresentado uma revisão dos conceitos básicos sobre os elementos terra-rara, incluindo a organização dos elétrons nas camadas de acordo com as Regras de Hund. A seguir, o foco da discussão refere-se a construção do hamiltoniano que descreve a interação de troca e como também as trocas direta, indireta e dupla troca. Por fim, será feito um pequeno resumo de mecânica estatística, destacando as grandezas termodinâmicas de interesse associadas ao efeito magnetocalórico, como também uma abordagem da interação do campo magnético externo com os momentos magnéticos dos íons da rede (efeito Zeeman) e a contribuição da interação de troca, discutindo as manipulações contidas na aproximação de campo médio.

2.1 Teoria quântica do magnetismo

Na perspectiva atômica, o magnetismo nos sólidos originam-se quase que exclusivamente dos elétrons, pois a contribuição magnética dos momentos magnéticos nucleares é insignificante para a magnetização, sendo importantes em alguns casos, como na ressonância magnética nuclear (OLIVEIRA I.S.; DE JESUS, 2011).

Os elétrons possuem um momento angular orbital $\vec{l}$ e um momento angular de spin $\vec{s}$. Em um átomo multieletrônico, os momentos angulares orbital e de spin de cada elétron acoplam-se e dão origem ao momento angular total, cujas propriedades dependem dos detalhes dos parâmetros de acoplamento. Para os casos que serão descritos neste trabalho, os estados do momento angular podem ser descritos pelo modelo de estrutura atômica de Russel-Saunders (BUSCHOW K. H. J.; DE BOER, 2003). No esquema de Russel-Saunders os momentos angulares individuais de cada elétron acoplam-se e geram um momento angular orbital total $\vec{L}$, e da mesma forma ocorre com os spins de cada elétron, acoplando-se e originando um momento de spin total $\vec{S}$. O momento angular total $\vec{J}$ originado do acoplamento é dado por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (26)$$

O estado de momento angular de um átomo é caracterizado pelos autovalores de L^2 , S^2 , L_Z e S_Z e tal agrupamento de níveis é chamado de multipletto e o estado com menor energia será o estado fundamental. A separação dos diferentes níveis de multipletto é devida a interação spin-órbita entre os momentos angulares $\vec{L}$ e $\vec{S}$. Por causa dessa interação, os vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$ exercem torque um no outro que faz com que ambos precessem

ao redor do vetor constante $\vec{J}$. Essa situação é descrita pela figura(3):

Os momentos angulares orbital e de spin têm associados a si um momento magnético. Os operadores momentos magnéticos são dados pelas equações (27) e (28):

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L}, \quad (27)$$

$$\vec{\mu}_S = -g_e \mu_B \vec{S}, \quad (28)$$

onde $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ é o magneton de Bohr e g_e é o fator giromagnético do elétron.

Assim como $\vec{L}$ e $\vec{S}$ combinam-se para formar o momento angular total $\vec{J}$, os momentos magnéticos angular e de spin também combinam-se e dão origem ao momento magnético total $\vec{\mu}$ dado por:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\mu_B \left(\vec{L} + g_e \vec{S} \right). \quad (29)$$

Note que este momento magnético total não é colinear ao momento angular total, sendo defletido na direção do momento de spin, devido ao seu maior fator giromagnético. Na ausência de campo magnético aplicado, o momento angular total é uma constante de movimento (figura (3)). Já as grandezas $\vec{L}$, $\vec{S}$, $\vec{\mu}_L$, $\vec{\mu}_S$ e $\vec{\mu}$, possuem magnitude constante, mas precessam ao redor de $\vec{J}$. A frequência de precessão é bastante alta, de maneira que apenas a componente de $\vec{\mu}$ paralela a $\vec{J}$ é observada quando aplica-se um campo magnético. Sendo assim, as propriedades magnéticas serão determinadas pelo operador:

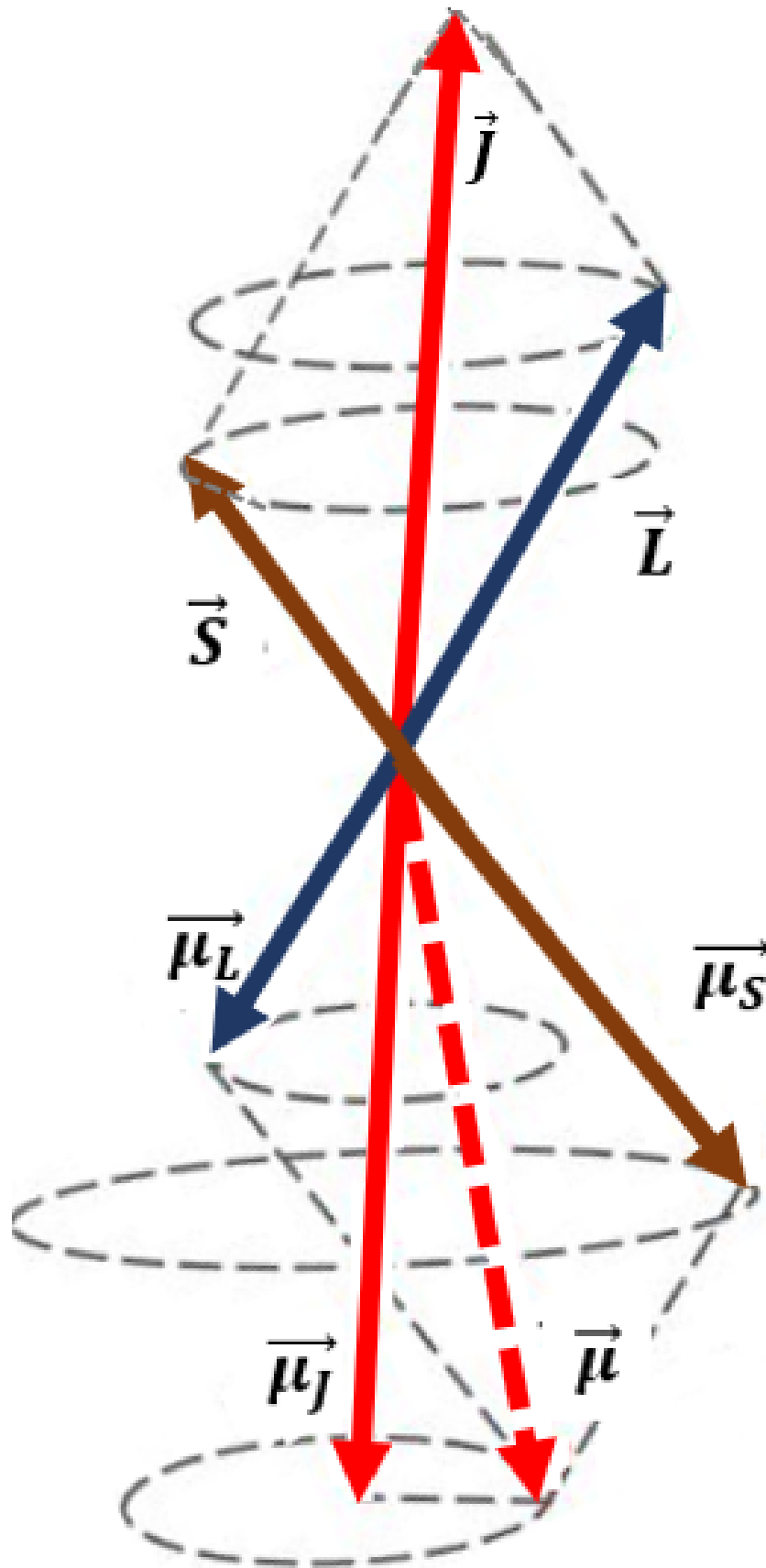
$$\vec{\mu}_J = -g_J \mu_B \vec{J}, \quad (30)$$

onde,

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (31)$$

é o fator de Landè.

Figura 3 - Acoplamento dos momentos angular e spin.



Legenda: Os momentos angular e de spin precedem em torno do momento angular total.

Fonte: O autor, 2020.

2.2 Terra-raras

O grupo terra-rara são elementos químicos formados pelo Lantânio (La, $Z = 57$), pelos Lantanídeos (Cério, Ce, $Z = 58$ até o Lutécio, Lu, $Z = 71$), o Escândio (Sc, $Z = 21$) e o Ítrio (Y, $Z = 39$) (LEE, 1999). Esses elementos foram primeiramente descobertos em forma de seus óxidos (anteriormente denominados “Terra”). Por terem propriedades químicas semelhantes, principalmente os lantanídeos. Há uma dificuldade em separar esses elementos, por isso foram considerados raros. Porém, ao contrário do que o nome sugere, o grupo “terras raras” são mais abundantes do que muitos outros metais. A configuração eletrônica dos lantanídeos é usualmente escrita como:

$$[\chi_e]4f^n 5d^m 6s^2. \quad (32)$$

O valor de n varia de 1 ao 14 à medida que caminha do Ce ao Lu e m será 0 ou 1 dependendo do terra rara envolvido. A camada 4f, por ser mais interna, encontra-se “blindada” pelas camadas 5d e 6s de maneira que seus elétrons não participam das ligações químicas. Os lantanídeos formam, em geral, compostos trivalentes com 3 elétrons na camada de valência, e nos metais a maioria tem 3 elétrons na banda de condução.

O estado fundamental do íon trivalente isolado é dado pelas regras de Hund (ASCHROFT N. W.; MERMIN, 1976), (HUND, 1925a), (HUND, 1925b) descritas a seguir:

1. **Primeira regra:** O spin total $\vec{S}$ tem valor máximo, respeitando o princípio de exclusão de Pauli.
2. **Segunda regra:** O momento angular orbital $\vec{L}$ tem seu valor máximo, respeitando a primeira regra e o princípio de exclusão de Pauli.
3. **Terceira regra:** O momento angular total $\vec{J}$ assume o valor $J = |L - S|$, quando a camada estiver preenchida com menos da metade dos elétrons e $J = |L + S|$, quando a camada estiver preenchida com mais da metade dos elétrons.

Uma vez determinados os valores de S, L e J, o estado fundamental é escrito na forma $(2S+1)X_J$, onde X é uma letra correspondente ao momento angular orbital, como mostra a tabela (1): e $(2S + 1)$ é a multiplicidade do spin.

Como exemplo, considere o íon $Nd^{(3+)}$ que tem 3 elétrons na camada 4f, descritos na figura 4, e aplique as regras de Hund para encontrar seu estado fundamental. Sabe-se da mecânica quântica que a camada 4f está relacionada com os números quânticos $n = 4$ e $l = 3$.

Seguindo a primeira regra de Hund, há a seguinte distribuição de elétrons nos orbitais:

Tabela 1 - Correspondência das camadas com o momento angular.

L	0	1	2	3	4	5	6
X	s	p	d	f	g	h	i

Legenda: Correspondência das camadas com o momento angular.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 4 - Preenchimento dos estados quânticos.

↑	↑	↑				
3	2	1	0	-1	-2	-3

Legenda: Preenchimento dos estados quânticos para o composto $Nd^{(3+)}$.

Fonte: O autor, 2020.

$$L = 3 + 2 + 1 = 6 \quad \text{e} \quad S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2},$$

$$J = |L - S|, \text{ assim } J = \left| 6 - \frac{3}{2} \right| = \frac{9}{2}.$$

Note que as regras de Hund não fornecem nenhuma informação sobre os estados excitados, apenas permitem estimar o momento magnético de um íon, assumindo que somente o estado fundamental está ocupado. É importante que tais regras sejam tomadas considerando um fraco acoplamento entre o momento angular de Spin ($\vec{S}$) e orbital ($\vec{L}$), isto é, uma fraca interação spin-órbita. Os estados excitados têm relativamente altas energias (SKOMSKI, 2008), então para a maioria dos íons terras-raras a descrição de suas propriedades magnéticas pode ser feita apenas considerando o estado fundamental. A exceção é dada aos íons de Eu^{3+} e Sm^{3+} , pois a energia de separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado para esses íons torna necessária a consideração desta energia de separação em suas descrições magnéticas. A tabela (2) mostra, para cada elemento do grupo dos lantanídeos, a configuração eletrônica básica e a configuração do estado fundamental do íon $3+$ obtida pelas regras de Hund.

Tabela 2 - Algumas propriedades dos lantanídeos.

Z	Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica básica	L	S	J	g
21	Escândio	Sc	$[Ar]4f^03d^14s^2$	0	0	0	—
39	Ítrio	Y	$[Kr]4f^04d^15s^2$	0	0	0	—
57	Lantânio	La	$[\chi_e]4f^05d^16s^2$	0	0	0	—
58	Cério	Ce	$[\chi_e]4f^15d^16s^2$	3	1/2	5/2	6/7
59	Praseodímio	Pr	$[\chi_e]4f^25d^16s^2$	5	1	4	4/5
60	Neodímio	Nd	$[\chi_e]4f^35d^16s^2$	6	3/2	9/2	8/11
61	Promécio	Pm	$[\chi_e]4f^45d^16s^2$	6	2	4	3/5
62	Samário	Sm	$[\chi_e]4f^55d^16s^2$	5	5/2	5/2	2/7
63	Európio	Eu	$[\chi_e]4f^65d^16s^2$	3	3	0	—
64	Gadolínio	Gd	$[\chi_e]4f^75d^16s^2$	0	7/2	7/2	2
65	Térbio	Tb	$[\chi_e]4f^85d^16s^2$	3	3	6	3/2
66	Disprósio	Dy	$[\chi_e]4f^95d^16s^2$	5	5/2	15/2	4/3
67	Hólmio	Ho	$[\chi_e]4f^{10}5d^16s^2$	6	2	8	5/4
68	Érbio	Er	$[\chi_e]4f^{11}5d^16s^2$	6	3/2	15/2	6/5
69	Túlio	Tm	$[\chi_e]4f^{12}5d^16s^2$	5	1	6	7/6
70	Itérbio	Yb	$[\chi_e]4f^{13}5d^16s^2$	3	1/2	7/2	8/7
71	Lutécio	Lu	$[\chi_e]4f^{14}5d^16s^2$	0	0	0	—

Legenda: Descrição da configuração eletrônica bem como os momentos angulares orbitais, de spin e total, além do fator de Landè para os lantanídeos.

Fonte: O autor, 2020.

2.3 Interação de troca

O estado fundamental de um íon isolado é obtido pelas regras de Hund. Cabe ressaltar que, seguindo estas regras, os elementos da tabela periódica com elétrons desemparelhados seriam magnéticos. No entanto, verifica-se experimentalmente que apenas compostos com alguns elementos de transição (com a camada 3d incompleta), e/ou lantanídeos (com a camada 4f incompleta) e/ou actinídeos (com a camada 5f incompleta) são magnéticos. Este resultado justifica-se pela forma como os elementos se ligam e interagem quando formam sólidos.

Nos sólidos magnéticos, devemos questionar qual a interação (ou interações) é responsável pela ordem magnética. Como primeira aproximação considera-se a interação dipolar magnética, a qual pode ser estimada entre dois momentos magnéticos (μ) de aproximadamente $1\mu_B$ (um magnéton de Bohr) cada, separados por uma distância r aproximadamente $1\text{\AA}$ (um angstrom) como sendo $\frac{\mu^2}{r^3} \approx 0,1 \text{ meV}$ resultando em uma temperatura da ordem de 1K. Como as temperaturas de ordenamento em alguns materiais são muito maiores (em alguns materiais ao redor de 1000 K), vemos que a interação dipolar não dá conta do ordenamento em muitos materiais magnéticos (BLUNDELL, 2001).

O mecanismo responsável pelo aparecimento do ordenamento magnético é a chamada interação de troca. A troca pode ser realizada por elétrons num mesmo átomo (troca intra-atômica), por spins localizados em diferentes átomos (troca interatômica) ou num misto de ambas em metais, como o ferro (troca itinerante). Nos compostos metálicos e intermetálicos formados com terras raras e outros elementos não-magnéticos o magnetismo deve-se majoritariamente a uma troca interatômica indireta entre os spins (ALHO, 2011), como será apresentado a seguir.

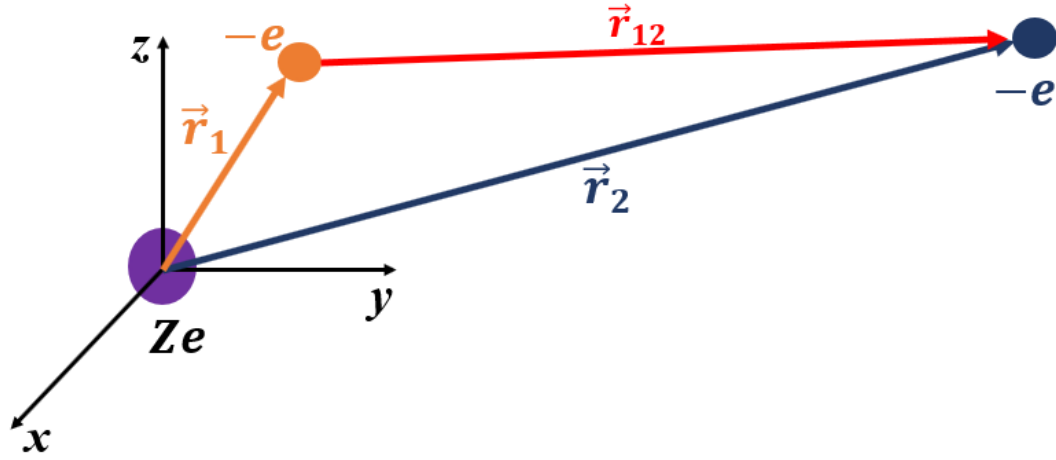
2.3.1 Descrição matemática da interação de troca e o hamiltoniano de Heisenberg

Para a discussão sobre a interação de troca, considere dois elétrons localizados em um sistema de coordenadas pelos vetores $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$, respectivamente. Na origem desse sistema de coordenadas, há um núcleo positivo com carga $Q = Ze$, em que Z é o número atômico do núcleo e “ e ” é a carga elementar do elétron. Os elétrons interagem entre si e com o núcleo, como mostra a figura (5).

A hamiltoniana independente do spin que descreve os dois elétrons livres é dada pela equação:

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_0(\vec{r}_1) + \mathcal{H}_0(\vec{r}_2). \quad (33)$$

Figura 5 - Interação entre os elétrons e o núcleo.



Legenda: Esquema representativo da localização dos elétrons e o núcleo que interagem entre si

Fonte: O autor, 2020.

Como o princípio de exclusão de Pauli estabelece que dois elétrons não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos (orbitais e spin), a função de onda que satisfará o princípio de exclusão de Pauli para a hamiltoniana acima deverá ser antissimétrica. Portanto, para o estado de spin, há quatro possibilidades que estão representadas abaixo:

$$|\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2 = |\uparrow\uparrow\rangle; |\uparrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2 = |\uparrow\downarrow\rangle; |\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2 = |\downarrow\uparrow\rangle; |\downarrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2 = |\downarrow\downarrow\rangle; \quad (34)$$

Como a função de onda total deve ser antissimétrica com relação à troca dos elétrons, o sistema será descrito por duas autofunções que irão definir os estados de singlete ($S = 0$) e de tripleto ($S = 1$), descritas pelas equações (35) e (36):

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) + \Psi_1(\vec{r}_2) \Psi_2(\vec{r}_1)] \chi_S, \quad (35)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) - \Psi_1(\vec{r}_2) \Psi_2(\vec{r}_1)] \chi_T, \quad (36)$$

onde χ_S e χ_T , são as autofunções de spin de singlete e tripleto descritas pelas equações

(37) e (38) abaixo:

$$\chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (37)$$

$$\chi_T = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}. \quad (38)$$

Considerando agora o potencial coulombiano da interação repulsiva entre os dois elétrons, a hamiltoniana total será descrita por :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{H}_0 + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (39)$$

em que $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ é a distância entre os elétrons.

A energia potencial $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ da repulsão coulombiana entre os elétrons será considerada muito menor do que $\mathcal{H}_0$, de forma que o tratamento será via teoria de perturbação.

Em termos do hamiltoniano $\mathcal{H}$ descrito pela equação (39), a energia dos estados singleto e tripleto será pelas equações (40) e (41), respectivamente:

$$E_S = \int \Psi_S^* \mathcal{H} \Psi_S d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2, \quad (40)$$

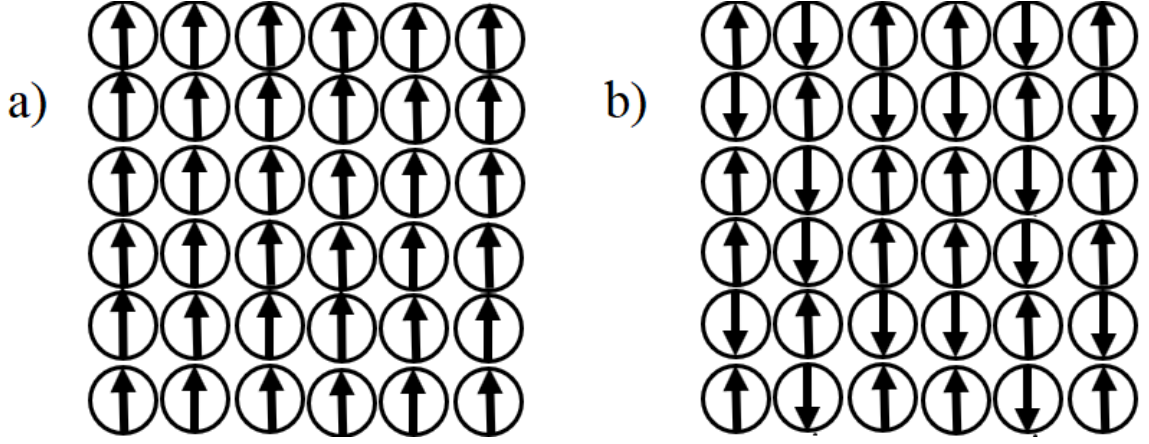
$$E_T = \int \Psi_T^* \mathcal{H} \Psi_T d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2. \quad (41)$$

Com as energias dos estados singleto e tripleto, o hamiltoniano (39) é reescrito como:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4} (E_S + 3E_T) - \mathcal{J} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (42)$$

O hamiltoniano acima (42) possui um termo constante $\left(\frac{1}{4} (E_S + 3E_T)\right)$ e um termo que depende diretamente do spin $\left(\mathcal{J} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2\right)$. A constante $\mathcal{J}$ chamada de integral de troca

Figura 6 - Ferromagnetismo e antiferromagnetismo.



Legenda: Figuras ilustrativas: a) Ferromagnetismo; b) antiferromagnetismo

Fonte: O autor, 2020.

e é definida como:

$$\mathcal{J} = \frac{E_s - E_T}{2} = \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \Psi_1^*(\vec{r}_1) \Psi_2^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_1(\vec{r}_2) \Psi_2(\vec{r}_1), \quad (43)$$

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

$$\mathcal{H}_{tr} = -\mathcal{J} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (44)$$

o qual é chamado de *hamiltoniano de troca*.

Da relação (43) observa-se que a interação de troca tem origem eletrostática, e é consequência da indistinguibilidade dos elétrons, e não possui análogo clássico, ou seja, é um efeito puramente quântico. Note que quando $\mathcal{J} > 0$, $E_S > E_T$ e o estado de tripleto ($S = 1$) é favorecido, ou seja, o paralelismo entre os spins é favorecido. Quando $\mathcal{J} < 0$, $E_S < E_T$ e o estado de singleto é favorecido, i.e., os spins estão antiparalelos. Dessa forma, fica evidente que uma integral troca positiva representa um sistema ferromagnético, enquanto que, para integral de troca negativa, o sistema é antiferromagnético (figura (6)).

A interação de troca foi descoberta independentemente, em 1926, por Heisenberg (HEISENBERG, 1926) e Dirac (DIRAC, 1926), e usada por Heisenberg para descrever o ferromagnetismo (HEISENBERG, 1928). No caso de um sistema com muitos spins a

relação (44) é estendida considerando-se produtos entre pares de spins, ou seja:

$$\mathcal{H}_{tr} = - \sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (45)$$

o qual é usualmente chamado de hamiltoniano de Heisenberg.

Em muitas situações é mais conveniente trabalhar com projeções sobre o momento angular total $\vec{J}$ do íon ao invés de trabalhar com o operador de spin $\vec{S}$. A projeção do operador de spin sobre o momento angular é dado por:

$$\vec{S} = (g - 1) \vec{J}. \quad (46)$$

Portanto, o hamiltoniano de troca escrito pela equação (45) pode ser escrito em termos do operador $\vec{J}$ dado por:

$$\mathcal{H}_{tr} = - \sum_{i \neq j} \Lambda_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j, \quad (47)$$

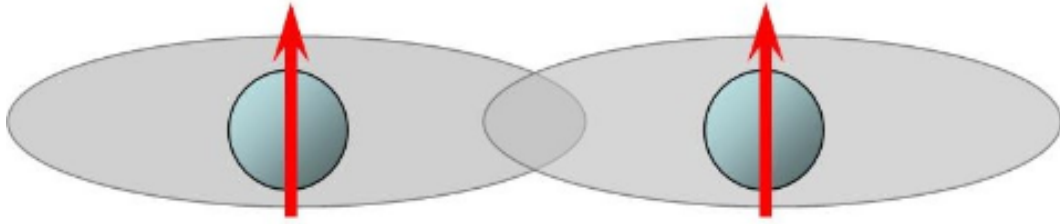
em que $\Lambda_{ij} = (g - 1)^2 \mathcal{J}_{ij}$.

2.3.2 Troca direta

Se os elétrons em átomos magnéticos vizinhos interagem via uma interação de troca, sem a necessidade de um intermediário, esta interação é conhecida como troca direta e está representada pela figura (7). Embora este possa parecer o caminho mais óbvio para ocorrência da interação de troca, as situações físicas demonstram que não é uma realidade tão simples assim (ALHO, 2011). Muito frequentemente a troca direta pode não ser o mecanismo mais importante por trás das propriedades magnéticas, pois não há superposição suficiente entre os orbitais vizinhos.

Nos terras-raras, os elétrons $4f$ estão fortemente localizados, com suas funções de onda se estendendo a distâncias muito menores que as distâncias interatômicas, como mostra a figura (8). Isso significa que a interação de troca direta dificilmente será muito efetiva nos terras-raras. Até mesmo nos metais de transição, onde os orbitais d se estendem a distâncias maiores, a troca direta não deve levar as propriedades magnéticas observadas. Já que esses materiais são metais e a contribuição dos elétrons de condução não deve ser negligenciada. Por isso, em muitos materiais magnéticos, é necessário considerar algum tipo de interação de troca indireta (BLUNDELL, 2001).

Figura 7 - Esquema representativo da troca direta.



Legenda: A interação magnética dos dois átomos vizinhos ocorre sem a necessidade de um mediador.

Fonte: HERRERA, 2007, p. 24

2.3.3 Troca indireta: Interação RKKY

Como foi descrito acima, devido à pequena extensão das funções de onda $4f$, não ocorre uma superposição direta dessas funções de onda entre átomos vizinhos. Neste caso, a interação de troca entre as terras raras em metais é indireta e mediada pelos elétrons de condução. O íon de terra rara localizado em $\vec{r}_i$ polariza os spins dos elétrons da banda de condução e esta polarização é acoplada a outro íon da rede, e este alinha-se de acordo com a polarização. Dessa forma, os íons da rede interagem criando a ordem magnética. Essa troca indireta é conhecida como interação Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida, ou interação RKKY (RUDERMAN M. A. E KITTEL, 1954) (KASUYA, 1956) (YOSIDA, 1957). A figura (9) representa dois momentos magnéticos S_1 e S_2 mergulhados em um mar de elétrons de condução.

No modelo RKKY o parâmetro de troca é escrito como (TAYLOR, 1971):

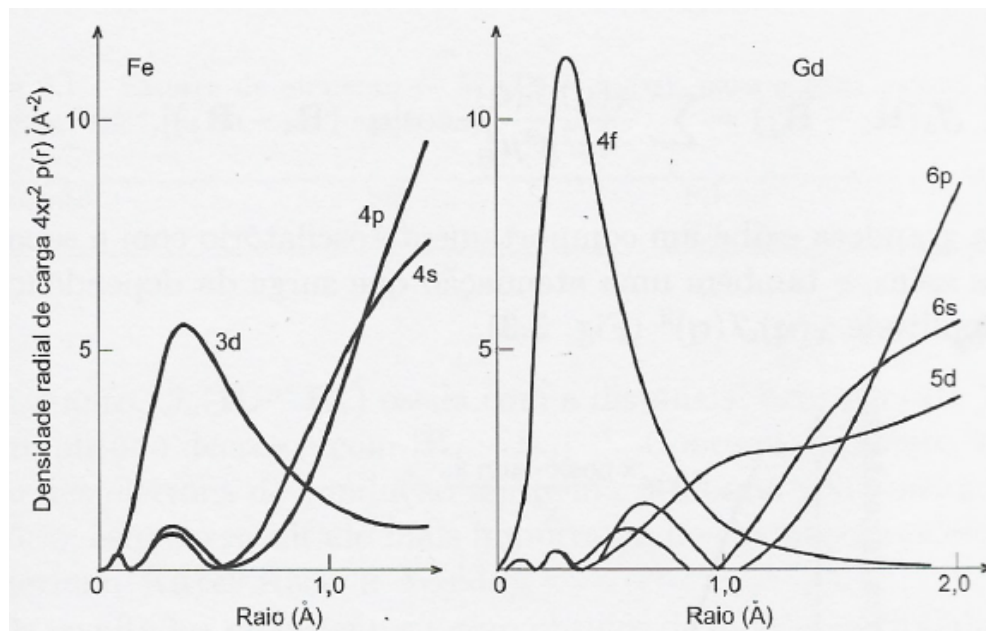
$$\mathcal{J}_{ij} = \frac{9\pi n^2 \Gamma^2}{2\Omega^2 E_f} F(2k_f |\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (48)$$

onde n é o número de elétrons por unidade de volume, Γ uma constante de acoplamento, Ω é o volume atômico, E_f é a energia do nível de Fermi e k_f o raio da esfera de Fermi no espaço recíproco. A função $F(2k_f |\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ é dada por:

$$F(2k_f |\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \frac{\sin(2k_f |\vec{r}_i - \vec{r}_j|) - (2k_f |\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \cdot \cos(2k_f |\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{(2k_f |\vec{r}_i - \vec{r}_j|)^4}. \quad (49)$$

A figura (10) mostra uma curva característica do parâmetro de troca no modelo de RKKY em função da distância $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ entre dois íons magnéticos. O caráter oscilatório da interação leva aos cenários observados nos metais: ferromagnetismo (troca positiva),

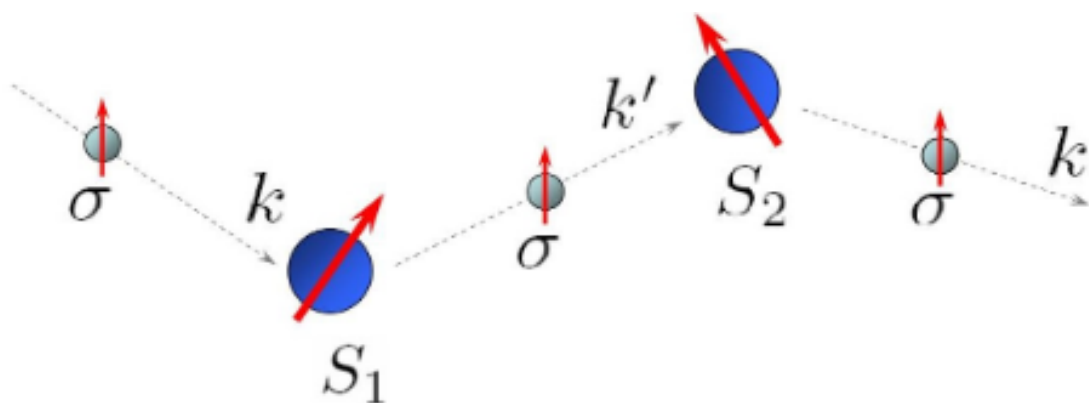
Figura 8 - Densidade de cargas.



Legenda: Densidade de cargas normalizadas dos elétrons em ferro ccc e gadolínio hc em função do raio.

Fonte: GUIMARAES, 2009, p. 75

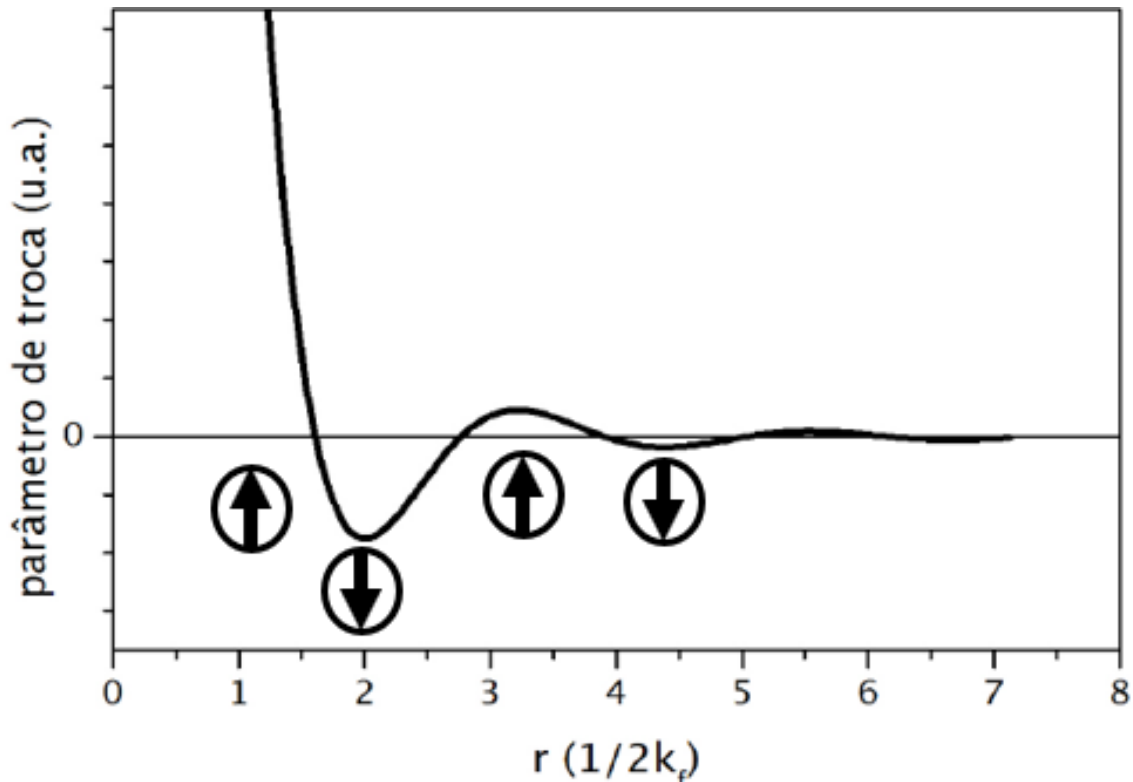
Figura 9 - Representação da interação RKKY.



Legenda: Esquema da interação RKKY com dois momentos magnéticos mergulhados no mar de elétrons livres.

Fonte: HERRERA, 2007, p. 26

Figura 10 - Parâmetro de troca.



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

Fonte: O autor, 2020.

antiferromagnetismo (troca negativa) e paramagnetismo (troca nula). De fato, em sistemas reais onde outras interações devem ser consideradas, o paramagnetismo pode ocorrer para valores do parâmetro de troca diferentes de zero. Em geral, existe um valor máximo do parâmetro de troca, tal que, para valores menores, ou seja, $J < |J_C|$, o sistema é paramagnético.

2.3.4 Troca indireta: Supertroca

Em muitas situações os íons magnéticos estão separados por um íon não magnético. Nestes casos, pode aparecer outro mecanismo de troca que não é a interação RKKY e é conhecida como *supertroca*, que pode ser definida como uma interação de troca indireta mediada por um íon não magnético localizado entre os íons magnéticos. Neste caso, a integral de troca consiste de duas partes, são elas:

1. É um termo de troca potencial que representa a repulsão eletrônica e favorece o ferromagnetismo, mas é pequena quando os íons estão bem separados.
2. É um termo de troca cinético tratado como uma perturbação de segunda ordem, já que envolve os orbitais de íons não magnéticos e metálicos. Esse termo é proporcional ao quadrado do elemento de matriz da transição, chamado de integral de hopping (t), que por sua vez é proporcional a largura de banda da banda condução. Por isso, tem-se que $J \approx -\frac{t^2}{U}$.

Sendo assim, a supertroca é dependente do grau de superposição dos orbitais e consequentemente do ângulo formado pela ligação metal - não metal - metal. De fato, dependendo desses ângulos a supertroca pode levar a um ordenamento antiferromagnético ou ferromagnético (BLUNDELL, 2001).

2.4 Mecânica estatística e grandezas termodinâmicas

Para poder quantificar o efeito magnetocalórico, que será melhor estudado posteriormente, as grandezas termodinâmicas de interesse são obtidas através da mecânica estatística. Tais grandezas são: magnetização, entropia, calor específico e susceptibilidade magnética. A magnetização corresponde à média dos momentos magnéticos ($\vec{\mu}$) por unidade de volume (V) e expressa o ordenamento dos momentos magnéticos em um material e, matematicamente, é descrita como:

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_i \vec{\mu}_i = N g \mu_B \langle \vec{J} \rangle, \quad (50)$$

onde, N é o número de íons por volume. No sistema internacional (SI), a unidade da magnetização é ampère por metro (A/m).

Estatisticamente, a função de partição canônica é dada por:

$$Z = \sum_k e^{\frac{-\epsilon_k}{k_B T}}, \quad (51)$$

onde $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} m^2 k g s^{-2} K^{-1}$ é a constante de Boltzmann T é a temperatura e ϵ_k são os autovalores de energia do hamiltoniano, dados por:

$$\mathcal{H} |\epsilon_k\rangle = \epsilon_k |\epsilon_k\rangle. \quad (52)$$

A partir da função partição defini-se todas as grandezas termodinâmicas de interesse deste trabalho. A energia livre de Helmholtz, que é definida como:

$$F = -k_B T \ln(Z). \quad (53)$$

A magnetização, que é definida como a média dos momentos magnéticos, é dada por:

$$M_i = - \left(\frac{\partial F}{\partial H_{efi}} \right)_T = g \mu_B \frac{\sum_k \langle \epsilon_k | J_i | \epsilon_k \rangle e^{\frac{-\epsilon_k}{k_B T}}}{Z}, \quad (54)$$

onde, i é a componente “ x ”, “ y ” ou “ z ”.

A entropia magnética, medida do grau de desordem de um sistema, é definida como:

$$S_{mag} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H_{ef}} = k_B \left[\ln(z) + \frac{1}{k_B T} \frac{\sum_k \epsilon_k e^{\frac{-\epsilon_k}{k_B T}}}{Z} \right]. \quad (55)$$

2.5 Hamiltoniano magnético

Os momentos magnéticos, $\vec{J}_i$ de cada íon interagem com o campo magnético ($\vec{H}$) através da interação Zeeman. O hamiltoniano que considera a interação de troca, na presença do campo magnético é escrito como:

$$\mathcal{H} = - \left[\sum_{ij} \Lambda_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j + g \mu_B \mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_i \right], \quad (56)$$

onde $\vec{H}$ é o campo magnético externo, $\vec{J}_i$ é o momento magnético de cada íon da rede, Λ_{ij} é a interação de troca dos íons magnéticos, g é o fator de Landè, μ_B é o magnéton de Bohr e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

Na aproximação de campo médio, considera-se que um íon interage com um campo molecular gerado pelos seus z primeiros vizinhos. Define-se a flutuação do momento

angular $\vec{J}$ descrito pela equação (57):

$$\Delta\vec{J} = \vec{J} - \langle\vec{J}\rangle, \quad (57)$$

onde $\langle\vec{J}\rangle$ é o valor médio termodinâmico de $\vec{J}$. Substituindo (57) em (56), chega-se à equação (58):

$$\mathcal{H} = - \left[\sum_{ij} \Lambda_{ij} \left[\Delta\vec{J}_i \cdot \Delta\vec{J}_j + 2\vec{J}_j \langle\vec{J}_i\rangle - \langle\vec{J}_i\rangle^2 \right] + g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_i \right]. \quad (58)$$

Desprezando as flutuações de ordem superior a 1 no momento angular, a expressão (58) fica representada pela equação (59) :

$$\mathcal{H} = - \left[\sum_{ij} \Lambda_{ij} \left[2\vec{J}_j \langle\vec{J}_i\rangle - \langle\vec{J}_i\rangle^2 \right] + g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_i \right] \quad (59)$$

Fazendo um deslocamento de energia da ordem $\langle\vec{J}_i\rangle^2$ e considerando que não há distinção entre sítios diferentes, tem-se $\langle\vec{J}_i\rangle = \langle\vec{J}\rangle$. Por fim, realizando o somatório em j para os z primeiros vizinhos, cuja energia de interação será a mesma ($\Lambda_{ij} = \Lambda$), obtém-se a equação (60):

$$\mathcal{H} = - \left[2z\Lambda \sum_i \langle\vec{J}\rangle \cdot \vec{J}_i + g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_i \right]. \quad (60)$$

Sendo assim, o hamiltoniano por íons pode ser escrito como mostra a equação (61):

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \left[\frac{2z\Lambda}{g\mu_B} \langle\vec{J}\rangle + \mu_0 \vec{H} \right] \cdot \vec{J}. \quad (61)$$

Isolando $\langle\vec{J}\rangle$ definida pela equação (50) e substituindo na equação (61) chega-se a equação (62) :

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \left[\frac{2z\Lambda}{Ng^2\mu_B^2} \vec{M} + \mu_0 \vec{H} \right] \cdot \vec{J} \quad (62)$$

Definindo $\lambda = \frac{2z\Lambda}{Ng^2\mu_B^2}$, como o parâmetro de troca, a equação (62) fica simplifi-

cada pela equação (63) :

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \left[\lambda \vec{M} + \mu_0 \vec{H} \right] \cdot \vec{J} \quad (63)$$

Chamando de campo efetivo $\vec{H}_{ef}$ o termo $\vec{H}_{ef} = \lambda \vec{M} + \mu_0 \vec{H}$, a equação (63) é escrita como:

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \vec{H}_{ef} \cdot \vec{J}. \quad (64)$$

3 DESCRIÇÃO TEÓRICA DO MODELO ANTIFERROMAGNÉTICO ISOTRÓPICO E COM UMA ANISOTROPIA UNIAXIAL

3.1 Uma sub-rede magnética na aproximação de campo médio - Ferromagneto 2D isotrópico

Pode-se descrever uma sub-rede ferromagnética 2D utilizando a representação de rede, onde em cada sítio, há um átomo com um momento magnético e todos os outros átomos apontam para uma mesma direção, como é mostrado na figura (11):

Para analisar a descrição matemática deste sistema, leva-se em consideração que momentos angulares estão alinhados com a direção z , de tal modo que $\vec{J} = \vec{J}_z$ a hamiltoniana descrita pela equação (64) é rescrita como:

$$\mathcal{H} = -g\mu_B H_{ef} \cdot \vec{J}_z \quad (65)$$

Da mecânica quântica, sabe-se que cada J_z está associado há um autovalor k de modo que $J^z|k\rangle = k|k\rangle$, onde k varia de $-j$ até j que somados resultam em $2j+1$ estados. A hamiltoniana está associada com a energia de cada nível, onde $\mathcal{H}|k\rangle = E_k|k\rangle$, portanto, aplicando a equação no autoestado $|k\rangle$, obtém-se os autovalores de energia dado por:

$$E_k = -g\mu_B H_{ef} k. \quad (66)$$

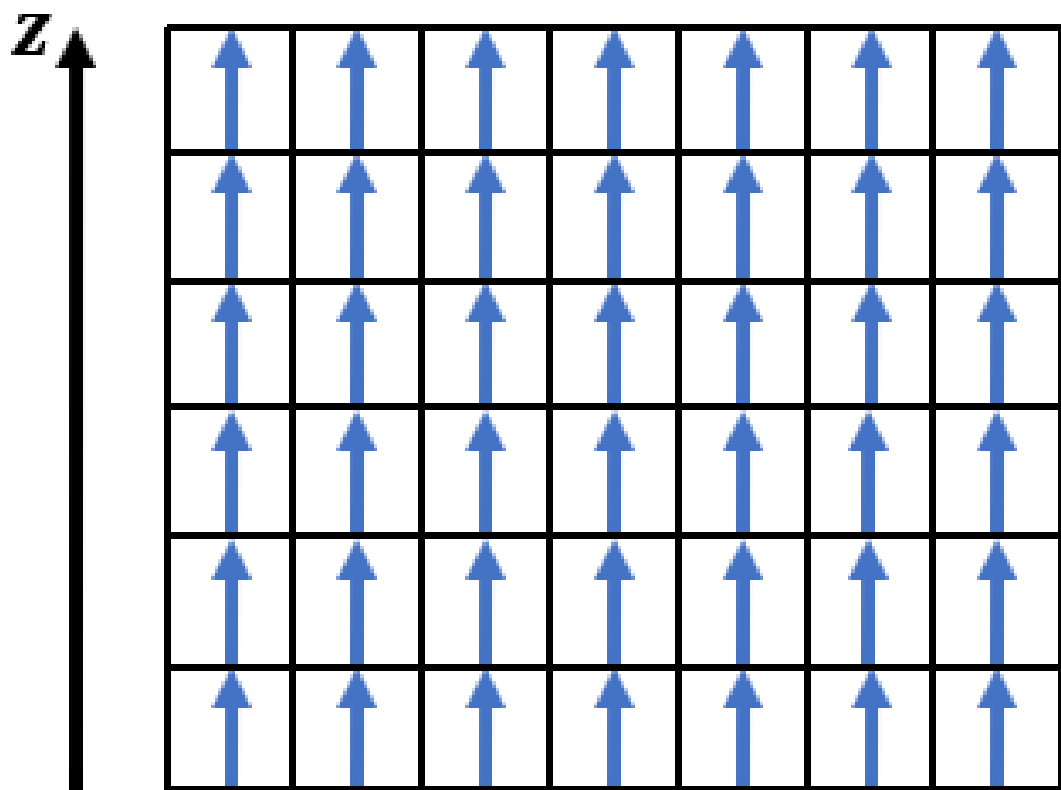
Com os valores de energia, calcula-se a função partição desse sistema a partir da expressão (51), substituindo a equação (66), somando k de $-J$ até J e definindo $x \equiv \frac{g\mu_B H_{ef} J}{k_B T}$, obtém-se:

$$Z = \sum_{k=-J}^J e^{\left(\frac{x}{J}\right)^k}. \quad (67)$$

Efetuada o somatório na equação (67), obtém-se (68):

$$Z = e^{\left(\frac{x}{J}\right)^{-J}} + e^{\left(\frac{x}{J}\right)^{-J+1}} + e^{\left(\frac{x}{J}\right)^{-J+2}} + \dots + e^{\left(\frac{x}{J}\right)^J}. \quad (68)$$

Figura 11 - Diagrama de uma sub-rede ferromagnética 2D.



Legenda: Em cada sítio, há um átomo com um determinado momento magnético indicado pelas setas azuis cuja direção é o eixo z .

Fonte: O autor, 2020.

Multiplicando a equação (68) por $e^{\left(\frac{x}{J}\right)}$, chega-se à expressão:

$$\left(\frac{x}{J}\right) Z = e^{\left(\frac{x}{J}\right)^{-J+1}} + e^{\left(\frac{x}{J}\right)^{-J+2}} + e^{\left(\frac{x}{J}\right)^{-J+3}} + \dots + e^{\left(\frac{x}{J}\right)^{J+1}}. \quad (69)$$

Subtraindo à equação (68) da equação (69) e isolando Z , obtém-se a expressão abaixo:

$$Z = \frac{e^{\left(\frac{J+1}{J}\right)x} - e^{-x}}{e^{\left(\frac{x}{J}\right)} - 1}. \quad (70)$$

Verifica-se que $\frac{e^{\left(\frac{J+1}{J}\right)x} - e^{-x}}{e^{\left(\frac{x}{J}\right)} - 1} = \frac{\sinh\left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x\right]}{\sinh\left[\left(\frac{x}{2J}\right)\right]}$, logo à equação (70) fica assim simplificada:

$$Z = \frac{\sinh\left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x\right]}{\sinh\left[\left(\frac{x}{2J}\right)\right]}. \quad (71)$$

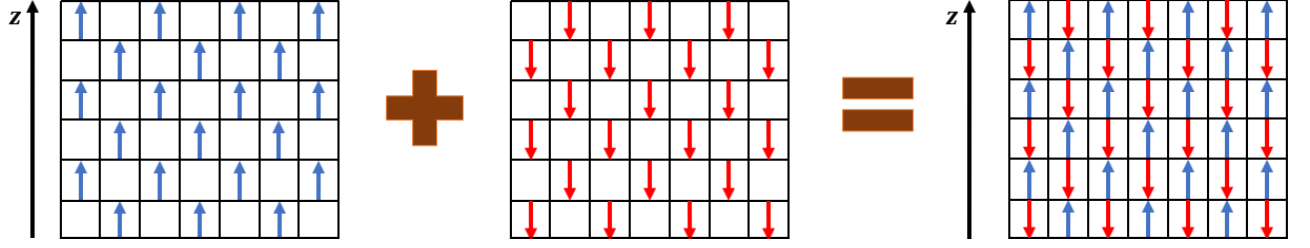
A equação (71) fornece o valor analítico para a função partição. Utilizando a expressão (53) energia livre de Helmholtz para esse sistema fica escrita como:

$$F = -k_B T \ln \frac{\sinh\left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x\right]}{\sinh\left[\left(\frac{x}{2J}\right)\right]}. \quad (72)$$

A partir da expressão analítica para a energia livre de Helmholtz dada pela equação (72), obtém-se também as expressões analíticas para magnetização (M) e entropia (S) para N íons magnéticos, utilizando, respectivamente, as equações (54) e (55). Portanto, efetuando as derivadas da energia livre, obtém-se que:

$$M = g\mu_B J B_J(x), \quad (73)$$

Figura 12 - Sistema com duas sub-redes magnéticas.



Legenda: Esquema 2D para um sistema com duas sub-redes magnéticas cujos momentos magnéticos são antiparalelos.

Fonte: O autor, 2020.

$$S = R. [\ln(Z) - xB_J(x)], \quad (74)$$

onde R é a constante universal dos gases perfeitos e $B_J(x)$ é a função de Brillouin dada por:

$$B_J(x) = \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) x \right] - \left(\frac{1}{2J} \right) \coth \left[\left(\frac{x}{2J} \right) \right].$$

3.2 Duas sub-redes magnéticas na aproximação de campo médio

Sistemas com duas sub-redes, como é o caso do antiferromagnetismo e ferrimagnetismo, podem ser obtidos estendendo-se a discussão feita na seção acima. Aqui, a análise é feita em cada sub-rede separadamente além de uma pequena alteração no campo efetivo.

Considere a figura (12), duas sub-redes magnéticas cujos módulos dos momentos angulares total são J_A e J_B e os fatores de Landè g_A e g_B .

Cabe ressaltar, que a descrição de um sistema com duas sub-redes ilustrada pela figura (12), refere-se a um caso particular em que os momentos magnéticos estão em sentidos contrários. É possível descrever um sistema em que os momentos magnéticos das duas sub-redes estão no mesmo sentido, ou seja, um ferromagnético com duas sub-redes.

A hamiltoniana para esse sistema será a soma das sub-redes A e B , portanto na aproximação de campo médio, temos:

$$\mathcal{H}_0 = -\mu_B g_A \vec{H} ef_A \cdot \vec{J}_A - \mu_B g_B \vec{H} ef_B \cdot \vec{J}_B \quad (75)$$

em que $\vec{H} ef_A$ e $\vec{H} ef_B$ são os campos efetivos das sub-redes A e B , respetivamente

e descritos pelas equações abaixo:

$$\vec{H}ef_A = \vec{H} + \lambda_1 \vec{M}_B + \lambda_{AA} \vec{M}_A, \quad (76)$$

$$\vec{H}ef_B = \vec{H} + \lambda_1 \vec{M}_A + \lambda_{BB} \vec{M}_B, \quad (77)$$

onde λ_1 é o parâmetro de troca entre as sub-redes A e B , ou seja, seus primeiros vizinhos. Já λ_{AA} é o parâmetro de troca da sub-rede A com ela mesma, ou seja, seus segundos vizinhos. O λ_{BB} é o parâmetro de troca da sub-rede B com ela mesma, ou seja, seus segundos vizinhos.

Assim como foi considerado na seção acima que descreveu o ferromagneto $2D$, aqui, os momentos magnéticos estão orientados sobre o eixo z . A função de partição para esse sistema é escrita da seguinte forma:

$$Z = Z_A \cdot Z_B. \quad (78)$$

Utilizando o mesmo método apresentado na seção (3.1), a função partição de cada sub-rede, obtida separadamente, é expressa pelas equações (79) e (80):

$$Z_A = \frac{\sinh \left[\left(\frac{2J_A + 1}{2J_A} \right) x_A \right]}{\sinh \left[\left(\frac{x_A}{2J_A} \right) \right]}, \quad (79)$$

$$Z_B = \frac{\sinh \left[\left(\frac{2J_B + 1}{2J_B} \right) x_B \right]}{\sinh \left[\left(\frac{x_B}{2J_B} \right) \right]}, \quad (80)$$

$$\text{em que, } x_A = \frac{g_A \mu_B H_{efA} J_A}{k_B T} \quad \text{e} \quad x_B = \frac{g_B \mu_B H_{efB} J_B}{k_B T}.$$

A energia livre de Helmholtz do sistema será calculada pela soma individual da função de Helmholtz para cada sub-rede, portanto:

$$F = -k_B T [\ln(Z_A) + \ln(Z_B)]. \quad (81)$$

Com a função de Helmholtz devidamente calculada, o próximo passo é calcular a expressão para a magnetização e entropia utilizando as equações (54) e (55), respectivamente. Os resultados obtidos para magnetização e entropia para esse sistema estão expressos pelas equações (82) e (83), respectivamente:

$$M = p_A.M_A + p_B.M_B, \quad (82)$$

$$S = R(p_A.S_A + p_B.S_B), \quad (83)$$

em que p_A e p_B são os pesos das sub-redes A e B (ALHO, 2011), já que nos casos gerais, a concentração dos momentos magnéticos das sub-redes A e B podem ser diferentes. Nesta dissertação, considerou-se as sub-redes idênticas e portanto possuem a mesma concentração de momentos magnéticos. As expressões das magnetizações (M_A e M_B) é descrita pela equação (73) e as entropias (S_A e S_B) das sub-redes A e B é dada pela expressão (74).

3.3 Sistema antiferromagnético bidimensional para duas sub-redes magnéticas na aproximação de campo médio

O sistema com várias sub-redes é uma generalização do sistema com 2 sub-redes discutido na seção acima. O modelo hamiltoniano descrito pela expressão abaixo representa um modelo tridimensional representado por uma hamiltoniana bidimensional considerando as direções x e z . Esse procedimento é possível pois o problema apresenta uma simetria axial em que as direções x e y são equivalentes.

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{l,m} \Lambda_1 \vec{J}_i^l \cdot \vec{J}_j^m - \sum_{[ij]} \sum_l \Lambda_2 \vec{J}_i^l \cdot \vec{J}_j^l - g\mu_B\mu_0 \vec{H} \sum_j \sum_l \vec{J}_j^l. \quad (84)$$

A primeira e a segunda soma da hamiltoniana (84) descrevem a interação de troca entre os primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. Dessa forma, os $\langle i, j \rangle$ e $[i, j]$ denotam as somas entre os primeiros vizinhos e os l, m representam os índices das sub-redes magnéticas A e B . O último termo representa a interação Zeeman.

Na aproximação de campo médio, a hamiltoniana acima pode ser separada em duas hamiltonianas, $\mathcal{H}_A$ e $\mathcal{H}_B$ para cada sub-rede e a hamiltoniana total do sistema é

descrita pela expressão:

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B, \quad (85)$$

onde,

$$\mathcal{H}_A = -H_{ef_{Ax}} J_{x_A} - H_{ef_{Az}} J_{z_A}, \quad (86)$$

$$\mathcal{H}_B = -H_{ef_{Bx}} J_{x_B} - H_{ef_{Bz}} J_{z_B}. \quad (87)$$

As duas redes magnéticas são acopladas através dos campos magnéticos efetivos. Os campos efetivos das sub-redes A e B são dados por:

$$H_{ef_{Ax}} = g_A \mu_B H_x + \lambda_1 \langle J_{B_x} \rangle + \lambda_2 \langle J_{A_x} \rangle, \quad (88)$$

$$H_{ef_{Az}} = g_A \mu_B H_z + \lambda_1 \langle J_{B_z} \rangle + \lambda_2 \langle J_{A_z} \rangle, \quad (89)$$

$$H_{ef_{Bx}} = g_B \mu_B H_x + \lambda_1 \langle J_{A_x} \rangle + \lambda_2 \langle J_{B_x} \rangle, \quad (90)$$

$$H_{ef_{Bz}} = g_B \mu_B H_z + \lambda_1 \langle J_{A_z} \rangle + \lambda_2 \langle J_{B_z} \rangle. \quad (91)$$

Neste caso, para se encontrar a função partição foi necessário calcular os autovalores associados às hamiltonianas das sub-redes A e B separadamente, para então calcular a função partição do sistema, a energia de Helmholtz, magnetização e entropia.

Usando a mecânica quântica, tem-se que $\mathcal{H}_A |\psi_A\rangle = E_A |\psi_A\rangle$, $\mathcal{H}_B |\psi_B\rangle = E_B |\psi_B\rangle$ e $\mathcal{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$, em que $|\psi\rangle = |\psi_A\rangle \otimes |\psi_B\rangle$ e $E = E_A + E_B$. Resolvendo a equação de autovalor e autovetor acima, obtém-se que os autovalores para a hamiltoniana de cada

sub-rede é dado pelas expressões a seguir:

$$E_A = J_A H_{ef_A}, \quad (92)$$

$$E_B = J_B H_{ef_B}, \quad (93)$$

$$\text{onde, } H_{ef_A} = \sqrt{(H_{ef_{Ax}})^2 + (H_{ef_{Az}})^2} \text{ e } H_{ef_B} = \sqrt{(H_{ef_{Bx}})^2 + (H_{ef_{Bz}})^2}.$$

A função partição Z desse sistema será dada por $Z = Z_A Z_B$ e a função de Helmholtz será $F = F_A + F_B$. O método para encontrar a função partição para esse sistema é análogo ao apresentado na seção (3.2). Assim, Z_i , em que i representa as sub-redes A ou B , é descrita pela equação abaixo:

$$Z_i = \frac{\sinh\left(\frac{2J_i + 1}{2J_i} x_i\right)}{\sinh\left(\frac{x_i}{2J_i}\right)}, \quad (94)$$

$$\text{em que, } x_i = \frac{J_i H_{ef_i}}{k_B T}.$$

A partir da função partição calculada para cada sub-rede, obtém-se a energia livre de Helmholtz para cada sub-rede através da expressão (53). Com a energia livre, e utilizando as expressões (54) e (55) obtém-se a magnetização e entropia para cada sub-rede, respectivamente. Essas expressões obtidas são dadas por:

$$M_{i_l} = J_i \frac{H_{ef_{i_l}}}{H_{ef_i}} B_J(x_i), \quad (95)$$

$$S_i = \ln(Z_i) - x_i B_J(x_i), \quad (96)$$

em que i representa as sub-redes A ou B e l representa as direções x ou z . A magnetização total de cada direção e a entropia serão dadas pelas equações (82) e (83).

Para um sistema antiferromagnético, é considerado que as sub-redes são idênticas, assim, os primeiros vizinhos da sub-rede A são os da sub-rede B e vice-versa, então $\lambda_1 < 0$ (interação antiferromagnética) e os segundos vizinhos são os da própria sub-rede

considerada, tem-se que $\lambda_2 > 0$ (interação ferromagnética). Além disso, tem-se que, $g_A = g_B$, $J_A = J_B$ e $p_A = p_B$.

Cabe destacar também que, a magnetização e entropia dependem do campo efetivo da sub-rede, e este, por sua vez, depende da própria magnetização. Portanto, para a obtenção dos resultados referente a essas curvas, foi necessário utilizar um método de autoconsistência que será explicado mais a diante.

3.3.1 Limite para altas temperaturas

No regime de altas temperaturas, a magnetização total dada pela expressão (95), pode ser expandida em série de Taylor, já que, para altas temperaturas, tem-se que $x \ll 1$, logo $\frac{JH_{ef}}{k_B T} \ll 1$. Nessa aproximação, a função de Brillouin é escrita da seguinte forma:

$$B_J(x_i) = \left(\frac{J+1}{3J} \right) x. \quad (97)$$

Portanto, na aproximação de altas temperaturas, a expressão (95) pode ser escrita para cada sub-rede da seguinte forma:

$$\vec{M}_A = \left(\frac{J(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B T} \right) [\vec{H} + \lambda_1 \vec{M}_B + \lambda_2 \vec{M}_A], \quad (98)$$

$$\vec{M}_B = \left(\frac{J(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B T} \right) [\vec{H} + \lambda_1 \vec{M}_A + \lambda_2 \vec{M}_B], \quad (99)$$

onde, $g_A = g_B = g$ e $J_A = J_B = J$.

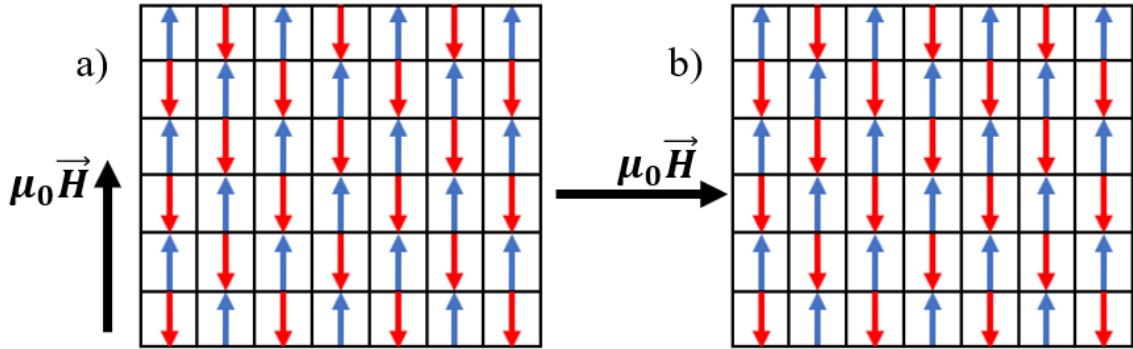
Por outro lado, a magnetização total será dada pela soma das magnetizações das sub-redes A e B . Somando as equações (98) e (99), chega-se a:

$$\vec{M} = \left(\frac{C}{T - \frac{C}{2} [-\lambda_1 + \lambda_2]} \right) \vec{H} \quad \Rightarrow \quad \vec{M} = \left(\frac{C}{T - T_N} \right) \vec{H}, \quad (100)$$

onde $C = \frac{2J(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B}$ e $T_N = \frac{C}{2} [-\lambda_1 + \lambda_2]$.

A temperatura T_N é chamada de temperatura de Néel. Nessa temperatura a campo zero, ocorre a transição antiferromagnético - paramagnético, ou seja, o sistema sai da fase ordenada para a fase desordenada.

Figura 13 - Aplicação dos campos magnéticos nas direções paralela e perpendicular as sub-redes.



Legenda: a) Campo magnético aplicado na direção paralela as sub-redes; b) Campo magnético aplicado na direção perpendicular as sub-redes.

Fonte: O autor, 2020.

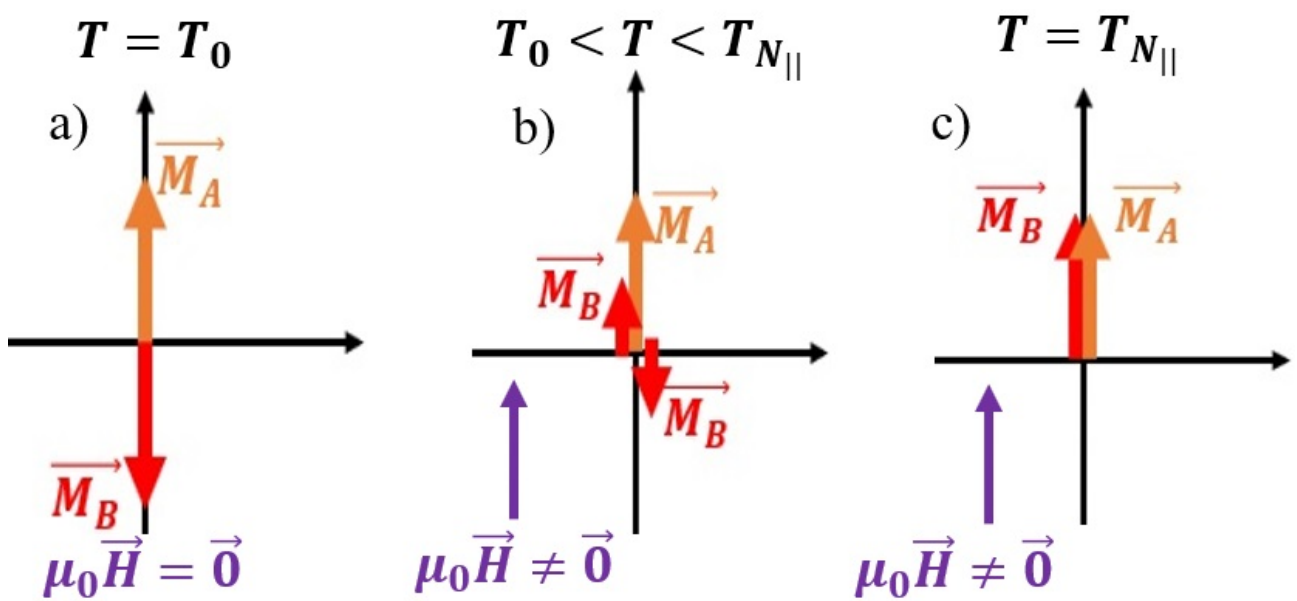
Cabe destacar que a temperatura de Néel depende essencialmente da diferença entre os parâmetros de troca entre os primeiros e segundos vizinhos e, desta forma, foi possível estimar os valores dos parâmetros de troca de um composto a partir do valor de sua temperatura de Néel. Para os resultados deste modelo aplicado ao sistema GdN_xO_{1-x} , os parâmetros foram estimados a partir dos valores de T_N obtidos experimentalmente por Wachter e Kaldis (WACHTER P.; KALDIS, 1980).

3.3.2 Efeitos da aplicação do campo magnético no antiferromagnético

No caso do sistema antiferromagnético, pode-se aplicar o campo magnético em duas direções preferenciais: a direção paralela às sub-redes e a direção perpendicular, como é mostrado na figura (13):

Neste sistema, pode-se observar que os momentos magnéticos das sub-redes A e B tendem a se alinhar com o campo magnético aplicado. No caso da direção paralela, os momentos magnéticos da sub-rede que estão alinhados no sentido contrário a aplicação do campo magnético serão forçados a se alinhar na direção do campo aplicado. Dependendo da intensidade do campo, o alinhamento de alguns momentos magnéticos dos íons da rede pode ocorrer de forma contínua, caracterizando assim uma transição de 2ª ordem, onde a susceptibilidade magnética é descontínua. O alinhamento também pode ocorrer de forma descontínua, em que, neste caso, há um salto da magnetização, ou seja, uma descontinuidade é observada na magnetização do sistema. Esse efeito é chamado com frequência na literatura de “*spin flip*” e está descrito pela figura (14):

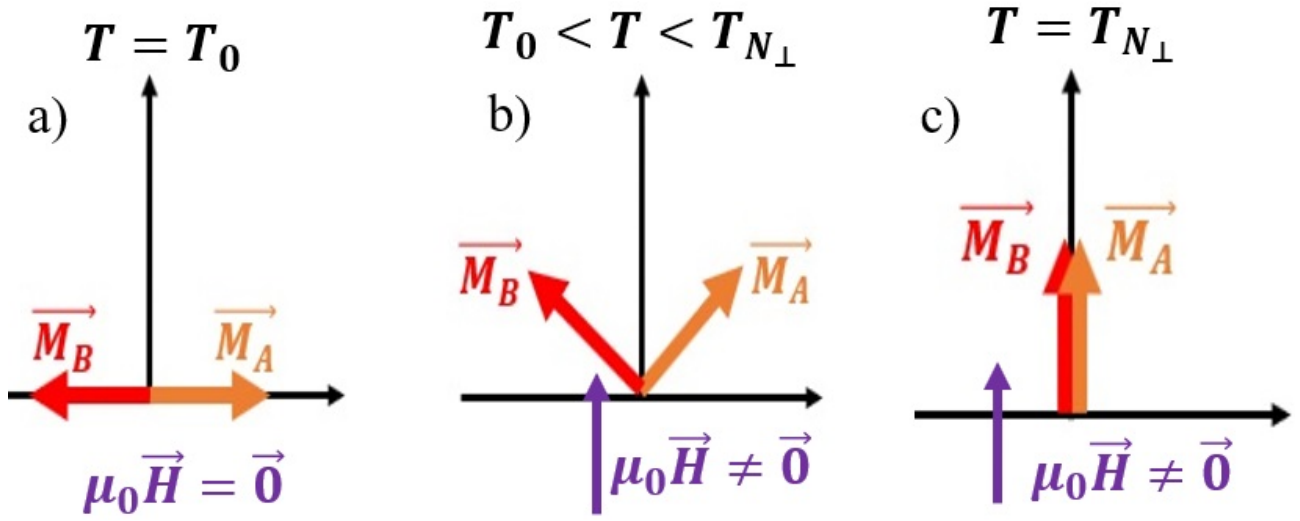
Figura 14 - Representação do alinhamento da magnetização das sub-redes A e B na direção do campo magnético aplicado - Spin Flip.



Legenda: a) A magnetização de cada sub-rede sem o campo magnético aplicado; b) Para temperaturas menores que a temperatura Néel com campo aplicado na direção paralela $T_{N\parallel}$ ao alinhamento dos momentos magnéticos, a magnetização da sub-rede, cuja magnetização é antiparalela ao campo magnético aplicado, sofre um torque na direção deste de modo a se alinharem com o campo magnético aplicado; c) Em $T = T_{N\parallel}$, a magnetização da sub-rede, cuja magnetização é antiparalela ao campo magnético aplicado, está totalmente alinhados com este.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 15 - Representação do alinhamento da magnetização das sub-redes A e B na direção do campo magnético aplicado - Spin Flop



Legenda: a) A magnetização de cada sub-rede sem o campo magnético aplicado; b) Para temperaturas menores que a temperatura Néel com campo aplicado na direção perpendicular $T_{N\perp}$ aos momentos magnéticos das sub-redes, magnetização de cada sub-rede sofre um torque na direção do campo magnético aplicado; c) Quando a temperatura atinge a temperatura Néel com campo aplicado na direção perpendicular $T_{N\perp}$ aos momentos magnéticos das sub-redes, a magnetização de cada sub-rede está alinhada com o campo magnético aplicado.

Fonte: O autor, 2020.

A figura (14 - a)) apresenta como se comporta a magnetização das sub-redes A e B de um sistema antiferromagnético em $T = T_0$ K e sem campo aplicado. A figura (14 - b)) mostra que, para valores de temperatura entre $T_0 < T < T_{N\parallel}$, a magnetização da sub-rede que possui os momentos magnéticos alinhados no sentido contrário a aplicação do campo magnético, tendem a se alinhar na direção do campo. E a figura (14 - c)) ilustra que, em $T = T_{N\parallel}$, a magnetização da sub-rede que era antiparalela ao campo aplicado, já está alinhada com este.

Quando o campo está aplicado na direção perpendicular as sub-redes magnéticas, haverá um torque das sub-redes na direção do campo aplicado. O campo aplicado produzirá um torque que desviará os dois momentos das sub-redes na direção do campo magnético, como é mostrado esquematicamente na figura (15):

A figura (15 - a)) apresenta como se comportam as sub-redes A e B de um sistema antiferromagnético em $T = T_0$ K e sem campo aplicado. A figura (15 - b)), mostra que para valores de temperatura menores que $T < T_{N\perp}$, a magnetização de cada uma das sub-redes sofrem um torque na direção do campo magnético, tendendo a se alinharem

na direção do campo. E a figura (14 - c)) ilustra que, em $T = T_{N_\perp}$, a magnetização das sub-redes está alinhada com o campo aplicado.

O torque magnético em cada uma das sub-redes pode ser escrito da seguinte forma:

$$\vec{\tau}_A = \mu_0 \vec{M}_A \times \vec{H}_{efA}, \quad (101)$$

$$\vec{\tau}_B = \mu_0 \vec{M}_B \times \vec{H}_{efB}. \quad (102)$$

O torque em cada momento da sub-rede deve ser zero ($\vec{\tau}_A = \vec{\tau}_B = \vec{0}$) quando uma posição de equilíbrio é alcançada após a aplicação do campo magnético. Portanto, substituindo dos campos efetivos das sub-redes A e B na equação 102, tem-se que:

$$\vec{\tau}_B = \vec{0} \quad \Rightarrow \quad g\mu_B \vec{M}_B \times \vec{H} + \frac{\lambda_1}{g\mu_B} \vec{M}_B \times \vec{M}_A + \frac{\lambda_2}{g\mu_B} \vec{M}_B \times \vec{M}_B = \vec{0}. \quad (103)$$

Sabendo que $\vec{M}_B \times \vec{M}_B = \vec{0}$, $\vec{M}_B = (M_{B_x}, 0, M_{B_z})$, $\vec{M}_A = (M_{A_x}, 0, M_{A_z})$, $\vec{H} = (0, 0, H)$ e que componentes $M_{A_x} = -M_{B_x}$ e $M_{A_z} = M_{B_z} = M_z$, chega-se a seguinte expressão:

$$\frac{M_z}{\mu_B} = \left(\frac{g^2 \mu_B}{2|\lambda_1|} \right) H. \quad (104)$$

Da equação (104), pode-se destacar que a magnetização se mantém constante até $T = T_{N_\perp}$ e que sua intensidade só dependerá do campo aplicado. Para os resultados deste modelo aplicado ao sistema GdN_xO_{1-x} , a equação (104) foi fundamental para a construção dos resultados a partir dos dados experimentais obtidos por Wachter e Kaldis (WACHTER; KALDIS, 1980) e para a interpretação deste resultado, mostrando-se coerente com as considerações teóricas utilizadas.

3.4 Sistemas com anisotropia uniaxial

O sistema descrito na seção anterior, refere-se a um antiferromagneto puro e isotrópico. Portanto, o sistema possui simetria de rotação e translação no plano xz ou yz . Um dos objetivos deste trabalho é estudar o comportamento do sistema quando se introduz um termo de anisotropia, determinando assim, uma direção de fácil magnetização. Para isso, foi feita a inclusão do termo J_z^2 na hamiltoniana com a aproximação de campo

médio descrita pelas equações (86) e (87), de modo que tivesse a descrição mais simples de uma anisotropia uniaxial. A hamiltoniana do sistema anisotrópico é escrita como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{aniso}, \quad (105)$$

em que $\mathcal{H}_0$ é a hamiltoniana isotrópica, ou seja, sem termos de anisotropia, na aproximação de campo médio descrito pela equação (85) e $\mathcal{H}_{aniso}$ é a hamiltoniana anisotrópica que será dada pela equação (106), assim:

$$\mathcal{H}_{aniso} = -D_A J_{z_A}^2 - D_B J_{z_B}^2, \quad (106)$$

onde, D_A e D_B são os parâmetros de anisotropia de cada sub-rede. Como o sistema é um antiferromagneto com sub-redes idênticas, será considerado que $D_A = D_B = D$. Foi de interesse deste trabalho estudar pequenas perturbações do sistema em torno do modelo isotrópico. Para isso, os valores do parâmetro de anisotropia D devem ser pequenos, de modo que $0 < |D| \leq |\lambda_1|, |\lambda_2|$.

O parâmetro de anisotropia D impõe uma direção de fácil magnetização do sistema. Se D for positivo, então a direção de fácil magnetização será a direção z . Caso D seja negativo, então a direção de fácil magnetização será a direção x ou y , ou seja, o plano xy (OLIVEIRA I.S.; DE JESUS, 2011). Fazendo $D = 0$, retorna-se ao caso chamado aqui de isotrópico, que foi descrito na seção anterior.

A origem do termo J_z^2 é devido ao campo cristalino (OLIVEIRA I.S.; DE JESUS, 2011), contudo, sua origem e efeitos não serão discutidos nesse trabalho.

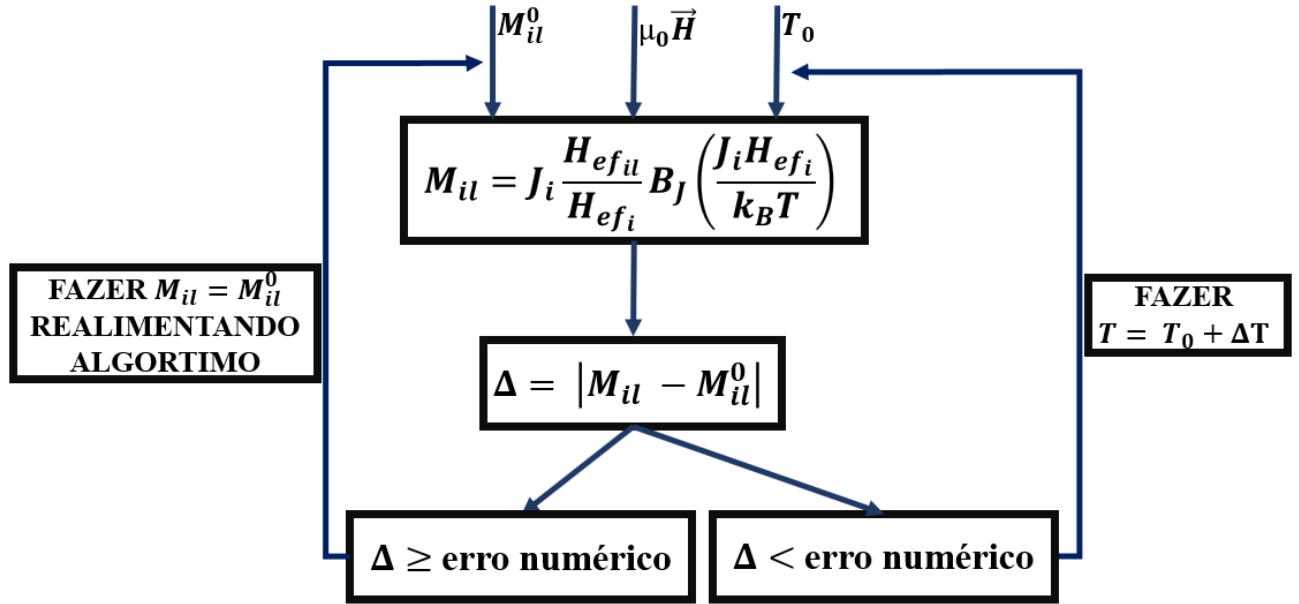
Cabe destacar, que diferentemente do modelo isotrópico, não é possível obter uma expressão analítica para a magnetização em função da temperatura. Por isso, o procedimento para a elaboração dos resultados foi feito de forma numérica. Esse procedimento juntamente com a autoconsistência estão descritos na próxima seção.

3.5 Procedimento numérico

Para obter os resultados de magnetização e entropia para os modelos isotrópico e anisotrópico, é necessário utilizar um procedimento numérico. As variáveis de entrada são os módulos do momento angular total da sub-redes (J_A e J_B), os fatores de Landé (g_A e g_B), as interações de troca entre os primeiros e segundos vizinhos (λ_1 e λ_2), o parâmetro de anisotropia (D), o campo magnético externo ($\mu_0 \vec{H}$), a temperatura (T) e os campos efetivos de cada sub-rede.

Contudo, os campos efetivos de cada sub-rede dependem da própria magnetização,

Figura 16 - Algoritmo de autoconsistência



Legenda: O esquema representa o método de autoconsistência para obter os valores de magnetização e entropia.

Fonte: O autor, 2020.

e, por esse motivo, deve-se adicionar como variáveis de entrada um valor inicial para a magnetização de cada sub-rede e, como esta variável é aquela que procura-se para obter os resultados, é necessário fazer um teste de autoconsistência para verificar se o valor de magnetização encontrado é aceitável. A ideia é calcular a diferença da magnetização de cada sub-rede obtida pela expressão da magnetização dada pela equação (95) com os valores da magnetização de cada sub-rede que foram inseridos na entrada. Se a diferença for maior que um erro numérico pré-estabelecido (Δ), então, os valores de magnetização obtidos pela expressão (95), são inseridos na entrada do algoritmo realimentando o sistema. Se a diferença for menor que Δ , então, esses valores obtidos são salvos em uma lista e o algoritmo fará o mesmo procedimento para o próximo valor de temperatura. A figura (16) representa o algoritmo de autoconsistência.

No caso do modelo anisotrópico, que não possui expressões analíticas para a magnetização e entropia, foi necessário resolver a equação (52) para cada valor de temperatura, incluindo o procedimento de autoconsistência descrito acima. Como a resolução da equação de autovalores e autovetores foi feita numericamente, definiu-se as variáveis de entrada, e com estas foi construído os elementos de matriz dos operadores de momento angular J_x , J_y e J_z usando as definições algébricas desses operadores, e a partir daí se resolvia a equação de autovalores e autovetores para cada valor de temperatura. Os autovalores de energia e as autofunções $|\Psi\rangle$, foram necessárias no processo para calcular numericamente

Figura 17 - Algoritmo do modelo anisotrópico



Legenda: O esquema representa o algoritmo computacional utilizado para a obtenção dos resultados de magnetização e entropia do modelo anisotrópico.

Fonte: O autor, 2020.

os valores de magnetização e entropia dada uma temperatura fixa. As expressões para os cálculos numéricos da magnetização e entropia são dadas, respectivamente, pelas equações (54) e (55). Efetuando o cálculo da magnetização para dada temperatura, realiza-se o procedimento de autoconsistência de modo que os cálculos avançam somente quando a diferença entre os valores de magnetização para cada sub-rede introduzidos inicialmente forem compatíveis com os valores calculados pelo algoritmo. A figura (17), apresenta um esquema ilustrativo sobre o procedimento numérico realizado para os cálculos de magnetização e entropia do modelo anisotrópico.

A partir da descrição do modelo e dos métodos computacionais para sua resolução, o enfoque do trabalho será os resultados dos modelos descritos nesta seção.

4 RESULTADOS

4.1 Modelo antiferromagnético isotrópico 2D aplicado ao sistema $GdN_{1-x}O_x$

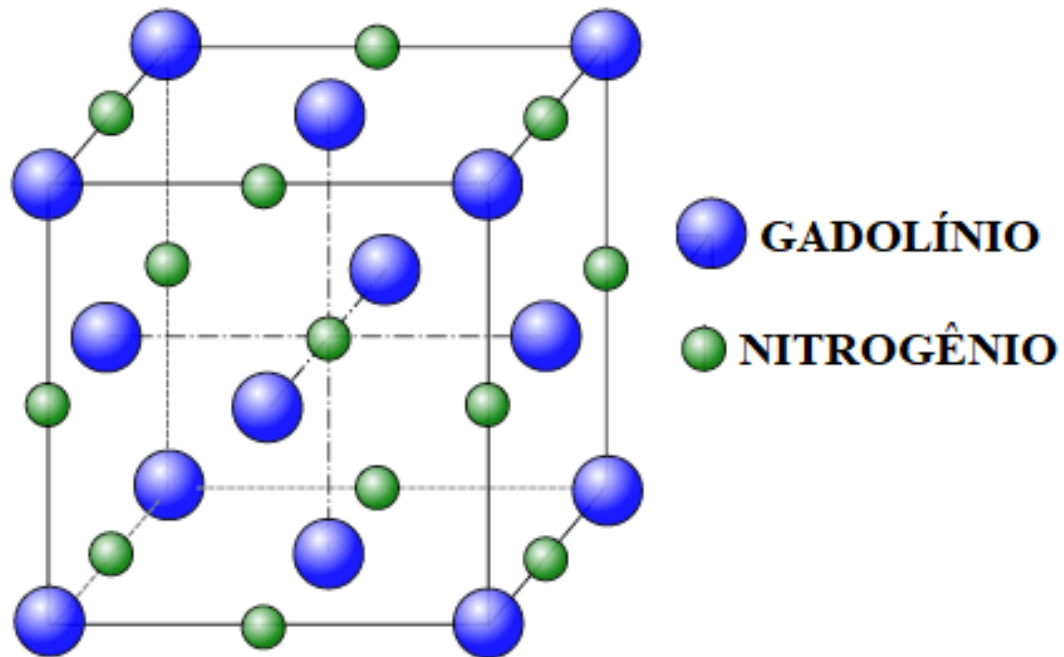
Nesta seção, será feita a simulação teórica do monocristal $GdN_{1-x}O_x$ descritos no artigo *MAGNETIC INTERACTION IN GdN AND GdN_{1-x}O_x* escrito por Wachter e Kaldis (WACHTER P.; KALDIS, 1980). A motivação para o estudo teórico desse sistema, está associado ao baixo valor da temperatura de Néel, e portanto, pode ser usado como material refrigerante em refrigeradores magnéticos para a liquefação de substâncias com baixo ponto de ebulição, como o caso do hidrogênio (NAKAGAWA T.; SAKO, 2006). A estrutura cristalina do GdN é cúbica de face centrada Análoga ao cloreto de sódio (LI D.X.; HAGA, 1994), e está representada pela figura (18).

No artigo, os autores discutem que, experimentalmente, foi obtida uma amostra de GdN policristalino com alta densidade e que a difração de raios X mostrou uma fase única de GdN do tipo $NaCl$, com uma constante de rede à temperatura ambiente que é quase o mesmo que o valor do melhor GdN estequiométrico de um monocristal relatado por Wachter e Kaldis (WACHTER P.; KALDIS, 1980).

Na discussão dos resultados obtidos por Wachter e Kaldis, eles identificam os mecanismos supertroca e a interação RKKY como responsáveis pelo acoplamento magnético do sistema $GdN_{1-x}O_x$. O valor de x indica a concentração de oxigênio no sistema e com o aumento dessa concentração, a interação entre os primeiros vizinhos da rede (antiferromagnético) se fortalece enquanto a interação entre os segundos vizinhos da rede (ferromagnético) diminui de intensidade. Nesse artigo eles estimaram a temperatura de Néel (T_N) a partir do ponto de inflexão do gráfico da susceptibilidade inicial versus temperatura e a concentração dos elétrons livres (n/Gd) foi estimada a partir dos métodos independentes de ressonância plasmática dos transportadores livres e efeito hall. Esses dados retirados do artigo estão representados na tabela (3) a seguir.

O objetivo aqui é descrever o sistema $GdN_{1-x}O_x$ através do modelo antiferromagnético na aproximação de campo médio, discutido na seção 3.3 deste trabalho. O primeiro passo para a descrição teórica do composto analisado experimentalmente por Wachter e Kaldis, é estimar os parâmetros de troca entre os primeiros e segundos vizinhos. Para alcançar esse objetivo, foi necessário o uso das expressões (100) e (104) os valores experimentais de T_N para cada composto, cujos valores estão apresentados na tabela (3) e posteriormente, escolher um ponto do gráfico experimental magnetização versus campo magnético para obter o parâmetro de troca entre os segundos vizinhos. Com esse resultado aliado ao valor de T_N , obtém-se λ_1 e conseqüentemente, as estimativas teóricas foram a partir de todas as medidas experimentais do sistema $GdN_{1-x}O_x$. Os parâmetros

Figura 18 - Estrutura cristalina do GdN



Legenda: As esferas azuis representam átomos de gadolínio e as esferas verdes representam os átomos de nitrogênio

Fonte: O autor, 2020.

Tabela 3 - Valores obtidos experimentalmente para a temperatura de Néel e para a concentração de elétrons livres

Composto	T_N	n/Gd
GdN	40	0,060
$GdN_{0,96}O_{0,04}$	40	0,073
$GdN_{0,86}O_{0,14}$	25	0,195
$GdN_{0,75}O_{0,25}$	23	0,220

Legenda: Valores de T_N obtidos experimentalmente a partir do ponto de inflexão do gráfico da susceptibilidade inicial versus temperatura e a concentração dos transportadores livres foi estimada a partir dos métodos independentes de ressonância plasmática dos transportadores livres e efeito hall.

Fonte: WACHTER P.; KALDIS, 1980, p.1

Tabela 4 - Parâmetros de troca ajustados para o sistema $GdN_{1-x}O_x$.

Composto	λ_1 (meV)	λ_2 (meV)
GdN	-0,014	0,641
$GdN_{0,96}O_{0,04}$	-0,016	0,639
$GdN_{0,86}O_{0,14}$	-0,147	0,262
$GdN_{0,75}O_{0,25}$	-0,191	0,186

Legenda: Com os valores para T_N disponíveis nos dados experimentais de Wachter e Kaldis (WACHTER P.; KALDIS, 1980) e a simulação teórica das curvas $M \times \mu_0 H$ para cada composto, foi estimado o parâmetro de troca entre os primeiros e segundos vizinhos.

Fonte: O autor, 2020.

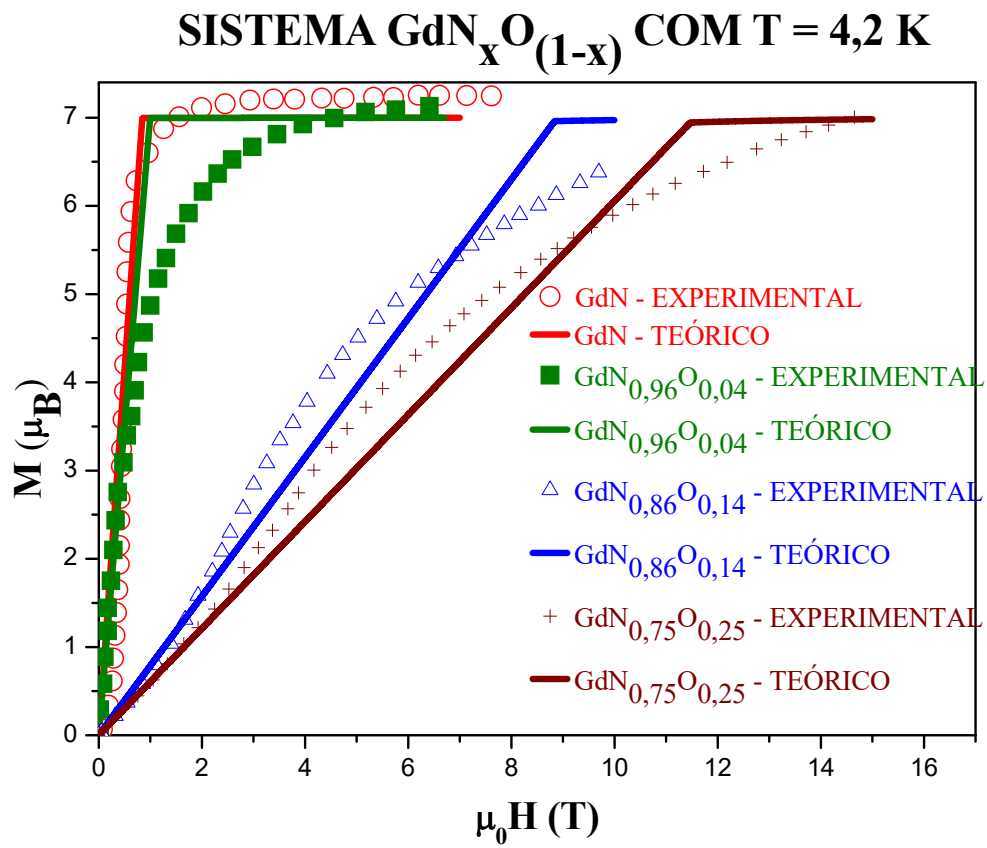
de troca entre os primeiros e segundos vizinhos como apresenta a tabela (4).

Os valores da magnetização em função do campo aplicado para a temperatura fixa de 4,5 K obtidos experimentalmente para a projeção da magnetização na direção do campo aplicado estão representados no gráfico da figura (19), juntamente com as curvas teóricas para cada composto. Esses resultados foram obtidos utilizando a equação (95) e o algoritmo de autoconsistência representado na figura (16) e alterando somente, que a temperatura é fixada e o campo magnético que é alterado.

O parâmetro de troca entre os primeiros vizinhos (λ_1), foi estimado teoricamente utilizando a equação (104) e os dados experimentais do gráfico $M \times \mu_0 H$. De posse do valor da magnetização de saturação e seu correspondente valor de campo magnético, substitui-se esse par na expressão (104). Como o sistema é a base de gadolínio, e esse sendo o único responsável pelo magnetismo do sistema $GdN_{1-x}O_x$. Portanto, o momento angular total e o fator de Landè do gadolínio foram utilizados, ambos representados na tabela (2), para a obtenção dos resultados teóricos do sistema $GdN_{1-x}O_x$. A partir da determinação de λ_1 , obtém-se λ_2 utilizando a equação (100). Os parâmetros de troca estimados teoricamente do sistema $GdN_{1-x}O_x$, está apresentado na tabela (4).

Com a determinação do parâmetro de troca entre os primeiros e segundos vizinhos, fica evidentemente exposto que para baixas concentrações de oxigênio, o comportamento ferromagnético do sistema prevalece em relação ao comportamento antiferromagnético. Para essa conclusão, basta analisar o módulo dos parâmetros entre os primeiros e segundos vizinhos. Com $|\lambda_1| \ll |\lambda_2|$, o comportamento antiferromagnético é observado, contudo, o campo magnético de saturação, ou seja, o campo magnético a temperatura fixa em que os momentos magnéticos já estão alinhados com o campo externo é relativamente baixo, como está apresentado na figura (20). Com o aumento da concentração de oxigênio no composto, o módulo do parâmetro de troca entre os primeiros vizinhos aumenta enquanto o $|\lambda_2|$ vai diminuindo, portanto, ratificando que o sistema apresenta um

Figura 19 - Comparação entre as curvas experimentais e teóricas do gráfico magnetização versus campo magnético para o composto $GdN_{1-x}O_x$



Legenda: Para cada concentração de oxigênio (x), foi obtido experimentalmente um gráfico $M \times \mu_0 H$ por Wachter e Kaldis (WACHTER P.; KALDIS, 1980). E para cada gráfico experimental foi feita uma simulação teórica da mesma curva.

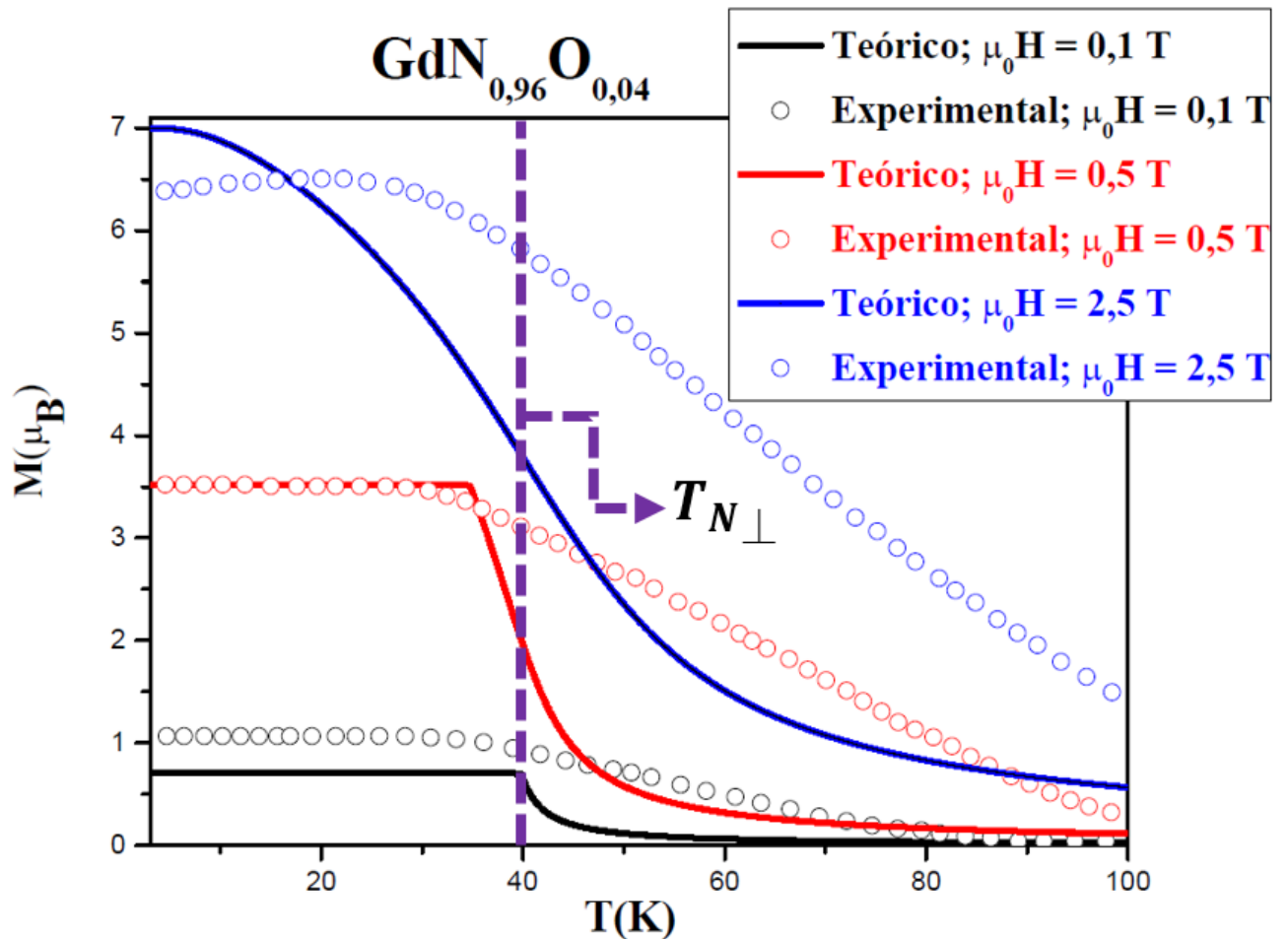
Fonte: O autor, 2020.

aumento do comportamento antiferromagnético a medida que se aumenta a concentração de oxigênio do sistema, e como consequência, há um aumento do campo magnético de saturação da magnetização para a temperatura fixa. Observa-se porém uma discrepância entre as curvas teórica e experimental quando se aumenta a concentração de oxigênio. O alinhamento da magnetização das sub-redes na direção do campo aplicado apresenta um aspecto curvo para os dados experimentais que não foram observados nos dados teóricos. Uma justificativa para esse aspecto está na concentração de oxigênio. O modelo descrito na seção 3.3, usa a aproximação de campo médio e a integral de troca é aproximada para um valor constante e igual para os primeiros vizinhos (λ_1) e segundos vizinhos (λ_2). Essa aproximação pode não ser suficiente para descrever o comportamento com altas concentrações de oxigênio, pois com aumento de sua concentração acarreta no crescimento do mar de elétrons livres o que proporciona uma alteração na simetria da rede, de modo que não é possível garantir que os parâmetros de troca serão os mesmos para todos os primeiros e segundos vizinhos. Contudo, mesmo com essas limitações do modelo, é possível interpretar, a partir do parâmetro de troca, a "transição" do comportamento dominante ferromagnético para o comportamento dominante antiferromagnético quando é aumentada a concentração de oxigênio.

Para o composto $GdN_{0,96}O_{0,04}$, o artigo de Wachter e Kaldis apresentava uma curva experimental da magnetização em função da temperatura para os campos magnéticos de $0,1\ T$, $0,5\ T$ e $2,5\ T$. Assim, foi possível comparar os gráficos teórico e experimental para esse composto, como apresentado no gráfico da figura (20).

A configuração experimental do gráfico (20) é obtida teoricamente aplicando o campo na direção perpendicular as sub-redes, como apresenta a figura (13) – b) . Com o campo fixo, a magnetização em função da temperatura se mantém constante até a temperatura em que a magnetização das sub-redes estão totalmente alinhadas com o campo magnético $T_{N_{\perp}}$. As sub-redes sofrem um torque magnético na direção do campo, como foi apresentado na figura (15). O aumento da temperatura tende a desordenar o sistema enquanto o campo magnético contribui para o ordenamento dos momentos magnéticos na direção do campo aplicado. Para temperaturas maiores que $T_{N_{\perp}}$, a agitação térmica é grande o suficiente, de tal forma que o campo magnético, não pode ordenar mais o sistema e o aumento de temperatura faz com que a magnetização decaia. Comparando a curva teórica com a curva experimental, observa-se o comportamento antiferromagnético entre as faixas de temperatura $0,5\ K$ até $T_{N_{\perp}}$, a magnetização não se altera com o aumento de temperatura. Já na simulação teórica, para campos magnéticos de $0,1\ T$ e $0,5\ T$, a magnetização entre as temperaturas entre $0,5\ K$ até $T_{N_{\perp}}$, são concordantes e os valores de $T_{N_{\perp}}$ simulados teoricamente são um pouco maiores, mas próximos dos resultados experimentais. O mesmo vale para o valor da magnetização constante, que é próxima mas não é o mesmo da curva teórica, em que esta está situada um pouco abaixo

Figura 20 - Comparação entre as curvas experimentais e teóricas de magnetização versus temperatura para o composto $GdN_{0,96}O_{0,04}$



Legenda: As curvas apresentam a comparação da simulação teórica com os dados experimentais de $M \times T$ para campo fixo em $\mu_0 H = 0,1$ T, $\mu_0 H = 0,5$ T e $\mu_0 H = 2,5$ T aplicado na direção perpendicular aos momentos magnéticos dos íons da rede. As linhas cheias representam os resultados teóricos e os pontos representados por círculos vazados representam os dados experimentais obtidos por Wachter e Kaldis (WACHTER P.; KALDIS, 1980). A linha tracejada paralela ao eixo da magnetização indica que o valor de $T_{N\perp}$ diminui com a intensidade do campo magnético aplicado ao sistema.

Fonte: O autor, 2020.

da experimental para o campo de $0,1\ T$. Para o campo de $2,5\ T$, a simulação teórica indica que o sistema, para $T = 0\ K$, já se encontra alinhado com o campo magnético. Os dados experimentais ainda indicam o padrão antiferromagnético até uma temperatura em torno dos $25\ K$. Outro ponto a destacar é que após o valor de $T_{N\perp}$, o decaimento da magnetização em função da temperatura é mais acentuado para os dados teóricos do que os dados experimentais. Assim, a conclusão das simulações teóricas obtidas pelo modelo antiferromagnético com duas sub-redes podem ser consideradas uma boa aproximação, já que descrevem bem o perfil médio dos resultados experimentais.

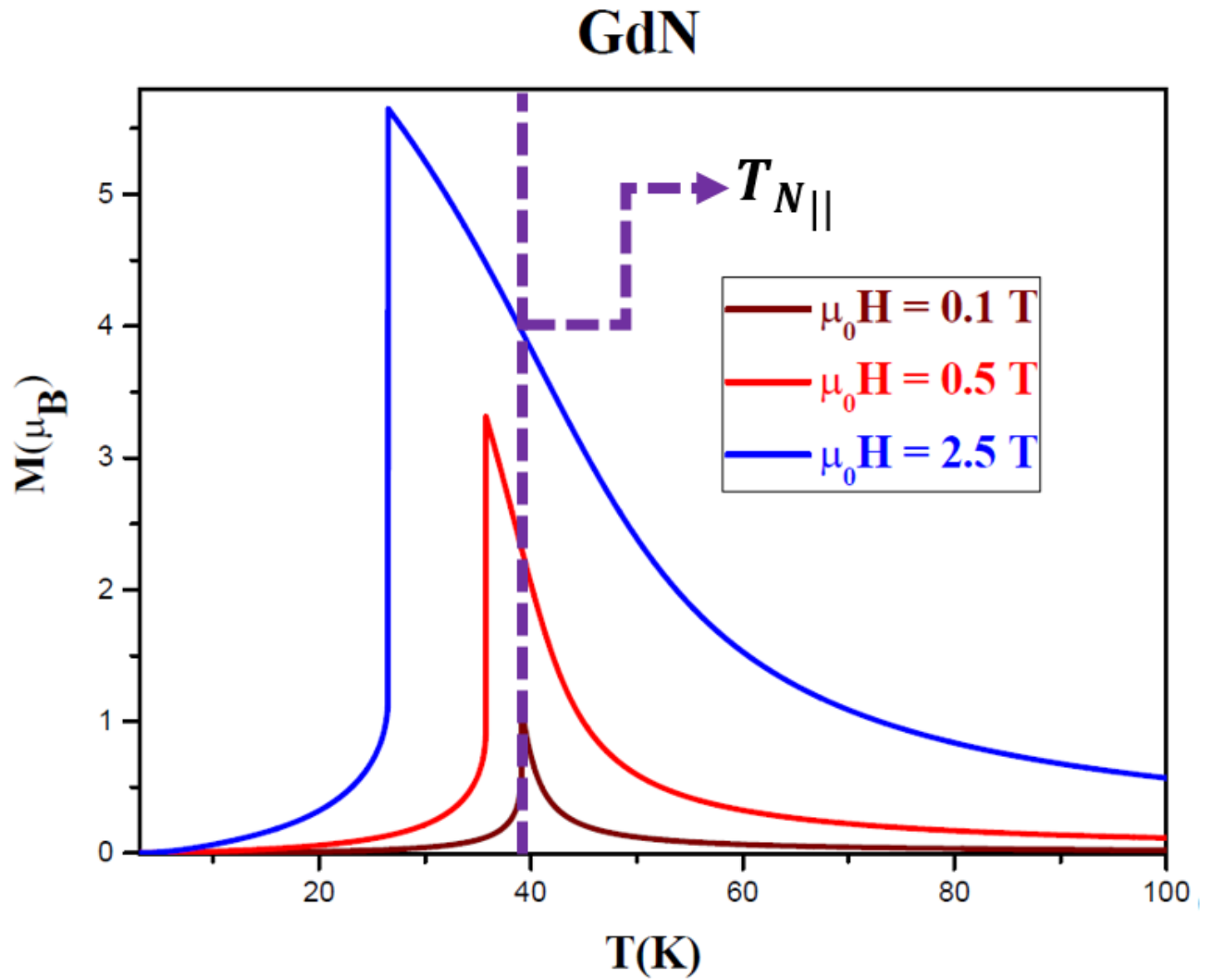
Retomando a análise dos gráficos das figuras (19) e (20), o modelo teórico discutido na seção 3.3, pode ser considerado uma boa aproximação para o composto $GdN_{1-x}O_x$, porém a medida que aumenta-se a concentração de oxigênio, o comportamento experimental afasta-se do comportamento teórico. O sistema considerado puro experimentalmente, foi aquele em que os resultados teóricos mais se aproximaram dos dados experimentais nas medidas de magnetização em função do campo com temperatura fixa em $4,5\ K$. Como os dados foram tomados para uma temperatura próxima do $0\ K$, é possível afirmar que o comportamento experimental desse composto estará mais concordante com a simulação teórica. Para este resultado, os gráficos da magnetização e variação de entropia em função da temperatura, o campo magnético sofreu variações de $0,1\ T$, $0,5\ T$ e $2,5\ T$ e a faixa de temperatura foi de $0,5\ K$ até $100\ K$. As direções consideradas para a aplicação do campo magnético serão as direções paralela e perpendicular aos momentos magnéticos dos íons.

4.1.1 Direção paralela - “*spin flip*”

Com a estimativa teórica dos parâmetros de troca entre os primeiros e segundos vizinhos, obtém-se, as características básicas do sistema na aproximação de campo médio discutido na seção 3.3. A primeira discussão, apresentada pelos gráficos das curvas de magnetização (figura (21)) e variação de entropia (figura (22)) em função da temperatura para esse composto, considera que o campo magnético aplicado está na direção paralela a direção dos momentos magnéticos dos íons, cujo sistema está descrito pela figura (13) – a).

Como foi apresentado nos gráficos, para temperaturas próximas do $0\ K$ com o campo aplicado, observa-se que não há magnetização resultante no sistema (figura (14) – a)). Contudo, aplicando-se o campo magnético ao sistema e verificando o aumento da temperatura, observa-se que a magnetização do sistema também aumenta. Esse aumento da magnetização deve-se ao “*spin flip*” (figura (14) – b)) onde a magnetização da sub-rede, cujos momentos magnéticos estão no sentido contrário a aplicação do campo magnético, vai se orientando na direção do campo a medida que a temperatura do sistema aumenta.

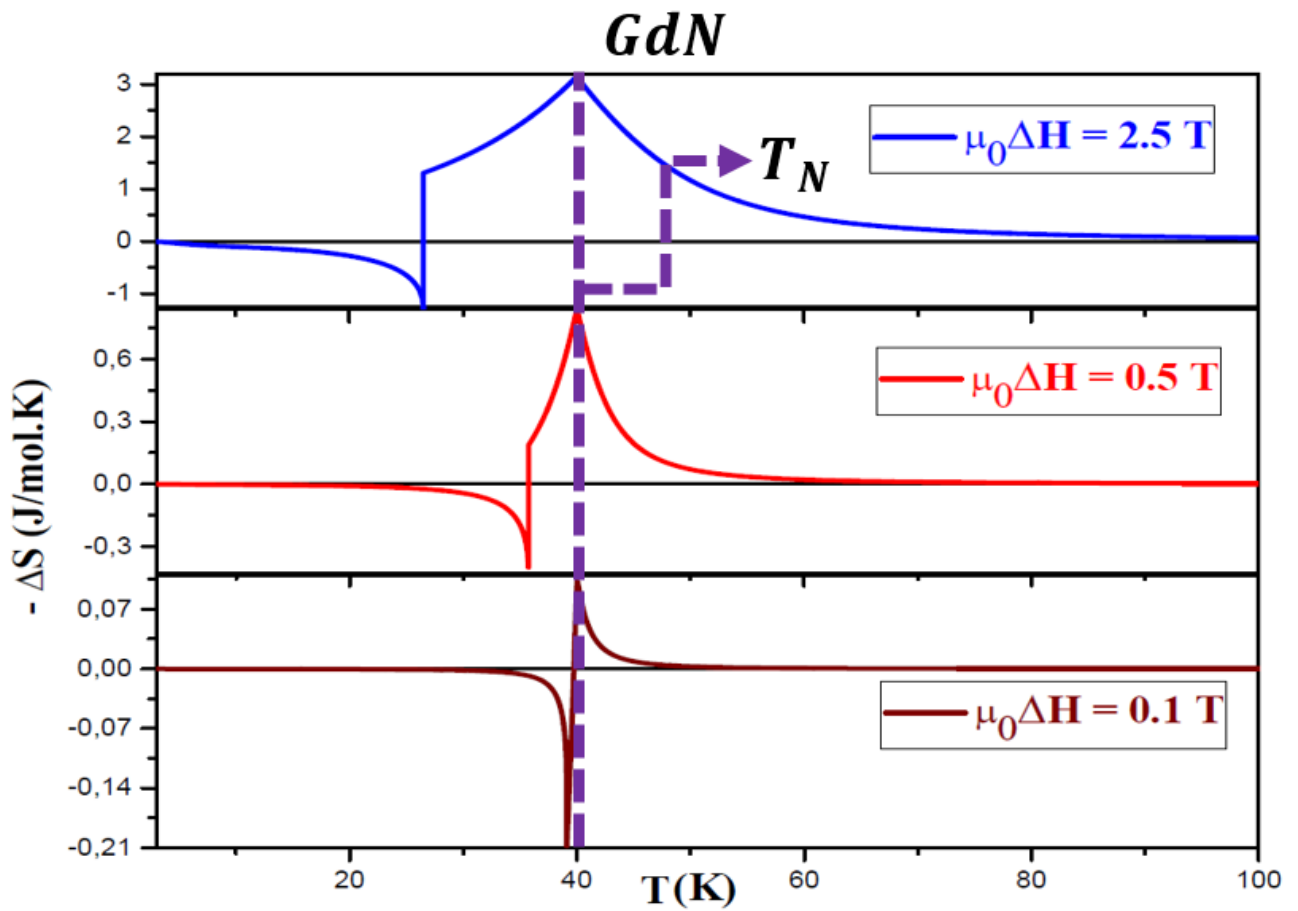
Figura 21 - Gráfico da magnetização versus temperatura para o sistema *GdN* com campo aplicado na direção paralela as sub-redes



Legenda: As curvas apresentam a simulação teórica das curvas $M \times H$ para campos magnéticos fixos. A linha tracejada e paralela ao eixo da magnetização representa como o valor de $T_{N||}$ diminui a medida que se aumenta a intensidade do campo magnético.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 22 - Gráfico da variação de entropia versus temperatura para o sistema GdN com campo aplicado na direção paralela as sub-redes



Legenda: As curvas apresentam a simulação teórica das curvas $\Delta S \times T$ para variações de campos magnéticos fixas aplicado na direção paralela a direção dos momentos magnéticos dos íons. A linha tracejada e paralelas ao eixo da variação de entropia representa o valor de T_N , respectivamente.

Fonte: O autor, 2020.

Em $T_{N_{\parallel}}$ a magnetização das duas sub-redes estão totalmente alinhadas na direção do campo magnético aplicado (figura (14) – c)), gerando uma maior contribuição para a magnetização. Após esse valor de temperatura a agitação térmica torna-se cada vez mais intensa de modo que o desordenamento dos momentos magnéticos prevalece e a magnetização começa a diminuir.

A variação de entropia depende da derivada da magnetização em função da temperatura para campo fixo, como foi apresentado pela equação (20). Como a magnetização cresce até o valor de $T_{N_{\parallel}}$, a variação da entropia do sistema decresce, portanto, o efeito magnetocalórico é inverso até $T_{N_{\parallel}}$. Nessa temperatura, a magnetização da sub-rede está alinhada com a direção do campo magnético aplicado. Para os resultados simulados para o GdN puro, o parâmetro de troca entre os primeiros vizinhos é muito pequeno comparado ao parâmetro de troca entre os segundos vizinhos, portanto, favorecendo a interação ferromagnética. Assim, o “*spin flip*”, para os valores de campo magnético apresentados no gráfico $M \times T$, é possível observar uma descontinuidade na magnetização de modo que ela é observada também no gráfico $\Delta S \times T$, como pode ser observado na figura (24).

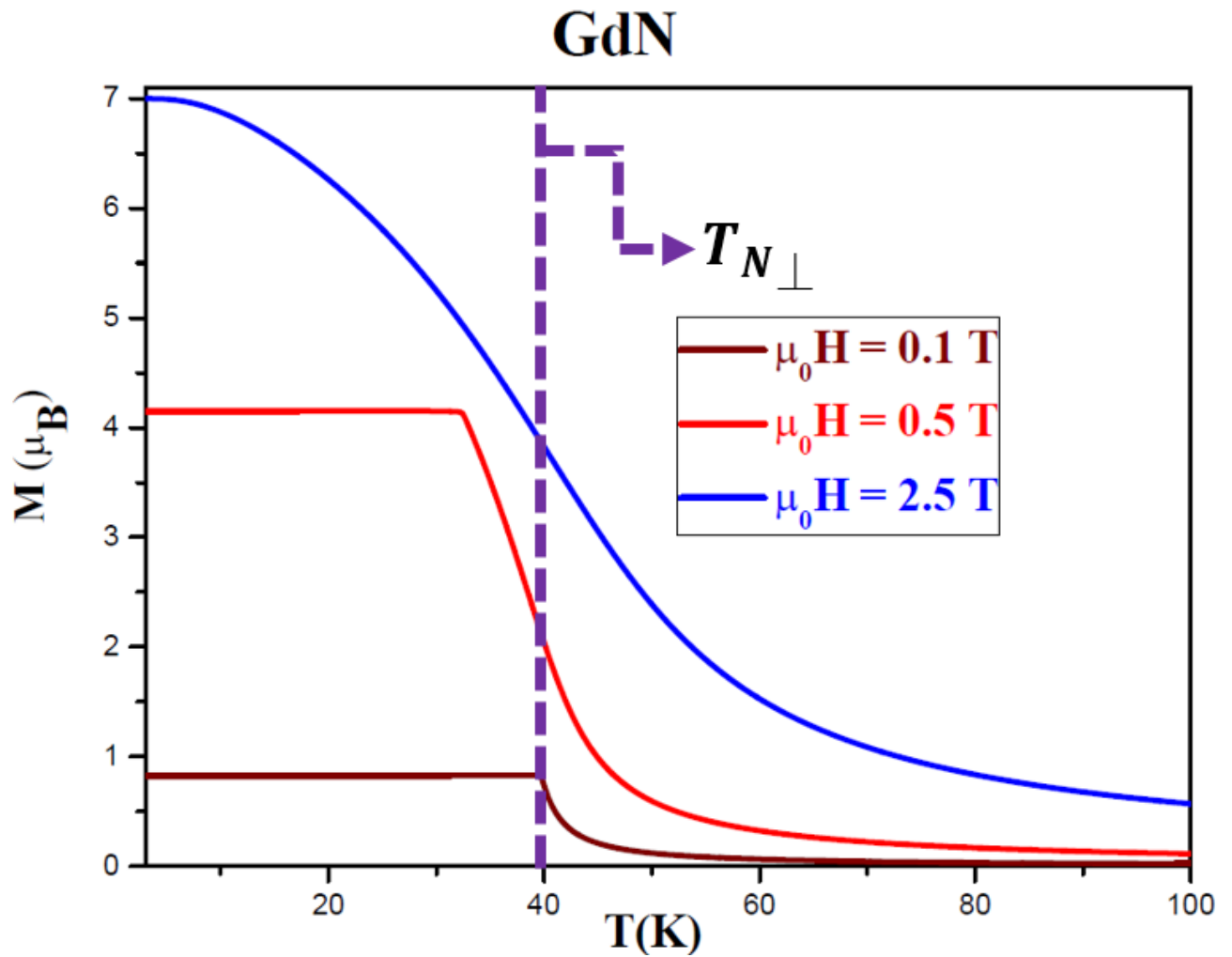
A explicação física dos resultados obtidos está na competição entre o campo magnético, que tende a diminuir a desordem do sistema, e o acréscimo na temperatura que tende a aumentar a desordem do sistema devido a intensificação da agitação térmica. Até a temperatura de $T_{N_{\parallel}}$, esse ordenamento devido ao campo magnético prevalece em relação ao desordenamento provocado pelo aumento da temperatura. A magnetização do sistema aumenta, pois a magnetização da sub-rede, cujos magnéticos estão no sentido contrário ao sentido do campo magnético aplicado, tende a se alinhar com o campo provocando um aumento na magnetização e uma diminuição na entropia. Após o valor de temperatura $T_{N_{\parallel}}$, o campo magnético não consegue ordenar mais o sistema prevalecendo a desordem provocada pelo aumento da temperatura, e, como consequência, a magnetização começa a decrescer com a temperatura e a variação de entropia aumenta até o valor T_N . A partir dessa temperatura, a variação de entropia do sistema começa a decrescer e se anulando para temperaturas mais altas.

4.1.2 Direção perpendicular - “*spin flop*”

Considerando agora a situação em que o campo magnético aplicado é perpendicular à direção dos momentos magnéticos dos íons das sub-redes magnéticas cujo sistema está descrito pela figura (13) – b). Os gráficos das figuras (23) e (24) representam a magnetização e variação de entropia em função da temperatura, respectivamente.

Analizando o gráfico $M \times T$, da figura (23), observa-se que a magnetização é constante até o valor de $T_{N_{\perp}}$ para $\mu_0 H = 0,1 T$ e $0,5 T$. $\mu_0 H = 2,5 T$, os momen-

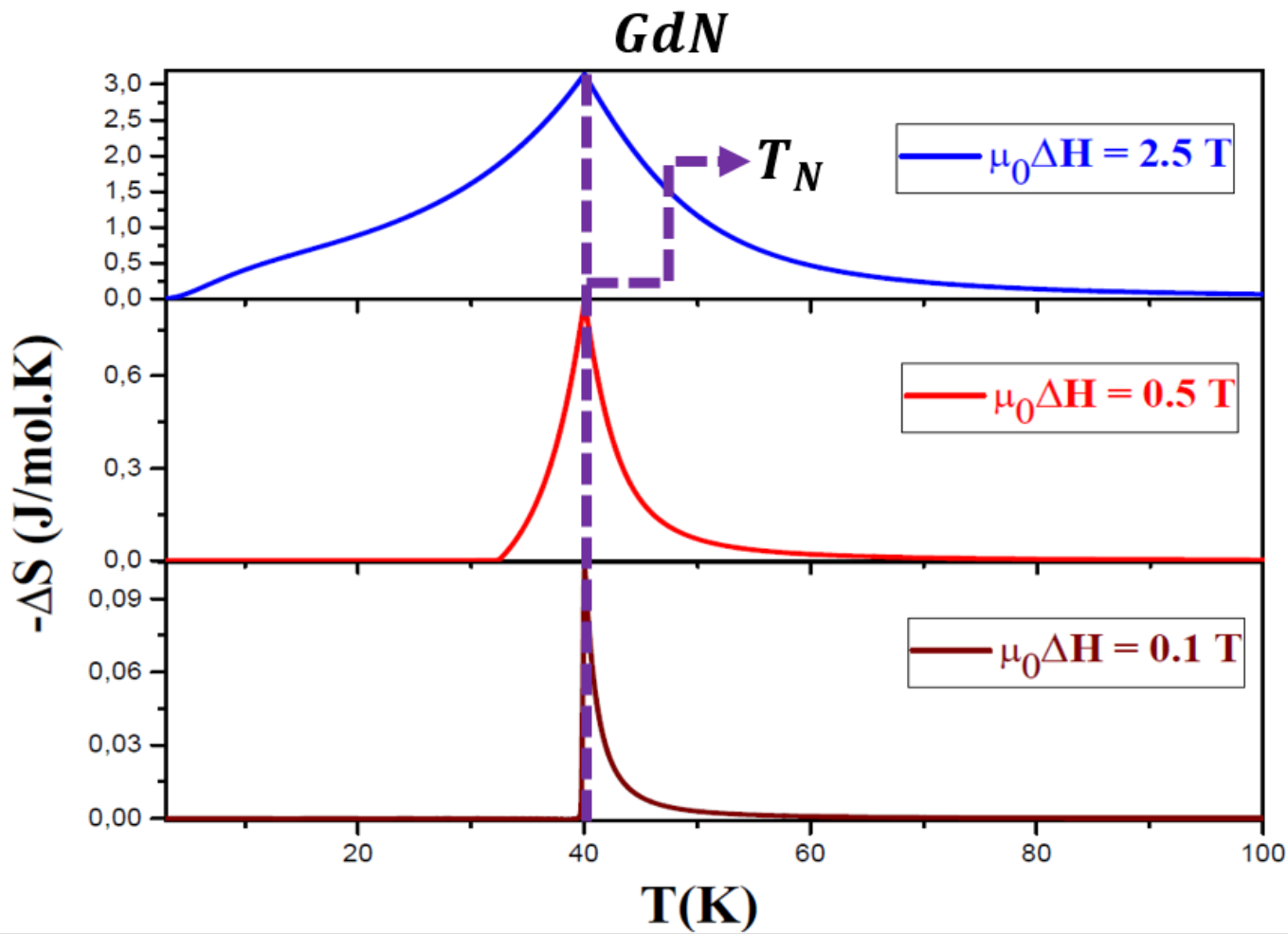
Figura 23 - Gráfico da magnetização versus temperatura para o sistema GdN com campo aplicado na direção perpendicular as sub-redes



Legenda: As curvas apresentam a simulação teórica das curvas $M \times H$ para campos magnéticos fixos. A linha tracejada e paralela ao eixo da magnetização representa como o valor de $T_{N\perp}$ diminui a medida que se aumenta a intensidade do campo magnético.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 24 - Gráfico da variação de entropia versus temperatura para o sistema GdN com campo aplicado na direção perpendicular as sub-redes



Legenda: As curvas apresentam a simulação teórica das curvas $\Delta S \times T$ para variações de campos magnéticos fixas aplicado na direção perpendicular a direção dos momentos magnéticos dos íons.

A linha tracejada e paralela ao eixo da variação de entropia representam o valor de T_N .

Fonte: O autor, 2020.

tos magnéticos estão totalmente alinhados na direção do campo aplicado para valores de temperatura próximos do 0 K . Analisando a figura (15), o campo aplicado está orientando os momentos magnéticos dos íons para a sua direção, provocando um torque das sub-redes. Portanto, a magnetização resultante das sub-redes podem ser decompostas nas direções paralela e perpendicular ao campo aplicado. Como as sub-redes são idênticas, seus momentos magnéticos são antiparalelos antes da aplicação do campo e destacando que não há uma direção preferencial do sistema e, portanto, com a aplicação do campo, a componente paralela das magnetizações das sub-redes possuem o mesmo módulo, direção e sentido do campo aplicado. O valor da magnetização resultante em unidades de μ_B é dado pela equação (104), mostrando que a magnetização não depende da temperatura mas somente do campo aplicado. Já a componente perpendicular da magnetização em relação ao campo aplicado, possui o mesmo módulo, direção mas sentidos contrários. Portanto, não há contribuição das componentes perpendicular das sub-redes na magnetização resultante. Observa-se também, que a medida que aumenta-se a intensidade do campo magnético, o valor de $T_{N_\perp}$ diminui, assim, para campos magnéticos mais intensos o valor de $T_{N_\perp}$ tende a diminuir até que o sistema já esteja sempre alinhado para temperaturas próximas do 0 K . Após o valor de $T_{N_\perp}$, a magnetização decai com o aumento da temperatura, pois, como o campo magnético não consegue mais ordenar o sistema, o aumento da temperatura começa a desordenar todo o sistema, provocando a queda da magnetização.

A variação de entropia depende da derivada da magnetização em função da temperatura para campo fixo, como foi apresentado pela equação (20). Para temperaturas menores ou iguais à T_R , como discutido acima, a magnetização é constante em função da temperatura, portanto, a derivada da magnetização em função da temperatura é nula, como é observado no gráfico (24), o valor de ΔS até o valor de $T_{N_\perp}$ é nula. Neste caso, pode-se destacar que o desordenamento causado pelo aumento da temperatura é compensado pelo ordenamento provocado pela aplicação do campo magnético. Após o valor de $T_{N_\perp}$, os momentos magnéticos das sub-redes estão alinhados com o campo, e, portanto, a desordem provocada pelo aumento da temperatura prevalece, provocando um aumento da temperatura até a temperatura de Néel. Após o valor de T_N , a variação de entropia começa a decair se anulando para valores mais altos de temperatura.

4.1.3 Comparação dos resultados de “*spin flip*” e “*spin flop*” para o GdN

Após a discussão dos resultados do campo aplicado na direção paralela e perpendicular a direção dos momentos magnéticos das sub-redes, observa-se que para o valor de campo magnético de $2,5\text{ T}$, a magnetização já apresenta um comportamento ferromagnético para esse valor de campo, quando este está aplicado na direção perpendicular (figura (23)) enquanto ainda é observado o comportamento ferromagnético para o campo

Tabela 5 - Valores de $T_{N_{\parallel}}$ e $T_{N_{\perp}}$ em função do campo aplicado nas direções paralelas e perpendicular

Campo Magnético	$T_{N_{\parallel}}$	$T_{N_{\perp}}$
0,1	39,5 K	39,5 K
0,3	37,5 K	37,5 K
0,5	36,0 K	30,5 K
0,6	35,5 K	28,0 K
0,7	35,5 K	21,5 K
0,8	34,0 K	13,0 K
1,0	36,0 K	—
2,5	26,5 K	—

Legenda: A tabela indica como os valores de $T_{N_{\parallel}}$ e $T_{N_{\perp}}$ diminui com o aumento da intensidade do campo aplicado. Pode se destacar também que o valor de $T_{N_{\parallel}} > T_{N_{\perp}}$.

Fonte: O autor, 2020.

aplicado na direção paralela as sub-redes (figura (21)). A tabela (5) apresenta os valores de T_R para o campo aplicado na direção paralela e perpendicular as sub-redes magnéticas.

Pode-se destacar da tabela que, ao fixar o módulo do campo aplicado, os valores de $T_{N_{\perp}}$ são menores que $T_{N_{\parallel}}$. A explicação dessa observação está relacionada a direção paralela a sub-rede ser uma direção bem específica do sistema, e que nela somente os momentos magnéticos de uma sub-rede estão ordenando na direção do campo magnético aplicado. Na direção perpendicular, as duas sub-redes estão sofrendo um torque na direção do campo magnético aplicado, portanto, o valor do campo magnético de saturação do sistema diminui com o valor da temperatura. O composto GdN puro, para o campo magnético aplicado na direção perpendicular das sub-redes e de módulo em torno de 1,0 T, já encontra-se orientado na direção do campo aplicado para temperaturas próximas do 0 K. Para o campo magnético aplicado na direção paralela aos momentos magnéticos dos íons, o sistema já está orientado para temperaturas próximas ao 0 K para o módulo do campo aplicado em torno de 10,0 T. Para os campos entre 0,1 T e 0,3 T, não há alteração no valor de T_R e é muito próximo do valor de T_N , indicando que a contribuição do campo magnético para a magnetização é relativamente pequena, concordando com as análises dos gráficos de $M \times T$ para as direções paralela e perpendicular (figuras (23) e (21)).

A direção paralela apresenta uma transição de fase de primeira ordem, sendo essa a melhor opção para o efeito magnetocalórico, pois apresenta uma variação de entropia diferente de zero entre $0 K \leq T \leq T_{N_{\parallel}}$. Entretanto, essa direção é muito particular do sistema, e de difícil acesso experimental, e tomando a média das direções, o resultado mais provável é o resultado apresentado com o campo aplicado na direção perpendicular as sub-redes (ALHO, 2011).

Para o efeito magnetocalórico, a direção perpendicular não é uma direção interessante para a aplicação do campo, pois a variação de entropia do sistema é nula para temperaturas menores que $T_{N\perp}$ e, portanto, como ΔS é nulo, do ponto de vista teórico, essa direção não é apropriado para o EMC.

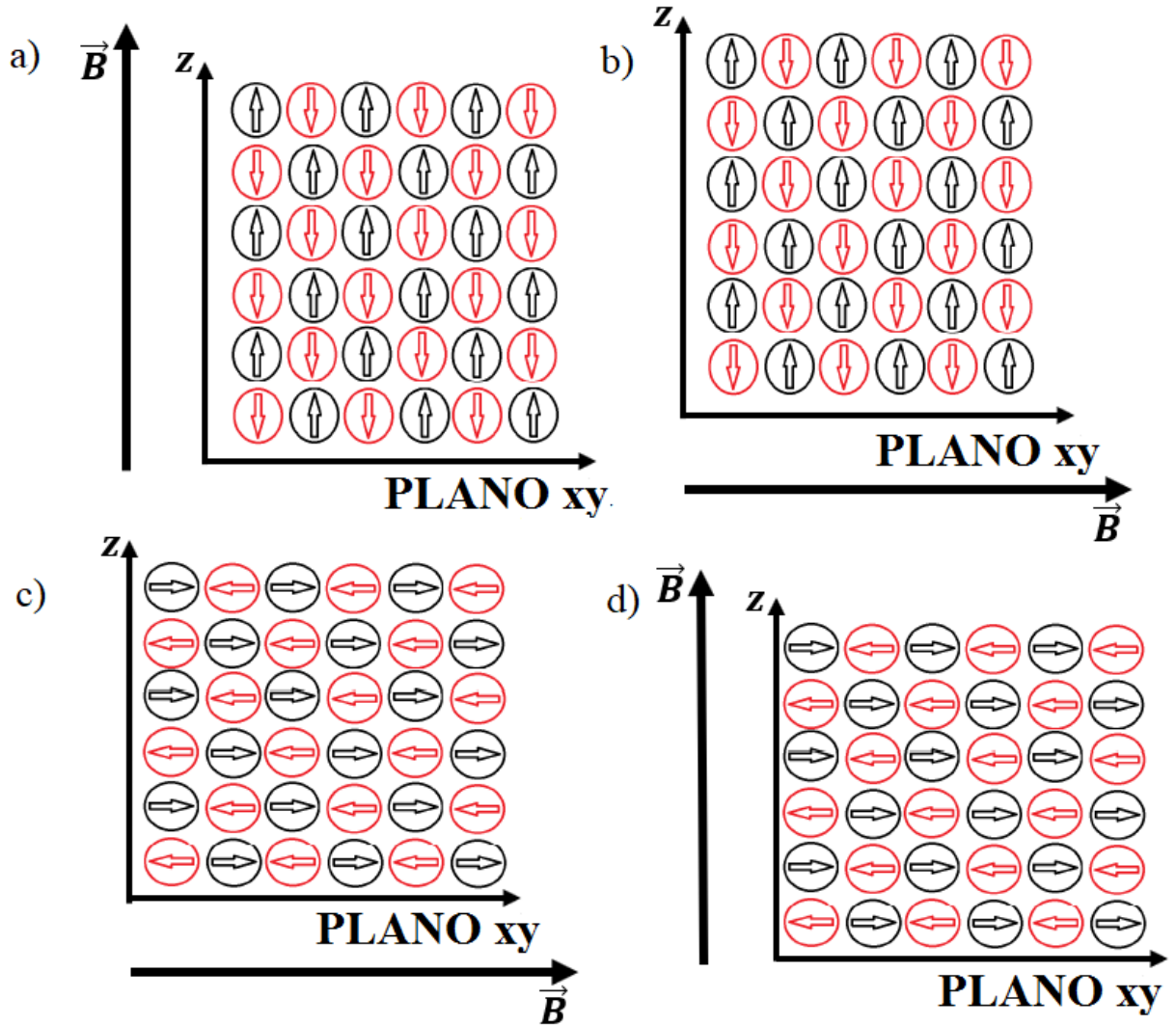
4.2 Modelo antiferromagnético 2D com anisotropia uniaxial

Na seção 3.4 foi descrito o modelo teórico de um sistema antiferromagnético com anisotropia uniaxial. O objetivo nesta seção, é apresentar os resultados de magnetização e variação de entropia em função da temperatura para um sistema antiferromagnético anisotrópico e posteriormente, uma aplicação do modelo nos resultados experimentais obtidos por Kim e Sung (KIM M.S.; SUNG, 2011) em seu trabalho *Giant reversible anisotropic magnetocaloric effect in an antiferromagnetic EuFe_2As_2 single crystal*. No filme fino de EuFe_2As_2 , a direção do plano da placa é a direção de fácil magnetização enquanto a direção perpendicular a esse plano é de difícil magnetização (KIM M.S.; SUNG, 2011). Como justificativa para essa anisotropia de forma, foi necessário a inclusão do termo $D.J_Z^2$ no hamiltoniano (105), como foi mencionado na seção 3.4, de modo que o sistema possua uma direção de fácil magnetização. Se o valor de D é positivo, a direção de fácil magnetização é a direção z e se o valor de D é negativo, a direção de fácil magnetização é o plano xy . A escolha da direção de fácil magnetização, resulta, que, sem o campo magnético aplicado, os momentos magnéticos dos íons que compõem o sistema estão alinhados na direção de fácil magnetização para temperaturas próximas do 0 K. A figura (25) representa as possíveis configurações teóricas para o sistema com anisotropia axial.

Como no composto EuFe_2As_2 temos a presença do íon magnético Eu^{2+} , teremos $J = 7/2$ (KIM M.S.; SUNG, 2011), que é o mesmo valor de momento angular total para o gadolínio, portanto, as simulações teóricas foram feitas utilizando como sistemas a base de gadolínio cujos parâmetros do sistema para a obtenção dos resultados estão apresentados na tabela (6). Vale ressaltar ainda que experimentalmente foi observado que o íon de Fe não apresenta contribuição relevante para o magnetismo do sistema (KIM M.S.; SUNG, 2011).

Os resultados teóricos obtidos foram a magnetização das sub-redes, a magnetização resultante e a entropia em função da temperatura, primeiramente com campo magnético fixo e variando o módulo do parâmetro de anisotropia D . Posteriormente, os mesmos gráficos foram construídos, mas mantendo fixo o módulo do parâmetro de anisotropia D e variando a intensidade do campo magnético aplicado. Para ambos os resultados, o campo magnético aplicado está ou na direção de fácil magnetização ou na direção de

Figura 25 - Possíveis configurações teóricas para o sistema com anisotropia axial



Legenda: Nas configurações a) e b), a direção de fácil magnetização é a direção z e o campo magnético aplicado pode estar na direção fácil a) e na direção de difícil magnetização b). Nas configurações c) e d), a direção de fácil magnetização é o plano xy e o campo magnético aplicado pode estar na direção fácil c) e na direção de difícil magnetização d).

Fonte: O autor, 2020.

Tabela 6 - Valores das variáveis para a análise dos resultados teóricos do modelo

Variáveis de entrada	Valores
J_A, J_B	$7/2$
g_A, g_B	2
D_A, D_B	$0 \leq D_A = D_B \leq 0,12meV$
λ_1	$-0,100meV$
λ_2	$0,400meV$
$\mu_0 \vec{H} $	$1T \leq \mu_0 \vec{H} \leq 5T$
Temperatura (T)	$3K \leq T \leq 60K$

Legenda: A tabela indica as variáveis de entrada para a obtenção dos resultados do modelo antiferromagnético com anisotropia uniaxial

Fonte: O autor, 2020.

difícil magnetização.

Outro resultado a ser apresentado neste trabalho é o gráfico da diferença de ΔS entre as direções fácil e difícil em função do campo magnético. Será mostrado que, sem o termo de anisotropia essa diferença é nula e a medida que se aumenta o módulo do parâmetro D , mantendo fixo o campo aplicado, essa diferença aumenta.

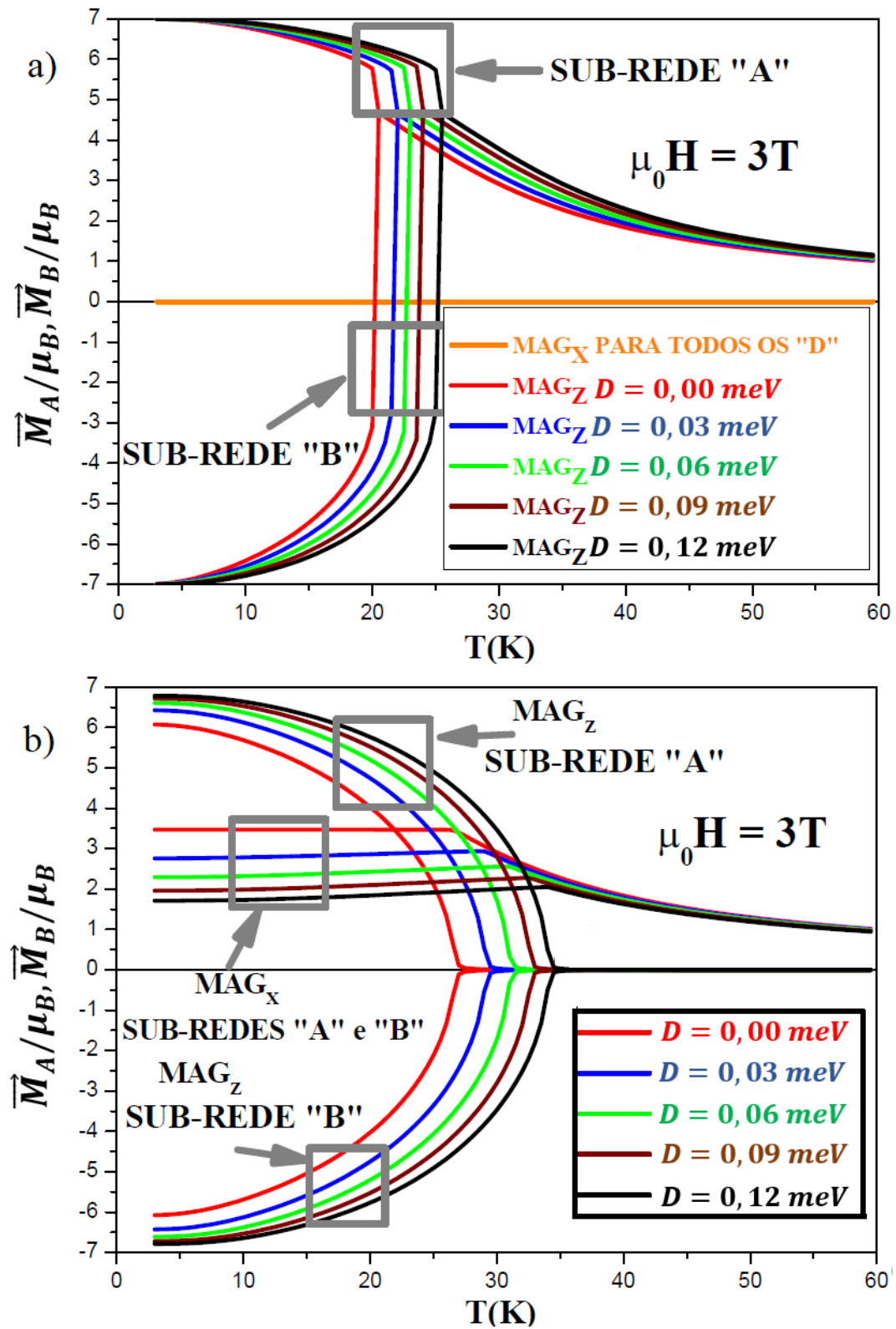
4.2.1 A influência do parâmetro D no sistema antiferromagnético com $\mu_0 |\vec{H}|$ fixo

Para os resultados apresentados neste tópico, os gráficos construídos foram feitos considerando o parâmetro de anisotropia positivo e negativo. O primeiro resultado a ser apresentado é a magnetização das sub-redes em função da temperatura com o campo aplicado na direção de fácil e difícil magnetização considerando o eixo z como a direção de fácil magnetização, como mostra a figura (26) como também considerando o plano xy como a direção de fácil magnetização, como mostra a figura (27).

Através da análise das figuras (26) e (27), a ideia do “*spin flip*” e “*spin flop*” discutido na seção 3 e 4 pode ser usada aqui para a interpretação física do resultado.

Considerando primeiro o campo magnético aplicado na direção de fácil magnetização, observa-se que com o aumento da temperatura a sub-rede que está orientada no sentido antiparalelo ao sentido do campo aplicado tende a se orientar no mesmo sentido do campo aplicado (“*spin flip*”). Se o campo magnético é muito intenso, pode-se observar uma transição de primeira ordem caracterizada por uma descontinuidade no gráfico magnetização versus temperatura, como apresenta o gráfico (28).

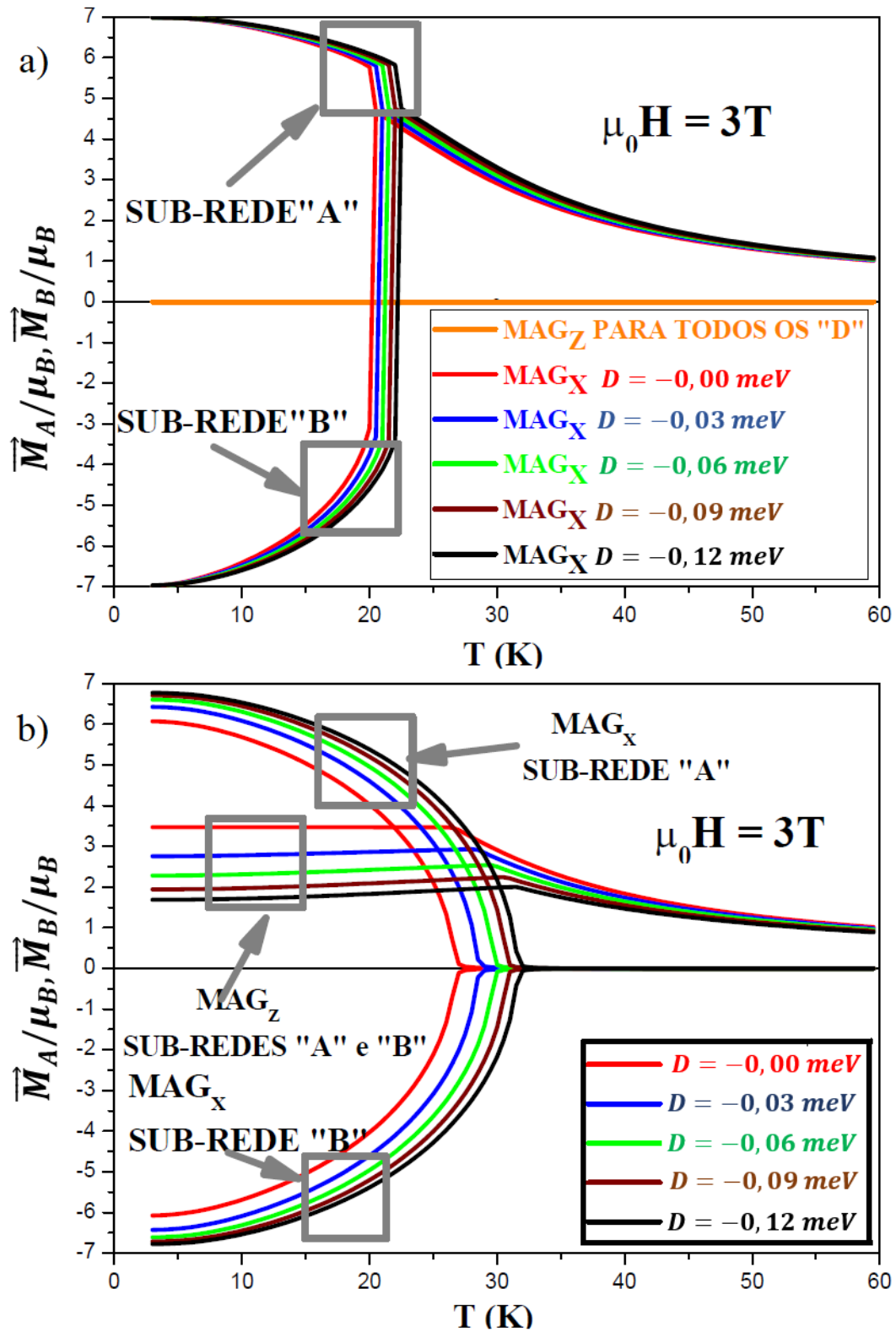
Figura 26 - Magnetização das sub-redes em função da temperatura com campo fixo com o eixo z sendo a direção de fácil magnetização



Legenda: a) O campo magnético aplicado está na direção de fácil (o eixo z) magnetização. b) O campo magnético aplicado está na direção de difícil(o plano xy) magnetização .

Fonte: O autor, 2020.

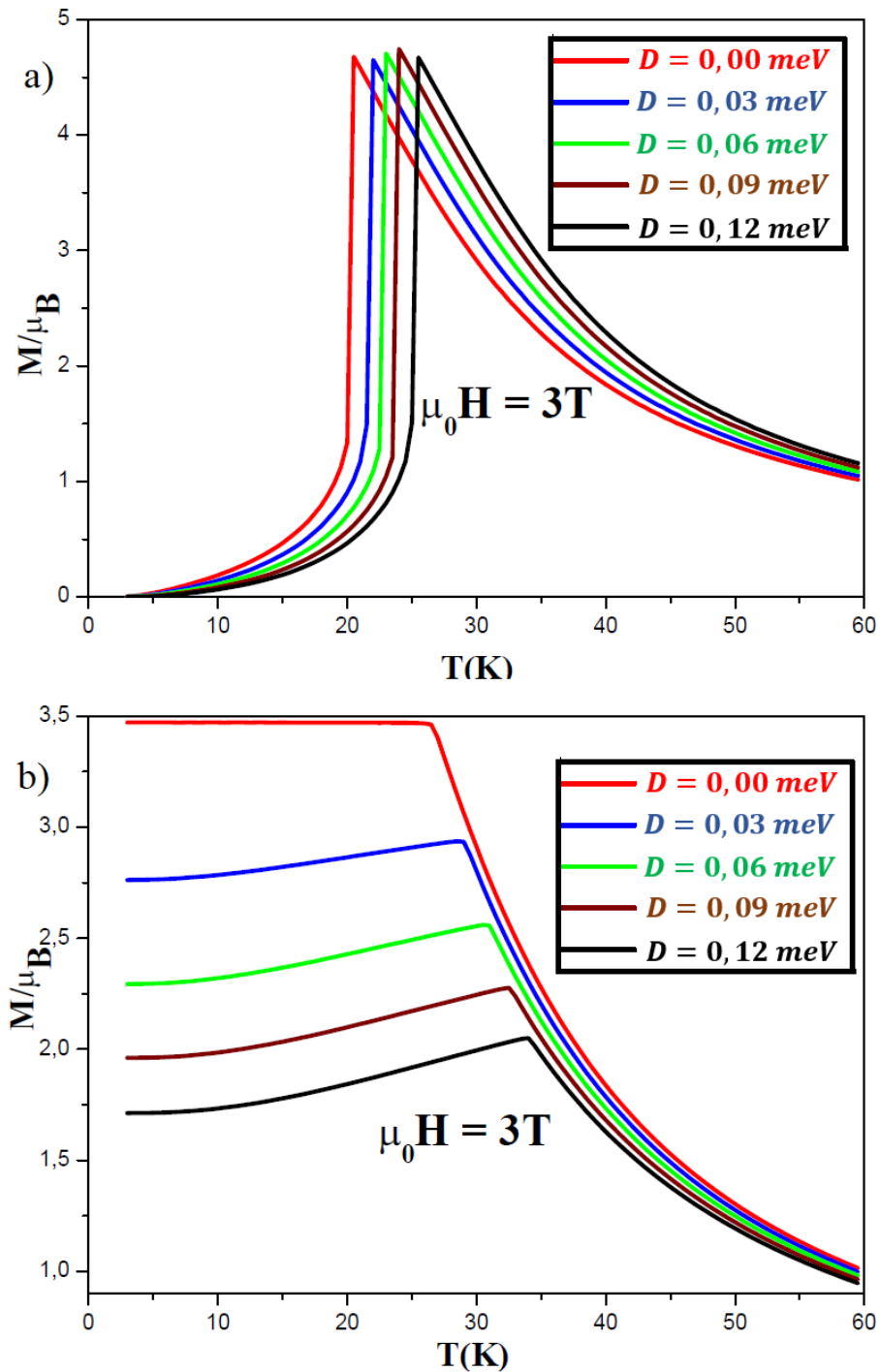
Figura 27 - Magnetização das sub-redes em função da temperatura com campo fixo com o plano xy sendo a direção de fácil magnetização



Legenda: a) O campo magnético aplicado está na direção de fácil (o plano xy) magnetização. b) O campo magnético aplicado está na direção de difícil (o eixo z) magnetização.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 28 - Magnetização resultante em função da temperatura com campo fixo com o eixo z sendo a direção de fácil magnetização



Legenda: a) O campo magnético aplicado está na direção de fácil (o eixo z) magnetização. b) O campo magnético aplicado está na direção de difícil (o plano xy) magnetização.

Fonte: O autor, 2020.

Outro ponto a destacar é a influência do parâmetro de anisotropia sobre o sistema nessa configuração. Quando se aumenta o módulo do parâmetro de anisotropia mantendo fixo a intensidade do campo magnético, observa-se que a temperatura Néel com campo aplicado na direção de fácil e difícil magnetização ($T_{N_{\parallel}}$ e $T_{N_{\perp}}$) também aumenta (figuras (26) – a), (28) – a) e (29) – a)). Para temperaturas maiores que T_R , o sistema começa a desordenar e a magnetização começa a decair e tornando-se nula para altas temperaturas.

Para o campo aplicado na direção de difícil magnetização (figuras (26) – b), (28) – b) e (29) – b)), os momentos magnéticos sofrem um torque magnético na direção do campo aplicado (*spin flop*). Portanto, a medida que se aumenta a temperatura, a componente perpendicular da magnetização das sub-redes ao campo magnético aplicado começa a diminuir, de modo que a resultante dessa direção se anula havendo somente a magnetização na componente paralela ao campo aplicado. Os valores de $T_{N_{\parallel}}$ e $T_{N_{\perp}}$ também aumentam com o aumento do parâmetro de anisotropia mantendo fixo o campo aplicado, como foi apresentado no gráfico (27).

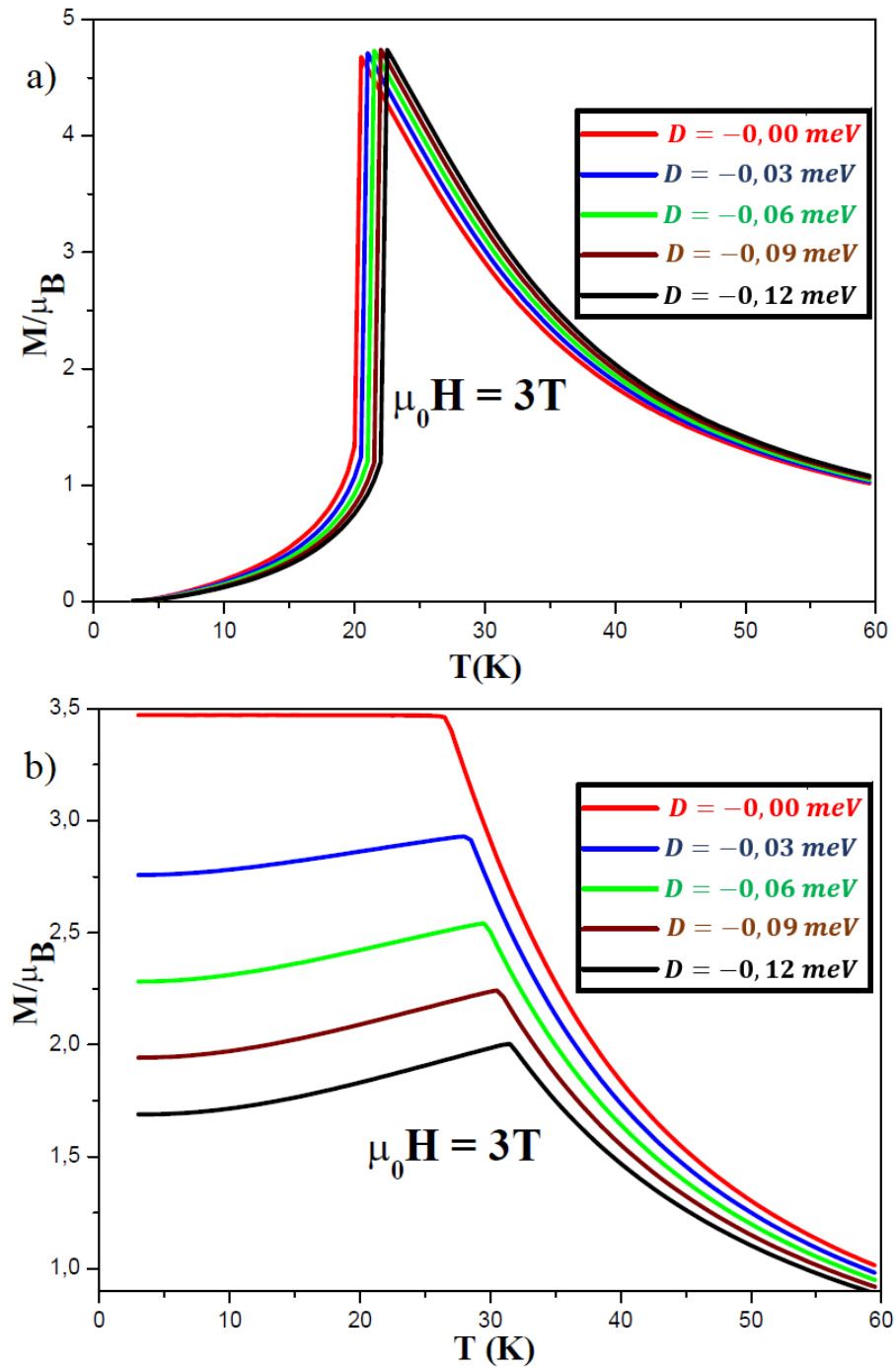
Sem o termo de anisotropia, a magnetização se mantém constante em função da temperatura. Já com o parâmetro de anisotropia, a magnetização torna-se crescente com a temperatura, como mostra a figura (29).

Cabe destacar que a medida que o módulo do parâmetro de anisotropia aumenta, a magnetização para $T = 0 \text{ K}$ diminui e o valor de $T_{N_{\perp}}$ aumenta. Para temperaturas acima de $T_{N_{\perp}}$, o sistema começa a desordenar e a magnetização começa a decair se anulando para altas temperaturas.

Analisando os gráficos da variação de entropia versus temperatura apresentados nas figuras (30) e (31), observa-se que há um ponto de mínimo e um ponto de máximo. O valor de temperatura que corresponde ao ponto mínimo é a $T_{N_{\parallel}}$, quando o campo magnético está aplicado na direção de fácil magnetização ou $T_{N_{\perp}}$, quando o campo magnético está aplicado na direção de difícil magnetização e o valor de temperatura que corresponde ao ponto máximo é a temperatura de Néel a campo zero T_N . Verifica-se novamente, que o valor de $T_{N_{\parallel}}$ e $T_{N_{\perp}}$ aumenta a medida que se aumenta o módulo do parâmetro de anisotropia D . O crescimento de $T_{N_{\parallel}}$ e $T_{N_{\perp}}$ devido ao aumento do módulo do parâmetro D sugere que os momentos magnéticos dos íons da rede “resistem” a aplicação do campo magnético, ou seja, o ordenamento imposto pela aplicação do campo magnético ocorrerá em temperaturas mais altas pois a anisotropia tende a manter o sistema na direção de fácil magnetização.

Outro fato a ser analisado está associado ao efeito magnetocalórico inverso. Com a inclusão do termo de anisotropia e aplicando o campo magnético na direção de difícil magnetização, observa-se que esta se torna crescente com a temperatura, fato que não

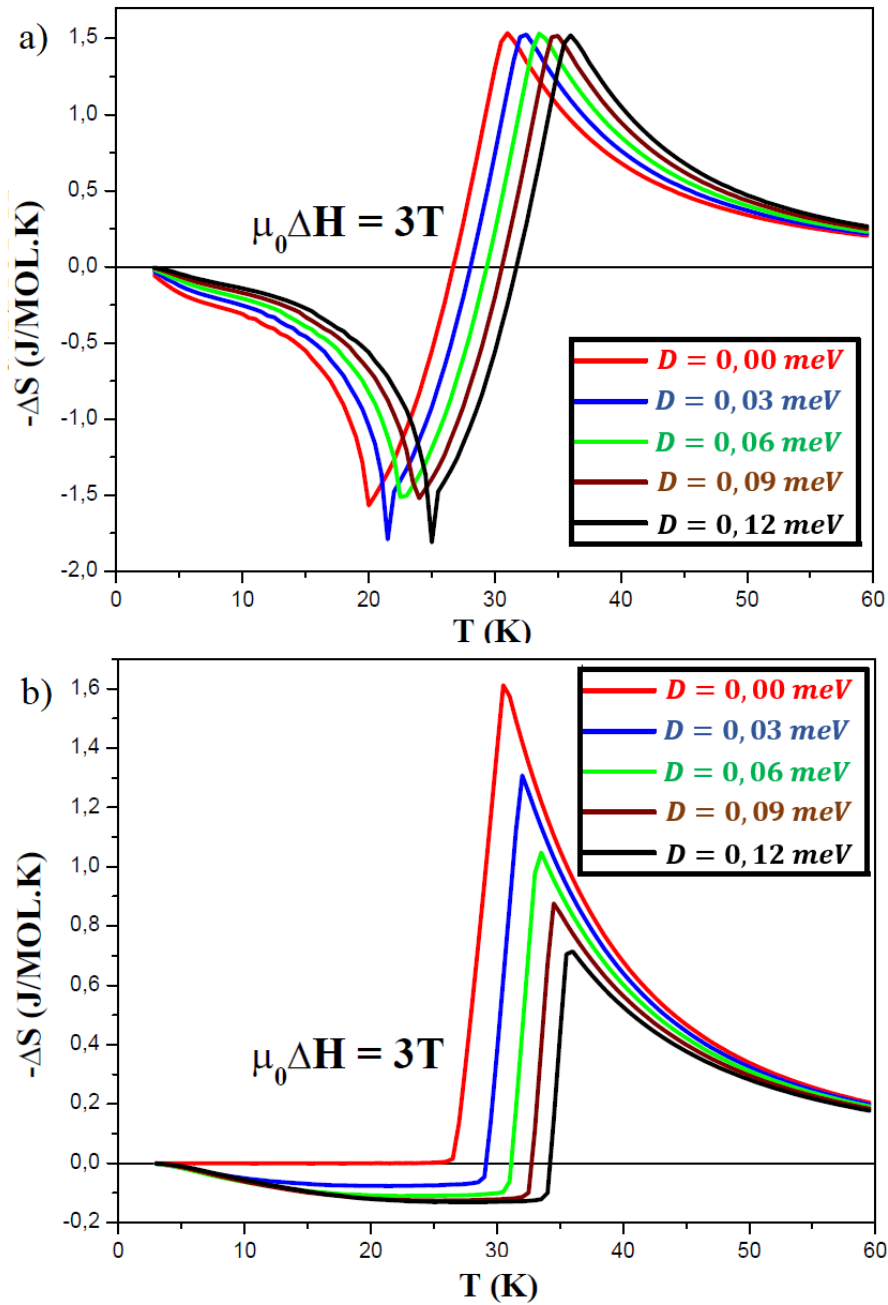
Figura 29 - Magnetização resultante em função da temperatura com campo fixo com o plano xy sendo a direção de fácil magnetização



Legenda: a) O campo magnético está aplicado na direção de fácil (o plano xy) magnetização. b) O campo magnético está aplicado na direção de difícil (o eixo z) magnetização.

Fonte: O autor, 2020.

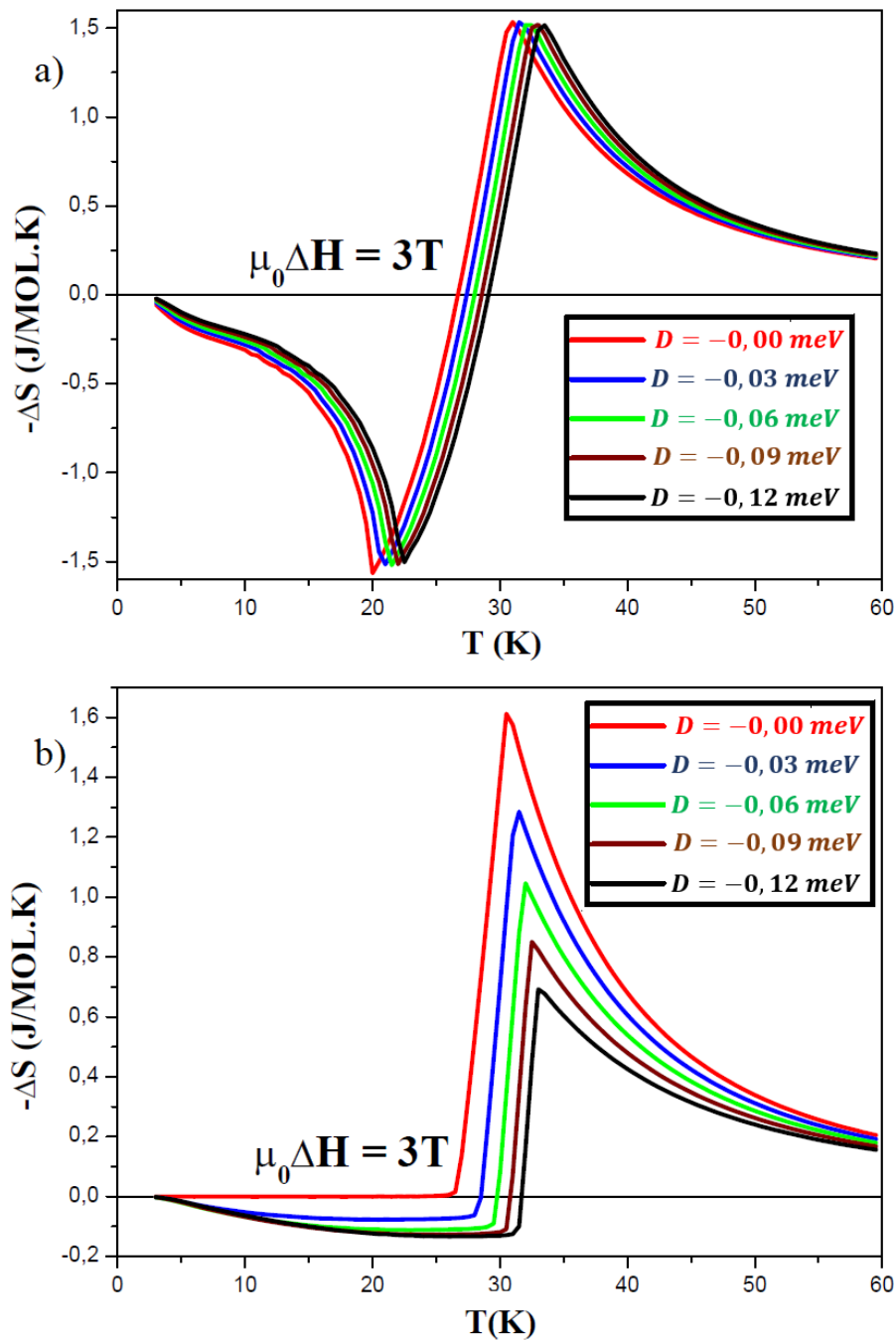
Figura 30 - Variação de entropia em função da temperatura com campo fixo com o eixo z sendo a direção de fácil magnetização



Legenda: a) Neste caso, o resultado é referente ao campo magnético que está aplicado na direção de fácil (o eixo z) magnetização.
b) Aqui, o resultado é referente ao campo magnético que está aplicado na direção de difícil (o plano xy) magnetização.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 31 - Variação de entropia em função da temperatura com campo fixo com o plano xy sendo a direção de fácil magnetização



Legenda: a) Neste caso, o resultado é referente ao campo magnético que está aplicado na direção de fácil (o plano xy) magnetização. b) Aqui, o resultado é referente ao campo magnético que está aplicado na direção de difícil (o eixo z) magnetização.

Fonte: O autor, 2020.

era visto no sistema isotrópico. Como a variação de entropia está associada a derivada da magnetização em função da temperatura com campo constante, observa-se até o valor de $T_{N\perp}$, o efeito inverso nos gráficos da variação de entropia versus temperatura. Após o valor de $T_{N\perp}$, a magnetização das sub-redes já estão alinhadas com o campo magnético aplicado e, portanto, o aumento da temperatura irá desordenar o sistema diminuindo sua magnetização.

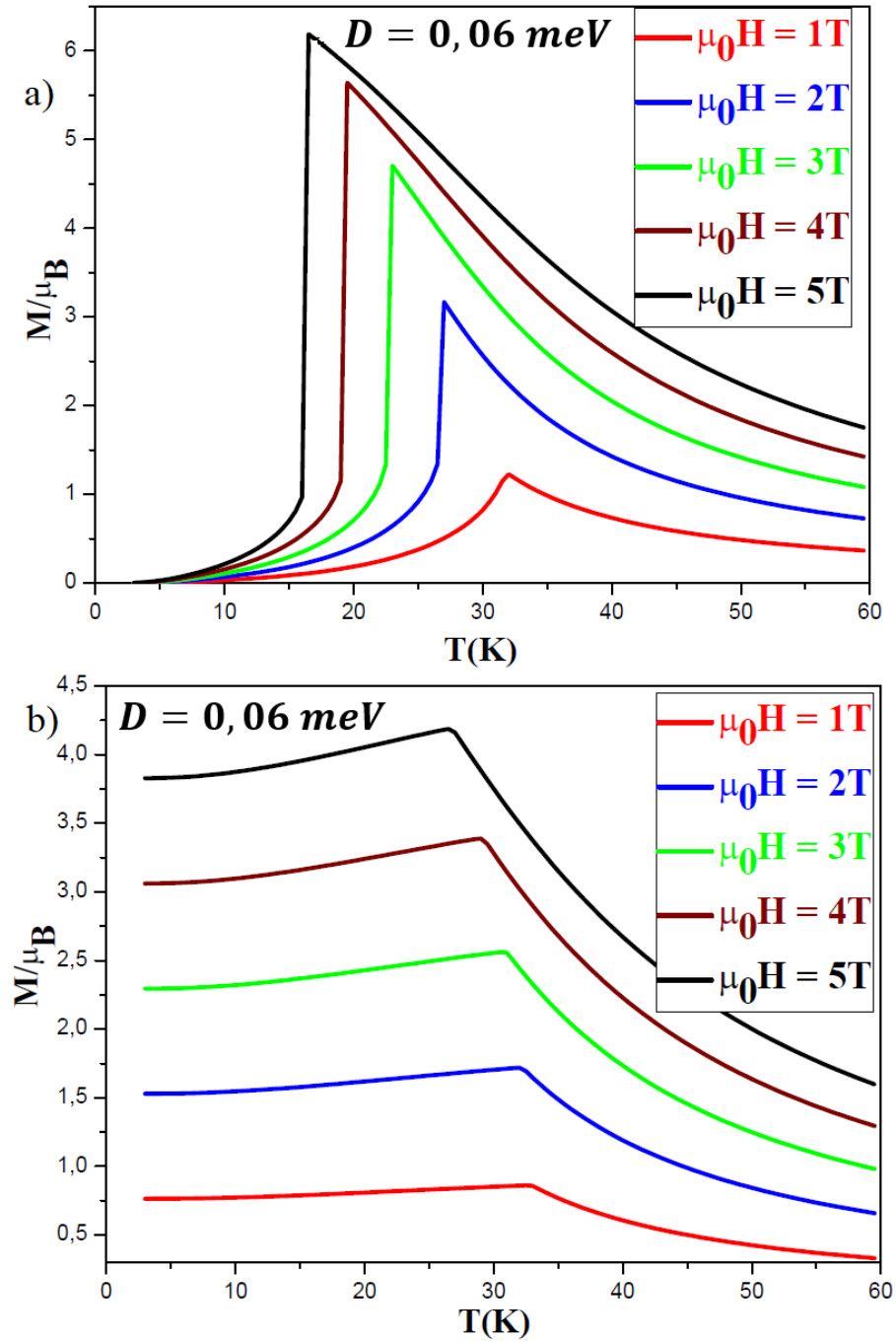
Analizando o pico máximo nos gráficos (30) e (31), que refere-se a temperatura de Néel (T_N) verifica-se que com o crescimento do parâmetro de anisotropia cresce também o valor de T_N , ratificando novamente que a anisotropia “força” o sistema a permanecer na direção de fácil magnetização. Do ponto de vista físico desse sistema, está havendo uma “competição” entre o campo magnético, o aumento da temperatura e, agora, a anisotropia do sistema. O campo magnético tende a ordenar os momentos magnéticos dos íons da rede na direção do campo aplicado. O aumento da temperatura provoca o desordenamento do sistema e a anisotropia quer manter os momentos magnéticos na direção de fácil magnetização. Essa análise justifica os aumentos de T_N , $T_{N\parallel}$ e $T_{N\perp}$ com o respectivo crescimento do parâmetro de anisotropia.

4.2.2 A influência do parâmetro D no sistema antiferromagnético com $\mu_0 H$ variando

Neste tópico, será destacado o comportamento da magnetização resultante e variação de entropia em função da temperatura mantendo o parâmetro de anisotropia fixo igual à $0,06 \text{ meV}$. Será destacado também a influência do parâmetro de anisotropia na alteração do valor de T_N e na diferença entre a os máximos da variação de entropia para o campo aplicado na direção de fácil e difícil magnetização.

Analizando os gráficos (32) e (33), mantendo o parâmetro de anisotropia fixo em $D = 0,06 \text{ meV}$ e $D = -0,06 \text{ meV}$, respectivamente e aumentando a intensidade do campo magnético aplicado, observa-se que o valor de $T_{N\parallel}$ e $T_{N\perp}$ vão diminuindo. A justificativa para essa observação, está no fato que foi discutido sobre a “competição” entre o aumento da temperatura que provoca o desordenamento do sistema e a aplicação do campo magnético que propõe o ordenamento dos momentos magnéticos dos íons da rede na direção do campo aplicado. Portanto, com o aumento da intensidade do campo, o ordenamento dos momentos magnéticos dos íons ocorrerá em valores de temperatura mais baixo, justificando a redução do valor de $T_{N\parallel}$ e $T_{N\perp}$ com o crescimento da intensidade do campo magnético aplicado.

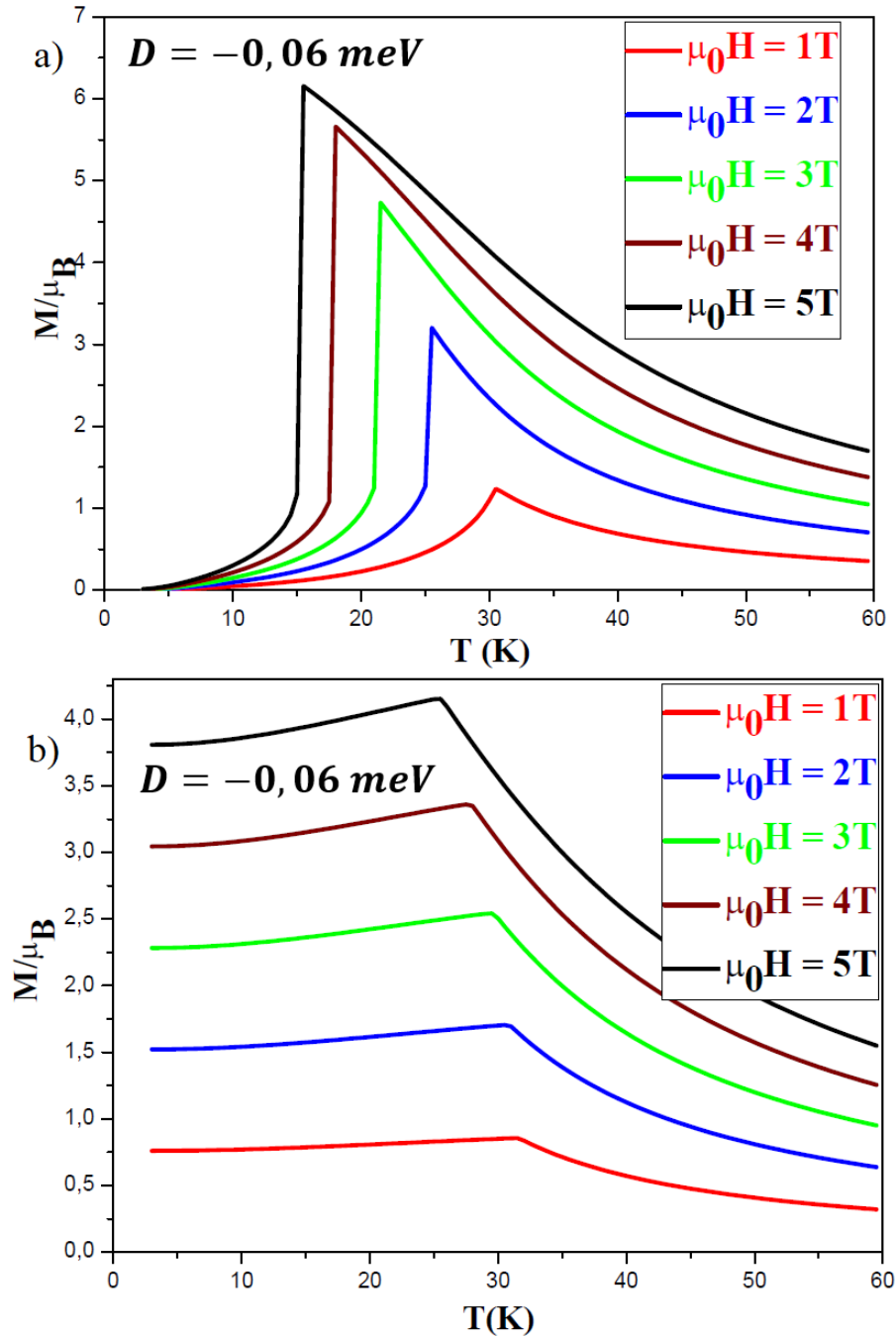
Figura 32 - Magnetização resultante em função da temperatura com o parâmetro de anisotropia fixo com o eixo z sendo a direção de fácil magnetização



Legenda: a) Neste caso, o resultado é referente ao campo magnético aplicado está na direção de fácil magnetização. b) Aqui, o resultado é referente ao campo magnético aplicado está na direção de difícil magnetização.

Fonte: O autor, 2020.

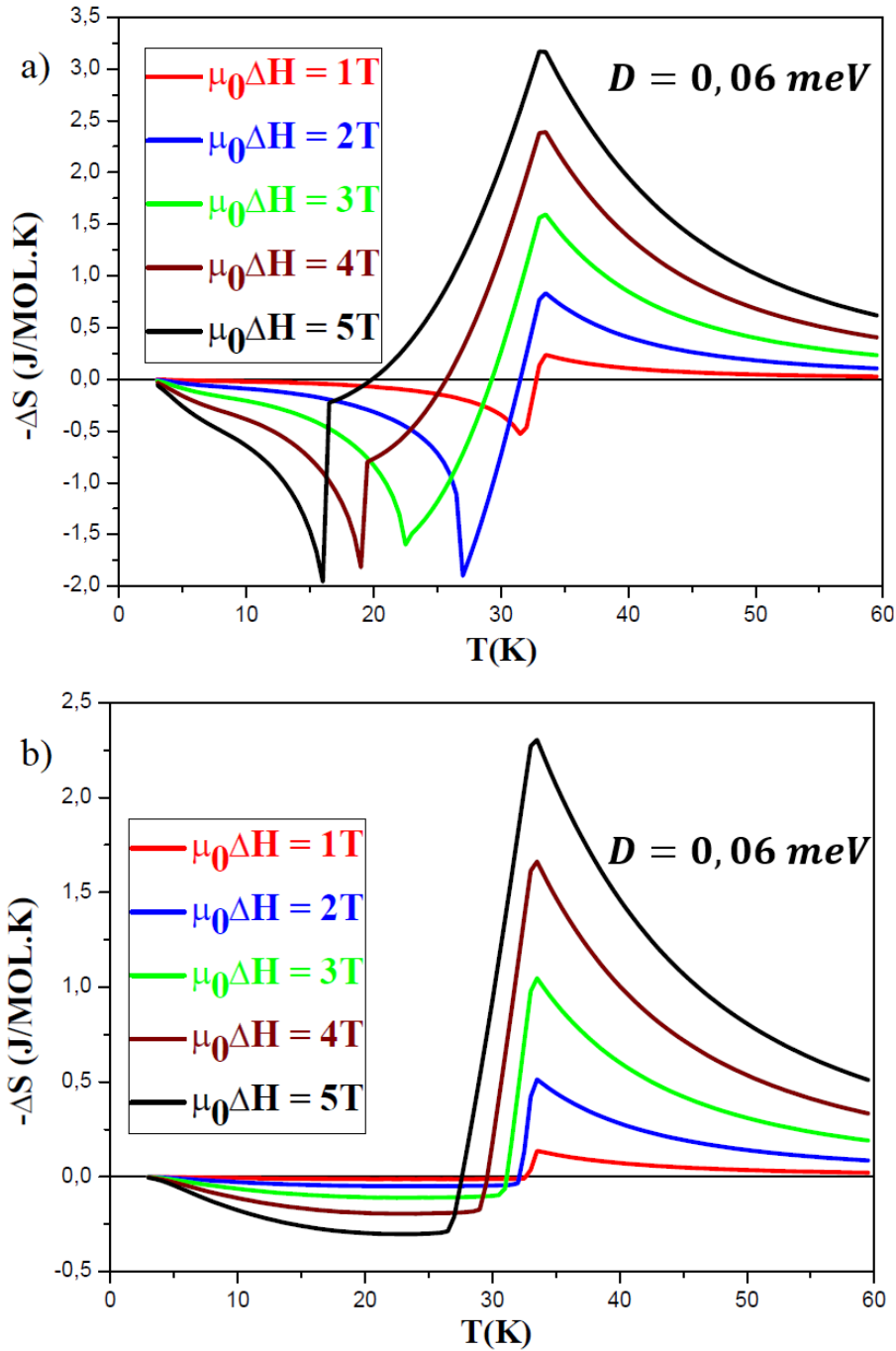
Figura 33 - Magnetização resultante em função da temperatura com o parâmetro de anisotropia fixo com o plano xy sendo a direção de fácil magnetização



Legenda: a) Neste caso, o resultado é referente ao campo magnético aplicado está na direção de fácil magnetização. b) Aqui, o resultado é referente ao campo magnético aplicado está na direção de difícil magnetização.

Fonte: O autor, 2020.

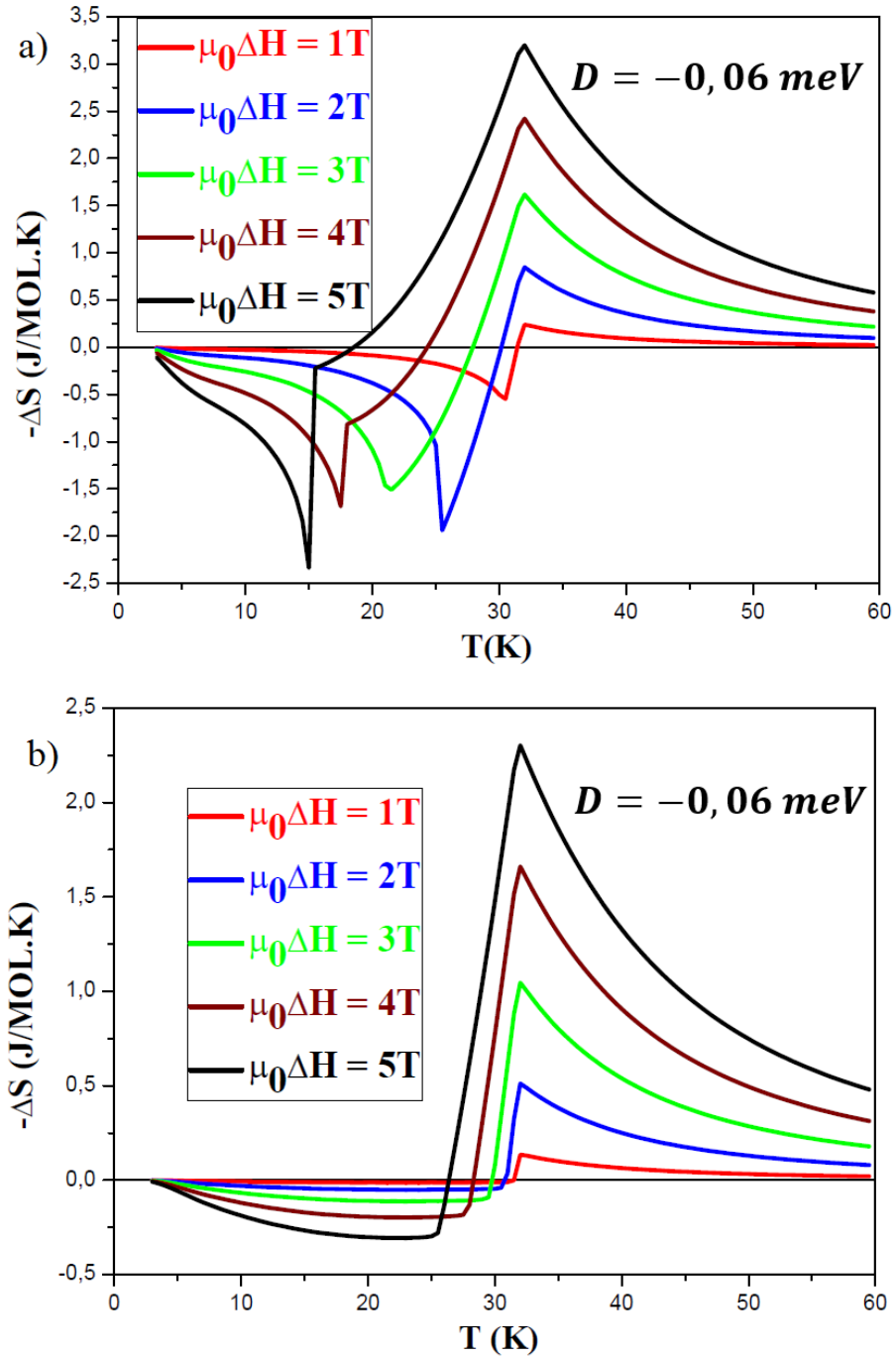
Figura 34 - Variação de entropia em função da temperatura com o parâmetro de anisotropia fixo com o eixo z sendo a direção de fácil magnetização



Legenda: a) Neste caso, o resultado é referente ao campo magnético aplicado está na direção de fácil magnetização. b) Aqui, o resultado é referente ao campo magnético aplicado está na direção de difícil magnetização.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 35 - Variação de entropia em função da temperatura com o parâmetro de anisotropia fixo com o plano xy sendo a direção de fácil magnetização



Legenda: a) Neste caso, o resultado é referente ao campo magnético aplicado está na direção de fácil magnetização. b) Aqui, o resultado é referente ao campo magnético aplicado está na direção de difícil magnetização.

Fonte: O autor, 2020.

Os resultados da variação de entropia *versus* temperatura com o campo magnético aplicado nas direções de fácil e difícil magnetização considerando, primeiramente, o eixo z e posteriormente o plano xy como a direção de fácil magnetização estão apresentados, respectivamente, nos gráficos (34) e (35).

Analisando o resultado de $\Delta S \times T$ com $|D| = 0,06 \text{ meV}$, confirma-se novamente a diminuição do valor de $T_{N\parallel}$ e $T_{N\perp}$ com o aumento da intensidade do campo magnético e o valor máximo da variação de entropia, aumenta com o crescimento do módulo do campo aplicado. O valor de temperatura que representa o máximo do gráfico da variação de entropia *versus* temperatura é a temperatura de Néel. Cabe destacar, que a variação da intensidade do campo magnético aplicado não altera o valor de T_N . Na seção 3, foi mostrado que o valor de T_N para um sistema antiferromagnético isotrópico depende da diferença dos parâmetros de troca entre os primeiros e segundos vizinhos. Com a inclusão do termo de anisotropia, o valor de T_N dependerá também do valor do parâmetro D .

4.3 Influência do parâmetro D no valor de T_N

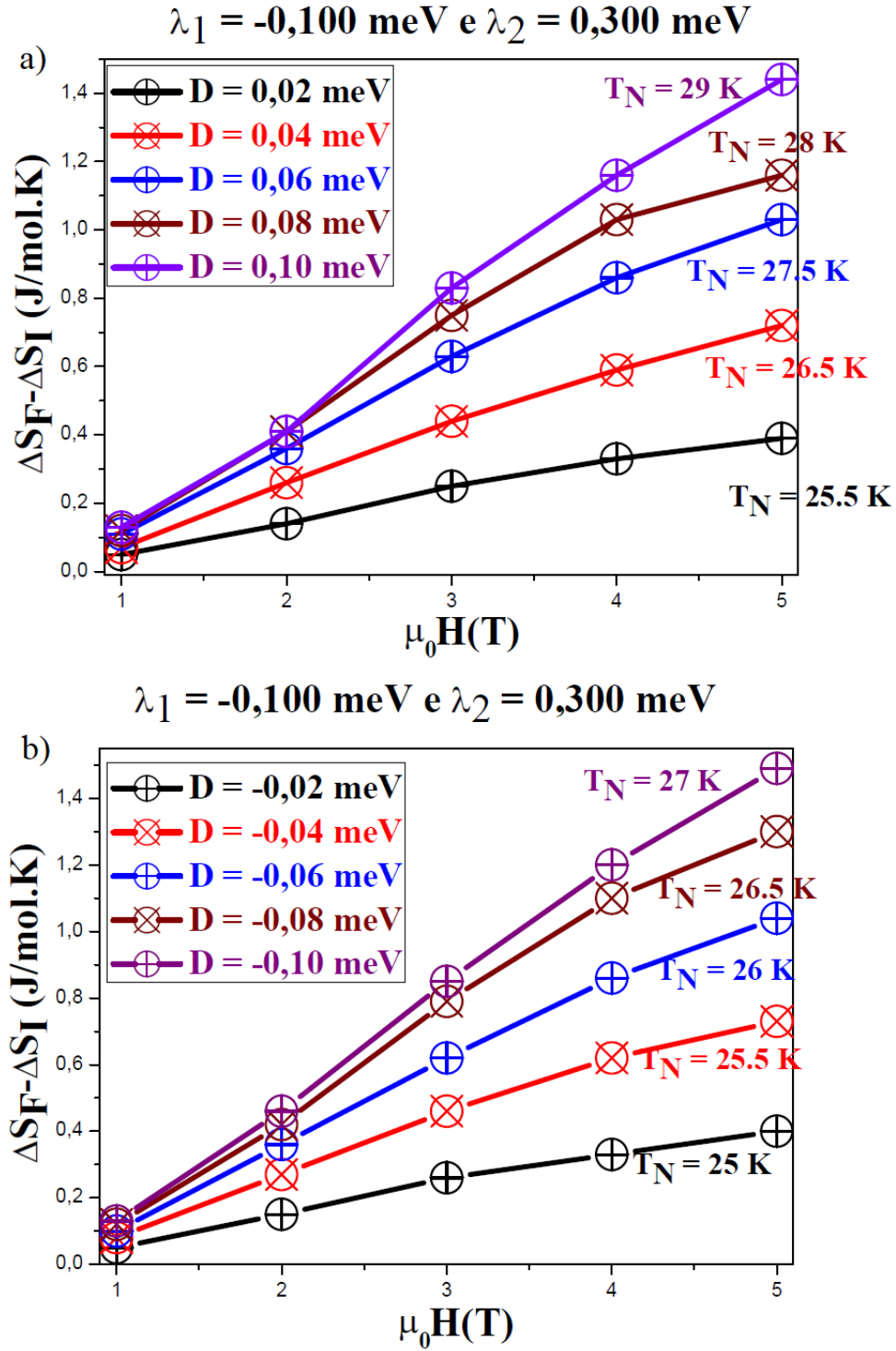
Cabe destacar que no caso em que não existe o termo de anisotropia uniaxial, a diferença entre os picos máximos do gráfico $\Delta S \times T$ para o campo magnético na direção paralela magnetização das sub-redes e perpendicular magnetização das sub-redes, é nulo. Analisando os gráficos (34) e (35), percebe-se que a diferença não é mais nula. Essa análise juntamente com a dependência de T_N será discutido nessa seção. O objetivo foi calcular a diferença entre os picos da variação de entropia para diferentes valores de campo magnético aplicado na direção de fácil e difícil magnetização e analisando com mais detalhes do comportamento de T_N , alterando valores do parâmetro de anisotropia D .

O gráfico da figura (36), apresenta a diferença entre a variação de entropia entre as direções fácil e difícil magnetização para diferentes valores de campo magnético mantendo fixo os parâmetros de troca entre os primeiros e segundos vizinhos em $\lambda_1 = -0,100 \text{ meV}$ e $\lambda_2 = 0,300 \text{ meV}$ e variando o parâmetro de anisotropia.

Já a figura (37), apresenta um resultado parecido com o gráfico (36), mantendo-se fixa em 400 meV a diferença entre os parâmetros de troca entre os primeiros e segundos vizinhos de modo que $\lambda_1 = -0,200 \text{ meV}$ e $\lambda_2 = 0,200 \text{ meV}$ para o gráfico (37) – *a*) e $\lambda_1 = -0,300 \text{ meV}$ e $\lambda_2 = 0,100 \text{ meV}$ para o gráfico (37) – *b*), variando em seguida o parâmetro de anisotropia de $0,02 \text{ meV} \leq D \leq 0,10 \text{ meV}$.

No caso isotrópico discutido na seção 3, foi obtido uma expressão algébrica para T_N . No caso anisotrópico, não foi possível obter uma expressão equivalente, porém, pode-se destacar que a dependência dos parâmetros de troca entre os primeiros e segundos

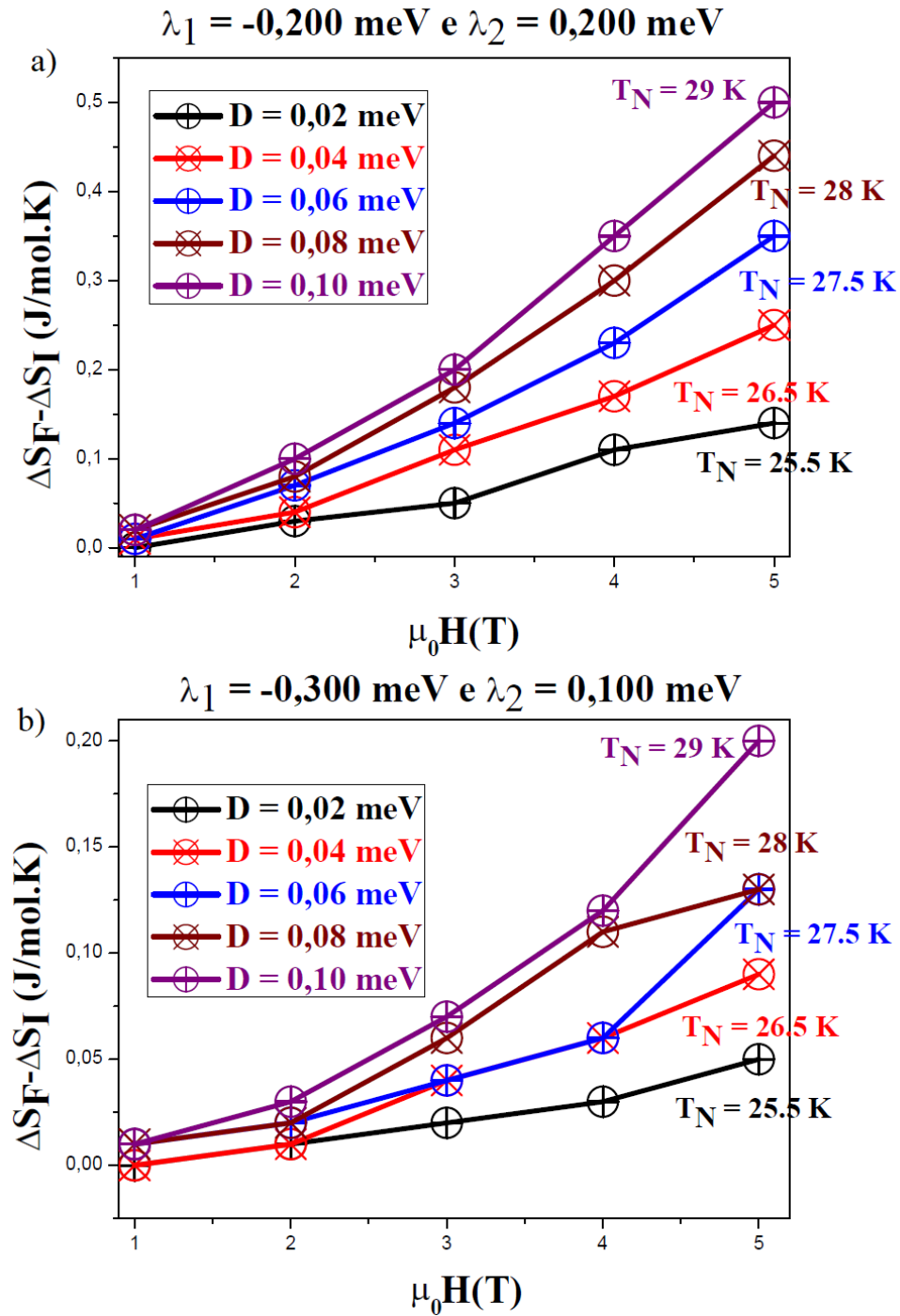
Figura 36 - Diferença entre a variação de entropia entre as direções fácil e difícil magnetização em função do campo magnético



Legenda: a) Nesse gráfico, direção de fácil magnetização é o eixo z . b) Nesse gráfico, direção de fácil magnetização é o plano xy .

Fonte: O autor, 2020.

Figura 37 - Diferença entre a variação de entropia entre as direções fácil e difícil magnetização em função do campo magnético com o eixo z sendo a direção de fácil magnetização.



Legenda: a) Nesse gráfico, $\lambda_1 = -0,200 \text{ meV}$ e $\lambda_2 = 0,200 \text{ meV}$. b) Nesse gráfico, $\lambda_1 = -0,300 \text{ meV}$ e $\lambda_2 = 0,100 \text{ meV}$.

Fonte: O autor, 2020.

vizinhos se conserva, porém, com os resultados obtidos nos gráficos (36) e (37), observa-se que o valor de T_N é alterado quando se muda o módulo do parâmetro de anisotropia D . Cabe destacar que, para um mesmo valor de D , se a diferença entre os parâmetros de troca se mantém fixa, o valor de T_N , não sofre alterações. Outro fato de destaque nesses resultados, está associado nos valores de T_N para $D > 0$ e $D < 0$. Observa-se que para o mesmo módulo do valor D , o valor de T_N é maior para o parâmetro de anisotropia positivo. Nos gráficos de magnetização e variação de entropia com campo fixo e variando o parâmetro de anisotropia, as curvas para $D < 0$ estão mais próximas umas das outras quando comparadas para $D > 0$, portanto, o valor de T_N sofre uma alteração menor para $D < 0$ do que para $D > 0$. O gráfico (36) explica esse fato, já que os valores de T_N , para aumentos no parâmetro de anisotropia D de $0,02 \text{ meV}$ em $0,02 \text{ meV}$, o valor de T_N cresce em média 1 K para $D > 0$ e $0,5 \text{ K}$ para $D < 0$.

Outro ponto a ser discutido do resultado apresentado pelos gráficos das figuras (36) e (37) é a diferença entre o valor de $\Delta S_{Fácil}$ e $\Delta S_{Difícil}$. O primeiro ponto de destaque está no aumento dessa diferença a medida que a intensidade do parâmetro D aumenta e o segundo ponto está no fato dessa diferença diminuir quando o módulo do parâmetro de troca entre os primeiros vizinhos é maior ou próximo do módulo do parâmetro de troca entre os segundos vizinhos. Para explicar esse resultado, é preciso ressaltar que a anisotropia do sistema está tentando manter os momentos magnéticos dos íons na direção de fácil magnetização e o campo magnético força o sistema a se alinhar na direção do campo aplicado. Quando o sistema possui o módulo do parâmetro de troca dos segundos vizinhos maior do que para os primeiros vizinhos, o comportamento ferromagnético é privilegiado. Portanto, a diferença entre o valor de $\Delta S_{Fácil}$ e $\Delta S_{Difícil}$ será maior, pois o efeito do campo aplicado no ordenamento do sistema é maior, quando comparado com o sistema que está mais antiferromagnético, ou seja, o módulo parâmetro de troca dos segundos vizinhos é menor ou igual do que para os primeiros vizinhos. No caso do sistema que apresenta um comportamento mais antiferromagnético, a interação entre os primeiros vizinhos é maior do que para os segundos vizinhos. Assim, pode-se dizer que os efeitos do campo magnético, anisotropia e da temperatura na variação de entropia do sistema se compensam.

4.4 Aplicação do modelo de anisotropia uniaxial ao sistema EuFe_2As_2

Após a discussão dos resultados teóricos do modelo antiferromagnético com anisotropia uniaxial, o foco deste trabalho passa a ser a aplicação do modelo ao monocristal formado por um filme fino de EuFe_2As_2 cuja descrição, foi apresentada por Kim e Sung em seu trabalho *Giant reversible anisotropic magnetocaloric effect in an antiferromagnetic EuFe_2As_2 single crystal* (KIM M.S.; SUNG, 2011). Neste trabalho, os autores relataram,

através das medidas de variação de entropia isotérmica (ΔS_{iso} para o campo aplicado nas direções paralela e perpendicular ao plano da placa, a caracterização de um efeito magnetocalórico anisotrópico reversível gigante em um monocristal cristal de $EuFe_2As_2$, sendo o plano da placa a direção de fácil e que o sistema apresenta uma transição de fase de 1ª ordem. Os resultados obtidos no trabalho de Kim e Sung sugerem a possibilidade de usar monocristais de $EuFe_2As_2$ em aplicações de refrigeração magnética em baixas temperaturas, já que o valor de T_N para esse composto está em torno de $20K$.

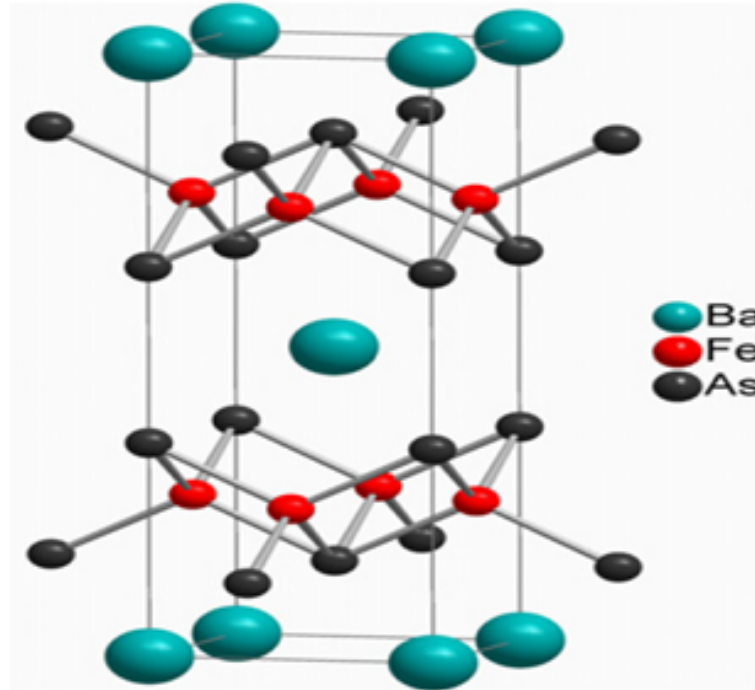
Eles ainda descrevem em seu artigo que o composto mãe do $EuFe_2As_2$ pode ser escrito como $A-Fe_2As_2$ em que o átomo A representa os átomos de bário (Ba), cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e o európio (Eu). Como o európio trata-se de um composto terra-rara, pode-se discutir as propriedades magnéticas desse sistema a partir da teoria apresentada neste trabalho. Há uma pequena parcela de magnetismo que provém do ferro, porém nas discussões dos resultados experimentais obtidos por Kim e Sung, eles concluíram que essa parte magnética é pequena, portanto, não será tratada nos resultados teóricos deste trabalho.

A estrutura cristalina do sistema $EuFe_2As_2$ é analisada no trabalho publicado por Marcus Tegel, Marianne Rotter *Structural and magnetic phase transitions in the ternary iron arsenides $SrFe_2As_2$ and $EuFe_2As_2$* (TEGEL M. ; ROTTER, 2008). Eles estudaram a estrutura cristalina do $EuFe_2As_2$ concluindo que, o $EuFe_2As_2$ possui a mesma estrutura do composto $BaFe_2As_2$, como mostra a figura 38.

O primeiro objetivo deste trabalho é comparar os resultados de $\Delta S \times T$ obtidos por Kim e Sung com os que o modelo de anisotropia uniaxial reproduziu. Os resultados de $\Delta S \times T$ foram construídos aplicando o campo paralelo e perpendicular a placa. Posteriormente, será apresentado os resultados do efeito magnetocalórico anisotrópico para o sistema $EuFe_2As_2$.

Para a reprodução dos resultados do modelo teórico de anisotropia uniaxial aplicado aos dados experimentais do $EuFe_2As_2$, foi necessário ajustar os parâmetros de troca entre as sub-redes como também o parâmetro de anisotropia para esse composto. O valor de T_N para esse sistema é da ordem de $20 K$, portanto, os ajustes dos parâmetros foram feitos para conservar o valor de T_N e para que os pontos máximos do gráfico $\Delta S \times T$ para o campo aplicado na direção de difícil magnetização obtidos pelos resultados experimentais coincidisse com os resultados da teoria. Como o artigo descreve que o plano da placa é a direção de fácil magnetização, foi considerado aqui que esse plano é o xy e a direção de difícil magnetização é o eixo z . Sendo assim, o valor do parâmetro de anisotropia (D) terá valor negativo, representando que a direção de fácil magnetização é o plano xy (plano da placa). A tabela (7) destaca os valores dos parâmetros teóricos ajustados para o sistema $EuFe_2As_2$. Esses parâmetros foram ajustados de forma a obter o melhor ajuste possível para todos os gráficos de $\Delta S \times T$ obtidos experimentalmente.

Figura 38 - Estrutura cristalina do EuFe_2As_2 .



Legenda: Para o caso do composto estudado neste trabalho, o EuFe_2As_2 , no lugar do átomo de bário, coloca-se o átomo de európio.

Fonte: TEGEL M.; ROTTER, 2008, p.2

Tabela 7 - Parâmetros teóricos ajustados ao composto EuFe_2As_2 .

Parâmetro de troca entre os primeiros vizinhos (λ_1)	$-0,03 \text{ meV}$
Parâmetro de troca entre os segundos vizinhos (λ_2)	$0,29 \text{ meV}$
Parâmetro de anisotropia (D)	$-0,02 \text{ meV}$

Legenda: A tabela indica os valores ajustados dos parâmetros de troca entre os primeiros e segundos vizinhos (λ_1 e λ_2) e o parâmetro de anisotropia D para o composto EuFe_2As_2 .

Fonte: O autor, 2020.

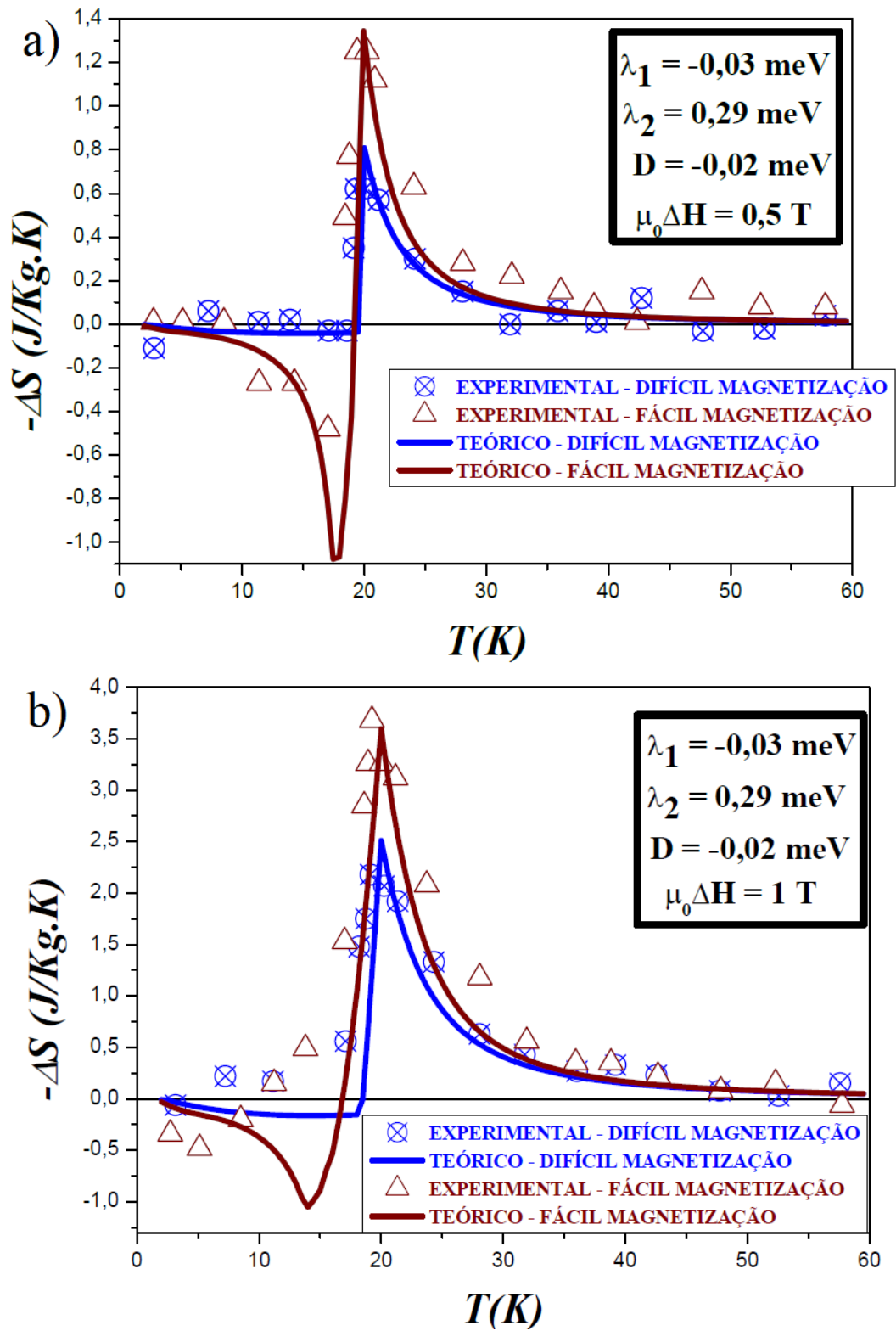
Os gráficos das figuras (39), (40) e (41) apresentam a comparação entre a simulação teórica e os resultados experimentais para a curva $\Delta S \times T$ do composto $EuFe_2As_2$. Cada gráfico apresenta uma curva para as direções de fácil e difícil magnetização mantendo fixo a variação de campo magnético.

Para o gráfico descrito na figura (39), observa-se que o valor de T_N e de seus respectivos pontos máximos para $\mu_0\Delta H = 0,5 T$ e $1 T$ são compatíveis e o comportamento médio para toda faixa de temperatura foi obtido. O resultado pode ser considerado bom, porém com algumas ressalvas. O efeito reverso foi observado teoricamente, porém, seus valores ΔS foram diferentes dos obtidos experimentalmente. Analisando a curva para $\mu_0\Delta H = 0,5 T$ aplicado na direção de fácil magnetização, o valor do ponto mínimo está em torno de $T \approx 17 K$, porém com $\Delta S \approx -0,6 J/kg.K$ para o resultado experimental e $\Delta S \approx -1,0 J/kg.K$ para o resultado teórico. A justificativa para essa diferença está no próprio modelo, pois, neste ponto, ocorre uma transição de fase de primeira ordem, que foi chamada de “*spin flip*”. A teoria de campo médio funciona bem fora das transições de fase, pois a flutuação de $\vec{J}$ é desprezível, fato que não pode ser garantido na transição de fase. Analisando o valor de ΔS para $T = T_N$, observa-se que a medida que se aumenta a intensidade de $\mu_0\Delta H$, os picos de ΔS em T_N obtidos pelo modelo teórico vão se distanciando dos valores obtidos experimentalmente. Para $\mu_0\Delta H = 0,5$ e $1 T$ e com campo aplicado na direção de fácil magnetização, os valores teóricos e experimentais são praticamente os mesmos. Já com o campo aplicado na direção de difícil magnetização, $\Delta S_{Teórico} \approx 0,8 J/kg.K$ para $\mu_0\Delta H = 0,5 T$ enquanto o valor experimental é de aproximadamente $0,6 J/kg.K$. Para $\mu_0\Delta H = 1 T$, $\Delta S_{Teórico} \approx 2,5 J/kg.K$ enquanto o valor experimental é de aproximadamente $2,3 J/kg.K$.

Já os resultados apresentados pelos gráficos descrito na figura (40), observa-se o efeito inverso para a curva teórica $\Delta S \times T$ para $\mu_0\Delta H = 2 T$ e $3 T$ aplicados na direção de difícil magnetização que não é observado experimentalmente. Para a curva teórica de fácil magnetização, os valores de ΔS para temperaturas menores que $10 K$ apresentaram também um efeito inverso que não foi obtido experimentalmente. Analisando os valores da variação de entropia na temperatura de Neél, tem-se que para $\mu_0\Delta H = 2$ e $3 T$ e aplicado na direção de fácil magnetização, os valores teóricos e experimentais são aproximadamente iguais. Já para as mesmas intensidades de campo magnético, porém aplicado na direção de difícil magnetização, observa-se que $\Delta S_{Teórico} \approx 6 J/kg.K$ para $\mu_0\Delta H = 2 T$ enquanto o valor experimental é aproximadamente $5 J/kg.K$. Para $\mu_0\Delta H = 3 T$ o valor de $\Delta S_{Teórico}$ é aproximadamente $9 J/kg.K$ enquanto o valor experimental é aproximadamente $7 J/kg.K$.

Observa-se nos resultados apresentados pelos gráficos de entropia versus temperatura para variações de campo magnético entre $4 T$ e $5 T$ descrito pela figura (41), repara-se

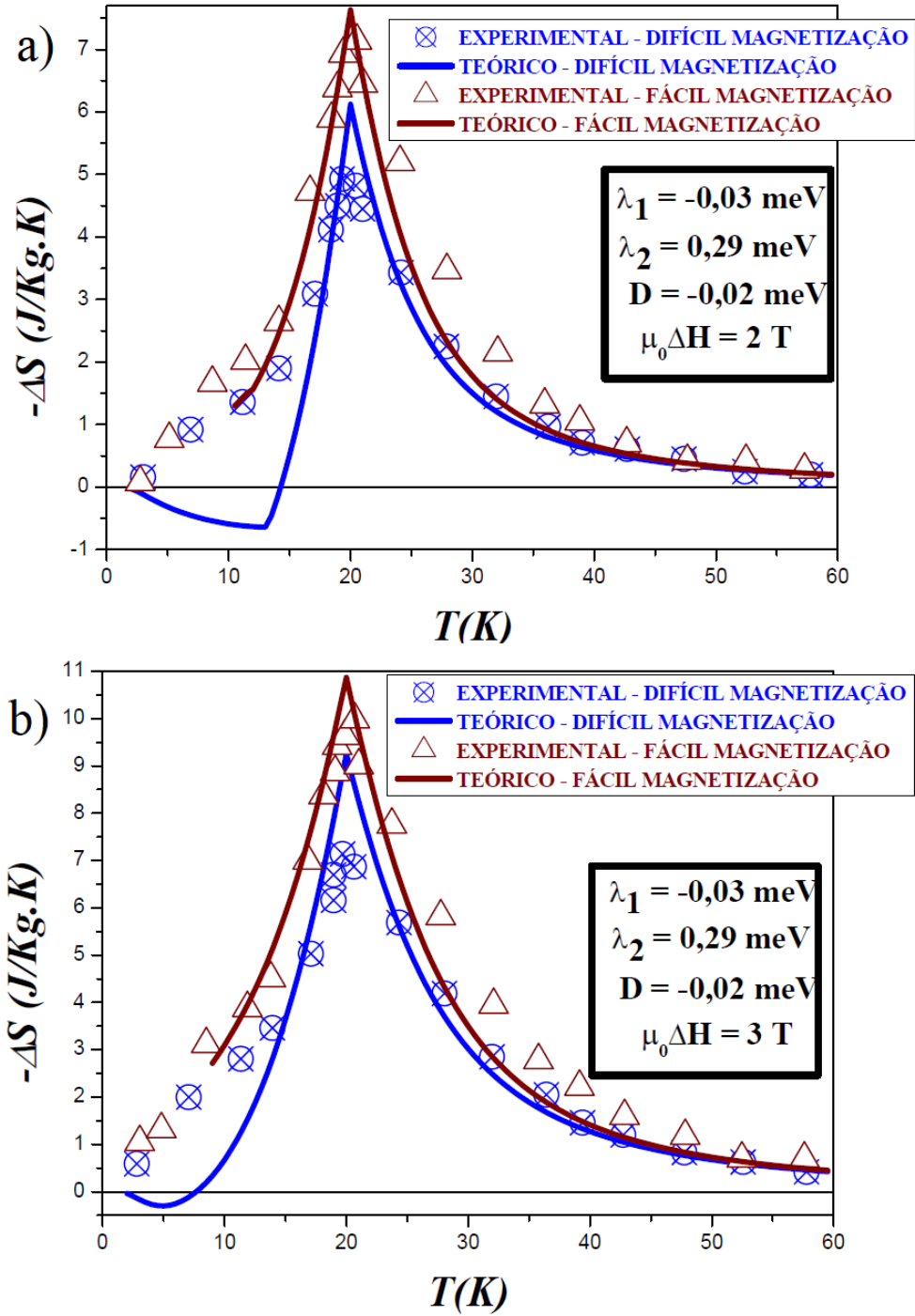
Figura 39 - Resultados teóricos e experimentais apresentado no gráfico $\Delta S \times T$ para $\mu_0 \Delta H$ igual à 0,5 T e 1 T.



Legenda: Resultados teóricos (curvas cheias) e experimentais ((KIM M.S.; SUNG, 2011)) para o campo aplicado nas direções de fácil e difícil magnetização cuja intensidade dos campos é de a) 0,5 T e b) 1 T

Fonte: O autor, 2020.

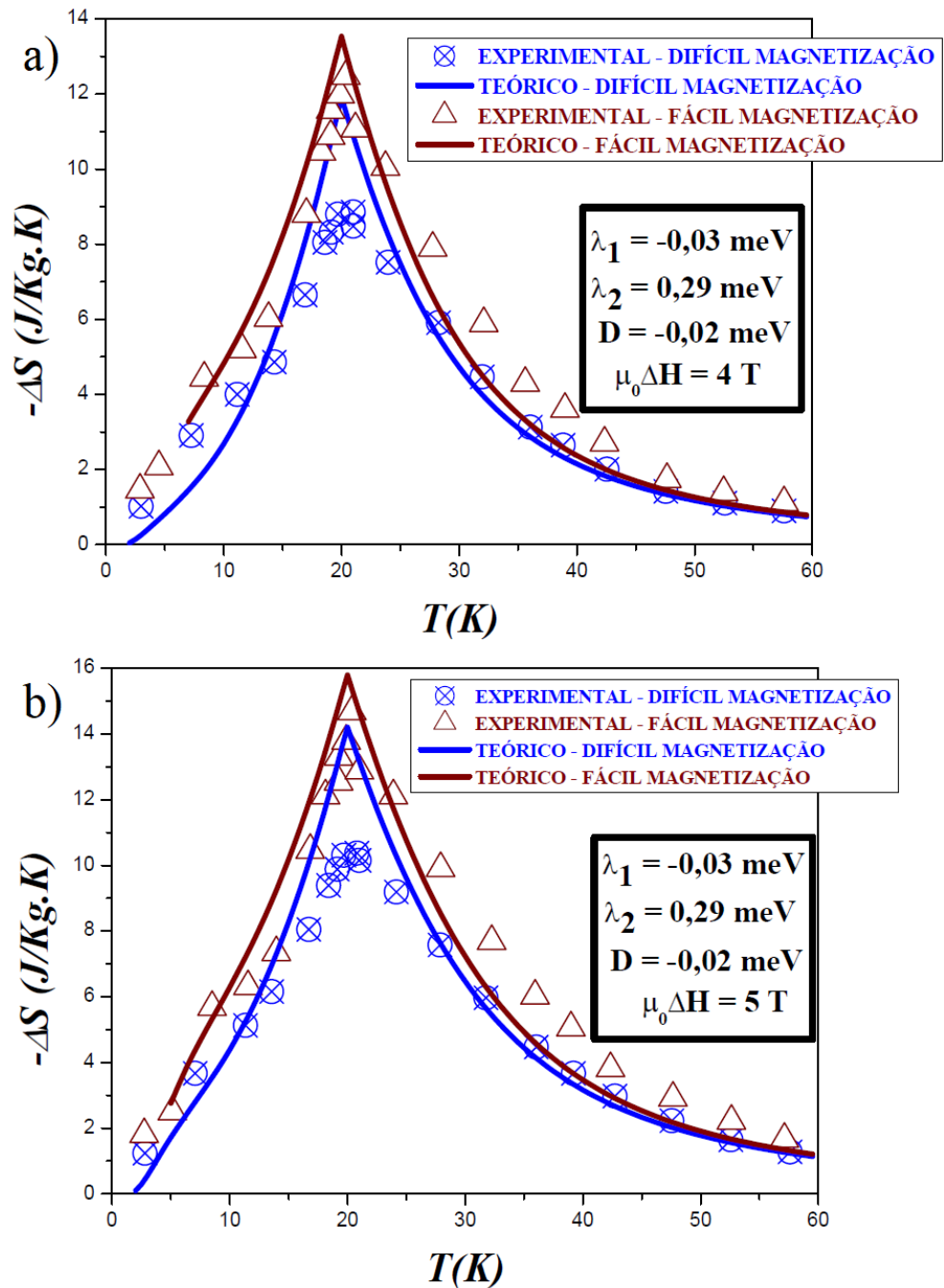
Figura 40 - Resultados teóricos e experimentais apresentado no gráfico $\Delta S \times T$ para $\mu_0 \Delta H$ igual à 2 T e 3 T .



Legenda: Resultados teóricos (curvas cheias) e experimentais ((KIM M.S.; SUNG, 2011)) para o campo aplicado nas direções de fácil e difícil magnetização cuja intensidade dos campos é de a) 2 T e b) 3 T

Fonte: O autor, 2020.

Figura 41 - Resultados teóricos e experimentais apresentado no gráfico $\Delta S \times T$ para $\mu_0 \Delta H$ igual à 4 T e 5 T.



Legenda: Resultados teóricos (curvas cheias) e experimentais ((KIM M.S.; SUNG, 2011)) para o campo aplicado nas direções de fácil e difícil magnetização cuja intensidade dos campos é de a) 4 T e b) 5 T

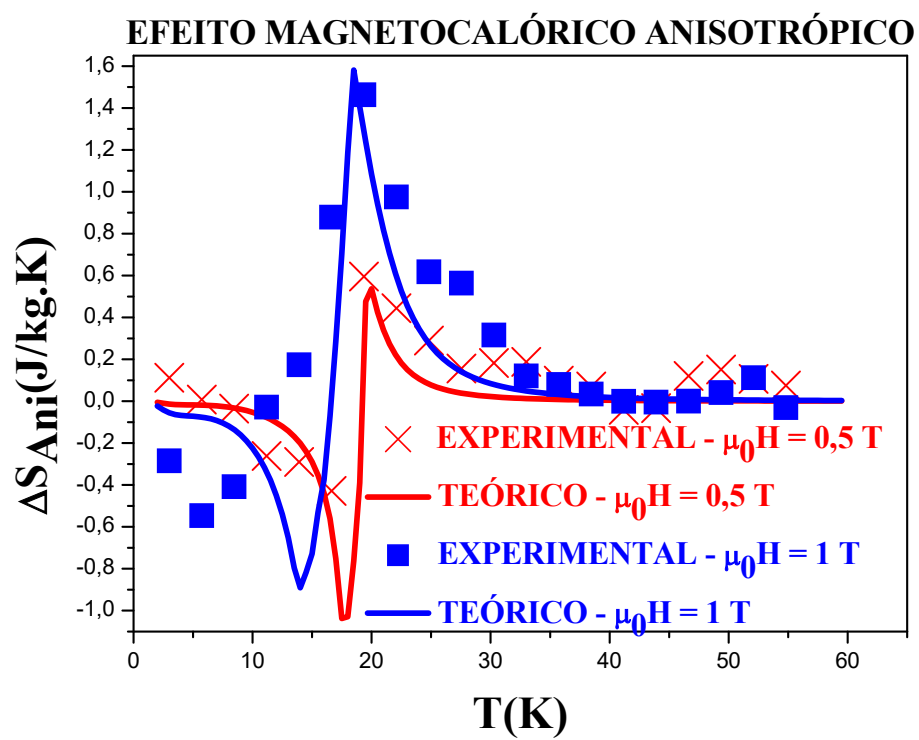
Fonte: O autor, 2020.

que o efeito inverso já não é mais observado nas curvas teóricas e que a tendência experimental é descrita pelo gráfico teórico. Contudo, os valores teóricos de ΔS na temperatura de Néel, são maiores que o valor obtido experimentalmente. Para as curvas com o campo aplicado na direção de fácil magnetização, $\Delta S_{Teórico} \approx 14 \text{ J/kg.K}$ para $\mu_0 H = 4 \text{ T}$ e $\Delta S_{Teórico} \approx 16 \text{ J/kg.K}$ para $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$. Os seus respectivos valores experimentais são $\Delta S_{Experimental} \approx 13 \text{ J/kg.K}$ para $\mu_0 \Delta H = 4 \text{ T}$ e $\Delta S_{Experimental} \approx 15 \text{ J/kg.K}$ para $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$. Para a curva com o campo aplicado na direção de difícil magnetização, os valores teóricos de ΔS para $T = T_N$ foram $\Delta S_{Teórico} \approx 12 \text{ J/kg.K}$ para $\mu_0 \Delta H = 4 \text{ T}$ e $\Delta S_{Teórico} \approx 14 \text{ J/kg.K}$ para $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$ e seus respectivos valores experimentais foram $\Delta S_{Experimental} \approx 9 \text{ J/kg.K}$ para $\mu_0 \Delta H = 4 \text{ T}$ e $\Delta S_{Experimental} \approx 11 \text{ J/kg.K}$ para $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$.

Dos resultados teóricos apresentados pelas figuras (39), (40) e (41), observa-se que valor de ΔS referente a $T = T_N$, para campos baixos, são concordantes com os experimentais e que a medida que se aumenta a intensidade do campo magnético aplicado, a diferença entre os máximos teóricos e experimentais aumenta, sendo que para o campo aplicado na direção de difícil magnetização, essa diferença é maior quando comparado com a curva teórica para o campo aplicado na direção de fácil magnetização. Como foi abordado no início da discussão da aplicação do modelo ao composto EuFe_2As_2 , essa diferença entre os dados teóricos e experimentais deve-se as limitações do modelo de aproximação de campo médio e que como os resultados teóricos descreveram, de forma bem próxima, os resultados experimentais, pode-se concluir que os resultados teóricos obtidos nesse trabalho para os gráficos de $\Delta S \times T$ descrevem bem o comportamento obtido pelos dados experimentais.

A última análise da aplicação do modelo teórico ao material EuFe_2As_2 consiste na obtenção do resultado do efeito magnetocalórico anisotrópico, que consiste na diferença entre as curvas da variação de entropia com campo magnético aplicado na direção de fácil magnetização e aplicado na direção de difícil magnetização, com $\mu_0 H$ fixo ($\Delta S_{Ani} = \Delta S_{Dif} - \Delta S_{Fácil}$). Para obter esse resultado, foi necessário subtrair a curva da variação de entropia na direção de fácil magnetização pela curva da variação de entropia na direção de difícil magnetização, considerando a mesma faixa de temperatura e variação de campo magnético. Para os dados experimentais, ainda foi necessário fazer uma interpolação linear, considerando a mesma faixa de temperatura, para os valores de $\Delta S \times T$ para o campo aplicado nas direções de fácil e difícil magnetização, para posterior subtração das curvas. A comparação entre os resultados teóricos e experimentais do efeito magnetocalórico anisotrópico para $\mu_0 H = 0,5 \text{ T}, 1 \text{ T}, 2 \text{ T}, 3 \text{ T}, 4 \text{ T}, 5 \text{ T}$, estão apresentado pelos gráficos (42), (43), (44).

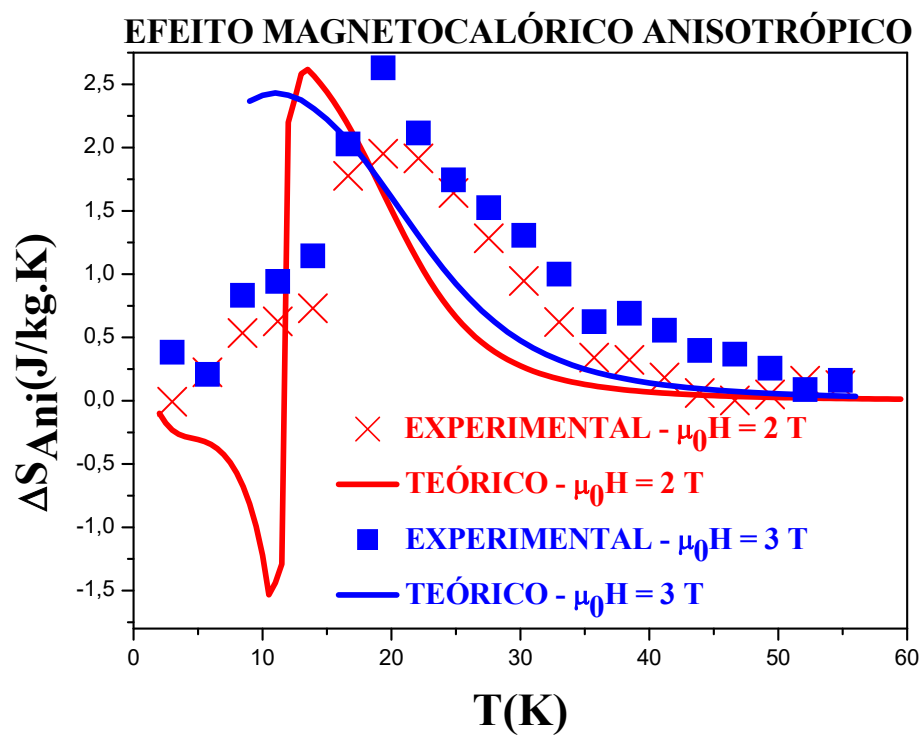
Figura 42 - Efeito magnetocalórico anisotrópico para $\mu_0 H = 0,5 \text{ T}$ e 1 T



Legenda: Resultados teóricos e experimentais para os gráficos da diferença entre as variações de entropia para campo aplicado nas direções de fácil e difícil magnetização em função da temperatura com $\mu_0 H = 0,5 \text{ T}$ e 1 T .

Fonte: O autor, 2020.

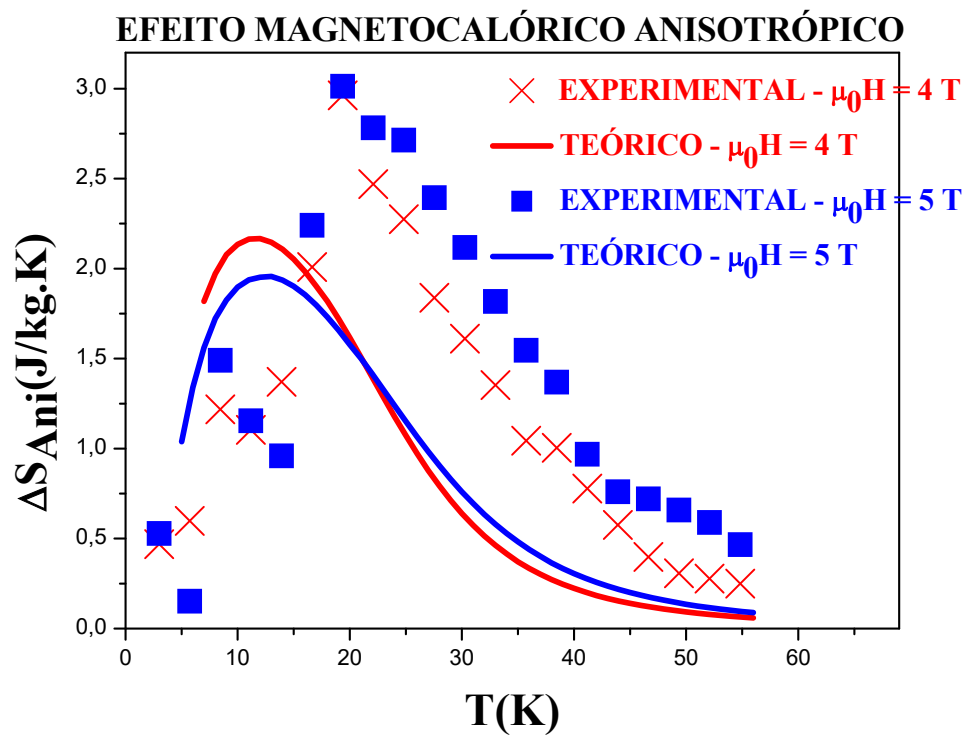
Figura 43 - Efeito magnetocalórico anisotrópico para $\mu_0 H = 2 \text{ T}$ e 3 T



Legenda: Resultados teóricos e experimentais para os gráficos da diferença entre as variações de entropia para campo aplicado nas direções de fácil e difícil magnetização em função da temperatura com $\mu_0 H = 2 \text{ T}$ e 3 T .

Fonte: O autor, 2020.

Figura 44 - Efeito magnetocalórico anisotrópico para $\mu_0 H = 4 \text{ T}$ e 5 T



Legenda: Resultados teóricos e experimentais para os gráficos da diferença entre as variações de entropia para campo aplicado nas direções de fácil e difícil magnetização em função da temperatura com $\mu_0 H = 4 \text{ T}$ e 5 T .

Fonte: O autor, 2020.

Para os campos magnéticos iguais a $0,5\ T$ e $1\ T$, o resultado teórico do efeito magnetocalórico anisotrópico apresentado pela figura (42) proporcionou uma boa descrição dos dados experimentais, já que, para toda faixa de temperatura, a curva teórica descreveu bem os dados experimentais, destacando as pequenas ressalvas para os pontos mínimos das curvas. Os valores máximos das curvas teóricas e experimentais assinalaram valores próximos de $0,7\ J/kg.K$ e $1,6\ J/kg.K$ para as intensidades do campo aplicado igual à $0,5\ T$ e $1\ T$, respectivamente. Os valores mínimos para o campo de intensidade $0,5\ T$ foram de $-1,0\ J/kg.K$ para o resultado teórico e $-0,4\ J/kg.K$ para a temperatura próxima dos $17\ K$. Já para os valores mínimos com $\mu_0 H = 1\ T$, os valores experimentais registraram $-0,6\ J/kg.K$ para temperaturas próximas dos $5\ K$, enquanto os resultados teóricos apresenta um valor mínimo de $-0,8\ J/kg.K$ para a temperaturas próximas dos $13\ K$.

Em contrapartida, para os campos magnéticos iguais a $2\ T$ e $3\ T$; $4\ T$ e $5\ T$, o resultado teórico do efeito magnetocalórico anisotrópico apresentado respectivamente pelos gráficos (43), (44), não apresentou uma boa descrição para os resultados experimentais.

Para $\mu_0 H = 2\ T$ (gráfico (43)), os dados experimentais não apresentaram um ponto mínimo, como mostra a curva teórica e para o valor máximo, enquanto a curva experimental descreve o valor da variação de entropia anisotrópica próxima dos $2\ J/kg.K$ para temperaturas próximas dos $20\ K$, a curva teórica indica valores máximos próximos dos $2,5\ J/kg.K$ para temperaturas próximas dos $13\ K$. Ainda cabe destacar que para os valores de temperaturas maiores que os $20\ K$, As curvas experimentais e teóricas apresentam perfis semelhantes, entretanto com a curva experimental ficando acima da curva teórica.

Para $\mu_0 H = 3\ T$ (gráfico (43)), as curvas experimentais e teóricas apresentam perfis semelhantes para temperaturas maiores que $20\ K$, entretanto com a curva experimental ficando, novamente, acima da curva teórica. O ponto máximo descrito pela curva teórica se encontra em uma temperatura menor que o valor experimental (próximo de $20\ K$ para a curva experimental e próximo de $10\ K$ para a curva teórica) e seus respectivos valores máximos são próximos de $2,5\ J/kg.K$ para a curva teórica e $2,7\ J/kg.K$ para a curva experimental.

Para $\mu_0 H = 4\ T$ e $5\ T$ (gráfico (44)), as curvas experimentais e teóricas apresentam perfis semelhantes para temperaturas maiores que $20\ K$, entretanto com a curva experimental ficando, novamente, acima da curva teórica. Contudo a discrepância entre as curvas teóricas e experimentais aumentaram em comparação com os resultados anteriores. Novamente, o ponto máximo descrito pela curva teórica se encontra em uma temperatura menor que o valor experimental (próximo de $20\ K$ para as curva experimentais e próximos de $13\ K$ para a curva teórica) e seus respectivos valores máximos são próximos de $3\ J/kg.K$ para as curvas experimentais e para as curvas teóricas os valores foram de $2,3\ J/kg.K$ e $1,9\ J/kg.K$ para $\mu_0 H = 4\ T$ e $5\ T$, respectivamente.

CONCLUSÃO

Foi apresentado neste trabalho um modelo teórico para sistemas antiferromagnéticos bidimensionais isotrópicos e anisotrópico com respectiva aplicação nos compostos $GdN_{1-x}O_x$ e $EuFe_2As_2$. O hamiltoniano que descreve o sistema isotrópico possui um termo que é chamado de interação de troca que foi escrito explicitamente a interação entre primeiros e segundos vizinhos e o outro termo consiste no efeito Zeeman. O hamiltoniano anisotrópico pode ser escrito como a soma do hamiltoniano isotrópico com o termo DJ_z^2 , em que D é o parâmetro de anisotropia. A interpretação do parâmetro de anisotropia consiste em definir uma direção preferencial de magnetização.

Os principais resultados deste trabalho, conforme descritos abaixo:

1. A observação, a partir do gráfico de magnetização versus campo aplicado para temperatura fixa em $T = 4,2 \text{ K}$, de que o modelo de campo médio aplica-se bem ao composto considerado puro (GdN) e a medida que se aumenta a concentração de oxigênio, os resultados teóricos divergem dos resultados experimentais.
2. A descrição teórica do gráfico magnetização versus temperatura e a respectiva comparação com o gráfico experimental do material $GdN_{0,96}O_{0,04}$ e a estimativa teórica do gráfico da magnetização e variação de entropia em função da temperatura para campo magnético aplicado nas direções paralela e perpendicular e com intensidades de $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$, $0,5 \text{ T}$ e $2,5 \text{ T}$.
3. O estudo das propriedades magnéticas do sistema antiferromagnético com termo de anisotropia uniaxial DJ_z^2 para sistemas a base de gadolínio.
4. Comparação entre os modelos isotrópicos e com anisotropia para a descrição da influência do parâmetro de anisotropia D em suas propriedades magnéticas.
5. A aplicação do modelo antiferromagnético bidimensional anisotrópico no composto $EuFe_2As_2$ e obtenção teórica do efeito magnetocalórico usual e anisotrópico para respectiva comparação com os resultados experimentais.

O objetivo inicial foi apresentar o modelo isotrópico com a aplicação no sistema $GdN_{1-x}O_x$. Para isso, utilizou-se a comparação do modelo com os resultados experimentais obtidos por Wachter e Kaldis em seu artigo *MAGNETIC INTERACTION IN GdN AND GdN_{1-x}O_x* (WACHTER P.; KALDIS, 1980) das curvas de magnetização versus campo aplicado com temperatura fixa em $4,2 \text{ K}$ com $x = 0, 0,04, 0,14$ e $0,25$ e a magnetização versus temperatura para campo fixo em $0,1 \text{ T}$, $0,5 \text{ T}$ e $2,5 \text{ T}$ com $x = 0,04$. Para os sistemas que apresentam alguma concentração de oxigênio, o modelo de campo médio não descreve um bom ajuste para as curvas de magnetização versus campo magnético.

Contudo, com a estimativa dos parâmetros de troca entre os primeiros e segundos vizinhos, pode-se observar que o comportamento antiferromagnético aumenta seu domínio a medida que se aumenta a concentração de oxigênio. Porém, para o composto considerado puro por Wachter e Kaldis, o modelo descreve bem os dados experimentais de magnetização versus campo com temperatura fixa e portanto, para esse caso, foram obtidos as simulações teóricas dos gráficos de magnetização e variação de entropia em função da temperatura.

Posteriormente, o foco do trabalho passou a ser a análise do sistema antiferromagnético anisotrópico em que foram obtidos os resultados da magnetização das sub-redes A e B, da magnetização resultante e da variação de entropia para diversos valores de campo magnético e parâmetros de anisotropia, assim como comparar os resultados obtidos para o modelo antiferromagnético para campo aplicado nas direções de fácil e difícil magnetização. Como objetivo final, foi a aplicação do modelo antiferromagnético com anisotropia uniaxial ao sistema EuFe_2As_2 . A partir dos dados experimentais da variação de entropia em função da temperatura, obtidos por Kim e Sung em seu trabalho *Giant reversible anisotropic magnetocaloric effect in an antiferromagnetic EuFe_2As_2 single crystal* (KIM M.S.; SUNG, 2011), foram estimados os parâmetros de troca entre os primeiros e segundos vizinhos bem como o parâmetro de anisotropia para posterior construção e comparação com os resultados experimentais dos gráficos da variação de entropia em função da temperatura, com a variação de campo aplicado fixo em uma direção, obtendo-se o efeito magnetocalórico usual. A seguir a este resultado, obteve-se o efeito magnetocalórico anisotrópico que consiste no gráfico da diferença entre as curvas da variação de entropia nas direções de fácil e difícil magnetização. Na comparação entre os resultados experimentais e teóricos, verificou-se que para os campos 0, 5 T e 1 T, as curvas teóricas apresentam um bom comportamento quando comparada com as curvas experimentais. Já para os outros campos magnéticos restantes os resultados teóricos apresentaram desvios em relação ao comportamento experimental.

Para continuidade do trabalho, há, como perspectivas futuras, estudar efeitos intermediários do modelo de anisotropia uniaxial para campos aplicados em qualquer direção e posterior discussão das alterações nos respectivos gráficos de magnetização e variação de entropia em função da temperatura. Cabe destacar aqui, que uma análise futura será considerar pequenos ângulos do campo magnético com a direção de fácil magnetização e estudar se este caso pode ser considerado análogo ao caso discutido aqui como a direção de fácil magnetização. Posteriormente, pode ser feito um estudo do campo cristalino para a inclusão dos seus termos na hamiltoniana do sistema antiferromagnético isotrópico bidimensional para posterior aplicação do modelo aos compostos TbN (RANKE P.J.; ALVARENGA, 2013), $\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x}\text{N}$ e $\text{Tb}_x\text{Ho}_{1-x}\text{N}$ (NAKAGAWA T.; SAKO, 2006).

REFERÊNCIAS

- ALHO, B.P. *Efeito magnetocalórico em sistemas ferrimagnéticos*. 2011. 153 f. (Tese Doutorado) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976. 848 p.
- BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. New York: Oxford University Press, 2001.
- BROWN, G. V.. Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal Of Applied Physics*, [S.L.], v. 47, n. 8, p. 3673-3680, ago. 1976.
- BUSCHOW, K. H. J.. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Kluwer Academic, 2003.
- DIRAC, P. A. M. On the theory of quantum mechanics. *Proceedings Of The Royal Society Of London. Series A, Containing Papers Of A Mathematical And Physical Character*, [S.L.], v. 112, n. 762, p. 661-677, out. 1926.
- GIAUQUE, W. F.; MACDOUGALL, D. P.. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. *Physical Review*, [S.L.], v. 43, n.9, p. 768-768, 1 maio 1933.
- GUIMARÃES, A.P. *Magnetismo e ressonância magnética em sólidos*. São Paulo: Edusp, 2009.
- HEISENBERG, W. Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. *Zeitschrift Für Physik*, [S.L.], v. 38, n. 6-7, p. 411-426, jun. 1926.
- HEISENBERG, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, [S.L.], p. 580-597, 1985.
- HERRERA, W.T. *Propriedades Magnéticas de nanoclusters de Fe em filmes de Ag*. 2007. 146 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Curso de Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2007.
- HUND, F.. Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. *Zeitschrift für Physik*, [S.L.], v. 33, n. 1, p. 345-371, dez. 1925.
- KASUYA, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. *Progress Of Theoretical Physics*, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 45-57, jul. 1956.
- KIM, M. S.; SUNG, N. H.; SON, Y.; KO, M. S.; CHO, B. K.. Giant reversible anisotropic magnetocaloric effect in an antiferromagnetic $EuFe_2As_2$ single crystal. *Applied Physics Letters*, [S.L.], v. 98, n. 17, p. 172509-172509, 25 abr. 2011.
- KUZ'MIN, M D; TISHIN, A M. Magnetic refrigerants for the 4.2-20 K region: garnets or perovskites?. *Journal Of Physics D: Applied Physics*, [S.L.], v. 24, n. 11, p. 2039-2044, 14 nov. 1991.
- Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1999.

LI, D.X.; HAGA, Y.; SHIDA, H.; SUZUKI, T. Magnetic properties of ferromagnetic GdN. *Physica B: Condensed Matter*, [S.L.], v. 199-200, p. 631-633, abr. 1994.

NAKAGAWA, T.; SAKO, K.; ARAKAWA, T.; TOMIOKA, N.; YAMAMOTO, T. A.; KAMIYA, K.; NUMAZAWA, T. Magnetocaloric effects of binary rare earth mononitrides, $Gd_xTb_{1-x}N$ and $Tb_xHo_{1-x}N$. *Journal Of Alloys And Compounds*, [S.L.], v. 408-412, p. 187-190, fev. 2006.

OLIVEIRA, I. S.; DE JESUS, V. *Introdução a Física do Estado Sólido*. 2. ed. São Paulo: Edusp, 2011.

OLIVEIRA, N. A. D. O frio do futuro. *Ciência Hoje*, Rio de Janeiro, v. 46, n. 271, p.46-50, 2010.

PECHARSKY, V. K. GSCHNEIDNER, Jr., K. A. Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. *Phys. Rev. Lett.*, [S.L.], v. 78, p. 4494-4497, jun. 1997.

VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, N. A. de; PLAZA, E. J. R.; SOUSA, V. S. R. de; ALHO, B. P.; CARVALHO, A. Magnus G.; GAMA, S.; REIS, M. S.. The giant anisotropic magnetocaloric effect in $DyAl_2$. *Journal Of Applied Physics*, [S.L.], v. 104, n. 9, p. 093906-093906, nov. 2008.

RANKE, P. V. Desmagnetização adiabática: Opção econômica e ecológica para a refrigeração. *Ciência Hoje*, v. 26, n. 155, p. 34 - 40, 1999.

VON RANKE, P.J.; ALVARENGA, T.s.T.; NÓBREGA, E.P.; ALHO, B.P.; RIBEIRO, P.O.; CARVALHO, A. Magnus G.; SOUSA, V.s.R. de; CALDAS, A.; OLIVEIRA, N.A. de. Investigation on the magnetocaloric effect in TbN compound. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, [S.L.], v. 341, p. 138-141, set. 2013.

REIF, F. *Fundamentals of Statical and Thermal Physics: Magnetism and low temperatures*. [S.L.]: Mc Graw-Hill, 1985.

RIBEIRO, P.O. *Estudo do efeito magnetocalórico nos compostos da série $Gd_{1-x}Dy_xAl_2$* . 2013. 128 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C.. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Physical Review*, [S.L.], v. 96, n. 1, p. 99-102, 1 out. 1954.

SKOMSKI, R. *Simple Models of Magnetism*. New York: Oxford University Press, 2008.

SMITH, A.; BAHL, C. R.H.; BJØRK, R.; ENGELBRECHT, K.; NIELSEN, K. K.; PRYDS, N. Materials Challenges for High Performance Magnetocaloric Refrigeration Devices. *Advanced Energy Materials*, [S.L.], v. 2, n. 11, p. 1288-1318, 11 set. 2012.

TAYLOR, K.N.R.. Intermetallic rare-earth compounds. *Advances In Physics*, [S.L.], v. 20, n. 87, p. 551-660, set. 1971.

TEGEL, M.; ROTTER, M.; WEIß, V.; SCHAPPACHER, F. M; PÖTTGEN, R.; JOHRENDT, D. Structural and magnetic phase transitions in the ternary iron arsenides $SrFe_2As_2$ and $EuFe_2As_2$. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, [S.L.], v. 20, n. 45, p. 452201-452201, 8 out. 2008.

WACHTER, P.; KALDIS, E. Magnetic interaction in GdN and $GdN_{1-x}O_x$. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, [S.L.], v. 15-18, p. 305-306, jan. 1980.

WARBURG, E.. Magnetische Untersuchungen. *Annalen Der Physik*, [S.L.], v. 249, n. 5, p. 141-164, 1881.

WEISS P.; PICCARD, A. Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. *Les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v. 166, p. 325-54, 1918.

YOSIDA, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Physical Review*, [S.L.], v. 106, n. 5, p. 893-898, 1 jun. 1957.