



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Instituto de Física Armando Dias Tavares

Luis Angel Chipana Monzón

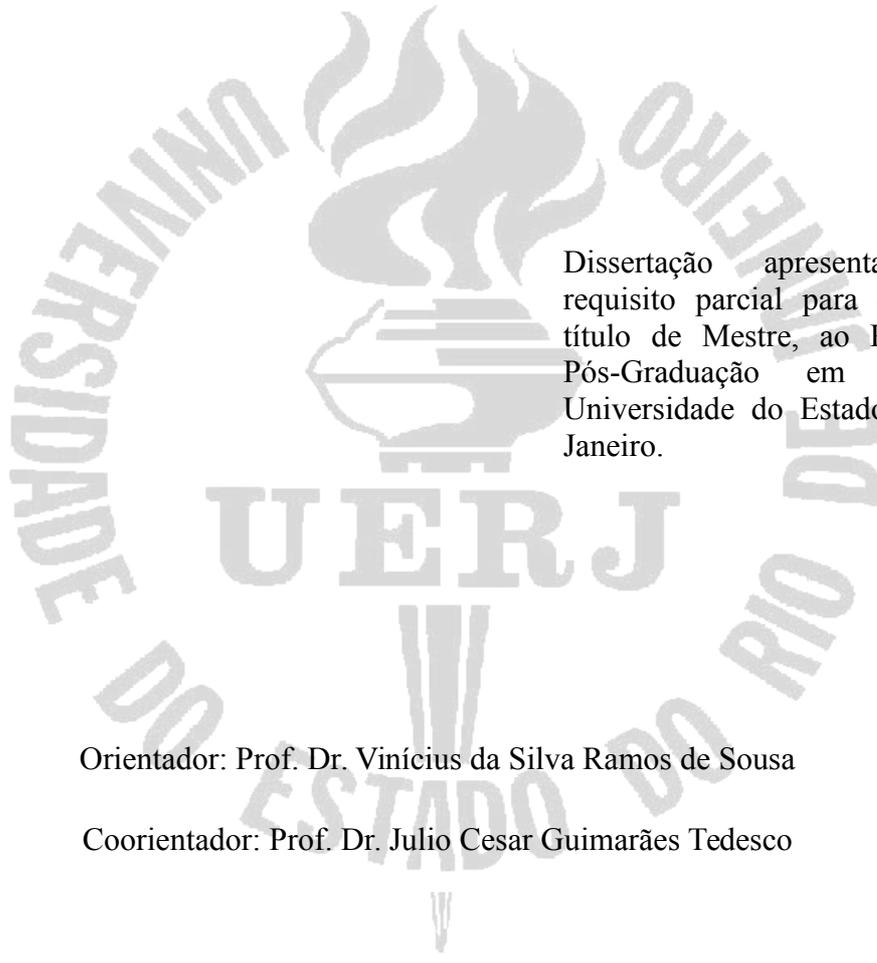
**Caracterização estrutural e magnetotérmica do composto GdGa**

Rio de Janeiro

2019

Luis Angel Chipana Monzón

**Caracterização estrutural e magnetotérmica do composto GdGa**



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. Vinícius da Silva Ramos de Sousa

Coorientador: Prof. Dr. Julio Cesar Guimarães Tedesco

Rio de Janeiro

2019

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

C541 Chipana Monzón, Luis Angel.  
Caracterização estrutural e magnetotérmica do composto  
GdGa / Luis Angel Chipana Monzón. – 2019.  
69 f. : il.

Orientador: Vinícius da Silva Ramos de Sousa.  
Coorientador: Julio Cesar Guimarães Tedesco  
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do  
Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Materiais magnéticos – Propriedades térmicas – Teses. 2.  
Desmagnetização adiabática – Teses. 3. Entropia – Teses. 4. Calor  
específico – Teses. I. Sousa, Vinícius da Silva Ramos de. II. Tedesco,  
Julio Cesar Guimarães.  
III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física  
Armando Dias Tavares. VI. Título.

CDU 537.638

Bibliotecária: Teresa da Silva CRB7/5209

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

---

Assinatura

---

Data

Luis Angel Chipana Monzón

**Caracterização estrutural e magnetotérmica do composto GdGa**

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 12 de agosto de 2019.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Vinícius da Silva Ramos de Sousa (Orientador)  
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

---

Prof. Dr. Julio Cesar Guimarães Tedesco (Coorientador)  
Instituto Politécnico do Rio de Janeiro - UERJ

---

Prof. Dr. Wallace de Castro Nunes  
Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Dr. Daniel Leandro Rocco  
Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Dr. Luiz Cesar Rodriguez Aliaga  
Instituto Politécnico do Rio de Janeiro - UERJ

---

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

Rio de Janeiro

2019

## DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação para minha família;  
Minha mãe Andrea Monzon  
Meu pai Eleuterio Chipana  
meus irmãos Liliana e David  
e de maneira especial para el Padre Aurelio Chipana

## **AGRADECIMENTOS**

Desejo agradecer aos meus orientadores: Prof. Vinícius da Silva Ramos Sousa e Prof. Julio Cesar Guimarães Tedesco por seus ensinamentos, apoio e amizade durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao LMMM da UFF pelas medidas magnéticas

Agradeço ao LML da UNICAMP pelas medidas de calorimetria

Agradeço ao LDRX do CBPF pelas medidas de raios X em diferentes temperaturas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

La ciencia está hecha de datos, como una casa de piedras.  
Pero un montón de datos no es ciencia  
más de lo que un montón de piedras es una casa  
*Henri Poincaré*

## RESUMO

CHIPANA MONZÓN, L. A. *Caracterização estrutural e magnetotérmica do composto GdGa*. 2019. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O efeito magnetocalórico, base da refrigeração magnética de estado sólido, é caracterizado por duas quantidades termodinâmicas: a variação isotérmica da entropia ( $\Delta S_T$ ) e a variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ); que são geralmente obtidas sob variações na intensidade de um campo magnético aplicado. Nesse trabalho, usamos a técnica de fluxo de calor desenvolvida no Laboratório de Metais e Ligas do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp para obter as curvas de calor específico e, conseqüentemente, a variação isotérmica da entropia. Contudo, para obtermos esse resultado, realizamos estudos prévios visando a caracterização estrutural e magnética de uma amostra policristalina. Usamos Laboratórios Multiusuários do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF) e do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) para realizar as medidas de espalhamento elástico de raios-X. Além deles, as medidas magnéticas foram realizadas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Instituto de Física da UFF. As amostras produzidas não apresentaram nenhuma transição de fase estrutural na faixa de temperatura estudada. Tal como reportado na literatura, o composto GdGa apresentou uma temperatura de transição de spin em baixas temperaturas, que não ocorre com campos relativamente baixos (de ordem de  $10^2$  Oe). Curvas de variação de entropia,  $\Delta S_T$ , e de calor específico,  $C_p$ , foram obtidas e comparadas com as disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Efeito magnetocalórico. Reorientação de spin. Lantanídeos. Intermetálicos.

## ABSTRACT

CHIPANA MONZÓN, L. A. *Structural and magnetothermal characterization of the GdGa compound*. 2019. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The magnetocaloric effect, which is the basis of solid state magnetic cooling, is characterized by two thermodynamical quantities: the isothermal entropy change ( $\Delta S_T$ ) and the adiabatic temperature change ( $\Delta T_{ad}$ ); which are generally obtained under variations in the intensity of an applied magnetic field. In this work we use the heat flux technique developed at the Laboratorio de Metais e Ligas (LML) of the Gleb Wataghin Institute of Physics/University of Campinas (IFGW/UNICAMP) to obtain the specific heat curves and, consequently, the isothermal entropy change. In order to achieve this goal, we performed some studies aiming the structural and magnetic characterization of a polycrystalline sample. X-ray elastic scattering measurements were performed in Multi-User laboratories available at the Institute of Physics of Universidade Federal Fluminense (IF/UFF) and the Brazilian Center for Research in Physics (CBPF). In addition, magnetic measurements were performed at the Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials of the IF/UFF. The samples produced did not show any structural phase transition in the considered temperature range. As reported in the literature, GdGa compound presents a spin reorientation transition at low temperatures, which is suppressed by relatively low magnetic fields (of the order of  $10^2$  Oe). The obtained entropy change  $\Delta S_T$  and specific heat  $C_p$  were and compared with available experimental data in the literature.

Keywords: Magnetocaloric effect. Spin reorientation. Lanthanides. Intermetallics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Esquema dos efeitos i-calóricos. As setas vermelhas indicam as possíveis respostas térmicas e entrópicas.....	15
Figura 2-	Diagrama entropia vs. Temperatura.....	17
Figura 3-	$L$ , $S$ e $J$ para a serie dos íons lantanídeos trivalentes.....	26
Figura 4-	Representação vetorial dos momentos angulares $L$ , $S$ , $J$ e seus respectivos momentos magnéticos.....	27
Figura 5-	Representação gráfica da função $F(x)=(\sin x - x \cos x)/x^4$ .....	34
Figura 6-	Célula unitária (a) convencional e (b) primitiva dos compostos LnGa. As esferasmagenta representam o átomo Ln e as esferas verdes o Ga.....	35
Figura 7-	Calor específico do (a) HoGa e (b) TmGa.....	36
Figura 8-	Rampa de tratamento térmico da amostra #1364.....	38
Figura 9 -	Rampa de tratamento térmico usada para a amostra #1365.....	38
Figura 10 -	Preparo para medidas de raios X das amostras #1364 e #1365.....	39
Figura 11 -	PPMS (modelo 6000 da Quantum Design) disponível no LMBT da UFF.....	40
Figura 12 -	Elemento Peltier.....	42
Figura 13-	Perfil refinado da amostra #1364.....	44
Figura 14-	(a) Diagrama de fases Ga-Gd e (b) diagrama de fases Ga-Ho.....	46
Figura 15-	(a) Magnetização vs. temperatura da amostra #1364 e (b) comparação entre as amostras #1364 e #1365.....	47
Figura 16-	Magnetização em função da temperatura para diferentes valores do campo magnético externo.....	48
Figura 17-	Comparação dos difratogramas de raios-X em 300 K da amostra #1364 obtidos no CBPF e na UFF.....	50
Figura 18-	Difratogramas da amostra #1364 em diferentes temperaturas.....	51
Figura 19-	Parâmetros de rede e volume da célula unitária do GdGa em função da temperatura.....	53
Figura 20-	Inversa da susceptibilidade em função da temperatura sob um campo de 100 Oe. .....	53
Figura 21-	Magnetização em função do campo magnético medida em $T = 2$ K.....	54
Figura 22-	Esquema da configuração do spin.....	57
Figura 23-	Diagram de fases clássico do estado magnético fundamental do GdGa.....	58

Figura 24- Signal Peltier versus Temperatura.....	60
Figura 25- (a) Calor específico do GdGa em função da temperatura. (b) A mudança de entropia de GdGa para vários campo magnéticos em função da temperatura.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Algumas propriedades dos lantanídeos.....	28
Tabela 2- Massa para 1000 mg de amostra #1364.....	37
Tabela 3- Massa para 1000 mg de amostra #1365.....	37
Tabela 4- Parâmetros de rede a, b e c da estrutura ortorrômbica do GdGa e posições atômica do Gd e do Ga no sítio 4c (0,y,1/4).....	45
Tabela 5- Temperatura (T), volume da célula unitária (V) e parâmetros de rede (a, b e c) obtidos usando-se o método de Le Bail.....	52
Tabela 6- Temperatura crítica (TC), temperatura de reorientação de spin (TSR), momento magnético efetivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ) e magnetização de saturação (MS) do GdGa.....	55
Tabela 7- Comparação de $\Delta S$ .....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EMC	Efeito magnetocalórico
Ln	Lantanídeo(s)
FM	Ferromagnético(a)
PM	Paramagnético(a)
AFM	Antiferromagnético(a)
ZFC	Zero field cooling
FC	Field cooling
UFF	Universidade Federal Fluminense
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
LML	Laboratório de Metais e Ligas
LMMM	Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos
LDRX	Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X
MATMULT	Infraestrutura de pesquisa multiusuária para materiais avançados

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>1</b>	<b>ASPECTOS BÁSICOS.....</b>	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>Efeitos calóricos.....</b>	<b>15</b>
1.1.1	<u>Efeito Magnetocalórico.....</u>	16
1.1.2	<u>Termodinâmica do Efeito Magnetocalórico (EMC).....</u>	19
1.1.3	<u>Medidas do Efeito Magnetocalórico.....</u>	21
<b>1.2</b>	<b>Magnetismo em lantanídeos.....</b>	<b>22</b>
1.2.1	<u>Hamiltoniano eletrônico de um íon isolado na presença de um campo magnético... ..</u>	23
1.2.2	<u>Estado Fundamental.....</u>	24
1.2.3	<u>Ordenamento magnético.....</u>	29
1.2.3.1	Paramagnetismo.....	29
1.2.3.2	Ferromagnetismo.....	30
1.2.3.3	Antiferromagnetismo.....	31
1.2.4	<u>Interação de troca.....</u>	31
1.2.4.1	Troca direita.....	32
1.2.4.2	Troca Indireta.....	33
<b>1.3</b>	<b>Compostos LnGa.....</b>	<b>34</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
<b>2.1</b>	<b>Preparação da amostra.....</b>	<b>37</b>
2.1.1	<u>Forno de arco voltaico.....</u>	37
2.1.2	<u>Tratamento térmico.....</u>	37
<b>2.2</b>	<b>Técnicas Experimentais.....</b>	<b>38</b>
2.2.1	<u>Difração de raios-x em pó.....</u>	38
2.2.2	<u>Medidas magnéticas.....</u>	40
2.2.3	<u>Medidas de Calorimetria.....</u>	41
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1</b>	<b>Caracterização estrutural e magnética.....</b>	<b>44</b>
<b>3.2</b>	<b>Anisotropia de troca e competição entre ordenamentos magnéticos.....</b>	<b>56</b>
<b>3.3</b>	<b>Calorimetria e Efeito Magnetocalórico.....</b>	<b>59</b>
	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>63</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>65</b>

## INTRODUÇÃO

O efeito magnetocalórico (EMC) e sua aplicação mais direta, refrigeração magnética, é um tópico de interesse atual devido ao potencial de melhoria da eficiência energética dos sistemas de resfriamento e controle de temperatura, em combinação com outros benefícios ambientais associados a uma tecnologia que não depende da compressão/expansão de gases nocivos (KITANOVSKI et al., 2015; KITANOVSKI; EGOLF, 2010; LIU et al., 2012; TISHIN et al., 2016; TISHIN; SPICHKIN, 2003; YU et al., 2010). A sua descoberta e a explicação data do começo do século XX, e foi feita por Weiss e Piccard. (Uma recente revisão sobre as bases históricas do EMC pode ser encontrada na Referência (SMITH, 2013).

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

Em 1976, G. V. Brown (BROWN, 1976) descreveu um refrigerador magnético usando o efeito magnetocalórico num material (refrigerante) a base de gadolínio capaz de funcionar numa faixa de temperatura próxima da temperatura ambiente. Nesse protótipo, a temperatura pôde ser reduzida de  $T = 319 \text{ K}$  ( $46 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para  $272 \text{ K}$  ( $-1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e tem uma grande vantagem de natureza ecológica, elimina o uso de clorofluorcarbonetos (CFCs) e hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs) no processo de resfriamento ou aquecimento. Assim, o trabalho de Brown deu o primeiro passo para exploração comercial dessa técnica apropriada para uma época com crescente conscientização de natureza ecológica. Além da eliminação dos poluentes, a refrigeração magnética é produzida com menor perda de energia e elimina os ruídos existentes dos compressores. Refrigeradores convencionais de compressão de gás, podem atingir 40% de eficiência do ciclo de Carnot (BRÜCK, 2005) ao passo que a obtenção de 60% de eficiência é esperada para um refrigerador magnético (TEGUS et al., 2002).

Um grande problema atual para a refrigeração magnética está na necessidade de elevados campos magnéticos, acima de 7 teslas, para a obtenção de uma capacidade de refrigeração satisfatória. Quanto maior a capacidade de refrigeração, devida ao efeito magnetocalórico do material refrigerante, menor será a necessidade de campos magnéticos elevados. Dessa forma, as pesquisas em novos materiais, com elevado efeito magnetocalórico vem crescendo em grande escala (GSCHNEIDNER; PECHARSKY, 2008).

O efeito de anisotropia magnética no composto GdGa está relacionado com uma troca anisotrópica. Como consequência desta anisotropia tem-se uma reorientação espontânea de spin ao redor de 70 K (SUSILO et al., 2014). Em compostos com reorientação espontânea de spin observa-se uma grande capacidade de refrigeração ao longo de grandes intervalos de temperatura (CHEN et al., 2009; DE SOUSA; PLAZA; VON RANKE, 2010; DE SOUSA; VON RANKE; GANDRA, 2011; ZHANG et al., 2009b). Neste trabalho apresenta-se uma reorientação de spin ao redor de 66k e uma temperatura de Curie de ao redor de 179k.

Nesta dissertação procura-se estudar as propriedades magnetotérmicas e estruturais do GdGa e tenta-se responder qual é a natureza da reorientação de spin; se ela é de origem estrutural ou é consequência de uma interação de troca anisotrópica. Está dividida da seguinte forma: no primeiro capítulo apresenta-se os fundamentos teóricos do efeito magnetocalórico (através de sua descrição termodinâmica) e do magnetismo em compostos intermetálicos formados com lantanídeos e fazemos uma breve revisão da bibliografia sobre os compostos LnGa. No segundo capítulo descrevemos os métodos experimentais de produção e as técnicas de medidas usadas nesse trabalho. No terceiro capítulo apresentamos e discutimos os resultados obtidos, pertinentes à caracterização estrutural e magnética da amostra de GdGa produzida e as medidas de calor específico e do efeito magnetocalórico, obtidos pela técnica de fluxo de calor. Por fim, além das conclusões sobre o presente trabalho fazemos uma digressão sobre possíveis trabalhos futuros que podem ser realizados sobre o composto GdGa.

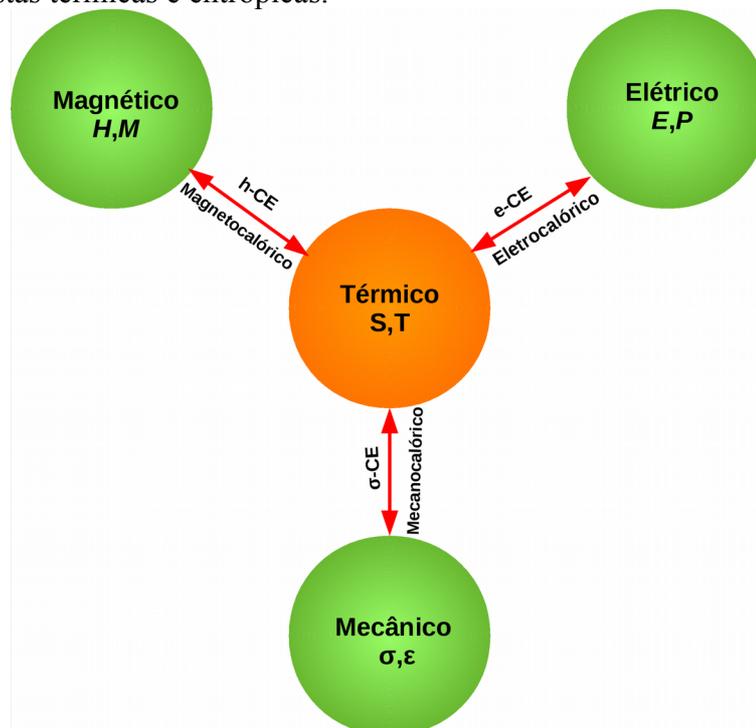
## 1 ASPECTOS BÁSICOS

### 1.1 Efeitos calóricos

Entende-se por efeitos calóricos como uma resposta térmica registrada em um material quando aplica-se (ou remove-se) um campo externo (atuante) sobre ele. Caracteriza-se essa resposta através de duas quantidades termodinâmicas, a saber: a variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ); e a variação isotérmica da entropia ( $\Delta S_T$ ).

A natureza do campo, pode ser, por exemplo, magnética, elétrica, ou uma tensão; e o efeito calórico associado a cada um deles é chamado, respectivamente, de efeito magnetocalórico, efeito eletrocalórico e efeito mecanocalórico. Conforme proposto na referência (IMAMURA et al., 2018), podemos nos referir a esses diferentes efeitos calóricos como *i-calóricos*.

Figura 1 - Esquema dos efeitos i-calóricos. As setas vermelhas indicam as possíveis respostas térmicas e entrópicas.



Fonte: IMAMURA *et al*, 2018, p 2.

O efeito eletrocalórico é definido como sendo a variação adiabática da temperatura de um material dielétrico quando submetido à variação de um campo elétrico aplicado (CORREIA; ZHANG, 2014).

No efeito mecanocalórico é importante observarmos a direção de aplicação da tensão. Podemos diferenciar, então, entre um efeito elastocalórico e um efeito barocalórico. O primeiro resulta de alterações na tensão uniaxial, enquanto que o último é originado de mudanças na tensão isotrópica, ou seja, na pressão hidrostática (LU; LIU, 2015). Um conjunto bastante estudado de materiais desse tipo são as ligas com memória de forma (shape memory alloys), que são ligas que podem ser deformadas quando frias, mas que retornam à sua forma pré-deformada ("lembrada") quando aquecidas. Essas ligas também são conhecidas como metais de memória, ligas de memória, metais inteligentes, ligas inteligentes (XIE; SEBALD; GUYOMAR, 2016).

Avanços recentes no estudo da refrigeração de estado sólido levaram à conclusão de que o resfriamento sólido tradicional via materiais eletrocalóricos, magnetocalóricos ou elastocalóricos pode ser melhorado quando os efeitos de acoplamento cruzado (*cross-coupling*) entre as fases ferríticas desses materiais estimularem grandes mudanças de entropia. Conforme o trabalho de Moya e colaboradores (MOYA et al., 2013) um filme de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  apresenta, em geral, um efeito magnetocalórico pequeno, entretanto, sua resposta magnetocalórica torna-se gigante quando a tensão de força (*strain*) se acopla magnetoelasticamente a um substrato adequado. Meng et al. (MENG et al., 2013) propuseram um maior efeito calórico através do acoplamento magneto-elétrico em materiais multiferríticos.

### 1.1.1 Efeito Magnetocalórico

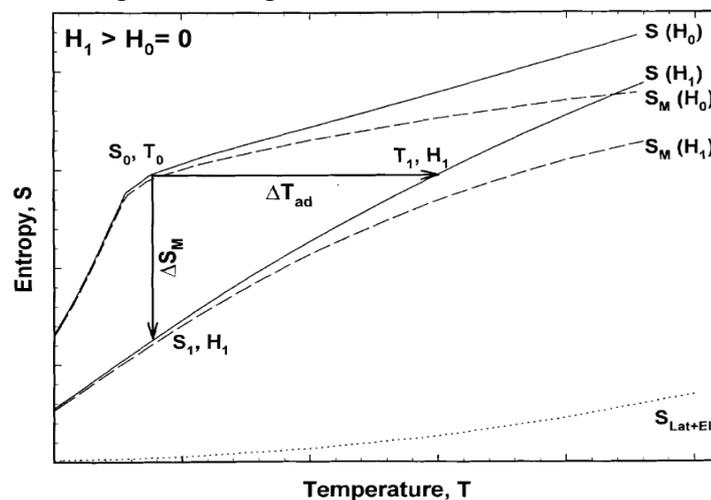
A descoberta do efeito magnetocalórico é atribuída a Picard e Weiss, os quais observaram uma mudança considerável e reversível na temperatura do níquel próximo de sua temperatura de Curie ( $T_c = 354^\circ\text{C}$ ) (SMITH, 2013). O efeito magnetocalórico (EMC) é uma propriedade intrínseca aos materiais magnéticos e é definido como o aquecimento (ou resfriamento) de um material magnético devido à aplicação de um campo magnético (TISHIN; SPICHKIN, 2003).

Todos os materiais magnéticos apresentam um EMC, embora a intensidade do efeito dependa das propriedades de cada material. Em sais paramagnéticos, este efeito é comumente chamado de desmagnetização adiabática (DE HAAS; WIERSMA, 1935). Apesar de conhecido desde a década de 1910, o efeito magnetocalórico ganhou maior notoriedade a partir de 1997 devido à descoberta por V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr.

(PECHARSKY; GSCHNEIDNER, JR., 1997) de um efeito magnetocalórico gigante (EMCG) no composto  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ . Essa descoberta incentivou o interesse na busca por novos materiais que apresentassem um EMC gigante ao redor da temperatura ambiente, o que abre a possibilidade de desenvolver uma tecnologia de refrigeração (magnética) que é energeticamente mais eficiente que a convencional e mais amigável ao meio ambiente (GSCHNEIDNER; PECHARSKY, 2008). A origem física (microscópica) do EMC é o acoplamento da sub-rede magnética ao campo magnético aplicado ( $H$ ) que altera a contribuição magnética para a entropia do sólido.

Pode-se explicar o efeito magnetocalórico usando a termodinâmica, a qual relaciona as variáveis magnéticas (magnetização e campo magnético) à entropia e temperatura. Em analogia à termodinâmica de um gás (na qual a compressão isotérmica do gás reduz a sua entropia e uma subsequente expansão adiabática do mesmo reduz a sua temperatura), ao aplicarmos um campo magnético em um paramagneto a sua entropia magnética decresce e num processo de desmagnetização adiabática (i.e., removemos o campo magnético  $H$ , e a entropia total permanece constante) a temperatura do mesmo diminui. Uma discussão semelhante pode ser feita para materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

Figura 2 - Diagrama entropia vs. Temperatura



Legenda: Ilustra-se o efeito magnetocalórico para um ferromagneto. As linhas sólidas representam a entropia para dois campos magnéticos diferentes  $H_0=0$  e  $H_1>0$ .

Fonte: IMAMURA et al, 2018, p 45.

O valor da entropia de um ferromagneto (FM) à pressão constante depende tanto de  $H$  quanto de temperatura,  $T$ , cujas contribuições são as entropias de rede ( $S_{rede}$ ) e eletrônica ( $S_{el}$ ), como para qualquer sólido, e a entropia magnética ( $S_m$ )

$$S(T, H) = S_m(T, H) + S_{rede}(T) + S_{el}(T) \quad (1)$$

A Figura 2 mostra um diagrama da entropia de um ferromagneto ao redor de sua temperatura crítica (ou temperatura de Curie,  $T_C$ ), em função da temperatura. A entropia total é mostrada para um campo externo aplicado  $H_1 \neq 0$  e para um campo  $H_0 = 0$ . A parte magnética da entropia também é mostrada para cada caso ( $S_m(H_1)$  e  $S_m(H_0)$ ).

Pode-se reconhecer da figura dois processos importantes:

i) Quando o campo magnético é aplicado adiabaticamente (ou seja, a entropia total permanece constante) num processo reversível, a entropia magnética diminui, mas a entropia total não muda:

$$S(T_0, H_0) = S(T_1, H_1) \quad (2)$$

Entretanto, a temperatura aumenta. Este aumento adiabático de temperatura pode ser visto como a diferença isentrópica entre as correspondentes funções  $S(T, H)$  e é uma medida do EMC no material:

$$\Delta T_{ad} = T_1 - T_0. \quad (3)$$

ii) Quando o campo magnético é aplicado isotermicamente, a entropia total diminui devido à diminuição na contribuição magnética e, portanto, a mudança de entropia no processo é definida como:

$$\Delta S_m = S(T_0, H_0) - S(T_0, H_1). \quad (4)$$

A variação adiabática da temperatura  $\Delta T_{ad}$  e a variação isotérmica da entropia magnética  $\Delta S_m$  são valores característicos do efeito magnetocalórico. Ambas as quantidades são funções da temperatura inicial,  $T_0$ , e da variação do campo magnético aplicado  $\Delta H = H_1 - H_0$ . Portanto, é fácil ver que, se o campo externo aumenta, conseqüentemente a ordem magnética aumenta (e a entropia magnética decresce), assim,  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$  é positivo e o sólido magnético aquece, e por sua vez  $\Delta S_m(T, \Delta H)$  é negativo. Agora, se o campo magnético é reduzido, então a ordem magnética decresce e  $\Delta T_{ad}(T, -\Delta H)$  é negativo, ou seja, o ferromagneto esfria, e por sua vez  $\Delta S_m(T, -\Delta H)$  é positivo. Para mais detalhes sobre o efeito magnetocalórico recomendamos a leitura da referência (PECHARSKY; GSCHNEIDNER JR, 1999).

### 1.1.2 Termodinâmica do Efeito Magnetocalórico (EMC)

A termodinâmica de equilíbrio fornece uma descrição completa das propriedades térmicas de um sistema cujos parâmetros macroscópicos não estejam variando com o tempo (SALINAS, 2005), isso permite descrever o sistema em função dos valores de suas variáveis de estado (CALLEN; CALLEN, 1985). Podemos tomar como variáveis de estado o conjunto das propriedades extensivas do sistema (BASSO, 2017; VOPSON, 2013): energia interna  $U$ , volume  $V$ , magnetização  $M$ , entropia  $S$ , polarização  $P$ , e assim por diante. E o sistema fica, então, definido por uma relação conectando essas variáveis de estado.

Essa relação é chamada de equação fundamental e consiste na expressão da energia interna  $U$  em função da entropia e de todas as outras variáveis de estado ( $X_i = V, M, P, \dots$ ), i.e.,  $U = U(S, X_i)$ .

Aplicando a primeira lei da termodinâmica e considerando o trabalho realizado sobre o sistema ( $dU = dQ + dW$ ) e também a segunda lei ( $dQ = TdS$ ) a esse sistema obtemos [4]:

$$dU = TdS + \sum_i y_i dX_i, \quad (5)$$

onde

$$y_i = \left( \frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, X_j \neq X_i} \quad (6)$$

representa as variáveis conjugadas intensivas correspondentes, por exemplo: pressão

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, M, P, \dots}; \text{ campo magnético } H = \frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial U}{\partial M} \right)_{S, V, P, \dots}, \text{ onde } \mu_0 \text{ é a permeabilidade do}$$

$$\text{v\u00e1cuo; campo el\u00e9trico } E = \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_{S, V, M, \dots}.$$

O primeiro termo na rela\u00e7\u00e3o (5) representa o calor trocado pelo sistema, e o somat\u00f3rio representa o trabalho total revers\u00edvel realizado sobre o sistema pelos campos externos (for\u00e7as generalizadas).

\u00c9 conveniente introduzirmos o potencial termodin\u00e2mico (energia livre) de Gibbs porque este \u00e9 uma fun\u00e7\u00e3o da temperatura  $T$  e dos campos/for\u00e7as externas aplicadas (ou seja, das vari\u00e1veis independentes que podemos manipular experimentalmente no laborat\u00f3rio), i.e.,

$$G = G(T, [y_i]), \text{ tal que}$$

$$dG = -SdT - \sum_i X_i dy_i, \quad (7)$$

onde

$$X_i = \left( \frac{\partial G}{\partial y_i} \right)_{T, X_{j \neq i}} \quad (8)$$

De (7) e (8) podemos obter as relações gerais de Maxwell:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial y_i} \right)_{T, y_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{y_j} \quad (9)$$

$$\left( \frac{\partial X_j}{\partial y_i} \right)_{T, y_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial X_i}{\partial y_j} \right)_{T, y_i} \quad (10)$$

A variação infinitesimal da entropia,  $S = S(T, [y_i])$ , em função das variações infinitesimais das forças generalizadas será dada por:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{y_i} dT + \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial y_i} \right)_{T, y_{i \neq j}} dy_i \quad (11)$$

Introduzindo agora a capacidade térmica do sistema por unidade de volume,

$C = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{y_i}$ , e usando as relações de Maxwell (9) e (11) podemos escrever:

$$dS = \frac{C}{T} dT + \sum_i \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{y_i} dy_i \quad (12)$$

Multiplicando a relação (12) pela temperatura  $T$  e assumindo um processo adiabático ( $dQ = TdS = 0$ ), vemos que uma variação infinitesimal nas forças generalizadas  $y_i$  produz uma variação na temperatura do sistema, que será dada pela expressão integral

$$\Delta T = - \sum_i \int_{y_{inicial}}^{y_{final}} \frac{T}{C(T, y_i)} \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{y_i} dy_i \quad (13)$$

No caso particular de um sistema magnético cujo volume é mantido constante, a energia interna ( $U$ ) será função da entropia ( $S$ ) e da magnetização ( $M$ ), i.e.,  $U = U(S, M)$ .

De maneira que

$$dU = TdS + \mu_0 HdM \quad (14)$$

e

$$dG = -SdT - \mu_0 MdH. \quad (15)$$

Pode-se escrever, então, a seguinte relação de Maxwell usando as equações (8) e (9):

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (16)$$

Num processo isotérmico, a relação acima resulta na seguinte integral

$$\Delta S_T = \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \mu_0 dH, \quad (17)$$

que representa a variação isotérmica da entropia. E a variação adiabática da temperatura será dada pela equação

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_i}^{H_f} \frac{T}{C(T, H)} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \mu_0 dH \quad (18)$$

Deve se notar que as contas feitas para as grandezas termodinâmicas são baseadas em processos reversíveis, por tanto, as equações aqui obtidas não se aplicam a processos que apresentem histerese magnética ou deslocamento de paredes de domínio.

### 1.1.3 Medidas do Efeito Magnetocalórico

Temos aqui dois tipos de medidas: as que envolvem técnicas de medidas direitas e as que envolvem técnicas de medidas indiretas. Enquanto no método direto a única grandeza medida é a variação adiabática da temperatura, o método indireto envolve medidas de magnetização e/ou calor específico para determinar a entropia e a variação adiabática da temperatura.

Nos métodos diretos a medida do EMC envolve a medida de uma temperatura inicial  $T_0$  e uma temperatura final  $T_1$  da amostra, quando o campo magnético externo muda de um valor inicial  $H_0$  até um valor final  $H_1$ . Então a medida da variação adiabática é dada por:

$$\Delta T_{ad}(T_0, H_1 - H_0) = T_1 - T_0 \quad (19)$$

Ao contrário das medições diretas, que normalmente só produzem a mudança de temperatura adiabática, experimentos indiretos permitem a obtenção de ambos  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$  e  $\Delta S_m(T, \Delta H)$  no caso de medidas da capacidade térmica e magnetização, ou apenas de  $\Delta S_m(T, \Delta H)$  no caso só temos disponíveis medidas de magnetização.

A medição da capacidade térmica em função da temperatura sob um campo magnético e pressão constantes,  $C(T)_{P, H}$  fornece a caracterização mais completa do EMC em materiais magnéticos. A entropia do sólido pode ser calculada a partir da capacidade térmica usando.

$$S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T)_{P, H=0}}{T} dT + S_0 \quad (20)$$

e

$$S(T)_{H \neq 0} = \int_0^T \frac{C(T)_{P,H}}{T} dT + S_{0,H}, \quad (21)$$

onde  $S_0$  e  $S_{0,H}$  são as entropias a temperatura zero.

Portanto, se conhecermos a função  $S(T, H)$  podemos obter  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$  e  $\Delta S_m(T, \Delta H)$  de acordo com a figura 1.2. No entanto, essa avaliação não é válida se uma transição de primeira ordem ocorrer dentro do intervalo de temperatura/campo considerado, uma vez que o valor do calor específico  $C$  não é definido numa transição de primeira ordem, porque as derivadas de primeira ordem do potencial termodinâmico mudam descontinuamente, e valores como entropia, volume e magnetização exibem um salto no ponto de transição e como consequência,  $C$  teria valores indefinidos. (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1999).

## 1.2 Magnetismo em lantanídeos

Os terras raras são um grupo de 17 elementos químicos: os 15 lantanídeos (elementos com número atômico entre 57, lantânio, e 71, lutécio), o escândio ( $Z=21$ ) e o ítrio ( $Z=39$ ). Inicialmente esses elementos foram isolados sob a forma de óxidos por isso receberam a denominação de “terras”, denominação genérica dada aos óxidos da maioria dos elementos metálicos, e também foram considerados raros por serem apenas conhecidos em minerais originários da Escandinávia, terem propriedades semelhantes (principalmente os lantanídeos) e serem de difícil separação, por isso o nome “terra rara”. Apesar do nome, esses elementos são comparativamente abundantes, mesmo o túlio (elemento mais raro da série) é mais abundante que metais como a prata e o mercúrio (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; SPEDDING, 1978).

A configuração eletrônica na série dos lantanídeos é escrita como  $[Xe]6s^2 4f^{n+1}$ , exceto para o lantânio, o cério, o gadolínio e o lutécio que apresentam a configuração eletrônica  $[Xe]6s^2 4f^n 5d^1$ . Nas duas configurações,  $n$  é a posição que o elemento ocupa na série dos lantanídeos, de maneira que  $n=0$  para o lantânio e  $n=14$  para o lutécio. O orbital  $4f$  desses elementos não participa das ligações químicas e são blindados pelos orbitais  $4d$ ,  $5p$  e  $6s$ , que são mais externos. Todos os lantanídeos apresentam o estado de oxidação  $3+$ , levando à configuração eletrônica  $[Xe]4f^n$  e, embora esse seja o principal estado de oxidação, alguns também apresentam os estados  $4+$  ou  $2+$  como por exemplo o Ce, o Eu e o Yb (COTTON, 2006).

### 1.2.1 Hamiltoniano eletrônico de um íon isolado na presença de um campo magnético

O Hamiltoniano  $\mathcal{H}_0$  de um único átomo que contém  $Z$  elétrons, considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, é dado por:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m} + V_i \right), \quad (22)$$

onde o primeiro termo à direita da relação acima é a energia cinética ( $E_{kin}$ ) e  $V_i$  a energia potencial do  $i$ -ésimo elétron.

Na presença de um campo magnético externo  $\mathbf{B}$  o hamiltoniano acima irá mudar. Note, que esse campo magnético pode ser escrito em função de um potencial vetor  $\mathbf{A}$ , de maneira que

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (23)$$

O potencial vetor pode ser escolhido de tal forma que o campo magnético seja homogêneo dentro do átomo e em acordo com o calibre de Coulomb:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \quad (24)$$

O potencial vetor dado por :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \quad (25)$$

segue as prescrições acima. Nesse caso, a energia cinética é reescrita como:

$$E_{kin} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 \quad (26)$$

ou

$$E_{kin} = \frac{1}{2m} [p_i^2 + e(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i) + e^2(\mathbf{A} \cdot \mathbf{A})] \quad (27)$$

Devido ao calibre de Coulomb

$$\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i \quad (28)$$

então, o hamiltoniano  $\mathcal{H}_i$  do  $i$ -ésimo elétron fica na forma:

$$\mathcal{H}_i = \frac{p_i^2}{2m} + V_i + \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \quad (29)$$

o último termo da equação acima pode ser escrito em função do campo magnético:

$$\frac{e^2}{2m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} = \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (30)$$

Note agora que:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i = \frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2} (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{B} \quad (31)$$

e, portanto,

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2} \hbar \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{B}, \quad (32)$$

Onde  $\hbar \mathbf{l}_i$  é o momento angular orbital do  $i$ -ésimo elétron. Assim, podemos escrever

$$\mathcal{H}_i = \frac{p_i^2}{2m} + V_i + \mu_B \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2. \quad (33)$$

onde  $\mu_B = \hbar e / 2m$  é o assim chamado magneton de Bohr.

Podemos acrescentar na relação (33) um termo  $g_e \mu_B \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}$  que depende do spin do elétron, tal que o hamiltoniano total assume a forma<sup>1</sup>

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m} + V_i \right) + \mu_B (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (34)$$

Note que o hamiltoniano acima pode ser considerado como uma soma do tipo  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ , onde  $\mathcal{H}_1$  representa uma modificação devida ao campo externo  $\mathbf{B}$  e que pode ser tratada como uma perturbação. Para os lantanídeos que possuem a camada  $4f$  incompleta, o terceiro termo na relação (34), responsável por um comportamento diamagnético, pode ser desprezado por ser muito menor que o segundo termo, que dá origem a um comportamento do tipo paramagnético.

### 1.2.2 Estado Fundamental

A mecânica quântica de um só elétron em um potencial central leva à classificação dos estados de um elétron em termos de quatro números quânticos. O número quântico principal ( $n$ ), que determina essencialmente a energia da camada. Tradicionalmente denominamos as camadas como K, L, M, N, e assim por diante, para  $n=1,2,3,4,\dots$ . O número quântico orbital ( $l$ ), que determina o momento angular orbital do elétron, cuja magnitude é dada por  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ . O número  $l$  pode assumir valores de  $0,1,2,\dots,n-1$ . Na descrição do átomo, a energia dos elétrons também é dependente do número quântico magnético ( $m_l$ ), que assume valores entre  $l, l-1, \dots, -(l-1), -l$ . Na representação espacial das grandezas atômicas, conhecida como modelo vetorial, o momento orbital pode apontar apenas ao longo de certas

<sup>1</sup>  $g_e \approx 2$ ,  $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ ,  $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$

direções e suas projeções são dadas por  $m_l$ , ou seja, o momento orbital é chamado de quantizado espacialmente. A teoria de Dirac introduz um outro número: o número quântico de spin ( $s$ ) que pode assumir os valores  $1/2$  e  $-1/2$ .

Em um íon multieletrônico isolado, os momentos de spin  $s$  e orbital  $l$  individuais dos elétrons se acoplam para dar origem ao momento de spin total  $S$  e ao momento orbital total  $L$  do íon. O acoplamento spin-órbita opera, então, para dividir os níveis de energia em uma série de multipletos com momento angular total  $J$ , sendo o multipletto fundamental (ou nível fundamental) especificado pelas regras de Hund, descritas a seguir.

**Primeira regra:**  $S$  assume o valor máximo compatível com o princípio de exclusão de Pauli.

Sendo  $l$  o momento angular orbital de uma camada semi-preenchida e  $n_e$  o número de elétrons dentro dessa camada ( $n_e < 2(2l+1)$ ) obtemos:

$$S = \frac{1}{2} [(2l+1) - |2l+1 - n_e|] \quad (35)$$

**Segunda regra:**  $L$  assume o valor máximo compatível com o princípio de exclusão de Pauli e a primeira regra

$$L = S |2l+1 - n_e| \quad (36)$$

Cada multipletto construído de acordo com as regras 1 e 2 possui:

$$\sum_{J=|L-S}^{L+S} (2J+1) = (2L+1)(2S+1) \quad (37)$$

estados diferentes. Os estados mais importantes serão aqueles que obedecem a terceira regra.

**Terceira regra:**  $J$  será dado por

$$J = |L - S| \quad (38)$$

se a camada estiver preenchida com menos da metade de elétrons possíveis (i.e.,  $p < 2l+1$ );

$$J = L + S \quad (39)$$

se a camada estiver preenchida com mais da metade de elétrons possíveis (i.e.,  $p \geq 2l+1$ ).

De maneira geral, podemos escrever

$$J = S |2l - n_e| \quad (40)$$

A configuração que é encontrada usando as regras de Hund é descrita pela seguinte expressão

$${}^{2S+1}L_J \quad (41)$$

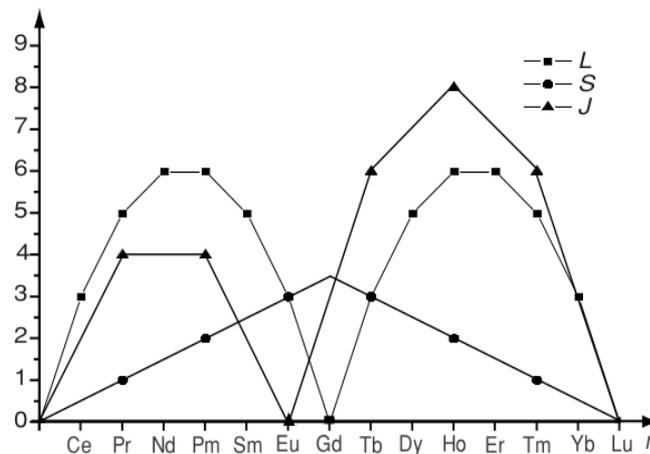
Onde,  $2S+1$  é a multiplicidade de spin e  $L=0,1,2,3,4,\dots$  é representado pelas letras  $S, P, D, F, G, \dots$

Em particular, quando a camada está totalmente preenchida, obtemos  $S=L=J=0$ . Conseqüentemente, o momento total não-nulo de um íon isolado será dado pelo momento da camada não-completa (semi-preenchida) (GETZLAFF, 2008).

Por exemplo, o íon  $\text{Nd}^{3+}$  tem 3 elétrons na camada  $4f$ , temos então  $l=3$  e  $n_e=3$ . Usando as relações (35), (36) e (39) acima, encontramos:  $S=3/2$ ,  $L=6$ ,  $J=9/2$  e o estado fundamental do  $\text{Nd}^{3+}$  é representado como  $^4I_{9/2}$ .

As regras de Hund são capazes de prever o estado fundamental de um íon, mas não os estados excitados, e tampouco permite o cálculo da diferença energética entre o estado fundamental e os estados excitados. A figura 3 apresenta as previsões do momento angular total  $J$ , do momento angular  $L$ , e do momento angular de spin  $S$  para os íons  $4f^{3+}$  obtidos usando as regras de Hund.

Figura 3 -  $L, S$  e  $J$  para a serie dos íons lantanídeos trivalentes.



Fonte: GETZLAFF, 2008, p 23.

Os momentos magnéticos  $\mu_L$  e  $\mu_S$  associados, respectivamente, a  $L$  e  $S$  são dados por

$$\mu_L = -\mu_B L \quad (42)$$

e

$$\mu_S = -2\mu_B S. \quad (43)$$

Podemos somar (42) e (43) vetorialmente para obter o momento magnético total  $\mu$ , o qual tem uma componente  $\mu_J$  ao longo do momento angular total  $J$  e uma componente  $\mu'$  que precessiona ao redor de  $J$ , ou seja,

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_J + \boldsymbol{\mu}' \quad (44)$$

O valor da componente do momento angular total paralela ao momento angular  $\boldsymbol{J}$  pode ser obtido projetando-se os  $\boldsymbol{\mu}_L$  e  $\boldsymbol{\mu}_S$  na direção de  $\boldsymbol{J}$ , assim

$$\mu_J = -\mu_B \frac{\boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{J}}{J} - 2\mu_B \frac{\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{J}}{J} \quad (45)$$

De  $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$  segue

$$\boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{J} = \frac{1}{2}(J^2 + L^2 - S^2) \quad (46)$$

$$\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{J} = \frac{1}{2}(J^2 + S^2 - L^2)$$

Substituindo as relações acima em (45):

$$\mu_J = -\mu_B \frac{3J^2 + S^2 - L^2}{2J} \quad (47)$$

Fazemos:

$$\boldsymbol{\mu}_J = \mu_J \frac{\boldsymbol{J}}{J} \quad (48)$$

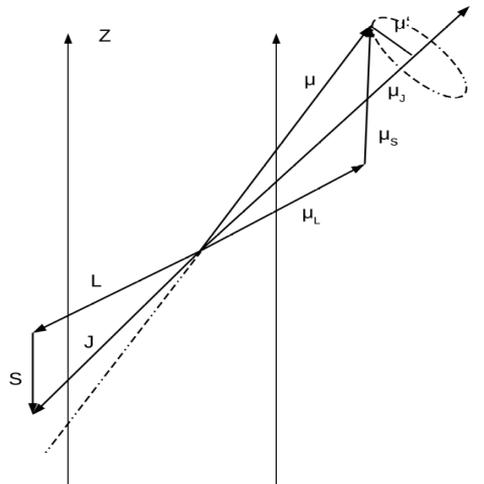
Substituindo (47) em (48):

$$\boldsymbol{\mu}_J = -\left(1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2}\right) \mu_B \boldsymbol{J} \quad (49)$$

Ou ainda

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g\mu_B \boldsymbol{J}, \quad (50)$$

Figura 4 - Representação vetorial dos momentos angulares  $\boldsymbol{L}$ ,  $\boldsymbol{S}$ ,  $\boldsymbol{J}$  e seus respectivos momentos magnéticos.



onde

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (51)$$

é o chamado fator de Landé. que representa a relação do momento angular  $J$  e o momento magnético. Em situações reais, O valor deste fator pode diferir um pouco do esperado pela expressão (51).

Na tabela 1 temos um resumo de algumas propriedades dos lantanídeos trivalentes. No caso do lantânio e do lutécio a camada 4f está completamente vazia ( $n=0$ ) e completamente cheia ( $n=14$ ), respectivamente, e por isso, os momentos angulares são nulos. Ou seja, o magnetismo atômico surge de camadas incompletas, que possuem momento angular não-nulo. Note ainda que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  é não magnético porque apesar da camada 4f estar incompleta, os momentos angulares orbital e de spin tem o mesmo valor, mas são opostos (de acordo com a terceira regra de Hund).

Tabela 1 - Algumas propriedades dos lantanídeos.

$4f^n$	$\text{Ln}^{3+}$	$S$	$L$	$J$	$g$	$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$
0	$\text{La}^{3+}$	0	0	0	-	-
1	$\text{Ce}^{3+}$	1/2	3	5/2	6/7	2,54
2	$\text{Pr}^{3+}$	1	5	4	4/5	3.58
3	$\text{Nd}^{3+}$	3/2	6	9/2	8/11	3.52
4	$\text{Pm}^{3+}$	2	6	4	3/5	2.68
5	$\text{Sm}^{3+}$	5/2	5	5/2	2/7	0.85
6	$\text{Eu}^{3+}$	3	3	0	0	0
7	$\text{Gd}^{3+}$	7/2	0	7/2	2	7.94
8	$\text{Tb}^{3+}$	3	3	6	3/2	9.72
9	$\text{Dy}^{3+}$	5/2	5	15/2	4/3	10.65
10	$\text{Ho}^{3+}$	2	6	8	5/4	10.61
11	$\text{Er}^{3+}$	3/2	6	15/2	6/5	9.58
12	$\text{Tm}^{3+}$	1	5	6	7/6	7.56
13	$\text{Yb}^{3+}$	1/2	3	7/2	8/7	4,53
14	$\text{Lu}^{3+}$	0	0	0	-	-

Fonte: O autor 2019.

### 1.2.3 Ordenamento magnético

#### 1.2.3.1 Paramagnetismo

Os materiais que exibem paramagnetismo apresentam geralmente átomos e moléculas com um número ímpar de elétrons, de modo que há um spin eletrônico não pareado, dando origem a um momento magnético final. Estes incluem átomos e íons com camadas internas parcialmente preenchidas, como elementos de transição. Alguns elementos com pares de elétrons são paramagnéticos. Exemplos de materiais paramagnéticos são platina, oxigênio, vários sais de metais de transição, como cloretos, sulfatos e carbonatos de manganês, cromo, ferro e cobre (CULLITY; GRAHAM, 2008).

As primeiras medições sistemáticas da suscetibilidade de um grande número de substâncias em uma ampla faixa de temperatura foram relatadas por Pierre Curie em 1895. Ele descobriu que a suscetibilidade magnética ( $\chi_m$ ) era independente da temperatura para os diamagnetos, mas que variava inversamente com a temperatura absoluta em paramagnetos (JILES, 1990):

$$\chi_m = \frac{C}{T}, \quad (52)$$

onde  $C$  é a constante de Curie e  $T$  a temperatura. A relação (52) é a chamada lei de Curie.

Podemos deduzir (52) teoricamente calculando o valor médio do momento magnético na direção  $z$ ;  $\langle \mu_J^z \rangle$ , por átomo, numa temperatura  $T$ . Considerando-se o hamiltoniano

$H = -g \mu_B \mu_0 H J_z$  e a base  $|J, M_J\rangle$  pode ser escrita a distribuição de Boltzman como:

$$\langle \mu_J^z \rangle = g \mu_B \frac{\sum_{M_J} M_J \exp(g \mu_B \mu_0 H M_J / k_B T)}{\sum_{M_J} \exp(g \mu_B \mu_0 H M_J / k_B T)} \quad (53)$$

Depois de alguma álgebra obtemos:

$$\langle \mu_J^z \rangle = g \mu_B J B_J(x), \quad (54)$$

onde  $x = \frac{g \mu_B \mu_0 H J}{k_B T}$  e

$$B_J(x) = \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth\left(\left(1 + \frac{1}{2J}\right)x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (55)$$

é a conhecida função de Brillouin e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

No caso  $x \ll 1$  podemos fazer a seguinte aproximação

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} x - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} x^3 + \dots \quad (56)$$

Considerando apenas o primeiro termo da expansão

$$M = N \langle \mu_z^J \rangle = N g \mu_B J B_J(x) = N g \mu_B \frac{J(J+1)}{3J} \frac{g \mu_B \mu_0 H J}{k_B T} \quad (57)$$

A susceptibilidade magnética é definida como:

$$\chi_m = \frac{M}{H} \quad (58)$$

Substituindo (36) em (37) obtemos:

$$\chi = \frac{N \mu_0 g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (59)$$

onde  $C = N \mu_0 g^2 \mu_B^2 J(J+1)/3 k_B$  é a constante de Curie, deduzida a partir de um modelo que considera momentos magnéticos não interagentes.

### 1.2.3.2 Ferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos possuem um ordenamento espontâneo em baixo de uma temperatura chamada de temperatura de Curie, mesmo na ausência de um campo magnético externo os momentos magnéticos assumem uma orientação comum. Em geral, podemos considerar o campo magnético total experimentado pelos momentos magnéticos num ferromagneto como uma soma do campo externo aplicado  $H_0$  com um campo interno molecular  $H_m$  (responsável pelo ordenamento espontâneo). Pode-se escrever campo molecular em função da magnetização total do material ( $M$ ) e parametrizamos a interação desse campo com um momento da rede através do parâmetro de troca ( $\lambda$ ), tal que,  $H_m = \lambda M$ . Portanto,

$$H_{tot} = H_0 + \lambda M \quad (60)$$

Acima de uma temperatura crítica  $T_C$ , os momentos magnéticos de um ferromagneto ficam desordenados e o sistema se comporta como um paramagneto. Dessa forma, podemos usar a aproximação de altas temperaturas que derivamos na seção anterior anteriormente. Substituindo (60) em (57), vemos que

$$M = \frac{C}{T} (H + \lambda M). \quad (61)$$

E após alguma álgebra

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (62)$$

onde  $\theta_p = \lambda C$  é a chamada temperatura paramagnética ou temperatura de Curie.

A relação (62) é conhecida como lei de Curie-Weiss.

### 1.2.3.3 Antiferromagnetismo

Um antiferromagneto simples pode ser visto como consistindo de duas sub-redes magnéticas (A e B) que, no estado magneticamente ordenado, possuem momentos atômicos paralelos dentro de cada uma das sub-redes. Entretanto, quaisquer momentos magnéticos atômicos pertencentes a diferentes sub-redes têm uma orientação relativa antiparalela. Uma vez que os momentos de ambas as sub-redes têm a mesma magnitude estão orientados em direções opostas, verifica-se que a magnetização total de um antiferromagneto é essencialmente nula na ausência de um campo magnético externo.

Analogamente ao caso ferromagnético, consideramos que o campo molecular originado pelos momentos magnéticos são responsáveis pelo ordenamento magnético em cada sub rede (antiparalelas). E o campo total experimentado pelos momentos das sub-redes A e B pode, então, ser escrito como:

$$H_A = H_0 + \lambda_{AA} M_A + \lambda_{AB} M_B \quad (63)$$

e

$$H_B = H_0 + \lambda_{BA} M_A + \lambda_{BB} M_B. \quad (64)$$

Onde  $H_0$  é o campo magnético externo,  $\lambda_{AA}$  e  $\lambda_{BB}$  representam a troca intra-rede,  $\lambda_{AB}$  a troca inter-rede, e  $M_A$  e  $M_B$  representam, respectivamente, a magnetização das subredes A e B, que obedecem a condição  $|M_A| = |M_B|$  a campo nulo.

No limite de altas temperaturas um antiferromagneto simples (uma rede bipartida de momentos iguais cujas trocas são dadas por  $\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = \lambda_1$  e  $\lambda_{AB} = \lambda_2$ ) também obedecem a lei de Curie-Weiss, com uma temperatura crítica dada por

$$T_N = \frac{C}{2} (\lambda_1 + |\lambda_2|). \quad (65)$$

### 1.2.4 Interação de troca

Para explicar o alinhamento entre os momentos magnéticos atômicos em sólidos, Pierre Weiss postulou um campo interno ou molecular  $H_{mol} = \lambda M$ . Entretanto, para explicar

a intensidade da força do alinhamento, o campo molecular tinha que ser considerado muito maior do que Weiss presumia. O campo molecular foi estimado como sendo de ordem  $10^9 A/m$  que é maior do que qualquer campo produzido em laboratório.

De fato, pode-se atribuir o ordenamento magnético em sólidos à chamada interação de troca, que é um efeito puramente quântico.

#### 1.2.4.1 Troca direita

Vamos supor um modelo bastante simples com apenas dois elétrons, localizados pelos vetores de posição  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ . Além disso, considera-se que a função de onda total é composta do produto de estados de elétrons únicos  $\Psi_a$  e  $\Psi_b$ . Os elétrons são partículas indistinguíveis (SAKURAI; NAPOLITANO, 2017), portanto, o módulo quadrado da função de onda deve ser invariante para a troca de ambos os elétrons. Como os elétrons são férmions, eles devem obedecer o princípio de exclusão de Pauli, e isso resulta numa função de onda total. Levando em consideração o spin dos elétrons, teremos as seguintes possibilidades: a parte espacial da função de onda simétrica e  $\chi$  antissimétrica; ou a parte espacial da função de onda antissimétrica e  $\chi$  simétrica. A primeira situação representa um estado de singleto com  $S_{total}=0$ , e a segunda um estado de tripleto com  $S_{total}=1$ . As funções de onda totais correspondentes são dadas por:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) + \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)) \chi_S, \quad (66)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) - \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)) \chi_T. \quad (67)$$

As energias dos estados de singleto e tripleto são, respectivamente:

$$E_S = \int \Psi_S^* \mathcal{H} \Psi_S d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (68)$$

$$E_T = \int \Psi_T^* \mathcal{H} \Psi_T d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (69)$$

Podemos parametrizar essas em um hamiltoniano que leva em consideração a interação entre os spins, de maneira que:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4} (E_S + 3E_T) - (E_S - E_T) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (70)$$

O primeiro termo resulta num deslocamento uniforme dos níveis de energia e, dessa forma, não influencia nas propriedades física de interesse. O segundo termo é dependente do spin e será relevante para descrever os ordenamentos magnéticos.

Definimos o parâmetro de troca ou integral de troca  $\mathcal{J}$  por:

$$\mathcal{J} = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \phi_b^*(\mathbf{r}_2) \phi_a(\mathbf{r}_2) \phi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1^3 d\mathbf{r}_2^3, \quad (71)$$

e o termo dependente do spin no hamiltoniano efetivo pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = -2 \mathcal{J} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (72)$$

Se a integral de troca  $\mathcal{J}$  é positiva, então,  $E_S > E_T$  e o estado de tripleto com  $S_{\text{total}} = 1$  é energeticamente favorecido. Se a integral de troca  $\mathcal{J}$  é negativa, então,  $E_S < E_T$  e o estado de singleto com  $S_{\text{total}} = 0$  é energeticamente favorecido.

Vemos que esta situação considerando apenas dois elétrons é relativamente simples. Mas os átomos em sistemas magnéticos exibem muitos elétrons e a equação de Schrödinger desses sistemas de muitos corpos não pode ser resolvida sem algumas aproximações. Entretanto, podemos estender o hamiltoniano acima para uma coleção de spins num sólido que interagem aos pares no hamiltoniano modelo de Heisenberg:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (73)$$

Onde,  $\mathcal{J}_{ij}$  é a troca entre o i-ésimo e o j-ésimo spin.

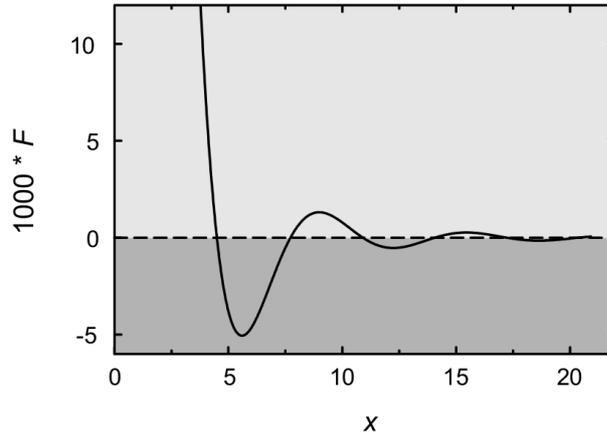
#### 1.2.4.2 Troca Indireta

Em diversos casos, a distância entre os íons magnéticos é muito grande para que uma troca direta possa ocorrer. As diferentes classes de troca indireta dependem do tipo de material magnético.

Por exemplo, em sólidos iônicos a troca entre íons magnéticos é indireta e mediada por um íon não magnético localizado entre eles. Nesse caso, a interação recebe o nome de supertroca. Um exemplo de um sólido iônico é o MnO. Cada íon  $\text{Mn}^{+2}$  apresenta 5 elétrons em sua camada d (de acordo com a primeira regra de Hund todos os spins estão paralelos), por sua vez, os íons  $\text{O}^{2-}$  possuem elétrons nos orbitais  $p$ , os quais estão completamente preenchidos. Existe duas possibilidades para o alinhamento relativo dos spins nos átomos vizinhos de Mn. Um alinhamento paralelo leva a um arranjo ferromagnético, enquanto que um alinhamento antiparalelo resulta em um arranjo antiferromagnético. Essa última

configuração é energeticamente mais favorável, o que permite uma deslocalização dos elétrons envolvidos devido à diminuição da energia cinética.

Figura 5 - Representação gráfica da função  $F(x)=(\sin x - x\cos x)/x^4$ .



Legenda: Considerando-se  $x=2k_F r$ . Valores positivos (área cinza claro) levam a um negativo de acoplamento ferromagnético (área cinza escuro) resultando em um arranjo antiferromagnético.

Fonte GETZLAFF, 2008.

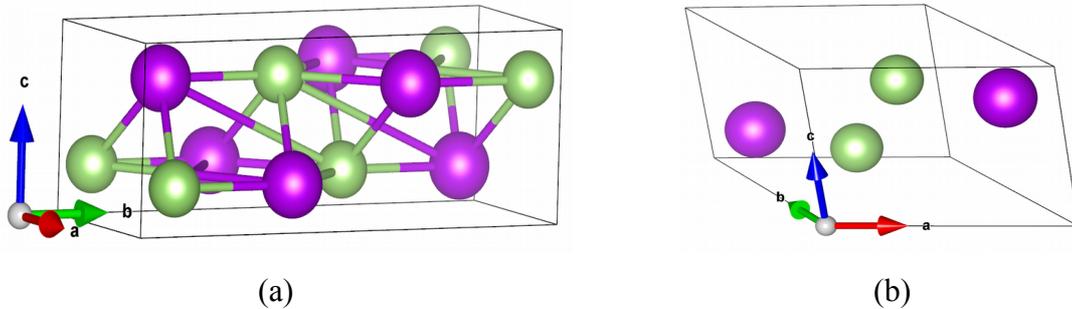
Em metais com momentos magnéticos localizados, a troca indireta é mediada pelos elétrons de valência através de um mecanismo conhecido como interação RKKY (em homenagem a Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida) (GETZLAFF, 2008). O acoplamento é caracterizado por uma integral de troca que varia com a distância, tal que,  $\mathcal{J}_{RKKY}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \Gamma F(2k_F |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ , onde  $\Gamma$  é o termo de acoplamento,  $k_F$  o vetor de onda de Fermi e  $F(x) = (\sin x - x \cos x) / x^4$ . Este tipo de acoplamento resulta muitas vezes em arranjos complicados dos spins e possui um comportamento oscilante. Assim, o tipo de acoplamento, ferro/antiferromagnético, é uma função da distância entre os momentos localizados. Um exemplo de sistemas magnéticos cuja troca apresenta tal comportamento são os metais de terras raras.

### 1.3 Compostos LnGa

Os compostos intermetálicos ortorrômbicos LnGa (Ln = lantanídeo) cristalizam-se na estrutura cristalina do tipo CrB, grupo espacial Cmc (#63), em que ambos os elementos (Ln e Ga) ocupam o mesmo sítio, mais precisamente a posição Wyckoff 4c (0,y,1/4), com simetria local m2m. Os compostos LnGa foram primeiramente preparados no início dos anos 1960 (DWIGHT; DOWNEY; CONNER, 1967; SCHOB; PARTHÉ, 1965). O primeiro trabalho a reportar dados sobre as propriedades físicas desses intermetálicos data de 1961, no qual

Baenziger e Moriarty Jr. reportam dados cristalográficos sobre esses materiais (BAENZIGER; MORIARTY, 1961).

Figura 6 - Célula unitária (a) convencional e (b) primitiva dos compostos LnGa. As esferas magenta representam o átomo Ln e as esferas verdes o Ga.



Fonte: O autor, 2019.

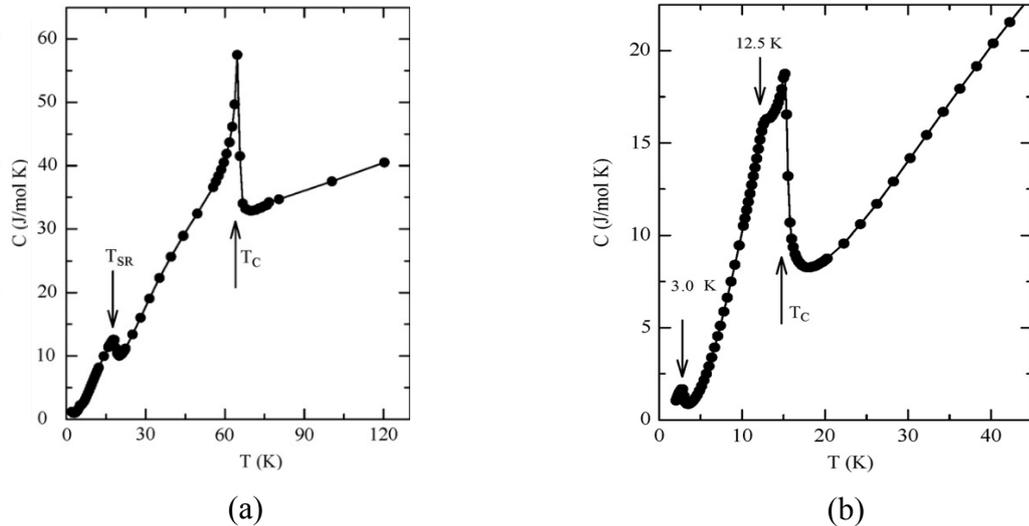
Os compostos LnGa apresentam um ordenamento ferromagnético, sendo que a temperatura de Curie varia ao longo da série de 187 K (para o GdGa (FUJII et al., 1971; LEITHE-JASPER; HIEBL, 1996; SHOHATA, 1977) até 15 K (para o TmGa (GAO et al., 2013)). A estrutura magnética, determinada a partir de medidas de difração de nêutrons, foi relatada para os compostos TbGa (CABLE; KOEHLER; WOLLAN, 1964), ErGa (BARBARA, B., BÈCLE, C., NGUYEN, N.N., SIAUD, E, 1971), HoGa (SUSILO et al., 2012) e GdGa (SUSILO et al., 2014).

Estudos sobre o campo hiperfino da série LnGa foram realizados usando-se espectroscopia Mössbauer do isótopo  $^{119}\text{Sn}$  em amostras LnGa dopadas com Sn (DELYAGIN; KRYLOV; ROZANTSEV, 2007), espectroscopia Mössbauer do  $^{161}\text{Dy}$  (IRALDI et al., 1974) e espectroscopia de correlação angular perturbada (CAVALCANTE et al., 2013). Nos últimos anos, os compostos LnGa têm atraído algum interesse devido ao seu potencial magnetocalórico para uso como materiais refrigerantes de refrigeração em baixas temperaturas (CHEN et al., 2009, 2010; ZHANG et al., 2009a; ZHENG; SHEN, 2017).

Na série LnGa, os binários formados com Nd, Sm, Gd, Ho e Er apresentam uma reorientação espontânea de spin (DELYAGIN; KRYLOV; ROZANTSEV, 2007). Essa reorientação é caracterizada por uma mudança da direção de fácil magnetização apenas com o aumento da temperatura. Como consequência desta transição tem-se uma anomalia no calor específico a campo nulo na assim chamada *temperatura de reorientação de spin* ( $T_{\text{SR}}$ ), conforme mostrado na figura 7 para os compostos HoGa e TmGa. Tanto nesses materiais, quanto no caso dos binários formados com Nd, Sm e Er, essa reorientação espontânea pode ser atribuída a uma competição entre a energia de troca (isotrópica) e a energia

magnetocristalina (devida ao campo cristalino), uma vez que esses compostos apresentam momento orbital ( $L$ ) não-nulo.

Figura 7 - Calor específico do (a) HoGa e (b) TmGa.



Legenda: As setas indicam as transições de fase observadas nesses compostos em função da temperatura a campo magnético nulo.  $T_C$  é a temperatura de transição FM-PM, e  $T_{SR}$  a transição de reorientação de spin.

Fonte: GAO et al. , 2013, p 3.

O caso do composto GdGa torna-se bastante interessante, uma vez que o  $Gd^{3+}$  possui a camada 4f parcialmente preenchida (o que pelas regras de Hund resulta num momento orbital nulo) e sua distribuição de cargas é simetricamente esférica, conseqüentemente, a influência do campo cristalino no GdGa pode ser desprezada. Nesse caso, a reorientação dos momentos magnéticos é governada apenas pela interação de troca.

A estrutura não-colinear dos momentos magnéticos do GdGa implica que a interação de troca é anisotrópica. Dessa forma, a troca indireta, mediada pelos íons de Ga pode ser resultado de uma hibridização Gd-Ga anisotrópica (DELYAGIN; KRYLOV; ROZANTSEV, 2007).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação da amostra

#### 2.1.1 Forno de arco voltaico

Duas amostras policristalinas de GdGa (denominadas #1356 e #1365) foram preparadas por fusão dos elementos em um forno de arco voltaico, sob uma atmosfera de argônio de alta pureza, usando um cadinho de cobre refrigerado. O processo de fusão foi repetido quatro vezes para obter amostras homogêneas. A pureza dos materiais usados na fusão foi de 99,9% para o Gadolínio (American Elements) e 99,99% para o Gálio (Alfa Aesar). As tabelas 2 e 3 apresentam a estequiometrias calculadas e usadas na fusão das amostras. Ao final da fundição as amostras foram pesadas e uma perda de massa menor do que 1% foi detectada.

Tabela 2 - Massa para 1000 mg de amostra #1364

PERCENTAGEM	ELEMETO	TEÓRICA	PROPORCIONAL	USADA
50%	Gd	692.82 (+20.78)	692.99 (+20.78)	692.94 (+20.78)dw
50%	Ga	307,18	307,23	307,8
100%		1000	1020,94	1004,57

Legenda: Massas em mg

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 3 - Massa para 1000 mg de amostra #1365

PERCENTAGEM	ELEMETO	TEÓRICA	PROPORCIONAL	USADA
50%	Gd	692.82(+20.78)	713.55	713.55
50%	Ga	307.1772	307.1537	307.45
100%		1000.00	1020.7037	1020

Legenda: Massas em mg

Fonte: O autor, 2019.

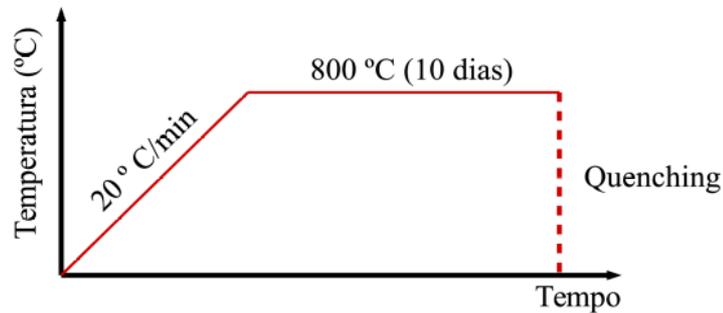
Ao final do processo de tratamento térmico, as amostras foram pesadas novamente e nenhuma perda de massa foi detectada.

#### 2.1.2 Tratamento térmico

As amostras fundidas foram, cada uma, envoltas em folha de tântalo e recozidas sob atmosfera de argônio em tubo de quartzo, para reduzir o estresse e a presença de outras fases. Para a amostra #1364 a taxa de aquecimento foi de 20° C/min até a 800°C, e a amostra foi

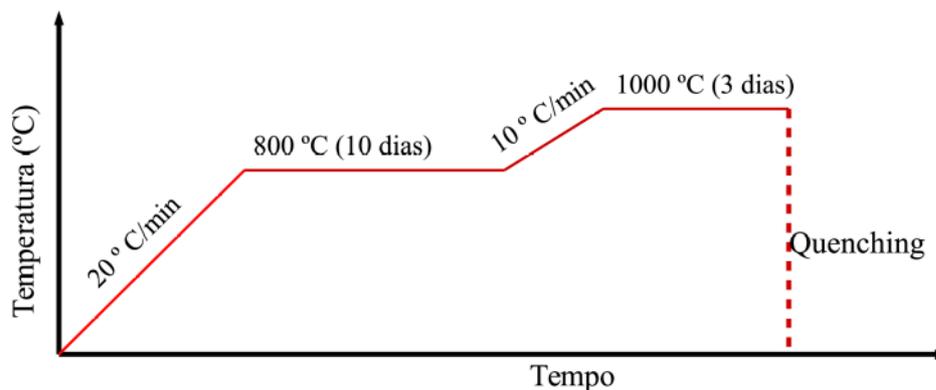
mantida nessa temperatura por 10 dias. Para amostra #1365, foi feito o aquecimento em duas etapas, a primeira de 20° C/min até 800°C, mantendo nessa temperatura por 10 dias, e a segunda de 10° C/min até 1000° C, mantendo nessa temperatura por três dias. Em todos os casos, o resfriamento foi feito através de *quenching* em um baldo com água e gelo.

Figura 8 - Rampa de tratamento térmico da amostra #1364.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 9 - Rampa de tratamento térmico usada para a amostra #1365.



Fonte: O autor, 2019.

## 2.2 Técnicas Experimentais

### 2.2.1 Difração de raios-x em pó

Como estamos analisando uma amostra policristalina onde o tamanho dos cristalitos é relativamente pequeno, usaremos a aproximação cinemática da difração de raios. Das medidas do espalhamento elástico dos raios X obtivemos um difratograma onde podemos explicar os picos de difração usando a lei de Bragg, que nos permite estudar as possíveis direções das reflexões que produzem interferência construtiva em um material com estrutura atômica periódica (JENKINS, 1999).

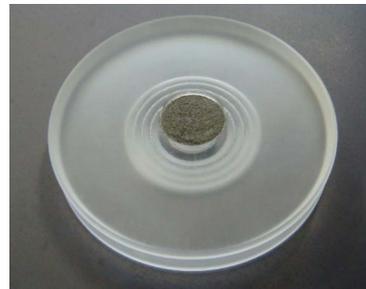
A difração de raios X em policristais é muito útil e nos permite determinar, por exemplo, a composição de fases (i.e., as fases presentes numa amostra), a análise quantitativa das fases (qual a proporção de cada fase na amostra), a estrutura cristalina, os parâmetros de rede, o tamanho do cristalito e a textura (SPEAKMAN, [s.d.]).

O primeiro passo para obter um bom perfil de difração é pulverizar a amostra. Isso foi feito triturando parte da amostra com um pistilo em um grau de ágata, até obtermos um pó bastante fino (tamanho de grão menor que 20 micrometros) que, depois, foi depositado em um porta-amostras (como mostrado na figura abaixo) e colocado no difratômetro.

Figura 10 - Preparo para medidas de raios X das amostras #1364 e #1365



(a)



(b)



(c)



(d)

Legenda: (a) Grad de ágata, (b) porta amostras usado no (c) difratômetro D8 Advance (Brucker) do LDRX/UFF, e (d) difratômetro X'Pert PRO (Philips, Panalytical) do laboratório de raios X do MATMULT/CBPF.

Fonte: SILVA2014, f. 40.

Para o estudo da cristalização, assim como da presença de fases na amostra, usamos o difratômetro de raios X do Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da Universidade Federal Fluminense (UFF), modelo D8 Advance da Brucker, fonte  $Cu-K_{\alpha}$  com geometria Bragg-Bretano  $2\theta$  de  $5^{\circ}$  até  $100^{\circ}$  em 300 K (temperatura ambiente) com um

passo de 0.02 graus e um tempo de 4s por ponto. Para o estudo da estrutura do composto em baixas temperaturas, utilizamos o Difratormetro X'Pert PRO (Philips, Panalytical) do Laboratório Multiusuário do CBPF, com o passo de 0.0167 graus com um tempo de 8s por ponto num intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $75^\circ$ .

### 2.2.2 Medidas magnéticas

Para medidas de magnetização usamos o magnetômetro de amostra vibrante (VSM, do inglês *vibrating simple magnetometer*), que é um instrumento creditado a Simon Foner (CULLITY; GRAHAM, 2008) (FONER, 1959) e, por vezes, referido como magnetômetro de Foner. O funcionamento de um VSM é baseado na mudança de fluxo em uma bobina quando uma amostra magnetizada é vibrada próximo da bobina. A amostra, , é fixada na extremidade de uma haste não magnética, sendo a outra extremidade haste fixada em um tipo de oscilador mecânico. O campo magnético oscilante da amostra em movimento (vibrante) induz uma força eletromotriz (*fem*) alternada nas bobinas de detecção, sendo a magnitude da *fem* proporcional ao momento magnético da amostra. A (pequena) *fem* alternada é amplificada, geralmente com um amplificador de bloqueio (*lock-in*) que é sensível apenas a sinais na frequência de vibração.

Figura 11 - PPMS (modelo 6000 da Quantum Design) disponível no LMBT da UFF.



Fonte: O autor, 2019.

Para realizar as medidas de magnetização usamos um *Physical Properties Measurement System* (PPMS) modelo 6000 da *Quantum Design*, disponível no Laboratório de Magnetismo e Baixas Temperaturas (LMBT) da UFF, e um semelhante disponível no Laboratório de Metais e Ligas (LML) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

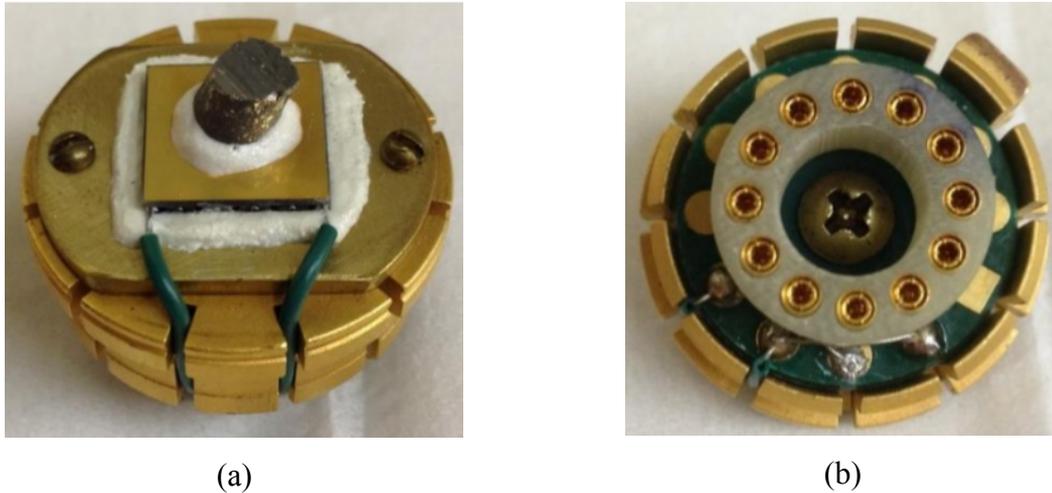
As medidas de magnetização foram realizadas sob dois protocolos: ZFC (*zero field cooling*, ou resfriamento a campo zero) e FC (*field cooling*, ou resfriamento com campo). No primeiro protocolo a amostra é resfriada na ausência do campo magnético ( $H_{ext}=0$ ) até uma temperatura  $T$ , posteriormente aplica-se um campo magnético externo  $H_{ext}$  e mede-se a magnetização em diferentes temperaturas enquanto se aquece a amostra. No protocolo FC, aplicamos o campo magnético externo  $H_{ext}$  na amostra enquanto ela está em uma temperatura acima da temperatura crítica, em seguida, medimos a magnetização em diferentes temperaturas à medida que a amostra é resfriada. A comparação entre as medidas de ZFC e FC é muito útil para determinar a faixa de temperatura na qual um sistema é magneticamente reversível (MCELFRESH, 1994).

### 2.2.3 Medidas de Calorimetria

Tradicionalmente os parâmetros magnetocalóricos de um material, a variação isotérmica de entropia e a variação adiabática de temperatura, são obtidos (indiretamente) através de medidas de magnetização, com o auxílio da relação Maxwell, ou por medidas do calor específico. Entretanto, para materiais que apresentam uma transição magnética de primeira ordem, a histerese ou transições induzidas pelo campo magnético introduzem uma história magnética que pode levar a resultados irreais (CARON et al., 2009).

Como consequência deste cenário, a determinação dos potenciais magnetocalóricos usando métodos de fluxo de calor emergem como uma excelente alternativa e, dentre esses, aqueles que usam pequenas unidades Peltier provaram ser muito eficazes (MONTEIRO, 2016). A principal vantagem de tal calorímetro é a sua robustez e capacidade para resistir a amostras de massa relativamente grandes, ou monocristais que apresentam uma grande anisotropia magnética. Além disso, nos calorímetros de relaxamento usuais, o porta-amostras pode ser danificado sob fortes campos magnéticos, uma vez que a amostra pode estar sujeita a torques muito grandes.

Figura 12: Elemeto Peltier



Legenda: (a) Vista superior do disco com o elemento Peltier montado sobre uma placa de latão. Essa placa também é responsável por manter o escudo térmico fixo. (b) Vista da parte de baixo do Puck  
 Fonte: Monteiro 2014, p 63.

Para fazer as medidas usamos um disco PPMS blind puck, consistindo de uma base metálica com um conector elétrico embaixo, como base para o elemento Peltier, uma descrição mais detalhada sobre essa montagem está disponível no nota técnica 1085–200 da Quantum Design

Pode-se obter o fluxo de calor que passa pelo elemento Peltier (taxa de energia térmica transferida por unidade de área) pela seguinte equação:

$$\frac{dQ}{dt} = T \frac{dS}{dt} = T \frac{\partial S}{\partial H} \frac{dH}{dt} + T \frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} = \frac{-V_p(T, H)}{A(T)} \quad (74)$$

Onde  $V_p(T, H)$  é a voltagem através do elemento Peltier que é obtido a partir de medidas experimentais.  $A(T)$  é a sensibilidade do elemento Peltier e é próprio de cada sistema de medida, definido como  $A = S / K$  ( $S$  é o coeficiente de Seebeck e  $K$  é a condutância térmica do elemento Peltier), ele pode ser achado indiretamente a partir de medidas de  $V_p(T, H)$  e uma capacidade térmica  $C_{pad}$  de uma amostra padrão.

Considerando um campo fixo, ou seja, em um experimento com uma varredura isocampo. Além disto, pela definição de capacidade térmica,  $C(T) = T(\partial S / \partial T)$

$$\dot{Q}(T, H) = C(T) \dot{T} = \frac{-V_p(T, H)}{A(T)} \quad (75)$$

onde  $\dot{T}$  é a taxa de aquecimento. O sistema também apresenta um calor específico associado (afinal ele compõe o calorímetro). Assim, o calor associado à amostra é dado por:

$$\begin{aligned} (C_a(T, H) + C_{sis}(T)) \dot{T} &= \frac{-V_p(T, H)}{A(T)} \\ C_a(T, H) &= \frac{-1}{\dot{T}} \frac{V_p(T, H)}{A(T)} - C_{sis}(T) \end{aligned} \quad (76)$$

Sendo assim, para se obter a capacidade térmica da amostra, se faz necessário obter a resposta  $A(T)$  do sistema e a capacidade térmica  $C_{sis}(T)$  referente ao calor absorvido pelas adendas, graxas, tintas etc que compõe o sistema.

A partir da capacidade térmica  $C_a(T, H)$  é possível calcular a entropia do material para um determinado campo, assim como o valor de  $\Delta S$ .

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

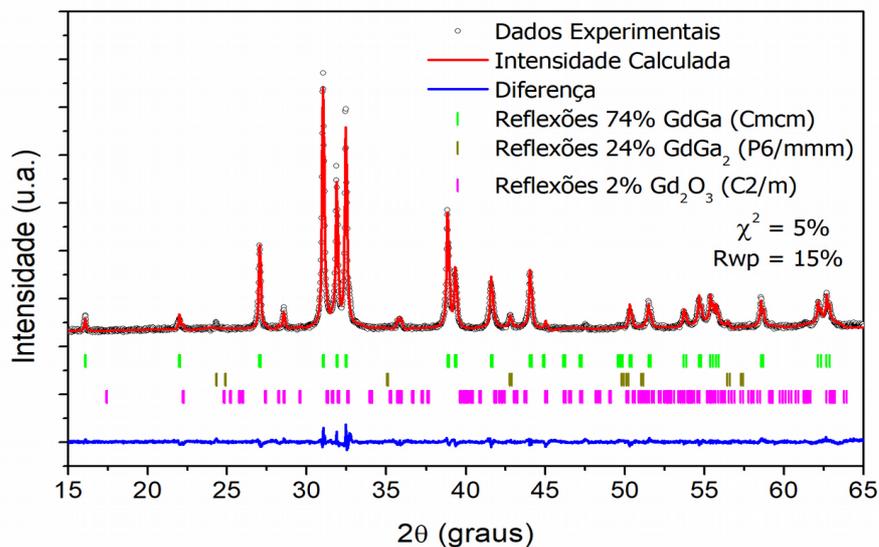
#### 3.1 Caracterização estrutural e magnética

Medidas de raios X à temperatura ambiente foram realizadas nas duas amostras produzidas (#1364 e #1365) e ambas apresentam difratogramas muito similares, o que indica que as mesmas fases foram formadas na solidificação seguida dos diferentes tratamentos térmicos. Para quantificar as fases formadas, usamos o programa *FullProf* (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1990) para realizar o refinamento de *Rietveld* (YOUNG, 2002). Por simplicidade, mostramos apenas o difratograma da amostra #1364.

Na figura 13 os círculos abertos representam os dados experimentais, a linha sólida vermelha o perfil calculado pelo método de Rietveld, a linha azul a diferença entre os dados experimentais e o perfil calculado e as barras verticais indicam as reflexões possíveis para cada fase indentificada no difratograma da amostra #1364.

Os parâmetros do refinamento,  $\chi^2 = 5\%$  e  $R_{wp} = 15\%$ , mostram que o ajuste de Rietveld é razoável. A fase principal GdGa tem a maior fração na amostra, cerca de 74%. Conforme esperado, a amostra não é monofásica e identificamos uma fração de 24% de GdGa<sub>2</sub> (grupo espacial P6/mmm). Além disso, também é possível observar os picos referentes a 2% do óxido Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (grupo espacial C12/m1). A contaminação com oxigênio, apesar de pequena, pode ter ocorrido durante o processo de fusão em no forno de arco voltaico, ou durante o encapsulamento da amostra em ampola de quartzo para o tratamento térmico.

Figura 13: Perfil refinado da amostra #1364



Fonte: O autor, 2019.

Os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  da estrutura ortorrômbica da fase principal, assim como as posições atômicas refinadas para o Gd e o Ga no sítio  $4c$ , são mostradas na tabela 4. Podemos notar o bom acordo dos dados obtidos com aqueles reportados na literatura. Deve-se ressaltar que todos os compostos reportados foram obtidos usando a mesma técnica de processamento e apresentam fases secundárias.

Tabela 4 - Parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  da estrutura ortorrômbica do GdGa e posições atômica do Gd e do Ga no sítio  $4c$  ( $0,y,1/4$ ).

$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$y_{Gd}$	$y_{Ga}$	Ref.
4.340	11.028	4.110	0.3582	0.0741	amostra #1364
4.341	11.02	4.066	-	-	[1]
4.343	11.017	4.114	-	-	[2]
4.3388	11.0104	4.1058	0.3583	0.0717	[3]
4.345	11.019	4.108	0.3614	0.0785	[4]
4.340	11.012	4.105	0.3583	0.0755	[5]

Legenda: [1] N. C. Baenziger and J. L. Moriarty Jr, *Acta Cryst.* **14** (1961) 946;

[2] K. H. J. Buschow and W. W. v. d. Hoogenhof, *J. Less. Comm. Met.* **45** (1976) 309

[3] J. Y. Zhang et al., *J. Alloys Compd.* **469** (2009) 15.

[4] R. A. Susilo et al., *Hyperfine Inter.* **226** (2014) 257.

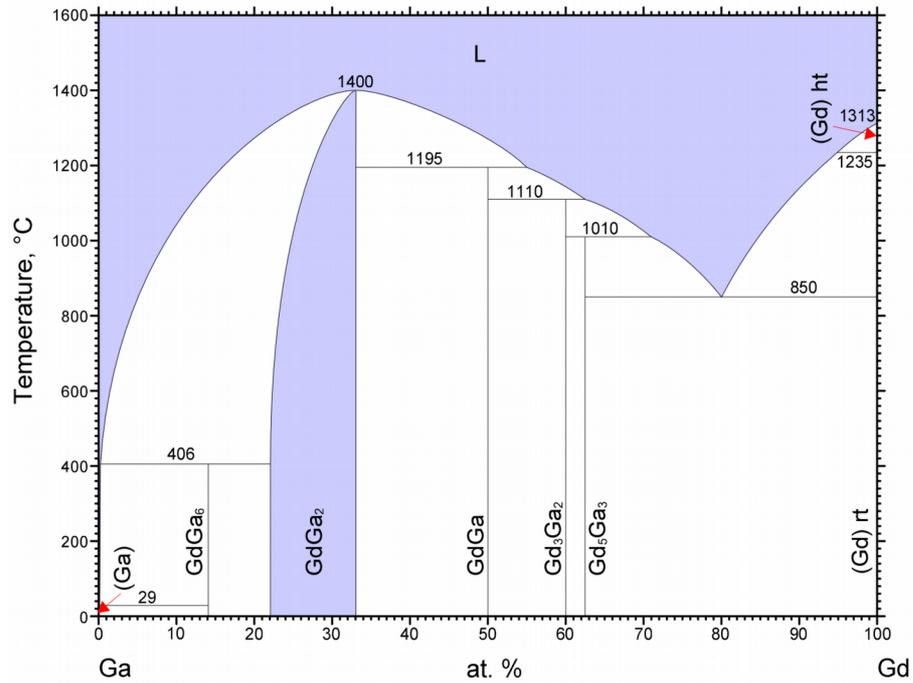
[5] R. Nedumkandathil et al., *J. Solid. State Chem.* **239** (2016) 184.

Fonte: O autor, 2019.

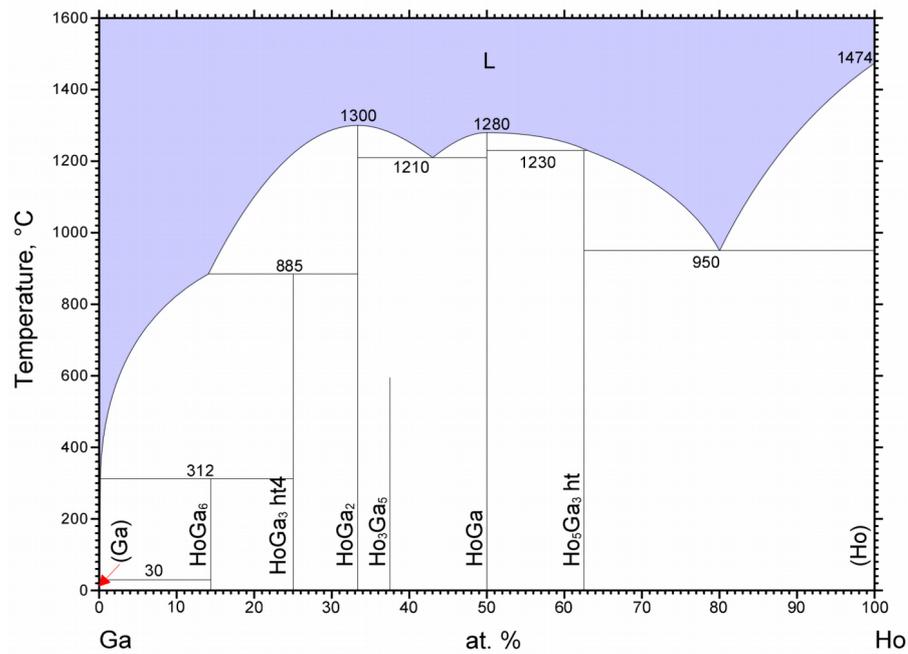
A figura 14 mostra os diagramas de fase das ligas (a) Gd-Ga e (b) Ho-Ga, onde são mostradas as possíveis fases formadas em soluções sólidas desses elementos. Considere a fase HoGa na figura 14b. Partindo da fase sólida até a fase líquida ( $T > 1280$  °C) temos o que é chamado de fusão congruente, isto é, quando a linha de divisão entre as fases sólida e líquida é um máximo. Como este processo é reversível, o resfriamento deste material não provoca mudança de composição ou formação de diferentes fases, dessa forma o material resfriado com essa estequiometria será monofásico. No caso da liga GdGa mostrado na figura 14a, a fusão não é congruente. Partindo do estado sólido, ao se chegar em  $1100$  °C pode ocorrer uma difusão dos átomos no material e a composição pode ser alterada formando a fase  $Gd_3Ga_2$ . Neste ponto o material já não seria monofásico, sendo então formado pelas fases: GdGa +  $Gd_3Ga_2$ . Ao se alcançar a temperatura de  $1195$  °C, uma outra fase pode ser formada por difusão atômica, a fase  $GdGa_2$ . Dessa forma, temos agora a possibilidade do compostos formado apresentar três fases: GdGa +  $Gd_3Ga_2$  +  $GdGa_2$ . Esta fusão é chamada de incongruente pois envolve a formação de outras fases que fogem da estequiometria inicial.

Como este processo é reversível, se partimos então do estado líquido, essas duas fases extras podem aparecer no composto formado. Por isso, é mais difícil produzir um material monofásico em ligas que apresentam uma fusão incongruente. Isso explica a presença de fases secundárias no composto GdGa sinterizado.

Figura 14: (a) Diagrama de fases Ga-Gd e (b) diagrama de fases Ga-Ho.



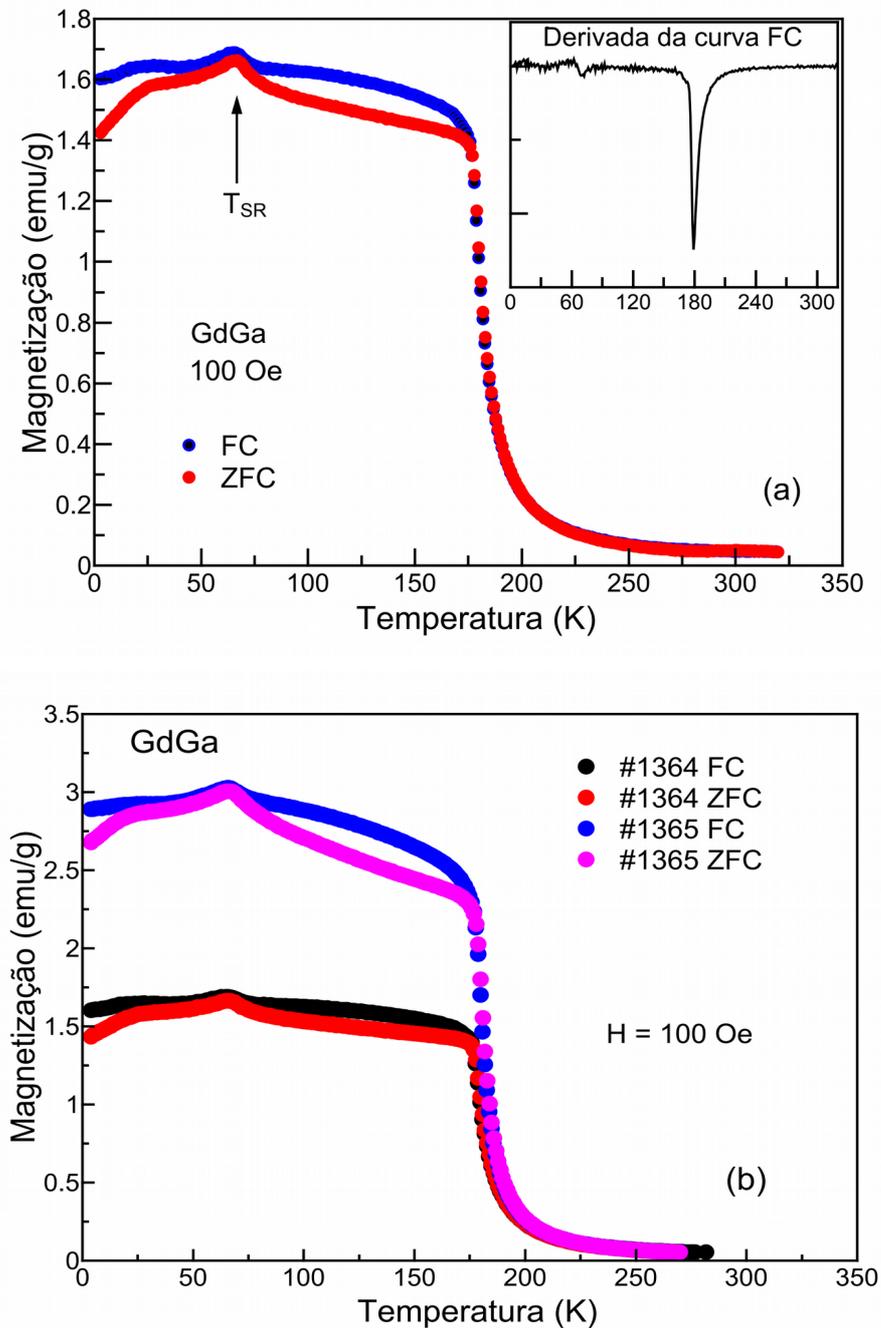
(a)



(b)

Fonte: ASM Alloy Phase Diagram Database, 2019.

Figura 15: (a) Magnetização vs. temperatura da amostra #1364 e (b) comparação entre as amostras #1364 e #1365.



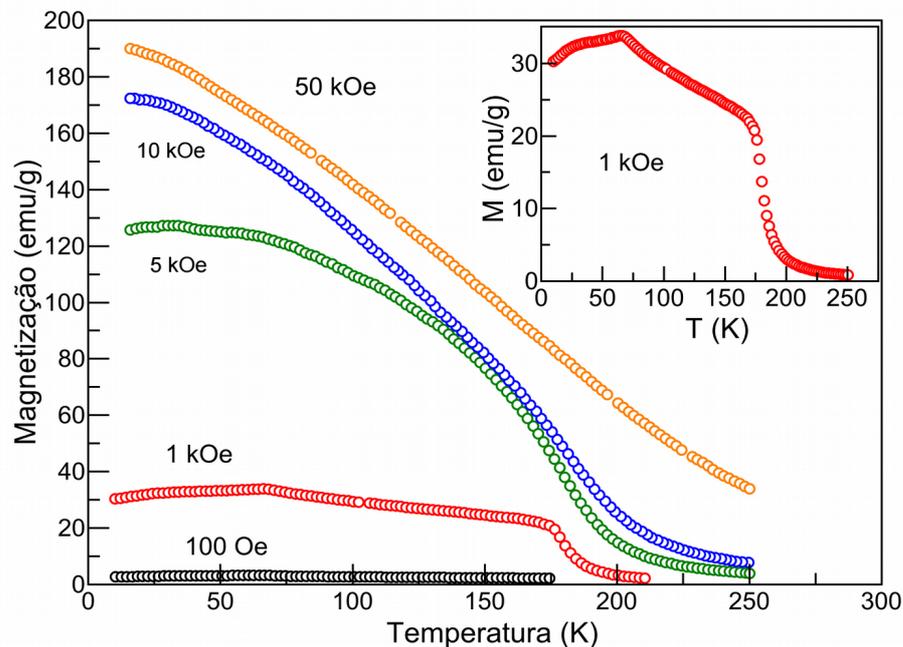
Fonte: O autor, 2019.

Na figura 15 apresenta-se as curvas de magnetização em função da temperatura obtidas usando os protocolos de resfriamento a campo zero (ZFC) e resfriamento com campo aplicado (FC) para as amostras #1364 e #1365 com um campo aplicado de 100 Oe. Podemos

observar um comportamento ferromagnético, com uma temperatura crítica ( $T_C$ ) de transição PM-FM de 178 K. Essa temperatura crítica foi determinada a partir do pico da derivada da curva FC (ver *inset* da figura 15a), que apresenta um pico secundário em 66 K. Essa segunda transição de fase está relacionada a uma reorientação de spin dos momentos magnéticos do Gd (SUSILO et al., 2014) (DELYAGIN; KRYLOV; ROZANTSEV, 2007).

A separação entre as curvas ZFC e FC abaixo de  $T_C$ , histerese térmica, é um efeito devido a formação de domínios magnéticos. Para campos magnéticos aplicados mais intensos, não há diferença entre as curvas ZFC e FC como se apresenta na Figura 15. Outro ponto a se destacar aqui diz respeito às fases extras que as amostras contém. Tanto a fase GdGa<sub>2</sub> (24%) quanto o óxido (2%) não têm sinal magnético expressivo quando comparamos com a magnetização do composto GdGa devido á pequena quantidade (BUSCHOW; HOOGENHOF, 1976b). Por isto as análises das medidas magnéticas aqui podem ser realizadas sem maiores prejuízos ao objetivo deste trabalho.

Figura 16: Magnetização em função da temperatura para diferentes valores do campo magnético externo.



Legenda: A figura inserida detalha o comportamento da curva medida sob um campo magnético de 1 kOe.

Fonte: O autor, 2019.

No intervalo de temperatura  $T_{SR} < T < T_C$ , os momentos magnéticos são colineares. Por sua vez, abaixo de  $T_{SR}$  o sítio 4c é desdobrado em duas posições não equivalentes e com isso

ocorre uma transição para um ordenamento não colinear, no qual uma das subredes está alinhada ao longo de uma direção, por exemplo, o eixo  $c$ , e a outra subrede forma um ângulo com essa direção de alinhamento.

Essa transição foi descrita através de medidas de Mössbauer e difração inelástica de nêutrons (DELYAGIN; KRYLOV; ROZANTSEV, 2007). Dessa forma, a reorientação de spin marca uma transição do tipo ordem-ordem, entre um ordenamento colinear e um ordenamento não-colinear dos momentos magnéticos do Gd. Observamos esse efeito de reorientação espontânea da magnetização até um campo magnético aplicado de 1 kOe. Para campos acima de 5 kOe, a energia de *Zeeman* é suficiente para se opor à anisotropia do sistema e manter os momentos magnéticos alinhados ao longo da direção do campo em todo o intervalo de temperatura considerado e não observamos nenhuma anomalia nas curvas de magnetização ao redor de 66 K, conforme mostrado na figura 16.

Uma das perguntas que gostaríamos de responder com esse trabalho diz respeito à natureza dessa reorientação de spin no GdGa. Conforme comentado no capítulo anterior, o íon  $Gd^{3+}$  apresenta número quântico  $L=0$ , ou seja, os elétrons da camada  $4f$  não sofrem, em primeira ordem, uma interação com o campo cristalino, que geralmente é o responsável pelos efeitos de anisotropia em intermetálicos formados com lantanídeos com estado  $L \neq 0$  (PURWINS; LESON, 1990).

Uma possível explicação poderia ser uma transição estrutural em 66 K, ou alguma mudança (ainda que sutil) na estrutura que pudesse influenciar na magnetização do composto. Para verificar esse efeito, realizamos medidas de difração de raios X em algumas temperaturas selecionadas: 15 K, 50 K (abaixo de  $T_{SR}$ ), 100 K (entre  $T_{SR}$  e  $T_C$ ) e novamente em 300 K (região paramagnética) para efeitos de comparação com a realizada e mostrada anteriormente, Figura 13.

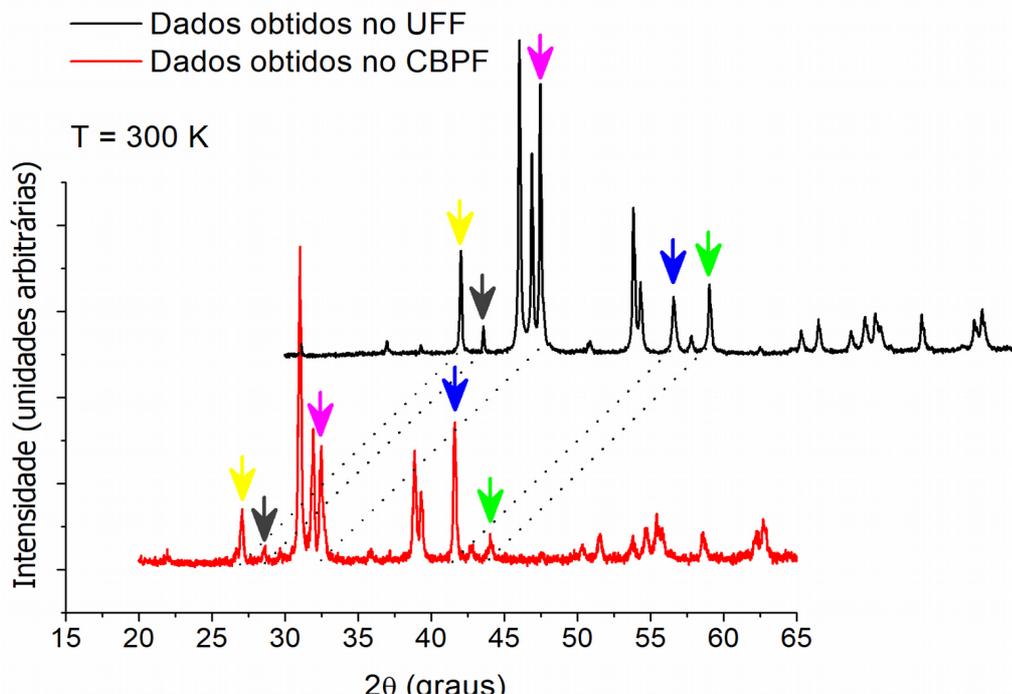
A figura 17 mostra o difratograma em 300 K obtido no laboratório multiusuário do CBPF em comparação com o difratograma obtido na UFF (reproduzido a partir da figura 13).

As posições dos picos de um difratograma estão relacionadas apenas às distâncias entre os planos atômicos formados no material e ao comprimento de onda usado. As amplitudes dependem de diversos fatores (por exemplo, o íon do centro espalhador, a posição em  $2\theta$ , etc.). É de se esperar que dois difratogramas da mesma amostra obtidos com o mesmo comprimento de onda sejam equivalentes, ou seja, que as posições dos picos e as amplitudes relativas permaneçam as mesmas. Contudo, não é o que se observa na figura 17.

As setas coloridas indicam os picos em que as intensidades relativas sofreram maior mudança. Esta diferença acarretou numa impossibilidade de se realizar o refinamento dos dados obtidos no CBPF. E essa diferença está relacionada com o protocolo de medida usado para obtenção desses dados e com a natureza do material. Além disso, é possível notar que os dados obtidos no CBPF (curva vermelha) são mais ruidosos do que os dados obtidos na UFF (curva preta), provavelmente devido às diferenças técnicas dos instrumentos usados.

Para compreender a diferença de comportamento relatado acima, apresentamos na figura 18 os dados obtidos no difratômetro do laboratório multiusuário do CBPF em diversas temperaturas. O protocolo escolhido para obter as medidas foi o seguinte: reduziu-se a temperatura até 15 K, realizou-se a aquisição dos dados varrendo-se o ângulo  $2\theta$ , a seguir aumentou-se a temperatura para 50 K e iniciou-se novamente a aquisição. Este processo foi repetido para as temperaturas 100 K e 300 K. Na figura 18 são mostrados os difratogramas obtidos para as temperaturas citadas. A disposição angular dos picos sofreu pouca alteração, indicando que a estrutura do material é mantida, mas com pequenas alterações apenas nos parâmetros de rede.

Figura 17: Comparação dos difratogramas de raios-X em 300 K da amostra #1364 obtidos no CBPF e na UFF.



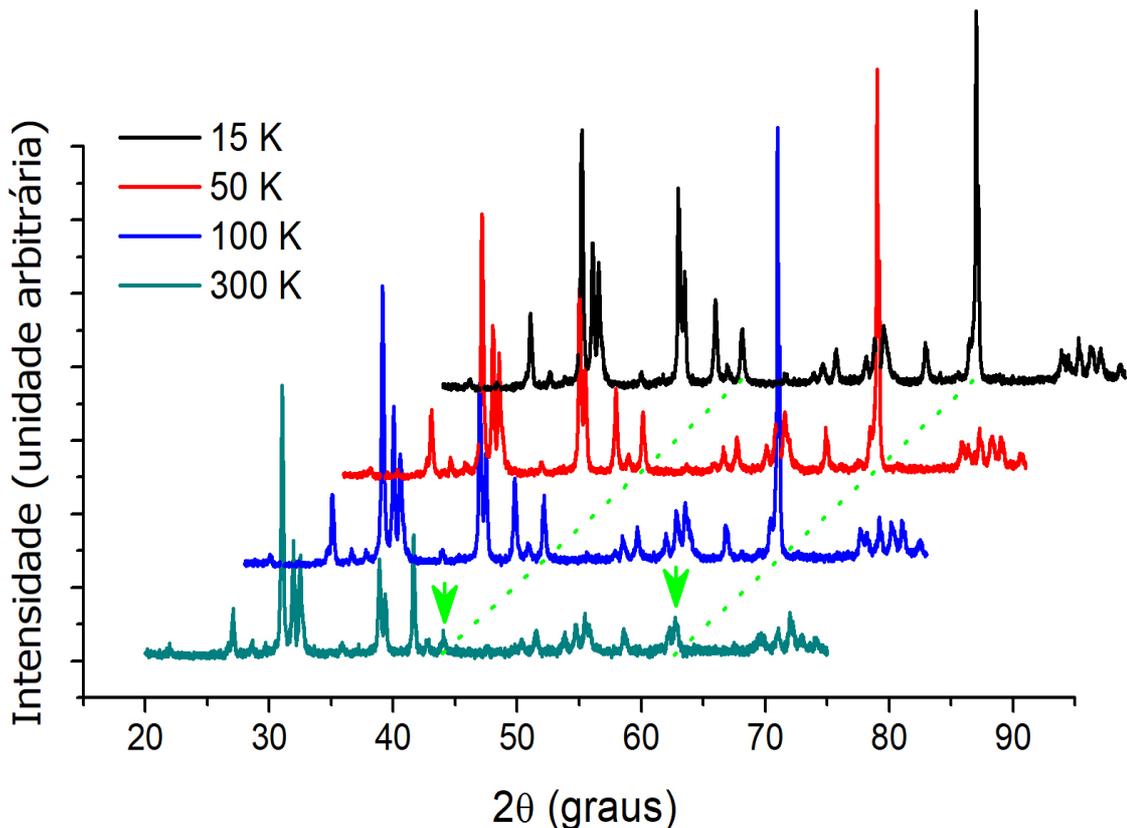
Fonte: O autor, 2019.

Chama a atenção na figura 18 para dois picos em particular: um em  $2\theta \sim 44^\circ$  e outro em  $2\theta \sim 63^\circ$ . Não é de se esperar picos muito intensos em altos valores de  $2\theta$  como pode ser

observado próximo de  $63^\circ$ . Isso se deve ao fato da amplitude do fator de estrutura diminuir bastante quando aumentamos  $2\theta$ . Sendo assim, atribuímos esse comportamento anômalo a uma orientação preferencial influenciada pelo movimento dos grãos do pó usado nas medidas.

A magnetização espontânea no material (lembrando que as medidas se iniciam em 15 K) pode ter feito com que os grãos se movessem de forma a se "acoplarem", minimizando a energia magnética e a magnetização total do pó. Dessa forma, porções consideráveis do pó se orientam em uma determinada direção, criando uma orientação preferencial. Donde a amplitude desse pico aumentar significativamente, pois o pó já não estava aleatoriamente organizado (condição necessária para uma análise pelo método de Rietveld). Ao aumentar a temperatura para 300 K, o "acoplamento" entre os grãos do pó já não existia e a orientação se desfez, mas não totalmente. Isso pode ser notado observando as diferenças citadas nos difratogramas da figura 18.

Figura 18: Difratogramas da amostra #1364 em diferentes temperaturas.



Fonte: O autor, 2019.

Dados de difração de raios X de materiais que apresentam textura comumente apresentam orientação preferencial, como é o caso aqui retratado. Nessas situações, o refinamento *Rietveld* não pode ser realizado (exceção apenas em alguns poucos casos em que a orientação preferencial é pequena, ou quando se trata de filmes finos). Ainda assim, podemos obter os parâmetros de rede.

Tabela 5 - Temperatura ( $T$ ), volume da célula unitária ( $V$ ) e parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) obtidos usando-se o método de *Lebail*.

$T$ (K)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
15	194.39	4.305	10.996	4.106
50	194.46	4.308	10.995	4.105
100	194.75	4.319	10.993	4.101
300	196.74	4.340	11.028	4.110

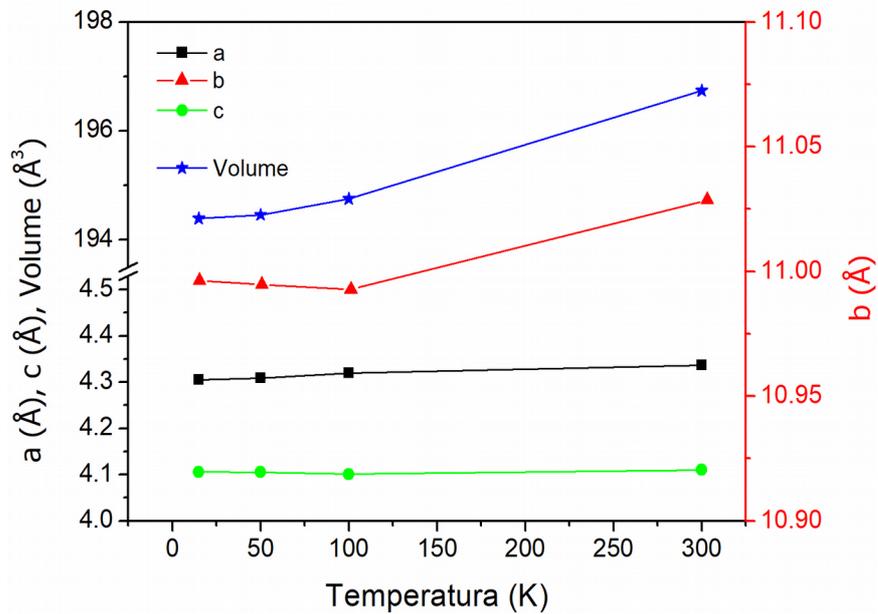
Fonte: O autor, 2019.

Quando levamos em conta somente as reflexões possíveis para um grupo espacial (grupo de simetria) de um material e o perfil dos picos, sem considerar os centros espalhadores (os átomos), é possível simular um difratograma de raios X. A este método dá-se o nome de *Lebail* (*LE BAIL, 2005*).

Com o auxílio do *FullProf*, a análise pelo método de *Lebail* foi executada e os parâmetros de rede das fases foram calculados. A tabela 5 mostra o volume da célula unitária e os parâmetros de rede para as diferentes temperaturas de medida.

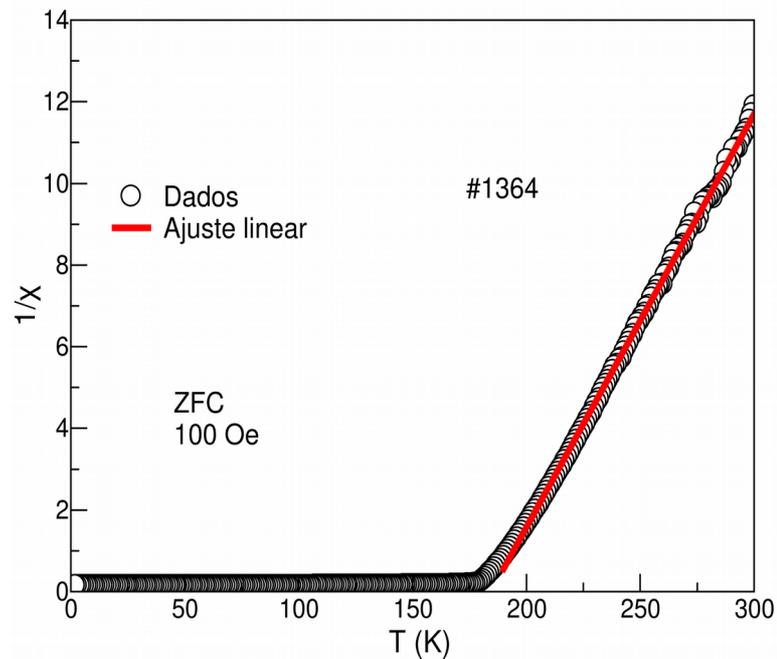
Na figura 19 pode-se observar o comportamento dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , e do volume da célula unitária em função da temperatura. Note que os parâmetros  $a$  e  $c$  sofrem pouca alteração em função da temperatura, ao passo que o parâmetro  $b$  apresenta uma maior alteração, o que faz com que o volume  $V$  da célula unitária aumente com a temperatura, o que é esperado. Entretanto, nenhum comportamento anômalo na estrutura foi identificado, o que indica que a reorientação de spin não tem uma relação direta com uma mudança na rede cristalina. Sendo assim, precisamos de alguma técnica que permita verificar o que ocorre no sítios ocupados pelo Gd em função da temperatura. O que não foi possível realizar nesse trabalho.

Figura 19: Parâmetros de rede e volume da célula unitária do GdGa em função da temperatura.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 20: Inversa da susceptibilidade em função da temperatura sob um campo de 100 Oe.



Legenda: Os símbolos representam os dados experimentais e a linha sólida o ajuste linear na região paramagnética.

Fonte: O autor, 2019.

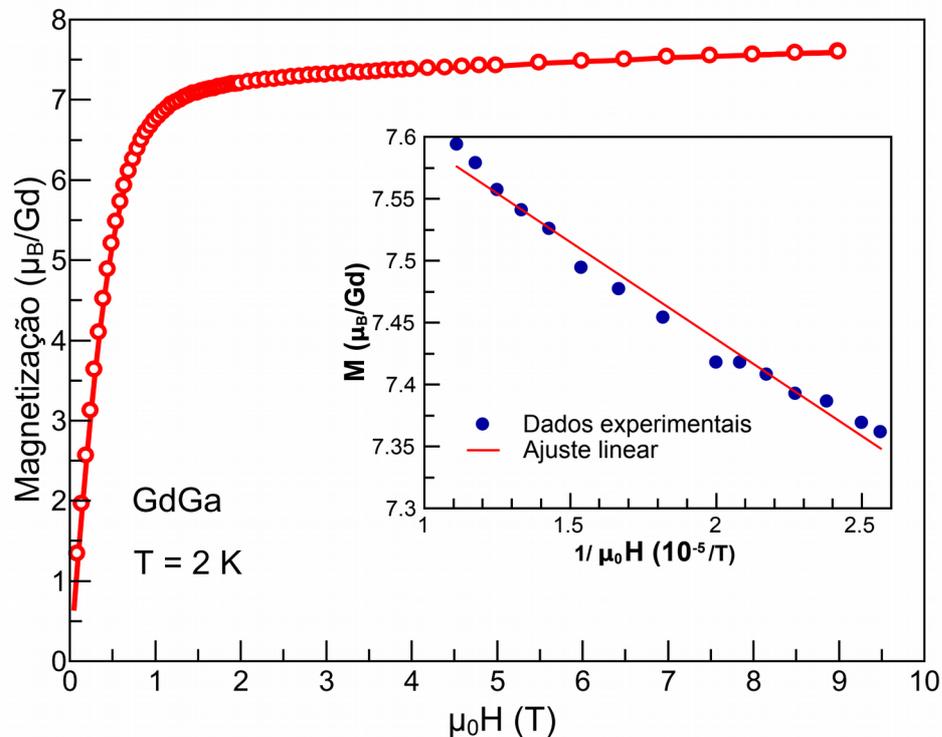
A figura 20 mostra uma curva do inverso da susceptibilidade do GdGa em função da temperatura. Apesar do comportamento geral ferromagnético, podemos considerar que acima da temperatura de ordenamento, a susceptibilidade obedece a lei de Curie-Weiss, Dessa forma podemos usar a relação (62) para determinar o momento efetivo e a temperatura crítica. Assim, fazemos um ajuste linear em uma determinada região da fase paramagnética usando a expressão:

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{1}{C}\right)T - \frac{\theta_p}{C} \quad (77)$$

Os resultados são apresentados na tabela 6.

Um procedimento bastante usual no estudo de materiais magnéticos é medir a magnetização em função do campo magnético aplicado em baixíssimas temperaturas para se obter o valor da magnetização de saturação ( $M_s$ ), que ocorre quando todos os momentos magnéticos estão alinhados na mesma direção, paralela ao campo magnético aplicado.

Figura 21: Magnetização em função do campo magnético medida em  $T = 2$  K.



Legenda: A figura inserida detalha o comportamento da magnetização no limite de campos magnéticos intensos.

Fonte: O autor, 2019.

A Figura 21 mostra o comportamento da magnetização do GdGa em função do campo magnético obtida em  $T = 2$  K. Pode-se notar que para campos magnéticos de até 2 T, a curva apresenta um crescimento acentuado, entretanto, mesmo para campos de 7 a 9T não observamos uma completa saturação da magnetização. Isso está relacionado com a anisotropia presente da fase não-colinear do GdGa abaixo de  $T_{SR}$ . Sendo assim, se faz necessário usar uma outra abordagem bastante comum para se obter a magnetização de saturação: o ajuste linear da curva de  $M$  vs.  $1/H$ . Nesse caso, considerando os pontos obtidos em mais alto campo aplicado, quanto maior a intensidade do campo  $H$ , mais próxima da saturação a amostra deverá estar. No limite em que  $H \rightarrow \infty$ , temos que  $M \rightarrow M_S$ . O inset da figura 21 mostra que um comportamento linear da magnetização no limite de altos campos, sendo assim, também podemos realizar um ajuste linear para obtermos  $M_S$ .

Tabela 6 - Temperatura crítica ( $T_C$ ), temperatura de reorientação de spin ( $T_{SR}$ ), momento magnético efetivo ( $\mu_{eff}$ ) e magnetização de saturação ( $M_S$ ) do GdGa.

$T_C$ (K)	$T_{SR}$ (K)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	$M_S$ ( $\mu_B$ )	Ref.
178 (179)	66	9.43	7.75	Esse trabalho
183	-	-	-	(ZHANG et al, 2009)
182	100	-	-	(DELAYING, 2007)
-	-	8.23	-	(SHOHATA et al 1977)
-	-	8.5	7.2	(LEITHE-JASPER, 1996)
-	-	8.7	7.2	(BUSCHOW, 1976)
190	68	-	-	(SUSILO et al., 2014)

Fonte: O autor, 2019.

A temperatura crítica do GdGa obtida nesse trabalho está próxima do que é reportado da Ref. (ZHANG et al., 2009a) que usa um procedimento de preparo e medida similar ao nosso, com  $T_C = 183$  K e na Ref. (DELYAGIN; KRYLOV; ROZANTSEV, 2007) reporta uma  $T_C = 182$  K, com medidas de espectroscopia Mössbauer. No caso da temperatura de reorientação de spin deste trabalho difere da reporta na referência (DELYAGIN; KRYLOV; ROZANTSEV, 2007) com  $T_{SR} = 100$  K, mas concorda com a ref. (SUSILO et al., 2014) que apresenta  $T_C = 68$  K.

O momento magnético efetivo obtido aqui  $\mu_{eff} = 9.43 \mu_B$  é próximo do que é reportado em (BUSCHOW; HOOGENHOF, 1976a; LEITHE-JASPER; HIEBL, 1996; SHOHATA,

1977), eles apresentam valores de  $\mu_{eff}=8.23\mu_B$ ,  $\mu_{eff}=8.5\mu_B$  e  $\mu_{eff}=8.7\mu_B$ , respectivamente. As diferenças nos valores obtidos podem estar relacionadas com o intervalo de temperaturas acima de  $T_C$  usado para o ajuste linear. Em todos os casos, os valores experimentais ficam acima do previsto teoricamente para o  $Gd^{3+}$ ,  $\mu_{eff}^{teo}=7.94\mu_B$ .

A magnetização de saturação obtida nesse trabalho é próxima de  $7.75\mu_B$ . Este valor é próximo do valor  $7.2\mu_B$  que foi reportado nas Referencias da tabela 6.

As diferenças observadas nos valores obtidos podem estar relacionadas com o fato da amostra não ser monofásica. Apesar do refinamento dos dados de raios-X ter apresentado valores relativamente confiáveis das frações das fases, não podemos desconsiderar que este é um fator que pode interferir nos valores encontrados para a magnetização de saturação e para o momento efetivo.

### 3.2 Anisotropia de troca e competição entre ordenamentos magnéticos

Aqui discute-se brevemente, a partir de uma análise baseada num hamiltoniano modelo, que uma integral de troca anisotrópica pode, de fato, levar a uma transição do tipo colinear/não-colinear de momentos magnéticos localizados(DE SOUSA, [s.d.]).

O modelo é baseado em algumas hipóteses simples. Primeiramente assume-se que a estrutura magnética do GdGa é formada por planos ferromagnéticos alternados nos quais os spins estão alinhados paralelamente ao longo de um eixo  $z$  global, ou estão alinhados paralelamente formando um ângulo  $\theta$  com esse eixo. Esse arranjo está esquematizado na figura 22.

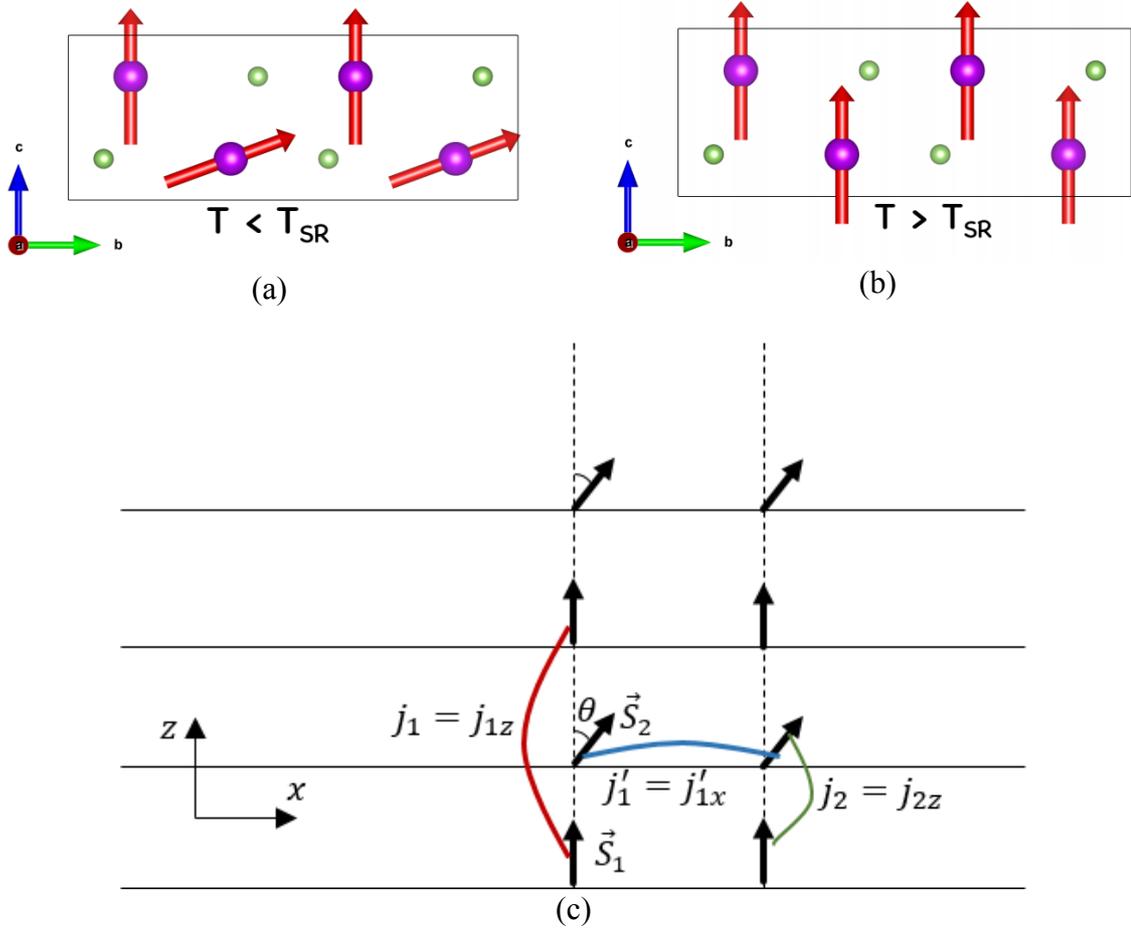
A segunda hipótese é que as interações de troca tem a seguinte configuração: a troca intraplano  $j_1$  entre os spins no plano formado por spins paralelos ao eixo  $z$  se dá ao longo do eixo  $z$ ; a troca intraplano entre os spins inclinados  $j'_1$  se dá ao longo de um eixo perpendicular ao eixo  $z$ , aqui denominado de  $x$ ; e a troca interplano  $j_2$  se dá ao longo de  $z$ . Esse caminhos estão indicados na figura 22c. Por conveniência, chamaremos os spin paralelos ao eixo  $z$  de  $S_1$  e aqueles inclinados de  $S_2$ . Resumidamente as trocas serão:  $j_{1x}=j_{1y}=0$ ,  $j_{1z}=j_1$ ;  $j'_{1x}=j'_{1y}$ ,  $j'_{1z}=0$ ;  $j_{2x}=j_{2y}=0$ ,  $j_{2z}=j_2$ .

Temos, então, um modelo de Heisenberg anisotrópico na presença de um campo magnético:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \bar{J}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \sum_i g_i \mu_B \mathbf{S}_i \quad (78)$$

onde  $\bar{J}_{ij}$  representa um tensor de segunda-ordem diagonal, cujas componentes são as diferentes interações de troca  $j_k$  (onde  $k=x, y, z$ ),  $\mathbf{H} = H\hat{z}$  é o campo magnético aplicado e  $g_i$  o fator de Landé do  $i$ -ésimo spin.

Figura 22: Esquema da configuração do spin



Legenda: (a) da configuração não-colinear e (b) da configuração colinear dos momentos magnéticos do Gd na célula unitária do composto GdGa. Em (c) mostramos a configuração não-colinear usada no modelo, em que momentos magnéticos localizados formam cadeias lineares alternadas, em que os spins da subrede 1 estão alinhados com um eixo  $z$  global, e os os spin da subrede 2 também estão alinhados, mas formam um ângulo  $\theta$  com o eixo  $z$ .

Fonte: O autor, 2019.

Considerando o conjunto de interações de troca descrito acima, podemos decompor o hamiltoniano (78) numa soma de duas contribuições, i.e.,  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ , de maneira que

$$\mathcal{H}_1 = -j_1 \sum_{\langle ij \rangle} S_{1i}^z S_{1j}^z - j_2 \sum_{\langle ij \rangle} S_{1i}^z S_{2j}^z - \mu_{0H} \sum_i g_{1i} \mu_B S_{1i}^z \quad (79)$$

$$\mathcal{H}_2 = -j_1' \sum_{\langle ij \rangle} S_{2i}^x S_{2j}^x - j_2 \sum_{\langle ij \rangle} S_{2i}^z S_{1j}^z - \mu_{0H} \sum_i g_{2i} \mu_B S_{2i}^z \quad (80)$$

Nas relações acima as somas são restritas aos primeiros vizinhos. Note que na presente forma, as relações (79) e (80) podem ser usadas para se estudar uma estrutura multicamadas

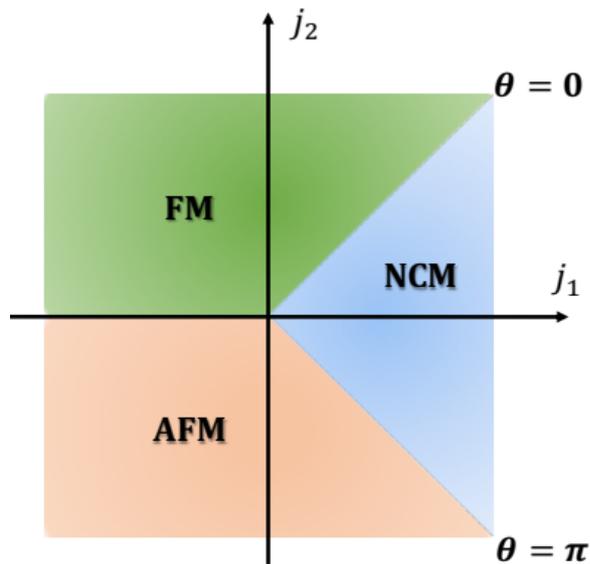
formada por momentos de diferentes valores de spins. Aqui fazemos a consideração de que, e  $j'_1 = j_1$ , uma vez que estamos considerando uma estrutura de momentos iguais.

Numa abordagem clássica, os operadores de spin em ambas subredes serão substituídos por  $S_{1z} = S$ ,  $S_{2x} = S \sin \theta$  e  $S_{2z} = S \cos \theta$ . A energia total do sistema por íon  $E = E_1 + E_2$  será, portanto,

$$E = -j_1 S^2 (1 + \sin^2 \theta) - 2j_2 S^2 \cos \theta - g \mu_B \mu_0 H S (1 + \cos \theta) \quad (81)$$

Minimizando essa energia com relação ao ângulo  $\theta$ , teremos os seguintes valores críticos na ausência de um campo magnético aplicado:  $\theta = 0$ ,  $\theta = \pi$  e  $\theta = \cos^{-1}(j_2/j_1)$ . Note que isso resulta em duas soluções colineares: uma correspondente ao ferromagnetismo ( $\theta = 0$ ) e outra ao antiferromagnetismo ( $\theta = \pi$ ); e também uma solução não colinear que depende da razão  $j_2/j_1$ . A solução antiferromagnética será sempre instável se considerarmos  $j_1$  e  $j_2$  positivos. Entretanto, nesse caso, existe uma competição entre um estado ferromagnético e um estado magnético não colinear (NCM) uma vez que: (i)  $j_2 > j_1$  favorece o estado FM e  $j_1 > j_2$  favorece uma estrutura magnética do tipo *canted* (não-colinear).

Figura 23: Diagram de fases clássico do estado magnético fundamental do GdGa.



Legenda: A competição entre as diferentes estruturas magnéticas é retratada em função das trocas  $j_1$  e  $j_2$ .  
Fonte: O autor, 2019.

O diagrama de fases clássico do estado magnético fundamental é mostrado na figura 23. A transição entre os diferentes estados é marcada pelas linhas  $j_2 = j_1$  (FM  $\leftrightarrow$  NCM),

$j_2 = -j_1$  (AFM  $\leftrightarrow$  NCM) e  $j_2 = 0$  (FM  $\leftrightarrow$  AFM). Usamos uma seta com duplo sentido para indicar que as transições entre as fases são reversíveis.

É possível também determinar um campo crítico ( $H_c$ ), aplicado ao longo do eixo  $z$ , para o qual o estado ferromagnético se torna mais favorável do que o estado não-colinear, ainda que  $j_1 > j_2$ . Num processo de minimização da energia dada pela relação (80) análogo ao anterior, esse campo crítico será dado por

$$H_c = \frac{2(j_2 - j_1)}{g \mu_B \mu_0} S \quad (82)$$

Note que qualitativamente essa abordagem clássica mostra que o mecanismo responsável pela reorientação de spin no GdGa pode estar relacionado com uma troca anisotrópica. Além disso, também podemos prever que o campo magnético aplicado compete com a anisotropia de troca e para um determinado valor crítico do campo externo, a reorientação de spin deixa de ocorrer, conforme verificado na figura 16.

### 3.3 Calorimetria e Efeito Magnetocalórico

Pode-se fazer medidas diretas de fluxo de calor, em laboratórios que possuem um equipamento PPMS. A ideia básica aqui é utilizar um dispositivo Peltier como um sensor de fluxo de calor, o que nos permitirá obter o calor total trocado entre amostra e reservatório térmico.

O procedimento de medida é como segue: as grandezas físicas que nos interessam são  $A(T)$  e a capacidade térmica do sistema  $C(T)$ . Para obter esses parâmetros, realizamos duas medidas de varredura de temperatura, com o sistema vazio (sem amostra) e outra com uma amostra padrão, cuja capacidade térmica é bem conhecida na literatura (exemplo Cu). Então medimos a voltagem para o sistema vazio ( $V_{sist}$ ) versus a temperatura ( $T$ ), as quais estão relacionadas por:

$$C_{sist} = -\frac{1}{T} \frac{V_{sist}}{A(T)} \quad (83)$$

Logo após, medimos a voltagem do sistema junto com a amostra padrão ( $V_{(sist+pad)}$ ) versus a temperatura ( $T$ ) o qual esta relacionado como;

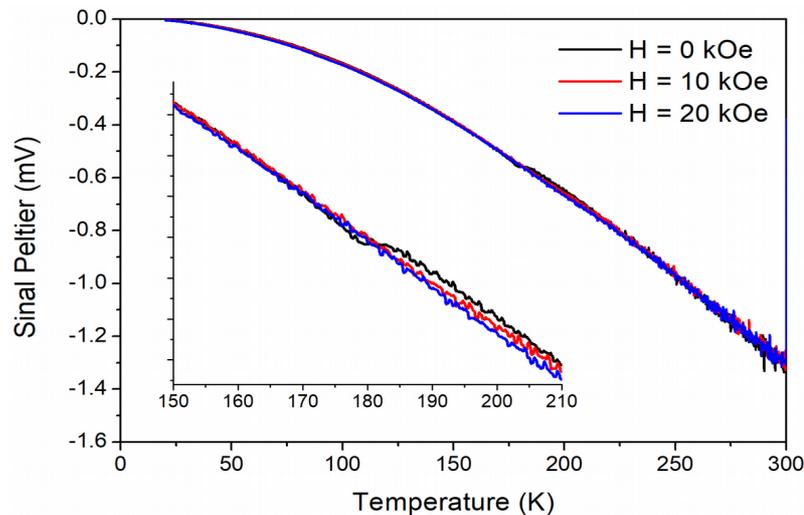
$$C_{pad} = -\frac{1}{\dot{T}} \cdot \frac{V_{(sist+pad)}}{A(T)} - C_{sist} \quad (84)$$

Onde  $C_{pad}$  é a capacidade calorífica da amostra padrão usando a expressão (83) em (84), é possível chegar a uma relação para encontrarmos a função  $A(T)$ :

$$A(T) = \frac{V_{(sist)} - V_{(pad+sis)}}{\dot{T} C_{pad}} \quad (85)$$

Sendo assim, com  $A(T)$  e  $C_{sist}$ , torna-se possível obter o calor específico de qualquer amostra desconhecida. No caso estudado neste trabalho, utilizamos um pedaço de 718.96 mg da amostra #1365 (sendo deste total 33.37mg de resina e 2.07 mg de tinta prata). Na Figura 24 é possível observar os dados originais ( $V_p$ , sinal Peltier) em função da temperatura das curvas sem campo e com os campos aplicados  $H = 10$  kOe e  $H = 20$  kOe. A partir delas e dos dados de  $A(T)$  e  $C_{sist}$ , é possível obter as curvas de capacidade térmica (ou calor específico) em função da temperatura.

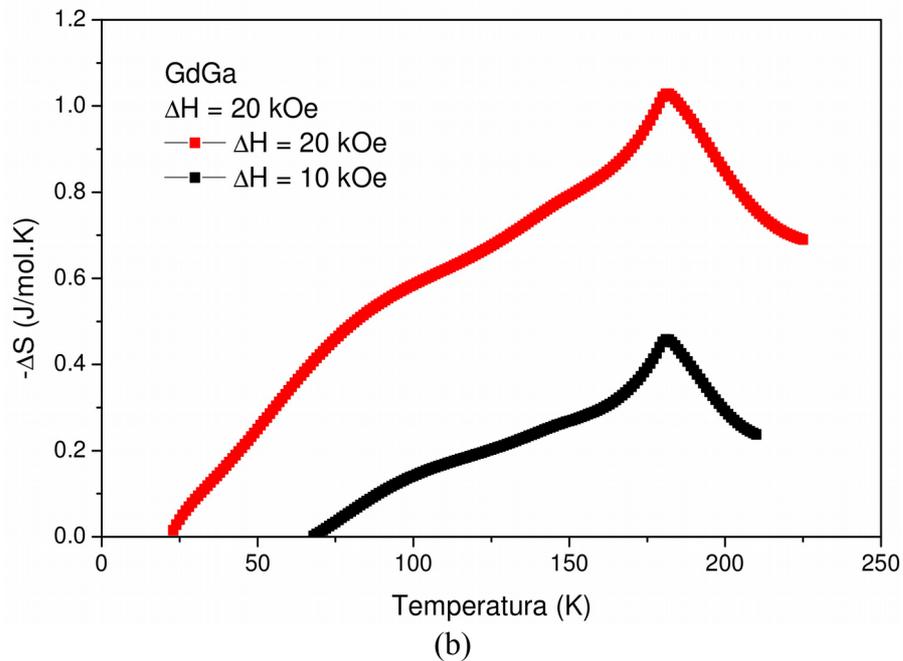
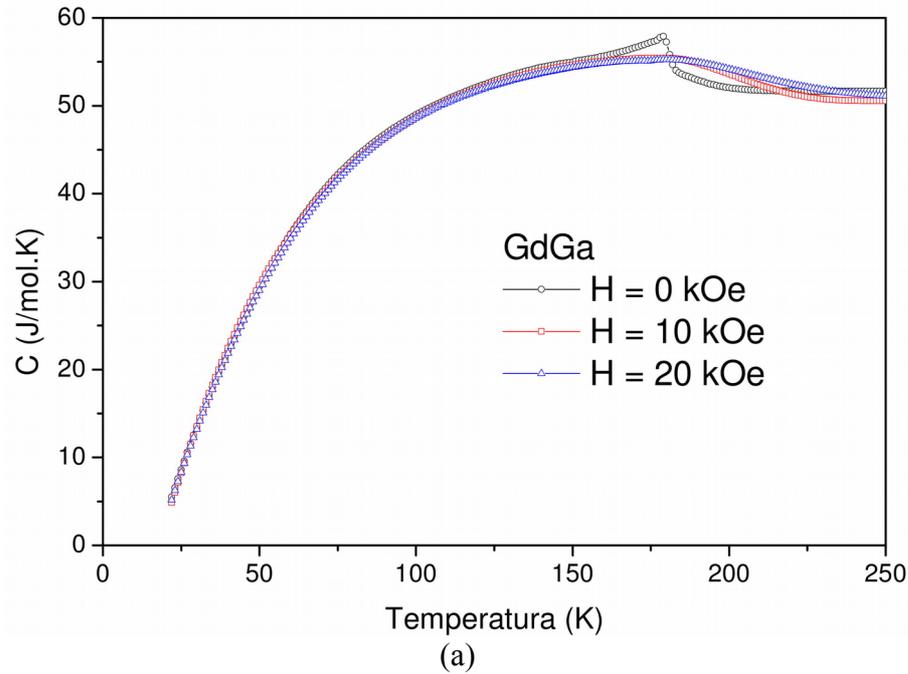
Figura 24 Signal Peltier versus Temperatura



Fonte: o autor, 2019.

Na Figura 24 é possível observar o sinal do Peltier com a amostra #1365 montada ao sistema sem campo aplicado e com campos aplicados de  $H = 10$  kOe e  $20$  kOe. As diferenças nas curvas são relativamente sutis. No inset desta figura nota-se as mudanças devido ao campo em temperaturas próximas de  $180$  K. Com estes dados calculamos a capacidade térmica do sistema + amostra. A partir disto e de posse das curvas  $A(T)$  e  $C_{sis}(T)$ , obtém-se o calor específico da amostra do composto GdGa.

Figura 25: (a) Calor específico do GdGa em função da temperatura. (b) A mudança de entropia de GdGa para vários campo magnéticos em função da temperatura



Fonte: o autor, 2019.

Os valores do calor específico mostrados na figura 25 (a) foram obtidos pelo método do fluxo de calor, também utilizado para determinar o EMC. Para  $H=0$ , o pico acentuado a 177.09 K corresponde à transição magnética observada nas curvas de  $M$  vs.  $T$  mostradas anteriormente. Quando o campo magnético é aumentado, o pico na baixa temperatura é

fortemente atenuado, o pico de FM-PM se alarga e muda significativamente para temperaturas mais altas. Era esperado em nossa medida de calor específico um segundo pico ao redor da temperatura  $T_{SR} = 66\text{k}$  o qual estaria relacionado com a reorientação de spin, como acontece no gráfico  $M$  vs  $T$ .

Na figura 25 (b) observa-se as variações de entropia calculadas usando as curvas de calor específico apresentadas na Figura 25 (a) e as expressões 20 e 21 (considerando  $S_0$  e  $S_{o,H}$  iguais). Para amostras apresentando uma transição de primeira ordem ou com transições metamagnéticas, este método é bastante apropriado porque detecta o calor total que flui para ou da amostra e não superestima a alteração de entropia.

Nota-se que na figura 25 btivemos uma mudança de entropia máxima de  $\Delta S = - 1.03$  J/mol.K para uma mudança de campo magnético de 20 kOe.

Tabela 7 Comparação de  $\Delta S$

$-\Delta S$ (J/Mol . K) ( $\mu_0\Delta H = 0 -2T$ )	Referência
1.03	Esse Trabalho
0.522	(ZHANG ET AL 2009)
0.613	(ZHENG; SHEN 2017)

Fonte: O autor, 2019.

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Experimentalmente cumprimos as etapas de fabricação e caracterização das amostras produzidas. Analisamos suas estruturas cristalinas e observamos três fases: a principal, GdGa, com um grupo espacial Cmc<sub>m</sub>; e duas fases espúrias (GdGa<sub>2</sub>, grupo espacial P6/mmm, e Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grupo espacial C2/m). Estas fases espúrias não possuem sinal magnético intenso quando comparado com o da fase principal. Isto nos permitiu prosseguir com as análises restantes sem grandes prejuízos. Os parâmetros de rede refinados a partir do método de *Rietveld* estão condizentes com os encontrados na literatura. Da mesma forma, as posições atômicas dos átomos Gd e Ga também se assemelham às obtidas em trabalhos publicados anteriormente. Não observamos mudanças significativas na estrutura do composto GdGa com relação à temperatura, exceto mudanças esperadas para o volume da célula unitárias.

Magneticamente, a fase principal produzida apresenta um comportamento ferromagnético com uma temperatura de Curie ao redor de  $T_C = 179$  K. O formato das curvas de  $M$  vs.  $T$  são semelhantes aos encontrados na literatura. Um pico em  $T_{SR} = 66$  K foi observado e indica uma reorientação de spin na região magneticamente ordenada. A partir de dados de espectroscopia Mössbauer e difração inelástica de neutrons reportados na literatura, assumimos que nessa temperatura de reorientação os íons de Gd se dividem em duas subredes, sendo que os momentos de spin de uma das subredes forma um ângulo com a direção de alinhamento dos momentos da outra subrede. Também notamos que a transição de reorientação de spin é altamente influenciada pelo campo magnético aplicado, uma vez que não foi possível observá-la para campos aplicados maiores que 1 kOe.

O calor específico medido com a técnica fluxo de calor com elemento *Peltier* apresenta um pico pronunciado na transição de fase FM/PM, o que concorda com as medidas de magnetização. Curvas de variação de entropia foram obtidas a partir das curvas de calor específico. O valor máximo de  $|\Delta S_T|$  é condizente com o encontrado em trabalhos publicados para o composto GdGa e é comparável aos valores encontrados para os outros compostos RGa.

Uma questão que ainda precisa ser respondida se refere ao mecanismo responsável pela troca anisotrópica no GdGa. Apesar de podermos descrever a competição entre o estado ferrimagnético colinear e o estado magnético não-colinear partindo de um hamiltoniano modelo de Heisenberg anisotrópico, a origem dessa anisotropia precisa ser esclarecida. Dessa forma tem-se como perspectiva para trabalhos futuros o uso de cálculos *ab initio* para se obter

informações sobre a estrutura eletrônica do GdGa e verificar uma possível hibridização anisotrópica entre os íons Gd e Ga. Do ponto de vista experimental, medidas de fotoemissão com resolução angular (ARPES) podem ser usadas se obter a estrutura eletrônica e comparar com os resultados de cálculos *ab initio*.

Experimentalmente, ainda é preciso refinar o processo de fabricação do GdGa para diminuir o percentual de fases indesejadas na amostra produzida. Além do campo magnético, é preciso verificar quais outros fatores podem influenciar na reorientação de spin observada. Por exemplo com a aplicação de uma pressão externa. A estrutura magnética do GdGa também pode ser provada através de medidas de difração magnética ressonante de raios X (XRMS) para que seja feita uma comparação com os resultados obtidos através de espectroscopia Mössbauer e difração inelástica de nêutrons.

## REFERÊNCIAS

- BAENZIGER, N. C.; MORIARTY, J. L. Gadolinium and dysprosium intermetallic phases. I. The crystal structures of DyGa and GdPt and their related compounds. **Acta Crystallographica**, [s. l.] v. 14, n. 9, p. 946–947, 10 set. 1961.
- BARBARA, B., BÈCLE, C., NGUYEN, N.N., SIAUD, E. Rare-Earths and Actinides,. **In: CONF. DIGEST NO. 3**. Institute of Physics, Durham: 1971
- BASSO, V. **Basics of the magnetocaloric effect**. arXiv:1702.08347 [cond-mat], 27 fev. 2017.
- BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 8, p. 3673–3680, ago. 1976.
- BRÜCK, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 23, p. R381–R391, 7 dez. 2005.
- BUSCHOW, K. H. J.; HOOGENHOF, W. W. V. D. Magnetic properties and phase relationships of gadolinium-gallium compounds. **Journal of the Less Common Metals**, v. 45, n. 2, p. 309–313, 1 mar. 1976a.
- BUSCHOW, K. H. J.; HOOGENHOF, W. W. V. D. Magnetic properties and phase relationships of gadolinium-gallium compounds. **Journal of the Less Common Metals**, v. 45, n. 2, p. 309–313, mar. 1976b.
- CABLE, J. W.; KOEHLER, W. C.; WOLLAN, E. O. Magnetic Order in Rare-Earth Intermetallic Compounds. **Physical Review**, v. 136, n. 1A, p. A240–A242, 5 out. 1964.
- CALLEN, H. B.; CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an introduction to thermostatistics**. 2nd ed ed. New York: Wiley, 1985.
- CARON, L. et al. On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 21, p. 3559–3566, nov. 2009.
- CAVALCANTE, F. H. M. et al. Hyperfine interactions in intermetallic rare earth-gallium compounds studied by 111 Cd PAC. **Hyperfine Interactions**, v. 221, n. 1–3, p. 123–128, maio 2013.
- CHEN, J. et al. Large reversible magnetocaloric effect caused by two successive magnetic transitions in ErGa compound. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 13, p. 132504, 28 set. 2009.
- CHEN, J. et al. Giant magnetocaloric effect in HoGa compound over a large temperature span. **Solid State Communications**, v. 150, n. 3–4, p. 157–159, jan. 2010.
- CORREIA, T.; ZHANG, Q. (EDS.). **Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers**. Berlin; Heidelberg: Springer, 2014. v. 34

- COTTON, S. A. **Lanthanide and actinide chemistry**. Chichester; Hoboken: Wiley, 2006.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- DE HAAS, W. J.; WIERSMA, E. C. Adiabatic demagnetisation of some paramagnetic salts. **Physica**, v. 2, n. 1, p. 335–340, 1 jan. 1935.
- DE SOUSA, V. S. R. **Anisotropic exchange in Gdga**. To be published, [s.d.].
- DE SOUSA, V. S. R.; PLAZA, E. J. R.; VON RANKE, P. J. The influence of spontaneous and field induced spin reorientation transitions on the magnetocaloric properties in rare earth intermetallic compounds: Application to TbZn. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 10, p. 103928, 15 maio 2010.
- DE SOUSA, V. S. R.; VON RANKE, P. J.; GANDRA, F. C. G. The influence of spontaneous and field-induced spin reorientation transitions on the magnetocaloric properties of HoZn and ErZn. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 6, p. 063904, 15 mar. 2011.
- DELYAGIN, N. N.; KRYLOV, V. I.; ROZANTSEV, I. N. The magnetic spin-reorientation transitions in the RGa (R=rare earth) intermetallic compounds studied by measurements of the hyperfine interactions of the <sup>119</sup>Sn probe atoms. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 1, p. 74–79, jan. 2007.
- DWIGHT, A. E.; DOWNEY, J. W.; CONNER, R. A. Equiatomic compounds of Y and the lanthanide elements with Ga. **Acta Crystallographica**, [s. l.] v. 23, n. 5, p. 860–862, 1 nov. 1967.
- FONER, S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 30, n. 7, p. 548–557, jul. 1959.
- FUJII, H. et al. Magnetic Properties of Rare Earth Gallium Compounds RGa. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 31, n. 5, p. 1592–1592, 15 nov. 1971.
- GAO, T. et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect in TmGa and HoGa single crystals. **Solid State Communications**, v. 158, p. 1–4, mar. 2013.
- GETZLAFF, M. **Fundamentals of magnetism**. Berlin; New York: Springer, 2008.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2nd ed ed. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1997.
- GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. **International Journal of Refrigeration**, v. 31, n. 6, p. 945–961, set. 2008.
- IMAMURA, W. et al. **i-Caloric Effects: a proposal for normalization**. arXiv:1806.07959 [cond-mat], 20 jun. 2018.

IRALDI, R. et al. Mossbauer effect measurements in the dysprosium-silicon and dysprosium-gallium equiatomic compounds. **Solid State Communications**, v. 15, n. 9, p. 1543–1546, nov. 1974.

JENKINS, R. **X-ray fluorescence spectrometry**. 2nd ed ed. New York: Wiley, 1999.

JILES, D. C. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**.. London ; New York: Springer, 1990.

KITANOVSKI, A. et al. **Magnetocaloric Energy Conversion**. Cham: Springer International Publishing, 2015.

KITANOVSKI, A.; EGOLF, P. W. Innovative ideas for future research on magnetocaloric technologies. **International Journal of Refrigeration**, v. 33, n. 3, p. 449–464, May 2010.

LE BAIL, A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. **Powder Diffraction**, v. 20, n. 4, p. 316–326, dez. 2005.

LEITHE-JASPER, A.; HIEBL, K. Magnetic Properties of the Pseudobinary Solid Solution  $GdGa_{1-x}Ge_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). **Physica Status Solidi (a)**, v. 155, n. 1, p. 223–231, 16 May 1996.

LIU, J. et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. **Nature Materials**, v. 11, n. 7, p. 620–626, jul. 2012.

LU, B.; LIU, J. Mechanocaloric materials for solid-state cooling. **Science Bulletin**, v. 60, n. 19, p. 1638–1643, out. 2015.

MCELFRESH, M. **Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System**. San Diego: Quantum Design, 1994.

MENG, H. et al. Coupled caloric effects in multiferroics. **Physics Letters A**, v. 377, n. 7, p. 567–571, 15 fev. 2013.

MONTEIRO, J. C. B. **Medidas diretas do efeito magnetocalórico convencional e anisotrópico por medida do fluxo de calor com dispositivos Peltier**, 2016. 166f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataglin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

MOYA, X. et al. Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  films due to strain. **Nature Materials**, v. 12, n. 1, p. 52–58, jan. 2013.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, JR., K. A. Giant Magnetocaloric Effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ . **Physical Review Letters**, v. 78, n. 23, p. 4494–4497, 9 jun. 1997.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR, K. A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1–3, p. 44–56, out. 1999.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 1, p. 565–575, jul. 1999.

PURWINS, H.-G.; LESON, A. Magnetic properties of (rare earth)Al<sub>2</sub> intermetallic compounds. **Advances in Physics**, v. 39, n. 4, p. 309–403, ago. 1990.

Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. In: SATELLITE MEETING ON POWDER DIFFRACTION OF THE CONGRESS OF THE INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY, 15., 1990, Bordeaux, France. **Proceedings ...** Bordeaux: IUCR; 1990. p. 127.

SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. **Modern quantum mechanics**. 2nd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2017.

SALINAS, S. R. A. **Introdução à física estatística**. São Paulo: EDUSP, 2005.

SCHOB, O.; PARTHÉ, E. AB compounds with Sc, Y and rare earth metals. I. Scandium and yttrium compounds with CrB and CsCl structure. **Acta Crystallographica**, v. 19, n. 2, p. 214–224, 1 ago. 1965.

SHOHATA, N. Magnetic Properties of Rare Earth Gallium Intermetallic Compounds. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 42, n. 6, p. 1873–1880, 15 jun. 1977.

SMITH, A. Who discovered the magnetocaloric effect?: Warburg, Weiss, and the connection between magnetism and heat. **The European Physical Journal H**, v. 38, n. 4, p. 507–517, set. 2013.

SPEAKMAN, S. A. Basics of X-Ray Powder Diffraction. p. 97, [s.d.].

SPEEDING, F. H. Prologue. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Metals. [s.l.] Elsevier, 1978. v. 1p. xv–xxv.

SUSILO, R. A. et al. Magnetic order and spin-reorientation in HoGa. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 340, p. 012071, 8 fev. 2012.

SUSILO, R. A. et al. Spin-reorientation in GdGa. **Hyperfine Interactions**, v. 226, n. 1–3, p. 257–266, abr. 2014.

TEGUS, O. et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. **Nature**, v. 415, n. 6868, p. 150–152, jan. 2002.

TISHIN, A. M. et al. A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body. **International Journal of Refrigeration**, v. 68, p. 177–186, ago. 2016.

TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The magnetocaloric effect and its applications**. Bristol ; Philadelphia: Institute of Physics Pub, 2003.

VOPSON, M. M. Theory of giant-caloric effects in multiferroic materials. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 34, p. 345304, 28 ago. 2013.

XIE, Z.; SEBALD, G.; GUYOMAR, D. **Comparison of caloric effects in view of application**. arXiv:1604.04479 [cond-mat], 15 abr. 2016.

YOUNG, R. A. (ED.). **The Rietveld method**. Repr ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 2002.

YU, B. et al. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010. **International Journal of Refrigeration**, v. 33, n. 6, p. 1029–1060, set. 2010.

ZHANG, J. Y. et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect of GdGa compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 469, n. 1–2, p. 15–19, fev. 2009a.

ZHANG, Q. et al. Magnetocaloric effect in Ho<sub>2</sub>In over a wide temperature range. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 18, p. 182501, 4 maio 2009b.

ZHENG, X.-Q.; SHEN, B.-G. The magnetic properties and magnetocaloric effects in binary  $R-T$  ( $R = \text{Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$ ;  $T = \text{Ga, Ni, Co, Cu}$ ) intermetallic compounds. **Chinese Physics B**, v. 26, n. 2, p. 027501, fev. 2017.