



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Rodrigo Soares de Oliveira

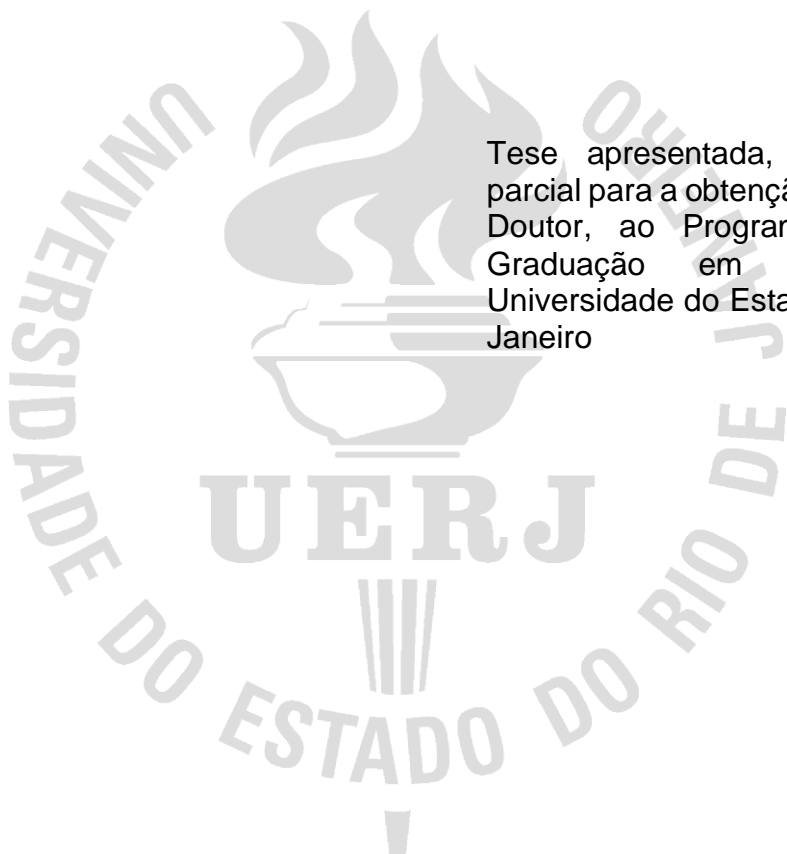
Efeito magnetocalórico na série $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy$; $R' = Tm, Dy, Tb, Er$)

Rio de Janeiro

2023

Rodrigo Soares de Oliveira

Efeito magnetocalórico na série $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy; R' = Tm, Dy, Tb, Er$)



Tese apresentada, como título parcial para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Orientador: Prof. Dr. Bruno de Pinho Alho
Coorientadora: Profa. Dra. Paula de Oliveira Ribeiro Alho

Rio de Janeiro

2023

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

O48e Oliveira, Rodrigo Soares de.
Efeito magnetocalórico na série R1-xRx`Al2 (R=Ho, Dy; R`= Tm, Dy, Tb, Er) /
Rodrigo Soares de Oliveira. – 2023.
140 f. : il.

Orientador: Bruno de Pinho Alho.
Coorientadora: Paula de Oliveira Ribeiro Alho.
Tese (doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física
Armando Dias Tavares.

1. Materiais magnéticos – Propriedades térmicas – Teses. 2. Campos elétricos
cristalinos – Teses. 3. Interação elétron-elétron – Teses. 4. Anisotropia – Teses.
5. Terras raras – Teses. I. Alho, Bruno de Pinho (Orient.). II. Alho, Paula de Oliveira
Ribeiro (Coorient.). III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física
Armando Dias Tavares. IV. Título.

CDU 537.638

Bibliotecária: Teresa da Silva CRB7/5209

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

Assinatura

Data

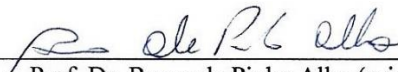
Rodrigo Soares de Oliveira

Efeito magnetocalórico na série $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy$; $R' = Tm, Dy, Tb, Er$)

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

Aprovada em 14 de agosto de 2023.

Banca Examinadora:



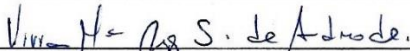
Prof. Dr. Bruno de Pinho Alho (orientador)

Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ



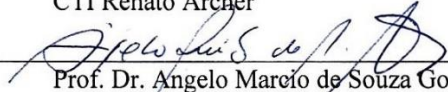
Profa. Dra. Paula de Oliveira Ribeiro Alho (coorientadora)

Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ



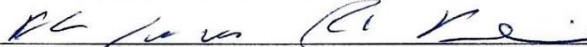
Profa. Dra. Vivian Maria Campos Soares de Andrade

CTI Renato Archer



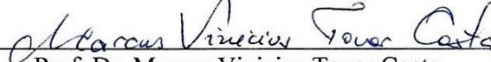
Prof. Dr. Angelo Marcio de Souza Gomes

Universidade Federal do Rio de Janeiro




Prof. Dr. Pedro Jorge von Ranke Perlingeiro

Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ



Prof. Dr. Marcus Vinicius Tovar Costa

Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ



Dra. Julieth Caro Patiño

Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Rio de Janeiro
2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, a minha família e a memória do meu tio Cristiano.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Jesus Cristo por todos os benefícios que me tem proporcionado, pela família que me deste, pela minha esposa e até mesmo pelas lutas, pois nos momentos em que estou me sentindo mais fraco consigo tirar da fraqueza a força para prosseguir. Agradeço a Ti também pela eficiência que me proporciona, muitas vezes não sabendo de onde vem toda essa eficiência. Sem o Senhor, nada seria, por isso dedico este trabalho e toda minha vida a Ti, amém.

Quero agradecer também a minha amada esposa Gabriele Moreira, que me ajuda, que está comigo todos os dias, que me entende nos momentos de dúvida e tristeza, que me proporciona a alegria de estar todos os dias ao seu lado. Mesmo não trabalhando comigo para a realização deste trabalho, estar com você no meu dia a dia me dá forças para continuar a lutar e seguir em frente, te amo.

Quero deixar um agradecimento especial aos meus tios Cristiano Passos, e Marilene Nunes por todo apoio e auxílio durante toda minha vida. Em especial, quero deixar um agradecimento ao meu tio, que deixou nossa família no dia 21-05-2022. Quero deixar esse agradecimento a ele, pois, acredito que Deus tocou em seu coração para me dar broncas na adolescência, e, com elas, consegui tomar um rumo na minha vida e não sei se me tornaria doutor em física sem elas. Muito obrigado tio.

Quero deixar um agradecimento também a minha mãe, minhas avós, a minha irmã, meus tios e tias por todo apoio e toda torcida ao longo da minha jornada acadêmica. Quero deixar um agradecimento especial ao meu pai, que também deixou nossa família no dia 25-09-2019, agradeço a ele por todo apoio e torcida que me deu enquanto esteve vivo.

Um agradecimento especial aos meus orientadores Bruno de Pinho Alho e Paula Ribeiro de Oliveira Alho, por todo apoio desde a monografia, as sábias orientações e todo suporte com este trabalho e pelo auxílio com questões extras ao trabalho, como a ajuda nos concursos que prestei. Agradeço a Deus por ter colocado vocês em minha vida. Muito obrigado por tudo até aqui.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço também a FAPERJ pelo apoio financeiro.

Deem graças ao Senhor porque ele é bom o seu amor dura para sempre.

Salmos 107:1

RESUMO

OLIVEIRA, R. S. *Efeito magnetocalórico na série $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy; R' = Tm, Dy, Tb, Er$)* 2023. 140 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Neste trabalho foram estudadas as propriedades magnéticas e magnetocalóricas de compostos $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy; R' = Tm, Dy, Tb, Er$) em que utilizamos um modelo teórico cujo hamiltoniano inclui as interações de troca entre os íons $R - R$, $R' - R'$ e $R - R'$, além do campo elétrico cristalino e os efeitos Zeeman. Todos os resultados teóricos foram comparados com medidas obtidas da literatura ou de colaborações com o grupo experimental do *Ames Laboratory da Iowa State University*. A fim de reproduzir as temperaturas globais de ordenação ferromagnética observadas experimentalmente e as temperaturas de transição de reorientação de spin, conforme a concentração x varia, as interações de troca entre $R - R$, $R' - R'$ e $R - R'$ foram definidas como parâmetros livres e ajustadas para corresponder aos resultados experimentais para cada composto. Conseguimos, de forma satisfatória, modelar as propriedades magnetocalóricas de toda série, descrevendo os resultados experimentais.

Palavras-chave: Efeito magnetocalórico. Campo elétrico cristalino. Interação de troca. Anisotropia. Modelo de campo médio. Terras-raras.

ABSTRACT

OLIVEIRA, R. S. *Magnetocaloric effect in the series $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy; R' = Tm, Dy, Tb, Er$)*. 2023. 140 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

In this work the magnetic and magnetocaloric properties of compounds $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy; R' = Tm, Dy, Tb, Er$) were studied in which we used a theoretical model whose hamiltonian includes as exchange between the $R - R$, $R' - R'$ and $R - R'$ ions, in addition to the crystalline electric field and Zeeman effects. All theoretical results were compared with early measurements from the literature or from collaborations with the experimental group at the Ames Laboratory at Iowa State University. In order to reproduce the experimentally observed ferromagnetic ordering global temperatures and the spin reorientation transition temperatures, as the concentration x varies, as desirable exchange between $R - R$, $R' - R'$ and $R - R'$ were defined as free parameters and adjusted to match the experimental results for each compound. We were able to satisfactorily model the magnetocaloric properties of the entire series, describing the experimental results.

Keywords: Magnetocaloric effect. crystalline electric field. Exchange interaction. Anisotropy. mean-field modeling. rare earths.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeito magnetocalórico.	18
Figura 2 – Diagrama de entropia vs. temperatura.	19
Figura 3 – Acoplamento dos momentos angular e spin.	25
Figura 4 – Preenchimento dos estados quânticos.	27
Figura 5 – Algumas propriedades dos lantanídeos.	28
Figura 6 – Interação entre os elétrons e o núcleo.	30
Figura 7 – Esquema representativo da troca direta.	33
Figura 8 – Densidade de cargas.	33
Figura 9 – Representação da interação RKKY.	34
Figura 10 – Parâmetro de troca.	35
Figura 11 – Distribuição octaédrica de 6 cargas.	40
Figura 12 – Distribuição cúbica de 8 cargas e tetraédrica de 4 cargas.	40
Figura 13 – Alguns operadores equivalentes de Stevens.	43
Figura 14 – Níveis de energia para o hamiltoniano de simetria cúbica na notação de Lea-Leask-Wolf para $J = 15/2$	44
Figura 15 – Quebra parcial da degenerescência devido ao campo cristalino.	46
Figura 16 – Algoritmo de autoconsistência.	49
Figura 17 – Estrutura cristalina da série de compostos RAI_2	50
Figura 18 – Principais direções cristalográficas para uma simetria cúbica.	52
Figura 19 – Ângulos azimutal e polar que do vetor magnetização com os eixos x e z	53
Figura 20 – Dependência da temperatura de Debye em função da temperatura. ...	55
Figura 21 – Magnetização a campo nulo para a série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$	57
Figura 22 – Magnetização na direção do campo aplicado em função da temperatura para os compostos da série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$	58
Figura 23 – Ângulo polar em função da temperatura para os compostos da série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $\mu_0 H = 2 T$ aplicado na direção $\langle 110 \rangle$	61
Figura 24 – Ângulo polar em função da temperatura para os compostos da série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $\mu_0 H = 2 T$ aplicado na direção $\langle 111 \rangle$	62
Figura 25 – $(-\Delta S_{ISO} \times T)$ para os compostos $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $\mu_0 \Delta H = 2 T$	64
Figura 26 – $\Delta T_{AD} \times T$ para compostos da série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $\mu_0 \Delta H = 2 T$	66

Figura 27 – Comparação entre os máximos valores da variação isotérmica de entropia para a série de compostos $Tm_xDy_{1-x}Al_2$.	67
Figura 28 - Comparação teórica-experimental para calor específico versus temperatura para série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$.	69
Figura 29 - Comparação teórica-experimental para $-\Delta S_{iso} \times T$ para série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$.	70
Figura 30 – Comportamento dos parâmetros de troca do composto $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$.	73
Figura 31 – Energia livre para o composto $HoAl_2$ a campo nulo calculada nas principais direções de uma simetria cúbica.	73
Figura 32 – Componentes de magnetização, a campo nulo, das sub-redes de $HoAl_2$ para o modelo de uma duas sub-redes.	74
Figura 33 – Comparação entre os resultados de $-\Delta S_{iso} \times T$ para $\mu_0\Delta H = 2 T$ aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, para uma sub-rede de $HoAl_2$ e duas sub-redes de $HoAl_2$.	75
Figura 34 – Temperatura crítica e temperatura de transição de spin em função da concentração de disprósio.	77
Figura 35 – Comparação teórica-experimental para calor específico versus temperatura para série $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ para $\mu_0H = 0T$.	78
Figura 36 – $\phi \times T$ com $\mu_0H = 0 T$ para a série de compostos da série $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$.	80
Figura 37 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ com $\mu_0H \neq 0$ para o composto $HoAl_2$.	82
Figura 38 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ com $\mu_0H \neq 0$ para o composto $Ho_{0,95}Dy_{0,05}Al_2$.	83
Figura 39 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ com $\mu_0H \neq 0$ para o composto $Ho_{0,90}Dy_{0,10}Al_2$.	84
Figura 40 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ com $\mu_0H \neq 0$ para o composto $Ho_{0,85}Dy_{0,15}Al_2$.	85
Figura 41 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ com $\mu_0H \neq 0$ para o composto $Ho_{0,75}Dy_{0,25}Al_2$.	86
Figura 42 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ com $\mu_0H \neq 0$ para o composto $Ho_{0,50}Dy_{0,50}Al_2$.	87
Figura 43 – Ângulo azimutal e polar para a série de compostos $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ com $0,05 \leq x \leq 0,50$ e $\mu_0H = 0,5 T$ para campo aplicado nas direções (a) $\langle 110 \rangle$, (b) $\langle 111 \rangle$. $\theta \times T$ com μ_0H (c) $\langle 111 \rangle$.	88
Figura 44 – $(-\Delta S_{ISO} \times T)$ com $\mu_0\Delta H = 1 T$ para a série de compostos $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$.	89
Figura 45 – $\Delta T_{AD} \times T$ com $\mu_0\Delta H = 1 T$ para a série de compostos $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$.	90
Figura 46 – Calor específico versus temperatura com $\mu_0\Delta H = 1 T$ para a série de compostos $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$.	91
Figura 47 – Parâmetros de troca em função de x para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.	93

Figura 48 – Resultados de (a) $M \times T$, (b) $\phi \times T$ e (c) $\theta \times T$ com $\mu_0 H = 0 T$ para os compostos da série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.	94
Figura 49 – Calor específico em função da temperatura com $\mu_0 H = 0 T$ para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.	96
Figura 50 – Calor específico em função da temperatura com $\mu_0 H \neq 0 T$ para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.	97
Figura 51 – $(\Delta S_{ISO} \times T)$ para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.	98
Figura 52 – $\Delta T_{AD} \times T$ para série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.	99
Figura 53 – Comparação entre as curvas (a) $-\Delta S_{ISO} \times T$ e (b) $\Delta T_{AD} \times T$ para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.	100
Figura 54 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ com $\mu_0 H \neq 0$.	101
Figura 55 – Calor específico versus temperatura com $\mu_0 H = 0 T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ com o modelo de 2 sub-redes.	104
Figura 56 – Resultados de (a) $\phi \times T$ e (b) $\theta \times T$ com $\mu_0 H = 0 T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ com o modelo de 2 sub-redes.	105
Figura 57 – Parâmetros de troca em função de x para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$.	106
Figura 58 – Calor específico versus temperatura com $\mu_0 H = 0 T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ com o modelo de 3 sub-redes.	108
Figura 59 – Resultados de (a) $\phi \times T$ e (b) $\theta \times T$ com $\mu_0 H = 0 T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ com o modelo de 3 sub-redes.	109
Figura 60 – Calor específico em função da temperatura com $\mu_0 H = 1 T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ utilizando o modelo de 3 sub-redes.	111
Figura 61 – $(-\Delta S \times T)$ com $\mu_0 \Delta H = 1 T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ utilizando o modelo de 3 sub-redes.	112
Figura 62 – $\Delta T_{AD} \times T$ com $\mu_0 \Delta H = 1 T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ utilizando o modelo de 3 sub-redes.	113
Figura 63 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ utilizando o modelo de 3 sub-redes.	115
Figura 64 – Distribuição aleatória dos sítios A e B.	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Correspondência das camadas com o momento angular.....	27
Tabela 2 - Coeficientes D_4 e D_6	41
Tabela 3 - Coeficientes C_4 e C_6	41
Tabela 4 - Coeficientes B_4 e B_6	43
Tabela 5 - Constantes referentes ao hamiltoniano magnético e hamiltoniano de campo elétrico cristalino.....	51
Tabela 6 - Direção de fácil magnetização para os compostos RAI_2	52
Tabela 7 - Parâmetros de troca do composto $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$	71

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
1. EFEITO MAGNETOCALÓRICO	17
1.1 Descrição física do efeito magnetocalórico	17
1.2 Grandezas termodinâmicas	21
2. MAGNETISMO LOCALIZADO	24
2.1 Teoria quântica do magnetismo	24
2.2 Elementos terras-raras	26
2.3 Interação de troca	29
2.3.1 <u>Interação de troca e o hamiltoniano de Heisenberg</u>	29
2.3.2 <u>Troca direta</u>	32
2.3.3 <u>Troca indireta: interação RKKY</u>	34
2.3.3 <u>Troca indireta: Supertroca</u>	35
2.4 Hamiltoniano magnético	36
2.5 Campo elétrico cristalino	37
2.5.1 <u>Hamiltoniano de campo cristalino para uma simetria cúbica</u>	39
2.5.2 <u>O método dos operadores equivalentes de Stevens</u>	41
2.5.3 <u>Hamiltoniano de campo cristalino para uma simetria cúbica na notação de Lea-Leask-Wolf</u>	44
2.5.4 <u>Influência do campo cristalino nos níveis de energia e no magnetismo</u>	45
3. APLICAÇÃO DO HAMILTONIANO MAGNÉTICO COM CAMPO CRISTALINO	47
3.1 Algoritmo de autoconsistência	47
3.2 Efeito magnetocalórico nos compostos pseudobinários da série $R_{1-x}R_xAl_2$ ($R = Ho, Dy; R' = Tm, Dy, Er, Tb$)	50
3.2.1 <u>Efeito magnetocalórico no composto intermetálico $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ ($x = 0,25, 0,50$ e $0,75$)</u>	56
3.2.2 <u>Resultados do efeito magnetocalórico no composto intermetálico $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,25$ e $0,50$)</u>	71
3.2.3 <u>Resultados do efeito magnetocalórico no composto intermetálico $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ ($x = 0,00, 0,15, 0,25$ e $0,40$)</u>	92

3.2.4 <u>Resultados do efeito magnetocalórico no composto intermetálico $Ho_{1-x}Er_xAl_2$</u> <u>($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,20$ e $0,25$)</u>	103
CONCLUSÃO	117
REFERÊNCIAS	121
APÊNDICE A – Relações de Maxwell	128
APÊNDICE B – Cálculo da entropia da rede cristalina	131
APÊNDICE C – Aproximação de campo médio	134
APÊNDICE D – Hamiltoniano de campo cristalino em coordenadas cartesianas	136
APÊNDICE E – Propriedades magnéticas do Hamiltoniano de Heisenberg considerando a desordem de um sistema binário com interação de troca de longo alcance	138

INTRODUÇÃO

A refrigeração vem sendo utilizada há muito tempo pela humanidade para, por exemplo, conservar alimentos ou manter uma temperatura agradável nos dias quentes. O processo de refrigeração comumente utilizado em refrigeradores domésticos é baseado na descompressão e compressão de um determinado fluido refrigerante. O problema dessa tecnologia é o uso de fluidos, como os hidrofluorcarbonetos (*HFCs*), nocivos ao meio ambiente. Neste cenário, a refrigeração magnética baseada no efeito magnetocalórico (EMC), surge como alternativa ecologicamente correta, para substituir os refrigeradores convencionais (1). O EMC é inerente a todos os materiais magnéticos, sendo definido pelo processo de aquecimento ou resfriamento de um material dessa natureza ao ser exposto a variações de campo magnético. O EMC possui um caráter reversível, desta forma, este é responsável pelo potencial para alta eficiência, enquanto a dispensa do uso de gases refrigerantes voláteis usados nos dispositivos de compressão de gases convencionais além da possibilidade de reciclagem desses materiais no fim de seus ciclos de vida, faz com que a tecnologia seja atrativa do ponto de vista ambiental (1).

Em 1917, Weiss e Piccard descobriram uma mudança reversível de temperatura no níquel (2) na iminência da temperatura de Curie, T_C , quando aplicado um campo magnético externo de 1,5 T. Este evento marca a descoberta do EMC, o qual pode ser definido como uma variação reversível de temperatura quando sujeito à magnetização e/ou desmagnetização adiabática (3). Mesmo com a descoberta do EMC em 1917, a primeira aplicação do mesmo aconteceu somente em 1933, quando W. Giaque e D. McDougall (4) utilizaram este efeito para conseguir atingir temperaturas abaixo de 1 K, fato que os concedeu prêmio Nobel de química em 1949. Contudo, a aplicação do EMC para a refrigeração ao redor da temperatura ambiente só veio acontecer em 1976, quando G. Brown não só sugeriu que o Gadolínio (*Gd*) poderia ser usado para tal aplicação, mas demonstrou um dispositivo laboratorial que utilizava o *Gd*, de tal forma que, pode ser obtida uma variação de temperatura de 47 K, através de ciclos magnéticos com campos de 7 T (5). Esta aplicação motivou a pesquisa de outros dispositivos de refrigeração magnética, bem como a busca por novos materiais magnetocalóricos. De fato, uma importante descoberta em materiais magnetocalóricos foi a liga à base de *Gd*, $Gd_5Si_2Ge_2$, em 1997 que motivou ainda mais

a pesquisa em materiais magnetocalóricos devido ao elevado EMC, quando comparado ao *Gd*. Esse fato levou à introdução do termo efeito magnetocalórico gigante (EMCG) para todos os materiais que apresentam EMC maior do que o efeito apresentado pelo *Gd* (6). Nesse composto, o EMC é significativamente maior do que o efeito apresentado no *Gd* devido a uma transição estrutural acoplada a transição magnética de primeira ordem (6). Do ponto de vista tecnológico, essa descoberta possui como principal aplicação a refrigeração, já que os refrigeradores convencionais utilizados hoje em indústrias e em residências usam como material refrigerante gases danosos como os clorofluorcarbonetos (CFC) e HCFC apontados como os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio e o efeito estufa, respectivamente. De forma diferente, o refrigerador magnético faz uso (como material refrigerante) de substâncias magnéticas sólidas dispensando o uso dos gases poluentes.

A refrigeração magnética pode ser vista como um método inovador, pois além de dispensar o uso de gases poluentes é produzida com menor perda de energia. Refrigeradores convencionais baseados na compressão-descompressão de um gás podem atingir 40 % de eficiência, enquanto a eficiência estimada para um refrigerador magnético deve atingir 50 % a 60 % (7). O sucesso desta crescente tecnologia de refrigeração magnética como solução alternativa para refrigeração comercial depende fortemente do desenvolvimento de novos materiais, bem como de novos sistemas de refrigeração (7). No contexto dos materiais, uma das principais propostas a esta tecnologia faz uso de certos materiais que apresentam o EMC. No entanto, não é somente o interesse tecnológico que impulsiona o estudo do efeito magnetocalórico. Do ponto de vista teórico-acadêmico, esse tema se revela cativante, pois engloba uma vasta gama de materiais magnéticos, instigando a busca por modelos teóricos capazes de descrever de maneira precisa suas propriedades magnéticas e magnetocalóricas. Tais modelos desempenham um papel fundamental na compreensão e formulação de previsões de extrema importância nesse campo. Por exemplo, eles elucidam a influência do campo cristalino no efeito magnetocalórico de sistemas como RAI_2 (8) e RNi_2 (9) (onde R representa elementos de terras raras). Além disso, realizam cálculos teóricos relacionados ao efeito magnetocalórico gigante (10) e, de forma mais recente, fornecem uma descrição detalhada da reorientação do spin no composto $Ho_yEr_{1-y}N$ (11). Um avanço significativo é a observação de um efeito magnetocalórico substancial, que resulta da combinação das variações do

campo magnético e da pressão externa aplicada em materiais magnéticos (12).

No cenário onde inúmeros candidatos se fazem presentes, desponta a série de compostos pseudobinários $R_{1-x}R'_xAl_2$, a qual tem atraído significativa atenção e análise por parte de múltiplos grupos de pesquisa. Essa atenção se estende tanto no âmbito teórico, através de investigações teóricas, quanto no âmbito experimental (13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23). O grande interesse nesta série de compostos motivou este trabalho, cujo objetivo é estudar as propriedades magnetocalóricas da série de compostos pseudobinários $R_{1-x}R'_xAl_2$ com $R = Ho, Dy$ e $R' = Tm, Tb, Dy, Er$.

Neste trabalho, será discutida a influência no sistema quando se aumenta a concentração do elemento terra rara R' . Essa influência inclui a alteração da temperatura crítica, da direção de fácil magnetização para a série e também transições de reorientação de spin e para as séries $Dy_{1-x}Tm_xAl_2$, $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$, $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ e $Ho_{1-x}Er_xAl_2$. Ao longo do trabalho, será destacado que a orientação do sistema depende do campo cristalino referente aos elementos terras raras R e R' , da intensidade e direção do campo magnético aplicado bem como a temperatura. Cabe o destaque aqui, que se R e R' possuem direções de fácil magnetização diferentes, poderá haver a transição de reorientação de spin cuja origem baseia-se em uma competição entre os campos cristalinos referentes aos compostos terras raras R e R' .

No primeiro capítulo da tese discutiremos as grandezas termodinâmicas que utilizaremos para a obtenção dos resultados, bem como a descrição física do EMC, da entropia total e do calor específico.

No segundo capítulo deste trabalho, focaremos na abordagem do magnetismo localizado, descrevendo sua análise quântica, a interação de troca, o hamiltoniano magnético e, por fim, a descrição do hamiltoniano de campo cristalino para simetria cúbica juntamente com sua influência no sistema.

No capítulo final discutiremos o modelo hamiltoniano para a obtenção dos resultados para a série $R_{1-x}R'_xAl_2$ com $R = Ho, Dy$ e $R' = Tm, Tb, Dy, Er$, juntamente com os aspectos computacionais. Posteriormente, discutiremos os resultados para as grandezas magnetocalóricas fornecidas pelo modelo para a descrição das séries de compostos $Tm_xDy_{1-x}Al_2$, $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$, $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ e $Ho_{1-x}Er_xAl_2$.

1. EFEITO MAGNETOCALÓRICO

1.1. Descrição física do efeito magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (EMC) está associado a mudança de temperatura de um material magnético quando sobre ele é aplicado um campo magnético. Em termos termodinâmicos, a variação adiabática de temperatura e a variação isotérmica da entropia caracterizam o EMC (1). Para exemplificar a caracterização do EMC pela variação adiabática de temperatura, considere a aplicação do campo magnético em um material ferromagnético usual através de um processo adiabático. Neste caso, espera-se que a entropia total do sistema se mantenha constante, de modo que o ordenamento magnético do sistema provocado pela aplicação do campo magnético externo, deve ser compensado com um aquecimento do material. Este processo é reversível e conhecido como variação adiabática da temperatura (ΔT_{AD}). Ilustrando agora a variação isotérmica de entropia (ΔS_{ISO}), considere que o material esteja isotermicamente isolado. Dessa forma, quando um campo magnético é aplicado a um material ferromagnético convencional, ocorre uma redução na entropia magnética do sistema. Isso ocorre devido à reorganização dos momentos magnéticos dos átomos do material sob a influência do campo externo.

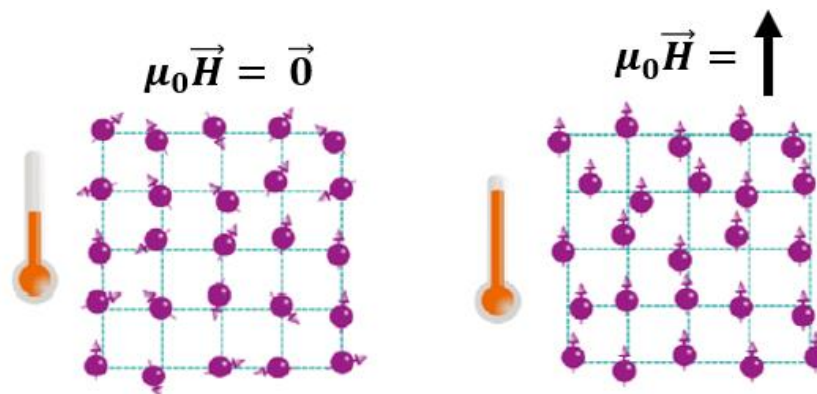
De maneira simples, o EMC se caracteriza pela mudança de temperatura de um material devido a aplicação de um campo magnético. A aplicação do campo magnético leva ao alinhamento dos momentos magnéticos dos elétrons da rede cristalina e reduz a entropia magnética ($S_{mag}(\mu_0\vec{H}, T)$). A entropia total ($S(\mu_0\vec{H}, T)$) de um material magnético é composta pelas principais contribuições vindas da rede cristalina ($S_{rede}(T)$), dos elétrons de condução ($S_{ele}(T)$), de momentos magnéticos atômicos ($S_{mag}(\mu_0\vec{H}, T)$), e de núcleos atômicos. A contribuição do núcleo para o efeito magnetocalórico pode ser desprezada, pois só há importância para baixíssimas temperaturas (1,2,3). Considerando que, em primeira aproximação, as contribuições da rede e eletrônica não dependem do campo magnético, a entropia, à pressão constante, é expressa como (24):

$$S(\mu_0\vec{H}, T) = S_{mag}(\mu_0\vec{H}, T) + S_{rede}(T) + S_{ele}(T), \quad (1)$$

onde $\mu_0 \vec{H}$ representa o campo magnético externo aplicado, T é a temperatura.

No processo adiabático, ocorre o isolamento do material magnético do ambiente que o cerca, não havendo assim troca de calor. Neste caso, a entropia total (S) é constante, portanto a redução em S_{mag} é compensada de outras fontes dentro do material. Ao lembrar que a entropia total também contém um termo de entropia da rede e entropia eletrônica, a redução da entropia magnética é compensada pode ser realizada por um aumento em S_{rede} e S_{ele} , como consequência, a temperatura do material aumenta (25). Quando o campo é retirado, a temperatura do material magnético diminui até atingir seu valor inicial. Na figura 1, pode-se observar que antes da aplicação do campo magnético os momentos magnéticos estão desordenados e com a aplicação do campo magnético, os momentos magnéticos dos elétrons se alinham com o campo externo, provocando assim um aumento da temperatura.

Figura 1 – Efeito magnetocalórico.



Legenda: Representação esquemática do efeito magnetocalórico em um sólido cristalino.
Fonte: Lyubina, 2017, p.3. Adaptado pelo autor.

Ao contrário do processo anterior, no processo isotérmico o material magnético não está isolado e sim em contato térmico com o reservatório. O material pode trocar calor com a aplicação do campo, mas sua temperatura se manterá constante.

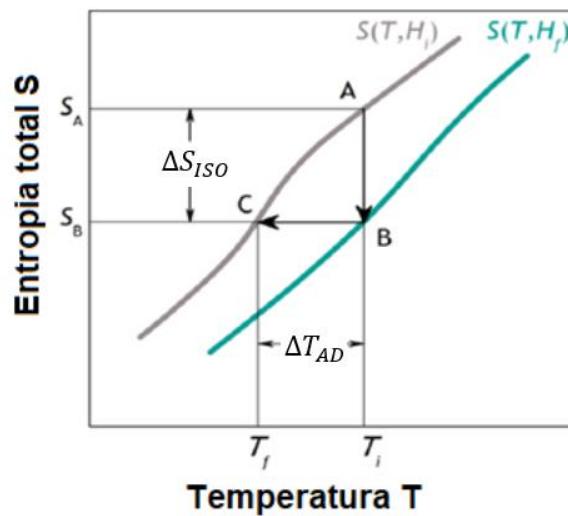
Como foi descrito acima, o EMC é caracterizado pela variação isotérmica de entropia (ΔS_{ISO}) e pela variação adiabática de temperatura (ΔT_{AD}), onde:

$$\Delta S_{ISO} = S(\mu_0 \vec{H} \neq \vec{0}, T) - S(\mu_0 \vec{H} = \vec{0}, T), \quad (2)$$

$$\Delta T_{AD} = T(S, \mu_0 \vec{H} \neq \vec{0}) - T(S, \mu_0 \vec{H} = \vec{0}). \quad (3)$$

A partir das equações (2) e (3), é possível determinar essas magnitudes por meio da construção de um diagrama de entropia em função da temperatura, tanto na ausência quanto na presença de um campo magnético externo, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Diagrama de entropia vs. temperatura.



Legenda: Diagrama hipotético de $S \times T$, para duas curvas com campos magnéticos diferentes, onde $H_i < H_f$.

Fonte: Lyubina, 2017, p.3. Adaptado pelo autor.

Na figura 2, observa-se que para um campo magnético aplicado em um processo em que a entropia total do sistema não varie (processo adiabático, CB), a variação adiabática da temperatura (ΔT_{AD}) pode ser obtida pela diferença entre as curvas correspondentes para este processo. Quando o campo magnético é aplicado em um processo no qual não há variação de temperatura (processo isotérmico, AB), pode-se obter a variação isotérmica da entropia pela diferença entre as curvas nesse processo. O valor de ΔT_{AD} , é obtido experimentalmente de forma direta observando a variação da temperatura em função da aplicação do campo magnético externo e de forma indireta através da equação abaixo (4):

$$\Delta T_{AD} = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (4)$$

onde T é a temperatura, c_p é o calor específico a pressão constante, $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H$ representa a derivada da magnetização em função da temperatura a campo magnético constante. A expressão (4) é obtida através da integração das relações de Maxwell para o processo adiabático que está demonstrada no Apêndice A. O sinal de ΔT_{AD} determinará se o efeito magnetocalórico é direto ou inverso. Assim se a derivada da magnetização em relação a temperatura for positiva, $\Delta T_{AD} < 0$, ou seja, o material esfria (efeito magnetocalórico inverso). Se a derivada da magnetização for negativa $\Delta T_{AD} > 0$, o material irá aquecer (efeito magnetocalórico direto).

Já o valor de ΔS_{ISO} , pode ser obtido experimentalmente de forma indireta utilizando a expressão abaixo:

$$\Delta S_{ISO} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (5)$$

A expressão (5) também é obtida através da integração das relações de Maxwell para o processo isotérmico, também está demonstrada no Apêndice A. Cabe destacar que neste trabalho, adotou-se nos resultados $-\Delta S_{ISO}$ referindo-se à variação de entropia. Dessa maneira o EMC será direto na faixa de temperatura em que $-\Delta S_{ISO} > 0$ e será inverso na faixa de temperatura em que $-\Delta S_{ISO} < 0$.

Do ponto de vista teórico, a obtenção dos potenciais magnetocalóricos através das relações de Maxwell só é válida para compostos com transições de fase de segunda ordem, pois para materiais com transição de primeira ordem, a derivada da magnetização não é definida na transição de fase (26). Vale lembrar que as relações de Maxwell são obtidas utilizando a termodinâmica do equilíbrio que não são válidas na região da transição de fase de primeira ordem que apresenta metaestabilidade e coexistência de fases. Contudo, experimentalmente, a transição ocorre em uma faixa de temperatura tornando a derivada da magnetização definida na faixa de temperatura da transição de fase.

Uma outra forma de variar a entropia seria através da variação da direção em que o campo magnético é aplicado no composto. Essa forma de variação de entropia em função da direção em que o campo magnético é aplicado é chamado de efeito magnetocalórico anisotrópico. A ideia de se usar materiais anisotrópicos em processos de refrigeração magnética foi discutida por Kuz'min e Tishin em 1991(27).

Em 2008, foi previsto através de um modelo teórico, um efeito magnetocalórico anisotrópico maior que o usual, no composto $DyAl_2$. Para $\mu_0 \Delta H = 5 T$ aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, obteve-se, em torno da temperatura crítica ($T \approx 60K$), uma variação de entropia de aproximadamente $4,5 J/mol.K$ (28).

1.2. Grandezas termodinâmicas

Para poder quantificar o efeito magnetocalórico, as grandezas termodinâmicas de interesse são obtidas através da mecânica estatística (24). Tais grandezas são: magnetização (M), entropia (S) e calor específico a pressão constante (C_p). A magnetização corresponde à média dos momentos magnéticos (μ) por unidade de volume (V) e expressa o ordenamento dos momentos magnéticos em um material e, de modo que sua definição matemática é dada por:

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i \vec{\mu}_i = Ng\mu_B \langle \vec{J} \rangle, \quad (6)$$

onde N é o número de íons magnéticos por volume, g é o fator de Landè que está associado ao íon de rede cristalina, μ_B é o magneton de Bohr cujo valor no sistema internacional é de $9,274 \times 10^{-24} J/T$ e $\langle \vec{J} \rangle$ é a média do momento angular total \vec{J} . Estatisticamente, para uma distribuição canônica, a magnetização é dada por:

$$\vec{M} = g\mu_B \frac{\sum_k \langle \psi_k | \vec{J} | \psi_k \rangle e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{\sum_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}, \quad (7)$$

onde ψ_k e E_k são, respectivamente as autofunções do estado k e os autovalores de energia do estado k associado ao hamiltoniano magnético (que será discutido mais a frente). T é a temperatura do sistema e k_B é a constante de Boltzmann cujo valor no sistema internacional é $k_B = 1,381 \times 10^{-23} J/K$. Já o termo $Z = \sum_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}$ é a função partição que irá descrever as propriedades estatísticas de um sistema. Através da função partição, também podemos encontrar a energia livre de Helmholtz (F), que é uma grandeza que mensura a parcela de energia interna de um sistema que pode ser utilizada na forma de trabalho, cuja definição matemática é:

$$F = -k_B T \ln(Z) = U - TS, \quad (8)$$

onde U é a energia média do sistema escrita matematicamente como:

$$U = \frac{\sum_k E_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{Z} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}, \quad (9)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

A entropia (S) é uma grandeza que mensura o grau de desordem de um sistema, expressando a energia que não será transformada em trabalho em uma transformação termodinâmica a uma determinada temperatura. A entropia é uma das principais grandezas para a caracterização do EMC, pois com ela obtemos as variações isotérmica de entropia (ΔS_{ISO}) e adiabática de temperatura (ΔT_{AD}), como discutido na seção 1.1. A entropia corresponde a uma função de estado que sempre cresce, para o caso de sistemas isolados, e é obtida por:

$$S = k_B \left[\ln(Z) + \frac{U}{k_B T} \right]. \quad (10)$$

Assim como a magnetização e a entropia, uma outra grandeza importante para estudos posteriores será o calor específico que definirá a variação térmica de uma determinada substância ao receber uma quantidade de calor, que pode ser medida experimentalmente e escrita como:

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H. \quad (11)$$

A equação (1) descreve que a entropia total é a soma da entropia magnética, da entropia da rede e da entropia eletrônica. Em sistemas magnéticos em que o termo de entropia da rede cristalina depende apenas da temperatura, podemos escrever a entropia magnética através da seguinte expressão:

$$S_{mag} = k_B \left[\ln \left(\sum_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \right) + \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\sum_k E_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{\sum_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}} \right) \right]. \quad (12)$$

Na análise da contribuição eletrônica, adotamos o modelo do gás de elétrons. No contexto do magnetismo em compostos de terras-raras, a parcela itinerante proveniente dos elétrons pode ser convenientemente negligenciada, conforme previamente estabelecido (27). Dessa forma, a expressão para a entropia eletrônica pode ser simplificada como segue:

$$S_{el} = \gamma T, \quad (13)$$

com $\gamma = 0,0054 J/mol.K^2$ (para a série de compostos $R_{1-x}R'_xAl_2$) denominado coeficiente de Sommerfeld (8).

Para a entropia da rede cristalina, os momentos magnéticos e os elétrons de condução influenciam as vibrações da rede, de modo que a entropia da rede pode ser descrita através da seguinte expressão:

$$S_{rede} = 3RN_i \left[4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) \right], \quad (14)$$

em que $R = 8,31 J/mol.K$ é a constante universal dos gases perfeitos, N_i é o número de átomos por célula unitária e θ_D é a temperatura de Debye que será discutida nos resultados. Cabe ressaltar que a demonstração da expressão da entropia da rede (apêndice B) e da entropia eletrônica podem ser encontradas nas referências (29,30).

Aplicando a equação (1), ou seja, somando as contribuições descritas pelas equações (12), (13) e (14) encontramos a entropia total. Se aplicarmos a equação (11), encontramos a expressão para o calor específico que pode ser escrita como:

$$c_p = T \left(\frac{\partial S_{mag}}{\partial T} \right)_H + \gamma T + 9RN_i \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (15)$$

2. MAGNETISMO LOCALIZADO

Neste capítulo, será apresentada uma revisão dos conceitos fundamentais relacionados aos elementos terras-raras, abordando a organização dos elétrons em camadas de acordo com as Regras de Hund. Em seguida, a discussão será direcionada à elaboração do hamiltoniano, que descreve a interação de troca, abrangendo as trocas direta, indireta e a troca dupla. Posteriormente, abordaremos a interação entre o campo magnético externo e os momentos magnéticos dos íons da rede (efeito Zeeman), juntamente com a contribuição da interação de troca. Discutiremos as principais hipóteses contidas na abordagem de campo médio. Por fim, exploraremos a interação com o campo elétrico cristalino, com destaque para a construção do hamiltoniano correspondente.

2.1. Teoria quântica do magnetismo

Na perspectiva atômica, o magnetismo nos sólidos origina-se quase que exclusivamente dos elétrons, pois a contribuição magnética dos momentos magnéticos nucleares é insignificante para a magnetização, sendo importante em alguns casos, como na ressonância magnética nuclear (30).

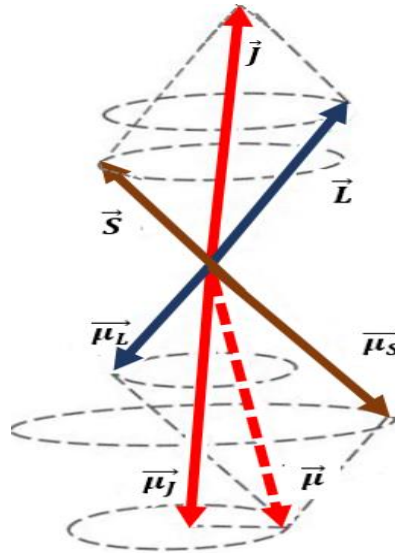
Os elétrons possuem um momento angular orbital \vec{l} e um momento angular de spin \vec{s} . Em um átomo multieletrônico, os momentos angulares orbital e de spin de cada elétron acoplam-se e dão origem ao momento angular total, cujas propriedades dependem dos detalhes dos parâmetros de acoplamento. Para os casos que serão descritos neste trabalho, os estados do momento angular podem ser descritos pelo modelo de estrutura atômica de Russel-Saunders (24). No esquema de Russel-Saunders os momentos angulares individuais de cada elétron acoplam-se e geram um momento angular orbital total \vec{L} , da mesma forma ocorre com os spins de cada elétron, acoplando-se e originando um momento de spin total \vec{S} . O momento angular total \vec{J} originado do acoplamento é dado por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (16)$$

O estado de momento angular de um átomo é caracterizado pelos autovalores de L^2 , S^2 , L_Z e S_Z e tal agrupamento de níveis é chamado de multiplete e o estado com menor energia será o estado fundamental. A separação dos diferentes níveis de

multiplete é devida a interação spin-órbita entre os momentos angulares \vec{L} e \vec{S} . Por causa dessa interação, os vetores \vec{L} e \vec{S} exercem torque um no outro que faz com que ambos precessem ao redor do vetor constante \vec{J} , como descreve a figura 3.

Figura 3 – Acoplamento dos momentos angular e spin.



Legenda: Os momentos angular e de spin precedem em torno do momento angular total.
Fonte: Oliveira, 2020, p. 24.

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

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L}, \quad (17)$$

$$\vec{\mu}_S = -g_e \mu_B \vec{S}, \quad (18)$$

onde $\mu_B = e\hbar/2m_e$ é o magneton de Bohr e g_e é o fator giromagnético do elétron. Assim como \vec{L} e \vec{S} combinam-se para formar o momento angular total \vec{J} , os momentos magnéticos angular e de spin também se combinam e dão origem ao momento magnético total $\vec{\mu}$ dado por:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\mu_B (\vec{L} + g_e \vec{S}). \quad (19)$$

Note que este momento magnético total não é colinear ao momento angular total, sendo defletido na direção do momento de spin, devido ao seu maior fator giromagnético. Na ausência de campo magnético aplicado, o momento angular total

é uma constante de movimento (figura 3). Já as grandezas \vec{L} , \vec{S} , $\vec{\mu}_L$, $\vec{\mu}_S$ e $\vec{\mu}$, possuem magnitude constante, mas precessam ao redor de \vec{J} . A frequência de precessão é bastante alta, de maneira que apenas a componente de $\vec{\mu}$ paralela a \vec{J} ($\vec{\mu}_J$) é observada quando se aplica um campo magnético. Sendo assim, as propriedades magnéticas serão determinadas pelo operador:

$$\vec{\mu}_J = -g\mu_B\vec{J}, \quad (20)$$

onde $g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$ é o fator de Landè.

2.2. Elementos terras-raras

O grupo de elementos denominados terras-raras é composto pelos elementos químicos lantânio ($La, Z = 57$) e lantanídeos, que vão do cério ($Ce, Z = 58$) ao lutécio ($Lu, Z = 71$), além do escândio ($Sc, Z = 21$) e ítrio ($Y, Z = 39$) (32). A descoberta inicial desses elementos foi através de seus óxidos, antigamente chamados de "Terras". Devido às suas propriedades químicas semelhantes, especialmente entre os lantanídeos, surge uma dificuldade em separá-los, o que resultou na designação de "raros". No entanto, ao contrário do que o nome sugere, o grupo de "terras raras" é mais abundante do que muitos outros metais. A configuração eletrônica dos lantanídeos é frequentemente representada da seguinte forma:

$$[\chi_e]4f^n5d^m6s^2, \quad (21)$$

onde, o valor de n varia de 1 a 14 à medida que se caminha do Ce ao Lu e m será 0 ou 1 dependendo do terra rara.

A camada $4f$, por ser mais interna, encontra-se "blindada" pelas camadas $5d$ e $6s$ de maneira que seus elétrons não participam das ligações químicas. Os lantanídeos formam, em geral, compostos trivalentes com 3 elétrons na camada de valência, e nos metais a maioria tem 3 elétrons na banda de condução. O estado fundamental do íon trivalente isolado é dado pelas regras de Hund (33,34) descritas a seguir:

Primeira regra: O spin total \vec{S} tem valor máximo, respeitando o princípio de exclusão de Pauli.

Segunda regra: O momento angular orbital \vec{L} tem seu valor máximo,

respeitando a primeira regra e o princípio de exclusão de Pauli.

Terceira regra: O momento angular total \vec{J} assume o valor $J = |L - S|$, quando a camada estiver preenchida com menos da metade dos elétrons e $J = |L + S|$, quando a camada estiver preenchida com mais da metade dos elétrons.

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

Tabela 1 – Correspondência das camadas com o momento angular.

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

Legenda: Correspondência das camadas com o momento angular.

Fonte: O autor, 2023.

Como exemplo, considere o terra rara hólmio (Ho) que tem 10 elétrons na camada $4f$, onde será aplicado as regras de Hund para o valor de L , S e J . Sabe-se da mecânica quântica que a camada $4f$ está relacionada com os números quânticos $n = 4$ e $l = 10$. Seguindo a primeira regra de Hund, há a seguinte distribuição de elétrons nos orbitais, como mostra a figura 4 abaixo:

Figura 4 – Preenchimento dos estados quânticos.

↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
3	2	1	0	-1	-2	-3

Legenda: Preenchimento dos estados quânticos para o terra rara Ho .

Fonte: O autor, 2023.

Aplicando a primeira regra de Hund neste exemplo, o valor de S será dado por:

$$S = 7\left(+\frac{1}{2}\right) + 3\left(-\frac{1}{2}\right) = 2. \quad (22)$$

Aplicando a segunda regra de Hund, o valor de L será dado por:

$$L = 3 + 2 + 1 = 6. \quad (23)$$

Aplicando a terceira regra de Hund, obtemos o seguinte valor para J :

$$J = |L + S| = |6 + 2| = 8. \quad (24)$$

Note que as regras de Hund não fornecem nenhuma informação sobre os estados excitados, apenas permitem estimar o momento magnético de um íon, assumindo que somente o estado fundamental está ocupado. É importante que tais regras sejam tomadas considerando um fraco acoplamento entre o momento angular de Spin (\vec{S}) e orbital (\vec{L}), isto é, uma fraca interação spin-órbita. Os estados excitados têm relativamente altas energias (35), então para a maioria dos íons terras-raras a descrição de suas propriedades magnéticas pode ser feita apenas considerando o estado fundamental. A exceção é dada aos íons de Eu^{3+} e Sm^{3+} , pois a energia de separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado para esses íons torna necessária a consideração desta energia de separação em suas descrições magnéticas (33).

Figura 5 – Algumas propriedades dos lantanídeos.

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

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

Fonte: OLIVEIRA, 2020, p. 27.

A figura 5 apresenta, para cada elemento do grupo dos lantanídeos, a configuração eletrônica básica e a configuração do estado fundamental do íon 3^+ obtida pelas regras de Hund.

2.3. Interação de troca

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

Nos sólidos magnéticos, devemos questionar qual a interação (ou interações) é responsável pela ordem magnética. Como primeira aproximação considera-se a interação dipolar magnética, a qual pode ser estimada entre dois momentos magnéticos (μ) de aproximadamente $1\mu_B$ cada, separados por uma distância r aproximadamente 1\AA como sendo $\mu/r^3 \approx 0,1\text{ meV}$ resultando em uma temperatura da ordem de 1K. Como as temperaturas de ordenamento em alguns materiais são muito maiores (em alguns materiais ao redor de 1000 K), vemos que a interação dipolar não dá conta do ordenamento em muitos materiais magnéticos (36).

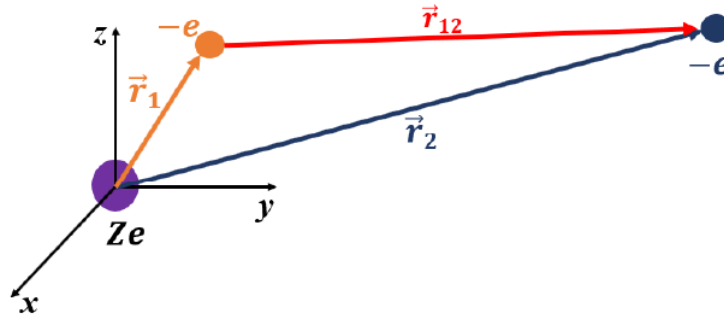
O mecanismo responsável pelo aparecimento do ordenamento magnético é a chamada interação de troca. A troca pode ser realizada por elétrons num mesmo átomo (troca intra-atômica), por spins localizados em diferentes átomos (troca interatômica) ou num misto de ambas em metais, como o ferro (troca itinerante). Nos compostos metálicos e intermetálicos formados com terras raras e outros elementos não-magnéticos o magnetismo deve-se majoritariamente a uma troca interatômica indireta entre os spins (33), como será apresentado a seguir.

2.3.1. Interação de troca e o hamiltoniano de Heisenberg

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

elétrons interagem entre si e com o núcleo, como mostra a figura 6.

Figura 6 – Interação entre os elétrons e o núcleo.



Legenda: Esquema representativo da localização dos elétrons e o núcleo que interagem entre si.
Fonte: OLIVEIRA, 2020, p. 29.

O hamiltoniano independente do spin que descreve os dois elétrons livres é dada pela equação:

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}(\vec{r}_1) + \mathcal{H}(\vec{r}_2). \quad (25)$$

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

$$|\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2 = |\uparrow\uparrow\rangle; |\uparrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2 = |\uparrow\downarrow\rangle; |\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2 = |\downarrow\uparrow\rangle; |\downarrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2 = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (26)$$

Como a função de onda total deve ser antissimétrica com relação à troca dos elétrons, o sistema será descrito por duas autofunções que irão definir os estados de singleto (ψ_S ; $S = 0$) e de tripleto (ψ_T ; $S = 1$), descritas pelas equações (27) e (28):

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)]\chi_S, \quad (27)$$

$$\psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)]\chi_T, \quad (28)$$

onde χ_s e χ_t , são as autofunções de spin de singleto e tripleto descritas pelas equações (29) e (30) abaixo:

$$\chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle], \quad (29)$$

$$\chi_T = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} \quad (30)$$

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

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{H}_0 + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (31)$$

A energia potencial $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ da repulsão coulombiana entre os elétrons será considerada muito menor do que \mathcal{H}_0 , de forma que o tratamento será via teoria de perturbação. Em termos do hamiltoniano \mathcal{H} descrito pela equação (31), a energia dos estados singleto (E_S) e tripleto (E_T) será calculada pelas equações (32) e (33), respectivamente:

$$E_S = \int [\psi_S^* \mathcal{H} \psi_S] d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2, \quad (32)$$

$$E_T = \int [\psi_T^* \mathcal{H} \psi_T] d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2. \quad (33)$$

Com as energias dos estados singleto e tripleto, o hamiltoniano (31) é reescrito como:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4} (E_S + 3E_T) - \mathcal{J} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (34)$$

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

$$\mathcal{J} = \frac{1}{2} (E_S - E_T) = \int \left[\psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1) \right] d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2, \quad (35)$$

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

$$\mathcal{H}_{TROCA} = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (36)$$

o qual é chamado de *hamiltoniano de troca*.

Da relação (35) observa-se que a interação de troca tem origem eletrostática, e é consequência da indistinguibilidade dos elétrons, e não possui análogo clássico, ou seja, é um efeito puramente quântico. Note que quando $J > 0$, $E_S > E_T$ e o estado de tripleto é favorecido, ou seja, o paralelismo entre os spins é favorecido. Quando $J < 0$, $E_S < E_T$ e o estado de singleto é favorecido, i.e., os spins estão antiparalelos. Dessa forma, fica evidente que uma integral de troca positiva representa um sistema ferromagnético, enquanto, para integral de troca negativa, o sistema é antiferromagnético.

A interação de troca foi descoberta independentemente, em 1926, por Heisenberg (37) e Dirac (38), e usada por Heisenberg para descrever o ferromagnetismo (39). No caso de um sistema com muitos spins a relação (36) é estendida considerando-se produtos entre pares de spins, ou seja:

$$\mathcal{H}_{TROCA} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (37)$$

o qual é usualmente chamado de hamiltoniano de Heisenberg.

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

$$\vec{S} = (g - 1)\vec{J}. \quad (38)$$

Portanto, o hamiltoniano de troca escrito pela equação (37) pode ser escrito em termos do operador \vec{J} como:

$$\mathcal{H}_{TROCA} = - \sum_{i \neq j} \Lambda_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j, \quad (39)$$

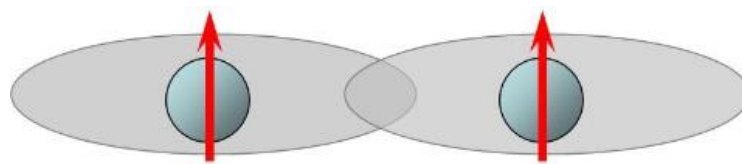
em que $\Lambda_{ij} = (g - 1)^2 J_{ij}$.

2.3.2. Troca direta

Se os elétrons em átomos magnéticos vizinhos interagem via uma interação de

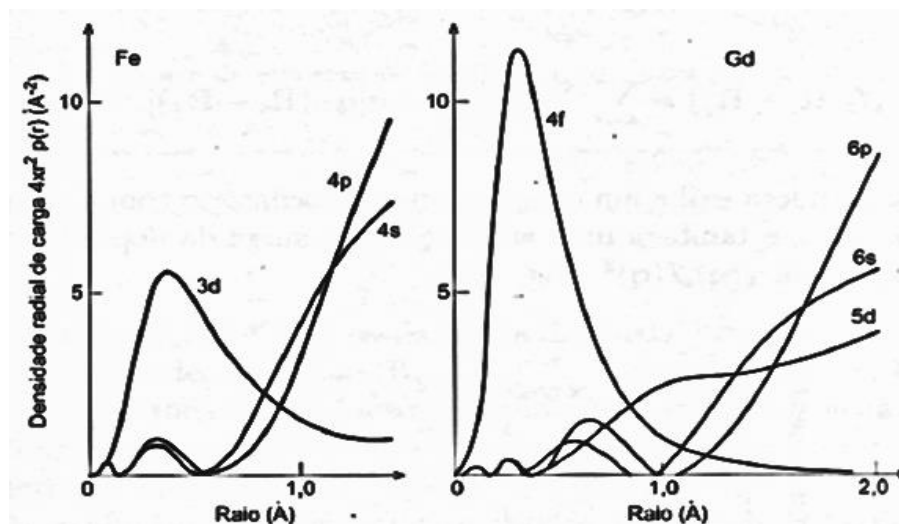
troca, sem a necessidade de um intermediário, esta interação é conhecida como troca direta e está representada pela figura 7. Embora este possa parecer o caminho mais óbvio para ocorrência da interação de troca, as situações físicas demonstram que não é uma realidade tão simples assim (33). Muito frequentemente a troca direta pode não ser o mecanismo mais importante por trás das propriedades magnéticas, pois não há superposição suficiente entre os orbitais vizinhos.

Figura 7 – Esquema representativo da troca direta.



Legenda: A interação magnética dos dois átomos vizinhos ocorre sem a necessidade de um mediador.
Fonte: HERRERA, 2007, p. 24.

Figura 8 – Densidade de cargas.



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

Fonte: GUIMARAES, 2009, p. 75.

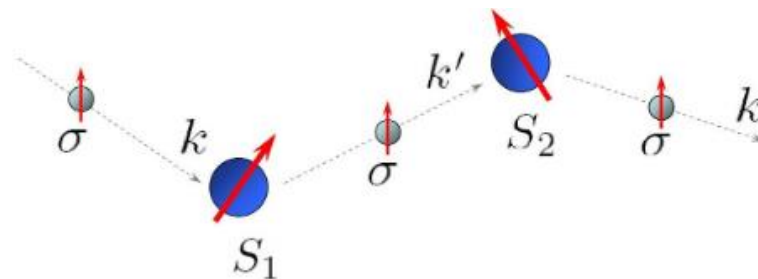
Nos terras-raras, os elétrons $4f$ estão fortemente localizados, com suas funções de onda se estendendo a distâncias muito menores que as distâncias interatômicas, como mostra a figura 8. Isso significa que a interação de troca direta dificilmente será muito efetiva nos terras-raras. Até mesmo nos metais de transição,

onde os orbitais d se estendem a distâncias maiores, a troca direta não leva as propriedades magnéticas observadas. Por isso, em muitos materiais magnéticos, é necessário considerar algum tipo de interação de troca indireta (36).

2.3.3. Troca indireta: Interação RKKY

Como foi descrito acima, devido à pequena extensão das funções de onda $4f$, não ocorre uma superposição direta dessas funções de onda entre átomos vizinhos. Neste caso, a interação de troca entre as terras raras em metais é indireta e mediada pelos elétrons de condução. O íon de terra rara localizado em \vec{r}_i polariza os spins dos elétrons da banda de condução e a polarização é acoplada a outro íon da rede, e este alinha-se de acordo com a polarização. Dessa forma, os íons da rede interagem criando a ordem magnética. Essa troca indireta é conhecida como interação Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida, ou interação RKKY (42,43,44). A figura 9 representa dois momentos magnéticos S_1 e S_2 mergulhados em um mar de elétrons de condução.

Figura 9 – Representação da interação RKKY.



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

Fonte: HERRERA, 2007, p. 26.

No modelo RKKY o parâmetro de troca é escrito como (45):

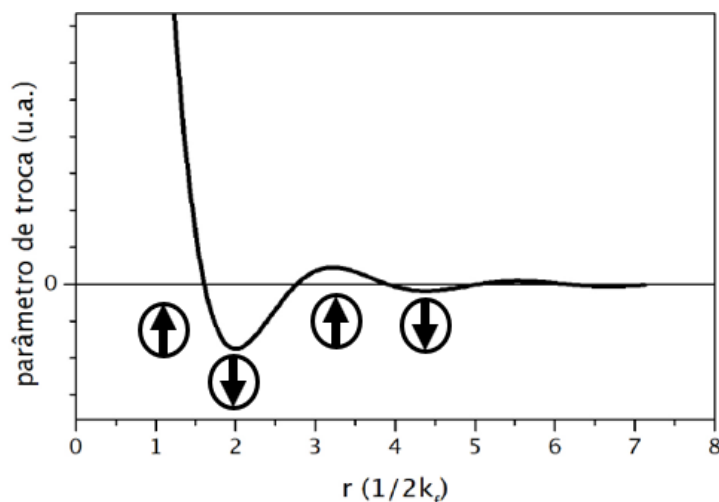
$$J_{ij} = \frac{9\pi n^2 \Gamma^2}{2\Omega^2 E_F} F(2k_F |\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (40)$$

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

$$F(2k_F|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \frac{\text{sen}(2k_F|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) - (2k_F|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \cos(2k_F|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{(2k_F|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)^4}. \quad (41)$$

A figura 10 abaixo mostra uma curva característica do parâmetro de troca no modelo de RKKY em função da distância $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ entre dois íons magnéticos. O caráter oscilatório da interação leva aos cenários observados nos metais: ferromagnetismo (troca positiva), antiferromagnetismo (troca negativa) e paramagnetismo (troca nula). De fato, em sistemas reais onde outras interações devem ser consideradas, o paramagnetismo pode ocorrer para valores do parâmetro de troca diferentes de zero. Em geral, existe um valor máximo do parâmetro de troca, tal que, para valores menores, ou seja, $J < |J_c|$, o sistema é paramagnético.

Figura 10 – Parâmetro de troca.



Legenda: Curva característica do parâmetro de troca em função da distância r entre dois íons localizados. O caráter oscilatório da interação em metais leva ao ferromagnetismo (quando a troca é positiva), ao antiferromagnetismo (troca negativa) ou paramagnetismo (troca nula).
Fonte: OLIVEIRA, 2020, p. 35.

2.3.4. Troca indireta: *Supertroca*

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

- a) Um termo de troca potencial que representa a repulsão eletrônica e favorece o ferromagnetismo, mas é pequena quando os íons estão bem separados (36).
- b) Termo de troca cinético tratado como uma perturbação de segunda ordem, já que envolve os orbitais de íons não magnéticos e metálicos. Esse termo é proporcional ao quadrado do elemento de matriz da transição, chamado de integral de hopping (t), que por sua vez é proporcional a largura de banda da banda condução. Por isso, tem-se que $J \approx \frac{t^2}{U}$ (36).

Sendo assim, a *supertroca* é dependente do grau de superposição dos orbitais e conseqüentemente do ângulo formado pela ligação metal - não metal - metal. De fato, dependendo desses ângulos a supertroca pode levar a um ordenamento antiferromagnético ou ferromagnético (36).

2.4. Hamiltoniano magnético

Conforme discutido na seção anterior, os terras raras interagem entre si através da interação RKKY. Quando aplicamos um campo magnético externo \vec{H} ao sistema, os momentos magnéticos $\vec{\mu}_J = -g\mu_B\vec{J}$ de cada átomo irão interagir com o campo magnético através da interação Zeeman. Assim, podemos escrever o hamiltoniano dos terras raras na presença do campo magnético como a soma da interação Zeeman com a interação de troca, ou seja:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_{i \neq j} \Lambda_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - g\mu_B \mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_i, \quad (42)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

Devido as dificuldades apresentadas nos métodos numéricos com este hamiltoniano, será usado neste trabalho, a aproximação de campo médio (Apêndice C). O hamiltoniano magnético (43), por íon, pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{mag} = -g\mu_B (\mu_0 \vec{H} + \lambda \vec{M}) \cdot \vec{J}, \quad (43)$$

onde \vec{M} é a magnetização, $\lambda = \frac{2z\Lambda}{Ng^2\mu_B^2}$ é o parâmetro de troca na aproximação de campo médio (sendo N o número de íons magnéticos por unidade de volume, z o número de primeiros vizinhos).

O hamiltoniano (44) representa a interação de um íon de terra rara com um

campo efetivo ($\vec{H}_{ef} = \mu_0 \vec{H} + \lambda \vec{M}$) e pode ser usado para descrever o magnetismo das terras raras em muitos intermetálicos.

Quando o campo magnético ($\mu_0 \vec{H}$) e o campo molecular ($\lambda \vec{M}$) são aplicados a um terra rara de momento angular total igual a J , há uma quebra da degenerescência de $2J + 1$ em seus níveis de energia regularmente espaçados. Na temperatura do zero absoluto, apenas o valor com estado igual a J está ocupado, levando uma magnetização espontânea $M = Ng\mu_B J$.

Além da troca e do campo magnético aplicado, outras interações são importantes para descrever o magnetismo em intermetálicos de terras raras. Como por exemplo, o campo elétrico cristalino, as interações magnetoelástica e interações quadrupolares.

2.5. Campo elétrico cristalino

Em compostos intermetálicos ou em metais, os átomos magnéticos (íons) são parte de uma rede cristalina, na qual estes estão rodeados por outros íons. A interação dos elétrons $4f$ com as cargas dos íons vizinhos da rede é chamada de campo cristalino ou campo ligante (46). Em intermetálicos de terras raras, o campo elétrico cristalino (CEC) pode ser tratado como uma perturbação no multiplete fundamental, dado que nestes sistemas o campo cristalino é muito menor do que a interação spin-órbita. Assim como o campo magnético e o campo molecular, o campo cristalino também quebra (parcialmente) a degenerescência do estado fundamental das terras raras em compostos magnéticos, o que tem implicações diretas nas propriedades magnéticas desses sistemas (46).

O hamiltoniano de campo elétrico cristalino é dado por:

$$\mathcal{H}_{CEC} = -|e| \sum_i V_{CC}(\vec{r}_i), \quad (44)$$

onde $|e|$ é o valor absoluto da carga do elétron e $V_{CC}(\vec{r}_i)$ é o potencial elétrico entre o i -ésimo elétron $4f$ e os ligantes vizinhos, de modo que esse potencial é escrito como:

$$V_{CEC}(\vec{r}_i) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}, \quad (45)$$

em que q_j e \vec{R}_j são, respectivamente, a carga e a posição do j -ésimo ligante. O sistema de coordenadas possui origem no centro do íon magnético.

Num tratamento rigoroso, as cargas associadas aos elétrons de condução do íon magnético também devem ser incluídas no potencial cristalino e as cargas associadas aos átomos ligantes devem ser incluídas na forma de densidade de carga. Assim, o potencial cristalino toma a forma de uma integral de volume englobando as densidades de carga internas e externas ao redor do i -ésimo elétron. No entanto, para nossos propósitos, é suficiente considerar apenas as cargas externas e tratá-las na aproximação de cargas pontuais (36). A vantagem de se usar cargas pontuais é a de que o potencial elétrico ($V_{CEC}(\vec{r}_i)$) satisfaz a equação de Laplace e pode ser expandido em função dos harmônicos esféricos. O hamiltoniano (45) pode, então, ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{CEC} = -|e| \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \gamma_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_i, \phi_i), \quad (46)$$

onde, os γ_n^m são coeficientes da expansão, seus valores dependem da simetria do cristal considerado e estes determinam a intensidade do campo cristalino. As funções $Y_n^m(\theta_i, \phi_i)$ representam os harmônicos esféricos, em que as principais funções podem ser encontradas em (46, 47, 48). No modelo de cargas pontuais, os coeficientes da expansão podem ser calculados pela relação:

$$\gamma_n^m = \sum_j \frac{4\pi q_j (-1)^m}{(2n+1)R_j^{(n+1)}} Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j). \quad (47)$$

Os elementos de matriz do hamiltoniano de campo cristalino são dados por (36):

$$\langle \Psi_{l'} | \mathcal{H}_{CC} | \Psi_{l''} \rangle \propto \int \Psi_{l'}(r_{i'}, \theta_{i'}, \phi_{i'}) r_i^n Y_n^m(\theta_i, \phi_i) \Psi_{l''}(r_i, \theta_i, \phi_i) d^3\vec{r}_i, \quad (48)$$

onde $|\Psi'\rangle = \Psi'(r, \theta, \phi)$ é a função de onda dos elétrons $4f$, dada por:

$$\Psi_{l'}(r, \theta, \phi) = R'_{nl'}(r) Y'^{m'}_{n'}(\theta, \phi), \quad (49)$$

em que $R'_{nl'}(r)$ são os polinômios de Laguerre. Desse modo, os elementos de matriz serão dados como:

$$\langle \Psi_{l'} | \mathcal{H}_{CC} | \Psi_{l''} \rangle \propto \langle r_i^n \rangle \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'}^{m'}(\theta_i, \phi_i) Y_n^m(\theta_i, \phi_i) Y_{l''}^{m''}(\theta_i, \phi_i) d\Omega, \quad (50)$$

em que $\langle r_i^n \rangle$ é a integral da parte radial da função de onda, que, em geral, nunca é conhecida com precisão. Esta integral é escrita como:

$$\langle r_i^n \rangle = \int R_{nl'}^*(r_i) r_i^n R_{nl''}(r_i) dr_i. \quad (51)$$

Na função de onda da camada $4f$, os harmônicos esféricos não contêm termos com $l' > 2l$, com $l = 3$. Assim, os elementos de matriz com $n > 2l$ são nulos pela propriedade de ortogonalidade dos harmônicos esféricos, ou seja, no Hamiltoniano (47) a expansão em n compreende termos de até 6ª ordem. Os operadores Y_n^m terão elementos de matriz nulos entre os estados $\Psi_{l'}$ e $\Psi_{l''}$ quando $l' + l'' + n =$ número par. Isso implica que dentro de uma mesma configuração ($l' = l''$) o hamiltoniano não apresenta termos ímpares.

2.5.1 Hamiltoniano de campo cristalino para uma simetria cúbica

Como exemplo, será calculado o hamiltoniano de campo cristalino de um elétron em (r, θ, ϕ) , próximo à origem, num sítio cúbico onde os ligantes vizinhos, que possuem carga igual a " q ", estão distribuídos nos vértices de um octaedro, como mostra a figura abaixo¹¹.

Na expressão em (47) para o hamiltoniano de campo cristalino, somente é considerado os termos até 6ª ordem, como mencionado no final da seção anterior e, neste caso, pela definição dos harmônicos esféricos, somente os elementos $\gamma_0^0, \gamma_4^0, \gamma_6^0, \gamma_4^4, \gamma_6^4, \gamma_4^{-4}, \gamma_6^{-4}$ serão não nulos, de modo que estes são escritos como:

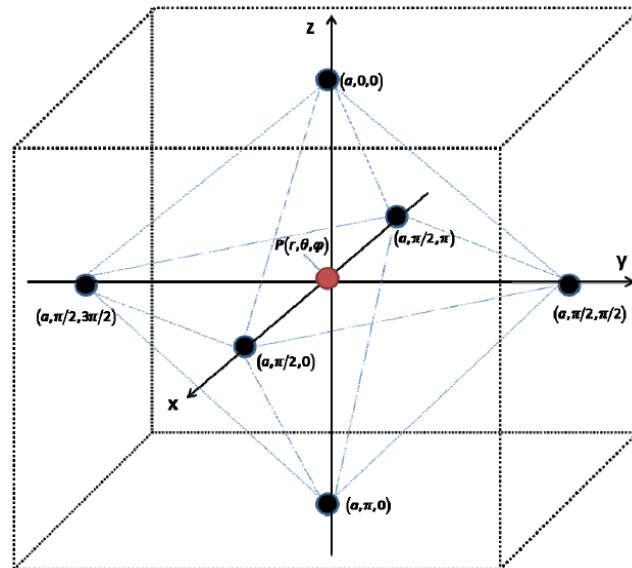
$$\gamma_0^0 = \frac{6\sqrt{\pi}q}{d}; \gamma_4^0 = \frac{7\sqrt{\pi}q}{3d^5}; \gamma_6^0 = \frac{3\sqrt{\frac{\pi}{13}}q}{2d^7}; \gamma_4^4 = \gamma_4^{-4} = \frac{\sqrt{\frac{35\pi}{2}}q}{3d^5} \text{ e } \gamma_6^4 = \gamma_6^{-4} = -\frac{3\sqrt{\frac{7\pi}{26}}q}{2d^7}. \quad (52)$$

Desprezando o termo $n = 0$ que afeta somente estado fundamental de energia, o hamiltoniano de campo cristalino é escrito como:

$$\mathcal{H}_{CEC} = D_4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + D_6 \left[Y_6^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right], \quad (53)$$

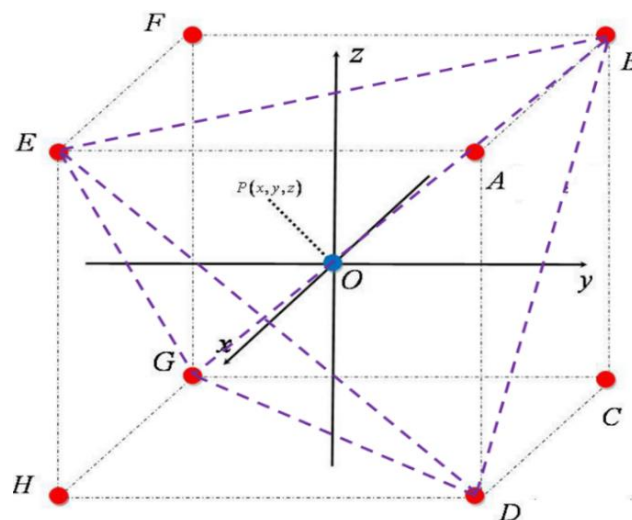
onde $D_4 = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{eqr^4}{d^5}$ e $D_6 = \frac{3\sqrt{\frac{\pi}{13}}}{2} \frac{eqr^6}{d^7}$.

Figura 11 – Distribuição octaédrica de 6 cargas.



Legenda: Os ligantes vizinhos estão localizados nos vértices de um octaedro, de modo que a distância de cada ligante para o elétron que está na origem do sistema de coordenadas é igual a "d".
Fonte: SOUSA, 2010, p. 24.

Figura 12 – Distribuição cúbica de 8 cargas e tetraédrica de 4 cargas.



Legenda: Na distribuição cúbica de 8 cargas, os ligantes ocupam os vértices do cubo de aresta d . Já na distribuição tetraédrica de 4 cargas considera-se o tetraedro EBGD, que estão a uma distância d do elétron central.
Fonte: O autor, 2023.

Outras configurações de cargas podem ser consideradas, por exemplo, com

os ligantes ocupando os vértices do cubo ou numa distribuição tetragonal ao longo destes vértices, como mostra a figura 12.

Nas simetrias apresentadas na figura 11, hamiltoniano dado pela equação (53) mantém a sua forma, e ocorre apenas uma renormalização nos parâmetros D_4 e D_6 , conforme listado na tabela 2, em que os ligantes são considerados a uma distância d da origem.

Tabela 2 – Coeficientes D_4 e D_6 .

Distribuição	D_4	D_6
Octaédrica	$\frac{7\sqrt{\pi} eqr^4}{3 d^5}$	$\frac{3}{2} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \frac{eqr^6}{d^7}$
Cúbica	$-\frac{56\sqrt{\pi} eqr^4}{27 d^5}$	$\frac{32}{9} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \frac{eqr^6}{d^7}$
Tetraédrica	$-\frac{18\sqrt{\pi} eqr^4}{27 d^5}$	$\frac{16}{9} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \frac{eqr^6}{d^7}$

Legenda: Os coeficientes D_4 e D_6 expressos para o hamiltoniano de campo cristalino nas simetrias cúbicas, tetraédrica e octaédrica.

Fonte: O autor, 2023.

Tabela 3 – Coeficientes C_4 e C_6 .

Distribuição	C_4	C_6
Octaédrica	$-\frac{70 eq}{9 d^5}$	$-\frac{224 eq}{9 d^7}$
Cúbica	$\frac{35 eq}{4 d^5}$	$-\frac{21 eq}{2 d^7}$
Tetraédrica	$-\frac{35 eq}{9 d^5}$	$-\frac{112 eq}{9 d^7}$

Legenda: Os coeficientes C_4 e C_6 expressos para o hamiltoniano de campo cristalino nas simetrias cúbicas, tetraédrica e octaédrica.

Fonte: O autor, 2023.

Escrevendo o hamiltoniano (53) em coordenadas cartesianas (ver apêndice D), tem-se:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{CEC} = C_4 \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] \\
+ C_6 \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4 + z^2 y^4) \right. \\
\left. - \frac{15}{14} r^6 \right], \tag{54}
\end{aligned}$$

onde $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ e os coeficientes C_4 e C_6 são dados pela tabela 3:

2.5.2 O método dos operadores equivalentes de Stevens

A forma mais conveniente para se obter os elementos de matriz do hamiltoniano de campo cristalino é fazer uso do método dos operadores equivalentes desenvolvido por Stevens (49). Neste método, primeiramente os harmônicos esféricos são expressos em coordenadas cartesianas, $f(x, y, z)$, seguidamente substitui-se x, y e z por J_x, J_y e J_z , respectivamente, respeitando a propriedade de não comutação dos operadores de momento angular. Isto é feito substituindo-se produtos entre x, y e z por uma expressão contendo todas as possíveis combinações entre os J_k ($k = x, y, z$) dividida pelo número de combinações. Assim, um operador equivalente é formado com as mesmas propriedades de transformação sob rotações que os harmônicos esféricos (36). Basicamente, a operação de equivalência pode ser esquematizada por:

$$\sum_k f(x_k, y_k, z_k) \equiv \theta_m \langle r^n \rangle O_n^m, \tag{55}$$

onde $\langle r^n \rangle$ é o valor esperado do raio $4f$, O_n^m são os operadores equivalentes e θ_m são os fatores multiplicativos de cada ordem ($m = 2, 4, 6, \dots$). A figura 13 apresenta alguns dos operadores equivalentes.

O hamiltoniano de campo cristalino (47) é escrito em função dos operadores equivalentes como:

$$\mathcal{H}_{CEC} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m, \tag{56}$$

onde os termos $B_n^m = |e| \gamma_n^m \theta_m \langle r^n \rangle$ são os chamados parâmetros de campo cristalino.

Escrevendo o hamiltoniano de campo cristalino na simetria cúbica descrito pela equação (50) em termos dos operadores de Stevens, encontra-se que:

$$\mathcal{H}_{CEC} = B_4[O_4^0 + 5O_4^4] + B_6[O_6^0 - 21O_6^4], \quad (57)$$

onde as constantes B_4 e B_6 são listadas na tabela 4:

Figura 13 – Alguns operadores equivalentes de Stevens.

$\sum_{\mathbf{k}} f(x_{\mathbf{k}}, y_{\mathbf{k}}, z_{\mathbf{k}})$	Operadores equivalentes de Stevens	Notação Padrão
$r_{\mathbf{k}}^2 Y_2^0(\theta_{\mathbf{k}}, \Phi_{\mathbf{k}}) \rightarrow (3z_{\mathbf{k}}^2 - r_{\mathbf{k}}^2)$	$\equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)]$	$= \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0$
$r_{\mathbf{k}}^4 Y_4^0(\theta_{\mathbf{k}}, \Phi_{\mathbf{k}}) \rightarrow (35z_{\mathbf{k}}^4 - 30z_{\mathbf{k}}^2 r_{\mathbf{k}}^2 + 3r_{\mathbf{k}}^4)$	$\equiv \beta_J \langle r^4 \rangle [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0$
$r_{\mathbf{k}}^4 (Y_4^4(\theta_{\mathbf{k}}, \Phi_{\mathbf{k}}) + Y_4^{-4}(\theta_{\mathbf{k}}, \Phi_{\mathbf{k}})) \rightarrow \frac{(x_{\mathbf{k}} + iy_{\mathbf{k}})^4 + (x_{\mathbf{k}} - iy_{\mathbf{k}})^4}{2}$	$\equiv \alpha_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [J_x^4 - J_y^4]$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4$
$r_{\mathbf{k}}^6 Y_6^0(\theta_{\mathbf{k}}, \Phi_{\mathbf{k}}) \rightarrow (231z_{\mathbf{k}}^6 - 315z_{\mathbf{k}}^4 r_{\mathbf{k}}^2 + 105z_{\mathbf{k}}^2 r_{\mathbf{k}}^4 - 5r_{\mathbf{k}}^6)$	$\equiv \gamma_J \langle r^6 \rangle [231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)]$	$= \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^0$
$r_{\mathbf{k}}^6 (Y_6^4(\theta_{\mathbf{k}}, \Phi_{\mathbf{k}}) + Y_6^{-4}(\theta_{\mathbf{k}}, \Phi_{\mathbf{k}})) \rightarrow (11z_{\mathbf{k}}^2 - r^2) \left[\frac{(x_{\mathbf{k}} + iy_{\mathbf{k}})^4 + (x_{\mathbf{k}} - iy_{\mathbf{k}})^4}{2} \right]$	$\equiv \gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} [(11J_z^2 - J(J+1) - 38) \cdot (J_+^4 - J_-^4) + (J_+^4 - J_-^4) \cdot (11J_z^2 - J(J+1) - 38)]$	$= \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^4$

Legenda: A figura apresenta os operadores equivalentes importantes para o hamiltoniano de campo cristalino na simetria cúbica e para uma posterior discussão teórica da influência do campo cristalino nos níveis de energia. A lista completa pode ser encontrada nas referências (46 e 50). As constantes α_J, β_J e γ_J referem-se a θ_2, θ_4 e θ_6 , respectivamente.

Fonte: O autor, 2023.

Tabela 4 – Coeficientes B_4 e B_6 .

Distribuição	B_4	B_6
Octaédrica	$-\frac{7}{16} \frac{eq}{d^5} \beta_J \langle r^4 \rangle$	$-\frac{3}{64} \frac{eq}{d^7} \gamma_J \langle r^6 \rangle$
Cúbica	$\frac{7}{18} \frac{eq}{d^5} \beta_J \langle r^4 \rangle$	$-\frac{1}{9} \frac{eq}{d^7} \gamma_J \langle r^6 \rangle$
Tetraédrica	$\frac{7}{36} \frac{eq}{d^5} \beta_J \langle r^4 \rangle$	$-\frac{1}{18} \frac{eq}{d^7} \gamma_J \langle r^6 \rangle$

Legenda: Os coeficientes B_4 e B_6 expressos para o hamiltoniano de campo cristalino nas simetrias cúbicas, tetraédrica e octaédrica.

Fonte: O autor, 2023.

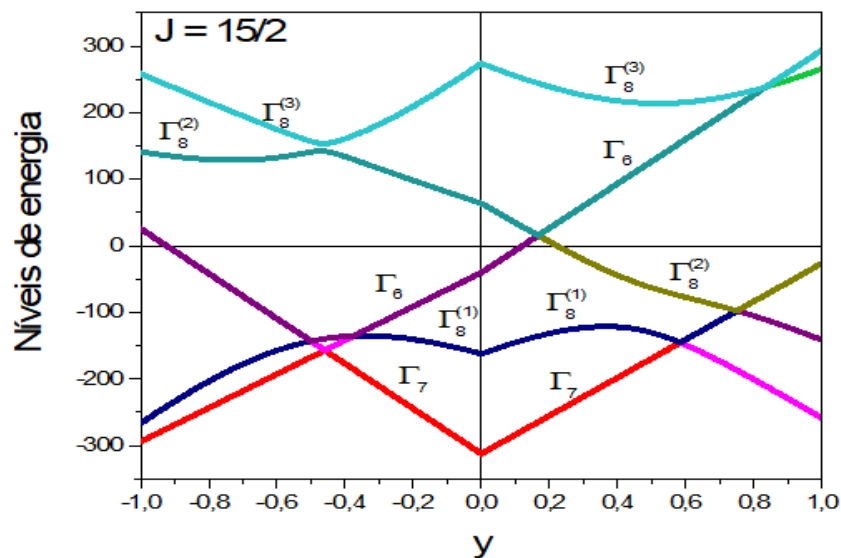
2.5.3 Hamiltoniano de campo cristalino para uma simetria cúbica na notação de Lea-Leask-Wolf

Uma notação usual para o hamiltoniano de campo cristalino cúbico é a desenvolvida por Lea-Leask-Wolf (41). As matrizes O_n^m , construídas com um valor definido de momento angular J pelo método dos operadores equivalentes, são de ordem $(2J + 1) \times (2J + 1)$. Os elementos de matriz de O_n^m possuem fatores comuns, os quais para termos de quarta e sexta ordem são designados por F_4 e F_6 , respectivamente. Deste modo, o hamiltoniano escrito pela equação (57) será escrito como:

$$\mathcal{H}_{CEC} = B_4 F_4 \frac{O_4}{F_4} + B_6 F_6 \frac{O_6}{F_6}, \quad (58)$$

onde $O_4 = O_4^0 + 5O_4^4$ e $O_6 = O_6^0 - 21O_6^4$.

Figura 14 – Níveis de energia para o hamiltoniano de simetria cúbica na notação de Lea-Leask-Wolf para $J = 15/2$.



Legenda: A figura acima representa os níveis de energia descritos por Lea-Leask-Wolf (41) para $j = 15/2$. As funções gama representam os autoestados de energia descritos por Lea-Leask-Wolf.
Fonte: O autor, 2023.

Para contemplar todos os possíveis valores da razão entre os termos de quarta e sexta ordem, define-se que:

$$B_4 F_4 = W y \quad e \quad B_6 F_6 = W(1 - |y|), \quad (59)$$

onde $-1 \leq y \leq 1$. Deste modo o hamiltoniano (59) será escrito como:

$$\mathcal{H}_{CEC} = W \left[\frac{y}{F_4} O_4 + \frac{(1 - |y|)}{F_6} O_6 \right]. \quad (60)$$

A expressão acima é o hamiltoniano de campo cristalino cúbico na notação de Lea-Leask-Wolf, onde y fornece o peso relativo da contribuição do termo de quarta ordem, enquanto $1 - |y|$ identifica o peso relativo da contribuição do termo de sexta ordem e W dá a escala de energia. Os fatores F_4 e F_6 são tabulados para cada valor de J (51).

O Hamiltoniano de campo cristalino para simetria cúbica foi escrito pelo autor em python 3.9 (52). Com o algoritmo, foram reproduzidos parte dos resultados obtidos por Lea-Leask-Wolf (51). A figura 14 apresenta um diagrama de energia para $J = \frac{15}{2}$.

2.5.4 Influência do campo cristalino nos níveis de energia e no magnetismo

Assim como os campos magnético e molecular, o campo cristalino também pode quebrar parcialmente a degenerescência do multiplete fundamental. Como exemplo, considere o campo cristalino com uma simetria axial. Neste caso o termo de maior contribuição será o de segunda ordem. Assim, tem-se que:

$$\mathcal{H}_{CEC} = B_2^0 O_2^2 = B_2^0 (3J_z^2 - J(J + 1)). \quad (61)$$

Cabe ressaltar que o hamiltoniano (62) é diagonal na base $|J, M_J\rangle$. Observe como este hamiltoniano afeta os níveis de energia do Pr^{3+} ($J = 4$):

$$\mathcal{H}_{CC} |J = 4, M_J\rangle = B_2^0 (3J_z^2 - 20) |J = 4, M_J\rangle, \quad (62)$$

como $-J \leq M_J \leq J$, obtém-se os seguintes autoestados de energia:

$$\mathcal{H}_{CC} |J = 4, M_J = \pm 4\rangle = 28B_2^0 |J = 4, M_J = \pm 4\rangle,$$

$$\mathcal{H}_{CC} |J = 4, M_J = \pm 3\rangle = 7B_2^0 |J = 4, M_J = \pm 3\rangle,$$

$$\mathcal{H}_{CC} |J = 4, M_J = \pm 2\rangle = -8B_2^0 |J = 4, M_J = \pm 2\rangle,$$

$$\mathcal{H}_{CC} |J = 4, M_J = \pm 1\rangle = -17B_2^0 |J = 4, M_J = \pm 1\rangle,$$

$$\mathcal{H}_{CC}|J = 4, M_J = 0\rangle = -20B_2^0 |J = 4, M_J = 0\rangle. \quad (63)$$

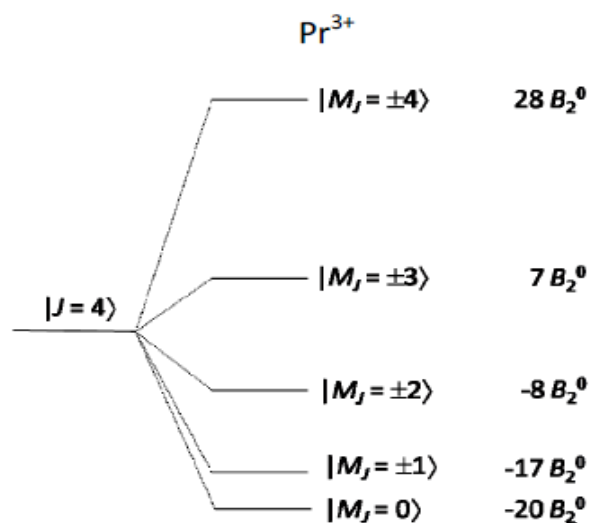
Pode-se observar nos resultados fornecidos pela serie de igualdades dada pela expressão (63) que a quebra parcial da degenerescência do estado fundamental do Pr^{3+} produz 4 dupletos e um singletos. Para $B_2^0 > 0$, a figura 15 apresenta os seguintes desdobramentos dos níveis de energia.

Considere agora o hamiltoniano dado pela equação (62) atuando em um íon. Se o θ é o ângulo entre o eixo de simetria do cristal (que usualmente é chamado de eixo c) e a direção de magnetização (por exemplo o eixo z), então pode-se mostrar, como pode ser visto na referência (30), que:

$$\langle \mathcal{H}_{CC} \rangle = \langle JJ | \mathcal{H}_{CC} | JJ \rangle = B_2^0 (2J - 1) P_2(\cos \theta), \quad (64)$$

onde $P_2(\cos \theta) = (1/2) (1 - 3 \cos^2 \theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem 2. Assim, se $B_2^0 > 0$, a menor energia ocorrerá para $\theta = 0$ e se $B_2^0 < 0$, a menor energia ocorrerá para $\theta = \pi/2$. Portanto, o campo cristalino está relacionado com a direção ao longo da qual a magnetização do cristal irá apontar, chamada de direção de fácil magnetização. A degenerescência dos dupletos será quebrada pelo campo molecular e/ou pelo campo magnético.

Figura 15 – Quebra parcial da degenerescência devido ao campo cristalino.



Legenda: Quebra parcial da degenerescência dos níveis de energia do Pr^{3+} devido ao campo cristalino com simetria axial.

Fonte: SOUSA, 2010, p. 31.

3. APLICAÇÃO DO HAMILTONIANO MAGNÉTICO COM CAMPO CRISTALINO NA SÉRIE DE COMPOSTOS $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy, R' = Tm, Dy, Tb$ e Er)

Neste capítulo apresentaremos a formulação teórica do hamiltoniano magnético que irá descrever o sistema de compostos da série $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy, R' = Tm, Dy, Tb$ e Er) bem como a ideia do método iterativo para obter as grandezas magnetocalóricas de cada composto. Posteriormente apresentaremos os principais resultados de cada um dos compostos da série.

3.1 Algoritmo de autoconsistência

Para descrever o hamiltoniano de um sistema com " N " sub-redes magnéticas na aproximação de campo médio, escrevemos o hamiltoniano magnético descrito pela equação (42) juntamente com a contribuição de campo cristalino fornecido pela equação (60), para cada sub-rede " i ", com $i = 1, 2, 3, \dots, N$, da seguinte forma:

$$\mathcal{H}^i = \sum_{k=x,y,z} -B_{efk}^i \cdot J_k^i + H_{CEC}^i, \quad (65)$$

onde J_k^i é a componente $k = x, y$ e z do momento angular total da sub-rede " i ", H_{CEC}^i é o hamiltoniano de campo cristalino da sub-rede " i ", caso esta tenha campo cristalino, descrito pela equação (60) e B_{efk}^i é a componente $k = x, y$ e z do campo magnético efetivo da sub-rede " i " e que será descrita pela seguinte equação:

$$B_{efk}^i = \mu_B g^i \mu_0 H_k + \frac{1}{\mu_B} \sum_{j=1}^N \frac{\lambda^{ij}}{g^j} M_k^j, \quad (66)$$

em que g é o fator de Landè λ^{ij} é o parâmetro de troca da sub-rede " i " com a sub-rede sub-rede " j " e M_k^j é a componente $k = x, y$ ou z da sub-rede " j ".

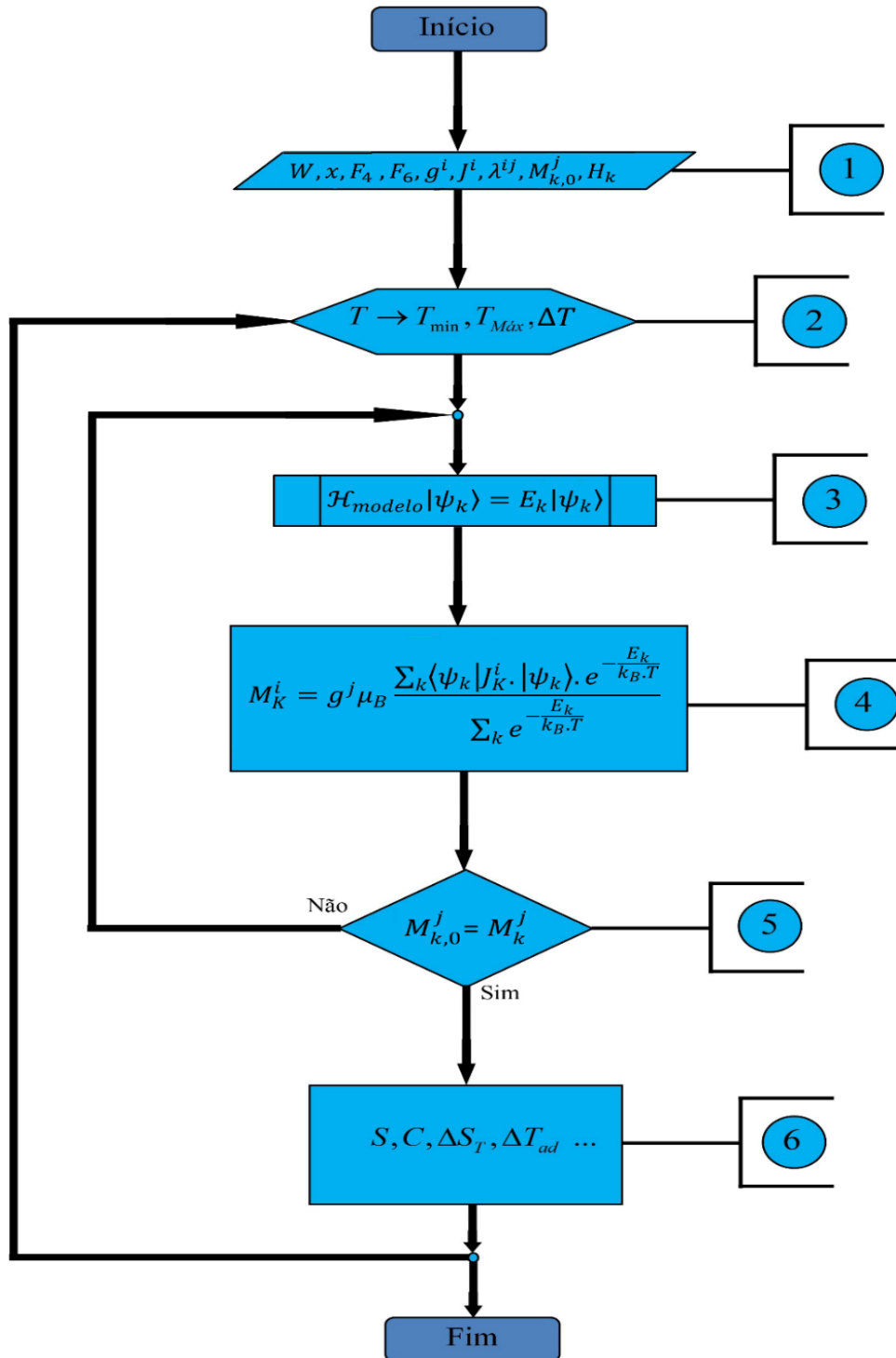
Para calcular os autovalores de energia do operador hamiltoniano e, conseqüentemente, determinar as curvas de magnetização e as grandezas que caracterizam o EMC, ΔS_{ISO} , ΔT_{AD} , C_P , ..., em relação à temperatura para um campo magnético fixo, ou em relação ao campo magnético a uma temperatura fixa, utilizamos um método numérico auto consistente, também conhecido como método iterativo. Os resultados apresentados neste estudo foram obtidos por meio da implementação em Python 3.9 (53). O processo numérico auto consistente envolve várias etapas-chave,

conforme ilustrado na Figura 15. Estas etapas podem ser resumidas da seguinte forma:

1. São fornecidos os valores de g^i e módulo do momento angular total de cada sub-rede (J^i) dos íons de terra rara e os parâmetros de campo cristalino $W(meV)$, x , F_4 e F_6 para cada sub-rede cujo campo cristalino pode ser escrito nesta simetria cúbica além e dos parâmetros de troca λ^{ij} . São fornecidos também valores iniciais para as magnetizações $M_{k,0}^j$ e as componentes do campo magnético aplicado H_k .
2. Para o caso em que se deseja obter as grandezas termodinâmicas em função da temperatura, uma iteração na temperatura T é feita, e para que isso possa acontecer, as temperaturas, mínima (T_{min}) e máxima (T_{max}) e o passo ΔT devem ser estabelecidos. Um procedimento análogo é desenvolvido para o caso em que a iteração é realizada com o campo magnético, e assim devem ser fornecidos os valores referentes aos campos iniciais e finais e a temperatura desejada.
3. O hamiltoniano do modelo $\mathcal{H}_{modelo}(W, x, F_4, F_6, g^i, J^i, \lambda^{ij}, M_{k,0}^j, H_k)$ é calculado e seus autovalores e autovetores de energia E_k , $|\psi_k\rangle$ encontrados;
4. De posse dos autovalores e autovetores, usamos a expressão (7) para calcular os novos valores de magnetizações M_k^j .
5. Com os valores de magnetização M_k^j já calculados serão comparados aos inicialmente fornecidos, $M_{k,0}^j$. Se esses valores forem diferentes, o processo retorna para o início da iteração substituindo os valores iniciais pelos valores calculados $M_{k,0}^j = M_k^j$, até obter-se valores iguais, dentro de uma precisão numérica previamente estabelecida. Se eles forem iguais, o método irá armazenar estes valores de magnetização, M_k^j , calculados;
6. Através desses valores, podemos gerar curvas com as grandezas termodinâmicas de interesse, como magnetização, ΔS_{iso} , ΔT_{Ad} , calor específico, entre outras, em função da temperatura (ou do campo magnético). A entropia magnética S é obtida com a expressão (12) e a entropia total obtida com as expressões (1,12,13 e 14) e o calor específico utilizando a expressão (15). Para o cálculo do ΔT_{Ad} e calor específico, entramos também com os valores de θ_D e γ . No nosso modelo não

consideramos efeitos magnetoelásticos, onde θ_D também depende da magnetização (54,55,56).

Figura 16 – Algoritmo de autoconsistência.



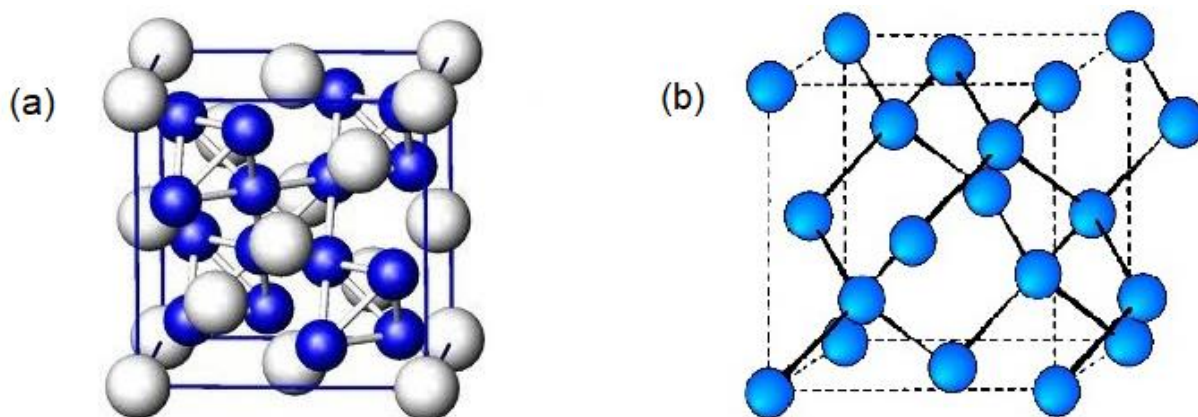
Legenda: Fluxograma que mostra o processo iterativo usado na computação numérica para o cálculo das curvas das grandezas termodinâmicas de interesse. Os números escritos nos comentários são equivalentes as principais etapas citadas.

Fonte: RIBEIRO, 2013, p. 95. Adaptado pelo autor.

3.2 Efeito magnetocalórico nos compostos pseudobinários da série $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy$ e $R' = Tm, Dy, Tb, Er$)

Estes compostos intermetálicos terras-raras tem recebido atenção significativa na comunidade científica devido a sua relevância em diversas aplicações (13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23). Discutindo inicialmente nos extremos desta série, ou seja, nos compostos RAl_2 . Por possuírem camadas eletrônicas mais externas, dos elementos terras-raras, tais que não variam muito de um elemento para o outro, não é esperada uma mudança significativa nas propriedades que dependem basicamente de ligações químicas, como parâmetro de rede e ponto de fusão (57). Devido a esse fato, esses compostos, cristalizam na fase de Laves C15 do tipo $MgCu_2$ (57) com simetria cúbica. Os compostos da série $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy$ e $R' = Tm, Dy, Tb, Er$), também cristalizam na fase de Laves C15 (13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23), em que o terra-rara vizinho de R será o R' . A estrutura cristalina da série de compostos $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy$ e $R' = Tm, Dy, Tb, Er$) pode ser observada na figura abaixo.

Figura 17 – Estrutura cristalina da série de compostos RAl_2 .



Legenda: (a) Estrutura cristalina dos RAl_2 , fase de Laves C15, onde as esferas azuis localizam os Al e as cinzas os R (58) (b) Estrutura cristalina tipo diamante do sítio do terra-rara (59). Cabe ressaltar, que no caso da estrutura da série de compostos $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy$ e $R' = Tm, Dy, Tb, Er$), basta trocar os vizinhos do terra-rara R por R' e vice-versa.

Fonte: RIBEIRO, 2013, p. 90.

Os primeiros vizinhos de cada átomo de terra-rara correspondem a 12 átomos de Al, e os segundos vizinhos 4 terras-raras. Considerando que os íons Al^{3+} são magneticamente neutros, os sítios de terras-raras apresentam uma rede magnética com estrutura tipo diamante (figura 17 (b)) composta dos íons de terras-raras em duas

redes cúbicas de faces centradas interpenetrastes, cujos primeiros vizinhos são os alumínio. Essa estrutura não muda com a troca de um elemento de R por outro. Monocristais desses compostos foram estudados pela primeira vez em 1970 por Purwins (57). Do ponto de vista magnético, a maioria dos compostos RAl_2 se ordenam na fase ferromagnética em baixas temperaturas.

Do ponto de vista teórico, essa série de compostos é descrita pelo modelo hamiltoniano apresentado na equação (65). Para a descrição do hamiltoniano para cada série de compostos, são necessários os fatores de Landè de cada sub-rede, o valor absoluto do momento angular de cada sub-rede, os parâmetros de troca de cada sub-rede bem como os hamiltonianos de campo cristalino para cada sub-rede. Os valores de g^{Tm} , g^{Dy} , g^{Ho} , g^{Tb} , g^{Er} , J^{Tm} , J^{Dy} , J^{Ho} , J^{Tb} e J^{Er} estão listados na figura 5. Os hamiltonianos de campo cristalino \mathcal{H}_{CC}^{Tm} , \mathcal{H}_{CC}^{Tb} , \mathcal{H}_{CC}^{Ho} , \mathcal{H}_{CC}^{Dy} e \mathcal{H}_{CC}^{Er} são descritos pela equação (60). Os parâmetros de troca (λ) e a temperatura crítica (T_C) de cada série RAl_2 é encontrado na referência (48), as constantes de campo cristalino são obtidas nas referências (49, 50, 51, 52 e 53) como apresenta a tabela abaixo.

Tabela 5 – Constantes referentes ao hamiltoniano magnético e hamiltoniano de campo elétrico cristalino.

Composto	$W(meV)$	y	F_4	F_6	$\lambda(meV)$	$T_C(K)$	Referências
$TmAl_2$	0,034	0,48	60	7560	0,036	3,4	48,51,53
$DyAl_2$	-0,011	0,30	60	13860	0,258	63,5	48,52,53
$HoAl_2$	0,015	-0,34	60	13860	0,118	31,5	48,49,53
$TbAl_2$	0,020	0,90	60	7560	0,615	105,0	48,50,53
$ErAl_2$	-0,025	-0,262	60	13860	0,0614	14,0	48,52,53

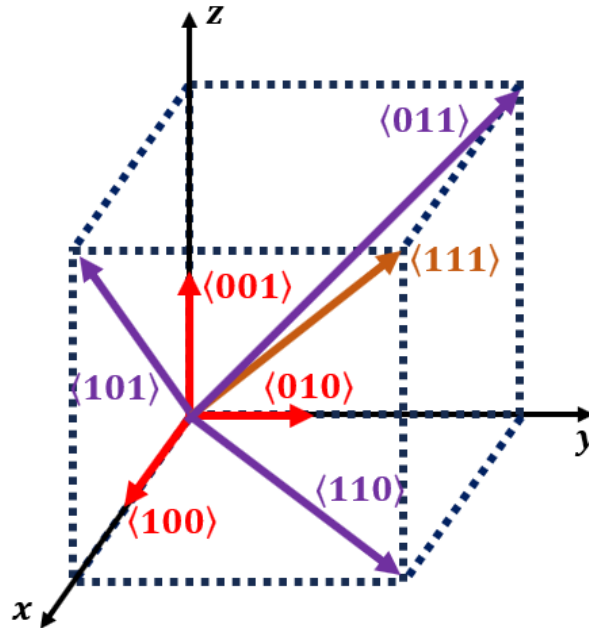
Legenda: As constantes para o cálculo do hamiltoniano de cada sub-rede.
Fonte: O autor, 2023.

Como discutido anteriormente, a série de compostos estudadas neste trabalho possui simetria cúbica e as principais direções de aplicação de campo magnéticos são $\langle 100 \rangle$ (ou $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$), $\langle 110 \rangle$ (ou $\langle 011 \rangle$, $\langle 101 \rangle$) e $\langle 111 \rangle$, as correspondentes três direções de maior simetria de um cubo, como pode ser visto na figura 18.

Como foi discutido nos tópicos anteriores, o campo elétrico cristalino está diretamente ligado com a direção de fácil magnetização. Para a resolução deste

problema, precisou-se definir um valor inicial da magnetização para cada sub-rede com objetivo de realizar o processo iterativo descrito na seção 3.1. Os valores iniciais para esses sistemas, estão na direção de fácil magnetização de cada RAI_2 (60), que estão representados na tabela 6.

Figura 18 – Principais direções cristalográficas para uma simetria cúbica.



Legenda: A figura representa uma estrutura cúbica centrada na origem dos eixos cartesianos, indicando as principais direções cristalográficas.

Fonte: O autor, 2023.

Tabela 6 – Direção de fácil magnetização para os compostos RAI_2 .

Composto	Eixo de fácil magnetização
$TmAl_2$	$\langle 110 \rangle, \langle 101 \rangle, \langle 011 \rangle$
$DyAl_2$	$\langle 100 \rangle, \langle 010 \rangle, \langle 001 \rangle$
$HoAl_2$	$\langle 110 \rangle, \langle 101 \rangle, \langle 011 \rangle$ $SeT < 20K$ e $\langle 100 \rangle, \langle 010 \rangle, \langle 001 \rangle$ $SeT \geq 20K$
$TbAl_2$	$\langle 111 \rangle$
$ErAl_2$	$\langle 111 \rangle$

Legenda: Os eixos de fácil magnetização para cada sub-rede.

Fonte: SOUSA, 2008, p.54. Adaptado pelo autor.

Com as constantes descritas na tabela 5, as direções de fácil magnetização descritas na tabela 6, hamiltoniano magnético descrito pela equação (65) e o algoritmo de autoconsistência, obtivemos as principais grandezas termodinâmicas para os sistemas $R_{1-x}R'_xAl_2$, com $R = Ho$ e Dy e $R' = Tm, Dy, Tb$ e Er . As componentes x, y e z da magnetização das sub-redes foram obtidas com a utilização da expressão

(7) e levando em consideração os efeitos de desordem devido a estequiometria do tipo $R_c^A R_{1-c}^B$ como é discutido por TANG (61) e detalhado neste trabalho no apêndice E. Desta forma, as componentes da magnetização do sistema foram obtidas utilizando a expressão:

$$M_k = (1 - x)M_k^R + (x)M_k^{R'}, \quad (67)$$

em que $k = x, y$ e z , $0 \leq x \leq 1$ é a concentração do outro terra-rara R' e $(1 - x)$ é a concentração do terra-rara R , M_k^R é a componente k da magnetização da sub-rede do elemento terra rara R e $M_k^{R'}$ é a componente k da magnetização da sub-rede do outro terra rara que compõe a rede total. O vetor magnetização da sub-rede total, pode ser escrito pela seguinte expressão:

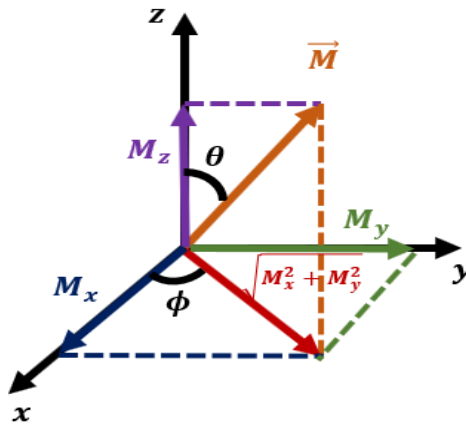
$$\vec{M} = M_x \hat{i} + M_y \hat{j} + M_z \hat{k}. \quad (68)$$

Neste caso, M_x , M_y e M_z são as componentes da magnetização total obtidas pela expressão (68). A magnetização na direção do campo magnético aplicado (M_H) é obtida utilizando a seguinte equação:

$$M_H = \vec{M} \cdot \hat{H}. \quad (69)$$

Outra grandeza importante para a interpretação dos resultados deste trabalho é o cálculo dos ângulos que o vetor magnetização faz com o eixo z , chamado de ângulo polar (θ) e o ângulo que o vetor magnetização faz com o eixo x no plano xy , chamado de ângulo azimutal (ϕ), como mostra a figura 19.

Figura 19 – Ângulos azimutal e polar que do vetor magnetização com os eixos x e z .



Legenda: A figura apresenta os ângulos azimutal e polar que o vetor magnetização faz com os eixos x e z respectivamente.

Fonte: O autor, 2023.

Esses ângulos são escritos pelas expressões (70) e (71), respectivamente:

$$\phi = \arctg\left(\frac{M_y}{M_x}\right), \quad (70)$$

$$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{(M_x)^2 + (M_y)^2}}{M_z}\right). \quad (71)$$

A entropia magnética de cada sub-rede foi encontrada utilizando a expressão (12). De posse desta grandeza, utilizamos a expressão abaixo para encontrar a entropia magnética da rede total dada por:

$$S = (1 - x)S^R + (x)S^{R'}, \quad (72)$$

em S^R é a entropia magnética da sub-rede de um dos terra raras (R) e $S^{R'}$ é entropia magnética do outro terra rara (R') que compõe a rede total. Para o cálculo da entropia total, foi necessário, além da entropia magnética, a entropia eletrônica fornecida pela equação (13) e a entropia da rede, descrita pela expressão (14). Entretanto, para a entropia da rede, era necessário efetuar o cálculo da temperatura de Debye (θ_D). Utilizando a formulação descrita por TANG (61) para a entropia total, o cálculo da temperatura de Debye para a série de compostos estudada neste trabalho é expresso por:

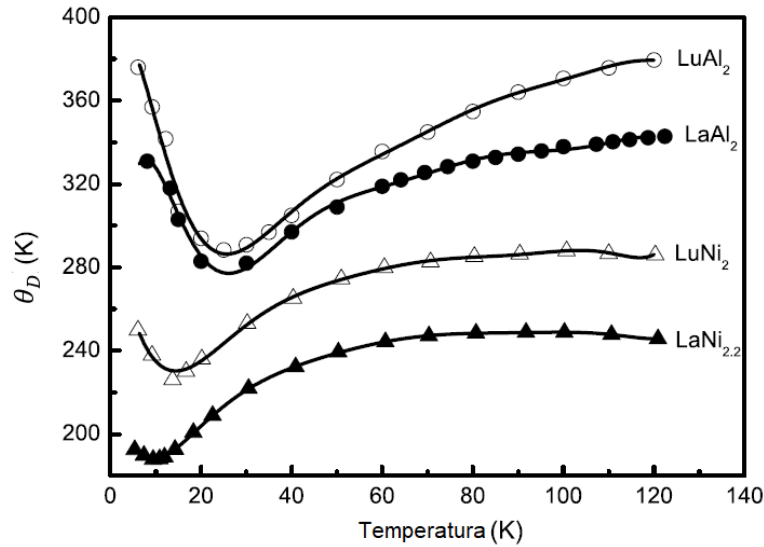
$$\theta_D = (1 - x)\theta_D^{RAL_2} + (x)\theta_D^{R'Al_2}, \quad (73)$$

em que $\theta_D^{RAL_2}$ é a temperatura de Debye do sistema RAl_2 e $\theta_D^{R'Al_2}$ é a temperatura de Debye do sistema $R'Al_2$. Esses valores são obtidos experimentalmente e podem ser consultados nas referências (62).

Para obter a temperatura de Debye (θ_D) para a série RAl_2 , utilizamos a interpolação para o comportamento da temperatura de Debye em função da temperatura descrito por N.A. de Oliveira e P.J. Von Ranke em 2010 (62), cuja dependência pode ser observada na figura 20.

Nessa interpolação, devemos encontrar a temperatura de Debye para os compostos RAl_2 e $R'Al_2$ para posteriormente aplicarmos a equação (73) para descrever a temperatura de Debye para a série de compostos.

Figura 20 – Dependência da temperatura de Debye em função da temperatura.



Legenda: A temperatura de Debye em função da temperatura para os compostos $LaAl_2$, $LuAl_2$, $LaNi_{2.2}$ e $LuNi_2$,
 Fonte: Oliveira e Von Ranke, 2010, p. 21.

Neste caso, a temperatura de Debye para um composto do tipo RAI_2 é dada por:

$$\theta_D^{RAI_2} = \frac{(14 - n)\theta_D^{LaAl_2} + n\theta_D^{LuAl_2}}{14}, \quad (74)$$

em que n representa a posição do terra-rara, ou seja, $n = 0$ representa o lantânio (La), $n = 1$ representa o Cério (Ce) e $n = 14$ representa o Lutécio (Lu). A título de exemplo, para a série $Tm_{1-x}Dy_xAl_2$ estudada neste trabalho, o túlio (Tm) representa $n = 12$ e o disprósio (Dy) $n = 9$. As temperaturas de Debye para os compostos $LaAl_2$ e $LuAl_2$ são obtidas através de uma função que depende da temperatura obtida pela técnica de interpolação polinomial, portanto, a temperatura de Debye para o composto RAI_2 também dependerá da temperatura (62).

Por fim, de posse da entropia magnética e da entropia total para cada sub-rede desse sistema, utilizamos as expressões (2) e (3) para obter a variação isotérmica de entropia e a variação adiabática de temperatura, respectivamente, para cada sistema.

A partir dessa discussão teórica-experimental da série $R_{1-x}R'_xAl_2$ ($R = Ho, Dy$ e $R' = Tm, Dy, Tb, Er$), faremos uma discussão de todos os resultados obtidos.

3.2.1 Resultados do efeito magnetocalórico no composto intermetálico $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ ($x = 0,25, 0,50$ e $0,75$)

Este sistema é formado por dois compostos terra-rara, de modo que aplicando as expressões (65) e (66), os hamiltonianos de cada sub-rede magnética serão escritos da seguinte forma:

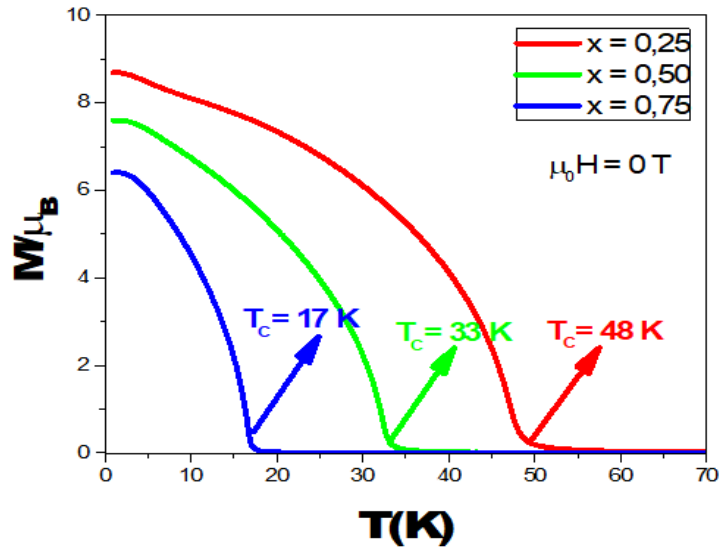
$$\mathcal{H}^{Tm} = - \left[\mu_B g^{Tm} \mu_0 \vec{H} + \frac{1}{\mu_B} \left(x \cdot \frac{\lambda^{Tm-Tm}}{g^{Tm}} \vec{M}^{Tm} + x(1-x) \frac{\lambda^{Tm-Dy}}{g^{Dy}} \vec{M}^{Dy} \right) \right] \vec{J}^{Tm} + \mathcal{H}_{CC}^{Tm}, \quad (75)$$

$$\mathcal{H}^{Dy} = - \left[\mu_B g^{Dy} \mu_0 \vec{H} + \frac{1}{\mu_B} \left((1-x) \frac{\lambda^{Dy-Dy}}{g^{Dy}} \vec{M}^{Dy} + x(1-x) \frac{\lambda^{Tm-Dy}}{g^{Tm}} \vec{M}^{Tm} \right) \right] \vec{J}^{Dy} + \mathcal{H}_{CC}^{Dy}. \quad (76)$$

Neste trabalho, um dos objetivos é descrever teoricamente o comportamento magnético deste sistema e descrever os resultados experimentais descritos em A. K. Pathak et al. em 2019 (15) para concentrações de Túlio de $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$. Para o ajuste dos valores de T_c descritos experimentalmente (15), o parâmetro de troca entre as sub-redes de Túlio e Disprósio foi ajustado para $\lambda^{Tm-Dy} = 0,140 \text{ meV}$. Já os parâmetros de troca λ^{Tm} e λ^{Dy} utilizamos aqueles descritos pela tabela 5. Os valores de g^{Tm} , g^{Dy} , \vec{J}^{Tm} e \vec{J}^{Dy} são retirados da figura 5 enquanto os valores de λ^{Dy} , λ^{Tm} , as constantes dos hamiltonianos de campo cristalino \mathcal{H}_{CC}^{Tm} e \mathcal{H}_{CC}^{Dy} estão na tabela 5 e os eixos de magnetização para indicar a direção inicial dos valores de \vec{M}^{Tm} e \vec{M}^{Dy} estão descritas na tabela 6. Para a sub-rede de túlio a direção de fácil magnetização é a $\langle 110 \rangle$ e para o disprósio a $\langle 001 \rangle$. Obtivemos resultados de magnetização, magnetização na direção do campo aplicado, variação isotérmica de entropia, variação adiabática de temperatura, além do ângulo polar, em função da temperatura. Na figura 21, vamos analisar a magnetização em função da temperatura para os 3 compostos da série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ ($x = 0,25, 0,50$ e $0,75$).

Analisando a figura 21 é possível observar que o perfil de todas as curvas é bem parecido, com o valor de temperatura crítica mais baixo para $x = 0,75$ e mais alto para $0,25$. Ainda se observa que a transição ferromagnética-paramagnética é de 2ª ordem, ou seja, a magnetização em função da temperatura decai de forma contínua. Analisando os valores de temperatura crítica da tabela 5, o composto $TmAl_2$ possui $T_c = 3,4 \text{ K}$ enquanto o composto $DyAl_2$ possui $T_c = 63,5 \text{ K}$.

Figura 21 – Magnetização a campo nulo para a série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$.



Legenda: Magnetização a campo nulo em função da temperatura para o composto $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$. É possível observar que quanto maior for a concentração de túlio na rede total, o valor da magnetização em função da temperatura diminui e a temperatura crítica também diminui.
Fonte: O autor, 2023.

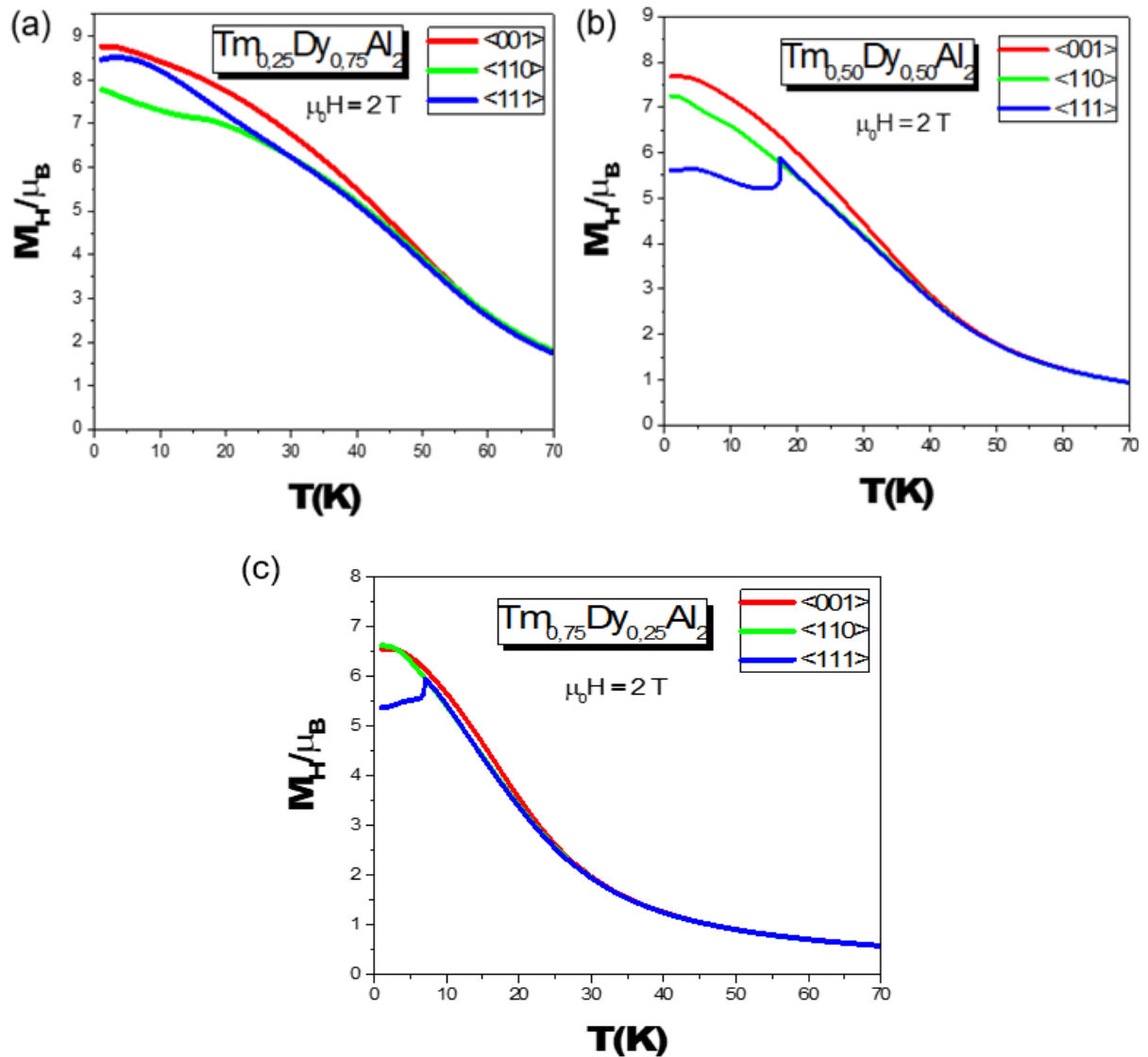
Portanto, com o aumento da concentração de Túlio (x) na rede total, observa-se que a temperatura crítica da série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ vai ficando mais próxima do valor do composto $TmAl_2$. Para $x = 0,25$ o valor da magnetização de saturação é de aproximadamente $8,7\mu_B$. Já para $x = 0,50$ e $0,75$ o valor da magnetização de saturação é de $7,6\mu_B$ e $6,4\mu_B$, respectivamente.

Para um material ferromagnético devido a um íon terra-rara sem campo elétrico cristalino (CEC), a magnetização próximo do 0 K , com campo magnético nulo, é dada por gJ (26,31). Podemos calcular o valor teórico da magnetização próximo de 0 K com o uso da expressão:

$$M(T \approx 0K) = (x)g^{Tm}J^{Tm} + (1 - x)g^{Dy}J^{Dy}. \quad (77)$$

Utilizando a equação (77) e os dados da figura (5), obtém-se que para $x = 0,25$, $M(T \approx 0K) = 9,25 \mu_B$, para $x = 0,50$, $M(T \approx 0K) = 8,50 \mu_B$ e para $x = 0,75$, $M(T \approx 0K) = 7,75 \mu_B$. Entre o valor teórico obtido através da curva dada pela figura 16 e o valor teórico obtido pela adaptação da expressão gJ há uma diferença de $0,55 \mu_B$ para $x = 0,25$, $0,90 \mu_B$ para $x = 0,50$ e $1,35 \mu_B$ para $x = 0,75$.

Figura 22 – Magnetização na direção do campo aplicado em função da temperatura para os compostos da série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$.



Legenda: Magnetização com campo magnético aplicado para a série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com (a) $x = 0,25$, (b) $x = 0,50$ e (c) $x = 0,75$. Nas figuras (a) e (b) podemos observar que a direção de fácil magnetização é a direção $\langle 001 \rangle$ e na figura (c) para temperaturas menores que 5 K a direção de fácil magnetização é a $\langle 110 \rangle$ e após 5 K, a direção de fácil magnetização passa a ser a $\langle 001 \rangle$.

Fonte: O autor, 2023.

Essa diferença ocorre, pois, a expressão (77) para o cálculo da magnetização próxima do 0 K não considera a contribuição do CEC, em que este contribui para uma redução da magnetização próxima do 0 K. É possível observar também que com o aumento da concentração de Disprósio, essa diferença aumenta. Isso se deve ao fato da contribuição do CEC da sub-rede de Disprósio ser mais intensa que o CEC da sub-rede de túlio (8). A figura 22 apresenta a magnetização na direção do campo aplicado para a série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$ e campo aplicado nas direções

$\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ cuja intensidade é de $\mu_0 H = 2 T$.

Nas curvas (a), (b) e (c) da figura 22, podemos observar que à medida que se aumenta a concentração de Túlio, observa-se que a magnetização com campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$ para baixas temperaturas, é mais elevada com o aumento de (x) . A ideia chave do processo físico do sistema se dá pela alteração entre a interação de troca entre a sub-rede de Disprósio com ela mesma, com a sub-rede de Túlio e da interação de troca entre a sub-rede de túlio com ela mesma. Somado as interações de troca, os campos elétricos cristalinos de cada sub-rede e o campo magnético também participam dessa alteração. O parâmetro de troca da sub-rede de disprósio com ela mesma é maior do que os parâmetros de troca entre a sub-rede de túlio com ela mesma e da sub-rede de disprósio com a sub-rede de túlio. Dessa forma, podemos concluir que a interação de troca entre as sub-redes de disprósio é a interação de troca dominante. Já o CEC do Túlio produz um efeito no sistema de modo que este tende a fazer que a sub-rede de Túlio se alinhe na direção $\langle 110 \rangle$, que é a sua direção de fácil magnetização e o CEC do Disprósio produz um efeito no sistema de modo que este tende a fazer que a sub-rede de Disprósio se alinhe na direção $\langle 001 \rangle$, que é a sua direção de fácil magnetização. O campo magnético aplicado, que interage com os momentos magnéticos dos íons da rede para que estes estejam na mesma direção do campo magnético aplicado. Por fim, o aumento da temperatura, cuja influência no sistema é agitar termicamente o sistema, de modo que os momentos magnéticos dos íons se desalinhem e o sistema perca sua magnetização.

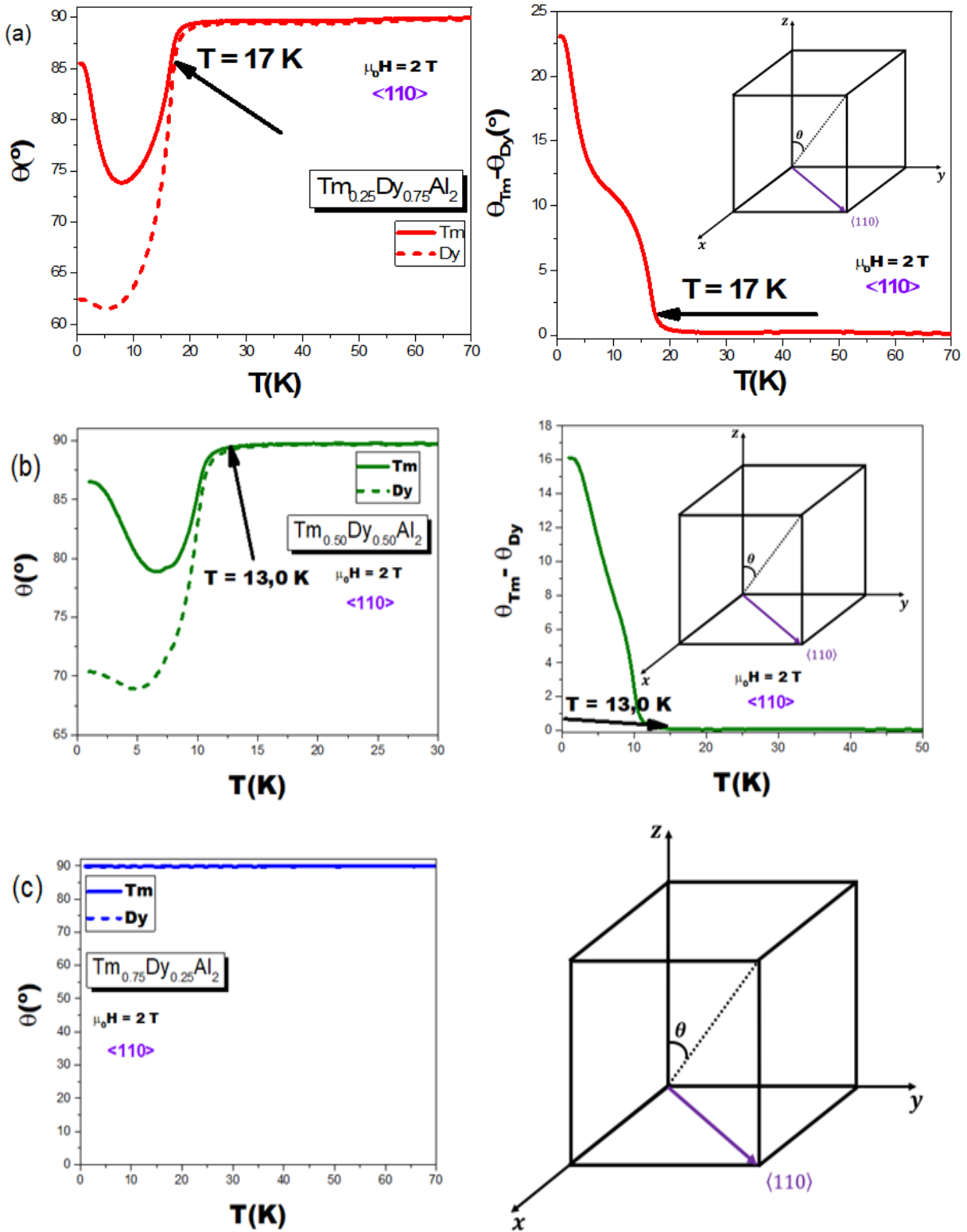
Entretanto, como a temperatura crítica do composto $TmAl_2$ é muito baixa, sua contribuição nessa “competição” é muito pequena, de modo que na análise dos gráficos acima, observamos que para $x = 0,25$, a direção $\langle 001 \rangle$ é a mais fácil de magnetizar e a direção $\langle 110 \rangle$ é a mais difícil de magnetizar, considerando valores de temperatura menor que T_c . Aumentando o valor de x para $x = 0,50$, a direção $\langle 001 \rangle$ continua sendo a direção mais fácil de magnetizar. A direção $\langle 110 \rangle$, entre as direções analisadas, se torna a segunda direção de mais fácil magnetização, considerando valores de temperatura menores que T_c . Entretanto, para temperaturas próximas dos $20 K$, a curva de magnetização em função da temperatura para a direção $\langle 110 \rangle$ e para a direção $\langle 111 \rangle$ tornam-se idênticas. Aumentando o valor de x para $x = 0,75$, a direção de fácil magnetização passa a ser a $\langle 110 \rangle$ para temperaturas até $5 K$. Após esse valor de temperatura, a direção $\langle 001 \rangle$ volta a ser a direção de fácil magnetização. Para

temperaturas próximas de 10 K, a magnetização em função da temperatura para as direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ tornam-se idênticas. Para enriquecer esta discussão, simulamos os resultados de ângulo polar obtido pela expressão (71) para cada sub-rede com campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, em função da temperatura, que estão apresentados a seguir pelas figuras 23 e 24.

Mantendo constante o valor de campo magnético aplicado de 2 T ao sistema, dos resultados da magnetização em função da temperatura apresentado nos gráficos da figura 22, ao compararmos com os resultados das figuras 23 e 24, que para $x = 0,25$ (figuras 23 (a) e 24 (a)) com campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$, o sistema se alinha com o campo na temperatura de 17 K e com campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$ o sistema se alinha com o campo na temperatura de 24,7 K. Como a concentração de Disprósio é alta na rede total e a sua direção de fácil magnetização é a $\langle 001 \rangle$, há uma influência no alinhamento dos momentos magnéticos dos íons da rede quando o campo magnético está aplicado na direção $\langle 111 \rangle$ se comparado com a direção $\langle 110 \rangle$. Ainda é possível observar no gráfico da figura 23 (a) que, para temperaturas maiores que 0 K e menores que a temperatura em que as sub-redes estão alinhadas com o campo magnético externo, o vetor magnetização da sub-rede de Túlio inicialmente se aproxima da sub-rede de Disprósio, se afastando da direção do campo, para depois as duas se aproximarem da direção do vetor magnetização da sub-rede de Disprósio até se alinharem com o campo magnético aplicado. Isso ocorre pois o CEC do Disprósio, juntamente com a interação de troca entre as sub-redes de disprósio, é mais intensa quando comparados com as sub-redes de Túlio, de modo que as sub-redes de Disprósio são dominantes no sistema.

Para $x = 0,50$, observa-se no gráfico da figura 23 (b) que o alinhamento da magnetização do sistema ao campo magnético aplicado, ocorre na temperatura de 13 K, se o campo estiver aplicado na direção $\langle 110 \rangle$, cuja direção representa o valor para $\theta = 90^\circ$. Para o campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, cuja direção representa o valor para $\theta = 54,5^\circ$, a orientação das sub-redes com o campo magnético aplicado ocorre a uma temperatura de 17,4 K, como apresenta o resultado gráfico da figura 24 (b).

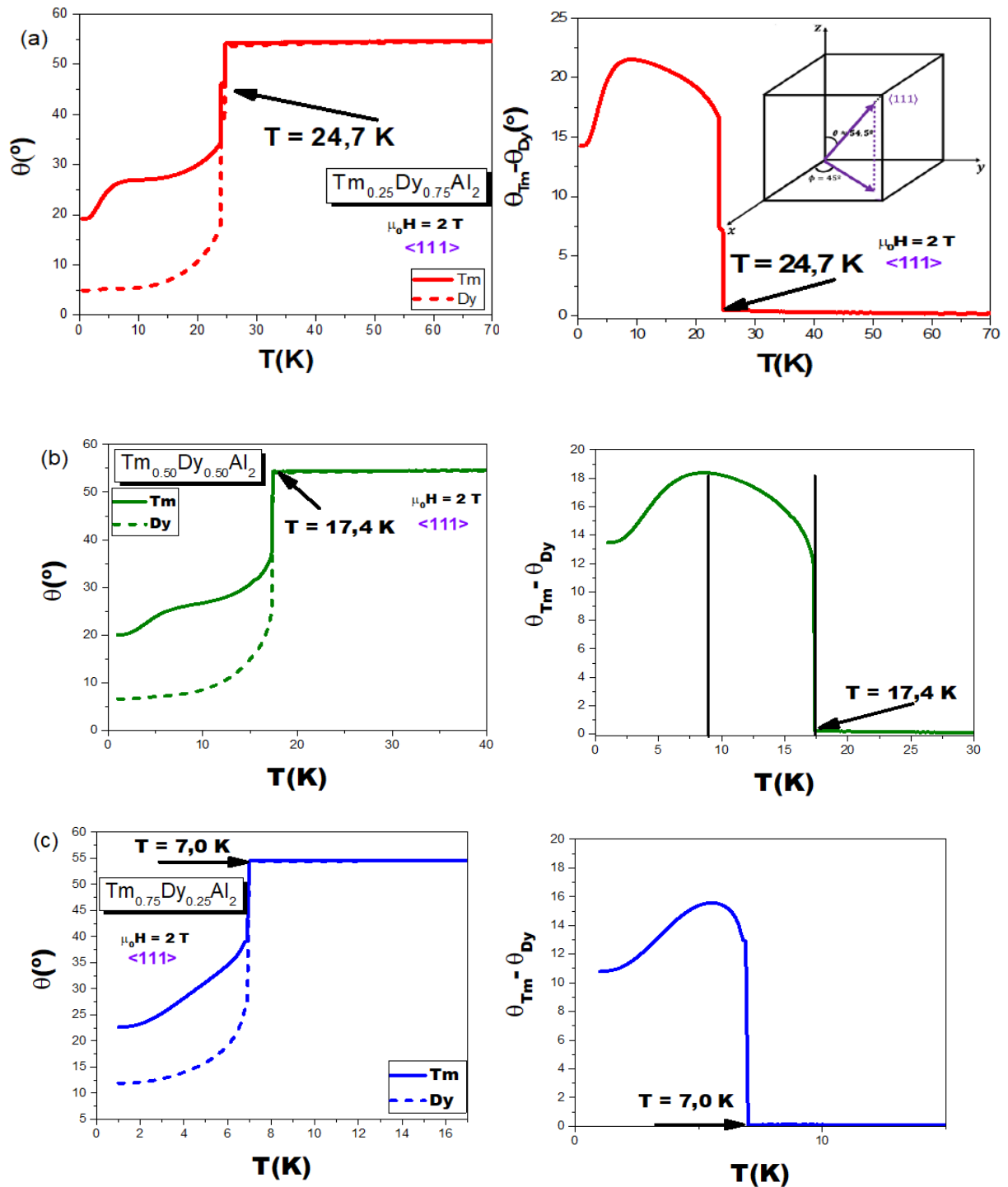
Figura 23 – Ângulo polar em função da temperatura para os compostos da série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $\mu_0 H = 2 T$ aplicado na direção $\langle 110 \rangle$.



Legenda: Curvas referentes ao ângulo polar de cada sub-rede em função da temperatura para (a) $x = 0,25$, (b) $x = 0,50$ e (c) $x = 0,75$ e $\mu_0 H = 2 T$ na direção $\langle 110 \rangle$. Com o aumento de x , a temperatura de orientação de spin com o campo magnético aplicado (T_{SR}) se torna cada vez menor, atingindo o alinhamento a qualquer temperatura para $x = 0,75$.

Fonte: O autor, 2023.

Figura 24 – Ângulo polar em função da temperatura para os compostos da série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $\mu_0 H = 2 T$ aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.



Legenda: Curvas referentes ao ângulo polar de cada sub-rede em função da temperatura para (a) $x = 0,25$, (b) $x = 0,50$ e (c) $x = 0,75$ com $\mu_0 H = 2 T$ na direção $\langle 111 \rangle$. Com o aumento da concentração de disprósio, a temperatura de orientação dos momentos magnéticos com o campo magnético aplicado (T_{SR}) sofre um aumento em $x = 0,50$ e diminui novamente em $x = 0,75$.

Fonte: O autor, 2023.

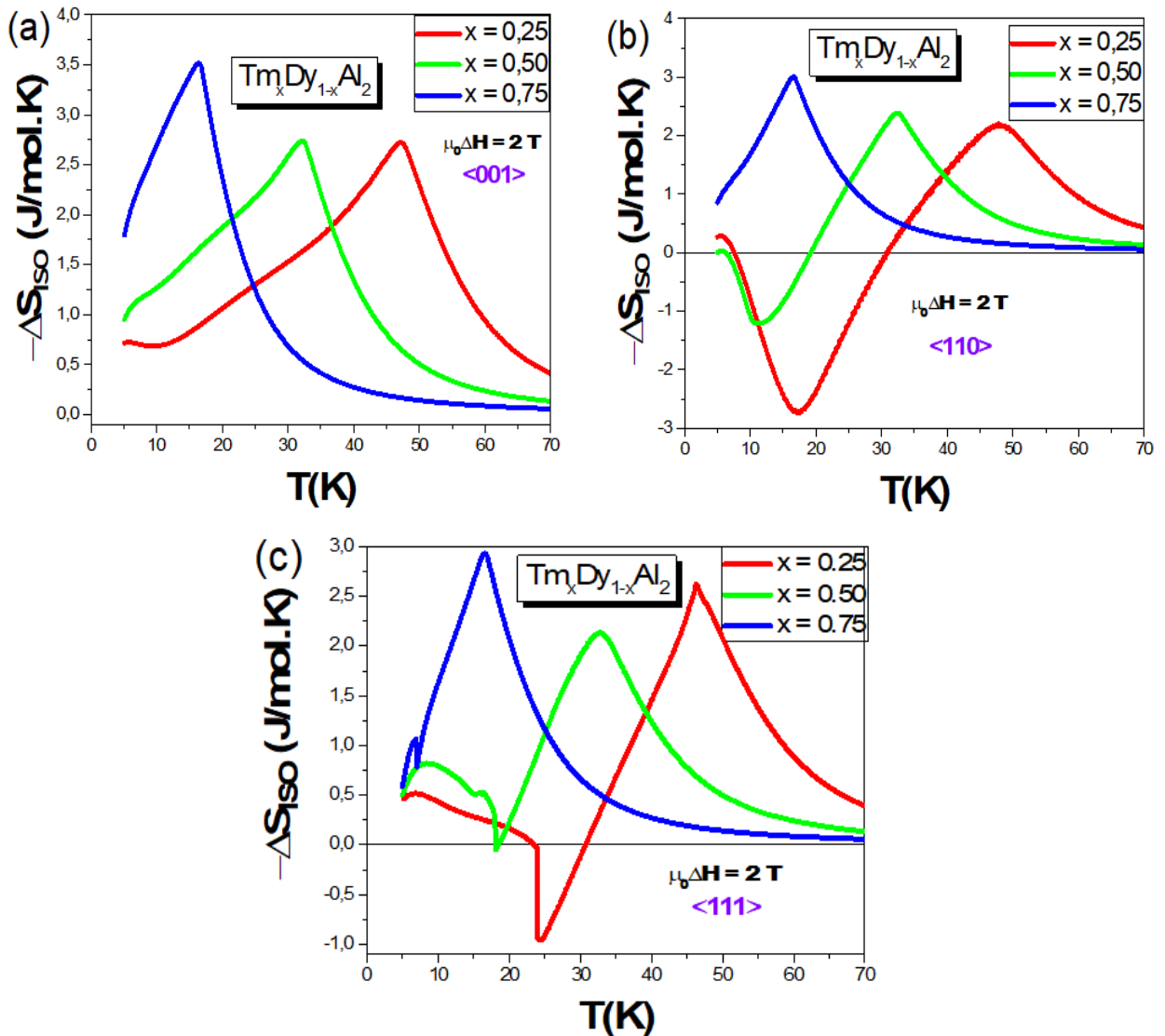
Novamente aqui, a para o campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$ e para temperaturas maiores que 0 K e menores que a temperatura em que as sub-redes estão alinhadas com o campo magnético externo, o vetor magnetização da sub-rede de Túlio inicialmente se aproxima da sub-rede de Disprósio, se afastando da direção do campo, para depois as duas se aproximarem da direção do vetor magnetização da sub-rede de Disprósio até se alinharem com o campo magnético aplicado cuja causa ocorre pelo mesmo motivo descrito para $x = 0,25$. Para $x = 0,75$, observa-se no gráfico da figura 23 (c) que o sistema já está alinhado ao campo magnético aplicado em toda faixa de temperatura.

Para o campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, a orientação das sub-redes com o campo magnético aplicado ocorre a uma temperatura de $7,0 K$, como apresenta o resultado gráfico da figura 24 (c). Observa-se com a comparação dos gráficos das figuras 23 (a), (b) e (c), que a temperatura em que as sub-redes estão alinhadas com o campo magnético externo diminuiu com o aumento da concentração de Túlio. Esse comportamento era esperado pois com o aumento da concentração de Túlio essa orientação com o campo externo ocorreria em temperaturas cada vez mais baixas para campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$, como observado, ou seja, com o aumento de x aumenta a influência do sistema $TmAl_2$ na rede total.

Comparando os resultados apresentados pelos gráficos das figuras 24 (a), (b) e (c), a temperatura em que as sub-redes estão alinhadas com o campo magnético externo aumenta para $x = 0,50$ e volta a diminuir para $x = 0,75$. Observa-se também nesses resultados que para $x = 0,50$, a sub-rede de túlio afasta-se da sub-rede de disprósio até temperaturas próximas a $\sim 9K$ e após essa temperatura elas voltam a se aproximar até que haja o alinhamento com o campo magnético aplicado.

Esse efeito é considerado anômalo, pois era esperado que esse alinhamento acontecesse a temperaturas bem próximas da temperatura em que as sub-redes estão alinhadas com o campo magnético externo. Repare que este efeito anômalo também ocorre em $x = 0,75$. Com essa análise dos resultados apresentados nas figuras 22, 23 e 24, conclui-se que, basicamente, o campo cristalino devido a sub-rede de Disprósio é mais dominante na alteração mencionada acima, quando comparado ao campo cristalino devido a sub-rede de Túlio, já que com aumento de (x) no sistema, praticamente a direção de fácil magnetização continua sendo a direção $\langle 001 \rangle$.

Figura 25 – $(-\Delta S_{ISO} \times T)$ para os compostos $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $\mu_0\Delta H = 2 T$.



Legenda: A variação isotérmica da entropia em função da temperatura para série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$ com $\mu_0\Delta H = 2 T$ aplicado na direção (a) $\langle 001 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$ e (c) $\langle 111 \rangle$. Os máximos dessas curvas correspondem a temperatura crítica T_c . Os mínimos das curvas estão associados a reorientação do sistema na direção do campo magnético externo. O aumento da concentração de Túlio provoca em uma redução da temperatura crítica e o alinhamento com o campo magnético externo ocorre em temperaturas cada vez menores.

Fonte: O autor, 2023.

Para o sistema $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com campo magnético aplicado igual a $2 T$, ainda comparamos os resultados da variação de entropia e da variação adiabática de temperatura, em função da temperatura, para os valores de $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$ com campo magnético aplicado na direção $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Estes resultados são apresentados nas figuras 25 e 26.

Os resultados expressos na figura 25 representam a variação isotérmica de entropia em função da temperatura para o composto $Tm_xDy_{1-x}Al_2$, com $x =$

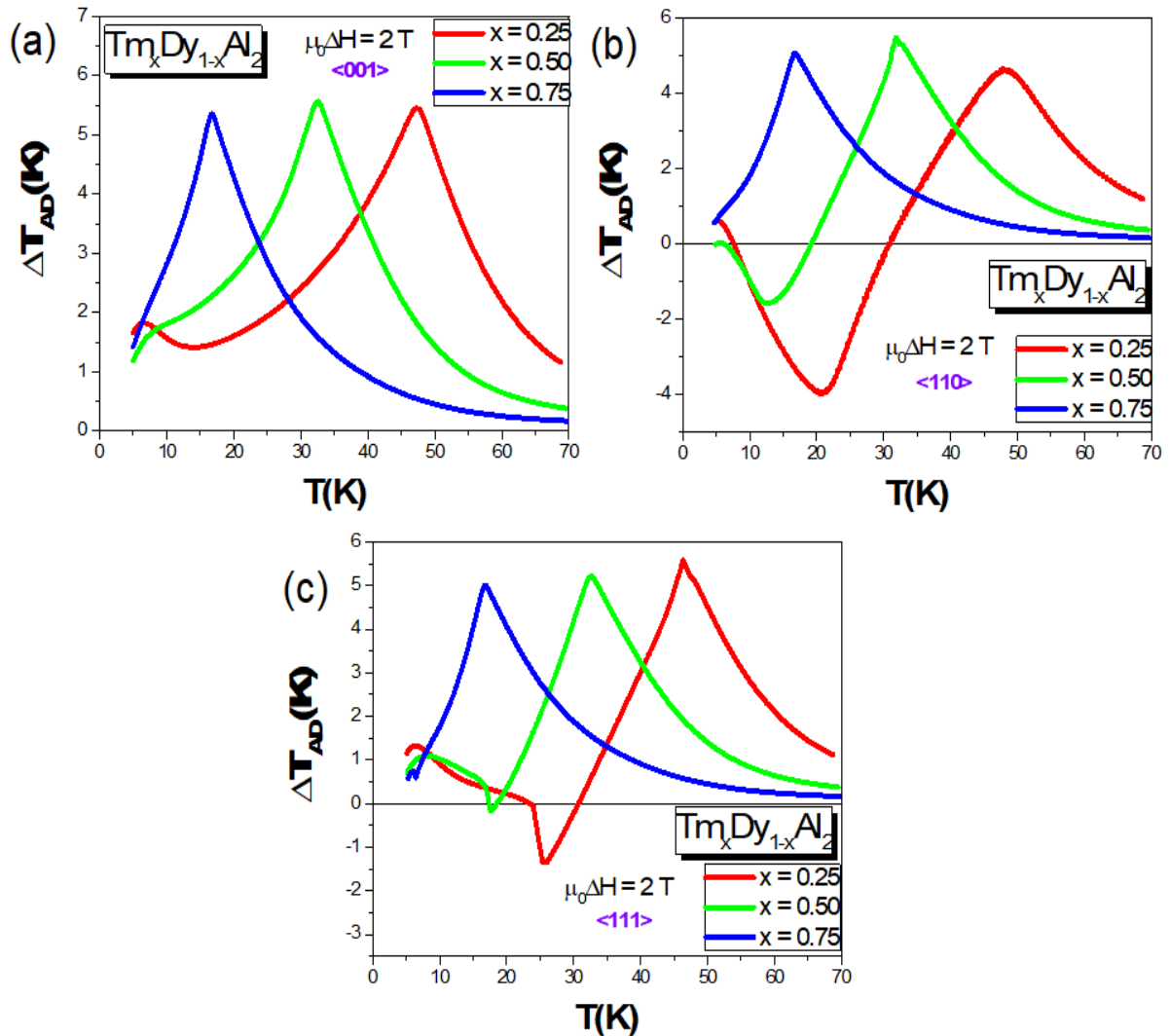
0,25, 0,50 e 0,75 e com variação do módulo do campo magnético em 2 T aplicado nas direções (a) $\langle 001 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$ e (c) $\langle 111 \rangle$.

A primeira análise que podemos fazer destes resultados, referem-se ao ponto máximo de cada uma dessas curvas, cuja temperatura representa a temperatura crítica de cada um dos compostos. O gráfico da figura 27 a seguir indica os valores máximos da variação isotérmica de entropia para cada direção de campo magnético aplicado da série $Tm_xD_{1-x}Al_2$, com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$.

Comparando os valores máximos da variação de entropia em função da temperatura para $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$, observa-se que quando o campo magnético aplicado está na direção $\langle 001 \rangle$, temos os maiores valores dos picos para $-\Delta S_{ISO}$ para as 3 concentrações de Túlio, ratificando, o que foi discutido nos gráficos de magnetização, que a direção $\langle 001 \rangle$ é a direção de fácil magnetização para o sistema $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$.

Se analisarmos a relação de Maxwell para a variação isotérmica de entropia ($-\Delta S_{ISO}$) expressa pela equação (2), os gráficos da magnetização em função da temperatura representado pela figura 22, veremos que o efeito inverso que apresenta os gráficos das figura 25 (b) para $x = 0,25$ e $x = 0,50$, (c) para $x = 0,25$ e na figura 26 (b) para $x = 0,25$ e $x = 0,50$, (c) para $x = 0,25$, estão diretamente ligados com a alteração entre o campo elétrico cristalino de cada uma das sub-redes, o campo magnético externo e a interação de troca. Para $x = 0,25$ (figura 25 – (b)) e campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$, e na faixa de temperatura de ~ 6 K a ~ 30 K, o valor de $-\Delta S_{ISO} < 0$, portanto, fazendo a análise da relação de Maxwell para o EMC (equação 12), a inclinação da curva de magnetização em função da temperatura aumenta neste intervalo, e temos, portanto, o EMC inverso. Para valores de temperatura acima de ~ 30 K, $-\Delta S_{ISO} > 0$, e, novamente, analisando a relação de Maxwell para o EMC (equação 12), a inclinação da curva de magnetização em função da temperatura diminui neste intervalo, dessa forma, o EMC é direto.

Figura 26 – $\Delta T_{AD} \times T$ para compostos da série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $\mu_0\Delta H = 2 T$.



Legenda: A variação adiabática da temperatura em função da temperatura para série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$ com $\mu_0\Delta H = 2 T$ aplicado na direção (a) $\langle 001 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$ e (c) $\langle 111 \rangle$. Os máximos dessas curvas correspondem a temperatura crítica T_C . Os mínimos das curvas estão associados a reorientação do sistema na direção do campo magnético externo. O aumento da concentração de Túlio provoca em uma redução da temperatura crítica e o alinhamento com o campo magnético externo ocorre em temperaturas cada vez menores.

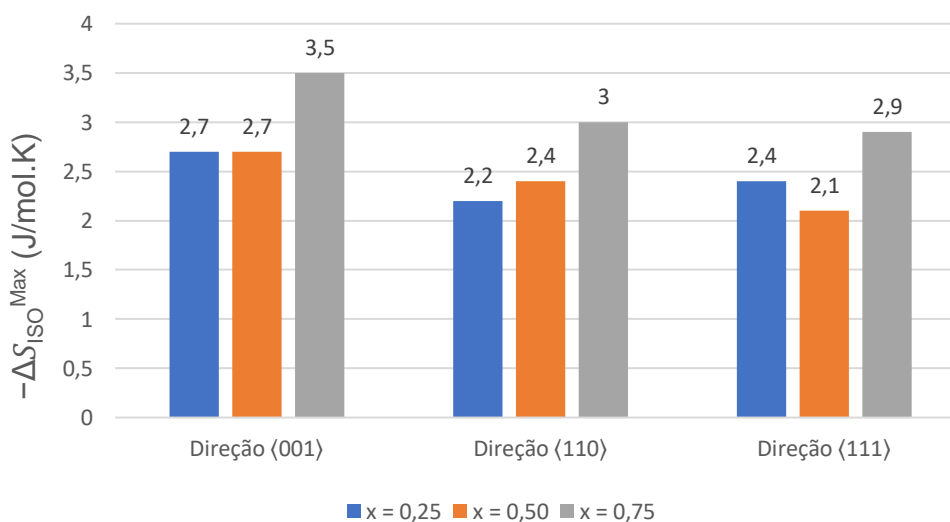
Fonte: O autor, 2023.

Ainda discutindo o resultado gráfico da figura 25 – (b) para $x = 0,50$ e campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$, para temperaturas de $\sim 6 K$ até $\sim 19 K$, novamente temos o efeito inverso e a partir de $19 K$ o EMC é direto. Para $x = 0,25$ e campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$ (figura 25 – (c)), o efeito magnetocalórico é inverso ($-\Delta S_{ISO} < 0$), para intervalos de temperatura entre $\sim 10 K$ até $\sim 31 K$ e após $31 K$, o EMC volta é direto. Para os outros resultados, o EMC é direto em toda faixa de temperatura estudada.

Os resultados da figura 26 representam a variação adiabática de temperatura

em função da temperatura para o composto $Tm_xD_{1-x}Al_2$, com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$ e com módulo de 2 T para o campo magnético aplicado e a direção do campo aplicado, são, respectivamente, as direções $\langle 001 \rangle$ (a), $\langle 110 \rangle$ (b) e $\langle 111 \rangle$ (c). Nos resultados apresentados pela figura 26, veremos que o efeito inverso ($\Delta T_{AD} < 0$) é observado nos resultados gráficos das figuras 26 (b) para $x = 0,25$ na faixa de temperatura de $\sim 10 K$ até $\sim 31 K$ e, para $x = 0,50$, na faixa de temperatura de $\sim 10 K$ até $\sim 19 K$, considerando o campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. Para o campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$ (figura 26 – (c)), o EMC é inverso para $x = 0,25$ na faixa de temperatura de $\sim 10 K$ até ~ 31 . Para os outros resultados, o EMC é direto ($\Delta T_{AD} > 0$). Analisando a relação de Maxwell, considerando a variação adiabática de temperatura expressa pela equação (3), nas regiões em que temos um EMC inverso, implica que o termo $\left(\frac{1}{C_P}\right)\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H > 0$. Já nas faixas de temperatura em que o EMC é direto, o termo $\left(\frac{1}{C_P}\right)\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H < 0$.

Figura 27 – Comparação entre os máximos valores da variação isotérmica de entropia para a série de compostos $Tm_xDy_{1-x}Al_2$.



Legenda: Nesta figura comparamos os valores máximos da variação isotérmica de entropia para variação de campo magnético igual a 2 T aplicado nas direções $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ para a série de compostos $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$.

Fonte: O autor, 2023.

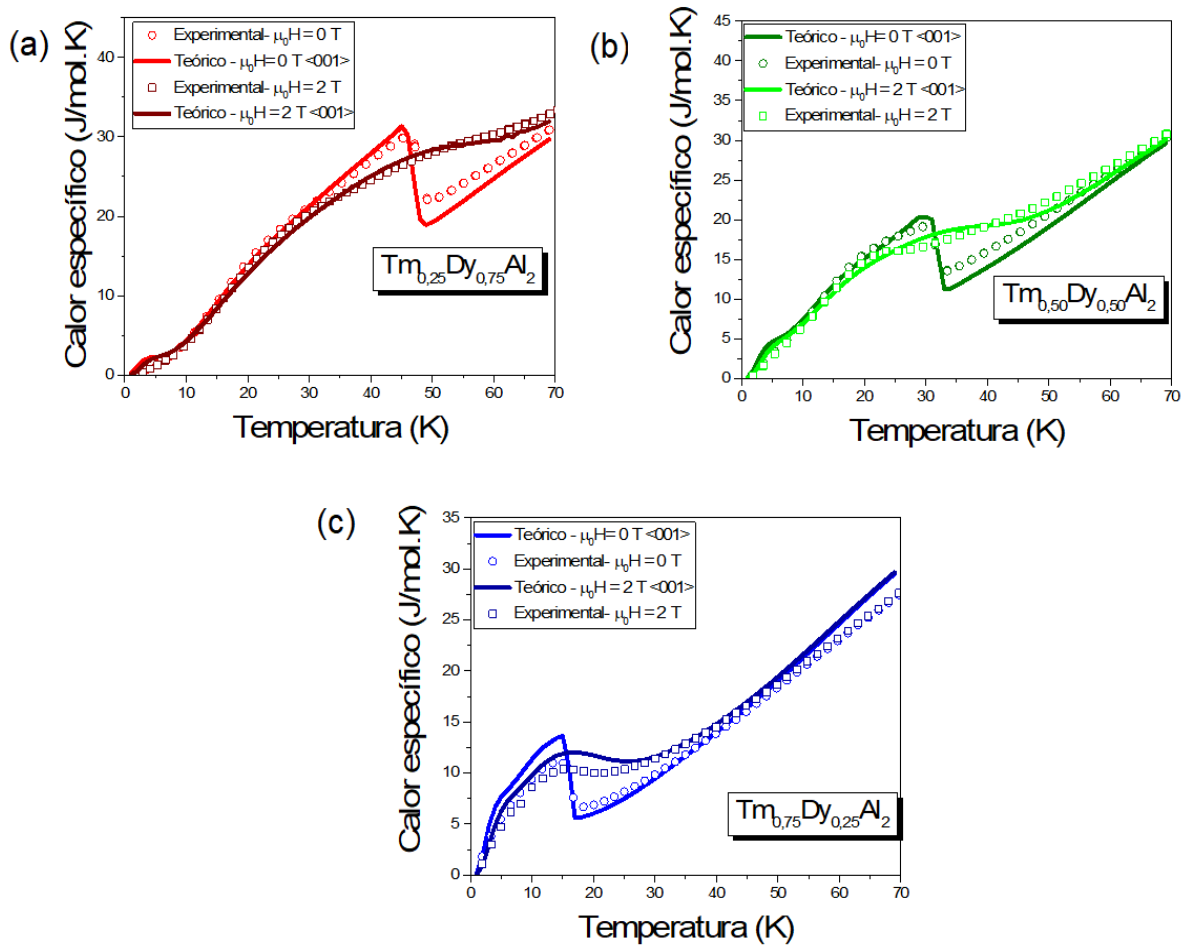
Com o modelo descrito neste trabalho, foi possível descrever o comportamento magnético dos dados experimentais do trabalho de A.Phatak et al (15). As amostras estudadas são policristalinas e o nosso modelo trabalha com monocristais. Devido à

forte influência de Disprósio na série de compostos, esperávamos que os resultados teóricos das grandezas magnetocalóricas, que concordariam com estas mesmas grandezas experimentais, fossem aqueles obtidos com campo magnético aplicado na direção de fácil magnetização dessa série ($\langle 001 \rangle$), o que veremos a seguir, se mostrou uma conclusão satisfatória. A seguir, apresentaremos os resultados de comparação da simulação computacional para o sistema $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$ com os resultados experimentais de A.Phatak et al (15) para as curvas $C_p \times T$ com $\mu_0H = 0 T$ e $\mu_0H = 2 T$ (figura 28) e $-\Delta S_{iso} \times T$, para $\mu_0\Delta H = 2 T$ (figura 29). Já os resultados experimentais para $-\Delta S_{iso} \times T$ foram obtidos utilizando os resultados experimentais de calor específico em função da temperatura.

Analisando os resultados gráficos para as curvas de calor específico versus temperatura para a série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ (figura 28) com $\mu_0H = 0 T$ e $\mu_0H = 2 T$, temos que os resultados teóricos foram obtidos utilizando a expressão (16) e para obter a temperatura de Debye (θ_D), utilizamos a interpolação para o comportamento da temperatura de Debye em função da temperatura para a série RAl_2 descrito por N.A. de Oliveira e P.J. Von Ranke em 2010 (62). Com o ajuste de θ_D utilizando as expressões (74) e (16), obtivemos os comportamentos de calor específico versus temperatura para a série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ descritos nas figuras 28 (a), (b) e (c).

É possível observar nos resultados descritos pela figura 28, que tanto para $\mu_0H = 0 T$ e $\mu_0H = 2 T$, com o campo magnético aplicado na direção $\langle 001 \rangle$ para o resultado teórico, que os pontos referentes aos dados experimentais para as curvas de calor específico são bem próximo ao obtido pelo modelo teórico. É importante destacar também que para campo nulo, obtemos uma boa descrição da transição experimental para a mudança de fase ferromagnética-paramagnética que ocorre na temperatura crítica (T_C) e que esses valores concordam com os resultados apresentados pelo gráfico da figura 21. Ainda analisando o gráfico da figura 28, observamos que com o aumento da concentração de Tm na rede total, a temperatura crítica do sistema diminui, estando mais próximo da temperatura crítica do $TmAl_2$.

Figura 28 - Comparação teórica-experimental para calor específico versus temperatura para série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$.

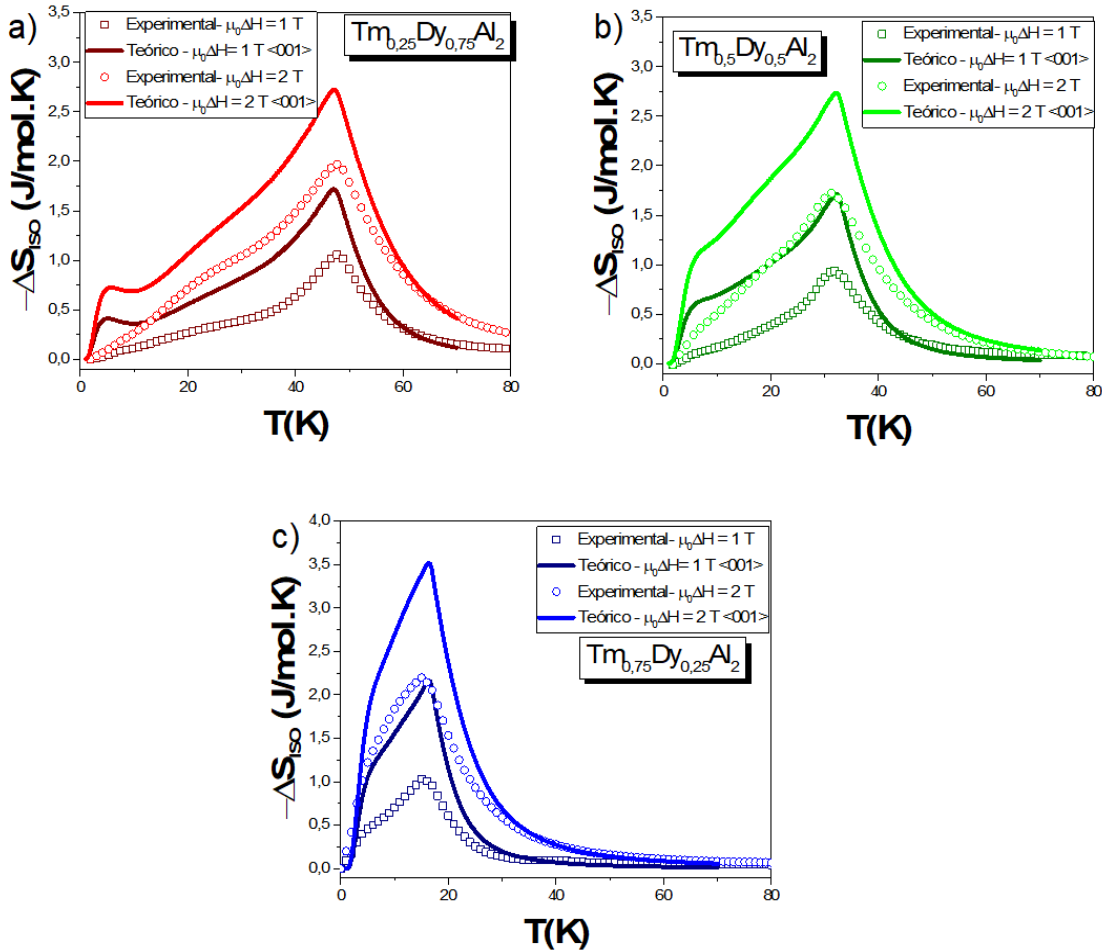


Legenda: Curvas referentes ao calor específico versus temperatura para (a) $x = 0,25$, (b) $x = 0,50$ e (c) $x = 0,75$ com campo magnético nulo e campo magnético de intensidade $2T$. As linhas contínuas referem-se as curvas teóricas e as curvas representadas em pontos referem-se aos dados experimentais.

Fonte: O autor, 2023.

Analisando os gráficos da figura 29 que se referem a comparação dos resultados teóricos com os resultados experimentais para $-\Delta S_{iso} \times T$ com $x = 0,25$ (a), $x = 0,50$ (b) e $x = 0,75$ (c), observamos primeiramente que os dados experimentais são valores menores que os resultados teóricos obtidos. Esse fato está diretamente ligado ao fato das amostras experimentais serem policristalinas e o nosso modelo refere-se a sistemas de monocristais. Contudo, mesmo com as limitações do modelo, conseguimos representar a temperatura crítica dos compostos da série. Os resultados experimentais foram bem descritos pelo modelo com campo aplicado na direção $\langle 001 \rangle$, pois, como a influência da sub-rede de disprósio no sistema é bem considerável, de modo que a direção de fácil magnetização é a direção $\langle 001 \rangle$.

Figura 29 - Comparação teórica-experimental para $-\Delta S_{iso} \times T$ para série $Tm_x Dy_{1-x} Al_2$.



Legenda: Curvas referentes a variação isotérmica de entropia para (a) $x = 0,25$, (b) $x = 0,50$, (c) $x = 0,75$. As linhas contínuas referem-se as curvas teóricas e as curvas representadas em pontos referem-se aos dados experimentais.

Fonte: O autor, 2023.

Como resultado deste estudo, fomos capazes de modelar propriedades magnetotérmicas e magnetocalóricas da série de compostos $Tm_x Dy_{1-x} Al_2$ com $x = 0,25, 0,5$ e $0,75$ usando um hamiltoniano que inclui contribuições do efeito Zeeman, interações de troca (na aproximação do campo médio) e campo elétrico cristalino. Além das discrepâncias observadas nos valores de $-\Delta S_{iso}$, os comportamentos gerais e as temperaturas críticas estão em boa concordância com os valores experimentais. A partir das dependências de temperatura das orientações dos momentos magnéticos dos lantanídeos na presença de campo magnético foi possível demonstrar como ocorre a reorientação do spin para cada sub-rede magnética individualmente, bem como mostrar como ambas as sub-redes estão acopladas entre si e,

consequentemente, como o acoplamento influencia o efeito magnetocalórico. Vale ressaltar que há um trabalho em andamento para reproduzir teoricamente a reorientação de spin observada experimentalmente no calor específico de ligas ricas em Tm com $x > 0,85$ (15). Aparentemente, os momentos magnéticos da sub-rede $TmAl_2$ são inclinados em uma fase ferromagnética estável abaixo de 3 K como descrito por Purwins et al (63).

Cabe ainda destacar que esta discussão teórica e comparação experimental da série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ com $x = 0,25, 0,5$ e $0,75$ produziu trabalho com publicação do artigo “*Magneto-thermal properties of $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75)*” (64).

3.2.2 Resultados do efeito magnetocalórico no composto intermetálico $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,25$ e $0,50$)

Este sistema é formado por dois compostos terra-rara, de modo que aplicando a expressão (65) e (66), os hamiltonianos de cada sub-rede magnética serão escritos da seguinte forma:

$$\mathcal{H}^{Ho} = - \left[\mu_B g^{Ho} \mu_0 \vec{H} + \frac{1}{\mu_B} \left(\frac{\lambda^{Ho-Ho}}{g^{Ho}} \vec{M}^{Ho} + \frac{\lambda^{Ho-Dy}}{g^{Dy}} \vec{M}^{Dy} \right) \right] \vec{J}^{Ho} + \mathcal{H}_{CC}^{Ho}, \quad (77)$$

$$\mathcal{H}^{Dy} = - \left[\mu_B g^{Dy} \mu_0 \vec{H} + \frac{1}{\mu_B} \left(\frac{x \cdot \lambda^{Dy-Dy}}{g^{Dy}} \vec{M}^{Dy} + \frac{\lambda^{Ho-Dy}}{g^{Ho}} \vec{M}^{Ho} \right) \right] \vec{J}^{Dy} + \mathcal{H}_{CC}^{Dy}, \quad (78)$$

em que λ^{Dy-Dy} é o parâmetro de troca do sistema $DyAl_2$ como apresenta a tabela (5). A tabela (7) e a figura (30) apresentam os parâmetros de troca (e o comportamento) λ^{Ho-Ho} , λ^{Ho-Dy} e λ^{Dy-Dy} para cada uma das concentrações de Disprósio na rede total (x).

Tabela 7 – Parâmetros de troca do composto $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$

x	λ^{Ho-Ho} (meV)	λ^{Ho-Dy} (meV)	λ^{Dy-Dy} (meV)
0,00	0,118	0,000	0,000
0,05	0,095	0,059	0,013
0,10	0,010	0,063	0,026
0,15	0,102	0,063	0,039
0,25	0,097	0,071	0,064
0,50	0,050	0,092	0,129

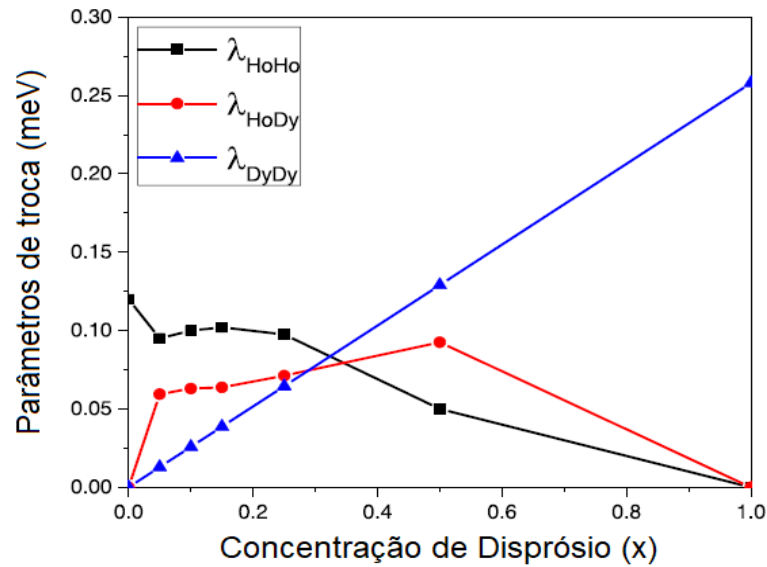
Legenda: Parâmetros de troca para cada um dos valores de x .
Fonte: O autor, 2023.

Neste trabalho, o objetivo é descrever teoricamente o comportamento magnético deste sistema e descrever os resultados experimentais descritos por M. Khan, K. Gschneidner e V. Pecharsky em 2011 (13) para os compostos $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$, com $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,25$ e $0,50$.

Para o ajuste dos valores de T_C descritos experimentalmente (13), os parâmetros de troca ajustados estão apresentados na tabela 7. Os valores de g^{Ho} , g^{Dy} , \vec{j}^{Ho} e \vec{j}^{Dy} são retirados da figura 5 enquanto as constantes dos hamiltonianos de campo cristalino \mathcal{H}_{CC}^{Tm} e \mathcal{H}_{CC}^{Dy} estão na tabela 5 e os eixos de magnetização para indicar a direção inicial dos valores de \vec{M}^{Ho} e \vec{M}^{Dy} estão descritas na tabela 6. Para a sub-rede de hólmio a direção do valor inicial da magnetização utilizada no método auto consistente foi a $\langle 110 \rangle$ para $T < 20 K$ e $\langle 100 \rangle$ para $T > 20 K$ e para a sub-rede de disprósio, direção inicial da magnetização foi a $\langle 100 \rangle$.

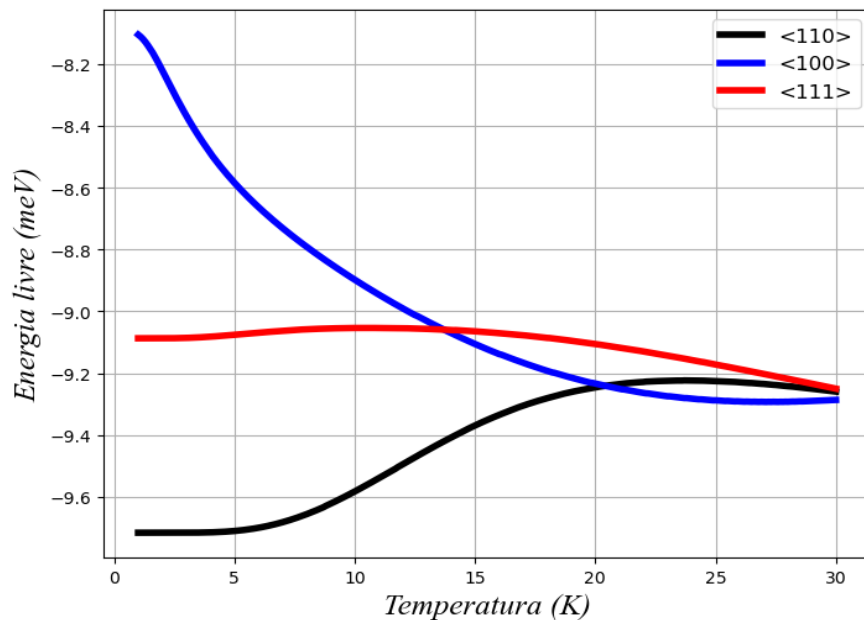
Para $x = 0,00$, o composto é o $HoAl_2$, que possui uma reorientação de spin a campo nulo em torno de $20 K$, como descrevem os autores (13). Há uma mudança na direção de fácil magnetização do composto $HoAl_2$, de modo que, para $T < 20 K$ a direção de fácil magnetização é a $\langle 110 \rangle$ e em $T > 20 K$, é a direção $\langle 100 \rangle$. Para reproduzir esses resultados, adotamos duas estratégias. A primeira descrita por V. Sousa, et al (17), que mostrou que em, $T = 20 K$, há uma mudança na energia livre, a campo nulo, para o composto $HoAl_2$, de modo que a direção $\langle 100 \rangle$, passa a ter uma energia livre menor que a direção $\langle 110 \rangle$ para $T > 20 K$. Em $T < 20 K$, a energia livre para a direção é menor que a direção $\langle 100 \rangle$ (figura 31). Dessa forma, para temperaturas menores que $20 K$, o valor inicial da magnetização da sub-rede que descreve o Hólmio é a direção $\langle 110 \rangle$. Para temperaturas maiores que $20 K$, o valor inicial da magnetização da sub-rede que descreve o hólmio é a direção $\langle 100 \rangle$.

Figura 30– Comportamento dos parâmetros de troca do composto $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$.



Legenda: Curvas referentes ao comportamento dos parâmetros de troca do composto $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$. O padrão linear para o parâmetro de troca λ_{DyDy} deve-se ao fato para a modelagem das temperaturas críticas e temperaturas críticas da série $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$.
Fonte: O autor, 2023.

Figura 31 – Energia livre para o composto $HoAl_2$ a campo nulo calculada nas principais direções de uma simetria cúbica.



Legenda: Para $T < 20 K$, a direção $\langle 110 \rangle$ possui a menor energia livre. Para $T > 20 K$, a menor energia livre passa a ser a da direção $\langle 100 \rangle$, mostrando a transição de spin a campo nulo.
Fonte: DE SOUZA, 2016, p.7. Adaptado pelo autor.

A outra estratégia adotada aqui para o desenvolvimento deste trabalho foi tratar o composto $HoAl_2$, com duas sub-redes, sendo uma considerada virtual. Para obtermos a transição de spin a campo nulo, uma das sub-redes deve ter seu valor inicial da magnetização na direção $\langle 110 \rangle$ e a outra na direção $\langle 100 \rangle$. As concentrações de cada uma das sub-redes na rede total, são arbitrárias.

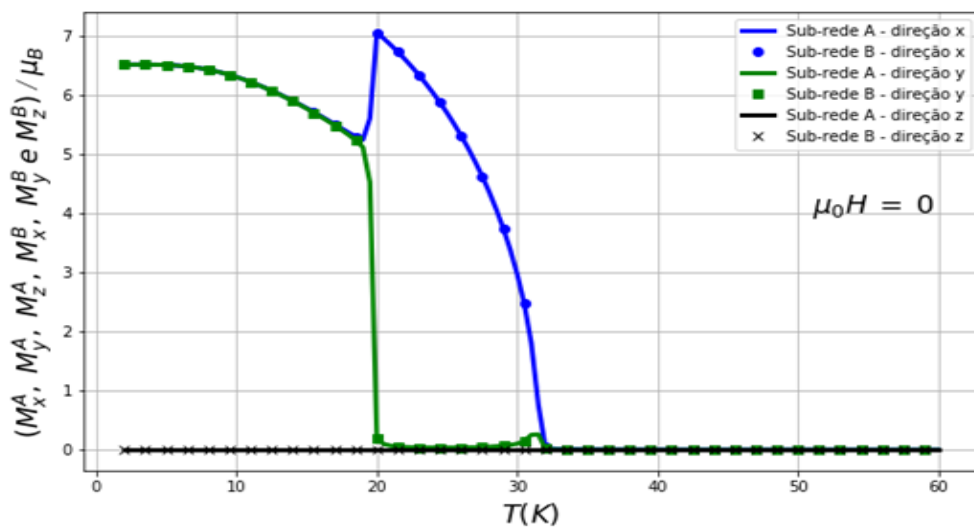
Os parâmetros de troca das sub-redes são $\lambda^{Ho_1-Ho_1} = \lambda^{Ho_2-Ho_2} = \lambda_1$ e $\lambda^{Ho_1-Ho_2} = \lambda^{Ho_2-Ho_1} = \lambda_2$, que devem satisfazer a seguinte relação:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = 0,118 \text{ meV}, \quad (79)$$

em que λ_1 e $\lambda_2 > 0$ e $0,118 \text{ meV}$ é o parâmetro de troca $HoAl_2$ utilizando uma sub-rede como foi feito por Souza (60) e como apresentado na tabela 5.

Com essa estratégia de uma sub-rede virtual adicional, conseguimos obter reorientação de spin a campo nulo de modo espontâneo, sem a necessidade de mudar o valor inicial da magnetização para temperaturas maiores que 20 K. Os resultados gráficos apresentados descritos nas figuras 32 e 33 mostram como funciona esse mecanismo de uma sub-rede virtual de $HoAl_2$.

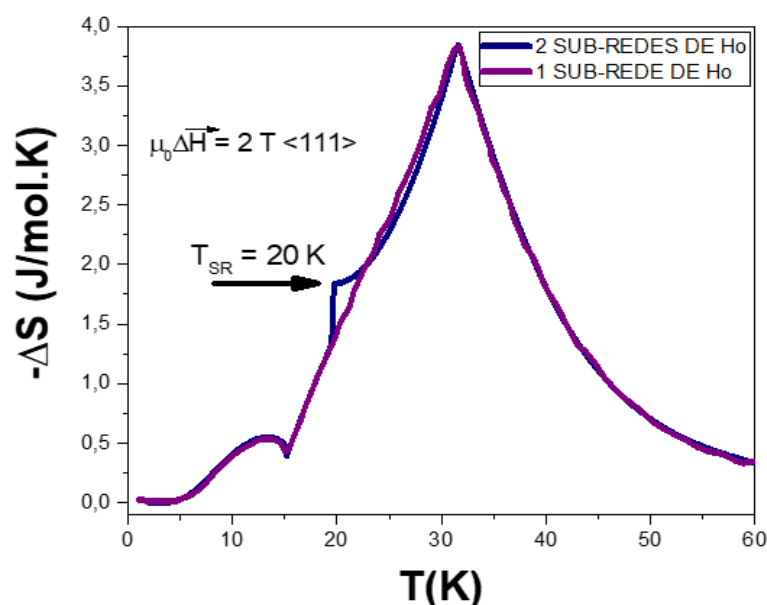
Figura 32 – Componentes de magnetização, a campo nulo, das sub-redes de $HoAl_2$ para o modelo de duas sub-redes de hólmio.



Legenda: Podemos observar que adicionando uma sub-rede virtual de $HoAl_2$, esta é idêntica a sub-rede real de $HoAl_2$, em que na temperatura de 20 K, a componente y de ambas a sub-rede vai a zero de forma descontínua.

Fonte: O autor, 2023.

Figura 33 – Comparação entre os resultados de $-\Delta S_{iso} \times T$ para $\mu_0 \Delta H = 2 T$ aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, para uma sub-rede de $HoAl_2$ e duas sub-redes de $HoAl_2$.



Legenda: Os resultados para uma sub-rede foram retirados de Souza (48). Ambos os dados são idênticos, contudo, é possível observar que adicionando uma sub-rede virtual de $HoAl_2$, obtemos a reorientação de spin em 20 K.
Fonte: O autor, 2023.

Podemos observar na figura 32 que as componentes x e y das magnetizações a campo nulo são idênticas até 20 K, indicando que o sistema está alinhado na direção $\langle 110 \rangle$ (pois $M_z^A = M_z^B = 0$ em toda faixa de temperatura), sendo esta a direção de fácil magnetização. Na temperatura de 20 K, há uma transição de 1ª ordem, de modo que a componente y da magnetização vai a zero e a única componente não nula da magnetização para cada sub-rede é a componente x . Podemos observar ainda no resultado descrito graficamente pela figura 32, que as sub-redes A e B de $HoAl_2$, são idênticas, mesmo introduzindo um valor inicial da magnetização diferente para cada uma delas. Portanto, o acréscimo desta segunda sub-rede, virtual, para esse sistema auxilia no tratamento estatístico para que a reorientação de spin a campo nulo ocorra sem a necessidade da mudança do valor inicial da magnetização na temperatura de 20 K.

No resultado apresentado pela figura 33, mostramos o resultado teórico da variação isotérmica de entropia versus temperatura para o composto $HoAl_2$, utilizando duas sub-redes (uma delas virtual) e uma sub-rede sem alterar o valor inicial da magnetização, sendo este último retirado de Souza (60). É possível observar que os resultados são idênticos, exceto na temperatura de 20 K, onde ocorre a reorientação

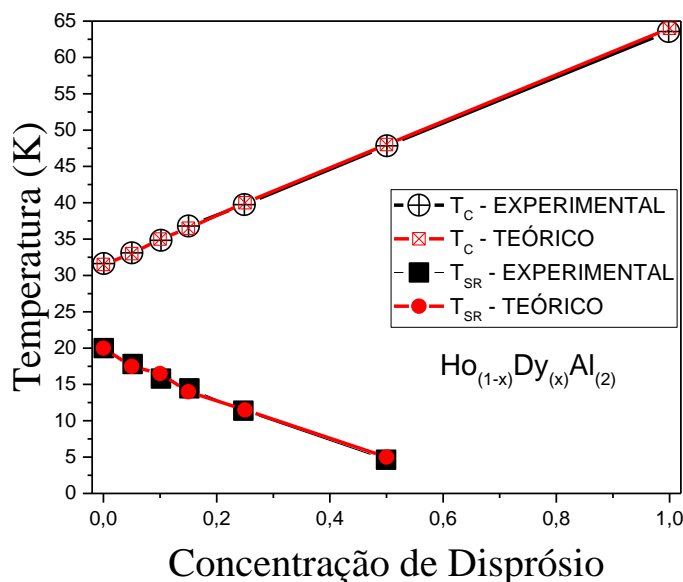
de spin. O resultado com uma sub-rede não apresenta a reorientação de spin, pois, devido a limitação do modelo, este não consegue identificar a mudança na energia livre que ocorre na temperatura de 20 K, não descrevendo assim a mudança na direção de fácil magnetização do sistema.

A partir dessa discussão, em que o composto $HoAl_2$ pode ser descrito por duas sub-redes, podemos descrever o composto $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ por 3 sub-redes, as duas de $HoAl_2$ e uma de $DyAl_2$. Haveria uma pequena mudança nos parâmetros de troca descritos pela tabela 7 que foram realizadas, mas não descritas neste trabalho. Os resultados do composto $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ usando uma sub-rede de Hólmio e outra de disprósio ou usando 3 sub-redes é idêntico e, ambos, foram feitos pelo autor deste trabalho. Aqui, optamos em descrever somente os resultados com o modelo de duas sub-redes, ou seja, uma sub-rede de $HoAl_2$ e outra de $DyAl_2$ de modo que, para $x = 0,00$, usamos o artifício da mudança da valor inicial da magnetização utilizando o argumento da energia livre descrito acima e que descreveu bem a transição de spin a 20 K para o composto $HoAl_2$.

Neste trabalho, foram calculadas as grandezas ângulos polar (θ) e azimutal (ϕ) em função da temperatura, utilizando as expressões (70) e (71), a variação isotérmica de entropia (ΔS_{iso}) em função da temperatura, a variação adiabática de temperatura (ΔT_{AD}) em função da temperatura e o calor específico em função da temperatura, para diversas intensidades de campo magnético, e para as principais direções cúbicas ($\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 111 \rangle$). Os parâmetros de troca ajustados para o sistema $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ foram ajustados de modo que os resultados teóricos para as temperaturas crítica e de reorientação de spin concordassem com os resultados experimentais. A figura 31 representa T_C e T_{SR} em função da concentração de disprósio (x).

Com o modelo hamiltoniano, o algoritmo de autoconsistência descrito pela figura 16, obtivemos os resultados teóricos do composto $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ e pudemos comparar com os resultados experimentais descritos por M. Khan, K. Gschneidner e V. Pecharsky em 2011 (13). O primeiro resultado a ser apresentado é de $C_p \times T$ com $\mu_0 H = 0 T$, como apresenta a figura 35.

Figura 34 – Temperatura crítica e temperatura de transição de spin em função da concentração de disprósio.



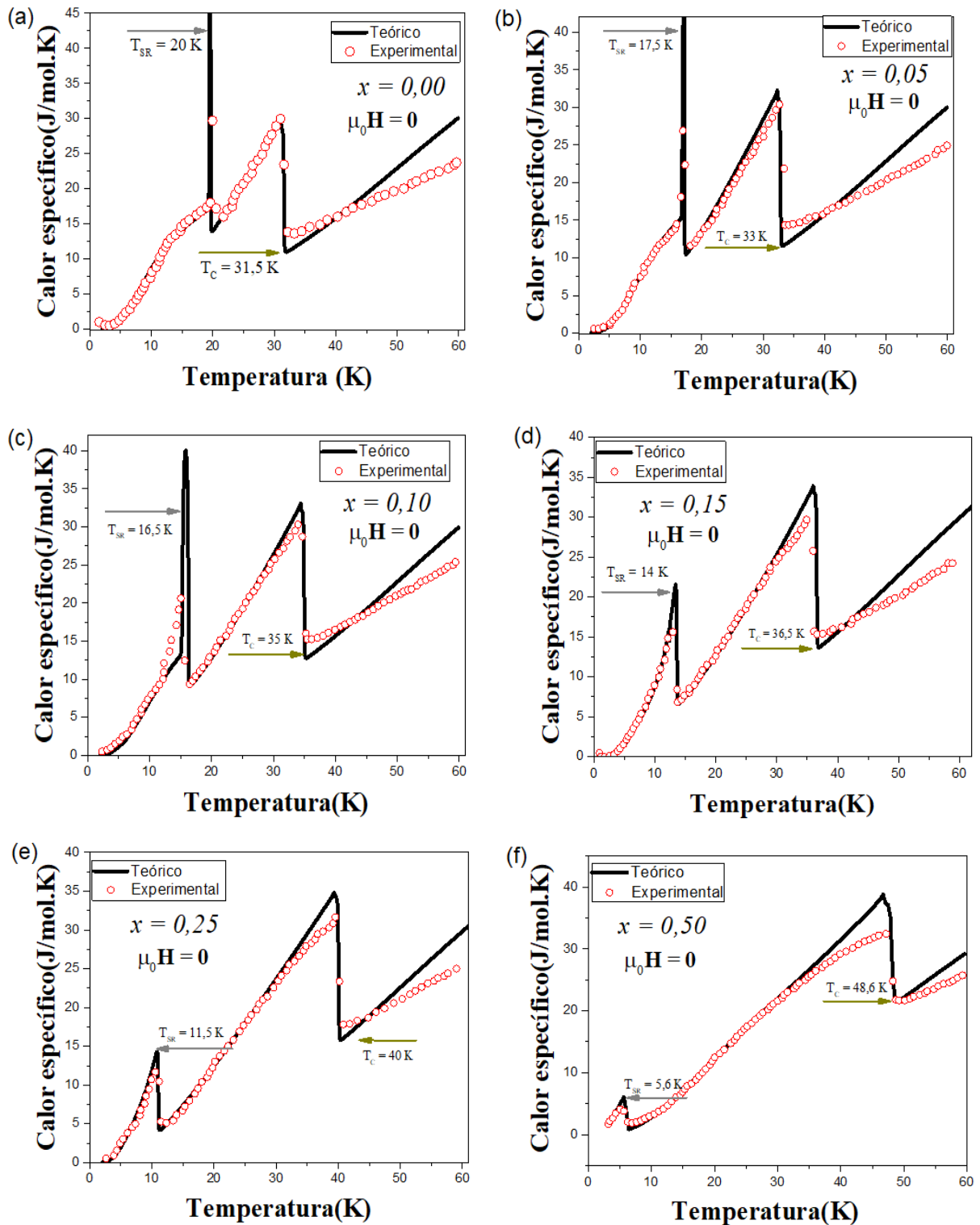
Legenda: O gráfico acima apresenta os valores de T_C e T_{SR} teórico e experimental mostrando a concordância destes. É possível observar que com o aumento da concentração de disprósio na rede total, T_C aumenta enquanto T_{SR} diminui.

Fonte: O autor, 2023.

Para obter os resultados de calor específico versus temperatura para campo magnético nulo, a temperatura de Debye (θ_D) utilizada para todas as concentrações de Disprósio foi mantida constante cujo valor foi de 300 K (13). Analisando os resultados de calor específico, vemos que os resultados teóricos concordaram de forma satisfatória com os resultados experimentais, mesmo considerando que o nosso modelo para monocristais enquanto os resultados experimentais são de amostras policristalinas (13). Conseguimos reproduzir as temperaturas de reorientação de spin (T_{SR}) e a temperatura crítica (T_C) como também a mudança no tipo de transição. Para $x = 0,00$ e $x = 0,05$ a reorientação de spin ocorre de forma descontínua, ou seja, temos aqui uma transição de primeira ordem.

A partir de $x = 0,10$ a reorientação de spin passa a ser de segunda ordem, ou seja, de forma contínua. Antes da temperatura da reorientação de spin, a direção de fácil magnetização para o composto $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ é a $\langle 110 \rangle$ ou direções próximas a esta. Após T_{SR} a direção de fácil magnetização é a $\langle 100 \rangle$.

Figura 35 – Comparação teórica-experimental para calor específico versus temperatura para série $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ para $\mu_0 H = 0$ T.



Legenda: Os resultados acima apresentam o calor específico a campo nulo para a série $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,10$, (d) $x = 0,15$, (e) $x = 0,25$ e (f) $x = 0,50$. É possível observar os valores de T_{sk} e T_c e ainda que a reorientação de spin deixa de ser de 1º ordem a partir de $x = 0,10$.
Fonte: O autor, 2023.

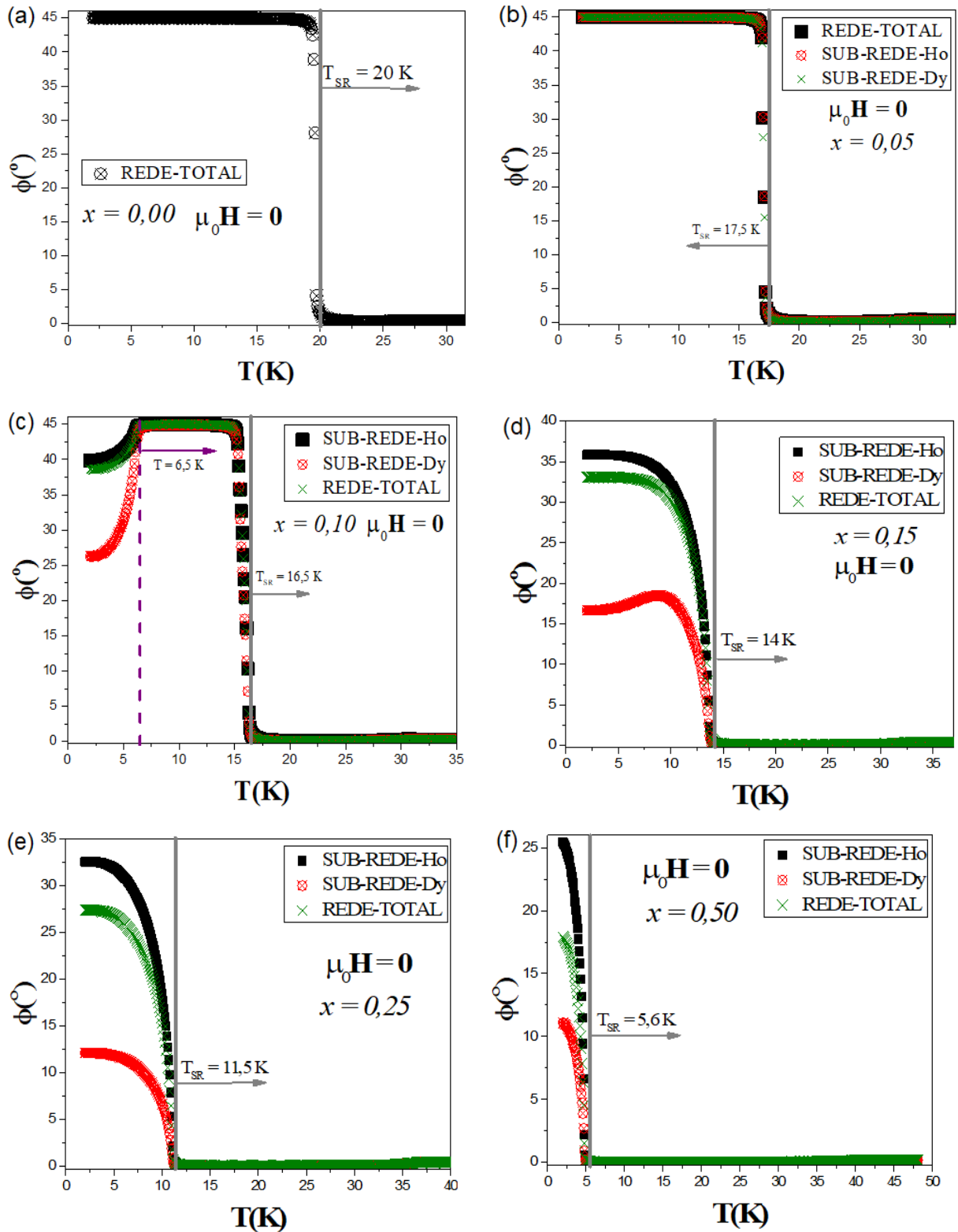
Como a componente z da magnetização a campo nulo é igual a zero, podemos analisar se a transição de spin é de segunda ordem ou primeira ordem utilizando os gráficos do ângulo azimutal da magnetização do sistema versus temperatura, como é apresentado na figura 36. Cabe destacar que a transição de reorientação de spin é um tipo de transição que ocorre a campo magnético nulo e não há histerese experimentalmente mensurável (13).

Analisando os resultados da figura 36, podemos observar que a componente da magnetização da rede total no plano xy sofre uma mudança de direção de fácil magnetização. Para $x = 0,00$ e $x = 0,05$, observa-se que o ângulo ϕ sofre uma mudança abrupta de 45° para 0° , indicando que a magnetização muda a direção de fácil magnetização de $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 100 \rangle$ e que reorientação de spin é descontínua, ou seja, de primeira ordem. Para $x = 0,10$ em temperaturas até 6,5 K a rede total e a sub-rede de Hólmio está próxima a direção $\langle 110 \rangle$ próxima do 0 K chegando à direção $\langle 110 \rangle$, enquanto a sub-rede de disprósio está mais próximo da metade do intervalo de 0° a 45° próxima do 0 K e vai aumentando chegando a 45° em $T = 6,5$ K.

Quando a temperatura do sistema chega à temperatura de reorientação de spin, ocorre a mudança da direção de fácil magnetização de $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 100 \rangle$. Contudo, a partir dessa concentração, a reorientação de spin deixa de ser de primeira ordem e passa a ser de segunda ordem. Para as outras concentrações ($x = 0,15, 0,25$ e $0,50$) a reorientação de spin é de segunda ordem e para temperaturas próximas ao 0K a magnetização do sistema já está mais próxima da direção $\langle 100 \rangle$.

Analisando os resultados de calor específico versus temperatura e ângulo azimutal versus temperatura para campo nulo, observa-se que o aumento da concentração de Disprósio na rede total aumenta a temperatura crítica do sistema e diminui a temperatura de reorientação de spin. Observa-se também, que devido a reorientação de spin que ocorre com o $HoAl_2$, o aumento da concentração de Disprósio favorece a direção $\langle 100 \rangle$ para que esta seja a direção de fácil magnetização, de modo que a transição deixa de ser de primeira ordem e passa a ser de segunda ordem com o aumento da concentração de (x) na rede total, e indicando que o vetor magnetização da rede total está mais próximo da direção $\langle 100 \rangle$ a medida que os valores de x vão aumentando.

Figura 36 – $\phi \times T$ com $\mu_0 H = 0$ T para a série de compostos da série $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$.



Legenda: Os resultados acima apresentam o ângulo azimutal a campo nulo versus temperatura para a série $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,10$, (d) $x = 0,15$, (e) $x = 0,25$ e (f) $x = 0,50$. É possível observar os valores que a reorientação de spin deixa de ser de 1º ordem a partir de $x = 0,10$. Observa-se também que após a reorientação de spin, o sistema está alinhado na direção (100).
Fonte: O autor, 2023.

Para esse sistema, obtemos os resultados da dependência do ângulo azimutal e do ângulo polar que a magnetização do sistema faz com os eixos x e z em função da temperatura e com campo magnético diferente de zero e aplicado nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Para o ângulo polar, somente apresentaremos o resultado com campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$ pois, para outras direções de campo aplicado, o ângulo polar da magnetização é zero para a faixa de temperatura estudada. A seguir são apresentados os resultados do ângulo azimutal e do ângulo polar que a magnetização do sistema faz com os eixos x e z em função da temperatura.

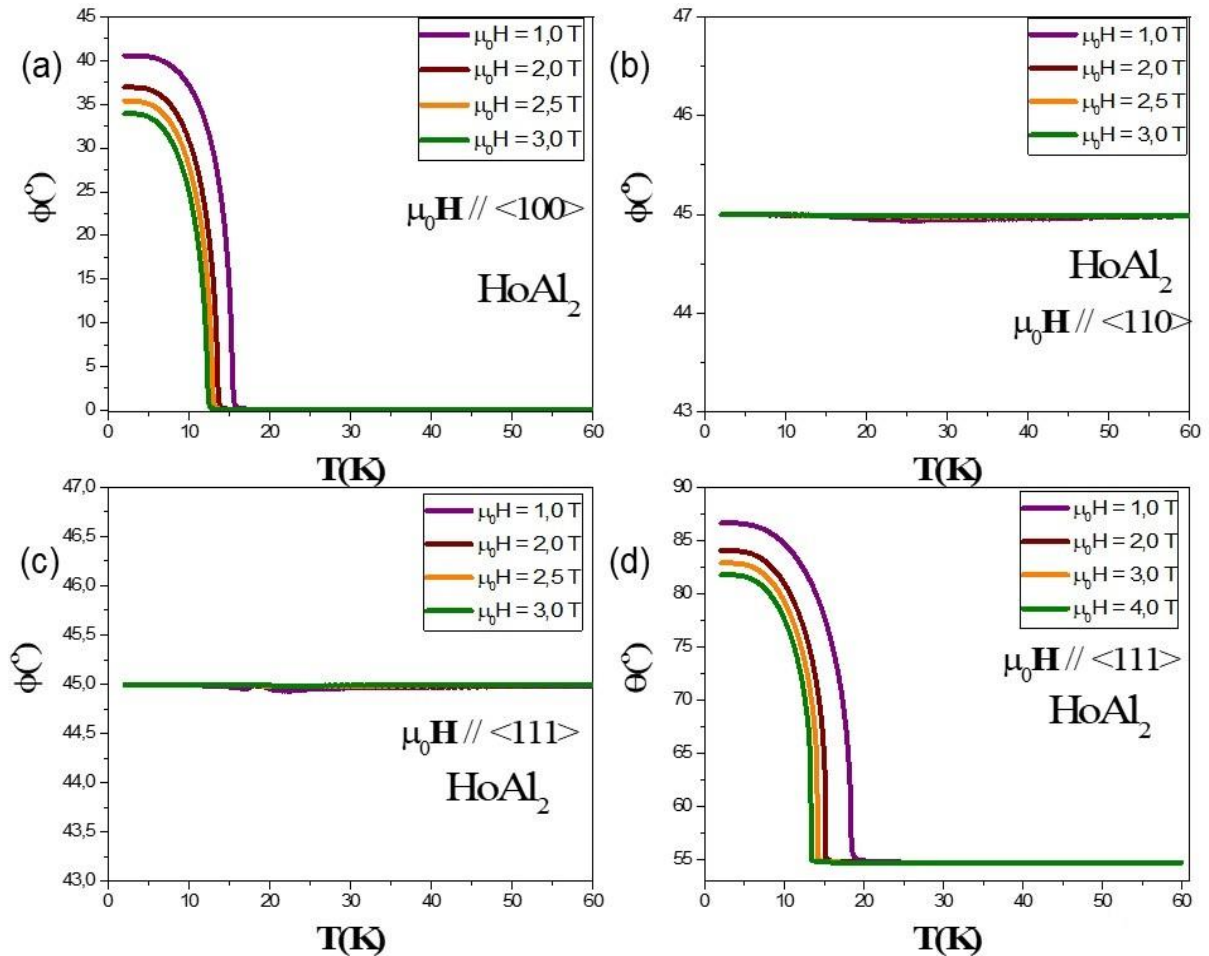
Analisando os resultados apresentados nas figuras (36), (37), (38), (39), (40), (41) e (42), podemos observar que o aumento da concentração de Disprósio na rede total, observar-se que a reorientação da magnetização do sistema na direção do campo aplicado, comparando, por exemplo, com $\mu_0 H = 1 T$ e campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$, ocorre com temperaturas cada vez mais baixas. Fazendo a mesma observação, agora, com campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$, a magnetização do sistema já está alinhado com o campo para toda faixa de temperatura estudada e para $x = 0,00$ e $x = 0,05$. A partir de $x = 0,10$ o sistema já não se encontra mais alinhado com campo para baixas temperaturas e $\mu_0 H = 1 T$.

Observa-se também que com o aumento de x , o alinhamento ocorre a temperaturas mais elevadas. Para $x = 0,25$ e $x = 0,50$ ocorre uma situação interessante, com $\mu_0 H = 1 T$. Com o aumento da temperatura, a magnetização do sistema está alinhando com a direção $\langle 100 \rangle$ e este alinhamento termina a partir do aumento do ângulo azimutal em função da temperatura a partir da temperatura de $19,5 K$. Esse fato deve-se, pois, a direção de fácil magnetização para o sistema $HoAl_2$ muda da $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 100 \rangle$ em torno de $20 K$, como já foi discutido anteriormente. Essa mudança para $x = 0,25$ acontece em $11,5 K$ e para $x = 0,50$ ocorre em $5,6 K$, de modo que a contribuição do campo cristalino acaba se intensificando e o campo magnético externo somente consegue alinhar a magnetização para temperaturas próximas ao T_{SR} do composto $HoAl_2$.

Para fortalecer essa discussão, analisamos agora $\theta \times T$ e $\phi \times T$ para campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. Neste caso, temos uma componente do campo magnético externo na direção z , e observa-se, a partir de $x = 0,05$ que para campo magnético de $1 T$, os resultados $\phi \times T$ possuem uma redução em ϕ próximo a T_{SR} do composto

$Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ e tornam a aumentar em torno de 19,5 K, de modo que o alinhamento com o campo magnético aplicado ocorre de maneira descontínua a partir de $x = 0,10$. Se o campo magnético externo ficasse cada vez menos intenso, a tendência era que o sistema se alinha-se com a direção $\langle 100 \rangle$, e com o aumento da temperatura, o campo magnético externo prevalecesse em relação ao campo elétrico cristalino.

Figura 37 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ com $\mu_0 H \neq 0$ para o composto $HoAl_2$.

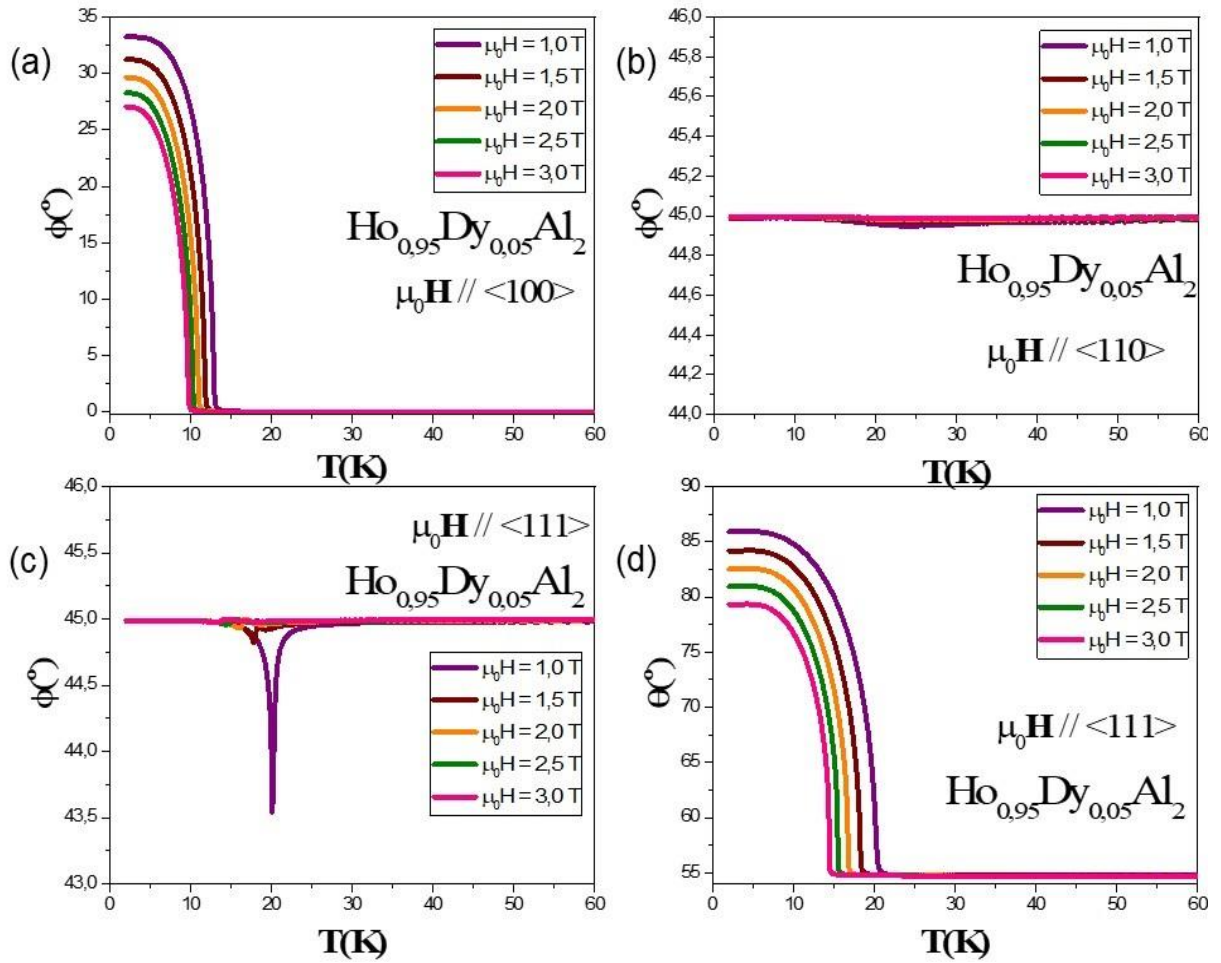


Legenda: Os resultados acima apresentam, para a rede total, o ângulo azimutal com campo diferente de zero e aplicado nas direções (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$, (c) $\langle 111 \rangle$ e o ângulo polar com campo aplicado na direção (d) $\langle 111 \rangle$ versus temperatura para o composto $HoAl_2$.

Fonte: O autor, 2023.

O resultado da figura 43 representado a seguir, apresenta o gráfico $\phi \times T$ para campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$ e intensidade de 0,5 T e o resultado de $\theta \times T$ e $\phi \times T$ para campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$ e intensidade de 0,5 T. É possível observar que com o aumento da concentração de Disprósio na rede total, a magnetização do sistema primeiro tenta alinhar-se com a direção $\langle 100 \rangle$ e somente com o aumento da temperatura, ocorre o alinhamento com o campo externo.

Figura 38 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ com $\mu_0 H \neq 0$ para o composto $Ho_{0,95}Dy_{0,05}Al_2$.



Legenda: Os resultados acima apresentam, para a rede total, o ângulo azimutal com campo diferente de zero e aplicado nas direções (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$, (c) $\langle 111 \rangle$ e o ângulo polar com campo aplicado na direção (d) $\langle 111 \rangle$ versus temperatura para o composto $Ho_{0,95}Dy_{0,05}Al_2$.

Fonte: O autor, 2023.

Para efetuar a comparação com os dados experimentais (13), que são amostras policristalinas, com os resultados teóricos (modelo considerando um monocristal) $\Delta S_{iso} \times T$, $\Delta T_{AD} \times T$ e de Calor específico \times temperatura com $\mu_0 H \neq 0$, fizemos as médias aritméticas das três principais direções cúbicas (chamaremos nos resultados de média aritmética) para obter os resultados teóricos, pois, como o sistema possui simetria cúbica, é razoável a modelagem das amostras experimentais, como primeira aproximação. As equações (79), (80) e (81) descrevem as médias aritméticas das principais direções cúbicas das grandezas magnetocalóricas obtidas neste trabalho.

$$\Delta S_{iso}(T) = \frac{[\Delta S_{iso}^{\mu_0 \Delta \bar{H} // \langle 100 \rangle}(T) + \Delta S_{iso}^{\mu_0 \Delta \bar{H} // \langle 110 \rangle}(T) + \Delta S_{iso}^{\mu_0 \Delta \bar{H} // \langle 111 \rangle}(T)]}{3}, \quad (79)$$

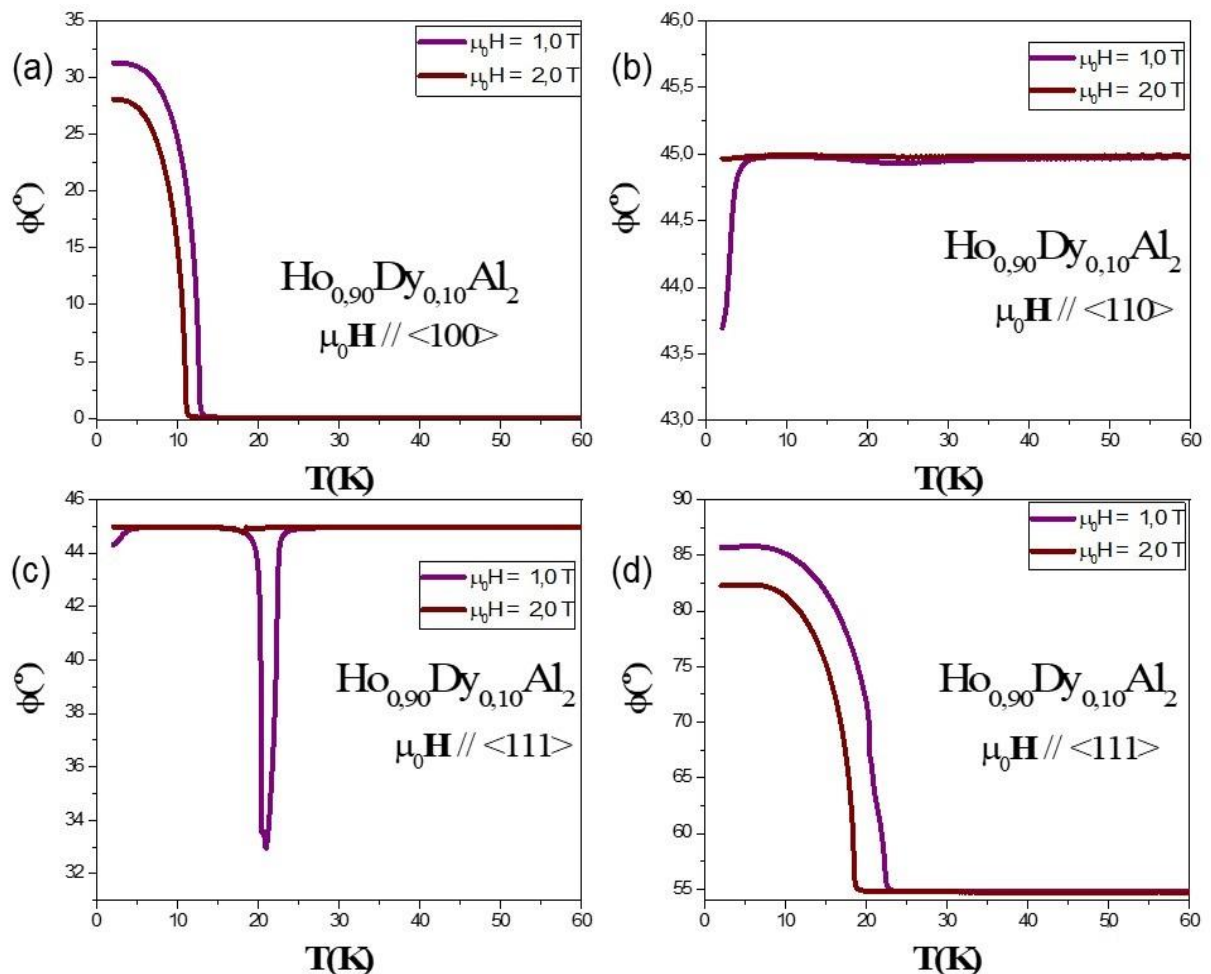
$$\Delta T_{AD}(T) = \frac{\left[\Delta T_{AD}^{\mu_0 \bar{H} // \langle 100 \rangle}(T) + \Delta T_{AD}^{\mu_0 \bar{H} // \langle 110 \rangle}(T) + \Delta S_{AD}^{\mu_0 \bar{H} // \langle 111 \rangle}(T) \right]}{3}, \quad (80)$$

$$C_P(T) = \frac{\left[C_P^{\mu_0 \bar{H} // \langle 100 \rangle}(T) + C_P^{\mu_0 \bar{H} // \langle 110 \rangle}(T) + C_P^{\mu_0 \bar{H} // \langle 111 \rangle}(T) \right]}{3}. \quad (81)$$

Também fizemos os resultados teóricos utilizando a média aritmética das grandezas para campo magnético aplicado em várias direções (chamaremos nos resultados somente de média), como representada abaixo somente pela expressão para o calor específico.

$$C_P(T) = \frac{1}{n_1 \cdot n_2} \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} C_P^{\mu_0 \bar{H} // (\theta_i, \phi_j)}(T), \quad (82)$$

Figura 39 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ com $\mu_0 H \neq 0$ para o composto $Ho_{0,90}Dy_{0,10}Al_2$.

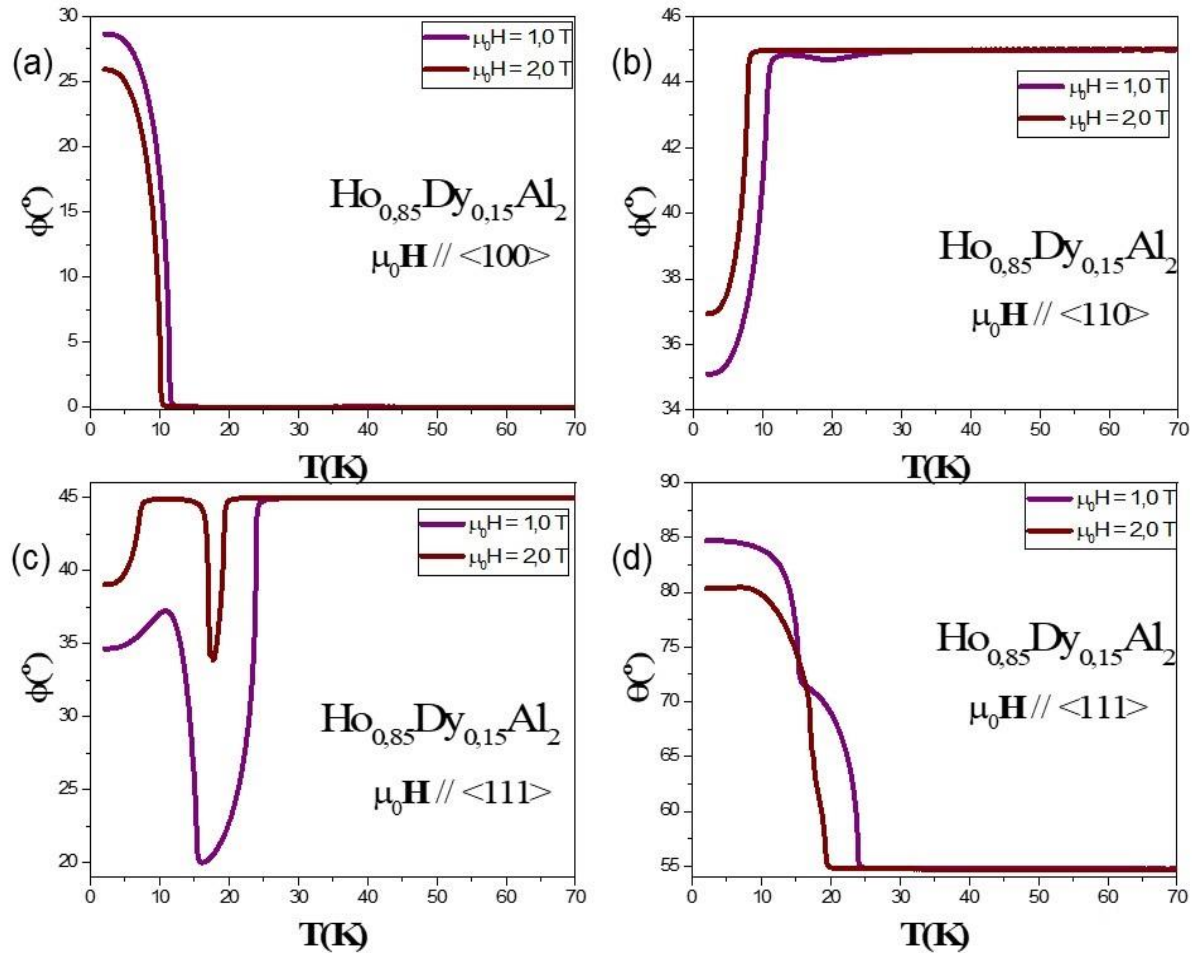


Legenda: Os resultados acima apresentam, para a rede total, o ângulo azimutal com campo diferente de zero e aplicado nas direções (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$, (c) $\langle 111 \rangle$ e o ângulo polar com campo aplicado na direção (d) $\langle 111 \rangle$ versus temperatura para o composto $Ho_{0,90}Dy_{0,10}Al_2$.

Fonte: O autor, 2023.

em que $0^\circ \leq \theta_i \leq 90^\circ$, $0^\circ \leq \phi_j \leq 90^\circ$ e $n_1 = n_2 = 46$. Comparamos estes dois resultados teóricos com os resultados experimentais descritos por M. Khan, K. Gschneidner e V. Pecharsky em 2011 (13) como podem ser observados nas figuras 44, 45 e 46.

Figura 40 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ com $\mu_0 H \neq 0$ para o composto $Ho_{0,85}Dy_{0,15}Al_2$.



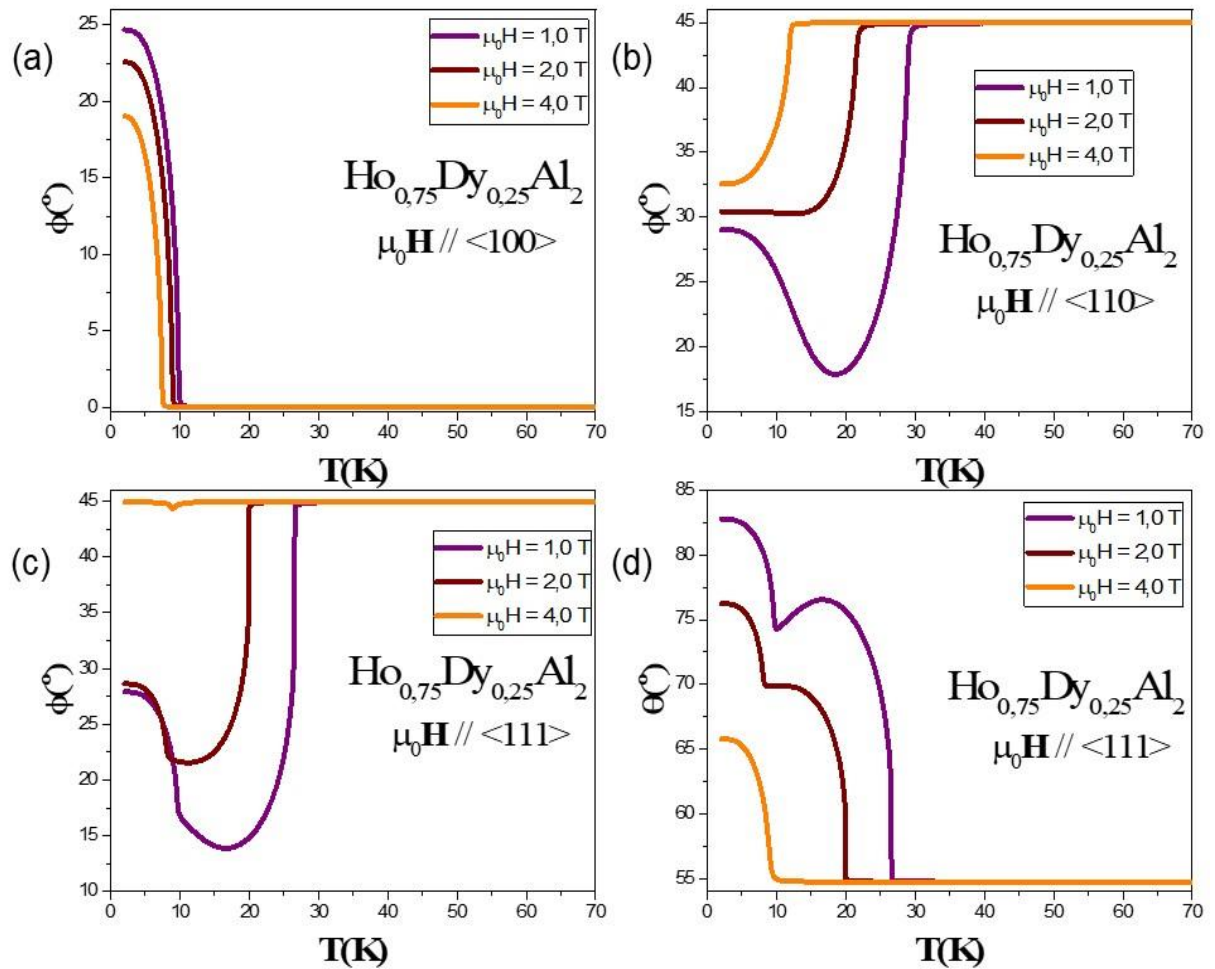
Legenda: Os resultados acima apresentam, para a rede total, o ângulo azimutal com campo diferente de zero e aplicado nas direções (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$, (c) $\langle 111 \rangle$ e o ângulo polar com campo aplicado na direção (d) $\langle 111 \rangle$ versus temperatura para o composto $Ho_{0,85}Dy_{0,15}Al_2$.

Fonte: O autor, 2023.

Analisando a variação isotérmica de entropia (Figura 44) e variação adiabática de temperatura (Figura 45), a inclusão de muitas direções de orientação do campo magnético na média (equação (82)) para $-\Delta S_{ISO}$ e ΔT_{AD} apresenta que as diferenças nos resultados obtidos por dois modelos de média diferentes são insignificantes. A média aritmética (apenas ao longo das três principais direções cristalográficas) reproduz de modo satisfatório os efeitos magnetocalóricos

observados experimentalmente em torno de T_{SR} e T_C . Entretanto, observando os resultados apresentados pela figura 43, vemos que para o calor específico versus temperatura com $\mu_0 H \neq 0$, os resultados com a média utilizando a equação (83) descrevem melhor os resultados experimentais dos que tomando uma simples média aritmética das 3 principais direções cristalográficas da simetria cúbica.

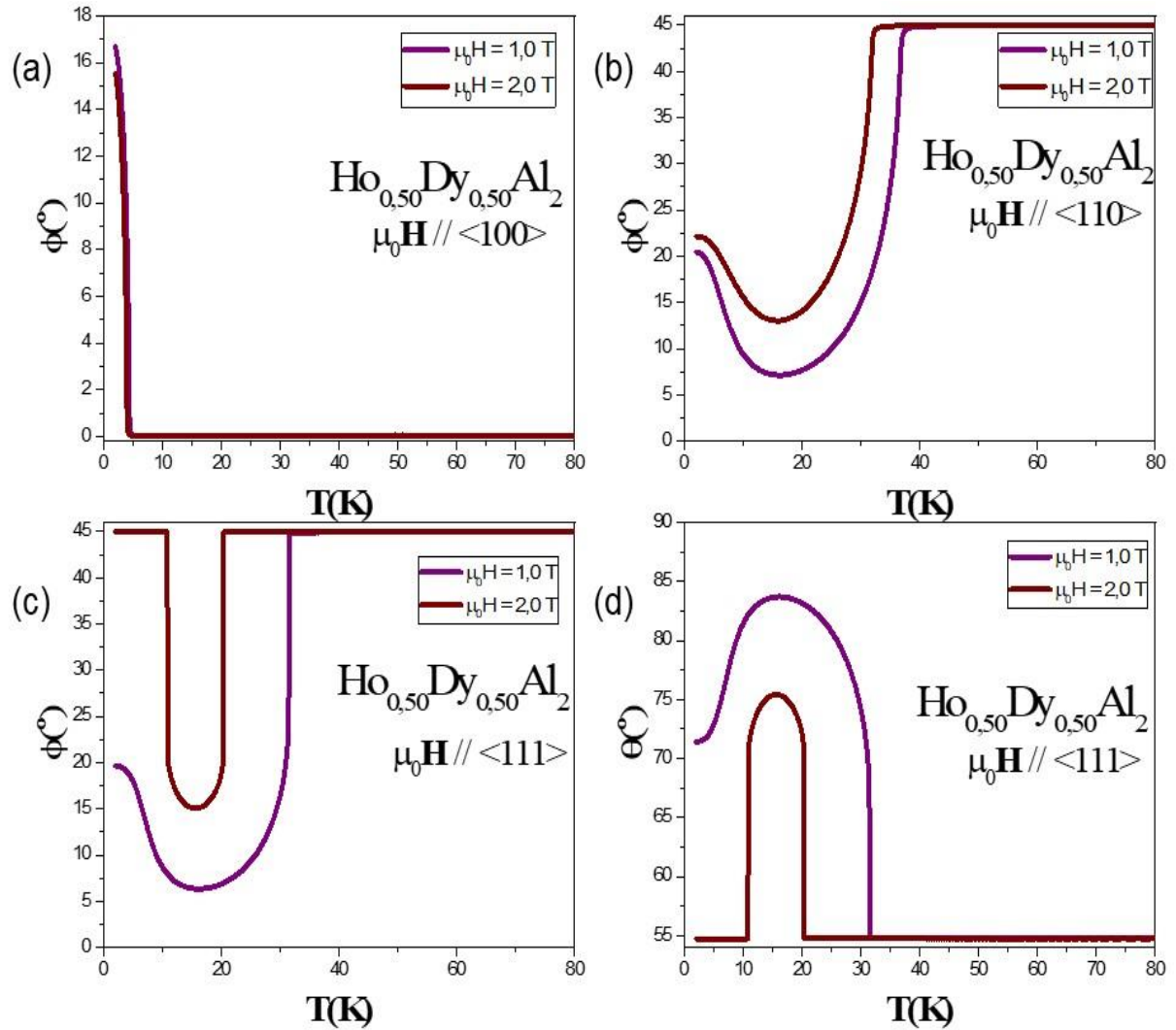
Figura 41 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ com $\mu_0 H \neq 0$ para o composto $Ho_{0,75}Dy_{0,25}Al_2$.



Legenda: Os resultados acima apresentam, para a rede total, o ângulo azimutal com campo diferente de zero e aplicado nas direções (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$, (c) $\langle 111 \rangle$ e o ângulo polar com campo aplicado na direção (d) $\langle 111 \rangle$ versus temperatura para o composto $Ho_{0,75}Dy_{0,25}Al_2$.

Fonte: O autor, 2023.

Figura 42 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ com $\mu_0 H \neq 0$ para o composto $Ho_{0,50}Dy_{0,50}Al_2$.



Legenda: Os resultados acima apresentam, para a rede total, o ângulo azimutal com campo diferente de zero e aplicado nas direções (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$, (c) $\langle 111 \rangle$ e o ângulo polar com campo aplicado na direção (d) $\langle 111 \rangle$ versus temperatura para o composto $Ho_{0,50}Dy_{0,50}Al_2$.

Fonte: O autor, 2023.

A implementação bem sucedida de uma abordagem de média simples pode estar associada ao fato de que em nosso modelo ΔS_{ISO} e ΔT_{AD} são calculados diretamente a partir do hamiltoniano e assim, calculando entropia total, enquanto C_p é obtido a partir da relação termodinâmica expressa aqui pela equação (11). Como os cálculos de C_p envolvem diferenciação, pequenas descontinuidades na entropia total tornam-se claramente visíveis como anomalias acentuadas no calor específico, mas são mascaradas nas curvas de entropia, bem como em suas diferenças isotérmicas e isentrópicas, que são, respectivamente, ΔS_{ISO} e ΔT_{AD} .

Figura 43 – Ângulo azimutal e polar para a série de compostos $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ com $0,05 \leq x \leq 0,50$ e $\mu_0 H = 0,5 T$ para campo aplicado nas direções (a) $\langle 110 \rangle$, (b) $\langle 111 \rangle$. $\theta \times T$ com $\mu_0 H$ (c) $\langle 111 \rangle$.

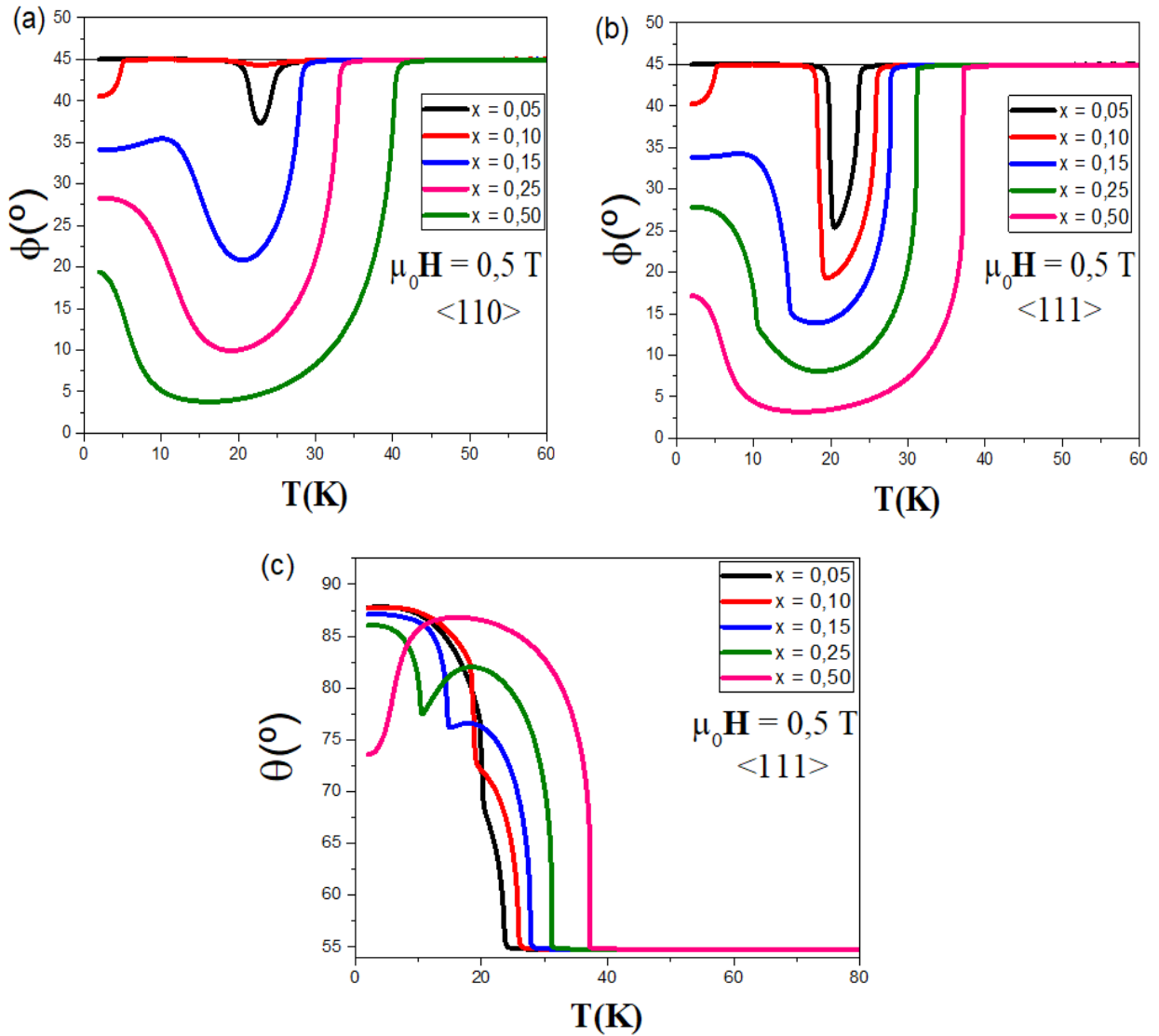
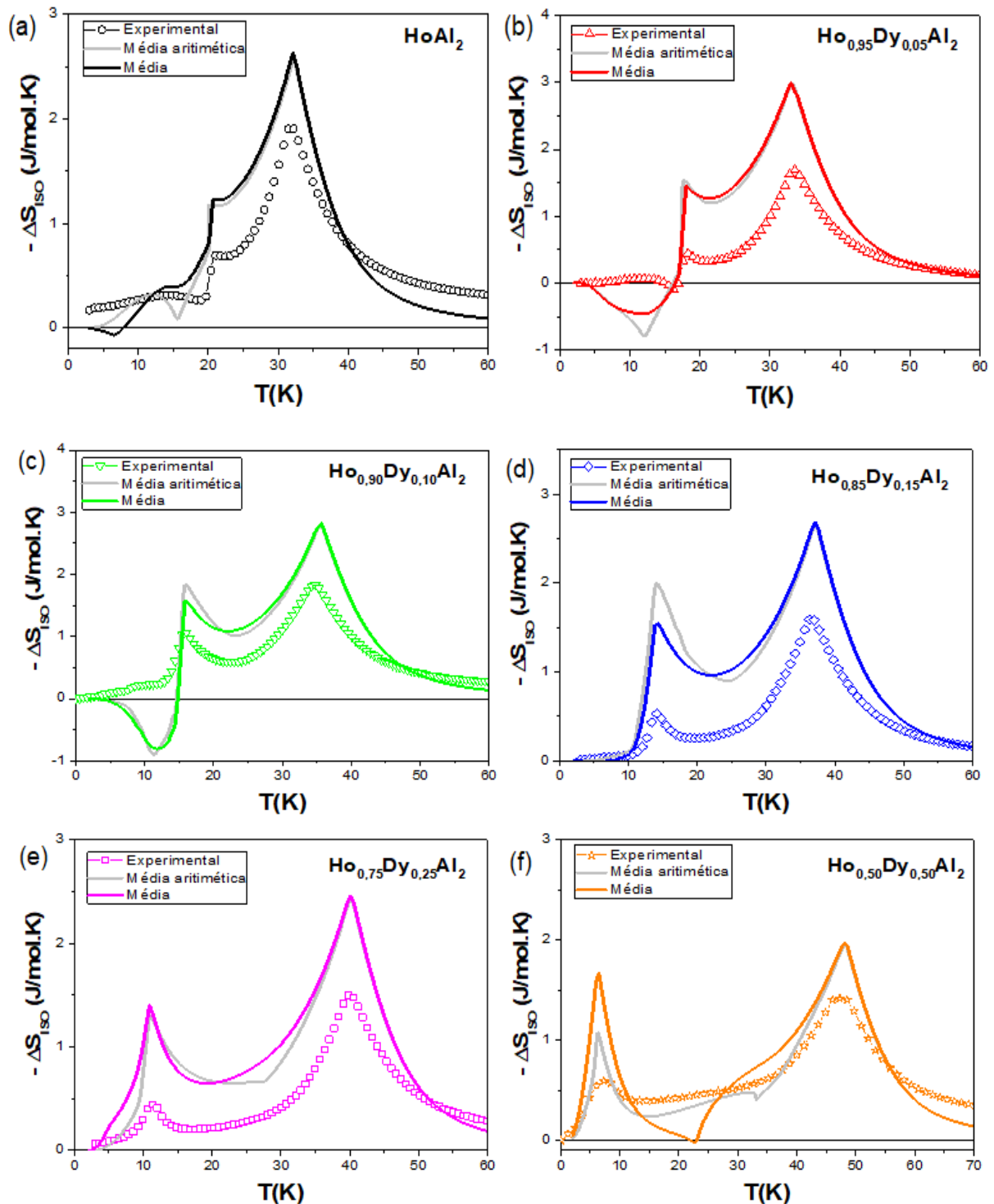
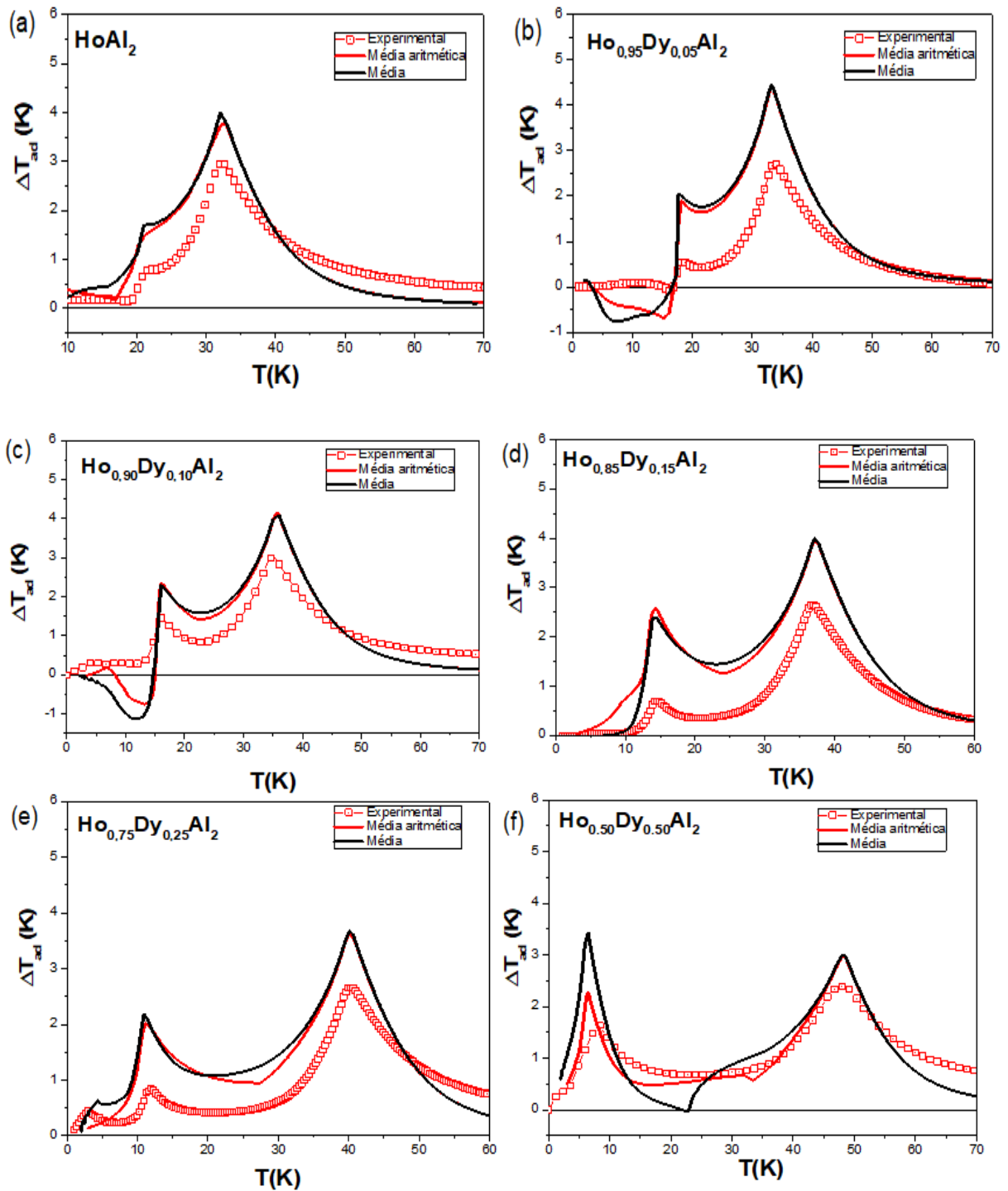


Figura 44 – $(-\Delta S_{ISO} \times T)$ com $\mu_0\Delta H = 1$ T para a série de compostos $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$.



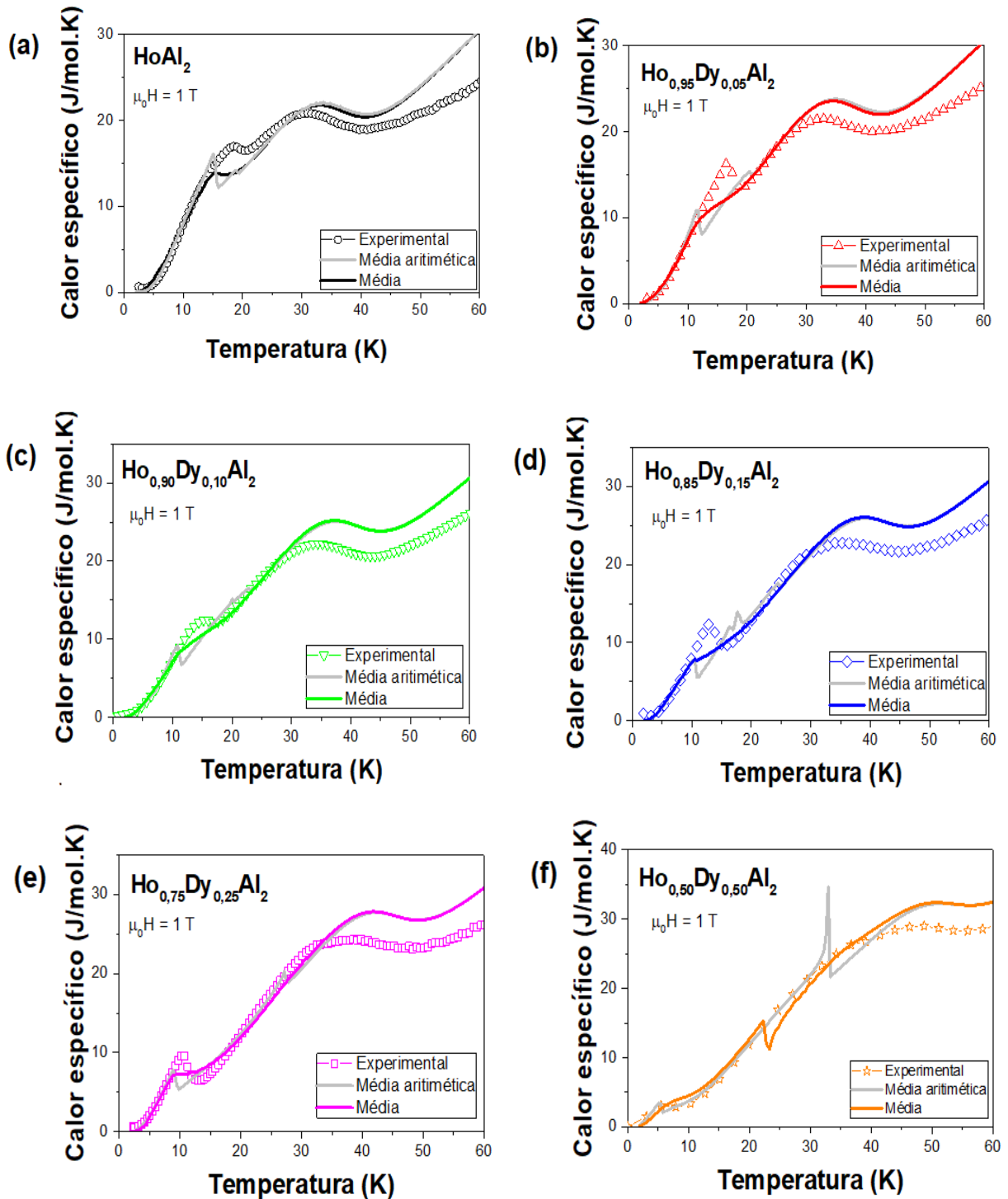
Legenda: Variação isotérmica de entropia vs temperatura com $\mu_0\Delta H = 1$ T para a série $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,10$, (d) $x = 0,15$, (e) $x = 0,25$ e (f) $x = 0,50$. Os símbolos são as medições experimentais (13) e as linhas contínuas são as simulações teóricas. As linhas cinzas representam a média aritmética com o campo magnético aplicado ao longo das três principais direções cristalográficas cúbicas, e as linhas coloridas representam a média de acordo com a Equação (82).
 Fonte: Alho; Ribeiro; Oliveira et al., 2022, p. 6. Adaptado pelo autor.

Figura 45 – $\Delta T_{AD} \times T$ com $\mu_0 \Delta H = 1$ T para a série de compostos $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$.



Legenda: Variação adiabática de temperatura vs temperatura com $\mu_0 \Delta H = 1$ T para a série $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,10$, (d) $x = 0,15$, (e) $x = 0,25$ e (f) $x = 0,50$. Os símbolos são as medições experimentais (13) e as linhas contínuas são as simulações teóricas. As linhas cinzas representam a média simples com o campo magnético aplicado ao longo das três principais direções cristalográficas cúbicas, e as linhas coloridas representam a média de acordo com a Equação (82).
 Fonte: Alho; Ribeiro; Oliveira et al., 2022, p. 7. Adaptado pelo autor.

Figura 46 – Calor específico versus temperatura com $\mu_0\Delta H = 1$ T para a série de compostos $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$.



Legenda: Calor específico vs temperatura com $\mu_0H = 1$ T para a série $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,10$, (d) $x = 0,15$, (e) $x = 0,25$ e (f) $x = 0,50$. Os símbolos são as medições experimentais (13) e as linhas contínuas são as simulações teóricas. As linhas cinzas representam a média aritmética com o campo magnético aplicado ao longo das três principais direções cristalográficas cúbicas, e as linhas coloridas representam a média de acordo com a Equação (82).

Fonte: Fonte: Alho; Ribeiro; Oliveira et al., 2022, p. 8. Adaptado pelo autor.

Outro ponto de destaque aqui está na análise dos resultados (44) e (45), com o aumento da concentração de Disprósio, observa-se que os valores $\Delta S_{ISO}(T_C)$ e $\Delta T_{ISO}(T_C)$ diminuem. Isso é esperado porque à medida que T_C aumenta com a concentração de disprósio, a derivada da magnetização em relação à temperatura torna-se menor e o calor específico da rede torna-se maior, resultando na redução gradual de ambos os parâmetros do EMC.

Nossa investigação sistemática do calor específico de seis compostos da série $Ho_{1-x} Dy_x Al_2$ com $x = 0, 0,05, 0,10, 0,15, 0,25$ e $0,50$ (figura 46) mostra que a modelagem de campo médio reproduz as mudanças em T_C e T_{SR} , bem como as mudanças na natureza termodinâmica do processo de transição de fase de reorientação de spin observada experimentalmente à medida que a concentração de disprósio aumenta. A concordância entre os dados experimentais do calor específico medidos usando materiais policristalinos e os cálculos realizados assumindo cristais anisotrópicos de domínio único melhora significativamente ao considerar uma média das múltiplas direções de campo aplicadas em vez da média comumente empregada de resultados obtidos com campo aplicado paralelamente a três direções cristalográficas principais em materiais cúbicos. Este método pode ser aplicado a outros compostos para melhorar a concordância entre o calor específico derivado da teoria e dos experimentos. No entanto, descobrimos que esta abordagem não era necessária para modelar as dependências de temperatura do efeito magnetocalórico, que podem ser reproduzidas e previstas satisfatoriamente considerando uma média simples dos resultados obtidos com o campo magnético aplicado ao longo de 3 direções cúbicas principais, $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Cabe ainda destacar que este trabalho gerou a publicação do artigo “*Magneto-thermal properties of $Ho_{1-x} Dy_x Al_2$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.25$ and 0.50) compounds*” (65).

3.2.3 Resultados do efeito magnetocalórico no composto intermetálico $Dy_{1-x} Tb_x Al_2$ ($x = 0,00, 0,15, 0,25$ e $0,40$)

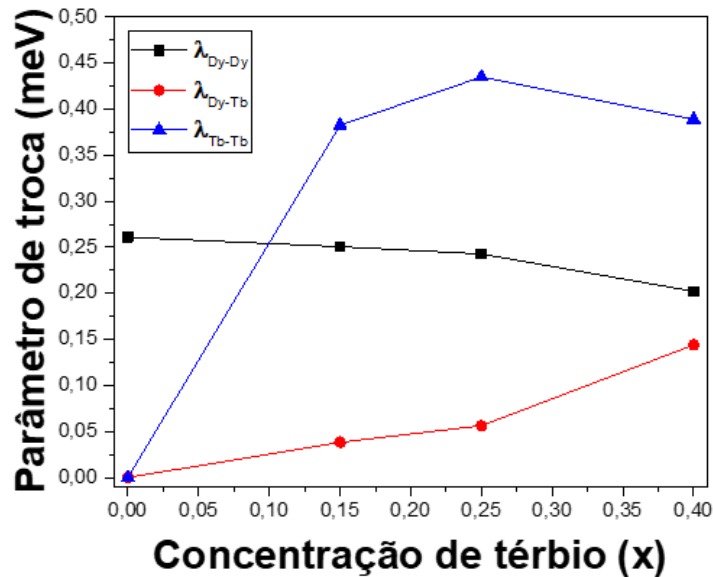
Este sistema também é formado por dois compostos terra-rara, de modo que aplicando a expressão (65) e (66), os hamiltonianos de cada sub-rede magnética serão escritos da seguinte forma:

$$\mathcal{H}^{Tb} = - \left[\mu_B g^{Tb} \mu_0 \vec{H} + \frac{1}{\mu_B} \left(\frac{\lambda^{Tb-Tb}}{g^{Tb}} \vec{M}^{Tb} + \frac{\lambda^{Tb-Dy}}{g^{Dy}} \vec{M}^{Dy} \right) \right] \vec{j}^{Tb} + \mathcal{H}_{CC}^{Tb}, \quad (83)$$

$$\mathcal{H}^{Dy} = - \left[\mu_B g^{Dy} \mu_0 \vec{H} + \frac{1}{\mu_B} \left(\frac{\lambda^{Dy-Dy}}{g^{Dy}} \vec{M}^{Dy} + \frac{\lambda^{Tb-Dy}}{g^{Tb}} \vec{M}^{Tb} \right) \right] \vec{j}^{Dy} + \mathcal{H}_{CC}^{Dy}, \quad (84)$$

Para ajustar aos dados experimentais publicados em 2017 por M. Khan, et. al. (18), incluindo os valores de T_C e T_{SR} , foi necessário ajustar os parâmetros λ^{Tb-Tb} , λ^{Dy-Dy} e λ^{Tb-Dy} para cada valor de x . Na figura 47, fizemos uma representação gráfica dos parâmetros de troca em função da concentração de térbio na rede total.

Figura 47 – Parâmetros de troca em função de x para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.

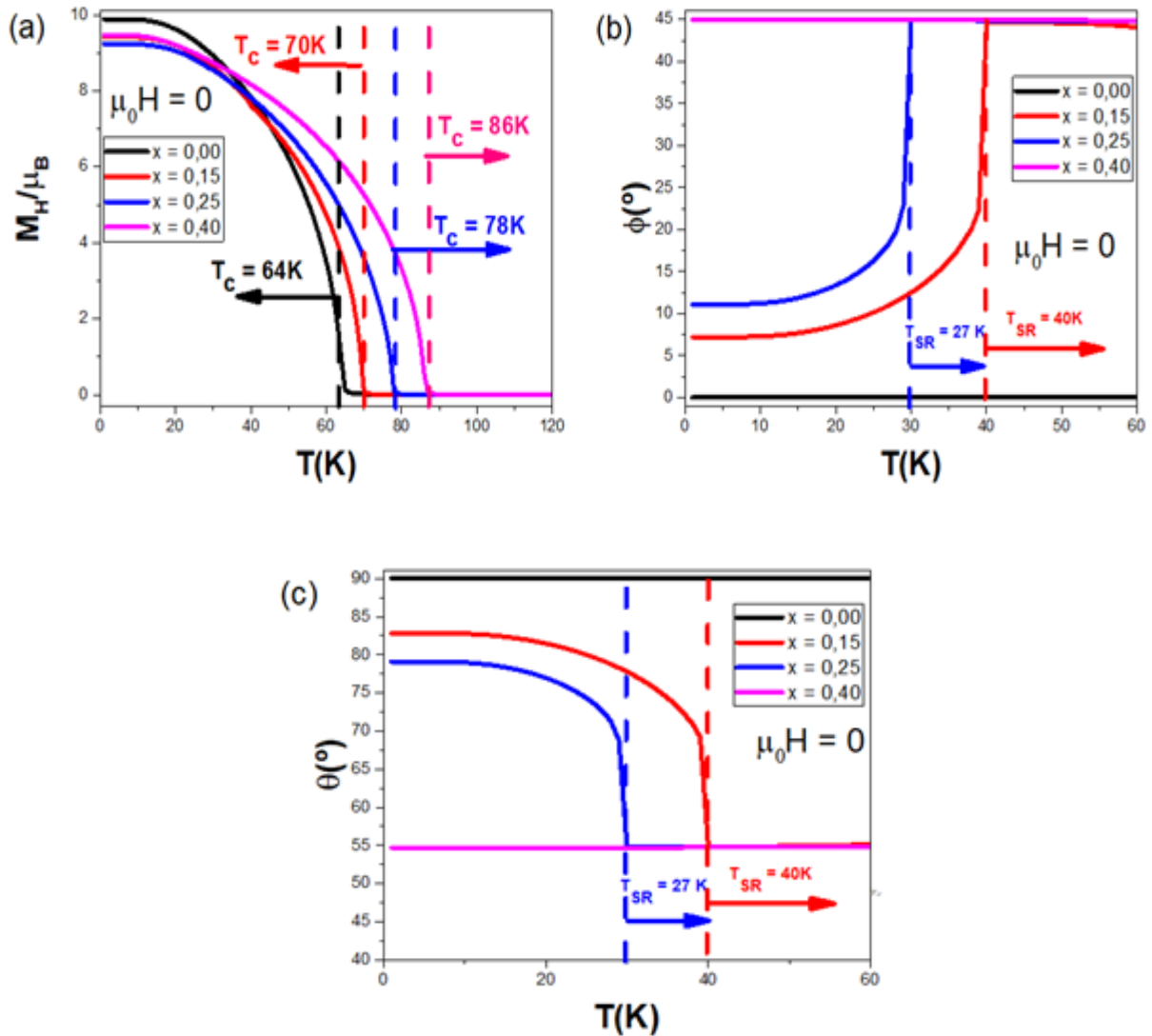


Legenda: O gráfico apresenta o comportamento dos parâmetros de troca λ^{Tb-Tb} , λ^{Tb-Dy} e λ^{Dy-Dy} para cada um dos valores de x .

Fonte: O autor, 2023.

Para o ajuste dos valores de T_C e T_{SR} descritos experimentalmente publicados em 2017 por M. Khan, et. al. (18), além dos parâmetros de troca apresentados na figura 44, utilizamos os valores de g^{Tb} , g^{Dy} , \vec{j}^{Tb} e \vec{j}^{Dy} descritos na figura 5 enquanto as constantes do campo elétrico cristalino \mathcal{H}_{CC}^{Tm} e \mathcal{H}_{CC}^{Tb} estão listados na tabela 5 e os eixos de magnetização para indicar a direção inicial dos valores de \vec{M}^{Tb} e \vec{M}^{Dy} estão descritas na tabela 6. Para a sub-rede de térbio a direção inicial da magnetização usada foi a $\langle 111 \rangle$ e para a sub-rede de disprósio, direção inicial da magnetização foi a $\langle 100 \rangle$.

Figura 48 – Resultados de (a) $M \times T$, (b) $\phi \times T$ e (c) $\theta \times T$ com $\mu_0 H = 0$ T para os compostos da série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.



Legenda: O resultado da figura (a) representa a magnetização versus temperatura para cada concentração x com a identificação das respectivas temperaturas críticas. Os resultados (b) e (c) representam os ângulos azimutal e polar em função da temperatura, respectivamente, juntamente com a indicação da temperatura de reorientação de spin para cada sistema.

Fonte: O autor, 2023.

Nos resultados teóricos de magnetização em função da temperatura para campo magnético nulo, é possível observar que com o aumento da concentração de Tébrio na rede total a temperatura crítica aumenta. Este resultado era esperado, pois, como descreve a referência (60) e descritos na tabela (5) deste trabalho, observa-se que $T_c^{DyAl_2} = 63,5$ K e $T_c^{TbAl_2} = 105$ K. Dessa forma, para valores no intervalo $0 < x < 1$, a temperatura crítica para série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$, deve estar do intervalo $63,5$ K $< x <$

105 K.

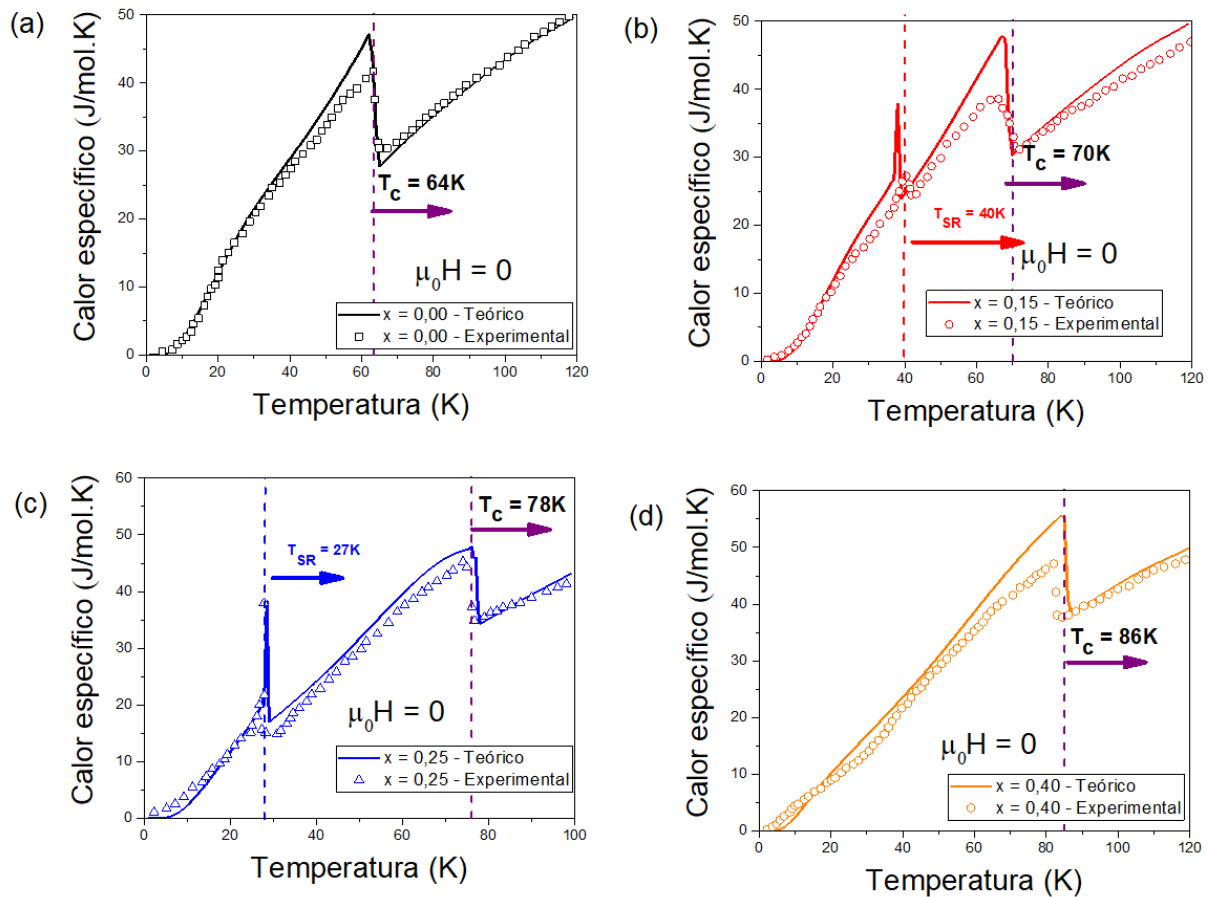
Observando agora a direção que o vetor magnetização faz com os eixos x (figura 48 – (b)) e z (figura 48 – (c)), verifica-se que com o aumento da concentração de térbio na rede total a direção de fácil magnetização deixa de ser a $\langle 100 \rangle$ ($\phi = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$) passando a ser a direção $\langle 111 \rangle$ ($\phi = 45^\circ$ e $\theta \approx 54,5^\circ$). Esse resultado também era esperado, pois, como discutido na referência (60) e descritos na tabela (6), a direção de fácil magnetização do $DyAl_2$ é a $\langle 100 \rangle$ enquanto a do $TbAl_2$ é a $\langle 111 \rangle$, dessa forma, com o aumento da concentração de Térbio na rede total, há um predomínio do térbio no sistema, que é ratificado com o aumento da temperatura crítica e com a mudança da direção de fácil magnetização. Ainda é possível observar nos resultados expressos pelos gráficos (b) e (c) da figura 48, a ocorrência de uma reorientação de spin e esta é de 1ª ordem para $x = 0,15$ e $x = 0,25$ cujas temperaturas de reorientação de spin, são, respectivamente, $T_{SR} = 40$ K e $T_{SR} = 27$ K. Desse modo, observemos que com o aumento da concentração de térbio na rede total, a temperatura crítica aumenta enquanto a temperatura de transição de spin diminui. A seguir, apresentamos, na figura 49, os resultados de calor específico a campo nulo para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$, em que neste caso, a temperatura de Debye foi obtida utilizamos a interpolação para o comportamento da temperatura de Debye em função da temperatura descrito por N.A. de Oliveira e P.J. Von Ranke em 2010 (62) e discutido aqui na seção 3.2 pela equação (74).

Analisando para o calor específico versus temperatura a campo nulo para cada valor de x para o composto $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$, vemos que os resultados descritos pelo modelo teórico concordam de forma satisfatória com os dados experimentais, e, ainda, com este modelo, obtivemos os valores de T_C e T_{SR} para cada concentração.

Para compararmos com os resultados experimentais com o módulo de campo magnético diferente de zero, utilizamos a mesma abordagem efetuada para a série $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$, ou seja, para modelarmos os resultados teóricos (modelo monocristalino) com os resultados experimentais (amostras policristalinas), calculamos os resultados de $\Delta S_{ISO}(T)$, $\Delta T_{AD}(T)$ e calor específico versus temperatura com módulo de campo magnético diferente de zero, utilizando a média aritmética das três principais direções como apresenta as equações (79), (80) e (81). Também tomamos a média de várias direções de campo magnético utilizando a expressão (82),

porém com $0 \leq \phi \leq 360^\circ$, $0 \leq \theta \leq 180^\circ$, $n_1 = 91$ e $n_2 = 73$, como apresentado nas figuras 50, 51 e 52.

Figura 49 – Calor específico em função da temperatura com $\mu_0 H = 0 T$ para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.



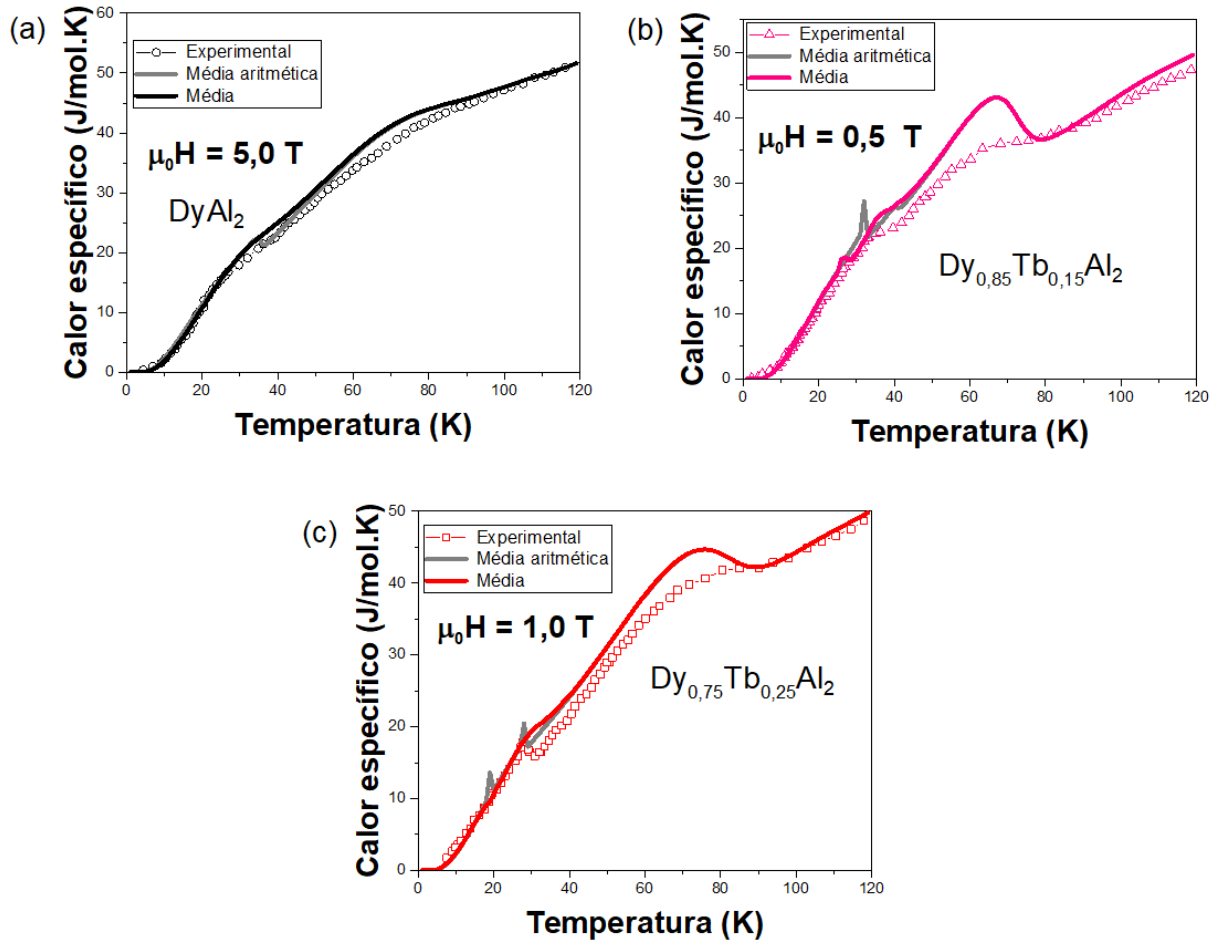
Legenda: Os resultados acima representam o calor específico a campo magnético nulo para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,15$, (c) $x = 0,25$ e (d) $x = 0,40$. Nos gráficos são indicadas as temperaturas de transição de spin e a transição ferromagnética-paramagnética.

Fonte: O autor, 2023.

Analisando os resultados de calor específico versus temperatura para módulo do campo magnético diferente de zero (figura 50), podemos observar que as descrições teóricas concordam satisfatoriamente com as curvas experimentais, contudo, utilizando a média aritmética das três principais direções cúbicas, observa-se uma transição com campo (para $x = 0,15$ e $x = 0,25$), que não é observado nos dados experimentais. Tomando a média para várias direções de campo magnético aplicado (equação (82)), conseguimos obter a descrição sem as transições com o campo, de modo que tomando a média para várias direções de campo aplicado,

descreve um pouco melhor os resultados experimentais quando comparados utilizando somente a média aritmética das 3 principais direções cúbicas descrita pela equação (81).

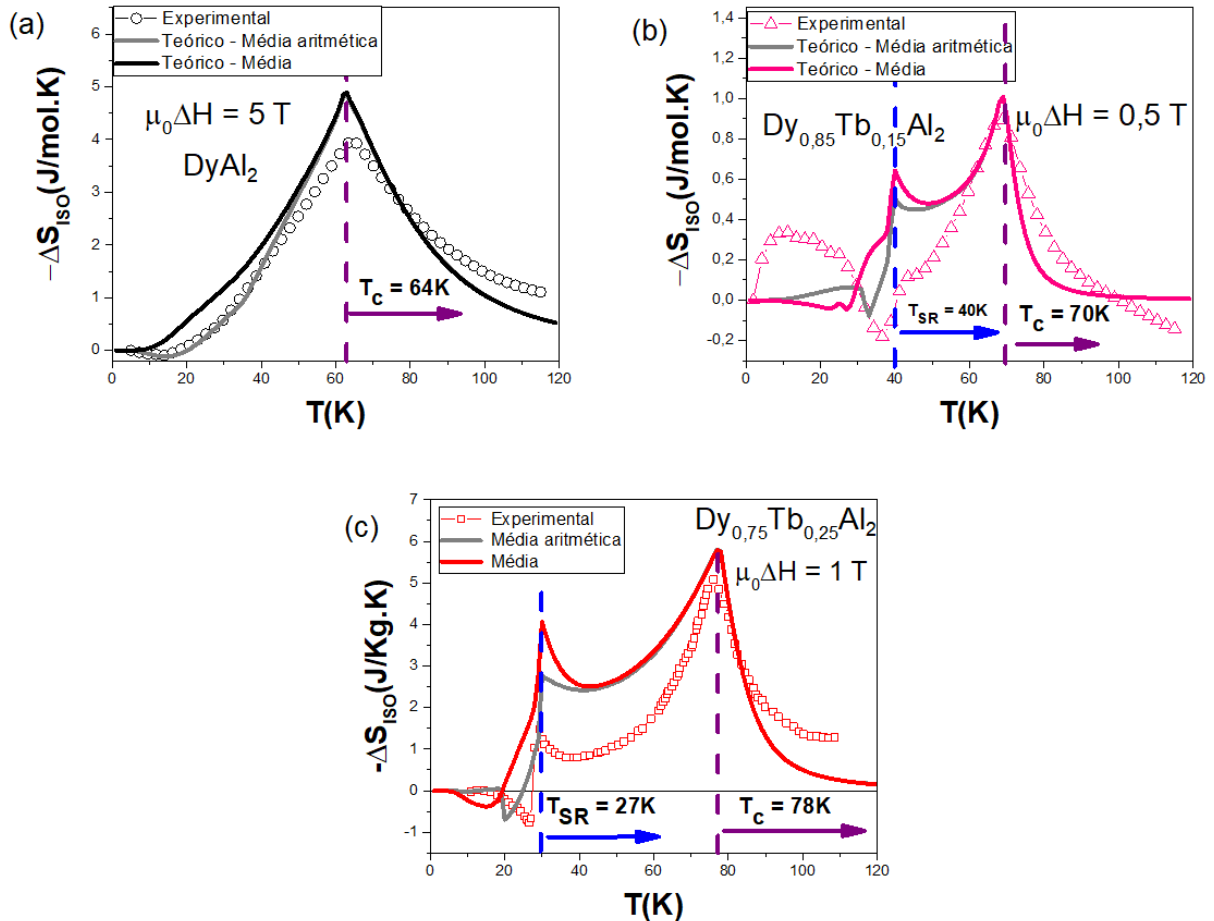
Figura 50 – Calor específico em função da temperatura com $\mu_0 H \neq 0 T$ para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.



Legenda: Os resultados acima representam o calor específico a campo magnético diferente de zero nulo para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,15$ e (c) $x = 0,25$. É possível observar que, neste caso, os dados teóricos tomando a média aritmética das três principais direções cúbicas e aquela tomando várias direções, concordam satisfatoriamente com os dados experimentais.

Fonte: O autor, 2023.

Figura 51 – $(\Delta S_{ISO} \times T)$ para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.

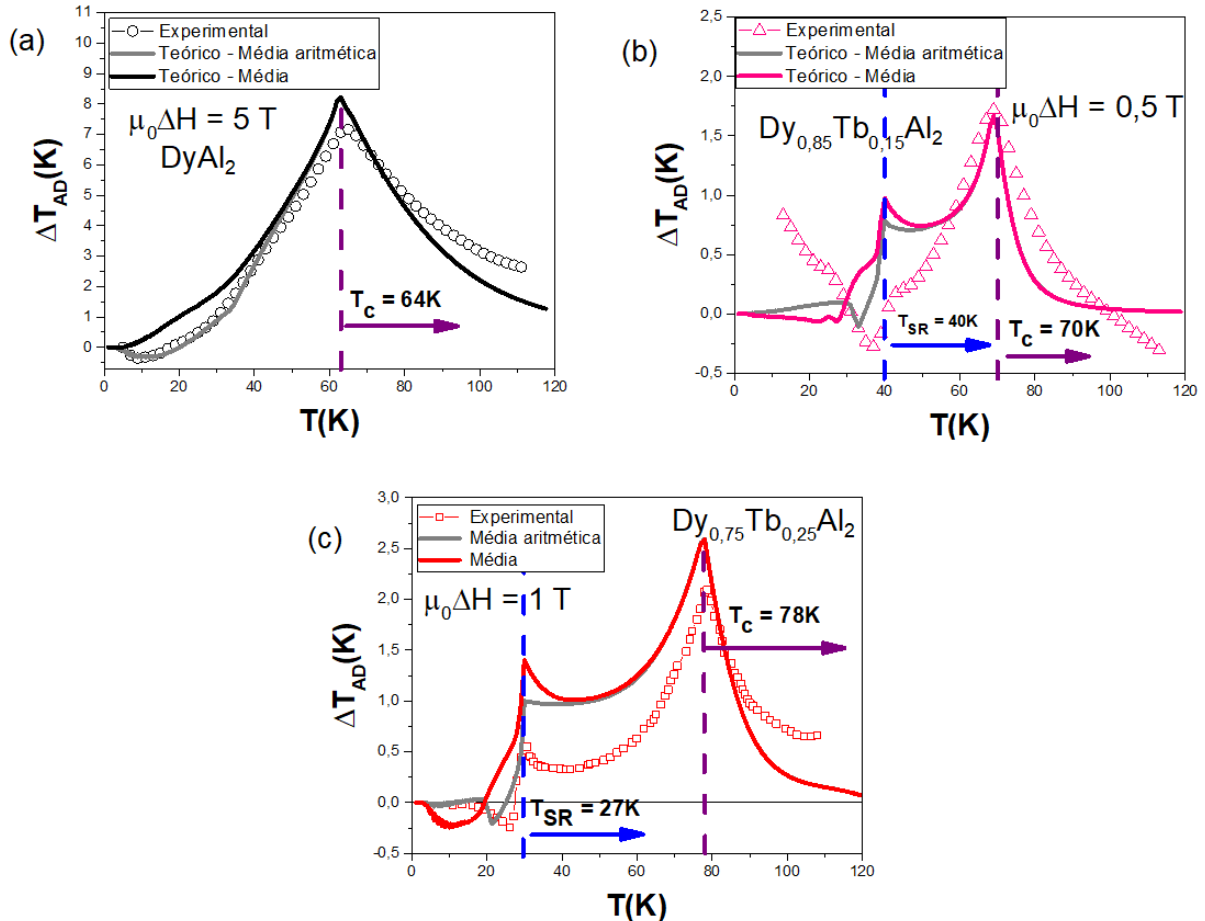


Legenda: Os resultados acima representam a variação isotérmica de entropia versus temperatura para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,15$ e (c) $x = 0,25$. É possível observar que, neste caso, os dados teóricos tomando a média aritmética das três principais direções cúbicas e aquela tomando várias direções, concordam satisfatoriamente com os dados experimentais.

Fonte: O autor, 2023.

Podemos observar nos resultados das figuras (51) e (52) que os resultados de variação isotérmica de entropia em função da temperatura e variação adiabática de temperatura em função da temperatura considerando a média das três principais direções cúbicas e a média tomando várias direções, a diferença entre esses resultados teóricos são desprezíveis, e ambos concordam, de modo satisfatório, com os dados experimentais. Foi possível, com o ajuste dos parâmetros prever o perfil experimental da curva e conseguimos também obter as temperaturas de reorientação de spin e a temperatura crítica para cada sistema da série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.

Figura 52 – $\Delta T_{AD} \times T$ para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.



Legenda: Os resultados acima representam a variação adiabática de temperatura versus temperatura para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,15$ e (c) $x = 0,25$. É possível observar que, neste caso, os dados teóricos tomando a média aritmética das três principais direções cúbicas e aquela tomando várias direções, concordam satisfatoriamente com os dados experimentais.

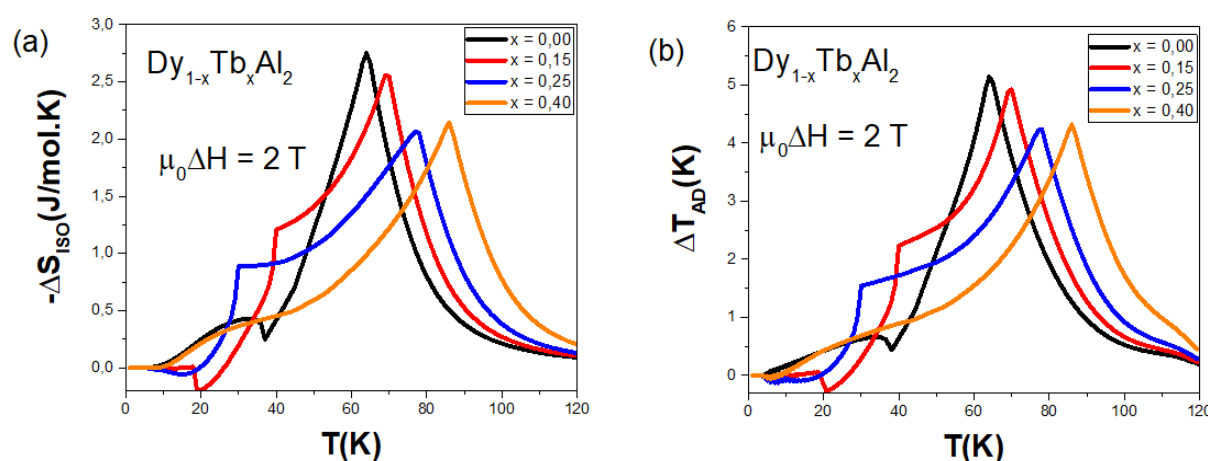
Fonte: O autor, 2023.

Com a ciência de que as curvas teóricas descrevem bem os dados experimentais, e que para o cálculo de $\Delta T_{AD} \times T$ e $-\Delta S_{ISO} \times T$, a média aritmética das 3 principais direções cúbicas é suficiente para descrever os dados experimentais. Os próximos resultados apresentados pela figura (53) apresentam uma comparação entre as curvas de $\Delta T_{AD} \times T$ e $-\Delta S_{ISO} \times T$, para cada composto da série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$, utilizando a média aritmética (equações (79) e (80)) para campo magnético fixo.

Analisando os resultados teóricos de $-\Delta S_{iso} \times T$ e $\Delta T_{AD} \times T$ para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ mantendo o campo magnético fixo em 2 T e tomando a média aritmética dessas grandezas para as três principais direções cristalográficas cúbicas, observa-

se que com o aumento da concentração de térbio na rede total, os valores $\Delta S_{iso}(T_C)$ e $\Delta T_{ad}(T_C)$ diminuem, com um pequeno aumento quando comparamos o composto $Dy_{0,75}Tb_{0,25}Al_2$ e $Dy_{0,60}Tb_{0,40}Al_2$, o que pode estar associado ao fato de a partir de $x = 0,40$ não há mais a reorientação de spin. Este resultado era esperado porque à medida que T_C aumenta com a concentração de térbio (de 63,5 K para $DyAl_2$ a 105 K para $TbAl_2$), a derivada da magnetização em relação à temperatura torna-se menor e o calor específico da rede torna-se maior, resultando na redução gradual de ambos os parâmetros do EMC.

Figura 53 – Comparação entre as curvas (a) $-\Delta S_{ISO} \times T$ e (b) $\Delta T_{AD} \times T$ para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.

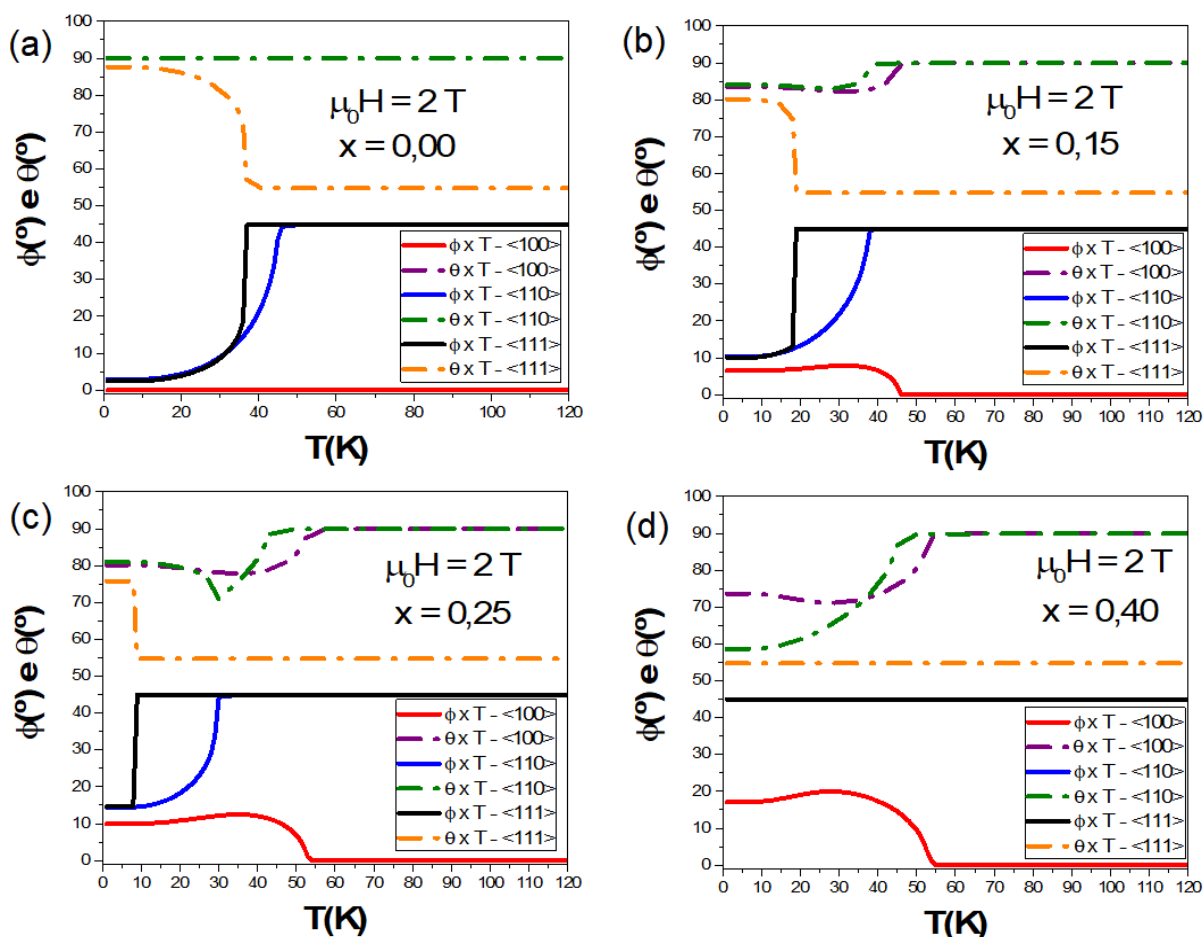


Legenda: Os resultados acima representam a variação isotérmica de entropia e a variação adiabática de temperatura versus temperatura tomando a média aritmética entre as 3 principais direções cúbicas para cada concentração de térbio da série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.
Fonte: O autor, 2023.

A figura 54 apresenta os resultados dos ângulos que o vetor magnetização faz com os eixos x e z do plano cartesiano, ou seja, os ângulos azimutal (ϕ) e polar (θ) em função da temperatura (utilizamos as expressões (70) e (71)) para campo aplicado nas 3 principais direções cúbicas cristalográficas com a finalidade de mostrar como funciona o mecanismo de alteração entre o CEC de cada sub-rede, o campo magnético aplicado e o aumento de temperatura na série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$.

Podemos observar na figura 54, que com o aumento da concentração de térbio, a direção de fácil magnetização passa a ser a direção $\langle 111 \rangle$, com $\phi = 45^\circ$ e $\theta \approx 54,5^\circ$. Repare nesta direção que a reorientação de spin com campo não nulo ocorre a temperaturas cada vez menores até que não ocorre mais em $x = 0,40$.

Figura 54 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ com $\mu_0 H \neq 0$.



Legenda: Os resultados acima representam os ângulos azimutal e polar versus temperatura para as 3 principais direções cúbicas para a série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$ (b) $x = 0,15$, (c) $x = 0,25$ e (d) $x = 0,40$.

Fonte: O autor, 2023.

Basicamente, a magnetização do sistema se orienta na direção em que a contribuição responsável tem a maior influência, ou seja, para $x = 0,00$, só temos $DyAl_2$ cuja direção de fácil magnetização é a $\langle 100 \rangle$, portanto, o CEC desse sistema contribui para que este esteja orientado na direção $\langle 100 \rangle$. O campo magnético interage com o sistema de modo que este se alinhe com a direção do campo magnético aplicado. Já o aumento da temperatura, tende a reduzir a magnetização do sistema devido a agitação térmica. Analisando os resultados da figura 54, vemos que de fato a direção de fácil magnetização é a $\langle 100 \rangle$ para $x = 0,00$ ($\theta = 90^\circ$, $\phi = 0^\circ$), pois nessa direção não ocorre a reorientação de spin. Para $x = 0,15$, o sistema está alinhado para baixas temperaturas, em uma direção entre a direção de fácil magnetização do

composto $DyAl_2$ ($\langle 100 \rangle$) e a direção de fácil magnetização do composto $TbAl_2$ ($\langle 111 \rangle$), de modo que para todas as principais direções cúbicas onde o campo magnético foi aplicado, há reorientação de spin com campo.

Para $x = 0,25$, considerando a orientação da magnetização para baixas temperaturas, temos novamente a reorientação de spin com campo magnético, para todas as direções de campo aplicado. Com $x = 0,40$ o sistema já está alinhado com a direção $\langle 111 \rangle$ para baixas temperaturas, observado pois, com o campo magnético aplicado nesta direção não a mais reorientação de spin com campo. Dessa forma, observamos mais uma vez a mudança da direção de fácil magnetização do sistema. Na alteração entre o CEC da sub-rede de disprósio, o CEC da sub-rede de térbio, o campo magnético aplicado e o aumento da temperatura, podemos observar que com o aumento de x , o CEC da sub-rde de térbio se destaca em relação ao CEC da sub-rede de disprósio. Com o aumento da temperatura, o campo magnético passa a dominar o sistema e o aumento da temperatura diminui a resposta magnética do sistema.

Dessa forma, com a aplicação do modelo para cada composto da série, e efetuando a mudança do parâmetro de troca para cada valor de x , conseguimos mostrar as transições de reorientação de spin, ajustando os valores de T_C e T_{SR} . Conseguimos mostrar também que com o aumento da concentração de térbio, o sistema muda a direção de fácil magnetização que era $\langle 100 \rangle$ em $x = 0,00$ e em $x = 0,40$ foi para a direção $\langle 111 \rangle$, ratificando que a interação de troca mais campo cristalino para a sub-rede de térbio é mais intenso que a do disprósio, lembrando que esse domínio ocorre até a temperatura crítica, pois, a partir daí, a desordem provocada pelo aumento da temperatura passa a dominar no sistema.

Outro grande resultado deste trabalho foi a descrição satisfatória das curvas experimentais de $C_P \times T$, $-\Delta S_{iso} \times T$ e $\Delta T_{AD} \times T$. Para a curva de $C_P \times T$, a média tomando várias direções descreveu melhor os dados experimentais enquanto para as curvas $-\Delta S_{iso} \times T$ e $\Delta T_{AD} \times T$ a média aritmética das três principais direções cúbicas cristalográficas foi o suficiente para descrever tais grandezas.

Este resultado ainda não foi publicado, contudo a produção do artigo científico está em produção para que estes resultados possam ser submetidos e posteriormente publicados.

3.2.4 Resultados do efeito magnetocalórico no composto intermetálico $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,20$ e $0,25$)

Este sistema é formado por dois compostos terra-rara, de modo que aplicando a expressão (65) e (66), os hamiltonianos de cada sub-rede magnética serão escritos da seguinte forma:

$$\mathcal{H}^{Ho} = - \left[\mu_B g^{Ho} \mu_0 \vec{H} + \frac{1}{\mu_B} \left((1-x) \cdot \frac{\lambda^{Ho-Ho}}{g^{Ho}} \vec{M}^{Ho} + x \cdot (1-x) \frac{\lambda^{Ho-Er}}{g^{Er}} \vec{M}^{Er} \right) \right] \vec{j}^{Ho} + \mathcal{H}_{CC}^{Ho}, \quad (85)$$

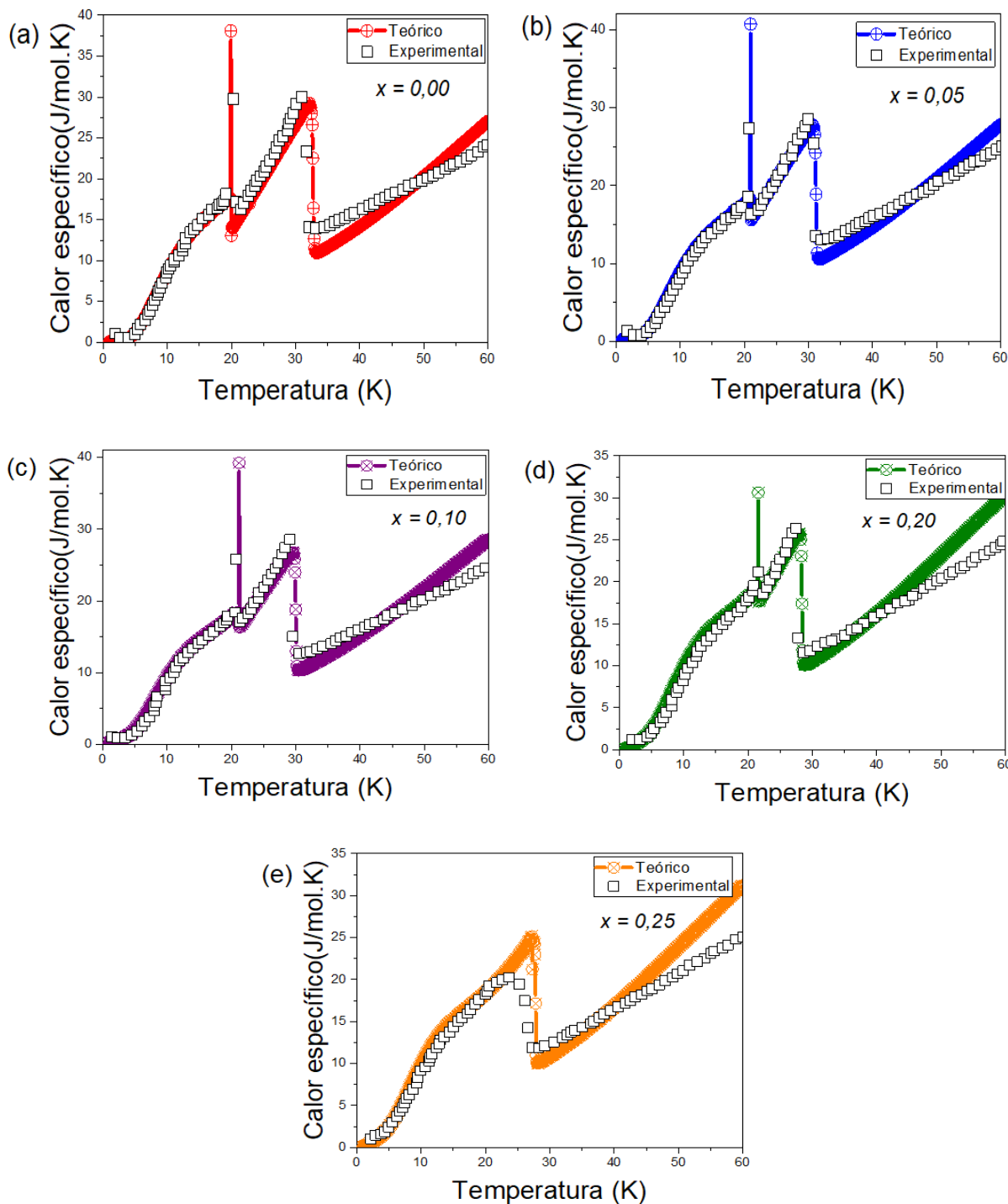
$$\mathcal{H}^{Er} = - \left[\mu_B g^{Er} \mu_0 \vec{H} + \frac{1}{\mu_B} \left(x \cdot \frac{\lambda^{Er-Er}}{g^{Er}} \vec{M}^{Er} + x \cdot (1-x) \frac{\lambda^{Ho-Er}}{g^{Ho}} \vec{M}^{Ho} \right) \right] \vec{j}^{Er} + \mathcal{H}_{CC}^{Er}, \quad (86)$$

em que λ^{Er-Er} e λ^{Ho-Ho} são os parâmetros de troca do sistema $ErAl_2$ e $HoAl_2$, respectivamente, como apresenta a tabela (5). O termo de troca entre as sub-redes foi ajustado em $\lambda^{Ho-Er} = 0,200 \text{ meV}$, de modo a obter as temperaturas críticas de cada composto da série. Os valores de g^{Er} , g^{Ho} , \vec{j}^{Er} e \vec{j}^{Ho} são retirados da figura 5 enquanto as constantes dos hamiltonianos de campo elétrico cristalino \mathcal{H}_{CC}^{Er} e \mathcal{H}_{CC}^{Ho} estão na tabela 5 e os eixos de magnetização para indicar a direção inicial dos valores de \vec{M}^{Er} e \vec{M}^{Ho} estão descritas na tabela 6. Para a sub-rede de hólmio a direção de fácil magnetização usada foi a $\langle 110 \rangle$ para $T < 20 \text{ K}$ e a $\langle 100 \rangle$ para $T > 20 \text{ K}$ enquanto para o érbio foi a $\langle 111 \rangle$.

Neste trabalho, o objetivo é fazer uma análise teórica de toda a série e comparar com os resultados experimentais publicados em 2012 por Khan, Gschneider e Pecharsky (19). Os resultados experimentais, apresentam a reorientação de spin a campo nulo, discutida aqui nas séries $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ e $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ e como no primeiro, utilizamos a mudança do valor da direção inicial da magnetização para a sub-rede de hólmio na temperatura de reorientação de spin, justificando que o mínimo da energia livre mudava, como foi apresentado graficamente pela figura 31, repetimos este procedimento para descrever as temperaturas de reorientação de spin para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$. Os resultados das figuras 55 e 56 representam a comparação entre os dados teóricos e experimentais de calor específico a campo nulo para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$, a previsão teórica dos ângulos polar e azimutal, em função da

temperatura com campo magnético nulo.

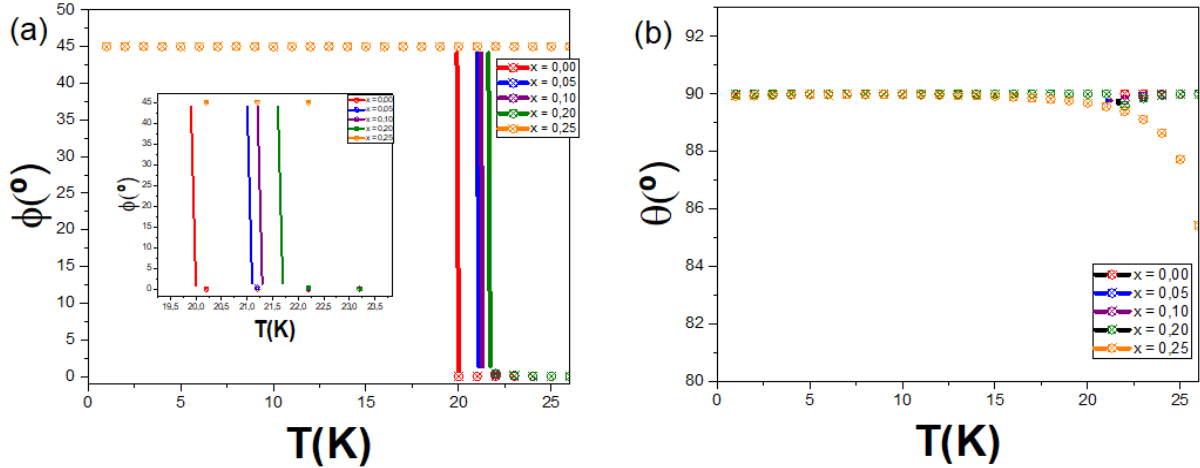
Figura 55 – Calor específico versus temperatura com $\mu_0 H = 0 T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ com o modelo de 2 sub-redes.



Legenda: Os resultados acima representam o calor específico, em função da temperatura, a campo magnético nulo para série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,10$, (d) $x = 0,20$ e (e) $x = 0,25$ utilizando o modelo de 2 sub-redes. Podemos observar nestes resultados a transição de spin e a transição ferromagnética-paramagnética.

Fonte: O autor, 2023.

Figura 56 – Resultados de (a) $\phi \times T$ e (b) $\theta \times T$ com $\mu_0 H = 0$ T para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ com o modelo de 2 sub-redes.



Legenda: Os resultados (a) e (b) representam os ângulos azimutal e polar em função da temperatura respectivamente, considerando o modelo de 2 sub-redes juntamente, com a indicação da temperatura de reorientação de spin para cada sistema. Repare que para todas as concentrações de Érbio a transição de spin é de primeira ordem.

Fonte: O autor, 2023.

Analisando os resultados gráficos das figuras 55 e 56, observa-se que a com o modelo descrevemos as temperaturas de reorientação de spin e as temperaturas críticas e os resultados teóricos e experimentais concordam de forma satisfatória, de modo que foi possível, com este modelo, descrever os resultados experimentais. Contudo, os resultados experimentais descrevem que a transição de reorientação de spin a campo nulo, é de primeira ordem para os valores de concentrações de érbio de 0,00, 0,05 e 0,10 e de segunda ordem para $x = 0,20$ e $0,25$.

O modelo descreveu as temperaturas de reorientação de spin, mas, para todas as concentrações de érbio estudadas, as transições de reorientação de spin do nosso modelo teórico foram todas de primeira ordem. Para essa descrição da transição de segunda ordem para os sistemas $Ho_{0,80}Er_{0,20}Al_2$ e $Ho_{0,75}Er_{0,25}Al_2$, reescrevemos o modelo teórico que descreve a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$, utilizando a ideia de sub-rede virtual para o $HoAl_2$, como foi discutido anteriormente no sistema $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ e utilizando as equações (65) e (66) para descrever as sub-redes de hólmio, “hólmio virtual” e érbio, temos:

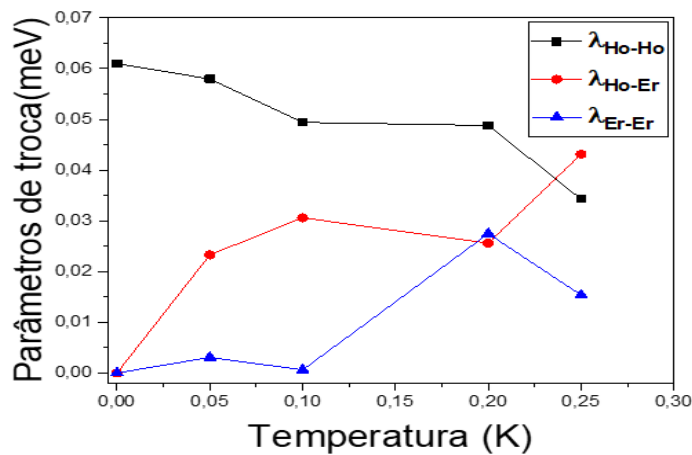
$$\mathcal{H}^{Ho} = - \left[\mu_B g^{Ho} \mu_0 \vec{H} + \frac{1}{\mu_B} \left(\frac{\lambda^{Ho-Ho}}{g^{Ho}} \vec{M}^{Ho} + \frac{\lambda^{Ho-Ho}}{g^{Ho}} \vec{M}^{Ho_v} + \frac{\lambda^{Ho-Er}}{g^{Er}} \vec{M}^{Er} \right) \right] \vec{J}^{Ho} + \mathcal{H}_{CC}^{Ho}, \quad (87)$$

$$\mathcal{H}^{Ho_v} = - \left[\mu_B g^{Ho} \mu_0 \vec{H} + \frac{1}{\mu_B} \left(\frac{\lambda^{Ho-Ho}}{g^{Ho}} \vec{M}^{Ho_v} + \frac{\lambda^{Ho-Ho}}{g^{Ho}} \vec{M}^{Ho} + \frac{\lambda^{Ho-Er}}{g^{Er}} \vec{M}^{Er} \right) \right] \vec{J}^{Ho} + \mathcal{H}_{CC}^{Ho}, \quad (88)$$

$$\mathcal{H}^{Er} = - \left[\mu_B g^{Er} \mu_0 \vec{H} + \frac{1}{\mu_B} \left(\frac{\lambda^{Er-Er}}{g^{Er}} \vec{M}^{Er} + \frac{\lambda^{Ho-Er}}{g^{Ho}} \vec{M}^{Ho} + \frac{\lambda^{Ho-Er}}{g^{Ho}} \vec{M}^{Ho_v} \right) \right] \vec{J}^{Er} + \mathcal{H}_{CC}^{Er}, \quad (89)$$

em que Ho_v refere-se a sub-rede virtual de h6lmio, considerando as condi76es j6 discutidas no trabalho referente a s6rie de compostos $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$. Neste modelo, foi necess6rio ajustar o par6metro de troca entre as sub-redes para cada valor da concentra76o de 6rbio. Por simplicidade e como discutido na se76o 3.2.2, os par6metros de troca entre as sub-redes de H6lmio e H6lmio virtual s6o id6nticas, ou seja, $\lambda^{Ho-Ho} = \lambda^{Ho_v-Ho_v} = \lambda^{Ho-Ho_v} = \lambda^{Ho_v-Ho}$ e ainda, o par6metro de troca entre as sub-redes de h6lmio e a sub-rede de dispr6sio t6mb6m s6o id6nticas, ou seja, $\lambda^{Ho-Er} = \lambda^{Ho_v-Er}$. O que diferencia a sub-rede de h6lmio e h6lmio virtual 6 o valor inicial da magnetiza76o para a realiza76o do algoritmo de autoconsist6ncia, de modo que \vec{M}^{Ho_v} possui a dire76o $\langle 100 \rangle$ enquanto \vec{M}^{Ho} 6 escrito inicialmente na dire76o $\langle 110 \rangle$. A figura a seguir, apresenta a mudan76a do comportamento do par6metro de troca entre as sub-redes. As figuras 58 e 59 representam os mesmos resultados analisados nas figuras 55 e 56, por6m com a utiliza76o do modelo de 3 sub-redes com uma sendo uma sub-rede virtual de h6lmio utilizando os hamiltonianos escritos pelas equa76es (87), (88) e (89) utilizando os par6metros de trocas apresentados no gr6fico da figura 57.

Figura 57 – Par6metros de troca em fun76o de x para a s6rie $Ho_{1-x}Er_xAl_2$.



Legenda: O gr6fico apresenta o comportamento dos par6metros de troca λ^{Ho-Ho} , λ^{Ho-Er} e λ^{Er-Er} para cada um dos valores de x .

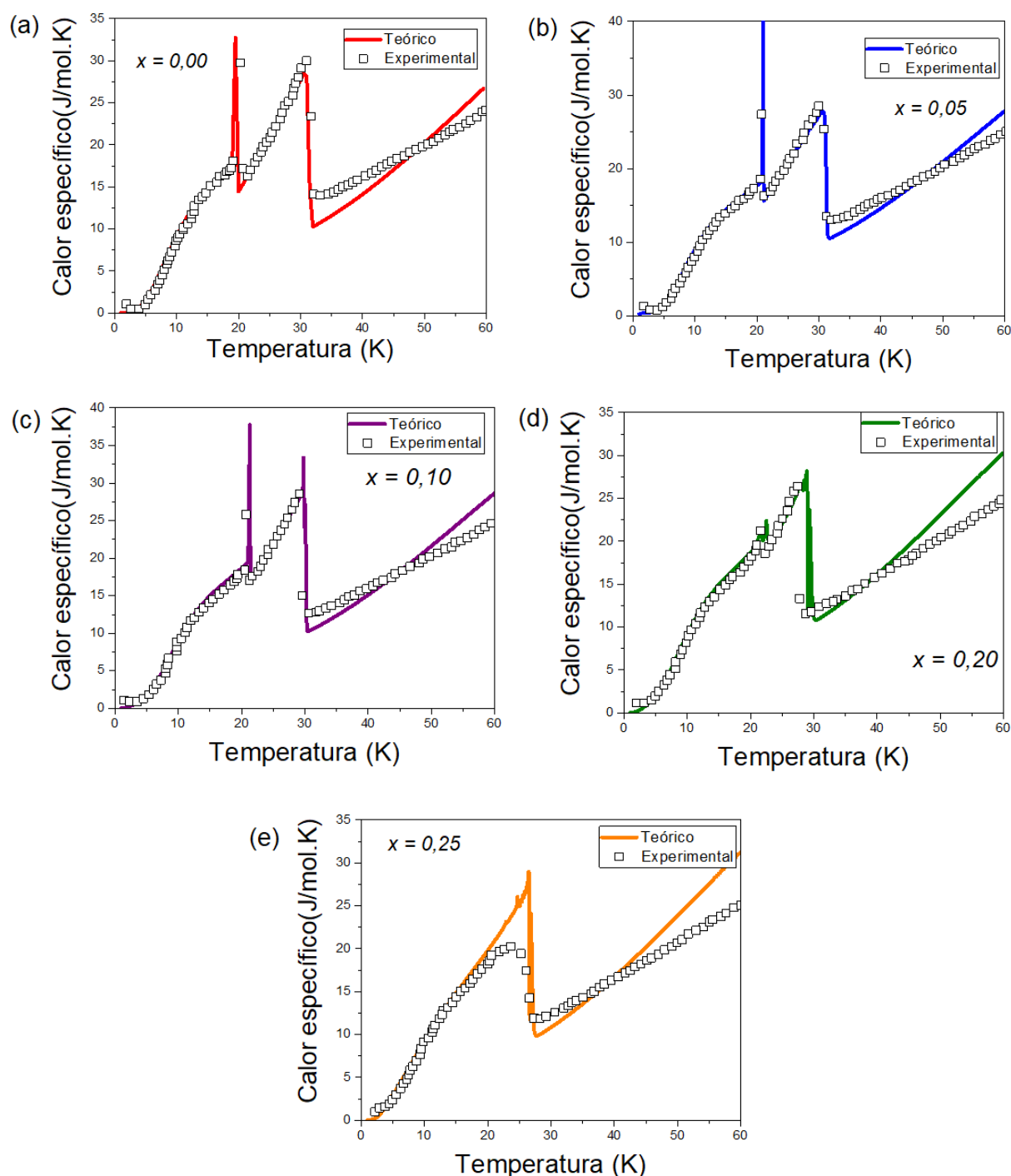
Fonte: O autor, 2023.

Analisando os resultados presente nas figuras 58 e 59 apresentam a comparação entre os resultados teóricos e experimentais e os ângulos polar e azimutal, em função da temperatura respectivamente. Podemos observar, com o modelo de três sub-redes, conseguimos obter a transição de spin de segunda ordem para o composto $Ho_{0,80}Er_{0,20}Al_2$. Podemos observar que para $x = 0,00, 0,05$ e $0,10$ a magnetização do sistema a campo nulo está alinhada na direção $\langle 110 \rangle$ e sofre uma mudança na direção de fácil magnetização em $T = T_{SR}$, em que a direção de fácil magnetização muda para a direção $\langle 100 \rangle$ e essa transição é de primeira ordem. Para $x = 0,20$ a direção de fácil magnetização é a $\langle 110 \rangle$ e em $T = T_{SR}$, há uma mudança na direção de fácil magnetização, em que a direção de fácil magnetização para esse sistema se aproxima da direção $\langle 100 \rangle$ e esta transição é de segunda ordem. Já para $x = 0,25$, os resultados experimentais publicados por Khan, Gschneider e Pecharsky (19), indicam uma transição de reorientação de spin de segunda ordem.

Essa transição de reorientação de spin não foi encontrada nos resultados teóricos utilizando o modelo de duas sub-redes e nem utilizando o modelo de três sub-redes. Analisando os resultados de $\phi \times T$ e $\theta \times T$, o modelo de duas sub-redes, a direção de fácil magnetização é a $\langle 110 \rangle$. No modelo de três sub-redes, a direção de fácil magnetização para esse sistema é a $\langle 111 \rangle$. Obtivemos o mesmo comportamento do calor específico a campo nulo para $x = 0,25$ utilizando os dois modelos hamiltonianos. Desse modo, a inclusão de uma sub-rede virtual de hólmio, nos proporcionou a descrição da transição de spin de segunda ordem para $x = 0,20$. É importante destacar aqui que para ambos os modelos utilizados na descrição do sistema $Ho_{1-x}Er_xAl_2$, a temperatura de Debye (θ_D) utilizada para cada concentração de x foi obtida através da expressão (73), em que $\theta_D^{HoAl_2}$ é a temperatura de Debye para o composto $HoAl_2$ (66) e $\theta_D^{ErAl_2}$ é a temperatura de Debye para o composto $ErAl_2$ (67).

Como os resultados são basicamente idênticos utilizando os dois modelos e com um ganho para $x = 0,20$, os próximos resultados apresentados aqui utilizará o modelo de três sub-redes em que uma sub-rede é a que chamamos de “Hólmio virtual”. Comparamos também os resultados teóricos com os resultados obtidos experimentalmente para cada uma das grandezas magnetocalóricas que serão apresentadas a seguir.

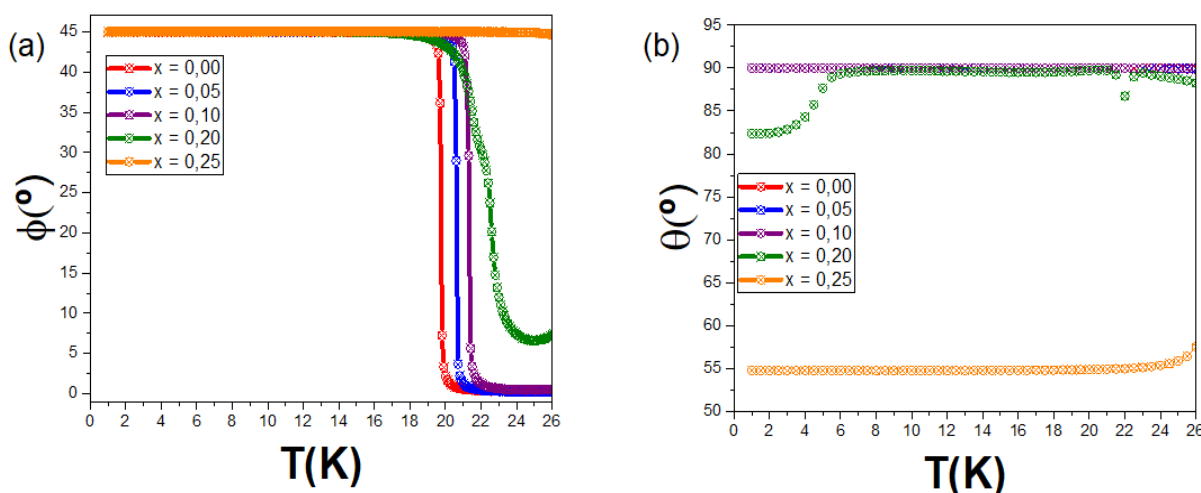
Figura 58 – Calor específico versus temperatura com $\mu_0 H = 0 T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ com o modelo de 3 sub-redes.



Legenda: Os resultados acima representam o calor específico a campo magnético nulo para cada concentração de érbio da série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ utilizando o modelo de 3 sub-redes. Podemos observar nestes resultados a transição de spin, que agora é de segunda ordem para $x = 0,20$ e a transição ferromagnética-paramagnética.

Fonte: O autor, 2023.

Figura 59 – Resultados de (a) $\phi \times T$ e (b) $\theta \times T$ com $\mu_0 H = 0$ T para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ com o modelo de 3 sub-redes.



Legenda: Os resultados (a) e (b) representam os ângulos azimutal e polar em função da temperatura respectivamente, considerando o modelo de 3 sub-redes juntamente, com a indicação da temperatura de reorientação de spin para cada sistema. Repare que para $x = 0,20$ temos uma transição de reorientação de spin de segunda ordem.

Fonte: O autor, 2023.

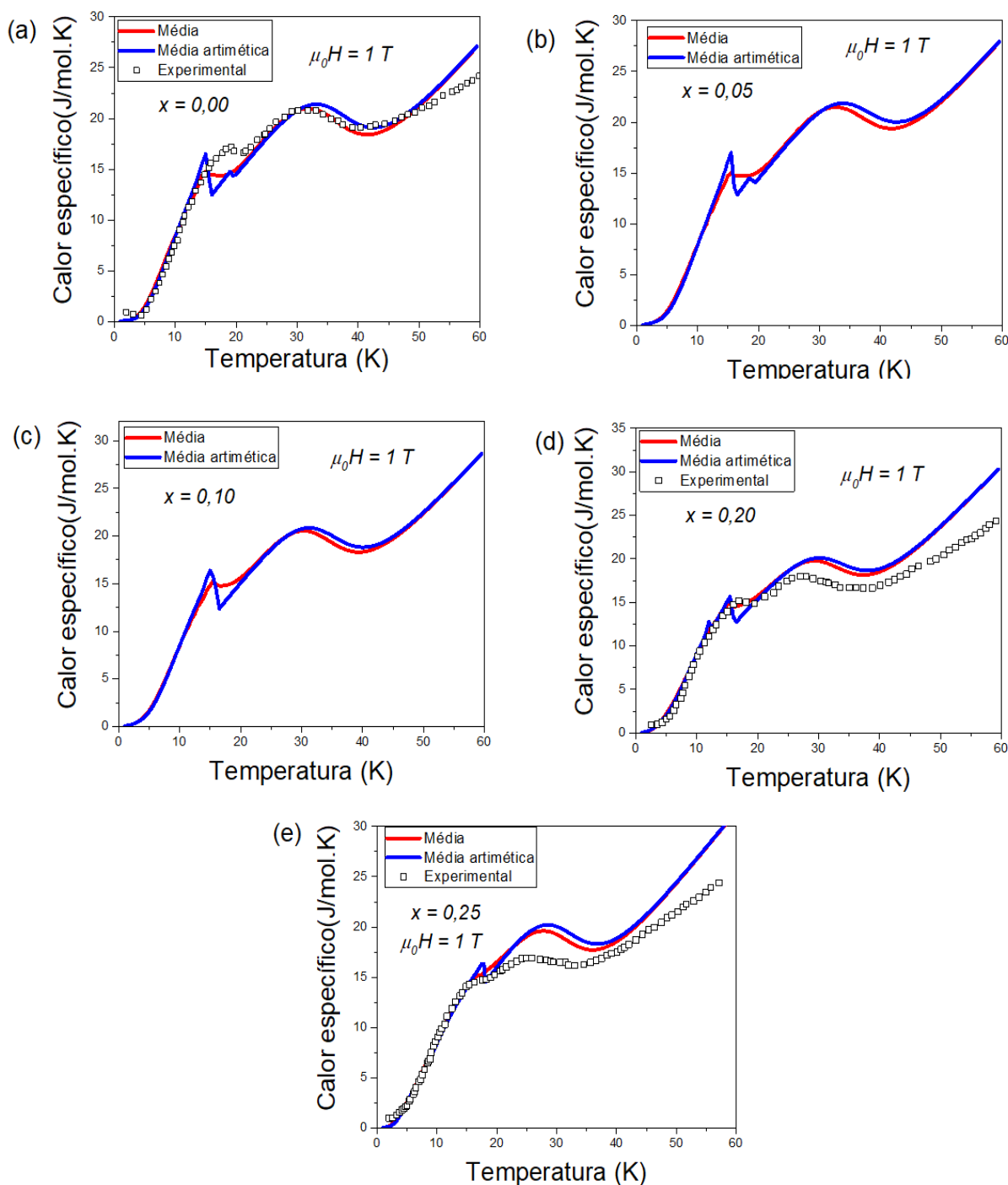
Como a amostra experimental é policristalina, comparamos os resultados obtidos tomando a média aritmética das grandezas magnetocalóricas para várias direções de campo magnético aplicado, utilizando a equação (82), que aqui chamamos somente de média. Para fazer a comparação com os resultados experimentais, tomamos a média aritmética das principais direções cúbicas para cada uma das grandezas obtidas, utilizando as equações (79), (80) e (81) em que chamaremos aqui somente de média aritmética. Comparamos estas duas maneiras de obter os resultados teóricos com os resultados experimentais, como podemos ver a seguir. Nos resultados de calor específico em função da temperatura com campo magnético aplicado igual a 1 T, representados pela figura 60, observemos que para $x = 0,00, 0,20$ e $0,25$ os resultados teóricos concordam satisfatoriamente com os resultados experimentais.

Como os resultados experimentais são de amostras policristalinas e o nosso modelo descrito no início dessa seção é para monocristais, calculamos os resultados tomando a média aritmética dos resultados de calor específico nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ e tomamos a média aritmética dos resultados de calor específico com campo aplicado em várias direções. É possível observar nestes resultados que diferentemente do que aconteceu no composto $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ e semelhante ao que

aconteceu na série de compostos $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$, ambas estudadas neste trabalho, os resultados para a média aritmética para campo magnético aplicado em várias direções e os resultados tomando a média aritmética das três principais direções cúbicas cristalográficas são bem semelhantes, de modo que aqui a diferença entre estes dois resultados teóricos é bem pequena e ambos concordam satisfatoriamente com os resultados experimentais, mostrando o sucesso do modelo, pois com um simples cálculo de média aritmética, os resultados experimentais foram descritos pelo modelo teórico. Já nos resultados de variação isotérmica de entropia e variação adiabática de temperatura (figuras 61 e 62 respectivamente), observemos que para $x = 0,00, 0,20$ e $0,25$ os resultados teóricos concordam satisfatoriamente com os resultados experimentais, contudo os resultados tomando a média aritmética das 3 principais direções cúbicas foram mais satisfatórios do que os resultados tomando a média aritmética com variação de campo magnético aplicado em várias direções.

Observemos todos os resultados apresentados nesta seção para descrever o sistema pseudobinário $Ho_{1-x}Er_xAl_2$, o aumento da concentração de x produz um aumento na temperatura de transição de spin (T_{SR}) e uma redução da temperatura crítica (T_C), sendo que estes podem ser observados nos resultados de $C_p \times T$ com $\mu_0 H = 0 T$, $-\Delta S_{ISO} \times T$ e $\Delta T_{AD} \times T$ e a temperatura crítica pode ser observada nos resultados de $C_p \times T$ com $\mu_0 H \neq 0 T$. Discutimos acima que a transição de spin ocorre devido a uma mudança na direção de fácil magnetização a campo nulo. Nos resultados de $C_p \times T$ com $\mu_0 H = 0 T$, $-\Delta S_{ISO} \times T$ e $\Delta T_{AD} \times T$, a transição de reorientação de spin é representada pelo primeiro pico ascendente. Já a temperatura crítica é representada pelo ponto máximo dos resultados de $-\Delta S_{ISO} \times T$ e $\Delta T_{AD} \times T$ e nos resultados de $C_p \times T$ por uma descontinuidade. O aumento de T_{SR} e a redução de T_C com o aumento da concentração de érbio na rede total deve-se ao fato de que a temperatura crítica do composto $ErAl_2$ é menor que a temperatura crítica do composto $HoAl_2$, como apresenta a tabela 5, de modo que com o aumento de x a temperatura crítica do sistema diminui, já que a concentração de érbio está aumentando na rede total.

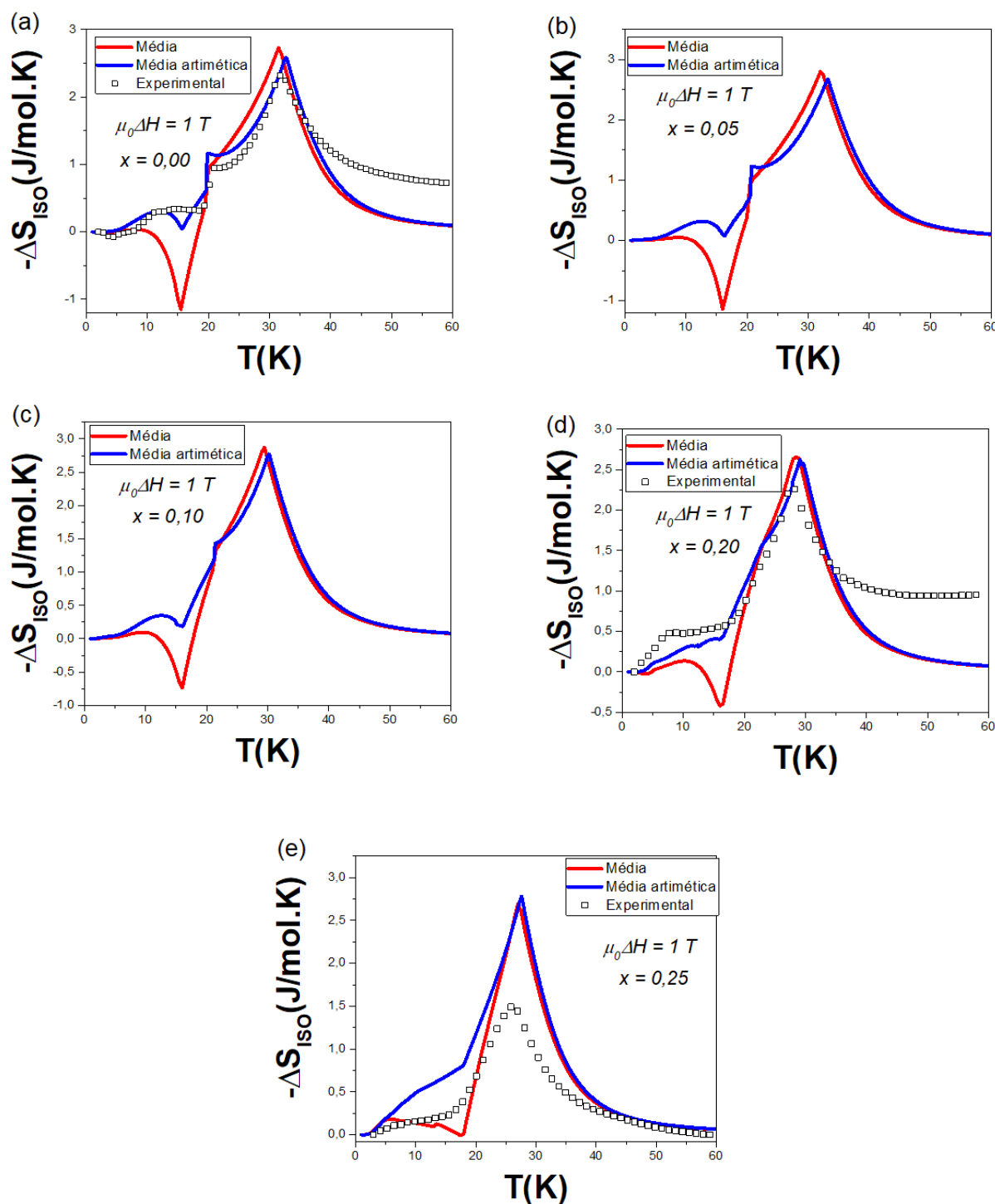
Figura 60 – Calor específico em função da temperatura com $\mu_0 H = 1 T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ utilizando o modelo de 3 sub-redes.



Legenda: Os resultados acima representam o calor específico a campo magnético diferente de zero para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,10$, (d) $x = 0,20$ e (e) $x = 0,25$, utilizando o modelo de 3 sub-redes. Observemos que os resultados teóricos e experimentais concordam satisfatoriamente e que nos resultados tomando a média aritmética das 3 principais direções cúbicas é muito próximo dos resultados teóricos tomando a média de várias direções de campo aplicado.

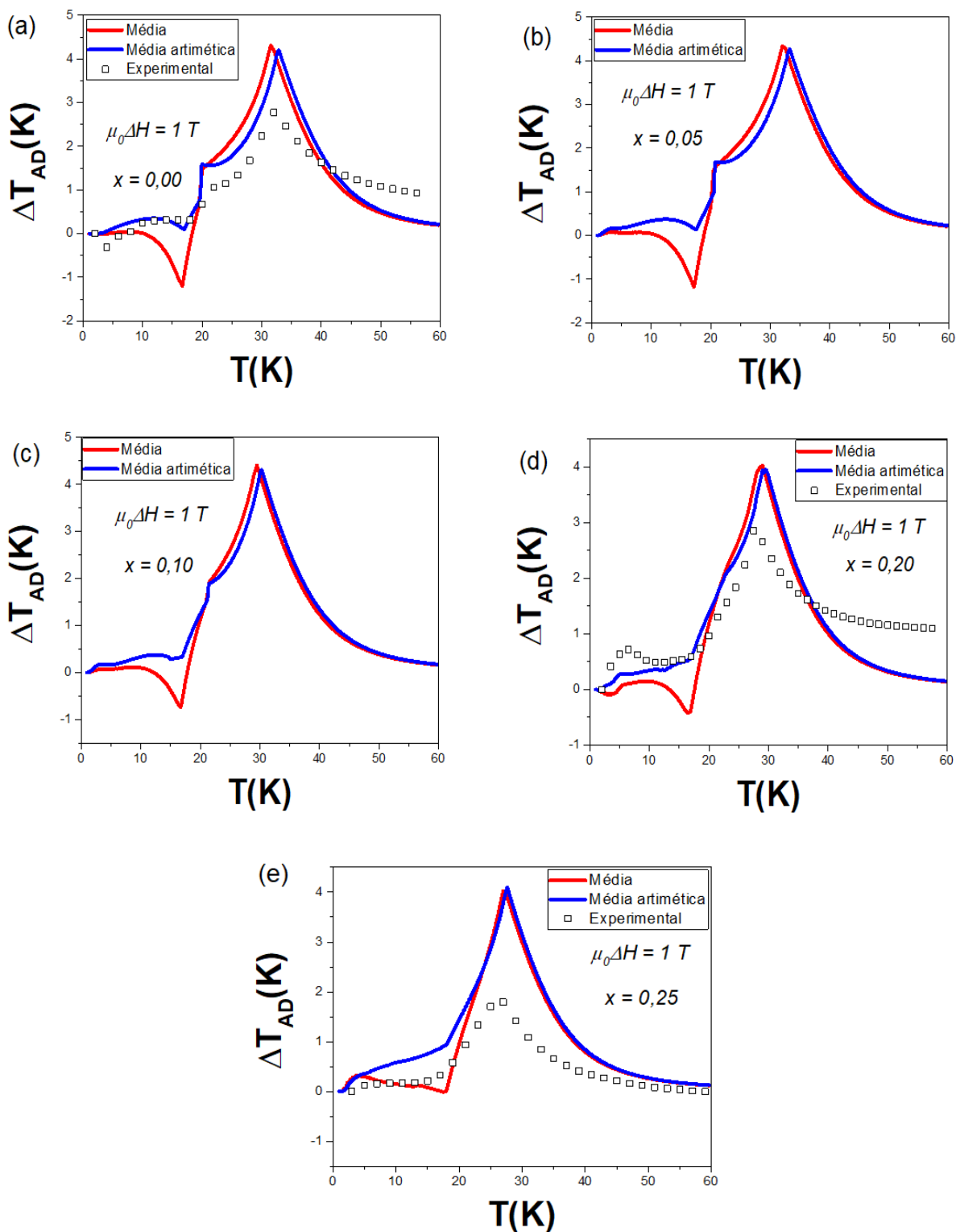
Fonte: O autor, 2023.

Figura 61 – $(-\Delta S \times T)$ com $\mu_0\Delta H = 1 T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ utilizando o modelo de 3 sub-redes.



Legenda: Os resultados acima representam variação isotérmica de entropia para $\mu_0\Delta H = 1 T$ para série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,10$, (d) $x = 0,20$ e (e) $x = 0,25$ utilizando o modelo de 3 sub-redes. Observemos que os resultados teóricos e experimentais concordam satisfatoriamente
Fonte: O autor, 2023.

Figura 62 – $\Delta T_{AD} \times T$ com $\mu_0 \Delta H = 1 T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ utilizando o modelo de 3 sub-redes.



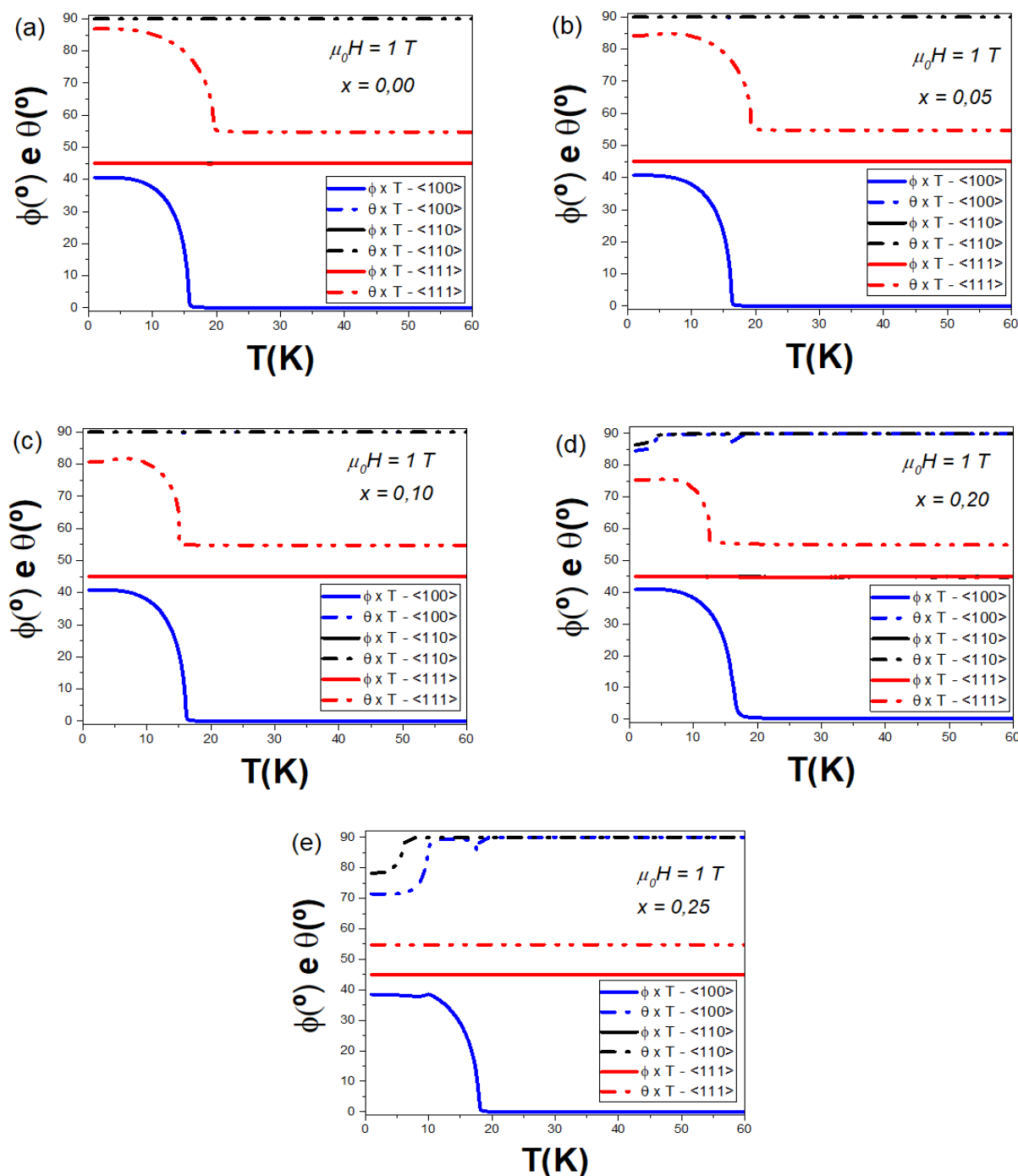
Legenda: Os resultados acima representam variação adiabática de temperatura para $\mu_0 \Delta H = 1 T$ para série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,10$, (d) $x = 0,20$ e (e) $x = 0,25$ para o modelo de 3 sub-redes. Observemos que os resultados teóricos e experimentais concordam satisfatoriamente. Fonte: O autor, 2023.

A seguir iremos apresentar os resultados dos ângulos que o vetor magnetização faz com os eixos x e z do plano cartesiano, ou seja, os ângulos azimutal e polar em função da temperatura (utilizamos as expressões (71) e (72)) para campo aplicado nas 3 principais direções cúbicas cristalográficas com a finalidade de mostrar como funciona o mecanismo de “competição” entre o CEC de cada sub-rede, o campo magnético aplicado e o aumento de temperatura na série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$. Podemos observar na figura 63, que com o aumento da concentração de érbio na rede total, a direção de fácil magnetização passa a ser a direção $\langle 111 \rangle$ em $x = 0,25$, com $\phi = 45^\circ$ e $\theta \approx 54,5^\circ$. Repara nesta direção que a reorientação de spin com campo não nulo ocorre a temperaturas cada vez menores até que não ocorre mais em $x = 0,25$.

Basicamente, a magnetização do sistema se orienta na direção em que a contribuição responsável “ganha a competição”, ou seja, para $x = 0,00$, só temos $HoAl_2$ cuja direção de fácil magnetização é a $\langle 110 \rangle$ para $T < 20 K$ e $\langle 100 \rangle$ para $T > 20 K$, portanto, o CEC desse sistema contribui para que o vetor magnetização esteja orientado na direção de fácil magnetização. O campo magnético interage com o sistema de modo que este se alinhe com a direção do campo magnético aplicado. Já o aumento da temperatura, tende a reduzir a magnetização do sistema. Analisando os resultados da figura 56, vemos que de fato a direção de fácil magnetização é a $\langle 110 \rangle$ ($\theta = 90^\circ, \phi = 45^\circ$) para $T < 20 K$ e $\langle 100 \rangle$ ($\theta = 90^\circ, \phi = 0^\circ$) para $T > 20 K$, pois nessa direção não ocorre a reorientação de spin. Para $x = 0,05$ e $x = 0,10$, o sistema está na mesma direção de magnetização para $x = 0,00$, de modo que para $x = 0,00, 0,05$ e $x = 0,10$ aplicando o campo magnético nas principais direções cúbicas, há reorientação de spin com campo para as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Para $x = 0,20$, temos uma reorientação de spin com o campo magnético aplicado para todas as 3 principais direções cúbicas, mostrando que o sistema está alterando sua direção de fácil magnetização devido ao aumento da concentração de érbio. Com $x = 0,25$ o sistema já está alinhado com a direção $\langle 111 \rangle$ para baixas temperaturas, observado pois, com o campo magnético aplicado nesta direção não a mais reorientação de spin com campo, de modo que observamos mais uma vez a mudança da direção de fácil magnetização do sistema. Na competição entre o CEC da sub-rede de hólmio, o CEC da sub-rede de érbio, o campo magnético aplicado e o aumento da temperatura, podemos observar que com o aumento de x , o CEC da sub-rede de hólmio se destaca em relação ao CEC da sub-rede de érbio. Com o aumento da temperatura, o campo

magnético passa a dominar o sistema e o aumento da temperatura diminui a resposta magnética do sistema.

Figura 63 – $\phi \times T$ e $\theta \times T$ para a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ utilizando o modelo de 3 sub-redes.



Legenda: Os resultados acima representam os ângulos azimutal e polar versus temperatura para as 3 principais direções cúbicas para $\mu_0 H = 1 T$ para série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,10$, (d) $x = 0,20$ e (e) $x = 0,25$ utilizando o modelo de 3 sub-redes.

Fonte: O autor, 2023.

Dessa forma, com a aplicação do modelo para cada composto da série, e efetuando a mudança do parâmetro de troca para cada valor de x no modelo de 3 sub-redes, conseguimos mostrar as transições de reorientação de spin, ajustando os valores de T_C e T_{SR} , prevendo que para $x = 0,00, 0,05$ e $x = 0,10$ essa transição de reorientação de spin é de primeira ordem, enquanto para $x = 0,20$ a transição de reorientação de spin é de segunda ordem. Conseguimos mostrar também que com o aumento da concentração de érbio, o sistema muda a direção de fácil magnetização que era $\langle 110 \rangle$ para $T < 20 K$ e $\langle 100 \rangle$ para $T > 20 K$ em $x = 0,00$ e em $x = 0,25$ foi para a direção $\langle 111 \rangle$, ratificando que a interação de troca somado ao campo cristalino para a sub-rede de hólmio reduz sua contribuição com o aumento da concentração de érbio. Cabe ressaltar que esse domínio ocorre até a temperatura crítica, pois, a partir daí, a desordem provocada pelo aumento da temperatura passa a dominar no sistema. Outro grande resultado deste trabalho foi a descrição satisfatória das curvas experimentais de $C_p \times T$, $-\Delta S_{iso} \times T$ e $\Delta T_{AD} \times T$.

Este resultado ainda não foi publicado, contudo a produção do artigo científico referente a este trabalho está em produção para que este trabalho possa ser submetido e posteriormente publicado.

CONCLUSÃO

Dessa forma, estudamos toda a série de compostos pseudobinários $R_xR'_{1-x}Al_2$ ($R = Tm, Dy, Tb, Er$ e $R' = Ho, Dy$) e de modo geral que podemos perceber é que a temperatura crítica do sistema é um valor intermediário entre as temperaturas da série RAl_2 e $R'Al_2$. Para valores pequenos de x , a temperatura crítica do pseudobinário está mais próxima do composto $R'Al_2$. Com o aumento da concentração x , a temperatura crítica vai se afastando da temperatura crítica do composto $R'Al_2$ e se aproximando da temperatura crítica do composto RAl_2 .

Outro detalhe importante observado na série de compostos pseudobinários $R_xR'_{1-x}Al_2$ ($R = Tm, Dy, Tb, Er$ e $R' = Ho, Dy$) é a direção de fácil magnetização do sistema que é definida pelo campo cristalino dos compostos RAl_2 e $R'Al_2$. Em geral, para baixas concentrações de x , a direção de fácil magnetização do sistema tende a ser a direção de fácil magnetização do composto $R'Al_2$ e à medida que a concentração x aumenta, a direção de fácil magnetização tende a ser alterada para a direção de fácil magnetização do composto RAl_2 , contudo, essa relação geral dependerá da interação de troca e o campo elétrico cristalino dos compostos $R'Al_2$ e RAl_2 . Por exemplo, no primeiro composto estudado, $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ a direção de fácil magnetização para o sistema $DyAl_2$ é a direção $\langle 100 \rangle$ (tabela 6), enquanto a direção de fácil magnetização do composto $TmAl_2$ é a direção $\langle 110 \rangle$ (tabela 6). Contudo, a interação de troca do sistema $TmAl_2$ é muito menos intensa que a interação de troca do composto $DyAl_2$ (em torno de 7 vezes menor comparando os parâmetros de troca destes compostos), como pode ser constatado pela temperatura crítica e o parâmetro de troca de cada um dos compostos descritos na tabela 5. Com os resultados descritos na seção 3.2.1, foi observado que mesmo com o aumento da concentração de túlio na rede total para as concentrações x estudadas, a direção de fácil magnetização da série é a $\langle 100 \rangle$, devendo esse fato a intensidade da interação de troca do composto $DyAl_2$ ser mais intenso que a $TmAl_2$.

Para as outras séries estudadas, onde não há tanto essa diferença na intensidade da interação de troca (sendo a maior diferença no composto $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$, em que $\lambda^{TbAl_2} \approx 2,4 \cdot \lambda^{DyAl_2}$), percebemos o efeito esperado, ou seja, à medida que aumenta-se a concentração x , ocorre a mudança na direção de fácil magnetização do composto pseudobinário, e que em geral é marcado por uma temperatura transição de reorientação de spin (T_{SR}). Essa transição pode ser de primeira ordem ou de

segunda ordem dependendo do valor de x e do composto pseudobinário estudado. De modo geral, com o aumento de x , se a temperatura crítica do composto aumenta, a temperatura de reorientação de spin diminui, até que não haja mais essa transição. Se a temperatura crítica diminui com o aumento da concentração x na rede total, a temperatura de reorientação de spin aumenta, até que o efeito de reorientação não seja mais observado nos resultados.

Na série $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$, observamos na seção 3.2.2 que com o aumento da concentração de x , a temperatura crítica do sistema aumenta e a temperatura de reorientação de spin diminui, sendo que para $x = 0,00$ e $0,05$ a transição de reorientação de spin é de primeira ordem e para $x = 0,10, 0,15, 0,25$ e $0,50$ a transição de reorientação de spin é de segunda ordem. Nesse sistema a direção de fácil magnetização é a $\langle 110 \rangle$ até a temperatura de reorientação de spin, e, após essa temperatura, a direção de fácil magnetização do composto pseudobinário é a $\langle 100 \rangle$. Na série $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ (seção 3.2.3), para $x = 0,00$ não foi observada a transição de reorientação de spin, enquanto para $x = 0,15$ e $0,25$ a transição de reorientação de spin foi observada e esta é de primeira ordem. Essa transição some em $x = 0,40$, caracterizando a mudança de direção de fácil magnetização. Em $x = 0,00$ a direção de fácil magnetização é $\langle 100 \rangle$. Para $x = 0,15$ e $0,25$ a direção de fácil magnetização do sistema é a $\langle 100 \rangle$ até a temperatura de reorientação de spin, e após a temperatura de reorientação de spin, a direção de fácil magnetização do sistema é a $\langle 111 \rangle$ e em $x = 0,40$, a direção de fácil magnetização do sistema é a $\langle 111 \rangle$. Na série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ estudada na seção 3.2.4, a direção de fácil magnetização do sistema é a $\langle 110 \rangle$ até a temperatura de reorientação de spin e, após essa temperatura de reorientação de spin, a direção de fácil magnetização passa ser a direção $\langle 100 \rangle$. Para $x = 0,00, 0,05$ e $0,10$ a transição de reorientação de spin é de primeira ordem e para $x = 0,20$ a transição de reorientação de spin é de segunda ordem. Para $x = 0,25$ não foi observado a transição de reorientação de spin.

Em todos os compostos pseudobinários estudados, analisamos os resultados teóricos obtidos das grandezas magnetocalóricas com os dados experimentais sobre o mesmo composto, sendo que em todos os casos, podemos concluir que os resultados experimentais e teóricos concordam de forma aceitável. Para descrever os resultados experimentais na série $Tm_xDy_{1-x}Al_2$, os resultados para campo aplicado na direção $\langle 001 \rangle$ reproduziram os dados experimentais das amostras policristalinas.

Como, neste sistema, o CEC do disprósio é dominante, fazendo com que toda série tenha a direção $\langle 001 \rangle$ como a direção de fácil magnetização, justificando os resultados dessa direção concordar melhor com os dados experimentais.

Na série de compostos $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ estudada, a descrição dos dados experimentais foi melhor executada tomando a média para calor específico versus temperatura com campo magnético não nulo e aplicado em várias direções de campo magnético. Para a variação isotérmica de entropia e a variação adiabática de temperatura a média tomando várias direções de campo aplicado foi muito próxima aos resultados teóricos obtidos tomando a média aritmética das 3 principais direções cúbicas, de modo que ambas descreverem de modo satisfatório os dados experimentais.

Na série de compostos $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ estudada, os resultados teóricos usados para a descrição dos dados experimentais para calor específico versus temperatura com $\mu_0 H \neq 0$, variação isotérmica de entropia e a variação adiabática de temperatura, considerando o campo magnético aplicado em várias direções e tomando a média aritmética das 3 principais direções cúbicas, foram muito próximas, de modo que ambas descreverem satisfatoriamente os dados experimentais para todos os valores de x estudados na série.

De modo análogo a série de compostos $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$, a série $Ho_{1-x}Er_xAl_2$ estudada, podemos concluir que os resultados teóricos usados para a descrição dos dados experimentais para calor específico versus temperatura com $\mu_0 H \neq 0$, variação isotérmica de entropia e a variação adiabática de temperatura, considerando o campo magnético aplicado em várias direções e tomando a média aritmética das 3 principais direções cúbicas, foram muito próximas, de modo que ambas descreverem satisfatoriamente os dados experimentais. Contudo, para as concentrações $x = 0,00$ e $x = 0,20$ considerando os resultados de variação isotérmica de entropia e a variação adiabática de temperatura, a média aritmética das três principais direções cúbicas descreveu melhor estes dados experimentais enquanto para $x = 0,25$, a média tomando a direção de várias direções de campo magnético aplicado para os resultados de variação isotérmica de entropia e a variação adiabática de temperatura, concordaram melhor com os dados experimentais.

Dos compostos estudados aqui, os trabalhos envolvendo as séries $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ e $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ foram publicados nas revistas "Journal Of Alloys And

Compounds e Journal Of Magnetism And Magnetic Materials” respectivamente, como apresenta as referências (64) e (65) em que ambos os trabalhos são classificados com qualis A1 pela CAPES. Já os trabalhos envolvendo as séries $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$ e $Ho_{1-x}Er_xAl_2$, ainda não terminamos de escrever os artigos referentes a cada um destes trabalhos, mas acreditamos que estes também serão submetidos e posteriormente publicados.

REFERÊNCIAS

- 1 OLIVEIRA, N. A. D. O frio do futuro. *Ciência Hoje*, Rio de Janeiro, v. 46, n. 271, p.46- 50, 2010.
- 2 WEISS P.; PICCARD, A. Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. *Les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, [s.l.] v. 166, p. 325-54, 1918.
- 3 SMITH, A.; BAHL, C. R.H.; BJØRK, R.; ENGELBRECHT, K.; NIELSEN, K. K.; PRYDS, N. Materials Challenges for High Performance Magnetocaloric Refrigeration Devices. *Advanced Energy Materials*, [s.l.], v. 2, n. 11, p. 1288-1318, 11 set. 2012.
- 4 GIAUQUE, W. F.; MACDOUGALL, D. P.. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. *Physical Review*, [s.l.], v. 43, n.9, p. 768-768, 1 maio 1933.
- 5 BROWN, G. V.. Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal Of Applied Physics*, [s.l.], v. 47, n. 8, p. 3673-3680, ago. 1976.
- 6 PECHARSKY, V. K. GSCHNEIDNER, Jr., K. A. Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5Si_2Ge_2$. *Phys.Rev.Lett.*, [s.l.], v. 78, p. 4494-4497, jun. 1997.
- 7 RANKE, P. V. Desmagnetização adiabática: Opção econômica e ecológica para a refrigeração. *Ciência Hoje*, [s.l.], v. 26, n. 155, p. 34 - 40, 1999.
- 8 VON RANKE, P. J.; DE OLIVEIRA, N. A.; TOVAR COSTA, M. V.; NÓBREGA, E. P.; CALDAS, A.; DE OLIVEIRA, I. G. The influence of crystalline electric field on the magnetocaloric effect in the series RAI_2 ($R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, \text{ and } Tm$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [s.l.], v. 226-30, n. Part 1, p. 970-2, 2001.
- 9 VON RANKE, P. J.; NÓBREGA, E. P.; DE OLIVEIRA, I. G.; GOMES, A. M.; SARTHOUR, R. S. Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect in the series RNi_2 ($R = Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er$). *Physical Review B*, [s.l.], v. 63, n. 18, p. 184406, 2001.
- 10 VON RANKE, P. J.; DE CAMPOS, A.; CARON, L.; COELHO, A. A.; GAMA, S.; DE OLIVEIRA, N. A. Calculation of the giant magnetocaloric effect in the MnFeP0.45As0.55 compound. *Physical Review B*, [s.l.], v. 70, n. 9, p. 094410, 2004.

- 11 VON RANKE, P. J.; ALVARENGA, T. S. T.; ALHO, B. P.; NÓBREGA, E. P.; RIBEIRO, P. O.; CARVALHO, A. Magnus G.; SOUSA, V. S. R. de; CALDAS, A.; OLIVEIRA, N. A. de. Spin reorientation and the magnetocaloric effect in $Ho_yEr_{1-y}N$. *Journal Of Applied Physics*, [s.l.], v. 111, n. 11, p. 113916, jun. 2012.
- 12 MAÑOSA, L.; GONZÁLEZ, D.A.; PLANES, A.; BONNOT, E.; BARRIO, M.; TAMARIT, J.; AKSOY, S.; ACET, M. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy. *Nature Materials*, [s.l.], v. 9, n. 6, p. 478-481, 4 abr. 2010.
- 13 KHAN, M.; GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. Spin reorientation transitions in $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ alloys. *Journal Of Applied Physics*, [s.l.], v. 110, n. 10, p. 103912-103912, 15 nov. 2011. AIP Publishing.
- 14 KHAN, M.; PATHAK, A.K.; P.J.; MUDRYK, Y.; GSCHNEIDER, Jr., PECHARSKY, V.K., Anisotropy induced anomalies in $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$, *Journal of Materials Chemistry*, [s.l.], v. 5, n. 4, p. 896-901, 2017
- 15 PATHAK, A.K.; BONILLA, C.M.; PAUDYAL, D.; P.J.; MUDRYK, Y.; PECHARSKY, V.K., Anomalous specific heat and magnetic properties of $Tm_xDy_{1-x}Al_2$ ($0 \leq x \leq 1$), *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v774, p.321-330, 2019.
- 16 KHAN, M.; GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. Spin reorientation transitions in $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ alloys. *Journal Of Applied Physics*, [S.L.], v. 110, n. 10, p. 103912, 15 nov. 2011.
- 17 SOUSA, V.s.R. de; SILVA, L.e.L.; GOMES, A.M.; VON RANKE, P.J. Spin reorientations and crystal field modification in $Ho_{1-y}Gd_yAl_2$ compounds. *Journal Of Alloys And Compounds*, [S.L.], v. 686, p. 522-525, nov. 2016. Elsevier BV.
- 18 KHAN M., PATHAK A. K., MUDRYK, Y.; GSCHNEIDNER Jr, K. A., PECHARSKY, V.K. Anisotropy induced anomalies in $Dy_{1-x}Tb_xAl_2$. *Journal of Materials Chemistry C*, [S.L.], v. 5, p. 896, nov. 2017. Royal Society of Chemistry (RSC).

- 19 KHAN, M.; GSCHNEIDNER, K.A.; PECHARSKY, V.K. The effect of Er doping on the spin reorientation transition in $Ho_{1-x}Er_xAl_2$. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, [S.L.], v. 324, n. 7, p. 1381-1384, abr. 2012. Elsevier BV.
- 20 RIBEIRO, P.O.; ALHO, B.P.; ALVARENGA, T.s.T.; NÓBREGA, E.P.; SOUSA, V.s.R. de; CARVALHO, A. Magnus G.; CALDAS, A.; OLIVEIRA, N.A. de; VON RANKE, P.J.. Theoretical investigations on magnetocaloric effect in $Er_{1-x}Tb_xAl_2$ series. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, [S.L.], v. 379, p. 112-116, abr. 2015. Elsevier BV.
- 21 YANG, S.; ZHENG, X.; WANG, D.; XU, J.; YIN, W.; XI, L.; LIU, C.; LIU, J.; XU, J.; ZHANG, H. Giant low-field magnetocaloric effect in ferromagnetically ordered $Er_{1-x}Tm_xAl_2$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds. *Journal Of Materials Science & Technology*, [S.L.], v. 146, p. 168-176, maio 2023. Elsevier BV.
- 22 TEDESCO, J. C. G. Estudo magnético e calorimétrico sobre a série $Tb_xPr_{1-x}Al_2$. 2012. 105 f. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, 2012.
- 23 OLIVEIRA, N.A. de; VON RANKE, P.J.. Magnetocaloric effect in the Laves phase pseudobinaries (and Ho). *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, [S.L.], v. 320, n. 3-4, p. 386-392, fev. 2008. Elsevier BV.
- 24 BUSCHOW, K. H. J. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Kluwer Academic, 2003.
- 25 LYUBINA, J. Magnetocaloric materials for energy efficient cooling. *Journal Of Physics D: Applied Physics*, [s.l.], v. 50, n. 5, p. 053002, 5 jan. 2017. IOP Publishing
- 26 ALHO, B.P. *Efeito magnetocalórico em sistemas ferrimagnéticos*. 2011. 153 f. (Tese Doutorado) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- 27 KUZ'MIN, M D; TISHIN, A M. Magnetic refrigerants for the 4.2-20 K region: garnets or perovskites? *Journal Of Physics D: Applied Physics*, [s.l.], v. 24, n. 11, p. 2039-2044, 14 nov. 1991.
- 28 VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, N. A. de; PLAZA, E. J. R.; SOUSA, V. S. R. de; ALHO, B. P.; CARVALHO, A. Magnus G.; GAMA, S.; REIS, M. S. The giant anisotropic magnetocaloric effect in $DyAl_2$. *Journal Of Applied Physics*, [s.l.], v. 104, n. 9, p. 093906-093906, nov. 2008.

- 29 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976. 848 p
- 30 OLIVEIRA, I. S.; DE JESUS, V. *Introdução a Física do Estado Sólido*. 2. ed. São Paulo: Edusp, 2011.
- 31 OLIVEIRA, R. S. *Efeito magnetocalórico em sistemas antiferromagnético bidimensionais isotrópico e anisotrópico com respectiva aplicação nos compostos $GdN_{1-x}O_x$ e $EuFe_2As_2$* . 2020. 104 f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.
- 32 LEE, J. D.; *Química Inorgânica não tão concisa*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1999.
- 33 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976. 848 p.
- 34 HUND, F.. Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. *Zeitschrift für Physik*, [s.l.], v. 33, n. 1, p. 345-371, dez. 1925.
- 35 SKOMSKI, R. *Simple Models of Magnetism*. New York: Oxford University Press, 2008.
- 36 BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. New York: Oxford University Press, 2001.
- 37 HEISENBERG, W. Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, [s.l.], v. 38, n. 6-7, p. 411-426, jun. 1926.
- 38 DIRAC, P. A. M. On the theory of quantum mechanics. *Proceedings Of The Royal Society Of London. Series A, Containing Papers Of A Mathematical And Physical Character* [s.l.], v. 112, n. 762, p. 661-677, out. 1926.
- 39 HEISENBERG, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, [s.l.], p. 580-597, 1985.
- 40 HERRERA, W.T. *Propriedades Magnéticas de nanoclusters de Fe em filmes de Ag*. 2007. 146 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2007.
- 41 GUIMARÃES, A.P. *Magnetismo e ressonância magnética em sólidos*. São Paulo: EDUSP, 2009.

- 42 RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C.. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Physical Review*, [s.l.], v. 96, n. 1, p. 99-102, 1 out. 1954.
- 43 KASUYA, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. *Progress Of Theoretical Physics*, [s.l.], v. 16, n. 1, p. 45-57, jul. 1956.
- 44 YOSIDA, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Physical Review*, [s.l.], v. 106, n. 5, p. 893-898, 1 jun. 1957.
- 45 TAYLOR, K.N.R.. Intermetallic rare-earth compounds. *Advances In Physics*, [s.l.], v. 20, n. 87, p. 551-660, set. 1971.
- 46 HUTCHINGS, M. T. Point-charge calculations of energy-levels of magnetic ions in crystalline electric fields. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. (Eds.). *Solid State Physics*. New York: Academic Press, 1964. v. 16, p. 227-74.
- 47 GRIFFITHS, D. J. *Mecânica Quântica*. 2. ed. São Paulo: Pearson, 2011. 350 p.
- 48 MAHON, J. R. P. *Mecânica Quântica: desenvolvimento contemporâneo com aplicações*. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 608 p.
- 49 SOUSA, V. S. R. *Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com Terras Raras*. 2010. 163 f. Tese (Doutorado) Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- 50 STEVENS, K. W. H. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, [s.l.], v. 65, n. 3, p. 209-15, 1952.
- 51 LEA, K.; LEASK, M. e WOLF, W. The raising of angular momentum degeneracy of f-Electron terms by cubic crystal fields. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, [s.l.], v. 23, n. 10, p. 1381-1405, 1962.
- 52 OLIVEIRA, R. S. Algoritmo em Python do Hamiltoniano de campo cristalino cúbico na notação de Lea-Leask-Wolf. 2022. Disponível em: <https://github.com/fisico-rodrigo/Efeito-magnetocalorico>. Acesso em: 22 fev. 2023.
- 53 OLIVEIRA, R. S. Magnetic_model.py. 2022. Disponível em: <https://github.com/fisico-rodrigo/Efeito-magnetocalorico>. Acesso em: 03 nov. 2022.
- 54 BEAN, C. P.; RODBELL, D. S. Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation. *Phys. Rev.*, [s.l.], v. 126, p. 104, 1962.

- 55 VON RANKE, P. J. et al. Magnetocaloric effect in ferromagnetic and ferrimagnetic systems under first and second order phase transition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, [s.l.], v. 322, p. 84-87, 2010.
- 56 ALHO, B. P.; DE OLIVEIRA, N. A.; DE SOUSA, V. S. R.; PLAZA, E. J. R.; CARVALHO, A. Magnus G.; VON RANKE, P. J. The influence of the magnetoelastic interaction on the magnetocaloric effect in ferrimagnetic systems: a theoretical investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, [s.l.], v. 22, p. 486008, 2010.
- 57 PURWINS, H. G. ; LESON, A. Magnetic properties of (rare earth) Al_2 intermetallic compounds. *Advances in Physics*, [s.l.], v. 39, p. 309-405, 1990.
- 58 OHBA'S LABORATORY (Japão). Crystal structure: Laves phase. Disponível em: http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure5.html. Acesso em: 17 dez. 2012.
- 59 BARRON, A. R. *Connexions: Sharing knowledge and building communities*. Disponível em: <http://cnx.org/content/m23905/latest/>. Acesso em: 17 dez. 2012.
- 60 SOUSA, V. S. R. *Efeito magnetocalórico anisotrópico nos compostos RAl_2 ($R = Dy, Er, Ho, Nd, Tb$)*. 2008. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- 61 TANG, G. X. ; NOLTING, W. Magnetic properties of disordered Heisenberg binary spin system with long-range exchange. *Physical Review B*, [s.l.], v. 73, p. 024415, 2006.
- 62 OLIVEIRA, N.A. de; VON RANKE, P.J.. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. *Physics Reports*, [s.l.], v. 489, n. 4-5, p. 89-159, abr. 2010.
- 63 PURWINS, H. G.; LESON, A. Magnetic Properties of (Rare Earth) Al_2 Intermetallic Compounds. *Advances In Physics*, [s.l.], v. 39, n. 4, p.309-405, 1990.
- 64 RIBEIRO, P.O.; ALHO, B.P.; DE OLIVEIRA, R.S.; NÓBREGA, E.P.; SOUSA, V.s.R. de; VON RANKE, P.J.; MUDRYK, Y.; PECHARSKY, V.K.. Magnetothermal properties of $Tm_x Dy_{1-x} Al_2$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75). *Journal Of Alloys And Compounds*, [s.l.], v. 858, p. 157682, mar. 2021. Elsevier BV.

- 65 RIBEIRO, P.O.; ALHO, B.P.; OLIVEIRA, R.s. de; NÓBREGA, E.P.; SOUSA, V.s.R. de; VON RANKE, P.J.; BISWAS, Anis; KHAN, Mahmud; MUDRYK, Y.; PECHARSKY, V.K. Magnetothermal properties of $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.25$ and 0.50) compounds. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, [s.l.], v. 544, p. 168705, fev. 2022. Elsevier BV.
- 66 MONTEIRO, J. C. B.; GANDRA, F. G.. Direct measurements of conventional and anisotropic magnetocaloric effect in binary RAl₂ single crystals. *Journal Of Applied Physics*, [s.l.], v. 121, n. 21, p. 213904, 7 jun. 2017.
- 67 RIBEIRO, P.O.; ALHO, B.P.; ALVARENGA, T.s.T.; NÓBREGA, E.P.; SOUSA, V.s.R. de; CARVALHO, A. Magnus G.; CALDAS, A.; OLIVEIRA, N.A. de; VON RANKE, P.J.. Theoretical investigations on magnetocaloric effect in Er₁-Tb Al₂ series. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, [s.l.], v. 379, p. 112-116, abr. 2015. Elsevier BV.

APÊNDICE A – Relações de Maxwell

A1 Variação isotérmica da entropia

Para a obtenção da variação isotérmica de temperatura, partiremos da primeira e da segunda lei da termodinâmica.

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (1)$$

$$dQ = T dS. \quad (2)$$

Substituindo a equação (2) em (1), obtemos:

$$dU = TdS - dW. \quad (3)$$

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

$$dW = PdV + MdH, \quad (4)$$

onde P é a pressão e M é a magnetização. Substituindo a equação (4) na equação (3), temos:

$$dU = TdS - PdV - MdH. \quad (5)$$

A energia livre de Helmholtz é definida como:

$$F = U - TS. \quad (6)$$

Tomando a diferencial da energia livre de Helmholtz:

$$dF = dU - SdT - TdS. \quad (7)$$

Substituindo a equação (5) na equação (7), chegamos no seguinte resultado:

$$dF = -SdT - PdV - MdH. \quad (8)$$

Considerando um processo reversível e $F = F(T, V, H)$ sendo uma diferencial exata:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,H} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,H} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T,V} dH. \quad (9)$$

Comparando as equações (8) e (9), chegamos nos seguintes resultados:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H,V}. \quad (10)$$

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T,V}. \quad (11)$$

Como F é uma diferencial exata, chegamos à relação:

$$\frac{\partial S}{\partial H} = \frac{\partial M}{\partial T}. \quad (12)$$

Considerando a entropia uma função da temperatura e do campo magnético, $S = S(T, H)$, diferenciando-a temos:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial H} dH. \quad (13)$$

Em um processo isotérmico $\frac{\partial S}{\partial T} = 0$, portanto:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial H} dH. \quad (14)$$

Substituindo a equação (12) na equação (14), obtemos a seguinte relação:

$$dS = \frac{\partial M}{\partial T} dH \rightarrow \Delta S = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH. \quad (15)$$

onde a expressão (15) é a relação de Maxwell para um processo isotérmico.

A2 Variação adiabática de temperatura

Para obter a variação adiabática de temperatura, iremos considerar que a entropia é uma função que depende da temperatura (T), do campo magnético aplicado (H) e a variação de volume é nula. Assim a diferencial da entropia é dada pela expressão (16), como mostra abaixo:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH. \quad (16)$$

Substituindo a equação (16) na equação (2), obtemos:

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

Como o processo é adiabático $dQ = 0$, portanto:

$$T \frac{\partial S}{\partial H} dH = -T \frac{\partial S}{\partial T} dT \quad (18)$$

O Calor específico a pressão constante é dado por:

$$c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \quad (19)$$

Substituindo (19) e (12) em (18) e isolando dT em um lado da equação temos:

$$dT = - \frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dH \rightarrow \Delta T = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH. \quad (20)$$

onde a expressão (20) é a relação de Maxwell para um processo adiabático.

APÊNDICE B – Cálculo da entropia da rede cristalina

Utilizando a expressão (5) na seção 1.2 e tendo em mãos o operador hamiltoniano para as vibrações da rede, podemos calcular a entropia da rede.

Para o cálculo da entropia da rede, partimos do hamiltoniano que descreve as vibrações da rede (18,19) que é dado por:

$$\mathcal{H}^{rede} = \sum_q \hbar\omega_q a_q^\dagger a_q, \quad (1)$$

em que ω_q é a frequência do fônon "q" e a_q^\dagger, a_q são, respectivamente, os operadores criação e aniquilação do oscilador harmônico quântico para o fônon "q".

Resolvendo a equação de Schroedinger para o hamiltoniano (1), obtemos os seguintes valores de energia:

$$E_q^{rede} = \left(n_q + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_q. \quad (2)$$

Já a função partição será escrita como:

$$Z^{rede} = \sum_k e^{-\frac{E_q^{rede}}{k_B T}} = \sum_{n_q=n_1, n_2, \dots} e^{-\frac{1}{k_B T} \sum_q \left(n_q + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_q} = \prod_q \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}}}. \quad (3)$$

A energia livre por mol será escrita como:

$$F^{rede} = -k_B T \ln(Z) = 3N_A k_B T \sum_q \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}}\right). \quad (4)$$

onde N_A é o número de Avogrado e o fator 3 leva em consideração os 3 eixos cristalográficos. Para transformarmos a soma em "q" em uma integral em ω , faremos os seguintes passos.

Primeiro, para sistemas 3D, teremos que:

$$\sum_q \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{q}, \quad (5)$$

em que V é o volume da célula unitária e $\int d^3\vec{q}$ é o volume desta mesma célula no espaço recíproco. Trocando a soma pela integral, a energia livre será escrita como:

$$F^{rede} = \frac{V}{(2\pi)^3} \left[3N_A k_B T \int \left[\ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{k_B T}} \right) \right] d^3\vec{q} \right]. \quad (6)$$

Cabe lembrar que $d^3\vec{q} = \frac{dS_{\vec{q}}}{\vec{v}_{\vec{q}} \cdot \omega_{\vec{q}}} d\omega$, portanto, a expressão acima será escrita como:

$$F^{rede} = \int \left[\frac{3V}{(2\pi)^3} \iint \frac{dS_{\vec{q}}}{\vec{v}_{\vec{q}} \cdot \omega_{\vec{q}}} \right] N_A k_B T \left[\ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \right] d\omega. \quad (7)$$

Sabendo que $R = N_A k_B$ é a constante universal dos gases perfeitos e que

$\rho(\omega) = \left[\frac{3V}{(2\pi)^3} \iint \frac{dS_{\vec{q}}}{\vec{v}_{\vec{q}} \cdot \omega_{\vec{q}}} \right]$ que é a distribuição de frequências, a energia livre será

escrita como:

$$F^{rede} = RT \int \left[\ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \right] \rho(\omega) d\omega. \quad (8)$$

Utilizando a expressão (5) na seção 1.2, obtemos a expressão da entropia da rede que será dada por:

$$S^{rede} = N_i R \left[- \int \left[\ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \right] \rho(\omega) d\omega + \frac{1}{k_B T} \int \frac{\hbar\omega}{\left(e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)} \rho(\omega) d\omega \right], \quad (9)$$

onde N_i é o número de íons por célula unitária.

Utilizando a aproximação de Debye, assumimos que $\omega = v \cdot q$ e que a superfície $S_{\vec{q}}$ de Brillouin é uma esfera de raio " k ". Deste modo $\rho(\omega)$ será escrito como:

$$\rho(\omega) = \frac{3V}{(2\pi)^3} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{k^2}{v} \text{sen}(\theta) d\phi d\theta = \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \right) \omega^2. \quad (10)$$

Um dos pontos destacados por Debye é que haveria uma frequência de corte ω_D . Deste modo, temos que:

$$N_A = \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega. \quad (11)$$

Deste modo, calculamos $\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 v^3 N_A}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$ e definimos a temperatura de Debye (θ_D) como:

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}. \quad (12)$$

Deste modo, podemos recalcular a entropia da rede utilizando a aproximação de Debye, de modo que obtemos a seguinte expressão:

$$S^{rede} = 3N_i R \left[4 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \ln\left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}\right) \right]. \quad (13)$$

APÊNDICE C – Aproximação de Campo médio

Para analisar esta interação, partiremos do seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \left[\sum_{ij} \Lambda_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j + g \mu_B \mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_i \right], \quad (1)$$

onde \vec{H} é o Campo magnético externo \vec{J}_i é a interação dos momentos magnéticos com cada íon da rede, g é o fator de Landè, μ_B é o magnéton de Bohr e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

Na aproximação de campo médio, consideramos que um íon interage com um campo molecular gerado pelos seus z primeiros vizinhos. Definimos a flutuação do momento angular \vec{J} como:

$$\Delta \vec{J} = \vec{J} - \langle \vec{J} \rangle, \quad (2)$$

onde $\langle \vec{J} \rangle$ é o valor médio termodinâmico de \vec{J} . Substituindo (2) em (1), temos:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \left[\sum_{ij} \Lambda_{ij} [\Delta \vec{J}_i \cdot \Delta \vec{J}_j + 2 \vec{J}_j \langle \vec{J}_i \rangle - \langle \vec{J}_i \rangle^2] + g \mu_B \mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_i \right]. \quad (3)$$

Desprezando as flutuações de ordem superior a 1 no momento angular, a expressão (3) fica:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \left[\sum_{ij} \Lambda_{ij} [2 \vec{J}_j \langle \vec{J}_i \rangle - \langle \vec{J}_i \rangle^2] + g \mu_B \mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_i \right]. \quad (4)$$

Fazendo um deslocamento de energia da ordem $\langle \vec{J}_i \rangle^2$ e considerando que não há distinção entre sítios diferentes, teremos $\langle \vec{J}_i \rangle = \langle \vec{J} \rangle$ e por fim realizando o somatório em i para os z primeiros vizinhos cuja energia de interação irá a mesma, $\Lambda_{ij} = \Lambda$ e $\vec{J}_j = \vec{J}$, obtemos:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \left[2z\Lambda \sum_i \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J}_i + g \mu_B \mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_i \right]. \quad (5)$$

Sendo assim, o Hamiltoniano por íons pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{mag} = -g\mu_B \left(\frac{2z\Lambda}{g\mu_B} \langle \vec{J} \rangle + \mu_0 \vec{H} \right) \cdot \vec{J} . \quad (6)$$

A magnetização é dada pela equação abaixo:

$$\vec{M} = Ng\mu_B \langle \vec{J} \rangle . \quad (7)$$

Isolando $\langle \vec{J} \rangle$ na equação (7) e substituindo na equação (6), temos:

$$\mathcal{H}_{mag} = -g\mu_B \left(\frac{2z\Lambda}{Ng^2\mu_B^2} \vec{M} + \mu_0 \vec{H} \right) \cdot \vec{J} . \quad (8)$$

Definindo $\lambda = \frac{2z\Lambda}{Ng^2\mu_B^2}$, como o parâmetro de troca, a equação (8) fica:

$$\mathcal{H}_{mag} = -g\mu_B (\lambda \vec{M} + \mu_0 \vec{H}) \cdot \vec{J} . \quad (9)$$

A expressão (9) é o hamiltoniano magnético na aproximação de campo médio.

APÊNDICE D – Hamiltoniano de campo cristalino em coordenadas cartesianas

O hamiltoniano de campo cristalino em coordenadas esféricas é dado por:

$$\mathcal{H}_{CC} = D_4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + D_6 \left[Y_6^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right], \quad (1)$$

onde $D_4 \propto r^4$ e $D_6 \propto r^6$, onde $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. Os harmônicos esféricos utilizados no hamiltoniano de campo cristalino e sua respectiva representação em coordenadas cartesianas são dados abaixo:

Y_4^0	$\frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} (35 \cdot \cos^4(\theta) - 30 \cos^2(\theta) + 3)$	$\frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)}{r^4}$
Y_4^4	$\frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \sin^4(\theta) e^{4i\phi}$	$\frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \frac{(x + iy)^4}{r^4}$
Y_4^{-4}	$-\frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \sin^4(\theta) e^{-4i\phi}$	$-\frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \frac{(x - iy)^4}{r^4}$
Y_6^0	$\frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} (231 \cdot \cos^3(\theta) - 315 \cdot \cos^4(\theta) + 105 \cos^2(\theta) - 5)$	$\frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} \frac{(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 3r^6)}{r^6}$
Y_6^4	$\frac{3}{32} \sqrt{\frac{91}{2\pi}} \sin^4(\theta) (11 \cos^2(\theta) - 1) e^{4i\phi}$	$\frac{3}{32} \sqrt{\frac{91}{2\pi}} \frac{(x + iy)^4 \cdot (11z^2 - r^2)}{r^6}$
Y_6^{-4}	$-\frac{3}{32} \sqrt{\frac{91}{2\pi}} \sin^4(\theta) (11 \cos^2(\theta) - 1) e^{-4i\phi}$	$-\frac{3}{32} \sqrt{\frac{91}{2\pi}} \frac{(x - iy)^4 \cdot (11z^2 - r^2)}{r^6}$

Substituindo a forma cartesiana dos harmônicos esféricos no hamiltoniano de campo cristalino acima e efetuando um simples, mas trabalhoso, cálculo algébrico, encontra-se o hamiltoniano de campo cristalino em coordenadas cartesianas dado por:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{CC} = & C_4 \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] \\ & + C_6 \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4 + z^2 y^4) \right. \\ & \left. - \frac{15}{14} r^6 \right].\end{aligned}\tag{2}$$

APÊNDICE E – Propriedades magnéticas do Hamiltoniano de Heisenberg considerando a desordem de um sistema binário com interação de troca de longo alcance

O efeito da desordem devido as diferentes possíveis concentrações dos elementos nos compostos vêm sendo apresentado como crucial para materiais magnéticos influenciando em muitas de suas propriedades essenciais. o modelo proposto para levar em consideração a desordem no sistema usado por Tang e Nolting (61), que consiste em um material, cujas concentrações de terras raras na rede total é escrito como $R_c^A R_{1-c}^B$, cujo hamiltoniano de troca é dado por:

$$\mathcal{H}_{TROCA} = - \sum_{i \neq j} \Lambda_{ij} \vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2, \quad (1)$$

que pode ser generalizado de tal forma que Λ_{ij} seja aleatório, sendo assim tem-se:

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ij}^{AA}, \text{ se os sítios "i" e "j" são do tipo A.}$$

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ij}^{BB}, \text{ se os sítios "i" e "j" são do tipo B.}$$

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ij}^{AB} = \Lambda_{ij}^{BA}, \text{ se um sítio é do tipo A e o outro é do tipo B.}$$

Introduzindo os índices de ocupação x_i e y_i , tais que:

$$x_i = 1 \text{ e } y_i = 0 \text{ se o sítio "i" for do tipo A.}$$

$$x_i = 0 \text{ e } y_i = 1 \text{ se o sítio "i" for do tipo B.}$$

Esses índices fornecem a informação de que tipo de sítio estamos tratando. Suas propriedades são:

$$x_i \cdot y_i = 0, \quad (2)$$

$$x_i^2 = x_i, \quad (3)$$

$$\langle x_i \rangle = 1 - c, \quad (4)$$

$$\langle y_i \rangle = c, \quad (5)$$

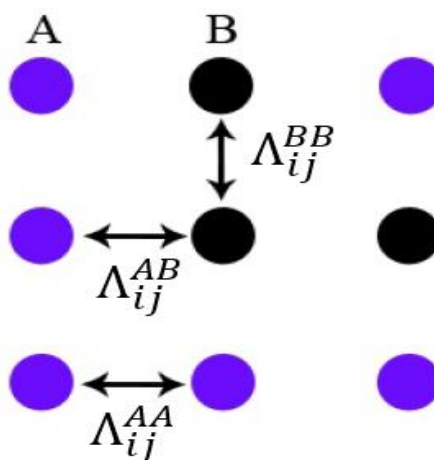
onde $\langle x_i \rangle$ e $\langle y_i \rangle$ representam médias das configurações dos números de ocupação x_i e y_i , respectivamente.

Analisando as relações anteriores temos que um sítio pode estar apenas ocupado por átomos do tipo A ou B, ou seja, $x_i \cdot y_i = 0$, como os números de ocupação só assumem valores iguais a 0 ou 1. Desta forma, quadrado do seu valor será igual a ele mesmo, $x_i^2 = x_i$ e seus valores médios correspondem as concentrações de cada elemento $\langle x_i \rangle = 1 - c$ e $\langle y_i \rangle = c$. Sendo assim, obtemos um valor para o parâmetro de troca tal que:

$$\Lambda_{ij} = x_i \cdot \Lambda_{ij}^{AA} \cdot x_j + x_i \cdot \Lambda_{ij}^{AB} \cdot y_j + y_i \cdot \Lambda_{ij}^{BA} \cdot x_j + y_i \cdot \Lambda_{ij}^{BB} \cdot y_j. \quad (6)$$

A figura abaixo mostra os sítios dos dois tipos, A (esferas azuis) e B (esferas pretas), dispostos aleatoriamente na rede cristalina do material.

Figura 64 – Distribuição aleatória dos sítios A e B.



Legenda: Figura ilustrativa onde mostra os sítios, do tipo A e do tipo B, dispostos aleatoriamente e suas respectivas interações de troca.

Fonte: O autor, 2023.

As propriedades magnéticas e, conseqüentemente os potenciais magnetocalóricos, podem ser modificados com a substituição de um elemento em um composto. O que de fato acontece, pois, interações magnéticas em um composto mudam. A maneira mais simples de considerar a desordem é incorporar a aproximação do cristal virtual que consiste em um composto tipo $R_c^A R_{1-c}^B$ em que este é substituído por um sistema ordenado efetivo.

A aproximação de cristal virtual é considerada ruim quando tratamos do efeito magnetocalórico, pois ao mudar o momento magnético total (J), muda sua entropia (lembrando que $S = \ln(2J + 1)$), e conseqüentemente, mudando as grandezas que caracterizam o efeito.

Para os resultados deste trabalho, utilizamos uma formulação alternativa baseada em uma extensão da aproximação de campo médio que consiste em considerar a magnetização e a entropia como sendo médias ponderadas com as concentrações dos elementos terras-raras nos compostos. Desta maneira a magnetização e entropia efetivas determinadas por:

$$\vec{M}_{Total} = (1 - c) \cdot \vec{M}^A + c \cdot \vec{M}^B, \quad (7)$$

$$S_{Total} = (1 - c) \cdot S^A + c \cdot S^B, \quad (8)$$