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

Vagner Luiz Oliveira de Freitas

Estudo do efeito magnetocalórico em amorfos

Rio de Janeiro
2024

Vagner Luiz Oliveira de Freitas

Estudo do efeito magnetocalórico em amorfos

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.

Orientador: Prof. Dr Eduardo Pilad Nóbrega

Coorientador: Prof Dr. Vinícius da Silva Ramos de Sousa

Rio de Janeiro

2024

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

F866e Freitas, Vagner Luiz Oliveira de.
Estudo do efeito magnetocalórico em amorfos / Vagner Luiz Oliveira de Freitas. – 2024.
132 f. : il.

Orientador: Eduardo Pilad Nóbrega.
Coorientador: Vinícius da Silva Ramos de Sousa.
Tese (doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Materiais magnéticos – Propriedades térmicas – Teses.
2. Substâncias amorfas – Propriedades magnéticas – Teses.
3. Magnetismo – Teses. I. Nóbrega, Eduardo Pilad (Orient.).
II. Sousa, Vinícius da Silva Ramos de (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

Vagner Luiz Oliveira de Freitas

Estudo do efeito magnetocalórico em amorfos

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 20 de março de 2024.

Banca Examinadora:

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

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

Prof. Dr. Angelo Marcio de Souza Gomes
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Thiago da Silva Teixeira Alvarenga
Universidade Estácio de Sá

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

Prof. Dr. Nilson Antunes de Oliveira
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

Prof. Dra. Paula de Oliveira Ribeiro Alho
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

A minha filha,

Maria Alice Carneiro de Freitas,

a minha esposa,

Naialla Carneiro Lopes de Freitas,

a minha mãe,

Gilce Oliveira de Freitas,

aos meus irmãos

Washington Luiz Alves de Freitas Junior

e Giovani Oliveira de Freitas

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos os que colaboraram para o sucesso da minha pesquisa e para a conclusão desta tese sobre o efeito magnetocalórico na PPGF da UERJ.

Primeiramente, quero agradecer a Deus pela minha vida e por todas as bênçãos que recebi durante estes anos de doutoramento. Um agradecimento especial ao meu orientador, Eduardo Pilad Nóbrega, por seu apoio, paciência, dedicação e competência como orientador. Sua confiança em mim ao longo destes anos foi fundamental. Ao meu coorientador, Vinícius da Silva Ramos de Sousa, agradeço pelo apoio e pelos valiosos insights ao longo deste processo. Suas orientações foram essenciais para o desenvolvimento e a conclusão deste trabalho.

Também sou grato aos membros da banca examinadora por dedicarem seu tempo e expertise na análise e avaliação deste trabalho. Suas contribuições e feedbacks foram de grande valor para aprimorar esta pesquisa.

À minha esposa, Naialla, expresso minha profunda gratidão pelo apoio incondicional, encorajamento e compreensão durante os momentos desafiadores desta jornada acadêmica. Suas palavras de incentivo foram uma fonte constante de inspiração. Aos meus pais, Gilce e Washington (in memoriam), agradeço por tudo o que me ensinaram e por me permitirem trilhar meu caminho sempre com seu apoio. Aos meus irmãos, Washington Junior, Giovani e Lucas, amo vocês. À minha avó Ecy, que viu este sonho nascer, mesmo não podendo testemunhar sua realização. Aos meus sogros, Gideval e Isabel, pelo apoio constante, disposição e cuidado de sempre.

Aos meus amigos Vitor e Camila, pela calorosa acolhida no Rio, sendo minha família carioca durante este processo. Aos meus colegas da física na Uesc, que mesmo em diferentes locais, estiveram sempre próximos. Agradeço pela troca de ideias, discussões construtivas e colaboração neste projeto.

Ao Prof. Dr. Nilson Antunes, pelas aulas de magnetismo que ajudaram a esclarecer dúvidas sobre magnetismo e contribuíram para esta tese.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Física da UERJ e do grupo de magnetismo.

Por fim, agradeço à Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) e ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) pela oportunidade de realizar esta pesquisa e pelo ambiente acadêmico estimulante que proporcionaram.

À Capes, pelo financiamento concedido para o desenvolvimento deste trabalho.

Este trabalho não teria sido possível sem o apoio e as contribuições de cada um de vocês. Estou profundamente grato por fazer parte desta comunidade acadêmica e por ter a oportunidade de contribuir para o avanço do conhecimento científico.

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

RESUMO

FREITAS, V. L. O. *Estudo do efeito magnetocalórico em amorfos.* 2024. 132 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

O desenvolvimento de modelos teóricos para descrever adequadamente os efeitos magnetocalóricos, EMC, são importantes tanto para a explicação das respostas experimentais apresentadas até o momento como para a previsão de tendências novas e inesperadas. Dentre os diversos materiais a classe dos amorfos apresentam características que potencializam o EMC como elevada capacidade refrigerante. Nesse tese será apresentada uma descrição teórica do efeito magnetocalórico em sistemas amorfos considerando a natureza das interações magnéticas e a distribuição dos momentos magnéticos por meio da aproximação de Handrish-Kobe para sistemas com magnetização isotrópicas e a aproximação HPZ para os anisotrópicos. Esses modelos foram aplicados em três famílias distintas, a primeira com apenas uma rede magnética, a segunda com duas redes com magnetização isotrópica e a terceira com 2 redes com elevada anisotropia. Dessa forma nos compostos amorfos da série $Gd_{1-x}Ni_x$ foi analisado a influência das interações magnética e do termo de amorfização no efeito magnetocalórico, para os materiais da séie $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$ verificou-se a influência da razão Fe/Al, da interação magnetocalórica e dos termos de amorfização nos respectivos arranjos. Por fim, para os amorfos Er_xFe_{1-x} foi analisada a influência da anisotropia, da competição entre ela e as interações magnéticas por meio de um estudo sistemático. Portanto, uma metodologia para a obtenção da magnetização de sistemas amorfos foi apresentada, permitindo ainda o estudo do efeito magnetocalórico anisotrópico de natureza ferromagnética e ferrimagnética.

Palavras-chave: Efeito Magnetocalórico. Magnetismo. Amorfos.

ABSTRACT

FREITAS, V. L. O. *Study of the magnetocaloric effect in amorphous materials.* 2024. 132 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

The development of theoretical models to adequately describe the magnetocaloric effects (MCE) is important both for explaining the experimental responses presented so far and for predicting new and unexpected trends. Among the various materials, the class of amorphous materials presents characteristics that enhance the MCE, such as high refrigeration capacity. In this thesis, a theoretical description of the magnetocaloric effect in amorphous systems will be presented, considering the nature of magnetic interactions and the distribution of magnetic moments through the Handrish-Kobe approximation for systems with isotropic magnetization and the HPZ approximation for anisotropic ones. These models were applied to three distinct families: the first with only one magnetic network, the second with two networks with isotropic magnetization, and the third with two networks with high anisotropy. Thus, in the amorphous compounds of the $Gd_{1-x}Ni_x$ series, the influence of magnetic interactions and the amorphization term on the magnetocaloric effect was analyzed. For the materials of the $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$ series, the influence of the Fe/Al ratio, the magnetocaloric interaction, and the amorphization terms on the respective arrangements were verified. Finally, for the amorphous Er_xFe_{1-x}, the influence of anisotropy and the competition between it and the magnetic interactions were analyzed through a systematic study. Therefore, a methodology for obtaining the magnetization of amorphous systems was presented, allowing for the study of the anisotropic magnetocaloric effect of ferromagnetic and ferrimagnetic nature.

Keywords: Magnetocaloric Effect. Magnetism. Amorphous materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - O Efeito Magnetocalórico 18
Figura 2 - Gráficos das entropias totais como funções de temperatura para dois valores do campo magnético aplicado. 20
Figura 3 - Magnetização reduzida em função da temperatura τ 55
Figura 4 - Direções do campo magnético aplicado e do eixo de fácil magnetização local 58
Figura 5 - Direções do campo magnético aplicado e de fácil magnetização 61
Figura 6 - Procedimento numérico modelo de Handrich 64
Figura 7 - Procedimento numérico para o modelo HPZ 67
Figura 8 - Magnetização da liga $Gd_{71}Ni_{29}$ e a amorfização 69
Figura 9 - Magnetização para diferentes concentrações de $\mathrm{Gd}_{100-x}\mathrm{Ni}_x$ 70
Figura 10 - Entropia da liga $\mathrm{Gd}_{71}\mathrm{Ni}_{63}$ sob diferentes campos magnéticos externos . 71
Figura 11 - Entropia magnética *vs.* temperatura para os amorfos da série $\mathrm{Gd}_{100-x}\mathrm{Ni}_x$ 72
Figura 12 - ΔS_{iso} do composto $Gd_{1-x}Ni_x$ a diferentes campos aplicados 73
Figura 13 - Magnetização do composto $Gd_{55}Fe_{15}Al_{30}$ e a influência da amorfização 76
Figura 14 - Entropia do composto $Gd_{55}Fe_{15}Al_{30}$ numa variação de campo magnético $\mu_0 H$=5T 77
Figura 15 - Variação isotérmica da entropia calculada através dos resultados da figura(14) 78
Figura 16 - Resultados teóricos e dados experimentais de ΔS_{iso} *Vs.* (T) para o amorfo $Gd_{55}Fe_{15}Al_{30}$ 79
Figura 17 - ΔS_{iso} *vs.* (T) para o amorfo $Gd_{55}Fe_{15}Al_{30}$ para alguns valores do parâmetro δ 80
Figura 18 - Magnetização total para os materiais amorfos: (a) $Gd_{55}Fe_{20}Al_{25}$ e (b) $Gd_{55}Fe_{25}Al_{20}$ 81
Figura 19 - Resultados de ΔS_{iso} *vs.* T para x=20 e x=25 82
Figura 20 - Magnetização para as sub-redes *versus* a temperatura do $Er_{20}Fe_{80}$ sem a presença do campo magnético externo 85
Figura 21 - Magnetização resultante *vs.* a temperatura para o $Er_{20}Fe_{80}$ para $\mu_0 H = 0$ 86
Figura 22 - M(T) para o $Er_{8,5}Fe_{91,5}$, calculada para uma série de valores de ϕ_C e $\mu_0 H = 0$ 87
Figura 23 - Magnetização resultante *vs.* temperatura para o $Er_{8,5}Fe_{91,5}$ para uma série de valores de anisotropia D e $\mu_0 H = 0$ 88
Figura 24 - Magnetizações como funções da temperatura para as sub-redes do amorfo $Er_{8,5}Fe_{91,5}$ 89

Figura 25 - A magnetização total para o sistema $Er_{8.5}Fe_{91.5}$ 90
Figura 26 - ΔS_{iso} *vs.* T para o sistema $Er_{8.5}Fe_{91.5}$ 90
Figura 27 - Influência da distribuição cônica, sobre a magnetização do $Er_{10}Fe_{90}$ . . 92
Figura 28 - Influência do parâmetro D sobre o amorfo $Er_{10}Fe_{90}$ 92
Figura 29 - Magnetizações como funções da temperatura para as sub-redes do amorfo $Er_{10}Fe_{90}$ 93
Figura 30 - A magnetização total para o $Er_{10}Fe_{90}$ 94
Figura 31 - ΔS_{iso} *vs.* para o amorfo $Er_{10}Fe_{90}$ 94
Figura 32 - Influência de ϕ_c para o amorfo $Er_{16.5}Fe_{83.5}$ 95
Figura 33 - Influência do parâmetro D no $Er_{16.5}Fe_{83.5}$ 96
Figura 34 - M*vs.*T para as sub-redes: Fe e Er para o $Er_{16,5}Fe_{83,5}$ 97
Figura 35 - Magnetização total *vs.* T para o $Er_{16,5}Fe_{83,5}$ 98
Figura 36 - ΔS_{iso} para o composto $Er_{16.5}Fe_{83.5}$ 99
Figura 37 - $M(T)$ para o $Er_{21,5}Fe_{78,5}$, calculada para uma série de valores de ϕ_c, anisotropia fixa em $D = 2,0\ meV$ e $\mu_0 H = 0\ T$ 100
Figura 38 - Influência do parâmetro D em $M(T)$ para o $Er_{21.5}Fe_{78.5}$ 101
Figura 39 - M *vs.* T das sub-redes para o $Er_{21.5}Fe_{78.5}$ 102
Figura 40 - Magnetização total para o sistema $Er_{21.5}Fe_{78.5}$ 102
Figura 41 - ΔS_{iso} para o composto $Er_{21.5}Fe_{78.5}$ 103
Figura 42 - Influência da distribuição cônica em $M(T)$ para o $Er_{28}Fe_{72}$ 104
Figura 43 - Influência do parâmetro de anisotropia para o $Er_{28}Fe_{72}$ 104
Figura 44 - M*vs.* T para as sub-redes do $Er_{28}Fe_{72}$ 105
Figura 45 - Magnetização total como função de T para $Er_{28}Fe_{72}$ 106
Figura 46 - ΔS_{iso} para o composto $Er_{28}Fe_{72}$ 106
Figura 47 - Curva típica ΔS_{iso} em função da temperatura T 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo dos resultados teóricos obtidos para o composto $Gd_{100-x}Ni_x$ em suas diferentes concentrações, x 74
Tabela 2 - Parâmetros da interação de troca para as diferentes concentrações do $Gd_{55}Fe_xAl_{55-x}$ 75
Tabela 3 - Resumo dos resultados teóricos obtidos para o composto $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$ em suas diferentes concentrações de Fe, x 83
Tabela 4 - Interações de troca intra-sub-redes e inter-sub-redes, parâmetro de anisotropia, e a distribuição cônica dos momentos magnéticos 91
Tabela 5 - Resumo dos resultados teóricos obtidos para o composto Er_xFe_{100-x} em suas diferentes concentrações de Er 107

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	12
1	**O EFEITO MAGNETOCALÓRICO**	18
1.1	**Termodinâmica do efeito magnetocalórico**	26
2	**MAGNETISMO LOCALIZADO**	31
3	**MAGNETISMO EM AMORFOS**	42
3.1	**Distribuição estatística da estrutura**	45
3.2	**Modelo de Handrich-Kaneyoshi**	51
3.3	**Modelo HPZ**	56
4	**METODOLOGIA**	62
4.1	**Metodologia de Handrich**	62
4.2	**Metodologia HPZ**	65
5	**RESULTADOS E DISCUSSÕES**	68
5.1	**Metais amorfos formados pela série** $Gd_{100-x}Ni_x$	68
5.2	**Metais amorfos formados pela série** $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$	74
5.3	**Metais amorfos formados pela série** Er_xFe_{100-x}.	83
	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	109
	REFERÊNCIAS	112
	APÊNDICE A – Magnetização macroscópica	124
	APÊNDICE B – Equação de estado magnético do modelo HPZ	128
	APÊNDICE C – Cálculo da capacidade refrigerante (CR).	131

INTRODUÇÃO

Uma vasta série de materiais magnéticos tem sido estudada para se verificar, dentre tantas outras características, o seu potencial uso em possíveis aplicações tecnológicas (Feng *et al.*, 2021), sobretudo, as associadas à refrigeração magnética, baseada no efeito magnetocalórico (EMC) (Tishin; Spichkin, 2016). O EMC pode ser descrito como a capacidade do material magnético de variar sua temperatura quando submetido a aplicação de um campo magnético sob um determinado processo termodinâmico.

Os íons magnéticos são representados na tabela periódica por elementos de dois grandes grupos, os terra-raras(TR) e os metais de transição(MT). Os TR apresentam uma banda estreita com elétrons confinados na camada $4f$ (Goldschmidt, 1978; Buschow; de Boer, 2003). Nesse contexto, os momentos magnéticos desses elementos ficam confinados em regiões centrais (*core*) dos íons magnéticos, cujas propriedades podem ser descritas por meio de hamiltonianos que descrevem a interação de momentos magnéticos localizados, e a aproximação do campo médio pode ser usada para tratar a interação de troca entre o íon magnético e seus primeiros vizinhos (Freeman, 1963).

Compostos formados com íons TR apresentam uma larga faixa de temperaturas de transição de fase magnética, se estendendo da temperatura ambiente, como no Gd (Gschneidner Jr.; Pecharsky, 2000), até temperaturas criogênicas (Li; Yan, 2020) como no composto Ho_2O_3 (Shinde *et al.*, 2020), geralmente associados com elevadas magnetizações de saturação. Em virtude dessas e outras propriedades únicas, esses sistemas são amplamente estudados (Eyring; Gschneidner Jr.; Lander, 2001; Herrero *et al.*, 2019; Franco *et al.*, 2018; Tishin *et al.*, 2016; Kumar, 2017), inclusive para aplicações associadas a refrigeração magnética (Salazar-Muñoz; Lobo Guerrero; Palomares-Sánchez, 2022; Xue *et al.*, 2024; Reis, 2020).

Os íons de metais de transição MT são geralmente descritos por meio da teoria de bandas. A teoria de bandas considera que os elétrons em um material sólido estão distribuídos em diferentes níveis de energia, ou bandas, separados por lacunas de energia, ou bandas proibidas. A estrutura de banda de um material é influenciada pela interação entre os elétrons, bem como pelos efeitos magnetoelásticos. (Tishin *et al.*, 2016; Medeiros Jr. *et al.*, 2013)

Para íons de metais de transição, os elétrons de valência que estão envolvidos na ligação química são frequentemente os elétrons nas camadas $3d$ dos íons de transição. Esses elétrons podem contribuir significativamente para as propriedades magnéticas e ópticas dos materiais. No contexto do magnetismo, esses metais são tratados em termos

do magnetismo itinerante (Medeiros Jr. *et al.*, 2013), cujas vantagens em evidência são o custo dos materiais e alta disponibilidade, propriedades antagônicas dos sistemas TR, além de apresentarem a temperatura de transição que é igual ou superior a ambiente (Shao *et al.*, 2022).

Ao se combinar elementos TR com metais de transição é possível formar sistemas com propriedades interessantes. Essa combinação pode ser feita usando metais de transição não magnéticos (como Ni, Zn e Cd), de modo que o magnetismo seja proveniente exclusivamente dos íons de terras raras (Buschow, 1977) ou com metais de transição magnéticos (Fe, Co e Mn), onde o magnetismo vem da combinação do sistema localizado e itinerante (Oliveira; Ranke, 2010).

Dentre as aplicações tecnológicas do EMC destacam-se o interesse em refrigeradores magnéticos eficientes em termos de energia, ecologicamente corretos e em diferentes faixas de temperatura de operação (Yue *et al.*, 2023). Contudo, a sua aplicação pode se estender a outras áreas, por exemplo, em aplicações médicas (Cardoso *et al.*, 2018), com a entrega e liberação controlada de fármacos (Hu *et al.*, 2015) e hipertermia magnética (Hervault; Thanh, 2014), um tratamento importante em combate às células cancerígenas.

O estudo de materiais magnéticos e os seus potenciais magnetocalóricos é importante e necessário, atualmente existem previsões de aplicações dessa tecnologia para uma ampla faixa de temperatura, desde das criogênicas até temperaturas mais altas, na faixa da ambiente.

O forte interesse sobre a refrigeração magnética justifica-se pela conscientização acerca do aquecimento global, a eficiência energética, o impacto negativo dos refrigerantes sintéticos no meio ambiente e escassez de recursos energéticos. Estes são os grandes desafios da indústria e dos centros de pesquisa do mundo, que buscam desenvolver novos produtos que atendam as premissas citadas. Assim, conforme a agência Internacional de Energia (Coulomb; Dupont; Pichard, 2015) atualmente aproximadamente 17% da energia elétrica produzida no mundo é consumida para o resfriamento em suas diversas formas, podendo chegar até a 30% nos países mais desenvolvidos.

Esse interesse científico e tecnológico se deve principalmente a uma solução mais sustentável que a refrigeração magnética pode oferecer, pois os gases usados na refrigeração convencional são substituídos por sólidos magnéticos, resultando numa máquina térmica mais eficiente e que não polui a atmosfera.

Ao considerar que a tecnologia dominante relacionada a refrigeração ainda é baseada na compressão-expansão de gás, de modo que no seu melhor ajuste alcança 40% da eficiência do ciclo de Carnot (Tishin *et al.*, 2016), melhorar a eficiência energética da tecnologia de refrigeração é de vital importância para o controle do consumo de energia.

Dessa forma, a refrigeração magnética surge como uma alternativa de refrigeração com alta eficiência energética e ambientalmente amigável, podendo alcançar 65% da eficiência do ciclo de Carnot (Wang *et al.*, 2022).

Nakashima e colaboradores (Nakashima *et al.*, 2021), apresentaram recentemente um estudo comparativo entre diferentes modelos de refrigeradores magnéticos e tradicionais. No entanto, a refrigeração magnética não se limita ao seu uso em refrigeradores, na área industrial ela desempenha um papel fundamental em pesquisas científicas de ponta, como tecnologias supercondutora, aeroespacial e de aviação, física de alta energia, biologia e ciências da vida e também em aplicações médicas (Erp *et al.*, 2020). Além disso, existe um campo específico, o da criogenia, para aplicações usando o efeito magnetocalórico.

Durante a pandemia, observou-se uma motivação significativa devido à busca emergencial por oxigênio no país, causada pelas complicações da covid-19. O método mais eficaz para o transporte desse oxigênio é na forma liquefeita. Nesse contexto, materiais magnéticos compostos por íons de terras-raras surgem como candidatos promissores para funcionarem como refrigerantes magnéticos criogênicos. Esses materiais possibilitam a manipulação e o transporte de maneira simples, segura e eficiente, com baixo custo e consumo reduzido de energia. (Liu *et al.*, 2022).

Outra aplicação importante deste estudo é a hipertermia: a destruição de células cancerígenas por um mecanismo de aquecimento interno. O aumento de temperatura associado causa a destruição subsequente das células cancerosas, poupando assim uma quantidade maior de células saudáveis. (Egolf *et al.*, 2016)

A indução térmica pode ser alcançada por meio de várias fontes externas, como luz, ultrassom, ondas de radiofrequência e micro-ondas. Desde que Gilchrist e colaboradores (Gilchrist *et al.*, 1957) propuseram o conceito de hipertermia induzida magneticamente, pesquisas intensivas foram conduzidas no desenvolvimento de materiais eficazes para terapias contra o câncer.

Na hipertermia magnética, partículas magnéticas são injetados em um tumor canceroso, e o aquecimento do tecido é induzido pelo campo magnético aplicado externamente, causando a propagação de calor nas células tumorais circundantes. Outros efeitos calóricos podem ser encontrados. Eles são variações térmicas reversíveis que ocorrem em materiais magneticamente, eletricamente e mecanicamente susceptíveis, sob variações de campos magnéticos, elétricos e mecânicos (uniaxiais ou isotrópicos).

Os efeitos calóricos são classificados como magnetocalóricos, eletrocalóricos e mecanocalóricos, estimulados por variações no campo magnético, campo elétrico e tensão aplicada, respectivamente. Os efeitos mecanocalóricos são separados em efeitos elastocalóricos (ou às vezes chamados de “piezocalóricos”) e barocalóricos, que ocorrem sob varia-

ções da tensão uniaxial e da pressão hidrostática, respectivamente. A princípio, qualquer material quando estimulado adiabaticamente por um agente externo pode produzir uma variação de temperatura (Ranke *et al.*, 2022).

Pesquisas relacionadas ao tema demonstram predominância do estudo do resfriamento magnetocalórico (Brück, 2007; Cirillo; Greco; Masselli, 2022). Contudo, na última década, observou-se a elevação das pesquisas relacionadas aos demais efeitos calóricos, em especial ao efeito barocalórico (Ranke *et al.*, 2022; Ranke *et al.*, 2018). Uma motivação adicional para o estudo desses materiais é o fato de alguns destes apresentarem o *Spin-Crossover*.

Em 2016, as transições spin-crossover (SCO) foram apresentadas como um mecanismo promissor para induzir grandes efeitos barocalóricos (Seo *et al.*, 2022). Mais comumente observada em complexos octaédricos de Fe(II), nas SCO, normalmente, ocorrem transições entre um estado de spin baixo (LS, S = 0) e um de spin alto (HS, S = 2), configuração eletrônica que pode ser estimulada por temperatura, pressão ou luz. A grande variação de volume torna as transições SCO sensíveis à pressão externa, com pressões mais altas favorecendo o estado LS e mais baixas favorecendo o estado HS. Embora vários materiais SCO tenham sido previstos para exibir fortes efeitos barocalóricos, a investigação, sobretudo teórica (Ranke *et al.*, 2022; Ranke *et al.*, 2021; Ribeiro *et al.*, 2019; Ranke; Alho; Ribeiro, 2018), desses materiais ainda se encontra prematura.

A descoberta de materiais magnéticos que exibem uma variação notável em sua temperatura quando são magnetizados adiabaticamente gerou um número significativo de publicações sobre o tema nas últimas duas décadas (Salazar-Muñoz; Lobo Guerrero; Palomares-Sánchez, 2022). Esses materiais são o que chamamos de “materiais magnetocalóricos” e podem ser categorizados de acordo com seus processos termodinâmicos de transição de fase (Oliveira; Ranke, 2010).

Os materiais com transição em primeira ordem apresentam elevada interação magnetoelástica, que geralmente provoca a coexistência da transição magnética e uma deformação estrutural, resultando em valores elevados na variação isotérmica da entropia. Em contrapartida, esses materiais apresentam alta histerese, baixa estabilidade térmica e mecânica, além da irreversibilidade de seu efeito magnetocalórico (Balli *et al.*, 2017). Alguns materiais, que possuem transições de primeira ordem, não apresentam essa coexistência, como no MnFePAs (Zaidi; Al-Fahed, 2022).

Por outro lado, os materiais que apresentam transições magnéticas de segunda ordem normalmente não possuem histerese térmica, contudo seus potenciais magnetocalóricos geralmente são menores do que os citados no parágrafo anterior, operando dentro da mesma faixa de temperatura. Atualmente, um dos objetivos dos estudos sobre EMC é combinar o melhor dos dois tipos de materiais: altos valores de EMC sem histerese e,

ciclos termodinâmicos que operam de forma cíclica.(Tishin *et al.*, 2016; Shao *et al.*, 2022).

De fato, pode-se usar diferentes critérios de classificação dos materiais magnéticos / magnetocalóricos, por exemplo, baseando-se na organização estrutural. Nesse caso, classificamos tais materiais em cristalinos (com organização estrutural regular, com uma rede cristalina definida) ou amorfos.

A estrutura amorfa é caracterizada pela ausência de um arranjo cristalino periódico, o que leva a uma distribuição aleatória dos momentos magnéticos dos átomos no material. Essa distribuição desordenada pode ser influenciada por vários fatores, como a taxa de resfriamento, a temperatura de processamento e a composição química do material. Além disso, em sistemas magnéticos amorfos, a desordem estrutural pode levar a um excesso de interfaces entre as regiões magnéticas, o que pode resultar em uma ampla distribuição de momentos magnéticos. Essas interfaces podem ser de diferentes tipos, como superfícies de grão, interfaces amorfas-cristalinas e interfaces de fase, e podem influenciar significativamente as propriedades magnéticas do material(Wu *et al.*, 2007).

No entanto, mesmo em sistemas magnéticos amorfos, existem alguns mecanismos que podem levar a uma orientação preferencial dos momentos magnéticos, como anisotropia magnética induzida por tensão mecânica ou por campos magnéticos aplicados externamente. Esses mecanismos podem ser explorados para controlar as propriedades magnéticas dos materiais amorfos. Nesse contexto em diversos casos, sistemas com a mesma composição química mas com diferentes organizações estruturais possuem propriedades magnéticas diferentes, tornando o seu estudo bastante interessante (Dong *et al.*, 2012; Jia *et al.*, 2019).

Do ponto de vista tecnológico, os materiais amorfos (bulks, fitas, filmes, etc.) formados com terras raras (TR) e metais de transição (MT) apresentam propriedades singulares que são atraentes aos candidatos à refrigeração magnética: baixo custo (ligas com MT), alta resistência à corrosão e possuem um conjunto interessante de propriedades mecânicas (Orava *et al.*, 2012).

No geral, são sistemas magnéticos moles, uma característica interessante no processo de refrigeração magnética, onde as perdas por histerese magnética precisam ser minimizadas. A condutividade elétrica é reduzida pela desordem estrutural, como consequência esses materiais mantêm uma resistividade elétrica relativamente alta mesmo em baixas temperaturas. Essas duas últimas características encontradas nos sistemas magnéticos amorfos são desejáveis para otimizar a condução térmica e as perdas por correntes de Foucault nos regeneradores magnético-ativos.

Por outro lado, a existência de uma anisotropia aleatória local devida à desordem estrutural pode levar a estruturas magnéticas mais complexas, algumas consequências,

por exemplo, são a redução da magnetização espontânea e a diminuição da temperatura de ordenamento magnético (TC) em comparação com TC do mesmo composto em sua fase cristalina (Rhyne; Schelleng; Koon, 1974; Poon; Durand; Yung, 1977). Essas características os tornam sistemas interessantes a serem estudados através da elaboração de modelos microscópicos e simulações computacionais.

O desenvolvimento de modelos teóricos para descrever o EMC é importante tanto para eventuais discussões sobre dados experimentais reportados até o momento, como para a previsão de novas tendências e inesperadas dos potenciais que o caracterizam. Dessa forma, para a realização de uma descrição teórica apropriada do EMC, é preciso conhecer as propriedades magnéticas e termodinâmicas dos materiais magnetocalóricos.

Neste estudo será apresentada uma descrição teórica do efeito magnetocalórico em dois tipos diferentes de sistemas amorfos. Na primeira classe estão os sistemas formados pelo terra-rara gadolínio (Gd) e um elemento não magnético e/ou o elemento ferro (Fe). A segunda classe são os compostos formados pela série Er_xFe_{1-x}. A principal diferença entre as metodologias está no elemento terra-rara, onde o Gd é um estado S, ou seja, não possui momento angular orbital.

De uma forma específica estudamos as grandezas físicas: magnetização e entropia total como funções da temperatura com e sem a presença do campo magnético externo. A partir dos resultados da entropia total, calcularemos os potenciais que caracterizam o EMC: a variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}), a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) e capacidade de refrigeração.

Através dos resultados obtidos, será possível a compreensão dos mecanismos microscópicos envolvidos nas grandezas termodinâmicas e magnéticas dos sistemas amorfos apresentados, e assim, caracterizar o EMC.

No capítulo 1, discutimos a termodinâmica do EMC, definindo os potenciais que o caracterizam. Uma revisão teórica do magnetismo para sistemas localizados foi apresentada no capítulo 2. Através da metodologia apresentada no capítulo 3, obtemos o produto deste trabalho, apresentado e discutido no capítulo 4. O último capítulo ficou para as conclusões e perspectivas futuras.

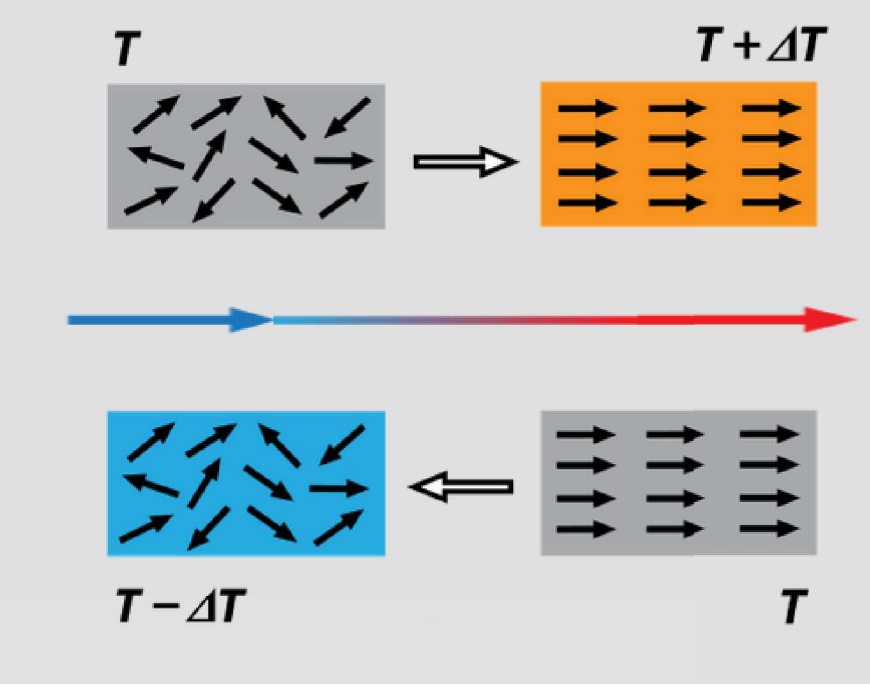
1 O EFEITO MAGNETOCALÓRICO

O efeito magnetocalórico (EMC) é uma propriedade intrínseca a todos os materiais magnéticos. Trata-se de uma manifestação da segunda lei da termodinâmica e pode ser explicado como a capacidade de aquecimento ou resfriamento desses sistemas quando submetidos a uma variação de campo magnético (Franco *et al.*, 2018).

O EMC pode ser compreendido como a variação da entropia devido à interação dos spins do sistema com o campo magnético. Essa interação promove o alinhamento desses spins na direção do campo externo, variando assim a entropia do sistema. Como consequência, uma quantidade de calor pode ser transferida entre dois reservatórios num ciclo termodinâmico.

Para a maioria dos sistemas magnetocalóricos já estudados, a entropia total S pode ser descrita em termo das contribuições: eletrônica (S_{el}) - devida aos elétrons de condução, da rede (S_{lat}) - devida à rede cristalina e a magnética (S_{mag}), estabelecida pelos momentos atômicos magnéticos.

Figura 1 - O Efeito Magnetocalórico



Legenda: Ciclo termodinâmico de um sistema magnético exposto a um campo magnético.
Fonte: CaloriCool, 2024.

O comportamento usual dos momentos magnéticos nos sólidos magnetocalóricos podem ser entendido por meio da figura(1) (CaloriCool. . . , 2024), que ilustra a sua interação

com um campo magnético externo. Inicialmente o material encontra-se na temperatura T sem a presença do campo magnético externo $\mu_0\vec{H} = \vec{0}$ e com um estado mais desordenado, para sua configuração de spins (cinza). Ao aplicar o campo magnético sob um processo termodinâmico adiabático, os spins tendem a se alinhar na direção do campo (laranja), resultando num estado mais organizado e com menor entropia magnética. O alinhamento total ocorre para um dado valor específico de $\mu_0\vec{H}$. Ao manter o campo aplicado, em virtude do processo ser adiabático, a entropia da rede aumenta, resultando no aquecimento do material.

Quando o campo magnético é removido, sob um processo adiabático, o inverso acontece, entropia magnética se eleva enquanto a entropia da rede diminui, em consequência observa-se a atenuação de ΔT na temperatura do sistema (azul).

O comportamento da entropia total como função de temperatura do Gd puro (cristalino) sob dois valores do campo magnético aplicado é apresentado na figura(2). Esses resultados foram obtidos por meio de um modelo teórico para sistemas cristalinos. Para explicar o ciclo termodinâmico, começaremos com o ponto B, onde o sistema magnético encontra-se na temperatura T_2 sob um valor de $\mu_0\vec{H}$ a volume e pressão constantes. Durante o processo isotérmico BC, os spins tendem a se alinham na direção de $\mu_0\vec{H}$, diminuindo assim a sua entropia total, conforme a segunda lei da termodinâmica, $dS = dQ/T$, para compensar a diminuição da entropia o sistema libera calor Q_{lib}, alcançando o ponto C. Se, em seguida, o $\mu_0\vec{H}$ for reduzido no processo CD, o material sofrerá uma variação adiabática da temperatura, de modo que a diminuição do campo magnético produzirá um resfriamento do Gd e o sistema alcançará o ponto D. Ao diminuir o módulo de $\mu_0\vec{H}$ (num processo isotérmico) os spins tendem a relaxar, aumentando assim a sua entropia total, agora é observado o processo contrário, onde para compensar o aumento da entropia o sistema absorve calor, Q_{abs}, alcançando assim para o ponto A com a temperatura T_1.

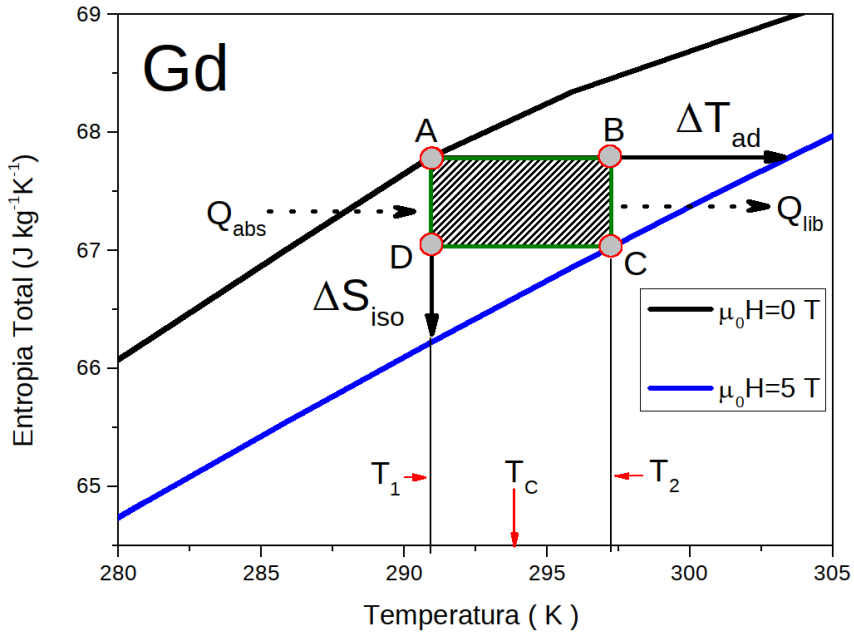
A variação isotérmica da entropia (representada pelo seguimento de reta AB e CD) e variação adiabática da temperatura (representada pelo seguimento de reta BC e AD) caracterizam o potencial magnetocalórico do sistema magnético.

Para uma leitura rápida e eficaz do potencial magnetocalórico, destaca-se a sua capacidade de refrigeração (C_R), que expressa a quantidade de calor que pode ser transferida entre os reservatórios térmicos num ciclo termodinâmico de um refrigerador magnético, ou seja, uma resposta imediata para o EMC (Gschneidner Jr.; Pecharsky, 2000). Essa grandeza é obtida através da área sob a curva de ΔS_{iso} *vs.* T, a meia altura do pico, numa região em torno da temperatura de ordenamento magnético. O C_R é importante, pois permite uma certa qualificação de possíveis candidatos à refrigeração magnética (Franco *et al.*, 2018).

Uma parte da pesquisa sobre o EMC em sistemas magnéticos visa obter um sistema

com elevada C_R (Dong *et al.*, 2009; Zhang; Wilde, 2015; Feng *et al.*, 2021). Para isso, torna-se necessário otimizar o ciclo termodinâmico, obtendo de forma conjunta, valores altos para ΔS_{iso} e ΔT_{ad}. Usualmente, esses valores são encontrados na faixa de temperatura em torno da transição de fase magnética T_C do material, conforme observado na figura(2).

Figura 2 - Gráficos das entropias totais como funções de temperatura para dois valores do campo magnético aplicado.



Legenda: Ciclo termodinâmico de um sistema magnético exposto a diferentes campos magnéticos.
Fonte: O autor, 2024.

O potencial magnetocalórico ΔT_{ad} pode ser medido durante a aplicação do campo magnético da amostra de forma adiabática. Para a caracterização do material é necessário medir a temperatura inicial e final do material em estudo, antes e depois da exposição ao campo magnético externo. Isso pode ser feito com termômetros de alta precisão, como termopares ou termômetros de resistência. Dessa forma, a variação adiabática da temperatura é a diferença entre as temperaturas inicial e final desse processo. (Oliveira; Ranke, 2010)

O ΔS_{iso} pode ser obtido através do calor específico de forma indireta, por meio da relação termodinâmica da magnetização em função da temperatura. (Oliveira; Ranke, 2010)

De acordo com Franco (Franco *et al.*, 2012) e colaboradores, existe uma correlação linear entre o pico de variação da entropia magnética, ΔS_{iso}, e o momento magnético médio dos sistemas magnéticos, nesse contexto, elevar o momento magnético do sistema parece uma solução para bons potenciais magnetocalóricos, contudo a segunda solução é tornar

o pico mais amplo favorecendo assim a C_R ou seja, aumentando a faixa de temperatura em torno da transição magnética.

Muitos estudos atribuem a descoberta do efeito magnetocalórico a Warburg (Warburg, 1881) que discutiu a variação térmica em condutores metálicos a base de ferro sob a variação do campo magnético em ciclos de magnetização e desmagnetização. Todavia, de acordo com Smith e colaboradores (Smith *et al.*,), existem algumas limitações técnicas que inviabilizavam associar essa descoberta ao Warburg. Seus experimentos foram realizados em temperatura ambiente e a sua fonte magnética era bem pequena, em torno de 0,05 T. A temperatura de transição de fase do ferro é de $770°C$, dessa forma, à temperatura ambiente, o ΔT_{ad} do ferro é muito pequena mesmo sob a ação de um campo magnético elevado.

A explicação fenomenológica do Efeito Magnetoelástico (EMC) iniciou-se em 1905 com Langevin (Langevin, 1905), que demonstrou a reversibilidade dos sistemas paramagnéticos. Ele assumiu que no estado paramagnético, os spins estão organizados aleatoriamente, resultando em uma susceptibilidade magnética e magnetização total nulas. Quando um campo é aplicado, há uma tendência para cada momento atômico girar na direção desse campo.

Ao considerar um sistema isolado, sem a presença de uma força contrária ao campo aplicado, seria possível observar o alinhamento completo dos momentos atômicos com o campo externo. Dessa forma, a magnetização resultante na direção do campo externo seria máxima, e a magnetização poderia ser expressa como o produto da susceptibilidade χ_0 e do campo aplicado H, ou seja, $m = \chi_0 H$.

A susceptibilidade magnética em materiais paramagnéticos é geralmente pequena e dependente da temperatura, podendo ser descrita pela lei de Curie. Nestes casos, ela pode ser aproximada como $\chi_{\text{paramagnético}} = C/T$, onde C é uma constante relacionada às propriedades magnéticas do material e T é a temperatura.

Observa-se, portanto, uma competição entre a energia térmica e o campo aplicado. Um aumento na temperatura aumenta o efeito aleatório da agitação térmica, diminuindo assim a suscetibilidade, conforme a teoria de Langevin que prevê a reversibilidade do sistema com o aumento da temperatura. Nesse contexto, podemos pensar na definição do (EMC), onde uma variação no campo aplicado resulta em uma variação na temperatura do material para manter a magnetização constante.

A formulação teórica do EMC foi apresentada anos depois por Weiss e por Piccard (Weiss; Piccard, 1918) em 1917, ao relatarem a observação do efeito magnetocalórico numa liga ferromagnética, complementando o modelo de Langevin. Para uma liga de níquel foi verificada a mudança reversível de temperatura em torno da temperatura de Curie de 0,7

K em um campo de 1,5 T.

Em meados da década de 1920, químico holandês Peter Debye (Debye, 1926) e o físico canadense William Giauque (Giauque, 1927) alcançaram, independentemente, temperaturas muito baixas (menores que 1 K), ao expor sais paramagnéticos a um campo magnético externo. Essa tecnologia era muito mais eficiente e promissora na época. Visto que, com o método convencional de refrigeração, por meio da variação de pressão e volume o limite inferior de temperatura alcançado era de 0,7K, entretanto, com o EMC, as temperaturas de resfriamentos alcançadas eram ainda menores 0,25K (Giauque; MacDougall, 1933). Devido à relevância dessas descobertas foi concedido a Giauque o prêmio Nobel de química em 1949.

O primeiro protótipo de refrigerador usando o EMC foi apresentado em 1954 por Heer e colaboradores (Heer; Barnes; Daunt, 1954), que permitiu o resfriamento de materiais a temperaturas próximas de 0,2 K. Em 1962 esse protótipo foi aperfeiçoado por Zimmerman Rosenblum (Rosenblum; Sheinberg; Steyert, 1976) em 1976, ao produzir campos magnéticos externos por solenoides supercondutores, melhorando assim sua eficiência, contudo, apesar dos esforços esses sistemas apresentavam baixo rendimento quando comparado aos sistemas convencionais, devido ao consumo energético associado.

Neste mesmo ano, G. V. Brown (Brown, 1976) estudou o resfriamento por o EMC na faixa de temperatura ambiente. Para isso usou o gadolínio como material refrigerante, permitindo assim a redução da temperatura de 319K para 272K no compartimento do refrigerador.

Fundamentado nas idéias de G. V. Brown, Steyert (Steyert, 1978) propôs algumas alterações no refrigerador magnético, dessa vez o refrigerante girava em um disco imerso a uma região semi preenchida por um campo magnético externo, permitindo o controle da C_R por meio da velocidade angular do disco. Em 1988 Kirol (Kirol; Dacus, 1988), desenvolveu um refrigerador magnético semelhante, agora o campo magnético é fornecido por um ímã permanente de NdFeB produzindo um campo máximo de 0,9 T. O rotor é construído de um grupo de discos planos de gadolínio com espaços estreitos entre eles por onde circulam água, assim a variação de temperatura de 11 K foi adquirida.

Ao se utilizar outros íons TR como refrigerantes a capacidade de refrigeração foi aprimorada. Em 1990 Green (Green *et al.*, 1990) desenvolveu um refrigerador magnético com uma liga formada por Gd e Tb, e obteve a variação de temperatura de 24 K (292–268 K). Além disso, o uso de diferentes ligas magnéticas nesses refrigeradores permitem alcançar uma faixa extensa de temperatura, que podem variar de 4K à temperatura ambiente.

Durante os anos seguintes, a refrigeração magnética continuou motivando novas

pesquisas, não só no aperfeiçoamento dos refrigeradores, mas na busca por novos materiais magnetocalóricos. Essa lenta escalada foi interrompida em 1997, onde aconteceu uma importante descoberta em materiais magnetocalóricos, trata-se de uma liga à base de Gd, que apresentava o EMC muito maior do que o apresentado pelo Gd puro, intitulado de EMC Gigante(EMCG). Essa descoberta foi realizada por Pecharsky e Gschneidner (Pecharsky; Gschneidner Jr., 1997) que verificou o EMCG no sistema $Gd_5(Si_2Ge_2)_4$. A partir daí as investigações teóricas e experimentais do EMC aumentaram significativamente.

Altos valores para o EMC podem ser observado em outros compostos, como o MnAs. Em 2004, S. Gama e colaboradores (Gama *et al.*, 2004) publicaram um artigo sobre o efeito magnetocalórico "colossal" (EMCC), ao aplicar uma variação de 50 kOe concomitante com uma pressão hidrostática de 223 MPa no composto MnAs, obteve valores de ΔS_{iso} de 267 J.kg $^{-1}$.K^{-1}, que superava e muito, o valor teórico calculado para a liga de MnAs, se considerado apenas a variação magnética, que era de 103 J.kg^{-1}K^{-1}.

A origem do EMC gigante foi vastamente investigada e associada a uma forte transição de fase ferro-paramagnética acoplada a uma transição estrutural. Este processo provocava uma descontinuidade na magnetização como função de temperatura, o que dá origem a uma transição magnética de primeira ordem. (Campos *et al.*, 2006).

Apesar das características admiráveis, esses materiais com transições magnéticas de primeira ordem, como o MnAs, apresentam elevada histerese magnética. A histerese magnética influencia a C_R do material, causando uma perda considerável na eficiência dos ciclos termodinâmicos (Gschneidner Jr.; Pecharsky, 2008).

O estudo das histereses magnéticas foi conduzido por Provenzano e colaboradores (Provenzano; Shapiro; Shull, 2004) em diferentes compostos com transições de primeira ordem. Foi observado que a adição de pequenas concentrações de Fe diminui significativamente as perdas por histerese. Ao comparar essas perdas nos compostos $Gd_5Si_2Ge_2$ e $Gd_5Si_2Ge_{1.9}Fe_{0.1}$, observou-se que apenas 1% de Fe resultou em uma considerável elevação da C_R (coeficiente de resfriamento adiabático), o que motivou estudos adicionais sobre o Efeito Magnetoelástico nessa faixa de temperatura.

Um esforço significativo na pesquisa sobre os materiais magnetocalóricos concentrou-se em ligas contendo lantanídeos e metais de transição, formando assim a liga do tipo R_xM_{1-x}, onde M = metal de transição que proporcionam ampla faixa de temperatura e R os metais TR que apresentam elevada magnetização de saturação. Assim, diversas ligas com alto potencial magnetocalórico foram obtidas, por exemplo, o $Gd_{0,7}Fe_{0,3}$ ou ainda com adição de outro metal como o níquel formando o $Gd_{0,7}Fe_{0,12}Ni_{0,18}$ (Foldeaki *et al.*, 1997).

A busca por novos materiais magnetocalóricos concentravam-se em sistemas cris-

talinos, pois, acreditava-se que o ferromagnetismo não poderia existir em sólidos amorfos, devido à ausência de periodicidade em sua rede, entretanto Gubanov mostrou o contrário (Gubanov, 1965), abrindo um novo campo de pesquisa envolvendo as propriedades magnéticas dos amorfos, que buscavam, dentre outras coisas, o entendimento das transições de fase magnéticas e aplicações tecnológicas dos magnetos amorfos.

As previsões de Gubanov (Gubanov, 1965) defendiam que as interações magnéticas nos amorfos dependem predominantemente das interações de curto alcance entre os íons magnéticos e seus primeiros vizinhos, ou seja, o ferromagnetismo depende do ordenamento de curto alcance. Para isso comparou a banda eletrônica de sólidos cristalinos e seus análogos na fase líquida, verificando que não houve mudanças significativas na banda e o ordenamento entre os primeiros vizinhos não foi alterado, dessa forma, definiu que, ao contrário do que se esperava, os amorfos poderiam ser ferromagnéticos (Gubanov, 1965).

Os materiais amorfos, usualmente, apresentam valores menores dos potenciais magnetocalóricos quando comparados aos seus análogos cristalinos. Nesse caso, os materiais amorfo e cristalino, possuem a mesma proporção dos elementos que constituem suas fórmulas químicas. Em compensação, os amorfos apresentam um alagamento do pico de ΔS_{iso}, favorecendo assim, a elevação da C_R.

O desenvolvimento de novas técnicas para a produção de materiais amorfos, foi motivado pela crescente busca de novos materiais e produção em escala. Dentre elas destacaram-se os métodos de resfriamento rápido (quenching), que permitiu a produção de ligas amorfas em grande escala e com alta qualidade, a eletrodeposição (Brenner; Couch; Williams, 1950), pulverização catódica, dispersão eletroquímica (Orehotsky; Schröder, 1972) entre outras. Em 1950 Brennert e colaboradores (Brenner; Couch; Williams, 1950) apresentaram a primeira liga amorfa a composta por níquel ou cobalto contendo até 15% de fósforo, obtidas por eletrodeposição de soluções ácidas contendo fosfitos.

Fisher e Koopman em 1964 (Fisher; Koopman, 1964) utilizando a deposição obtiveram filmes finos amorfos de cobalto com propriedades ferromagnéticas. O desenvolvimento de ligas amorfas aplicadas ao EMC foi motivado pelos estudos de Klement, willens e Duwes (Duwez; Willens; Crewdson, 1965), que apresentaram estudos sobre o preparo e propriedades de ligas metálicas amorfas. Essas ligas eram constituídas por metais de transição em diferentes concentrações. Assim, o primeiro sistema amorfo magnetocalórico foi o $Au_{80}Si_{20}$, contudo, essa amostra não era estável a temperatura ambiente (Klement Jun.; Willens; Duwez, 1960).

Pesquisas posteriores relacionadas ao EMC em materiais amorfos se concentraram em otimizar os sistemas anteriores que eram a base de ouro. Apesar de bom condutor elétrico, o ouro apresenta problemas de estabilidade estrutural, por isso, uma solução foi substituí-lo por outro metal mais estável mecanicamente, assim ao utilizar o paládio, o

sistema amorfo tornou-se estável a temperatura ambiente (Duwez; Willens; Crewdson, 1965).

Avanços significativos das propriedades magnetocalóricas foram observados ao se produzir ligas a base de ferro e cobalto que apresentam respostas magnetocalóricas superiores ao paládio. Resultados interessantes foram apresentados por Mader e Nowick (Mader; Nowick, 1965) que produziram os primeiros filmes finos amorfos de ligas de cobalto-ouro aplicados ao EMC com resultados interessantes.

A descrição do ordenamento magnético de sistemas amorfos foram previstas por Gubanov (Gubanov, 1965) que apresentou um modelo capaz de descrever as interações de troca entre os primeiros vizinhos por meio de uma função distribuição radial, possibilitando assim o cálculo da magnetização e a temperatura crítica de um sistema amorfo.

Utilizando apenas as considerações termodinâmicas, Fisher (Fisher, 1968) apresentou um modelo fundamentado nos expoentes críticos, baseado na teoria de Landau, capaz de descrever as transições de fase de segunda ordem, tanto os sistemas amorfos quanto seus análogos cristalinos, associando a teoria de campo médio apresentado por Weiss (Weiss; Piccard, 1918).

Em meados da década de 70, a pesquisa em materiais amorfos magnéticos seguiu crescendo, devido às descobertas de novas ligas e aprimoramento das técnicas de produção. As principais causas desse efeito são três fatores: intensa pesquisa sobre difração de raios-x, que possibilitou a confirmação da amorfização da estrutura em estudo, a modelagem computacional que favoreceu a compreensão da distribuição dos íons magnéticos e por fim a estabilidade dos sistemas amorfos.

Um aprimoramento das propriedades magnetocalóricas foi observado com a substituição dos íons metálicos da rede, ou seja, a platina, por exemplo, foram substituídos pelas ligas a base de cobalto, níquel e ferro, aumentando o EMC, que consequentemente favoreceram as pesquisas relacionadas a refrigeração magnética e efeito magnetocalórico.(Wohlfarth, 1980).

O estudo do EMC em sistemas amorfos foi intensificado com os estudos de Maeda (Maeda; Sato; Uehara, 1983) que analisou as propriedades magnéticas e magnetocalóricas no sistema $FeM_{90}Zr_{10}$ em diferentes elementos metálicos de transição M. Em continuidade a esses estudos, Belova e Stolyarov (Belova; Stolyarov, 1984) estudaram ligas amorfas baseadas em metais de transição do tipo FeCoSiB[7], permitindo assim o avanço nas pesquisas do EMC em temperatura ambiente.

Na década de 80 após a descoberta dos benefícios da adição dos lantanídeos em ligas magnéticas, um avanço significativo na pesquisa de materiais ferrimagnéticos amorfos foi observado. Orehotsky e Chrodder (Orehotsky; Schröder, 1972) verificaram a interação

ferromagnética no sistema Gd_xFe_{1-x} e descreveram as propriedades magnéticas de cada íon e os efeitos dessa associação. Rhyne e colaboradores (Rhyne; Pickart; Alperin, 1972) continuaram os estudos de sistemas intermetálicos, substituindo o Gd por outros íons TR. Assim investigaram-se as propriedades estruturais e magnéticas nesses sistemas amorfos do tipo $R_{33}Fe_{67}$.

Algumas ligas amorfas baseadas em TR apresentam em sua maioria temperaturas Curie bem abaixo da temperatura ambiente, devido ao seu elevado momento magnético, exibem elevada variação na entropia magnética. A aplicação do EMC na faixa de temperatura entre 1,5 a 4,2K é voltada predominantemente para a produção de hélio líquido. Nesses casos sistemas a base de TR foram usados apresentando eficiência aproximada de 70% do ciclo de Carnot (Hakuraku; Ogata, 1986).

Outra faixa de temperatura importante é a temperatura ambiente, aplicada principalmente aos condicionadores de ar e refrigeradores domésticos. Os desafios para a aplicação da refrigeração magnética em altas temperaturas estão relacionados à redução dos campos magnéticos aplicados e ao aumento da eficiência da refrigeração magnética. Nessa faixa os sistemas são à base de Fe-Zr-B, apresentam boas propriedades magnetocalóricas perto da temperatura ambiente (Chen *et al.*, 2018).

Obter materiais compostos por TR e MT garante a melhor das características individuais de cada sistema. Por exemplo, a substituição de Fe por Gd ou Tb pode melhorar ligeiramente o ΔS_{iso}, sob o custo da redução da temperatura crítica, conforme apresentado por Peng e colaboradores (Peng *et al.*, 2022) na liga amorfa $Fe_{89-x}Zn_7B_4RE_x$. A possibilidade de gerenciamento da temperatura crítica em materiais amorfos alavancaram as investigações relacionados ao EMC, aplicando-as como refrigerantes magnéticos (Franco *et al.*, 2006).

Zheng e colaboradores (Du *et al.*, 2008) investigaram os análogos amorfos de algumas famílias cristalinas que apresentam elevados potenciais magnetocalóricos. Ligas como $Gd_5Si_2Ge_2$, RCo_2, RAl_2, $Gd_{55}Co_{20}Al_{25}$ e $Gd_{55}Ni_{25}Al_{20}$, foram caracterizadas por meio dos C_R , assim todos os análogos amorfos apresentaram melhores respostas do que os equivalentes cristalinos. Pesquisas atuais apresentam um número significativo de sistemas amorfos com boa resposta magnetocalórica (Feng *et al.*, 2021; Ram *et al.*, 2018) baseadas no C_R.

1.1 **Termodinâmica do efeito magnetocalórico**

O EMC é uma manifestação da segunda lei da termodinâmica e pode ser caracterizada por meio de duas quantidades (Oliveira; Ranke, 2010): a variação isotérmica da

entropia ΔS_{iso} e a variação adiabática de temperatura ΔT_{ad}, que podem ser obtidos a partir dos gráficos da entropia total como funções da temperatura e do campo aplicado conforme a figura(2). Por simplificação da notação, a partir daqui o $\vec{H}$ é $\mu_0\vec{H}$, sendo assim:

$$\Delta S_{iso} = S_2(T, \mu_0 H) - S_1(T, \mu_0 H_0), \tag{1}$$

Por outro lado, variação adiabática da temperatura pode ser definida por:

$$\Delta T_{ad} = T_2(S, \mu_0 H_0) - T_1(S, \mu_0 H). \tag{2}$$

A grandezas magnetocalóricas podem ser obtidas experimentalmente a partir de medidas das curvas isotérmicas de magnetização em relação ao campo magnético ou, a partir das curvas de calor específico em relação à temperatura com e sem campo aplicado. Para o cálculo dessas grandezas, utiliza-se um hamiltoniano modelo, capaz de calcular a entropia total do sistema em função da temperatura e do campo magnético externo.

O ponto de partida para a obtenção das grandezas termodinâmicas é a compreensão da energia do sistema (Reif, 2009), conforme a primeira lei da termodinâmica:

$$dE = dQ - dW, \tag{3}$$

Ela apresenta duas contribuições, a primeira é a quantidade de calor Q pode ser escrita função da entropia, $dQ = TdS$ e a segunda é o trabalho, pode ser distribuído em trabalho mecânico expresso por $W_{mec} = pdV$, com p= pressão e V= volume e a contribuição magnética, MdH, com M= magnetização e H campo magnético aplicado.

Em um processo quase estático, os termos contribuintes da equação(3) podem ser expressos em termos das grandezas extensivas, aqueles que dependem da sua quantidade como pressão e volume e os intensivos que dependem apenas da natureza do elemento em estudo.

Ao considerar o fluxo de calor num processo quase estático, reversível, $dQ = TdS$, sendo T, a temperatura e S a entropia em um sistema fechado, o princípio de conservação de energia pode ser expresso da seguinte forma:

$$dE = TdS - pdV - MdH. \tag{4}$$

Uma relação termodinâmica interessante nesse contexto é a energia livre de Helmholtz, pois determina a máxima energia que pode ser retirada de um sistema com paredes dia-

térmicas e impermeáveis para ser convertida em trabalho.

$$F = E - TS, \tag{5}$$

Dessa forma, ao escrever a eq.(5) na forma diferencial e substituir a diferencial de energia pela equação(4), observa-se que a energia livre de Helmholtz se torna:

$$dF = TdS - pdV - MdH - TdS - SdT. \tag{6}$$

Como o processo em estudo deve ser reversível e quase estático, torna-se necessário compreender as pequenas variações do sistema, dessa forma, a diferencial da energia livre de Helmholtz é exata, assim dF pode ser escrita:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,H} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,H} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T,V} dH. \tag{7}$$

Ao se comparar as equações(6 e 7), infere-se que:

A entropia é dada por $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,H}$;

A pressão será $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,H}$;

A magnetização é dada por $M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T,V}$.

A entropia de um sistema magnético é formada por três componentes, a cristalina, oriunda da rede, dos elétrons, a qual está diretamente associada ao gás de elétrons e a magnética, referente aos acoplamentos magnéticos, nesse contexto, como uma boa aproximação, a entropia total de um sólido pode ser escrita como:

$$S(T,H,V) = S_{rede}(T,H,V) + S_{eletrônica}(T,H,V) + S_{mag}(T,H,V). \tag{8}$$

As medidas diretas no laboratório da entropia ainda é algo complicado, dessa forma, foram aplicadas as relações de Maxwell, para que a entropia seja obtida indiretamente, por meio de grandezas que possam ser mensuradas de forma mais simples.

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial H \partial T}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial H}\right)_{V,H} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{V,H}. \tag{9}$$

Para os sistemas onde a variação do volume não precisa ser considerada, a entropia total é uma função apenas da variação da temperatura e do campo magnético aplicado, sendo

assim:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH, \tag{10}$$

Ao considerar o processo isotérmico e usar a relação de Maxwell eq.(9) na equação(10) é possível obter finalmente a variação isotérmica da entropia, conforme a equação abaixo:

$$\Delta S_{iso} = \int_{H0}^{H1} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{V,H} dH. \tag{11}$$

Uma vez definida a variação isotérmica da entropia, é possível dar continuidade e assim conhecer a variação adiabática da temperatura. O precedimento é semelhante, retomando a entropia do sistema equação(10) a volume constante. Agora ao multiplicar pôr T os dois lados da equação(10) o termo da esquerda, dS, se torna dQ, e o primeiro termo da direita se torna o calor específico, $C_H = T\frac{dS}{dT}$, assim é obtida a equação do calor:

$$dQ = C_H dT + T\frac{dS}{dH}dH. \tag{12}$$

No processo adiabático $dQ = 0$, temos:

$$C_H dT = -T\frac{dM}{dT}dH, \tag{13}$$

Ao dividir ambos os lados da equação(13) por C_H obtém-se variação adiabática da temperatura a volume constante conforme a equação(14):

$$\Delta T_{ad} = -\int_{H0}^{H1} \frac{T}{C_H}\left(\frac{dM}{dT}\right) dH, \tag{14}$$

Na expressão acima é a equação de Maxwell para variação adiabática da temperatura é observado que esta é proporcional a derivada da magnetização e inversamente proporcional a capacidade térmica. Porém, o sinal presente antes da integral tanto devido da ΔT_{ad} quanto da ΔS_{iso} determinará se o efeito magnetocalórico é direto ou inverso, caracterizando assim o material em estudo, compreendendo se este aquecer ou resfriar quando exposto ao campo magnético.

Infere-se, portanto, que as equações(14 e 11) descrevem os principais potenciais magnetocalóricos. Estes apresentarão valores máximos quando a região em análise for em torno da temperatura crítica do respectivo material.

Uma resposta imediata acerca do EMC é a capacidade relativa de resfriamento C_R. Trata-se de um importante parâmetro para a seleção de materiais magnetocalóricos,

baseada na capacidade de resfriamento por unidade de volume, pois, indica a quantidade de calor que pode ser transferida entre o material e seu ambiente, durante um ciclo termodinâmico (Feng *et al.*, 2021). O C_R pode ser calculado numericamente como a área sob a curva da diferença isotérmica da entropia conforme a equação abaixo:

$$C_R = \int_{T1}^{T2} \Delta S_{iso} dT. \tag{15}$$

Este resultado pode ser obtido de forma aproximada por meio do produto da metade do pico de ΔS_iso, e da diferença de temperatura entre os pontos equivalentes à meia altura de ΔS_{max}, δ_{TMDs}, conforme equação abaixo:

$$C_R = \Delta S_{max}.\delta_{TMDs}, \tag{16}$$

O δ_{TMDs} é a diferença de temperatura entre a extremidade fria e a extremidade quente do sistema no ciclo de refrigeração, dessa forma, essa largura é diretamente proporcional a CR, assim para os sistemas estudados nesse trabalho essa torna-se uma boa aproximação.

As ligas cristalinas apresentam um elevado pico de ΔS_{iso} em compensação a largura desse pico é bastante estreita. Em contrapartida, os equivalentes amorfos apresentam um pico de ΔS_{iso} inferior ao cristalino, mas com a largura muito superior. O alargamento de $\delta TMDs$ nas ligas amorfas proporcionam um ganho no, CR tornando assim esses materiais promissores para aplicações do EMC.

2 MAGNETISMO LOCALIZADO

O estudo do magnetismo é de grande importância devido às propriedades magnéticas únicas e complexas que alguns materiais podem exibir. Do ponto de vista macroscópico, uma breve discussão é apresentada no apêndice A. Em sistemas cristalinos a sua descrição microscópica resulta da interação entre os momentos magnéticos dos átomos constituintes e da organização ordenada desses átomos na rede cristalina.

A motivação inicial para o estudo do magnetismo nesses sistemas pode ser justificada e motivada pela compreensão fundamental da matéria, bem como nas aplicações tecnológicas e científicas que derivam dessa compreensão, ou seja, a compreensão dos mecanismos subjacentes aos diferentes tipos de ordem magnética, transições de fase magnética e fenômenos associados. Em particular, a discussão do magnetismo localizado em sistemas cristalinos é fundamental para os objetivos deste trabalho. A metodologia desenvolvida para os materiais amorfos para descrever o EMC apresentam como ponto de partida o magnetismo nos sistemas cristalinos.

A compreensão da natureza quântica do magnetismo, especialmente em sistemas com baixas dimensões, leva a fenômenos interessantes, como estados quânticos de spins correlacionados e anisotropia, no qual, essas propriedades magnéticas variam em diferentes direções e consequentemente as aplicações tais como na ressonância magnética, magnetoresistividade e em especial o efeito magnetocalórico.

O magnetismo em sistemas cristalinos é um campo vasto e interdisciplinar que abrange física, química, ciência de materiais e engenharia. Desse modo, suas propriedades magnéticas dependem dos detalhes dos parâmetros do acoplamento entre os íons magnéticos. Nos sistemas estudados neste trabalho, os estados de $\vec{J}$ podem ser descritos pelo modelo de estrutura atômica de Russel-Saunders (Buschow; de Boer, 2003), no qual os momentos magnéticos angulares orbitais individuais de cada elétron acoplam-se e geram um momento angular orbital total $\vec{L}$. De modo análogo, o mesmo ocorre com o momento angular de spin de cada elétron originando um momento de spin $\vec{S}$, que somados produzem o $\vec{J}$.

Os momentos magnéticos associados a $\vec{L}$ e $\vec{S}$ são dados por:

$$\vec{\mu_L} = -\mu_B \vec{L}, \tag{17}$$

$$\vec{\mu_S} = -g_e \mu_B \vec{S}. \tag{18}$$

Onde μ_B é o magneton de Bohr e g_e o fator giromagnético do elétron. O momento magnético total $\vec{\mu}$ é dado pela soma:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu_L} + \vec{\mu_S}, \tag{19}$$
$$\vec{\mu} = -\mu_B \left(\vec{L} + g_e \vec{S}\right). \tag{20}$$

De (20), observa-se o momento angular e o momento magnético total não são colineares devido ao fator giromagnético. Para resolver esse problema e escrever o $\vec{\mu}$ em função de $\vec{J}$, denominado $\vec{\mu_J}$, calculamos um fator comum entre $\vec{L}$ e $\vec{S}$, de tal forma que:

$$\vec{\mu_J} = -g\mu_B \vec{J} \tag{21}$$

Com o fator comum g, chamado de fator de Landé, dada por:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{22}$$

Para sabermos o valor de J de um átomo no estado fundamental, aplicamos as regras de Hund (Hund, 1925) definida de seguinte forma:

- O spin total do átomo deve ser maximizado e consistente com o princípio de exclusão de Pauli (dois elétrons não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos, orbitais e de spin)
- O momento angular total deve ser maximizado e consistente com a primeira regra;
- Se a camada eletrônica estiver mais da metade da cheia, $J = L + S$, caso contrário, $J = |L - S|$.

Dessa forma, o momento magnético é oriundo dos átomos cujo as camadas eletrônicas são incompletas. Sob o viés microscópico, a magnetização surge da ordenação dos momentos magnéticos atômicos, definida como a quantidade de momentos magnéticos μ por unidade de volume do material (Oliveira; Ranke, 2010):

$$M = lim_{\Delta V \to 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i \mu_i. \tag{23}$$

A definição anterior da magnetização é considerada incompleta, pois simplesmente somar todas as contribuições dos momentos magnéticos não é suficiente. É crucial considerar que a resultante vetorial dos momentos magnéticos não seja nula. Portanto, para

haver magnetização, é necessário que a média dos momentos magnéticos aponte na mesma direção.

O efeito da magnetização é observado em alguns materiais sempre que existir um campo magnético atuando no sistema numa temperatura suficientemente baixa. Este campo pode ser aplicado externamente, em sistemas paramagnéticos e ferromagnéticos, como também podem ser produzidos por mecanismos de interação entre os próprios momentos magnéticos, neste último caso exclusivo dos ferromagnéticos, é dito que o material apresenta ordem magnética espontânea.

Para o estudo de sólidos, a regra de Hund (Hund, 1925) torna-se insuficiente para a descrição magnética, pois a mesma só trata íons isolados, nesse contexto é necessário a compreensão das interações atômicas, pois estas são importantes para as propriedades magnéticas. Em geral, os materiais magnéticos são aqueles que exibem um ordenamento magnético espontâneo de longo alcance, quando expostos a uma temperatura inferior à temperatura crítica. As propriedades magnéticas dos materiais são governadas predominantemente pela interação atômica, sobretudo, pela distância entre os íons magnéticos e seus primeiros vizinhos.

Em sistemas cristalinos, essas propriedades também são descritas em termos do parâmetro de rede e dos íons de base que configuram a célula unitária, de posse dessas informações é possível descrever todo o sistema em virtude da sua periodicidade, nesse contexto as propriedades são governadas pela simetria cristalina (Buschow; van der Goot, 1969). Contudo, nesse estudo, serão abordados sistemas amorfos, que não apresentam periodicidade dos seus íons, ou seja, sem uma rede cristalina definida, com uma desordem topológica, porém, em alguns casos, com uma magnetização resultante.

Para descrever o comportamento de uma liga magnética, é necessário conhecer a forma explicita do hamiltoniano do sistema. Este deve ser capaz de descrever as características mais importantes do sistema em questão. Uma das principais características de um sistema magnético é a interação de troca entre os primeiros vizinhos magnéticos, dada em termo das distâncias interatômicas entre estes íons, descrevendo assim o acoplamento entre os momentos magnéticos da estrutura. A contribuição energética dessas interações são apresentadas na equação(24), na qual $\vec{S_i}$ e $\vec{S_j}$ referem-se aos operadores de spins nos sítios i e j e $\mathcal{J}_{ij}$ é o parâmetro de troca efetivo. Esse termo chamado de hamiltoniano de Heisenberg, dado por:

$$\mathcal{H} = -2\sum_{i<j} \mathcal{J}_{ij}\vec{S_i}\cdot\vec{S_j}. \tag{24}$$

Ao estudar íons magnéticos com o momento angular nulo, tais como o Gd, a magnetização espontânea surge apenas do acoplamento dos momentos angulares de spins $\vec{S_i}$. O

hamiltoniano acima pode ser utilizado como modelo introdutório para a descrição das propriedades magnéticas em sistemas ferromagnéticos amorfos. Em alguns amorfos, o magnetismo é dado pelos MT, onde é esperado o caráter itinerante. Porém, devido à grande resistividade encontrada nos amorfos, alguns sistemas com MT apresentam o magnetismo localizado, como visto nos TR. Dessa forma, o modelo baseado no hamiltoniano de Heisenberg é um bom ponto de partida para o estudo desses sistemas (Hansen, 1991).

Ao utilizar a equação(24), é possível ainda caracterizar o material por meio do sinal de $\mathcal{J}_{ij}$, ou seja, se positivo o alinhamento entre $\vec{S_i}$ e $\vec{S_j}$ é paralelo, configurando um ordenamento ferromagnético, e o contrário, verifica-se o alinhamento antiparalelo, ordenamento antiferromagnético.

Quando o sistema oferece forte interação spin-órbita não é possível simplesmente desprezar o momento orbital $\vec{L}$, nesses casos, o momento angular total $\vec{J}$, atende de forma satisfatória. Conforme apresentado anteriormente, o momento $\vec{J}$ é formado pelas contribuições orbital e de spin, contudo, para expressar o hamiltoniano de troca em função de $\vec{J}$ é necessário conhecer o comportamento da projeção ($S_{\vec{J}}$) de $\vec{S}$ em $\vec{J}$, ou seja:

$$S_J = \frac{\vec{J} \cdot \vec{S}}{J} \tag{25}$$

Nesse contexto, o fator de Landé da eq(22) pode ser escrito como:

$$g = 1 + \frac{J^2 + S^2 - (J^2 + S^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{S})}{2J^2} \tag{26}$$

$$g - 1 = \frac{2\vec{J} \cdot \vec{S}}{2J^2} \tag{27}$$

$$(g-1)J^2 = \vec{J} \cdot \vec{S}. \tag{28}$$

Ao inserirmos a equação acima na equação de projeção de $\vec{S}$ em $\vec{J}$, S_J, temos:

$$S_J = (g-1)J. \tag{29}$$

O que possibilita escrevermos o hamiltoniano de Heisenberg em termos do momento angular total:

$$\mathcal{H} = -2(g-1)^2 \sum_{i<j} \mathcal{J}_{ij} \vec{J_i} \cdot \vec{J_j} \tag{30}$$

Quando este sistema é exposto a um campo magnético externo, além da interação de troca mencionada anteriormente, ocorre também o efeito Zeeman. Este fenômeno desempenha um papel crucial na magnetização de materiais ferromagnéticos ao influenciar a orientação dos spins magnéticos sob a influência do campo externo. Ao considerar a

interação de cada momento magnético com o campo magnético aplicado $\vec{H}$ através do efeito Zeeman, a hamiltoniana do sistema é modificada para:

$$\mathcal{H} = -\left[2(g-1)^2 \sum_{i<j} \mathcal{J}_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j + g\mu_B \sum_i \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{J_{Zi}}\right], \tag{31}$$

onde $\mu_0\vec{H}$ é o campo magnético externo e $\vec{J}_z$ é o momento angular de cada íon da rede, considerando que estes estão alinhados com a direção z. Esta solução é algo complexo, visto que na eq(31), é calculado a interação entre dois corpos, interação de troca, assim, a soma deve ser feita sobre todos os pares de íons da rede. Uma aproximação possível é considerar apenas um momento magnético e substituir suas interações com os outros momentos por um campo efetivo, proporcional à magnetização resultante do material. Essa aproximação é conhecida como aproximação de campo molecular, apresentada por Pierre Weiss em 1907 (Weiss, 1907), para descrever o ferromagnetismo.

Na aproximação de campo médio, podemos substituir todos os operadores $\vec{J}$, exceto o do sítio j-ésimo, pelo seu valor médio termodinâmico. Define-se a flutuação do momento angular $\vec{J}$ como:

$$\Delta\vec{J} = \vec{J} - \left\langle \vec{J} \right\rangle, \tag{32}$$

onde $\left\langle \vec{J} \right\rangle$ é o valor médio termodinâmico do momento angular. Substituindo na eq(31) temos:

$$\mathcal{H} = -\left[(2(g-1)^2 \left(\sum_{i<j} \mathcal{J}_{ij} \left(\Delta\vec{J}_i + \left\langle \vec{J}_i \right\rangle\right) \cdot \left(\Delta\vec{J}_j + \left\langle \vec{J}_j \right\rangle\right)\right) + g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J_{Zi}}\right]. \tag{33}$$

Calculando os respectivos produtos escalares do termo entre parênteses da equação acima, temos:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} = &-2(g-1)^2 \sum_{i<j} \mathcal{J}_{ij} \left(\Delta\vec{J}_i \cdot \Delta\vec{J}_j - \left\langle \vec{J}_i \right\rangle \dot{\Delta}\vec{J}_j - \left\langle \vec{J}_j \right\rangle \cdot \Delta\vec{J}_i - \left\langle \vec{J}_i \right\rangle \cdot \left\langle \vec{J}_j \right\rangle\right) \\ &- g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J_{Zi}}.\end{aligned} \tag{34}$$

Ao considerar pequenas flutuações em torno do momento angular em eq(32), é possível desprezar as flutuações de ordem superior da eq(34). Com isso, $\Delta\vec{J}_i \cdot \Delta\vec{J}_j = 0$, a segunda aproximação é considerar o valor dos momentos independente do sítio, de tal modo que $\left\langle \vec{J}_i \right\rangle = \left\langle \vec{J}_j \right\rangle$. Por fim, ao considerar pequena a flutuação de $\vec{J}$, então $\Delta\vec{J}$ se torna o próprio $\vec{J}$, assim o produto $\left\langle \vec{J}_i \right\rangle \cdot \Delta\vec{J}_j + \left\langle \vec{J}_j \right\rangle \cdot \Delta\vec{J}_i$ pode ser escrito como $2\left\langle \vec{J} \right\rangle \cdot \vec{J}$.

Com essas aproximações a eq(33) se torna:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i<j} 2(g-1)^2 \left(2\mathcal{J}_{ij} \left\langle \vec{J}_j \right\rangle \cdot \vec{J}_i + \left\langle \vec{J}_i \right\rangle^2\right) + g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J_{Zi}}. \tag{35}$$

Contudo, o termo $\left\langle \vec{J}_i \right\rangle^2$ provoca um deslocamento uniforme nos níveis de energia, dessa forma é possível também desprezá-lo, tornando a equação da seguinte forma.

$$\mathcal{H} = -\left[\sum_{ij} 4(g-1)^2 \mathcal{J}_{ij} \left\langle \vec{J}_j \right\rangle \cdot \vec{J}_i + g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J_{Zi}}\right]. \tag{36}$$

Observa-se, portanto, que o hamiltoniano depende do valor médio do operador de momento angular. Ao se considerar que todos os sítios têm a mesma natureza, o valor J_i será o mesmo para todos os íons, o ponto negativo dessa aproximação é a perda da informação de interação entre os íons com seus vizinhos mais distantes. Considerando apenas a soma para os z primeiros vizinhos, cuja energia de interação $\mathcal{J}_{ij}$ será a mesma.

$$\mathcal{H} = -\left[\sum_{i} 4(g-1)^2 z\mathcal{J}_i \left\langle \vec{J} \right\rangle \cdot \vec{J}_i + g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J_{Zi}}\right], \tag{37}$$

Ao reescrever o hamiltoniano acima para um único íon é obtida a seguinte equação:

$$\mathcal{H}^i = -g\mu_B \left(\left(\frac{4(g-1)^2 z\mathcal{J}}{g\mu_B}\right) \left\langle \vec{J} \right\rangle \cdot \vec{J}_i + \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{J}_{zi}\right). \tag{38}$$

A magnetização está relacionada com a média do momento angular da seguinte forma: $\vec{M} = -Ng\mu_B < \vec{J} >$ assim a hamiltoniana na aproximação do campo médio é apresentada como:

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \left(\left(\frac{4(g-1)^2 z\mathcal{J}}{Ng^2\mu_B^2}\right) \vec{M} \cdot \vec{J} + \mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}\right), \tag{39}$$

Ao definir:

$$\lambda = \left(\frac{4(g-1)^2 z\mathcal{J}}{Ng^2\mu_B^2}\right), \tag{40}$$

temos:

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \left(\lambda\vec{M} + \mu_0\vec{H}\right) \cdot \vec{J}. \tag{41}$$

Definindo o termo entre parênteses como $\vec{H_{eff}}$, a equação(41) se torna:

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \vec{H_{eff}} \cdot \vec{J}. \tag{42}$$

Uma vez conhecida a hamiltoniana, todas as grandezas relacionadas ao efeito magnetocalórico, EMC, podem ser verificadas por meio da mecânica estatística, visto que, tais propriedades são descritas em termos das flutuações do momento angular. Nos sistemas em estudo, considera-se não haver troca de partículas e que os parâmetros variam conforme a variação de temperatura, assim sua descrição será por meio da função partição canônica.

A hamiltoniana apresenta os autovalores de energia descritos por ϵ_k conforme equação abaixo:

$$\mathcal{H}|\epsilon_k >= \epsilon_k|\epsilon_k >, \tag{43}$$

Com os valores de energia, calcula-se a função partição do respectivo sistema conforme a equação abaixo:

$$Z = \sum_k e^{\frac{-\epsilon_k}{k_B T}}. \tag{44}$$

Substituindo ϵ_k na (44), temos:

$$Z = \sum_{k=-J}^{J} exp\left(\frac{x}{J}\right)^k, \tag{45}$$

Onde x é definido por:

$$x = \frac{g\mu_B H_{eff} J}{k_B T}. \tag{46}$$

Ao realizar o somatório para todos os J,(Smart, 1968) obtemos:

$$Z = \frac{\sinh\left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x\right]}{\sinh\left[\left(\frac{x}{2J}\right)\right]}, \tag{47}$$

Ao se conhecer a função partição do sistema, utiliza-se a energia livre de Helmholtz, que é capaz de descrever processos isotérmicos, onde a variação da energia livre de Helmholtz encontra-se diretamente associada ao trabalho total realizado pelo sistema sobre sua vizinhança, para redistribuir os momentos de spin no sistema nos diferentes níveis quânticos de energia (TdS). Ela é definida como:

$$F = -k_B T \ln Z, \tag{48}$$

Podemos obter as grandezas que interessam na descrição do EMC por meio da (48). Nesse

contexto a magnetização por íon é dada por.

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mu_0 H}\right) = g\mu_B J B_J(x), \tag{49}$$

A entropia magnética por íon é calculada através da eq(48), obtendo:

$$S_{mag} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = \Re\left[\ln Z - xB_J(x)\right], \tag{50}$$

Onde $\Re$ é a constante universal dos gases perfeitos e $B_J(x)$ é a função de Brillouin, definida por:

$$B_J(x) = \left(\frac{2J+1}{2J}\right)\coth\left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x\right] - \left(\frac{1}{2J}\right)\coth\left[\left(\frac{x}{2J}\right)\right] \tag{51}$$

Em sistemas ferromagnéticos é observado que o argumento da função de Brillouin $B_J(x)$ é escrito em termos do campo efetivo $\vec{H}_{eff}$, definido como a soma da contribuição da magnetização intrínseca e do campo externo, conforme a eq(41). Nesse contexto, a magnetização final depende da magnetização inicial inserido no argumento de, $B_J(x)$ tornando-se muito complexo a sua resolução analítica, sendo possível apenas nos casos assintóticos. Entretanto, para os demais casos é possível a aplicação de soluções numéricas facilmente obtidas com o auxílio da computação.

Com uso de argumentos simples é obtida uma equação de estado do ferromagnetismo, ou seja, ao aproximar o sistema a uma região onde não há campo magnético aplicado e no limite em que $T \to 0$ a função $B_J(x) \to 1$, portanto a magnetização de saturação se torna:

$$M_s = g\mu_B J. \tag{52}$$

No outro extremo, em altas temperaturas, temos a expansão:

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J}x - \frac{J+1}{3J}\frac{2J^2+2J+1}{30J^2}x^3 + ... \tag{53}$$

Ao considerar apenas os termos de primeira ordem da função de Brillouin a magnetização por íon em altas temperaturas se torna:

$$M = \frac{ng^2\mu_B^2\mu_0 J(J+1)}{3k_B}\frac{H+\lambda M}{T}. \tag{54}$$

Uma grandeza interessante é a susceptibilidade magnética que determina a capacidade do material de ser magnetizado na presença de um campo magnético, para isso

basta derivar a magnetização M em função do campo aplicado $\mu_0 H$:

$$\chi = \frac{1}{\mu_0}\frac{\partial M}{\partial H}, \tag{55}$$

assim ao inserir a magnetização do sistema na equação anterior e realizar a derivada é obtida a susceptibilidade do sistema em estudo.

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \tag{56}$$

A Equação acima é a lei de Curie-Weiss e descreve a susceptibilidade magnética de um ferromagneto na região paramagnética acima do ponto Curie, já o termo C é a constante de Curie dado por:

$$C = \frac{n.g^2\mu_B^2\mu_0 J(J+1)}{3k_B}, \tag{57}$$

de modo que a temperatura crítica é dada por:

$$T_C = \lambda C = \frac{2z(J+1)}{3Jk_B} \text{ (Temperatura de Curie).} \tag{58}$$

A teoria apresentada explica o magnetismo de um sistema com apenas uma rede magnética, onde todos os spins são orientados com o campo externo, estado ferromagnético. Em sistemas com 2 ou mais redes distintas, com um ordenamento magnético resultante do tipo ferrimagnético, antiferromagnético, por exemplo, podem ser descritos seguindo a mesma aproximação, bastando realizar o tratamento individualizado a cada sub-rede e uma pequena alteração no campo efetivo, decorrente da magnetização intrínseca de cada sistema.

Agora a hamiltoniana magnética para um sistema com duas sub-redes é dada por:

$$\mathcal{H} = -g^a\mu_B\vec{H^a_{eff}}\cdot\vec{J^a} - g^b\mu_B\vec{H^b_{eff}}\cdot\vec{J^b}, \tag{59}$$

de modo que, o índice a, b correspondem a respectiva rede em questão. Nesse contexto o modelo caracteriza o tipo de ordenamento conforme o sinal dos respectivos momentos magnéticos, ou seja, o módulo igual e sinal oposto, trata-se de um sistema antiferromagnético, com o mesmo sinal, ferromagnético, e para sinais opostos e módulos diferentes, trata-se do ferrimagnético que é o foco principal desse trabalho.

O campo efetivo da sub-rede a podem ser descrito por:

$$\vec{H^a_{eff}} = \mu_0\vec{H} + \lambda_{aa}\vec{M^a} + \lambda_{ab}\vec{M^b}, \tag{60}$$

assim, o primeiro termo descreve a interação de troca com os íons da mesma respectiva rede, (intra-rede), enquanto o último termo descreve e interação de troca entre os íons e seus primeiros vizinhos, (inter-rede), para a segunda rede basta trocar o índice a pelo b. Para a descrição do sistema é necessário a obtenção da função partição, contudo, esta agora será um produtório das respectivas sub-redes, ou seja:

$$Z = \prod_i Z_i, \tag{61}$$

onde o produtório é realizado sobre todas as redes, no caso das sub-redes a e b, a função partição é:

$$Z_a = \frac{\sinh\left[\left(\frac{2J_a+1}{2J_a}\right)x_a\right]}{\sinh\left[\left(\frac{x_a}{2J_a}\right)\right]}, \tag{62}$$

relacionada a sub-rede a, enquanto:

$$Z_b = \frac{\sinh\left[\left(\frac{2J_b+1}{2J_b}\right)x_b\right]}{\sinh\left[\left(\frac{x_b}{2J_b}\right)\right]}, \tag{63}$$

descreve a rede b. Os termos x_a e x_b são respectivamente:

$$x^a = \frac{g^a \mu_B H^a_{eff} J^a}{K_B T}, \tag{64}$$

$$x^b = \frac{g^b \mu_B H^b_{eff} J^b}{K_B T}. \tag{65}$$

Definida a função partição, é possível obter a energia livre de Helmholtz dada pela soma das contribuições de cada sub-rede. A magnetização total para os sistemas com duas sub-redes a e b será:

$$\vec{M} = p\vec{M}^a + q\vec{M}^b, \tag{66}$$

Onde p e q são os pesos de cada sub-rede, com $p + q = =N$- o número total de íons magnéticos. A hamiltoniana (59) descreve apenas a interação entre os momentos magnéticos das sub-redes e o acoplamento deles com o campo magnético aplicado. Contudo, quando este sistema apresenta desordem topológica, torna-se necessário incluir essa desordem na hamiltoniana, afinal, as propriedades magnéticas são oriundas das interações entre os íons magnéticos e os vizinhos na rede.

As propriedades magnéticas são oriundas predominantemente da interação entre os íons magnéticos do sistema, sobretudo das interações eletrônicas, fortemente associadas à distância interatômica. Ao modificar essa distância é possível alterar significativamente

a resposta magnetocalórica do sistema. Essa modificação pode ser por meio da substituição iônica na rede magnética, na sobreposição de redes magnéticas, ou simplesmente provocando a desordem estrutural como a amorfização. Nesse contexto, será estudado as propriedades magnetocalóricas dos amorfos, e assim evidenciar essas propriedades por meio dos resultados obtidos.

3 MAGNETISMO EM AMORFOS

As propriedades magnéticas de um sistema estão intrinsecamente ligadas ao momento magnético total dos íons magnéticos envolvidos. Nos sistemas cristalinos a descrição magnética completa leva em consideração a estrutura cristalina, os momentos magnéticos dos átomos ou íons, e suas respectivas interações, tanto entre si quanto com os parâmetros externos como o campo aplicado, pressão, entre outros. Nesse contexto, é elucidar as interações de troca entre os vizinhos mais próximos, bem como a contribuição da estrutura cristalina. Essa abordagem simplificada desempenha um papel crucial na compreensão desse modelo.

Para se estudar materiais amorfos, é importante desenvolver uma compreensão das correlações atômicas presentes na substância. Tal informação é vital para caracterizar até que ponto o arranjo atômico pode ser descrito como verdadeiramente amorfo, microcristalino ou ainda materiais policristalinos que exibem células completas ou complexos de ordem cristalina e correlações atômicas de alcance muito mais longo. Os sistemas magnéticos amorfos não apresentam periodicidade de uma rede cristalina, o que acarreta uma alteração significativa nas interações de troca, o que pode impactar nas grandezas que descrevem o EMC. Porém, apesar da estrutura topológica desordenada, as propriedades magnetocalóricas são oriundas predominantemente das interações de curto alcance entre os íons magnéticos e seus primeiros vizinhos, ou seja, do ordenamento de curto alcance. Assim observa-se um momento magnético resultante nos sistemas magnéticos amorfos, proveniente das flutuações dos momentos de cada um dos íons magnéticos, o que contradiz as hipóteses iniciais, a inexistência de ferromagnéticos amorfos.(Gubanov, 1965)

De forma geral, os sistemas magnéticos amorfos podem ser classificados com base em sua reversibilidade magnética, sendo enquadrados como moles ou duros. No caso dos sistemas moles, uma característica notável emerge no âmbito da refrigeração magnética: baixa histerese magnética, resultado da desordem estrutural que reduz a condutividade nesses materiais. Isso se traduz em uma notável resistividade elétrica mesmo em temperaturas baixas (Poon; Durand; Yung, 1977). É importante ressaltar que nos sistemas magnéticos suaves, a contribuição magnética proveniente do momento angular orbital $\vec{L}$ é insignificante, permitindo simplificar a análise das propriedades magnéticas ao negligenciá-la. Assim, as interações de troca e suas flutuações são as características determinantes das propriedades magnéticas nesse contexto.

Em sistemas amorfos moles, as interações de troca apresentam flutuações ao longo da estrutura, o que afeta tanto a magnetização espontânea quanto a temperatura de

ordenação do sistema. Essas flutuações podem culminar em comportamentos magnéticos de maior complexidade. Os primeiros modelos teóricos que abordaram essa interação foram introduzidos por Handrich e Kaneyoshi(Handrich, 1969).

Os sistemas duros se destacam pela presença significativa de um momento magnético orbital, $\vec{L}$, o que impede uma simples negligência desse fator, ao contrário do que ocorre nos sistemas magnéticos moles. Em sistemas cristalinos, a introdução desse momento orbital pode levar à formação do fenômeno chamado campo elétrico cristalino (CEC). A influência do momento orbital ocasiona uma distorção na densidade de carga dos íons magnéticos, resultando em um aumento da degeneração do estado fundamental associado ao momento angular total desses íons.

O campo cristalino intenso provoca uma interação direta de troca entre os spins dos átomos vizinhos, alinhando-os de forma paralela no íon magnético. Entretanto, a simetria da estrutura da rede cristalina influencia os processos de troca, criando eixos preferenciais de magnetização. Isso resulta na geração de uma anisotropia magnetocristalina, em que a orientação dos momentos magnéticos possui uma energia de anisotropia mínima ao longo desses eixos. Esses eixos são conhecidos como "eixos fáceis"de magnetização, pois representam direções privilegiadas para a orientação dos momentos magnéticos.

Algo semelhante acontece no sistema amorfo, de modo que o efeito provocado pelo elevado momento orbital promove o surgimento de anisotropias. A diferença é que agora, a manifestação não é sobre a célula unitária da rede, mas em cada íon que compõe o sistema. Consequentemente, o acoplamento aleatório dos spins resulta em uma anisotropia magnética local que reflete a estrutura espacial real. Esse fenômeno viabiliza um rearranjo magnético, acarretando, assim, uma alteração na resposta magnética do material. Uma competição emerge entre a anisotropia local aleatória e a interação de troca, com efeito se manifesta tanto na magnetização espontânea quanto na temperatura de ordenação do sistema, podendo culminar em comportamentos magnéticos de maior complexidade. Nesse cenário, os primeiros modelos teóricos que abordaram essa interação foram introduzidos por Harris e colaboradores (Harris; Plischke; Zuckermann, 1973).

As ligas amorfas têm, em sua composição típica, íons de terras raras (TR) e metais de transição (MT). Nos sistemas que tem como base os íons de terras raras, as temperaturas de transição abrangem uma faixa desde valores criogênicos até aproximadamente a temperatura ambiente. Por outro lado, nos sistemas que têm os metais de transição como base, as temperaturas de transição ocorrem acima da temperatura ambiente.

Uma desvantagem notada nas características magnéticas de sistemas amorfos consiste na diminuição tanto dos valores de magnetização de saturação quanto das discrepâncias de entropia, quando comparados aos equivalentes cristalinos. Contudo, a eficácia refrigerante é ampliada nas amostras amorfas devido às suas características intrínsecas.

Em outras palavras, a área sob a curva de ΔS_{iso} é maior, conferindo a esse sistema um alto grau de interesse dentro do contexto das investigações sobre o Efeito Magnetocalórico (EMC).

Os sistemas amorfos compostos por elementos de terras raras tem ganhado maior destaque em pesquisas, especialmente após os trabalhos experimentais conduzidos por Chaudhari, Gambino e Cuomo (Chaudhari; Cuomo; Gambino, 1973). Esses estudos abordaram os amorfos ferrimagnéticos, que consistem em materiais desordenados onde dois tipos de átomos interagem de maneira antiferromagnética. Nesse cenário, os pesquisadores propuseram que os compostos baseados em Gd e Co se apresentam como candidatos promissores para o EMC. Isso se deve ao elevado momento magnético de spin e à baixa anisotropia local no sítio Gd, comparativamente à interação de troca, que é preponderante nesse contexto.

A falta de equivalência entre os sítios nos sistemas amorfos gera um desafio na compreensão do termo de troca, dado que tal propriedade está condicionada ao conhecimento das posições dos íons magnéticos. A ausência de um ordenamento magnético de longo alcance nos amorfos implica que a natureza e a intensidade da troca são influenciadas pelas características estruturais do sistema.

Para lidar com o desafio estrutural apresentado pelos amorfos, é essencial aplicar uma formulação teórica que seja análoga àquela usada em sistemas cristalinos, permitindo assim a descrição desses sistemas de maneira abrangente. Nesse contexto, uma abordagem completa das estruturas magnéticas torna-se necessária. Isso envolve um tratamento estatístico para a determinação das posições dos átomos na estrutura, realizado por meio de uma função de distribuição. Esse método permite calcular as propriedades físicas mediante valores médios obtidos de todas as configurações possíveis que compartilham certas características em comum. Dessa forma, é possível obter informações sobre as propriedades magnéticas tanto em sistemas moles com baixo $\vec{L}$, quanto nos sistemas duros com elevado momento magnético orbital $\vec{L} >> 0$.

A desordem topológica nos sistemas amorfos resulta em uma desordem química e estrutural, afetando tanto as ligações quanto a organização topológica. Isso é responsável por gerar flutuações na direção do momento magnético resultante nesses sistemas, o que significa que nem todos os momentos magnéticos estão alinhados na mesma direção. Portanto, para calcular as propriedades magnéticas desses sistemas, é fundamental obter o momento magnético resultante, que é uma soma das contribuições de cada íon magnético. Como resultado, observa-se uma distribuição na magnitude dos momentos magnéticos, e as interações de troca entre íons com diferentes distâncias interatômicas induzem campos eletrostáticos significativos que variam aleatoriamente conforme o par correspondente. Esse processo dá origem a uma variação local na anisotropia.

3.1 **Distribuição estatística da estrutura**

Para compreender as propriedades magnéticas dos materiais amorfos, é necessário examinar alguns aspectos relacionados à sua estrutura. Em um sistema físico, as posições dos átomos desempenham um papel fundamental na determinação das propriedades físicas, podendo ser estas propriedades, uma média de todas as configurações possíveis que compartilham características comuns.

Os sólidos amorfos possuem uma característica peculiar em termos de topologia: a ausência de uma ordem estrutural de longo alcance na disposição espacial de seus átomos. O que torna o estudo do EMC nesses materiais bem interessante, pois, a caracterização das propriedades magnéticas está intimamente ligada às distâncias entre os íons magnéticos correspondentes. Nos sistemas amorfos, não existe uma equivalência clara entre os sítios magnéticos. Como resultado, as posições atômicas $\vec{R_1}$ e $\vec{R_2}$ dos íons vizinhos são estatisticamente independentes, especialmente quando a diferença entre as posições interatômicas, $\vec{r} = |\vec{R_1} - \vec{R_2}|$, é significativamente maior do que a distância média entre dois átomos(Kaneyoshi, 2018).

Devido à desordem química e estrutural que caracteriza os sistemas amorfos, suas propriedades magnéticas, termodinâmicas e, por consequência, as magnetocalóricas, frequentemente apresentam características notáveis quando comparadas aos seus análogos cristalinos. Nesse contexto, métodos probabilísticos se destacam como valiosas ferramentas para analisar tais desordens, contribuindo para uma compreensão mais aprofundada dessas propriedades. É fundamental empregar uma abordagem estatística na determinação das posições dos átomos na estrutura, uma vez que lidar com o sistema como um todo, com o conjunto completo de funções de distribuição, pode ser uma tarefa complexa. Por esse motivo, a função de probabilidade condicional é frequentemente utilizada, seja para um único átomo ou para pares de átomos, o que ajuda a contornar o problema de muitos corpos.

As propriedades magnéticas são predominantemente resultado das interações de troca entre os íons magnéticos e seus vizinhos mais próximos, sendo determinadas pela distância entre esses íons. Portanto, ao descrever magneticamente um sistema amorfo, a abordagem de função de distribuição, como uma fatoração em produtos de correlações entre pares de átomos, revela-se interessante, pois permite a obtenção de uma distância média entre esses íons. Considerando um sistema homogêneo formado por N átomos, a probabilidade de encontrar átomos em um volume infinitesimal, é descrita pela seguinte expressão:

$$P_N(\vec{R}_1, \vec{R}_2, ...\vec{R}_N) d^3\vec{R}_1 d^3\vec{R}_2 ... d^3\vec{R}_N, \tag{67}$$

com a seguinte condição de normalização

$$\int ... \int P_N(\vec{R_1}, \vec{R_2}, ...\vec{R_N}) d^3\vec{R_1} d^3\vec{R_2} ... d^3\vec{R_N} = 1. \tag{68}$$

Para determinar uma quantidade física, é necessário calcular a média dessa propriedade em todas as possíveis posições dos átomos, ou seja, obter a média configuracional $F(\vec{R_1}, \vec{R_2}, ..., \vec{R_N})$. Dessa forma, o valor observado dessa grandeza em escala macroscópica é obtido calculando a média dessa grandeza considerando cada íon. No caso de materiais amorfos, é crucial incluir na média a flutuação das posições dos íons,$< ... >_r$. Esse cálculo é realizado pela seguinte equação:

$$< F >_r = \int ... \int F(\vec{R_1}, \vec{R_2}, ..., \vec{R_N}) P_N(\vec{R_1}, \vec{R_2}, ..., \vec{R_N}) d^3\vec{R_1} d^3\vec{R_N}, \tag{69}$$

onde P_N representa um conjunto completo de funções de distribuição capaz de descrever toda a estrutura do sistema em estudo. Vale ressaltar que o conjunto completo de funções para esse sistema é desconhecido devido à complexidade matemática presente no problema de muitos corpos. As distribuições que descrevem a probabilidade para átomos individuais ou em pares, são dadas por:

$$P_1(\vec{R_i}) = \int ... \int P_N(\vec{R_1}, \vec{R_2}, ..., \vec{R_N}) \prod_{j \neq i} d^3\vec{R_j} \tag{70}$$

$$P_2(\vec{R_i}, \vec{R_j}) = \int ... \int P_N(\vec{R_1}, \vec{R_2}, ..., \vec{R_N}) \prod_{k \neq i,j} d^3\vec{R_k} \tag{71}$$

$P_1(\vec{R_i})$ representa a probabilidade de encontrar um único íon na posição $\vec{R_i}$, enquanto $P_2(\vec{R_i}, \vec{R_j})$ é a probabilidade de encontrar pares de íons. Pode ser útil definir uma distribuição condicional a partir da equação(70), conhecendo a probabilidade para um átomo na posição $\vec{R_1}$. Com isso, a probabilidade condicional para o restante dos átomos é:

$$P_N(\vec{R_1}, \vec{R_2}, \vec{R_3} ... \vec{R_N}) = P_1(\vec{R_1}) P_N(\vec{R_2}, \vec{R_3} ... \vec{R_N}) \tag{72}$$

Correlações de ordem superior podem ser obtidas em temos de produtos de funções de correção entre os átomos. Para um par de átomos, onde um está fixo em $\vec{R_i}$, definimos a função de correlação:

$$g_2(\vec{R_i}; \vec{R_j}) = P_2(\vec{R_i}; \vec{R_j}) \equiv g\left(|(\vec{R_i} - \vec{R_j}|\right) \tag{73}$$

Devido à homogeneidade macroscópica dos materiais amorfos, a normalização da função de correlação deve ser igual a 1 para grandes distâncias, ou seja, quando a distância entre átomos, representada por $\vec{R} = |\vec{R_i} - \vec{R_j}|$, é significativamente grande. No entanto,

à medida que $\vec{r}$ atinge valores pequenos, a função de correlação tende a zero, pois a sobreposição dos átomos em distâncias muito próximas é energeticamente desfavorável. Em contraste, para um gás ideal, a função de correlação é igual a 1 independente da posição. Assim, se existir um átomo centrado em r = 0, a probabilidade de encontrar outro átomo por unidade de volume dentro de um pequeno elemento de volume d^3r é,

$$4\pi N g(r) r^2 dr \tag{74}$$

A definição da correlação em termos de probabilidade implica em considerar apenas as médias dos ensembles estatísticos sobre todas as configurações possíveis que compartilham características comuns. Do ponto de vista experimental, a função de correlação de pares pode ser obtida, a princípio, pela transformada de Fourier dos espectros de raios X ou de espalhamento de nêutrons, conforme apresentado por Hoang e colaboradores (Hoang; Ganguli, 2012).

Introduzindo a função $\rho(\vec{k})$, que determina, por exemplo, no espalhamento de nêutrons ou no raio-X como a amplitude das ondas espalhadas por um conjunto de átomos idênticos é modulada pelos efeitos de coerência entre as funções de onda espalhadas por átomos nos diferentes sítios:

$$\rho(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \tag{75}$$

Em sistemas amorfos, a função acima é intrinsecamente aleatória, dependendo das várias posições dos momentos magnéticos dos íons correspondentes. Portanto, é necessário calcular a média do produto dessas funções, ao considerar todas as configurações possíveis. Inicialmente, vamos considerar uma rede com impurezas aleatoriamente distribuídas(Matsubara; Yonezawa, 1965), definimos o s-ésimo momento da seguinte forma:

$$M_s(\vec{k_1}, \vec{k_2}, ...\vec{k_N}) = \left\langle \rho(\vec{k}_1)\rho(\vec{k}_2)...\rho(\vec{k}_N) \right\rangle_r , \tag{76}$$

de modo que, $\rho(\vec{k})$, é definido por:

$$\rho(\vec{k}) = \sum_{(i)} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i}. \tag{77}$$

Onde, a soma $\sum_{(i)}$ se restringe apenas aos sítios magnéticos. A média é efetuada simplesmente substituindo a soma dos sítios magnéticos pela soma de todos os pontos da rede

multiplicada pela concentração dos momentos magnéticos, ou seja:

$$\sum_{(i)} \to c \sum_{i} \tag{78}$$

Com a relação (77), podemos escrever os momentos:

$$M_1(\vec{k_1}) = \left\langle \sum_{(i)} e^{-i(\vec{k_i}\cdot\vec{R_i})} \right\rangle_r = c \sum_i e^{-i(\vec{k_i}\cdot\vec{R_i})} = Nc\delta(\vec{k_1}) \tag{79}$$

$$\begin{aligned} M_2(\vec{k_1},\vec{k_2}) &= \left\langle \sum_{(i)} e^{-i(\vec{k_1}+\vec{k_2})\cdot\vec{R_i}} + \sum_{(i)}\sum_{(j)} e^{-i(\vec{k_1}\cdot\vec{R_i}+\vec{k_2}\cdot\vec{R_j})} \right\rangle_r \\ &= (Nc)^2\delta(\vec{k_1})\delta(\vec{k_2}) + N(c-c^2)\delta(\vec{k_1}+\vec{k_2}) \end{aligned} \tag{80}$$

De modo que para ambas as somas acima $i \neq j$. A expressão geral dos momentos, conforme a equação (76), pode ser reescrita, por conveniência, em termos da média cumulativa representada como $< ... >_c$, conforme a descrição de Kubo(Kubo, 1962). Dessa forma, para os casos de um único íon ou de pares de íons, essas médias podem ser expressas da seguinte maneira:

$$M_1(\vec{k_1}) = \left\langle \rho(\vec{k_1}) \right\rangle_r \tag{81}$$

$$M_2(\vec{k_1},\vec{k_2}) = \left\langle \rho(\vec{k_1}) \right\rangle_c \left\langle \rho(\vec{k_2}) \right\rangle_c + \left\langle \rho(\vec{k_1})\rho(\vec{k_2}) \right\rangle_c \tag{82}$$

No caso do s-ésimo momento, a função assume a forma apresentada por Matsubara e colaboradores(Matsubara; Yonezawa, 1965):

$$\left\langle \rho(\vec{k_1})\rho(\vec{k_2})...\rho(\vec{k_s}) \right\rangle_c = P_s(c)N\delta(\vec{k_1}+\vec{k_2}+...+\vec{k_s}), \tag{83}$$

onde $P_s(c)$ é um polinômio de grau s em relação à concentração c.

Olhando a equação(80), podemos ver facilmente que $P_1(c) = c$ e $P_2(c)$=$c(1-c)$. Apesar de todos os esforços, obter a função completa de todos os momentos magnéticos M_s do sistema continua sendo um desafio significativo. Isso ocorre porque ela representa uma média de todos os momentos, resultando em cálculos extremamente complexos. Portanto, torna-se essencial prosseguir com a abordagem de aproximação dos pares, que oferece resultados viáveis e requer menor carga computacional.

Devido à falta de equivalência entre os sítios magnéticos, é conveniente usar para o estudo dos amorfos, a Equação(75) ao invés da Equação(77). Das definições da média configuracional(69), função distribuição para íons (70) e a equação(75), assim podemos

definir:

$$\langle \rho(k-k') \rangle_r = \frac{1}{N} \sum_i \left\langle e^{-i(\vec{k}-\vec{k'})\cdot\vec{R}_i} \right\rangle_r$$
$$= \frac{1}{N} \sum_i \int P_1(\vec{R}_i) \cdot e^{-i(\vec{k}-\vec{k'})\cdot\vec{R}_i} d^3R_i$$

$$\langle \rho(k-k') \rangle_r = \delta(\vec{k}-\vec{k'}) \tag{84}$$

Ao considerar o produto dos pares temos:

$$\langle \rho(k-k')\rho(k'-k) \rangle_r = \frac{1}{N^2} \left\langle N + \sum\sum_{i\neq j} e^{-i(\vec{k}-\vec{k'})\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} \right\rangle_r$$
$$= \frac{1}{N} + \frac{1}{N^2} N \sum_{i\neq j} \int P_2(\vec{R}_i;\vec{R}_j) e^{-i(\vec{k}-\vec{k'})\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} d^3R_j \tag{85}$$

Usando a relação (73), podemos escrever a (85) da seguinte forma:

$$< \rho(k-k')\rho(k'-k) >= \frac{1}{N} \left[1 + N \int g(\vec{R}) e^{-i(\vec{k}-\vec{k'})\cdot\vec{R}} d^3R \right] \tag{86}$$

Neste ponto, é interessante definir a seguinte grandeza:

$$\rho_a(k) = \rho(k) - \langle \rho(k) \rangle_r \tag{87}$$

Calculando as médias dos momentos usando a relação acima, temos:

$$\left\langle \rho_a(\vec{k}-\vec{k'})\rho_a(\vec{k'}-\vec{k}) \right\rangle_r = \left\langle \rho(\vec{k'}-\vec{k})\rho(\vec{k}-\vec{k'}) \right\rangle_r - \delta(\vec{k}-\vec{k'})$$
$$= \frac{1}{N} \left[1 + N \int g(\vec{R}) e^{-i(\vec{k}-\vec{k'})\cdot\vec{R}} d^3R \right] - \frac{1}{N} \int e^{-i(\vec{k}-\vec{k'})\cdot\vec{R}} d^3R$$
$$= \frac{1}{N} \left[1 + N \int (g(\vec{R}) - 1) e^{-i(\vec{k}-\vec{k'})\cdot\vec{R}} d^3R \right]$$

$$= \frac{1}{N} a(\vec{k}-\vec{k'}) \tag{88}$$

A quantidade $a(\vec{k}-\vec{k'})$ definida acima é conhecida como função interferência(Cohen-Tannoudji; Diu; Laloë, 2019). A isotropia dos amorfos implica que $a(\vec{k})$ não varia em função da direção de $\vec{k}$(Borie, 1965). Portanto, podemos expressar $a(\vec{k})$ da seguinte forma:

$$a(k) = 1 + \frac{4\pi N}{\Omega} \int_0^\infty (g(R) - 1) \frac{\sin(kR)}{kR} R^2 dR \tag{89}$$

Definida no volume $\Omega = 1$. À medida que k tende ao infinito, o fator $\sin(kR)$ oscila com uma frequência cada vez mais elevada, enquanto a amplitude diminui pelo fator k no denominador. Dessa forma, nesse limite, $a(k)$ tende a 1. A função de correlação de pares $g(R)$, obtida por meio da transformada inversa de Fourier, é dada por:

$$g(r) = \left[1 + \frac{1}{2\pi^2 N}\int_0^\infty (a(k) - 1)\frac{\sin(kr)}{kr}k^2 dk\right] \tag{90}$$

Portanto, a magnetização se expressa como o produto das médias das interações entre pares dos momentos magnéticos, de modo que:

$$M_s(k_1, k_2, ..., k_S; k) = \langle \rho_a(k - k_1)\rho_a(k_1 - k_2), ..., \rho_a(k_s - k)\rangle_r \tag{91}$$

Definida pela distribuição radial dos momentos magnéticos, a função de correlação de pares $g(R)$ surge como uma das abordagens viáveis para descrever como esses momentos se distribuem em sistemas magnéticos amorfos.

Devido à não equivalência das posições iônicas, as propriedades físicas dos sistemas amorfos resultam da média das características individuais de cada íon magnético correspondente. Para alcançar esse objetivo, é crucial considerar que o sistema está em equilíbrio térmico, o que implica que pequenas variações nos microestados não afetarão o macroestado global. Assim, a estratégia é "congelar"os momentos magnéticos em diferentes instantes de tempo, calculando as médias de cada contribuição específica. Dessa forma, é possível criar uma representação do sistema em um dado intervalo de tempo.

Conforme delineado na descrição termodinâmica do magnetismo, as propriedades magnéticas são descritas em relação à energia de interação entre íons vizinhos, refletindo-se na função de partição, equação (44). No caso de sistemas amorfos, é realizado um cálculo médio das funções de partição de cada íon, que se encontra em posições correspondentes aleatórias, denotadas como R_i. Desta maneira, a função média das funções de partição é expressa como:

$$<< Z >>_r = \int ... \int < Z >_{R_i} P(\vec{R}_1, \vec{R}_2, ...\vec{R}_N) \prod_{i=1}^{N} d^3 R_i \tag{92}$$

Nesse contexto, as propriedades dos sistemas amorfos são descritas em termos das médias das funções de distribuição. No entanto, é importante considerar a possibilidade de utilizar diferentes tipos de funções de distribuição, como a normal (gaussiana), log-normal, exponencial, gama, beta, entre outras. Liu e seus colaboradores(Liu *et al.*, 1996) em seu estudo, aplicaram a função gaussiana para descrever as flutuações em um sistema amorfo contendo ligas a base de Tr-(Ni,Co ou Fe).

Nesta pesquisa, serão apresentados dois métodos que utilizam diferentes abordagens

estatísticas para descrever sistemas magnéticos amorfos moles e duros. No primeiro caso, uma função de distribuição radial será empregada para compreender as interações entre os íons magnéticos e seus vizinhos mais próximos. Nestes sistemas, a magnetização é isotrópica e, principalmente, resultante das interações de troca.

Para os sistemas magnéticos duros, é crucial não apenas considerar o termo de troca, mas também o termo de anisotropia, resultante do alto momento magnético orbital desses materiais. Nesse cenário, descrever a distribuição dos momentos magnéticos em termos de uma função radial, levando em conta a competição entre os termos de troca e anisotropia, é uma tarefa complexa. Portanto, será apresentada uma abordagem alternativa para tratar a função de distribuição.

3.2 **Modelo de Handrich-Kaneyoshi**

Os modelos matemáticos tradicionais utilizados para descrever sistemas magnéticos têm como base a análise das interações interatômicas, as quais dependem diretamente das posições relativas dos átomos. No entanto, quando se trata de sistemas amorfos, uma abordagem diferente se faz necessária, uma vez que as posições dos íons não seguem um padrão repetitivo. Assim, em 1969, Handrich (Handrich, 1969) propôs uma abordagem inovadora, na qual ele empregou uma função de distribuição radial para caracterizar a interação entre os íons magnéticos e seus primeiros vizinhos. Ele oferece uma descrição da magnetização que não está atrelada às posições individuais de cada íon. Essa abordagem é introduzida por uma pertubação nos autovalores de energia obtidos da hamiltoniana de Heisenberg, tratada pela teoria de campo médio. Em vez de enfocar as posições exatas dos íons, o modelo utiliza uma função de distribuição radial para representar as flutuações nas posições atômicas e consequentemente, nas interações de troca entre os spins magnéticos.

Ao analisar sistemas magnéticos com momento angular orbital nulo, como os elementos, gadolínio (Gd) e ferro (Fe), não se observam influências significativas na magnetização devido à estrutura da rede cristalina. Em outras palavras, as propriedades magnéticas nesses casos são principalmente governadas pelas interações de troca entre os spins dos átomos. Nesse contexto, quando o momento angular orbital L é nulo, o momento magnético total se iguala ao momento de spin $J = S$. Portanto, a hamiltoniana de Heisenberg, apresentada na equação(24), se torna um modelo apropriado para descrever o comportamento magnético de amorfos formados por esse tipo de materiais pois, ela captura eficazmente as interações de troca que predominam nesses materiais. Usando a magnetização, equação(49), como ponto de partida e, considerando o campo magnético externo nulo, podemos escrever o momento magnético reduzido no sítio i:

$$\sigma_i = \frac{< S_i^z >}{S} \tag{93}$$

Em unidades de μ_B e lembrando que $J = S$. O fator $g = 2$ foi omitido para simplificar a notação. A equação(93) pode ser escrita em termos da função de Brillouin (ver a descrição no capítulo 2):

$$\sigma_i = B_S \left(\frac{S}{k_B T} S \sum_j \mathcal{J}_{ij} \sigma_j \right) \tag{94}$$

Onde $\sum_j$ é realizada sobre todos os sítios magnéticos. Assumimos que a integral de troca $\mathcal{J}_{ij}$ tem as propriedades: $\mathcal{J}_{ij} = \mathcal{J}_{ji} = J$ e $\mathcal{J}_{ii} = 0$. A equação apresentada descreve uma configuração específica do sistema magnético, de um íon interagindo com os vizinhos, como em um sistema cristalino. No entanto, ao lidar com um sistema amorfo, torna-se necessário realizar uma média $< ... >_r$ sobre todas as configurações possíveis desse sistema. Para esse propósito, vamos reescrever a (94), introduzindo uma pertubação, da seguinte forma:

$$\sigma_i = \lim_{\epsilon \to +0} \int_{-\infty}^{+\infty} B_S \left(\frac{S}{k_B T} E \right) \left[G_i(E + i\epsilon) - G_i(E - i\epsilon) \right] dE \tag{95}$$

Aqui, a função de Green $G_i(E)$ pode ser representada da seguinte maneira:

$$G_i(\omega) = [\omega - S \sum \mathcal{J}_{ij} \sigma_j]^{-1} \tag{96}$$

Para obter a distribuição aleatória dos momentos magnéticos, se faz necessário introduzir a seguinte função:

$$\sigma(k) = \frac{1}{N} \sum_i \sigma_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}, \tag{97}$$

Ao invés de utilizar a equação (75),uma vez que não existem dois sítios atômicos equivalentes em estruturas amorfas. Para esclarecer o efeito da desordem topológica nas propriedades magnéticas, vamos primeiro assumir que os momentos magnéticos no estado ferromagnético são independentes das posições dos sítios, ou seja, $\sigma_k = \sigma$, consequentemente: $\sigma(k) = \sigma_\rho(k)$. Com isso, o campo efetivo pode ser expresso em temos da função aleatória:

$$S \sum_j \mathcal{J}_{ij} \sigma_j = \frac{S\sigma}{(2\pi)^3} \int J(k) \rho(k) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} d^3k, \tag{98}$$

onde J(k) é definido por:

$$J(k) = \int \mathcal{J}_{ij} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} d^3R_{ij}. \tag{99}$$

Reescrevendo a função $G_i(\omega)$ dada por (96) agora em termos de $J(k)$, e utilizando a relação (87) temos:

$$G_i(\omega) = \left[\omega - \frac{1}{(2\pi)^3} S\sigma J(0) - \frac{1}{(2\pi)^3} S\sigma \int J(k)\rho_a(k) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} d^3k\right]^{-1} \tag{100}$$

Usando a relação (88) com $k' = 0$, obtemos a igualdade:

$$< \rho_a(k) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} >_r = < \rho_a(k)\rho_a(-k) >_r = \frac{1}{N} a(k), \tag{101}$$

Ao incluir as características estruturais na equação (100), temos:

$$G_i(\omega) = \left[\omega - \frac{1}{(2\pi)^3}\sigma J(0) - \frac{1}{(2\pi)^3}\frac{1}{N} S\sigma \int J(k)a(k)d^3k - \frac{1}{(2\pi)^3} S\sigma \int J(k)\Gamma_i(k)d^3k\right]^{-1} \tag{102}$$

Onde Γ_i foi definido da seguinte maneira:

$$\Gamma_i(k) = \rho_a(k) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} - < \rho_a(k) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} >_r \tag{103}$$

Usando as relações (86) e (88), o segundo e o terceiro termos da equação (102) podem ser escritos da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{(2\pi)^3}\left[J(0) + \frac{1}{N}\int J(k)a(k)d^3k\right] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3}\int J(k) < \rho(k)\rho(-k) >_r d^3k \\ &= N\int J(k)g(R)d^3R \end{aligned} \tag{104}$$

Assim, esses termos fornecem a média das interações dos momentos. A informação sobre as "flutuações estruturais"do valor médio está contida no último termo da equação (102). Aplicaremos agora o método da teoria das perturbações à Equação (102). Expandindo em série de potências da flutuação estrutural e realizando a média aleatória configuracional $< ... >_r$, a equação (102) se torna:

$$< G_i(\omega) >_r = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{< (X_i)^\nu >_r}{[\omega - NS\sigma \int J(k)g(R)d^3R]^{\nu+1}} \tag{105}$$

com

$$X_i = \frac{1}{(2\pi)^3} S\sigma \int J(k)\Gamma_i(k)d^3k. \tag{106}$$

Handrich (Handrich, 1969) verificou que se $\nu = 1$ o resultado da média, $< (X_i)^\nu >_r$ é nulo. A equação 103 realmente sugere isso. Com isso, ele introduziu a seguinte a aproximação para os termos da soma em (105):

$$< (X_i)^{2\nu} >_r = \left[< (X_i)^2 >_r\right]^\nu \equiv \Delta^{2\nu} \tag{107}$$

$$< (X_i)^{2\nu+1} >_r = 0 \tag{108}$$

Ao substituir a condição acima na equação (105) e, olhando para a relação (96), obtemos:

$$\begin{aligned}\lim_{\epsilon\to+0} \frac{1}{2\pi} [< G_i(E+i\epsilon) >_r - < G_i(E-i\epsilon) >_r] \\ = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon\to+0} Im [< G_i(E+i\epsilon) >_r] \\ = \frac{1}{2} [\delta(E-A_+) + \delta(E-A_-)]\end{aligned} \tag{109}$$

Com

$$A_\pm = NS\sigma \int J(R)g(R)d^3R \pm \Delta \tag{110}$$

Com isso, a equação (95) se torna:

$$\sigma = \frac{1}{2}\left[B_S\left(\frac{S}{k_BT}A_+\right) + B_S\left(\frac{S}{k_BT}A_-\right)\right] \tag{111}$$

Os comportamentos gerais, em funções dos parâmetros do modelo, da magnetização espontânea podem ser estudados a partir da Equação (111). Para o caso em que a flutuação estrutural Δ não é tão grande em comparação com o primeiro termo do lado direto da equação (110), quando $T \to 0$, $\sigma \to 1$, e o material se torna completamente magnetizado. Expandindo a equação (111), como foi feito na relação (52), obtemos a temperatura de Curie:

$$T_c = \frac{S(S+1)}{3k_BT} N \int J(R)g(R)d^3R \tag{112}$$

Podemos observar que T_c é dado pela integração espacial do produto da interação de troca e da função de correlação de pares, e independente da flutuação estrutural. A

Equação (111) pode ser reescrita, em termos da eq.(3.56) como:

$$\sigma = \frac{1}{2}\left[B_S\left(\frac{2S}{S+1}\frac{\sigma}{\tau}(1+\delta)\right) + B_S\left(\frac{2S}{S+1}\frac{\sigma}{\tau}(1-\delta)\right)\right], \tag{113}$$

onde

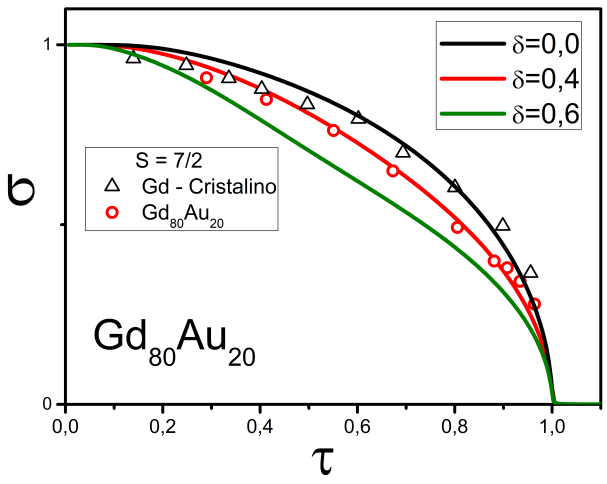
$$\tau = T/T_c \tag{114}$$

e

$$\delta = \frac{\Delta}{NS\sigma \int J(R)g(R)d^3R} \tag{115}$$

A equação (113) descreve a magnetização reduzida ao longo da faixa de temperatura $T \leqslant T_c$. Podemos considerar o parâmetro δ como um valor constante da temperatura e do campo magnético aplicado(Kaneyoshi; Tamura, 1984). Ele pode ser ajustado a partir dos dados experimentais da magnetização. No presente trabalho, assumimos que a flutuação estrutural reduzida δ assume um valor constante enre 0 e 1 (Kaneyoshi, 2018), de modo a avaliar o efeito da desordem estrutural nas flutuações na interação de troca de ferromagnetos amorfos simples, ou seja, aqueles que não apresentam uma anisotropia causada pelo campo elétrico cristalino.

Figura 3 - Magnetização reduzida em função da temperatura τ



Legenda: Resultados obtidos pela (113) representados pelas linhas sólidas para o ferromagneto amorfo $Gd_{80}Au_{20}$. Os símbolos abertos representam os dados experimentais.

Fonte: O autor, 2024.

A Figura (3) mostra os resultados teóricos para a magnetização reduzida, no caso de S = 7/2 (valor do Gd) para duas flutuações estruturais reduzidas (δ), os resultados,

linhas solidas, foram obtidos por meio da equação (113)(Nóbrega *et al.*, 2013), os símbolos abertos representam os dados experimentais(Tsuei; Lilienthal, 1976).

Verificamos o efeito do parâmetro δ na redução da concavidade de σ em toda a faixa de temperatura até $T = T_c$, fenômeno geralmente observado em ferromagnetos amorfos. Aqui, vale a pena comentar que alguns trabalhos experimentais (Tsuei; Lilienthal, 1976) que descreveram o magnetismo em ferromagnetos amorfos usaram a equação (113) para a análise de seus dados, o que surpreendentemente dá um bom ajuste aos seus experimentos.

3.3 **Modelo HPZ**

A aproximação de Handrich apresentada na seção anterior se destina a análise das propriedades magnéticas em ferromagnetos amorfos moles, por exemplo, sistemas formados pelo Gd, Fe, etc. O tratamento também não é adequado aos sistemas magnéticos que apresentam a anistropia causada pelo campo elétrico cristalino, pois a teoria de pertubação foi aplicada somente na interação de troca, termo de Heisenberg. As propriedades magnéticas características das ligas magnéticas amorfas "duras" podem ser correlacionadas com a existência de fortes campos eletrostáticos. Em particular, foi proposto por Harris, Plischke e Zuckermann (Harris; Plischke; Zuckermann, 1973), que a consequência importante desses campos é uma anisotropia magnética aleatória local (RMA – randon magnetic anisotropy) que afeta os spins do elétrons f da mesma maneira que a anisotropia magnetocristalina em materiais cristalinos. Em sintese, trata-se de um modele de Heisenberg modificado, no qual cada spin iônico está sujeito a um campo de anisotropia local de orientação aleatória, proposta conhecida como modelo HPZ (Harris, Plischke e Zuckermann).

Especificamente, foi demonstrado (Harris; Plischke; Zuckermann, 1973) que o hamiltoniano que descreve o RMA no i-ésimo sítio das terras raras tem um termo dominante de segunda ordem que é dado por:

$$\mathcal{H}_c = A_i(\vec{J}^{xi})^2 + B_i(\vec{J}^{yi})^2 + C_i(\vec{J}^{zi})^2, \tag{116}$$

onde os termos A_i, B_i e C_i são os coeficientes da energia que multiplicam os operadores de momento angular: $\vec{J}^{xi}$, $\vec{J}^{yi}$ e $\vec{J}^{zi}$. O subscrito i rotula um íon no sítio i, e a notação $\hat{x}i$, $\hat{y}i$ e $\hat{z}i$, refere-se aos eixos principais locais do campo cristalino de segunda ordem.

É sempre possível escolher $\hat{z}i$ tal que em cada sítio, o coeficiente C_i seja numericamente maior que A_i ou B_i. Neste sentido, $\hat{z}i$ torna-se o "eixo fácil local", e a aproximação mais simples para o RMA é manter apenas o termos $C_i(\vec{J}^{zi})^2$ substituindo cada C_i por um valor médio D (Harris; Plischke; Zuckermann, 1973). Assim a equação (116) se torna:

$$\mathcal{H}_c = -D(\vec{J^{zi}})^2, \tag{117}$$

e a natureza amorfa do sistema é descrita assumindo que as direções dos eixos fáceis z_i, estão distribuídas aleatoriamente.

A desvantagem do desenvolvimento que conduz a (117) é que, em princípio, ela permite valores negativos de D, o que sugere a possibilidade de planos fáceis locais. Coey(Coey, 1978) argumentou que planos fáceis não existem porque a simetria do hamiltoniano uniaxial (117) é destruída quando os termos negligenciados de (116) são incluídos. Assim, sempre haverá eixos fáceis e (117) só tem sentido quando D é positivo. A análise de Fert e Campbell(Fert; Campbell, 1978) mostra que a natureza da anisotropia magnética aleatória em ligas amorfas contendo íons de terras raras é corretamente prevista pelo modelo uniaxial com D positivo para as terras raras pesadas com valores elevados de J: Tb, Dy, Ho e Er. No entanto, o hamiltoniano completo dado pela (116) pode ser necessário ao analisar o comportamento das terras raras leves, como Ce, Pr ou Nd.

Além do termo de anisotropia aleatória (117), o hamiltoniano completo para o amorfo contém os termos da relação (31) ou seja, a interação entre os momentos das terras raras, mediada pelos elétrons de condução via o mecanismo RKKY e o efeito do campo magnético externo aplicado na direção azimutal (efeito Zeeman). Com isso,

$$\mathcal{H} = -D\sum_i (\vec{J_i^{zi}})^2 - 2(g-1)^2 \sum_{i<j} \mathcal{J}_{ij}\vec{J_i}\cdot\vec{J_j} - g\mu_B \sum_i \vec{H}\cdot\vec{J_i^z} \tag{118}$$

O objetivo do trabalho é analisar o hamiltoniano representado pela equação (118) à luz da aproximação do campo molecular para ferromagnetos amorfos contendo átomos de terras raras. Devido à desordem estrutural, haveria uma distribuição do fator de troca, como foi feito na seção anterior, que deveria, em princípio, ser incluída no cálculo das propriedades magnéticas. No entanto, nos limitamos a examinar explicitamente apenas o efeito da anisotropia magnética aleatória e, portanto, tais distribuições não serão levadas em consideração.

Usando a aproximação de campo molecular (MFA – molecular field approximation) descrita no capítulo 2, o hamiltoniano dado pela equação (118) se torna:

$$\mathcal{H}_{MFA} = -\sum_i \left[D(\vec{J_i^{zi}})^2 + \overline{\lambda}\vec{J_i^z}\right], \tag{119}$$

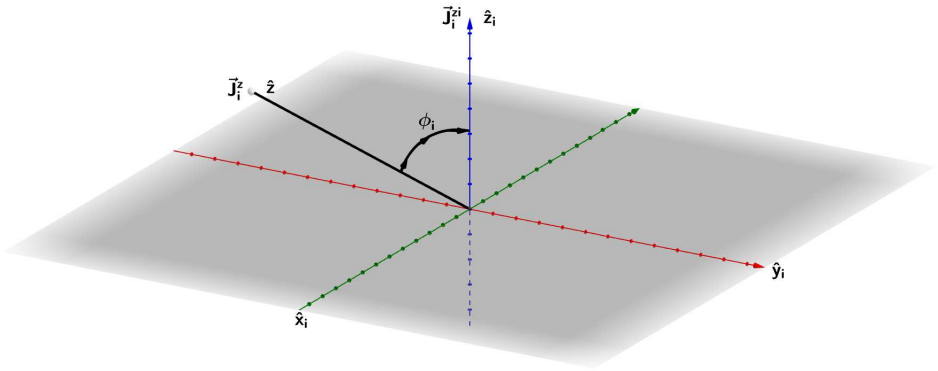
com

$$\overline{\lambda} = 2\nu(g-1)^2\mathcal{J}_0 < J_i^z >_\phi + g\mu_B H. \tag{120}$$

Usamos o ν para identificar o número de primeiros vizinhos e não confundir com a direção arbitrária e fixa z. A constante de troca foi definida aqui como $\mathcal{J}_0$ e $< J_i^z >_\phi$ envolve a média termodinâmica e a média direcional na variável aleatória ϕ_i, ver a figura (4).

A figura (4) mostra a orientação relativa adota dos eixos usados no modelo. $\vec{J_i^z}$ é a direção do momento magnético no sítio i e do campo magnético aplicado. $\vec{J_i^{zi}}$ é eixo fácil local. $\hat{xi}$, $\hat{yi}$ e $\hat{zi}$ são os versores dos eixos locais principais. O ângulo entre $\hat{zi}$ e $\hat{z}$ foi definido como $\hat{\phi_i}$.

Figura 4 - Direções do campo magnético aplicado e do eixo de fácil magnetização local



Legenda: Orientação relativa dos eixos usados nos cálculos do modelo HPZ.
Fonte: O autor, 2024.

Adotando o eixo local de quantização do momento angular no sítio i ao longo do eixo local de fácil magnetização, podemos escrever:

$$J_i^z = J_i^{xi} sen(\phi_i) + J_i^{zi} cos(\phi_i), \tag{121}$$

onde a direção J_i^{zi} foi escolhida com localização no plano formado entre $\hat{z}$ e $\hat{z}_i$. Introduzindo a relação (121) na relação (119), obtemos a forma final do hamiltoniano para o modelo HPZ:

$$\mathcal{H}_{MFA} = -\sum_i \left[D(J_i^{zi})^2 + \overline{\lambda} \left(J_i^{xi} sen(\phi_i) + J_i^{zi} cos(\phi_i) \right) \right] \tag{122}$$

Para entender melhor o cálculo das grandezas magnéticas e termodinâmica a partir dos autovalores obtidos pela equação (122), vamos obter uma equação para o estado magnético para o caso que $J = 1$ os passos detalhados encontram-se no Apêndice B. Na

forma matricial, a hamiltoniana do i-ésimo sítio magnético é dada por:

$$\mathcal{H} = \alpha \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \sin(\phi_i) - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cos(\phi_i) \tag{123}$$

onde:

$$\alpha = \frac{D}{\nu \mathcal{J}_0} \tag{124}$$

e

$$\lambda = \frac{\bar{\lambda}}{2\nu(g-1)^2} \mathcal{J}_\prime \tag{125}$$

Realizando a adição matricial a equação(123) se torna:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} -\alpha - \lambda\cos(\phi_i) & -\frac{\lambda}{\sqrt{2}}\sin(\phi_i) & 0 \\ -\frac{\lambda}{\sqrt{2}}\sin(\phi_i) & 0 & -\frac{\lambda}{\sqrt{2}}\sin(\phi_i) \\ 0 & -\frac{\lambda}{\sqrt{2}}\sin(\phi_i) & -\alpha + \lambda\cos(\phi_i) \end{pmatrix} \tag{126}$$

Dessa forma, os autovalores (ϵ) e autovetores da equação (126) obtidos são:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 = 0 \rightarrow &< 1| = \left[\left(\lambda/\sqrt{2\alpha}\right)\sin\phi, 1, \left(-\lambda/\sqrt{2\alpha}\right)\sin\phi\right], \\ \epsilon_2 = -\alpha - \lambda\cos\phi \rightarrow &< 2| = \left[1, \left(\lambda/\sqrt{2\alpha}\right)\sin\phi, (\lambda/4\alpha)\sin^2\phi\sec\phi\right], \\ \epsilon_3 = -\alpha + \lambda\cos\phi \rightarrow &< 3| = \left[(-\lambda/4\alpha)\sin^2\phi\sec\phi, \left(\lambda/\sqrt{2\alpha}\right)\sin\phi, 1\right] \end{aligned} \tag{127}$$

Com os autovalores conhecidos, a função participação é calculada como:

$$\mathcal{Z} = 1 + e^{-\beta(-\alpha-\lambda cos(\phi))} + e^{-\beta(-\alpha+\lambda cos(\phi))} \tag{128}$$

A média termodinâmica de J_i^z, dada pela equação (121) pode ser calculada através das relações (127) e (128), considerando apenas os termos de primeira ordem de λ da seguinte forma:

$$< J_i^z >_\phi = \frac{\sum_{m=1}^{3} < m|J_i^z|m > e^{\left(\frac{-\mathcal{E}_m}{k_B T}\right)}}{1 + 2e^{\left(\frac{\alpha}{k_B T}\right)}}. \tag{129}$$

Realizando a soma acima e definindo $\mu = \cos(\phi_i) = \hat{zi} \cdot \hat{z}$, obtemos:

$$< J_i^z >_\phi = 2\lambda \left[-\frac{(1-\nu^2)}{\alpha} + \beta\mu^2 e^{\beta\alpha} + \alpha^{-1}(1-\nu^2)e^{\beta\alpha} \right] (1 + 2e^{\beta\alpha})^{-1}, \tag{130}$$

onde $\beta = (k_B T)^{-1}$.

Apenas a média térmica foi realizada, para realizar a média de J_i^z sobre as possíveis direções ϕ_i usamos a relação(Harris; Plischke; Zuckermann, 1973):

$$< J_i^z >= \int_0^1 P(\mu) < J_i^z >_\phi \, d\mu, \tag{131}$$

onde $P(\mu)d\mu$ é a distribuição de probabilidade angular para o eixo fácil z_i.

O caso de uma anisotropia magnetocristalina uniaxial corresponderia a uma distribuição $P(\mu) = \delta(1-\mu)$; no caso amorfo assumimos uma distribuição completamente isotrópica $P(\mu) = 1$ $(0 \leqslant \mu \leqslant 1)$. Reescrevendo a equação (131) na variável ϕ com essa condição para $P(\mu)$ temos:

$$<< J_i^z >>= \frac{\int_0^{\phi c} < J_i^z >_\phi \sin(\phi) d\phi}{\int_0^{\phi c} \sin(\phi) d\phi}, \tag{132}$$

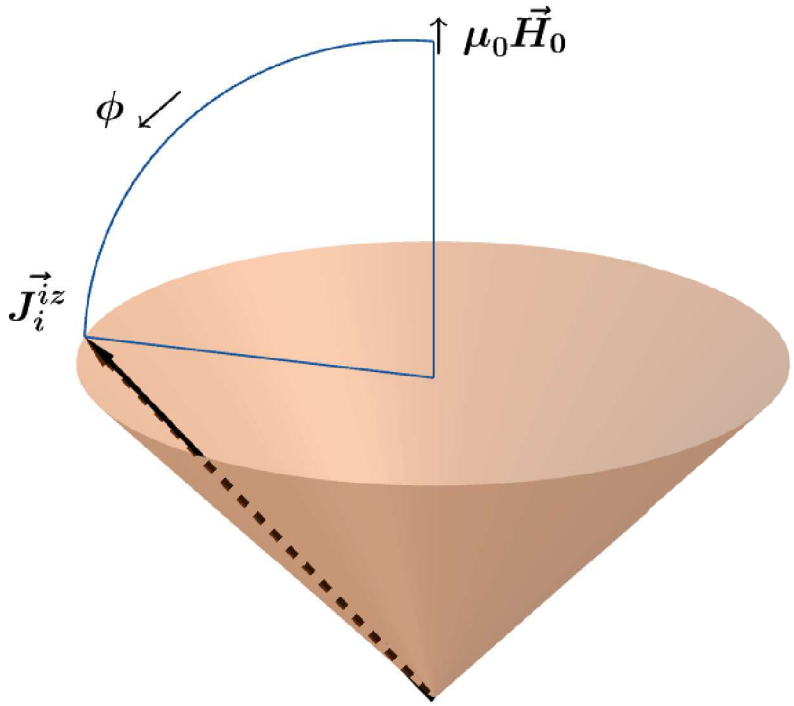
onde ϕ_c pode varia entre 0 (caso cristalino) e $\pi/2$ (distribuição axial isotrópica completa).

A figura (5) mostra o ângulo cônico (ϕ) formado entre a direção azimutal (direção do campo externo e J_i^z) e a direção de fácil magnetização local. Dessa forma, o termo ϕ_C se torna a intensidade da amorfização, veremos a seguir os efeitos desse parâmetro sobre as grandezas que caracterizam o EMC.

Através do modelo HPZ podemos estudar os efeitos oriundos da competição entre os campos de troca e de anisotropia local e a influência desses efeitos na descrição do EMC em alguns sistemas amorfos.

Lembrando que a média dos momentos dada pela equação(130) foi calculada para o caso em que $J = 1$. Os sistemas magnéticos estudados com este formalismo neste trabalho apresentam momentos angulares bem altos, o que impossibilita uma solução analítica da mesma forma do que a realizada nesta seção. No entanto, uma metodologia computacional foi empregada (seção 4.2) para resolver esse caso.

Figura 5 - Direções do campo magnético aplicado e de fácil magnetização



Legenda: Ângulo cônico (ϕ_c)$formado entre \mu_0\vec{H}_0$ e a direção de fácil magnetização local.
Fonte: O autor, 2024.

4 METODOLOGIA

A descrição da distribuição dos momentos magnéticos em sistemas magnéticos amorfos frequentemente envolve uma distribuição aleatória da posição dos momentos magnéticos. Essa distribuição é resultado da ausência de ordenamento de longo alcance em sistemas amorfos, o que, por sua vez, resulta em uma resposta magnética mais homogênea em comparação com sistemas cristalinos. No entanto, essa aleatoriedade pode também conduzir a uma resposta magnética mais complexa e não linear. A compreensão mais aprofundada das propriedades magnéticas distintivas desses sistemas é alcançada por meio de modelos teóricos e experimentos que desempenham um papel crucial na caracterização da natureza das interações magnéticas e na distribuição dos momentos magnéticos.

Na investigação das propriedades magnéticas e magnetocalóricas em ligas amorfas, dois modelos distintos foram considerados nesse trabalho devido à diferente natureza dos íons magnéticos. Para sistemas isotrópicos, nos quais o "campo elétrico cristalino"é negligenciado (por exemplo, o Gd que possui o estado S), o modelo de Handrich é empregado. Por outro lado, para sistemas que apresentam contribuições do momento angular, a correlação eletrônica e os efeitos de anisotropia devem ser levados em conta; nesses casos, o modelo HPZ é utilizado.

A grandeza fundamental para a caracterização de um material magnético é a sua magnetização. No entanto, a magnetização é descrita pela função de Brillouin, que tem como argumento o campo efetivo H_{eff} que contém a própria magnetização. Portanto, as soluções para a magnetização e outras grandezas do EMC não são triviais, e a abordagem numérica se apresenta como a solução viável para ambos modelos.

4.1 Metodologia de Handrich

Para lidar com a rede magnética dos sistemas ferrimagnéticos amorfos, usaremos a aproximação de campo molecular proposta por Handrich-Kobe (Handrich, 1969) para obter a magnetização e consequentemente o EMC dos materiais estudados neste trabalho. Partindo da equação (113), a magnetização para um sistema composto por duas redes magnéticas pode ser escrita como:

$$M(T,H) = \sum_{i=A,B} M^i = \sum_{i=A,B} \sum_{k=1}^{2} \frac{\mu_B (NgJ)^i}{2} B_J(x_k^i) \tag{133}$$

Cada sub-rede magnética (A ou B) é constituída pela quantidade de íons magnéticos $N^{A(B)} = p(q)N$, onde $p(q)$ representa a fração do total de íons magnéticos N. O momento angular total é $J^{A(B)}$ e o fator de Landé é $g^{A(B)}$. A função de Brillouin, dada pela equação (51) possui agora o argumento da seguinte forma:

$$x_k^i = \frac{g^i \mu_B J^i H_{eff}^i}{K_B T}[1 - (-1)^k \delta^i] \tag{134}$$

Onde δ^A e δ^A são os parâmetros de flutuação nas energias de troca dos íons magnéticos das sub-redes A e B, respectivamente. O campo molecular efetivo para cada sub-rede, H_{eff}^i, é expresso como:

$$H_{eff}^A = H + \lambda^{AB} M^B + \lambda^{AA} M^A \tag{135}$$

$$H_{eff}^B = H + \lambda^{BA} M^A + \lambda^{BB} M^A \tag{136}$$

Onde as interações de troca renormalizadas são dadas por:

$$\lambda^{AA} = \mathcal{J}_{AA} Z^{AA} [N^A (\mu_B g^A)^2]^{-1} \tag{137}$$

$$\lambda^{BB} = \mathcal{J}_{BB} Z^{BB} [N^B (\mu_B g^B)^2]^{-1} \tag{138}$$

$$\lambda^{AB} = \mathcal{J}_{AB} Z^{AB} [N^A N^B (\mu_B^2 g^A g^B)^2]^{-1} \tag{139}$$

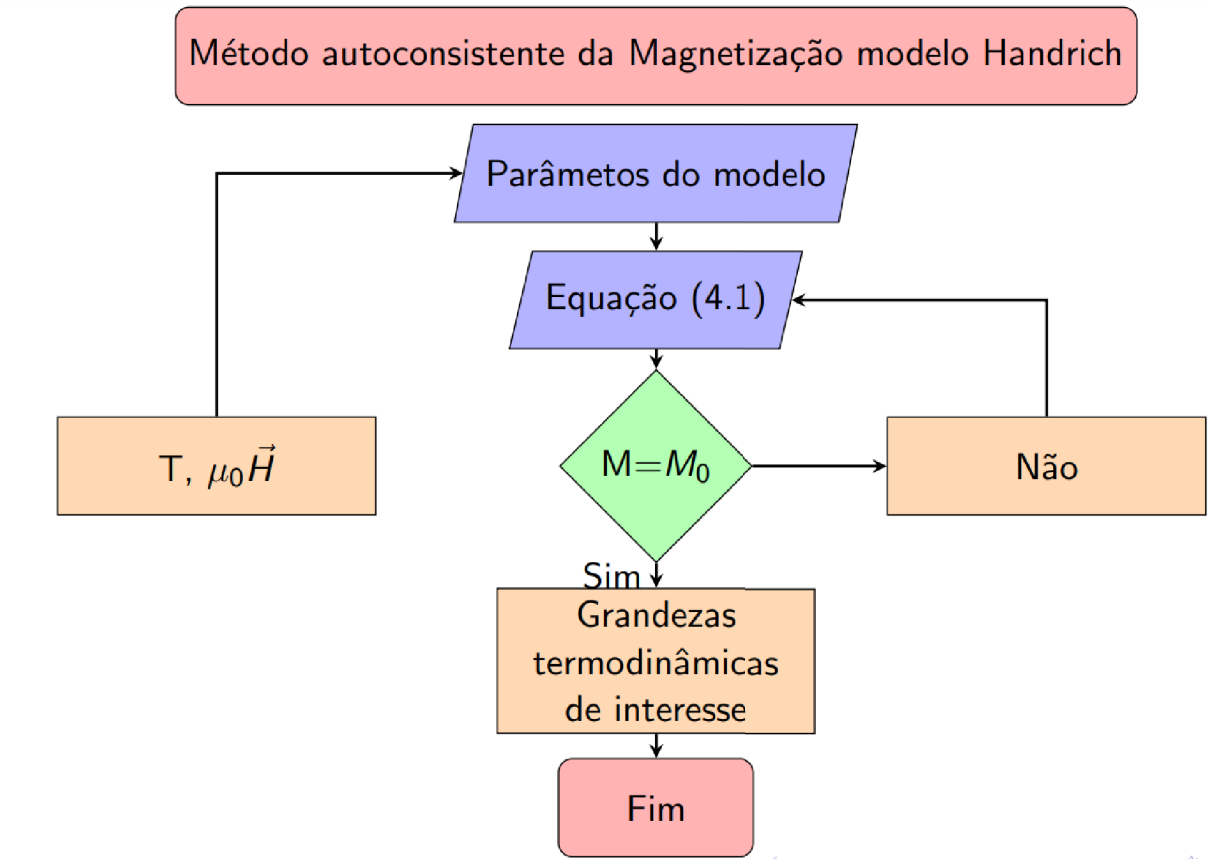
Nesse contexto, os termos $\mathcal{J}_{AA}$, $\mathcal{J}_{AB}$ e $\mathcal{J}_{BB}$ representam as interações de troca entre os momentos magnéticos de uma mesma rede, AA e BB, e entre redes diferentes, AB, enquanto, Z^{AA} e Z^{BB} são os números de vizinhos mais próximos na mesma sub-rede, e Z^{AB}, representa o número de vizinhos mais próximos nas diferentes sub-redes A e B.

Dependendo da escolha dos parâmetros do modelo, podemos obter diferentes tipos de ordens magnéticas como a ferromagnética, antiferromagnética e a ferrimagnética.

A variação da entropia magnética pode ser obtida através da relação (11), onde a magnetização é dada pela equação (133). Ela também pode ser obtida graficamente através dos resultados da equação (50), onde a função partição é calculada para ambas sub-redes com o argumento x dado pela relação (134). Para o cálculo da capacidade refrigerante usamos o método 2, ou seja, a integral numérica da área sob a curva ΔS_{iso} x T, apresentado no apêndice (C).

Como o campo H_{eff} também contém $M(T, H)$, a equação (133) pode ser calculada numericamente pelo método autoconsistente descrito pelo fluxograma da figura (6). Ele descreve o procedimento numérico para o cálculo das grandezas de interesse como funções da temperatura e campo magnético. As variáveis de entrada são os parâmetros iônicos da rede A: J^A, g^A, λ_{AA} e p; da rede B e J^B, g^B, λ^{BB} e q; a interação de troca nas entre as redes A e B, λ^{BB} e os chutes iniciais da magnetização, M_{0A} e M_{0B} para cada sub-rede, permitindo assim a obtenção de uma solução autoconsistente.

Figura 6 - Procedimento numérico modelo de Handrich



Legenda: modelo autoconsistente para o cálculo da magnetização pelo modelo de Handrich.
Fonte: O autor, 2024.

Os detalhes do cálculo numérico dado pelo fluxograma acima são listados a seguir:

- Inserir os parâmetros do modelo citados acima;
- Para uma dada temperatura e um campo magnético externo, calcular a diferença entre M^i magnetização da cada sub rede, (relação 133), com os respectivos chutes iniciais;
- Se essa diferença for maior que a tolerância ou erro numérico pré-estabelecido, os resultados obtidos na expressão da magnetização são inseridos na entrada como novos valores iniciais das magnetizações M_0.
- Caso essa diferença seja menor que a tolerância, então, esses valores obtidos para um dado T e $\mu_0 H$, são salvos e somados para construir a magnetização total. O processo continuará até varrer toda a faixa de T e $\mu_0 H$ pré-estabelecidos.
- Ao fim, é realizado o cálculo da magnetização, entropia magnética e capacidade refrigerante para os pares $(T, \mu_0 H)$

Essa metodologia será aplicada para os sistemas amorfos formados pelas séries $Gd_{100-x}Ni_x$

e $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$.

4.2 **Metodologia HPZ**

Para o estudo do magnetismo e efeito magnetocalórico dos sistemas amorfos formados pela série Er_xFe_{1-x} utilizamos o formalismo teórico descrito na seção 3.3. O motivo para a aplicação do modelo HPZ é que, alguns átomos de metais de terras raras, como o Er com interação spin-órbita, dão origem a uma grande anisotropia aleatória no estado amorfo (Harris; Plischke; Zuckermann, 1973).

Foi proposto um modelo de sub-redes como na metodologia anterior para lidar com a matriz magnética formada pelos íons do Er e íons do Fe. O Er em compostos cristalinos sofre a influência do campo elétrico cristalino (Egami *et al.*, 1972). Por sua vez, em vários sistemas cristalinos contendo o Fe, é reportado que ele apresenta magnetismo localizado, apesar de ser um metal $3d$, classe que geralmente tem o caráter itinerante.

No modelo de sub-redes, o hamiltoniano dado pela equação (118) pode ser escrito da forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^A + \mathcal{H}^B + \mathcal{H}^{AB} \tag{140}$$

Onde $\mathcal{H}^A$ representa o hamiltoniano para a sub-rede A, $\mathcal{H}^B$ para a sub-rede B e $\mathcal{H}^{AB}$ está ligado a interação entre as sub-redes. Usando a aproximação de campo molecular, os hamiltonianos dados por $\mathcal{H}^A$ e $\mathcal{H}^B$ possuem a forma da equação (122), e o total com a interação entre as sub-redes tem a forma:

$$\mathcal{H} = p\mathcal{H}^A_{MFA} + q\mathcal{H}^B_{MFA} + pq\bar{\lambda}^{AB}[(J_i^z)^A + (J_i^z)^B] \tag{141}$$

Onde J_i^z é dado pela equação (121) Os parâmetros do modelo são listados a seguir:

$$rede \quad A \left\{ \begin{array}{c} g^A, J^A, \\ \bar{\lambda}^A, \\ D^A, \\ \phi_c, \\ p \end{array} \right\}. \tag{142}$$

para a sub-rede A. Analogamente para a rede B:

$$rede \quad B \begin{Bmatrix} g^B, J^B, \\ \bar{\lambda}^B, \\ D^B, \\ \phi_c, \\ q \end{Bmatrix}. \tag{143}$$

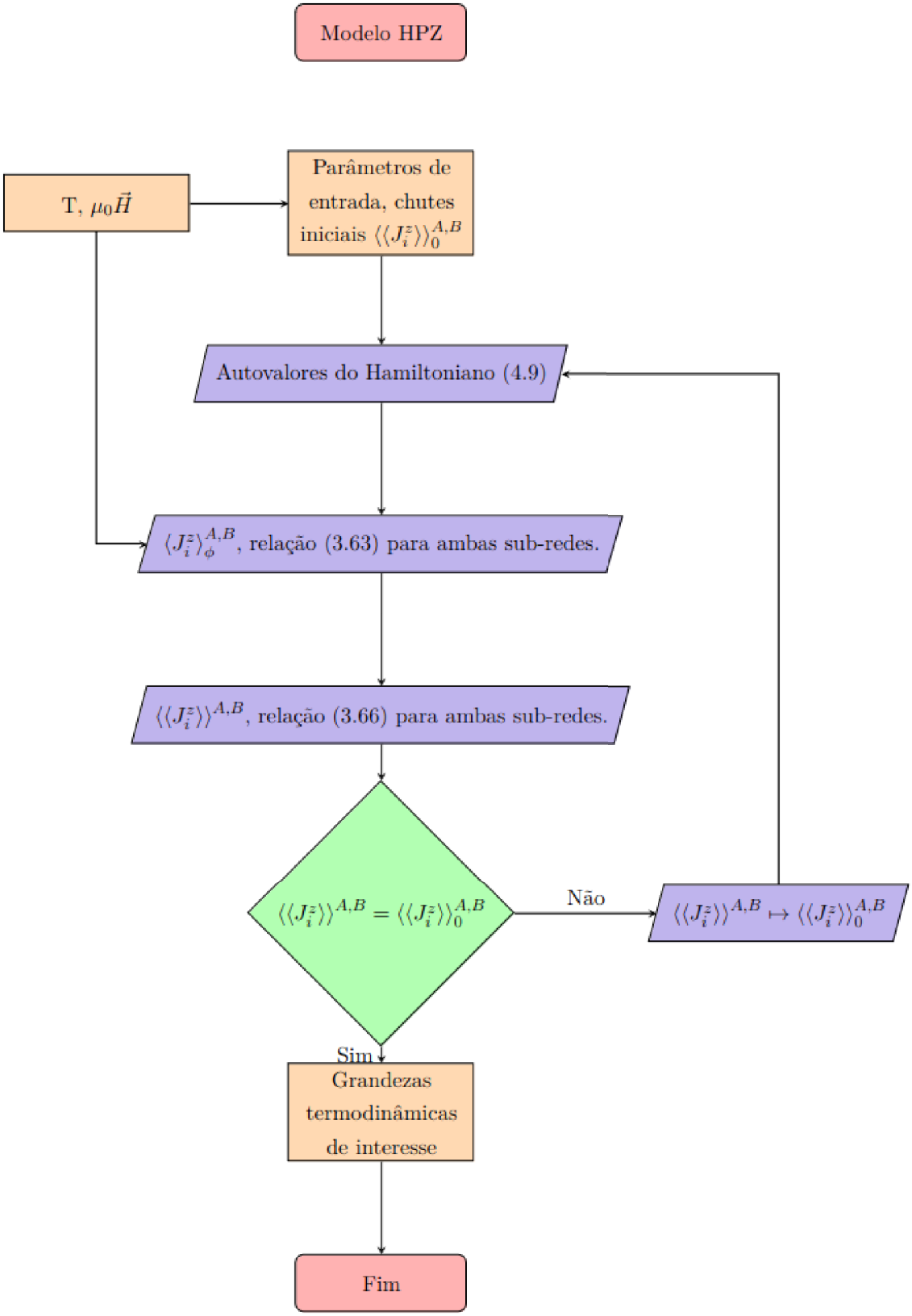
Onde os parâmetros iônicos g e J são o fator de Landé e o momento angular total. $\bar{\lambda}$ é a constante de troca renormalizada dada pela equação (120), D é a constante de anisotropia. O ângulo cônico ϕ_C é o usado na média (132), considerado igual para as sub-redes. As concentrações dos íons magnéticos que formam as sub-redes A e B, na condição $p+q=1$ são p e q, respectivamente. A constante de troca entre as sub-redes foi definida por $\bar{\lambda}^{AB}$ com a concentração pq.

Através dos parâmetros do modelo, podemos calcular os autovetores e autovalores da equação (141) e consequentemente, a magnetização dada pelas equações (129) e (131). A entropia magnética pode ser calculada pela equação (48), dados os valores de temperatura e campo magnético externo.

O fluxograma apresentado na figura(7) descreve o procedimento numérico para o cálculo dessas grandezas como funções da temperatura e campo magnético externo. Os detalhes do procedimento numérico ilustrado pelo fluxograma estão listados a seguir:

- Inserção dos parâmetros dados pelas relações (142) e (143), $\bar{\lambda}^{AB}$ e as magnetizações iniciais $\langle\langle J_i^z\rangle\rangle_0^A$ e $\langle\langle J_i^z\rangle\rangle_0^B$, para a realização do método autoconsistente.
- Inserção da temperatura e valor do campo magnético externo.
- Diagonalização da matriz dada pela equação (141) e obtenção dos autovalores.
- Cálculo das magnetizações das sub-redes usando as relações (129) e (132).
- Se a diferença entre os valores do passo acima e os chutes iniciais for maior que a tolerância pré-estabelecida, esses valores são inseridos na entrada como novos valores iniciais da magnetização.
- Se a diferença for menor e então calculada a magnetização total, a entropia magnética, obedecendo aos pesos das sub-redes.
- A variação isotérmica da entropia pode ser obtida através dos resultados das entropias magnéticas como funções de temperatura para valores diferentes do campo magnético aplicado.

Figura 7 - Procedimento numérico para o modelo HPZ



Legenda: método autoconsistente para a descrição magnética e magnetocalórica através do modelo HPZ.
Fonte: O autor, 2024.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Metais amorfos formados pela série $Gd_{100-x}Ni_x$

Nesta seção iremos estudar os ferromagnetos amorfos formados pela série $Gd_{100-x}Ni_x$, onde x = 29, 32, 35 e 37. Um dos motivos para este estudo é tentar entender como o parâmetro de flutuações na integral de troca influencia o comportamento magnético e na propriedades magnetocalóricas destes materiais. Além disso, Feng em 2021 (Feng *et al.*, 2021) reportou que as famílias de compostos cristalinos formados pelo Gd e Ni apresentam altas variações isotérmicas de entropia magnética, na faixa entre 70 e 270 K, com a capacidade refrigerante atingindo o valor de 900 Jkg^{-1}, ou seja, um forte candidato à aplicação tecnológica. Sendo assim, os compostos amorfos formados pela série $Gd_{1-x}Ni_x$, ode x = 29, 32, 35 e 37 foram estudados com o intuito de compreender a influência da dopagem no Ni nas propriedades magnéticas e magnetocalóricas.

A metodologia utilizada foi a apresentada na seção 4.1, onde apenas uma rede foi considerada, pois o Ni nesses materiais não contribui significativamente para as propriedades magnéticas, logo $\lambda^{Ni} = \lambda^{NiFe} = 0$ e $\lambda^{Fe} = \lambda$. Os parâmetros iônicos considerados para o Gd foram, $J^{Gd} = 7/2$ e $g^{Gd} = 2$. As concentrações do Ni na fórmula química são $p = 0,29;\ 0,32;\ 0,35$ e $0,37$, ou seja, obedecem aos valores de x. As constantes de troca foram escolhidas consoante as temperaturas de ordenamento ferromagnético observadas em cada concentração, reportadas experimentalmente por Tang e colaboradores em 2019 (Tang *et al.*, 2019).

Para a modelagem dos sistemas amorfos, são inicialmente investigados as fases cristalinas e as ordens magnéticas apresentados por esses sistemas. A partir desses resultados, observamos a influência dos parâmetros de amorfização δ nas magnetizações como funções de temperatura e campos magnéticos aplicados. A faixa de temperatura e os valores dos campos aplicados foram os mesmos para todas as concentrações.

Uma vez conhecido o resultado da magnetização, introduzimos o δ no cálculo e observamos, mediante a um estudo sistemático, sua influência no resultado. O parâmetro de amorfização não muda a magnetização de saturação e o valor da temperatura de ordenamento magnético, T_C. Ou seja, esses valores são os mesmos para o composto em sua fase cristalina. Esse problema é um resultado da teoria do campo médio, e pode ser verificado expandido a equação 3.47 para baixas temperaturas e em torno de T_C. Para

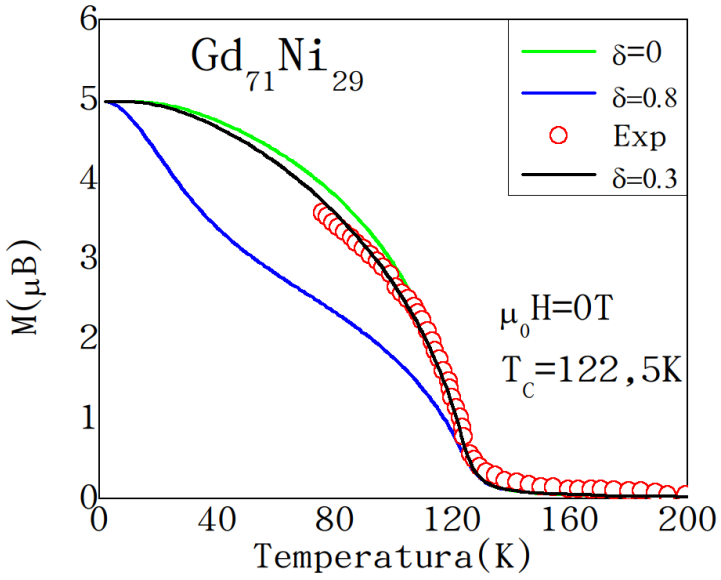
baixas temperaturas, a equação (113) se torna:

$$\sigma = 1 - \frac{1}{S}\cosh\left(\frac{3S}{S+1}\frac{\delta}{\tau}\right)e^{(-3/S+1)(T/T_C)} + ... \tag{144}$$

E em torno de T_C, a expansão leva ao argumento de B_S, onde na soma, os valores de δ se cancelam. Para eliminar esse problema, Gallagher (Gallagher *et al.*, 1999) propôs uma distribuição assimétrica das interações de troca com base no conhecimento empírico da curva de Bethe-Slater, ou seja, os valores de δ não se cancelariam para a expansão (113) em torno de T_C.

A figura (8) mostra os resultados da magnetização *vs.* temperatura para o ferromagneto amorfo $Gd_{71}Ni_{29}$ ($x = 29$) sem campo magnético externo $\mu_0 H = 0\ T$. As linhas sólidas verde, preta e azul são os resultados teóricos para $\delta = 0$ (cristalino), $\delta = 0,3$ e $\delta = 0,8$. O valor da constante de troca utilizado foi $\lambda = 149,72\ T^2 meV^{-1}$, ajustado com o $T_C = 122,5K$ experimental (Tang *et al.*, 2019). Os círculos vermelhos abertos representam os dados experimentais para o composto na fase amorfa, com transição de fase ferromagnética, como reportado na referência (Tang *et al.*, 2019). O valor da magnetização de saturação foi $gJ \times 0,71 = 5\ \mu_B$. O aumento de δ tende a diminuir a curva da magnetização, causando até uma depressão para o caso que $\delta = 0,8$. Esse comportamento é esperado, pois o δ é uma medida das flutuações da integral de troca.

Figura 8 - Magnetização da liga $Gd_{71}Ni_{29}$ e a amorfização

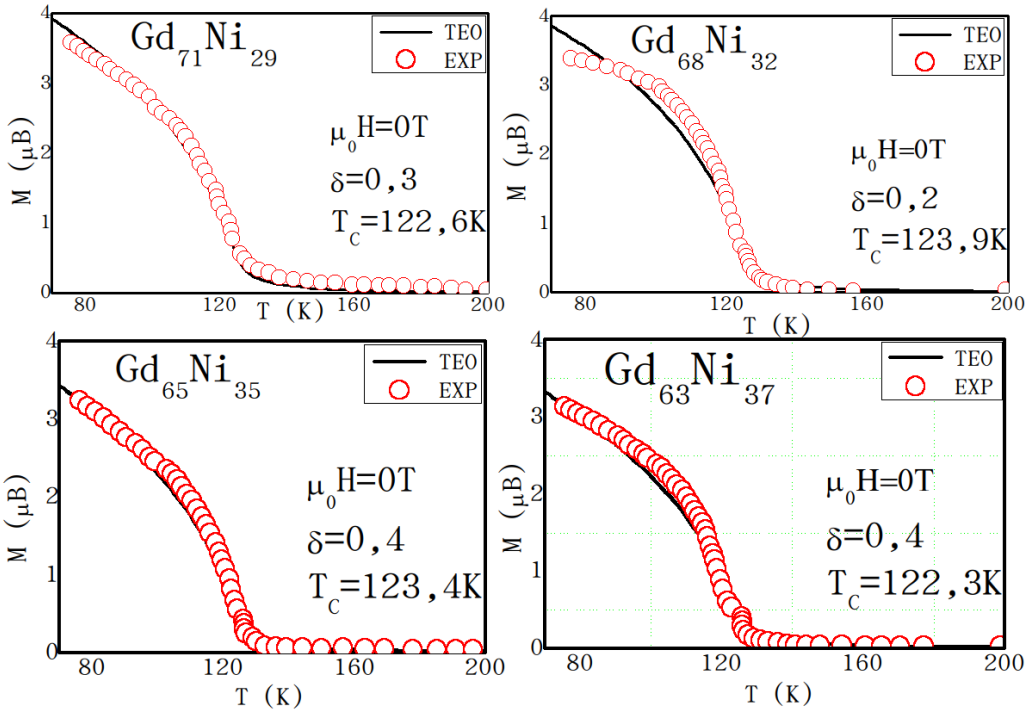


Legenda: M vs. T influência do termo de amorfização δ sobre a rede $Gd_{71}Ni_{29}$ e $H = 0$ T. As linhas contínuas representam os resultados teóricos e os círculos, os dados experimentais ((Tang *et al.*, 2019)).

Fonte: O autor, 2024.

A figura (9) são as magnetizações *vs.* temperatura para as concentrações: **(a)** x=29, **(b)** 32, **(c)** 35 e **(d)** 37 sem a presença do campo magnético externo. As linhas sólidas pretas representam os cálculos teóricos e os círculos vermelhos, os dados experimentais (Tang *et al.*, 2019). As constantes de troca utilizadas foram respectivamente: $\lambda_a = 149,72\ T^2meV^{-1}$, $\lambda_b = 151,43\ T^2meV^{-1}$, $\lambda_c = 150,82\ T^2meV^{-1}$ e $\lambda_d = 149,48\ T^2meV^{-1}$. Elas foram ajustadas conforme as seguintes temperaturas de transição magnética reportadas experimentalmente: $T_{Ca} = 122,5K$, $T_{Cb} = 122,5K$, $T_{Cc} = 123,4K$, $T_{Cd} = 122,3K$. A figura mostra apenas os resultados que tiveram os melhores ajustes com os dados experimentais, realizados de forma sistemática através das escolhas para os valores do parâmetro de flutuação δ. Os δ´s escolhidos foram: $\delta_a = 0,3$, $\delta_b = 0,2$, $\delta_c = 0,4$ e $\delta_d = 0,4$ As saturações estão conforme os pesos do Gd nas fórmulas químicas dos amorfos. A partir deste ponto, as entropias magnéticas serão calculadas com esses valores para δ.

Figura 9 - Magnetização para diferentes concentrações de $Gd_{100-x}Ni_x$



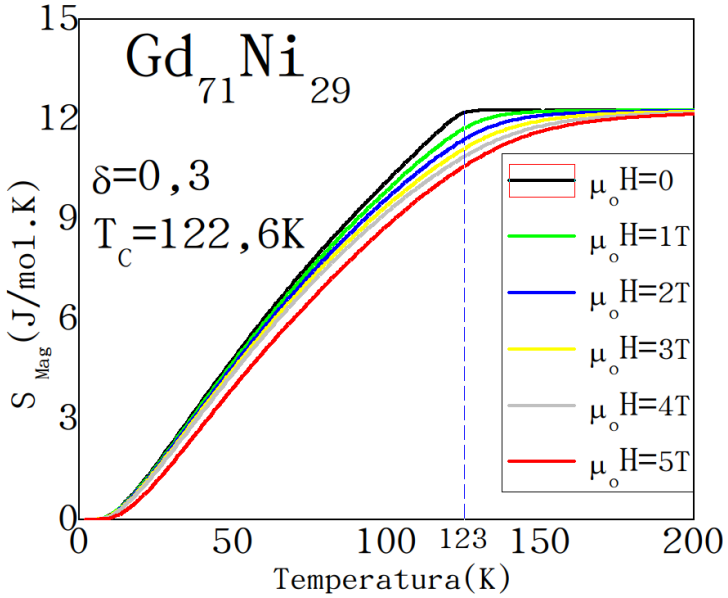
Legenda: M vs. T para as diferentes concentrações de Ni na rede $Gd_{100-x}Ni_x$ e $H = 0T$. As linhas contínuas representam os resultados teóricos e os círculos, os dados experimentais((Tang *et al.*, 2019)).

Fonte: O autor, 2024.

A figura (10) mostra os resultados da entropia *vs.* temperatura para o ferromagneto amorfo $Gd_{71}Ni_{29}$ ($x = 29$) com diferentes valores de campo magnético externo, variando de $\mu_0 H = 0\ T$ (preto) a $\mu_0 H = 5\ T$ (vermelho). Os resultados foram obtidos pela equação (50), onde a função partição é calculada com o argumento x dado pela relação (134). Assim, as linhas sólidas verde, azul, amarelo e cinza são os resultados teóricos para $\mu_0 H =$ 1T, 2T, 3T, 4T respectivamente. O parâmetro de amorfização utilizado foi

$\delta = 0,3$ e a constante de troca $\lambda = 149,72\ T^2meV^{-1}$, ajustado com o valor experimental reportado para $T_C = 122,5$K (Tang *et al.*, 2019). Observa-se, portanto, que, o aumento do campo externo tende a diminuir a curva entropia devido ao ordenamento dos spins, comportamento observado nos ferromagnetos cristalinos usuais.

Figura 10 - Entropia da liga $Gd_{71}Ni_{63}$ sob diferentes campos magnéticos externos



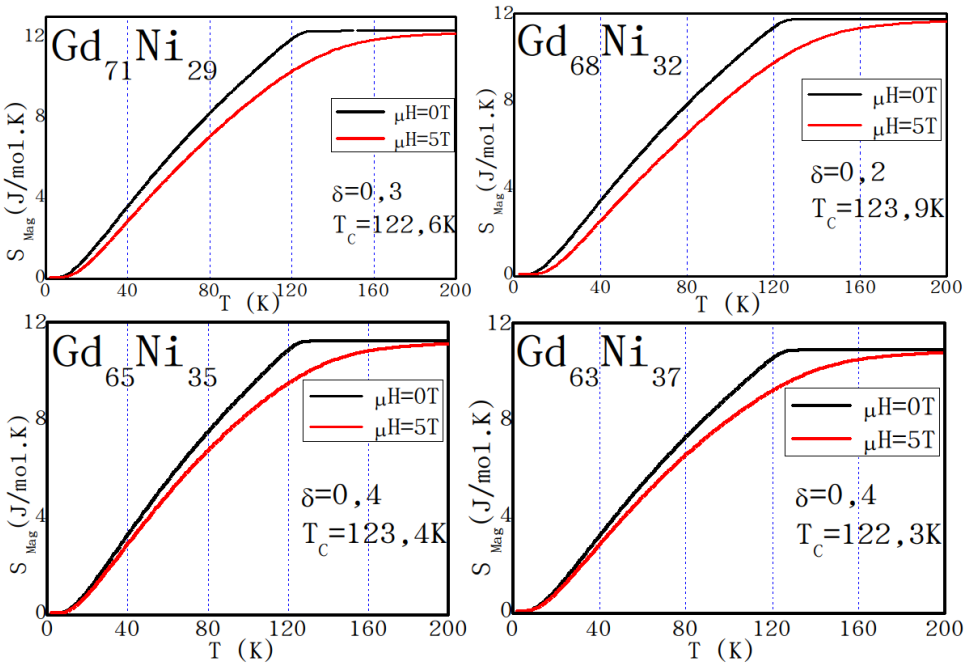
Legenda: S vs. T influência do campo magnético externo sobre a rede $Gd_{71}Ni_{29}$. As linhas contínuas representam os resultados teóricos para cada intensidade de campo externo.

Fonte: O autor, 2024.

As entropias magnéticas como funções de temperatura para os valores 0T (preto) e 5 T (vermelho) do campo magnético externo para diferentes concentrações de Gd e Ni estão apresentadas na figura (11). A curva em preto representa os resultados teóricos para $\mu_0\ H = 0\ T$ e a linha vermelha, para $\mu_0 H = 5\ T$. Os valores de saturação para cada concentração foi: **(a)** x=29, $S_{mag}^{máx} = 12,2\ J.mol^{-1}.k^{-1}$, **(b)** x=32, $S_{mag}^{máx} = 11,7\ J.mol^{-1}.k^{-1}$, **(c)** x=35, $S_{mag}^{máx} = 11,3\ J.mol^{-1}.k^{-1}$e **(d)** x=37, $S_{mag}^{máx} = 10,9\ J.mol^{-1}.k^{-1}$.

Através dos resultados das entropias magnéticas, foram calculados as variações isotérmicas da entropia, lembrando que as entropias da rede cristalina e do gás de elétrons não são afetados pela aplicação do campo magnético nos ferromagnetos amorfos usuais, e se cancelam na variação isotérmica da entropia.

Figura 11 - Entropia magnética *vs.* temperatura para os amorfos da série $Gd_{100-x}Ni_x$

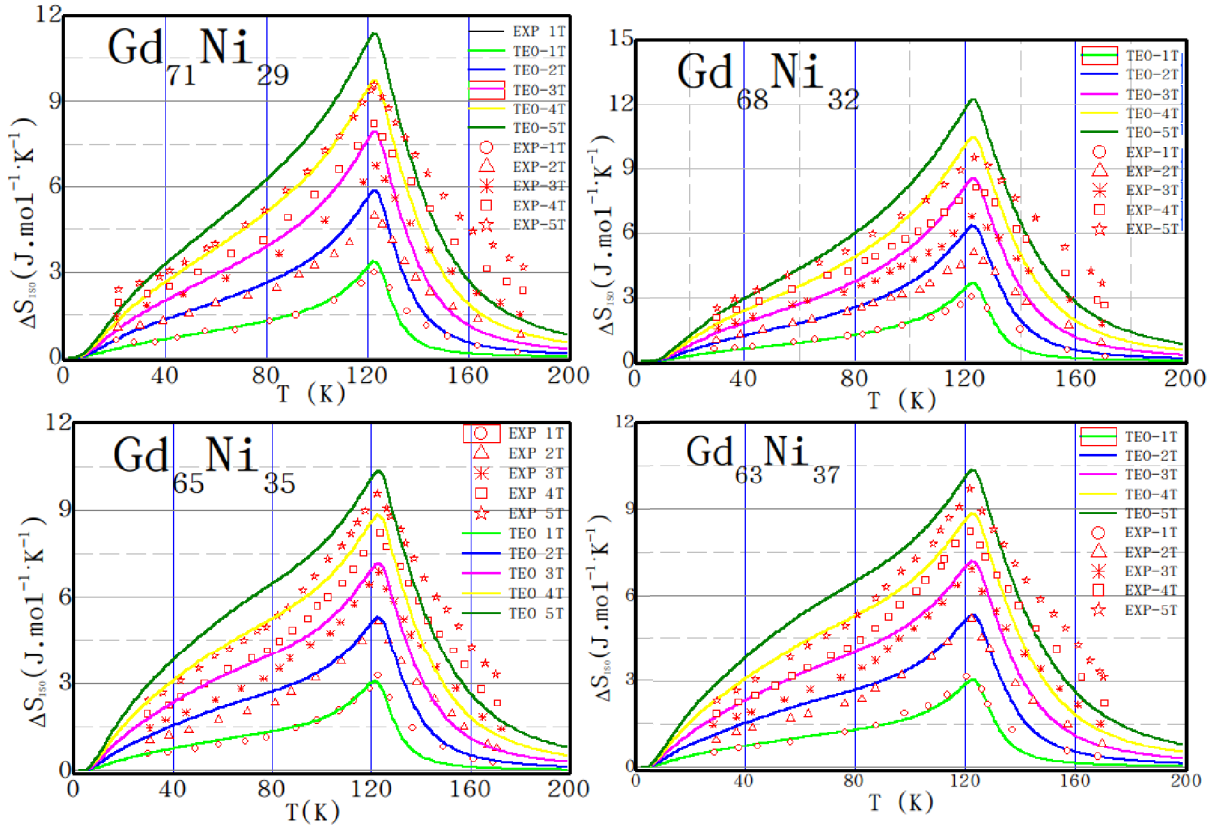


Legenda: S vs. T para as diferentes concentrações de Ni na série $Gd_{100-x}Ni_x$ e $\mu_0 H = 0T$. As linhas pretas representam os resultados para campo nulo e as vermelhas para $\mu_0 H = 5$T.

Fonte: O autor, 2024.

A figura (12) mostra esses resultados para todas as concentrações propostas. As linhas sólidas representam os cálculos teóricos sob às variações $\mu_0\Delta H = 1\ T$ (verde), $\mu_0\Delta H = 2\ T$ (azul), $\mu_0\Delta H = 3\ T$ (rosa), $\mu_0\Delta H = 4\ T$ (amarelo), $\mu_0\Delta H = 5\ T$ (oliva). Os símbolos abertos representam os dados experimentais (Tang *et al.*, 2019) sob as mesmas variações (cores das linhas sólidas). As transições observadas são de segunda ordem, da fase ferromagnética para a paramagnética. As temperaturas de ordenamento magnético marcam os valores máximos de ΔS_{iso}, nomeado aqui como ΔS_{iso}^{max}

Figura 12 - ΔS_{iso} do composto $Gd_{1-x}Ni_x$ a diferentes campos aplicados



Legenda: ΔS_{iso} vs. T para as diferentes concentrações de Ni na rede $Gd_{1-x}Ni_x$ e com a ΔH variando entre 1 e 5 T. As linhas contínuas representam os resultados teóricos e os círculos, os dados experimentais.

Fonte: O autor, 2024.

A tabela (1) fornece os valores ΔS_{iso}^{max}, δT_{TMDs}, C_R e T_C para todas as concentrações estudadas. O valor de C_R foi obtido pelo método 2 do apêndice (C). É interessante observar que, apesar do T_C não ser muito afetado com a dopagem do Ni, o aumento do valor de δT_{FWHM} para as concentrações $x = 35$ e $x = 37$ em comparação com as outras duas foi substancialmente. Com isso, o C_R também aumenta, apesar da pequena diferença entre as concentrações.

Ao analisar os resultados obtidos pelo modelo proposto por Handrich, verifica-se que o mesmo descreve um sistema magnético simples de forma satisfatória, podendo ser aplicado a outros ferromagnetos amorfos. O aumento de δ tende a aumentar a capacidade refrigerante do material, como mostra a tabela (1). A grosso modo, podemos dizer que para x=35 e x=37, os amorfos apresentam uma desordem topológica maior. O amorfo estudado apresenta um elevado potencial magnetocalórico na faixa de temperatura criogênica.

Tabela 1 - Resumo dos resultados teóricos obtidos para o composto $Gd_{100-x}Ni_x$ em suas diferentes concentrações, x

Concentração	$\Delta S_{\text{iso}}^{\text{max}}$ (J.mol^{-1}.K^{-1})	δT_{TMDs} (K)	RC (J.Kg^{-1})	T_C (K)
$Gd_{71}Ni_{29}$	11,35	68,5	777,5	122,5
$Gd_{68}Ni_{32}$	12,20	62,5	762,5	123,5
$Gd_{65}Ni_{35}$	10,33	85	878,1	121,5
$Gd_{63}Ni_{37}$	10,33	84	867,72	122,5

Legenda: Valor máximo de ΔS_{iso}, δT_{FWHM}, RC e T_C para os amorfos estudados da série $Gd_{100-x}Ni_x$
Fonte: O autor, 2024.

5.2 **Metais amorfos formados pela série** $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$

Amorfos metálicos contendo terras raras (Gd, Dy, Ho e Er), metais de transição e o alumínio foram investigados experimentalmente (Chang *et al.*, 2010) de forma minuciosa devido ao elevado C_R. Mas a maioria desses materiais apresentam a transição magnética, ponto onde ocorre o EMC máximo, em temperaturas abaixo de 100 K, ou seja, bem longe da temperatura ambiente. YK Fang e B. Schwarz (Fang *et al.*, 2010; Schwarz *et al.*, 2010) investigaram amorfos metálicos à base de Gd considerando o Fe como metal de transição. Neste trabalho, observaram que o T_C aumenta com a adição de Fe. Em 2019, Duc e colaboradores(Duc *et al.*, 2019) estudaram as propriedades magnéticas do amorfo metálico $Gd_{60}Fe_{20}Al$, observaram uma elevada capacidade refrigerante, em torno de 687 $J.kg^1$ com a transição magnética em 202 K.

Nesta seção estudamos o comportamento magnético e o EMC nos amorfos metálicos formados pela série $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$, onde a concentração x possui os valores 15, 20 e 25. Consideramos a rede magnética desses materiais formada pelos íons de Gd e os do Fe. O Fe, apesar de um metal 3d, foi considerado neste estudo com o comportamento magnético do tipo localizado. Para a descrição magnética e termodinâmica, através da magnetização e entropia magnética, usamos a metodologia apresentada na seção 4.1. As sub-redes que compõem a rede magnética foram definidas como: sub-rede A, composta pelos íons do Gd e, sub-rede B, composta pelos íons do Fe(Freitas *et al.*, 2021).

O objetivo deste estudo foi entender o papel da substituição do Al, não magnético, pelo Fe nas propriedades magnéticas e magnetocalóricas nos amorfos metálicos formados. Além disso, observar como o parâmetro das flutuações das interações de troca influencia o comportamento magnético em cada amorfo.

A ordem ferrimagnética foi observada com os seguintes parâmetros iônicos: J^A e g^A (sub-rede Gd); e J^B e g^B (sub-rede Fe). As frações p e q e correspondem aos pesos do

número de íons magnéticos do Gd e do Fe em cada sub-rede, respectivamente. O número total de íons é $N = N^A + N^B$ com $p = 0,55$ (o número fixo de íons do Gd) e $p = x/100$ (x = 15, 20 e 25) representando a dopagem do Fe. Os valores das interações de troca renormalizadas são escolhidos conforme as temperaturas de ordenação magnética em cada concentração, relatados experimentalmente por Fang Yuan *et al.* (Yuan; Li; Shen, 2012).

Tabela 2 - Parâmetros da interação de troca para as diferentes concentrações do $Gd_{55}Fe_xAl_{55-x}$

concentração de Fe	Γ^{aa}:Gd-Gd(meV)	Γ^{bb}: Fe-Fe(meV)	Γ^{ab}: Gd-Fe(meV)
15	340	650	-160
20	415	420	-33
25	520	350	-40

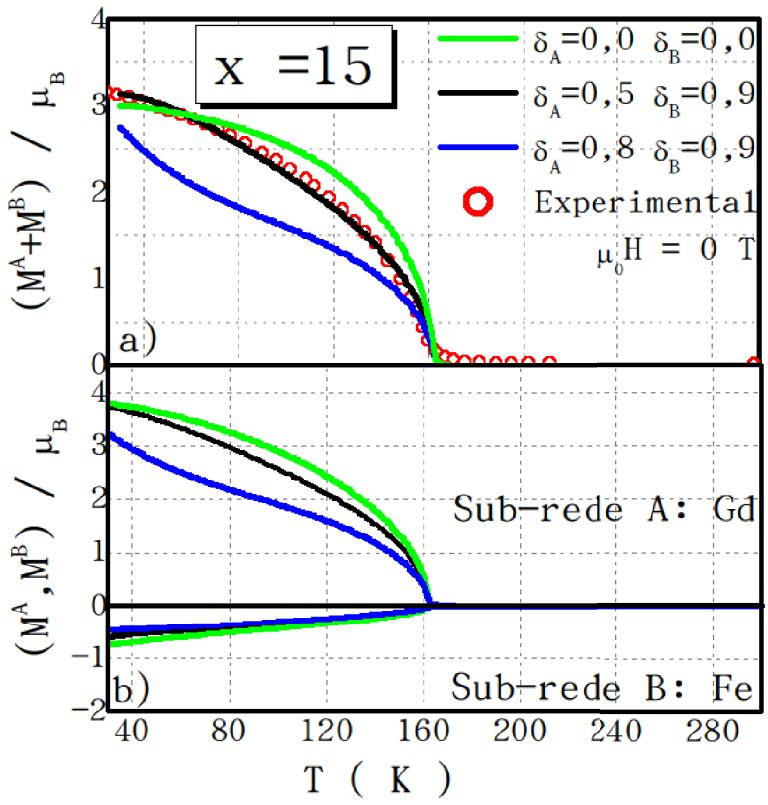
Legenda: Interações de troca intra e inter-sub-redes para as diferentes concentrações de Fe (x)
Fonte: O autor, 2024.

A Tabela 2 mostra os valores das interações de troca renormalizadas intra-sub-redes e inter-sub-redes; as sub-redes se acoplam de forma antiferromagnética. Os parâmetros de flutuação nas interações de troca são escolhidos a partir perfil de magnetização contra temperatura para a fase cristalina, ou seja, quando $\delta = 0$.

O sistema ferrimagnético pode apresentar diversos perfis para magnetizações como funções de temperatura e campo magnético aplicado, conforme os parâmetros do modelo (Handrich, 1969). Primeiramente, os parâmetros de amorfização foram tomados como nulos para simular a fase cristalina. Em seguida, os cálculos foram ajustados aos dados experimentais através dos parâmetros do modelo, o que possibilitou investigar a influência da amorfização nos resultados em cada sub-rede(Freitas *et al.*, 2021).

A Fig. 13a mostra a magnetização resultante e a Fig. 13b a magnetização de cada sub-rede *vs.* temperatura para $Gd_{55}Fe_{15}Al_{30}$ ($x = 15$) calculadas para $H = 0\,T$. As linhas verdes, pretas e azuis representam os resultados para $(\delta_A, \delta_B) = (0,0; 0,0)$, $(0,5; 0,9)$ e $(0,8; 0,9)$, respectivamente. Os círculos vermelhos são os dados experimentais (Yuan; Li; Shen, 2012). A saturação de magnetização para cada sub-rede atinge os valores esperados, $0,55g^AJ^A = 3,8$ para Gd e $0,15g^BJ^B = 0,8$ para Fe. Uma boa concordância entre os dados experimentais e o resultado representado pela linha preta foi alcançada. A transição de fase ferrimagnética ocorre à temperatura $T_N = 160K$

Figura 13 - Magnetização do composto $Gd_{55}Fe_{15}Al_{30}$ e a influência da amorfização



Legenda: M vs. T para $x = 15$ e $H = 0T$: (a) Magnetização total e (b) Magnetização de cada sub-rede Gd,a e Fe,b. e a influência do termo de anisotropia. As linhas contínuas representam os resultados teóricos e os círculos, os dados experimentais.

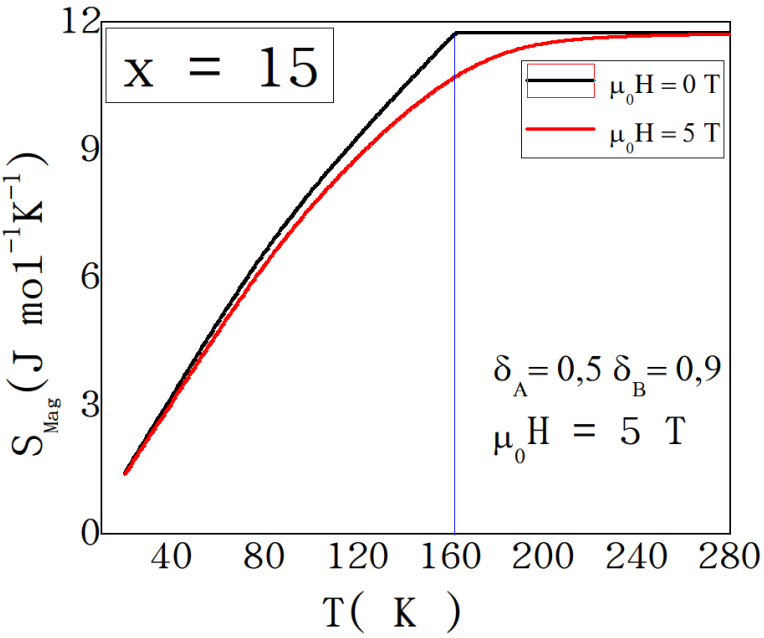
Fonte: O autor, 2024.

O aumento no parâmetro de amorfização provoca uma diminuição na magnetização resultante para $(\delta_A, \delta_B) = (0,8; 0,9)$ onde é evidenciado uma mudança na concavidade entre 50 e 100 K. Essa variação é causada principalmente pela amorfização da sub-rede Gd, como podemos ver nas curvas azuis das sub-redes na figura 1(b). Como o Gd apresenta um valor maior para a magnetização de saturação, a influência de δ na sua sub-rede é maior que na do Fe. Uma maior saturação reflete uma maior concavidade entre o seu valor e T_C, o δ não influencia nesses limites, mas na concavidade. Este fato é um dos motivos para manter o δ_B fixo, variando apenas a flutuação na sub-rede A. A maior compatibilidade entre os dados experimentais (Yuan; Li; Shen, 2012) e os resultados teóricos foi obtida pelo conjunto $(\delta_A, \delta_B) = (0,5; 0,9)$.

A Figura (14) apresenta os resultados da entropia magnética em função da temperatura para o amorfo ferrimagnético $Gd_{55}Fe_{15}Al_{30}$, (x = 15), considerando diferentes valores de campo magnético externo, $\mu_0 = 0\,\mathrm{T}$ (representado em preto) a $\mu_0 = 5\,\mathrm{T}$ (linha vermelha). Estes resultados foram obtidos utilizando a Equação (50), na qual a função partição é calculada com o argumento x, conforme definido pela relação (134). Os parâme-

tros de amorfização adotados foram $(\delta_A, \delta_B) = (0,5; 0,9)$, consistentes com os utilizados na magnetização conforme mostrado na Figura (13), como esperado, a maior diferença entre as curvas ocorre no entorno da temperatura de transição magnética, cerca de 160 K.

Figura 14 - Entropia do composto $Gd_{55}Fe_{15}Al_{30}$ numa variação de campo magnético $\mu_0 H$=5T

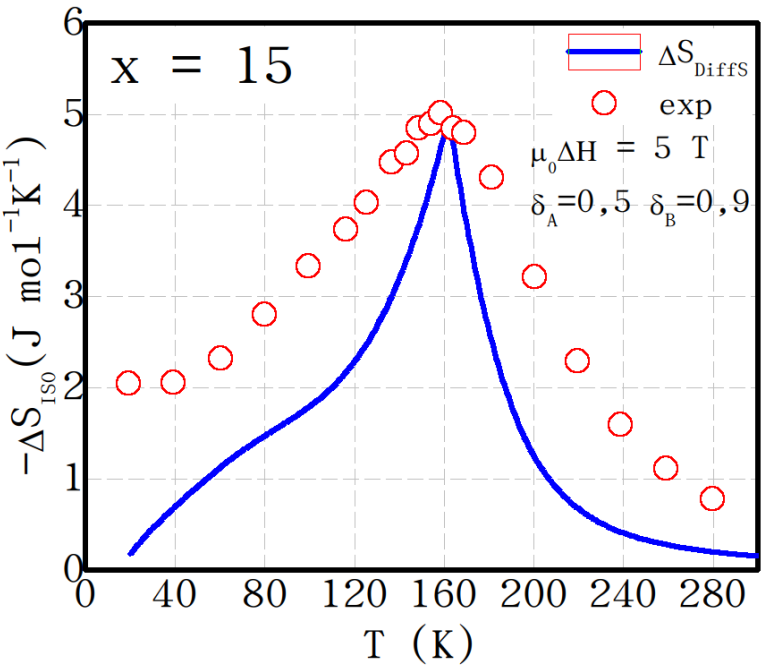


Legenda: S vs. T para 15% de Fe sob a variação de 5T. A curva preta representa a entropia sem numa região sem campo magnético aplicado enquanto a vermelha este campo vale 5T.

Fonte: O autor, 2024.

A variação isotérmica da entropia foi calculada graficamente a partir dos resultados da figura (14). A figura (15) mostra esses resultados para ΔS_{iso} *Vs.* temperatura, a linha sólida representa os cálculos teóricos sob a variação $\mu_0 \Delta H = 5T$ (preto) enquanto os círculos vermelhos representam os dados experimentais (Yuan; Li; Shen, 2012). A temperatura de ordenamento magnético marcam os valores máximos de ΔS_{iso}.

Figura 15 - Variação isotérmica da entropia calculada através dos resultados da figura(14)



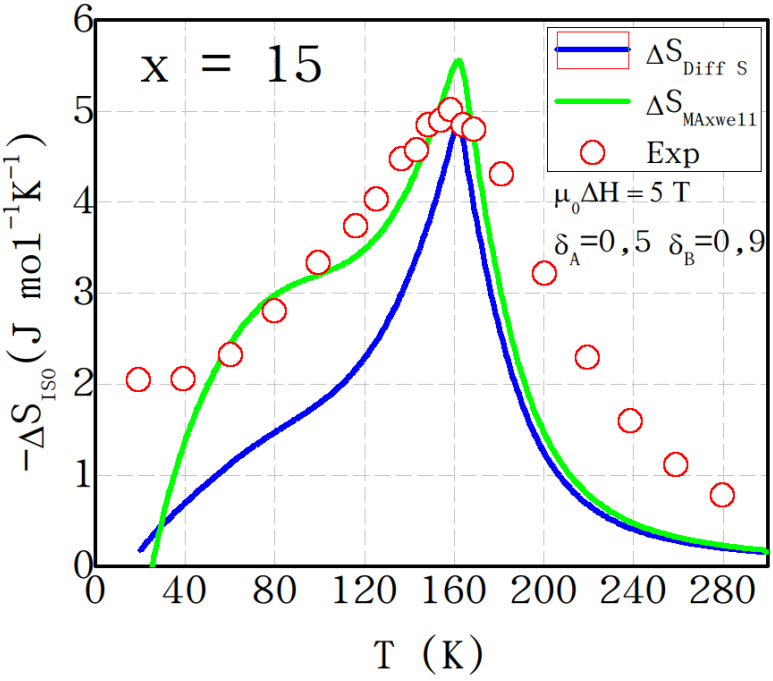
Legenda: Δ_{iso} vs. T para 15% de Fe sob a variação de 5T. As linhas representam os resultados teóricos e os círculos, os dados experimentais(Yuan; Li; Shen, 2012).

Fonte: O autor, 2024.

Uma maneira alternativa para calcular ΔS_{iso} é utilizar a relação de Maxwell, dada pela equação (11). Neste estudo, conduzimos uma análise comparativa entre os dois métodos para se calcular a ΔS_{iso}. Ambos resultados teóricos estão representados na Figura (16), na qual é possível visualizar os perfis de cada um e compará-los com os dados experimentais.

Com base na análise da Figura (16), observamos que o resultado calculado pelo método de Maxwell demonstrou uma concordância mais consistente com os dados experimentais (Yuan; Li; Shen, 2012). Embora ambos os métodos compartilhem a mesma temperatura de transição de fase ferrimagnética, uma disparidade é observada nas temperaturas mais baixas. São métodos computacionais distintos; por isso, podem apresentar tais diferenças, apesar de serem aplicados para o cálculo de uma mesma grandeza. Diante desse cenário, optaremos por prosseguir, a partir deste ponto, apresentando os resultados da diferença isotérmica de entropia utilizando a relação de Maxwell. Essa abordagem visa assegurar uma concordância mais robusta com os dados experimentais, especialmente nas condições de baixas temperaturas.

Figura 16 - Resultados teóricos e dados experimentais de ΔS_{iso} *Vs.* (T) para o amorfo $Gd_{55}Fe_{15}Al_{30}$

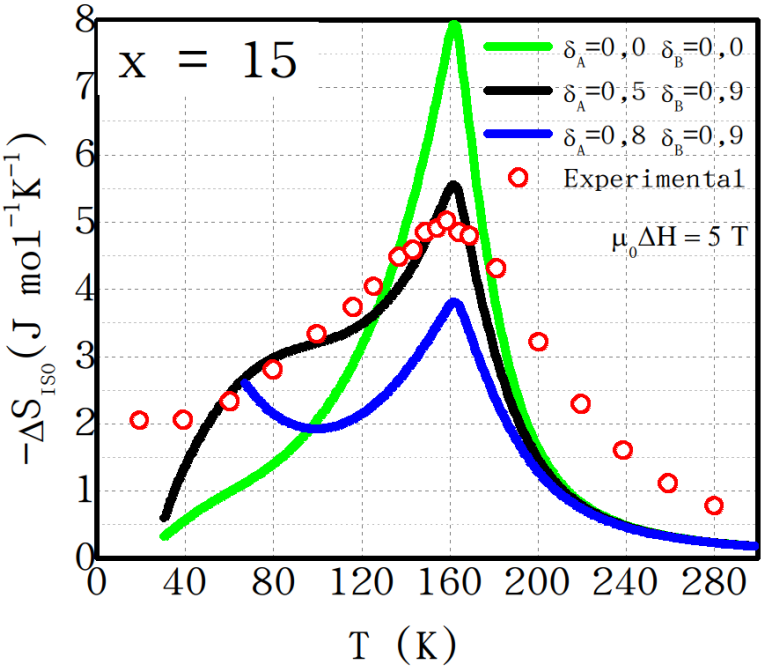


Legenda: Δ_{iso} vs. T para x=15 e $\mu_0 \Delta H = 5T$. As linhas representam os resultados teóricos, onde ΔS_{DiffS} são os resultados calculados pela relação (50) (em azul) e $\Delta S_{Maxwell}$ são obtidos pela relação de Maxwell, equação (11). (em Verde). Os círculos vermelhos representam os dados experimentais(Yuan; Li; Shen, 2012).

Fonte: O autor, 2024.

A Figura (17) mostra o ΔS_{iso} *vs.* T para $Gd_{55}Fe_{15}Al_{30}$ calculado para $\Delta H = 5$ T. As linhas verdes, pretas e azuis representam os resultados para $(\delta_a, \delta_b) = (0,0; 0,0)$, $(0,5; 0,9)$ e $(0,8; 0,9)$, respectivamente. Os círculos vermelhos são os dados experimentais (Yuan; Li; Shen, 2012). Como esperado através da relação de Maxwell, relação (1.11), os resultados ΔS_{iso} refletem o comportamento das curvas observadas na figura (13(a)). As transições magnéticas são da fase ferrimagnética para a paramagnética com a mesma temperatura de Néel para todos os parâmetros. Os valores máximos ocorrem nas temperaturas $T_N = 160$ K. As inversões das concavidades observadas na figura (13(a)) refletem nos comportamentos de ΔS_{iso} na faixa entre 50 K e 100 K.

Figura 17 - ΔS_{iso} *vs.* (T) para o amorfo $Gd_{55}Fe_{15}Al_{30}$ para alguns valores do parâmetro δ



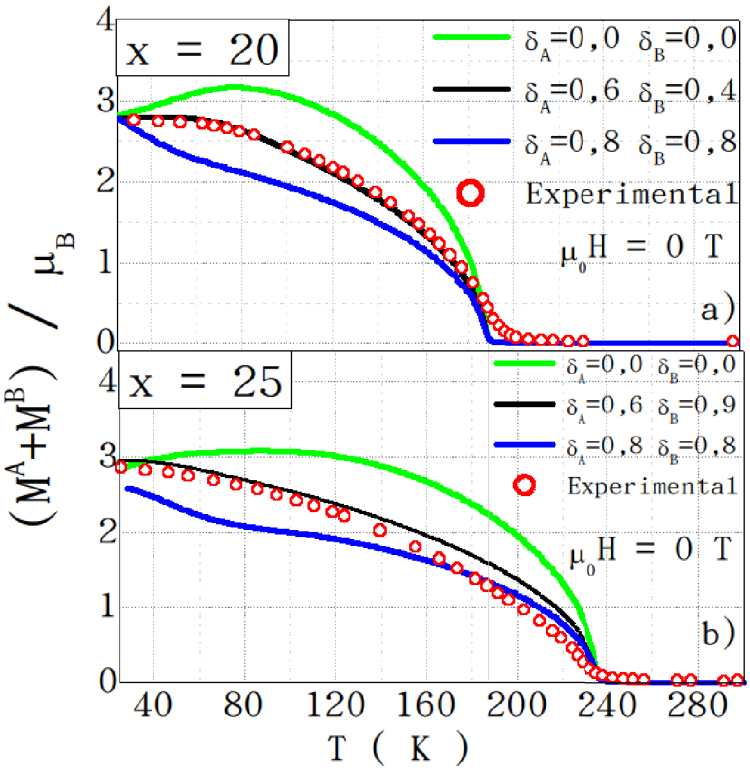
Legenda: Δ_{iso} vs. T para 15% de Fe sob a variação de 5T. As linhas representam os resultados teóricos e os círculos, os dados experimentais(Yuan; Li; Shen, 2012).

Fonte: O autor, 2024.

As magnetizações resultantes *vs.* temperatura sem a aplicação do campo magnético para $Gd_{55}Fe_{20}Al_{25}$ e $Gd_{55}Fe_{25}Al_{20}$ são mostradas nas figuras (18(a)) e (18(b)), respectivamente. As linhas sólidas são os resultados teóricos, onde a) são aqueles obtidos para $x = 20$ e b) para $x = 25$. Cada cor representa um par de valores de δ (dados na figura), um para cada sub-rede. Os círculos representam os dados experimentais (Yuan; Li; Shen, 2012). As transições de fase magnética ocorrem em $T_N = 190\ K$ e $T_N = 230\ K$ para 20 e 25, respectivamente. Ou seja, T_N aumenta com a concentração de x.

Para $\delta_a = \delta_b = 0.0$, fase cristalina de $x = 20$, a magnetização cresce até 75 K e depois diminui para T_N, com mostra a figura (18(a)), comportamento típico de um material ferrimagnético. Podemos observar uma inversão da derivada em 75 K. Para o conjunto $(\delta_a, \delta_b) = (0,6; 0,4)$, representado pela linha preta, o comportamento dos resultados descrito acima não exite mais, o perfil apresentado é usualmente observado nos ferromagnetos com transições de fase de segunda ordem.

Figura 18 - Magnetização total para os materiais amorfos: (a) $Gd_{55}Fe_{20}Al_{25}$ e (b) $Gd_{55}Fe_{25}Al_{20}$



Legenda: Magnetização das sub-redes A e B como função da temperatura para x=20 e x=25 sem aplicação do campo magnético. As linhas sólidas são resultados teóricos e os círculos, dados experimentais(Yuan; Li; Shen, 2012).

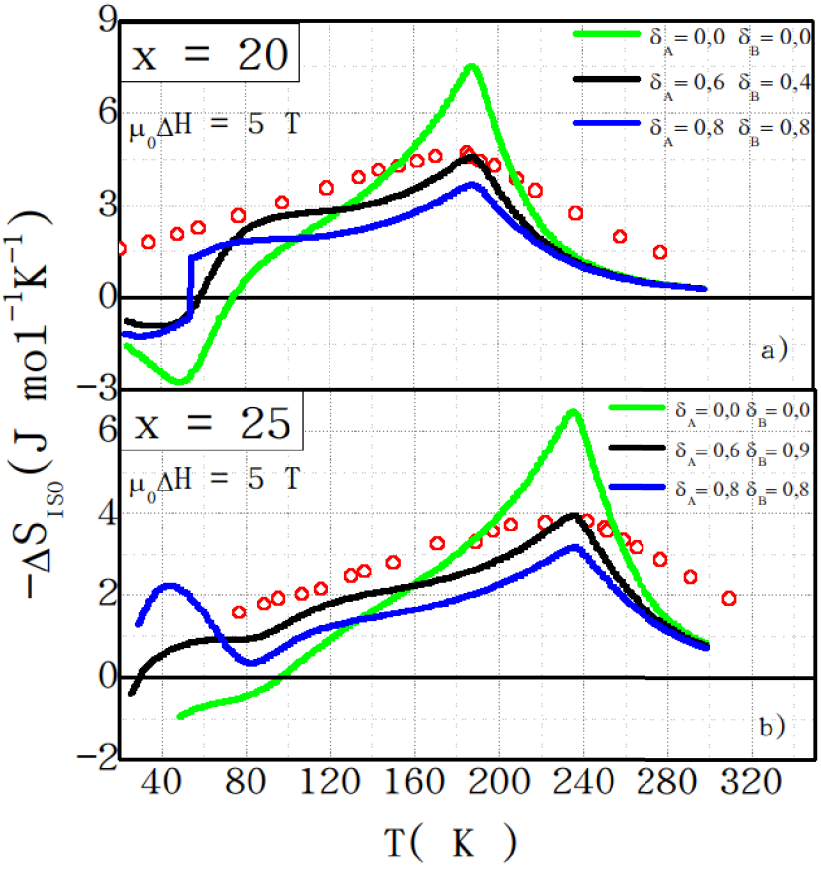
Fonte: O autor, 2024.

O mesmo acontece para a concentração $x = 25$, sem um pico assinalado, contudo com o conjunto $(\delta_a, \delta_b) = (0,6; 0,9)$, representado também pela linha preta. Em ambas concentrações, é novamente observado as mudanças nas concavidades para o conjunto $(\delta_a, \delta_b) = (0,8; 0,8)$. Os resultados que melhores se ajustam aos experimentais (Yuan; Li; Shen, 2012) são os representados pelas linhas pretas.

ΔS_{iso} *vs.* T para $Gd_{55}Fe_{20}Al_{25}$ e $Gd_{55}Fe_{25}Al_{20}$ sob a variação do campo magnético de 5 T são mostradas na figura (19). As linhas sólidas são os resultados teóricos, onde (19(a)) são aqueles obtidos para $x = 20$ e (19(b)) para $x = 25$. Os círculos vermelhos abertos representados os dados experimentais (Yuan; Li; Shen, 2012). Para $x = 20$, o resultado mostra o EMC-inverso com pico em 50 K na fase cristalina. Comportamento refletido pelo perfil apresentado na figura (18)(a)) para o $Gd_{55}Fe_{20}Al_{25}$ na fase cristalina. Este comportamento é comum em sistemas ferrimagnéticos(Oliveira; Ranke, 2010), onde a magnetização em função da temperatura tem o comportamento da curva verde da figura (19(a)). À medida que o sistema sofre amorfização, com o aumento dos parâmetros (δ_a, δ_b), o i EMC-inverso diminui. Para $x = 25$, a amorfização leva a um vale em 75 K e um pico

em 50 K, além da transição ferrimagnética nos resultados ΔS_{iso}

Figura 19 - Resultados de ΔS_{iso} *vs.* T para x=20 e x=25



Legenda: As linhas sólidas representam os resultados e os símbolos, os dados experimentais(Yuan; Li; Shen, 2012).

Fonte: O autor, 2024.

Os valores dos picos (ΔS_{iso}^{max}), a faixa de temperatura δ_{FWHM} e T_N as três concentrações são mostrados na tabela (3). Ela também mostra os valores da capacidade refrigerante calculados pelo segundo método apresentado no apêndice (C). Os valores de C_R foram obtidos utilizando os parâmetros usados na obtenção dos resultados representados pelas linhas pretas das figuras (17 e 19). Podemos observar como a dopagem com Fe influencia estes valores, o maior valor obtido foi para $x = 20$, 713 Jkg^{-1}. Esta dependência dos valores de C_R também é observada nos dados experimentais (RC_{exp}) (Yuan; Li; Shen, 2012). Só para efeitos de comparação, V. Provenzano *et al.*(Provenzano; Shapiro; Shull, 2004) encontrou para $Gd_5Si_2Ge_2$ o valor 305 Jkg^{-1} na faixa $270 - 300$ K para $\Delta H = 5$ T.

Podemos observar como a razão Fe/Al na série amorfa $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$ pode influenciar a caracterização do EMC através da análise dos resultados obtidos. O coeficiente de resfriamento (C_R) varia significativamente com cada concentração, alcançando seu valor

máximo para $x = 20$. Apesar de não apresentar o pico mais alto de entropia de magnetocalórica (ΔS_{iso}), a faixa de largura a meia altura (δT_{TMDs}) para essa concentração é a mais ampla entre todas as concentrações. As previsões acerca do C_R são cruciais para identificar os melhores candidatos para refrigeração magnética, tanto em temperatura ambiente quanto em baixas temperaturas.

Tabela 3 - Resumo dos resultados teóricos obtidos para o composto $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$ em suas diferentes concentrações de Fe, x

x	$\Delta S_{\text{iso}}^{max}((J/mol.K))$	$T_{xx}(K)$	$C_{R\text{modelo}}(J./Kg)$	$C_{R\text{experimental}}(J./Kg)$	$T_{\text{N}}(K)$
15	5,5	113	621	714	160
20	5,0	142	713	868	190
25	4,4	137	643	811	230

Legenda: Principais informações associadas ao EMC do composto $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$ tais como, ΔS_{iso}, Capacidade refrigerante C_R, e temperatura crítica Tn para as concentrações em estudo, com Δ_H=5T.

Fonte: O autor, 2024.

Além disso, observamos como o parâmetro de amorfização afeta as magnetizações em função da temperatura para as três concentrações, influenciando diretamente as curvas de ΔS_{iso}. Mudanças nos perfis dessas funções surgem conforme variamos o parâmetro de amorfização δ, resultando em comportamentos interessantes que afetam os resultados do EMC desses materiais. Os resultados teóricos são consistentes com os dados experimentais, embora em algumas faixas de temperatura possam surgir diferenças notáveis. Essas discrepâncias são mais evidentes nos resultados de ΔS_{iso}.

Uma proposta para resolver essas divergências é incorporar ao modelo um parâmetro de flutuação dependente da temperatura e/ou do campo magnético externo, o que poderia fornecer uma melhor correspondência entre os resultados teóricos e experimentais.

5.3 **Metais amorfos formados pela série Er_xFe_{100-x}.**

As ligas cristalinas formadas pela série Er_xFe_{100-x} exibem quatro fases distintas, cuja determinação está relacionada, entre outros fatores, à concentração de ferro na rede (Buschow; van der Goot, 1969). Em outras palavras, variações na concentração de Fe na faixa de $8,5\%$ a $21,5\%$ revelam quatro fases estruturais distintas, conferindo a esses materiais uma característica especial tanto em termos morfológicos quanto estruturais. A natureza da estrutura tem impacto direto nas propriedades magnéticas desses materiais. Diante disso, surge a seguinte indagação: como se comporta o magnetismo nos equivalentes amorfos ao longo dessa gama de concentração de Fe?

Nesta seção, investigamos os comportamentos magnéticos e termodinâmicos dos metais amorfos formados da série Er_xFe_{100-x}, com valores de x variando entre $8,5$ e $21,5$. Com base nos relatos experimentais de J. Benjelloun e colaboradores (Benjelloun *et al.*, 1999), essas ligas amorfas demonstram ser ferrimagnéticas, apresentando características magnéticas e termodinâmicas interessantes para a compreensão do (EMC). Além disso, as transições magnéticas ocorrem na faixa de temperatura entre $257\ K$ e $340\ K$, abrangendo a temperatura ambiente. Esse dado assume relevância sob a perspectiva da tecnologia de refrigeração.

Para a investigação do ferrimagnetismo e do EMC, empregamos a metodologia delineada na seção 4.2, que se baseia no modelo HPZ detalhado na seção 3.3. A escolha desse método se justifica pelo fato de o érbio (Er) apresentar interação spin-órbita, e, de modo geral, as ligas cristalinas formadas com esse elemento manifestam uma influência significativa do campo elétrico cristalino. No que diz respeito à descrição magnética, adotamos o modelo de sub-redes, consistindo em uma sub-rede composta pelos spins do Er e outra pelos spins do Fe. A contribuição do Fe ao magnetismo das ligas amorfas estudadas é tratada como localizada, conforme discutido em (Buschow; van der Goot, 1969).

Os parâmetros do modelo utilizados nas simulações numéricas para o cálculo das grandezas são derivados das equações (142) e (143). Entre esses parâmetros, os fixos em todas as simulações são os iônicos, representados por $g = 6/5$ e $J = 15/2$ para o Er. A saturação do Fe, conforme reportado em (Benjelloun *et al.*, 1999; Itri; Lassri; El Yamani, 1999), foi estabelecida em $2\ \mu_B$, utilizando $J = 3/2$. Com base nessa saturação, calculamos um g efetivo com o valor $4/3$ para o Fe. As constantes de troca e da anisotropia, assim como o ângulo da distribuição dos momentos e as concentrações dos íons nas sub-redes, variam em função do valor de x.

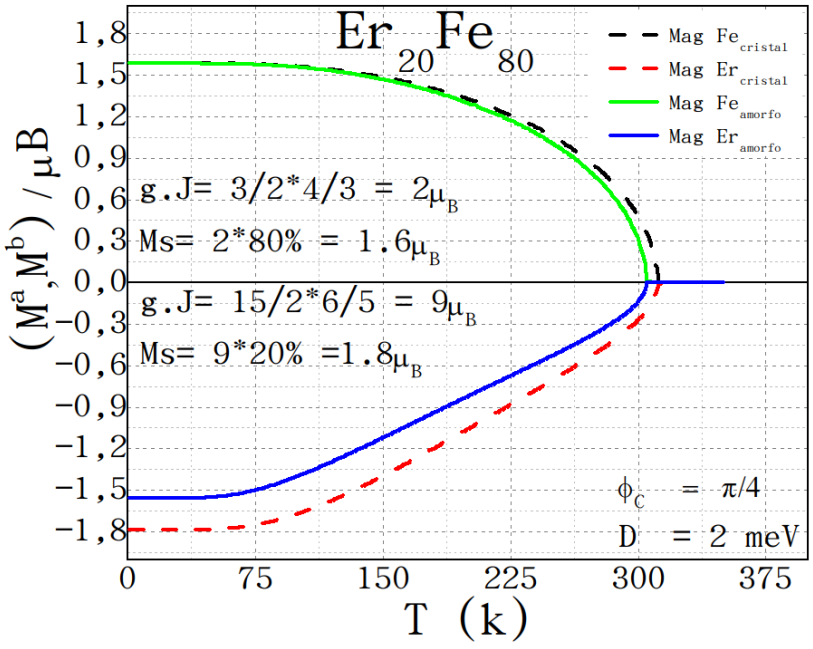
Para cada valor de x, conduzimos um estudo sistemático das magnetizações das sub-redes e da magnetização total como funções da temperatura e do campo magnético aplicado. Essa análise foi realizada mantendo as constantes de troca fixas, enquanto variamos os parâmetros ϕ_c e D de forma isolada. Esse enfoque proporciona uma compreensão abrangente dos comportamentos magnéticos dessas ligas amorfas em diferentes condições.

Começamos apresentando os resultados referentes ao metal amorfo $Er_{20}Fe_{80}$, nos quais os dados experimentais para a magnetização total foram extraídos da fonte (Itri; Lassri; El Yamani, 1999). Em seguida, expomos os resultados para outras concentrações, os quais foram confrontados com os dados experimentais mencionados em (Benjelloun *et al.*, 1999). A Figura (20) ilustra a magnetização das sub-redes em função da temperatura para o $Er_{20}Fe_{80}$, sem a influência de um campo magnético externo. As linhas sólidas, verde e azul, representam os resultados para as sub-redes do Fe e do Er, respectivamente.

As linhas tracejadas, por sua vez, representam os resultados para as sub-redes do $Er_{20}Fe_{80}$ na fase cristalina, calculados sem a influência do campo elétrico cristalino.

Os valores atribuídos às constantes de troca são $\lambda^{FeFe} = 0,85$ meV, $\lambda^{ErEr} = 11,50$ meV e $\lambda^{ErFe} = -8,00$ meV. Esses parâmetros foram escolhidos com base na temperatura de transição ferrimagnética de 300 K, conforme reportado experimentalmente em (Itri; Lassri; El Yamani, 1999). Essa escolha visa proporcionar uma coerência direta com as condições observadas na transição de fase. Além disso, os valores escolhidos para a anisotropia, $D = 2$ meV, e para o ângulo cônico, $\phi_c = \pi/4$, são consistentes para ambas as sub-redes. Essa decisão foi tomada com base na concordância entre os resultados teóricos e os dados experimentais (Itri; Lassri; El Yamani, 1999) da magnetização resultante em função da temperatura.

Figura 20 - Magnetização para as sub-redes *versus* a temperatura do $Er_{20}Fe_{80}$ sem a presença do campo magnético externo



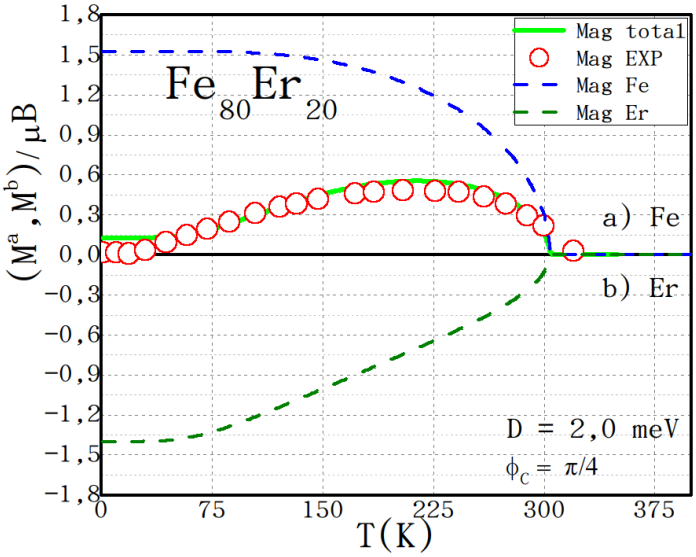
Legenda: As linhas verde e azul representam os resultados para as sub-redes do Fe e Er, respectivamente.
Fonte: O autor, 2024.

As saturações para $D = \phi_C = 0$ em cada sub-rede são de $1,8\ \mu_B$ para o Er e $1,6\ \mu_B$ para o Fe, alinhando-se com as concentrações de Er ($p = x/100 = 0,2$) e Fe ($q = 0,8$). A influência da anisotropia é mais pronunciada na sub-rede do Er, conforme evidenciado na figura. Enquanto a saturação do Fe é praticamente mantida, a do Er diminui. Isso significa que os parâmetros D e ϕ_c associados ao modelo HPZ exercem uma influência mais significativa na sub-rede do Er, o que está em consonância com a marcante influência da anisotropia magnetocristalina nos compostos cristalinos contendo Er (Ranke *et al.*, 2001).

A Figura (21) apresenta a magnetização resultante em função da temperatura para o $Er_{20}Fe_{80}$ na ausência de campo externo. Os resultados foram derivados utilizando os mesmos parâmetros da Figura (20). As linhas tracejadas representam as magnetizações das sub-redes do Fe (azul) e do Er (verde) de forma separada. A linha verde reflete a magnetização resultante, enquanto os círculos vermelhos indicam os dados experimentais (Itri; Lassri; El Yamani, 1999).

Observa-se que a magnetização resultante é praticamente nula a $T = 0$ K, aumentando gradualmente até atingir o valor máximo em torno de 200 K. Posteriormente, ocorre uma diminuição até a temperatura de transição ferrimagnética ($T_N = 300$ K), marcando a transição da fase ferrimagnética para a paramagnética. Este comportamento é típico em sistemas ferrimagnéticos e está conforme um dos perfis usualmente observados nesses sistemas.

Figura 21 - Magnetização resultante *vs.* a temperatura para o $Er_{20}Fe_{80}$ para $\mu_0 H = 0$

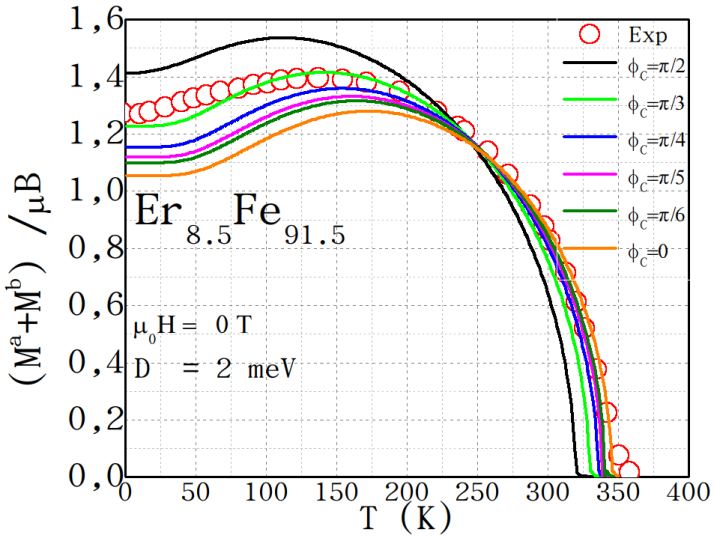


Legenda: A linha verde representa a magnetização resultante, e os círculos vermelhos, os dados experimentais (Itri; Lassri; El Yamani, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

A Figura (22) exibe a magnetização resultante em função da temperatura para o $Er_{8,5}Fe_{91,5}$, calculada para diversos valores dos ângulos cônicos (ϕ_c), mantendo a anisotropia constante em $D = 2,0$ meV e sem a presença de um campo magnético externo. As constantes de troca adotadas para essa concentração foram: $\lambda^{FeFe} = 0,55$ meV, $\lambda^{ErEr} = 12,50$ meV e $\lambda^{ErFe} = -10,00$ meV. A temperatura de transição magnética, experimentalmente reportada, é de 340 K (Benjelloun *et al.*, 1999).

Figura 22 - M(T) para o $Er_{8,5}Fe_{91,5}$, calculada para uma série de valores de ϕ_C e $\mu_0 H = 0$



Legenda: As linhas sólidas representam os resultados, e os círculos vermelhos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

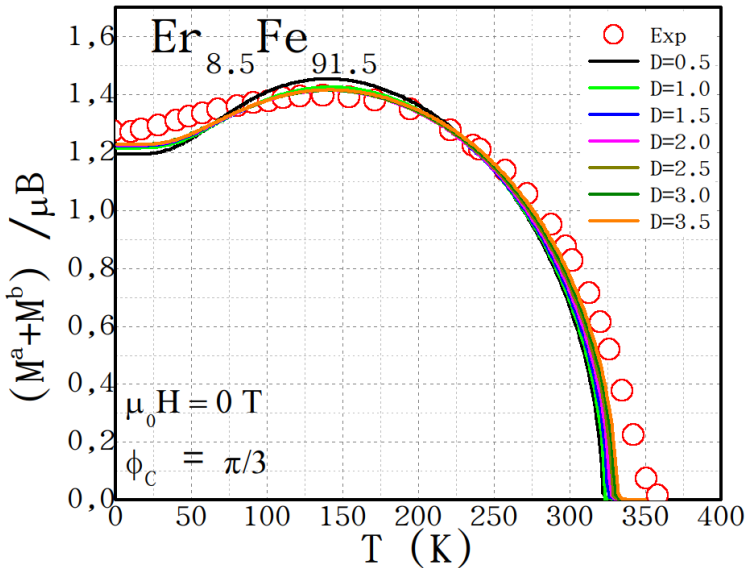
O propósito deste cálculo é analisar a influência da distribuição aleatória dos momentos em torno de ϕ_c na função $M(T)$. Na fase cristalina, linha laranja ($\phi_C = 0$), o valor teórico da saturação, sem a anisotropia causada pelo campo elétrico cristalino (CEF), é $M_S = (0,915) \cdot M_S^{Fe} - (0,085) \cdot M_S^{Er} = 1,0\ \mu_B$. Os resultados mostram como o parâmetro ϕ_c aumenta o valor dessa saturação, visto que a sub-rede do Er é mais afetada do que a do Fe, reduzindo a diferença entre as saturações isoladas e, por conseguinte, elevando a saturação resultante. Quanto maior o valor de ϕ_C, maior a saturação magnética.

De maneira geral, os perfis de todas as magnetizações são semelhantes, ou seja, $M(T)$ aumenta até um valor máximo e, em seguida, decresce até T_N. A concentração de Er nesta amostra amorfa é relativamente baixa, o que pode explicar essa similaridade. A principal divergência entre eles reside no aumento da saturação e na diminuição de T_N com o aumento de ϕ_C, o que, como consequência, pode resultar em um cruzamento entre as curvas. Os círculos vermelhos na figura representam os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

A magnetização resultante *vs.* temperatura para o $Er_{8,5}Fe_{91,5}$ é mostrada na figura (23), calculada para uma série de valores de anisotropia D com $\phi_C = \pi/3$, $\mu_0 H = 0\ T$ e os mesmos valores para as constantes de troca dos resultados da figura (22). As linhas sólidas sãos os resultados teóricos e os círculos vermelhos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999). A mesma discussão dos resultados anteriores pode ser aplicada aqui, mas a sensibilidade à variação de D observada é bem menor que a de ϕ_c. D afeta muito pouco a magnetização resultante, devido à baixa concentração de Er. É esperando uma influência

maior desse parâmetro a medida que aumentamos o valor da concentração x.

Figura 23 - Magnetização resultante *vs.* temperatura para o $Er_{8,5}Fe_{91,5}$ para uma série de valores de anisotropia D e $\mu_0 H = 0$

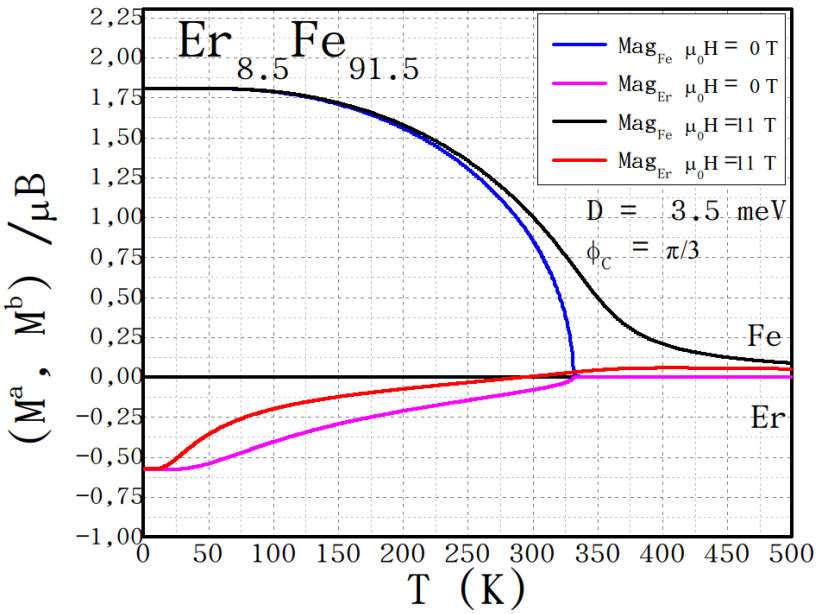


Legenda: As linhas sólidas sãos os resultados teóricos e os círculos vermelhos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

Analisando os resultados das figuras (22 e 23) e os comparando com os dados experimentais, foram escolhidos os parâmetros $\phi_c = \pi/3$ e $D = 3,5\ meV$ para o cálculo do $\Delta S_{iso}(T)$ através da relação (11). Para uma melhor discussão dos resultados, mostramos as magnetizações como funções da temperatura isoladamente calculada com esses parâmetros. A figura (24) mostra as magnetizações como funções da temperatura para as sub-redes: Fe, linha azul - $\mu_0 H = 0\ T$ e preta - $\mu_0 H = 11\ T$; Er, linha rosa - $\mu_o H = 0\ T$ e linha vermelha - $\mu_o H = 11\ T$ para o $Er_{8,5}Fe_{91,5}$.

Figura 24 - Magnetizações como funções da temperatura para as sub-redes do amorfo $Er_{8,5}Fe_{91,5}$



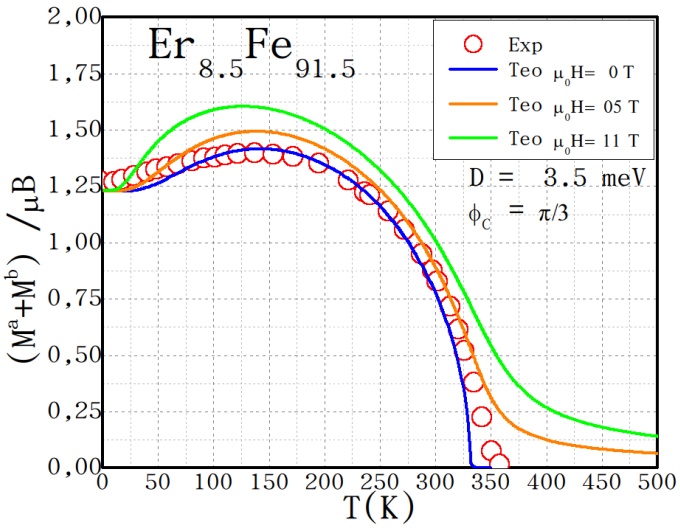
Legenda: Sub-redes: Fe (linhas azul e preta) e Er (linhas rosa e vermelha) para $\mu_o H = 0\ T$ e $\mu_0 H = 11\ T$.

Fonte: O autor, 2024.

O campo magnético exerce maior influência na sub-rede do Er, isso é devido aos parâmetros utilizados para ela. A magnetização resultante das sub-redes é mostrada na figura (25). Os círculos vermelhos representam os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999), e as linhas sólidas os resultados teóricos para $\mu_0 H = 0\ T$ (azul), $\mu_0 H = 5\ T$ (laranja) e $H = 11\ T$ (verde).

O perfil da sub-rede do Fe exibe características típicas de um ferromagneto, enquanto a magnetização do Er apresenta um comportamento atípico, resultante da influência dos parâmetros ϕ_c e D. A combinação das magnetizações individuais resulta em um perfil ferrimagnético, como mostrado na Figura (25). Nesse cenário, a magnetização total ($M(T)$) aumenta até atingir um valor máximo, em torno de 180 K, e depois diminui até T_N. Notavelmente, o valor máximo cresce com o aumento do campo magnético aplicado.

Figura 25 - A magnetização total para o sistema $Er_{8.5}Fe_{91.5}$

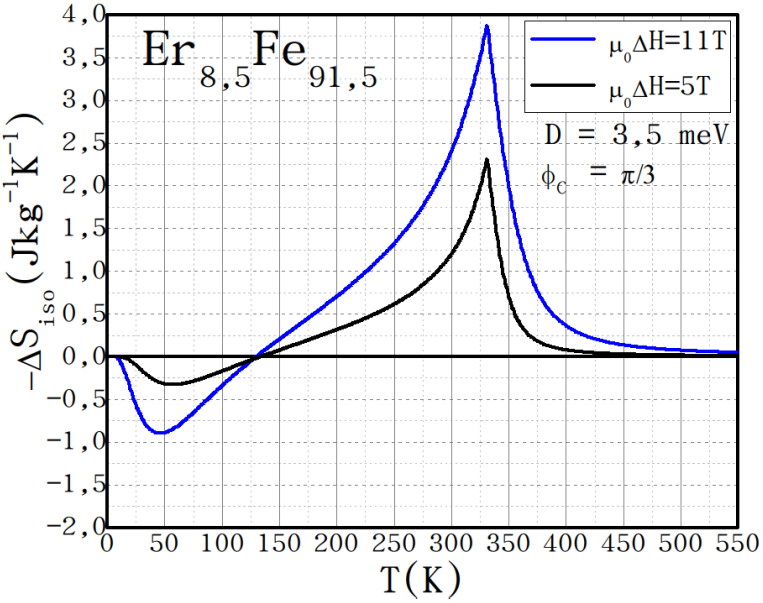


Legenda: Magnetização resultante considerando as influências da anisotropia e do ângulo cônico para o sistema $Er_{8.5}Fe_{91.5}$

Fonte: O autor, 2024.

A variação da entropia isotérmica (ΔS_{iso}) em função da temperatura é apresentada na Figura (26) para diferentes variações do campo magnético aplicado: $\mu_0 \Delta H = 11$ T (linha azul) e $\mu_0 \Delta H = 5$ T (linha preta). O efeito magnetocalórico inverso, definido na região onde ΔS_{iso} é positivo, ocorre entre 0 K e 180 K. Posteriormente, ΔS_{iso} aumenta até 340 K, onde ocorre a transição magnética.

Figura 26 - ΔS_{iso} *vs.* T para o sistema $Er_{8.5}Fe_{91.5}$



Legenda: A linha preta é o resultado para $\mu_0 \Delta H = 5\ T$ e a azul, $\mu_0 \Delta H = 11\ T$

Fonte: O autor, 2024.

A explicação para o efeito magnetocalórico inverso é sustentada pelo resultado apresentado na Figura (26), por meio da relação de Maxwell. A derivada $dM(T)/dT$ é positiva entre 0 K e 180 K, resultando em $\Delta S_{iso} > 0$ nessa faixa de temperatura.

O mesmo estudo sistemático foi estendido para outras concentrações de Er, nomeadamente $x = 10$, $x = 16,5$, $x = 21,5$, e $x = 28$, cujos parâmetros do modelo podem ser encontrados na Tabela (4). As constantes de troca correspondentes a cada valor de x estão listadas na tabela, e os valores de D e ϕ_c apresentados são aqueles escolhidos para o cálculo das variações isotérmicas das entropias magnéticas.

Tabela 4 - Interações de troca intra-sub-redes e inter-sub-redes, parâmetro de anisotropia, e a distribuição cônica dos momentos magnéticos

Composto	$\lambda^{FeFe}(meV)$	$\lambda^{ErEr}(meV)$	$\lambda^{FeEr}(meV)$	D (meV)	ϕ_c
$Er_{8,5}Fe_{91,5}$	0,55	12,5	-10	3,5	$\pi/3$
$Er_{10}Fe_{90}$	0,85	12	-8	2,0	$\pi/3$
$Er_{16,5}Fe_{83,5}$	0,85	10,5	-8	1	$\pi/3$
$Er_{21,5}Fe_{78,5}$	0,6	15,0	-8,5	3,5	$\pi/4$
$Er_{28}Fe_{72}$	0,65	7,5	-12	3,5	$\pi/4$

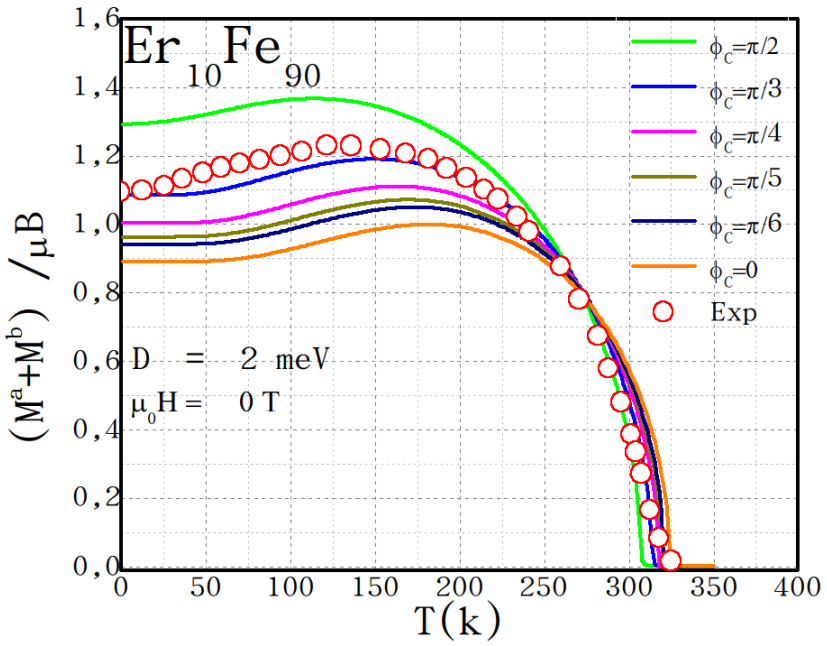
Legenda: Parâmetros de entrada para as diferentes concentrações do $Er_{100-x}Fe_x$
Fonte: O autor, 2024.

A Figura (27) apresenta a magnetização resultante em função da temperatura para o $Er_{10}Fe_{90}$, calculada para diversos valores de ϕ_c, mantendo a anisotropia constante em $D = 2,0$ meV e $\mu_0 \Delta H = 0$ T. As linhas coloridas, da laranja ($\phi_c = 0$) até a verde ($\phi_C = \pi/2$), representam os resultados, enquanto os círculos vermelhos indicam os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Nota-se um aumento sutil da influência de ϕ_c nos resultados em comparação com a concentração $x = 8,5$, uma vez que os momentos magnéticos da sub-rede do Er são mais sensíveis à distribuição cônica. As saturações variam na faixa de $0,9$ μ_B a aproximadamente $1,3$ μ_B, enquanto a transição, minimamente afetada, permanece em torno de 320 K (Benjelloun *et al.*, 1999).

A magnetização resultante *vs.* temperatura para o $Er_{10}Fe_{90}$ é mostrada na figura (28), calculada para uma série de valores de anisotropia D com $\phi_c = \pi/3$ e $\mu_0 H = 0$ T. Como no caso anterior ($x = 8,5$), os resultados são poucos afetados para o presente conjunto de valores de D com $\phi_c = \pi/3$.

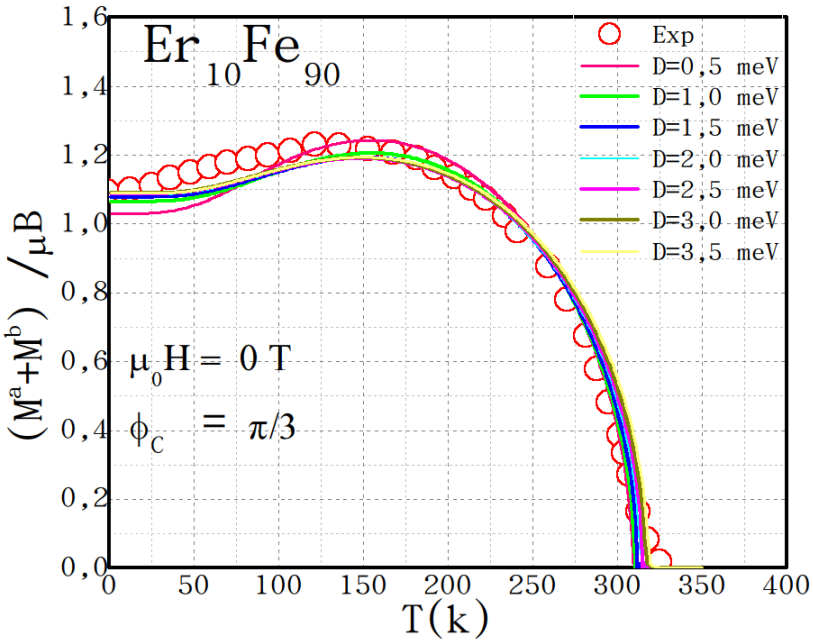
Figura 27 - Influência da distribuição cônica, sobre a magnetização do $Er_{10}Fe_{90}$



Legenda: As linhas sólidas representam os resultados para os diferentes valores de ϕ_c, e os círculos vermelhos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

Figura 28 - Influência do parâmetro D sobre o amorfo $Er_{10}Fe_{90}$



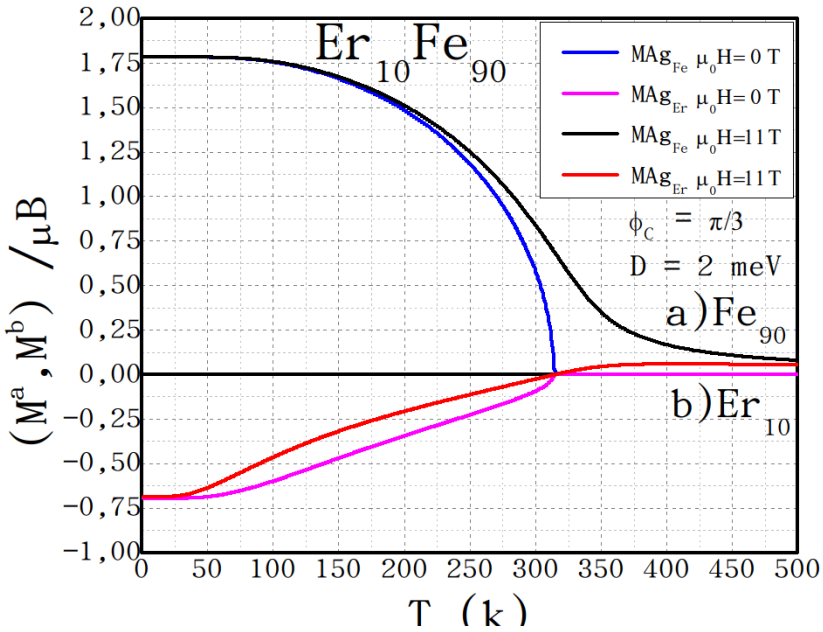
Legenda: As linhas sólidas representam os resultados para diferentes valores de D, e os círculos vermelhos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

A figura (29) mostra as magnetizações como funções da temperatura e $\mu_0 H$ para as sub-redes: Fe com $\mu_0 H = 0$ T (linha azul) e $\mu_0 H = 11$T (linha preta). Na rede do Er

temos, $\mu_0 H = 0$ T (linha rosa) e $\mu_0 H = 11$T (linha vermelha), calculadas para o $Er_{10}Fe_{90}$ com os parâmetros dados pela tabela (4).

Figura 29 - Magnetizações como funções da temperatura para as sub-redes do amorfo $Er_{10}Fe_{90}$



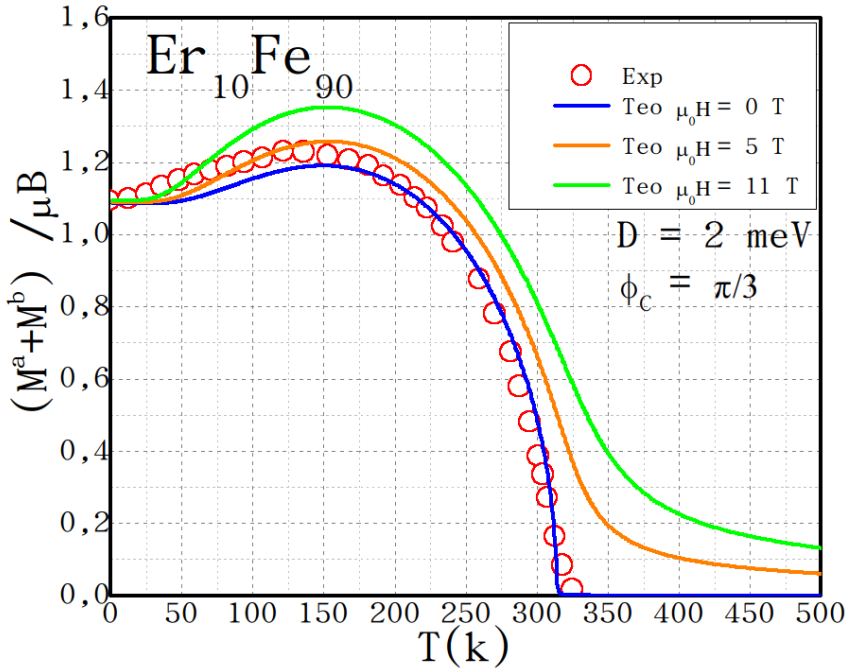
Legenda: Sub-redes: Fe (linhas azul e preta) e Er (linhas rosa e vermelha) para $\mu_0 H = 0$ T e $\mu_0 H = 11$ T.

Fonte: O autor, 2024.

A magnetização total é mostrada na figura (30). Os círculos vermelhos representam os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999) e as linhas sólidas, os resultados teóricos, em azul a $\mu_0 H$ =0T, em laranja com $\mu_0 H$ =5T e em verde com $\mu_0 H$ =11T. A escolha de D e ϕ_c foi conforme a compatibilidade entre os resultados, figuras (27 e 28) e os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

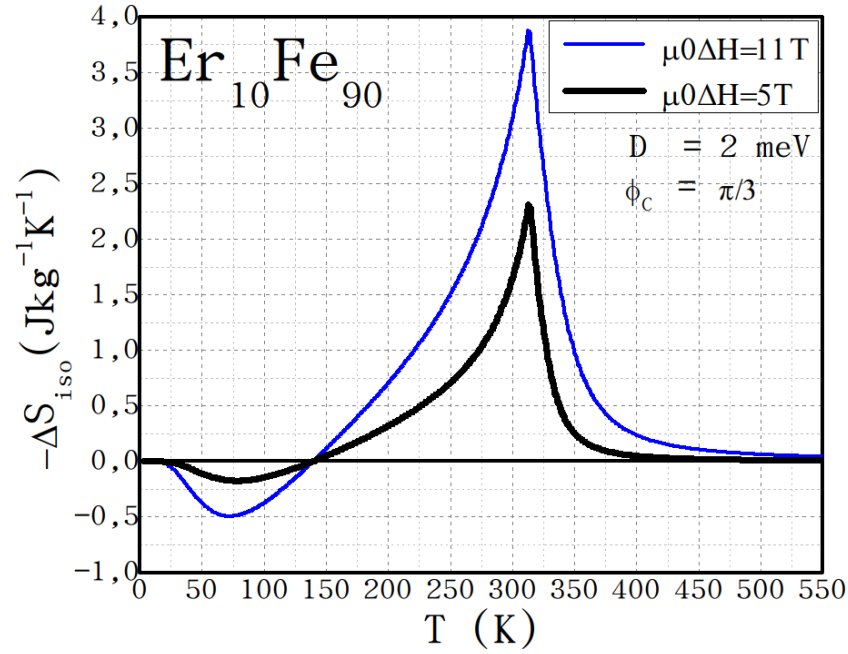
A Figura (31) ilustra a variação da entropia isotérmica (ΔS_{iso}) em função da temperatura para $\mu_0 \Delta H = 11$ T (linha azul) e $\mu_0 \Delta H = 5$ T (linha preta). O efeito magnetocalórico inverso, caracterizado pela região onde ΔS_{iso} é positivo, ocorre entre 0 K e aproximadamente 150 K. Posteriormente, ΔS_{iso} atinge seu valor máximo durante a transição magnética, que ocorre em 320 K.

Figura 30 - A magnetização total para o $Er_{10}Fe_{90}$



Legenda: Magnetização resultante considerando as influências da anisotropia e do ângulo cônico para o $Er_{10}Fe_{90}$.
Fonte: O autor, 2024.

Figura 31 - ΔS_{iso} *vs.* para o amorfo $Er_{10}Fe_{90}$

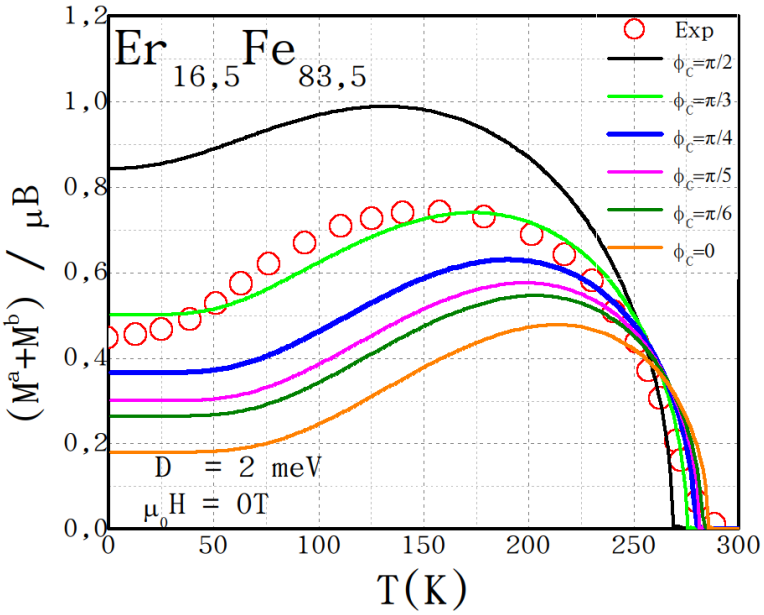


Legenda: Resultados obtidos sob $\mu_0 \Delta H = 11\ T$ (linha azul) e $\mu_0 \Delta H = 5\ T$ (linha preta).
Fonte: O autor, 2024.

A figura (32) mostra a função $M(T)$ para o $Er_{16,5}Fe_{83,5}$, calculada para uma série

de valores de ϕ_c, anisotropia fixa em $D = 2,0\ meV$ e $\mu_0 \Delta H = 0\ T$. As linhas coloridas, da laranja ($\phi_c = 0$) até a verde ($\phi_c = \pi/2$) representam resultados e os círculos vermelhos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999). Nessa concentração, é observado uma maior influência do parâmetro ϕ_c nos resultados. A temperatura onde ocorre o máximo de $M(T)$ diminui com o aumento de ϕ_c, além disso, as saturações variam na faixa entre $0,4\ \mu_B$ e $0,9\ \mu_B$ aproximadamente. A transição magnética, um pouco mais afetada, fica em torno de 285 K (Benjelloun *et al.*, 1999).

Figura 32 - Influência de ϕ_c para o amorfo $Er_{16.5}Fe_{83.5}$

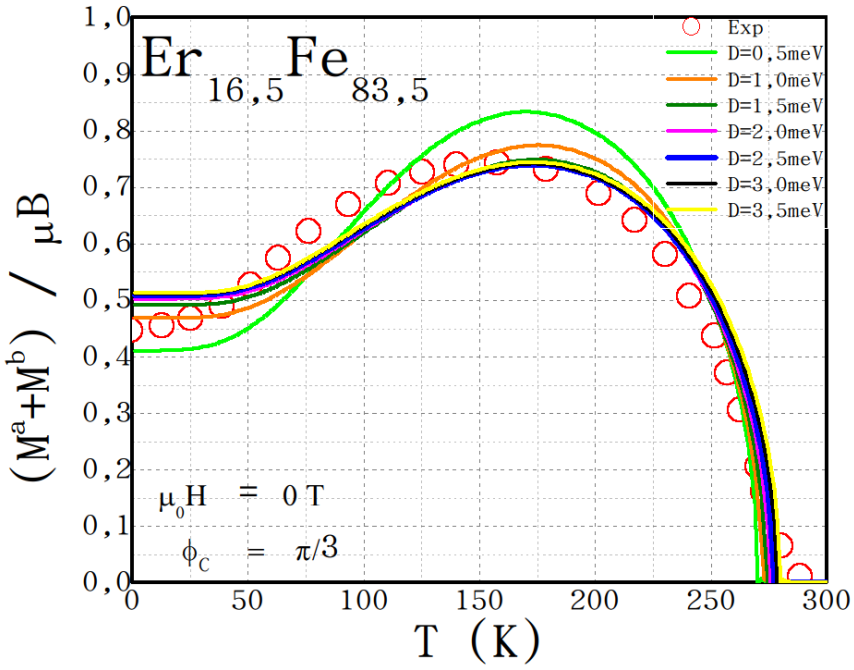


Legenda: As linhas coloridas, da laranja ($\Phi_c = 0$) até a verde ($\phi_c = \pi/2$) representam resultados teóricos e os círculos vermelhos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

A magnetização total *vs.* temperatura para o $Er_{16,5}Fe_{83,5}$ é mostrada na figura (33), calculada para uma série de valores de anisotropia D com $\phi_c = \pi/3$ e $\mu_0 H = 0\ T$. Neste caso, a influência do parâmetro D é um pouco maior que nas concentrações anteriores.

Figura 33 - Influência do parâmetro D no $Er_{16.5}Fe_{83.5}$

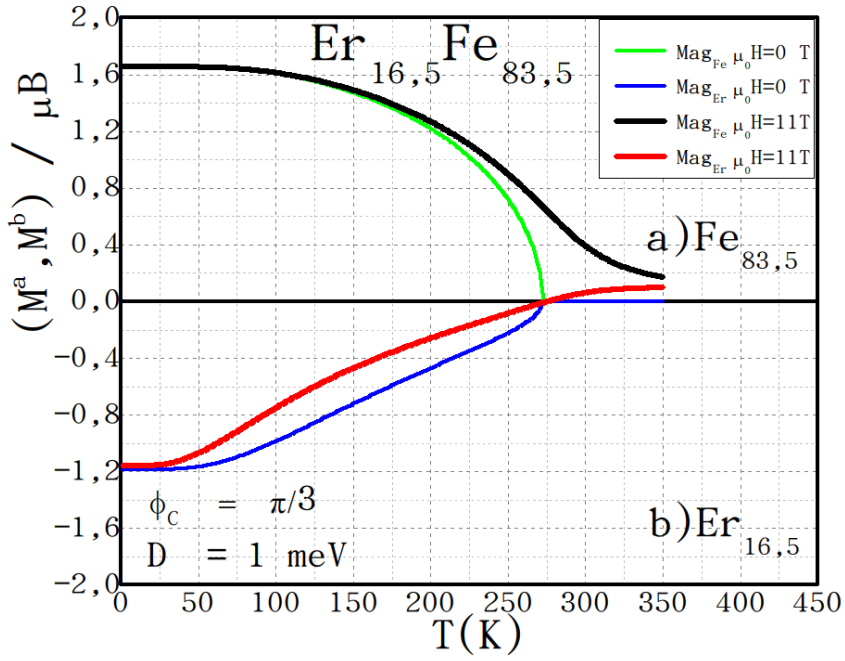


Legenda: Linhas sólidas representam os resultados para $\mu_0 H = 0\ T$ e $\phi_c = \pi/3$. Os círculos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

A figura (34) mostra M *vs.* T com $\mu_o H = 0\ T$ e com $\mu_o H = 11\ T$ para as sub-redes: Fe e Er para o $Er_{16,5}Fe_{83,5}$ calculadas com $H = 0\ T$ (linhas preta e azul) e $H = 11\ T$ (linhas verde e vermelha), e com os parâmetros dados pela tabela (4).

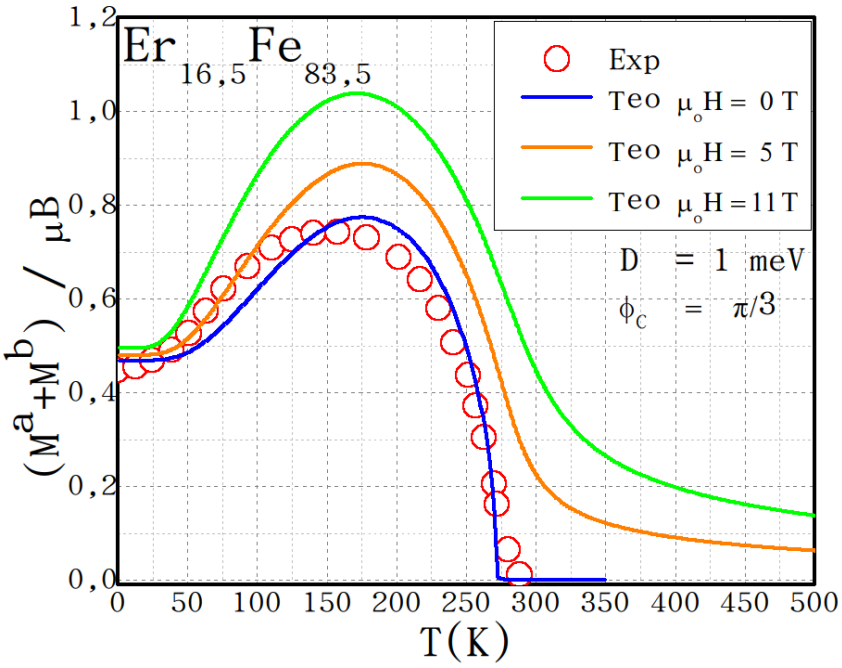
Figura 34 - M*vs*.T para as sub-redes: Fe e Er para o $Er_{16,5}Fe_{83,5}$



Legenda: $\mu_o H = 0\ T$ (linhas preta e azul) e $\mu_o H = 11\ T$ (linhas verde e vermelha).
Fonte: O autor, 2024.

A magnetização resultante das sub-redes é mostrada na figura (35). A escolha de $D = 1\ meV$ e $\phi_c = \pi/3$ foi conforme a compatibilidade entre os resultados mostrados nas figuras (33 e 34) e os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

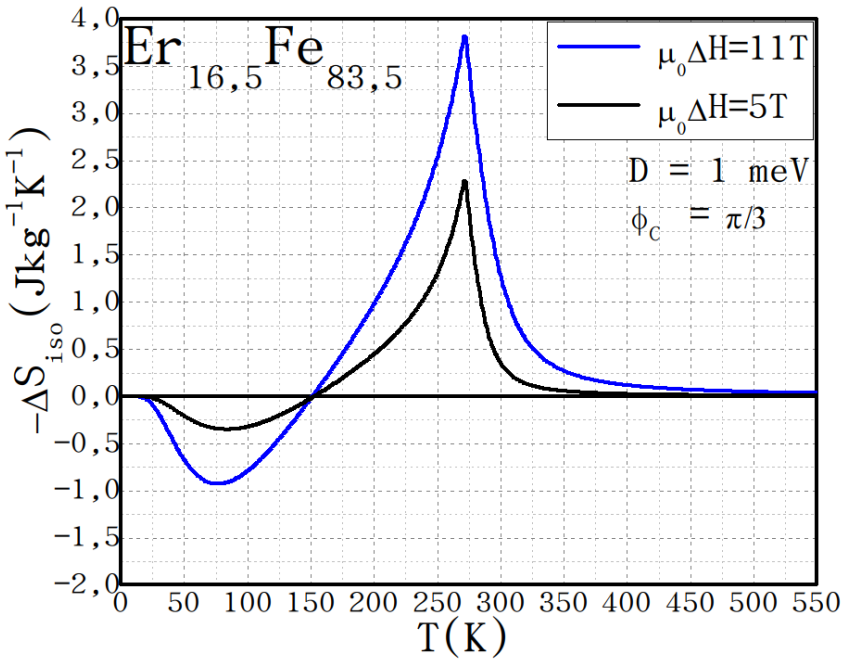
Figura 35 - Magnetização total *vs.* T para o $Er_{16,5}Fe_{83,5}$



Legenda: $\mu_0 H = 0\ T$ (linhas preta e azul) e $\mu_0 H = 11\ T$ (linhas verde e vermelha).
Fonte: O autor, 2024.

ΔS_{iso} *vs.* T é mostrado na figura (36), para $\mu_0 \Delta H = 11$ T (linha azul) e $\mu_0 \Delta H = 5$ T (linha preta). O efeito magnetocalórico inverso, definido na região onde ΔS_{iso} é positivo, ocorre entre 0 K e 225 K aproximadamente. A partir disso, ΔS_{iso} tem o seu valor máximo na transição magnética, que ocorre em 285 K.

Figura 36 - ΔS_{iso} para o composto $Er_{16.5}Fe_{83.5}$



Legenda: $H = 0\ T$ (linhas azul) e $H = 5\ T$ (linha laranja) e $H = 11\ T$ (linha verde). Os círculos vermelhos representam os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

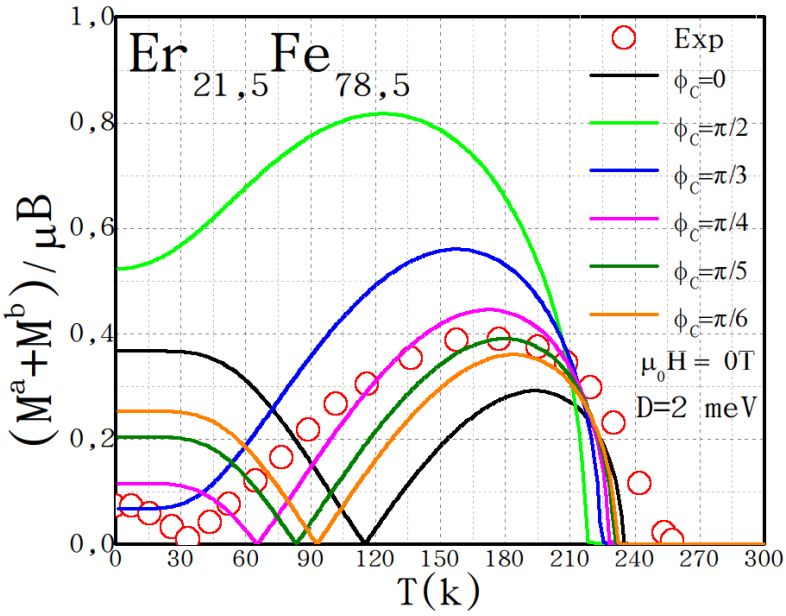
A identificação de uma temperatura de compensação possui relevância significativa em diversas aplicações tecnológicas, como em dispositivos para armazenamento de dados termomagnéticos e meios de gravação magneto-ópticos (Shieh; Kryder, 1986). Além disso, essa temperatura influencia as propriedades magnetocalóricas em materiais ferrimagnéticos, onde é comumente observado o fenômeno do EMC inverso. Os ferrimagnetos, caracterizados pela presença de duas sub-redes com momentos magnéticos desiguais que se alternam regularmente e interagem antiferromagneticamente, desempenham um papel significativo nesse contexto.

Sob condições apropriadas, os ferrimagnetos apresentam um ponto de compensação abaixo da temperatura crítica, no qual a magnetização total se anula devido às diferentes dependências com a temperatura das magnetizações das sub-redes. Nas concentrações subsequentes, $x = 21,5$ e $x = 28$, observa-se a presença de temperaturas de compensação nos resultados das magnetizações totais.

A figura (37) mostra a função $M(T)$ para o $Er_{21,5}Fe_{78,5}$, calculada para uma série de valores de ϕ_c, anisotropia fixa em $D = 2,0\ meV$ e $\mu_0 H = 0\ T$. As linhas coloridas, da preta ($\phi = 0$) até a verde ($\phi = \pi/2$) representam resultados teóricos, enquanto os círculos vermelhos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999). Nessa concentração, é observado uma forte influência do parâmetro ϕ_c nas saturações magnéticas e nas temperaturas de compensação. A temperatura de compensação diminui de $114,63\ K$ ($\phi_c = 0$), repre-

sentado pela linha preta até $65,17\ K$ para $\phi_c = \pi/4$ (linha rosa). Para $\phi_c = \pi/3$ (linha azul) e $\phi_c = \pi/2$ (linha laranja), ela não ocorre mais. A transição magnética, reportada experimentalmente, fica em torno de $250\ K$ (Benjelloun *et al.*, 1999).

Figura 37 - $M(T)$ para o $Er_{21,5}Fe_{78,5}$, calculada para uma série de valores de ϕ_c, anisotropia fixa em $D = 2,0\ meV$ e $\mu_0 H = 0\ T$

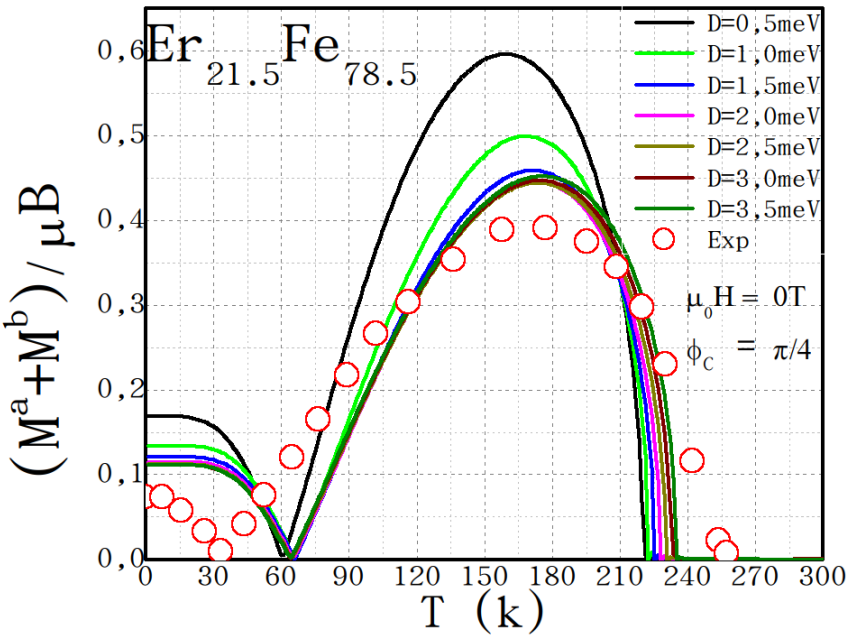


Legenda: As linhas coloridas, da preta ($\phi = 0$) até a laranja ($\phi_c = \pi/6$) representam resultados e os círculos vermelhos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

A magnetização total *vs.* temperatura para o $Er_{21,5}Fe_{78,5}$ é mostrada na figura (38), calculada para uma série de valores de anisotropia D com o ϕ_c fixo em $\pi/4$ e $\mu_0 H = 0\ T$. A variação do parâmetro D não influência significativamente na temperatura de compensação. Os valores dos picos observados na região $70 - 225\ K$ e as saturações magnéticas são visivelmente afetados pelo valor de D.

Figura 38 - Influência do parâmetro D em $M(T)$ para o $Er_{21.5}Fe_{78.5}$



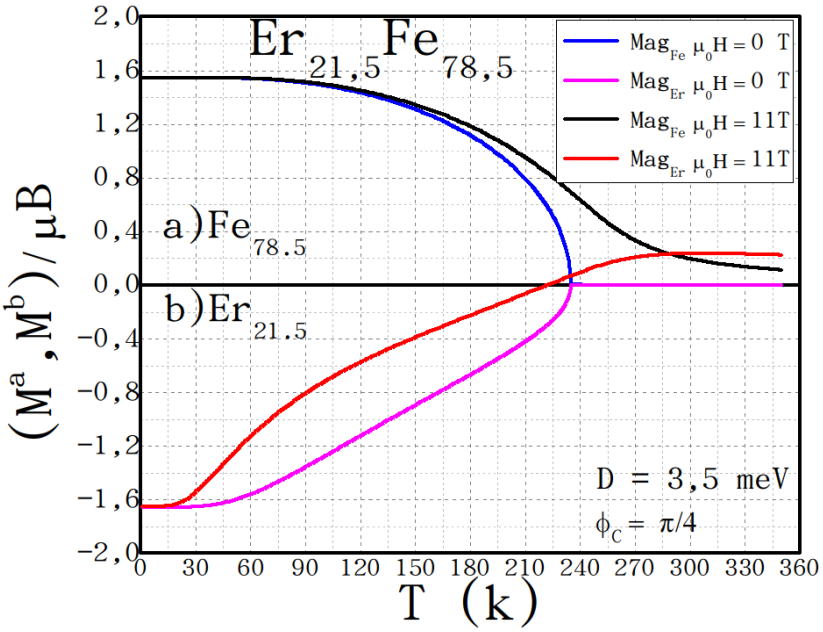
Legenda: As linhas representam os resultados para $\phi_c = \pi/4$ e $\mu_0 H = 0\ T$. Os círculos vermelhos representam os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

A figura (39) mostra M *vs.* T com $\mu_o H = 0\ T$ para as sub-redes: Fe (linha azul) e Er (linha rosa) e $\mu_o H = 11\ T$ - linhas preta (Fe) e vermelha (Er) para o $Er_{21,5}Fe_{78,5}$ calculados através dos parâmetros da tabela (4).

A magnetização resultante das sub-redes é mostrada na figura (40). Os círculos vermelhos representam os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999) e as linhas, os resultados para: $\mu_0 H = 0\ T$ (azul), $\mu_0 H = 5\ T$ (laranja) e $\mu_0 H = 11\ T$ (verde). A escolha de D e ϕ_c foi conforme a compatibilidade entre os resultados mostrados nas figuras (37 e 38) e os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999). A aplicação do campo magnético tende a diminuir a temperatura de compensação e aumentar o valor do pico localizado em 180 K.

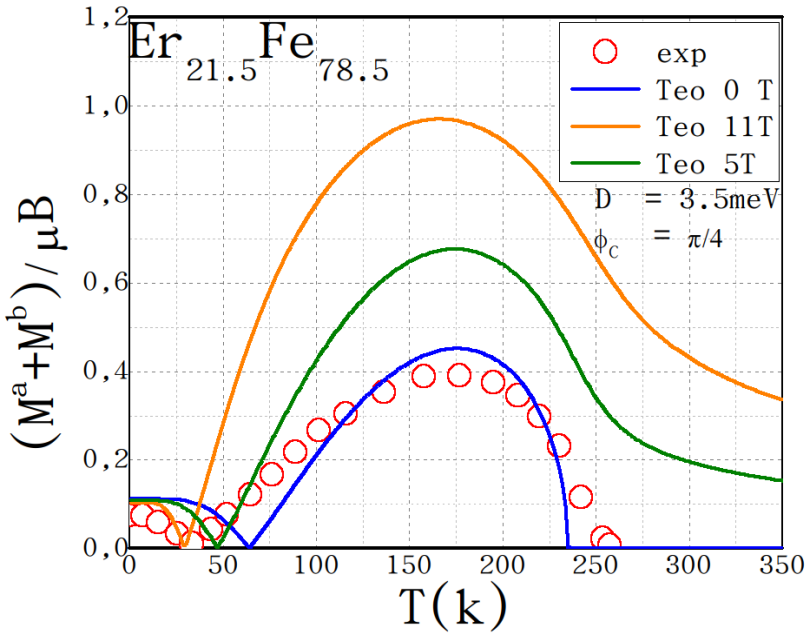
Figura 39 - *M vs. T* das sub-redes para o $Er_{21.5}Fe_{78.5}$



Legenda: $\mu_0 H = 0\ T$ para as sub-redes: Fe (linha azul) e Er (linha rosa) e $\mu_0 H = 11\ T$ - linhas preta (Fe) e vermelha (Er).

Fonte: O autor, 2024.

Figura 40 - Magnetização total para o sistema $Er_{21.5}Fe_{78.5}$



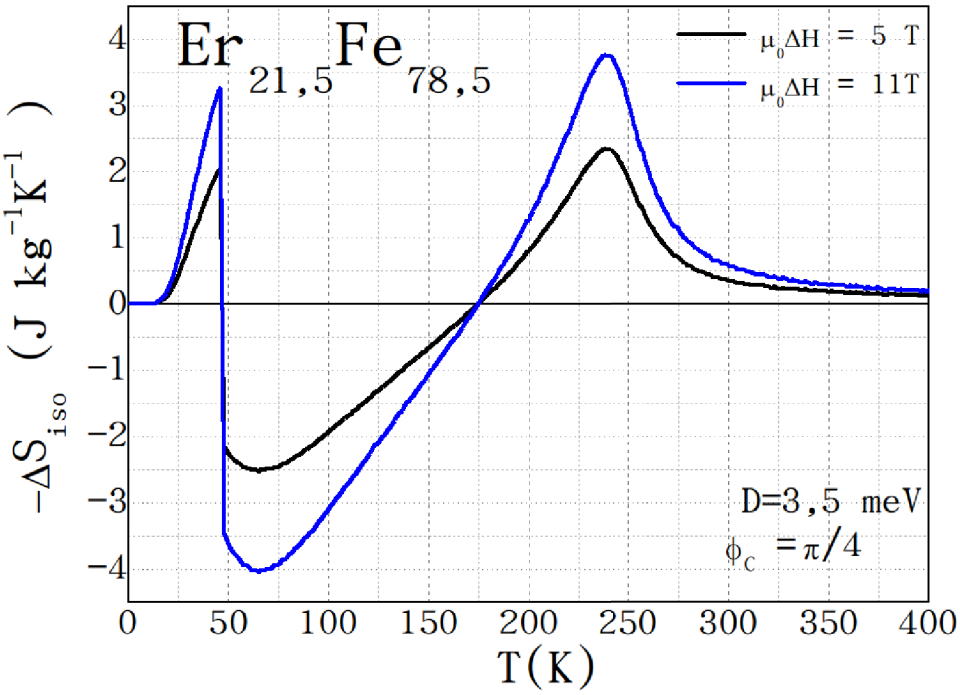
Legenda: A magnetização total de $Er_{21.5}Fe_{78.5}$ com os melhores parâmetros de anisotropia e ângulo fácil, $\mu_0 H = 0$T linha azul, $\mu_0 H = 5$T linha laranja e $\mu_0 H = 11$T linha verde, os círculos são dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

A figura (41) mostra o ΔS_{iso} em função da temperatura para $\mu_0 \Delta H = 11\ T$ (linha

azul) e $\mu_0 \Delta H = 5\ T$ (linha preta) para o $Er_{21,5}Fe_{78,5}$. Os resultados foram calculados usando os parâmetros $D = 3,5\ meV$ e $\phi_c = \pi/4$. Podemos entender o comportamento desses resultados analisando a magnetização resultante, figura (40). As três regiões bem definidas nas faixas $0 - 50\ K$, $50 - 175\ K$ (EMC inverso) e $175 - 225\ K$ podem ser explicadas pela primeira derivada de M(T) e os seus sinais.

Figura 41 - ΔS_{iso} para o composto $Er_{21.5}Fe_{78.5}$



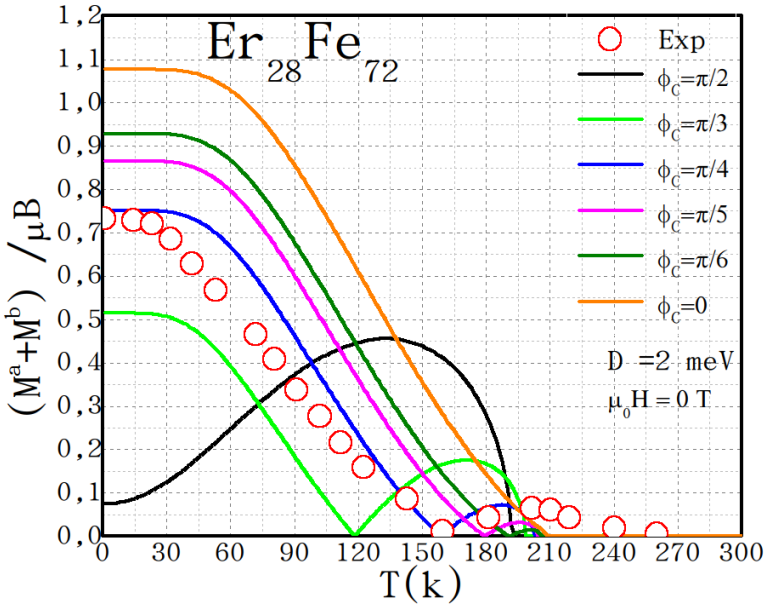
Legenda: Diferença isotérmica da entropia de $Er_{21.5}Fe_{78.5}$ em campo magnético de 5T, em preto e 11T em azul.

Fonte: O autor, 2024.

Influência da distribuição cônica dada por ϕ_c na função $M(T)$ para o $Er_{28}Fe_{72}$ é mostrada na figura (42). Os resultados foram calculados para uma série de valores de ϕ_c, anisotropia fixa em $D = 2,0\ meV$ e $\mu_0 H = 0\ T$. As linhas coloridas, da laranja($\phi_c = 0$) até a preta ($\phi_c = \pi/2$) representam os resultados e os círculos vermelhos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Nessa concentração, é observado uma forte influência do parâmetro ϕ_c nas saturações magnéticas e nas temperaturas de compensação, algumas bem próximas do T_C obtido pelo modelo. A temperatura de compensação cresce de $118,06\ K$ ($\phi_c = \pi/3$), representado pela linha verde até $191,64$ para $\phi_c = \pi/6$ (linha vede escuro). Para $\phi_c = \pi/2$ (linha preta) e $\phi_c = 0$ (linha laranja), ela não foi observada. A transição magnética, reportada experimentalmente, fica em torno de $274\ K$ (Benjelloun *et al.*, 1999).

Figura 42 - Influência da distribuição cônica em $M(T)$ para o $Er_{28}Fe_{72}$

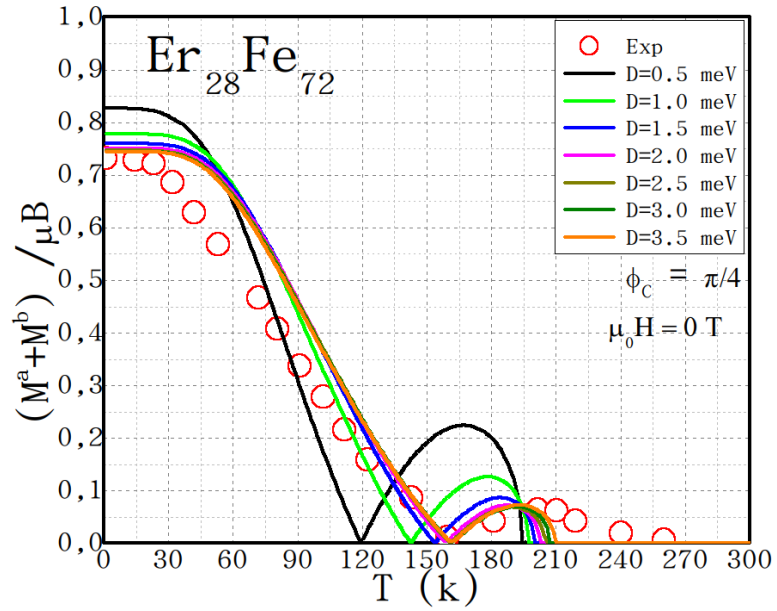


Legenda: As linhas representam os resultados teóricos para $D = 2\ meV$ e $\mu_0 H = 0\ T$. Os círculos vermelhos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

A magnetização total *vs.* temperatura para o $Er_{28}Fe_{72}$ é mostrada na figura (43), calculada para uma série de valores de anisotropia D com o ϕ_c fixo em $\pi/4$ e $\mu_0 H = 0\ T$.

Figura 43 - Influência do parâmetro de anisotropia para o $Er_{28}Fe_{72}$



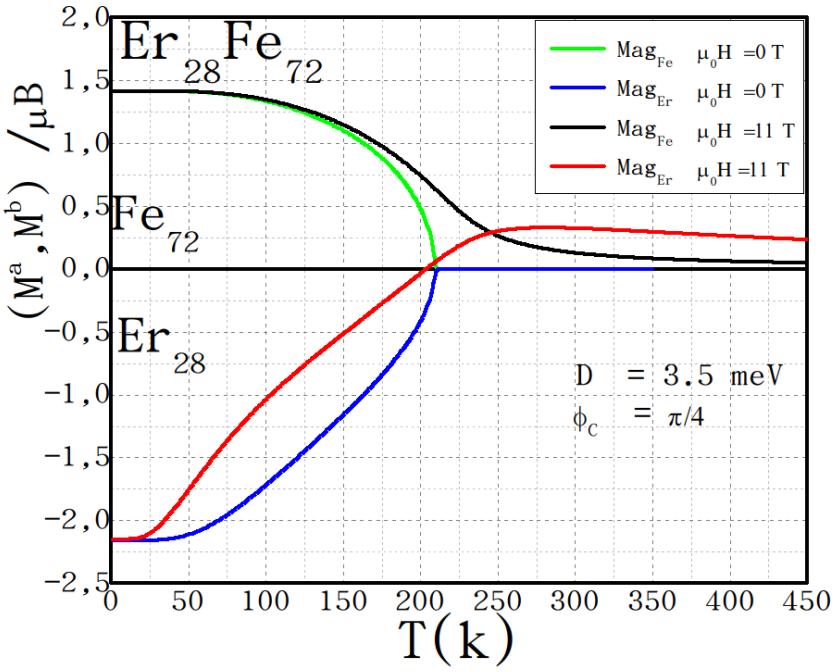
Legenda: As linhas representam os resultados teóricos para $\phi_c = \pi/4\ meV$ e $\mu_0 H = 0\ T$. Os círculos vermelhos, os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

A variação do parâmetro D influência nas temperaturas de compensação e nas saturações magnéticas de uma maneira mais forte que na concentração anterior. Além disso, para todos os valores de D existe uma temperatura de compensação. O pico em torno da faixa $130 - 200\ K$ aumenta conforme diminui D.

A figura (44) mostra M *vs.* T com $\mu_o H = 0\ T$ para as sub-redes: Fe (linha verde) e Er (linha azul) e $\mu_o H = 11\ T$ - linhas preta (Fe) e vermelha (Er) para o $Er_{28}Fe_{72}$ calculados através dos parâmetros da tabela (4).

Figura 44 - M*vs.* T para as sub-redes do $Er_{28}Fe_{72}$



Legenda: As linhas verde e azul representam os resultados para $\mu_0 H = 0\ T$ e as linhas preta e vermelho, para $\mu_1 1H = 0\ T$.

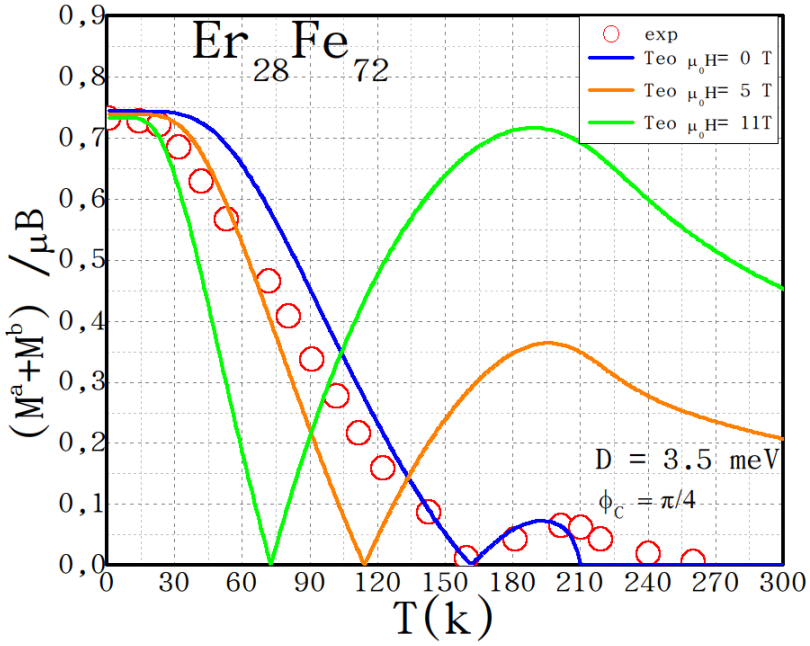
Fonte: O autor, 2024.

A magnetização resultante das sub-redes é mostrada na figura (45). Os círculos vermelhos representam os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999) para $\mu_0 H = 0\ T$ e as linhas, os resultados para: $\mu_0 H = 0\ T$ (azul), $\mu_0 H = 5T$ (laranja) e $\mu_0 H = 11\ T$ (verde). A escolha de D e ϕ_c foi segundo a compatibilidade entre os resultados mostrados nas figuras (42 e 43) e os dados experimentais (Benjelloun *et al.*, 1999). A aplicação do campo magnético tende a diminuir a temperatura de compensação e aumentar o valor do pico localizado em $180\ K$.

A figura (46) mostra o ΔS_{iso} em função da temperatura para $\mu_0 \Delta H = 11\ T$ (linha azul) e $\mu_0 \Delta H = 5\ T$ (linha preta) para o $Er_{21,5}Fe_{78,5}$. Os resultados foram calculados usando os parâmetros $D = 3,5\ meV$ e $\phi_c = \pi/4$. Podemos entender o comportamento desses resultados analisando a magnetização resultante, figura (45). As três regiões bem

definidas nas faixas $0 - 100\ K$, $100 - 200\ K$ (EMC inverso) e $200 - 225\ K$ podem ser explicadas pela primeira derivada de M(T) e os seus sinais.

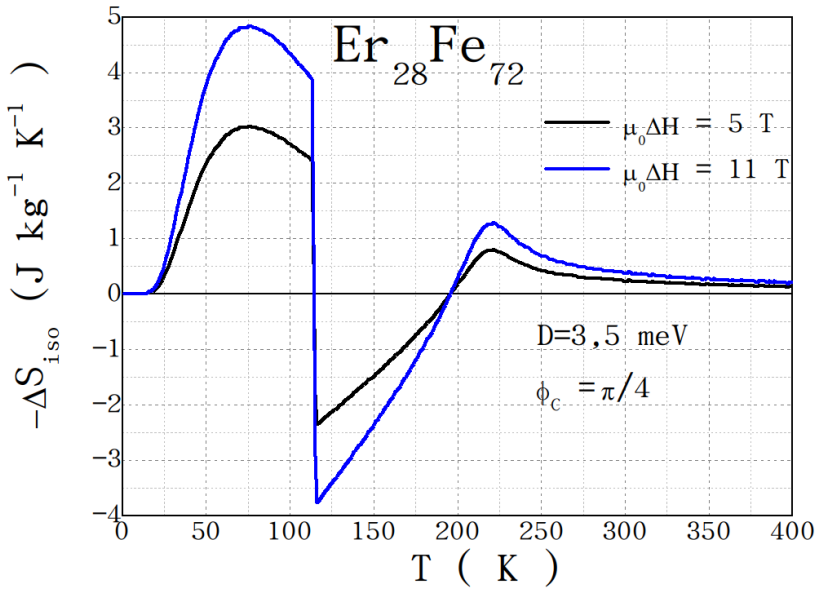
Figura 45 - Magnetização total como função de T para $Er_{28}Fe_{72}$



Legenda: As linhas representam os resultados e os círculos vermelhos, os dados experimentais para $\mu_0 H = 0\ T$ (Benjelloun *et al.*, 1999).

Fonte: O autor, 2024.

Figura 46 - ΔS_{iso} para o composto $Er_{28}Fe_{72}$



Legenda: Diferença isotérmica da entropia de $Er_{28}Fe_{72}$ para a variação de campo igual a 5T em preto e de 11T em azul.

Fonte: O autor, 2024.

Pequenas variações na concentração de Er provocam grandes alterações nos perfis de magnetização e em ΔS_{iso}, resultando em comportamentos interessantes que impactam nas propriedades magnetocalóricas desses materiais. Em particular, foram observados a influência de dois parâmetros: A anisotropia D e a distribuição dos momentos magnéticos através do ângulo ϕ_c. O primeiro é responsável por pequenas variações na magnetização de saturação e em T_N, enquanto o efeito do ângulo ϕ_c é mais evidente nos perfis de magnetização, em alguns casos, ele interrompe o surgimento da temperatura de compensação. Um padrão foi identificado para a escolha de ϕ_c na descrição do EMC. Para pequenas concentrações de Er, este se manteve em $\phi_c = \pi/3$; no entanto, para concentrações superiores de Er, onde ocorreram as temperaturas de compensação, o valor escolhido foi $\phi_c = \pi/4$.

Os valores das capacidades refrigerantes calculadas pelo segundo método, apresentado no apêndice (C), estão dispostos na tabela(5). Os valores de C_R foram obtidos utilizando os resultados de ΔS_{iso} *vs.* T sob a variação $\mu_0 \Delta H = 5\ T$ apresentados nas figuras (26, 31, 36, 41 e 46). As faixas de temperatura δT_{TMDs} foram definidas para os valores máximos dos ΔS_{iso}, que ocorrem em duas regiões para $x = 8,5$, 10 e $16,5$ e em três regiões para $x = 21,5$ e 28, devido às temperaturas de compensação. Podemos observar a influência da razão Er/Fe sobre estes valores, de modo que o maior valor obtido foi para x =$21,5$, cujo resultado para o CR foi de $415,7\ Jkg^{-1}$. Só para efeitos de comparação, V. Provenzano *et al.*(Provenzano; Shapiro; Shull, 2004) encontrou para $Gd_5Si_2Ge_2$ o valor 305 Jkg^{-1} na faixa $270 - 300\ K$ para $\mu_0 \Delta H = 5\ T$.

Tabela 5 - Resumo dos resultados teóricos obtidos para o composto Er_xFe_{100-x} em suas diferentes concentrações de Er

	$T_{\mathrm{N}}(K)$	$T_{\mathrm{Comp}}(K)$	$M_{Sat}(\mu_B)$	$M^{max}(\mu_B)$	$C_R(J./Kg)$
$Er_{8,5}Fe_{91,5}$	339,42	-	1,22	1,41	127,38
$Er_{10}Fe_{90}$	325,80	-	1,08	1,19	119,5
$Er_{16,5}Fe_{83,5}$	286,47	-	0,46	0,77	93,98
$Er_{21,5}Fe_{78,5}$	246,65	64,0	0,11	0,45	415,7
$Er_{28}Fe_{72}$	219,6	160,77	0,74	0,74	381,8

Legenda: Principais informações associadas ao EMC do composto Er_xFe_{100-x} tais como, temperatura crítica $T_N(K)$ e temperatura de compensação $T_{Comp}(K)$, magnetização de saturação $M_{Sat}(\mu_B)$, pico máximo da magnetização $M^{max}(\mu_B)$ e Capacidade refrigerante C_R, para as concentrações em estudo, com Δ_H=5T.

Fonte: O autor, 2024.

Ao analisar os três primeiros casos, nos quais não há temperatura de compensação, as diferenças são explicadas pela variação em ΔS_{iso}^{inv}, sendo o valor máximo de C_R observado no sistema amorfo com $8,5\%$ de Er, $Er_{8,5}Fe_{91,5}$, onde a capacidade refrigerante

atingiu o valor de $127,4$ $(J./Kg)$. Nos dois sistemas amorfos com temperatura de compensação, a C_R foi calculado para $Er_{28}Fe_{72}$, foi de 381,8 $(J./Kg)$. No entanto, apesar de não apresentar o maior pico ΔS_{iso}^{max}, o sistema amorfo $Er_{21,5}Fe_{78,5}$ demonstrou o maior C_R de todas as concentrações, justificada pela faixa δT_{TMDs}, a mais ampla entre todas as concentrações.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Na presente tese, apresentamos um estudo das magnetizações como funções de temperatura e campo magnético aplicado e o EMC para alguns metais amorfos formados pelas séries $Gd_{100-x}Ni_x$, $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$ e Er_xFe_{100-x}. Para a obtenção dos resultados usamos duas propostas: a aproximação de Handrich para as duas primeiras séries e o modelo HPZ para a série formada com o Er. O objetivo geral do trabalho foi entender os efeitos que a desordem na estrutura encontrada nos amorfos causa nos íons magnéticos desses metais. Através desse entendimento, estudamos o efeito magnetocalórico discutindo a variação isotérmica de entropia. Para uma melhor leitura das conclusões e perspectivas do trabalho, os dividiremos conforme os sistemas estudados.

$Gd_{100-x}Ni_x$

* O parâmetro de flutuações da integral de troca (δ), ponto chave da aproximação de Handrich, causa uma diminuição na curva de magnetização *vs.* temperatura. Ele não influencia nas saturações magnéticas e nas temperaturas de ordenamento magnético, ou seja, esses valores são os mesmos para o sistema em sua fase cristalina. Essa diminuição pode ser explicada pela falta de periodicidade dos sítios magnéticos.

* Ao analisar os resultados obtidos pelo modelo proposto por Handrich, verifica-se que o mesmo descreve um sistema magnético simples de forma satisfatória, podendo ser aplicado a outros ferromagnetos amorfos, pois uma boa compatibilidade entre os resultados e dados experimentais foi encontrada.

* A dopagem do Ni praticamente não muda o T_C e o valor máximo de ΔS_{iso}, em compensação, o δT_{FWHM} para as concentrações x = 35 e x = 37 em comparação com as outras duas aumentou substancialmente. Nessas concentrações, o valor de δ fora o maior.

* O aumento de δ tende a aumentar a capacidade refrigerante do material, como mostra a tabela (1). De certa forma, podemos dizer que para x=35 e x=37, os amorfos apresentam uma desordem topológica maior, pois o δ utilizando nessas concentrações foi o maior, 0,4.

* O amorfo estudado apresenta um elevado potencial magnetocalórico na faixa de temperatura criogênica.

Uma proposta para um possível desdobramento deste estudo é utilizar a aproxima-

ção de Gauss (Kaneyoshi, 2018),

$$\left\langle (\chi_i)^{2\nu} \right\rangle_r = \frac{2\nu!}{\nu!(2!)^\nu} [\left\langle (\chi_i)^2 \right\rangle_r]^\nu$$

e, $\langle (\chi_i)^{2\nu+1} \rangle_r = 0$ na equação (3.39).

$Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$

* Foi observado como o parâmetro de amorfização afetando as magnetizações como funções de temperatura para as três concentrações e, consequentemente, as curvas ΔS_{iso}. Mudanças de perfil surgem nessas funções quando variamos o parâmetro de amorfização δ, levando a comportamentos interessantes, causando um forte impacto nos resultados do EMC desses materiais.
* Podemos observar como a razão Fe/Al na série amorfa $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$ pode influenciar a caracterização do EMC através da análise dos resultados obtidos. CR é diferente para cada concentração, onde o valor máximo encontrado foi para $x = 20$, apesar de não ter o maior pico nas cuvas ΔS_{iso} *vs.* T, a faixa δT_{TFWHM} para essa concentração é a maior entre todas as concentrações.
* Os resultados teóricos são compatíveis com os dados experimentais. Porém, em algumas faixas de temperatura, os resultados se afastam dos dados experimentais. Essa diferença pode ser melhor visualizada nos resultados de ΔS_{iso}. Uma proposta para resolver isso é implementar um modelo de um parâmetro de flutuação que dependa da temperatura e/ou do campo magnético externo.
* As previsões sobre CR são importantes para rotular bons candidatos para refrigeração magnética, seja em temperatura ambiente ou em baixas temperaturas.

Er_xFe_{100-x}

* Observamos a influência dos parâmetros do modelo HPZ sobre as propriedades magnéticas e termodinâmicas, destacando o seu aumento a medida que a razão Er/Fe aumenta.
* Para os metais amorfos formados com $x < x_{comp} = 21,5$, a magnetização cresce a partir do seu valor de saturação ($T = 0\ K$) até chegar no máximo e então decresce até T_N. Os valores das saturações e dos picos das magnetizações resultantes decrescem a medida que a concentração do Er aumenta, dados da tabela (5). Estas diminuições

são devidas aos aumentos desses valores na sub-rede do Er.

* A temperatura de compensação começa aparecer para $x = 21,5$, e o seu valor aumenta com o aumento da concentração do Er. Nessas concentrações, os CR calculados foram os maiores, explicado pelas regiões observadas para o ΔS_{iso}.

* Foi observado uma boa concordância entre os resultados para as magnetizações resultantes M *vs* T e os dados experimentais. Isso revela a compatibilidade do modelo HPZ para o estudo do magnetismo nos metais amorfos formados com as terras raras pesadas.

* Os comportamentos ferrimagnéticos, bastantes influenciados pela dopagem do Er, refletem em comportamentos interessantes nos resultados de ΔS_{iso} *vs.* T, caracterizados por regiões distintas definidas pelos sinais de ΔS_{iso} à medida que a temperatura cresce até chegar na região paramagnética.

* Dados experimentais do EMC para esses amorfos não foram encontrados na literatura. No entanto, o estudo teórico do EMC é importante para as previsões sobre os potenciais magnetocalóricos que os mesmos apresentam.

Para possíveis desdobramentos deste estudo, podemos incluir uma sub-rede para lidar com o magnetismo itinerante proveniente dos metais de transição. Dessa forma, temos a capacidade de investigar o EMC em amorfos como $Tm_{60}Co_{20}Al_{20}$ (Wang *et al.*, 2023), $Er_{60}Ni_{30}Co_{10}$ (Gao *et al.*, 2018) e R_2CoGa_3, $R = Dy, Ho$ (Wang *et al.*, 2014).

Além da possível aplicação tecnológica em refrigeração de sólidos, o EMC nos possibilita entender os mecanismos físicos envolvidos nas transições de fases magnéticas dos materiais amorfos. ’

REFERÊNCIAS

BALLI, M.; JANDL, S.; FOURNIER, P.; KEDOUS-LEBOUC, A. Advanced materials for magnetic cooling: Fundamentals and practical aspects. *Applied Physics Reviews*, [S.l], v. 4, n. 2, p. 021305, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.4983612. Acesso em: 18 abr. 2020.

BELOVA, V. M.; STOLYAROV, V. L. Temperature dependence of magnetocaloric effect in amorphous ferromagnets. *Fizika Tverdogo Tela*, [S.l], v. 26, n. 3, p. 851–853, 1984. Disponível em: http://mi.mathnet.ru/ftt2731. Acesso em: 5 nov. 2019.

BENJELLOUN, J.; OUKRIS, H.; ABID, M.; OMRI, M.; ITRI, A. Magnetic properties and exchange interactions in $T_{100-x}Er_x$ amorphous alloys (T = Fe, Co). *Materials Letters*, [S.l], v. 40, n. 2, p. 47, 1999. ISSN 0167-577X. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00047-6. Acesso em: 19 set. 2021.

BORIE, B. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. *Journal of the American Chemical Society*, [S.l], v. 87, n. 1, p. 140–141, 1965. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ja01079a041. Acesso em: 5 junho. 2020.

BRENNER, A.; COUCH, D. E.; WILLIAMS, E. K. Electrodeposition of alloys of phosphorus with nickel or cobalt. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, [S.l], v. 44, n. 1, p. 109, 1950. Disponível em: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/44/jresv44n1p109_A1b.pdf. Acesso em: 4 nov. 2019.

BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 47, n. 8, p. 3673, 1976. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.323176. Acesso em: 5 mai. 2020.

BRÜCK, E. Magnetocaloric Refrigeration at Ambient Temperature. In: BUSCHOW, K. H. J. (Ed.). *Handbook of Magnetic Materials*. [S.l.]: Elsevier, 2007, (Handbook of Magnetic Materials, v. 17). cap. 4, p. 235–291. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S1567-2719(07)17004-9. Acesso em: 5 ago. 2023.

BUSCHOW, K. H. J. Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals. *Reports on Progress in Physics*, [S.l], v. 40, n. 10, p. 1179, 1977. Disponível em: https://doi.org/10.1088/0034-4885/40/10/002. Acesso em: 15 jan. 2019.

BUSCHOW, K. H. J.; DE BOER, F. R. *Physics of magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: Springer, 2003. v. 7. Disponível em: https://doi.org/10.1007/b100503. Acesso em: 12 jun. 2020.

BUSCHOW, K. H. J.; VAN DER GOOT, A. S. Phase relations, crystal structures, and magnetic properties of erbium-iron compounds. *physica status solidi (b)*, [S.l], v. 35, n. 1, p. 515–522, 1969. Disponível em: https://doi.org/10.1002/pssb.19690350154. Acesso em: 21 mai. 2019.

CALORICOOL. Magnetocaloric effect. 2024. Disponível em: https://www.caloricool.org/area/magnetocaloric-effect. Acesso em: 05 jan. 2024.

CAMPOS, A.; ROCCO, D. L.; CARVALHO, A. M. G.; CARON, L.; COELHO, A. A.; GAMA, S.; DA SILVA, L. M.; GANDRA, F. C. G.; DOS SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P.; RANKE, P. J.; DE OLIVEIRA, N. A. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in $Mn_{1-x}Fe_xAs$. *Nature materials*, [S.l], v. 5, n. 10, p. 802, 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1038/nmat1732. Acesso em: 20 fev. 2020.

CARDOSO, V. F.; FRANCESKO, A.; RIBEIRO, C.; BAÑOBRE-LÓPEZ, M.; MARTINS, P.; LANCEROS-MENDEZ, S. Advances in magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Advanced Healthcare Materials*, [S.l], v. 7, n. 5, p. 1700845, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1002/adhm.201700845. Acesso em: 3 mar. 2022.

CHANG, J.; HUI, X.; XU, Z.; LU, Z.; CHEN, G. Ni–Gd–Al metallic glasses with large magnetocaloric effect. *Intermetallics*, [S.l], v. 18, n. 6, p. 1132, 2010. ISSN 0966-9795. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.02.015. Acesso em: 15 set. 2020.

CHAUDHARI, P.; CUOMO, J.; GAMBINO, R. Amorphous metallic films for magneto-optic applications. *Applied Physics Letters*, [S.l], v. 22, n. 7, p. 337–339, 04 1973. ISSN 0003-6951. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.1654662. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1654662>. Acesso em: 5 mai. 2019.

CHEN, L.; ZHANG, J.; WEN, L.; YU, P.; XIA, L. Outstanding magnetocaloric effect of $Fe_{88-x}Zr_8B_4Sm_x$ (x = 0, 1, 2, 3) amorphous alloys. *Science China: Physics, Mechanics and Astronomy*, [S.l], v. 61, n. 5, p. 056121, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11433-017-9152-7. Acesso em: 25 nov. 2019.

CIRILLO, L.; GRECO, A.; MASSELLI, C. Cooling through barocaloric effect: A review of the state of the art up to 2022. *Thermal Science and Engineering Progress*, [S.l], v. 33, p. 101380, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.tsep.2022.101380. Acesso em: 4 abr. 2023.

COEY, J. Amorphous magnetic order. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 49, n. 3, p. 1646, 1978. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.324880. Acesso em: 15 set. 2020.

COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. *Quantum mechanics, volume 3: fermions, bosons, photons, correlations, and entanglement*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2019.

COULOMB, D.; DUPONT, J.-L.; PICHARD, A. The role of refrigeration in the global economy, 29th note on refrigeration technologies. *International Institute of Refrigeration*, [S.l], 2015. Disponível em: https://doi.org/10.18462/iif.NItec38.06.2019. Acesso em: 3 set. 2022.

DEBYE, P. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. *Annalen der Physik*, [S.l], v. 386, n. 25, p. 1154, 1926. Disponível em: https://doi.org/10.1002/andp.19263862517. Acesso em: 5 mai. 2020.

DONG, Q.; SHEN, B.; CHEN, J.; SHEN, J.; ZHANG, H.; SUN, J. Magnetic entropy change and refrigerant capacity in GdFeAl compound. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 105, n. 7, p. 07A305, 02 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.3059372. Acesso em: 3 mai. 2019.

DONG, Q.; SHEN, B.; HE, S.; JIANG, H.; ZHENG, W.; SUN, J. Effect of crystal grain dimension on the magnetic properties and magnetocaloric effects in DyCuAl compound.

Journal of Nanoscience and Nanotechnology, [S.l], v. 12, n. 2, p. 1040, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4267. Acesso em: 21 abr. 2020.

DU, J.; ZHENG, Q.; LI, Y.; ZHANG, Q.; LI, D.; ZHANG, Z. Large magnetocaloric effect and enhanced magnetic refrigeration in ternary Gd-based bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 103, n. 2, p. 023918, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.2836956. Acesso em: 21 mai. 2019.

DUC, N. T. M.; SHEN, H. X.; CLEMENTS, E. M.; THIABGOH, O.; LLAMAZARES, J. L. S.; SANCHEZ-VALDES, C. F.; HUONG, N. T.; SUN, J. F.; SRIKANTH, H.; PHAN, M. H. Enhanced refrigerant capacity and curie temperature of amorphous $Gd_{60}Fe_{20}Al_{20}$ microwires. *Journal of Alloys and Compounds*, [S.l], v. 807, p. 151694, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151694. Acesso em: 1 set. 2021.

DUWEZ, P.; WILLENS, R. H.; CREWDSON, R. C. Amorphous phase in palladium–silicon alloys. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 36, n. 7, p. 2267, 1965. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.1714461. Acesso em: 4 nov. 2019.

EGAMI, T.; SACLI, O. A.; SIMPSON, A. W.; TERRY, A. L.; WEDGWOOD, F. A. Amorphous antiferromagnetism in iron and cobalt phosphorus pentoxide glasses. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, [S.l], v. 5, n. 18, p. L261, 1972. Disponível em: https://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/5/18/003. Acesso em: 15 set. 2020.

EGOLF, P. W.; SHAMSUDHIN, N.; PANé, S.; VUARNOZ, D.; POKKI, J.; PAWLOWSKI, A.-G.; TSAGUE, P.; MARCO, B. de; BOVY, W.; TUCEV, S.; ANSARI, M. H. D.; NELSON, B. J. Hyperthermia with rotating magnetic nanowires inducing heat into tumor by fluid friction. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 120, n. 6, p. 064304, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.4960406. Acesso em: 12 mai. 2023.

ERP, R.; SOLEIMANZADEH, R.; NELA, L.; KAMPITSIS, G.; MATIOLI, E. Co-designing electronics with microfluidics for more sustainable cooling. *Nature*, [S.l], v. 585, n. 7824, p. 211, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1038/s41586-020-2666-1. Acesso em: 20 fev. 2023.

EYRING, L.; GSCHNEIDNER JR., K. A.; LANDER, G. H. [S.l.]: Elsevier, 2001. v. 32. (Handbook on the physics and chemistry of rare earths, v. 32). Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0168-1273(01)32001-9. ISSN 0168-1273. Acesso em: 10 out. 2020.

FANG, Y. K.; LAI, C. H.; HSIEH, C. C.; ZHAO, X. G.; CHANG, H. W.; CHANG, W. C.; LI, W. Thermal stability and magnetocaloric effect of the $Gd_{65}Fe_{20}Al_{15-x}B_x$ ($x = -7$) glassy ribbons. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 107, n. 9, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.3335498. Acesso em: 15 set. 2020.

FENG, J. Q.; LIU, Y. H.; SUI, J. H.; HE, A. N.; XIA, W. X.; WANG, W. H.; WANG, J. Q.; HUO, J. T. Giant refrigerant capacity in Gd-based amorphous/nanocrsytalline composite fibers. *Materials Today Physics*, [S.l], v. 21, p. 100528, 2021. Disponível em: 10.1016/j.mtphys.2021.100528. Acesso em: 20 dez. 2022.

FERT, A.; CAMPBELL, I. A. Nonaxial electric field gradients in amorphous rare earth alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, [S.l], v. 8, n. 3, p. L57, 1978. Disponível em: https://doi.org/10.1088/0305-4608/8/3/004. Acesso em: 15 set. 2020.

FISHER, M. E. Renormalization of critical exponents by hidden variables. *Physical Review*, [S.l], v. 176, p. 257, Dec 1968. Disponível em: https://doi.org/10.1103/PhysRev.176.257. Acesso em: 4 nov. 2019.

FISHER, R. D.; KOOPMAN, D. E. Structure of electroless cobalt films. *Journal of The Electrochemical Society*, [S.l], v. 111, n. 2, p. 263, feb 1964. Disponível em: https://dx.doi.org/10.1149/1.2426099. Acesso em: 1 set. 2021.

FOLDEAKI, M.; GIGUÈRE, A.; GOPAL, B. R.; CHAHINE, R.; BOSE, T. K.; LIU, X. Y.; BARCLAY, J. A. Composition dependence of magnetic properties in amorphous rare-earth-metal-based alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [S.l], v. 174, n. 3, p. 295, 1997. Disponível em https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00140-6. Acesso em: 22 nov. 2022.

FRANCO, V.; BLÁZQUEZ, J. S.; CONDE, C. F.; CONDE, A. A finemet-type alloy as a low-cost candidate for high-temperature magnetic refrigeration. *Applied Physics Letters*, [S.l], v. 88, n. 4, p. 042505, 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.2167803. Acesso em: 21 mai. 2019.

FRANCO, V.; BLÁZQUEZ, J. S.; INGALE, B.; CONDE, A. The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: Materials and models. *Annual Review of Materials Research*, [S.l], p. 305, 2012. Acesso em: 20 mar. 2019.

FRANCO, V.; BLÁZQUEZ, J. S.; IPUS, J. J.; LAW, J. Y.; MORENO-RAMÍREZ, L. M.; CONDE, A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Progress in Materials Science*, [S.l], v. 93, p. 112, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005. Acesso em: 10 abr. 2020.

FREEMAN, A. J. Localized magnetic moments in metals. *Physical Review*, [S.l], v. 130, p. 888, May 1963. Disponívem em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.130.888. Acesso em: 10 fev. 2019.

FREITAS, V. L. O.; COSTA, S. S.; PACHECO, C. J.; ALHO, B. P.; RIBEIRO, P. O.; RANKE, P. J.; DE SOUSA, V. S. R.; NÓBREGA, E. P. Magnetism and magnetocaloric effect in amorphous ferrimagnetic systems: Application to the $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$ series. *Journal of Non-Crystalline Solids*, [S.l], v. 573, p. 121133, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121133. Acesso em: 25 set. 2023.

GALLAGHER, K. A.; WILLARD, M. A.; ZABENKIN, V. N.; LAUGHLIN, D. E.; MCHENRY, M. E. Distributed exchange interactions and temperature dependent magnetization in amorphous $Fe_{88-x}Co_xZr_7B_4Cu_1$ alloys. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 85, n. 8, p. 5130, 1999. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.369100. Acesso em: 18 set. 2020.

GAMA, S.; COELHO, A. A.; DE CAMPOS, A.; CARVALHO, A. M. G.; GANDRA, F. C. G.; RANKE, P. J.; DE OLIVEIRA, N. A. Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs. *Physical Review Letters*, [S.l], v. 93, p. 237202, 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.237202. Acesso em: 20 fev. 2020.

GAO, W.; WANG, X.; WANG, L.; ZHANG, Y.; CUI, J. Cryogenic magnetic properties of $Er_{60}Ni_{30}Co_{10}$ amorphous ribbon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, [S.l], v. 484, p. 36, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.010. Acesso em: 1 set. 2021.

GIAUQUE, W. F. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute. *Journal of the American Chemical Society*, [S.l], v. 49, n. 8, p. 1864, 1927. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ja01407a003. Acesso em: 5 mai. 2020.

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, p. 768, May 1933. Disponível em: https://doi.org/10.1103/PhysRev.43.768. Acesso em: 5 mai. 2020.

GILCHRIST, R.; MEDAL, R.; SHOREY, W. D.; HANSELMAN, R. C.; PARROTT, J. C.; TAYLOR, C. B. Selective inductive heating of lymph nodes. *Annals of Surgery*, [S.l], v. 146, n. 4, p. 596, 1957. Disponível em: https://doi.org/10.1097/00000658-195710000-00007. Acesso em: 12 mai. 2023.

GOLDSCHMIDT, Z. B. Atomic properties (free atom). In: GSCHNEIDNER JR., K. A.; EYRING, L. (Ed.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. [S.l.]: Elsevier, 1978, (Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, v. 1). cap. 1, p. 1–171. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0168-1273(78)01005-3. Acesso em: 15 abr. 2019.

GREEN, G.; CHAFE, J.; STEVENS, J.; HUMPHREY, J. A gadolinium-terbium active regenerator. In: FAST, R. W. (Ed.). *Advances in Cryogenic Engineering*: Part A & B. [S.l.]: Springer, 1990, (Advances in Cryogenic Engineering, v. 35). p. 1165–1174. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0639-9_140. Acesso em: 5 mai. 2020.

GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, V. K. Magnetocaloric materials. *Annual review of materials science*, [S.l], v. 30, n. 1, p. 387–429, 2000. Disponível em: https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387. Acesso em: 2 mai. 2019.

_____. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. *International journal of refrigeration*, [S.l], v. 31, n. 6, p. 945, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.01.004. Acesso em: 21 nov. 2022.

GUBANOV, A. I. Quasi-classical theory of amorphous ferromagnets [1]. In: _____. *Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors*. Boston: Springer, 1965. cap. 12, p. 247–257. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4684-0667-2_12. Acesso em: 2 mai. 2019.

HAKURAKU, Y.; OGATA, H. A magnetic refrigerator for superfluid helium equipped with a rotating superconducting magnet system. *Japanese Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 25, n. 1R, p. 140, jan 1986. Disponível em: https://doi.org/10.1143/JJAP.25.140. Acesso em: 25 nov. 2019.

HANDRICH, K. A simple model for amorphous and liquid ferromagnets. *physica status solidi (b)*, [S.l], v. 32, n. 1, p. K55, 1969. Disponível em: https://doi.org/10.1002/pssb.19690320166. Acesso em: 5 mai. 2019.

HANSEN, P. Magnetic amorphous alloys. In: BUSCHOW, K. H. J. (Ed.). *Handbook of Magnetic Materials*. [S.l.]: Elsevier, 1991, (Handbook of Magnetic Materials, v. 6). cap. 4, p. 289–452. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S1567-2719(05)80058-7. Acesso em: 22 mai. 2019.

HARRIS, R.; PLISCHKE, M.; ZUCKERMANN, M. J. New model for amorphous magnetism. *Physical Review Letters*, [S.l], v. 31, p. 160, Jul 1973. Disponível em: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.31.160. Acesso em: 5 mai. 2019.

HEER, C. V.; BARNES, C. B.; DAUNT, J. G. The design and operation of a magnetic refrigerator for maintaining temperatures below 1°K. *Review of Scientific Instruments*, [S.l], v. 25, n. 11, p. 1088, 1954. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.1770944. Acesso em: 5 mai. 2020.

HERRERO, A.; OLEAGA, A.; MANFRINETTI, P.; PROVINO, A.; SALAZAR, A. Study of the magnetocaloric effect in intermetallics RTX (R = Nd, Gd; T = Sc, Ti; X = Si, Ge). *Intermetallics*, [S.l], v. 110, p. 106495, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106495. Acesso em: 21 out. 2020.

HERVAULT, A.; THANH, N. T. K. Magnetic nanoparticle-based therapeutic agents for thermo-chemotherapy treatment of cancer. *Nanoscale*, [S.l], v. 6, n. 20, p. 11553, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1039/c4nr03482a. Acesso em: 4 ago. 2022.

HOANG, V. V.; GANGULI, D. Amorphous nanoparticles – experiments and computer simulations. *Physics Reports*, [S.l], v. 518, n. 3, p. 81, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.physrep.2012.07.004. Acesso em: 5 mai. 2019.

HU, X.; LIU, G.; LI, Y.; WANG, X.; LIU, S. Cell-penetrating hyperbranched polyprodrug amphiphiles for synergistic reductive milieu-triggered drug release and enhanced magnetic resonance signals. *Journal of the American Chemical Society*, [S.l], v. 137, n. 1, p. 362, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ja5105848. Acesso em: 3 jul. 2020.

HUND, F. Zur deutung verwickelter spektren, insbesondere der elemente scandium bis nickel. *Zeitschrift für Physik*, [S.l], v. 33, n. 1, p. 345, 1925. Disponível em: https://doi.org/10.1007/BF01328319. Acesso em: 21 mai. 2019.

ITRI, A.; LASSRI, H.; EL YAMANI, M. A new model to study the magnetic anisotropy in ternary amorphous alloys. *Physica B: Condensed Matter*, [S.l], v. 269, n. 2, p. 189, 1999. ISSN 0921-4526. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00107-6. Acesso em: 19 set. 2021.

JIA, P.; DUAN, L.; WANG, K.; WANG, E. Magnetic properties and magnetocaloric effects of $Gd_{65}(Cu,Co,Mn)_{35}$ amorphous ribbons. *Journal of Materials Science & Technology*, [S.l], v. 35, n. 10, p. 2283, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.056. Acesso em: 21 ago. 2020.

KANEYOSHI, T. *Amorphous magnetism*. [S.l.]: Crc Press, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1201/9781351069618. Acesso em: 5 mai. 2019.

KANEYOSHI, T.; TAMURA, I. The distribution of magnetic moments and the temperature dependence of reduced hyperfine fields in amorphous ferromagnets. *physica status solidi (b)*, [S.l], v. 123, n. 2, p. 525, 1984. Disponível em: https://doi.org/10.1002/pssb.2221230216. Acesso em: 5 jul. 2020.

KIROL, L. D.; DACUS, M. W. Rotary recuperative magnetic heat pump. In: FAST, R. W. (Ed.). *Advances in Cryogenic Engineering*. [S.l.]: Springer, 1988, (Advances in Cryogenic Engineering, v. 33). p. 757–765. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9874-5_92. Acesso em: 5 mai. 2020.

KLEMENT JUN., W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. *Nature*, [S.l], v. 187, n. 4740, p. 869, 1960. Disponível em: https://doi.org/10.1038/187869b0. Acesso em: 4 nov. 2019.

KUBO, R. Generalized cumulant expansion method. *Journal of the Physical Society of Japan*, [S.l], v. 17, n. 7, p. 1100, 1962. Disponível em: https://doi.org/10.1143/JPSJ.17.1100. Acesso em: 5 junho. 2020.

KUMAR, R. Magnetocaloric effect in cryocooler regenerator materials and its applications. *Materials Today: Proceedings*, [S.l], v. 4, n. 4, p. 5544, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.011. Acesso em: 10 mar. 2021.

LANGEVIN, P. Magnétisme et théorie des électrons. *Annales de Chimie et de Physique*, [S.l], v. 5, n. 8, p. 70, 1905. Disponível em: https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k34935p. Acesso em: 5 mai. 2020.

LI, L.; YAN, M. Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration. *Journal of Alloys and Compounds*, [S.l], v. 823, p. 153810, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153810. Acesso em: 20 set. 2022.

LIU, W.; BYKOV, E.; TASKAEV, S.; BOGUSH, M.; KHOVAYLO, V.; FORTUNATO, N.; AUBERT, A.; ZHANG, H.; GOTTSCHALL, T.; WOSNITZA, J.; SCHEIBEL, F.; SKOKOV, K.; GUTFLEISCH, O. A study on rare-earth laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen. *Applied Materials Today*, [S.l], v. 29, p. 101624, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101624. Acesso em: 20 mai. 2023.

LIU, X. Y.; BARCLAY, J. A.; GOPAL, R. B.; FÖLDEÀKI, M.; CHAHINE, R.; BOSE, T. K.; SCHURER, P. J.; LACOMBE, J. L. Thermomagnetic properties of amorphous rare-earth alloys with Fe, Ni, or Co. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 79, n. 3, p. 1630, 02 1996. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.361007. Acesso em: 5 junho. 2020.

MADER, S.; NOWICK, A. S. Metastable Co–Au alloys: Example of an amorphous ferromagnet. *Applied Physics Letters*, [S.l], v. 7, n. 3, p. 57, 08 1965. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.1754298. Acesso em: 5 nov. 2019.

MAEDA, H.; SATO, M.; UEHARA, M. Fe–Zr amorphous alloys for magnetic refrigerants near room temperature. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, [S.l], v. 47, n. 8, p. 688, 1983. Disponível em: https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.47.8_688. Acesso em: 5 nov. 2019.

MATSUBARA, T.; YONEZAWA, F. Note on cumulant average used in random lattice problem. *Progress of Theoretical Physics*, [S.l], v. 34, n. 5, p. 871, 11 1965. Disponível em: https://doi.org/10.1143/PTP.34.871. Acesso em: 5 mai. 2019.

MEDEIROS JR., L. G.; OLIVEIRA, N. A.; RANKE, P. J.; TROPER, A. On the magnetocaloric effect of itinerant electron systems with first order transition. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, [S.l], v. 392, n. 6, p. 1355, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.physa.2012.11.046. Acesso em: 11 abr. 2020.

NAKASHIMA, A. T.; FORTKAMP, F. P.; DE SÁ, N. M.; DOS SANTOS, M. A. V.; HOFFMANN, G.; PEIXER, G. F.; DUTRA, S. L.; RIBEIRO, M. C.; LOZANO, J. A.; BARBOSA, J. R. A magnetic wine cooler prototype.

International Journal of Refrigeration, [S.l], v. 122, p. 110, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2020.11.015. Acesso em: 10 fev. 2023.

NÓBREGA, E. P.; CALDAS, A.; RIBEIRO, P. O.; ALHO, B. P.; ALVARENGA, T. S. T.; DE SOUSA, V. S. R.; OLIVEIRA, N. A.; RANKE, P. J. Theoretical investigation on the magnetocaloric effect in amorphous systems, application to: $Gd_{80}Au_{20}$ and $Gd_{70}Ni_{30}$. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 113, n. 24, p. 243903, 06 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.4812465. Acesso em: 5 set. 2020.

OLIVEIRA, N. A.; RANKE, P. J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. *Physics Reports*, [S.l], v. 489, n. 4-5, p. 89, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.12.006. Acesso em: 15 out. 2019.

ORAVA, J.; GREER, A. L.; GHOLIPOUR, B.; HEWAK, D. W.; SMITH, C. E. Characterization of supercooled liquid $Ge_2Sb_2Te_5$ and its crystallization by ultrafast-heating calorimetry. *Nature materials*, [S.l], v. 11, n. 4, p. 279, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1038/nmat3275. Acesso em: 3 fev. 2019.

OREHOTSKY, J.; SCHRÖDER, K. Magnetic properties of amorphous Fe_xGd_y alloy thin films. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 43, n. 5, p. 2413, 1972. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.1661512. Acesso em: 4 nov. 2019.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. Giant magnetocaloric effect in $Gd_5Si_2Ge_2$. *Physical Review Letters*, [S.l], v. 78, p. 4494, Jun 1997. Disponível em: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494. Acesso em: 20 fev. 2020.

PENG, J.; TANG, B.; WANG, Q.; BAI, C.; WU, Y.; CHEN, Q.; LI, D.; DING, D.; XIA, L.; YU, P. Effect of heavy rare-earth (Dy, Tb, Gd) addition on the glass-forming ability and magneto-caloric properties of $Fe_{89}Zr_7B_4$ amorphous alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, [S.l], v. 925, p. 166707, 2022. Acesso em: 13 set. 2023.

POON, S. J.; DURAND, J.; YUNG, M. Magnetic field dependence of resistivity minima in amorphous La–Gd–Au alloys with high Gd content. *Solid State Communications*, [S.l], v. 22, n. 8, p. 475, 1977. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)91395-3. Acesso em: 3 nov. 2019.

PROVENZANO, V.; SHAPIRO, A. J.; SHULL, R. D. Correction: Corrigendum: Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant $Gd_5Ge_2Si_2$ by the addition of iron. *Nature*, [S.l], v. 430, n. 7001, p. 810, 2004. Acesso em: 20 mar. 2019.

RAM, N. R.; PRAKASH, M.; NARESH, U.; KUMAR, N. S.; SARMASH, T. S.; SUBBARAO, T.; KUMAR, R. J.; KUMAR, G. R.; NAIDU, K. C. B. Review on magnetocaloric effect and materials. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, [S.l], v. 31, p. 1971, 2018. Acesso em: 21 mai. 2019.

RANKE, P. J.; ALHO, B. P.; DA SILVA, P. H. S.; RIBAS, R. M.; NÓBREGA, E. P.; SOUSA, V. S. R. de; CARVALHO, A. M. G.; RIBEIRO, P. O. Correlation between anomalous thermal expansion coefficient and barocaloric effect: Application to spin crossover systems. *Solid State Communications*, [S.l], v. 336, p. 114427, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114427. Acesso em: 14 jul. 2022.

RANKE, P. J.; ALHO, B. P.; RIBAS, R. M.; NÓBREGA, E. P.; CALDAS, A.; DE SOUSA, V. S. R.; COLAÇO, M. V.; MARQUES, L. F.; ROCCO, D. L.; RIBEIRO, P. O. Colossal refrigerant capacity in $[Fe(hyptrz)_3]A_2{\cdot}H_2O$ around the freezing temperature

of water. *Physical Review B*, [S.l], v. 98, n. 22, p. 224408, Dec 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.224408. Acesso em: 2 mai. 2020.

RANKE, P. J.; ALHO, B. P.; RIBAS, R. M.; NÓBREGA, E. P.; DE SOUSA, V. S. R.; RIBEIRO, P. O. Theoretical investigation of entropic barocaloric effect in spin-crossover systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [S.l], v. 564, p. 170121, 2022. ISSN 0304-8853. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170121. Acesso em: 2 mai. 2023.

RANKE, P. J.; ALHO, B. P.; RIBEIRO, P. O. First indirect experimental evidence and theoretical discussion of giant refrigeration capacity through the reversible pressure induced spin-crossover phase transition. *Journal of Alloys and Compounds*, [S.l], v. 749, p. 556, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.315. Acesso em: 14 jul. 2022.

RANKE, P. J.; 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 RAl_2 (R= Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm). *Journal of magnetism and magnetic materials*, [S.l], v. 226, p. 970, 2001. ISSN 0304-8853. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01162-8. Acesso em: 19 set. 2021.

REIF, F. F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. [S.l.]: Waveland Press, 2009. Disponível em: https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282271112397696. Acesso em: 21 mai. 2019.

REIS, M. S. Magnetocaloric and barocaloric effects of metal complexes for solid state cooling: Review, trends and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, [S.l], v. 417, p. 213357, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213357. Acesso em: 10 abr. 2023.

RHYNE, J. J.; PICKART, S. J.; ALPERIN, H. A. Direct observation of an amorphous spin-polarization distribution. *Physical Review Letters*, [S.l], v. 29, p. 1562, Dec 1972. Disponível em: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.29.1562. Acesso em: 5 nov. 2019.

RHYNE, J. J.; SCHELLENG, J. H.; KOON, N. C. Anomalous magnetization of amorphous $TbFe_2$, $GdFe_2$, and YFe_2. *Physical Review B*, [S.l], v. 10, p. 4672–4679, Dec 1974. Disponível em: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.4672. Acesso em: 3 nov. 2019.

RIBEIRO, P. O.; ALHO, B. P.; RIBAS, R. M.; NÓBREGA, E. P.; DE SOUSA, V. S. R.; RANKE, P. J. Influence of magnetic field on a spin-crossover material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [S.l], v. 489, p. 165340, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165340. Acesso em: 15 jun. 2021.

ROSENBLUM, S. S.; SHEINBERG, H.; STEYERT, W. A. Continuous refrigeration at 10 mK using adiabatic demagnetization. *Cryogenics*, [S.l], v. 16, n. 4, p. 245, 1976. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0011-2275(76)90270-8. Acesso em: 5 mai. 2020.

SALAZAR-MUÑOZ, V. E.; LOBO GUERRERO, A.; PALOMARES-SÁNCHEZ, S. A. Review of magnetocaloric properties in lanthanum manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [S.l], v. 562, p. 169787, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169787. Acesso em: 10 mar. 2023.

SCHWARZ, B.; PODMILSAK, B.; MATTERN, N.; ECKERT, J. Magnetocaloric effect in Gd-based $Gd_{60}Fe_xCo_{30-x}Al_{10}$ metallic glasses. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [S.l], v. 322, n. 16, p. 2298, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.029. Acesso em: 1 set. 2021.

SEO, J.; BRAUN, J. D.; DEV, V. M.; MASON, J. A. Driving barocaloric effects in a molecular spin-crossover complex at low pressures. *Journal of the American Chemical Society*, [S.l], v. 144, n. 14, p. 6493, 2022. Disponivel em: https://doi.org/10.1021/jacs.2c01315. Acesso em: 12 mai. 2023.

SHAO, Y.; MIAO, X.; ZHANG, Y.; XU, F.; LIU, J. An in-depth review of La–Fe–Si magnetocaloric composites: Structure design and performance enhancement. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [S.l], v. 564, p. 170057, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170057. Acesso em: 15 mai. 2023.

SHIEH, H.-P. D.; KRYDER, M. H. Magneto-optic recording materials with direct overwrite capability. *Applied Physics Letters*, [S.l], v. 49, n. 8, p. 473, 1986. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.97120. Acesso em: 1 set. 2021.

SHINDE, K. P.; NAN, W. Z.; TIEN, M. V.; LIN, H.; PARK, H.-R.; YU, S.-C.; KIM, D.-H. Magnetocaloric effect in rare earth Ho_2O_3 nanoparticles at cryogenic temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [S.l], v. 500, p. 166391, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166391. Acesso em: 21 out. 2021.

SMART, J. S. *Effective Field Theories of Magnetism*. [S.l.]: W. B. Saunders Company, Philadelphia and London, 1968. 123 p. Acesso em: 2 mai. 2019.

SMITH, A.; BAHL, C. R. H.; BJORK, R.; ENGELBRECHT, K.; NIELSEN, K. K.; PRYDS, N. Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices. *[S.l]*, [S.l], v. 2, n. 11, p. 1288. Disponível em: https://doi.org/10.1002/aenm.201200167. Acesso em: 5 mai. 2020.

STEYERT, W. A. Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 49, n. 3, p. 1216, 1978. ISSN 0021-8979. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.325009. Acesso em: 5 mai. 2020.

TANG, B. Z.; HUANG, L. W.; SONG, M. N.; DING, D.; WANG, X.; XIA, L. Compositional dependence of magnetic and magnetocaloric properties of the Gd-Ni binary amorphous alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, [S.l], v. 522, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119589. Acesso em: 15set. 2020.

TISHIN, A.; SPICHKIN, Y.; ZVEREV, V.; EGOLF, P. A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: new materials and local heating and cooling inside the human body. *International Journal of Refrigeration*, [S.l], v. 68, p. 177–186, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.04.020. Acesso em: 15 abr. 2021.

TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. The magnetocaloric effect and its applications. In: _____. [S.l.]: CRC Press, 2016. doi:10.1201/9781420033373. Acesso em: 20 dez. 2020.

TSUEI, C. C.; LILIENTHAL, H. Magnetization distribution in an amorphous ferromagnet. *Physical Review B*, [S.l], v. 13, n. 11, p. 4899, Jun 1976. Disponível em: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.4899. Acesso em: 15 set. 2020.

WANG, L. C.; CUI, L.; DONG, Q.; MO, Z.; XU, Z.; HU, F.; SUN, J.; SHEN, B. Large magnetocaloric effect with a wide working temperature span in the R_2CoGa_3 (R= Gd, Dy, and Ho) compounds. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 115, n. 23, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.4884233. Acesso em: 1 set. 2021.

WANG, Q.; LV, B.; WU, Q.; HU, X.; LUO, X.; FANG, J.; YU, N.; YANG, H.; PAN, M.; GE, H. Study on the critical behavior and magnetocaloric effect of $RCrO_3$ (R = Gd, Dy). *Ceramics International*, [S.l], 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.038. Acesso em: 20 mar. 2019.

WANG, Q.; L.V, B.; WU, Q.; HU, X.; LUO, X.; FANG, J.; YU, N.; YANG, H.; PAN, M.; GE, H. Study on the critical behavior and magnetocaloric effect of $RCrO_3$ (R = Gd, Dy). *Ceramics International*, [S.l], v. 49, n. 8, p. 11903, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.038. Acesso em: 2 mar. 2022.

WARBURG, E. Magnetische untersuchungen. *Annalen der Physik*, [S.l], v. 249, n. 5, p. 141, 1881. Disponível em: https://doi.org/10.1002/andp.18812490510. Acesso em: 4 mai. 2019.

WEISS, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, [S.l], v. 6, n. 1, p. 661, 1907. Disponível em: https://hal.science/jpa-00241247. Acesso em: 22 mai. 2019.

WEISS, P.; PICCARD, A. Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. *Comptes Rendus*, [S.l], v. 166, n. 1, p. 352, 1918. Disponível em: https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3119w. Acesso em: 5 mai. 2020.

WOHLFARTH, E. P. Iron, cobalt and nickel. In: WOHLFARTH, E. P. (Ed.). *Handbook of Ferromagnetic Materials*. [S.l.]: Elsevier, 1980, (Handbook of Ferromagnetic Materials, v. 1). cap. 1, p. 1–70. Disponível em https://doi.org/10.1016/S1574-9304(05)80116-6. Acesso em: 5 nov. 2019.

WOOD, M. E.; POTTER, W. H. General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: Maximization of refrigerant capacity. *Cryogenics*, [S.l], v. 25, n. 12, p. 667, 1985. Acesso em: 1 set. 2021.

WU, Z.; LI, W.; ZHANG, M.; TAO, K. Advances in chemical synthesis and application of metal-metalloid amorphous alloy nanoparticulate catalysts. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, [S.l], v. 1, p. 87, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11705-007-0018-4. Acesso em: 20 abr. 2019.

XUE, L.; SHAO, L.; ZHANG, B.; LI, Z.; CHENG, J.; SHEN, B. Magnetic behaviors and magnetocaloric effects in rare earth high-entropy amorphous/nanocrystalline alloys. *Journal of Rare Earths*, [S.l], v. 42, n. 1, p. 129, 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.12.001. Acesso em: 10 fev. 2024.

YUAN, F.; LI, Q.; SHEN, B. The effect of fe/al ratio on the thermal stability and magnetocaloric effect of $Gd_{55}Fe_xAl_{45-x}$ ($x = 15 - 35$) glassy ribbons. *Journal of Applied Physics*, [S.l], v. 111, n. 7, p. 07A937, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.3677780. Acesso em: 19 set. 2021.

YUE, C. Y.; WANG, Q.; ZHENG, X. N.; LI, A. L.; DING, D.; TANG, B. Z.; YU, P.; YAO, J. L.; XIA, L. Observation of outstanding magnetocaloric effect near room temperature in a $Fe_{88}Ce_5Pr_2B_5$ amorphous alloy. *Intermetallics*, [S.l], v. 153, p. 107804,

2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107804. Acesso em: 3 jan. 2024.

ZAIDI, N.; AL-FAHED, R. Magnetocaloric properties of $MnFeP_{1-x}As_x$ ($x = 0.55$ and 0.53). *Journal of Alloys and Compounds*, [S.l], v. 890, p. 161524, 2022. ISSN 0925-8388. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161524. Acesso em: 19 abr. 2023.

ZHANG, Y.; WILDE, G. Magnetic properties and magnetocaloric effect in quaternary boroncarbides compound ErNiBC. *Physica B: Condensed Matter*, [S.l], v. 472, p. 56–59, 2015. ISSN 0921-4526. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.05.017. Acesso em: 4 mai. 2019.

APÊNDICE A – Magnetização macroscópica

A.1 Magnetização

É possível calcular a distribuição dos momentos de dipolo considerando uma região do espaço na qual temos o material e neste material considerar um elemento de volume a uma distância $\vec{r'}$ do ponto observado, de modo que:

$$\mu_{Total} = \iiint \vec{M} dV \tag{145}$$

O potencial vetor $\vec{A}$ gerado num ponto a uma distancia $\vec{r'}$ dado por:

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu \times (\vec{r} - \vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|^3} \tag{146}$$

De modo que o potencial vetor gerado pela distribuição dos momentos de dipolo é dada por

$$d\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{M} dV \times (\vec{r} - \vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|^3} \tag{147}$$

ou ainda

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint \frac{\vec{M} \times (\vec{r} - \vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|^3} dV \tag{148}$$

Para obter o campo magnético gerado pela distribuição dos momentos de dipolo magnético, basta realizar o rotacional do potencial vetor, para isso é preciso realizar uma modificação na equação anterior, sabe-se que:

$$\frac{\vec{r} - \vec{r'}}{|\vec{r} - \vec{r'}|} = \vec{\nabla} \cdot \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r'}|^3} \tag{149}$$

Assim o potencial vetor da distribuição dos momentos pode ser escrito como

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint \vec{M} \times \left(\vec{\nabla} \cdot \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \right) dV \tag{150}$$

Aplicando a identidade temos

$$\vec{M} \times \left(\vec{\nabla} \cdot \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \right) = \frac{\vec{\nabla}' \times \vec{M}}{|\vec{r} - \vec{r'}|} - \vec{\nabla} \times \left(\frac{\vec{M}}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \right) \tag{151}$$

Logo

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}}{|\vec{r} - \vec{r'}|} dV - \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint \vec{\nabla} \times \left(\frac{\vec{M}}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \right) dV \tag{152}$$

Aplicando o teorema de stokes no segundo termo a equação anterior se torna

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}}{|\vec{r} - \vec{r'}|} dV - \frac{\mu_0}{4\pi} \oint \hat{n} \times \left(\frac{\vec{M}}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \right) ds \tag{153}$$

Assim podemos reescrever $\nabla \times \vec{M}$ como a densidade de corrente $\vec{J}$, e a distribuição do segundo termo como a densidade superficial de corrente, assim,temos:

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint \frac{\vec{\nabla} \times \vec{J}}{|\vec{r} - \vec{r'}|} dV - \frac{\mu_0}{4\pi} \oint \frac{\vec{J} n}{|\vec{r} - \vec{r'}|} ds \tag{154}$$

Aplicando o rotacional no potencial vetor obtem-se o campo magnético.

$$\left[\nabla \times \left(\frac{\vec{J}}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \right) \right]_x = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\vec{J}_z}{|\vec{r} - \vec{r'}|} - \frac{\partial}{\partial z} \frac{\vec{J}_y}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \tag{155}$$

$$= \vec{J}_z \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \right) - \vec{J}_y \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \right) \tag{156}$$

O processo se repete para as demais direções de modo que a solução geral do rotacional é dada por:

$$\left[\nabla \times \left(\frac{\vec{J}}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \right) \right] = \frac{\vec{J} \times |\vec{r} - \vec{r'}|}{|\vec{r} - \vec{r'}|^3} \tag{157}$$

De modo que o campo magnetico gerado por uma distribuição de momentos magneticos e dada pela equação de Biot-Savat:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} = \iiint \frac{\vec{J} \times |\vec{r} - \vec{r'}|}{|\vec{r} - \vec{r'}|^3} dV \tag{158}$$

A descrição acima e para o material no vacuo, contudo ao considerar um meio

material essa densidade de corrente decorre de duas contribuições, a densidade de corrente real e a corrente de magnetização. partindo da equação de maxwell temos:

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} \tag{159}$$

$$\vec{\nabla} \times \frac{\vec{B}}{\mu_0} = \vec{J} \tag{160}$$

$$\vec{\nabla} \times \frac{\vec{B}}{\mu_0} = \vec{J} + \vec{\nabla} \times \vec{M} \tag{161}$$

$$\tag{162}$$

Dessa forma reescreve-se a equação acima e se obtem o campo de intensidade magnetica $\vec{H}$

$$\vec{\nabla} \times \left(\frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \right) = \vec{J} \tag{163}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \mu_0 \vec{J} \tag{164}$$

$$\tag{165}$$

Agora podemos finalmente obter o campo magnetico para um meio material, dada por meio da magnetização e da intensidade do campo.

$$B(H) = \mu_0 \left(H + M(H) \right) \tag{166}$$

Pode-se estabelecer uma relação entre a magnetização e o campo magnetico, variando de acordo com o material analizado, para materiais isotropicos verifica-se uma relação linear, de modo que essa relação tem a suceptibilidade magnetica como o parametro de proporcionalidade, ou seja:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \tag{167}$$

Num caso geral a suceptibilidade pode ser escrita como:

$$B(H) = \mu_0 \left(\vec{H} + M(H) \right) \tag{168}$$

$$\vec{B} = \mu_0 \left(\vec{H} + \chi \vec{H} \right) \tag{169}$$

$$\vec{B} = \mu_0 \left(1 + \chi \right) \vec{H} \tag{170}$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \tag{171}$$

$$\tag{172}$$

onde o μ é a permeabilidade magnética no meio, ela é uma resposta da indução magnética a $\vec{H}$ o χ é a resposta da magnetização. Por meio da susceptibilidade magnética é possível

caracterizar o material de modo que o ordenamento será diamagnético se χ for negativo, já para os casos onde o χ for positivo o ordenamento será paramagnético ou ferromagnético, sendo que no paramagnético esse ordenamento se dá apenas em função de um campo externo aplicado enquanto no ferromagnético o ordenamento magnético é espontâneo, sendo apenas potencializado pelo campo externo.

APÊNDICE B – Equação de estado magnético do modelo HPZ

B.1 Equação de estado magnético para J=1 do modelo HPZ.

Usando a notação matricial, os autovetores podem ser calculados como

$$(< \varepsilon_m|\mathcal{H}_{MFA}|\varepsilon_m > -\varepsilon I|)\Psi >= 0 \tag{173}$$

Onde I é a matriz indentidade. Para $\varepsilon_1 = 0$, obtemos:

$$\begin{pmatrix} -\alpha - \lambda cos\phi & (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi & 0 \\ (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi & 0 & (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi \\ 0 & (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi & -\alpha + \lambda cos\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{174}$$

Resolvendo o produto entre as matrizes acima, obtemos o autovetor $|1>$ para o autovalor ε_1:

$$|1 >= \begin{pmatrix} (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi \\ 1 \\ (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi \end{pmatrix} \tag{175}$$

Para $\varepsilon_2 = -\alpha - \lambda cos\phi$, a equação (1) fica da forma:

$$\begin{pmatrix} 0 & -\lambda/sen\phi & 0 \\ (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi & +\alpha + \lambda cos\phi & (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi \\ 0 & (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi & 2\lambda cos\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{176}$$

O autovetor $|2>$ para ε_2 foi calculado e é da fora:

$$|2 >= \begin{pmatrix} 1 \\ (\lambda/\sqrt{2}\alpha)sen\phi \\ (\lambda/4\alpha)sen^2\phi sen\phi \end{pmatrix} \tag{177}$$

Para $\varepsilon_3 = -\alpha + \lambda cos\phi$, a equação (1) fica da forma:

$$\begin{pmatrix} -2\lambda cos\phi & -\lambda/sen\phi & 0 \\ (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi & +\alpha - \lambda cos\phi & (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi \\ 0 & (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{178}$$

O autovetor $|3>$ para ε_3 foi calculado e é da fora:

$$|3>=\begin{pmatrix} (\lambda/4\alpha)sen^2\phi sen\phi \\ (\lambda/\sqrt{2}\alpha)sen\phi \\ 1 \end{pmatrix} \tag{179}$$

A função participação pode ser calculada através dos autovalores ε_m:

$$Z=\sum_{m=1}^{3} exp[-\beta\varepsilon_m] = 1 + exp[\beta(\alpha+\lambda cos\phi] + exp[\beta(\alpha-\lambda cos\phi)]$$

$$Z = 1 + exp[\beta\alpha](1+\lambda cos\phi + ... + 1 - \lambda cos\phi + ...] = 1 + 2exp[\beta\alpha] \tag{180}$$

A média termodinâmica de J_i^z pode ser calculada através da estatítica de Boltzmann, usando a relação (8):

$$\langle J_i^z \rangle_\phi = \frac{\sum_{m=1}^{3} \langle m|J_i^z|m\rangle \, exp(-\frac{\varepsilon_m}{k_BT})}{1+2exp(\frac{\alpha}{k_BT})} \tag{181}$$

Vamos calcular as por partes, cada uma para um valor de m. Quando $m=1$, o produto $|J_i^z|1>$ fica da forma :

$$\begin{pmatrix} -2\lambda cos\phi & -\lambda/sen\phi & 0 \\ (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi & +\alpha-\lambda cos\phi & (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi \\ 0 & (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi \\ 1 \\ (-\lambda/\sqrt{2})sen\phi \end{pmatrix} \tag{182}$$

Lambrando que a matriz 3×3 é obtida pela equação $J_i^z = J_i^{xi} sen\phi_i + J_i^{zi} cos\phi_i$. Como resultado, obtemos a matriz 1×3 como reposta:

$$\Big(\ (-\lambda/\sqrt{2}\alpha)sen\phi cos\phi, \quad (-\lambda/\alpha)sen^2\phi, \quad (+\lambda/\sqrt{2}\alpha)sen\phi cos\phi + (sen\phi)/\alpha \ \Big) \tag{183}$$

Multiplicando a matriz 3×1 dada pela equação (3) pela matriz da relação (11), obtem-se:

$$<1|J_i^z|1> = -\lambda\left[\frac{2(1-\mu^2)}{\alpha}\right] \tag{184}$$

Onde $sen^\phi = 1-\mu^2$. Da mesma forma, podemos calcular as componentes da matriz para

$m = 2$ e $m = 3$, onde os termos $\mathcal{O}(\lambda^2) = 0$. Para $m = 2$,

$$< 2|J_i^z|2 >= \lambda \left[\frac{(1-\mu^2)}{\alpha}\right] + \mu \tag{185}$$

Para $m = 3$, temos:

$$< 3|J_i^z|3 >= \lambda \left[\frac{(1-\mu^2)}{\alpha}\right] - \mu \tag{186}$$

As funções exponenciais da soma dada pela equação (9) podem ser expandidas, onde os temos $\mathcal{O}(\lambda^2) = 0$. Para $m = 2$

$$exp(\beta\varepsilon_2) = e^{-\beta[-\alpha-\lambda cos\phi]} = e^{\beta\alpha}[1 + \beta\lambda cos\phi] \tag{187}$$

Para $m = 3$

$$exp(\beta\varepsilon_3) = e^{-\beta[-\alpha+\lambda cos\phi]} = e^{\beta\alpha}[1 - \beta\lambda cos\phi] \tag{188}$$

Substituindo os resultados dados pelas equações (12)-(16) na equação (9), obtemos:

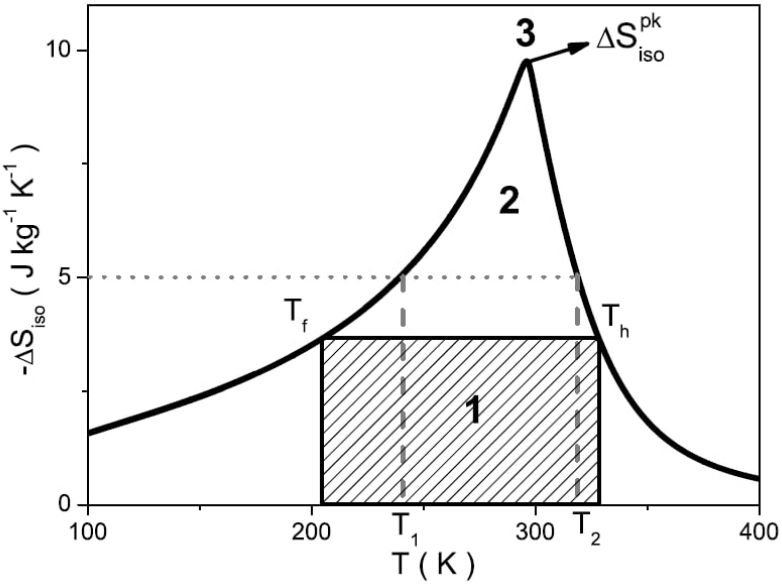
$$\langle J_i^z \rangle_\phi = 2\lambda \left\{ -\frac{(1-\mu^2)}{\alpha} + \beta\mu^2 e^{\beta\alpha} + \alpha^{-1}(1-\mu^2)e^{\beta\alpha} \right\} \left(1 + 2e^{\beta\alpha}\right)^{-1} \tag{189}$$

APÊNDICE C – Cálculo da capacidade refrigerante (CR).

C.1 **Cálculo da capacidade refrigerante (CR).**

Neste apêndice apresentaremos três métodos para o cálculo da capacidade de refrigeração de materiais magnetocalóricos.

Figura 47 - Curva típica ΔS_{iso} em função da temperatura T



Legenda: A figura descreve a curva típica de uma variação isotérmica de entropia como função de temperatura para um ferromagneto com transição magnética de segunda ordem.

Fonte: O Autor, 2024

O cálculo de CR para um ciclo reversível é usualmente encontrado na literatura de três maneiras distintas, 1° o calculo do retângulo interno, 2° o cálculo da área sob a curva ou 3° o cálculo da própria curva como sera apresentado a seguir:

- 1: O método desenvolvido por Wood e Potter(Wood; Potter, 1985) é obter o valor máximo do produto $\Delta S_{iso}(T_h - T_f)$ sob a curva de ΔS_{iso} *vs.* temperatura. T_h e T_f são as temperaturas dos reservatórios quente e frio, respectivamente, sendo que $T_h > T_f$. O valor de $CR = \Delta S_{iso}(T_h - T_f)$ proposto por este método, por exemplo, é a área interna do retângulo mostrada na figura (47). Pelo que foi reportado na literatura, esse método é o mais antigo (1985), porém o menos utilizado
- 2: A integral numérica da área sob a curva $\Delta S_{iso} \times T$ curve(Gschneidner Jr.; Pe-

charsky, 2000):

$$CR = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S_{iso}(T)_{\mu_0 \Delta H} dT \tag{190}$$

Os limites da integral T_1 e T_2 são definidos sobre a meia altura do valor máximo de ΔS_{iso}, ou seja, ΔS_{iso}^{pk} conforme observado na figura (47);

- 3: O terceiro método consiste em considerar o valor para ΔS_{iso} fixo e sendo igual ao seu máximo (ΔS_{iso}^{pk}, em T_C) na integral dada pela equação 2.

$$RC = -\Delta S_{iso}^{pk} \delta T_{FWHM} \tag{191}$$

Sendo $\delta T_{FWHM} = \int_{T_1}^{T_2} dT$. FWHM é a sigla em inglês para a meia altura do valor de ΔS_{iso}^{pk}.

Esse método também é conhecido como Potência Relativa de Resfriamento (RCP - *Relative Cooling Power*), e é muito usado. De acordo com o trabalho de Gschneidner e Pecharsky (Gschneidner Jr.; Pecharsky, 2000), a diferença entre os valores para CR e RCP são bem pequenas para materiais que que se ordenam ferromagneticamente. A propósito, para o GD puro e cristalino, essa diferença é cerca de 2%.