

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - PPGF

DOUGLAS DO NASCIMENTO

DESCRIÇÃO DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM SISTEMAS
ANTIFERROMAGNÉTICOS ITINERANTES

A PARTIR DO MODELO DA REDE DE KONDO FERROMAGNÉTICA.

Joinville

2013

DOUGLAS DO NASCIMENTO

**DESCRIÇÃO DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM SISTEMAS
ANTIFERROMAGNÉTICOS ITINERANTES
A PARTIR DO MODELO DA REDE DE KONDO FERROMAGNÉTICA.**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA PARA A
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
FÍSICA DA UNIVERSIDADE DO ESTADO DE
SANTA CATARINA, CENTRO DE CIÊNCIAS
TECNOLÓGICAS - CCT

Orientador: Prof. Dr. Ben Hur Bernhard

Joinville
2013

**“DESCRÍÇÃO DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM SISTEMAS
ANTIFERROMAGNÉTICOS ITINERANTES A PARTIR DO MODELO DA REDE DE
KONDO FERROMAGNÉTICA”**

por

DOUGLAS DO NASCIMENTO

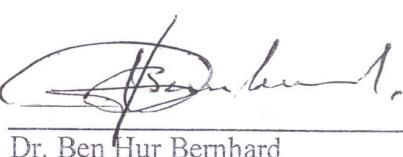
Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

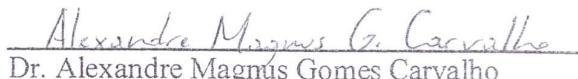
MESTRE EM FÍSICA

área de concentração em “Física”, e aprovada em sua forma final pelo

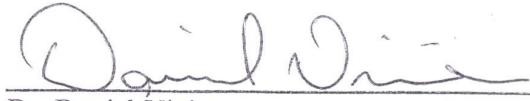
CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

Banca Examinadora:


Dr. Ben Hur Bernhard
CCT/UDESC (presidente/orientador)


Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho
UNIFESP

Joinville, 14 de março de 2013.


Dr. Daniel Vieira
CCT/UDESC

N244d

Nascimento, Douglas.

Descrição do efeito magnetocalórico em sistemas antiferromagnéticos itinerantes a partir do modelo da rede de Kondo ferromagnética / Douglas do Nascimento; orientador: Ben Hur Bernhard. - Joinville, 2013.

114 f.:il; 30 cm.

Incluem referências.

Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências tecnológicas, Mestrado em Física, Joinville, 2013.

1. Física da matéria condensada. 2. Magnetismo. Bernhard, Ben Hur.

CDD 530.4

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu orientador Ben Hur Bernhard por toda a dedicação, apoio e paciência durante o mestrado, o que fez com que o este período fosse muito produtivo e agradável.

Agradeço aos professores do mestrado por todo o conhecimento repassado. Em especial ao coordenador do mestrado, professor Holokx Abreu Albuquerque por toda a dedicação e pelo excelente trabalho como coordenador do mestrado.

Agradeço aos colegas de mestrado pelos momentos de discussão e estudo, e principalmente, pelos momentos de descontração. Agradeço de maneira especial aos colegas Alex Kraisch, Anderson Hoff, Anne Luise Kruger, Cristiane Stegemann, Denilson Toneto da Silva, Iara Maitê Campestrini, João Norberto Pires Dos Santos, Jorge Leonardo Leite Batista, Juliana Vicente dos Santos, Kelaine Chaves Gomes Hofelmann, Marsal Eduardo Bento, Willian T. Prants.

Agradeço, de maneira especial, aos meus grandes amigos Francisco Alfaro e Grasiela dos Santos. Amigos de longa data e de muitas histórias e alegrias.

Agradeço aos meus pais, Lucia Schreiber do Nascimento e João do Nascimento, por tudo o que sou hoje, pela formação do meu caráter e todos os valores me passados.

Agradeço à minha irmã Aline do Nascimento.

Agradeço especialmente á minha esposa Patrícia Bissoli do Nascimento por todo apoio, carinho e paciência. Agradeço por ter me incentivado e sempre ter me dado a

certeza de que tudo daria certo. Minha grande companheira.

Dedico este trabalho em memória ao amigo **João Norberto Pires**.

Resumo

O modelo da rede de Kondo, também conhecido como modelo da dupla troca, é utilizado para descrever materiais que possuem momentos magnéticos localizados e elétrons de condução. É considerado um material antiferromagnético composto por duas subredes interpenetrantes formando uma rede cúbica simples. Assumindo um acoplamento ferromagnético $J_K > 0$ entre os elétrons de condução e os momentos magnéticos localizados, a magnetização dos elétrons de condução é obtida através das funções de Green por meio da equação de movimento e a magnetização dos spins localizados é determinada via função de Brillouin na aproximação de campo molecular. Na aproximação de campo médio, os diagramas de fases $J_K - n$ e $h - T$, incluindo as fases ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AF), são obtidos. As curvas de ΔS exibem comportamentos distintos para diferentes intensidades de campo magnético aplicado, sendo estes comportamentos analisados por meio dos diagramas $J_K - n$ e $h - T$.

Palavras chaves: **Efeito magnetocalórico; dupla troca, rede de Kondo, antiferromagnético.**

Abstract

The Kondo lattice model, also known as the double exchange model, is used to describe materials that have magnetic moments localized and conduction electrons. We consider an antiferromagnetic material composed of two sublattices forming an interpenetrating simple cubic lattice. Assuming a ferromagnetic coupling $J_K > 0$ between the conduction electrons and the localized magnetic moments, the magnetization of the conduction electrons is obtained through the Green functions by means of the equation of motion and the magnetization of the localized spins is determined via the Brillouin function in the approximation molecular field. In the mean field approximation, the phase diagrams $J_K - n \text{ e } h - T$, including the phases ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AF), are obtained. The curves ΔS exhibit different behaviors for different intensities of the applied magnetic field, these behaviors are analyzed using diagrams $J_K - n \text{ e } h - T$.

Key words: **Magnetocaloric effect; double exchange model, Kondo lattice, antiferromagnetic.**

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética [8].	6
2.2	Representação dos potenciais magnetocalóricos no diagrama $S - T$. S_{lat+el} é resultado da soma da entropia da rede e da entropia eletrônica [18].	7
2.3	Número de artigos publicados por ano com o termo "magnetocalórico" [25].	8
2.4	Número de refrigeradores magnéticos à temperatura ambiente reportados por ano [25].	8
2.5	Diagrama $H - T$ calculado com os parâmetros das propriedades magnéticas do composto $MnAs$. T_{crit} e H_{crit} são respectivamente a temperatura crítica e o campo magnético crítico, ambos definidos pelo ponto crítico. FM é a região ferromagnética e PM é a região paramagnética [29].	15
2.6	Dependência da resistividade com a temperatura [31].	20
2.7	Diagrama de Doniach mostrando a competição entre o espalhamento Kondo e a interação RKKY [37].	21
2.8	Mecanismo da dupla troca [31].	24
2.9	Mecanismo da dupla troca [31].	25
2.10	Variação da entropia magnética [2].	26
2.11	Variação da entropia magnética do $Gd_5Si_2Ge_2$, comparada com a variação da entropia magnética para o Gd puro [1].	27
2.12	Variação adiabática da temperatura do $Gd_5Si_2Ge_2$, comparada com a variação adiabática da temperatura para o Gd puro [1].	28
2.13	Variação da entropia magnética em função da temperatura de transição [45].	29
2.14	Variação da entropia magnética para o $LaFe_{11,7}Si_{13}$ [4].	30
2.15	Variação da entropia magnética para o $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$ [5].	31
2.16	Variação da entropia magnética para o $MnAs$ [3].	32
2.17	Variação da entropia magnética para o composto $ErRu_2Si_2$ [6].	33

2.18	Variação da entropia magnética para o $DySb$ [7].	34
2.19	Variação isotérmica da entropia magnética para o Gd_3Al_2 obtido experimentalmente por meio da magnetização e do calor específico [51].	35
2.20	Variação isotérmica da entropia magnética para o $DyCu_2$ [52].	36
2.21	Variação isotérmica da entropia magnética para o $(Gd, Pr)Al_2$ [54].	37
2.22	Diagrama $T-H$ para o $Pr_{0,5}Sr_{0,41}Ca_{0,09}MnO_3^6$ [53].	38
3.1	Representação esquemática das sub-redes de um antiferromagneto.	49
3.2	Rede cúbica simples com ordenamento do tipo g [48].	49
3.3	Os momentos magnéticos localizados são representados pelas setas maiores, enquanto os elétron de condução são representados pelas setas menores.	49
4.1	Diagrama de fases em função da integral de troca J_K e do número de elétrons de condução n para diferentes valores de S em $T = 0,00t$	53
4.2	Diagrama de fases em função da integral de troca J_K e do número de elétrons de condução n com $S = 1/2$ para diferentes valores de h em $T = 0,00t$	54
4.3	Comparação da entalpia magnética nas fases FM e AFM em função de J_K para $h = 0,000t$ e (a) $n = 0,70$, (b) $n = 0,75$ e (c) $n = 0,80$	55
4.4	Comparação da entalpia magnética nas fases FM e AFM em função de J_K para $h = 0,025t$ e (a) $n = 0,73$, (b) $n = 0,75$ e (c) $n = 0,77$	56
4.5	As linhas contínuas representam a magnetização dos spins localizados das sub-redes e as linhas tracejadas representam a magnetização dos elétrons de condução das sub-redes em função de T para $n = 0,8$ e $h = 0,000t$	57
4.6	Diagrama da temperatura de transição de fase $AFM - PM$ em função de J_K com $n = 0,8$ e $h = 0,000t$	58
4.7	As linhas contínuas representam a magnetização dos spins localizados das sub-redes e as linhas tracejadas representam a magnetização dos elétrons de condução das sub-redes em função de T para $n = 0,8$, $J_K = 4,0t$ e $h = 0,025t$	59
4.8	Isotermas de magnetização para $n = 0,8$, $J_K = 4,0t$ e diferentes valores de T	60

4.22 Variação isotérmica da entropia para diferentes valores de Δh , com $J_K = 4,0t$ e $n = 0,8$	78
4.23 Variação isotérmica da entropia com $n = 0,8$ e $\Delta h = 0,050t$ e diferentes valores de J_K	79
4.24 (a) Entalpia magnética com $n = 0,8$, $h = 0,050t$ e $J_K = 6,0t$. (b) Energia livre de Gibbs para $n = 0,8$, $h = 0,050t$ e $J_K = 6,0t$	80
4.25 (a) Entalpia magnética com $n = 0,8$, $h = 0,050t$ e $J_K = 8,0t$. (b) Energia livre de Gibbs para $n = 0,8$, $h = 0,050t$ e $J_K = 8,0t$	81
4.26 Parâmetro de ordenamento de carga em função da temperatura para $n = 0,8$ e $h = 0,050t$ com $J_K = 6,0t$ e $J_K = 8,0t$, individualmente.	82
4.27 Variação isotérmica da entropia magnética explicitando a contribuição dos spin localizados e elétrons de condução com $J_K = 4,0t$, $n = 0,8$ e $\Delta h = 0,025t$	83
4.28 Variação isotérmica da entropia magnética explicitando a contribuição das sub-redes, com $J_K = 4,0t$, $n = 0,8$ e $\Delta h = 0,025t$	84

Sumário

1	Introdução	1
2	O efeito magnetocalórico	4
2.1	Introdução ao Efeito Magnetocalórico	4
2.2	Descrição termodinâmica	9
2.3	Modelos fenomenológicos	14
2.4	Modelos Microscópicos	16
2.4.1	Modelo de Heisenberg	16
2.4.2	Modelo das ligações fortes	17
2.4.3	Modelo da rede Kondo	18
2.4.4	Modelo da rede Kondo ferromagnética	23
2.5	Materiais magnetocalóricos	25
3	Modelo microscópico adotado	39
3.1	Aproximação utilizada	39
3.2	Cálculo da magnetização	42
3.3	Solução ferromagnética	45
3.4	Solução antiferromagnética	48
4	Resultados	52
4.1	Diagrama J_K - n	52
4.2	Magnetização	57
4.3	Diagrama J_K - T	65
4.4	Calor específico	72
4.5	Variação da entropia em função da temperatura	77

5 Conclusão	85
A Cálculo do produro $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i$	91
B Funções de Green	93
C Comutadores	96
D Função de Brillouin	98

Capítulo 1

Introdução

A intensa pesquisa sobre o efeito magnetocalórico (EMC) é motivada principalmente por sua aplicação na refrigeração magnética próximo da temperatura ambiente ou para atingir regiões de muito baixas temperaturas.

O EMC tem uma forte influência na entropia, calor específico e condutividade térmica, sendo que estas grandezas refletem as transformações na estrutura de spin do material magnético. Com base no efeito magnetocalórico é possível a construção de refrigeradores magnéticos que utilizam material magnético como refrigerante, em vez de gás como é utilizado nos refrigeradores convencionais. Em um refrigerador magnético, o processo de compressão/expansão de um gás utilizado nos refrigeradores convencionais, é substituído pela magnetização/desmagnetização do material magnético.

O material magnético utilizado como refrigerante deve possuir uma grande eficiência quando submetido a campos da ordem de 2 T. A temperatura em que ocorre o efeito magnetocalórico depende do material utilizado como refrigerante. No intervalo entre 253K e 313K, que é o intervalo de funcionamento dos refrigeradores convencionais, os compostos $Gd_5Si_2Ge_2$ [1], $MnFeP_{0,5}As_{0,3}Si_{0,2}$ [2], $MnAs$ [3], $LaFe_{11,7}Si_{1,3}$ [4] e $LaFe_{11,4}Si_{1,3}$ [5] podem ser citados, entre outros. O efeito magnetocalórico pode também ser utilizado em processos onde deseja-se alcançar temperaturas mais baixas, como para liquefação de gases. Nesta escala de temperatura podemos citar os compostos $ErRu_2Si_2$ [6] e $DySb$ [7], além de outros. O EMC é fortemente aumentado na presença de transições de primeira ordem, como observado nos compostos $Gd_5Si_2Ge_2$ [1], $MnAs$ [3], $MnFeP_{1-x}As_x$ [8] e $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ [9].

Em particular, os materiais que apresentam fase antiferromagnética (AF) têm sido

recentemente estudados pois apresentam um significativo efeito magnetocalórico comparável ao dos compostos de referência ferromagnéticos.

Além da possibilidade da criação de um refrigerador magnético, a grande quantidade de resultados experimentais disponíveis no EMC, para várias famílias de materiais magnéticos, fornece uma poderosa ferramenta para explorar as propriedades físicas fundamentais para várias faixas de temperaturas [10].

Dois métodos indiretos podem ser utilizados para caracterizar experimentalmente o EMC, baseados nas medidas de calor específico ou magnetização. No entanto, em transições de primeira ordem, a possível diferença entre esses dois métodos tem gerado algumas controvérsias [11, 12].

O modelo da rede de Kondo ferromagnética pode ser empregado para descrever o EMC em materiais que apresentam momentos magnéticos localizados e elétrons itinerantes, incluindo as manganitas e o *Gd*, entre outros compostos magnetocalóricos. Exploramos este modelo microscópico para estudar a transição metamagnética dos elétrons itinerantes observados em materiais antiferromagnéticos e como ela afeta as propriedades magnetocalóricas. Como motivação suplementar, o problema permite uma comparação direta dos dois métodos para a determinação do EMC do ponto de vista teórico, que apresenta uma possível divergência na presença de transições de primeira ordem.

No segundo capítulo dessa dissertação é realizada uma abordagem inicial sobre o efeito magnetocalórico, bem como a descrição termodinâmica do efeito magnetocalórico onde determinam-se as relações que serão utilizadas para o cálculo da variação isotérmica da entropia magnética. Ainda neste capítulo é apresentado o modelo fenomenológico de Landau e os modelos microscópicos de Heisenberg [13], modelo das ligações fortes, modelo da rede de Kondo [14] e o modelo da rede de Kondo ferromagnético (modelo de dupla troca [15, 16, 17]). Por fim, neste capítulo são apresentados alguns materiais magnetocalóricos ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

O capítulo 3 apresenta o modelo microscópico utilizado, assim como a aproximação utilizada. Ainda são apresentadas as soluções ferromagnética e antiferromagnética por meio do método das funções de Green de operadores fermionicos no modelo da rede de Kondo ferromagnético. A equação de movimento para os elétrons de condução é determinada dentro da aproximação de campo médio desprezando as correlações dos operadores de spin localizado e os operadores dos elétrons de condução. Ainda neste capítulo é apre-

sentado o cálculo da magnetização dos elétrons de condução e dos spins localizados. A magnetização dos spins localizados é determinada por meio da função de Brillouin dentro da aproximação de campo médio.

Com base no modelo proposto, no capítulo 4 são apresentados alguns resultados numéricos para o efeito magnetocalórico em um antiferromagneto composto por duas subredes interpenetrantes formando uma rede cúbica simples. São apresentados os diagramas $J_K - n$ e $h - t$, além das curvas de magnetização, calor específico, variação isotérmica da entropia magnética, energia livre de Gibbs e entalpia magnética nas fases FM e AF. As curvas obtidas para a variação isotérmica da entropia apresentam o comportamento reportado experimentalmente para os compostos Gd_3Al_2 , $DyCu_2$ e $Gd_{1-x}Pr_xAl_2$ e ainda apresentam uma transição metamagnética que ocorre abaixo da temperatura de Néel.

As conclusões do trabalho são apresentadas no capítulo 5.

Capítulo 2

O efeito magnetocalórico

2.1 Introdução ao Efeito Magnetocalórico

Nesta seção uma revisão bibliográfica sobre o efeito magnetocalórico é realizada. São apresentados os aspectos históricos e teóricos, bem como a descrição termodinâmica do efeito magnetocalórico. A descrição termodinâmica é importante para verificar a validade do modelo proposto, assim como os cálculos e aproximações propostas no capítulo 4.

Os materiais magnéticos apresentam a característica de trocar calor ou mudar sua temperatura sob a influência de um campo magnético variável. Tal comportamento, conhecido como efeito magnetocalórico (EMC), foi descoberto por E. Warburg em 1881. O efeito magnetocalórico é intrínseco a todos os materiais magnéticos sendo resultado do acoplamento da sub-rede magnética com o campo magnético que faz com que a entropia magnética do material seja alterada [18].

Em 1933, W. Giauque e D. P. MacDougall utilizaram o EMC, chamado por eles de *desmagnetização adiabática*, para resfriar substâncias paramagnéticas abaixo de 1 K. Eles aplicaram um campo magnético de 0,8 T em uma amostra de 61 g de sulfato de gadolínio ($Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$) proporcionando uma diminuição na temperatura da amostra de 1,5 K para 0,25 K e relataram a possibilidade de se obter baixas temperaturas por meio de sucessivos processos de desmagnetização [19]. O primeiro protótipo de um refrigerador baseado no EMC que funcionava à temperatura ambiente foi desenvolvido por G. V. Brown em 1976 que utilizou o Gd (gadolínio) como material refrigerante e um eletroímã que produzia um campo magnético de 7 T [20, 22, 21].

No entanto, o efeito magnetocalórico teve maior impacto em 1997, quando V.

K. Pecharsky e K. A. Gschneidner reportaram sobre o efeito magnetocalórico gigante (EMCG) no composto $Gd_5Si_2Ge_2$ na região de temperatura próxima à temperatura ambiente [1]. Desde então, os estudos experimentais e teóricos se concentram nos metais de transição 3d, metais de terras raras e ligas destes dois tipos de materiais. Além do Gd , outro material que é forte candidato como material refrigerante na refrigeração magnética, são os compostos de $La(FeSi)_{13}$ [23, 24] .

Os refrigeradores magnéticos são uma alternativa à refrigeração convencional que utiliza a tecnologia de compressão e descompressão de um gás e possuem uma série de aplicações, tais como refrigeração industrial ou doméstica, climatização para edifícios e veículos, refrigeração portátil, utilização para liquefação de gases. Como o refrigerador magnético utiliza um material magnético como refrigerante, ele se torna menos nocivo ao meio ambiente [26], uma vez que produtos químicos que destroem a camada de ozônio, como o clorofluorcarbono (CFC) ou que causam o efeito estufa como o hidrofluorcarbono (HFC) não são necessários no sistema de refrigeração. Outro fator importante a se ressaltar na comparação entre a refrigeração magnética e a refrigeração convencional diz respeito à eficiência, enquanto os melhores refrigeradores a base de compressão e descompressão de um gás possuem um rendimento de até 40% do limite teórico, os refrigeradores magnéticos que utilizam o Gd como material refrigerante podem alcançar até 60%. Contudo para se obter essa eficiência é necessário um campo magnético de intensidade de 5 T [8].A figura 2.1 apresenta o esquema de funcionamento de um refrigerador magnético.

Em A e D o material magnético usado como refrigerante está sob a presença de um campo magnético de menor intensidade, enquanto que em B e C a intensidade do campo magnético é maior. Inicialmente, em A, os momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente. No processo AB, com o aumento da intensidade do campo magnético, os momentos magnéticos são alinhados causando uma diminuição na entropia magnética. Como o processo é adiabático, a aplicação do campo resulta em um aquecimento do material magnético. No processo BC o calor é removido do material para o ambiente por meio de transferência de calor. No processo CD, ao diminuir a intensidade do campo magnético aplicado anteriormente em um processo adiabático, os momentos magnéticos voltam a ficar orientados aleatoriamente, levando ao resfriamento do material magnético abaixo da temperatura ambiente. No processo DA, o calor do sistema a ser resfriado pode então ser retirado usando um meio de transferência de calor como a água com

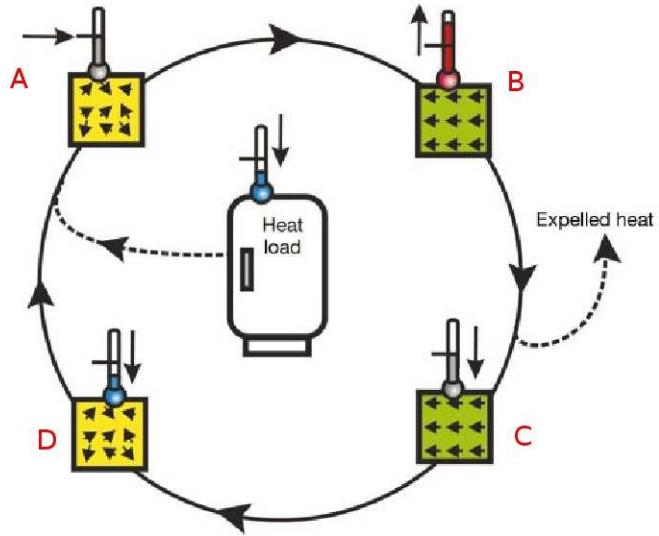


Figura 2.1: Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética [8].

anticongelante, ar ou hélio (para temperaturas baixas).

A entropia em função da temperatura e do campo magnético aplicado $S(T, H)$, de um material magnético a pressão constante pode ser representada por [18, 26]:

$$S(H, T) = S_M(H, T) + S_R(H, T) + S_e(H, T) \quad (2.1)$$

onde S_M é a entropia magnética, S_R é a entropia da rede e S_e é a entropia eletrônica resultado da transferência de elétrons entre os sítios. A equação (2.1) é válida para materiais magnéticos de terras raras. Para os compostos à base de metais de transição, a separação das contribuições para a entropia total não é tão evidente [10].

Geralmente, todas as três contribuições dependem da temperatura e do campo magnético e não podem ser facilmente separadas. Em uma primeira aproximação, considera-se que a entropia da rede e a entropia eletrônica dependem somente da temperatura, e portanto, a influência do campo magnético está somente na entropia magnética:

$$S(H, T) = S_M(H, T) + S_R(T) + S_e(T). \quad (2.2)$$

A partir da equação (2.2), obtém-se a variação da entropia a partir da variação do campo magnético:

$$\Delta S(H, T) = S(H + \Delta H, T) - S(H, T), \quad (2.3)$$

$$\Delta S(H, T) = S_M(H + \Delta H, T) + S_R(T) + S_e(T) - S_M(H, T) - S_R(T) - S_e(T) \quad (2.4)$$

e portanto

$$\Delta S(H, T) = \Delta S_M(H, T). \quad (2.5)$$

A equação (2.5) mostra que a variação isotérmica da entropia total é igual a variação da entropia magnética. A variação isotérmica da entropia magnética é um dos parâmetros que caracterizam o efeito magnetocalórico. Outro parâmetro importante na caracterização do EMC é a variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} . Os potenciais magnetocalóricos $\Delta S(H, T)$ e ΔT_{ad} são representados na figura 2.2.

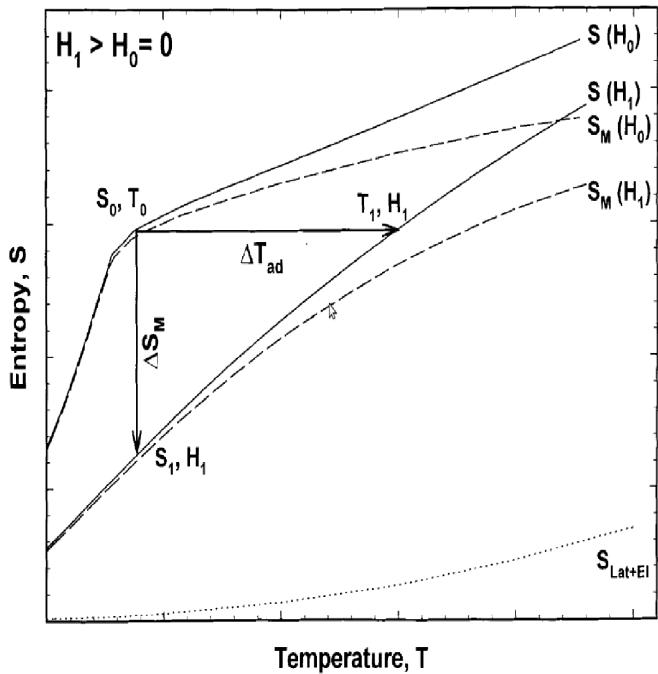


Figura 2.2: Representação dos potenciais magnetocalóricos no diagrama $S - T$. S_{lat+el} é resultado da soma da entropia da rede e da entropia eletrônica [18].

A figura 2.3 apresenta o número de publicações por ano com o termo "magnetocalórico". É possível perceber o aumento no interesse sobre o assunto a partir da descoberta do efeito magnetocalórico gigante [1].

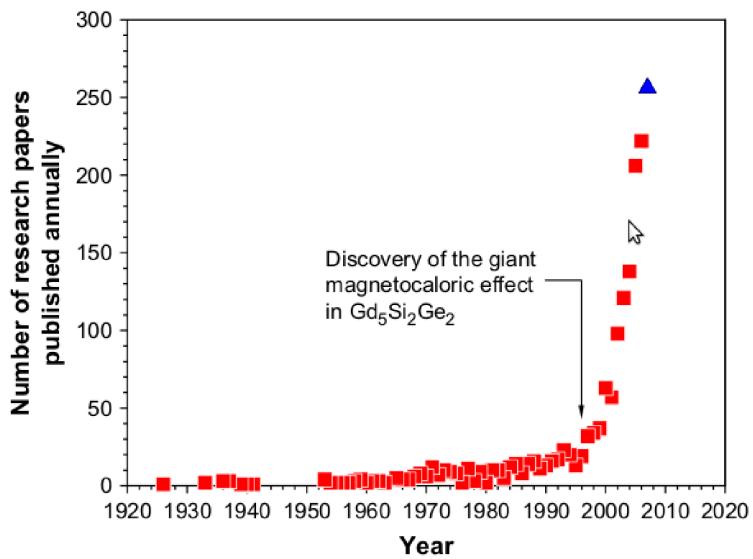


Figura 2.3: Número de artigos publicados por ano com o termo ”magnetocalórico” [25].

A figura 2.4 apresenta o número de refrigeradores magnéticos à temperatura ambiente reportados por ano, sendo possível perceber um aumento significado a partir de 1997.

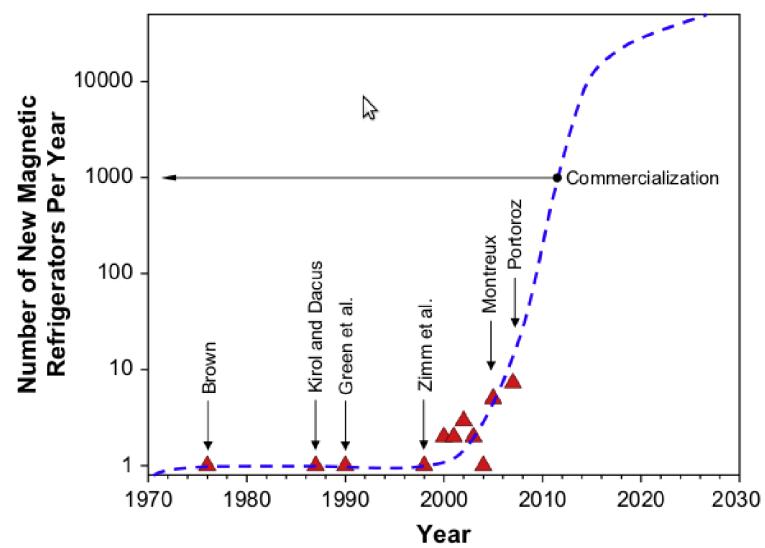


Figura 2.4: Número de refrigeradores magnéticos à temperatura ambiente reportados por ano [25].

2.2 Descrição termodinâmica

O efeito magnetocalórico pode ser descrito pela energia interna U , pela energia livre de Helmholtz F e pela energia livre de Gibbs G . As energias mencionadas devem possuir a magnetização ou o campo magnético explicitados em suas definições, portanto, a energia interna pode ser escrita em função da entropia S , do volume V e da magnetização M [10]:

$$U = U(S, V, M). \quad (2.6)$$

A variação da energia interna é dada pela diferença entre o calor trocado Q e o trabalho realizado W

$$\Delta U = Q - W. \quad (2.7)$$

Para uma variação infinitesimal da energia tem-se:

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (2.8)$$

Considerando a variação infinitesimal do trabalho mecânico e do trabalho magnético, a variação infinitesimal do trabalho é:

$$\delta W = pdV + MdH. \quad (2.9)$$

A variação infinitesimal do calor é dado por:

$$\delta Q = TdS. \quad (2.10)$$

Substituindo (2.9) e (2.10) em (2.8), obtemos a variação infinitesimal da energia interna:

$$dU = TdS - pdV - MdH. \quad (2.11)$$

As energias livres de Helmholtz e de Gibbs são dadas respectivamente por:

$$F = U - TS \quad (2.12)$$

e

$$G = U - TS + pV, \quad (2.13)$$

onde U é a energia interna, S é a entropia total, T é a temperatura absoluta, V é o volume e p é a pressão aplicada.

Escrevendo (2.12) na forma diferencial e substituindo (2.11), encontramos:

$$dF = -SdT - pdV - MdH, \quad (2.14)$$

que nos fornece as equações de estado:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H,V} \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{H,T} \quad M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V,T}. \quad (2.15)$$

Da mesma forma, escrevendo (2.13) na forma diferencial e substituindo (2.11), encontramos:

$$dG = Vdp - SdT - MdH. \quad (2.16)$$

A equação (2.16) fornece as seguintes equações de estados:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,H} \quad M = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,p}. \quad (2.17)$$

A partir das equações de estado, são obtidas as relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H}, \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}, \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,M}. \quad (2.20)$$

Escrevendo o diferencial total da entropia como função de T , p e H :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH \quad (2.21)$$

e usando as relações de Maxwell (2.18), (2.19) e (2.20), encontram-se:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \quad (2.22)$$

Geralmente o procedimento experimental é realizado sob pressão constante [10] e a equação (2.22) pode ser escrita como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.23)$$

Em um processo isotérmico ($dT = 0$) a equação (2.23) é então reduzida a:

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.24)$$

Integrando de $H = 0$ (ausência de campo magnético) até H (intensidade do campo magnético aplicado), obtemos a variação da entropia magnética:

$$\Delta S_M(H, T) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.25)$$

Para um processo adiabático ($dS = 0$) a equação (2.23) pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H} dT = - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (2.26)$$

A capacidade térmica a pressão e campo constante é definida como:

$$C_{p,H} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p,H}, \quad (2.27)$$

onde δQ é a variação de calor do sistema em uma variação de temperatura dT .

Usando a segunda lei da termodinâmica:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.28)$$

a capacidade térmica pode ser representada por:

$$C_{p,H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H}. \quad (2.29)$$

Reescrevendo a equação (2.29) da forma:

$$dS = \frac{C_{p,H}}{T} dT \quad (2.30)$$

e integrando, levando em consideração que a terceira lei da termodinâmica diz que em $T = 0$ a entropia é zero, obtemos uma expressão para o cálculo da variação da entropia magnética a partir da capacidade térmica $C_H(T)$:

$$\Delta S_M(T) = \int_0^T \left(\frac{C_H(H_2, T) - C_H(H_1, T)}{T} \right) dT. \quad (2.31)$$

A partir da equação (2.26) e da equação (2.29), obtemos a expressão para a determinação da variação adiabática da temperatura:

$$dT = -\frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.32)$$

Integrando a equação anterior

$$T(H_2, T) - T(H_1, T) = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH, \quad (2.33)$$

obtemos a expressão para o cálculo da variação adiabática da temperatura:

$$\Delta T_{ad}(H, T) = \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.34)$$

A partir das equações (2.25) e (2.34) podemos ver que os potenciais magnetocalóricos, ΔS_M e ΔT_{ad} , podem ser determinados a partir das curvas de magnetização a pressão e campo magnético constantes.

Os potenciais magnetocalóricos apresentam um valor máximo quando a derivada parcial da magnetização em relação à temperatura, $(\frac{\partial M}{\partial T})_{p,H}$, é máximo, e isto ocorre geralmente na temperatura de transição de fase magnética. Uma outra maneira de se obter a variação da entropia magnética é através das curvas de calor específico, ou capacidade térmica, como mostra a equação (2.31) [27].

A variação isotérmica da entropia pode ser determinada por meio do calor específico (2.25) e por meio da relação de Maxwell (2.31). Contudo a descontinuidade na magnetização M e na entropia S sobre a linha de coexistência AF/FM deve ser levada em consideração.

A energia livre de Gibbs nas fases FM e AF são representadas respectivamente

por:

$$G_{FM} = -S_1dT - M_1dh, \quad (2.35)$$

$$G_{AF} = -S_2dT - M_2dh. \quad (2.36)$$

Na fronteira AF/FM a energia livre de Gibbs das duas fases devem ser iguais:

$$G_{FM} = G_{AF}. \quad (2.37)$$

Substituindo (2.35) e (2.36) em (2.37), obtemos:

$$\frac{\Delta S}{\Delta M} = -\frac{\Delta h}{\Delta T}. \quad (2.38)$$

A equação (2.38) é a equação de Clausius-Clapeyron magnética e deve ser utilizada quando houver uma descontinuidade em M e S .

2.3 Modelos fenomenológicos

Os materiais magnetocalóricos são geralmente modelados com base na expansão fenomenológica de Landau. A teoria proposta pelo físico russo Lev Landau trata da transição entre fases que possuem simetrias distintas, ou seja, entre uma fase de maior simetria denominada fase desordenada e uma outra fase de simetria menor, denominada fase ordenada. De acordo com a teoria de Landau todos os estados ordenados possuem a mesma energia livre de Gibbs [28].

Para descrever a fase ordenada é necessário a introdução de um parâmetro de ordem, ou seja, uma variável termodinâmica que toma valores não nulos na fase ordenada e se anula na fase desordenada. Em sistemas magnéticos a magnetização M pode ser utilizada como parâmetro de ordem.

A teoria de Landau para a transição ordem-desordem supõe que a energia livre de um sistema magnético seja um polinômio de M . A energia livre pode então ser escrita da seguinte forma [29]:

$$\Phi(M, T, H) = \Phi_0(T) + \alpha(T - T_0)M^2 - \beta M^4 + \sigma M^6 - HM \quad (2.39)$$

onde α , β , σ e T_0 são parâmetros independentes da temperatura.

A transição ordem-desordem, em que a quebra de simetria é espontânea, corresponde ao caso em que a derivada parcial da energia livre em relação ao parâmetro de ordem é nula:

$$\frac{\partial}{\partial M} \Phi(M, T, H) = 0. \quad (2.40)$$

Minimizando a energia livre Φ com relação a M para determinar a condição de equilíbrio, obtemos:

$$H = 2(T - T_0)\alpha M - 4\beta M^3 + \sigma M^5. \quad (2.41)$$

A equação de estado magnético 2.41 permite construir o diagrama de fases $H - T$, como por exemplo, o representado na figura 2.5.

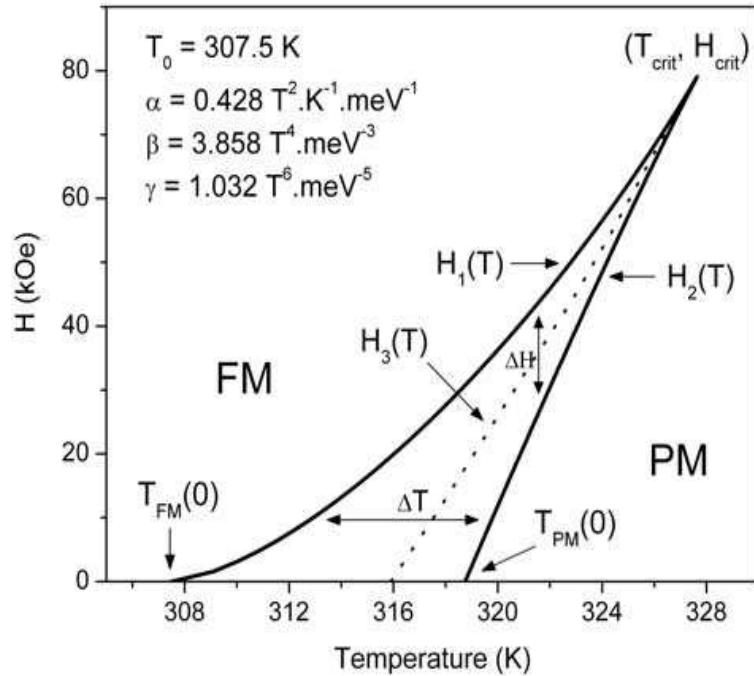


Figura 2.5: Diagrama $H - T$ calculado com os parâmetros das propriedades magnéticas do composto $MnAs$. T_{crit} e H_{crit} são respectivamente a temperatura crítica e o campo magnético crítico, ambos definidos pelo ponto crítico. FM é a região ferromagnética e PM é a região paramagnética [29].

O campo crítico e a temperatura crítica são determinados considerando:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_T = 0 \quad (2.42)$$

e a condição crítica

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial M^2} \right)_T = 0 \quad (2.43)$$

sendo H dado pela equação (2.41). Os valores para o campo magnético crítico e a temperatura crítica são:

$$H_{crit} = \frac{16\sqrt{5}}{125} \left(\frac{\beta^5}{\sigma^3} \right)^{1/2} \quad (2.44)$$

e

$$T_{crit} = T_0 + \frac{3\beta^2}{5\alpha\sigma}. \quad (2.45)$$

Para valores acima de H_{crit} e T_{crit} não é possível distinguir entre as fases ferromagnética e paramagnética.

Impondo a condição:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M} \right)_H = 0 \quad (2.46)$$

na equação (2.41) obtem-se a seguinte relação:

$$24\sigma M^5 - 8\beta M^3 + H = 0. \quad (2.47)$$

Para cada valor de campo magnético $0 \leq H < H_{crit}$ é obtido dois valores reais para a magnetização, sendo possível a construção das curvas $M - H$. Ainda, isolando T na equação (2.41), obtemos:

$$T = T_0 + 2 \left(\frac{\beta}{\alpha} \right) M^2 - 3 \left(\frac{\sigma}{\alpha} \right) M^4 + \frac{H}{2\sigma M}. \quad (2.48)$$

Substituindo na equação (2.48) os valores de H com os respectivos valores de M , encontrados a partir da equação (2.47), é possível determinar as curvas $M - T$, bem como as duas curvas $H_1(T)$ e $H_2(T)$ no diagrama da figura 2.5.

2.4 Modelos Microscópicos

A seguir são apresentados os modelos microscópicos utilizados na descrição do efeito magnetocalórico para materiais com momentos magnéticos localizados e materiais com magnetismo itinerante.

2.4.1 Modelo de Heisenberg

O modelo de Heisenberg trata de momentos magnéticos localizados em sítios de uma rede periódica que representa a estrutura cristalina do material [13]. Entre os momentos magnéticos vizinhos ocorre o acoplamento denominado interação de troca. Este acoplamento é caracterizado por um valor numérico J_H que representa a interação entre os momentos magnéticos.

A constante de interação J_H pode assumir valores positivos ou negativos e o sinal de J_H expressa a tendência dos momentos magnéticos se alinharem de maneira paralela ou

antiparalela. Para $J_H > 0$ os momentos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente, ou seja, tem-se um acoplamento ferromagnético. Para $J_H < 0$ o alinhamento é antiparalelo sendo o acoplamento antiferromagnético.

Os ordenamentos ferromagnéticos e antiferromagnéticos podem ser afetados pela temperatura e pela aplicação de um campo magnético ao material. Em temperaturas suficientemente altas a agitação térmica prevalece sobre as interações de troca entre os momentos magnéticos localizados vizinhos. Como consequência os momentos magnéticos não mantêm uma ordem e essa situação é conhecida como fase paramagnética. Na medida que a temperatura diminui a interação entre os momentos magnéticos se torna mais intensa e prevalece sobre a agitação térmica levando a fase ferromagnética ou antiferromagnética. A aplicação de um campo magnético externo em um ferromagneto faz com que os momentos magnéticos se alinhem coletivamente na direção do campo aplicado. No caso de um material antiferromagnético a magnetização líquida aumenta com o aumento do campo aplicado, pois a tendência natural é que os momentos magnéticos permaneçam alinhados antiparalelamente.

O hamiltoniano de Heisenberg é dado por:

$$\mathcal{H}_H = -\frac{1}{2}J_H \sum_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.49)$$

onde \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j são os operadores de spin nos sítios i e j, respectivamente.

De acordo com o apêndice A o produto entre os operadores de spin pode ser escrito como:

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \frac{1}{2}(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^z S_j^z. \quad (2.50)$$

Substituindo a equação (2.50) na equação (2.49), o hamiltoniano de Heisenberg pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_H = -\frac{1}{4}J_H \sum_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+ + 2S_i^z S_j^z). \quad (2.51)$$

2.4.2 Modelo das ligações fortes

A chamada aproximação de ligação forte se aplica àqueles elétrons que ocupam camadas atômicas internas e que no sólido mantém um certo caráter localizado [30].

A aproximação de ligação forte parte da hipótese fundamental que no cristal a superposição das funções $\phi(\mathbf{r})$ de átomos vizinhos é pequena, e que a energia extra no cristal, resultado dessa superposição, também é pequena comparada com a energia que ele possuía originalmente no átomo.

A relação dispersão no modelo das ligações fortes é:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = - \sum_{ij} t_{ij} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (2.52)$$

onde

$$t_{ij} = \begin{cases} t & \text{para primeiros vizinhos} \\ 0 & \text{para outros casos} \end{cases} .$$

Utilizando operadores de segunda quantização o hamiltoniano no modelo das ligações fortes é escrito como:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (2.53)$$

Aplicando a transformada de Fourier aos operadores de criação e aniquilação:

$$c_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \quad (2.54)$$

$$c_{j\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (2.55)$$

e substituindo a equação (2.52) em (2.53), obtemos:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}. \quad (2.56)$$

onde t_{ij} representa a energia de salto do elétron entre os sítios i e j, $c_{j\sigma}$ aniquila um elétron no sítio j e spin σ e $c_{i\sigma}^\dagger$ cria um elétron no sítio i com o mesmo spin σ .

2.4.3 Modelo da rede Kondo

Em 1964 Jun Kondo tomou como base o modelo de interação $s - d$ para ligações magnéticas diluídas para calcular a probabilidade de dispersão dos elétrons de condução

e explicar os resultados experimentais para a resistividade elétrica encontrados em ligas de *Cu*, *Ag*, *Au*, *Mg*, *Zn* com *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Mo*, *Re*, *Os* como impurezas [14].

Em muitas ligas magnéticas diluídas em uma matriz não magnética, os momentos dos íons magnéticos podem ser considerados como independentes se a interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) for ignorada. A única interação remanescente é entre o momento magnético e o spin do elétron de condução. Para altas temperaturas a impureza se comporta como spins livres, momento paramagnético, porém abaixo de uma temperatura característica, conhecida como temperatura Kondo T_K , a interação entre o momento magnético e os elétrons de condução leva ao spin da impureza tornar-se não magnético.

Próximo a T_K os elétrons de condução tendem a formar uma nuvem de polarização de spin oposta em torno do spin da impureza. O processo de blindagem da impureza magnética pelos elétrons de condução é conhecido como efeito Kondo e possui duas importantes consequências experimentais [31]. Uma delas é que a magnetização cai abaixo de seu valor previsto a partir da lei de Curie, justamente devido a blindagem do momento magnético local. A outra importante consequência experimental é que devido ao momento da impureza ser fortemente interagente com os elétrons de condução, surge um novo termo na resistividade elétrica que é proporcional a $J_K \ln T$ onde $J_K < 0$ é integral de troca entre o momento magnético localizado e o elétron de condução.

Na grande maioria dos materiais a resistividade diminui com o decréscimo da temperatura, pois a resistividade é fortemente determinada pelo número de fôons e o número destes decresce com a diminuição da temperatura. Portanto, a resistividade é dominada por um termo proporcional a T para altas temperaturas e T^5 em baixas temperaturas [32]. O novo termo $J_K \ln T \propto -\ln T$ deduzido a partir do efeito Kondo leva em baixas temperaturas ao aparecimento da resistividade mínima como mostra a figura 2.6.

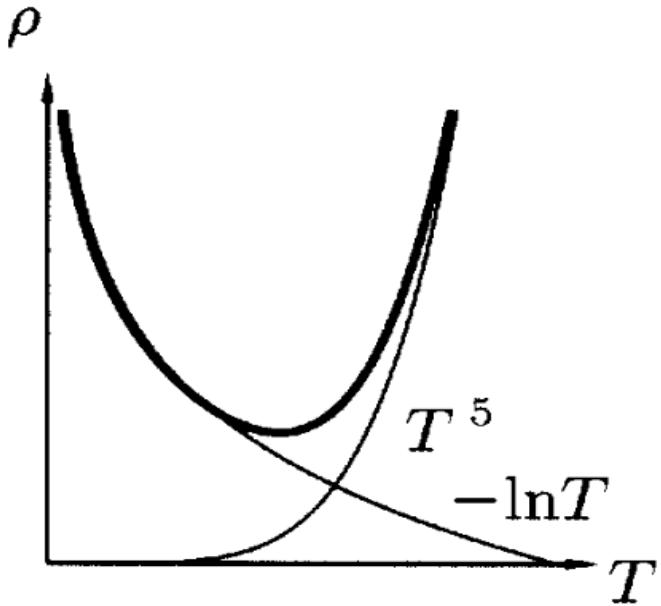


Figura 2.6: Dependência da resistividade com a temperatura [31].

Utilizando o modelo de Kondo, podemos considerar um sistema com uma impureza por sítio obtendo o modelo da rede de Kondo, no qual coexistem momentos magnéticos localizados e elétrons de condução. Como exemplo, temos os compostos de terras raras onde a camada $4f$ ou $5f$ incompleta produz um momento magnético localizado e os elétrons s e d constituem a banda de condução.

Uma questão relevante no modelo de Kondo é a relação entre a interação RKKY e o espalhamento Kondo. A interação RKKY é uma interação efetiva entre as impurezas; uma impureza magnética polariza os elétrons de condução, criando uma polarização de spins; por consequência, a outra impureza fica submetida à influência de um campo magnético efetivo [33, 34, 35, 36]. A interação RKKY tende a estabilizar a fase magnética ordenada enquanto o efeito Kondo propicia um estado não magnético. Como o efeito Kondo e a interação que dá origem à interação RKKY tendem a blindar os momentos magnéticos localizados, ocorre a competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY.

Considerando um sistema de Kondo unidimensional, Doniach demonstrou a existência de um valor crítico para J_c onde ocorre a separação do estado não magnético e o estado com ordenamento magnético [37]. Comparando as energias de cada estado em relação a J , Doniach construiu o diagrama de fase (ver figura 2.7) no qual é possível analisar a competição entre a interação RKKY e o espalhamento Kondo.

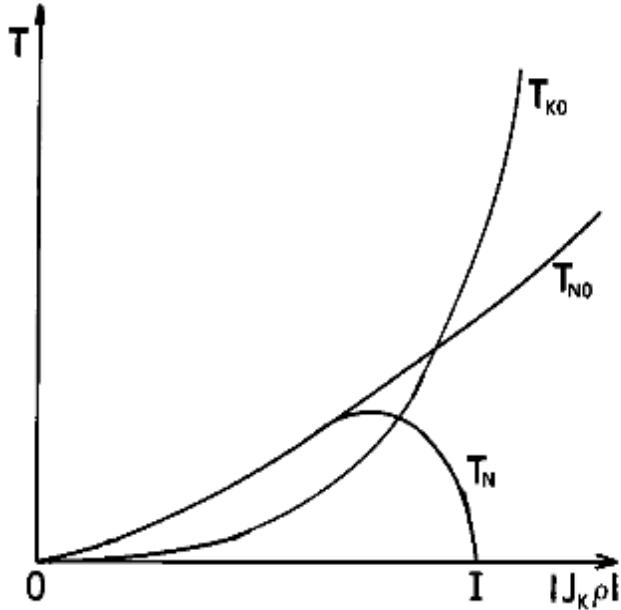


Figura 2.7: Diagrama de Doniach mostrando a competição entre o espalhamento Kondo e a interação RKKY [37].

De acordo com o diagrama, verifica-se que, para valores de J pequenos, a interação RKKY predomina, enquanto que com o aumento de J o efeito Kondo passa a predominar. Para valores de J onde $T_{K0} = T_{N0}$ existe a competição entre os dois estados, onde sugere-se que ocorra uma transição de fase de segunda ordem de um estado fundamental antiferromagnético para um estado singlet.

O modelo da rede de Kondo descreve a interação dos elétrons itinerantes em uma banda de condução parcialmente completa com momentos magnéticos localizados em determinados sítios da rede. O hamiltoniano de Kondo consiste de duas partes [38, 39]:

$$\mathcal{H}_K = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{sf}. \quad (2.57)$$

O primeiro termo à direita da igualdade descreve a energia dos elétrons de condução (elétrons s), sendo representado por:

$$\mathcal{H}_s = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}, \quad (2.58)$$

onde o operador fermiônico $c_{j\sigma}$ aniquila um elétron com spin σ no sítio j e $c_{i\sigma}^\dagger$ cria um elétron no sítio i de mesmo spin σ . O parâmetro t_{ij} representa a energia de salto do

elétron do sítio j para o sítio i . O segundo termo à direita da igualdade da equação (2.57) representa a energia de troca em uma interação intra-atômica entre o spin do elétron itinerante \mathbf{s}_i e o spin localizado \mathbf{S}_i (elétrons f):

$$\mathcal{H}_{sf} = -J_K \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i. \quad (2.59)$$

O parâmetro J_K é a integral de troca entre \mathbf{S}_i e \mathbf{s}_i . Para $J_K > 0$ o alinhamento paralelo do spin itinerante e do spin localizado é favorecido, enquanto que para $J_K < 0$ o alinhamento antiparalelo é favorecido.

Por conveniência o hamiltoniano (2.57) pode ser representado na forma de segunda quantização [40, 39]. Expressando \mathbf{s}_i em termos de operadores fermiônicos (ver apêndice A), podemos reescrever o hamiltoniano de Kondo como:

$$\mathcal{H}_K = - \sum_{ij} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \frac{J_K}{2} \sum_{i,\sigma=+,-} (S_i^\sigma c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma} + \sigma S_i^z n_{i\sigma}) \quad (2.60)$$

onde S_i^σ representa o operador de aumento ou diminuição de spin S_i^+ ou S_i^- , respectivamente.

No hamiltoniano de Kondo devemos inserir a energia Zeeman referente a interação dos spins com o campo magnético externo \mathbf{B} aplicado ao sistema. A inserção da energia Zeeman no hamiltoniano de Kondo se faz necessária para a descrição do efeito magneto-calórico. Vamos considerar que o campo magnético aplicado está orientado na direção z . Desta forma, o hamiltoniano de Kondo, incluindo a energia Zeeman é escrito como:

$$\mathcal{H}_K = - \sum_{ij} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \frac{J_K}{2} \sum_{i,\sigma=+,-} (S_i^\sigma c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma} + \sigma S_i^z n_{i\sigma}) + \mathcal{H}_Z, \quad (2.61)$$

onde:

$$\mathcal{H}_Z = -g_s h \sum_i S_i^z - g_{el} h \sum_i s_i^z, \quad (2.62)$$

onde g é o fator de Landé do spin localizado, g_{el} é o fator de Landé do elétron de condução, μ_B é o magneton de Bohr e $h \equiv \mu_B B$.

Sabendo que (ver apêndice A)

$$s_i^z = \frac{1}{2} (c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} - c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}) \quad (2.63)$$

o hamiltoniano de Kondo é dado por:

$$\mathcal{H}_K = - \sum_{ij} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \frac{J_K}{2} \sum_{i,\sigma=+,-} (S_i^\sigma c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma} + \sigma S_i^z n_{i\sigma}) - h g_S \sum_i S_i^z - h \sum_{i,\sigma} \sigma n_{i\sigma}. \quad (2.64)$$

2.4.4 Modelo da rede Kondo ferromagnética

O modelo da rede de Kondo ferromagnética é muitas vezes chamado de modelo da dupla troca. O mecanismo da dupla troca foi proposto por Zener em 1951 e refere-se ao acoplamento do spin da camada d incompleta com os elétrons de condução. Este acoplamento tende a alinhar os spins da camada d incompleta de uma maneira ferromagnética e somente quando este acoplamento indireto predomina sobre o acoplamento direto entre as camadas adjacentes, é que o ferromagnetismo é possível [15]. No átomo isolado, os elétrons de condução despareados da camada s são fortemente acoplados com os elétrons da camada d incompleta e de acordo com a regra de Hund o arranjo mais estável, ou seja, a menor energia corresponde ao caso em que o spin do elétron da camada s é paralelo ao spin da camada d . Como os elétrons de condução transportam-se de átomo em átomo sem que haja alteração de spin, eles poderão se mover apenas se todos os spins das camadas d incompleta estiverem apontando na mesma direção e desta forma este acoplamento indireto via elétrons de condução irá baixar a energia do sistema quando os elétrons da camada d estiverem paralelos. Zener assumiu que o acoplamento direto entre as camadas incompletas d , tende a alinhar os spins de maneira antiparalela e portanto desta forma o ferromagnetismo nunca ocorre na ausência dos elétrons de condução ou algum outro tipo de acoplamento indireto [16, 17].

Em alguns óxidos é possível que ocorra um interação de troca ferromagnética que ocorre devido ao fato do íon magnético apresentar uma camada de valênciamista, isto é, pode existir mais que um estado de oxidação. Exemplos disto são os compostos que contém o íon de Mn que pode existir nos estados de 3 ou 4, como Mn^{3+} ou Mn^{4+} [31]. O elétron no íon Mn^{3+} pode saltar para o sítio vizinho somente se no sítio vizinho houver uma vacância de mesmo spin (veja figura 2.8).

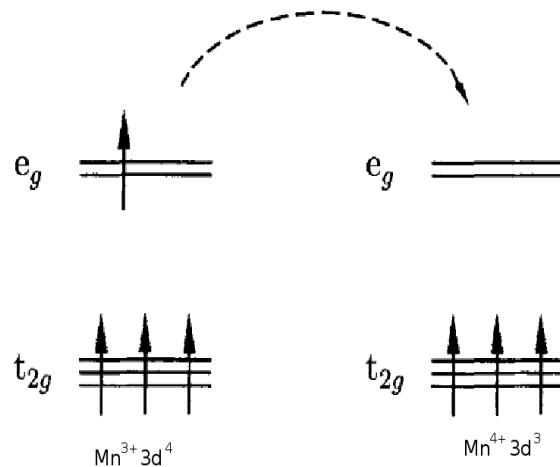


Figura 2.8: Mecanismo da dupla troca [31].

Se o vizinho é um íon Mn^{4+} e não há nenhum elétron na camada e_g , não existe nenhum problema para que ocorra a salto do elétron da camada e_g para a camada t_{2g} . No entanto, há uma forte interação de troca, baseada na 1^a regra de Hund, entre o elétron e_g e os três elétrons no nível t_{2g} que leva a todos os elétrons ficarem alinhados. Como mostra a figura 2.9, não é energeticamente favorável para um elétron e_g saltar para um íon vizinho em que os spins t_{2g} são antiparalelos ao elétron e_g . O alinhamento ferromagnético dos íons vizinhos, é portanto necessário, para manter o arranjo de spins tanto no íon doador, quanto no íon receptor.

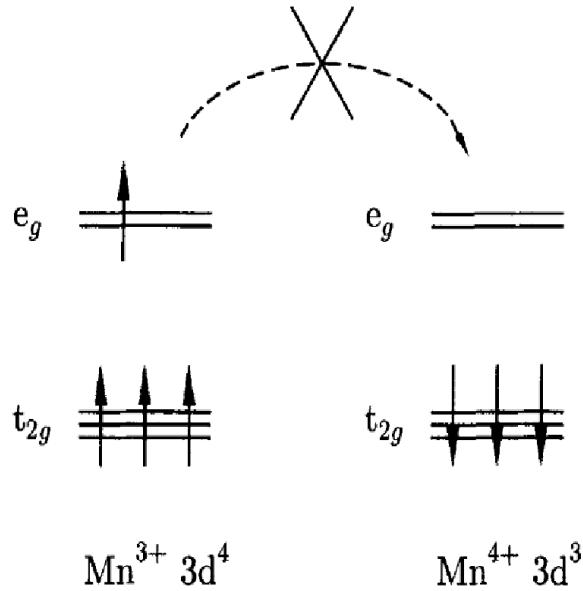


Figura 2.9: Mecanismo da dupla troca [31].

O hamiltoniano do modelo da dupla troca é dado por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} t_0 \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) c_i^\dagger c_j - J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (2.65)$$

onde c_i^\dagger cria um elétron no sítio i com spin paralelo ao núcleo do íon, enquanto c_j aniquila um elétron no sítio j com spin paralelo ao núcleo do íon; J é a integral de troca entre o elétron de condução e o momento magnético localizado [41, 42, 43]. Este é o modelo que iremos utilizar para descrever a interação entre os elétrons de condução e os momentos magnéticos localizados.

Comparando as equações (2.65) e (2.64) verifica-se que o modelo da dupla troca é formalmente idêntico ao modelo da rede de Kondo diferindo apenas pelo sinal do acoplamento local J entre os spins localizados e os spins dos elétrons de condução [44]. Para $J_K > 0$ e $t_{ij} = t_0 \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right)$ verifica-se a equivalência entre os dois modelos.

2.5 Materiais magnetocalóricos

O efeito magnetocalórico é mais pronunciado na região de transição de fase, na qual ocorre uma maior variação de ΔS_M e ΔT_{ad} . Para se obter uma grande capacidade de refrigeração é necessário obter simultaneamente uma máxima variação da entropia

magnética e da variação adiabática da temperatura. A variação da entropia magnética está relacionada com a quantidade de calor trocado entre o material magnetocalórico e sua vizinhança, enquanto a variação adiabática da temperatura indica a variação da temperatura que ocorre em um processo a entropia constante.

Nos materiais ferromagnéticos, a variação da entropia magnética causada por uma variação positiva do campo magnético ($\Delta H > 0$) é sempre negativa e consequentemente o efeito magnetocalórico é positivo. Materiais com uma estrutura antiferromagnética ou ferrimagnética podem apresentar para vários campos e intervalos de temperatura um valor positivo para a variação da entropia magnética, que corresponde a um efeito magnetocalórico negativo ou inverso.

A figura 2.10 mostra a variação isotérmica da entropia magnética. Observa-se que próximo à temperatura ambiente os materiais à base de metais de transição apresentam um maior valor de ΔS_M , enquanto que em temperaturas um pouco abaixo da temperatura ambiente, os metais à base de terras raras apresentam um maior valor de ΔS_M .

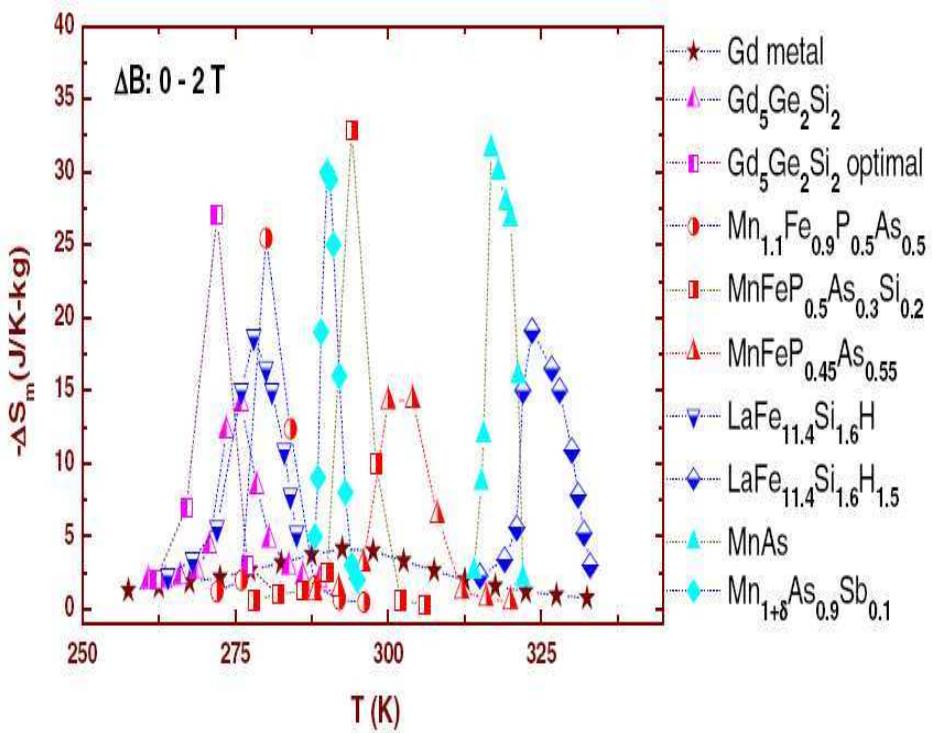


Figura 2.10: Variação da entropia magnética [2].

Na figura 2.11 e na figura 2.12 estão representadas a variação da entropia magnética e a variação adiabática da temperatura, respectivamente, no efeito magnetocalórico gi-

gante reportado por V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner. Nas figuras são comparados o efeito magnetocalórico do *Gd* puro e do composto $Gd_5Si_2Ge_2$. É evidente que o EMC no composto é cerca de duas vezes maior comparado a altura do pico, independentemente da temperatura de Curie (T_C). Não somente os valores de ΔS são maiores, mas a largura dos picos é muito mais estreita, concentrando assim a variação da entropia ao longo de um intervalo de temperatura menor. Essa grande variação de ΔS é devido a transição de fase de primeira ordem de uma estrutura ortorrômbica FM para outra estrutura monoclinica PM em 276 K. Nas transições de primeira ordem, a primeira derivada do potencial termodinâmico varia descontinuamente e valores tais como a entropia e a magnetização apresentam um salto no ponto de transição.

Em materiais que apresentam transição de primeira ordem o EMC - ΔS e ΔT - podem alcançar valores muito maiores que em transições de segunda ordem para os mesmos valores de magnetização. As transições de primeira ordem ocorrem geralmente em transições ordem-ordem.

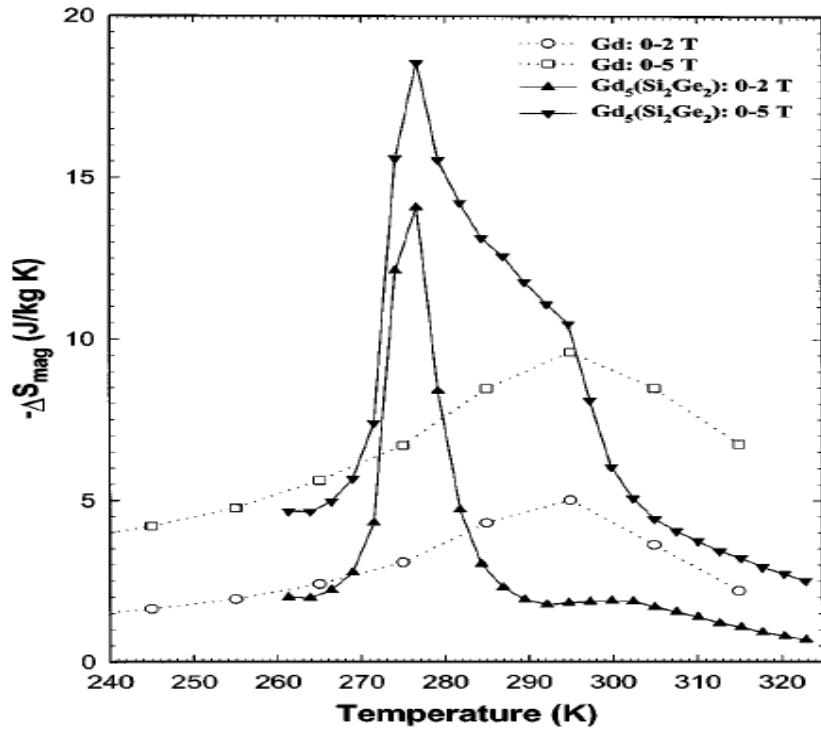


Figura 2.11: Variação da entropia magnética do $Gd_5Si_2Ge_2$, comparada com a variação da entropia magnética para o *Gd* puro [1].

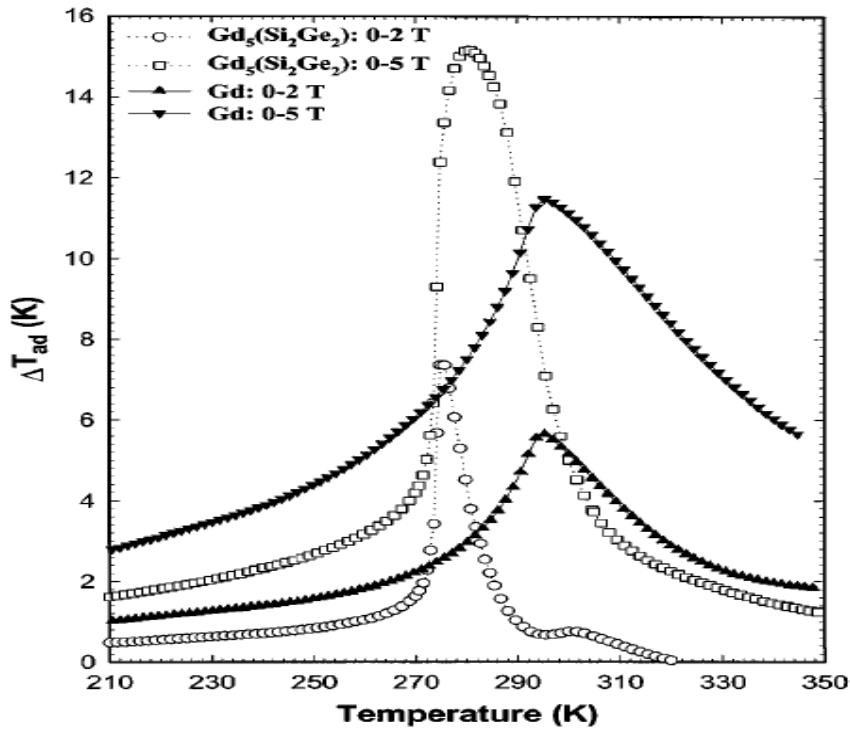


Figura 2.12: Variação adiabática da temperatura do $Gd_5Si_2Ge_2$, comparada com a variação adiabática da temperatura para o Gd puro [1].

A figura 2.13 mostra a relação entre o valor absoluto máximo da variação de entropia magnética e a temperatura de transição para algumas famílias de materiais magnetocalóricos para uma variação de campo magnético de 5 T. Verifica-se que os compostos $Gd_5(SiGe)_4$, $MnFe(AsP)$ e $MnAs$ possuem um maior valor em módulo da variação da entropia na região de temperaturas próximo a temperatura ambiente.

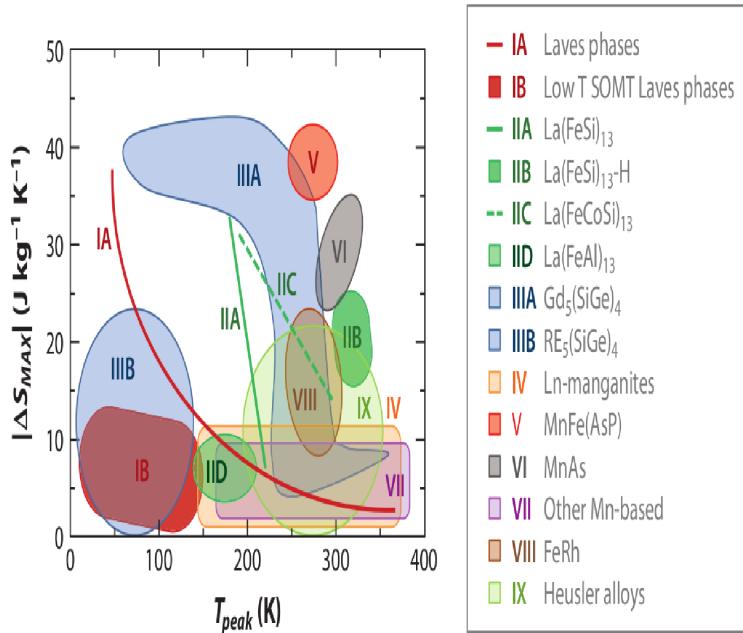


Figura 2.13: Variação da entropia magnética em função da temperatura de transição [45].

As figuras 2.14, 2.15 e 2.16 apresentam a variação a entropia magnética para alguns materiais magnetocalóricos citados na figura 2.13.

A figura 2.14 apresenta a variação da entropia em função da temperatura para o composto $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$. Acima da temperatura de Curie o composto apresenta uma transição metamagnética de primeira ordem do estado paramagnético (PM) para o estado ferromagnético (FM) que com o aumento da intensidade do campo magnético desloca-se para a região de altas temperaturas.

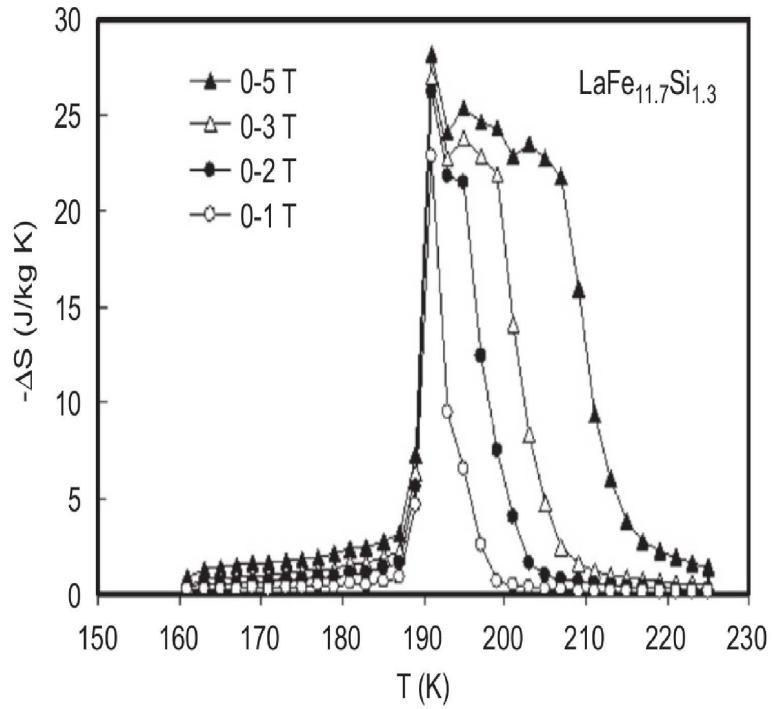


Figura 2.14: Variação da entropia magnética para o $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ [4].

A variação da entropia para o composto $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ como função da temperatura para diferentes valores de campo magnético é apresentada na figura 2.15. Comparando com o $LaFe_{10.4}Si_{2.6}$, o $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ apresenta $|\Delta S|$ maior e com uma largura de pico menor para o mesmo valor de campo. Ainda é possível perceber que a largura do pico cresce assimetricamente com o aumento do campo aplicado. A magnitude do alargamento acima de T_C é maior do que abaixo de T_C , que pode ser verificado pela derivada das curvas como mostra o gráfico inserido na figura. O alargamento assimétrico na direção de altas temperaturas é devido a transição metamagnética induzida pelo campo magnético do estado PM para o estado FM.

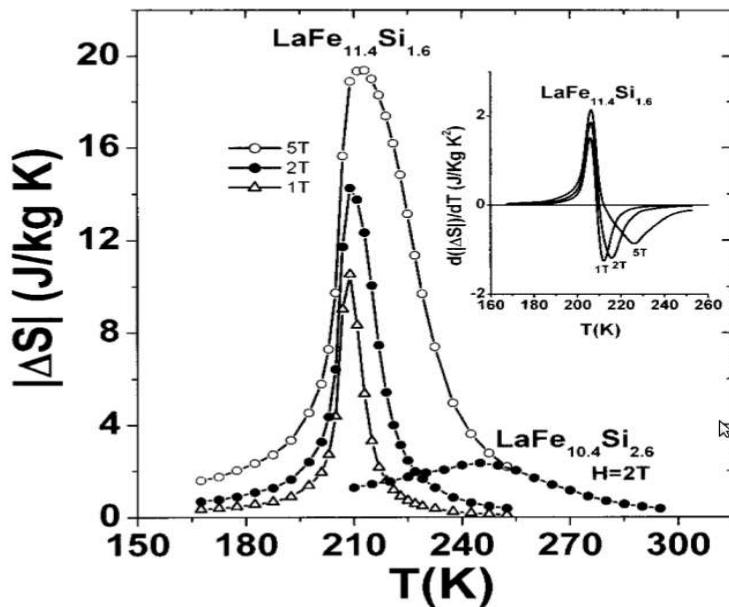


Figura 2.15: Variação da entropia magnética para o $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ [5].

A influência da pressão na variação da entropia magnética no $MnAs$ é ilustrada na figura 2.16. Verifica-se que com o aumento da pressão a temperatura de transição desloca-se para a região de baixas temperaturas. Verifica-se ainda que o com o aumento da pressão a variação da entropia aumenta, porém começa a diminuir após determinado valor de pressão.

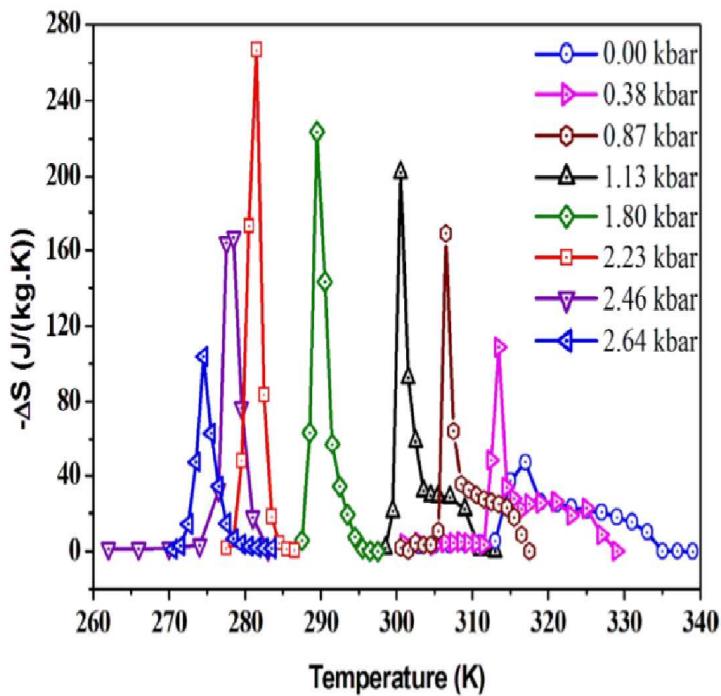


Figura 2.16: Variação da entropia magnética para o $MnAs$ [3].

A figura 2.17 mostra a variação da entropia em função de T para o composto $ErRu_2Si_2$. Para uma variação de 0,5 T do campo magnético, o composto apresenta um EMC inverso, indicando um ordenamento AF. Para campos maiores o sistema sofre uma transição metamagnética de primeira ordem do estado AF para FM.

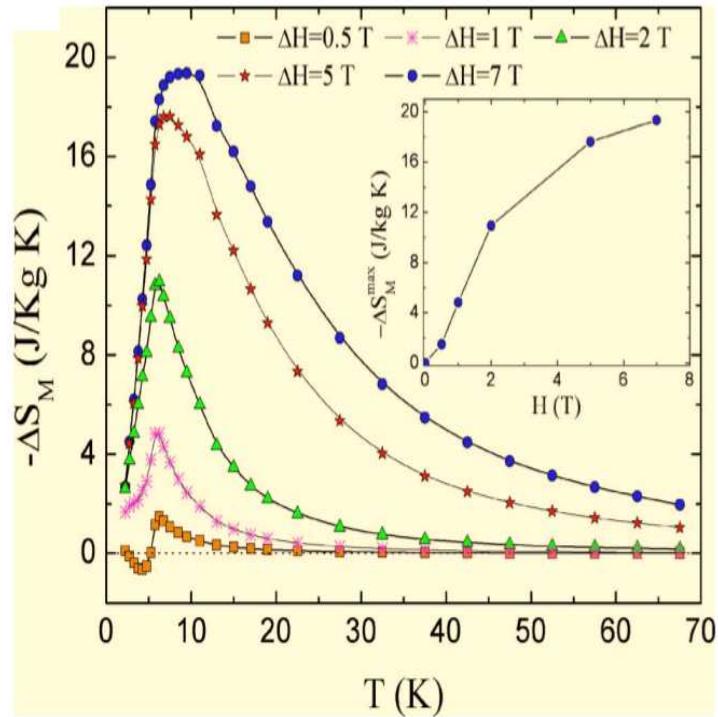


Figura 2.17: Variação da entropia magnética para o composto $ErRu_2Si_2$ [6].

A variação da entropia em função da temperatura para o $DySb$ é apresentada na figura 2.18. A mudança de sinal do EMC induzida pelo campo magnético está relacionada com uma transição metamagnética de primeira ordem a partir de um estado AF para FM abaixo/na temperatura de Néel (T_N), enquanto o campo induz uma variação negativa da entropia associada com uma transição magnética de primeira ordem do estado PM para FM acima de T_N .

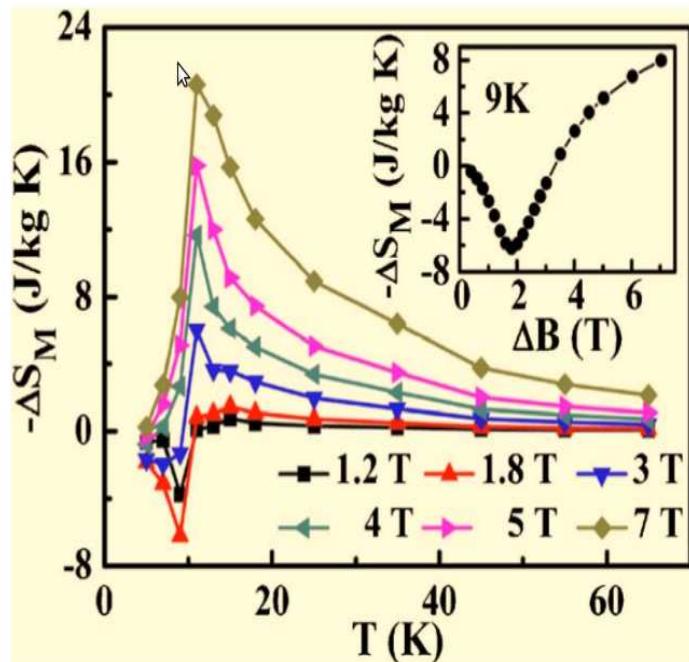


Figura 2.18: Variação da entropia magnética para o *DySb* [7].

O composto binário intermetálico Gd_3Al_2 é ferrimagnético abaixo de 280 K na ausência de campo magnético. Na figura 2.19 é possível perceber que com a aplicação de campos magnéticos maiores que 2,5 T uma transição metamagnética abaixo de 60 K alinha toda a estrutura de uma maneira ferromagnética resultando em dois picos nas curvas da variação na entropia. O primeiro pico na região de maiores temperaturas (T_C), não varia de posição em relação ao eixo da temperatura, enquanto o pico adicional na região de menores temperaturas se desloca na direção de aumento da temperatura conforme o campo aumenta.

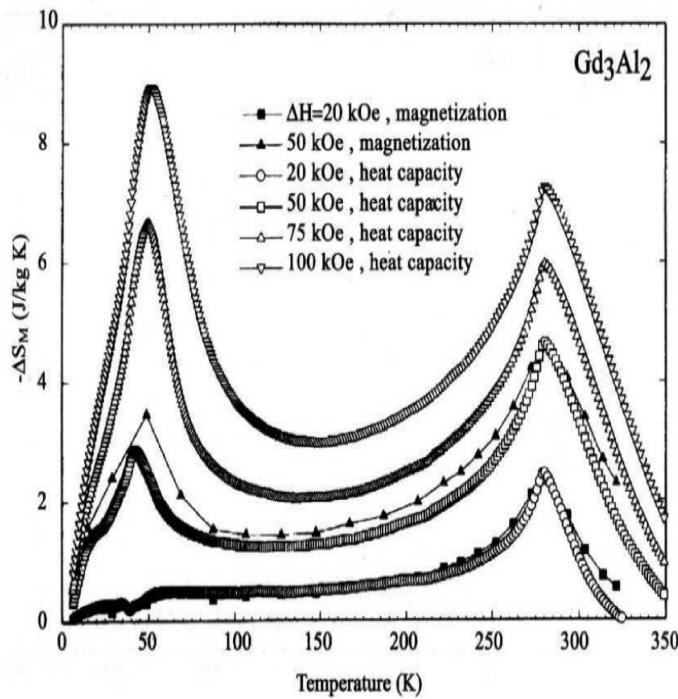


Figura 2.19: Variação isotérmica da entropia magnética para o Gd_3Al_2 obtido experimentalmente por meio da magnetização e do calor específico [51].

A figura 2.20 representa ΔS em função da temperatura para o composto intermetálico terra rara $DyCu_2$. O composto é paramagnético na temperatura ambiente e antiferromagnético abaixo de 27 K. A forte dependência da temperatura e do campo na magnetização em T_N e próximo de T_N levam a um grande efeito magnetocalórico. Um efeito magnetocalórico apreciável persiste logo acima da temperatura de Néel, provavelmente devido à presença de correlações ferromagnéticas de curto alcance no estado paramagnético. Nota-se que com o aumento do campo, ΔS é aumentado consideravelmente. Abaixo de 20 K o $DyCu_2$ sofre sucessivas transições induzidas pelo campo de uma fase AF para outra fase AF e em seguida uma transição metamagnética para uma fase FM [52].

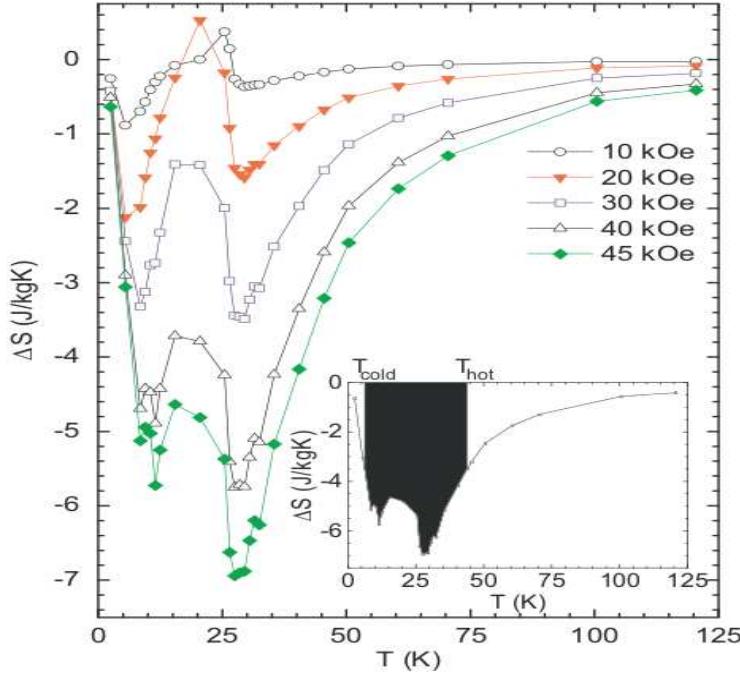


Figura 2.20: Variação isotérmica da entropia magnética para o $DyCu_2$ [52].

A figura 2.21 apresenta a variação da entropia em função da temperatura para o composto $Gd_{0,25}Pr_{0,75}Al_2$ com a intensidade do campo variando de 0 a 2 T (linhas tracadas e círculos abertos) e de 0 a 5 T (linha sólida e quadrados cheios). Os símbolos representam os dados experimentais e as curvas representam os resultados obtidos pelo cálculos realizados na referência [54]. Os cálculos levam em consideração o campo cristalino e as interações de troca e Zeeman. Este composto possui um acoplamento ferimagnético e o EMC inverso está associado com a competição entre as magnetizações opostas das sub-redes do Gd e do Pr .

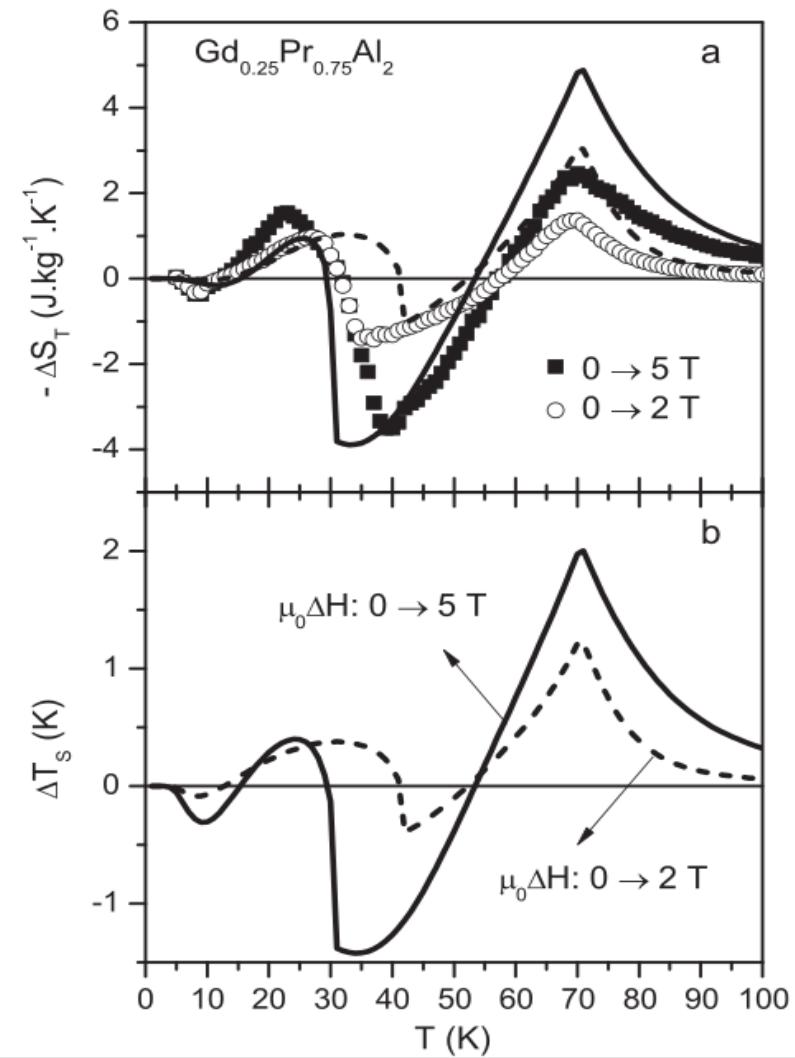


Figura 2.21: Variação isotérmica da entropia magnética para o $(Gd, Pr)Al_2$ [54].

A figura 2.22 apresenta o diagrama de fases para o $Pr_{0,5}Sr_{0,41}Ca_{0,09}MnO_3$. É possível perceber uma região de fase ferromagnética, uma região de fase antiferromagnética com ordenamento de carga, além de uma fase paramagnética isolante.

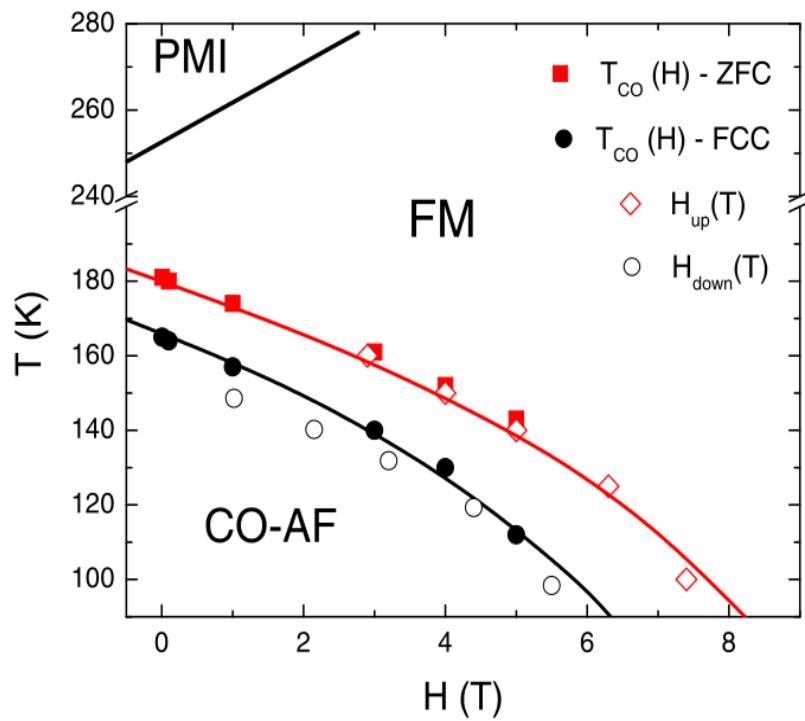


Figura 2.22: Diagrama T - H para o $Pr_{0,5}Sr_{0,41}Ca_{0,09}MnO_3$ ⁶ [53].

Capítulo 3

Modelo microscópico adotado

O modelo da rede de Kondo ferromagnética, também conhecido como modelo da dupla troca, descreve uma variedade de materiais onde existem momentos magnéticos localizados e elétrons de condução, incluindo as manganitas e compostos de *Gd* [47]. O modelo pode ser empregado como uma alternativa para descrever o efeito magnetocalórico em alguns materiais que apresentam uma boa performance em relação ao efeito magneto-calórico. Exploraremos este modelo microscópico para estudar a transição metamagnética em materiais antiferromagnéticos com elétrons itinerantes.

O hamiltoniano modelo utilizado na descrição será o modelo da rede de Kondo apresentado no capítulo 2 (equação 2.64). O modelo da rede de Kondo na presença de um campo magnético é descrito pelo hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_K = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{sf} + \mathcal{H}_z, \quad (3.1)$$

no qual o primeiro termo \mathcal{H}_s descreve os elétrons da banda de condução no modelo das ligações fortes, \mathcal{H}_{sf} descreve o acoplamento local ferromagnético ($J_K > 0$) entre os spins localizados \mathbf{S}_i e os spins dos elétrons de condução \mathbf{s}_i e \mathcal{H}_z descreve o efeito de um campo magnético externo estático uniforme.

3.1 Aproximação utilizada

Em nossos cálculos faremos uso da aproximação de campo médio. A interação entre spins localizados e elétrons de condução com acoplamento de troca é um exemplo de problema de muitos corpos. Um método para resolver este problema é substituir a

interação entre cada spin localizado e o elétron de condução por um campo médio. Esta ideia é frequentemente usada em vários campos da física do estado sólido. No caso de spins esta aproximação é chamada de aproximação de campo molecular [32]. O conceito de campo molecular foi introduzido por Weiss para discutir o ferromagnetismo e por esta razão é muitas vezes chamado de campo molecular de Weiss. Em 1907 P. Weiss postulou a existência de um campo interno \mathbf{B}_{mf} proporcional à magnetização:

$$\mathbf{B}_{mf} = \lambda \mathbf{M} \quad (3.2)$$

onde λ é uma constante que parametriza a intensidade do campo molecular como função da magnetização. Para um material ferromagnético o campo molecular atua de maneira a alinhar os momentos magnéticos vizinhos e isto ocorre devido ao fato da interação de troca dominante ser positiva, enquanto que em um antiferromagneto a interação de troca dominante é negativa e a tendência é que os momentos magnéticos vizinhos se alinhem de maneira antiparalela. Heisenberg mostrou que a constante λ apresenta um valor elevado pelo fato de depender da interação de troca que envolve grandes energias de Coulomb.

Para determinar a intensidade do campo molecular reescrevemos o operador de spin do i-ésimo momento magnético localizado e o operador de spin do i-ésimo elétron de condução, respectivamente, da seguinte forma:

$$\mathbf{S}_i = \langle \mathbf{S}_i \rangle + \delta \mathbf{S}_i, \quad (3.3)$$

$$\mathbf{s}_i = \langle \mathbf{s}_i \rangle + \delta \mathbf{s}_i, \quad (3.4)$$

onde $\langle \mathbf{S}_i \rangle$ e $\langle \mathbf{s}_i \rangle$ representam a média térmica dos operadores de spin; $\delta \mathbf{S}_i$ e $\delta \mathbf{s}_i$ representam a flutuação dos operadores de spin:

$$\delta \mathbf{S}_i = \mathbf{S}_i - \langle \mathbf{S}_i \rangle, \quad (3.5)$$

$$\delta \mathbf{s}_i = \mathbf{s}_i - \langle \mathbf{s}_i \rangle. \quad (3.6)$$

Substituindo as relações (3.3) e (3.4) no hamiltoniano (2.59) e considerando o eixo z como o eixo de fácil magnetização, obtemos:

$$\mathcal{H}_{sf} = -J_K \sum_i (\langle S_i^z \rangle + \delta S_i^z)(\langle s_i^z \rangle + \delta s_i^z), \quad (3.7)$$

$$\mathcal{H}_{sf} = -J_K \sum_i (\langle S_i^z \rangle \langle s_i^z \rangle + \langle S_i^z \rangle \delta s_i^z + \delta S_i^z \langle s_i^z \rangle + \delta S_i^z \delta s_i^z). \quad (3.8)$$

Como aproximação, consideramos que:

$$\delta S_i^z \delta s_i^z \equiv 0. \quad (3.9)$$

Substituindo as equações (3.9), (3.5) e (3.6) no hamiltoniano (3.8), obtem-se:

$$\mathcal{H}_{sf} = J_K \sum_i \langle S_i^z \rangle \langle s_i^z \rangle - J_K \sum_i \langle S_i^z \rangle s_i^z - J_K \sum_i S_i^z \langle s_i^z \rangle. \quad (3.10)$$

O segundo e o terceiro termo a direita do sinal da igualdade da equação (3.10) têm a forma do hamiltoniano da energia Zeeman, resultado da interação entre o momento magnético μ e o campo magnético aplicado \mathbf{B} :

$$\mathcal{H}_Z = -\mu B. \quad (3.11)$$

Sabendo que

$$\mu_i = g\mu_B S_i^z \quad (3.12)$$

e

$$\mu'_i = g_{el}\mu_B s_i^z, \quad (3.13)$$

podemos reescrever o segundo e o terceiro termo a direita do sinal da igualdade da equação (3.10) como:

$$\mathcal{H}'_{sf} = -\mu_i \left(\frac{J_K \langle s_i^z \rangle}{g\mu_B} \right) \quad (3.14)$$

e

$$\mathcal{H}''_{sf} = -\mu'_i \left(\frac{J_K \langle S_i^z \rangle}{g_{el}\mu_B} \right). \quad (3.15)$$

Comparando as equações (3.14) e (3.15) com (3.11), identificamos os campos moleculares:

$$h_f = \frac{J_K \langle s_i^z \rangle}{g\mu_B}, \quad (3.16)$$

$$h_c = \frac{J_K \langle S_i^z \rangle}{g_{el}\mu_B}. \quad (3.17)$$

onde g é o fator de Landé para os momentos magnéticos localizados, g_{el} é o fator de Landé para os elétrons de condução e μ_B é o magneton de Bohr.

De acordo com o hamiltoniano (2.57), o hamiltoniano de Kondo das sub-redes A e B é dado, respectivamente, por:

$$\mathcal{H}_K^{(A)} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i_A\sigma}^\dagger c_{j_A\sigma} - J_K \sum_i \mathbf{S}_{iA} \cdot \mathbf{s}_{iA}, \quad (3.18)$$

$$\mathcal{H}_K^{(B)} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i_B\sigma}^\dagger c_{j_B\sigma} - J_K \sum_i \mathbf{S}_{iB} \cdot \mathbf{s}_{iB}. \quad (3.19)$$

Da mesma forma que os campo moleculares (3.16) e (3.17) foram obtidos, a partir dos hamiltonianos (3.18) e (3.19) e das relações (3.3) e (3.4), os campos moleculares para as sub-redes A e B são obtidos:

$$h_f^{(A)} = \frac{J_K \langle s_A^z \rangle}{g\mu_B}, \quad (3.20)$$

$$h_c^{(A)} = \frac{J_K \langle S_A^z \rangle}{g_{el}\mu_B}, \quad (3.21)$$

$$h_f^{(B)} = \frac{J_K \langle s_B^z \rangle}{g\mu_B}, \quad (3.22)$$

$$h_c^{(B)} = \frac{J_K \langle S_B^z \rangle}{g_{el}\mu_B}. \quad (3.23)$$

3.2 Cálculo da magnetização

Microscopicamente, a magnetização é resultado do ordenamento dos momentos magnéticos atômicos, sendo definida como:

$$M = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_i \mu_i, \quad (3.24)$$

$$M = N \langle \mu^z \rangle = Ng\mu_B \langle S^z \rangle. \quad (3.25)$$

A magnetização também pode ser obtida por meio da relação (ver apêndice D):

$$M = Ng\mu_B J B_J(x) \quad (3.26)$$

onde $B_J(x)$ é conhecida com função de Brillouin, dada por:

$$B_J(x) = \frac{1}{J} \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) x \right] - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{x}{2} \right) \right\} \quad (3.27)$$

sendo

$$x = \frac{g\mu_B}{k_B T} h_{ef} \quad (3.28)$$

onde h_{ef} é o campo efetivo.

Comparando as equações (3.25) e (3.26) a magnetização dos spins localizados na fase FM é dada por:

$$\langle S_i^z \rangle = SB_J \left(\frac{g\mu_B}{k_B T} h_{ef} \right), \quad (3.29)$$

onde

$$h_{ef} = h + h_f \quad (3.30)$$

com

$$h_f = \frac{J_K \langle s_i^z \rangle}{g\mu_B} \quad (3.31)$$

sendo h o campo magnético aplicado ao material.

Na fase AF as magnetizações dos spins localizados das sub-redes A e B são obtidas por:

$$\langle S_A^z \rangle = SB_J \left(\frac{g\mu_B}{k_B T} h_{ef}^{(A)} \right), \quad (3.32)$$

$$\langle S_B^z \rangle = SB_J \left(\frac{g\mu_B}{k_B T} h_{ef}^{(B)} \right) \quad (3.33)$$

onde

$$h_{ef}^{(A)} = h + h_f^{(A)} \quad (3.34)$$

e

$$h_{ef}^{(B)} = h + h_f^{(B)} \quad (3.35)$$

com

$$h_f^{(A)} = \frac{J_K \langle s_A^z \rangle}{g\mu_B} \quad (3.36)$$

e

$$h_f^{(B)} = \frac{J_K \langle s_B^z \rangle}{g\mu_B}. \quad (3.37)$$

A magnetização dos elétrons de condução é obtida por meio do formalismo das funções de Green dentro da aproximação de campo médio. A magnetização dos elétrons de condução na fase FM é determinada pela seguinte expressão:

$$\langle s_i^z \rangle = \langle n_{i\sigma} \rangle - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle. \quad (3.38)$$

Os valores médios $\langle n_{i\sigma} \rangle$ e $\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle$ são determinados via funções de Green por:

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \int d\omega \rho_{i\sigma}(\omega) f(\omega), \quad (3.39)$$

$$\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle = \int d\omega \rho_{i\bar{\sigma}}(\omega) f(\omega), \quad (3.40)$$

onde

$$\rho_{i\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ii}(\omega + i\delta) \quad (3.41)$$

é a densidade de estados local e

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\beta(\omega-\mu)} + 1} \quad (3.42)$$

é a função de Fermi.

Na fase AF a magnetização dos elétrons de condução é determinada de maneira análoga à fase FM:

$$\langle s_A^z \rangle = \frac{1}{2} (\langle n_{A\sigma} \rangle - \langle n_{A\bar{\sigma}} \rangle), \quad (3.43)$$

$$\langle s_B^z \rangle = \frac{1}{2} (\langle n_{B\sigma} \rangle - \langle n_{B\bar{\sigma}} \rangle). \quad (3.44)$$

Analisando as expressões que determinam a magnetização dos spins localizados e dos elétrons verifica-se uma dependência entre elas. A magnetização dos spins localizados é proporcional a magnetização dos elétrons de condução e magnetização dos elétrons de condução é proporcional a magnetização dos spins localizados, portanto as equações devem ser resolvidas de maneira auto-consistente nas fases FM e AFM. As magnetizações influenciam na manutenção da ordem magnética a longa distância por meio dos campos moleculares de uma forma auto-consistente, incluindo o potencial químico μ .

Observa-se que na fase antiferromagnética pura temos $\langle n_{B\sigma} \rangle = \langle n_{A\bar{\sigma}} \rangle$, bem como $\langle S_B^z \rangle = -\langle S_A^z \rangle$, mas estas condições não serão satisfeitas na presença de um campo magnético externo h , de maneira que as magnetizações das sub-redes devem ser consideradas como parâmetros independentes. Como consequência, o número médio de elétrons de condução por sítio pode ser diferente nas sub-redes, resultando em um ordenamento de carga, quantificado pelo parâmetro de ordem:

$$\Delta n_c = n_c^A - n_c^B. \quad (3.45)$$

3.3 Solução ferromagnética

Estudando as correlações entre os operadores dos pares de spin podemos determinar a magnetização dos elétrons de condução e dos spins localizados. Para obter a magnetização dos elétrons de condução faremos uso do formalismo das funções de Green de dois tempos, sendo a propagação dos elétrons de condução escrita da seguinte forma:

$$G_{ij}^\sigma(t - t') \equiv \langle \langle c_{i\sigma}(t); c_{j\sigma}^\dagger(t') \rangle \rangle \quad (3.46)$$

ou

$$G_{ij}^\sigma(t - t') \equiv -i\theta(t - t') \langle \{c_{i\sigma}(t), c_{j\sigma}^\dagger(t')\} \rangle, \quad (3.47)$$

com

$$\theta(t - t') = \begin{cases} 1 & t \geq t' \\ 0 & t < t' \end{cases}.$$

O anti-comutador na equação (3.47) envolve a criação de um elétron com spin σ no sítio j no tempo t' e aniquilação de um elétron com o mesmo spin σ no sítio i no tempo t . Como $t \geq t'$ a função de Green é classificada como retardada.

De acordo com o Apêndice B a propagação dos elétrons de condução pode ser descrita pela transformada de Fourier da função de Green:

$$G_{ij}^\sigma(t - t') \equiv \langle \langle c_{i\sigma}(t); c_{j\sigma}^\dagger(t') \rangle \rangle \equiv -i \int_0^\infty dt e^{-i\omega(t-t')} \langle [c_{i\sigma}(t); c_{j\sigma}^\dagger(t')] \rangle. \quad (3.48)$$

Por simplicidade, vamos considerar $t' = 0$, então:

$$G_{ij}^\sigma(\omega) \equiv \langle\langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle \equiv -i \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle [c_{i\sigma}(t); c_{j\sigma}^\dagger(0)] \rangle, \quad (3.49)$$

que satisfaz a equação de movimento:

$$\omega G_{ij}^\sigma(\omega) = \langle\{c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger\}\rangle + \langle\langle [c_{i\sigma}, \mathcal{H}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle. \quad (3.50)$$

Para obter as relações que nos permitem determinar a magnetização dos elétrons de condução utilizamos na equação (3.50) o hamiltoniano (2.64) que foi relacionado com o modelo da dupla troca, obtendo as seguintes relações de comutação com os índices modificados:

$$\begin{aligned} [c_{i\sigma}, \mathcal{H}] &= - \sum_{k,m,\alpha} t_{k,m} [c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger c_{m\alpha}] - \frac{J_K}{2} \sum_{k,\alpha=+,-} S_k^\alpha [c_{i\sigma}, c_{m\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}] \\ &\quad - \frac{J_K}{2} \sum_{k,\alpha=+,-} \sigma S_k^z [c_{i\sigma}, c_{m\alpha}^\dagger c_{m\alpha}] - 2h \sum_{m,\alpha} [c_{i\sigma}, c_{m\alpha}^\dagger c_{m\alpha}]. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Os comutadores da equação (3.51) estão calculados no Apêndice C, e são dados por:

$$[c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger c_{m\alpha}] = \delta_{ik} \delta_{\sigma\alpha} c_{m\alpha}, \quad (3.52)$$

$$[c_{i\sigma}, c_{m\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}] = \delta_{im} \delta_{\sigma\bar{\alpha}} c_{m\alpha}, \quad (3.53)$$

$$[c_{i\sigma}, c_{m\alpha}^\dagger c_{m\alpha}] = \delta_{im} \delta_{\sigma\alpha} c_{m\alpha}, \quad (3.54)$$

Usando as relações (3.52), (3.53) e (3.54), a equação (3.51) é reescrita como:

$$\begin{aligned} [c_{i\sigma}, \mathcal{H}] &= - \sum_{k,m,\alpha} t_{k,m} \delta_{ik} \delta_{\sigma\alpha} c_{m\alpha} - \frac{J_K}{2} \sum_{k,\alpha=+,-} S_k^\alpha \delta_{im} \delta_{\sigma\bar{\alpha}} c_{m\alpha} \\ &\quad - \frac{J_K}{2} \sum_{k,\alpha=+,-} \sigma S_k^z \delta_{im} \delta_{\sigma\alpha} c_{m\alpha} - 2h \sum_{m,\alpha} \delta_{im} \delta_{\sigma\alpha} c_{m\alpha}, \end{aligned} \quad (3.55)$$

que nos permite escrever:

$$\begin{aligned} \langle\langle [c_{i\sigma}, \mathcal{H}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= - \sum_m t_{im} \langle\langle c_{m\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\ &\quad - \frac{J_K}{2} (\langle\langle S_i^{\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle + \sigma \langle\langle S_i^z c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle) \end{aligned} \quad (3.56)$$

$$-2h\sigma \langle \langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle.$$

Como aproximação de campo médio desprezamos as correlações dos operadores de spin \mathbf{S} e os operadores dos elétrons de condução c_i e c_j^\dagger de forma que as segundas gerações das funções de Green são aproximadas e reescritas como [49]:

$$\langle \langle S_i^{\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \simeq \langle S_i^{\bar{\sigma}} \rangle \langle \langle c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle = 0, \quad (3.57)$$

$$\langle \langle S_i^z c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \simeq \langle S_i^z \rangle \langle \langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle = \langle S_i^z \rangle G_{ij}^\sigma(\omega). \quad (3.58)$$

Substituindo as relações (3.57) e (3.58) na equação (3.56), obtemos:

$$\langle \langle [c_{i\sigma}, \mathcal{H}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle = - \sum_m t_{im} \langle \langle c_{m\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle - \frac{J_K}{2} \sigma \langle S_i^z \rangle G_{ij}^\sigma(\omega) - 2h\sigma G_{ij}^\sigma(\omega). \quad (3.59)$$

Usando a equação (3.59), a equação de movimento (3.50) é reescrita da seguinte forma:

$$\left(\omega + 2h\sigma + \frac{J_K}{2} \sigma \langle S_i^z \rangle \right) G_{ij}^\sigma(\omega) = \delta_{ij} - \sum_m t_{im} G_{mj}^\sigma(\omega), \quad (3.60)$$

$$G_{ij}^\sigma(\omega) = g_i^\sigma \left(\delta_{ij} - \sum_m t_{im} G_{mj}^\sigma(\omega) \right) \quad (3.61)$$

onde

$$g_i^\sigma = \frac{1}{\omega + 2h\sigma + \frac{J_K}{2} \sigma \langle S_i^z \rangle}. \quad (3.62)$$

Fazendo as transformações de Fourier das funções de Green $G_{ij}^\sigma(\omega)$ e $G_{mj}^\sigma(\omega)$, do parâmetro t_{im} e da delta de Kronecker:

$$G_{ij}^\sigma(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} G^\sigma(\mathbf{q}, \omega) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (3.63)$$

$$\delta_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (3.64)$$

$$t_{im} = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_m)}, \quad (3.65)$$

$$G_{mj}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} G^{\sigma}(\mathbf{q}, \omega) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_j)}, \quad (3.66)$$

a equação 3.61 é escrita da seguinte maneira:

$$G^{\sigma}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{(g^{\sigma})^{-1} - \varepsilon(\mathbf{q})} \quad (3.67)$$

onde $\varepsilon(\mathbf{q})$ é a relação dispersão das ligações fortes na rede.

A entalpia magnética por sítio E é obtida a partir do hamiltoniano modelo (2.64).

Na fase ferromagnética E é representada por:

$$E = -6t \sum_{\sigma} \gamma^{\sigma} - J_K \langle S^z \rangle \langle s^z \rangle - h(g_s \langle S^z \rangle + 2 \langle s^z \rangle), \quad (3.68)$$

onde $\gamma_{ij}^{\sigma} = \langle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \rangle$. A média γ_{ij}^{σ} é obtida a partir da função de Green (3.67) para primeiros vizinhos por:

$$\gamma_{ij}^{\sigma} = \int d\omega \rho_{i\sigma}(\omega) f(\omega) \quad (3.69)$$

onde

$$\rho_{i\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ij}(\omega + i\delta) \quad (3.70)$$

é a densidade de estados local e

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\beta(\omega - \mu)} + 1} \quad (3.71)$$

é a função de Fermi. O potencial químico é calculado de maneira autoconsistente para qualquer valor da concentração dos elétrons de condução $n = \langle n_{i\sigma} \rangle + \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle$.

3.4 Solução antiferromagnética

Em um antiferromagneto o sistema pode ser considerado como composto por uma rede bipartite, com duas subredes A e B interpenetrantes (ver figura 3.1) de maneira que um sítio de A possui vizinhos que estão em B e um sítio de B possui vizinhos que estão em A . O ordenamento por nós utilizado é o tipo g como mostra a figura (3.2).

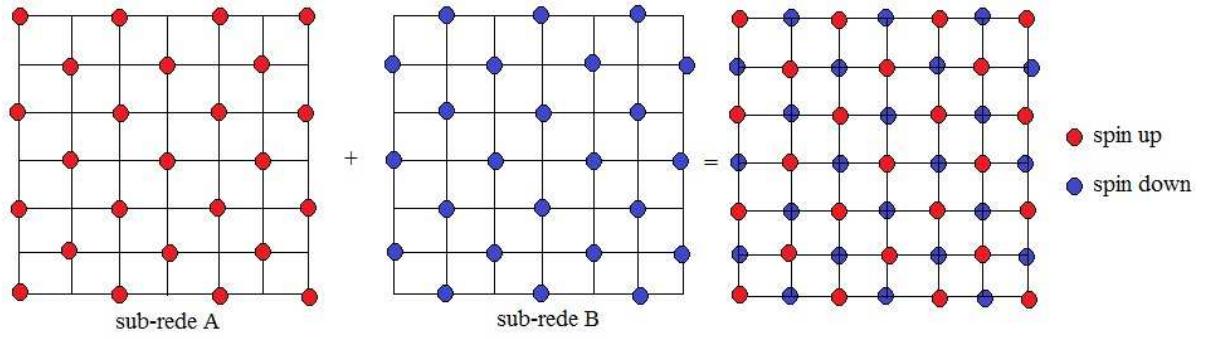


Figura 3.1: Representação esquemática das sub-redes de um antiferromagneto.

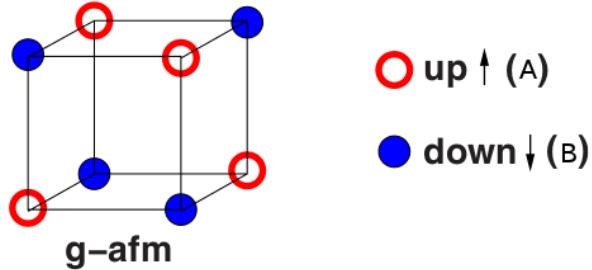


Figura 3.2: Rede cúbica simples com ordenamento do tipo g [48].

Os momentos magnéticos localizados e os elétrons de condução das sub-redes A e B estão representados de maneira esquemática na figura (3.3).

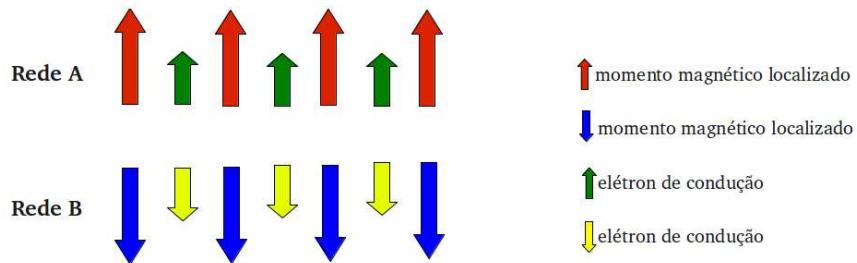


Figura 3.3: Os momentos magnéticos localizados são representados pelas setas maiores, enquanto os elétron de condução são representados pelas setas menores.

Na fase antiferromagnética, em uma rede bipartite, é necessário renormalizar as funções de Green de forma a eliminar uma das sub-redes. Levando em consideração o

salto do elétron de condução para os sítios vizinhos, a função de Green correspondente é descrita como [50]:

$$G_{mj}^\sigma(\omega) = g_m^\sigma \sum_n t_{mn} G_{nj}^\sigma. \quad (3.72)$$

Substituindo a equação (3.72) na equação (3.61), a equação de movimento para o caso antiferromagnético é obtida:

$$G_{ij}^\sigma(\omega) = g_i^{*\sigma} \left(\delta_{ij} - \sum_{n \neq i} t_{in}^* G_j^\sigma(\omega) \right) \quad (3.73)$$

onde

$$t_{in}^* = - \sum_m t_{im} t_{mn} g_m^\sigma. \quad (3.74)$$

Utilizando as transformadas de Fourier no espaço dos momentos para as funções de Green, para o parâmetro t_{in}^* e para a função delta de Kronecker:

$$G_{ij}^\sigma(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}}^\sigma(\omega) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (3.75)$$

$$\delta_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (3.76)$$

$$t_{im} = - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_m)}, \quad (3.77)$$

$$t_{mn} = - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)}, \quad (3.78)$$

$$G_{nj}^\sigma(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}}^\sigma(\omega) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_j)}, \quad (3.79)$$

a equação de movimento, considerando o sistema composto por duas sub-redes A e B formando uma rede cúbica simples, é dada por:

$$G_A^\sigma(\mathbf{q}, \omega) = \frac{(g_B^\sigma)^{-1}}{(g_A^\sigma)^{-1}(g_B^\sigma)^{-1} - [\varepsilon(\mathbf{q})]^2}, \quad (3.80)$$

$$G_B^\sigma(\mathbf{q}, \omega) = \frac{(g_A^\sigma)^{-1}}{(g_B^\sigma)^{-1}(g_A^\sigma)^{-1} - [\varepsilon(\mathbf{q})]^2}, \quad (3.81)$$

onde

$$g_A^\sigma = \frac{1}{\omega + 2h\sigma + \frac{J_K}{2}\sigma\langle S_A^z \rangle}, \quad (3.82)$$

$$g_B^\sigma = \frac{1}{\omega + 2h\sigma + \frac{J_K}{2}\sigma\langle S_B^z \rangle}, \quad (3.83)$$

A equações (3.80) e (3.81) também são válidas para a fase ferrimagnética.

Da mesma maneira que a equação (3.68) é obtida, a entalpia magnética na fase antiferromagnética é obtida e representada por:

$$E = -3t \sum_{A,\sigma} \gamma_A^\sigma - J_K \sum_A \langle S_A^z \rangle \langle s_A^z \rangle - hM \quad (3.84)$$

onde a magnetização líquida por sítio é dada por:

$$M = \frac{g_s}{2}(\langle S_A^z \rangle + \langle S_B^z \rangle + \langle s_A^z \rangle + \langle s_B^z \rangle). \quad (3.85)$$

As funções de Green (3.80) e (3.81) nos permitem calcular a média:

$$\gamma_A^\sigma = \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle_A = \langle n_{A\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int G_A^\sigma(\mathbf{q}, \omega) f(\omega) d\omega, \quad (3.86)$$

$$\gamma_B^\sigma = \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle_B = \langle n_{B\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int G_B^\sigma(\mathbf{q}, \omega) f(\omega) d\omega. \quad (3.87)$$

O potencial químico é calculado de maneira autoconsistente para qualquer valor de concentração dos elétrons de condução:

$$n_A = \langle n_{A\sigma} \rangle + \langle n_{A\bar{\sigma}} \rangle, \quad (3.88)$$

$$n_B = \langle n_{B\sigma} \rangle + \langle n_{B\bar{\sigma}} \rangle. \quad (3.89)$$

Capítulo 4

Resultados

Com base no modelo proposto, neste capítulo são apresentados alguns resultados numéricos para o efeito magnetocalórico em um antiferromagneto composto por duas subredes interpenetrantes formando uma rede cúbica simples caracterizada por uma largura de banda $W = 12t$. Para efetuar os cálculos, consideramos alguns parâmetros fixos, adotando $S = 1/2$, $g_S = 2$ e as constantes $\hbar = 1$ e $k_B = 1$.

4.1 Diagrama $J_K - n$

Para analisar as fases magnéticas no estado fundamental em função de J_K e do número de elétrons de condução é conveniente a construção do diagrama $J_K - n$ para vários valores de campo magnético aplicado. A figura 4.1 apresenta o diagrama de fases no estado fundamental para diferentes valores de S sem a aplicação do campo magnético. Nota-se que com o aumento de S a região de fase ferromagnética (FM) aumenta em comparação a região de fase antiferromagnética (AF), deslocando a fronteira FM/AF na região do aumento de n . Para $n < 0,65$ a fase é FM para qualquer valor de J_K , para $n > 0,65$ a fase poderá ser FM ou AF dependendo do valor de J_K . Para cada S a fronteira FM/AF é construída analisando o cruzamento das curvas da entalpia magnética nas fases FM e AF em função de J_K para diferentes valores de n e com $h = 0,000t$.

O diagrama $J_K - n$ possibilita a escolha do conjunto de parâmetros J_K , n e S de maneira que o sistema esteja na fase AF no estado fundamental. Analisando o diagrama adotamos $S = 1/2$ pelo fato da região AF ser maior comparada a região FM para este valor.

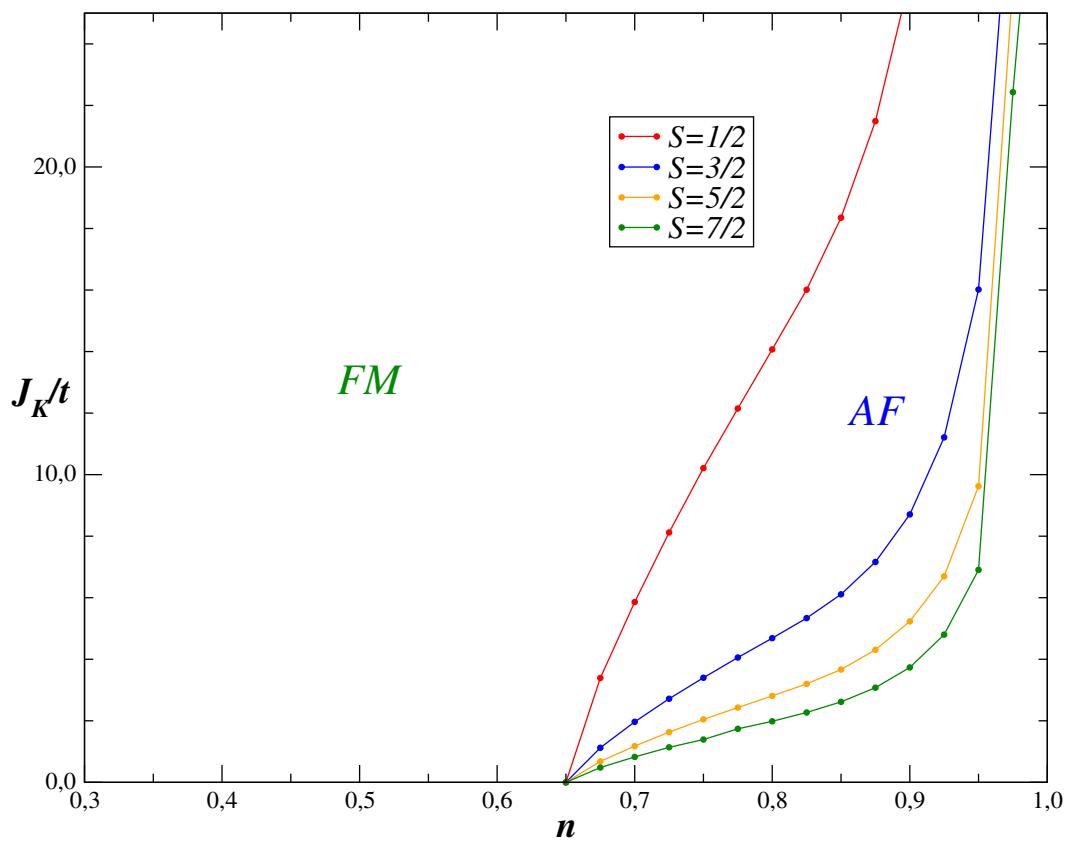


Figura 4.1: Diagrama de fases em função da integral de troca J_K e do número de elétrons de condução n para diferentes valores de S em $T = 0,00t$.

A figura 4.2 mostra o diagrama de fases em $T = 0,0t$. Este diagrama nos permite identificar as fases FM e AF no estado fundamental quando um campo magnético h é aplicado no antiferromagneto. Nota-se que aplicação de um campo magnético uniforme desloca a fronteira FM/AF diminuindo a região AF. O diagrama de fases é obtido determinando o cruzamento das curvas de entalpia magnética em função de J_K nas fases FM e AF para diversos valores n para um determinado campo h como mostram as figuras 4.3 e 4.4.

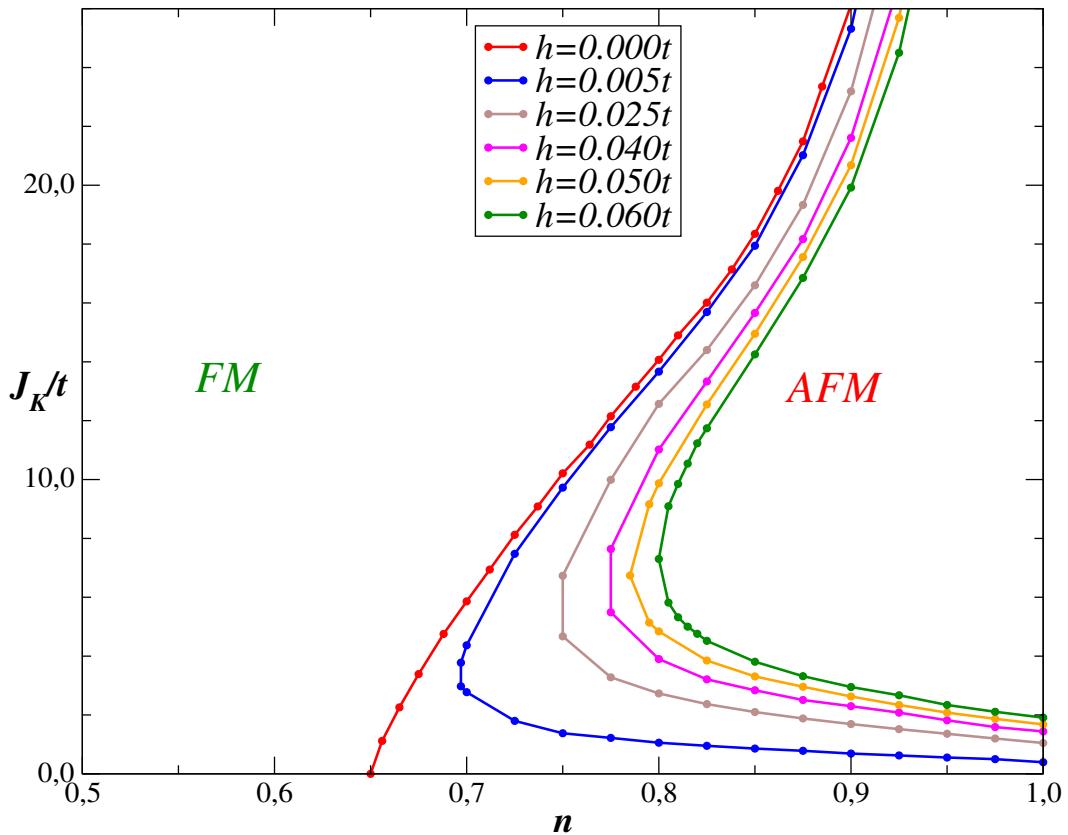


Figura 4.2: Diagrama de fases em função da integral de troca J_K e do número de elétrons de condução n com $S = 1/2$ para diferentes valores de h em $T = 0,00t$.

A figura 4.3 apresenta a comparação da entalpia magnética por sítio em função de J_K nas fases FM e AF no estado fundamental para $h = 0,000t$ e alguns valores de n . É possível ver que com o aumento de J_K o sistema passa da fase AF para a fase FM.

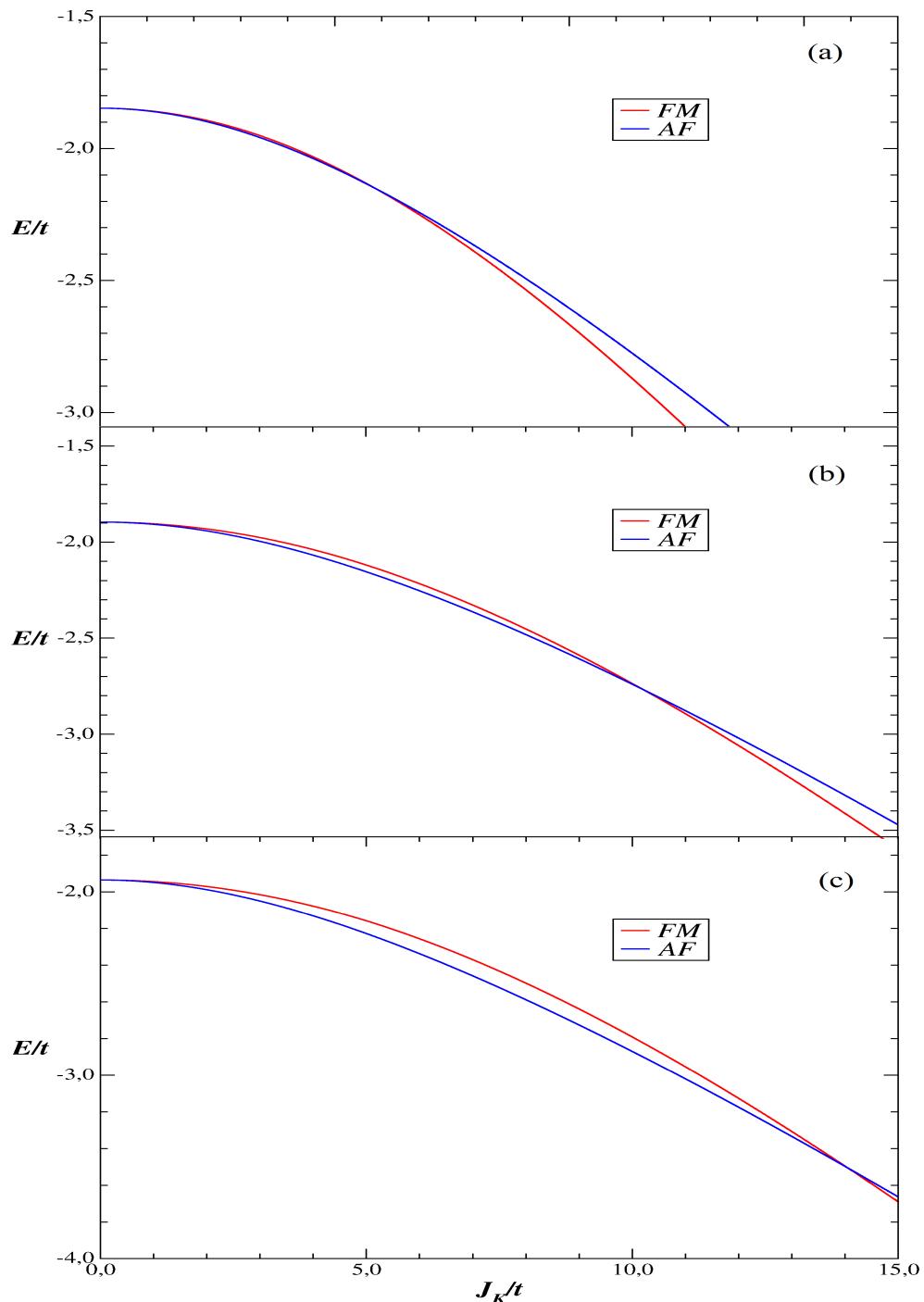


Figura 4.3: Comparaçāo da entalpia magnética nas fases *FM* e *AFM* em função de J_K para $h = 0,000t$ e (a) $n = 0,70$, (b) $n = 0,75$ e (c) $n = 0,80$.

Na figura 4.4 estão representadas as entalpias magnéticas no estado fundamental das fases FM e AF para alguns valores de n e $h = 0,025t$. A aplicação de um campo induz duas transições de fase, uma transição FM/AF e outra AF/FM. Conforme n aumenta a transição FM/AF é deslocada no sentido em que J_K diminui e a transição AF/FM é deslocada na direção em que J_K aumenta.

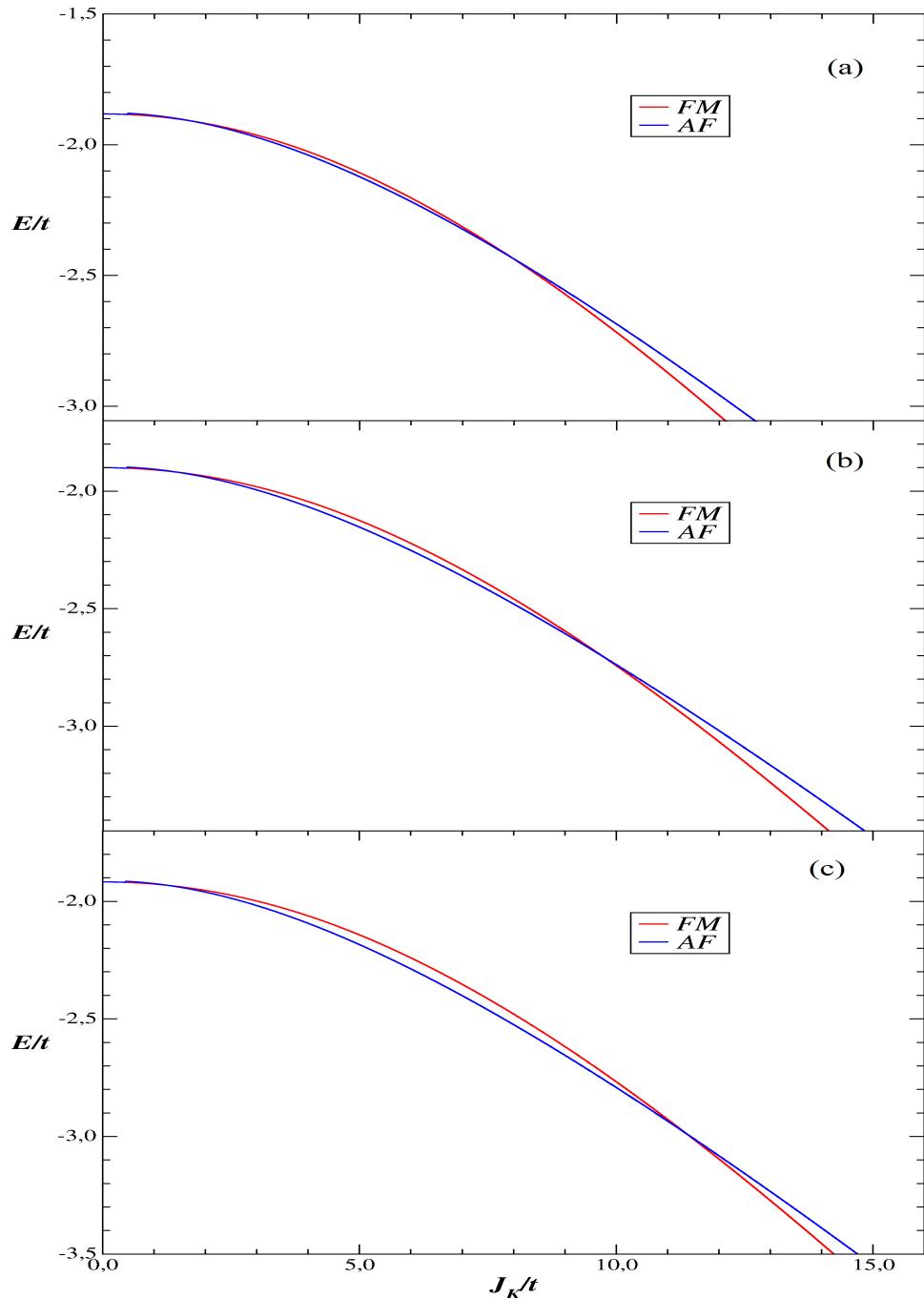


Figura 4.4: Comparaçāo da entalpia magnética nas fases *FM* e *AFM* em função de J_K para $h = 0,025t$ e (a) $n = 0,73$, (b) $n = 0,75$ e (c) $n = 0,77$.

4.2 Magnetização

O efeito magnetocalórico está relacionado diretamente ao comportamento das curvas de magnetização. No caso FM, na ausência de campo, a magnetização tende suavemente a zero na temperatura de Curie (T_C) como apresentado anteriormente nas referências [40, 44] no modelo da rede de Kondo ferromagnética. Na presença de um campo magnético h , a correspondente transição é descrita com nossa aproximação de campo médio como uma passagem da fase FM para a fase PM em altas temperaturas. A temperatura característica é determinada a partir do mínimo na derivada na curva de magnetização. No caso AF, para $h = 0,000t$, as magnetizações das sub-redes A e B são simétricas e evoluem continuamente até zero na temperatura de Néel (T_N) indicando uma típica transição de segunda ordem como mostra a figura 4.5 com J_K e n fixos.

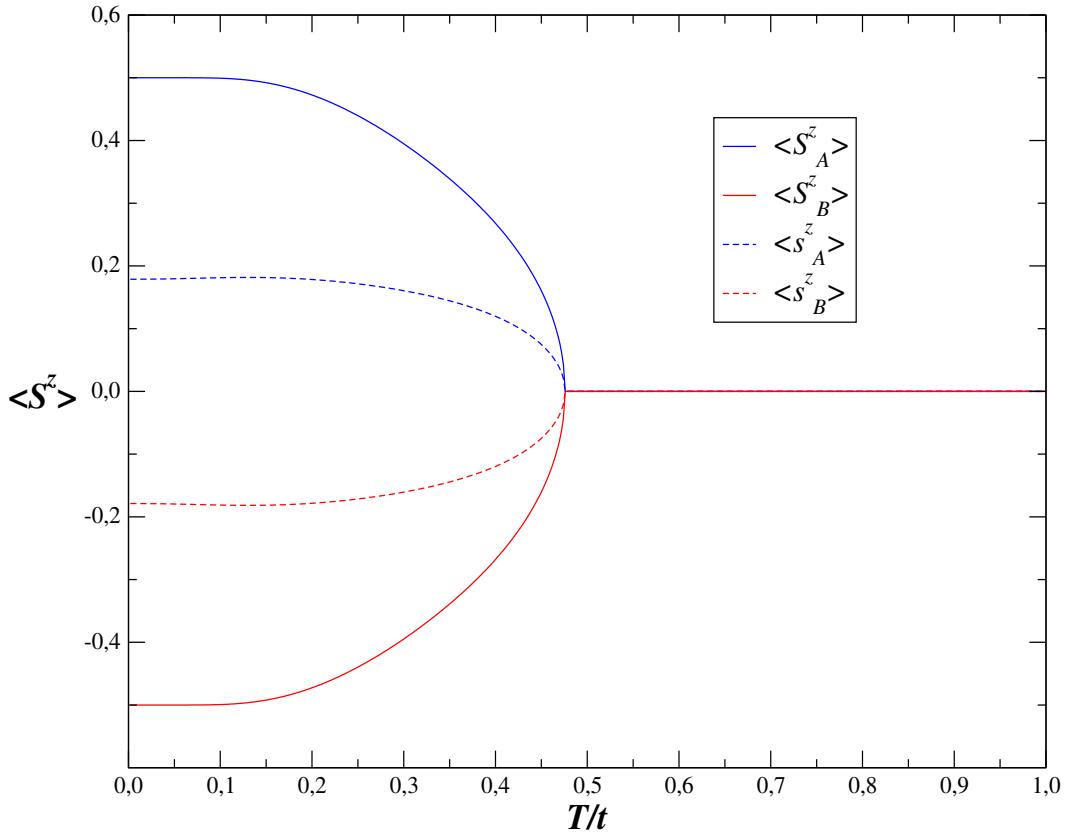


Figura 4.5: As linhas contínuas representam a magnetização dos spins localizados das sub-redes e as linhas tracejadas representam a magnetização dos elétrons de condução das sub-redes em função de T para $n = 0,8$ e $h = 0,000t$.

A temperatura de Néel depende da interação de troca entre os momentos localizados e os elétrons de condução. Variando o valor de J_K no gráfico 4.5 podemos determinar a temperatura de Néel em função de J_K para n fixo e obter a figura 4.6. Vemos que a temperatura de Néel cresce com o aumento de J_K , ou seja, quanto maior o valor da interação de troca entre os momentos localizados e os elétrons de condução maior será a temperatura de Néel. Para valores maiores de J_K o aumento de T_N se torna linear.

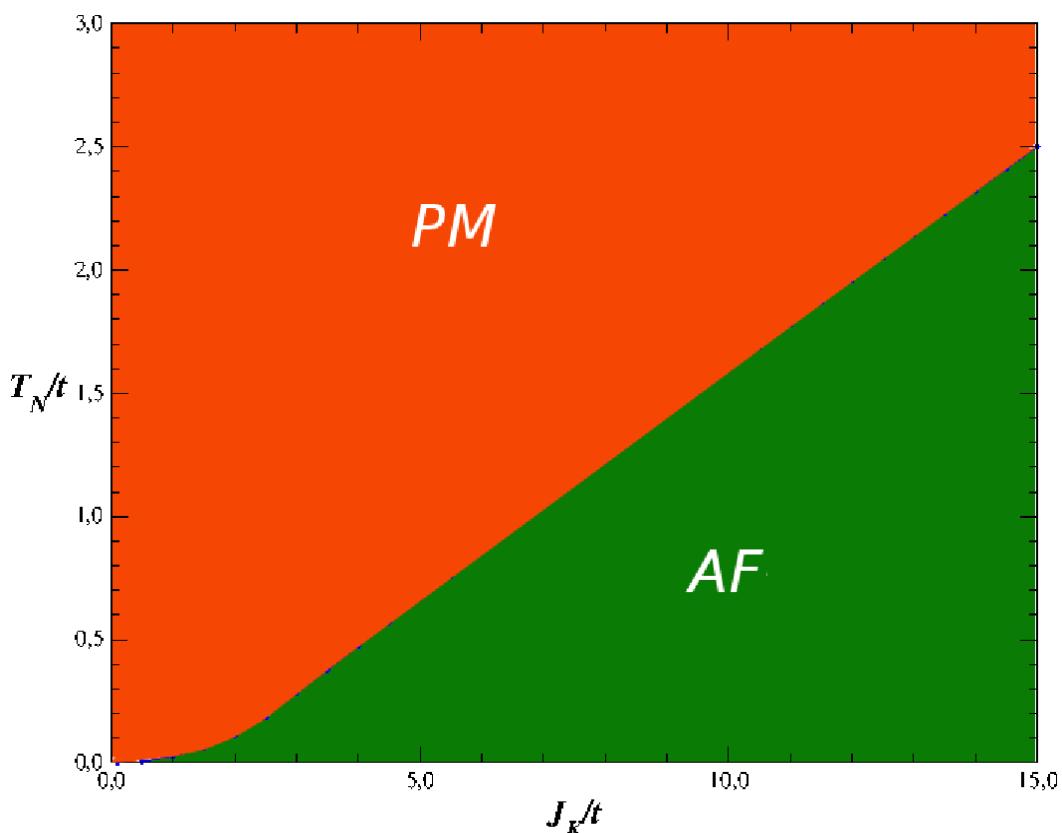


Figura 4.6: Diagrama da temperatura de transição de fase $AFM - PM$ em função de J_K com $n = 0,8$ e $h = 0,000t$.

Na figura 4.7 analisamos o efeito da aplicação de um campo magnético moderado na magnetização dos momentos magnéticos localizados e dos elétrons de condução das sub-redes A e B . Consideramos os parâmetros $J_K = 4,0t$, $n = 0,8$ e $h = 0,025t$ de forma que no estado fundamental o sistema encontra-se na fase AF como pode ser verificado na figura 4.2. Nota-se que a magnetização das sub-redes é assimétrica e que para este valor de campo o sistema passa gradualmente da fase AF para PM por meio de uma típica transição de segunda ordem. Durante todo o processo de magnetização a fase AF é mais estável, sendo a estabilidade verificada analisando a energia livre de Gibbs das fases FM e AF.

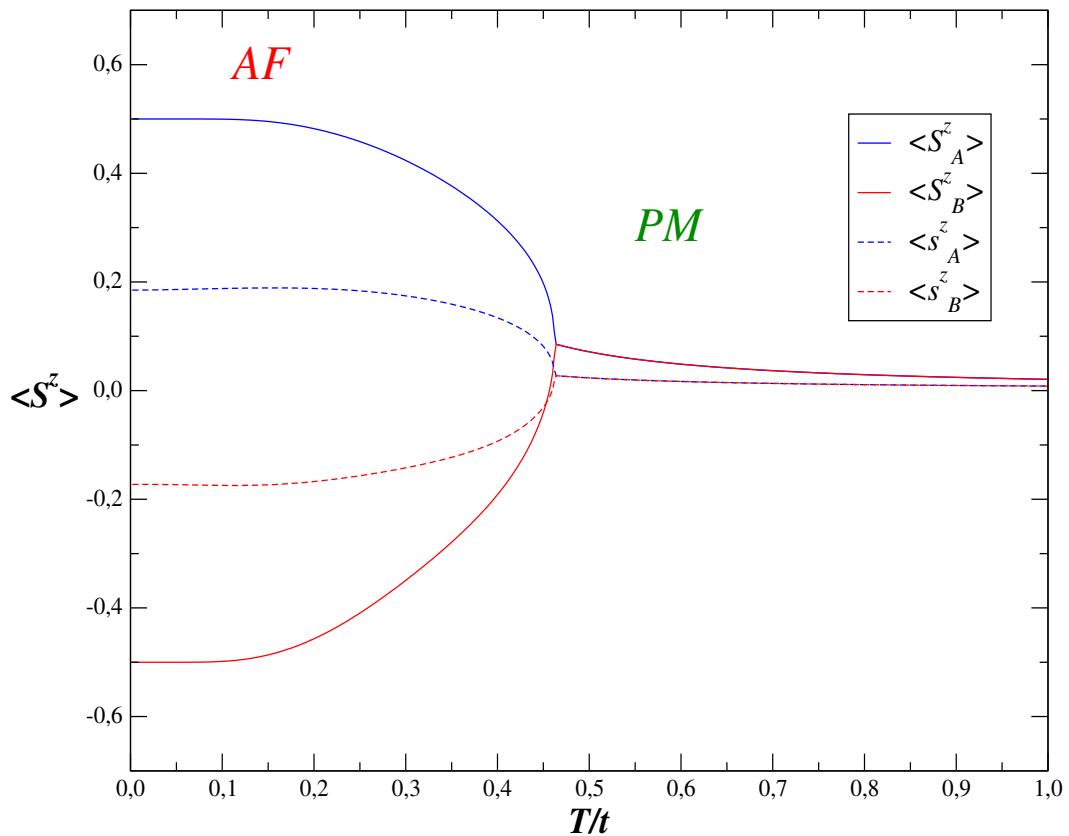


Figura 4.7: As linhas contínuas representam a magnetização dos spins localizados das sub-redes e as linhas tracejadas representam a magnetização dos elétrons de condução das sub-redes em função de T para $n = 0,8$, $J_K = 4,0t$ e $h = 0,025t$.

Com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado, a solução AF é quebrada em um dado valor de campo $h_c(T)$, levando o sistema abruptamente para a fase FM/PM. A evolução da solução AF pode ser ilustrada pelas isotermas de magnetização na figura 4.8. Para cada valor de temperatura menor que T_N existe um campo h_c que proporciona uma descontinuidade na magnetização. Para temperaturas muitos menores que T_N o campo crítico h_c é maior e o salto na magnetização é mais abrupto, enquanto que para temperaturas próximas a T_N o valor de h_c é menor e a descontinuidade na curva de magnetização é menor. A descontinuidade das curvas indica o máximo valor de J_K que suporta uma solução AF auto-consistente para um dado valor de n .

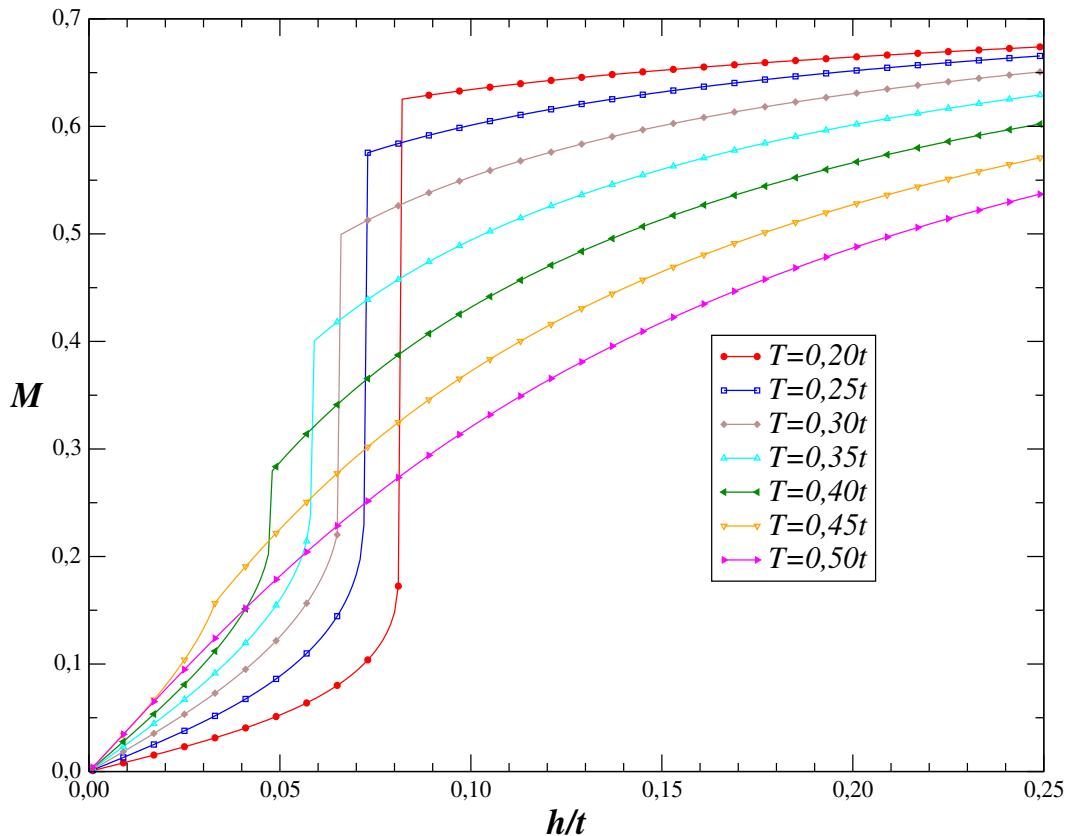


Figura 4.8: Isotermas de magnetização para $n = 0,8$, $J_K = 4,0t$ e diferentes valores de T .

Para um valor intermediário de h é observado um comportamento reentrante: o sistema é FM em baixas temperaturas e com o acréscimo da temperatura ele sofre duas sucessivas transições de fase. Primeiramente o sistema passa da fase FM para a AF e em seguida da AF para a PM. Estas transições de primeira ordem são caracterizadas por uma descontinuidade nas magnetizações das sub-redes, na entropia S e na entalpia magnética E . As contribuições dos momentos magnéticos localizados e dos elétrons de condução das sub-redes na magnetização para um campo de intensidade $h = 0,050t$ são mostradas na figura 4.9.

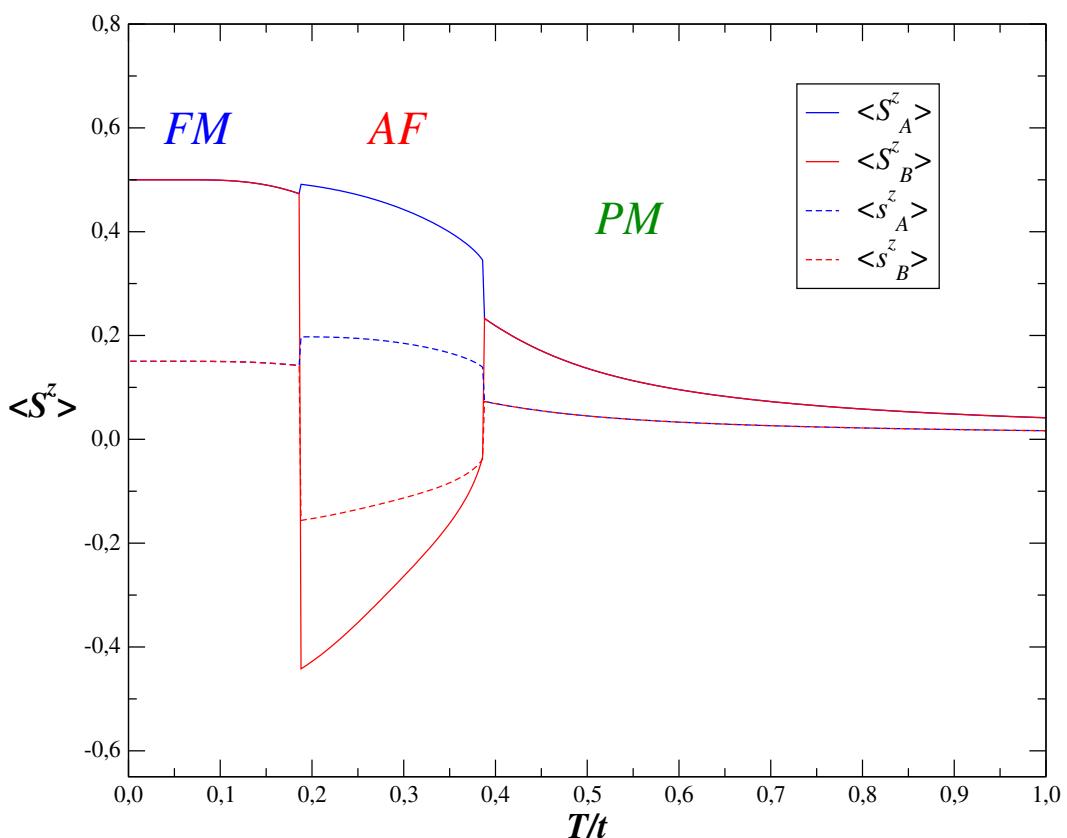


Figura 4.9: As linhas contínuas representam a magnetização dos spins localizados das sub-redes e as linhas tracejadas representam a magnetização dos elétrons de condução das sub-redes em função de T para $n = 0,8$, $J_K = 4,0t$ e $h = 0,050t$.

Na figura 4.10 verificamos o comportamento das curvas de magnetização das sub-redes para a aplicação de um campo magnético de intensidade $h = 0,075t$ com $J_K = 4,0t$ e $n = 0,8$. Para o conjunto de parâmetros adotados nota-se no diagrama representado na figura 4.2 que no estado fundamental o sistema encontra-se na fase FM. Nas curvas de magnetização observa-se que não existe nenhuma descontinuidade e que o sistema passa suavemente da fase FM para PM com a aumento da temperatura indicando uma típica transição de segunda ordem. Durante todo o processo de magnetização temos $\langle S_A^z \rangle = \langle S_B^z \rangle$ e $\langle s_A^z \rangle = \langle s_B^z \rangle$.

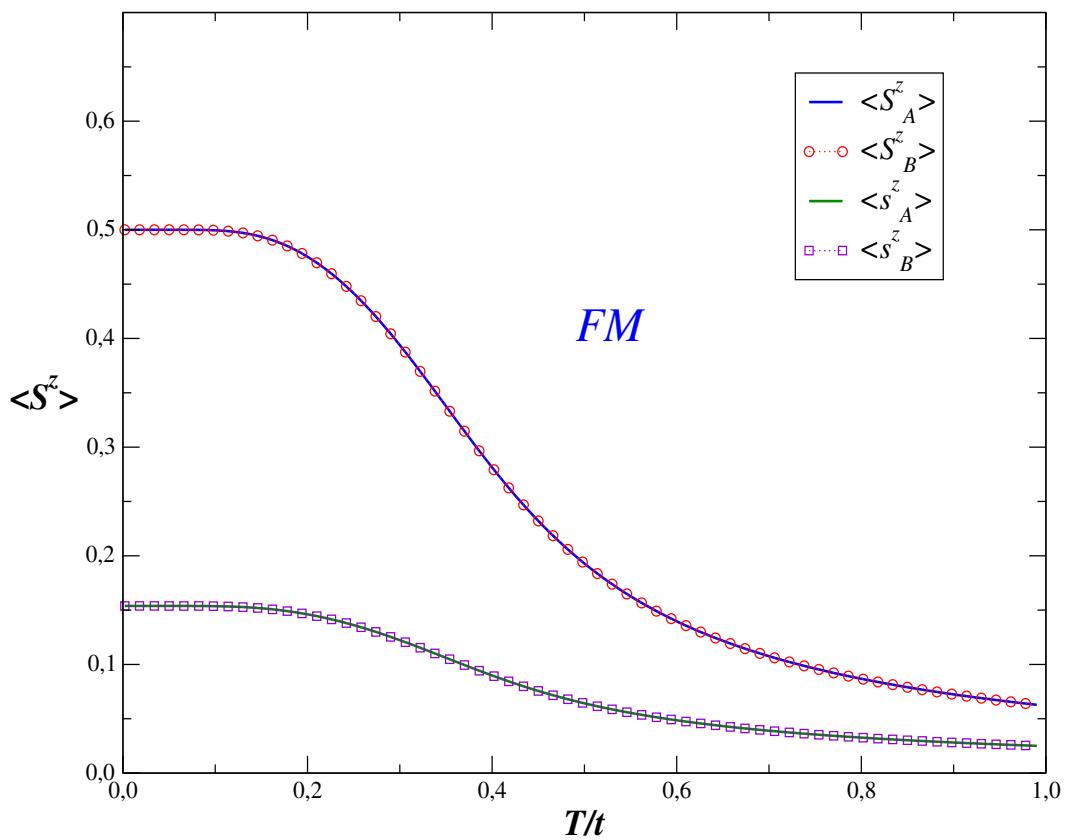


Figura 4.10: As linhas contínuas representam a magnetização dos spins localizados das sub-redes e as linhas tracejadas representam a magnetização dos elétrons de condução das sub-redes em função de T para $n = 0,8$, $J_K = 4,0t$ e $h = 0,075t$.

A magnetização líquida M é apresentada na figura 4.11 como função da temperatura para alguns valores particulares de h . Para $h = 0,005t$ e $h = 0,025t$, observamos a evolução a partir da fase AF para a fase PM com o aumento da temperatura. Um campo $h = 0,075t$ é suficiente para levar o sistema para a fase FM em baixas temperaturas e então o sistema evolui diretamente da fase FM para a fase PM. Para um intermediário valor de campo $h = 0,050t$, obtemos a situação intermediária ilustrada na figura 4.9, onde a magnetização apresenta descontinuidades nas transições de primeira ordem: ela diminui na transição da fase FM para a fase AF e aumenta na transição da fase AF para PM.

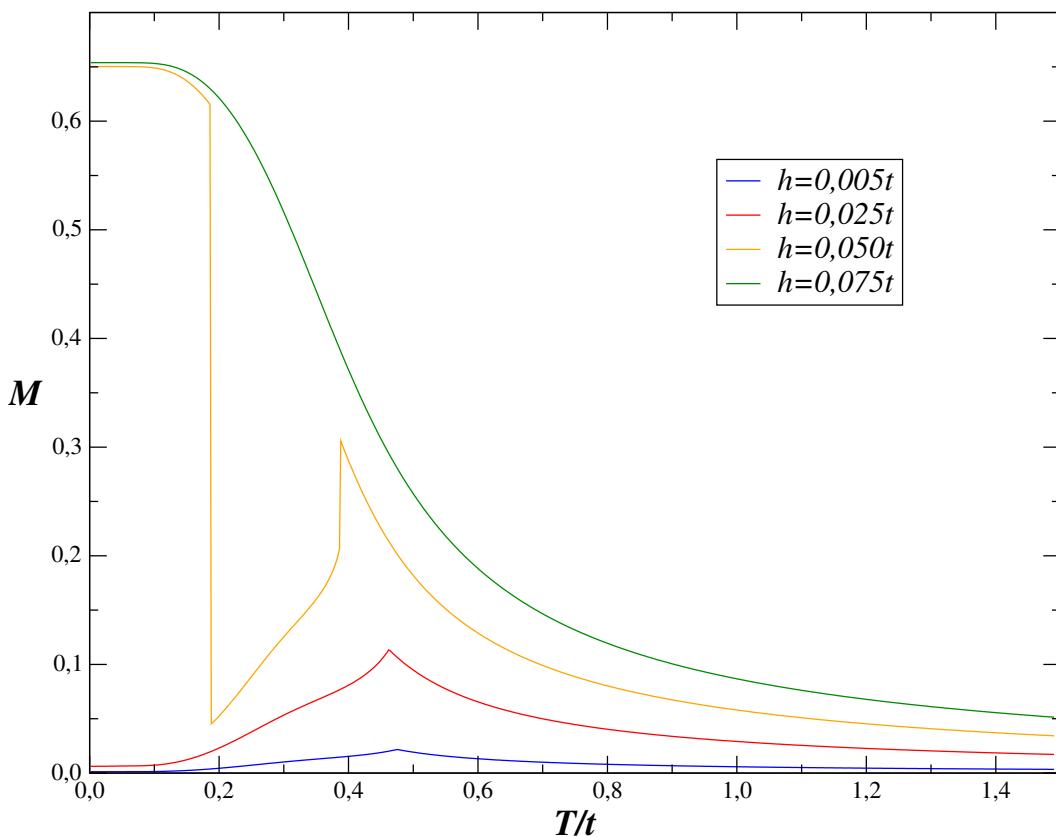


Figura 4.11: Magnetização líquida em função de T para $n = 0,8$, $J_K = 4,0t$ e diferentes valores de h .

A figura 4.12 mostra a magnetização em função da temperatura para $h = 0,000t$ e $J_K = 4,0t$ com diferentes valores de n . As linhas tracejadas representam a magnetização dos elétrons de condução e as linhas contínuas a magnetização dos spins localizados. Com o aumento do número de elétrons na banda de condução a temperatura de Néel também aumenta e a contribuição dos elétrons de condução para a magnetização também aumenta.

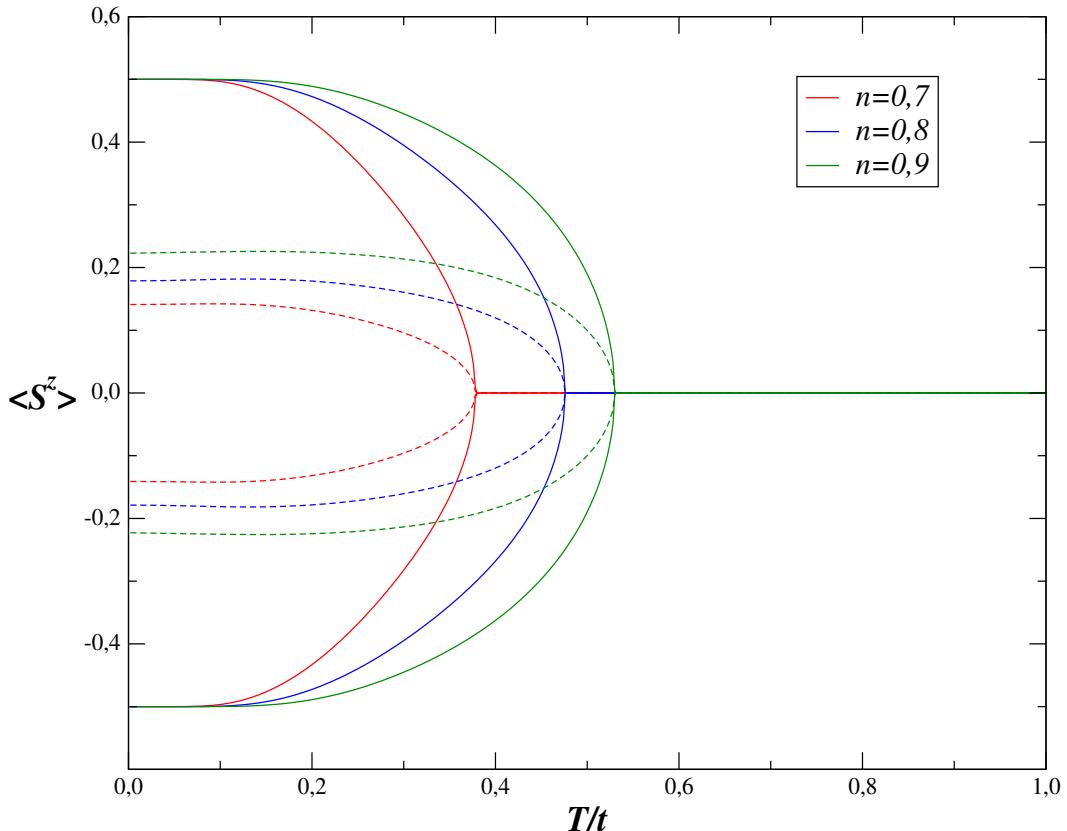


Figura 4.12: Magnetização dos spins localizados (linhas contínuas) e dos elétrons de condução (linhas tracejadas) em função de T para $J_K = 4,0t$ e $h = 0,000t$ para diferentes valores de n . Os valores positivos de $\langle S^z \rangle$ representam a magnetização da sub-rede A , enquanto os valores negativos representam a magnetização da sub-rede B .

4.3 Diagrama J_K - T

Para analisar as transições de fase em termos do campo e da temperatura o diagrama $h - T$ é representado na figura 4.13. O diagrama é obtido pela análise da energia livre de Gibbs. Para os parâmetros adotados ($J_K = 4,0t$ e $n = 0,8$) a fase AF é estável para a região de campos menos intensos e baixas temperaturas. A linha tracejada indica a fronteira FM/PM iniciando em um hipotético ponto crítico de Curie em $h = 0,000t$ localizado na região dominada pela fase AF. A fronteira FM/PM é obtida obtendo o mínimo da derivada da curva de magnetização em função da temperatura na fase FM para vários valores de h como mostra a figura 4.14. A fronteira AF/PM inicia sobre a temperatura de Néel para $h = 0,000t$. Esta linha se estende para a região de baixas temperaturas como uma fronteira AF/FM, representando o campo crítico $h_c(T)$. A linha também se divide em uma segunda linha $h'_c(T)$ indicando a região onde a solução AF existe dentro de uma fase FM. As interfaces AF/FM e AF/PM no diagrama $h - T$ são determinadas, essencialmente, analisando a estabilidade das fases FM e AF por meio da energia livre de Gibbs (figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18).

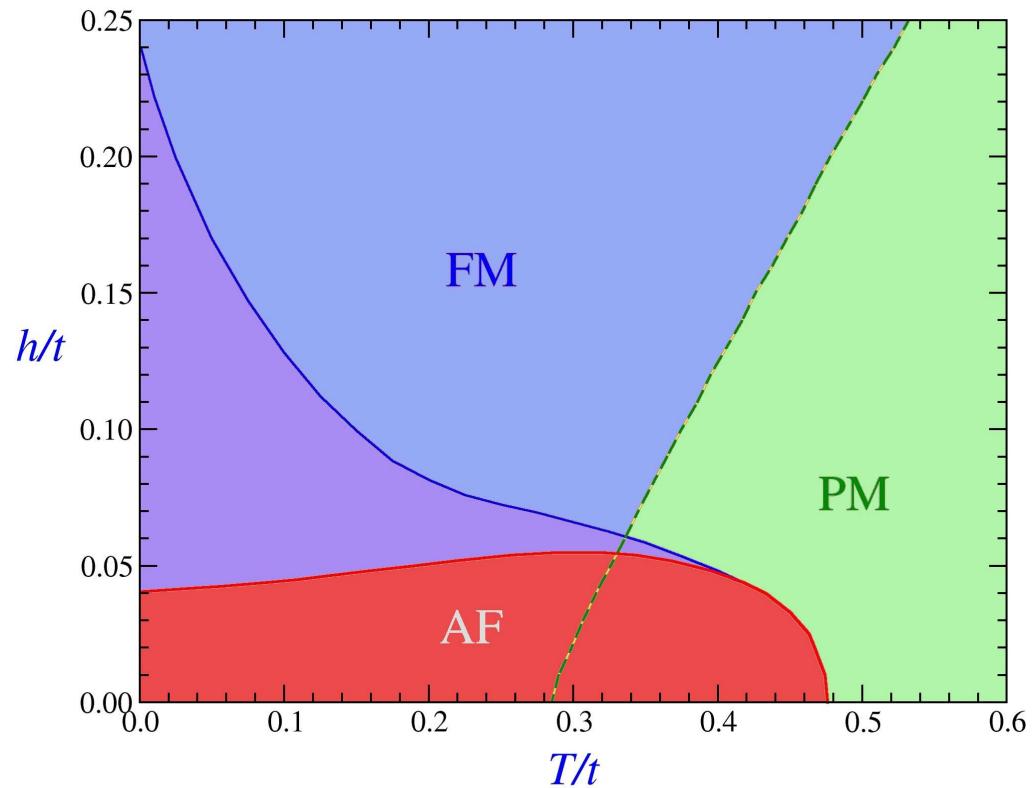


Figura 4.13: Diagrama $h - T$ para $n = 0, 8$ e $J_K = 4, 0t$.

A figura 4.14 apresenta a derivada da magnetização na fase FM com J_K e n fixos para alguns valores de campo h . Para cada valor de h está relacionado um ponto de mínimo que indica a passagem da fase FM para PM. Nota-se que com o aumento de h o mínimo se desloca para a região de altas temperaturas. Estes pontos de mínimo são utilizados para determinar a fronteira FM/PM indicada na figura 4.13.

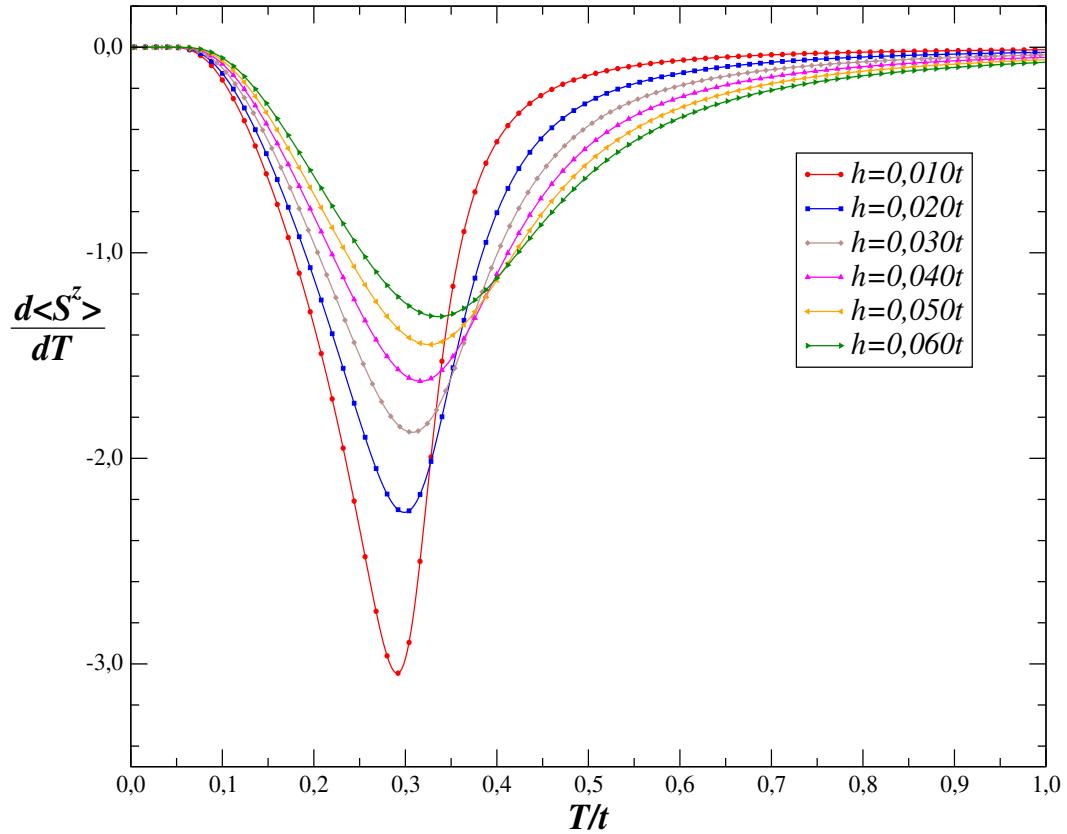


Figura 4.14: Derivada de $\langle S^z \rangle$ na fase *FM* em relação a temperatura, em função de T , com $n = 0,8$, $J_K = 4,0t$ e diferentes valores de h .

A figura 4.15 mostra a diferença das energias livres de Gibbs em função da temperatura nas fases AF e FM com J_K e n fixos para alguns valores de campo magnético h . Quando $\Delta G = 0$ as energias livres de Gibbs das duas fases são iguais indicando uma passagem da fase AF para PM, FM para AF ou AF para FM. Para valores de h que não existe $\Delta G = 0$ o sistema permanece na fase FM com a evolução da temperatura. Para obter a diferença entre as energias livres de Gibbs nas duas fases foram utilizadas as curvas obtidas nas figuras 4.16, 4.17 e 4.18.

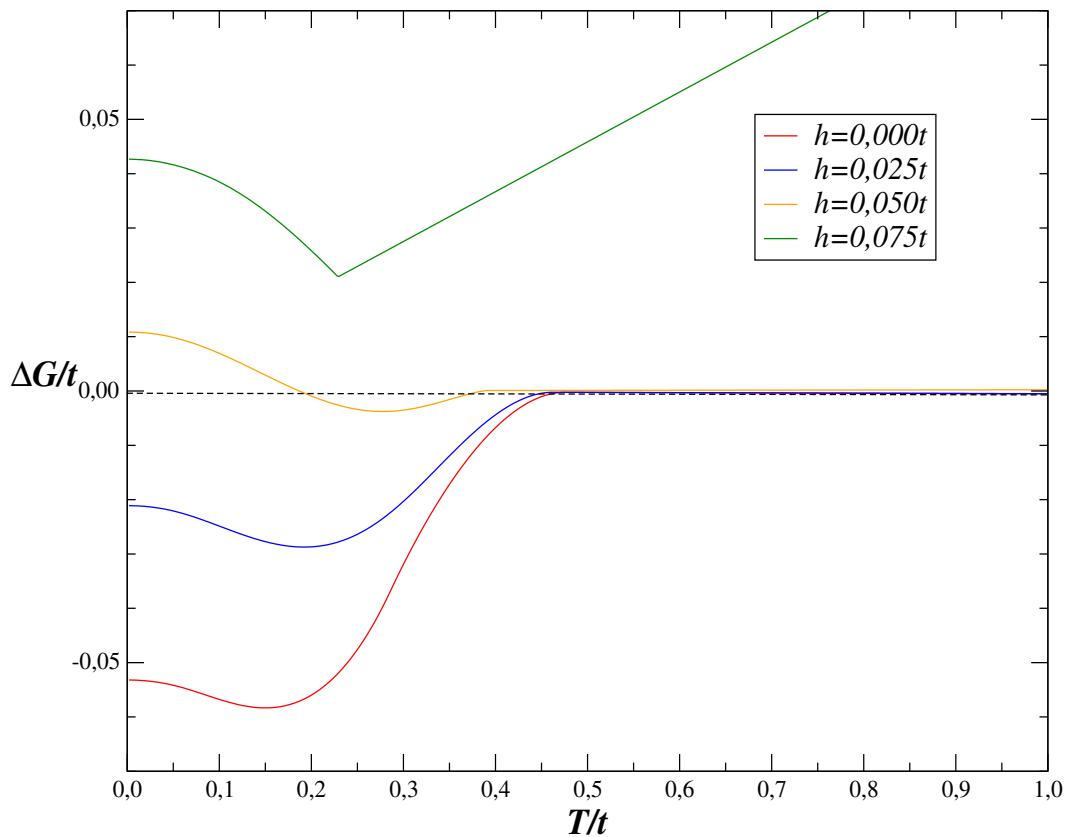


Figura 4.15: Diferença entre as energias livres de Gibbs nas fases *FM* e *AF* com $n = 0,8$, $J_K = 4,0t$ e diferentes valores de h .

O gráfico 4.16 apresenta a comparação das energias livres de Gibbs nas fases FM e AF para $h = 0,000t$. Em $T = 0,00t$ a fase AF possui energia mais baixa e com o aumento da temperatura as energias se tornam iguais indicando uma passagem da fase AM para PM na temperatura de Néel T_N .

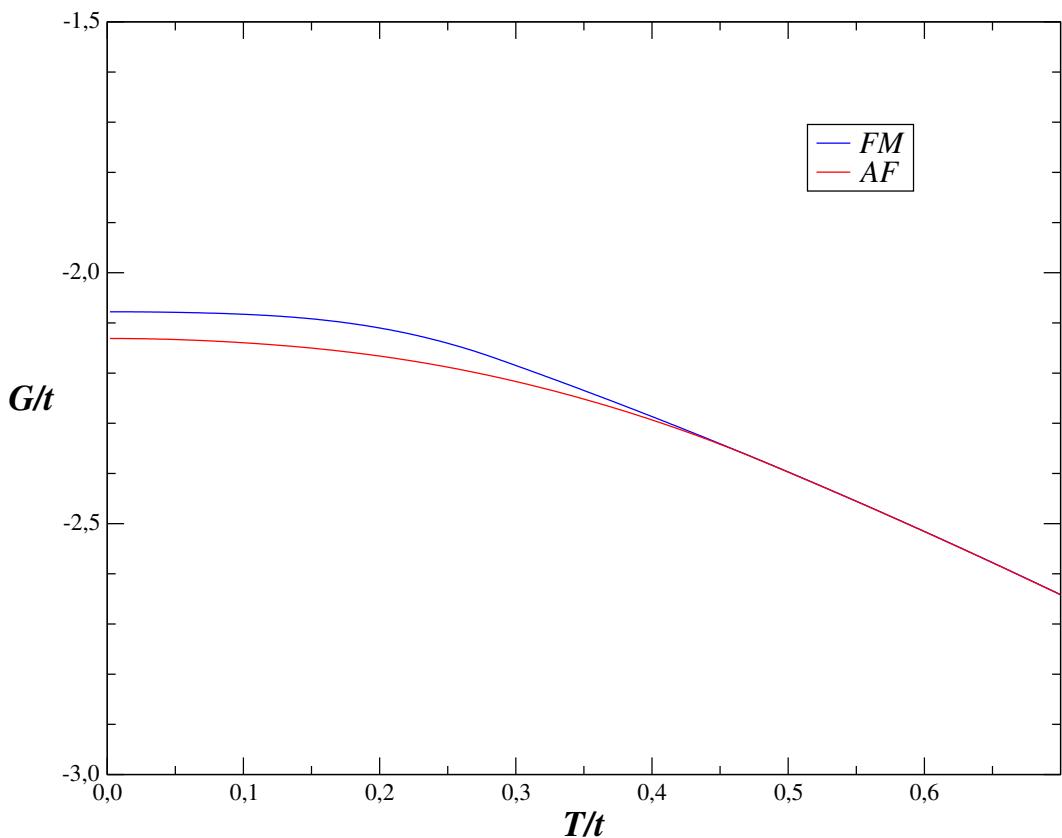


Figura 4.16: Comparaçõe entre a energia livre de Gibbs nas fases *FM* e *AF* para $n = 0,8$, $J_K = 4,0t$ e $h = 0,000t$.

Na figura 4.17 está representada a evolução com a temperatura da energia livre de Gibbs com J_K e n fixos para $h = 0,050t$. No estado fundamental o sistema encontra-se na fase FM e com o aumento da temperatura são observadas duas transições de fase. Com o aumento da temperatura primeiramente ocorre uma transição de fase FM/AF e seguindo uma transição da AF para PM.

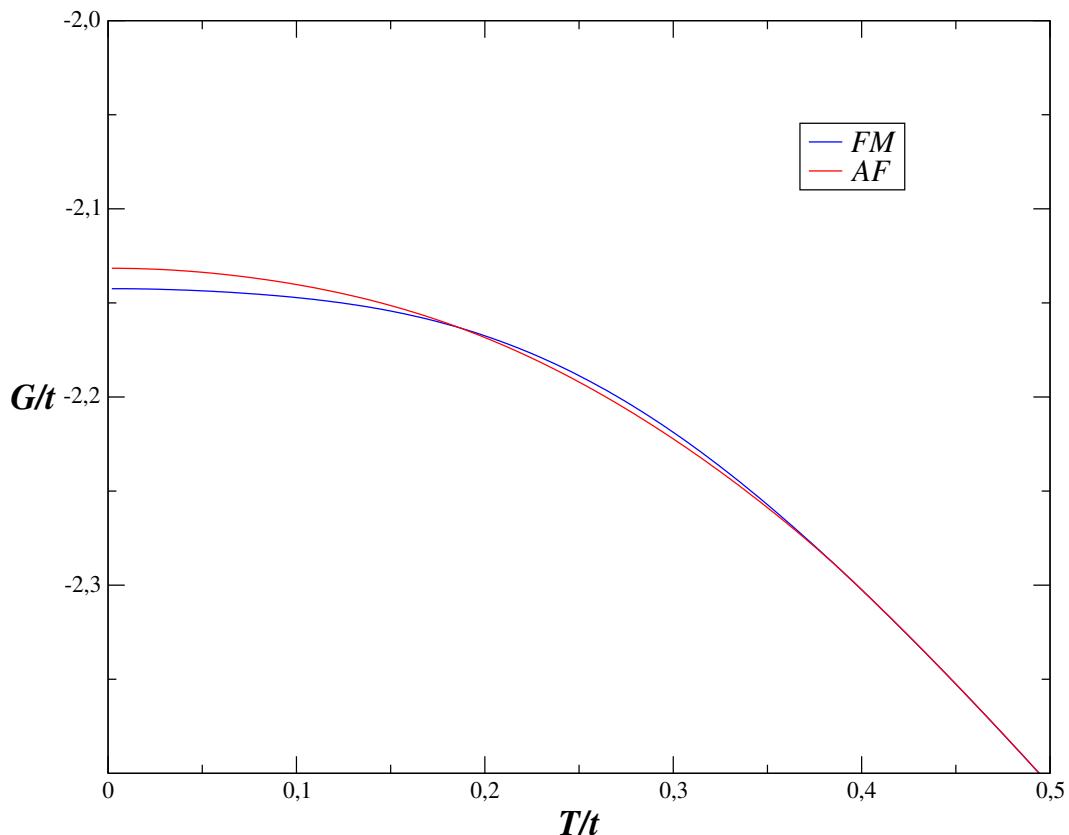


Figura 4.17: Comparação entre a energia livre de Gibbs nas fases *FM* e *AF* para $n = 0,8$, $J_K = 4,0t$ e $h = 0,050t$.

A energia livre de Gibbs nas fases FM e AF para $h = 0,075t$ está representada na figura 4.18. Para $J_K = 4,0t$ e $n = 0,8$ a fase FM possui energia mais baixa mesmo com a evolução da temperatura e não ocorre transição de fase magnética.

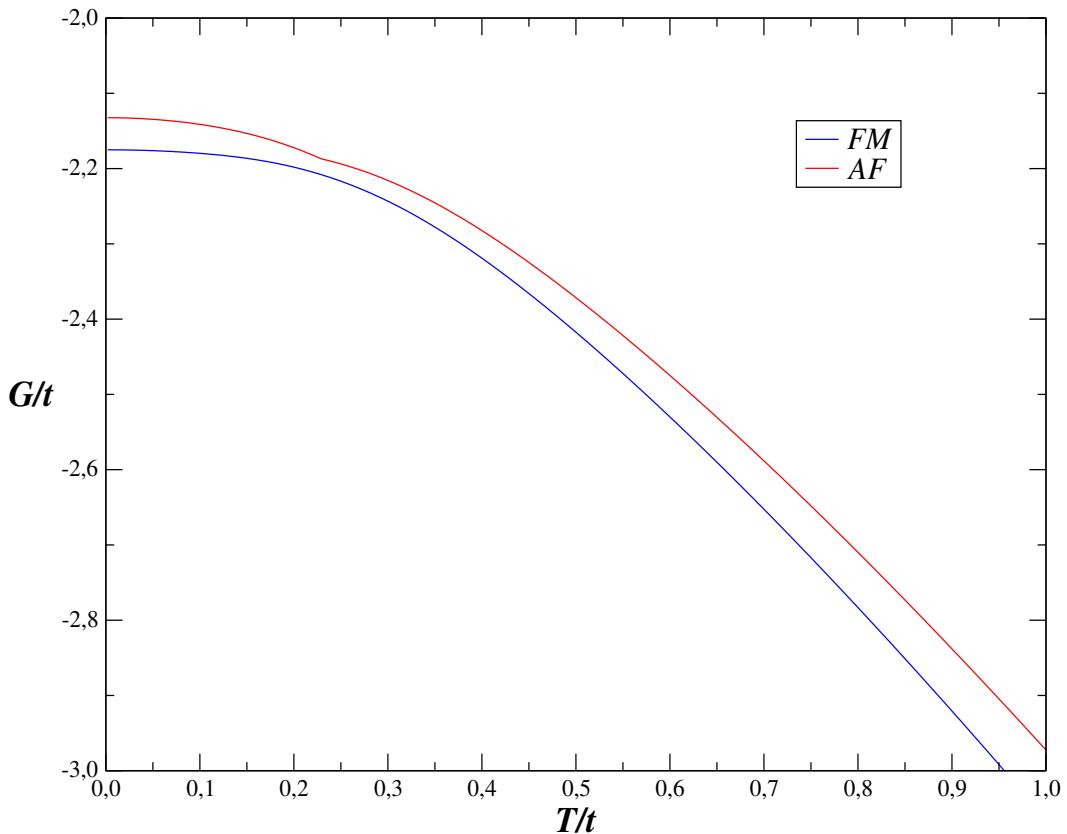


Figura 4.18: Comparação entre a energia livre de Gibbs nas fases *FM* e *AF* para $n = 0,8$, $J_K = 4,0t$ e $h = 0,075t$.

4.4 Calor específico

Além das curvas de magnetização, o efeito magnetocalórico pode ser analisado por meio das curvas de calor específico. A figura 4.19 mostra as curvas obtidas para o calor específico em função da temperatura para $n = 0,8$ e $h = 0,000t$ com diferentes valores de J_K . A medida que a interação de troca entre os spins localizados e os elétrons de condução se torna mais intensa, o pico do calor específico aumenta e se desloca para temperaturas mais elevadas. Da definição de calor específico podemos concluir que quanto maior é o valor de J_K , maior é a variação da entalpia magnética do sistema para um mesmo intervalo infinitesimal de temperatura até a temperatura de Néel do sistema, como mostra a figura 4.20. Após T_N o calor específico decresce de maneira abrupta indicando que a variação da entalpia magnética é consideravelmente menor para um intervalo infinitesimal de temperatura. As curvas de calor específico são obtidas por meio das curvas de entalpia magnética na fase AF apresentadas na figura 4.20.

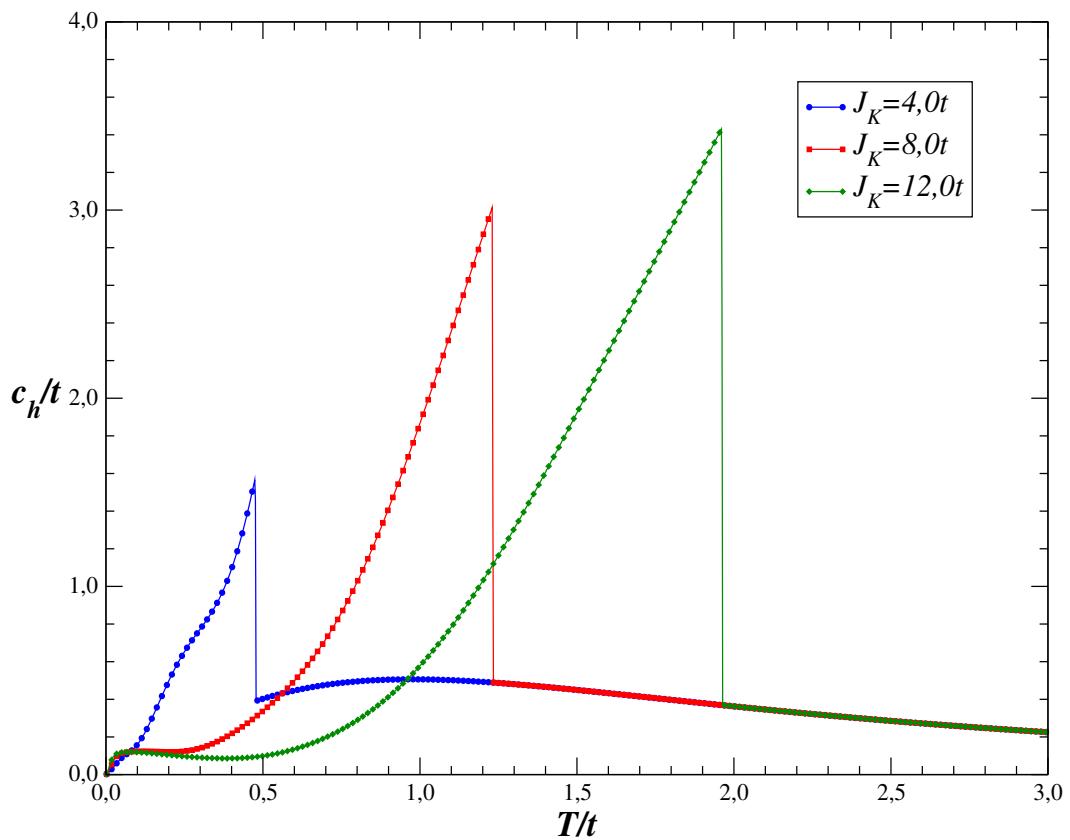


Figura 4.19: Calor específico em função de T para diferentes valores de J_K , com $n = 0,8$ e $h = 0,000t$.

A entalpia magnética das fases FM e AF para $n = 0,8$ e $h = 0,000t$ é representada no gráfico 4.20. A fase AF possui menor entalpia magnética para o conjunto de parâmetros adotados.

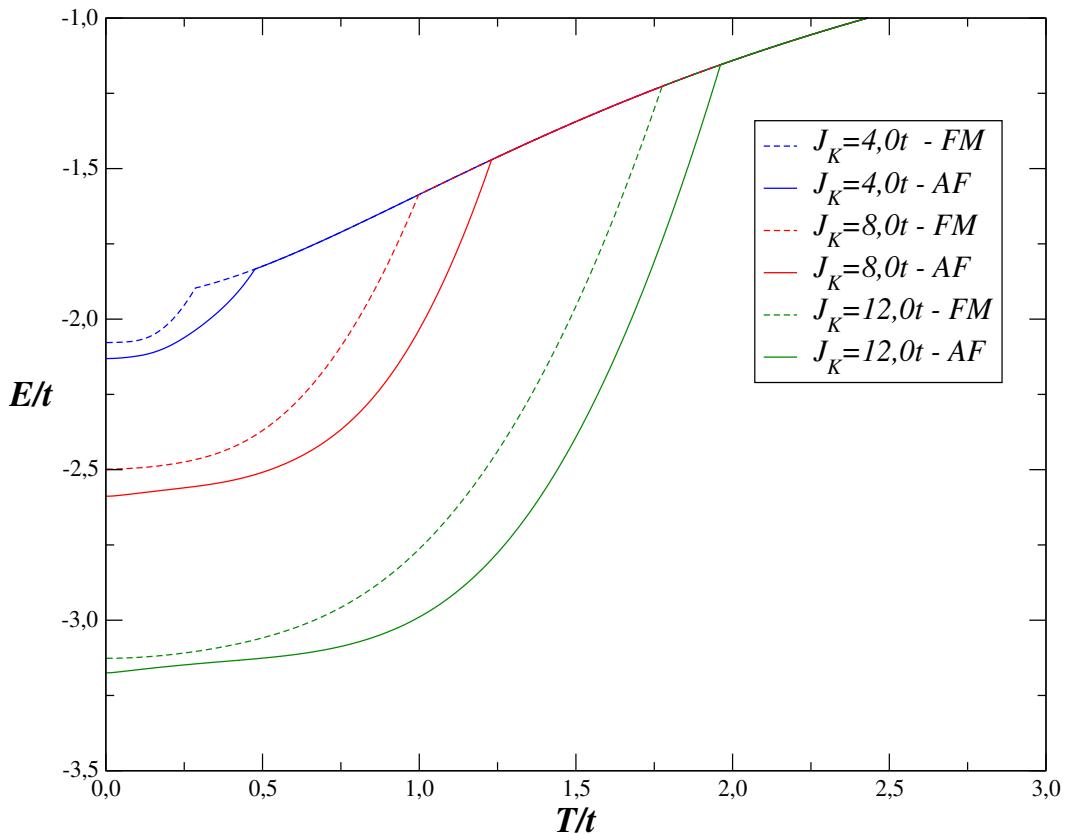


Figura 4.20: Entalpia magnética das fases FM e AF para $n = 0,8$, $h = 0,000t$ e alguns valores de J_K .

Na figura 4.21 apresentamos as curvas de calor específico em função de T com valores fixo de $J_K = 4,0t$, $n = 0,8$ e diferentes valores de h . O gráfico mostra que para valores de h compreendidos na fase AF estável do diagrama $h - T$ ($h = 0,000t$ e $h = 0,040t$), o pico do calor específico cresce com o aumento do campo e desloca-se no sentido do decréscimo da temperatura. A queda deste pico é abrupta resultado da passagem da fase AF para PM. Para $h = 0,050t$ nota-se a presença de um pico adicional de menor intensidade na região de baixas temperaturas. De acordo com o diagrama $h - T$, para este valor de campo, o sistema inicia na fase FM passando para a fase AF e em seguida para a fase PM (ver figura 4.17). Estas duas transição resultam nos dois picos na curva de calor específico para $h = 0,050t$. Com o aumento de h ($h = 0,060t$ e $h = 0,075t$) nota-se uma suavização da queda do calor específico e o deslocamento do ponto de máximo de c_h/t para a região de altas temperaturas. Para estes valores de campo, o material antiferromagnético encontra-se na fase FM e passa para PM. As curvas de calor específico são obtidas analisando a estabilidade das fases FM e AF por meio da energia livre de Gibbs.

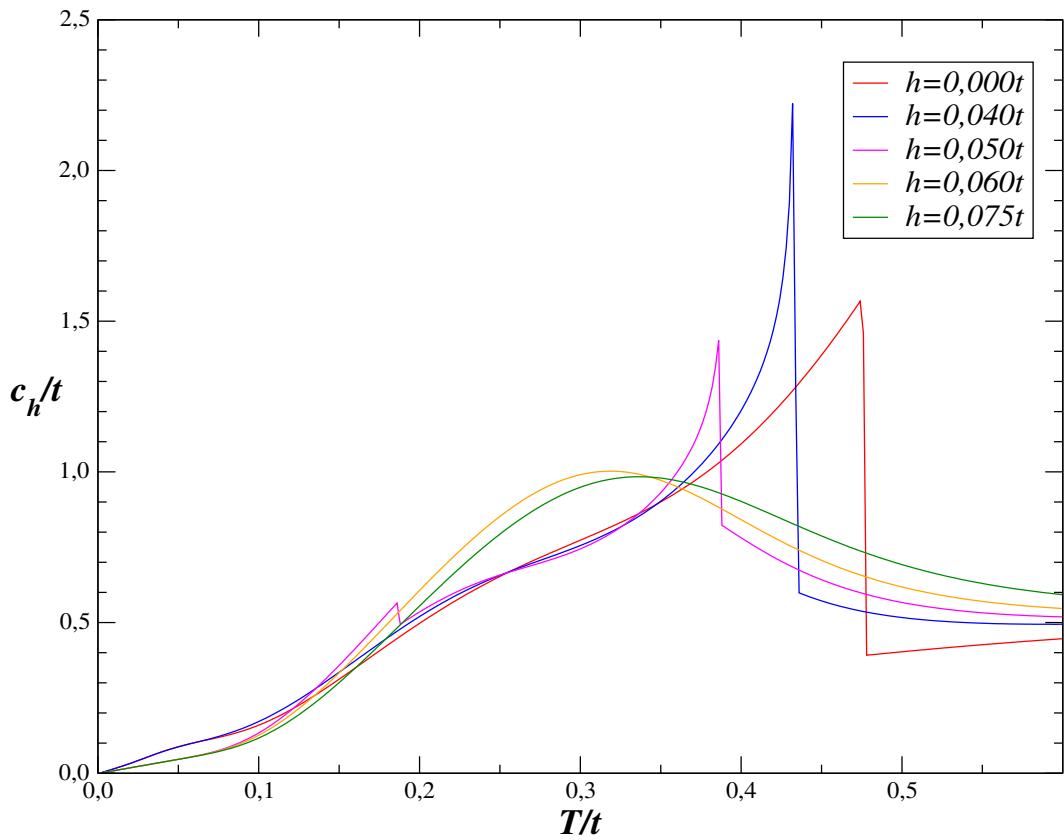


Figura 4.21: Calor específico em função de T para diferentes valores de h , com $n = 0,8$ e $J_K = 4,0t$.

4.5 Variação da entropia em função da temperatura

Para analisar o efeito magnetocalórico no modelo proposto, na figura 4.22 apresentamos a variação isotérmica da entropia magnética como uma função da temperatura com $J_K = 4,0t$ e $n = 0,8$ para diferentes valores de h , calculados a partir da equação 2.31. Para um pequeno valor de h ($h = 0,025t$ e $h = 0,040t$) ambas as entropias $S(T, h)$ e $S(T, 0)$ são integráveis a partir da fase AF para PM de acordo com a equação 2.31. Em baixas temperaturas ΔS é positivo (efeito magnetocalórico inverso), pois um campo magnético uniforme causa um aumento na entropia na fase AF, que está relacionado com a derivada positiva da curva de magnetização $M(T)$ mostrada na figura 4.11. Para $h = 0,025t$ e $h = 0,040t$, em ΔS é observado um máximo em uma temperatura T_m abaixo de T_N que está associado a uma transição metamagnética da fase AF para PM. Em altas temperaturas, a resposta paramagnética implica em um valor negativo para ΔS . A inversão do sinal ocorre continuamente dentro de uma estreita faixa de temperaturas entre T_m e T_N .

Para valores suficientemente altos de h , o estado fundamental torna-se FM e o sistema exibe o EMC convencional ($\Delta S < 0$). Um mínimo adicional relacionado a transição metamagnética AF-FM é obtido em uma temperatura T_m abaixo de T_N . A posição de T_m é deslocada para a direita com o aumento da intensidade do campo magnético. O efeito magnetocalórico é semelhante a um típico composto ferromagnético como o Gd_3Al_2 (ver figura 2.19).

Para um valor intermediário de h , podemos observar o comportamento reentrante mencionado nas figuras 4.9 e 4.11 que se manifesta como uma região intermediária com um inverso EMC entre os dois picos em T_m e T_N .

As curvas obtidas para a variação isotérmica da entropia magnética apresentadas têm forma semelhante as curvas experimentais reportadas para o composto $DyCu_2$ (ver figura 2.20).

O segundo método para o cálculo de ΔS , baseado na relação de Maxwell (equação 2.25), leva a resultados equivalentes desde que o espontâneo ordenamento de carga é levado em consideração na fase AF. Quando impomos a mesma concentração eletrônica nas duas sub-redes, encontramos uma solução auto-consistente adicional, que é termodinamicamente instável, resultando em diferentes valores para ΔS dependendo do método

adotado. Assim, uma comparação direta dos dois métodos presume que o estado de equilíbrio estável correto é escolhido entre as soluções permitidas.

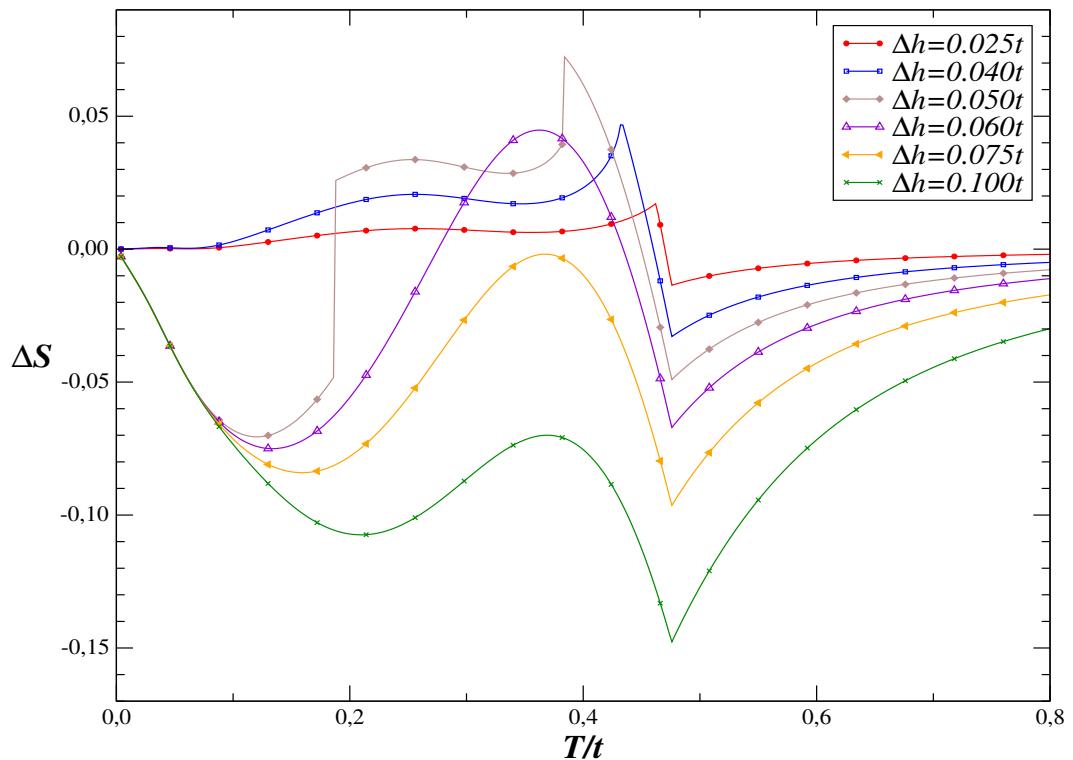


Figura 4.22: Variação isotérmica da entropia para diferentes valores de Δh , com $J_K = 4,0 t$ e $n = 0,8$.

A figura 4.23 apresenta a variação isotérmica da entropia magnética para $n = 0,8$, $h = 0,050t$ e alguns valores de J_K . Para $J_K = 4,0t$, ΔS apresenta o comportamento descrito anteriormente. Com o aumento de J_K nota-se uma região com um pequeno $\Delta S > 0$ próximo de $T = 0,00t$ e pouco acima de $T = 0,00t$ uma região com um pequeno $\Delta S < 0$. Próximo a temperatura de Néel, ΔS apresenta um efeito magnetocalórico positivo e após T_N a resposta paramagnética implica em um valor negativo para a variação isotérmica da entropia magnética. Ainda é possível notar que com o aumento da interação de troca entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons da banda de condução a temperatura de Néel desloca-se para a região de altas temperaturas.

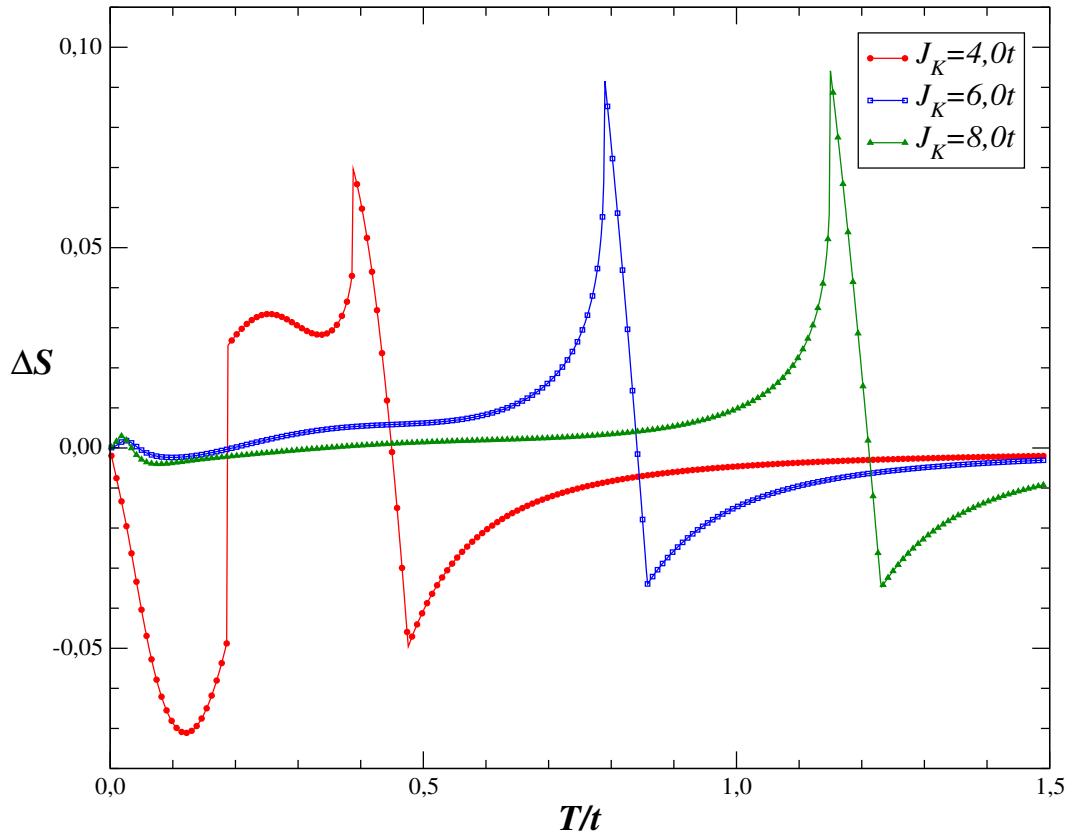


Figura 4.23: Variação isotérmica da entropia com $n = 0,8$ e $\Delta h = 0,050t$ e diferentes valores de J_K .

Nas figuras 4.24 e 4.25 a entalpia magnética e a energia livre de Gibbs das fases FM e AF é comparada para $n = 0,8$, $h = 0,050t$ e para os valores de J_K apresentados na figura 4.23. Em ambas as figuras a fase AF possui entalpia magnética e energia livre de Gibbs mais baixa do que a fase FM, ocorrendo apenas uma transição de fase AF/PM em T_N .

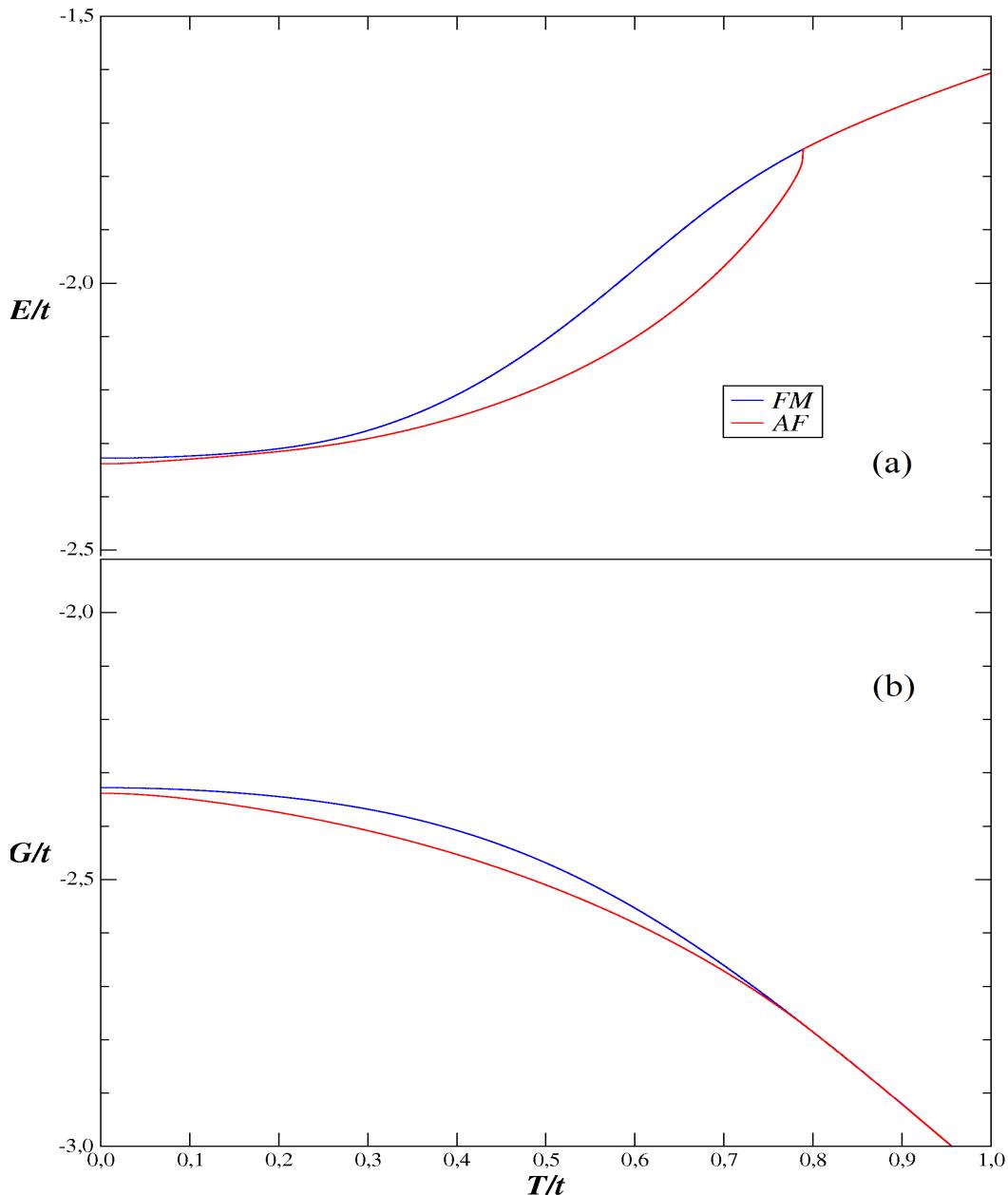


Figura 4.24: (a) Entalpia magnética com $n = 0,8$, $h = 0,050t$ e $J_K = 6,0t$. (b) Energia livre de Gibbs para $n = 0,8$, $h = 0,050t$ e $J_K = 6,0t$.

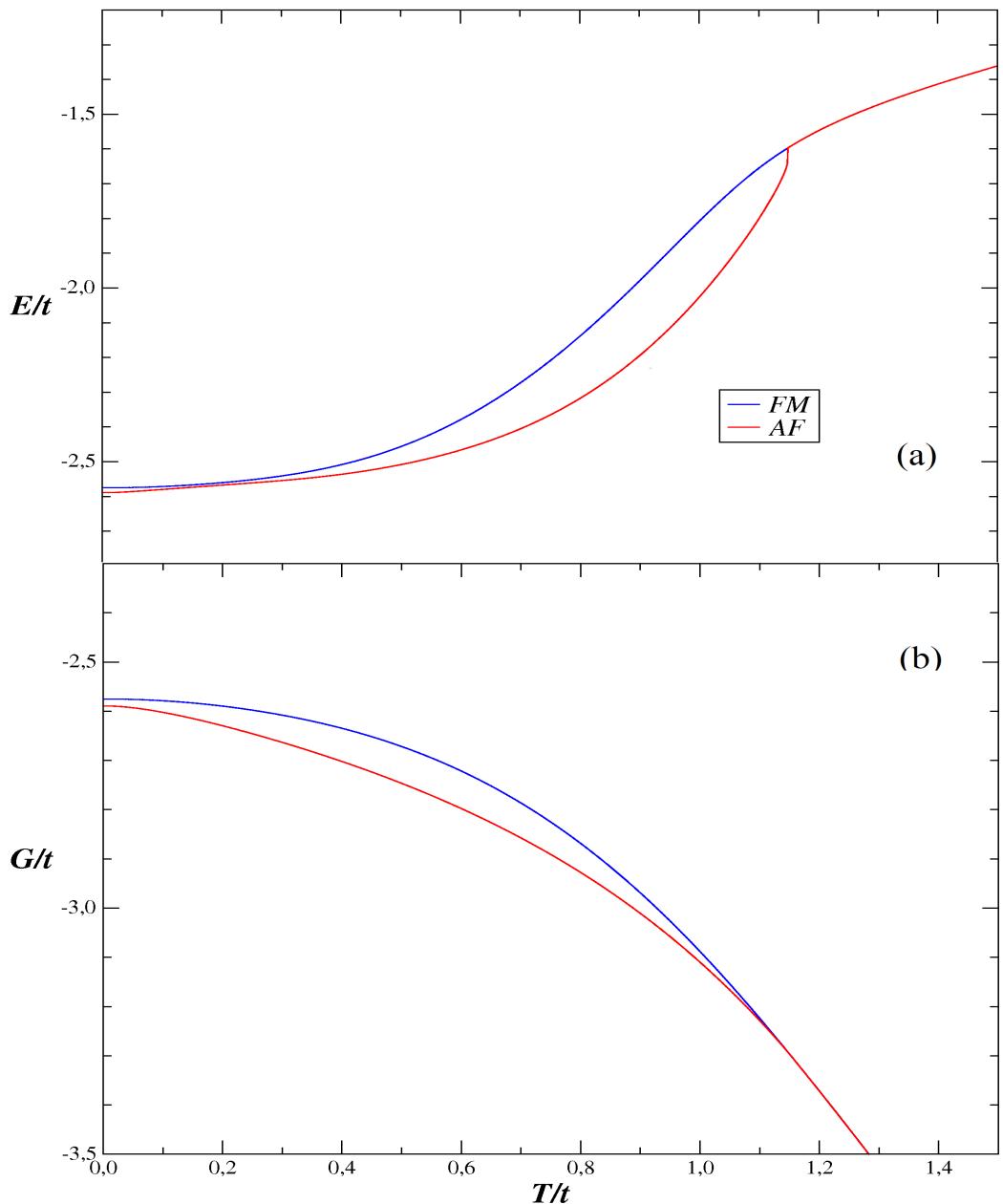


Figura 4.25: (a) Entalpia magnética com $n = 0,8$, $h = 0,050t$ e $J_K = 8,0t$. (b) Energia livre de Gibbs para $n = 0,8$, $h = 0,050t$ e $J_K = 8,0t$.

Na figura 4.26 representamos o parâmetro de ordem Δn_c que quantifica o ordenamento de carga na fase AF. Abaixo da temperatura de Néel percebe-se que o número de elétrons de condução na sub-rede A é maior que na sub-rede B , com um pico na região de baixas temperaturas e uma elevação mais suave e menor conforme a temperatura aumenta no sentido de T_N . Esse ordenamento de carga na fase AF, sugere ser responsável pelo pequeno ΔS próximo a $T = 0,00t$ mencionado na figura 4.23.

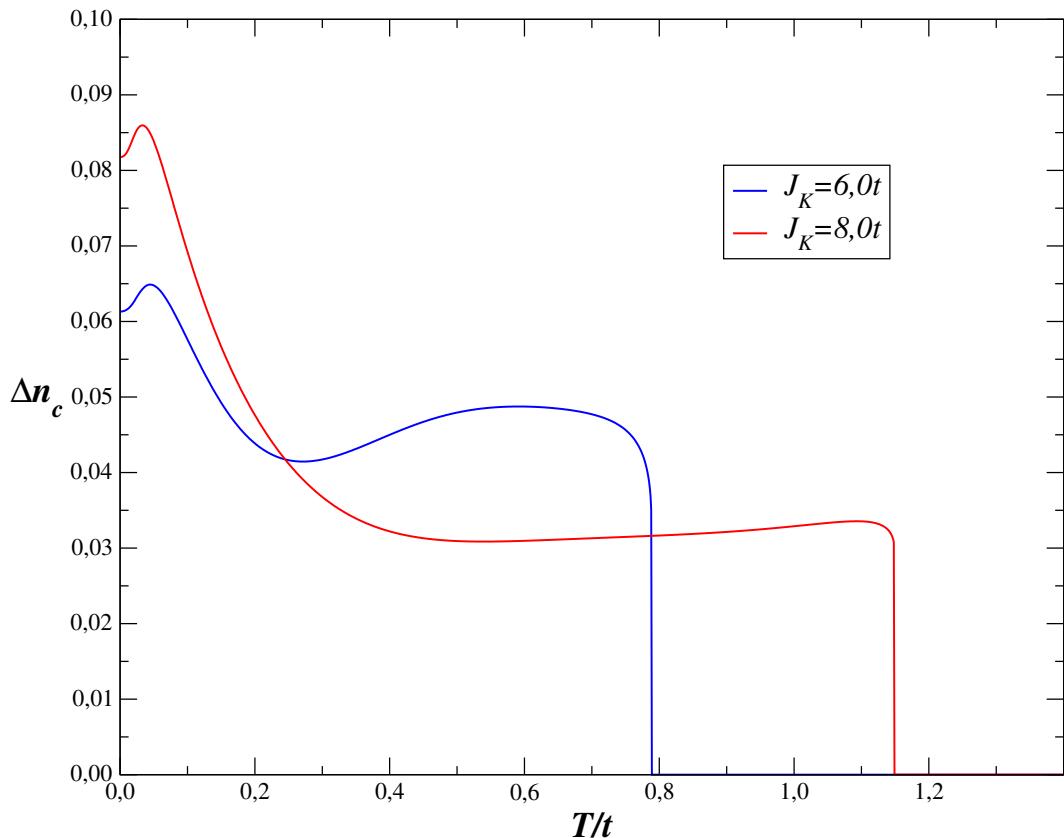


Figura 4.26: Parâmetro de ordenamento de carga em função da temperatura para $n = 0,8$ e $h = 0,050t$ com $J_K = 6,0t$ e $J_K = 8,0t$, individualmente.

Na figura 4.27 analisamos as contribuições da magnetização dos spins localizados e dos elétrons de condução para variação isotérmica da entropia magnética. Consideramos uma variação moderada no campo magnético ($h = 0,025t$), com $J_K = 4,0t$ e $n = 0,8$. Sendo M o resultado da soma da magnetização dos spins localizados e dos elétrons de condução, verifica-se que a contribuição dos elétrons de condução é menor comparada com a contribuição dos momentos magnéticos localizados.

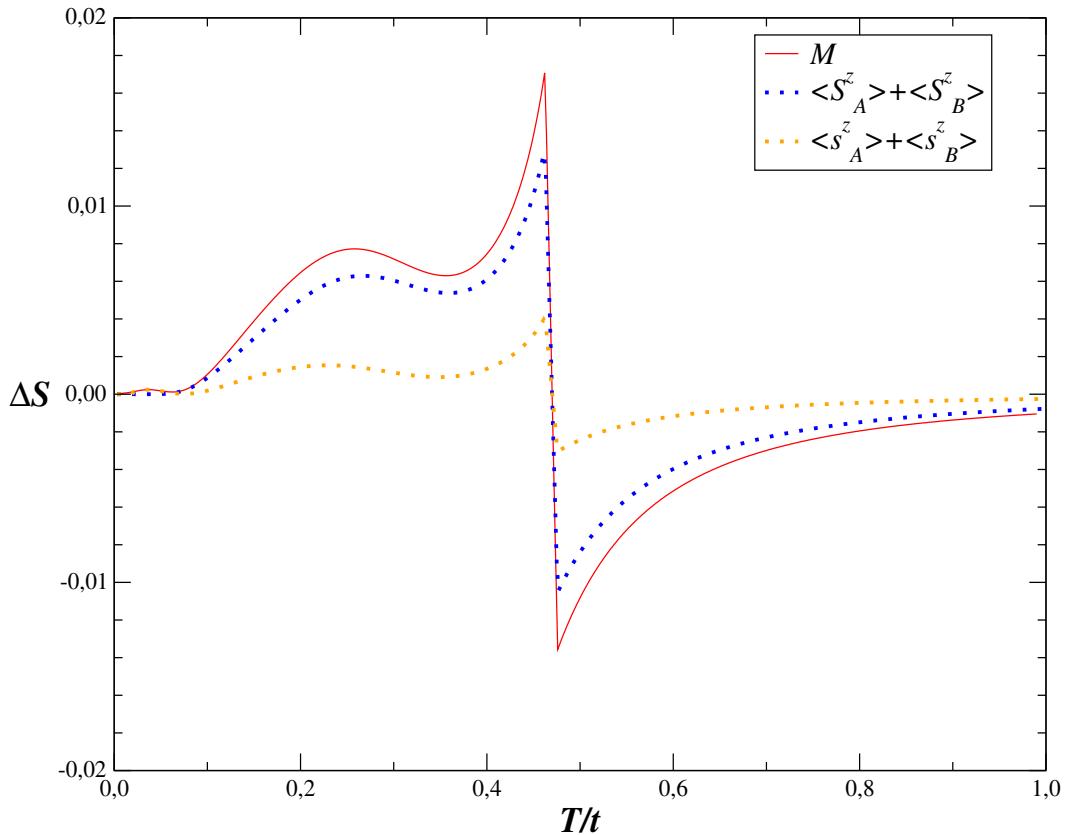


Figura 4.27: Variação isotérmica da entropia magnética explicitando a contribuição dos spin localizados e elétrons de condução com $J_K = 4,0t$, $n = 0,8$ e $\Delta h = 0,025t$.

Na figura 4.28 analisamos separadamente as contribuições das magnetizações das sub-redes A e B na variação isotérmica da entropia magnética sob a influência da variação de um campo moderado. Consideramos o parâmetro da interação de troca entre os spins localizados e os elétrons de condução como $J_K = 4,0t$ e o número de elétrons de condução como $n = 0,8$. Nota-se que abaixo de T_N a contribuição da sub-rede B é maior, resultando em um efeito magnetocalórico inverso. Acima de T_N a contribuição da sub-rede A é maior resultando em um efeito magnetocalórico positivo.

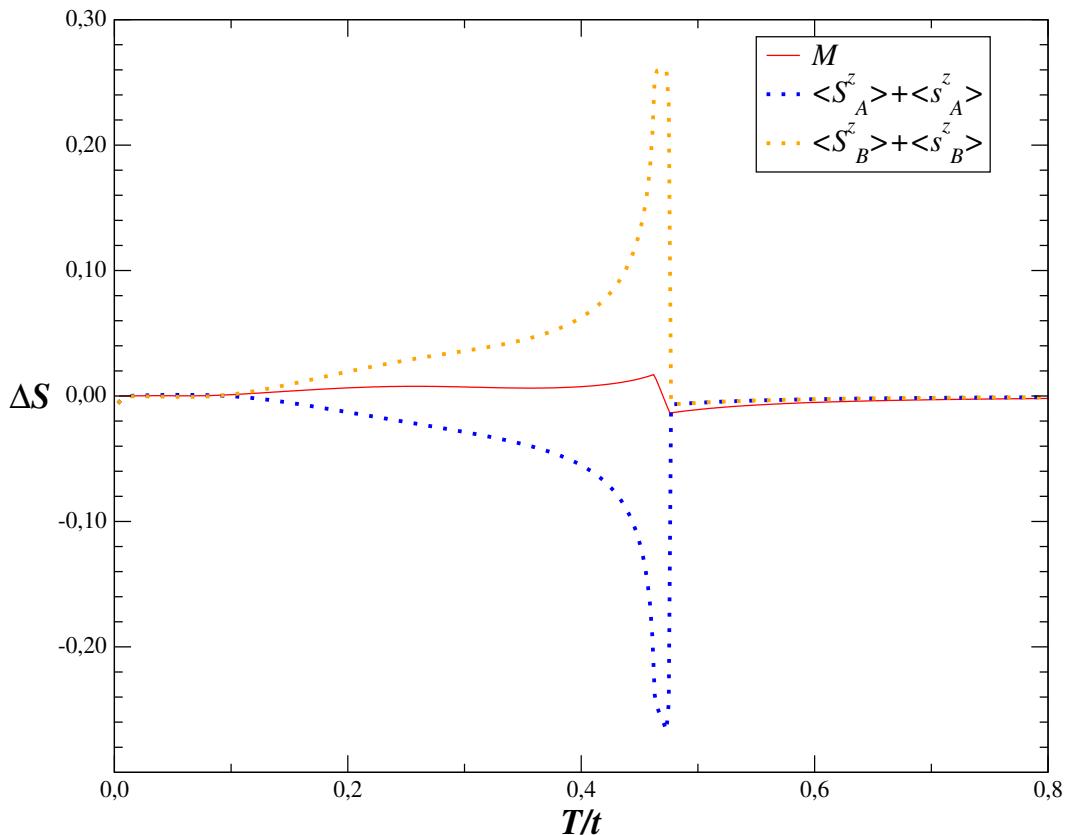


Figura 4.28: Variação isotérmica da entropia magnética explicitando a contribuição das sub-redes, com $J_K = 4,0t$, $n = 0,8$ e $\Delta h = 0,025t$.

Capítulo 5

Conclusão

Nesta dissertação utilizamos o modelo da rede de Kondo ferromagnética para o estudo do efeito magnetocalórico em um material antiferromagnético. Consideramos uma rede cúbica simples composta por duas sub-redes interpenetrantes. A magnetização dos elétrons de condução foi determinada por meio da técnica das funções de Green para os operadores fermiônicos. A magnetização dos momentos magnéticos localizados foi determinada por meio da função de Brillouin na aproximação de campo molecular. A aproximação de campo médio por nós utilizada nesta dissertação, reproduz os resultados reportados em vários materiais magnetocalóricos antiferromagnéticos ou ferrimagnéticos. As curvas de magnetização apresentam comportamento distinto para diferentes valores de h , podendo ocorrer transições de primeira ou segunda ordem dependendo do valor de h .

As curvas de ΔS foram obtidas através das curvas de calor específico, comparando a energia livre de Gibbs na fases FM e AF. Em baixos campos magnéticos o método descreve a conversão comumente observada a partir de um inverso efeito magnetocalórico com o aumento da temperatura. Em altos campos ΔS é negativo e exibe uma estrutura com um duplo pico, onde o pico na região de baixas temperaturas está relacionado com uma transição metamagnética, como observado no Gd_3Al_2 [51]. Os resultados obtidos para ΔS são muito semelhantes as medidas experimentais de ΔS para o $DyCu_2$ [52]. O valor de ΔS não foi relacionado com os valores experimentais, pois depende da relação entre os diferentes parâmetros que aparecem em cada termo contribuindo para a entropia.

Os resultados reportados para o $Gd_{1-x}Pr_xAl_2$ [54] confirmam a possibilidade de uma região com EMC inverso entre dois picos com EMC convencional e são semelhantes

aos resultados obtidos nesta dissertação. O valor de x implica na pressão química, que é ajustada no modelo da rede de Kondo por meio do parâmetro J_K/t . Dependendo deste parâmetro, um dado valor de campo magnético pode ser suficiente (ou não) para induzir uma situação envolvendo sucessivas transições de fase FM/AF e AF/PM como descrito anteriormente.

Embora o método assuma fases FM e AF homogêneas, identificamos uma região intermediária de estado AF metaestável no diagrama $h - T$, onde a fase AF está presente em uma solução metaestável. Do ponto de vista experimental o surgimento desta fase mista pode contribuir para a histerese e as discrepâncias entre os dois métodos empregados para o cálculo de ΔS .

Como perspectivas futuras, são incentivas medidas em materiais antiferromagnéticos em campos magnéticos variáveis com pressão hidrostática ou química controladas, para que se possa estender a aplicabilidade da abordagem realizado neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
- [2] E. Bruck, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R381 (2005).
- [3] S. Gama, et al, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237202 (2004).
- [4] M. Balli A, M. Rosca, D. Fruchart, D. Gignoux, *J. Magn. Mater.* **321**, 123 (2009).
- [5] F. Hu et al, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 23 (2001).
- [6] T. Samanta, I. Das. S, Banerjee, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 152506 (2007).
- [7] W. J. H, J. Du, B. Li, Q. Zhang, Z. D. Zhang *Appl. Phys. Lett.* **92**, 152506 (2008).
- [8] O. Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, *Nature* **415**, 150 (2002).
- [9] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi, *Phys. Rev. B* **67**, 104416.
- [10] A. M. Tishin, Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications, 1st edition*, (Institute of Physics, Bristol and Philadelphia).
- [11] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, R. Zach, *Appl. Phys. Lett.* **95**, (2009).
- [12] A. M. G. Carvalho, A. A. Coelho. P. J. von Ranke, C. S. Alves, *J. All. Comp.* **509**, (2011).
- [13] W. K. Heisenberg, *Zeitschrift fur Physik* **49**, 619 (1928).
- [14] J. Kondo, *Progr. theoret. Phys., (Kyoto)* **32**, 37 (1964).
- [15] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 44 (1951).
- [16] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).

- [17] P. W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [18] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Mater.* **200**, 44 (1999).
- [19] W. Giauque e D. P. MacDougall, *Phys. Rev.* **43**, 768 (1933).
- [20] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.* **47**, 3673 (1976).
- [21] J. A. Barclay et al., *J. Appl. Phys.* **50**, 5870 (1979).
- [22] H. Oesterreicher, F. T. Parker, *J. Appl. Phys.* **55**, 4334 (1983).
- [23] S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1276 (2002).
- [24] S. Fujieda et al, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 2429 (2004).
- [25] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., *Inter. Jour. of Refrigeration* **31**, 945 (2008).
- [26] N.A. de Oliveira, P. J. von Ranke, *Physics Reports* **489**, 89 (2010).
- [27] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., E. Bruck, H. G. M. Dujin e E. M. Levin, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4190 (2000).
- [28] M. J. Oliveira, *Termodinâmica*, 1^a ed, (Livraria da Física).
- [29] A. Magnus G. Carvalho, A.A. Coelho, S. Gama, F.C.G. Gandra, P.J. von Ranke, N.A. de Oliveira *Eur. Phys. J. B* **68**, 67 (2009).
- [30] I. S. Oliveira, V. L. B. Jesus, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 2^a ed, (Livraria da Física).
- [31] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, 1st edition, (Oxford University Press).
- [32] K. Yosida, *Theory of Magnetism*, 1st edition, (Springer series in solid-state sciences).
- [33] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [34] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [35] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956).
- [36] M. Gulacsi, I. P. McCulloch, *Phys. Rev. B* **69**, 174425 (2004).

- [37] S. Doniach, *Phys. B* **91**, 231 (1977).
- [38] C. Santos, W. Nolting, *Phys. Rev. B* **65**, 144419 (2002).
- [39] M. Gulacsi, A. Bussmann-Holder, A. R. Bishop, *Phys. Rev. B* **71**, 214415 (2005).
- [40] F. Alfaro, B. H. Benhard, *Physica B* **404**, 3066 (2009).
- [41] L. Sheng, H. Y. Teng, C. S. Ting, *Phys. Rev. B* **58**, 13 (1998).
- [42] T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, L291 (1997).
- [43] R. S. Fishman, M. Jarrell, *J. Appl. Phys.* **93**, 10 (2003).
- [44] B. H. Benhard, M. C. Siqueira *Solid State Communications* **149**, 1777 (2009).
- [45] V. Franco, J.S. Blazquez, B. Ingale, A. Conde, *Annual Review of Materials Research* **42**, 305 (2012).
- [46] T. Krenke, et al, *Nature Materials.* **4**, 410 (2005).
- [47] S. Henning, W. Nolting, *Phys. Rev. B* **79**, 064411 (2009).
- [48] M. Stier, S. Henning, W. Nolting, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 276006 (2011).
- [49] B. H. Benhard, *Physycia B* **359**, 723 (2005).
- [50] S. Doniach, E. H. Sondheimer, *Green's Function for Solid State Physicists* , 1st edition, (Imperial College Press).
- [51] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr, S. Yu Dan'kov and A. M Tishin, *Cryocoolers* **10**, 693 (1999).
- [52] P. Arora, P. Tiwari, V. G. Sathe, M. K. Chattopadhway *J. Magn. Mater.* **321**, 3278 (2009).
- [53] M. Quintero, L. Chivelder, A. M. Gomes, J. Sacanell, F. Parisi, *J. Appl. Phys.* **112**, 103912 (2012)
- [54] V. S. R Sousa, A. M. G. Carvalho, E. J. R. Plaza, B. P. Alho, J. C. G. Tedesco, A. A. Coelho, N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke *J. Magn. Mater.* **323**, 794 (2011).

- [55] N. Majlis, *The Quantum Theory of Magnetism*, 1st edition, (World Scientific).
- [56] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics - Advanced* , 1st edition, (Addison-Wesley Publishing Company, Inc).
- [57] A. M. Tishin, *J. Appl. Phys.* **68**, 6480 (1990).
- [58] A. P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids* , 1st edition, (John Wiley & Sons, Inc).

Apêndice A

Cálculo do produro $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i$

Considerando \mathbf{S} como o operador de spin localizado e \mathbf{s} como o operador dos elétrons de condução, tais operados podem ser escritos como:

$$\mathbf{S}_i = \mathbf{S}_i^x \hat{x} + \mathbf{S}_i^y \hat{y} + \mathbf{S}_i^z \hat{z}, \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{s}_i = \mathbf{s}_i^x \hat{x} + \mathbf{s}_i^y \hat{y} + \mathbf{s}_i^z \hat{z}. \quad (\text{A.2})$$

Escrevendo em termos dos operadores de aumento e diminuição de spins:

$$S^+ = S^x + iS^y, \quad (\text{A.3})$$

$$S^- = S^x - iS^y, \quad (\text{A.4})$$

podemos reescrever (A.1) e (A.2) da seguinte forma:

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2}(S_i^+ + S_i^-)\hat{x} - \frac{i}{2}(S_i^+ - S_i^-)\hat{y} + S_i^z \hat{z}, \quad (\text{A.5})$$

e

$$\mathbf{s}_i = \frac{1}{2}(s_i^+ + s_i^-)\hat{x} - \frac{i}{2}(s_i^+ - s_i^-)\hat{y} + s_i^z \hat{z}. \quad (\text{A.6})$$

Fazendo o produto dos operadores de spin (A.5) e (A.6), obtemos:

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i = \frac{1}{2} (S_i^+ s_i^- + S_i^- s_i^+) + S_i^z s_i^z. \quad (\text{A.7})$$

Da mesma maneira, obtemos o produto entre os operadores de spin para momentos magnéticos localizados:

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^z S_j^z. \quad (\text{A.8})$$

Escrevendo os operadores fermiônicos s_i^+ , s_i^- e s_i^z em termos dos operadores fermiônicos de criação $c_{i\sigma}^\dagger$ e destruição $c_{i\sigma}$ considerando que o spin do elétrons pode ter apenas valores de $\pm 1/2$:

$$s_i^\sigma = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}, \quad (\text{A.9})$$

$$s_i^z = \frac{1}{2} (c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} - c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}), \quad (\text{A.10})$$

sendo $\bar{\sigma} = -\sigma$.

Substituindo (A.9) e (A.10) em (A.8), obtemos:

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i = \frac{1}{2} (S_i^\sigma c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma} + S_i^{\bar{\sigma}} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}) + \frac{1}{2} S_i^z (c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} - c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}) \quad (\text{A.11})$$

ou

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=+,-} (S_i^\sigma c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma} + \sigma S_i^z c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}). \quad (\text{A.12})$$

Fazendo

$$n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \quad (\text{A.13})$$

obtemos:

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=+,-} (S_i^\sigma c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma} + \sigma S_i^z n_{i\sigma}). \quad (\text{A.14})$$

Apêndice B

Funções de Green

Muitas propriedades físicas de sistemas magnéticos podem ser expressas em termos da correlação entre os pares de operadores de spin. Essas quantidades podem ser obtidas a partir das correspondentes funções de Green [55].

Na descrição de Heisenberg, os operadores dependentes do tempo, que correspondem a observáveis físicos são obtidos a partir de operadores constantes no tempo por:

$$A(t) = e^{i\mathcal{H}/\hbar} A e^{-i\mathcal{H}/\hbar} \quad (\text{B.1})$$

que implica em

$$\dot{A}(t) = \frac{dA}{dt} = \frac{i\mathcal{H}}{\hbar} e^{i\mathcal{H}/\hbar} A e^{-i\mathcal{H}/\hbar} - \frac{i}{\hbar} e^{i\mathcal{H}/\hbar} A \mathcal{H} e^{-i\mathcal{H}/\hbar}, \quad (\text{B.2})$$

$$i\hbar\dot{A}(t) = [A(t), \mathcal{H}]. \quad (\text{B.3})$$

Considerando $\hbar = 1$:

$$i\dot{A}(t) = [A(t), \mathcal{H}]. \quad (\text{B.4})$$

Podemos definir outras funções de t e t' que satisfaçam a equação (B.3) que correspondem a equação de Green diferencial. Devemos ter portanto:

$$i \frac{\langle A(t)B(t') \rangle}{dt} - \langle [A(t), \mathcal{H}]B(t') \rangle = 0 \quad (\text{B.5})$$

Introduzindo novas quantidades relacionadas com as acima, que são representadas por $\langle\langle A; B \rangle\rangle$, onde:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle \equiv -i\theta(t - t')\langle[A(t), B(t')]\rangle \quad (\text{B.6})$$

e que satisfazem

$$i\hbar \frac{d\langle\langle A; B \rangle\rangle}{dt} - \langle\langle [A(t), \mathcal{H}]; B \rangle\rangle = \delta(t - t')\langle\langle A; B \rangle\rangle. \quad (\text{B.7})$$

A função de Green é definida como:

$$G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(t, t') \equiv \langle\langle A_i^\alpha(t); B_j^{\alpha'}(t') \rangle\rangle_\eta \quad (\text{B.8})$$

onde $\eta = 1$ para o anticomutador e $\eta = -1$ para o comutador.

Comparando (B.6) e (B.8), obtemos:

$$G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(t, t') \equiv -i\theta(t - t')\langle[A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')]\rangle_\eta \quad (\text{B.9})$$

onde i e j são os índices dos sítios da rede e $\theta(t - t')$ é a função degrau definida como:

$$\theta(t - t') = \begin{cases} 1 & (t \geq t') \\ 0 & (t < t') \end{cases}.$$

A equação (B.9) deixa explícita as correlações $\langle[A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')]\rangle_\eta$, que são os valores esperados da termodinâmica:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | e^{-\beta \mathcal{H}} X | n \rangle = \frac{1}{Z} Tr(e^{-\beta \mathcal{H}} X) \quad (\text{B.10})$$

onde

$$Z = \sum_n \langle n | e^{-\beta \mathcal{H}} | n \rangle = Tr(e^{-\beta \mathcal{H}}). \quad (\text{B.11})$$

É mais conveniente trabalhar com as transformadas de Fourier das funções de Green, no espaço da energia:

$$G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(t, t') e^{i\omega(t-t')} d(t-t'), \quad (\text{B.12})$$

$$G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(t, t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega. \quad (\text{B.13})$$

e também no espaço de momento:

$$G_{\mathbf{k},\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{ij} G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)}, \quad (\text{B.14})$$

$$G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{ij} G_{\mathbf{k},\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)}, \quad (\text{B.15})$$

com:

$$\delta_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{bfk} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)} \quad (\text{B.16})$$

e

$$\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{1}{N} \sum_{bfk} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_i)\cdot\mathbf{R}_i} \quad (\text{B.17})$$

onde N é o número de sítios e \mathbf{R}_i é a localização do sítio i .

Derivando a equação (B.9) em relação a t , obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(t, t') = -\frac{\partial}{\partial t} (\theta(t-t') \langle [A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')] \rangle_\eta), \quad (\text{B.18})$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(t, t') = \frac{\partial \theta(t-t')}{\partial t} (\langle [A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')] \rangle_\eta) + \theta(t-t') \frac{\partial}{\partial t} (\langle [A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')] \rangle_\eta). \quad (\text{B.19})$$

Como $t' < t$, temos $\theta(t-t') \equiv 1$ e obtemos então:

$$\theta(t-t') \frac{\partial}{\partial t} (\langle [A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')] \rangle_\eta) = \frac{\partial}{\partial t} (\langle [A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')] \rangle_\eta). \quad (\text{B.20})$$

Temos ainda que:

$$\frac{dA_i^\alpha}{dt} = 1i\hbar [A_i^\alpha(t), \mathcal{H}] \quad (\text{B.21})$$

e

$$\frac{dB_j^{\alpha'}(t')}{dt} = 0, \quad (\text{B.22})$$

então podemos escrever a equação (B.19) como:

$$i \frac{\partial}{\partial t} G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(t, t') = \delta(t-t') \langle [A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')] \rangle_\eta + \langle \langle [A_i^\alpha(t), \mathcal{H}]; B_j^{\alpha'}(t') \rangle \rangle. \quad (\text{B.23})$$

Aplicando as transformadas de Fourier da equação (B.23), encontramos:

$$\omega G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) = \langle [A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')] \rangle_\eta + \langle \langle [A_i^\alpha(t), \mathcal{H}]_{-1}; B_j^{\alpha'}(t') \rangle \rangle. \quad (\text{B.24})$$

Apêndice C

Comutadores

Neste apêndice calculamos os comutadores dos operadores fermiônicos necessários para a determinação das funções de Green e consequentemente para a determinação da magnetização dos elétrons de condução. Os anticomutadores para os operadores fermiônicos obedecem as seguintes relações [56]:

$$\{c, c\} = 0, \quad (\text{C.1})$$

$$\{c^\dagger, c^\dagger\} = 0, \quad (\text{C.2})$$

$$\{c, c^\dagger\} = 1, \quad (\text{C.3})$$

ou de uma maneira mais geral:

$$\{c_{k\sigma}, c_{k'\sigma'}\} = 0, \quad (\text{C.4})$$

$$\{c_{k\sigma}, c_{k'\sigma'}^\dagger\} = \delta_{kk'}\delta_{\sigma\sigma'}, \quad (\text{C.5})$$

sendo

$$\{A, B\} = AB + BA \quad (\text{C.6})$$

e

$$[A, B] = AB - BA. \quad (\text{C.7})$$

Utilizando as duas últimas relações, temos:

$$[A, B] = \{A, B\} - 2BA, \quad (\text{C.8})$$

ou

$$[A, B] = 2AB - \{A, B\}. \quad (\text{C.9})$$

Temos ainda que:

$$[A, BC] = ABC - BCA, \quad (\text{C.10})$$

$$[A, BC] = ABC - BAC + BCA - BCA, \quad (\text{C.11})$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]. \quad (\text{C.12})$$

De acordo com a equação (C.12) podemos escrever:

$$[c_{i\sigma}, c_{k\sigma}^\dagger c_{m\alpha}] = [c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger] c_{m\alpha} + c_{k\alpha}^\dagger [c_{i\sigma}, c_{m\alpha}]. \quad (\text{C.13})$$

Usando a relação (C.8) a equação (C.13) é reescrita como:

$$[c_{i\sigma}, c_{k\sigma}^\dagger c_{m\alpha}] = \{c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger\} c_{m\alpha} - 2c_{k\alpha}^\dagger c_{i\sigma} c_{m\alpha} + c_{k\alpha}^\dagger \{c_{i\sigma}, c_{m\alpha}\} - 2c_{k\alpha}^\dagger c_{m\alpha} c_{i\sigma}, \quad (\text{C.14})$$

$$[c_{i\sigma}, c_{k\sigma}^\dagger c_{m\alpha}] = \{c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger\} c_{m\alpha} + c_{k\alpha}^\dagger \{c_{i\sigma}, c_{m\alpha}\} - 2c_{k\alpha}^\dagger \{c_{i\sigma}, c_{m\alpha}\}. \quad (\text{C.15})$$

Das relações (C.4) e (C.5) encontramos:

$$\{c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger\} = \delta_{ik} \delta_{\sigma\alpha}, \quad (\text{C.16})$$

$$\{c_{i\sigma}, c_{m\alpha}\} = 0 \quad (\text{C.17})$$

de forma que o comutador (C.15) pode ser escrito da forma:

$$[c_{i\sigma}, c_{k\sigma}^\dagger c_{m\alpha}] = \delta_{ik} \delta_{\sigma\alpha} c_{m\alpha}. \quad (\text{C.18})$$

Seguindo o mesmo procedimento, encontramos os outros comutadores necessários para a determinação das funções de Green:

$$[c_{i\sigma}, c_{m\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}] = \delta_{im} \delta_{\sigma\bar{\alpha}} c_{m\alpha}, \quad (\text{C.19})$$

$$[c_{i\sigma}, c_{m\alpha}^\dagger c_{m\alpha}] = \delta_{im} \delta_{\sigma\alpha} c_{m\alpha}. \quad (\text{C.20})$$

Apêndice D

Função de Brillouin

Vamos assumir o eixo z como o eixo de fácil de magnetização, de forma que a projeção do momento magnético de cada átomo seja:

$$\mu_J^z = g_J \mu_B m \quad (\text{D.1})$$

onde

$$m = J, J - 1, \dots, -(J - 1), -J = 2J + 1. \quad (\text{D.2})$$

O momento magnético médio por átomo será, a uma temperatura T , uma soma sobre os subníveis m [58]:

$$\langle \mu_J^z \rangle = g_J \mu_B \sum_m m P(m) \quad (\text{D.3})$$

onde $P(m)$ é a probabilidade de ocupação de um subnível caracterizado por m sendo dada pela distribuição de Boltzmann:

$$P(m) = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \quad (\text{D.4})$$

onde Z é a função de partição

$$P(m) = \frac{e^{-\beta E_m}}{\sum_m e^{-\beta E_m}} \quad (\text{D.5})$$

e

$$E_m = -g_J \mu_B m B. \quad (\text{D.6})$$

Substituindo (D.5) em (D.3), obtemos:

$$\langle \mu_J^z \rangle = g\mu_B \frac{\sum_m m e^{\beta g_J \mu_B m B}}{\sum_m e^{\beta g_J \mu_B m B}} \quad (\text{D.7})$$

Fazendo $x = \beta g_J \mu_B J B$ a equação (D.7) é dada por:

$$\langle \mu_J^z \rangle = g\mu_B J \frac{\sum_m m / J e^{xm/J}}{\sum_m e^{xm/J}}. \quad (\text{D.8})$$

Escrevendo:

$$\alpha = \sum_m e^{xm/J}, \quad (\text{D.9})$$

$$\frac{d\alpha}{dx} = \sum_m m / J e^{xm/J} \quad (\text{D.10})$$

a equação (D.8) pode ser escrita como:

$$\langle \mu_J^z \rangle = g\mu_B J \frac{d\alpha/dx}{\alpha}. \quad (\text{D.11})$$

Escrevendo o somatório das equações (D.9) e (D.10) em termos de uma progressão geométrica, obtemos:

$$\alpha = \sum_{m=-J}^J e^{mx/J} = \varphi^{-J} (1 + \varphi + \varphi^2 + \dots + \varphi^{2J}), \quad (\text{D.12})$$

onde $\varphi = e^{x/J}$.

Temos que:

$$S_n = a_0 + a_0 x + a_0 x^2 + \dots + a_0 x^{n-1} = \frac{a_0(x^n - 1)}{x - 1} \quad (\text{D.13})$$

de forma que a equação (D.12) pode ser reescrita como:

$$\alpha = \frac{\varphi^{J+1} - \varphi^{1-J}}{\varphi - 1}, \quad (\text{D.14})$$

$$\alpha = \frac{e^{(1+1/2J)x} - e^{-(1+1/2J)x}}{e^{x/2J} - e^{-x/2J}}, \quad (\text{D.15})$$

$$\alpha = \frac{\operatorname{senh}[(1+1/2J)x]}{\operatorname{senh}(x/2J)}, \quad (\text{D.16})$$

$$\frac{d\alpha}{dx} = \frac{(1 + 1/2J) \operatorname{senh}(x/2J) \cosh[(1 + 1/2J)x]}{\operatorname{senh}^2(x/2J)} - \frac{(1/2J) \operatorname{senh}[(1 + 1/2J)x] \cosh(x/2J)}{\operatorname{senh}^2(x/2J)}. \quad (\text{D.17})$$

Dividindo a equação (D.17) pela equação (D.16), encontramos:

$$\frac{d\alpha/dx}{\alpha} = B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right), \quad (\text{D.18})$$

onde $B_J(x)$ é conhecida como função de Brillouin.

Substituindo a equação (D.18) na equação (D.11), encontramos:

$$\langle \mu_J^z \rangle = g\mu_B J B_J(x). \quad (\text{D.19})$$

Sabendo que $M = N\langle \mu_J^z \rangle$, encontramos:

$$M = N g\mu_B J B_J(x). \quad (\text{D.20})$$