

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - PPGF

LEONARDO OTÁVIO SCHILIPAKE

TRANSIÇÕES DE FASE NO MODELO DA REDE DE KONDO E
SEU IMPACTO NO EFEITO MAGNETOCALÓRICO

JOINVILLE - SC
2026

Leonardo Otávio Schilipake

**TRANSIÇÕES DE FASE NO MODELO DA REDE DE KONDO E SEU
IMPACTO NO EFEITO MAGNETOCALÓRICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Ben Hur Bernhard

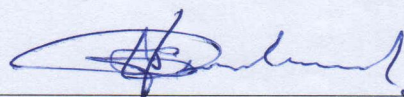
**JOINVILLE - SC
2026**

Ata da reunião da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Física do CCT/UDESC para avaliar a dissertação do mestrando **Leonardo Otávio Schilipake**.

Aos dezesesseis dias do mês de julho de dois mil e vinte e seis, às quatorze horas e trinta minutos, reuniu-se a Banca Examinadora para a avaliação da dissertação do mestrando **Leonardo Otávio Schilipake**, na sala B-08 do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina, em conformidade com a Resolução nº 007/2026 do CONSUNI. Na presença do público interessado, estiveram presentes o aluno, e os examinadores: Professor Dr. Ben Hur Bernhard do CCT/UDESC (presidente/orientador), Dr. Fábio Mallmann Zimmer da UFMS, e Dr. Paulo César Rech do CCT/UDESC. Aberta a sessão, o professor Ben Hur Bernhard cumprimentou a todos os presentes, apresentou o mestrando Leonardo Otávio Schilipake e a Banca Examinadora. Após, chamou o candidato para fazer sua exposição. O mestrando apresentou os resultados de sua dissertação intitulada "**Transições de fase no modelo da rede de Kondo e seu impacto no efeito magnetocalórico**". Em seguida, os membros da Banca fizeram comentários e arguições a respeito da dissertação. Após o mestrando terminar de responder a todos os questionamentos apresentados, a Banca deu-se por satisfeita. Os membros da Banca deliberaram sobre o resultado, e o presidente anunciou a todos o parecer da Banca considerando o mestrando (..... *Aprovado*), e recomendando o grau de Mestre em Física, na área de Física, a **Leonardo Otávio Schilipake**, após a entrega da versão definitiva do trabalho com as modificações sugeridas pela Banca. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora e pelo candidato.

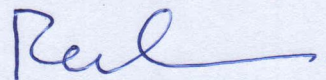
Joinville, 16 de julho de 2026.

Banca Examinadora:



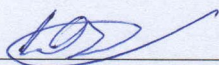
Dr. Ben Hur Bernhard
CCT/UDESC (presidente/orientador)

Dr. Fábio Mallmann Zimmer
UFMS



Dr. Paulo César Rech
CCT/UDESC

Candidato:



Leonardo Otávio Schilipake

Schilipake, Leonardo Otávio

Transições de fase no modelo da rede de Kondo e seu impacto no efeito magnetocalórico / Leonardo Otávio Schilipake. - Joinville - 2026. 130 p.

Orientador: Ben Hur Bernhard

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2026.

1. Metamagnetismo. 2. Efeito Magnetocalórico. 3. Rede Kondo. 4. Acoplamento Ferromagnético. I. Bernhard, Ben Hur II. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas - Programa de Pós-Graduação. III. Título.

À minha família e amigos, que foram o meu
ponto de apoio e a minha constante em um
universo de variáveis.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ben Hur Bernhard, por todos os ensinamentos, conselhos, paciência e empenho durante todos esses anos de trabalho, iniciados ainda durante a graduação. Os anos de orientação e o desenvolvimento dessa relação de amizade, respeito e admiração foram fundamentais para tornar possível a realização desta dissertação.

Aos meus pais, Eunice Roseli Ventura Schilipake e Valdecir Schilipake, por todo carinho, amor, paciência e compreensão durante os períodos mais críticos deste mestrado. Sem dúvida, seus ensinamentos, valores e conselhos moldaram meu caráter e minha índole. Sem vocês, nada disso seria possível.

Ao meu irmão, Guilherme Henrique Schilipake, por sempre ter sido um grande exemplo para mim.

À Ana Gabriela de Sousa Santos, minha companheira de vida, com quem compartilho todos os meus dias, sonhos, medos, conquistas e desafios. Por estar comigo desde o princípio, ainda na escolha da minha graduação, seu apoio foi fundamental durante todas as etapas, dificuldades e momentos felizes que vivi em minha vida acadêmica até hoje.

Aos meus amigos Victor Hugo Boing da Veiga, Guilherme Spiess de Borba, Henrique Matheus Cordeiro, por estarem comigo, pelo apoio incondicional e por colecionarem comigo momentos inesquecíveis durante essas décadas de amizade.

Aos meus amigos Hanna Bartholdy, Jordan Cidral e Eduarda de Arruda Sotano, que conheci graças à universidade e que rapidamente se tornaram grandes amigos que levarei para a vida.

Ao meu amigo Emerson Mainardes Júnior por todo apoio.

E, por fim, à FAPESC, pela concessão da bolsa de estudos durante esse período.

RESUMO

Schilipake, L. O.: *Transições de fase no modelo da rede de kondo e seu impacto no efeito magnetocalórico*. Dissertação de Mestrado (Universidade do Estado de Santa Catarina, 2026). xx p.

Considerando o modelo de rede de Kondo e a interação entre os momentos magnéticos localizados f e os elétrons itinerantes s , determina-se o diagrama de fases magnéticas do sistema em função da concentração eletrônica e do parâmetro de acoplamento J_K . A análise desse diagrama permite identificar as regiões de estabilidade das fases antiferromagnéticas dos tipos A e G e da fase ferromagnética, bem como as fronteiras de transição entre essas diferentes configurações. Nas proximidades dessas fronteiras, são calculadas as curvas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético externo, possibilitando a identificação de transições metamagnéticas associadas à passagem das fases antiferromagnéticas para estados fortemente polarizados. O efeito magnetocalórico é então avaliado por meio do cálculo da variação isotérmica da entropia magnética, utilizando métodos baseados nas relações de Maxwell e no calor específico, cujos resultados apresentam boa concordância. Para as transições de primeira ordem, considera-se ainda a correção associada à equação de Clausius-Clapeyron. Além disso, são analisadas as influências do valor do spin dos momentos localizados, da intensidade do campo magnético externo e do caráter ferromagnético ou antiferromagnético do acoplamento J_K sobre as curvas de magnetização e a resposta magnetocalórica do sistema.

Palavras-chave: metamagnetismo; efeito magnetocalórico; modelo de rede kondo; acoplamento ferromagnético.

ABSTRACT

Schilipake, L. O.: *Phase transitions in the Kondo lattice model and their impact on the magnetocaloric effect*. Master Thesis (Santa Catarina State University, 2026). xx p.

Considering the Kondo lattice model and the interaction between localized magnetic moments f and itinerant electrons s , it is possible to determine the magnetic phase diagram of the system as a function of the electronic filling and the Kondo coupling parameter, J_K . From the analysis of this phase diagram, the stability regions of the magnetic phases can be identified, namely the ferromagnetic phase and the A-type and G-type antiferromagnetic phases and their phase-transition boundaries. In the vicinity of these boundaries, the magnetization surfaces are calculated as function of temperature and applied magnetic field, making it possible to identify the metamagnetic transitions associated with the phase transitions. The magnetocaloric effect can be evaluated by the measuring of the isothermal magnetic entropy change, that can be obtained through two distinct methods wich have qualitative same results. For first-order transitions, the correction associated with the Clausius-Clapeyron equation is also taken into account. In addition, we analyze how the spin value of the localized moments, the strength of the external magnetic field, and the ferromagnetic or antiferromagnetic character of the coupling parameter J_K affect the magnetization curves and the magnetocaloric response of the system.

Key-words: metamagnetism; magnetocaloric effect; kondo lattice model; ferromagnetic coupling.

Lista de Figuras

2.1	Loop de magnetização e desmagnetização [20]	6
2.2	Efeito magnetocalórico convencional e inverso [24].	8
2.3	Variação de entropia de Gadolínio (G_d) com $T=294$ K variando o campo magnético de 0 até 7,5 T [25].	9
2.4	Número de publicações do campo de pesquisa calórico [26].	9
2.5	Potenciais magnetocalóricos no diagrama $S \times T$. [31]	14
2.6	Variação máxima da entropia magnética para $\Delta H = 5T$. [32]	14
2.7	Primeiro refrigerador magnético em temperatura ambiente proposto por G.V. Brown em 1976. [37]	17
2.8	Mapa com as magnitudes do efeito magnetocalórico em transições de primeira (EMCG) e segunda ordem (EMC). [34]	18
2.9	Comportamento padrão do EMC em picos. (a) ΔS_M e (b) ΔT_{ad} do gadolínio. H variando de 0 a 2T. [29]	20
2.10	O EMC máximo no gadolínio (Gd) observado na temperatura de Curie. [29]	20
2.11	O EMC do disprósio (Dy). [29]	21
2.12	O EMC do disprósio (Dy). [39]	23
2.13	Dependência com a temperatura da permeabilidade magnética inicial relativa para as amostras recozida (curva 1) e temperada (curva 2) da liga $Fe_{49}Rh_{51}$ [13]	23
2.14	Variação da entropia magnética de $DyCo_2$ em função da temperatura sob diferentes campos magnéticos aplicados. [42]	25
2.15	Efeito magnetocalórico do composto $ErCo_2$. [5]	26
2.16	Isotermas de magnetização por campo evidenciando metamagnetismo de elétrons itinerantes no composto $ErCo_2$. [15]	27
2.17	$\Delta S_M^{\max}$ em função de T_C para compostos da família RCo_2 . Os círculos preenchidos correspondem aos materiais que apresentam transição de primeira ordem (FOT), enquanto os círculos vazios correspondem aos materiais com transição de segunda ordem (SOT). [15]	27
2.18	Variação da entropia magnética para $\Delta H = 50kOe(5T)$ para os compostos $RCo_2, RAl_2, Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4, Mn(As_{1-x}Sb_x), MnFe(P_{1-x}As_x)$ e $La(Fe_{13-x}Si_x)$. [10]	29
2.19	Variação adiabática da temperatura para $\Delta H = 50kOe(5T)$ para os compostos $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ e $La(Fe_{13-x}Si_x)Hy$. [10]	30
2.20	Curvas de magnetização do composto $LaFe_{12}B_6$ em diferentes temperaturas, evidenciando a transição metamagnética induzida por campo e a histerese associada [16].	31

2.21	Variação adiabática de temperatura, ΔT_{AD} [16].	32
3.1	Representação esquemática do paramagnetismo. [47]	34
3.2	Variação da magnetização pelo campo em diferentes temperaturas. [47] . .	34
3.3	Representação esquemática do ferromagnetismo [47].	35
3.4	Solução gráfica do modelo de Weiss [48].	36
3.5	Curva de magnetização com transição metamagnética. [46]	37
3.6	Diferentes estruturas antiferromagnéticas. [AFA-AFG]	38
3.7	Spin-Flop. [48]	39
3.8	Transição spin-flop [48].	40
3.9	Transição spin-flip [48].	40
3.10	Representação esquemática ferrimagnetismo. [50]	41
3.11	Curvas isotermas para transições de primeira (a) e segunda ordem (b). [46]	42
3.12	Variação da Magnetização pela temperatura em transições de segunda-fase. [46]	43
3.13	Representação esquemática de um gráfico de Arrot. [46]	44
3.14	Gráfico de Arrot para o composto $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$. [55]	45
3.15	Gráfico de Arrot para o composto VI_2 . [56]	45
3.16	Densidade de estados para elétrons com spins $\uparrow$ e $\downarrow$ [46].	46
3.17	Curvas de magnetização para o composto YCo_2 . [44]	49
3.18	Curvas de magnetização para o composto $LuCo_2$. [44]	49
3.19	Curvas da energia livre magnética, onde (a) $ac/b^2 < 3/16$ e (b) $1/4 >$ $ac/b^2 > 3/16$. [63]	51
3.20	Dependência da energia livre F em relação à magnetização. [61]	53
3.21	Dependência da magnetização em relação ao campo externo. [61]	53
4.1	(a) Funções de onda atômicas para átomos separados. (b) Combinação em fase, $\psi_A + \psi_B$, correspondente ao estado ligante. (c) Combinação fora de fase, $\psi_A - \psi_B$, correspondente ao estado antiligante [67].	58
4.2	Polarização parical da banda de spin [68].	63
4.3	Polarização total da banda de spin [68].	63
4.4	Diagrama de fases do modelo da rede de Kondo considerando geometria de rede quadrada [75]	66
5.1	Representação esquemática dos ordenamentos antiferromagnéticos tipo A (AFA) e tipo G (AFG) em uma rede quadrada bipartida.	76
6.1	Diagrama de fases magnéticas com os parâmetros: $S=1/2$, $h=0,00$	83
6.2	Diagrama de fases magnéticas com os parâmetros: $S=7/2$, $h=0,00$	83
6.3	Diagrama de fases magnéticas com os parâmetros: $S=1/2$, $h=0,01$	84
6.4	Diagrama de fases magnéticas com os parâmetros: $S=1/2$, $h=0,05$	84
6.5	Diagrama de fases magnéticas com os parâmetros: $S=7/2$, $h=0,0025$	85
6.6	Superfície de magnetização para os parâmetros: $S = 1/2$, $J_K = 4$ e $n = 0,9$	88
6.7	Superfície de magnetização para os parâmetros: $S = 7/2$, $J_K = 1$ e $n = 0,9$	88
6.8	Superfície de magnetização para os parâmetros: $S = 1/2$, $J_K = 4$ e $n = 0,6$	90
6.9	Superfície de magnetização para os parâmetros: $S = 7/2$, $J_K = 1$ e $n = 0,6$	90
6.10	Superfície de magnetização para os parâmetros: $S = 1/2$, $J_K = -4$ e $n = 0,6$	91
6.11	Superfície de magnetização para os parâmetros: $S = 1/2$, $J_K = -4$ e $n = 0,9$	92

6.12	Curvas de variações da entropia magnética pela temperatura em diferentes métodos $-\Delta S_T \times T$: $S = 1/2$, $J_K = 4$, $n = 0,9$ e $\Delta h = 0,05$	94
6.13	Variação da entropia magnética em função da temperatura para $n = 0,9$, considerando os casos (a) $S = 1/2$ e $J_K = 4$, e (b) $S = 7/2$ e $J_K = 1$	95
6.14	Variação da entropia magnética em função da temperatura para $n = 0,6$, considerando os casos (a) $S = 1/2$ e $J_K = 4$, e (b) $S = 7/2$ e $J_K = 1$	95
6.15	Variação da entropia magnética em função da temperatura para $(n = 0,9)$, considerando diferentes intervalos de campo magnético (Δh)	96
6.16	Variação da entropia magnética em função da temperatura para $(n = 0,6)$, considerando diferentes intervalos de campo magnético (Δh)	97
6.17	Variação da entropia magnética em função da temperatura para $n = 0,9$, considerando os casos (a) $S = 1/2$ e $J_K = 4$, e (b) $S = 1/2$ e $J_K = -4$. . .	98
6.18	Variação da entropia magnética em função da temperatura para $n = 0,6$, considerando os casos (a) $S = 1/2$ e $J_K = 4$, e (b) $S = 1/2$ e $J_K = -4$. . .	98

Lista de Tabelas

2.1	Valores máximos da variação de entropia magnética e outros parâmetros para Gd, Tb, Dy e Er [5].	22
2.2	Parâmetros de ferromagnetos 3d usados em cálculos teóricos, os resultados dos valores máximos calculados do efeito magnetocalórico $\Delta T_{\max}$ em T_C e os valores do campo magnético $H_{\max}$ (campo de 0 até $H_{\max}$) para o qual o EMC difere de $\Delta T_{\max}$ em no máximo 1% [5].	22
2.3	Parâmetros magnetocalóricos para ligas Fe–Rh baseados em metais 3d [5].	24
2.4	Propriedades magnetocalóricas de ligas do tipo RCo_2 [10].	28

Sumário

1	Introdução	1
2	Materiais Magnetocalóricos	5
2.1	O Efeito Magnetocalórico	5
2.2	Descrição Termodinâmica	10
2.3	Refrigeração Magnética	15
2.4	Alguns Materiais de Interesse	17
2.4.1	Metais de Terras-Raras	19
2.4.2	Metais 3d, ligas e compostos	22
2.4.3	Manganitas	24
2.4.4	Compostos de terra rara e cobalto	25
2.4.5	Outros materiais	28
3	Fases Magnéticas e Transições de fase magnéticas	33
3.1	Paramagnetismo	33
3.2	Ferromagnetismo	35
3.3	Antiferromagnetismo	36
3.4	Ferrimagnetismo	40
3.5	Teoria de Landau das Transições de Fase	41
3.6	Teoria de Stoner do Magnetismo Itinerante	45
3.7	Metamagnetismo Itinerante	48
4	Modelos Microscópicos	55
4.1	Modelo de Heisenberg	55
4.2	Modelo das ligações fortes	57
4.3	Modelo de Hubbard	59
4.4	Modelo da rede de Kondo	63
5	Metodologia	67
5.1	Modelo Adotado	67
5.2	Aproximações	67
5.3	Hamiltoniano efetivo	69
5.4	Solução para o caso de 2 sub-redes	72
5.5	Fases Magnéticas	76

6	Resultados	81
6.1	Diagramas de Fases	81
6.2	Magnetização	85
6.3	Efeito Magnetocalórico	92
7	Conclusão	99
	Bibliografia	107

Introdução

A refrigeração desempenha um papel essencial na sociedade contemporânea, estando presente em aplicações domésticas, industriais, médicas e tecnológicas. Atualmente, a maior parte dos sistemas de refrigeração baseia-se em ciclos de compressão e expansão de gases, uma tecnologia consolidada, mas que apresenta limitações associadas ao consumo energético, à eficiência dos ciclos e ao impacto ambiental dos fluidos refrigerantes utilizados [1–3]. Nesse contexto, a busca por tecnologias alternativas de refrigeração tem motivado o estudo de sistemas capazes de operar com maior eficiência energética e menor impacto ambiental.

A refrigeração magnética (RM) surge como uma alternativa promissora diante das limitações apresentadas pela refrigeração convencional. Diferentemente dos sistemas baseados em compressão e expansão de gases, a RM utiliza ciclos de estado sólido associados à resposta magnética dos materiais, o que pode reduzir impactos ambientais relacionados ao uso de fluidos refrigerantes. Na refrigeração convencional por compressão de vapor, ocorrem perdas associadas ao atrito mecânico, ao aquecimento do compressor e à compressão do fluido refrigerante. Além disso, o sistema pode apresentar quedas de pressão durante o escoamento, ganhos indesejados de calor e eventuais vazamentos. Já a refrigeração magnética (RM) apresenta potencial para maior eficiência energética, menor emissão de ruídos e construção de dispositivos mais compactos, podendo alcançar eficiências da ordem de 30% a 60% [4]. A RM tem como princípio a aplicação do efeito magnetocalórico (EMC), fenômeno associado à variação de temperatura ou de entropia de um material magnético quando submetido à variação de um campo magnético externo [5]. A RM tem como princípio a aplicação do efeito magnetocalórico (EMC), fenômeno associado à

variação de temperatura ou de entropia de um material magnético quando submetido à variação de um campo magnético externo [5].

Dessa forma, a busca por materiais magnéticos que se qualifiquem como potenciais candidatos à RM tem se intensificado nos últimos anos [6–8]. Em geral, materiais magnetocalóricos de interesse devem apresentar elevada variação de entropia magnética, significativa variação adiabática de temperatura, baixa histerese, boa reversibilidade, estabilidade química e estrutural, além de viabilidade para operação em ciclos sucessivos de magnetização e desmagnetização [6, 7, 9, 10].

A descoberta do efeito magnetocalórico gigante em $Gd_5(Si_2Ge_2)$ por Pecharsky e Gschneidner [11] impulsionou a investigação de novas famílias de materiais magnetocalóricos. Esse interesse está associado, principalmente, ao fato de que transições magnéticas de primeira ordem podem produzir variações abruptas da magnetização sob pequenas alterações de campo magnético, resultando em respostas magnetocalóricas intensas. [10, 12].

Embora transições induzidas por campo entre estados paramagnético e ferromagnético sejam frequentemente associadas a maiores variações de entropia magnética, transições entre fases magneticamente ordenadas também apresentam interesse, pois permitem investigar como diferentes configurações antiferromagnéticas influenciam a magnetização e a resposta magnetocalórica.

Dentre os possíveis candidatos à refrigeração magnética, destacam-se diferentes famílias de materiais magnetocalóricos, incluindo compostos formados por terras raras e metais de transição, além das manganitas. Exemplos amplamente investigados são os sistemas $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$, $FeRh$, RCo_2 , $LaFe_{12}B_6$ e as manganitas, como $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$. Esses materiais são de interesse por apresentarem diferentes mecanismos associados ao efeito magnetocalórico. Nos compostos $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$, a elevada resposta magnetocalórica está relacionada a uma transição magnetoestrutural de primeira ordem. No $FeRh$, ocorre uma transição metamagnética entre as fases antiferromagnética e ferromagnética. Já os compostos RCo_2 e $LaFe_{12}B_6$ apresentam transições metamagnéticas associadas à polarização dos elétrons itinerantes. Nas manganitas, transições magnéticas são controladas pela interação de dupla troca e ajustáveis por meio da composição química. [3, 11, 13–17].

Neste trabalho, essa questão é investigada por meio de uma aproximação de campo

médio aplicada a um modelo de troca $s - d$, no qual elétrons de condução interagem localmente com momentos magnéticos localizados na presença de um campo magnético externo. O Hamiltoniano considerado inclui um termo de ligação forte, responsável pela energia cinética dos elétrons itinerantes; um termo de troca local entre os spins dos elétrons de condução e os momentos localizados; e um termo de Zeeman associado ao campo externo. O objetivo central desta dissertação é estudar transições metamagnéticas em sistemas eletrônicos itinerantes acoplados a momentos magnéticos localizados, analisando a competição entre fases ferromagnéticas e antiferromagnéticas e suas consequências para o efeito magnetocalórico. Em particular, busca-se investigar como a temperatura, o campo magnético externo, a concentração eletrônica e os parâmetros de interação influenciam a estabilidade das fases magnéticas e a ocorrência de transições induzidas por campo.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma. No capítulo 2, desenvolve-se a fundamentação teórica, apresentando o contexto histórico de desenvolvimento do EMC e suas principais características. Em seguida, são discutidos aspectos da RM, incluindo os primeiros protótipos, os principais tipos de refrigeradores e alguns desenvolvimentos tecnológicos associados a RM. Por fim, o capítulo aborda as principais características dos materiais magnetocalóricos de interesse, bem como a descrição termodinâmica utilizada para o cálculo das grandezas associadas ao EMC.

No Capítulo 3, tem como objetivo o estudo das transições de fase magnéticas, que constituem um dos pilares desta dissertação, uma vez que fenômenos relevantes associados ao EMC ocorrem nas regiões vizinhas às transições de fase. Inicialmente, são apresentadas as principais fases magnéticas, bem como os mecanismos utilizados para sua descrição, a determinação da ordem das transições e as consequências físicas das mudanças entre diferentes fases magnéticas. Por fim, o capítulo trata do metamagnetismo itinerante, apresentando a teoria de Wohlfarth-Rhodes-Shimizu e a teoria de Stoner, que fornecem uma base para compreender transições induzidas por campo em sistemas com elétrons itinerantes.

No Capítulo 4, apresentam-se os modelos microscópicos que fundamentam a descrição das interações entre momentos magnéticos localizados e elétrons itinerantes, além da aproximação de campo molecular médio, que serve de base para a construção do modelo adotado nesta dissertação. São discutidos o modelo de Heisenberg, associado às interações de troca entre momentos localizados; o modelo das ligações fortes, que descreve a propa-

gação dos elétrons itinerantes na rede cristalina; e o modelo de troca $s - d$, responsável por descrever o acoplamento entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons de condução.

No Capítulo 5, apresenta-se o modelo adotado nesta dissertação, partindo do Hamiltoniano composto pelo termo de ligação forte, pelo acoplamento de troca $s - d$ e pela interação com o campo magnético externo. A partir da aproximação de campo médio, a interação entre elétrons itinerantes e momentos magnéticos localizados é reescrita em termos de campos moleculares efetivos. Em seguida, considera-se uma rede quadrada e descreve as fases ferromagnética e antiferromagnéticas dos tipos A e G. O Hamiltoniano é então transformado para o espaço recíproco, diagonalizado e utilizado para obter as ocupações eletrônicas, as magnetizações de sub-rede e as equações autoconsistentes do modelo.

No Capítulo 6, apresentam-se os resultados obtidos por meio da solução autoconsistente do modelo. São discutidos os diagramas de fases, as curvas de magnetização, a estabilidade relativa das fases FM, AFA e AFG e as transições metamagnéticas induzidas por campo. Além disso, analisa-se o comportamento do efeito magnetocalórico associado a essas transições.

No Capítulo 7, são apresentadas as conclusões da dissertação, retomando os principais resultados obtidos e avaliando se os objetivos propostos foram alcançados de forma satisfatória. O capítulo também discute as limitações do modelo adotado, considerando as aproximações utilizadas e os aspectos físicos que não foram tratados de forma completa. Por fim, são apresentadas perspectivas futuras, indicando possíveis melhorias no modelo e novos estudos relacionados às transições metamagnéticas e ao efeito magnetocalórico em sistemas eletrônicos itinerantes.

Materiais Magnetocalóricos

Os materiais magnetocalóricos (MMC) têm sido alvo de intensas pesquisas devido às suas propriedades físicas e ao seu potencial de aplicação em sistemas de refrigeração magnética. Com o crescente interesse na refrigeração magnetocalórica, surgiu a necessidade de identificar e desenvolver materiais adequados que tornem essa tecnologia mais eficiente, segura e confiável, apresentem boa durabilidade, não ofereçam riscos à saúde dos usuários, tenham baixo custo de produção e possibilitem fabricação em larga escala [7, 9]. Dessa forma, torna-se imprescindível compreender o efeito magnetocalórico do ponto de vista físico e termodinâmico, bem como sua relação com as propriedades magnéticas dos materiais e com os ciclos de refrigeração magnética.

2.1 O Efeito Magnetocalórico

O estudo da relação entre os fenômenos do magnetismo e calor remonta a cerca de dois séculos, quando em 1831, Faraday descobre que um fluxo magnético variando no tempo é capaz de induzir uma corrente elétrica. A fim de estudar o valor mecânico do calor, Joule publica o artigo ‘On the Calorific Effects of Magneto-Electricity, and on the Mechanical Value of Heat’ [18]. Neste artigo, Joule mostra que o calor envolvido no processo é exatamente o mesmo para qualquer tipo de corrente elétrica. No ano de 1860, William Thomson (Lord Kelvin), através de relações termodinâmicas, idealiza [19] o efeito magnetocalórico (EMC), que consiste na emissão ou absorção de calor por um material magnético sob a influência de um campo magnético externo. Em sua previsão, se a magnetização de um material depende da temperatura, ao aplicar e retirar campo magnético, esta dependência aparece como a variação da temperatura. Lord Kelvin,

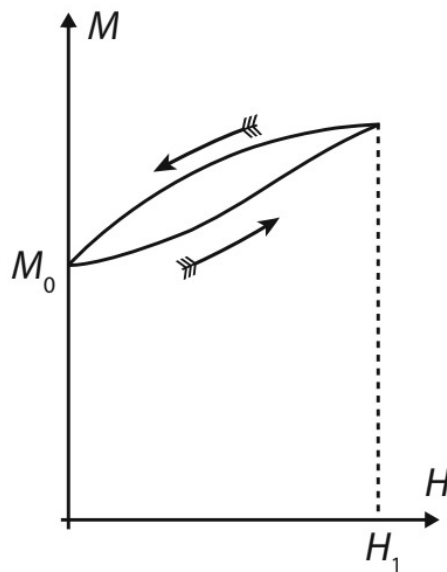


Figura 2.1: Loop de magnetização e desmagnetização [20]

porém, não conseguiu estimar a magnitude deste efeito, nem o mediu experimentalmente.

Ao estudar um fio de ferro, Warburg, no ano de 1881 [20], descobriu que a cada ciclo de magnetização, saturação, desmagnetização tanto o imã quanto o fio tinham o mesmo estado magnético, logo o trabalho realizado durante a reorientação dos momentos magnéticos deve ser dissipado como calor. Este tipo de loop ficou conhecido como histerese (ver figura 2.1), termo cunhado por [21], que estudava o mesmo fenômeno. Através desta área delimitada pelas curvas de magnetização, é possível calcular o valor do calor. Esta ficou conhecida como Lei de Warburg. No ano seguinte, Warburg separa a resposta térmica à um campo magnético variante em três contribuições: (1) Calor de Histerese, (2) Calor eletromagnético devido as correntes de Foucault e (3) um tipo de calor reversível devido a dependência térmica da magnetização.

A primeira medição do efeito magnetocalórico ocorre apenas no ano de 1917, quando Pierre Weiss e August Piccard descobrem um processo que resulta no aquecimento reversível de uma amostra de níquel, nas proximidades de sua temperatura de Curie (354°C) [22]. Sob a aplicação de um campo magnético de 1,5 T, a amostra apresentou um aumento na temperatura equivalente a $\Delta T = 0,7^{\circ}\text{C}$. Este tipo de calor difere do calor gerado pela histerese estudada por E. Warburg em 1881 [20], pois a contribuição magnetocalórica é reversível, enquanto o calor gerado pela histerese é dissipativo e irreversível. Dessa forma, Weiss e Piccard cunharam este fenômeno como "efeito magnetocalórico" [23].

Sob condições adiabáticas, um campo magnético pode causar aquecimento ou resfriamento de um material magnético devido à redistribuição de sua energia interna, mantendo a entropia total aproximadamente constante. A entropia total do material pode ser descrita, de forma aproximada, como a soma de duas contribuições principais: a entropia magnética, associada às possíveis orientações dos momentos magnéticos, e a entropia da rede cristalina, relacionada aos diferentes modos de vibração dos átomos, dessa forma a contribuição da rede depende da temperatura. O EMC se manifesta através de dois processos. Primeiro: Aplicando um campo magnético externo, os momentos magnéticos se ordenam, resultando em uma redução da entropia relacionada ao ordenamento magnético, sob condições adiabáticas, a entropia relacionada a temperatura deve aumentar (ver figura 2.2a), resultando no aquecimento do material. No segundo processo, o de desmagnetização adiabática (retirada do campo magnético externo), ocorre o efeito inverso, resfriando o material, conforme mostra a (figura 2.2b) [5].

Em materiais magnetocalóricos, a entropia total pode ser descrita por:

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

sendo S_M a entropia magnética, S_r entropia de rede e S_e entropia eletrônica. Usualmente, todas as três contribuições dependem da temperatura e do campo magnético, o que pode comprometer a precisão dos cálculos em regiões de baixas temperaturas. Como primeira aproximação, consideramos que apenas a entropia relacionada à magnetização dependerá tanto do campo magnético quanto da temperatura; já a entropia de rede e a entropia eletrônica dependerão exclusivamente da temperatura. Dessa forma, podemos reescrever a equação 2.1 como [5]:

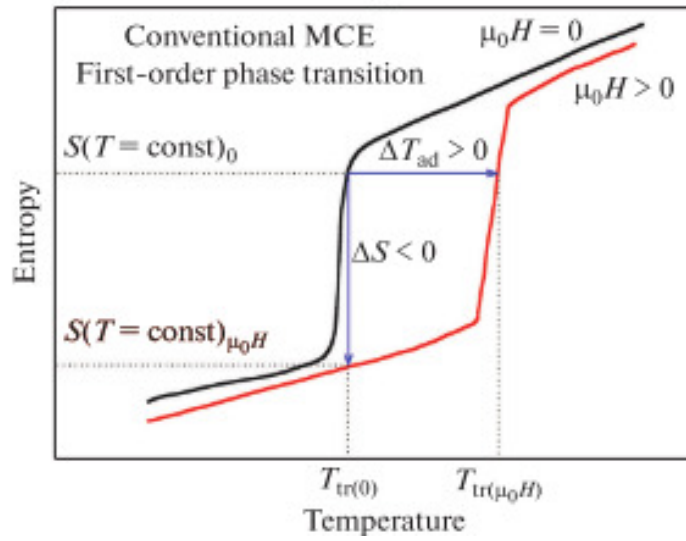
$$S(H, T) = S_M(H, T) + S_r(T) + S_e(T). \quad (2.2)$$

Variando o campo magnético externo, é possível obter a relação da variação da entropia, a partir da equação 2.2, no qual:

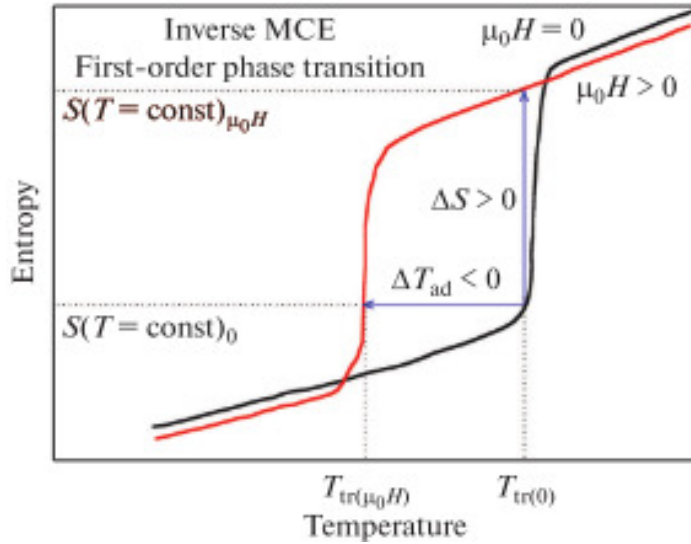
$$\Delta S(H, T) = S(H + \Delta H, T) - S(H, T). \quad (2.3)$$

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

logo,



(a) MCE convencional.



(b) MCE inverso.

Figura 2.2: Efeito magnetocalórico convencional e inverso [24].

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

Com as devidas aproximações, em um processo isotérmico, a variação da entropia é dada pela variação da entropia magnética. O efeito magnetocalórico também é descrito pela variação da temperatura, em um processo adiabático, como explicito na figura 2.3.

Ao estudar este fenômeno, V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner descobrem o efeito magnetocalórico gigante [11], em uma liga de $Gd_5(Si_2Ge_2)$ no ano de 1997. Essa descoberta promoveu um aumento significativo em pesquisas envolvendo fenômenos magnéticos térmicos, conforme evidenciado na Figura 2.4.

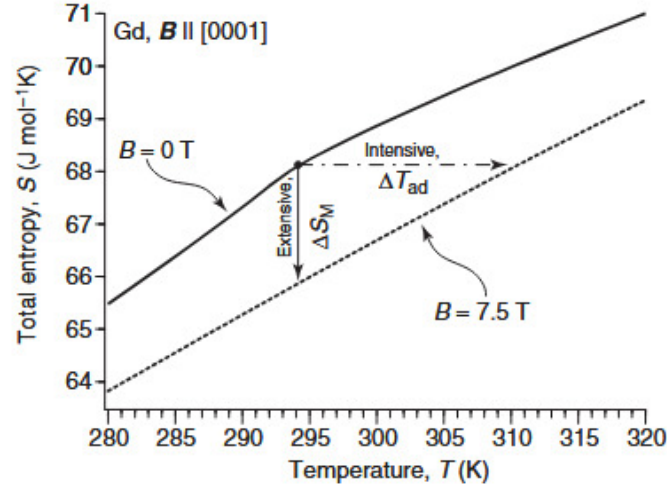


Figura 2.3: Variação de entropia de Gadolínio (G_d) com $T=294$ K variando o campo magnético de 0 até 7,5 T [25].

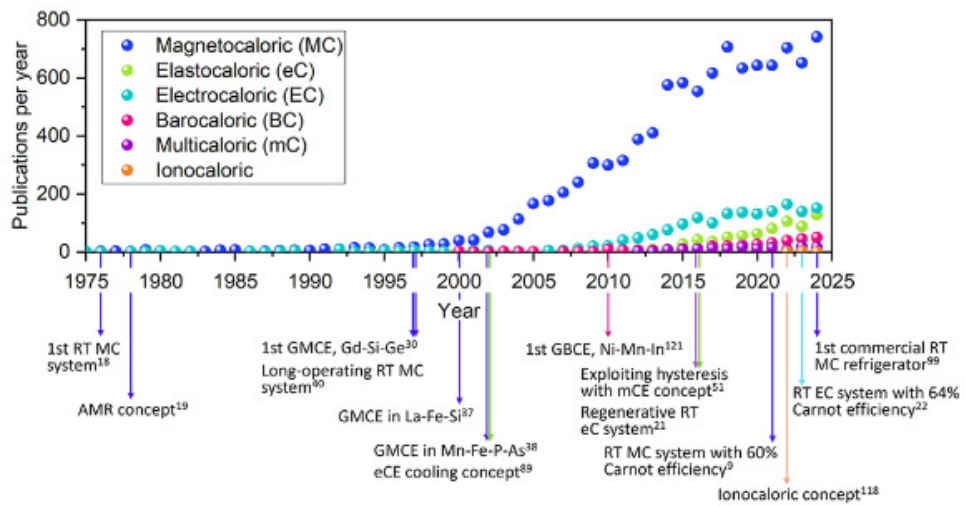


Figura 2.4: Número de publicações do campo de pesquisa calórico [26].

2.2 Descrição Termodinâmica

Para descrever o fenômeno magnetocalórico em materiais magnéticos, utilizamos a energia interna (U), a energia livre de Helmholtz (F) e a energia livre de Gibbs (G). A energia interna do sistema é representada como função dos parâmetros macroscópicos: Entropia (S), volume (V) e campo magnético (H) ou magnetização (M), [5, 27]. Dessa forma:

$$U = U(S, V, H); \quad (2.6a)$$

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

Da primeira Lei da termodinâmica, a variação da energia interna é igual a diferença do calor trocado Q e o trabalho realizado W .

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

Considerando uma variação infinitesimal da energia, obtém-se:

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

Considerando um processo reversível, a partir da segunda lei da termodinâmica:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad (2.9)$$

onde T representa a temperatura. Logo, para uma variação infinitesimal de calor, é dada por:

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

A variação infinitesimal de trabalho é dada pela soma entre a variação infinitesimal do trabalho mecânico e do trabalho magnético, respectivamente:

$$\delta W = pdV + MdH, \quad (2.11)$$

sendo p , a pressão.

Através das equações (2.8), (2.10) e (2.11), obtém-se a variação infinitesimal de energia:

$$dU = TdS - pdV - MdH, \quad (2.12a)$$

$$dU = TdS - pdV - HdM, \quad (2.12b)$$

Define-se as energias livres de Helmholtz (F) e de Gibbs (G) como:

$$F(T, H, V) = U - TS, \quad (2.13)$$

$$G(T, H, p) = U - TS + pV, \quad (2.14)$$

que representam transformadas de legendre.

Na forma diferencial, temos respectivamente:

$$dF(T, H, V) = dU - TdS - SdT. \quad (2.15)$$

$$dG(T, H, p) = dU - SdT - TdS + Vdp + pdV. \quad (2.16)$$

Substituindo a equação (2.12a) na equação (2.15):

$$dF(T, V, H) = -SdT - pdV - MdH. \quad (2.17)$$

A energia livre de Helmholtz é função da temperatura, volume e campo magnético, para sistemas de volume constante.

Substituindo a equação (2.12a) na equação (2.16), obtém-se:

$$dG(p, T, H) = Vdp - SdT - MdH. \quad (2.18)$$

A energia livre de Gibbs é dada em função da temperatura, pressão e campo magnético, para sistemas de pressão constante.

Através das equações (2.17) e (2.18), conseguimos determinar as equações de estado, respectivamente:

$$S(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H,V}; \quad (2.19a)$$

$$M(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V,T}; \quad (2.19b)$$

$$p(T, V, H) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{H,T}. \quad (2.19c)$$

Os parâmetros internos S,p,M conjugados as variáveis externas T,V e H.

De maneira análoga, tem-se:

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

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

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

Os parâmetros internos T,p,H conjugados as variáveis externas S,V e M.

Considerando o momento magnético M , na energia livre de Gibbs como uma variável externa:

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T,p}. \quad (2.21)$$

Após a determinação das equações de estado (2.20a),(2.20b) e (2.21), são obtidas as relações de Maxwell.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p}; \quad (2.22a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,p}; \quad (2.22b)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p}. \quad (2.22c)$$

Partindo das equações (2.16), (2.12b) e (2.18), obtém-se a entropia total do sistema magnético em função da temperatura, campo magnético e pressão, dada por:

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

Através das relações de Maxwell (2.22a), (2.22b) e (2.22c), reescreve-se a entropia total do sistema como:

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

Meio a um processo à pressão (isobárico) e temperatura constantes (isotérmico), a equação (2.24), reduz-se a:

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

A variação da entropia magnética isotérmica sob a variação de um campo magnética. Pode ser calculada a partir da relação de Maxwell, (2.22a).

$$\Delta S_T(T, H, p) = S(T, H, p) - S(T, H = 0, p) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.26)$$

A capacidade térmica de uma substância, em qualquer temperatura, é determinada como a quantidade de calor necessária para aumentar em um grau a temperatura de uma unidade de massa do material. A capacidade térmica é dada por [28]:

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x. \quad (2.27)$$

Considerando o campo e a pressão constante, e utilizando a segunda lei da termodinâmica dada pela equação (2.10), obtém-se:

$$C_{p,H} = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_{p,H}. \quad (2.28)$$

Re-escrevendo a equação (2.28):

$$dS = \frac{C_{p,H}}{T} dT. \quad (2.29)$$

Dessa forma, a variação da entropia magnética pode ser calculada pela capacidade térmica:

$$\Delta S_T(T, H, p) = \int_0^T \left(\frac{C_{H,p} - C_{0,p}}{T} \right) dT. \quad (2.30)$$

Para descrever completamente o efeito magnetocalórico calcula-se a variação adiabática ($\delta Q=0 \rightarrow S=0$) e isobárica da temperatura. Utilizando a (2.24) obtém-se.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H} dT = - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.31)$$

Utilizando das equações (2.29) e (2.31):

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

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

Integrando a equação (2.32b), obtém-se a variação adiabática da temperatura:

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

Dessa forma, as equações (2.26), (2.30) e (2.33) descrevem o efeito magnetocalórico termodinamicamente, e os potenciais termodinâmicos, ΔS_T e ΔT_{ad} , podem ser calculados a partir das curvas de magnetização quando à pressão e campo magnético constantes. [29]

A figura 2.21 mostra a relação entre a variação da entropia e temperatura com os potenciais termodinâmicos. Sob a variação de um campo magnético de 0 até H, caso a temperatura permaneça constante, a variação da entropia do material é obtida pelas distâncias entre as isotermas T_0 . Entretanto, em um processo adiabático, ($\Delta S = 0$), a variação crescente de um campo magnético causa um aumento na temperatura [30].

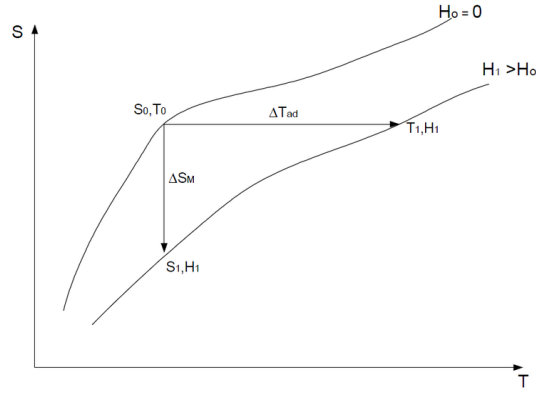


Figura 2.5: Potenciais magnetocalóricos no diagrama SxT. [31]

Na figura 2.6 são apresentadas as relações entre o valor máximo absoluto da variação da entropia magnética, $|\Delta S_{max}|$, e a temperatura de transição para famílias de materiais magnéticos, em uma variação de campo $\Delta H = 5T$. [32]

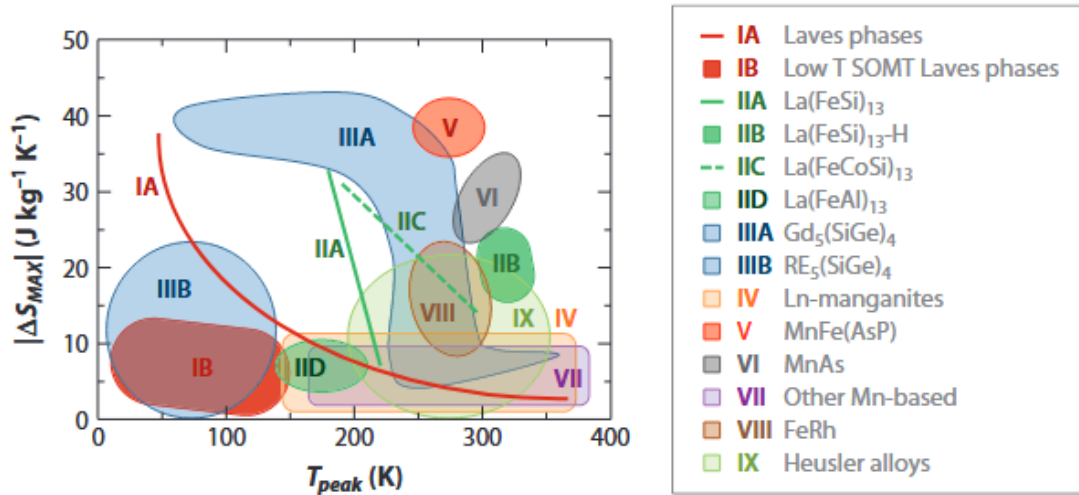


Figura 2.6: Variação máxima da entropia magnética para $\Delta H = 5T$. [32]

Como explicito pela figura 2.6, as famílias de materiais magnéticos que contêm metais terras-raras possuem excelente variação de entropia magnética para valores próximos à temperatura ambiente. Como as famílias $La(FeCoSi)_{13}$, $Gd_5(SiGe)_4$, $La(FeSi)_{13} - H$, $FeRh$.

A variação isotérmica da entropia pode ser determinada por meio do calor específico (2.30) e pelas relações de Maxwell (2.26). Contudo, a descontinuidade na magnetização M e na entropia S sobre a linha de coexistência entre as fases AF/FM deve ser levada em consideração [33]. O efeito magnetocalórico pode ser calculado diretamente e indiretamente. No método direto, mede-se a própria variação de temperatura, ΔT_{ad} . Já os

métodos indiretos estimam os resultados a partir de relações termodinâmicas, utilizando-se de dados como a magnetização e o calor específico. Como afirmam Pecharskye e Gschneidner em [29], para materiais que passam por transições de fase de primeira ordem, a solução indireta pode apresentar problemas, visto que a determinação das derivadas, presentes nas relações de Maxwell: ((2.22a), (2.22b) e (2.22c)) podem apresentar descontinuidades. Em consequência, observam-se discrepâncias entre os resultados quando se comparam os métodos. Para a liga $Gd_5(Si_2Ge_2)$ a diferença pode chegar a 50%. Já para a liga $La(Fe_{13-x}Si_x)$, são observadas discrepâncias nas composições, $La(Fe_{11.7}Si_{1.3})$ e $La(Fe_{11.4}Si_{1.56})$. Os resultados obtidos por medidas diretas foram cerca de 30% e 20%, respectivamente, menores do que os resultados obtidos por medidas indiretas [10].

Em transições metamagnéticas de primeira ordem, frequentemente observadas em materiais magnetocalóricos (incluindo várias famílias contendo terras raras), a magnetização pode apresentar um salto ao atravessar a fronteira de coexistência entre fases, como na transição do estado antiferromagnético (AF) para o ferromagnético (FM). Esse salto define uma descontinuidade ΔM , que pode ser interpretada como um parâmetro de ordem efetivo da transição, pois caracteriza seu caráter abrupto. Nessa situação, a entropia também pode apresentar descontinuidade, e relações diferenciais usuais podem levar a estimativas inconsistentes de ΔS quando aplicadas diretamente às curvas $M(H)$. Por isso, emprega-se a equação de Clausius–Clapeyron magnética:

$$\delta S = -\delta M \left(\frac{dh^*}{dT} \right), \quad (2.34)$$

onde $\frac{dh^*}{dT}$ é a inclinação da linha de transição no diagrama $(H \times T)$. Isso permite corrigir valores retirados diretamente das curvas de magnetização em uma transição descontínua [8].

2.3 Refrigeração Magnética

A sociedade moderna depende cada vez mais de sistemas de refrigeração, tanto em escala doméstica quanto industrial. Atualmente, grande parte desses sistemas utiliza a tecnologia de refrigeração baseada na compressão e expansão de gases (TRCG). Ao longo de décadas de desenvolvimento, foi possível aprimorar os principais componentes envolvidos nesses ciclos, tornando a refrigeração convencional uma tecnologia segura e confiável. Entretanto, essa tecnologia ainda apresenta limitações associadas ao consumo

energético, à eficiência dos ciclos e ao impacto ambiental dos fluidos refrigerantes utilizados [3, 34]. De acordo com D. Coulomb [1], o consumo global de energia associado aos sistemas convencionais de refrigeração aumentou de 17% para 20% entre os anos de 2015 e 2019 [2], evidenciando a relevância desse setor no consumo energético mundial.

Apesar de sua ampla utilização, a TRCG apresenta desvantagens importantes, como elevado consumo de energia, perdas associadas aos ciclos de operação e uso de gases prejudiciais ao meio ambiente, como clorofluorcarbonetos (CFC), hidroclorofluorcarbonetos (HCFC) e hidrofluorcarbonetos (HFC) [4, 34]. Nesse contexto, a refrigeração magnética (RM) surge como uma alternativa promissora, baseada no princípio do efeito magnetocalórico apresentado na Seção 2.1.

Em um refrigerador magnético, o material magnetocalórico atua como o elemento ativo responsável pelo bombeamento de calor. Durante a magnetização adiabática, a aplicação de um campo magnético externo tende a ordenar os momentos magnéticos, provocando o aquecimento do material. Esse calor pode então ser transferido para um reservatório quente. Em seguida, durante a desmagnetização adiabática, a retirada do campo magnético aumenta a desordem magnética e provoca o resfriamento do material, permitindo a absorção de calor da região fria. Dessa forma, ciclos sucessivos de magnetização e desmagnetização possibilitam o transporte de calor entre dois reservatórios térmicos.

Por décadas, o bombeamento de calor magnético era possível apenas em temperaturas próximas ao zero absoluto. Os materiais utilizados eram, em sua maioria, sais de terras raras submetidos a campos magnéticos relativamente baixos. Portanto, a utilização da RM em temperatura ambiente era considerada pouco viável, principalmente porque, em altas temperaturas, o ordenamento magnético de materiais paramagnéticos torna-se reduzido e a contribuição da entropia de rede aumenta significativamente, diminuindo a capacidade de refrigeração [35].

O campo de pesquisa de RM sofre uma reviravolta com a criação do primeiro protótipo a operar em temperatura ambiente. Na figura ??, proposto por Brown, o refrigerador consistia em um ímã supercondutor, resfriado por hélio líquido, produzindo um campo de 7T. O protótipo funcionava a partir de reservatórios quentes e frios, e como resultado conseguiu uma variação de temperatura de 47K (273K - 320K). O material utilizado foi o Gadolínio (Gd), a justificativa para tal escolha foi por possuir seu ponto

de Curie à 293K, próximo aos 20°C, região essa que permite grande flutuações entrópicas com mínimas alterações no campo aplicado. [36].

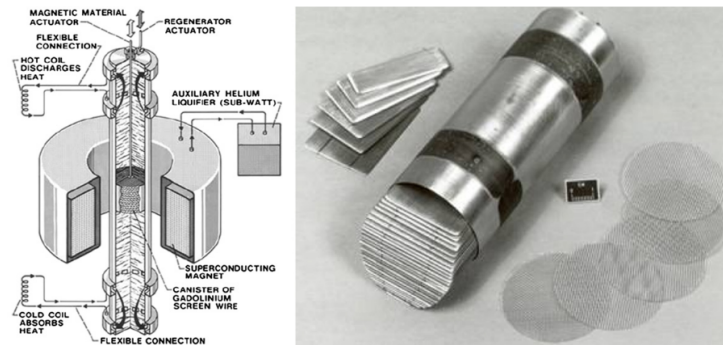


Figura 2.7: Primeiro refrigerador magnético em temperatura ambiente proposto por G.V. Brown em 1976. [37]

Apesar de representar um avanço importante, o protótipo de Brown apresentava limitações associadas à baixa eficiência, às perdas de calor do sistema, à fricção entre o fluido de escoamento e a placa de troca de calor, além da baixa frequência de operação.

De modo geral, diferentes configurações de refrigeradores magnéticos foram propostas ao longo das últimas décadas. Embora essas configurações apresentem diferenças construtivas, todas se baseiam no mesmo princípio físico: ciclos de magnetização e desmagnetização de um material magnetocalórico para promover o transporte de calor entre dois reservatórios térmicos.

Em síntese, embora diferentes protótipos de refrigeradores magnéticos tenham sido desenvolvidos, ainda existem desafios relevantes para sua aplicação prática. Entre eles, destacam-se as perdas associadas ao escoamento do fluido de trabalho, a transferência de calor entre o material magnetocalórico e os reservatórios térmicos, a frequência de operação e a escolha adequada dos materiais utilizados no ciclo. Portanto, o desenvolvimento da refrigeração magnética está diretamente relacionado à busca por materiais magnetocalóricos com elevada resposta térmica, boa reversibilidade e estabilidade durante ciclos sucessivos de magnetização e desmagnetização [8, 38].

2.4 Alguns Materiais de Interesse

A descoberta do efeito magnetocalórico gigante por Pecharsky e Gschneidner [11] deu início a uma nova direção na busca por materiais promissores para aplicações em refrigeração magnetocalórica. Em geral, materiais que exibem esse efeito passam por

transições de fase magnética de primeira ordem. Nesse tipo de transição, uma pequena variação do campo magnético pode provocar uma mudança abrupta da magnetização que, em condições adiabáticas, pode resultar em uma variação significativa de temperatura. Desse modo, é natural que materiais com transições de primeira ordem tenham passado a ser considerados de grande interesse para aplicações magnetocalóricas como evidenciado pela figura 2.8. Entretanto, embora o efeito magnetocalórico nesses materiais seja frequentemente mais pronunciado, muitos compostos que apresentam EMCG possuem limitações que devem ser levadas em consideração, como custo elevado, histerese magnética e térmica, deformações da rede cristalina associadas à transição e efeitos cinéticos que podem limitar a velocidade e a reversibilidade do processo [10, 12].

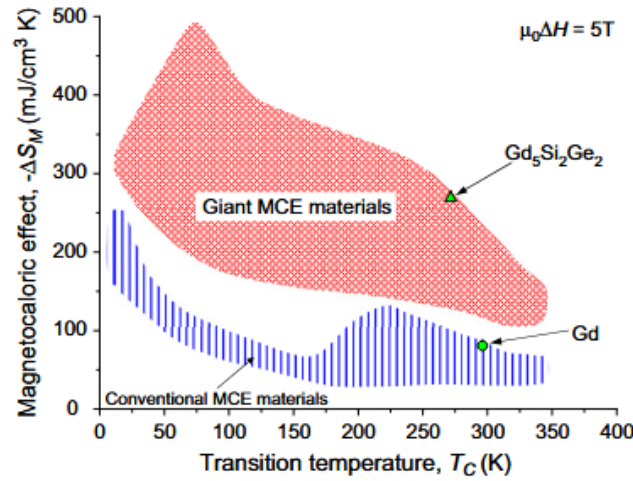


Figura 2.8: Mapa com as magnitudes do efeito magnetocalórico em transições de primeira (EMCG) e segunda ordem (EMC). [34]

Ainda que as características citadas acima sejam de extrema importância na seleção de MMC para a construção de refrigeradores magnéticos, a avaliação isolada do efeito magnetocalórico não é suficiente para determinar se um material é, de fato, um bom candidato. Uma elevada variação da entropia magnética não implica, necessariamente, uma elevada variação adiabática de temperatura. Assim, para estabelecer com maior rigor a seleção de um material como protótipo, é necessário considerar também outras propriedades relevantes, tais como: a ocorrência de efeito magnetocalórico gigante, a presença de lantanídeos, baixa histerese, boa condutividade térmica, estabilidade estrutural e química, capacidade de operação cíclica com boa reversibilidade e sem perdas significativas, além do caráter cristalino do material. [6, 10]

2.4.1 Metais de Terras-Raras

Os metais puros, em especial os lantanídeos, apresentam um amplo histórico de investigação no contexto do efeito magnetocalórico. Dentre eles, os lantanídeos pesados têm recebido maior atenção, pois geralmente exibem transições magnéticas em temperaturas mais elevadas, frequentemente próximas da temperatura ambiente, além de apresentarem momentos magnéticos maiores. Nesse cenário, o gadolínio (Gd) destaca-se como o material mais estudado e utilizado como referência em refrigeração magnética, uma vez que apresenta transição ferromagnética-paramagnética nas proximidades da temperatura ambiente, com $TC \approx 292\text{K}(18,85^\circ\text{C}) \sim 295\text{K}(21,85^\circ\text{C})$. No caso do gadolínio, o efeito magnetocalórico exibe um perfil típico em forma de pico nas proximidades da temperatura de Curie. Para esse material, o efeito já foi investigado por métodos diretos e indiretos, sob variações de campo magnético externo aplicadas na faixa de 0.2T a 10T. Como evidenciado pelas figuras 2.9 e 2.10, o gadolínio é conhecido por possuir o maior EMC em temperaturas próximas à ambiente. Placas de gadolínio foram utilizadas no primeiro protótipo contínuo de refrigeração magnética proposto por Brown[35] que obteve resultados de uma variação de 47°C . Até os dias de hoje, o gadolínio é um dos melhores (MMC) para temperaturas ambientes.

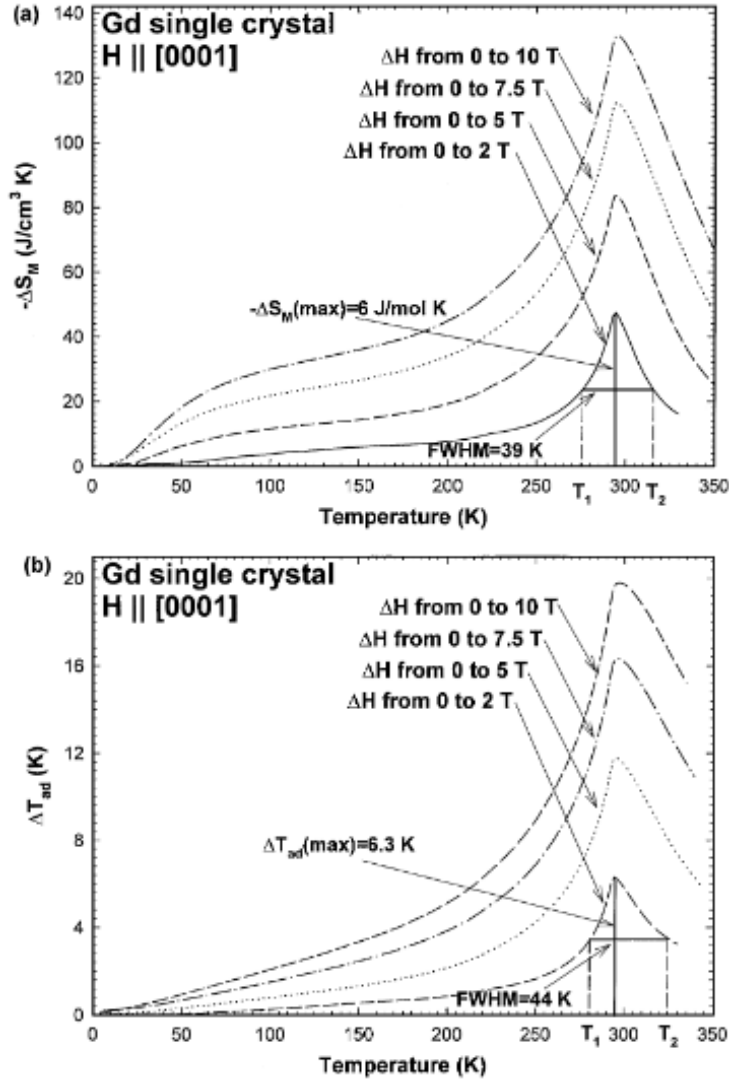


Figura 2.9: Comportamento padrão do EMC em picos. (a) ΔS_M e (b) ΔT_{ad} do gadolínio. H variando de 0 a 2T. [29]

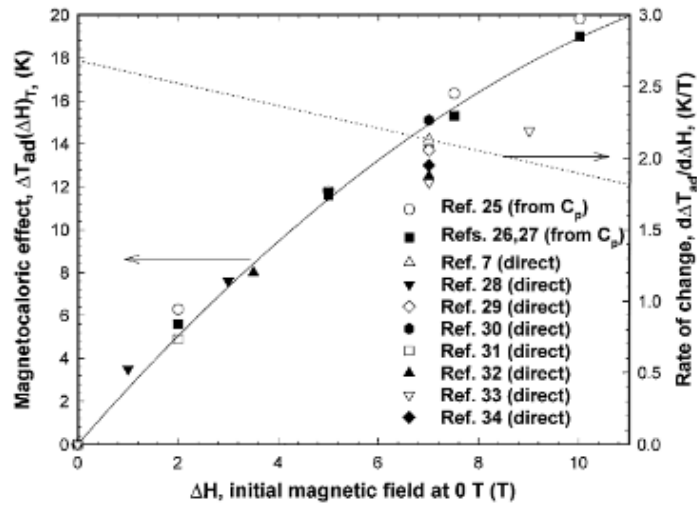


Figura 2.10: O EMC máximo no gadolínio (Gd) observado na temperatura de Curie. [29]

Diferentemente do Gd que se ordena ferromagneticamente, o Térbio (Tb) se ordena antiferromagneticamente em 230K(-43,15 C) e passa por uma transição de fase do estado helicoidal antiferromagnético para o estado ferromagnético em 221K(-52,15 C). Em campos maiores que 0.04T, apresenta o comportamento padrão de pico da variação da entropia magnética com máximo por volta de 230k (-43,15 C). [5, 29]

O disprósio (Dy) puro se ordena antiferromagneticamente em $T \approx 180\text{K}(-93.15^\circ\text{C})$, e passa para a fase ferromagnética em $T \approx 90\text{K}$. Em campos baixos passa por duas transições, uma de primeira ordem em $T \approx 90\text{K}(-183.15^\circ\text{C})$ e posteriormente um máximo fraco em $T \approx 180\text{K}(-93.15^\circ\text{C})$. Para campos muito altos de 5T, apresenta o comportamento padrão de pico assimétrico em $T \approx 181\text{K}(-92.15^\circ\text{C})$ como   perceptível na figura 2.11.[5, 29]

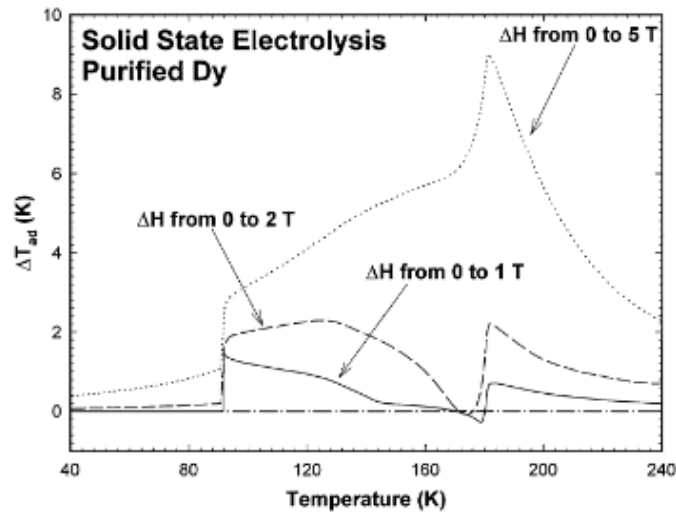


Figura 2.11: O EMC do disprósio (Dy). [29]

O  rbio (Er) apresenta uma estrutura magnética bastante complexa entre os lantanídeos pesados. Ao resfriar, ordena-se antiferromagneticamente em torno de 86K e, próximo de 19K, sofre uma transição de primeira ordem para o estado ferromagnético. Já em campos menores apresenta duas regiões de máximo em 19K e 86K, sendo as que as transições de tipo spin-slip entre as duas regiões não alteram significativamente o EMC.[5, 29]

Esses são os principais lantanídeos quando estudados em sua condição pura. Os valores de variação de entropia, campo magnético e temperatura dos metais terras raras citados acima são vistos na tabela (2.1). Sendo que o Gd ainda apresenta os melhores resultados entre os outros lantanídeos citados.

Tabela 2.1: Valores máximos da variação de entropia magnética e outros parâmetros para Gd, Tb, Dy e Er [5].

Parâmetro	Gd	Tb	Dy	Er
$-\Delta S_M^{\text{exp}}$ (J/mol K)	17.3	21.3	23.1	23.1
$-\Delta S_M^{\text{exp}}$ ($\Delta H = 60$ kOe)	2.1	2.4	2.3	1.2
$-\Delta S_M^{\text{theor}}$ ($\Delta H = 6 \times 10^3$ kOe)	15.8	19.4	21.4	22.6
$-\Delta S_M^{\text{theor}}$ ($\Delta H = 10^4$ kOe)	16.8	20.6	22.5	22.7
ΔT_{max} (K)	235	254	231	135
H_{max} ($\times 10^4$ kOe)	2.2	2.8	2.6	1.6
T_{ord} (K)	293	230	178	85

2.4.2 Metais 3d, ligas e compostos

Os metais 3d, como Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Cobalto (Co), foram alguns dos materiais pioneiros no estudo do efeito magnetocalórico. Em 1918, Weiss e Piccard investigaram e calcularam o valor máximo do EMC em ferro (Fe) e Níquel (Ni), na região da temperatura de Curie. Os resultados teóricos para esses ferromagnetos 3d podem ser vistos na tabela 2.1 Desde então, ligas e compostos baseados em metais 3d voltaram a receber atenção, principalmente devido à presença de diferentes fases magnéticas e cristalinas, além das elevadas variações de entropia associadas a essas transformações de fase.

Tabela 2.2: Parâmetros de ferromagnetos 3d usados em cálculos teóricos, os resultados dos valores máximos calculados do efeito magnetocalórico ΔT_{max} em T_C e os valores do campo magnético H_{max} (campo de 0 até H_{max}) para o qual o EMC difere de ΔT_{max} em no máximo 1% [5].

Ferromagneto 3d	J	T_C (K)	T_D (K)	ΔT_{max} (K)	H_{max} ($\times 10^4$ kOe)
Fe	1.4	1043	420	350	6.0
Ni	0.3045	631	385	84	2.9
Co	0.95	1403	375	348	6.5

Esses resultados foram obtidos de forma teórica por Tishin (1990), Weiss e Forrer (1924), Potter (1934) e Kohlhass (1967). Conforme pode ser observado na Tabela 2.1, os valores máximos da variação de temperatura ΔT_{MAX} para Fe e Co são ainda superiores aos encontrados para os metais de terras raras apresentados na Tabela 2.2 [5].

A liga binária Fe-Ródio (FeRh) constitui um dos sistemas metálicos mais relevantes dentro da classe dos metais de transição 3d, em virtude de suas peculiares propriedades magnetoestruturais. Isso porque essa liga exibe uma transição de primeira ordem entre uma fase ferrimagnética (FI) ou ferromagnética (FE) e uma fase antiferromagnética (AFM), como evidenciado na Figura 2.12. Essa transição metamagnética (MM) ocorre em temperaturas próximas à temperatura ambiente, e é caracterizada como EMCG.

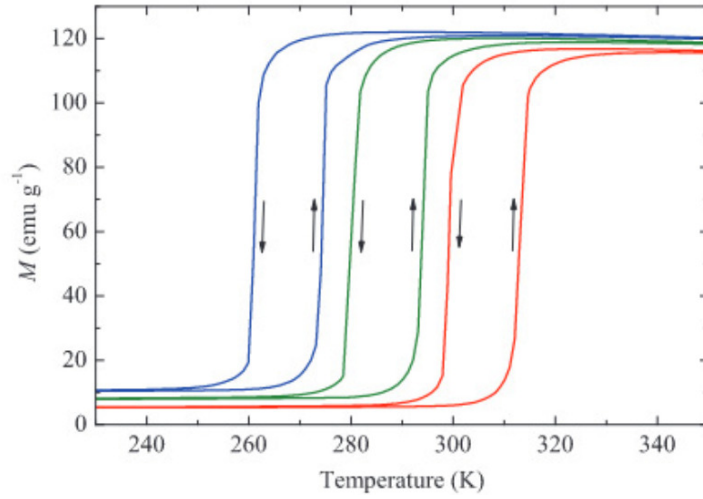


Figura 2.12: O EMC do disprosio (Dy). [39]

Ponomarev [40] mostrou teóricamente que a variação de um campo magnético, sob condições adiabáticas à uma liga ferro-ródio, apresenta uma variação de temperatura de: $\Delta T = 20 + 2K$ A liga $Fe_{49}Rh_{51}$ em $T = 333K$ sob um campo de $B = 7.5T$. Também foi a primeira a liga a apresentar o EMCG experimentalmente. [13].

Considerando a liga $Fe_{49}Rh_{51}$, os resultados obtidos por Nikitin *et al.* (1990) e Annaorazov *et al.* (1996)[13, 14] evidenciam que as propriedades magnetocalóricas do material dependem fortemente do tratamento térmico. Em amostras recozidas, a transição AF-FM ocorre em $T_c = 342 K$ ($68,85^\circ C$), enquanto na amostra temperada ocorre em $T_c = 313 K$ ($39,85^\circ C$). Além disso, a transição é significativamente mais abrupta na amostra temperada, resultando em uma resposta magnetocalórica mais intensa, como ilustrado na Fig. 2.13[41].

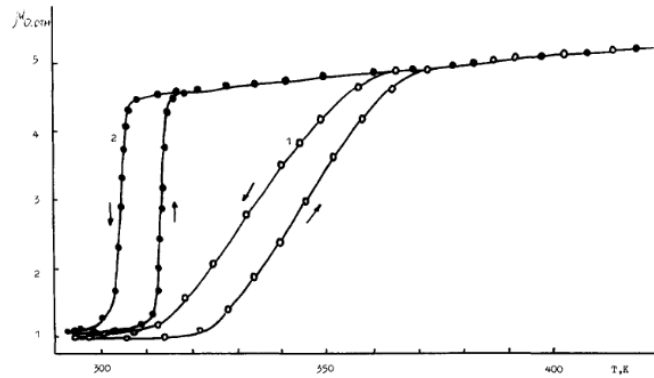


Figura 2.13: Dependência com a temperatura da permeabilidade magnética inicial relativa para as amostras recozida (curva 1) e temperada (curva 2) da liga $Fe_{49}Rh_{51}$ [13]

As histereses térmicas também variação de 10,5K (recozida) e 8,5K (temperada). Para a amostra recozida, foram observados valores máximos de: $\Delta T = 1.2K$ em $0.65T$, $\Delta T = 2.3K$ em $1.25T$, $\Delta T = 3.2K$ em $1.75T$ e $\Delta T = 3.8K$ em $1.95T$. Já para a amostra temperada, esses valores aumentam para $\Delta T = 4.6K, 6.9K, 8.9K, 12.9K$, respectivamente.

As altas propriedades magnetocalóricas, apresentados na tabela 2.3 da liga $Fe_{49}Rh_{51}$ são determinados pelo forte acoplamento magnético entre as redes do sistema e a variação das dimensões de rede cristalina durante o processo de transição de primeira ordem, desse modo, o FeRh pode ser visto como um sistema-modelo para o estudo de efeitos calóricos gigantes em materiais baseados em metais de transição.

Tabela 2.3: Parâmetros magnetocalóricos para ligas Fe–Rh baseados em metais 3d [5].

Composição	T_c (K)	T_s (K)	$\Delta\sigma$ (emu/g)	$-\partial H_{cr}/\partial T$ (kOe/K)	ΔS (J/kg K)
$Fe_{0.50}Rh_{0.50}$	355	355	117	0.925	10.8
$Fe_{0.48}Rh_{0.52}$	633	333	104	1.75	18.3
$Fe_{0.49}Rh_{0.51}$	633	308.2	102	0.74	12.9

2.4.3 Manganitas

As manganitas ferromagnéticas $R_{1-x}M_xMnO_3$ são óxidos com estrutura do tipo perovskita. Nesses compostos, R pode corresponder a um ou mais elementos de terras raras, enquanto M pode ser um elemento como Ca (cálcio), Pb (chumbo), Ba (bário), Na^+ (sódio), Ag^+ (prata) ou K^+ (potássio).

As manganitas apresentam vantagens significativas em relação a compostos intermetálicos, sobretudo pela maior estabilidade química e pela relativa facilidade de síntese e conformação do material [7], o que as torna candidatas viáveis para produção em larga escala.

A maioria das manganitas apresenta transição magnética de segunda ordem. Uma exceção importante é o composto $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, que, para concentrações de cálcio no intervalo $0.25 \leq x \leq 0.5$, exibe uma transição de primeira ordem entre um estado paramagnético isolante e um estado ferromagnético metálico. Para a composição $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, a variação adiabática de temperatura é da ordem de $\Delta T_{ad} \approx 2K$ para uma variação de campo de 2 T [7, 29].

2.4.4 Compostos de terra rara e cobalto

Os compostos intermetálicos da família RCO_2 , com $R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$, cristalizam na estrutura de fase de Laves cúbica do tipo C15. Nos compostos RCO_2 , ocorre uma transição magnética de primeira ordem em T_C . Acima dessa temperatura, a aplicação de campo pode induzir uma transição metamagnética do estado paramagnético para o estado ferromagnético ou ferrimagnético. Nesses sistemas, os íons de terras raras contribuem predominantemente com momentos magnéticos localizados, enquanto os elétrons 3d do cobalto (Co) exibem caráter essencialmente itinerante. A magnetização da sub-rede de cobalto é induzida pelo campo molecular originado da sub-rede das terras raras, o que torna esses compostos exemplos importantes de magnetismo itinerante em sistemas intermetálicos [5, 15, 29].

Os compostos $DyCo_2$ e $ErCo_2$ são exemplos comuns no estudo de propriedades magnetocalóricas; ambos passam por transições de primeira ordem, tanto magnética quanto estrutural. O $DyCo_2$ exibe ordenamento a 142K ($-131, 15^\circ\text{C}$), porém o pico magnetocalórico da variação isotérmica de entropia magnética (ΔS_T) é menor e mais largo do que o esperado, como visto na figura 2.14, para transições de primeira ordem.[7, 15, 29, 42]

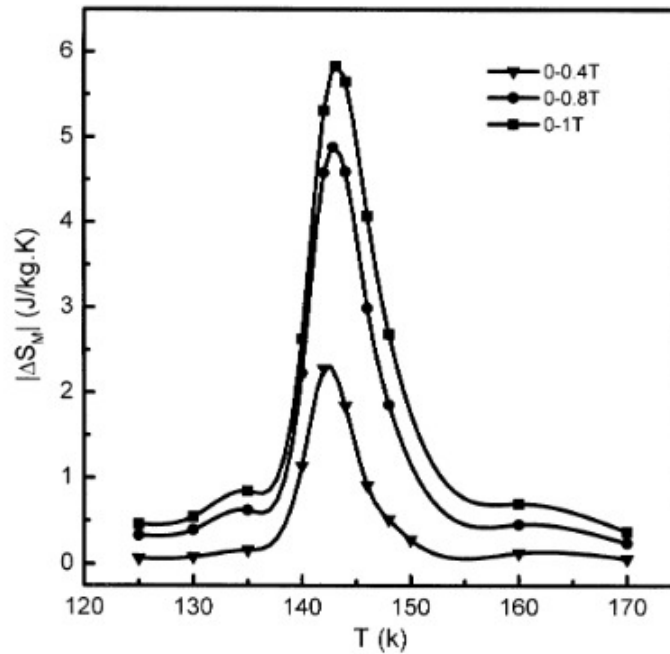


Figura 2.14: Variação da entropia magnética de $DyCo_2$ em função da temperatura sob diferentes campos magnéticos aplicados. [42]

O composto ($ErCo_2$) também apresenta uma transição magnetoestrutural de primeira ordem, que ocorre em torno de 31 K ($-242,15^\circ\text{C}$). Para campos de 7 T e 14 T, as temperaturas críticas deslocam-se para aproximadamente ($T_C = 46\text{K}$) ($-227,15^\circ\text{C}$) e ($T_C = 54\text{K}$) ($-219,15^\circ\text{C}$), correspondendo a incrementos de aproximadamente 15°C e 23°C , respectivamente, em relação à temperatura de transição em ausência de campo.

O pico acentuado na temperatura crítica T_C é uma evidência clara do caráter de primeira ordem da transição metamagnética itinerante do estado paramagnético para o estado ferromagnético, como é possível visualizar nas figuras 2.15 e 2.16. A aplicação de um campo magnético neste sistema desloca o pico magnetocalórico para temperaturas mais altas, o que auxilia na utilização como possível material magnetocalórico (MMC), entretanto para campos acima de 80kOe (8T) a transição passa ser de segunda ordem. [5, 10, 15]

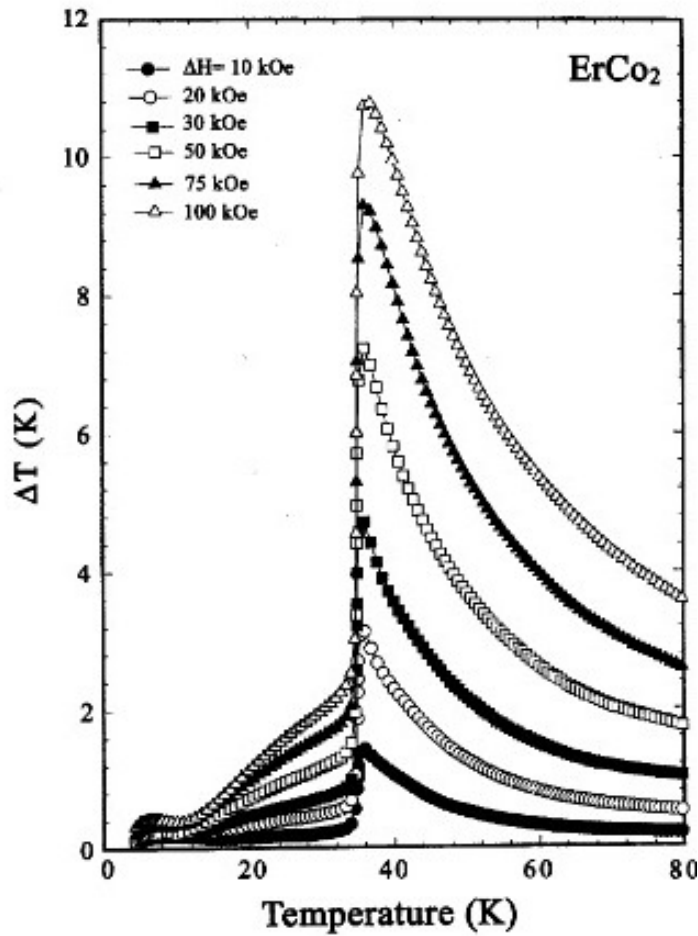


Figura 2.15: Efeito magnetocalórico do composto $ErCo_2$. [5]

Por fim, a partir da Fig. 2.17 e da tabela 2.4, observa-se que, dentre os compostos

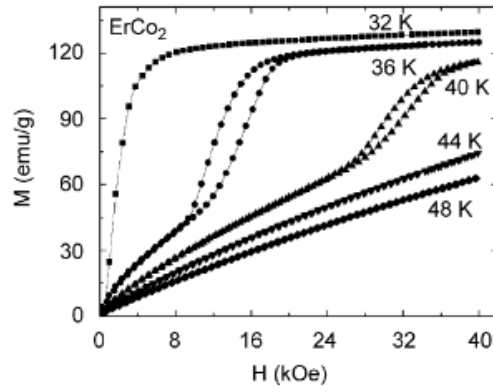


Figura 2.16: Isotermas de magnetização por campo evidenciando metamagnetismo de elétrons itinerantes no composto $ErCo_2$. [15]

da família terra rara-cobalto, o $ErCo_2$ apresenta uma das maiores magnitudes para a variação máxima da entropia magnética. A figura também mostra que os materiais representados por círculos preenchidos, isto é, aqueles que exibem transições de primeira ordem, tendem a apresentar valores mais elevados de $\Delta S_T^{\max}$ quando comparados aos compostos associados a transições de segunda ordem.

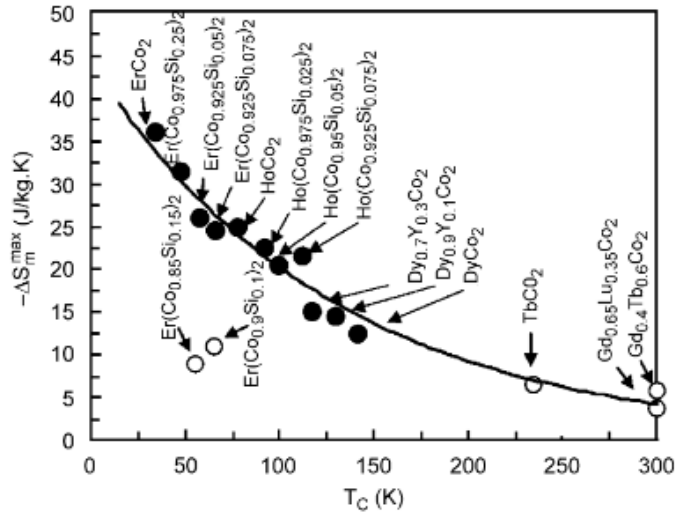


Figura 2.17: $\Delta S_M^{\max}$ em função de T_C para compostos da família RCo_2 . Os círculos preenchidos correspondem aos materiais que apresentam transição de primeira ordem (FOT), enquanto os círculos vazios correspondem aos materiais com transição de segunda ordem (SOT). [15]

Tabela 2.4: Propriedades magnetocalóricas de ligas do tipo RCO_2 [10].

Compósito	T_C (K)	$-\Delta S_M$ (mJ cm $^{-3}$ K $^{-1}$)		ΔT_{ad} (K)		Densidade (g cm $^{-3}$)
		0–20 kOe	0–50 kOe	0–20 kOe	0–50 kOe	
TbCo $_2$	236	26	48	1.9	3.6	9.087
DyCo $_2$	142	101	128	4.5	6.3	10.013
HoCo $_2$	83	112	203	4.0	8.8	10.172
ErCo $_2$	37	300	331	3.0	7.4	10.343

2.4.5 Outros materiais

Como discutido nas seções anteriores, os MMC apresentam propriedades distintas que determinam de forma decisiva o seu comportamento magnético. Estes sistemas exibem diferentes mecanismos microscópicos, tais como metamagnetismo itinerante, transições magnetoestruturais e momentos magnéticos localizados, os quais regem a resposta magnética do EMC.

Nesse contexto, torna-se necessário um estudo mais aprofundado desses materiais-modelo. Destacam-se, portanto, os seguintes compostos: $LaFe_{12}B_6$, $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ e $Mn(As_{1-x}P_x)p$. Esses três materiais magnetocalóricos apresentam transição metamagnética; contudo, a natureza dessas transições decorre de mecanismos distintos e, consequentemente, as respostas magnetocalóricas exibem magnitudes e características distintas.

Desde a descoberta do efeito magnetocalórico gigante [11] em 1997, uma extensa linha de pesquisa tem sido direcionada a compostos do tipo R_5T_4 , em que R representa um elemento terra-rara, e T: Si, Ge ou Sn. A motivação além do EMCG, é a presença de magnetorestrição colossal e magnetoresistência gigante, comportamento oriundo de uma transição de primeira ordem magneto-estrutural. Com a aplicação de um campo magnético externo a estrutura monoclinica paramagnética do tipo $Gd_5(Si_2Ge_2)$ pode se transformar na estrutura ortorrômbica ferromagnética do tipo Gd_5Si_4 . Analogamente, a estrutura antiferromagnética do tipo Sm_5Ge_4 para uma estrutura ferromagnética ortorrômbica de tipo $Gd_5(Si_2Ge_2)$. Esses resultados evidenciam que as ligas $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ exibem valores de ΔS_M significativamente superiores aos de outros materiais que ordenam magneticamente abaixo de aproximadamente 300 K, resultante da transformação estrutural em uma transição de primeira ordem [10].

Originalmente, o EMCG no composto $Gd_5(Si_2Ge_2)$ exibe um intenso pico estreito de calor específico em 276 K, característico de uma transição de primeira ordem, bem como

de um pequeno pico do tipo λ em 299 K, associado a uma transição de segunda ordem. Esses picos eram inicialmente associados a transições: paramagnética-antiferromagnética em 299K e antiferromagnética-ferromagnética em 276K [11]. Entretanto estudos seguintes mostram que a amostra consiste de fases polimórfica. Através de um processo de tratamento térmico é possível obter fases isoladas que resulta num aumento de 80% de ΔS_T e 55% em ΔT_{ad} .

A variação da composição, representada por x , provoca mudanças significativas no comportamento magnetocalórico dessas ligas como é exibido nas figuras 2.18 2.19. Na região intermediária $0.42 \leq x \leq 0.52$, ocorre uma transição magnetoestrutural acoplada de primeira ordem, na qual a fase monoclinica paramagnética do tipo $Gd_5(Si_2Ge_2)$ se transforma, durante o resfriamento, em uma fase ortorrômbica ferromagnética do tipo Gd_5Si_4 . Já na região rica em germânio, para $x \leq 0.32$, o composto apresenta, à temperatura ambiente, uma estrutura ortorrômbica do tipo Sm_5Ge_4 . Durante o resfriamento, o sistema passa inicialmente de um estado paramagnético para um estado antiferromagnético, em temperaturas mais baixas, sofre uma transição magnetoestrutural para uma fase ferromagnética com estrutura ortorrômbica do tipo Gd_5Si_4 . Para $x \geq 0.56$, entretanto, a transição é de segunda ordem, logo a variação de entropia magnética torna-se menor. Esses resultados mostram que os valores de ΔS_T e ΔT_{ad} são elevados, mas dependem fortemente da composição da amostra e da natureza da transição envolvida [10].

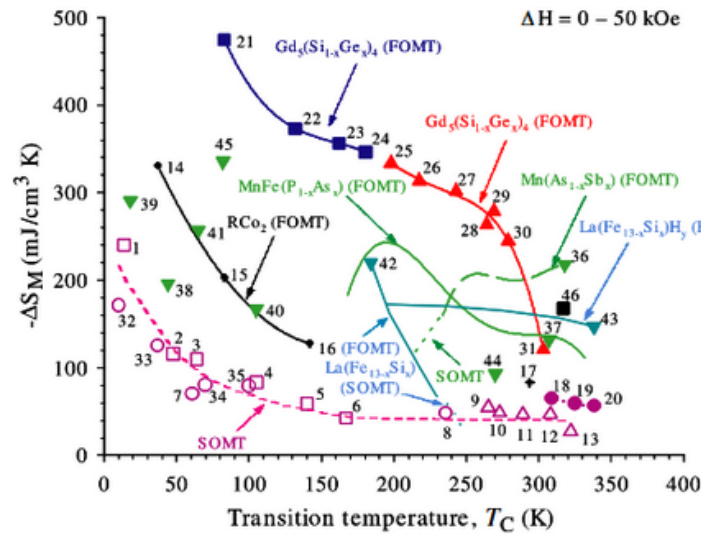


Figura 2.18: Variação da entropia magnética para $\Delta H = 50kOe(5T)$ para os compostos $RCo_2, RAl_2, Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4, Mn(As_{1-x}Sb_x), MnFe(P_{1-x}As_x)$ e $La(Fe_{13-x}Si_x)$. [10]

O composto $LaFe_{12}B_6$ cristaliza em uma estrutura romboédrica do tipo $SrNi_{12}B_6$.

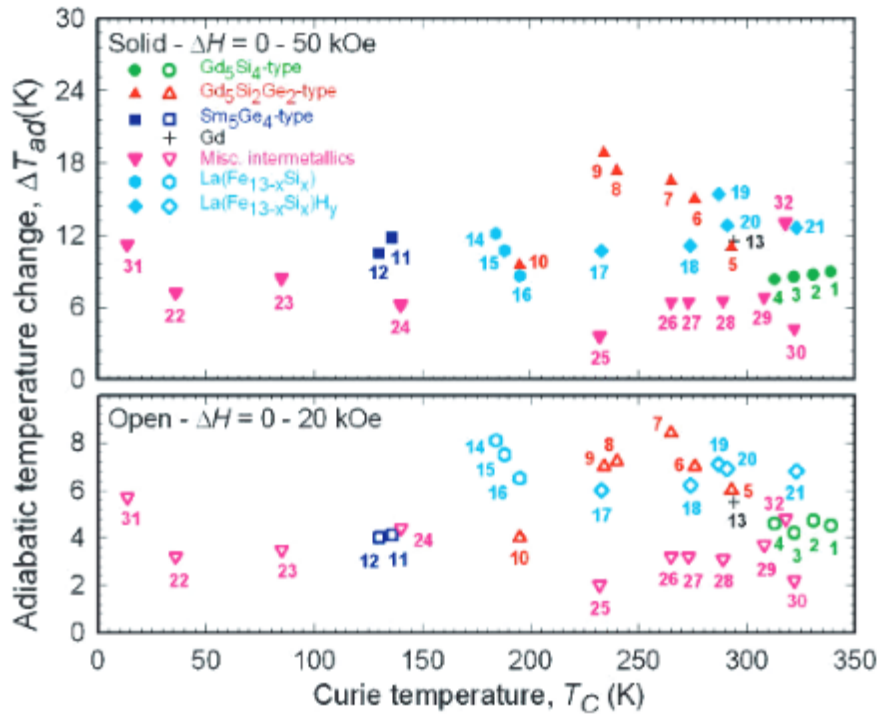


Figura 2.19: Variação adiabática da temperatura para $\Delta H = 50 \text{ kOe} (5T)$ para os compostos $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$ e $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)\text{Hy}$. [10]

A curva de termomagnetização da liga, medida sob um campo de 1.75 T, apresenta uma anomalia larga em torno de 40 K, sugerindo uma mudança no estado magnético. A partir de dados Mössbauer, infere-se que, abaixo dessa temperatura, o composto apresenta um estado magneticamente ordenado de baixo momento, compatível com um arranjo anti-ferromagnético de baixo momento. Estudos posteriores mostraram que, sob campos da ordem de 8.6 T, ocorre um salto brusco na magnetização, característico de uma transição metamagnética itinerante. As curvas de magnetização das Figuras 2.20a e 2.20b evidenciam essa transição induzida por campo e sua dependência com a temperatura, mostrando a passagem de um estado de baixo momento para um estado ferromagnético de alto momento [16, 43, 44]

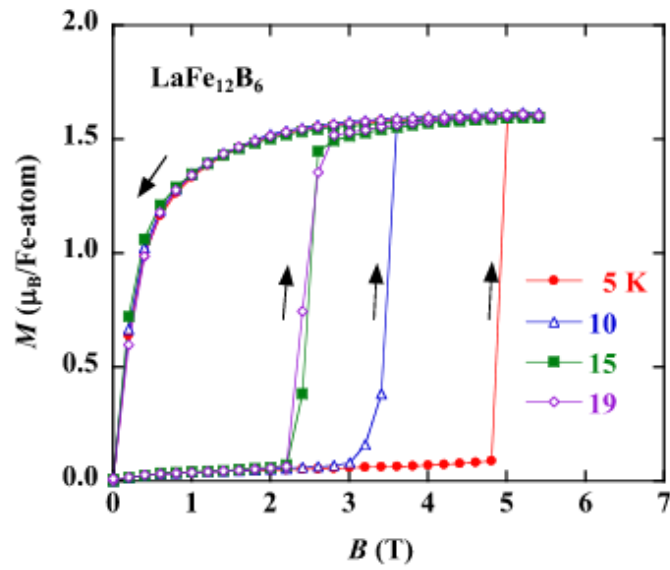
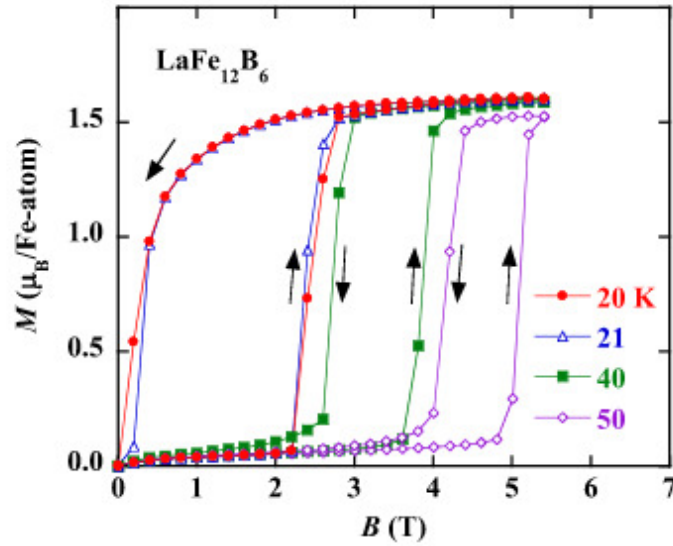
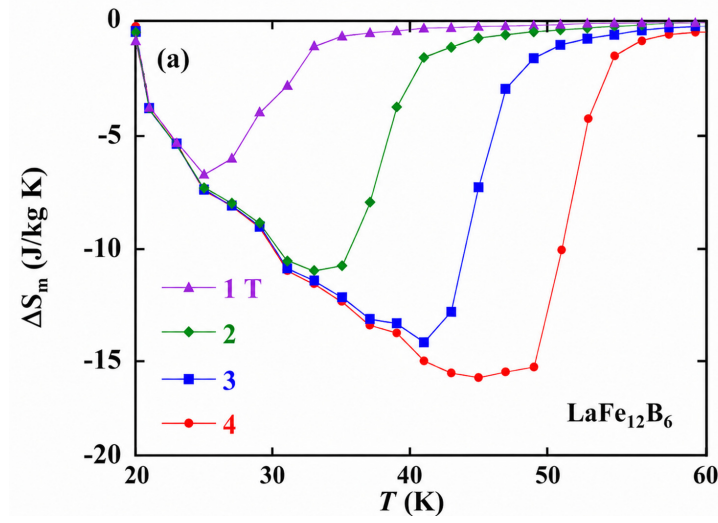
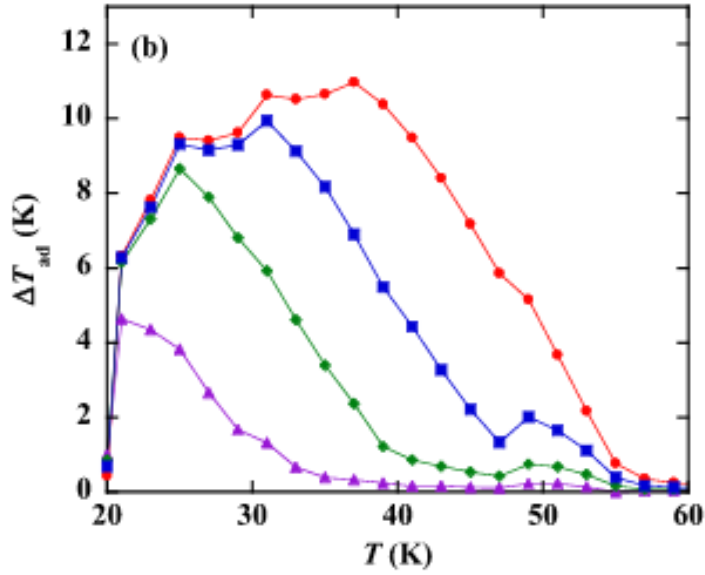
(a) Curvas de magnetização de $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ para $T \leq 19$ K.(b) Curvas de magnetização de $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ para $T \geq 20$ K.

Figura 2.20: Curvas de magnetização do composto $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ em diferentes temperaturas, evidenciando a transição metamagnética induzida por campo e a histerese associada [16].

As Figuras 2.21a e 2.21b mostram, respectivamente, a variação isotérmica da entropia magnética e a variação adiabática da temperatura para o composto $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$.

(a) A variação isotérmica da entropia magnética, ΔS_M [16].(b) Curvas de magnetização de $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ para $T \geq 20$ K.Figura 2.21: Variação adiabática de temperatura, ΔT_{AD} [16].

A liga $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$ pertence à família dos compostos à base de metais 3d. Considerando as composições $x = 0.08$ e $x = 0.09$, Schittny et al. [45] relatam propriedades magnetocalóricas para campos magnéticos de até 7 T. Em campos inferiores a 3 T, o composto, que apresenta estado fundamental antiferromagnético, exibe comportamento de duplo pico, associado à presença de uma transição metamagnética induzida por campo. Já para um campo de 7 T, o efeito magnetocalórico apresenta máximo entre 225 K e 233 K, dependendo da composição, para $\text{Mn}(\text{As}_{0.92}\text{P}_{0.08})$ e $\text{Mn}(\text{As}_{0.91}\text{P}_{0.09})$, respectivamente. Apesar da presença da transição metamagnética e da elevada variação de campo aplicada, a capacidade de refrigeração dessas ligas permanece relativamente baixa. [29, 45].

Fases Magnéticas e Transições de fase magnéticas

Uma substância pode ser definida como um arranjo organizado de átomos. No contexto de materiais magnéticos, tanto a orientação quanto o módulo dos momentos magnéticos associados a esses átomos podem variar de acordo com o ambiente em que cada átomo se encontra. Fatores como a posição cristalográfica, a natureza e a disposição dos átomos vizinhos, a temperatura do sistema e a aplicação de um campo magnético externo exercem influência direta sobre as propriedades e a configuração dos momentos magnéticos. As respostas magnéticas principais são: diamagnetismo, paramagnetismo, antiferromagnetismo, ferromagnetismo e ferrimagnetismo [46].

3.1 Paramagnetismo

O magnetismo em substâncias paramagnéticas decorre da presença de momentos magnéticos permanentes associados aos átomos e íons que compõem o material. No regime em que as interações interatômicas podem ser desprezadas, cada constituinte possui liberdade para se orientar em qualquer direção na ausência de um campo magnético externo, conforme a Figura 3.1 [46]. A aplicação de um campo magnético externo induz o alinhamento dos momentos magnéticos ao campo aplicado, sendo que o grau de alinhamento depende da força do campo magnético aplicado. Como consequência, o paramagnetismo caracteriza-se por uma suscetibilidade magnética positiva [48, 49].

A magnetização diminui com o aumento da temperatura, devido à intensificação da agitação térmica, como ilustrado na Figura 3.2. Nesse contexto, espera-se que, em

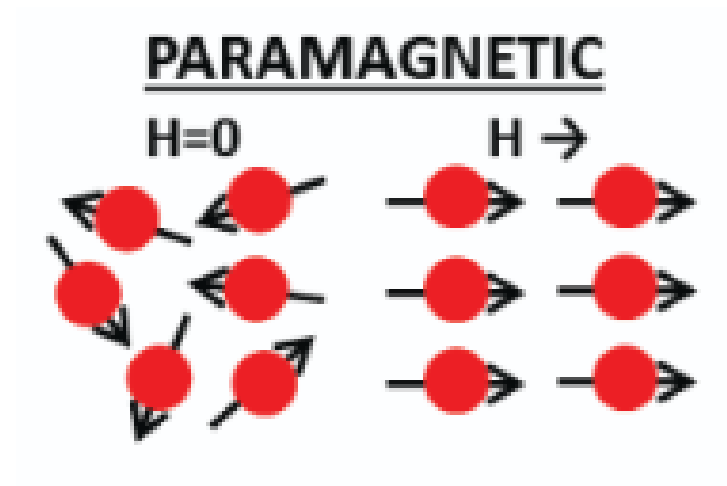


Figura 3.1: Representação esquemática do paramagnetismo. [47]

um material paramagnético ideal, a magnetização seja proporcional à razão B/T , em concordância com a lei de Curie.

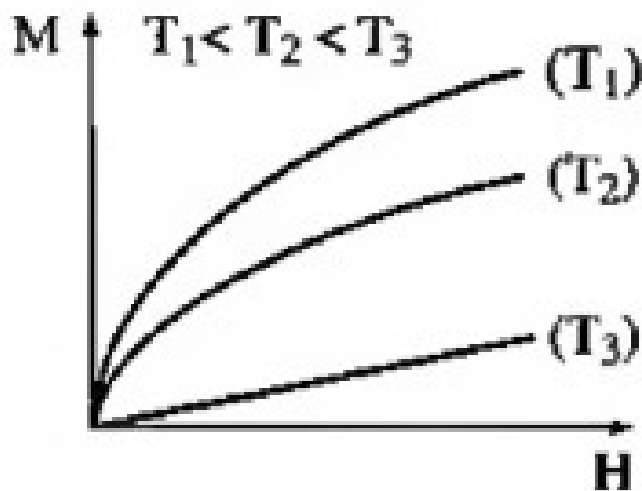


Figura 3.2: Variação da magnetização pelo campo em diferentes temperaturas. [47]

De modo geral, os efeitos paramagnéticos são muito mais intensos do que os efeitos diamagnéticos. Considerando o material em temperatura ambiente, a suscetibilidade magnética varia da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} . Isso ocorre porque o paramagnetismo está associado à presença de momentos magnéticos permanentes nas espécies constituintes do material.

3.2 Ferromagnetismo

Um material é considerado ferromagnético quando há alinhamento paralelo dos momentos magnéticos entre átomos vizinhos, devido às interações de troca, conforme a Figura 3.3. Como consequência, mesmo na ausência de um campo magnético externo, o material pode apresentar magnetização espontânea. No entanto, em certas situações, o material pode se encontrar macroscopicamente desmagnetizado. Isso ocorre devido à formação de domínios magnéticos, nos quais cada região apresenta magnetização interna bem definida, mas orientada em direções diferentes, resultando em uma magnetização total nula [46].

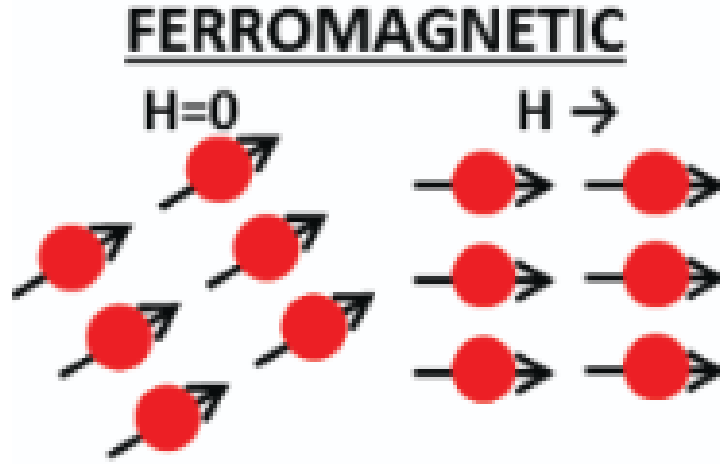


Figura 3.3: Representação esquemática do ferromagnetismo [47].

Uma primeira descrição fenomenológica do ferromagnetismo pode ser feita a partir do do modelo de campo molecular de Weiss. Nessa abordagem, o efeito coletivo das interações entre momentos magnéticos vizinhos é representado por um campo interno médio, proporcional à magnetização do material. Assim, além do campo magnético externo $\mathbf{B}$, considera-se a presença de um campo molecular $\mathbf{B}_{mf}$, dado por

$$\mathbf{B}_{mf} = \lambda \mathbf{M}, \quad (3.1)$$

em que λ é uma constante que parametriza a intensidade do campo molecular. Para um ferromagneto, $\lambda > 0$, de modo que o campo molecular favorece o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos. O campo efetivo sentido pelos momentos pode então ser escrito como

$$\mathbf{B}_{ef} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_m f. \quad (3.2)$$

No modelo de Weiss, a magnetização contribui para o campo molecular, enquanto esse campo molecular favorece o próprio alinhamento dos momentos magnéticos. Portanto, a magnetização deve ser determinada de forma autoconsistente. A solução gráfica pode ser obtida a partir da interseção entre a função de Brillouin, Eq. 3.3, e uma relação linear entre a magnetização e o parâmetro y , Eq. 3.4, cuja inclinação depende da temperatura. Acima da temperatura de Curie, a única solução estável é $M = 0$, enquanto abaixo de T_C surgem soluções não nulas, correspondentes à magnetização espontânea do sistema, como mostrado na Figura 3.4 [48, 49].

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y); \quad (3.3)$$

$$y = \frac{g_J \mu_B J (B + \lambda M)}{k_B T}. \quad (3.4)$$

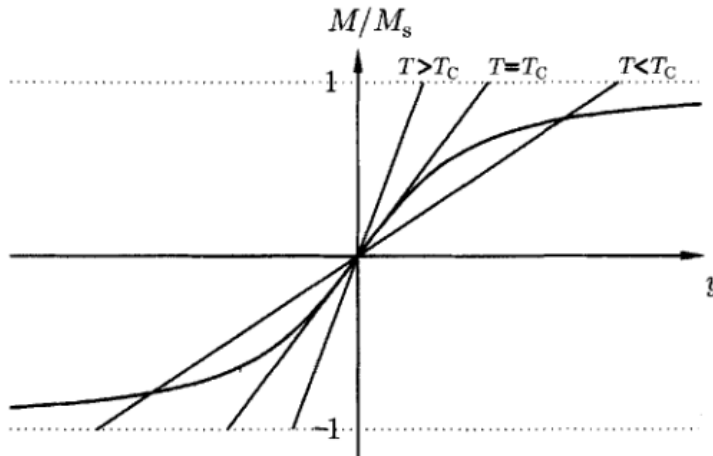


Figura 3.4: Solução gráfica do modelo de Weiss [48].

3.3 Antiferromagnetismo

Materiais antiferromagnéticos são substâncias nas quais, abaixo da temperatura de ordenamento, conhecida como temperatura de Néel, os momentos magnéticos organizam-se em duas sub-redes. Nessas sub-redes, as magnetizações possuem mesma magnitude, porém orientações opostas, resultando em magnetização macroscópica nula [46].

No modelo de Weiss aplicado ao antiferromagnetismo, a interação de troca negativa

($J < 0$) leva à formação de duas sub-redes magneticamente equivalentes, porém com orientações opostas. Embora a magnetização total do sistema seja nula, cada sub-rede apresenta magnetização não nula.

O antiferromagnetismo apresenta as seguintes características: a suscetibilidade magnética é pequena e apresenta o máximo na temperatura de Néel. Acima de T_N o material adquire comportamento paramagnético para $T < T_N$, a magnetização aumenta fracamente, aproximadamente de forma linear com o campo aplicado, até um campo h^* no qual ocorre uma chamada transição metamagnética conforme ilustrado pela figura 3.5. Dependendo da substância, essa transição pode ser mais ou menos abrupta e ocorre para campos mais ou menos elevados [46, 48].

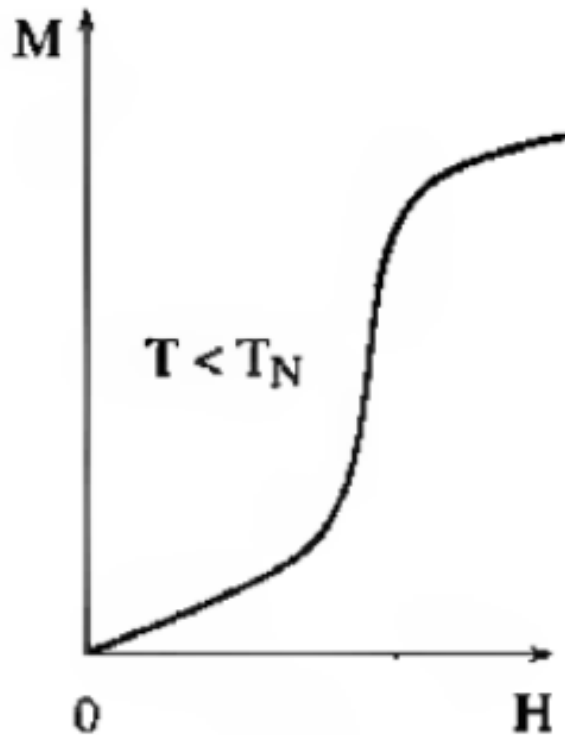


Figura 3.5: Curva de magnetização com transição metamagnética. [46]

O antiferromagnetismo pode apresentar diferentes tipos de ordenamento magnético. A orientação relativa dos momentos magnéticos entre sítios vizinhos, tanto no interior dos planos quanto entre planos adjacentes, determina a configuração magnética do sistema e, conseqüentemente, o tipo de estrutura antiferromagnética. Entre os arranjos mais conhecidos destacam-se as estruturas antiferromagnéticas dos tipos A, C e G, ilustradas na figura 3.6 [AFA-AFG].

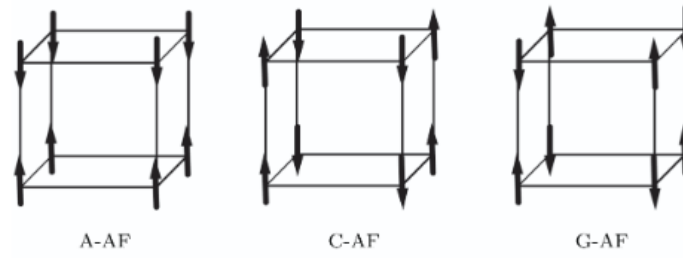


Figura 3.6: Diferentes estruturas antiferromagnéticas. [AFA-AFG]

Essas diferentes estruturas caracterizam fases distintas do sistema e, consequentemente, levam a respostas diferenciadas frente à aplicação de campos externos, a variações de temperatura, bem como a comportamentos específicos de magnetização e de suscetibilidade magnética.

Sob a aplicação de um campo magnético externo, um material antiferromagnético pode apresentar uma transição denominada spin-flop. Quando o campo é aplicado paralelamente às magnetizações das sub-redes, os momentos magnéticos inicialmente permanecem em suas orientações antiparalelas. No entanto, ao atingir um campo h^* , os spins se reorientam para uma configuração inclinada em relação ao campo, formando um ângulo θ com essa direção. À medida que a intensidade do campo aumenta, esse ângulo diminui progressivamente, até que o sistema atinja um estado totalmente alinhado ao campo como representado pela figura 3.7.

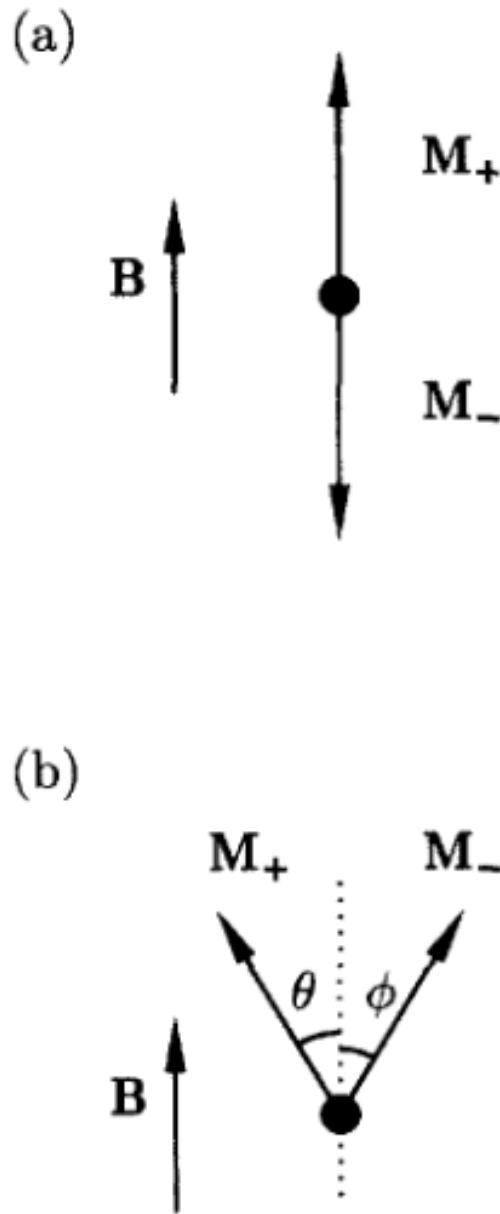


Figura 3.7: Spin-Flop. [48]

Quando a anisotropia magnética do material é elevada, a transição spin-flop pode não ocorrer. Nesse caso, a estrutura antiferromagnética persiste até que o campo seja suficientemente intenso para promover a inversão abrupta de uma das sub-redes em 180° , em um processo denominado spin-flip.

Essa transição, de caráter abrupto, está associada a um comportamento metamagnético induzido por campo. A diferença na resposta da magnetização pode ser observada na natureza da transição: enquanto no regime de spin-flop a reorientação ocorre de forma contínua, na transição spin-flip o sistema evolui diretamente da fase antiferromagnética

para o estado ferromagnético, como nas figuras 3.8 e 3.9 [48].

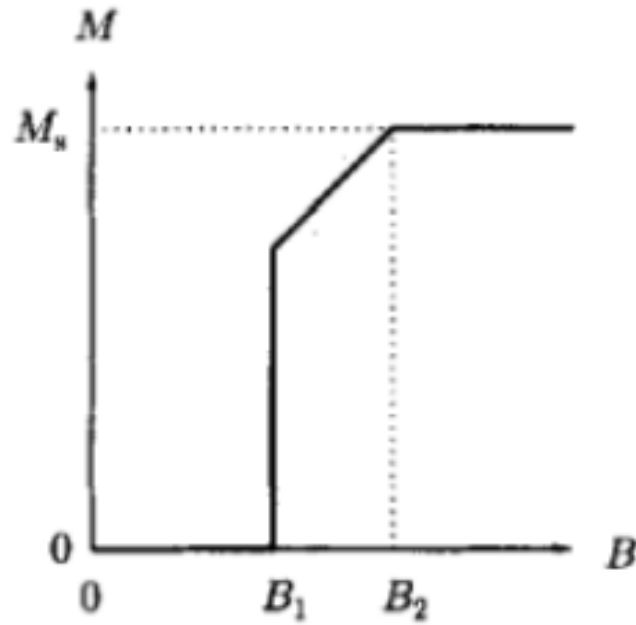


Figura 3.8: Transição spin-flop [48].

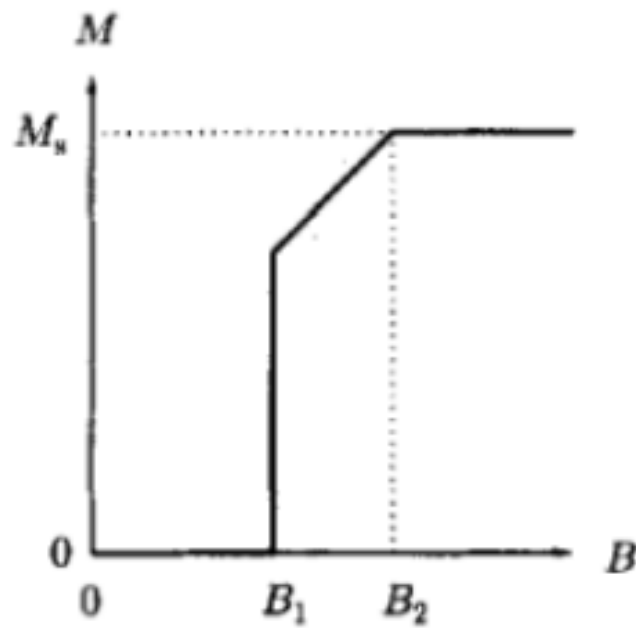


Figura 3.9: Transição spin-flip [48].

3.4 Ferrimagnetismo

De forma análoga ao ordenamento antiferromagnético, o ferrimagnetismo apresenta duas sub-redes com orientações opostas. Entretanto, as magnetizações das sub-redes não

apresentam a mesma magnitude (ver figura 3.10), de modo que não se cancelam completamente, resultando em uma magnetização líquida não nula. Como o campo molecular efetivo associado a cada sub-rede é distinto, as magnetizações espontâneas exibem dependências diferentes com a temperatura. Essa diferença pode ter origem em materiais que apresentam diferentes espécies atômicas ou ocupações distintas dos sítios cristalográficos na estrutura [46].

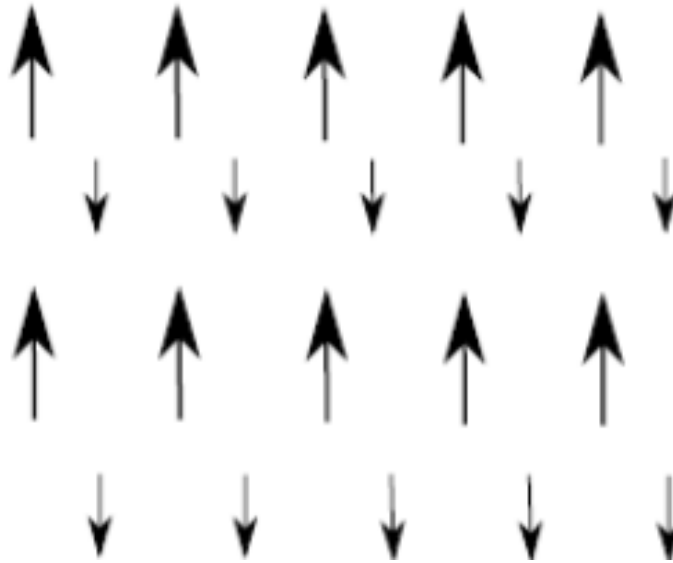


Figura 3.10: Representação esquemática ferrimagnetismo. [50]

A magnetização de rede apresenta comportamento complexo devido à diferente dependência com a temperatura. As sub-redes podem ser majoritariamente responsáveis pela magnetização em faixas mais baixas de temperatura e perder impacto em temperaturas mais altas. Nesses casos a magnetização pode-se tornar nula e até trocar de sinal, num ponto crítico conhecido como temperatura de compensação [48].

3.5 Teoria de Landau das Transições de Fase

A teoria de Landau para as transições de fases contínuas, proposta na década de 30, baseia-se na introdução do conceito do parâmetro de ordem e no estabelecimento de uma expansão da energia livre de Helmholtz [51, 52]. A teoria de Landau é um modelo simples para o estudo de uma transição de fase, proposto por Lev Landau o modelo, tomando a magnetização M , como parâmetro de ordem, escreve-se a energia livre como uma série de potências em M , assim como na equação 3.5 [48].

$$F(M) = F_0 + a(T)M^2 + bM^4, \quad (3.5)$$

sendo F_0 e b constantes, tomando b como positivo, para garantir a estabilidade do sistema, e $a(T)$ uma variável dependente da temperatura.

Diferente do potencial termodinâmico convencional, a equação (3.5) busca o valor de magnetização que minimiza a energia livre de Helmholtz a dada temperatura, como pode ser visto nas figuras 3.11.

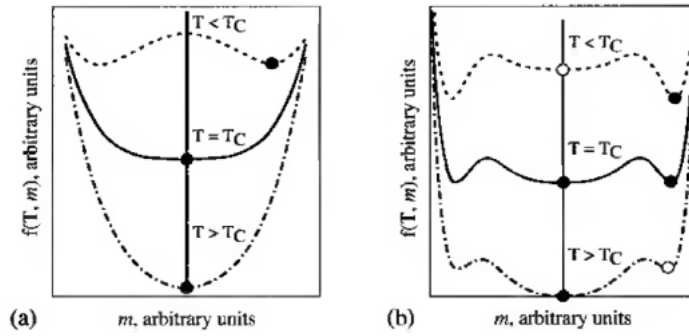


Figura 3.11: Curvas isotermas para transições de primeira (a) e segunda ordem (b). [46]

Nas vizinhanças da temperatura de transição T_C , a variável $a(T)$ é escrita como $a(T) = a_0(T - T_C)$, no qual a_0 é maior que zero. Para encontrar o estado fundamental do sistema busca-se minizar a energia livre do sistema. Na ausência de um campo externo, para obter o mínimo de energia, portanto deve-se analisar a primeira derivada da função 3.6 [46, 48].

$$2M[a_0(T - T_C) + 2bM^2] = 0. \quad (3.6)$$

Existem 3 soluções possíveis, sendo essas:

$$M = 0, \quad \text{ou} \quad M = \pm \left[\frac{a_0(T_C - T)}{2b} \right]^{1/2}. \quad (3.7)$$

Quando $T > T_C$, a segunda resposta não é válida pois seria necessário a raiz quadrada de um número negativo, nesse caso então o mínimo da energia livre é verdade no caso de $M = 0$. Já em $T < T_C$, a magnetização é diferente de zero e proporcional à $(T_C - T)^{1/2}$, assim como podemos demonstrado na figura 3.12 [48].

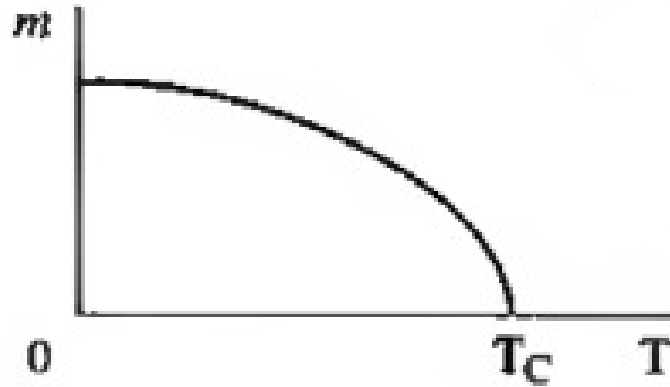


Figura 3.12: Variação da Magnetização pela temperatura em transições de segunda-fase. [46]

A teoria de Landau para as transições de fase pertence à classe das teorias de campo médio. Nessas teorias, todos os spins da rede cristalina sentem um mesmo campo de troca médio, gerado por seus vizinhos, sendo esse campo proporcional à magnetização. Trata-se de uma abordagem relativamente simples, capaz de reproduzir diversos resultados observados em sistemas reais. Entretanto, essa descrição apresenta limitações nas proximidades da temperatura crítica, pois despreza correlações e flutuações, que se tornam especialmente importantes nessa região. Desse modo, embora a teoria de campo médio forneça uma base útil para a compreensão das transições de fase, seus resultados devem ser analisados com cautela quando se considera o comportamento crítico do sistema. [48, 51].

A partir da equação 3.5, tomamos o campo externo H , a partir da relação 3.8

$$H = \frac{\partial F}{\partial M}. \quad (3.8)$$

Dessa forma:

$$H = 2a(T - T_C)M + 4bM^3. \quad (3.9)$$

Tomando a equação (3.8), é possível obter gráficos de Arrot [53]. Ao tentar definir grandezas como magnetização espontânea, temperatura crítica e susceptibilidade magnética experimentalmente em campos finitos, a medida é frequentemente imprecisa. Para tal, se reorganizam os dados parametrizando o gráfico $M \times H$, para $M^2 \times H$, dessa forma lineariza-se o gráfico e obtém-se informações úteis como. Para valores de T abaixo de T_C e quando $(a < 0)$, a interseção da reta com o eixo vertical é igual a magnetização espontânea M_S^2 . Quando $(T > T_C)(a > 0)$, não há magnetização espontânea e a interseção com

o eixo horizontal é igual o inverso da susceptibilidade $1/\chi$. A linha que cruza a origem corresponde a temperatura de Curie, como representado pela figura 3.13.

A partir da análise dos gráficos de Arrott, é possível inferir a ordem da transição de fase por meio do critério de Banerjee [54]. Segundo esse critério, transições de segunda ordem estão associadas a isothermas com inclinação positiva, o que corresponde a ($b > 0$) na expansão da energia livre. Por outro lado, a presença de inclinação negativa em alguma região das isothermas, associada a ($b < 0$), indica uma transição de primeira ordem. Esse comportamento pode ser observado, por exemplo, no composto $(La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3)$, apresentado na figura 3.14, enquanto um comportamento contínuo, característico de uma transição de segunda ordem, é observado para o composto $(TbCo_{2-x}Fe)$, apresentado na figura 3.15 [46, 55].

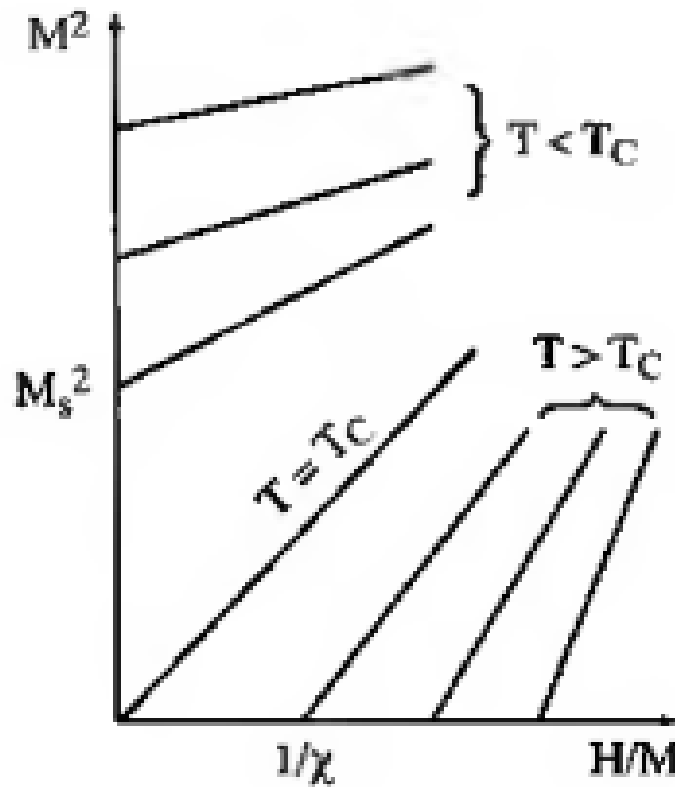


Figura 3.13: Representação esquemática de um gráfico de Arrott. [46]

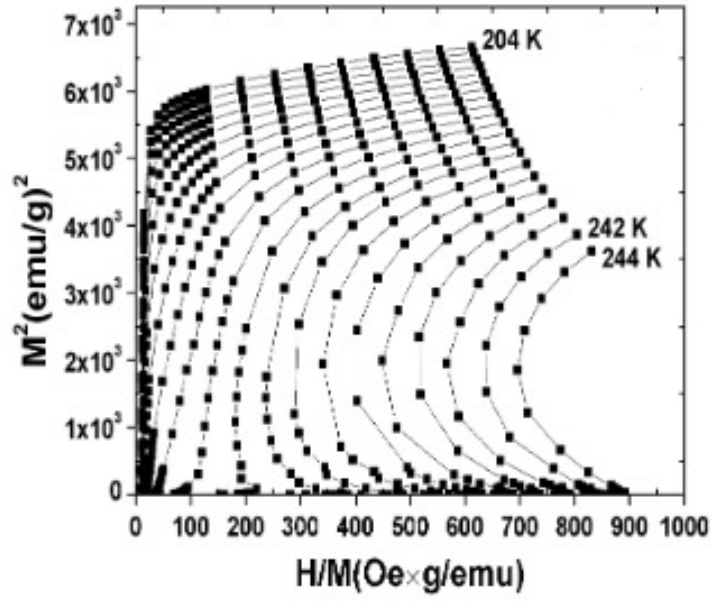


Figura 3.14: Gráfico de Arrot para o composto $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. [55]

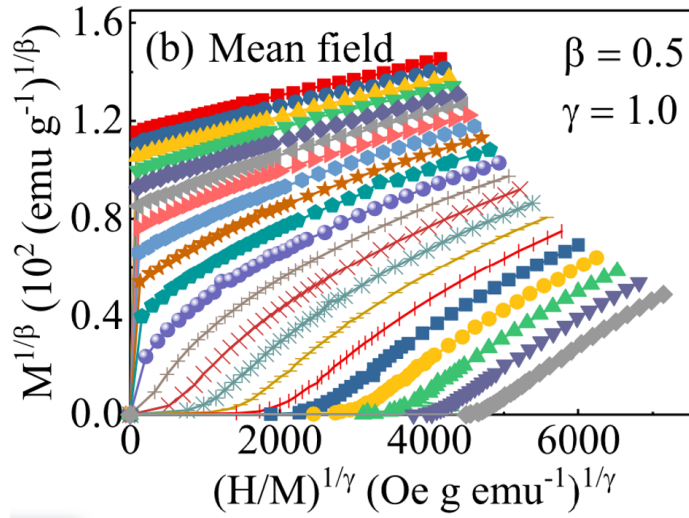


Figura 3.15: Gráfico de Arrot para o composto VI_2 . [56]

3.6 Teoria de Stoner do Magnetismo Itinerante

Em materiais magnéticos itinerantes, os elétrons da banda de condução de um metal movem-se livremente por todo o cristal. Nesses sistemas, a resposta magnética decorre da polarização dos próprios elétrons itinerantes, de modo que o aparecimento de uma magnetização espontânea deve ser analisado no contexto do magnetismo itinerante. Nessa abordagem, a estabilidade do estado paramagnético é determinada pela competição entre o custo em energia cinética associado à polarização de spin e o ganho em energia

de interação. Para verificar quando o estado paramagnético se torna instável e o sistema passa a favorecer um estado ferromagnético, utiliza-se o critério de Stoner [27].

Levando em consideração o princípio de exclusão de Pauli, elétrons que possuem spins de mesma orientação não podem ocupar o mesmo estado quântico. Como consequência, a probabilidade de encontrá-los na mesma região do espaço é muito baixa, enquanto elétrons com spins opostos possuem probabilidade não nula de ocupar a mesma região. Dessa forma, a energia de interação Coulombiana entre elétrons de spins opostos é maior. Em um sistema itinerante, isso pode tornar energeticamente favorável o desdobramento espontâneo das bandas em sub-bandas de spin up e spin down, ou seja, ocorre uma redistribuição das ocupações eletrônicas entre as sub-bandas de spin $\uparrow$ e $\downarrow$, buscando diminuir a interação de repulsão diminuindo a energia do sistema, como visto pela figura 3.16. Porém, esses spins reorientados ocupam níveis mais altos de energia, o que causa novamente o aumento da energia do sistema. Logo, a competição entre a energia de interação repulsiva e o custo cinético competem entre si, sendo que o ferromagnetismo itinerante se torna espontâneo quando o critério de Stoner é respeitado [46].

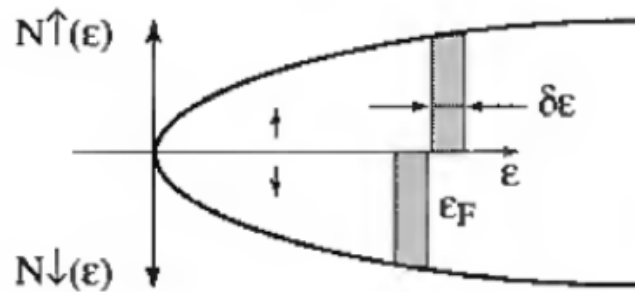


Figura 3.16: Densidade de estados para elétrons com spins $\uparrow$ e $\downarrow$ [46].

Na teoria do campo molecular, os spins sentem um campo médio de troca λM produzido por seus vizinhos. Em um metal, esse campo molecular pode polarizar o gás de elétrons, gerando uma magnetização M , que por sua vez reforça o próprio campo molecular. Para analisar de forma mais rigorosa se esse mecanismo pode levar ao ferromagnetismo espontâneo, considera-se o desdobramento espontâneo das bandas eletrônicas, conforme ilustrado na figura 3.16. Nesse processo, um pequeno número de elétrons é transferido da banda de spin down para a banda de spin up. O número de elétrons deslocados é dado por $g(E_F)\delta E/2$, enquanto a variação média de energia por elétron é δE [48].

Neste caso, a variação total da energia cinética é dada pelo produto entre o número

de elétrons deslocados e o aumento médio de energia por elétron:

$$\Delta E_K = \left(\frac{g(E_F)\delta E}{2} \right) \times \delta E, \quad (3.10)$$

ou, equivalentemente,

$$\Delta E_K = \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2. \quad (3.11)$$

A densidade de spins up e down são:

$$n_{\uparrow} = \frac{1}{2}(n + g(E_F)\delta E); \quad (3.12)$$

$$n_{\downarrow} = \frac{1}{2}(n - g(E_F)\delta E). \quad (3.13)$$

A magnetização é dada pela diferença entre a densidade de spins-up e spins-down:

$$M = \mu_B(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}). \quad (3.14)$$

A energia do momento magnético sob ação de um campo é dada por:

$$E = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} \quad (3.15)$$

Ao aumentar a magnetização do sistema infinitesimalmente a variação da energial potencial de interação é dada por:

$$dE = -\mu_0 H_{mol}(M')dM' \quad (3.16)$$

Na aproximação de campo molecular de Weiss, o efeito médio da interação de troca entre os elétrons é representado por um campo interno proporcional à magnetização:

$$H_{mol} = \lambda M, \quad (3.17)$$

em que λ é a constante de campo molecular. Durante a polarização do sistema, a variação infinitesimal da magnetização produz uma variação da energia de interação dada por:

$$dE = -\mu_0 \lambda M' dM' \quad (3.18)$$

Assumindo o momento magnético dos elétrons como: $(1\mu_B)$. A energia potencial de interação:

$$\Delta E_{PE} = - \int_0^M \mu_0 (\lambda M') dM'. \quad (3.19)$$

$$\Delta E_{PE} = -\frac{1}{2}\mu_0 \lambda M^2. \quad (3.20)$$

$$\Delta E_{PE} = -\frac{1}{2}\mu_0 \mu_B^2 \lambda (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})^2. \quad (3.21)$$

Definindo o parâmetro efetivo de interação como $U = \mu_0 \mu_B^2 \lambda$, reescrevemos a equação 3.21, como:

$$\Delta E_{PE} = -\frac{1}{2}U(g(E_F)\delta E)^2. \quad (3.22)$$

Portanto, o ferromagnetismo espontâneo só é possível, quando a variação de energia do sistema $[\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_{PE}]$ é menor que zero ($\Delta E < 0$).

$$\Delta E = \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2(1 - Ug(E_F)). \quad (3.23)$$

O que implica no critério de Stoner dado por:

$$Ug(E_F) \geq 1. \quad (3.24)$$

Quando $\Delta E > 0$ o mínimo de energia acontece quando $M = 0$, ou seja, a magnetização é nula [48, 49].

3.7 Metamagnetismo Itinerante

Conforme discutido na seção anterior, a teoria de Stoner descreve a possibilidade de surgimento do magnetismo itinerante a partir da polarização dos elétrons de banda. Já o metamagnetismo itinerante corresponde a um caso mais específico, no qual a aplicação de um campo magnético externo pode induzir uma mudança abrupta entre um estado fracamente magnetizado e um estado fortemente magnetizado. Diferentemente das transições metamagnéticas observadas em antiferromagnetos de momentos localizados, como as transições do tipo spin-flop e spin-flip, o metamagnetismo itinerante não está associado apenas à reorientação de momentos magnéticos preexistentes, mas à alteração da polarização dos próprios elétrons itinerantes.

Esse comportamento é observado em sistemas próximos de uma instabilidade ferromagnética, nos quais pequenas variações do campo magnético podem modificar significativamente a ocupação das sub-bandas de spin. Compostos como YCo_2 , $LuCo_2$ e materiais da família RCO_2 constituem exemplos importantes desse fenômeno, pois apresentam transições induzidas por campo entre estados de baixo e alto momento magnético, como ilustrado nas Figuras 3.17 e 3.18 [44, 57, 58].

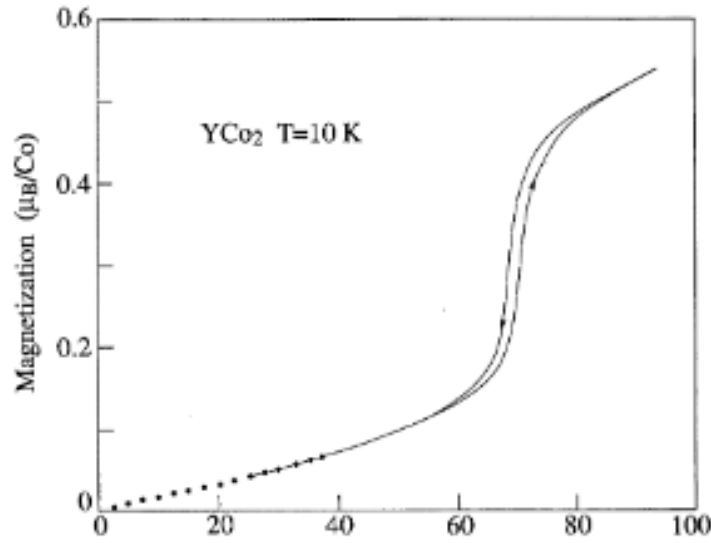


Figura 3.17: Curvas de magnetização para o composto YCo_2 . [44]

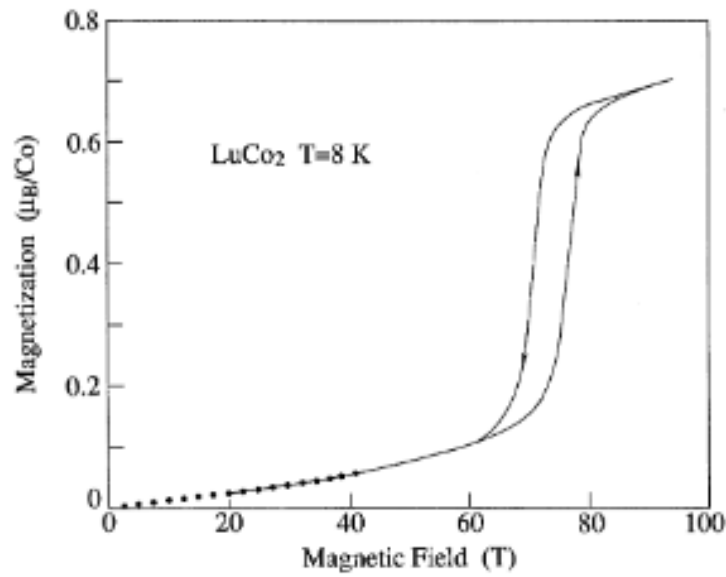


Figura 3.18: Curvas de magnetização para o composto $LuCo_2$. [44]

A possibilidade desse comportamento foi proposta por Wohlfarth e Rhodes [59], no contexto do metamagnetismo eletrônico coletivo. Tendo como base a física do magnetismo itinerante, a transição metamagnética induzida por campo pode ser descrita fenomenologicamente pela teoria de Wohlfarth–Rhodes–Shimizu (WRS). Nessa abordagem, a ocorrência da transição é analisada a partir da expansão da energia livre em função da magnetização, permitindo estabelecer condições para a existência de estados de baixa e alta magnetização e para a ocorrência de uma descontinuidade em $M(H)$.

Materiais que exibem transições metamagnéticas são de grande interesse científico

e tecnológico no contexto do efeito magnetocalórico, uma vez que transições de primeira ordem em compostos do tipo RCO_2 estão frequentemente associadas a respostas magnetocalóricas intensas [10, 11, 57, 60].

Inicialmente, Wohlfarth e Rhodes [59] definiram, a partir da expansão da energia livre do sistema, o campo h^* necessário para a ocorrência de uma transição metamagnética do estado paramagnético para o ferromagnético. Posteriormente, empregando o mesmo procedimento, Wohlfarth estimou esse campo para uma série de materiais, como YCo_2 , Pd e $TiBe_2$. No entanto, quando essas previsões foram confrontadas com resultados experimentais, não se observaram evidências de transição metamagnética, mesmo sob campos superiores aos valores anteriormente estimados. Diante disso, Shimizu [61] mostrou que as condições propostas por Wohlfarth-Rhodes não eram suficientes para estabelecer a existência de uma transição MM.

Com base na teoria fenomenológica de Landau, Shimizu propôs a expansão da energia livre até termos de sexta ordem, permitindo determinar as condições necessárias para uma transição MM [61]. Na teoria de Wohlfarth-Rhodes-Shimizu, a parte magnética da energia livre ΔF do sistema em função da magnetização é dada por [44, 62]:

$$\Delta F(M) = \frac{1}{2}aM^2 + \frac{1}{4}bM^4 + \frac{1}{6}cM^6, \quad (3.25)$$

onde a , b e c são os coeficientes da expansão de Landau.

Sob as condições $a > 0$, $b < 0$, $c > 0$ e $ac/b^2 < 1/4$, a energia livre descrita pela Eq. (3.25) apresenta dois mínimos, localizados em $M = 0$ e $M = M_0$, com um máximo entre eles, conforme mostrado na Figura 3.19 [61].

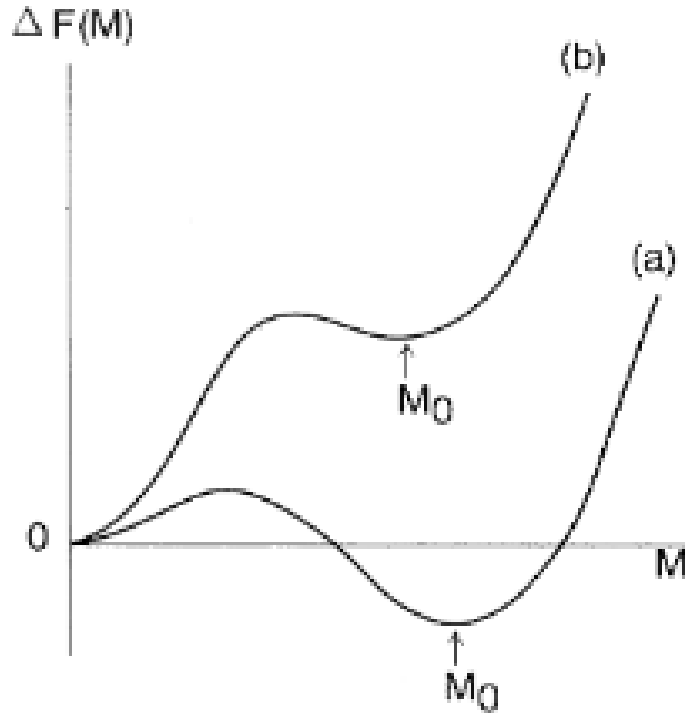


Figura 3.19: Curvas da energia livre magnética, onde (a) $ac/b^2 < 3/16$ e (b) $1/4 > ac/b^2 > 3/16$. [63]

No caso da curva (a) da Figura 3.19, o estado ferromagnético é favorecido em $M = M_0$. Já na curva (b), o estado em $M = M_0$ é metaestável. Entretanto, esse estado pode ser estabilizado pela aplicação de um campo magnético externo, de modo que a transição MM do estado paramagnético para o ferromagnético ocorre em um campo h^* [63].

A partir da Eq. (3.25), obtêm-se as condições para o aparecimento de uma transição MM. Substituindo o parâmetro de ordem M^2 por y , a fim de reduzir a ordem dos termos envolvidos, reescreve-se a Eq. (3.25) como:

$$\Delta F(M) = \frac{1}{2}ay + \frac{1}{4}by^2 + \frac{1}{6}cy^3. \quad (3.26)$$

Evidenciando o parâmetro y , obtém-se:

$$\Delta F(M) = y \left(\frac{1}{2}a + \frac{1}{4}by + \frac{1}{6}cy^2 \right). \quad (3.27)$$

A partir da Eq. 3.27, extraem-se as possíveis soluções:

$$y = 0 \rightarrow M = 0, \quad (3.28)$$

ou, resolvendo a equação de segundo grau:

$$y = M_{\pm}^2 = \frac{1}{4a} \left(-b \pm \sqrt{b^2 \pm \frac{16}{3}ac} \right). \quad (3.29)$$

Quando o termo dentro da raiz $(b^2 - \frac{16}{3}ac)$ for menor que zero, não há soluções reais. Portanto:

$$b^2 - \frac{16}{3}ac < 0. \quad (3.30)$$

Reescrevendo a Eq. 3.30, obtém-se:

$$\frac{ac}{b^2} > \frac{3}{16}. \quad (3.31)$$

Portanto, o limite inferior para uma transição metamagnética é dado pela Eq. (3.31).

Uma transição metamagnética de primeira ordem é caracterizada por uma descontinuidade na magnetização induzida pela aplicação de um campo externo. Para que isso ocorra, a função entre M e H não pode apresentar comportamento monótono, exigindo a presença de descontinuidades. A monotonicidade de uma função é avaliada a partir de sua derivada. Dessa forma:

$$H \equiv \left(\frac{\Delta F(M)}{dM} \right)_T = aM + bM^3 + cM^5. \quad (3.32)$$

Derivando H em relação a M e Tomando $x \equiv M^2$, obtém-se:

$$a + 3bx + 5cx^2 = 0. \quad (3.33)$$

Resolvendo a equação de segundo grau:

$$x = \frac{-3b \pm \sqrt{(3b)^2 - 4(5c)a}}{2(5c)}. \quad (3.34)$$

O intervalo em que existem soluções reais é:

$$(3b)^2 - 4(5c)a > 0. \quad (3.35)$$

Reorganizando, obtém-se:

$$\frac{ac}{b^2} < \frac{9}{20}. \quad (3.36)$$

Dessa forma, reunindo os limites estabelecidos anteriormente, o critério de Shimizu para a ocorrência de uma transição metamagnética itinerante de primeira ordem pode ser expresso pela relação 3.37 [44, 53, 61, 64]:

$$\frac{3}{16} < \frac{ac}{b^2} < \frac{9}{20}. \quad (3.37)$$

A partir dessa relação e da análise gráfica das curvas $F \times M$ e $M \times H$, apresentadas nas Figuras 3.20 e 3.21, é possível determinar as fases magnéticas envolvidas e a ordem da transição durante o processo de reordenamento magnético.

Analisando as Figuras 3.20 e 3.21, observa-se que, em campo $H = 0$, existe apenas um mínimo estável em $M = 0$, o que caracteriza uma fase paramagnética. À medida que o campo aumenta até um campo h^* , o sistema passa a apresentar um mínimo de baixa magnetização, seguido por um máximo e outro mínimo local de alta magnetização. Nesse campo h^* , ocorre a mudança abrupta entre os mínimos da energia livre, caracterizando uma transição metamagnética de primeira ordem, acompanhada de histerese [61].

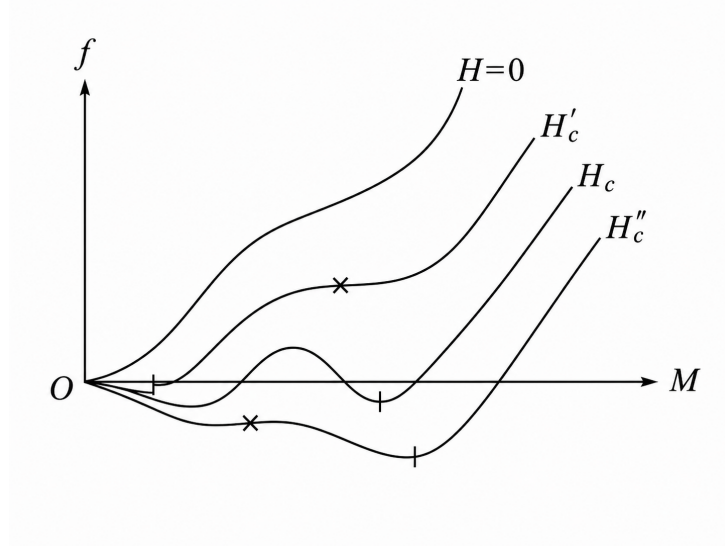


Figura 3.20: Dependência da energia livre F em relação à magnetização. [61]

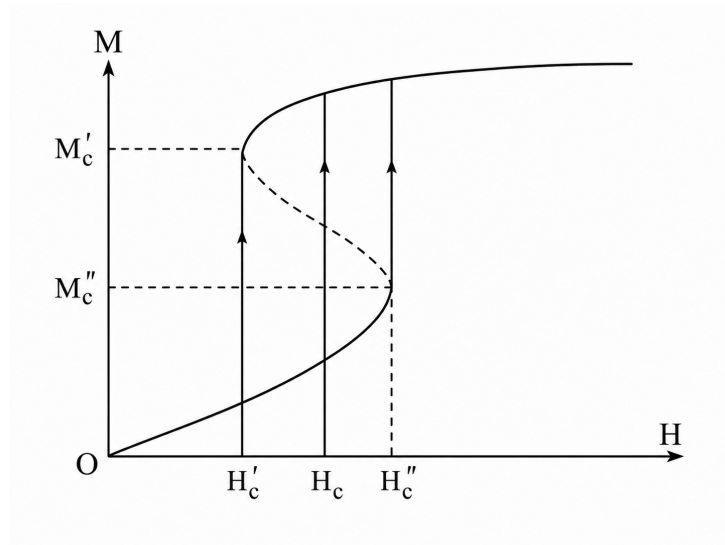


Figura 3.21: Dependência da magnetização em relação ao campo externo. [61]

Modelos Microscópicos

4.1 Modelo de Heisenberg

As interações responsáveis pelo ferromagnetismo foram inicialmente tratadas por Weiss (1906) por meio da hipótese do campo molecular, segundo a qual cada átomo do cristal estaria submetido a uma força orientadora produzida pelos demais átomos. Entretanto, a origem desse campo molecular não era claramente estabelecida no âmbito da física clássica. Nesse contexto, Heisenberg, em 1928, propôs uma interpretação quântica para o problema, fundamentada na interação coulombiana entre os elétrons e no princípio de exclusão de Pauli. No método adotado por Heisenberg, considera-se que cada elétron pertence inicialmente ao seu próprio átomo e, em seguida, introduz-se o efeito de troca entre elétrons de átomos vizinhos. Como essa interação de troca pode favorecer configurações de spins paralelos, o estado ferromagnético pode tornar-se energeticamente mais favorável. Em formulações posteriores, isso é representado por um Hamiltoniano do tipo $H = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$, no qual, para $J > 0$, o alinhamento paralelo dos spins minimiza a energia. Como consequência, pode surgir magnetização espontânea. Já no caso de $J < 0$, a interação de troca favorece o alinhamento antiparalelo entre spins de sítios vizinhos. Conforme proposto por Louis Néel, esse tipo de acoplamento pode dar origem a ordenamentos antiferromagnéticos ou ferrimagnéticos, a depender da estrutura da rede cristalina e da equivalência, ou não, entre as sub-redes magnéticas [65, 66].

Em uma rede cristalina, o Hamiltoniano do modelo de Heisenberg pode ser generalizado como uma somatória sobre os pares de átomos da rede, localizados nos sítios i e j [66]:

$$\mathcal{H}_H = - \sum_{i>j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j, \quad (4.1)$$

em que J_{ij} é a constante de troca associada ao par de sítios i e j , enquanto S_i e S_j são os operadores de spin localizado nesses sítios, respectivamente.

Assumindo que a interação de troca ocorre apenas entre primeiros vizinhos, o Hamiltoniano pode ser reescrito como

$$\mathcal{H}_H = -J \sum_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j, \quad (4.2)$$

onde $(\sum_{i,j})$ indica uma soma sobre pares de primeiros vizinhos, contados uma única vez.

A partir da aproximação de campo médio, analisamos o termo de troca do modelo de Heisenberg, que media o acoplamento entre momentos magnéticos localizados em diferentes sítios da rede:

Numa aproximação de campo médio, escrevemos os operadores de spin dos sítios i e j em termos de suas médias térmicas, $\langle \mathbf{S}_i \rangle$ e $\langle \mathbf{S}_j \rangle$, e das flutuações em torno desses valores médios:

$$\hat{\mathbf{S}}_i = \langle \mathbf{S}_i \rangle + \left(\hat{\mathbf{S}}_i - \langle \mathbf{S}_i \rangle \right), \quad (4.3)$$

$$\hat{\mathbf{S}}_j = \langle \mathbf{S}_j \rangle + \left(\hat{\mathbf{S}}_j - \langle \mathbf{S}_j \rangle \right). \quad (4.4)$$

Definindo os termos de flutuação como

$$\delta \hat{\mathbf{S}}_i = \hat{\mathbf{S}}_i - \langle \mathbf{S}_i \rangle, \quad (4.5)$$

$$\delta \hat{\mathbf{S}}_j = \hat{\mathbf{S}}_j - \langle \mathbf{S}_j \rangle, \quad (4.6)$$

podemos escrever,

$$\hat{\mathbf{S}}_i = \langle \mathbf{S}_i \rangle + \delta \hat{\mathbf{S}}_i, \quad (4.7)$$

$$\hat{\mathbf{S}}_j = \langle \mathbf{S}_j \rangle + \delta \hat{\mathbf{S}}_j. \quad (4.8)$$

Substituindo essas decomposições no produto de troca, obtemos

$$\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j = \left(\langle \mathbf{S}_i \rangle + \delta \hat{\mathbf{S}}_i \right) \cdot \left(\langle \mathbf{S}_j \rangle + \delta \hat{\mathbf{S}}_j \right). \quad (4.9)$$

Expandindo o produto escalar,

$$\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j = \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle + \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \delta \hat{\mathbf{S}}_j + \delta \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle + \delta \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \delta \hat{\mathbf{S}}_j. \quad (4.10)$$

A aproximação de campo médio consiste em desprezar o termo de segunda ordem nas

flutuações,

$$\delta\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \delta\hat{\mathbf{S}}_j \simeq 0. \quad (4.11)$$

Assim,

$$\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \simeq \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle + \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \delta\hat{\mathbf{S}}_j + \delta\mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle. \quad (4.12)$$

Usando novamente as definições das flutuações das equações 4.5 e 4.6, obtém-se:

$$\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \simeq \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \hat{\mathbf{S}}_j + \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle - \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle. \quad (4.13)$$

Como o campo magnético externo define a direção (z), consideramos o ordenamento magnético ao longo desse eixo. Portanto, a aproximação anterior pode ser aplicada às componentes longitudinais dos operadores de spin:

$$\hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \simeq \langle S_i^z \rangle \hat{S}_j^z + \hat{S}_i^z \langle S_j^z \rangle - \langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle. \quad (4.14)$$

4.2 Modelo das ligações fortes

O principal mecanismo de troca em metais ferromagnéticos e antiferromagnéticos envolve a sobreposição dos orbitais atômicos parcialmente localizados de átomos vizinhos [67].

A aproximação de ligação forte se aplica àqueles elétrons que ocupam camadas atômicas internas, e que no sólido mantém caráter localizado, como no caso dos elétrons da camada 3d do Ferro (Fe) [49].

Quando separados por grandes distâncias, os átomos são considerados não interagentes como ilustrado na figura 4.1a. Porém na formação de um cristal, esses átomos se aproximam e as funções de onda se sobrepõem. A sobreposição dá origem a duas combinações lineares, uma combinação em fase onde $\Psi_A + \Psi_B$ e uma combinação fora de fase onde $\Psi_A - \Psi_B$ como na figura 4.1b.

Essas combinações correspondem, respectivamente, aos estados ligante e antiligante. Na combinação linear em fase, elétron passa a sentir simultaneamente a atração dos dois prótons, reduzindo a energia do sistema e caracterizando um estado ligante Fig. (4.1b). Já na combinação fora de fase, as funções de onda se cancelam na região entre os átomos, formando um nó e anulando a densidade de probabilidade nessa região, como representado esquematicamente pela figura 4.1c.

À medida que átomos livres são aproximados, a interação coulombiana entre os núcleos atômicos e o elétron divide os níveis de energia, espalhando-os em bandas. Cada

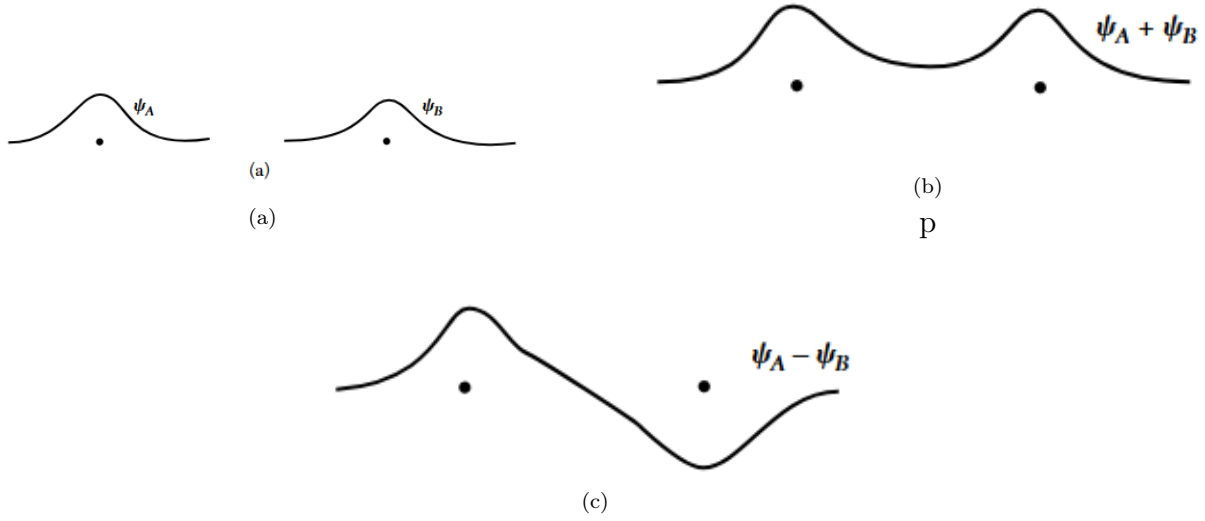


Figura 4.1: (a) Funções de onda atômicas para átomos separados. (b) Combinação em fase, $\psi_A + \psi_B$, correspondente ao estado ligante. (c) Combinação fora de fase, $\psi_A - \psi_B$, correspondente ao estado antiligante [67].

estado associado a um determinado número quântico do átomo livre se espalha no cristal em uma banda de energias [67].

Definindo $\phi(r)$ como um autoestado normalizado e não degenerado como um estado s , de autoenergia E_0 . Para um elétron próximo ao ponto de rede R , a função de onda é dada como [49]:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} C_{k,\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.15)$$

Para satisfazer o teorema de Bloch e normalizar a função:

$$C_{k,\mathbf{R}} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad (4.16)$$

onde N é o número de sítios na rede. A função de onda do elétron no cristal é dada então por:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.17)$$

Encontramos o valor esperado do Hamiltoniano, através da equação [67]:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \langle \psi_k | \mathcal{H} | \psi_k \rangle. \quad (4.18)$$

Substituindo a equação 4.17 na equação 4.18, obtém-se:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \int d^3r \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right) H \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \right). \quad (4.19)$$

Definindo $H_{R,R'}$ como:

$$H_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} = \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \rangle. \quad (4.20)$$

Dessa forma, substituindo a equação (4.20) na equação (4.19), chegamos a:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \left(\frac{1}{N} \right) \sum_R \sum_{R'} H_{R,R'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})}, \quad (4.21)$$

se $\delta = (R - R')$:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_R \sum_{\delta} e^{i(\mathbf{k} \cdot \delta)} H_{0,\delta}. \quad (4.22)$$

Substituindo:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left(N \sum_{\delta} e^{i(\mathbf{k} \cdot \delta)} H_{0,\delta} \right). \quad (4.23)$$

Por conveniência, define-se a integral de hopping t_{ij} a partir dos elementos de matriz fora da diagonal do Hamiltoniano:

$$t_{ij} = -H_{ij}, \quad (4.24)$$

sendo na aproximação de primeiros vizinhos:

$$t_{ij} = \begin{cases} t & \text{se } i \text{ e } j \text{ forem primeiros vizinhos(a),} \\ 0, & \text{caso contrário(b).} \end{cases} \quad (4.25)$$

Portanto, através das equações (4.24), (4.25) e (4.23) a relação de dispersão ε é finalmente:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = - \sum_{ij} t_{ij} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \quad (4.26)$$

O hamiltoniano do modelo das ligações fortes é dado por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}. \quad (4.27)$$

onde σ representa a orientação do spin do sítio i ou j .

4.3 Modelo de Hubbard

A partir do movimento dos elétrons pela rede, descrito pelo modelo de ligações fortes discutido na seção 4.2, pode-se introduzir o modelo de Hubbard ao incluir a repulsão Coulombiana local entre elétrons no mesmo sítio. O comportamento metálico ocorre porque os elétrons tendem a reduzir sua energia cinética ao se deslocalizarem ao longo de todo o cristal. No modelo de ligações fortes, essa deslocalização é descrita pelo termo de hopping, associado à amplitude de salto dos elétrons entre sítios da rede cristalina.

Entretanto, em alguns sistemas, a energia Coulombiana local, isto é, o custo energético de colocar dois elétrons no mesmo sítio, torna-se suficientemente elevada para restringir o movimento eletrônico [48].

O hamiltoniano que descreve este modelo é dado por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i \hat{N}_i^\uparrow \hat{N}_i^\downarrow, \quad (4.28)$$

sendo o primeiro termo associado à energia do termo de hopping visto na seção anterior, e o segundo ao custo energético associado à dupla ocupação de elétrons no mesmo sítio, sendo U a energia de repulsão Coulombiana local. O operador número é dado por

$$\hat{N}_i^\sigma = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (4.29)$$

e representa a ocupação eletrônica com spin σ no sítio i .

Nesse regime, os elétrons não podem mais ser tratados como partículas livres ou independentes, pois as correlações eletrônicas passam a desempenhar um papel essencial. Essas correlações estão associadas ao fato de que a dupla ocupação de um sítio se torna energeticamente desfavorável devido à repulsão Coulombiana local. Assim, o modelo de Hubbard descreve a competição entre a tendência à deslocalização eletrônica, parametrizada pelo hopping ou pela largura de banda (W), e a tendência à localização, parametrizada pela energia de interação local U .

A competição entre a tendência metálica e os efeitos de correlação eletrônica pode ser expressa pela razão entre a energia Coulombiana local U e a largura de banda eletrônica W . Quando ($U/W < 1$), a energia cinética domina a repulsão local, favorecendo o comportamento metálico. Por outro lado, quando ($U/W > 1$), os elétrons tendem a permanecer localizados evitando a dupla ocupação [66].

A partir do modelo de Hubbard, essa mesma competição pode ser interpretada de maneira microscópica, uma vez que a disputa ocorre entre a energia cinética associada ao hopping e o custo energético da repulsão Coulombiana local U , responsável por penalizar a dupla ocupação de um mesmo sítio.

No modelo de Hubbard, a energia de interação local é dada por

$$U \hat{N}_i^\uparrow \hat{N}_i^\downarrow, \quad (4.30)$$

onde $\hat{N}_i^\uparrow$ e $\hat{N}_i^\downarrow$ representam, respectivamente, os operadores número de elétrons com spin up e spin down no sítio i .

Os valores médios são dados por:

$$n_i^\sigma = \langle \hat{N}_i^\sigma \rangle, \quad (4.31)$$

em que n_i^σ representa a ocupação média de elétrons com spin σ no sítio i .

De modo análogo ao procedimento realizado no modelo de Heisenberg, podemos escrever os operadores número como a soma entre seus valores médios e as flutuações em torno desses valores:

$$\hat{N}_i^\uparrow = n_i^\uparrow + \delta \hat{N}_i^\uparrow; \quad (4.32)$$

$$\hat{N}_i^\downarrow = n_i^\downarrow + \delta \hat{N}_i^\downarrow. \quad (4.33)$$

Substituindo essas expressões no produto $(\hat{N}_i^\uparrow \hat{N}_i^\downarrow)$, obtém-se

$$\hat{N}_i^\uparrow \hat{N}_i^\downarrow = n_i^\uparrow n_i^\downarrow + n_i^\uparrow \delta \hat{N}_i^\downarrow + n_i^\downarrow \delta \hat{N}_i^\uparrow + \delta \hat{N}_i^\uparrow \delta \hat{N}_i^\downarrow. \quad (4.34)$$

Na aproximação de campo médio, despreza-se o termo de segunda ordem nas flutuações,

$$\delta \hat{N}_i^\uparrow \delta \hat{N}_i^\downarrow \simeq 0. \quad (4.35)$$

Dessa forma, o produto entre operadores pode ser aproximado por

$$\hat{N}_i^\uparrow \hat{N}_i^\downarrow \simeq \hat{N}_i^\uparrow n_i^\downarrow + n_i^\uparrow \hat{N}_i^\downarrow - n_i^\uparrow n_i^\downarrow. \quad (4.36)$$

Portanto, a aproximação de campo médio transforma a repulsão Coulombiana local em um potencial efetivo dependente das ocupações médias de spin. Esse termo penaliza a dupla ocupação, mas também contém uma contribuição dependente da polarização de spin. Para evidenciar essa conexão com a teoria de Stoner, define-se a ocupação total local média

$$n_i = n_i^\uparrow + n_i^\downarrow, \quad (4.37)$$

e a polarização de spin local média

$$m_i = n_i^\uparrow - n_i^\downarrow. \quad (4.38)$$

Reescrevendo os termos que representam os números médios de elétrons spin up e spin down em função da ocupação total e da polarização de spin local, obtém-se:

$$n_i^\uparrow = \frac{n_i + m_i}{2}; \quad (4.39a)$$

$$n_i^\downarrow = \frac{n_i - m_i}{2}. \quad (4.39b)$$

Substituindo as equações (4.39a) e (4.39b) na energia média de interação local, obtém-se

$$Un_i^\uparrow n_i^\downarrow = \frac{U}{4}n_i^2 - \frac{U}{4}m_i^2. \quad (4.40)$$

Por fim, substituindo a equação (4.38) em (4.40), tem-se

$$Un_i^\uparrow n_i^\downarrow = \frac{U}{4}n_i^2 - \frac{U}{4}(n_i^\uparrow - n_i^\downarrow)^2. \quad (4.41)$$

O primeiro termo da equação (4.41) depende apenas da ocupação total média do sítio. Já o segundo termo depende da diferença entre as populações médias de spin up e spin down, isto é, da polarização de spin local. Como essa contribuição aparece com sinal negativo, a energia média é reduzida quando existe uma diferença entre $n_i^\uparrow$ e $n_i^\downarrow$, favorecendo a formação de uma polarização magnética local.

Dessa forma, a parte dependente do spin da interação Coulombiana local do modelo de Hubbard possui a mesma estrutura física do termo de interação utilizado na teoria de Stoner. Portanto, em uma aproximação de campo médio, o parâmetro de interação que aparece no critério de Stoner pode ser associado à repulsão Coulombiana local do modelo de Hubbard $U_{(Stoner)} \approx U_{(Hubbard)}$. Essa conexão permite interpretar o critério de Stoner, discutido na seção 3.6, como uma descrição efetiva da tendência à polarização de spin produzida pela interação local U .

Quando o critério de Stoner é satisfeito, o estado paramagnético torna-se instável devido à formação de uma magnetização espontânea. A magnetização depende das ocupações médias $n_i^\uparrow$ e $n_i^\downarrow$, que por sua vez dependem da separação energética produzida pela própria magnetização. Portanto, para temperaturas finitas, a polarização $m_i(T)$ deve ser determinada de forma autoconsistente, levando em conta a distribuição de Fermi-Dirac.

Esse comportamento pode ser representado, na teoria de Stoner, por meio do deslocamento rígido das densidades de estados associadas aos elétrons com spin up e spin down. No estado não magnético, as duas sub-bandas possuem a mesma ocupação média. Quando o critério de Stoner é satisfeito, uma solução polarizada torna-se possível, de modo que as ocupações passam a ser diferentes e surge uma magnetização espontânea, como ilustrado nas figuras 4.2 e 4.3.

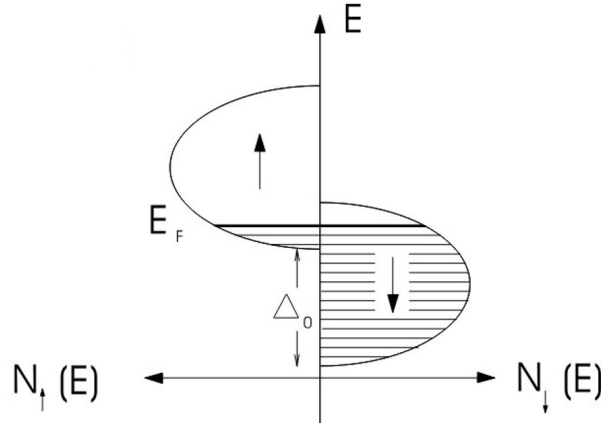


Figura 4.2: Polarização parical da banda de spin [68].

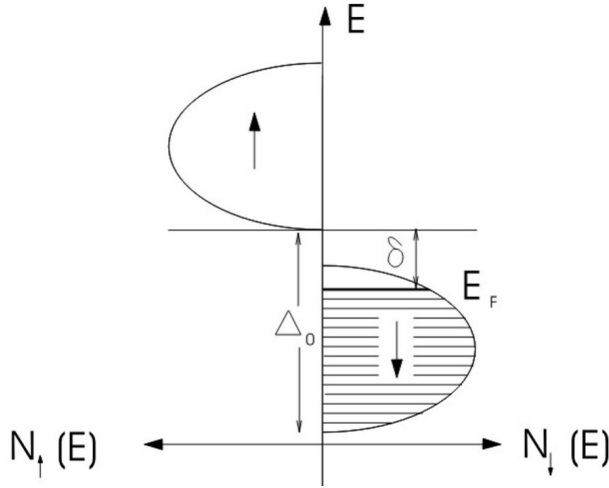


Figura 4.3: Polarização total da banda de spin [68].

4.4 Modelo da rede de Kondo

O modelo de troca s-d descreve sistemas nos quais elétrons itinerantes de uma banda de condução interagem localmente com momentos magnéticos localizados associados a uma camada d incompleta. Quando os momentos localizados têm origem em elétrons da camada 4f, como ocorre em diversos compostos contendo elementos de terras raras, a mesma formulação é usualmente denominada modelo de troca s-f.

Quando essa interação de troca favorece o alinhamento paralelo entre o spin do elétron itinerante e o momento localizado, o modelo s-d ou s-f está relacionado ao modelo da dupla troca. Embora sejam empregados na descrição de diferentes sistemas físicos, esses modelos possuem uma estrutura formal equivalente à do modelo da rede de Kondo.

A análise da estrutura cristalina e das propriedades magnéticas dos metais de transição pode ser estabelecida, conforme proposto por Zener [69], com base em três

princípios fundamentais. O primeiro está associado à regra de Hund em conjunto com a regra de exclusão de Pauli. Nesse caso, a configuração de menor energia de uma camada d incompleta é aquela em que o spin eletrônico resultante é máximo, isto é, em que os elétrons desemparelhados tendem a possuir spins paralelos. Fisicamente, isso ocorre porque elétrons com spins paralelos evitam maior proximidade espacial, reduzindo a repulsão coulombiana média.

O segundo estabelece que a interação direta entre camadas d de átomos vizinhos tende a favorecer uma configuração antiferromagnética dos momentos de spin. Por outro lado, o terceiro princípio leva em conta o acoplamento entre os spins das camadas d incompletas e os spins dos elétrons da banda de condução. Essa interação pode tornar-se dominante em relação à interação antiferromagnética entre as camadas d , viabilizando, assim, o surgimento de uma fase ferromagnética.

Ainda segundo Zener [69], as propriedades magnéticas dos metais de transição são governadas pela competição entre a tendência antiferromagnética da interação entre a camada d , do acoplamento dos elétrons de condução e dos momentos localizados da camada d , e o custo de energia cinética dos elétrons de condução.

Apesar de fornecer uma primeira base fenomenológica para a interação $s - d$, a teoria de Zener [69] não abrange o antiferromagnetismo nem as excitações de ondas de spin.

O modelo pode ser obtido a partir do Hamiltoniano geral proposto por Kasuya [70]:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_n \sum_i v_0(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|) + \sum_{i>j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (4.42)$$

no qual o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons, o segundo descreve a interação entre os elétrons e os íons localizados, enquanto o terceiro termo corresponde à repulsão coulombiana entre pares de elétrons.

Os metais de transição podem ser descritos pelo modelo s - d , entretanto em compostos que contém elemento terras-raras como o gadolínio, os momentos magnéticos localizados estão associados principalmente aos elétrons da camada $4f$. Nesse caso, a mesma estrutura de Hamiltoniano é usualmente denominada modelo de troca s - f , pois descreve o acoplamento entre elétrons itinerantes da banda de condução e momentos localizados de origem f . Considerando que os materiais magnetocalóricos com características relevantes

como o EMGC usualmente contém essa classe de materiais, adota-se a denominação s-f.

A partir das considerações físicas introduzidas por Zener [69] e da formulação apresentada por Kasuya [70], o Hamiltoniano eletrônico geral pode ser reduzido a um Hamiltoniano efetivo do tipo $s - f$, no qual os elétrons de condução interagem por troca com momentos magnéticos localizados associados à camada f incompleta [68]:

$$\mathcal{H}_{sf} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - J_{sf} \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (4.43)$$

onde o primeiro termo descreve a propagação dos elétrons de condução pela rede. Os operadores $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{j\sigma}$ criam e aniquilam, respectivamente, um elétron de condução com spin σ nos sítios i e j . O parâmetro t_{ij} representa a amplitude de salto entre esses sítios, sendo usualmente considerado diferente de zero apenas para primeiros vizinhos.

O segundo termo representa a interação de troca entre os momentos magnéticos localizados e os spins dos elétrons de condução. O operador $\mathbf{S}_i$ descreve o momento magnético localizado associado aos elétrons $4f$ no sítio i . Já $\mathbf{s}_i$ representa a densidade de spin dos elétrons de condução no mesmo sítio [66].

O sinal do parâmetro J_{sf} determina a natureza do acoplamento local entre os momentos magnéticos localizados $\hat{S}_i$ e os spins dos elétrons de condução $\hat{s}_i$. Na convenção adotada na Eq. (4.43), para $J_{sf} > 0$, a energia é minimizada quando $\mathbf{S}_i$ e $\mathbf{s}_i$ estão alinhados paralelamente, caracterizando um acoplamento ferromagnético. Por outro lado, para $J_{sf} < 0$, a energia é minimizada quando esses momentos se alinham antiparalelamente, caracterizando um acoplamento antiferromagnético.

O modelo da rede de Kondo descreve uma rede periódica de momentos magnéticos localizados $\hat{S}_i$, acoplados aos spins $\hat{s}_i$ dos elétrons de condução por meio de uma interação de troca local. O Hamiltoniano da Eq. (4.43) apresenta a mesma estrutura formal do Hamiltoniano da rede de Kondo.

O Hamiltoniano da rede de Kondo tem sido amplamente utilizado, por exemplo, na descrição de compostos intermetálicos de cério ou itérbio, nos quais o efeito Kondo desempenha um papel crucial. Nesses sistemas, a interação de troca local entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons itinerantes é representada pelo parâmetro J_K . Na convenção adotada neste trabalho, em que o termo de troca é escrito como

$$H_K = -J_K \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (4.44)$$

valores negativos de J_K correspondem a um acoplamento local antiparalelo, característico do regime Kondo [71–74].

Assim, o parâmetro J_K desempenha o mesmo papel físico do acoplamento J_{sd} , introduzido no modelo de troca $s-d$: ambos descrevem a interação local entre o spin do elétron itinerante e o momento magnético localizado. A diferença entre as notações está associada ao contexto físico considerado.

No modelo da rede de Kondo, estabelece-se uma competição entre o acoplamento de Kondo, que favorece a blindagem dos momentos magnéticos localizados, e a tendência ao ordenamento magnético desses momentos. A análise dessa competição, bem como das regiões de estabilidade das diferentes fases magnéticas, pode ser realizada por meio de diagramas de fases. Como exemplo, a Figura 4.4 apresenta um diagrama de fases obtido para o modelo da rede de Kondo em uma rede quadrada.

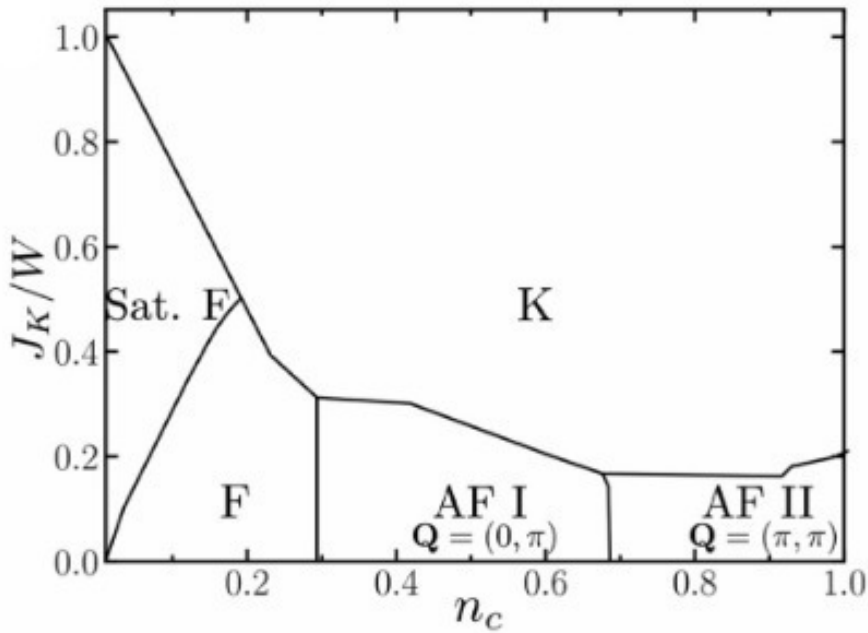


Figura 4.4: Diagrama de fases do modelo da rede de Kondo considerando geometria de rede quadrada [75]

Quando o acoplamento de troca local é ferromagnético, o modelo s-f também pode ser relacionado ao mecanismo de dupla troca. Nesse caso, o Hamiltoniano é frequentemente escrito com $J_K > 0$. O parâmetro J_K representa o acoplamento ferromagnético entre o spin do elétron itinerante e o momento magnético localizado no mesmo sítio.

Portanto, os modelos s-d e s-f fornecem uma formulação microscópica adequada para sistemas nos quais momentos magnéticos localizados interagem com elétrons itinerantes.

Metodologia

5.1 Modelo Adotado

As propriedades magnéticas de compostos formados por elementos de terras raras e metais de transição serão descritas a partir do seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_{sd} + \mathcal{H}_h. \quad (5.1)$$

No Hamiltoniano acima, o primeiro termo, $\mathcal{H}_t$, corresponde ao modelo de ligações fortes, descrito na Seção 4.2, e representa a energia cinética dos elétrons itinerantes da banda de condução. No termo de ligações fortes $\mathcal{H}_t$, foi incluído apenas o hopping entre sítios primeiros vizinhos ($t_{ij} = t$) em uma geometria de rede quadrada, caracterizada por uma largura de banda ($W = 8t$). O segundo termo, $\mathcal{H}_{sd}$, corresponde à interação de troca $s - d$, discutida na Seção 4.4, e descreve o acoplamento entre os momentos magnéticos localizados ($\mathbf{S}_i$) e os spins dos elétrons de condução ($\mathbf{s}_i$) em cada sítio i . Adotamos um acoplamento antiferromagnético, $J_K > 0$, que favorece a orientação antiparalela entre $\hat{\mathbf{S}}_i$ e $\hat{\mathbf{s}}_i$ em cada sítio. Por fim, o terceiro termo, $\mathcal{H}_h$, descreve a interação entre o campo magnético externo e os momentos magnéticos localizados, bem como com os spins dos elétrons itinerantes. O campo magnético é aplicado ao longo da direção z .

5.2 Aproximações

A interação entre momentos magnéticos localizados e elétrons itinerantes de condução, mediada por um acoplamento de troca (J_{sd}), constitui um problema de muitos corpos. Uma maneira de tratar esse problema é por meio da aproximação de campo

molecular, proposta originalmente por Weiss [76].

O termo de troca s-d, responsável pelo acoplamento local entre os elétrons itinerantes e os momentos magnéticos localizados, é dado por

$$\mathcal{H}_{sd} = -J_{sd} \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i. \quad (5.2)$$

De modo análogo ao procedimento realizado para o modelo de Heisenberg, aplicamos a aproximação de campo médio ao termo de troca s-d, substituindo o momento localizado vizinho ($\mathbf{S}_j$) pelo spin eletrônico ($\mathbf{s}_i$). Como o campo magnético externo define a direção (z), consideramos o ordenamento magnético ao longo desse eixo. Assim, desprezamos as componentes transversais e mantemos apenas a contribuição longitudinal,

$$\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \simeq \hat{s}_i^z \hat{S}_i^z. \quad (5.3)$$

Na aproximação de campo médio, temos

$$\hat{s}_i^z \hat{S}_i^z \simeq \langle s_i^z \rangle \hat{S}_i^z + \hat{s}_i^z \langle S_i^z \rangle - \langle s_i^z \rangle \langle S_i^z \rangle. \quad (5.4)$$

Substituindo essa aproximação no termo de troca local, obtemos

$$\mathcal{H}_{sd} = -J_{sd} \sum_i [\langle s_i^z \rangle \hat{S}_i^z + \hat{s}_i^z \langle S_i^z \rangle - \langle s_i^z \rangle \langle S_i^z \rangle]. \quad (5.5)$$

Separando os termos, podemos escrever

$$\mathcal{H}_{sd} = -J_{sd} \sum_i \langle s_i^z \rangle \hat{S}_i^z - J_{sd} \sum_i \langle S_i^z \rangle \hat{s}_i^z + J_{sd} \sum_i \langle s_i^z \rangle \langle S_i^z \rangle. \quad (5.6)$$

O primeiro termo atua sobre os momentos localizados, enquanto o segundo atua sobre os elétrons de condução. Esses termos possuem a mesma forma da energia de Zeeman,

$$\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}. \quad (5.7)$$

Considerando o campo magnético externo aplicado ao longo da direção (z), adotamos o campo como:

$$h = \mu_B B. \quad (5.8)$$

Para os momentos magnéticos localizados, escrevemos

$$\mu_i^z = g_S \mu_B \hat{S}_i^z, \quad (5.9)$$

em que (g_S) é o fator de Landé associado aos momentos localizados. Comparando o termo

$$\mathcal{H}^I = -J_{sd} \langle s_i^z \rangle \hat{S}_i^z, \quad (5.10)$$

com a energia de Zeeman, obtemos

$$\mathcal{H}^I = -\mu_i^z \left(\frac{J_{sd} \langle S_i^z \rangle}{g_S \mu_B} \right). \quad (5.11)$$

Dessa forma, o campo molecular efetivo que atua sobre os momentos localizados é

$$h_i^f = \frac{J_{sd} \langle S_i^z \rangle}{g_S}. \quad (5.12)$$

De maneira análoga, o segundo termo de $(\mathcal{H}_{sd})$ atua sobre os elétrons de condução:

$$\mathcal{H}^{II} = -J_{sd} \langle S_i^z \rangle s_i^z. \quad (5.13)$$

Para os elétrons de condução, tomando $(g_{el} = 2)$, temos

$$\mu_i^{z,c} = 2\mu_B \hat{s}_i^z. \quad (5.14)$$

Comparando novamente com a energia de Zeeman, obtemos o campo molecular efetivo produzido pelos momentos localizados sobre os elétrons de condução:

$$h_i^c = \frac{1}{2} J_{sd} \langle S_i^z \rangle. \quad (5.15)$$

O termo proporcional a $(\langle s_i^z \rangle \langle S_i^z \rangle)$ não contém operadores e corresponde a uma contribuição constante à energia para valores fixos dos campos médios. Assim, para a construção do Hamiltoniano efetivo, consideramos apenas os termos que atuam diretamente sobre os elétrons de condução e sobre os momentos magnéticos localizados.

5.3 Hamiltoniano efetivo

Após a aproximação de campo médio, o Hamiltoniano efetivo passa a ser escrito em termos de operadores de criação e aniquilação dos elétrons de condução, mantendo apenas produtos do tipo $c^\dagger c$. Em uma estrutura cristalina, os íons ocupam lugares regulares na rede de Bravais, para diagonaliza-la reescrevemos o hamiltoniano em um espaço recíproco [49].

Em uma rede cristalina, uma translação que leva um sítio da rede a outro sítio equivalente pode ser escrita como [67]:

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (5.16)$$

onde n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros, e $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ são os vetores primitivos da rede direta.

As propriedades físicas associadas a este cristal como a concentração de carga, densidade eletrônica, momento magnético são invariantes em uma translação como a

representada pela equação (5.17)

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = f(\mathbf{r}). \quad (5.17)$$

A invariância translacional permite classificar os estados eletrônicos por um vetor de onda $\mathbf{k}$, de modo que o Hamiltoniano não mistura setores de momentos distintos. Assim, a representação no espaço recíproco decompõe o problema em blocos independentes de $\mathbf{k}$, simplificando a diagonalização.

Essa propriedade torna natural a descrição do sistema em termos de componentes de Fourier. No caso dos elétrons de condução, essa transformação corresponde a trocar a descrição em termos dos sítios da rede real pela descrição em termos dos vetores de onda $\mathbf{k}$. Dessa forma:

$$c_{i\alpha\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{i\alpha}} c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}, \quad (5.18)$$

e

$$c_{i\alpha\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{i\alpha}} c_{\mathbf{q}\alpha\sigma}^\dagger. \quad (5.19)$$

A transformada de Fourier é aplicada aos operadores fermiônicos que aparecem no Hamiltoniano dos elétrons de condução. Dessa forma, tanto o termo de hopping $\mathcal{H}_t$ quanto o termo de campo efetivo $\mathcal{H}_{hc}$ dos elétrons de condução são reescritos no espaço recíproco. Partindo do hamiltoniano da banda de condução:

$$\mathcal{H}_c = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_{hc}, \quad (5.20)$$

onde:

$$\mathcal{H}_t = - \sum_{i\alpha j\beta\sigma} t_{i\alpha,j\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma}, \quad (5.21)$$

Utilizando $s_{i\alpha}^z = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sigma n_{i\alpha\sigma}^c$ e $h_{i\alpha}^c = \frac{J_{sd}}{2} \langle S_{i\alpha}^z \rangle$, a soma do campo molecular com o termo de Zeeman dos elétrons de condução resulta em:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hc} &= -J_{sd} \sum_{i\alpha} \langle S_{i\alpha}^z \rangle s_{i\alpha}^z - h \sum_{i\alpha\sigma} \sigma n_{i\alpha\sigma}^c \\ &= - \sum_{i\alpha\sigma} \sigma (h_{i\alpha}^c + h) n_{i\alpha\sigma}^c. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Reescrevendo a equação (5.21) com os termos da transformada de fourier dados pelas equações (5.18) e (5.19), obtém-se:

$$\mathcal{H}_t = - \sum_{i\alpha j\beta\sigma} t_{i\alpha,j\beta} \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}\alpha\sigma}^\dagger e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{i\alpha}} \right] \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\beta\sigma} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{j\beta}} \right]. \quad (5.23)$$

$$\mathcal{H}_t = - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} c_{\mathbf{q}\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\beta\sigma} \left[\frac{1}{N} \sum_{ij} t_{i\alpha,j\beta} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{i\alpha}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{j\beta}} \right]. \quad (5.24)$$

A partir das propriedades envolvendo a multiplicação de exponenciais, podemos manipular algebricamente o termo:

$$e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{i\alpha}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{j\beta}} = e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{i\alpha}-\mathbf{R}_{j\beta})} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}_{j\beta}}. \quad (5.25)$$

Assumindo invariância translacional, a transformada de Fourier dos elementos de hopping é definida por

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = -\frac{1}{N} \sum_{ij} t_{i\alpha,j\beta} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{i\alpha}-\mathbf{R}_{j\beta})}. \quad (5.26)$$

Usando a ortogonalidade dos modos de Bloch em uma rede periódica, temos:

$$\frac{1}{N} \sum_j e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}_{j\beta}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}. \quad (5.27)$$

O termo $\delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}}$ é conhecido como delta de Kronecker, sendo definido por

$$\delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} = \begin{cases} 1, & \text{se } \mathbf{k} = \mathbf{q}; \\ 0, & \text{se } \mathbf{k} \neq \mathbf{q}. \end{cases} \quad (5.28)$$

Substituindo os termos definidos nas equações 5.26 e 5.27 no hamiltoniano 5.24.

$$\mathcal{H}_t = - \sum_{\mathbf{q}\mathbf{k}\alpha\beta\sigma} c_{\mathbf{q}\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\beta\sigma} [-\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}}]. \quad (5.29)$$

Logo,

$$\mathcal{H}_t = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{k}\alpha\beta\sigma} \epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\beta\sigma}. \quad (5.30)$$

Seguindo a propriedade da delta de Kronecker, a equação é apenas diferente de zero quando $\mathbf{k} = \mathbf{q}$, logo o hamiltoniano do termo de hopping no espaço recíproco é:

$$\mathcal{H}_t = \sum_{\mathbf{k}\alpha\beta\sigma} \epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\beta\sigma}. \quad (5.31)$$

De maneira análoga, partindo do hamiltoniano (5.22) e os operadores da transformada de Fourier (5.18) e (5.19):

$$\mathcal{H}_{hc} = - \sum_{i\alpha\sigma} \sigma(h_{i\alpha}^c + h) \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}\alpha\sigma}^\dagger e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{i\alpha}} \right] \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{i\alpha}} \right]; \quad (5.32)$$

$$= - \sum_{\mathbf{q}\mathbf{k}\alpha\sigma} \sigma c_{\mathbf{q}\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \left[\frac{1}{N} \sum_i (h_{i\alpha}^c + h) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}_{i\alpha}} \right]. \quad (5.33)$$

Através da ortogonalidade dos modos de Bloch, descrito pela equação (5.27).

$$\mathcal{H}_{hc} = - \sum_{\mathbf{q}\mathbf{k}\alpha\sigma} \sigma(h_\alpha^c + h) c_{\mathbf{q}\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}. \quad (5.34)$$

Portanto, pela definição da delta de Kronecker 5.28, e assumindo que o campo molecular é uniforme sem variações entre os sítios, ou seja, $(h_{i\alpha}^c = h_\alpha^c)$, logo:

$$\mathcal{H}_{hc} = - \sum_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \sigma(h_\alpha^c + h) c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}. \quad (5.35)$$

onde, $\sigma = +1$ corresponde ao spin para cima e $\sigma = -1$ ao spin para baixo, enquanto $\alpha = A, B$ identifica a sub-rede.

5.4 Solução para o caso de 2 sub-redes

Consideramos, nesta seção, a solução do Hamiltoniano efetivo para o caso de um sistema constituído por duas sub-redes. Para uma base de dois sítios, os Hamiltonianos das equações (5.31) e (5.35) podem ser reescritos na forma matricial:

$$\mathcal{H}_t = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}A\sigma}^\dagger & c_{\mathbf{k}B\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{AA}(\mathbf{k}) & \epsilon_{AB}(\mathbf{k}) \\ \epsilon_{BA}(\mathbf{k}) & \epsilon_{BB}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}A\sigma} \\ c_{\mathbf{k}B\sigma} \end{pmatrix}. \quad (5.36)$$

$$\mathcal{H}_{hc} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}A\sigma}^\dagger & c_{\mathbf{k}B\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\sigma(h_\alpha^c + h) & 0 \\ 0 & -\sigma(h_B^c + h) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}A\sigma} \\ c_{\mathbf{k}B\sigma} \end{pmatrix}. \quad (5.37)$$

Portanto, o hamiltoniano da banda da condução (5.20) é reescrito na forma matricial como:

$$\mathcal{H}_c = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}A\sigma}^\dagger & c_{\mathbf{k}B\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{AA}(\mathbf{k}) - \sigma(h_\alpha^c + h) & \epsilon_{AB}(\mathbf{k}) \\ \epsilon_{BA}(\mathbf{k}) & \epsilon_{BB}(\mathbf{k}) - \sigma(h_B^c + h) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}A\sigma} \\ c_{\mathbf{k}B\sigma} \end{pmatrix}. \quad (5.38)$$

Como a matriz é Hermitiana $\epsilon_{AB}(\mathbf{k}) = \epsilon_{BA}(\mathbf{k})$

Por conveniência de notação e visando facilitar a manipulação algébrica serão identificados como a, b, d

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{AA}(\mathbf{k}) - \sigma(h_\alpha^c + h) & \epsilon_{AB}(\mathbf{k}) \\ \epsilon_{BA}(\mathbf{k}) & \epsilon_{BB}(\mathbf{k}) - \sigma(h_B^c + h) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ b & d \end{pmatrix}. \quad (5.39)$$

Encontramos os autovalores e autovetores através do método da diagonalização, portanto:

$$\det(\mathcal{H}_c - E_k I) = 0. \quad (5.40)$$

Os autovetores podem ser escritos como:

$$\begin{cases} \psi^+ = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}; \\ \psi^- = \begin{pmatrix} -v \\ u \end{pmatrix}. \end{cases} \quad (5.41)$$

Portanto, para encontrar os autovalores, temos que:

$$\mathcal{H}_{k\sigma}\psi^\pm = E^\pm\psi^\pm. \quad (5.42)$$

$$\begin{pmatrix} a & b \\ b & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}. \quad (5.43)$$

Pela regra do produto de matrizes:

$$\begin{cases} au + bv = Eu; \\ bu + dv = Ev. \end{cases} \quad (5.44)$$

Esse sistema só possui soluções não triviais, ou seja $[(u = v) \neq 0]$, se o determinante for nulo.

$$\begin{vmatrix} a - E & b \\ b & d - E \end{vmatrix} = 0. \quad (5.45)$$

Calculando o determinante:

$$(a - E)(d - E) - b^2. \quad (5.46)$$

$$ad - Ea - Ed + E^2 - b^2 = 0. \quad (5.47)$$

Reescrevendo, obtém-se:

$$E_{k\sigma}^\pm = \frac{a + d}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{a - d}{2}\right)^2 + b^2}. \quad (5.48)$$

Substituindo os termos (a, b, d) definidos pela equação (5.39), temos:

$$E_{k\sigma}^\pm = \frac{\epsilon_{AA}(\mathbf{k}) + \epsilon_{BB}(\mathbf{k}) - \sigma(h_A^c + h_B^c + 2h)}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{\epsilon_{AA}(\mathbf{k}) - \epsilon_{BB}(\mathbf{k}) - \sigma(h_A^c - h_B^c)}{2} + \epsilon_{AB}^2(\mathbf{k})\right]^2}. \quad (5.49)$$

Normalizando através da condição:

$$u_{k\sigma}^2 + v_{k\sigma}^2 = 1. \quad (5.50)$$

Através das equações 5.44 e 5.50:

$$v = \frac{E - a}{b} u. \quad (5.51)$$

Sendo E definido por (5.48):

$$v_{k\sigma} = \frac{\sqrt{(a-d)^2 + 4b^2} - (a-d)}{2b} u_{k\sigma}. \quad (5.52)$$

$$u_{k\sigma}^2 \left\{ 1 + \left[\frac{\sqrt{(a-d)^2 + 4b^2} - (a-d)}{2b} \right]^2 \right\} = 1 \quad (5.53)$$

$$u_{k\sigma}^2 = \frac{1}{1 + \left[\frac{\sqrt{(a-d)^2 + 4b^2} - (a-d)}{2b} \right]^2} \quad (5.54)$$

Para simplificar, definimos:

$$R_{k\sigma} = \sqrt{(a-d)^2 + 4b^2}. \quad (5.55)$$

reescrevendo:

$$u_{k\sigma}^2 = \frac{1}{\frac{4b^2 + [R_{k\sigma} - (a-d)]^2}{4b^2}}. \quad (5.56)$$

$$u_{k\sigma}^2 = \frac{4b^2}{4b^2 + [R_{k\sigma} - (a-d)]^2} \quad (5.57)$$

A partir de (5.55), definimos o termo b , como:

$$R_{k\sigma}^2 = (a-d)^2 + 4b^2. \quad (5.58)$$

$$4b^2 = R_{k\sigma}^2 - (a-d)^2. \quad (5.59)$$

Logo:

$$4b^2 = [R_{k\sigma} - (a-d)][R_{k\sigma} + (a-d)] \quad (5.60)$$

Substituindo na equação (5.58), obtém-se:

$$u_{k\sigma}^2 = \frac{[R_{k\sigma} - (a-d)][R_{k\sigma} + (a-d)]}{[R_{k\sigma} - (a-d)][R_{k\sigma} + (a-d)] + [R_{k\sigma} - (a-d)]^2}. \quad (5.61)$$

Fatorando os termos em evidência:

$$u_{k\sigma}^2 = \frac{[R_{k\sigma} - (a-d)][R_{k\sigma} + (a-d)]}{[R_{k\sigma} - (a-d)][R_{k\sigma} + (a-d) + R_{k\sigma} - (a-d)]}. \quad (5.62)$$

Cancelando os fatores comuns, obtemos:

$$u_{\mathbf{k}\sigma}^2 = \frac{R_{\mathbf{k}\sigma} + (a - d)}{2R_{\mathbf{k}\sigma}}. \quad (5.63)$$

Portanto, finalmente:

$$u_{\mathbf{k}\sigma}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{a - d}{R_{\mathbf{k}\sigma}} \right]. \quad (5.64)$$

Pela regra de normalização (eq.5.50) é possível obter o autovetor $v_{\mathbf{k}\sigma}^2$, dessa forma:

$$v_{\mathbf{k}\sigma}^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{a - d}{R_{\mathbf{k}\sigma}} \right]. \quad (5.65)$$

Substituindo os termos $a, d, R_{\mathbf{k}\sigma}$.

$$u_{\mathbf{k}\sigma}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\epsilon_{AA}(\mathbf{k}) - \epsilon_{BB}(\mathbf{k}) - \sigma(h_A^c - h_B^c)}{\sqrt{[\epsilon_{AA}(\mathbf{k}) - \epsilon_{BB}(\mathbf{k}) - \sigma(h_A^c - h_B^c)]^2 + 4\epsilon_{AB}^2(\mathbf{k})}} \right]. \quad (5.66)$$

e,

$$v_{\mathbf{k}\sigma}^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\epsilon_{AA}(\mathbf{k}) - \epsilon_{BB}(\mathbf{k}) - \sigma(h_A^c - h_B^c)}{\sqrt{[\epsilon_{AA}(\mathbf{k}) - \epsilon_{BB}(\mathbf{k}) - \sigma(h_A^c - h_B^c)]^2 + 4\epsilon_{AB}^2(\mathbf{k})}} \right]. \quad (5.67)$$

A matriz diagonalizada pode ser escrita como:

$$\mathcal{H}'_{\mathbf{k}} = R_{\mathbf{k}} \mathcal{H}_{\mathbf{k}} R_{\mathbf{k}}^{-1} = \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}^+} & 0 \\ 0 & E_{\mathbf{k}^-} \end{pmatrix}. \quad (5.68)$$

Como a matriz é Hermetiana, podemos reescrever o hamiltoniano como:

$$(a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger) \mathcal{H}'_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\sigma} \\ b_{\mathbf{k}\sigma} \end{pmatrix}, \quad (5.69)$$

onde os operadores a e b são:

$$\begin{cases} a_{\mathbf{k}\sigma} = u_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}A\sigma} + v_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}B\sigma}; \\ b_{\mathbf{k}\sigma} = -v_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}A\sigma} + u_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}B\sigma}. \end{cases} \quad (5.70)$$

Finalmente, o hamiltoniano da banda de condução pode ser reescrito como:

$$\mathcal{H}_c = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger & b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}\sigma}^+ & 0 \\ 0 & E_{\mathbf{k}\sigma}^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\sigma} \\ b_{\mathbf{k}\sigma} \end{pmatrix}. \quad (5.71)$$

As ocupações médias respeitam o princípio de exclusão de pauli, supondo equilíbrio térmico, as ocupações médias são dadas pela distribuição de Fermi-Dirac, onde:

$$\langle n_{\mathbf{k}\sigma}^a \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_{\mathbf{k}}^+ - \mu)} + 1}; \quad (5.72)$$

$$\langle n_{\mathbf{k}\sigma}^b \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_{\mathbf{k}}^- - \mu)} + 1}. \quad (5.73)$$

5.5 Fases Magnéticas

No presente modelo, além das fases paramagnética (PM) e ferromagnética (FM), podem ser representados dois tipos de ordenamento antiferromagnético: o antiferromagnético do tipo A (AFA) e o antiferromagnético do tipo G (AFG). O ordenamento do tipo A é caracterizado por alinhamento ferromagnético ao longo de uma direção da rede e alinhamento antiferromagnético na direção perpendicular, enquanto no ordenamento do tipo G os momentos de sítios primeiros vizinhos são antiparalelos [77]. Essas configurações estão representadas esquematicamente na figura 5.1.

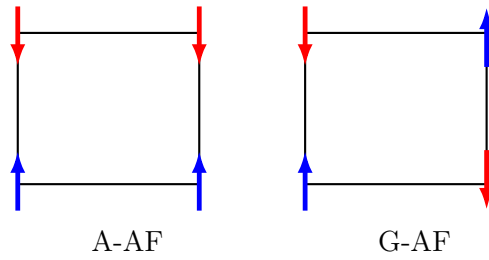


Figura 5.1: Representação esquemática dos ordenamentos antiferromagnéticos tipo A (AFA) e tipo G (AFG) em uma rede quadrada bipartida.

Essa decomposição é conveniente para descrever ordenamentos magnéticos nos quais sítios vizinhos podem apresentar momentos magnéticos distintos.

Como as quantidades físicas de interesse são definidas nas sub-redes A e B , é necessário projetar as ocupações das bandas diagonalizadas de volta na base original das sub-redes. Para isso, utilizamos a transformação inversa:

$$c_{\mathbf{k}A\sigma} = u_{\mathbf{k}\sigma}a_{\mathbf{k}\sigma} - v_{\mathbf{k}\sigma}b_{\mathbf{k}\sigma}; \quad (5.74)$$

$$c_{\mathbf{k}B\sigma} = v_{\mathbf{k}\sigma}a_{\mathbf{k}\sigma} + u_{\mathbf{k}\sigma}b_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (5.75)$$

Para a sub-rede A , o operador número é dado por

$$n_{\mathbf{k}A\sigma}^c = c_{\mathbf{k}A\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}A\sigma}. \quad (5.76)$$

Substituindo a Eq. (5.74), obtemos

$$n_{\mathbf{k}A\sigma}^c = \left(u_{\mathbf{k}\sigma}a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger - v_{\mathbf{k}\sigma}b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \right) \left(u_{\mathbf{k}\sigma}a_{\mathbf{k}\sigma} - v_{\mathbf{k}\sigma}b_{\mathbf{k}\sigma} \right), \quad (5.77)$$

$$n_{\mathbf{k}A\sigma}^c = u_{\mathbf{k}\sigma}^2 a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + v_{\mathbf{k}\sigma}^2 b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} - u_{\mathbf{k}\sigma}v_{\mathbf{k}\sigma} \left(a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} + b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} \right). \quad (5.78)$$

Como $a_{\mathbf{k}\sigma}$ e $b_{\mathbf{k}\sigma}$ descrevem bandas diagonalizadas distintas, os termos cruzados possuem

média nula:

$$\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \langle b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = 0. \quad (5.79)$$

Portanto:

$$\langle n_{\mathbf{k}A\sigma}^c \rangle = u_{\mathbf{k}\sigma}^2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma}^a \rangle + v_{\mathbf{k}\sigma}^2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma}^b \rangle. \quad (5.80)$$

De maneira análoga, para a sub-rede B , obtém-se

$$\langle n_{\mathbf{k}B\sigma}^c \rangle = v_{\mathbf{k}\sigma}^2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma}^a \rangle + u_{\mathbf{k}\sigma}^2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma}^b \rangle. \quad (5.81)$$

As quantidades $\langle n_{\mathbf{k}A\sigma}^c \rangle$ e $\langle n_{\mathbf{k}B\sigma}^c \rangle$ representam as contribuições de cada modo $\mathbf{k}$ para as ocupações das sub-redes. Para obter a ocupação média local em cada sub-rede, somamos sobre todos os vetores de onda e dividimos pelo número N de células da rede:

$$\langle n_{A\sigma}^c \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}A\sigma}^c \rangle, \quad (5.82)$$

$$\langle n_{B\sigma}^c \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}B\sigma}^c \rangle. \quad (5.83)$$

Substituindo as Eqs. (5.80) e (5.81), obtemos

$$\langle n_{A\sigma}^c \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [u_{\mathbf{k}\sigma}^2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma}^a \rangle + v_{\mathbf{k}\sigma}^2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma}^b \rangle], \quad (5.84)$$

$$\langle n_{B\sigma}^c \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [v_{\mathbf{k}\sigma}^2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma}^a \rangle + u_{\mathbf{k}\sigma}^2 \langle n_{\mathbf{k}\sigma}^b \rangle]. \quad (5.85)$$

Utilizando as ocupações médias das bandas diagonalizadas, dadas pelas distribuições de Fermi-Dirac 5.72 e 5.73, as ocupações locais podem ser escritas como

$$\langle n_{A\sigma}^c \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left[u_{\mathbf{k}\sigma}^2 \frac{1}{e^{\beta(E_{\mathbf{k}\sigma}^+ - \mu)} + 1} + v_{\mathbf{k}\sigma}^2 \frac{1}{e^{\beta(E_{\mathbf{k}\sigma}^- - \mu)} + 1} \right]; \quad (5.86)$$

$$\langle n_{B\sigma}^c \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left[v_{\mathbf{k}\sigma}^2 \frac{1}{e^{\beta(E_{\mathbf{k}\sigma}^+ - \mu)} + 1} + u_{\mathbf{k}\sigma}^2 \frac{1}{e^{\beta(E_{\mathbf{k}\sigma}^- - \mu)} + 1} \right]. \quad (5.87)$$

A partir das ocupações locais por spin, podem-se definir as ocupações eletrônicas totais em cada sub-rede como

$$n_A = \langle n_{A\uparrow}^c \rangle + \langle n_{A\downarrow}^c \rangle, \quad (5.88)$$

e

$$n_B = \langle n_{B\uparrow}^c \rangle + \langle n_{B\downarrow}^c \rangle. \quad (5.89)$$

As ocupações das sub-redes são calculadas autoconsistentemente e podem variar, entretanto mantém-se fixa a concentração eletrônica média,

$$n = \frac{n_A + n_B}{2}. \quad (5.90)$$

Dessa forma, o cálculo permite que as ocupações eletrônicas das duas sub-redes sejam diferentes $n_A \neq n_B$. Essa diferença é caracterizada pelo parâmetro

$$\delta n = n_A - n_B, \quad (5.91)$$

que atua como um parâmetro de ordem associado ao ordenamento de carga.

Através das ocupações calculamos as componentes médias do spin dos elétrons de condução em cada sub-rede:

$$\langle s_A^z \rangle = \frac{1}{2} (\langle n_{A\uparrow}^c \rangle - \langle n_{A\downarrow}^c \rangle); \quad (5.92)$$

$$\langle s_B^z \rangle = \frac{1}{2} (\langle n_{B\uparrow}^c \rangle - \langle n_{B\downarrow}^c \rangle). \quad (5.93)$$

A energia média eletrônica por célula da rede é obtida a partir do Hamiltoniano diagonalizado.

Resta determinar as médias dos momentos magnéticos localizados. A partir do termo

$$\mathcal{H}_{hf} = -g_S \sum_{i\alpha} (h_\alpha^f + h) S_{i\alpha}^z, \quad (5.94)$$

as médias dos momentos localizados em cada sub-rede são obtidas pela função de Brillouin:

$$\langle S_A^z \rangle = S B_S \left[\beta g_S S (h_A^f + h) \right]. \quad (5.95)$$

$$\langle S_B^z \rangle = S B_S \left[\beta g_S S (h_B^f + h) \right]. \quad (5.96)$$

A função de Brillouin é dada por

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth \left(\frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{x}{2S} \right). \quad (5.97)$$

Os campos moleculares que entram no Hamiltoniano efetivo são determinados autoconsistentemente pelas médias dos elétrons de condução e dos momentos localizados:

$$h_A^c = \frac{J_{sd}}{2} \langle S_A^z \rangle; h_B^c = \frac{J_{sd}}{2} \langle S_B^z \rangle. \quad (5.98)$$

$$h_A^f = \frac{J_{sd}}{g_S} \langle s_A^z \rangle; h_B^f = \frac{J_{sd}}{g_S} \langle s_B^z \rangle. \quad (5.99)$$

O modelo é resolvido por meio do conjunto de equações autoconsistentes formado pelas Eqs. (5.86), (5.87), (5.94), (5.96), (5.97), (5.99), (5.100), (5.102) e (5.103). Para cada valor de temperatura T e campo externo h , parte-se de valores iniciais para $\langle S_A^z \rangle$ e $\langle S_B^z \rangle$. A partir deles, calculam-se os campos h_A^c e h_B^c , diagonaliza-se o Hamiltoniano da banda

de condução, obtêm-se as ocupações eletrônicas e as médias $\langle s_A^z \rangle$ e $\langle s_B^z \rangle$. Em seguida, atualizam-se os campos h_A^f e h_B^f , bem como os momentos localizados por meio da função de Brillouin.

Os elementos da matriz de hopping definidos na Eq. (5.39) representam uma forma geral para a dispersão eletrônica entre sub-redes. Entretanto, na geometria de rede adotada neste trabalho, representada na Fig. 5.1, os sítios das sub-redes A e B ocupam posições distintas dependendo do tipo de ordenamento magnético considerado. Dessa forma, é necessário especificar os elementos ϵ_{AA} , ϵ_{BB} , ϵ_{AB} e ϵ_{BA} para cada configuração antiferromagnética, distinguindo os casos do ordenamento tipo G (AFG) e tipo A (AFA).

Para a fase antiferromagnética do tipo G, representada esquematicamente pela figura 5.1, os elementos diagonais da matriz de dispersão correspondem aos hoppings entre sítios pertencentes à mesma sub-rede. Como, na geometria adotada, o hopping $A \rightarrow A$ ocorre ao longo da direção diagonal $\hat{x} + \hat{y}$, enquanto o hopping $B \rightarrow B$ ocorre ao longo da direção diagonal $\hat{x} - \hat{y}$, obtém-se

$$\epsilon_{AA}^{\text{AFG}}(\mathbf{k}) = -2t_x \cos(x + y); \quad (5.100)$$

$$\epsilon_{BB}^{\text{AFG}}(\mathbf{k}) = -2t_x \cos(x - y). \quad (5.101)$$

Os elementos fora da diagonal descrevem os hoppings entre sub-redes diferentes, isto é, $A \rightarrow B$ e $B \rightarrow A$. Para hoppings reais, temos $\epsilon_{AB}^{\text{AFG}}(\mathbf{k}) = \epsilon_{BA}^{\text{AFG}}(\mathbf{k})$, de modo que

$$\epsilon_{AB}^{\text{AFG}}(\mathbf{k}) = \epsilon_{BA}^{\text{AFG}}(\mathbf{k}) = -2t [\cos(x) + \cos(y)]. \quad (5.102)$$

Dessa forma, considerando $t_x = 0$,

$$H_{\mathbf{k}\sigma}^{\text{AFG}} = \begin{pmatrix} -\sigma(h_A^c + h) & -2t [\cos(x) + \cos(y)] \\ -2t [\cos(x) + \cos(y)] & -\sigma(h_B^c + h) \end{pmatrix}. \quad (5.103)$$

No caso da rede antiferromagnética do tipo A, representada na Fig. 5.1, a geometria adotada faz com que os elementos da diagonal principal da matriz de dispersão, ϵ_{AA} e ϵ_{BB} , estejam associados a processos de hopping que preservam a sub-rede, isto é, processos do tipo $A \rightarrow A$ e $B \rightarrow B$. Esses saltos ocorrem ao longo da direção x . Por outro lado, os elementos fora da diagonal, ϵ_{AB} e ϵ_{BA} , descrevem processos de hopping que conectam sub-redes distintas, isto é, processos do tipo $A \rightarrow B$ e $B \rightarrow A$. Dessa forma, os elementos diagonais são dados por:

$$\epsilon_{AA}^{\text{AFA}}(x, y) = \epsilon_{BB}^{\text{AFA}}(x, y) = -2t \cos(x). \quad (5.104)$$

Já os elementos fora da diagonal recebem contribuição dos hoppings na direção y e na diagonal geométrica associada ao parâmetro t_x , de modo que

$$\epsilon_{AB}^{\text{AFA}}(x, y) = \epsilon_{BA}^{\text{AFA}}(x, y) = -2t \cos(y) - 2t_x \cos(x + y). \quad (5.105)$$

Dessa forma:

$$H_{\sigma}^{\text{AFA}}(x, y) = \begin{pmatrix} -2t \cos(x) - \sigma(h_A^c + h) & -2t \cos(y) - 2t_x \cos(x + y) \\ -2t \cos(y) - 2t_x \cos(x + y) & -2t \cos(x) - \sigma(h_B^c + h) \end{pmatrix}. \quad (5.106)$$

Resultados

Neste capítulo, serão apresentados os resultados numéricos obtidos para o modelo s-d (ou da rede de Kondo) sobre uma rede quadrada, utilizando o método descrito no capítulo anterior. Nos diagramas de fases mostrados na seção 6.1, foram consideradas as fases paramagnética (PM), ferromagnética (FM), e as fases antiferromagnéticas tipo G (AFG) e tipo A (AFA). A estabilidade das fases depende dos valores do parâmetro de acoplamento J_K e da concentração eletrônica n . As transições metamagnéticas podem ser descritas através das curvas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético, que são mostradas na seção 6.2. As curvas correspondentes do efeito magnetocalórico são mostradas na seção 6.3.

6.1 Diagramas de Fases

Para avaliar a estabilidade das fases magnéticas no estado fundamental em função do acoplamento de troca J_K e da concentração eletrônica n , foram construídos diagramas de fases no plano $J_K \times n$. Esses diagramas foram obtidos por meio da comparação das energias dos diferentes ordenamentos magnéticos considerados. Para cada par de valores de J_K e n , a fase estável foi identificada como aquela que apresentou a menor energia.

Como descrito no Capítulo 5, as magnetizações dos momentos localizados e dos elétrons de condução são determinadas de maneira autoconsistente. A partir dessas magnetizações, são construídos os Hamiltonianos correspondentes a cada ordenamento magnético, cujos autovalores de energia são obtidos pelo método da diagonalização. Após a convergência do cálculo, determina-se a energia média das fases FM, AFA e AFG. Por fim, essas energias são comparadas, permitindo identificar a fase mais estável em cada

região do diagrama.

A Figura 6.1 apresenta o diagrama obtido para $S = 1/2$ e campo externo nulo, $h = 0$. Observa-se a presença de três regiões magnéticas distintas: ferromagnética (FM), antiferromagnética do tipo A (AFA) e antiferromagnética do tipo G (AFG).

A fase FM (azul) é predominante no diagrama. Para concentrações eletrônicas de até aproximadamente $n = 0,3$, ela constitui a única fase estável em todo o intervalo de valores de J_K considerado. A fase AFA surge para concentrações superiores a $n = 0,3$, ocupando principalmente a região de acoplamentos baixos e intermediários, aproximadamente entre $J_K = 0$ e $J_K = 15$.

Para valores de $n > 0,7$, a região de estabilidade da fase AFA (vermelha) começa a ser reduzida, enquanto surge a fase AFG (verde). No intervalo aproximado entre $n = 0,7$ e $n = 0,9$, as três fases estão presentes no diagrama, dependendo da intensidade do acoplamento. Nessa região, com o aumento de J_K , observa-se a sequência de fases AFG, AFA e FM. Para concentrações próximas ao preenchimento completo da banda, aproximadamente entre $n = 0,9$ e $n = 1,0$, a fase AFG permanece estável até valores mais elevados de J_K , ampliando sua região de estabilidade no diagrama.

Ao comparar os diagramas obtidos para $S = 1/2$ (6.1) e $S = 7/2$ (6.2), observa-se que a distribuição das fases ao longo da concentração eletrônica n permanece aproximadamente preservada. Entretanto, para $S = 7/2$, as transições para a fase FM ocorrem em valores menores de J_K , portanto reescalamos o diagrama 6.2 para melhor visualização, reduzindo as regiões de estabilidade das fases AFA e AFG no intervalo de acoplamentos considerado.

Essa supressão parcial das regiões antiferromagnéticas está relacionada ao aumento do campo molecular produzido pelos momentos localizados, que depende tanto de J_K quanto de $\langle S^z \rangle$. Apesar dessa diferença de escala, o formato geral e a distribuição das fases em função da concentração eletrônica permanecem semelhantes.

Na presença de um campo magnético externo, o aumento de S também aumenta a escala da energia de Zeeman associada aos momentos localizados. Consequentemente, para uma mesma intensidade de campo, momentos de maior spin apresentam uma resposta magnética maior, favorecendo sua polarização na direção do campo e portanto reduzindo as regiões antiferromagnéticas dos diagramas.

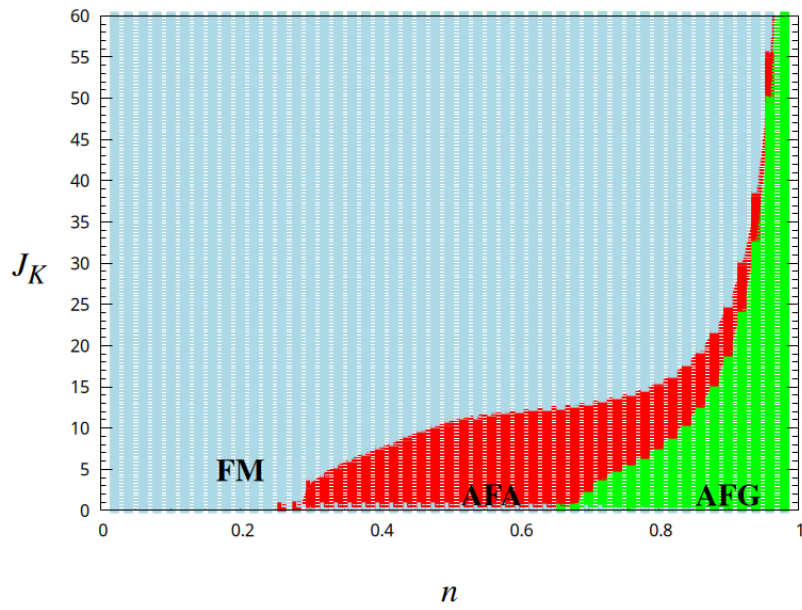


Figura 6.1: Diagrama de fases magnéticas com os parâmetros: $S=1/2$, $h=0,00$.

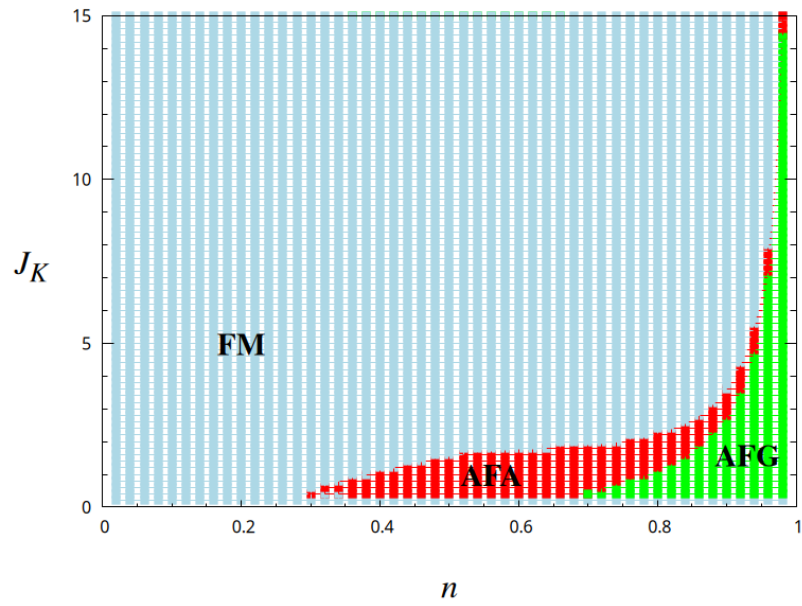


Figura 6.2: Diagrama de fases magnéticas com os parâmetros: $S=7/2$, $h=0,00$.

Partindo para a próxima análise, verifica-se que a introdução de um campo magnético externo h altera significativamente a distribuição das fases no diagrama. As Figuras 6.3 e 6.4, correspondentes ao caso $S = 1/2$ com campos $h = 0,01$ e $h = 0,05$, respectivamente, mostram que o aumento de h favorece a fase ferromagnética. Com isso, observa-se uma supressão parcial das fases antiferromagnéticas AFA e AFG, acompanhada pelo predomínio progressivo da fase FM, que pode se tornar dominante para valores mais elevados

de campo.

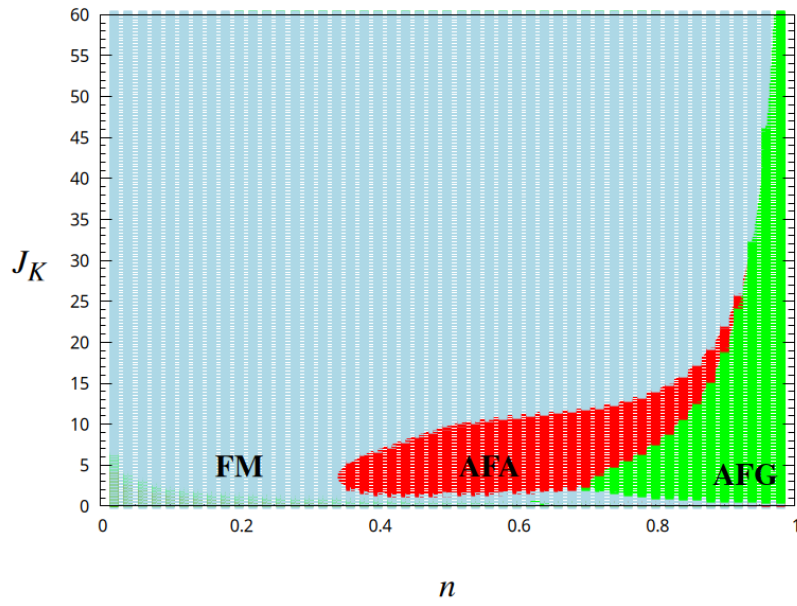


Figura 6.3: Diagrama de fases magnéticas com os parâmetros: $S=1/2$, $h=0,01$.

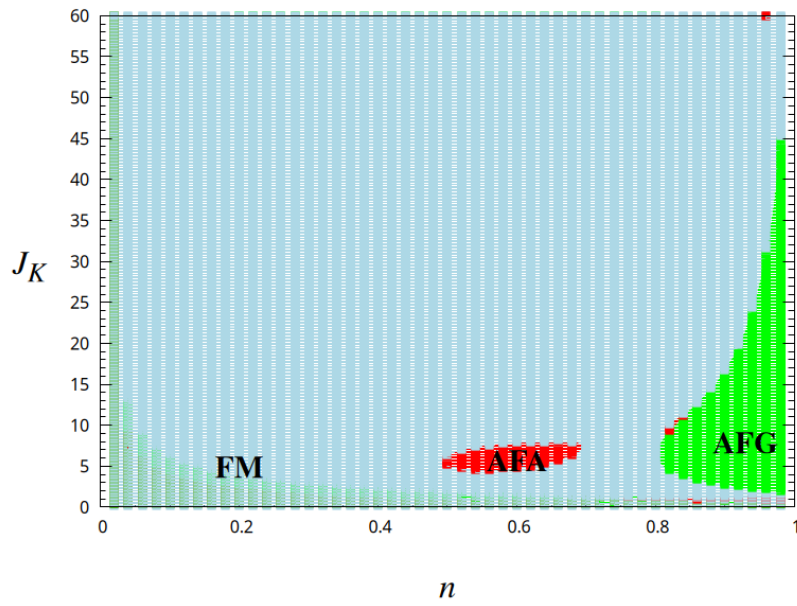


Figura 6.4: Diagrama de fases magnéticas com os parâmetros: $S=1/2$, $h=0,05$.

Esse mesmo comportamento também pode ser observado para outros valores do spin localizado, como no caso $S=7/2$, apresentado na Figura 6.5. Para esse caso, o campo externo considerado foi reduzido em quatro vezes em relação aos diagramas anteriores, assumindo o valor $h = 0,0025$. Mesmo nessa escala de campo menor, o diagrama apresenta qualitativamente o mesmo comportamento observado anteriormente, com a supres-

são parcial das fases antiferromagnéticas AFA e AFG e a consequente ampliação da região ferromagnética.

Entretanto, ao comparar os diferentes valores de S , nota-se que esse efeito se torna mais acentuado à medida que o spin localizado aumenta. Para $S=7/2$, mesmo um campo externo menor já produz uma resposta significativa do sistema, indicando uma maior sensibilidade dos momentos localizados ao campo aplicado. Esse comportamento está associado à tendência dos spins localizados de se alinharem na direção do campo externo, favorecendo energeticamente a fase FM. Como a contribuição dos momentos localizados para a magnetização líquida cresce com S , o termo de acoplamento com o campo externo torna-se mais relevante, fazendo com que campos de menor intensidade sejam suficientes para desestabilizar parcialmente as fases antiferromagnéticas.

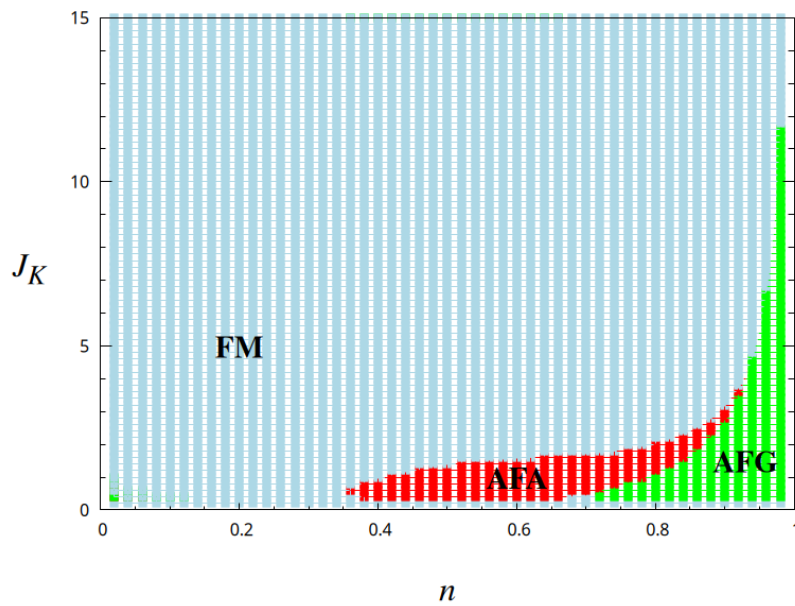


Figura 6.5: Diagrama de fases magnéticas com os parâmetros: $S=7/2$, $h=0,0025$.

6.2 Magnetização

O efeito magnetocalórico está diretamente relacionado ao comportamento da magnetização em função da temperatura e do campo magnético externo. Dessa forma, antes da análise direta das grandezas magnetocalóricas, é importante investigar como o sistema responde à variação de T e h . A magnetização eletrônica é determinada pela diferença entre as ocupações dos estados de spin up e down. No caso de duas sub-redes, essa diferença é calculada separadamente para cada sub-rede, determinando suas respectivas magneti-

zações. A magnetização eletrônica total por sítio é então obtida pela média das magnetizações das duas sub-redes. Dessa forma, foram construídas superfícies de magnetização $m(T, h)$ para concentrações eletrônicas fixas, escolhidas nas regiões antiferromagnéticas AFA e AFG identificadas nos diagramas de fases.

As superfícies foram elaboradas mantendo fixos os parâmetros $J_K = 4$ e $n = 0,6$ e $n = 0,9$, correspondentes às fases AFA e AFG, respectivamente. Para o caso de spin $S = 7/2$, o parâmetro J_K foi alterado para $J_K = 1$. Para $J_K > 0$, o acoplamento favorece uma correlação ferromagnética entre os elétrons itinerantes e os momentos localizados, contribuindo para uma resposta mais polarizada quando o campo magnético externo é aplicado.

Dessa forma, é possível analisar os efeitos causados pela variação da temperatura e da intensidade do campo magnético aplicado. Essas variações produzem uma resposta direta na magnetização do sistema e, em algumas regiões da superfície, as transições de fase do tipo AFM $\rightarrow$ FM ocorrem de maneira abrupta, sugerindo a presença de uma região associada a transições metamagnéticas induzidas por campo.

As Figuras 6.6 e 6.7 exibem as superfícies de magnetização para a fase AFG, com parâmetros fixos para spins $S = 1/2$ e $S = 7/2$. Em ambas as superfícies, a magnetização líquida permanece praticamente nula na ausência de campo magnético externo, caracterizando o estado antiferromagnético, no qual as magnetizações parciais das sub-redes se cancelam.

À medida que o campo externo h é aplicado, a magnetização torna-se não nula, devido à tendência dos momentos magnéticos de se alinharem com o campo. Em uma determinada região da superfície, observa-se uma variação abrupta da magnetização, indicando a ocorrência de uma transição metamagnética induzida pelo campo. Essa transição de primeira ordem entre as fases AFG e FM ocorre quando o campo magnético atinge um valor h^* , que depende da temperatura T . A curva $h^*(T)$ representa a linha de coexistência das fases AFG e FM. Dentro da região metamagnética, essa transição de fase pode também ocorrer pela variação de temperatura, a uma temperatura T^* , para um campo h fixo, cruzando a curva de coexistência.

O comportamento em forma de arco observado na superfície está relacionado justamente à dependência do campo h^* com a temperatura. Para temperaturas mais baixas, a descontinuidade da magnetização δm tem maior amplitude. Com o aumento da tem-

peratura, os efeitos térmicos tendem suavizar a transição. Para temperaturas mais altas, a variação da magnetização com o campo deixa de apresentar um salto bem definido e passa a ocorrer de forma mais gradual.

Comparando as duas superfícies, nota-se que o aumento do spin localizado intensifica a resposta magnética ao campo externo. Para $S = 7/2$, a região de alta magnetização ocupa uma parcela maior da superfície, e a transição abrupta permanece mais evidente em uma faixa maior de temperatura. Esse comportamento ocorre porque momentos localizados maiores possuem maior contribuição para a magnetização total e maior ganho energético associado ao acoplamento com o campo externo. Dessa forma, o aumento de S favorece a polarização do sistema e reforça a transição AFG $\rightarrow$ FM induzida por campo.

As transições de primeira ordem são identificadas nas regiões da superfície em que a magnetização apresenta uma descontinuidade. À medida que a temperatura e o campo magnético variam, a magnetização é calculada autoconsistentemente para cada ponto (T, h) . Dessa forma, uma mudança abrupta da magnetização representa a transição entre dois estados magnéticos distintos. Esse salto da magnetização vai diminuindo gradualmente ao longo da linha de coexistência até atingir o ponto crítico da fase AFG, em $h = 0$. Além disso, o valor de saturação da magnetização depende do spin localizado (S), uma vez que spins de maior magnitude possuem momentos magnéticos maiores e, consequentemente, permitem valores mais elevados de magnetização quando completamente polarizados pelo campo externo.

Nas superfícies de magnetização apresentadas a seguir, são utilizadas unidades reduzidas, adotando $\mu_B = 1$, $k_B = 1$ e $t = 1$.

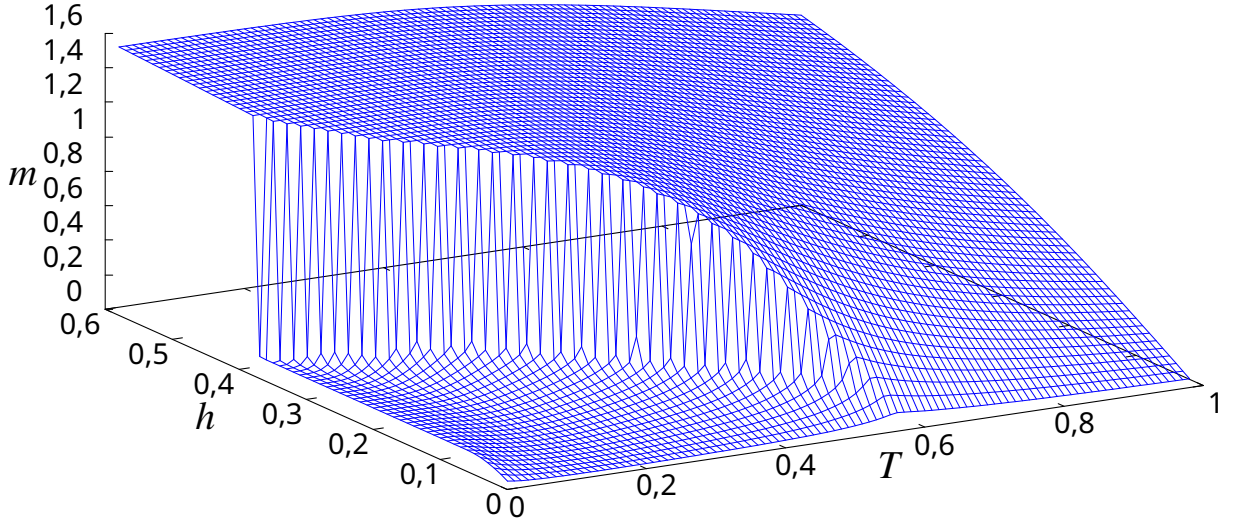


Figura 6.6: Superfície de magnetização para os parâmetros: $S = 1/2$, $J_K = 4$ e $n = 0,9$

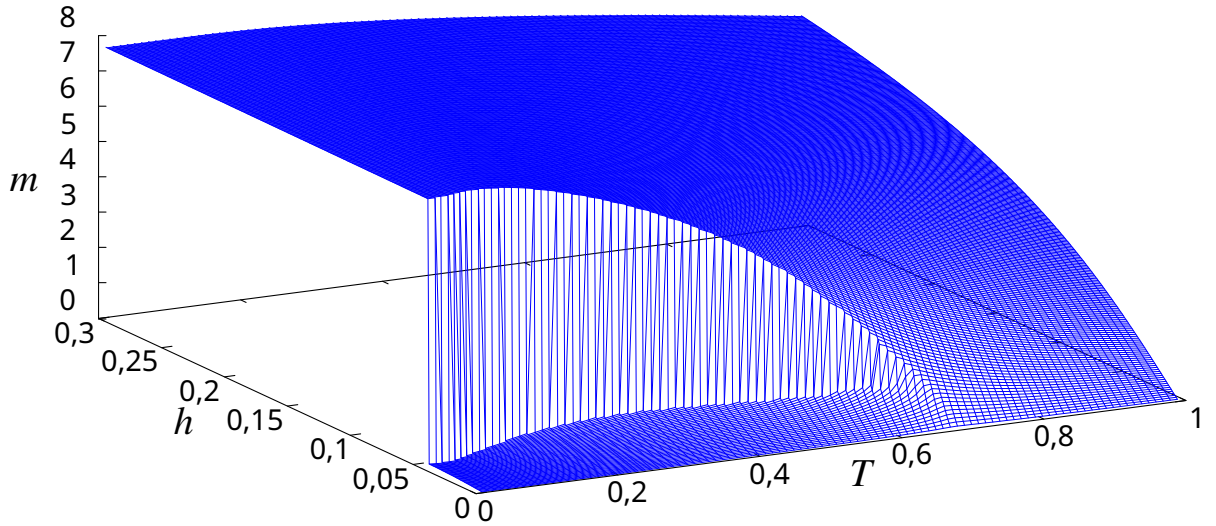


Figura 6.7: Superfície de magnetização para os parâmetros: $S = 7/2$, $J_K = 1$ e $n = 0,9$

Alterando a concentração eletrônica de $n=0,9$ para $n=0,6$, isto é, para uma região pouco acima do meio preenchimento da banda, observa-se uma mudança na fase antiferromagnética estável do sistema. Como demonstrado anteriormente na Figura 5.1, a fase antiferromagnética tipo A apresenta uma organização geométrica distinta da fase antiferromagnética tipo G, uma vez que as sub-redes A e B se distribuem de maneira

diferente na rede. Dessa forma, a mudança na concentração eletrônica não altera apenas o preenchimento da banda de condução, mas também está associada à estabilização de outro padrão de ordenamento magnético. Portanto, faz-se necessário analisar também a superfície de magnetização $m(T, h)$ para o caso AFAH, a fim de verificar como a mudança na geometria do ordenamento antiferromagnético modifica a resposta do sistema à temperatura e ao campo magnético externo.

Nas superfícies da fase AFA (ver figuras 6.8 e 6.9), observa-se que o campo magnético externo induz a passagem de uma região de baixa magnetização para uma região de magnetização mais elevada. Para baixos valores de temperatura, essa passagem ocorre de forma mais abrupta, indicando a presença de transições metamagnéticas induzidas por campo. À medida que a temperatura aumenta, o salto de magnetização vai sendo suavizado, mostrando que os efeitos térmicos reduzem a estabilidade da região metamagnética.

Comparando os casos $S=1/2$ (ver 6.8) e $S=7/2$ (ver 6.9), nota-se que o aumento do spin localizado amplia a magnetização máxima e torna a região de alta magnetização mais extensa na superfície. Isso ocorre porque momentos localizados maiores contribuem mais para a magnetização total e apresentam maior ganho energético ao se alinharem com o campo externo. Dessa forma, o aumento de S favorece a polarização do sistema, mantendo a resposta metamagnética visível em uma faixa maior de temperatura.

Entretanto, quando comparada à fase AFG, a fase AFA apresenta uma transição menos resistente ao aumento da temperatura. Esse comportamento está ligado à organização das sub-redes no ordenamento tipo A: existem regiões com alinhamento ferromagnético interno, acopladas antiferromagneticamente entre si. Assim, o campo externo polariza o sistema com mais facilidade, mas a transição também se torna mais sensível aos efeitos térmicos, fazendo com que o salto de magnetização seja suavizado mais rapidamente.

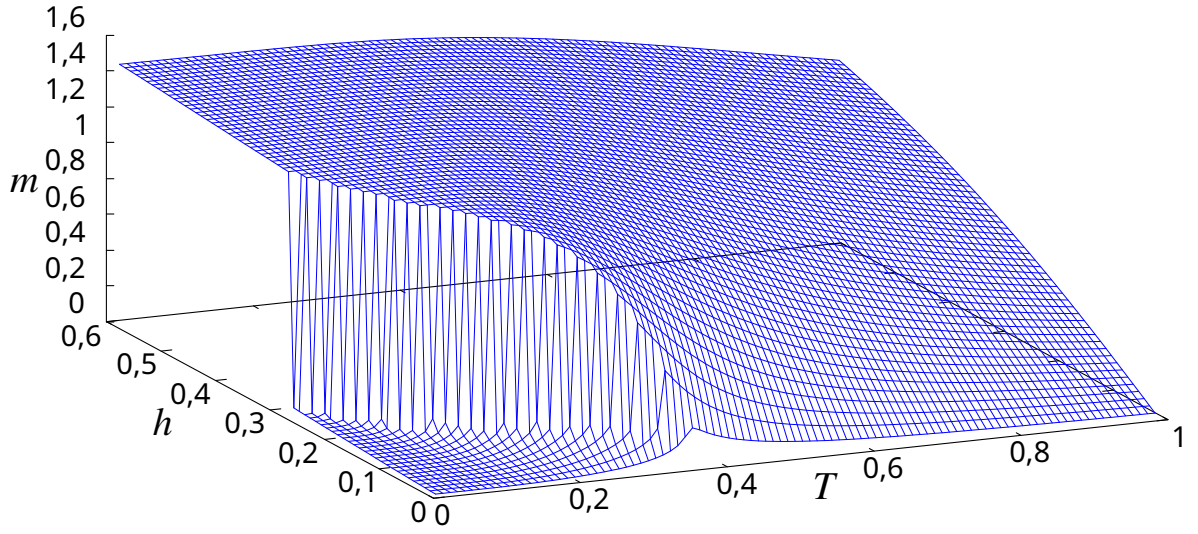


Figura 6.8: Superfície de magnetização para os parâmetros: $S = 1/2$, $J_K = 4$ e $n = 0,6$

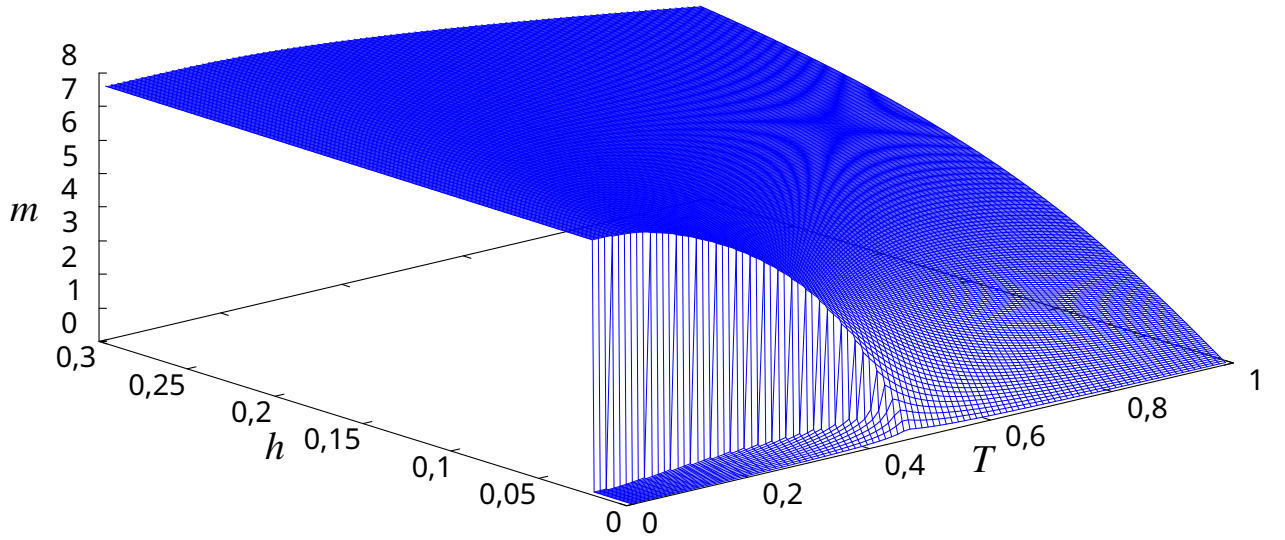


Figura 6.9: Superfície de magnetização para os parâmetros: $S = 7/2$, $J_K = 1$ e $n = 0,6$

Após a análise das superfícies para $J_K = 4$, também foi considerada a inversão do sinal do acoplamento, adotando $J_K = -4$. O parâmetro de acoplamento J_K está relacionado à forma como os elétrons itinerantes interagem com os momentos localizados. Sua intensidade é determinada pelo módulo de J_K , enquanto seu sinal define a tendência magnética favorecida por essa interação. Dessa forma, observam-se regiões de

alta magnetização nas superfícies $m(T, h)$. Já para $J_K < 0$, o acoplamento favorece uma correlação antiferromagnética entre os spins dos elétrons de condução e os momentos localizados. Nesse caso, a polarização induzida pelo campo externo compete com a tendência de alinhamento antiparalelo imposta pelo acoplamento local. Como consequência, a magnetização cresce de forma mais gradual com o campo, e a aproximação à saturação ocorre apenas para campos mais elevados.

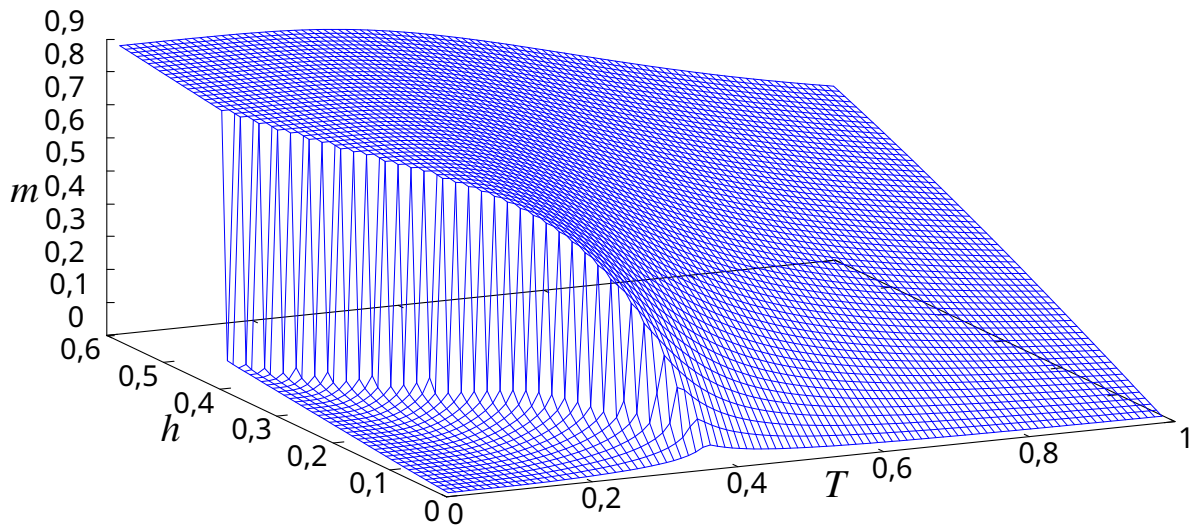


Figura 6.10: Superfície de magnetização para os parâmetros: $S = 1/2$, $J_K = -4$ e $n = 0,6$

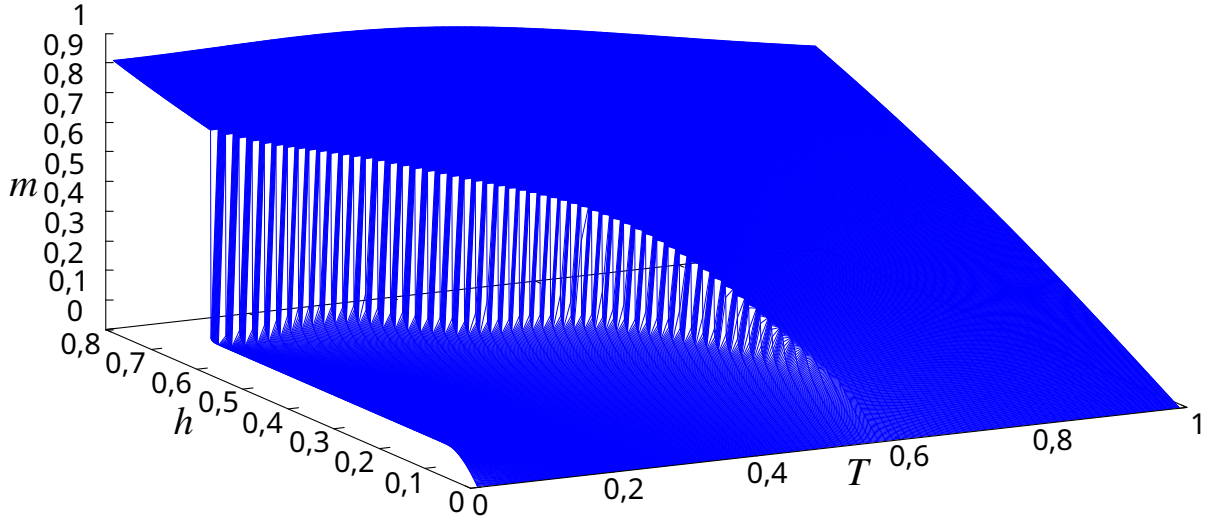


Figura 6.11: Superfície de magnetização para os parâmetros: $S = 1/2$, $J_K = -4$ e $n = 0,9$

6.3 Efeito Magnetocalórico

A partir da análise das superfícies de magnetização e da identificação de transições metamagnéticas induzidas pelo campo magnético externo, torna-se de grande interesse investigar a resposta magnetocalórica associada a essas variações abruptas da magnetização. Como demonstrado anteriormente através da análise dos diagramas de fase na seção 6.1, em determinadas concentrações eletrônicas o sistema apresenta um estado antiferromagnético inicial, podendo evoluir para uma configuração ferromagnética à medida que o campo externo é aumentado. Essa passagem é marcada por uma mudança intensa na magnetização, característica de uma transição metamagnética, e tende a produzir uma resposta entrópica significativa. Portanto, o cálculo do efeito magnetocalórico nessas regiões permite avaliar de que forma a transição entre os estados antiferromagnético e ferromagnético intensifica o EMC.

Utilizando as relações termodinâmicas apresentadas na Seção 2.2, a variação isotérmica da entropia ΔS_T pode ser calculada a partir das grandezas obtidas para o modelo adotado, através de dois métodos alternativos. No primeiro método, partindo das equações definidas no Capítulo 5, calcula-se autoconsistentemente as magnetizações dos momentos localizados e dos elétrons de condução para diferentes valores dos parâmetros J_K , T e h . A partir desses valores, obtém-se a magnetização total do sistema, $m(T, h)$,

utilizada no cálculo de ΔS_T por meio das relações de Maxwell. Entretanto, para transições de primeira ordem, como as transições metamagnéticas observadas nas superfícies de magnetização, a aplicação direta das relações de Maxwell exige cuidado. A variação da entropia magnética δS associada ao salto de magnetização δm ao longo da curva de existência pode ser computada por meio da equação de Clausius-Clapeyron (eq. 2.34). Essa variação δS deve ser acrescentada ao resultado obtido para ΔS_T pelo método da relação de Maxwell. No segundo método, calcula-se a energia interna do sistema, a partir da qual é determinado o calor específico c_H . A variação da entropia magnética ΔS_T pode ser obtida pela integração de C_H/T em função da temperatura.

As curvas da figura 6.12 mostram os resultados para a variação da entropia magnética em um sistema com spin $S = 1/2$, fator de acoplamento $J_K = 4$, concentração eletrônica $n = 0,9$ e considerando uma variação de campo de $\Delta h = 0,01$. Para esse conjunto de parâmetros, o estado inicial do sistema encontra-se na fase antiferromagnética tipo G (AFG).

A comparação entre os dois métodos mostra boa concordância qualitativa. Em ambos os casos, observa-se inicialmente uma contribuição positiva para $-\Delta S_T$ em baixas temperaturas, seguida por uma região negativa em temperaturas intermediárias e por uma anomalia mais intensa próxima à transição metamagnética. Além disso, a posição dos principais máximos e mínimos é aproximadamente a mesma nas duas curvas, indicando que os dois métodos identificam a mesma região de maior resposta magnetocalórica.

Dessa forma, a concordância entre os dois métodos reforça a consistência dos resultados obtidos para o efeito magnetocalórico na fase AFG. A correção de Clausius-Clapeyron é considerada apenas na região da transição de primeira ordem, atuando como uma correção local associada ao salto de magnetização.

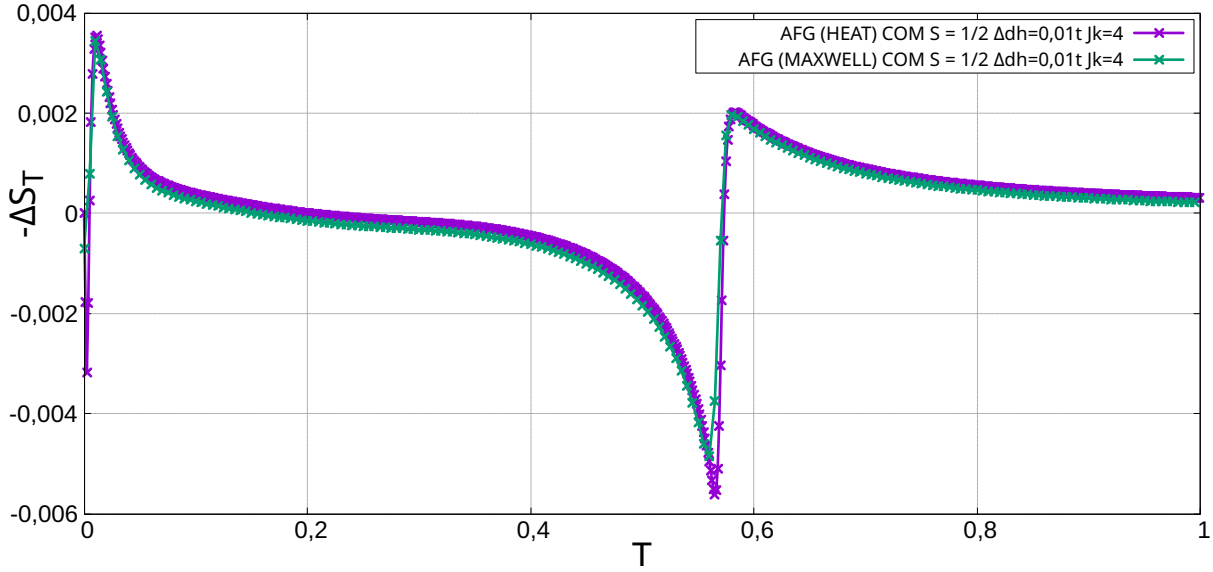


Figura 6.12: Curvas de variações da entropia magnética pela temperatura em diferentes métodos $-\Delta S_T \times T$: $S = 1/2$, $J_K = 4$, $n = 0,9$ e $\Delta h = 0,05$.

Analisando os resultados obtidos para o modelo proposto no regime antiferromagnético do tipo G, observa-se, pela comparação entre as curvas da 6.13, que o aumento do spin localizado está associado a uma intensificação significativa da resposta magnetocalórica. Para $S = 1/2$ e $J_K = 4$, a principal anomalia ocorre em torno de $T/t \approx 0,55$, apresentando uma variação moderada de $-\Delta S_T$. Para $S = 7/2$ e $J_K = 1$, mantém-se qualitativamente o mesmo comportamento observado para $S = 1/2$. Entretanto, conforme também verificado na análise dos diagramas de fase, o maior valor do spin localizado torna o sistema mais sensível ao campo magnético aplicado. Consequentemente, uma menor variação do campo é suficiente para produzir alterações mais pronunciadas na magnetização e, portanto, uma maior variação da entropia. A descontinuidade observada nas curvas está associada à transição metamagnética entre um estado de baixa magnetização, característico da fase antiferromagnética, e um estado de elevada magnetização, correspondente à fase ferromagnética, caracterizando uma transição de primeira ordem (AFG→FM).

A escolha de $J_K = 1$ para o caso $S = 7/2$ está relacionada aos diagramas de fases apresentados na Seção 6.1. Como discutido anteriormente, para momentos localizados maiores, as regiões antiferromagnéticas são deslocadas para valores menores de J_K , de modo que o regime antiferromagnético do tipo G pode ser investigado nessa faixa de acoplamento.

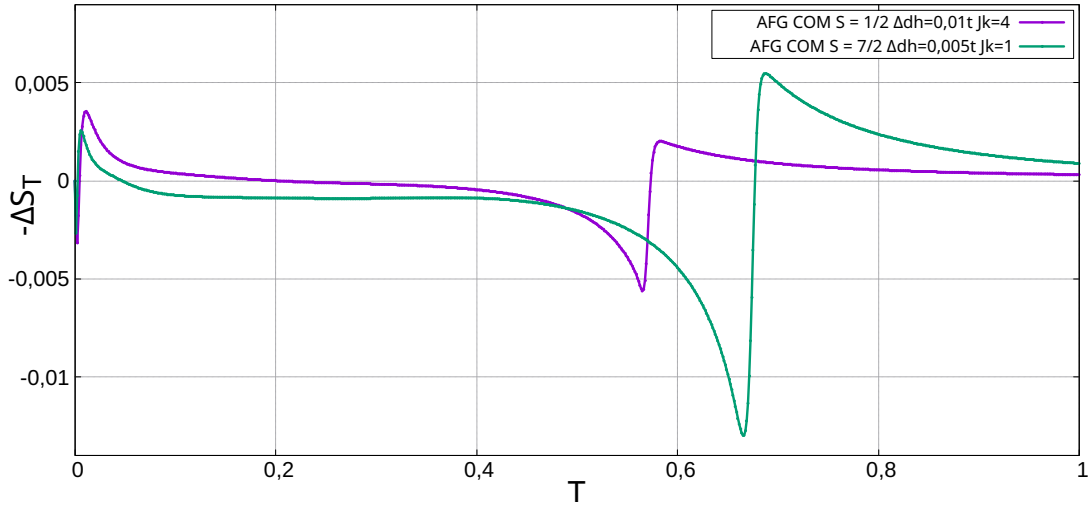


Figura 6.13: Variação da entropia magnética em função da temperatura para $n = 0,9$, considerando os casos (a) $S = 1/2$ e $J_K = 4$, e (b) $S = 7/2$ e $J_K = 1$.

Para o caso em que a fase antiferromagnética é do tipo A, reduzimos a concentração eletrônica de $n=0,9$ para $n=0,6$ e remodelamos a matriz hamiltoniana de acordo com a geometria do ordenamento AFA. Com esses novos parâmetros, utilizando o modelo proposto, analisamos novamente as curvas da variação da entropia magnética em função da temperatura. Observa-se que o comportamento qualitativo obtido anteriormente no caso AFG é repetido: ao aumentar o valor do spin S , a anomalia mais intensa da variação entrópica é mais elevada, como pode ser notado pela comparação das curvas na figura 6.14. Além disso percebe-se que na fase AFA a variação máxima de $-\Delta S_T$ ocorre em regiões de menores temperaturas.

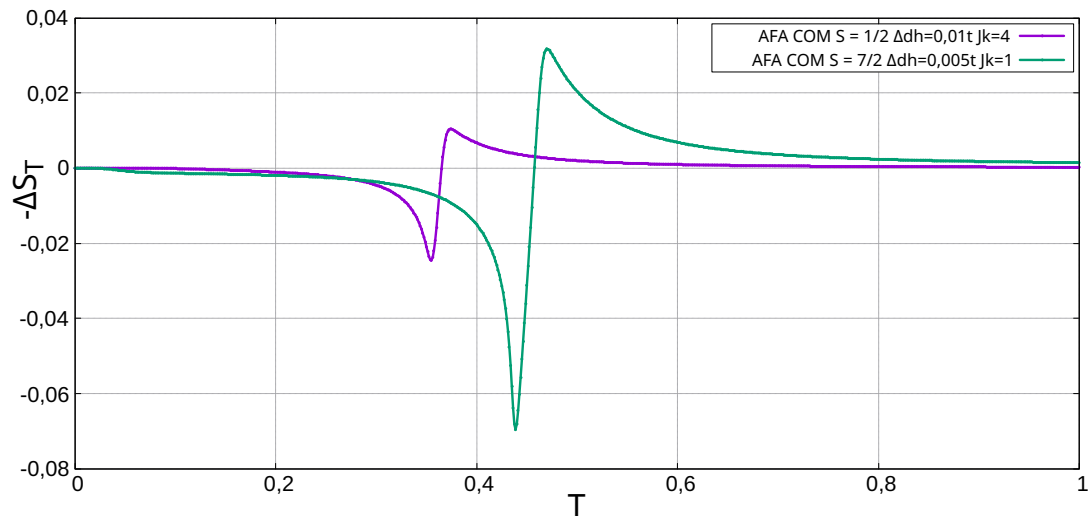


Figura 6.14: Variação da entropia magnética em função da temperatura para $n = 0,6$, considerando os casos (a) $S = 1/2$ e $J_K = 4$, e (b) $S = 7/2$ e $J_K = 1$.

Comparando os resultados obtidos para as geometrias AFG (ver 6.13) e AFA (ver 6.14), observa-se que a fase AFA apresenta anomalias magnetocalóricas em valores menores de temperatura, porém com magnitude significativamente maior. Enquanto no caso AFG os valores máximos de $-\Delta S$ permanecem da ordem de 10^{-2} , no caso AFA a resposta atinge valores da ordem de 10^{-1} . Esse aumento indica que, na geometria AFA, a magnetização sofre uma variação mais abrupta com a temperatura na região de transição, intensificando a resposta magnetocalórica.

Analisando as figuras 6.15 e 6.16, correspondentes as alterações produzidas pela variação do campo magnético externo aplicado. Inicialmente, para pequenas variações de campo, como $\Delta h = 0,005t$ e $\Delta h = 0,010t$, tanto no caso AFA quanto no caso AFG, não se observa uma variação significativa da entropia magnética. À medida que o intervalo de campo Δh é aumentado, a resposta magnetocalórica se torna mais intensa e desloca-se para regiões de menores temperaturas, esse efeito está associado à transição metamagnética. Como consequência, surgem anomalias mais evidentes em $-\Delta S_T$.

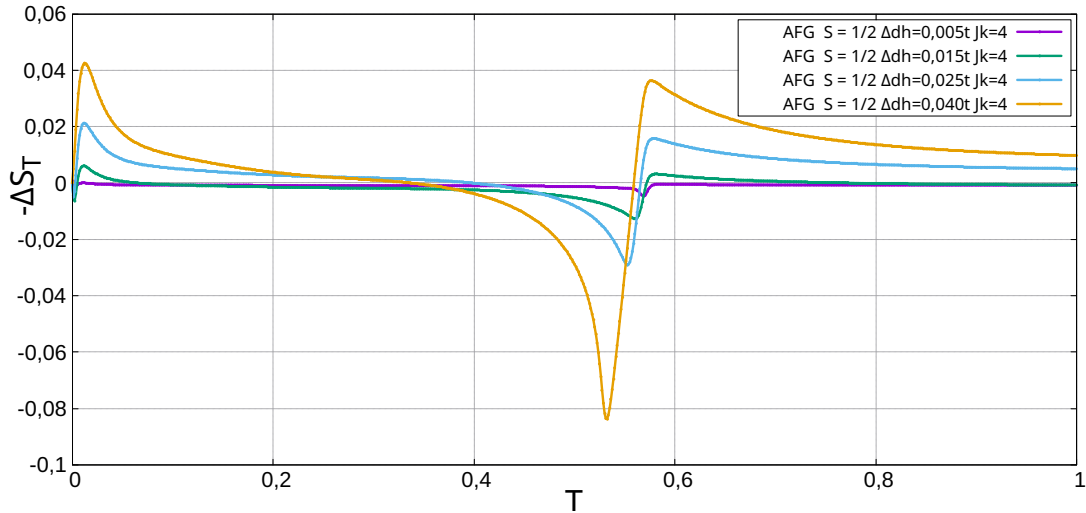


Figura 6.15: Variação da entropia magnética em função da temperatura para $(n = 0,9)$, considerando diferentes intervalos de campo magnético (Δh) .

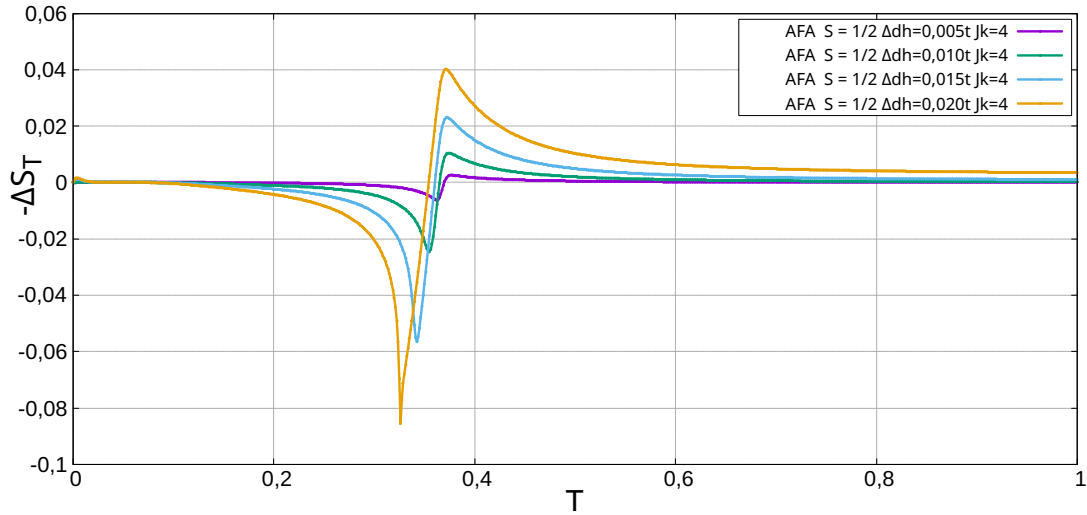


Figura 6.16: Variação da entropia magnética em função da temperatura para $(n = 0, 6)$, considerando diferentes intervalos de campo magnético (Δh) .

Em variações de campo magnético suficientemente fortes, as fases AFM deixam de ser soluções estáveis, sendo suprimidas pela fase FM. Com visto no capítulo 6.1, a fase AFA é mais sensível a variações de campo quando comparada a fase AFG. Para variações de campo $(\Delta h > 0,02)$ a fase AFA se torna instável. Já no caso AFG é possível submeter o material a variações maiores campo.

Após a análise dos efeitos causados pelo valor de spin e das diferenças no comportamento do EMC entre as fases AFA e AFG, analisamos o caso em que o acoplamento entre os momentos localizados e os elétrons de condução possui caráter antiferromagnético, isto é, $J_K < 0$. Nessa situação, observa-se uma diminuição significativa no módulo da variação da entropia magnética. Esse comportamento ocorre porque o acoplamento $J_K < 0$ favorece uma orientação antiparalela entre o spin dos elétrons itinerantes e os momentos localizados, competindo com a polarização induzida pelo campo magnético externo. Para o caso AFG, a supressão do EMC é ainda mais pronunciada, pois a geometria do ordenamento tipo G já apresenta uma compensação antiferromagnética mais rígida entre os momentos localizados vizinhos. Dessa forma, a combinação entre o acoplamento local antiferromagnético $J_K < 0$ e a estrutura antiferromagnética tipo G reduz a variação líquida da magnetização, diminuindo consequentemente o módulo de ΔS_T .

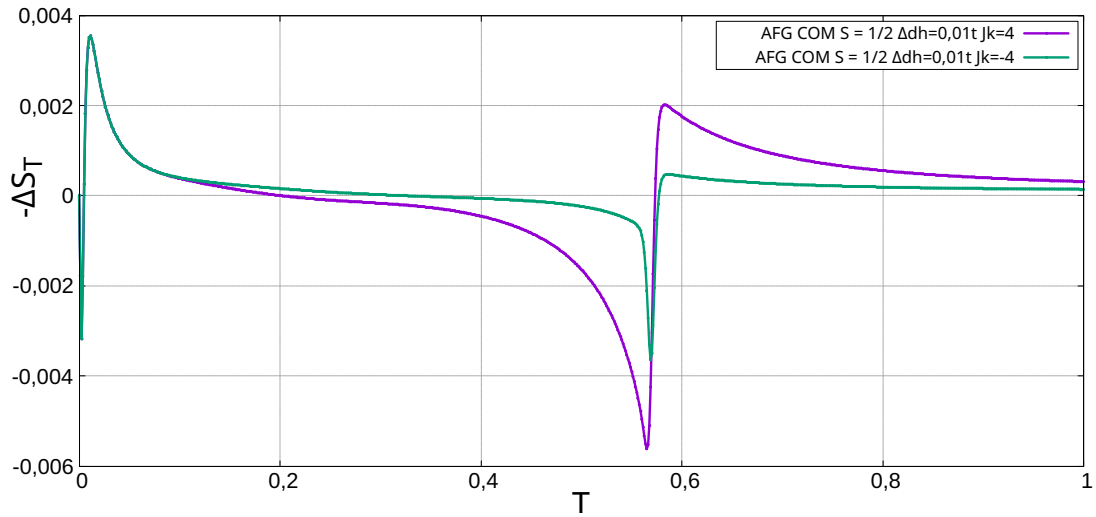


Figura 6.17: Variação da entropia magnética em função da temperatura para $n = 0, 9$, considerando os casos (a) $S = 1/2$ e $J_K = 4$, e (b) $S = 1/2$ e $J_K = -4$.

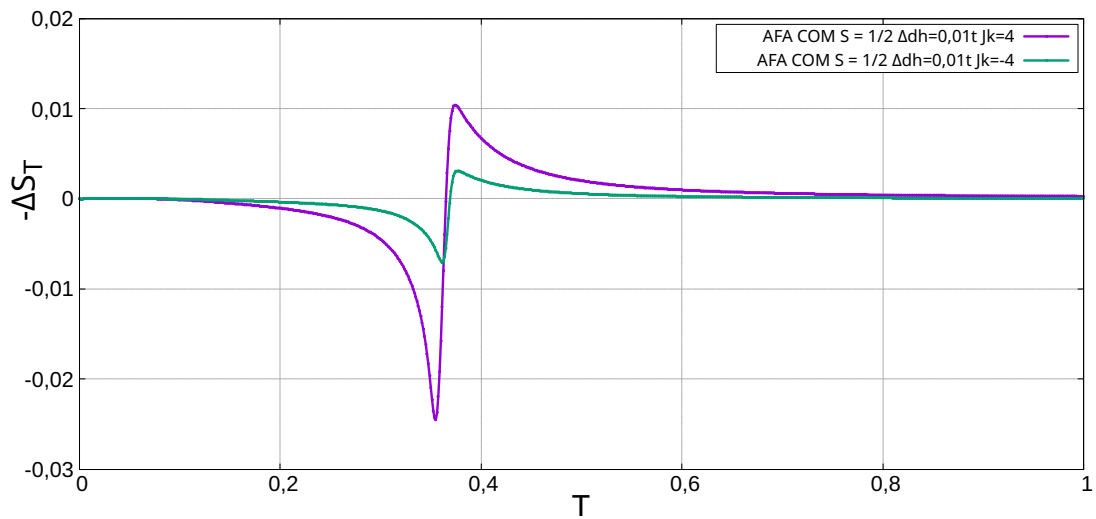


Figura 6.18: Variação da entropia magnética em função da temperatura para $n = 0, 6$, considerando os casos (a) $S = 1/2$ e $J_K = 4$, e (b) $S = 1/2$ e $J_K = -4$.

Conclusão

Neste trabalho, estudamos o efeito magnetocalórico associado às transições meta-magnéticas em um sistema formado por momentos magnéticos localizados acoplados a elétrons itinerantes de uma banda de condução. A interação entre esses dois subsistemas foi descrita por meio do modelo de troca s-d, no qual o acoplamento entre os elétrons de condução e os momentos localizados é controlado pelo parâmetro J_K . A partir da identificação das transições metamagnéticas presentes nas curvas de magnetização, foi calculada a variação isotérmica da entropia magnética, permitindo analisar a resposta magnetocalórica do sistema.

Os momentos magnéticos localizados foram tratados dentro da aproximação de campo médio, na qual o efeito coletivo das interações entre os momentos é substituído por um campo molecular médio atuando sobre cada sítio da rede. Nessa aproximação, a magnetização dos momentos localizados é determinada de forma autoconsistente por meio da função de Brillouin.

Os elétrons itinerantes foram descritos a partir de duas contribuições energéticas principais. A primeira está associada ao movimento dos elétrons de condução pela rede cristalina, sendo representada pelo termo de hopping, ou termo cinético. Esse termo descreve a energia associada à propagação dos elétrons itinerantes entre os sítios da rede e é escrito em termos de operadores fermiônicos de criação e aniquilação. A segunda contribuição corresponde à interação de troca entre os elétrons itinerantes e os momentos magnéticos localizados. A intensidade e o caráter dessa interação são determinados pelo parâmetro J_K . Para $J_K > 0$, o acoplamento favorece o alinhamento paralelo entre o spin dos elétrons de condução e os momentos localizados, caracterizando uma interação

ferromagnética. Por outro lado, para $J_K < 0$, o acoplamento favorece o alinhamento antiparalelo entre esses dois subsistemas, caracterizando uma interação antiferromagnética.

Para completar o modelo, consideramos a aplicação de um campo magnético externo, que atua tanto sobre os momentos magnéticos localizados quanto sobre os elétrons itinerantes. A importância desse termo fica evidente nos resultados obtidos, pois o campo externo tende a polarizar os spins e modificar a magnetização total do sistema. Em fases antiferromagnéticas, essa polarização pode ocorrer de forma gradual ou, em certas condições, de maneira abrupta. Para uma dada temperatura T , quando o campo atinge um certo valor limiar $h^*(T)$, o sistema pode passar rapidamente de um estado pouco magnetizado para um estado com maior magnetização, caracterizando uma transição metamagnética induzida pelo campo externo.

A partir do Hamiltoniano de campo médio, foram realizados cálculos numéricos autoconsistentes para determinar as propriedades magnéticas e termodinâmicas do sistema. Para cada configuração magnética considerada, o Hamiltoniano foi escrito na forma matricial e diagonalizado, permitindo obter os autovalores de energia associados aos estados eletrônicos. Esses autovalores foram utilizados no cálculo das grandezas termodinâmicas do sistema, como a magnetização e a ocupação eletrônica.

O procedimento autoconsistente foi necessário porque a magnetização dos momentos localizados depende do campo efetivo médio, enquanto esse campo efetivo depende da própria magnetização do sistema.

Os diagramas obtidos mostram que as fases antiferromagnéticas dos tipos A e G competem entre si e com a fase ferromagnética. Nas regiões analisadas, observa-se que a fase ferromagnética tende a ocupar uma parcela significativa do diagrama, enquanto as fases antiferromagnéticas aparecem em intervalos específicos de concentração eletrônica e acoplamento. Esse comportamento evidencia que a estabilidade relativa entre as fases depende da competição entre a energia associada ao ordenamento dos momentos localizados, o acoplamento com os elétrons itinerantes e o preenchimento da banda de condução. Quando o campo magnético externo é aumentado, observa-se uma tendência de favorecimento das fases com maior magnetização líquida. Como consequência, as regiões de estabilidade das fases antiferromagnéticas dos tipos A e G são reduzidas, enquanto a fase ferromagnética passa a ser favorecida em uma região maior do espaço de parâmetros.

A partir da análise das superfícies de magnetização, foi possível identificar as re-

giões de temperatura e campo magnético externo nas quais ocorrem transições metamagnéticas. Essa análise foi estendida para diferentes valores de spin S , concentrações eletrônicas n e sinais do acoplamento J_K . A variação da concentração eletrônica permitiu investigar a estabilidade das diferentes fases magnéticas, em especial as fases antiferromagnéticas dos tipos A e G.

O efeito magnetocalórico foi calculado para as fases antiferromagnéticas dos tipos A e G. A variação da entropia magnética foi obtida por dois métodos distintos: o primeiro a partir das relações de Maxwell da termodinâmica, utilizando as curvas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético externo; e o segundo a partir do cálculo associado ao calor específico. As figuras obtidas mostram que ambos os métodos apresentam boa concordância, reforçando a consistência dos resultados numéricos. Entretanto, nos casos em que as transições magnéticas apresentam caráter de primeira ordem, torna-se necessária a utilização da correção pela equação de Clausius-Clapeyron, uma vez que a presença de descontinuidades na magnetização exige um tratamento mais cuidadoso da variação de entropia.

O comportamento das curvas evidencia a relação direta entre o efeito magnetocalórico e as transições metamagnéticas. As maiores variações de entropia magnética aparecem nas regiões em que a magnetização sofre mudanças mais abruptas com o campo aplicado. Além disso, observou-se que, com o aumento do valor de spin S , as estruturas associadas às transições são deslocadas para regiões de temperaturas mais elevadas, indicando que momentos localizados de maior magnitude tornam o ordenamento magnético mais robusto. A mudança no sinal do acoplamento J_K também altera de forma significativa o formato das curvas magnetocalóricas. Enquanto $J_K > 0$ favorece o alinhamento paralelo entre elétrons itinerantes e momentos localizados, $J_K < 0$ introduz uma competição adicional com a polarização induzida pelo campo externo, modificando a intensidade e a posição dos picos de variação de entropia.

Também avaliamos o efeito da variação do campo magnético externo. Observou-se que, quanto maior a variação de campo, maior é o salto associado à magnetização e maior é a magnitude da variação de entropia magnética. Para os maiores valores de variação de campo, os picos de $-\Delta S$ tendem a ocorrer em regiões de menor temperatura. Além disso, o comportamento abrupto das curvas torna-se mais evidente apenas para variações de campo suficientemente altas, indicando que a transição metamagnética precisa ser

efetivamente acessada para produzir uma resposta magnetocalórica mais intensa.

Como material de referência fenomenológica, consideramos os compostos de fase de Laves ($R\text{Co}_2$), em particular (DyCo_2). Esse composto apresenta momentos localizados associados aos elétrons (4f) da terra-rara acoplados ao subsistema itinerante (3d) do Co. A transição magnética em (DyCo_2), assim como em (ErCo_2) e (HoCo_2), é de primeira ordem e está associada ao metamagnetismo de elétrons itinerantes da sub-rede de Co [15, 42]. As curvas calculadas de $-\Delta S_T$ podem ser comparadas qualitativamente às curvas experimentais de $-\Delta S_M$ observadas em (DyCo_2) e em sistemas relacionados. Em ambos os casos, o máximo da variação de entropia magnética ocorre na região em que a magnetização varia mais abruptamente com a temperatura e com o campo magnético. Assim, o pico observado em $-\Delta S_T$ no modelo é interpretado como a assinatura magnetocalórica da transição metamagnética, de forma análoga ao comportamento observado em compostos ($R\text{Co}_2$).

Como perspectivas futuras, destacam-se a inclusão do efeito Kondo, a investigação do surgimento de novas fases magnéticas associadas a diferentes geometrias de rede e à frustração magnética, bem como a possibilidade de ocorrência de ordenamento de carga induzido pelo efeito Kondo, mesmo na ausência de campo magnético. Essas extensões podem permitir que o modelo seja aplicado a uma variedade maior de sistemas intermetálicos, nos quais coexistem momentos localizados, elétrons itinerantes e instabilidades magnéticas.

Bibliografia

- ¹Iif-Iir e D. Coulomb, *The role of refrigeration in the global economy*. 2015.
- ²J.-L. Dupont, *The Role of Refrigeration in the Global Economy (2019), 38th Note on Refrigeration Technologies*. Jun. de 2019.
- ³M.-H. Phan e S.-C. Yu, “Review of the magnetocaloric effect in manganite materials”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **308**, 325–340 (2007).
- ⁴S. Mellari, “Introduction to magnetic refrigeration: magnetocaloric materials”, *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration* **31**, 5 (2023).
- ⁵A. Tishin e Y. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Condensed Matter Physics (Institute of Physics Publishing Bristol e Philadelphia, 2003).
- ⁶B. G. Shen et al., “Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials”, *Advanced Materials* **21**, 4545–4564 (2009).
- ⁷J. Lyubina, “Magnetocaloric materials for energy efficient cooling”, *Journal of Physics D: Applied Physics* **50**, 053002 (2017).
- ⁸D. Nascimento e B. Bernhard, “The magnetocaloric effect in itinerant antiferromagnetic materials”, *Solid State Communications* **167**, 40–45 (2013).
- ⁹B. Alho et al., “Magnetic and magnetocaloric properties in Gd_{1-y}PryNi₂ compounds”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **449**, 308–312 (2018).
- ¹⁰K. Gschneidner Jr, V. Pecharsky e A. Tsokol, “Recent Developments in Magnetocaloric Materials”, *Reports on Progress in Physics* **68**, 1479–1539 (2005).
- ¹¹V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., “Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅(Si₂Ge₂)”, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494–4497 (1997).
- ¹²V. Pecharsky e K. Gschneidner, “Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold?”, *International Journal of Refrigeration* **29**, 1239–1249 (2006).
- ¹³S. Nikitin et al., “The magnetocaloric effect in Fe₄₉Rh₅₁ compound”, *Physics Letters A* **148**, 363–366 (1990).
- ¹⁴M. P. Annaorazov et al., “Anomalously high entropy change in FeRh alloy”, *Journal of Applied Physics* **79**, 1689–1695 (1996).
- ¹⁵N. K. Singh et al., “Itinerant electron metamagnetism and magnetocaloric effect in RCo₂-based Laves phase compounds”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **317**, 68–79 (2007).
- ¹⁶S. Fujieda, K. Fukamichi e S. Suzuki, “Itinerant-electron metamagnetic transition in LaFe₁₂B₆”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **421**, 403–408 (2017).

- ¹⁷Y. Moritomo e M. Itoh, “Chemical pressure control of the spin-valve magnetoresistance in $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ”, *Phys. Rev. B* **59**, 8789–8794 (1999).
- ¹⁸J. Joule, “XXXII. On the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat”, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **23**, 263–276 (1843).
- ¹⁹J. P. Nichol, *A Cyclopaedia of the Physical Sciences*, English, ix, 903 p. (Richard Griffin, London; Glasgow, 1860), p. 903.
- ²⁰E. Warburg, “Magnetische Untersuchungen”, *Annalen der Physik* **249**, 141–164 (1881).
- ²¹J. A. Ewing, “III. On effects of retentiveness in the magnetisation of iron and steel. (preliminary notice.)”, *JSTOR Mathematics and Statistics* **34**, 39–45 (1883).
- ²²P. Weiss e A. Piccard, “Le phénomène magnétocalorique”, *J. Phys. Theor. Appl.* **7**, 103–109 (1917).
- ²³A. Smith, “Who discovered the magnetocaloric effect? ”, *The European Physical Journal H* **38**, 507–517 (2013).
- ²⁴V. V. Sokolovskiy, O. N. Miroshkina e V. D. Buchelnikov, “Review of Modern Theoretical Approaches for Study of Magnetocaloric Materials”, *Physics of Metals and Metallography* **123**, 319–374 (2022).
- ²⁵V. Pecharsky e K. Gschneidner, “Magnetocaloric Effect”, em *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, ed. por F. Bassani, G. L. Liedl e P. Wyder (Elsevier, Oxford, 2005), pp. 236–244.
- ²⁶A. Czernuszewicz et al., “From the Discovery of the Giant Magnetocaloric Effect to the Development of High-Power-Density Systems”, *Advanced Materials Technologies* **n/a**, e00545 (2025).
- ²⁷I. S. Oliveira e V. L. B. de Jesus, *Introdução à física do estado sólido*, 3^a ed., Inclui bibliografia e índice (Livraria da Física, São Paulo, 2017), p. 509.
- ²⁸R. EDWARDS, “CHAPTER 1 - Mechanics: A Review of Some Basic Principles”, em *Physics for O.N.C. Courses*, ed. por R. EDWARDS (Pergamon, 1970), pp. 1–20.
- ²⁹K. A. Gschneidner e V. K. Pecharsky, “Magnetocaloric Materials”, *Annual Review of Materials Research* **30**, 387–429 (2000).
- ³⁰J. C. da Rosa, “Efeito da correlação eletrônica nos diagramas de fases de materiais magnetocalóricos itinerantes”, *Dissertação (Mestrado em Física)* (Universidade Estadual de Santa Catarina, Joinville, 2015), p. 89.
- ³¹I. Montenegro Borbolla, *Master of Science Thesis KTH School of Industrial Engineering and Management Energy Technology EGI-2012-031 MSC Division of Applied Thermodynamics and Refrigeration SE-100 44 STOCKHOLM Assessment of Magnetic Cooling for Domestic Applications* (mar. de 2013).
- ³²V. Franco et al., “The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models”, *Annual Review of Materials Research* **42**, 305–342 (2012).
- ³³D. Nascimento, “Descrição do efeito magnetocalórico em sistemas antiferromagnéticos itinerantes a partir do modelo da rede kondo ferromagnética”, *Universidade Estadual de Santa Catarina* (2015).

- ³⁴V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner, “Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold?”, *International Journal of Refrigeration* **29**, Magnetic Refrigeration at Room Temperature, 1239–1249 (2006).
- ³⁵G. V. Brown, “Magnetic heat pumping near room temperature”, *Journal of Applied Physics* **47**, 3673–3680 (1976).
- ³⁶J. Romero Gómez et al., “Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **17**, 74–82 (2013).
- ³⁷B. Yu et al., “A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010”, *International Journal of Refrigeration* **33**, 1029–1060 (2010).
- ³⁸B. Bernhard e J. Steinbach, “Magnetocaloric effect in itinerant magnets around a meta-magnetic transition”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **441**, 49–54 (2017).
- ³⁹E. Stern-Taulats et al., “Barocaloric and magnetocaloric effects in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ ”, *Phys. Rev. B* **89**, 214105 (2014).
- ⁴⁰V. L. Moruzzi e P. M. Marcus, “Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh ”, *Phys. Rev. B* **46**, 2864–2873 (1992).
- ⁴¹E. Stern-Taulats et al., “Barocaloric and magnetocaloric effects in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ ”, *Phys. Rev. B* **89**, 214105 (2014).
- ⁴²D. Wang et al., “Large low-field magnetic entropy change in DyCo_2 ”, *Intermetallics* **10**, 819–821 (2002).
- ⁴³H. Yamada, K. Fukamichi e T. Goto, “Recent advances of itinerant-electron metamagnetism and related properties of intermetallic compounds”, *Physica B: Condensed Matter* **327**, Proceedings of the International Symposium on Advanced Magnetic Materials, 148–154 (2003).
- ⁴⁴T. Goto, K. Fukamichi e H. Yamada, “Itinerant electron metamagnetism and peculiar magnetic properties observed in 3d and 5f intermetallics”, *Physica B: Condensed Matter* **300**, Jubilee issue Volume 300, 167–185 (2001).
- ⁴⁵T. Schittny, C. Kuhrt e K. Bärner, “Evidence for a new magnetic order-order transition in $\text{MnAs}_{1-x}\text{Px}$ Crystals”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **58**, 280–286 (1986).
- ⁴⁶E. Du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux e M. Schlenker, *Magnetism. Fundamentals*, Accessed April 7, 2026 (Springer Science+Business Media, 2005).
- ⁴⁷V. Iacovacci et al., “Magnetic Field-Based Technologies for Lab-on-a-Chip Applications”, em (Lab-on-a-Chip Fabrication e Application, jun. de 2016).
- ⁴⁸S. Blundell, *Magnetism in condensed matter*, Reprint, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics 4 (Oxford Univ. Press, Oxford, 2014).
- ⁴⁹I. S. Oliveira e V. L. B. de Jesus, *Introdução à física do estado sólido* (Livraria da física, 2017).
- ⁵⁰J.-E. Ibrahim e A. Mergen, “ENHANCEMENT OF STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF Eu AND Fe DOPED GdMnO_3 AND Cr Doped HoMnO_3 MULTI-FERROIC CERAMICS”, tese de doutoramento (MARMARA UNIVERSITY, ago. de 2015).
- ⁵¹S. R. d. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, vol. 9, Acadêmica (EdUSP, São Paulo, 1997).

- ⁵²D. P. Landau, “Theory of Magnetic Phase Transitions”, em *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007).
- ⁵³J. Steinbach, *Transições de fase metamagnéticas em materiais magnetocalóricos itinerantes* (Universidade Estadual de Santa Catarina, 2016).
- ⁵⁴B. Banerjee, “On a generalised approach to first and second order magnetic transitions”, *Physics Letters* **12**, 16–17 (1964).
- ⁵⁵H. Shin et al., “First-order-like magnetic transition in manganite oxide $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ”, *SOLID STATE COMMUNICATIONS* **118**, 377–380 (2001).
- ⁵⁶Y. Liu, M. Abeykoon e C. Petrovic, “Critical behavior and magnetocaloric effect in VI_3 ”, *Phys. Rev. Res.* **2**, 013013 (2020).
- ⁵⁷H. Wada, S. Tomekawa e M. Shiga, “Magnetocaloric effect of ErCo_2 ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **196-197**, 689–690 (1999).
- ⁵⁸M. Forker, P. de la Presa e A. F. Pasquevich, “The 3d magnetization at first-order transitions of the rare earth Laves phases $\text{R}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$ studied by measurements of magnetic hyperfine fields”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 253 (2005).
- ⁵⁹E. P. Wohlfarth e P. Rhodes, “Collective electron metamagnetism”, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **7**, 1817–1824 (1962).
- ⁶⁰N. Duc, D. Anh e P. Brommer, “Metamagnetism, giant magnetoresistance and magnetocaloric effects in RCO_2 -based compounds in the vicinity of the Curie temperature”, *30.Sg50.Ec* **7570**, 10.1016/S0921-4526(02)01099-2 (2002).
- ⁶¹M. Shimizu, “Itinerant electron metamagnetism”, *Journal de Physique* **43**, 155–163 (1982).
- ⁶²M. Forker et al., “Perturbed angular correlation study of the magnetic phase transitions in the rare-earth cobalt Laves phases RCO_2 ”, *Phys. Rev. B* **68**, 014409 (2003).
- ⁶³H. Yamada, “Metamagnetic transition and susceptibility maximum in an itinerant-electron system”, *Phys. Rev. B* **47**, 11211–11219 (1993).
- ⁶⁴M. Shimizu, “On the conditions of ferromagnetism by the band model: II”, *Proceedings of the Physical Society* **86**, 147 (1965).
- ⁶⁵W. Heisenberg, “Zur Theorie des Ferromagnetismus”, *Zeitschrift für Physik* **49**, 619–636 (1928).
- ⁶⁶J. M. D. Coey, “Magnetism and Magnetic Materials”, *Magnetism and Magnetic Materials*, by J. M. D. Coey, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2010, 10.1017/CB09780511845000 (2010).
- ⁶⁷Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Eighth (John Wiley & Sons, Inc, 2005).
- ⁶⁸N. Majlis, *The quantum theory of magnetism, second edition* (World Scientific, set. de 2007), pp. 1–377.
- ⁶⁹C. Zener, “Interaction between the d -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure”, *Phys. Rev.* **82**, 403–405 (1951).
- ⁷⁰T. Kasuya, “A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener’s Model”, *Progress of Theoretical Physics* **16**, 45–57 (1956).

- ⁷¹B. H. Bernhard e C. Lacroix, “Coexistence of magnetic order and Kondo effect in the Kondo-Heisenberg model”, *Phys. Rev. B* **92**, 094401 (2015).
- ⁷²B. H. Bernhard, “Metamagnetism and tricritical behavior in the Kondo lattice model”, *Phys. Rev. B* **106**, 054436 (2022).
- ⁷³C. Lacroix e M. Cyrot, “Phase diagram of the Kondo lattice”, *Phys. Rev. B* **20**, 1969–1976 (1979).
- ⁷⁴N. Costa, J. Lima e R. R. dos Santos, “Spiral magnetic phases on the Kondo Lattice Model: A Hartree–Fock approach”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **423**, 74–83 (2017).
- ⁷⁵B. Poudel et al., “Phase diagrams of Kondo alloys”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **520**, Magnetic materials and their applications: in Memory of Dominique Givord, 167405 (2021).
- ⁷⁶P. Weiss, “L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique”, *J. Phys. Theor. Appl.* **6**, 661–690 (1907).
- ⁷⁷A.-Y. Hu e H.-Y. Wang, “The exchange interaction values of perovskite-type materials EuTiO₃ and EuZrO₃”, *Journal of Applied Physics* **116**, 193903 (2014).



Documento UDESC 00034541/2026

Dados do Cadastro

Entrada: 31/08/2026 às 16:04

Setor origem: UDESC/CCT/FIS - Departamento de Física

Setor de competência: UDESC/CCT/FIS - Departamento de Física

Interessado: BEN HUR BERNHARD

Classe: Dissertação de Mestrado

Assunto: Trabalho Acadêmico Final dos Cursos de Pós-Graduação

Detalhamento: ATESTADO DE VERSÃO FINAL DE DISSERTAÇÃO



JOINVILLE
CENTRO DE CIÊNCIAS
TECNOLÓGICAS

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
BIBLIOTECA UNIVERSITÁRIA
REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT

ATESTADO DE VERSÃO FINAL

Eu, Ben Hur Bernhard, professor(a) do curso de pós-graduação em Física, declaro que esta é a versão final aprovada pela comissão julgadora da dissertação/tese intitulada: **“TRANSIÇÕES DE FASE NO MODELO DA REDE DE KONDO E SEU IMPACTO NO EFEITO MAGNETOCALÓRICO”** de autoria do(a) acadêmico Leonardo Otávio Schilipake.

JOINVILLE, 31 de AGOSTO de 2026.

Assinatura digital do(a) orientador(a):

Ben Hur Bernhard



Código para verificação: **8TE80XJ0**

Este documento foi assinado digitalmente pelos seguintes signatários nas datas indicadas:



BEN HUR BERNHARD (CPF: 421.XXX.730-XX) em 31/08/2026 às 16:07:45

Emitido por: "SGP-e", emitido em 30/03/2018 - 12:39:26 e válido até 30/03/2118 - 12:39:26.

(Assinatura do sistema)

Para verificar a autenticidade desta cópia, acesse o link <https://portal.sgpe.sea.sc.gov.br/portal-externo/conferencia-documento/VURFU0NfMTlwMjJfMDAwMzQ1NDhfMzQ1NDhfMjAyNI84VEU4MFhKMA==> ou o site <https://portal.sgpe.sea.sc.gov.br/portal-externo> e informe o processo **UDESC 00034541/2026** e o código **8TE80XJ0** ou aponte a câmera para o QR Code presente nesta página para realizar a conferência.