

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DO  
EFEITO MAGNETOCALÓRICO INVERSO

Fernanda de Lima Hingel

Universidade Federal Fluminense  
Rio de Janeiro, Dezembro de 2009

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Federal Fluminense  
sob orientação do Pesquisador **Dr. Mucio Amado Continentino**  
para a obtenção do título de Mestre em Física por  
**Fernanda de Lima Hingel.**

2009

*A Deus e toda minha família.*

# Agradecimentos

Agradeço à minha mãe, meu pai e meu irmão pelo carinho e pelo enorme apoio em minha educação.

A toda a minha família, especialmente a minha avó, pelo suporte e tranquilidade em casa, necessária para a realização de todos os meus trabalhos.

Ao meu exemplar orientador, professor Mucio Amado Continentino, não só pela orientação, mas também por ter-me brindado sua amizade sincera. Pessoa que a cada dia me surpreende pela admirável grandeza de caráter.

Aos meus amigos Scheilla, Dinola, Daniel R. e meu irmão, Renato, pelas sugestões na elaboração desta dissertação.

Aos meus amigos Mereane, Rodrigo, Thiago, Daniel D., Minos e, mais recentemente, Tainá pelos bons momentos vividos durante meu curso de mestrado.

A todos os meus amigos que direta ou mesmo indiretamente me ajudaram a chegar a esta etapa.

Aos funcionários da coordenação da pós-graduação e da biblioteca do Instituto de Física da UFF.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço finalmente a todas pessoas que faltaram aqui que também achem que mereçam algum agradecimento.

# Resumo

Ao aplicarmos um campo magnético sobre um material ferromagnético, é previsto que seus momentos magnéticos se ordenem com esse campo fazendo com que sua entropia magnética, conseqüentemente, diminua. Este efeito é conhecido como efeito magnetocalórico (EMC). Porém, ao aplicarmos um campo magnético sobre um material antiferromagnético ou supercondutor, é esperado que a ordem desse material diminua e, conseqüentemente, que a entropia magnética aumente, produzindo um efeito contrário ao anterior. Este efeito é o chamado efeito magnetocalórico inverso e foi estudado quantitativamente neste trabalho de mestrado utilizando um sistema antiferromagnético anisotrópico. Um estudo qualitativo também foi feito para um composto supercondutor de rutenato-cuprato, mostrando experimentalmente a existência do efeito magnetocalórico inverso neste sistema. A análise de um antiferromagneto anisotrópico foi feita fazendo uso da teoria de campo médio e da teoria de Bragg-Williams, com o intuito de investigar teoricamente o EMC inverso.

Através do estudo feito das propriedades desse sistema antiferromagnético e seu diagrama de fase e do cálculo numérico das grandezas importantes para o EMC, mostramos a existência do efeito magnetocalórico inverso e como ele pode ser útil na caracterização de materiais magnéticos e suas respectivas transições de fase.

# Abstract

When we apply a magnetic field on a ferromagnetic material, it is expected that the magnetic order increases with this field and, therefore, its magnetic entropy decreases. This effect is known as magnetocaloric effect (MCE). However, when we apply a magnetic field on an antiferromagnetic or superconductor material, a decrease in the order of this material may occur and, therefore, the magnetic entropy increases, which means an opposite effect from the previous one. This effect is called the inverse magnetocaloric effect and has been studied in this thesis in the case of an anisotropic antiferromagnetic system. Also a qualitative study for a superconductor magnetic compound has been done, which experimentally shows the inverse magnetocaloric effect in this system. The analysis of an anisotropic antiferromagnet has been done by using the mean field theory and the Bragg-Williams theory in order to theoretically investigate the inverse MCE.

We have studied the properties of an antiferromagnetic system and its phase diagram. We have calculated the relevant physical quantities for the MCE, which show the existence of the inverse magnetocaloric effect and how this study can be useful in the characterization of magnetic materials and their phase transitions.

# Conteúdo

Dedicatória	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 O Efeito Magnetocalórico</b>	<b>5</b>
2.1 Introdução . . . . .	5
2.2 A Refrigeração Magnética . . . . .	8
2.3 Entropia e Capacidade Térmica . . . . .	10
<b>3 Modelos para Sistemas Magnéticos</b>	<b>16</b>
3.1 A Função de Partição . . . . .	16
3.2 Médias . . . . .	18
3.3 Modelo de Ising . . . . .	19
3.4 Modelo de Heisenberg . . . . .	22
3.5 Aproximação de Campo Médio para o Modelo de Ising . . . . .	23
<b>4 Os Compostos Rutenatos-Cupratos</b>	<b>26</b>
4.1 Introdução . . . . .	26

4.2	O Experimento . . . . .	30
4.3	A Variação de Entropia Magnética . . . . .	32
<b>5</b>	<b>O Efeito Magnetocalórico de Sistemas Antiferromagnéticos</b>	<b>36</b>
5.1	Introdução . . . . .	36
5.2	Teoria . . . . .	38
5.3	Resultados e Discussões . . . . .	46
5.4	Conclusões . . . . .	55



# Lista de Figuras

1.1	Esquema genérico de um diagrama de fase (campo magnético H versus temperatura T) para materiais antiferromagnéticos ou supercondutores.	2
2.1	Entropia X Temperatura.	9
2.2	Magnetização X campo magnético aplicado.	13
2.3	Gráfico da (Capacidade Térmica/Temperatura) X Temperatura para o composto $HoNi_5$ usando os seguintes parâmetros: $\lambda = 3.09T^2/meV$ , $B_2^0 = 0.0991meV$ , $B_4^0 = 0.000164meV$ , $B_6^0 = -0.00000017meV$ e $B_6^6 = -0.000026meV$ . Os $B_0^i$ 's são os coeficientes de campo cristalino. [18]	14
3.1	Esquema de configuração de spins em diferentes situações.	20
4.1	Esquema genérico de um diagrama de fase (campo magnético H versus temperatura T) para materiais antiferromagnéticos ou supercondutores.	27
4.2	Parte real da susceptibilidade ac do $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$ .	29
4.3	Magnetização ZFC e FC versus temperatura do $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$ para H=100 Oe. Inset: curvas ZFC para campos magnéticos maiores.	31
4.4	Curvas de variação da entropia do $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$ na região de temperatura $2 < T < 145K$ , para baixos (a) e altos (b) valores de campo magnético. É importante notar que o gráfico (b) está invertido, representando na verdade $-\Delta S$ em função da temperatura.	35

5.1	Esquema mostrando como um parâmetro de ordem $\langle \phi \rangle$ varia com temperatura $T$ em uma transição de segunda ordem (a) e em uma transição de primeira ordem (b), onde se observa uma descontinuidade do parâmetro. . . . .	42
5.2	Diagramas de fase para o metamagneto. Aqui, $J = z_1 J_1$ e $J' = z_2 J_2$ . (a) $J'/J = -1/3$ , o que gera somente uma transição de fase P-AF de segunda ordem. (b) $J'/J = 2/5$ , o que gera um ponto final crítico em $t_{CE}$ , onde uma linha de segunda ordem P-AF encontra a linha de coexistência de primeira ordem e gera um ponto crítico em $t_{CP}$ , onde a coexistência de duas fases termina. (c) $J'/J = 1,0$ e (d) $J'/J = 2,0$ mostram linhas P-AF de segunda ordem terminando em um ponto tricrítico. . . . .	45
5.3	Diagrama de fases de uma transição de segunda ordem com $T_m = 1,5$ e $T_n^0=0,5$ . Diagrama do campo magnético normalizado por $z_2 J_2$ versus a temperatura também normalizada ( $T/z_2 J_2$ ). . . . .	47
5.4	Magnetização uniforme em função do campo magnético normalizado por $z_2 J_2$ . . . . .	48
5.5	Magnetização alternada em função do campo magnético normalizado por $z_2 J_2$ . . . . .	49
5.6	Magnetização uniforme em função da temperatura ( $T/z_2 J_2$ ). . . . .	50
5.7	Magnetização alternada em função da temperatura ( $T/z_2 J_2$ ). . . . .	51
5.8	Entropia em função do campo magnético normalizado por $z_2 J_2$ . . . . .	52
5.9	Entropia em função da temperatura ( $T/z_2 J_2$ ). . . . .	53
5.10	Variação isotérmica da entropia em função da temperatura ( $T/z_2 J_2$ ). . . . .	55
5.11	Variação da entropia isocampo em função do campo magnético ( $H/z_2 J_2$ ). . . . .	56

# Capítulo 1

## Introdução

O Efeito Magnetocalórico (EMC), que é a capacidade de materiais magnéticos aquecerem ao serem submetidos a um campo magnético externo, tem atraído um grande interesse dos cientistas nos últimos anos devido à descoberta de novos potenciais materiais para serem aplicados na refrigeração magnética [1, 2, 3, 4]. Este efeito é conhecido desde 1881 [5], mas sua utilização para obter baixas temperaturas somente foi sugerida em 1926 por Debye e Giauque. Desde então, o estudo da entropia magnética, que é relacionada diretamente com o efeito magnetocalórico, foi restrita a gama de baixas temperaturas, até que o importante trabalho de Brown [6] utilizando o Gadolínio a temperatura ambiente foi realizado em 1975.

Ao aplicarmos um campo magnético sobre um material ferromagnético, é esperado que seus momentos magnéticos se melhor ordenem com esse campo fazendo com que sua entropia magnética, conseqüentemente, diminua. Este efeito é o chamado efeito magnetocalórico e ocorre para todos os materiais magnéticos, porém é mais facilmente observado em materiais que apresentam uma transição magnética [7]. Agora, se aplicarmos um campo magnético sobre um material que possua um diagrama de fase do tipo da figura 1.1 segundo, por exemplo, a seta tracejada nesta figura; podemos ver que em um dado momento esse material irá necessariamente para uma fase de menor ordenamento (transição de fase). Quando essa transição

de fase ocorrer devido à aplicação do campo magnético, o sistema tem sua entropia magnética aumentada, sofrendo então o efeito oposto ao descrito para os ferromagnetos. Este efeito é chamado de efeito magnetocalórico inverso e é suposto ser observado sempre que o material possuir um diagrama de fase genericamente do tipo da figura 1.1, independe se constitui uma transição de primeira ou segunda ordem. Sabemos que os materiais antiferromagnéticos e os supercondutores apresentam, de um ponto de vista genérico, este tipo de diagrama de fase [8], possuindo, assim, um comportamento qualitativamente similar do EMC inverso.

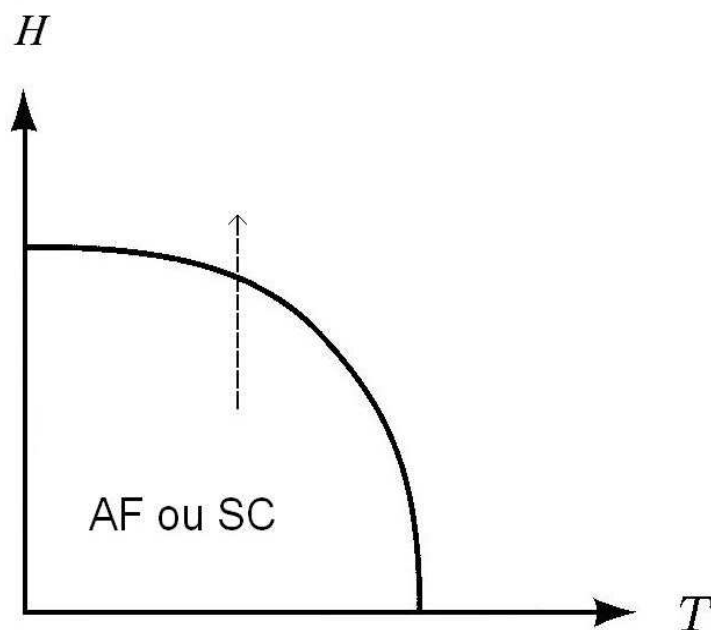


Figura 1.1: Esquema genérico de um diagrama de fase (campo magnético  $H$  versus temperatura  $T$ ) para materiais antiferromagnéticos ou supercondutores.

O EMC inverso, também chamado na literatura de anomalia do efeito magnetocalórico, tem sido investigado do ponto de vista teórico apenas recentemente. Investigações experimentais mostram que o estudo do efeito magnetocalórico pode

nos fornecer informações sobre materiais magnéticos, especialmente próximo às transições de fase.

A coexistência de um estado ferromagnético fraco e um estado supercondutor foi descoberta alguns anos atrás nos compostos supercondutores com camadas de cupratos  $RuSr_2R_{2-x}Ce_xCu_2O_{10}$  (Ru-1222) e  $RuSr_2RCeCu_2O_8$  (Ru-1212), onde  $R=Eu$  e  $Gd$  [9]. Estes compostos são os chamados rutenatos-cupratos (RC). Em ambos os sistemas, a supercondutividade e os estados magnéticos ocorrem nos planos de  $CuO_2$  e nas camadas de  $RuO$ , respectivamente. Basicamente, este cenário sugere uma acomodação da SC e uma magnetização de longo alcance: uma fração minoritária (10%) da amostra inicia um ordenamento magnético a temperatura  $T_M$  de aproximadamente 180K, mostrando curvas de histerese nesta região de temperatura. Quando a temperatura é diminuída, um alinhamento antiferromagnético dos spins se intensifica a temperatura  $T_{AFM}$  de aproximadamente 120K. Então, a fração majoritária da amostra se torna fracamente ferromagnética a temperatura  $T_{M2} \sim 90K$ , mostrando a típica curva de histerese para um ferromagneto, o que coexiste com a fase supercondutora a partir da temperatura  $T_C$  de aproximadamente 45K.

Neste trabalho de dissertação de mestrado, tivemos como motivação inicial o trabalho de doutorado de Mauricio G. das Gomes [10] realizado neste mesmo instituto de Física, onde foi feita uma investigação experimental do supercondutor  $RuSr_2Eu_{2-x}Ce_xCu_2O_{10-\delta}$ , mostrando o EMC inverso e como o estudo do efeito magnetocalórico pode ser útil para caracterizar um material magnético. Porém, por questões de simplicidade, decidimos investigar quantitativamente neste trabalho de mestrado o efeito magnetocalórico inverso para um sistema antiferromagnético; visto que os dois sistemas, antiferromagnético e supercondutor, devam se comportar qualitativamente de modo similar.

Realizamos, assim, uma contribuição para o estudo do efeito magnetocalórico inverso, investigando teoricamente o EMC em sistemas antiferromagnéticos anisotrópicos

e calculando a variação isotérmica da entropia magnética do sistema  $\Delta S_{mag}^{isot}$  (grandeza relacionada diretamente com o EMC), através do uso da teoria de campo médio e da energia livre de Bragg-Williams para um metamagneto.

A seguir detalhamos a estrutura desta dissertação:

- No capítulo 2, apresentamos uma revisão do estudo do efeito magnetocalórico, assim como, da refrigeração magnética. Vemos as grandezas que são importantes para o cálculo do efeito magnetocalórico e fazemos, também, uma análise dos ciclos termodinâmicos utilizados para a obtenção da refrigeração magnética.
- No capítulo 3, apresentamos a física da teoria de campo médio e a teoria e a aproximação de Bragg-Williams que foram utilizadas como base para o desenvolvimento do nosso estudo.
- No capítulo 4, apresentamos o estudo dos compostos rutenatos-cupratos realizada por Mauricio G. das Virgens [10], que serviu como motivação experimental inicial do curioso efeito magnetocalórico inverso.
- No capítulo 5, parte original da trabalho, estudamos as propriedades de um sistema antiferromagnético anisotrópico e seu diagrama de fase e estudamos numericamente seu efeito magnetocalórico. Mostramos, assim, como o estudo das grandezas importantes para o efeito magnetocalórico pode ser útil na caracterização de materiais magnéticos e suas respectivas transições de fase. Apresentamos aqui, portanto, os resultados obtidos, assim como, a conclusão deste trabalho.

# Capítulo 2

## O Efeito Magnetocalórico

### 2.1 Introdução

O aquecimento ou resfriamento de um material magnético quando sujeito a variação de um campo magnético externo é chamado de Efeito Magnetocalórico. Este efeito foi observado pela primeira vez por Emil Warburg em 1881 [5], quando percebeu que um metal pode se aquecer ao ser aproximado de um forte imã.

Pouco depois da descoberta do alemão Warburg, Edison (1887) [11] e Tesla (1890) [12] sugeriram um gerador termomagnético de potência elétrica, usando materiais em que a temperatura fosse dependente da magnetização . Mas somente após algumas décadas, em 1933, é que o efeito magnetocalórico teve sua primeira aplicação , quando Peter Debye e William F. Giauque propuseram um novo e revolucionário processo, que permitiria reduzir a temperatura absoluta de um corpo abaixo de 1K (-272°C). Reduzir a temperatura de uma substância a valores bem próximos do zero absoluto foi um desafio para a ciência durante muito tempo e os poucos laboratórios que trabalhavam com essa técnica nessa época usavam o gás nobre hélio liquefeito para esse resfriamento, mas a menor temperatura conseguida

era de 1,5K (-271,5°C) [13]. Nesse ano de 1933, o físico Giauque conseguiu conduzir materiais a temperaturas abaixo de 1K e, por isso, recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1949 [14].

O efeito magnetocalórico (EMC) é caracterizado por duas quantidades termodinâmicas: a variação da entropia em um processo isotérmico,  $\Delta S_{isot}$ , e a variação da temperatura em um processo adiabático,  $\Delta T_{ad}$ , em função da temperatura para uma dada variação de campo magnético,  $\Delta H$ , aplicado à amostra. Essas grandezas podem ser obtidas experimentalmente através principalmente da magnetização ou da capacidade térmica.

Em 1976, G. V. Brown [6] idealizou um refrigerador magnético utilizando o EMC num material (refrigerante) a base de Gadolínio (Gd) capaz de trabalhar na faixa de temperatura ambiente. Com esse refrigerador, a temperatura poderia ser reduzida de 519K (46°C) para 272K (-1°C) [15]. Isso constitui uma grande vantagem do ponto de vista ecológico, já que os gases CFC (clorofluorcarboneto) e HCFC (hydrofluorcarbonetos), utilizados no processo de resfriamento ou aquecimento comuns, são nocivos ao meio ambiente, além de consumirem muita energia. Com a crescente conscientização da população em relação ao risco ambiental, o trabalho de Brown representou o primeiro passo para a exploração comercial dessa técnica e, conseqüentemente, gerou um intensivo estudo sobre o efeito magnetocalórico e suas propriedades [1, 2, 16, 17].

A refrigeração magnética, além de eliminar a existência de gases poluentes, é produzida com menor perda de energia e elimina os ruídos existentes dos compressores. Refrigeradores convencionais, com ciclo de vapor, podem atingir 40% de eficiência, já para refrigeradores magnéticos é esperado que atinjam 50 a 60% de eficiência [18].

Atualmente o problema para a refrigeração magnética está na necessidade de elevados campos magnéticos, acima de 7 teslas, para a obtenção de uma capacidade de refrigeração satisfatória. Tipicamente com um campo magnético de 2 teslas,



o que é aceitável para aplicações domésticas ou industriais e que corresponde a, aproximadamente, 100 mil vezes o campo magnético da Terra, consegue-se variar a temperatura de um material magnético em 5°C [18]. Porém, este valor é insuficiente para refrigerar e manter refrigerado o interior de uma geladeira, por exemplo. Quanto maior a capacidade de refrigeração, devido ao EMC do material refrigerante, menor será a necessidade de campos magnéticos elevados. Portanto, a pesquisa de novos materiais com efeito magnetocalórico vem crescendo em grande escala.

O metal gadolínio (série dos lantanídeos), por exemplo, tem EMC máximo em torno de 21°C e já foi utilizado em alguns protótipos de refrigerador. O gadolínio e suas ligas com outros metais seriam um excelente material para refrigeradores domésticos se não fossem tão caros e se não oxidassem com facilidade, o que altera o potencial magnetocalórico. Também estão sendo estudados compostos de lantanídeos com semimetais ou metais de transição, como gadolínio-silício-germânio, lantânio-ferro-cobalto-silício-hidrogênio, entre outros. Outra classe de compostos em estudo é a dos semimetais e metais de transição sem lantanídeos, como níquel-manganês-gálio. As manganitas, ou óxidos de manganês, têm atraído a atenção dos pesquisadores pois possuem interessantes propriedades, como a capacidade de se tornarem condutoras ou isolantes dependendo do fato de estarem ou não sob a ação de um campo magnético. A principal vantagem das manganitas; além da baixa oxidação, por serem óxidos; é o baixo custo, entretanto seu poder de resfriamento é a metade do obtido com o gadolínio puro, além de possuírem baixa condutividade térmica [14].

Alguns materiais mais recentes apresentam o chamado EMC gigante como, por exemplo,  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  para a concentração  $0 < x < 0.5$  [19] e  $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$  [20], que é um muito mais alto valor de EMC comparado ao que se conhecia no passado. Já recentemente, foi descoberto o chamado EMC colossal no  $MnAs$  quando submetido à pressão hidrostática [21], que é um EMC com valor acima do que se

pensava até então ser o limite, acima do valor da entropia magnética para um determinado composto. Uma investigação desse EMC colossal foi feita usando um modelo simples que acopla a entropia de rede e a entropia magnética por meio da deformação magnetoelástica [22]. O modelo de acoplamento de rede magnética previu uma alta variação da entropia em um processo isotérmico, devido a contribuição da rede para uma variação do campo magnético externo, superando o limite esperado da variação da entropia magnética que é:  $\Delta S_{mag}^{max} = R \ln(2J + 1)$ , onde  $R = 8,314 J/mol.K$  é a constante universal dos gases e  $J$  é o momento magnético total do íon magnético [22].

## 2.2 A Refrigeração Magnética

Para entender como a refrigeração magnética ocorre, podemos fazer uma análise do gráfico 2.1, que relaciona a entropia e a temperatura de um material magnético, chamado refrigerante, na ausência e na presença de um campo magnético externo. Podemos observar neste gráfico, onde o campo magnético  $H_1 = 0$  e  $H_2$  é um campo finito, que o aumento da temperatura provoca o crescimento da entropia do material. Também podemos notar que a aplicação de um campo magnético ordena os íons magnéticos, fazendo com que haja uma diminuição da entropia.

O processo de resfriamento pode ser obtido a partir de ciclos termodinâmicos, sendo o de Carnot, o de Ericson e o de Brayton os mais conhecidos. O ciclo de Carnot é formado por dois processos isotérmicos e dois adiabáticos. Já o ciclo de Ericson corresponde a dois processos isotérmicos e dois isocampos. E, finalmente, o de Brayton é constituído por dois processos adiabáticos e dois isocampos. No esquema da figura anterior podemos analisar o ciclo de Carnot e o de Ericson.

No de Carnot, começamos no estado A', quando o material refrigerante é colocado a uma certa temperatura  $T_2$  (temperatura da fonte quente), então variamos

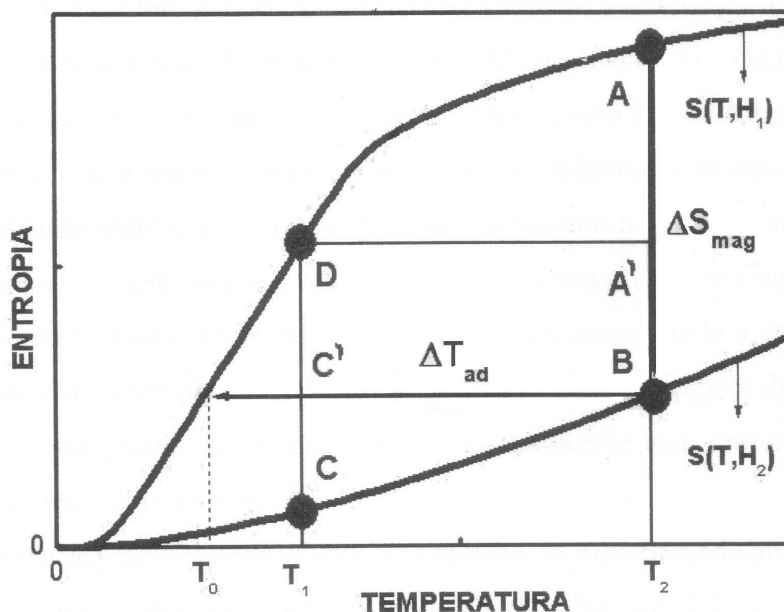


Figura 2.1: Entropia X Temperatura.

isotermicamente a entropia do material aplicando sobre ele um campo magnético até atingir o ponto B, depois, reduzindo o campo magnético, resfriamos a amostra adiabaticamente (sem troca de calor) até o ponto C', numa temperatura  $T_1$  (temperatura da fonte fria). Em seguida, retiramos o campo magnético numa transformação isotérmica até o ponto D e, por fim, para completar o ciclo, elevamos a temperatura novamente em um processo adiabático até o ponto A' com aplicação de um campo magnético.

Já no de Ericson, começamos no ponto A, na temperatura  $T_2$ , depois aplicamos o campo magnético para diminuir a entropia utilizando um processo isotérmico até o ponto B. Em seguida, baixamos a temperatura para  $T_1$ , ponto C, em um processo isocampo (campo magnético constante). Então, retiramos o campo magnético aumentando a entropia e mantendo a temperatura constante,  $T_1$ , até o ponto D. E,

por fim, para finalizar o ciclo, aumentamos a temperatura para  $T_2$  novamente em um processo isocampo até voltar ao ponto A.

É importante notar que o gráfico anterior, apesar de ser largamente utilizado pelos cientistas para explicar o efeito magnetocalórico e a refrigeração magnética, foi feito com base apenas em materiais ferromagnéticos/paramagnéticos.

## 2.3 Entropia e Capacidade Térmica

A entropia é uma importante característica de um material magnético e, em geral, depende do campo magnético, da temperatura, da pressão e de outros parâmetros termodinâmicos.

A entropia total para um material magnético metálico pode ser representada de uma forma geral como:

$$S(H, T, P) = S_M(H, T, P) + S_L(T, P) + S_e(T, P); \quad (2.1)$$

onde  $S_M$  é a entropia magnética,  $S_L$  é a entropia da rede e  $S_e$  é a entropia dos elétrons de condução, assumindo que as duas últimas não dependem do campo magnético. Caso a entropia de rede dependa do campo magnético, uma avaliação mais cuidadosa deve ser feita, como é o caso de materiais com EMC colossal [22].

A entropia de rede pode ser calculada pela fórmula de Debye:

$$S_L = R \left[ -3 \ln(1 - e^{-T_D/T}) + 12 \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right]; \quad (2.2)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases e  $T_D$  é a temperatura de Debye. Podemos ver na equação 2.2 que a entropia de rede diminui quando  $T_D$  aumenta.

Já a entropia eletrônica pode ser obtida pela relação :

$$S_e = \gamma T; \quad (2.3)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente eletrônico de capacidade térmica que pode ser determinado por:

$$\gamma \equiv \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 N(E_F); \quad (2.4)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $N(E_F)$  é a densidade de estados no nível de Fermi [23].

Em conformidade com 2.1, a capacidade térmica para um material magnético pode ser representada aqui por:

$$C = C_M + C_L + C_e; \quad (2.5)$$

onde  $C_M$ ,  $C_L$  e  $C_e$  são as contribuições magnética, da rede e eletrônica, respectivamente.

Em baixas temperaturas comparadas à temperatura de Debye, a capacidade térmica da rede é dada por:

$$C_L = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (2.6)$$

A capacidade térmica eletrônica é dada por:

$$C_e = \gamma T. \quad (2.7)$$

Assumindo que a entropia de rede e a eletrônica são independentes do campo magnético aplicado, podemos obter a variação isotérmica da entropia total,  $\Delta S_{isot}$ ,

que será igual a variação isotérmica da entropia magnética,  $\Delta S_{mag}$ . Usando a seguinte relação de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P}; \quad (2.8)$$

podemos obter a variação isotérmica da entropia total, ou seja, o efeito magnetocalórico de um material magnético pela sua magnetização. Temos, portanto, que:

$$\Delta S_{isot} = \Delta S_{mag} = S(H_2, T) - S(H_1, T) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T}\right)_{H,P} dH. \quad (2.9)$$

Em geral, é obtida a dependência da  $\Delta S_{isot}$  com a temperatura, para uma variação de campo magnético, fazendo a seguinte aproximação numérica da integral de 2.9:

$$\Delta S_{isot} = \Delta S_{mag} \simeq \frac{1}{\Delta T} \int [M(T + \Delta T) - M(T)] dH \quad (2.10)$$

$$\simeq \frac{1}{\Delta T} \left[ \int M(T + \Delta T) dH - \int M(T) dH \right]. \quad (2.11)$$

Portanto, podemos calcular experimentalmente  $\Delta S_{isot}$  pelo método da magnetização utilizando curvas isotérmicas da magnetização pelo campo magnético. Temos, então, que quanto menor a variação da temperatura,  $\Delta T$ , mais precisa é a medida.

A figura 2.2 representa uma típica curva de magnetização por campo magnético para um ferromagneto. Podemos notar nesta figura que, como as integrais são numericamente iguais às áreas sob as curvas do gráfico, essa variação de entropia é negativa. Por este motivo, é muito comum os cientistas representarem as curvas do efeito magnetocalórico ( $-\Delta S_{isot}$  em função da temperatura) invertidas. Sendo, então:

$$-\Delta S_{isot} = -\Delta S_{mag} = \frac{1}{\Delta T} \left[ \int M(T)dH - \int M(T + \Delta T)dH \right]; \quad (2.12)$$

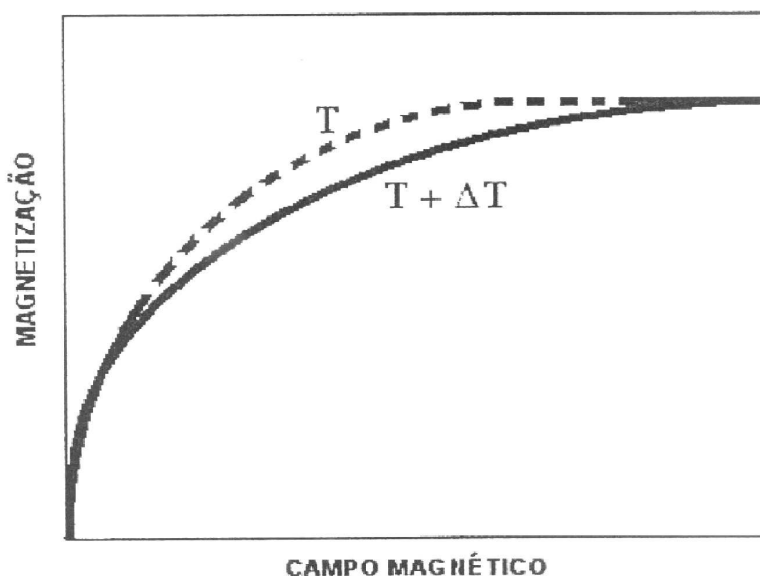


Figura 2.2: Magnetização X campo magnético aplicado.

O gráfico 2.2 pode ser obtido experimentalmente fixando a temperatura e, então, medindo a magnetização para diferentes intensidades de campo magnético aplicado. Esse processo de medida é o chamado método da magnetização e possui a desvantagem de não ser possível a obtenção do  $\Delta T_{ad}$ .

Uma outra forma de medir experimentalmente a variação da entropia é através da capacidade térmica do material magnético. Temos que a entropia é dada por:

$$S(H, T) = \int_0^T \frac{C(H, T)}{T} dT. \quad (2.13)$$

Logo, temos que:

$$\Delta S_{isot} = S(H, T) - S(H = 0, T) = \int_0^T \frac{C(H, T)}{T} dT - \int_0^T \frac{C(H = 0, T)}{T} dT. \quad (2.14)$$

Podemos ver no gráfico da capacidade térmica em função da temperatura da figura 2.3 que também, como as integrais são numericamente iguais às áreas sob as curvas, essa diferença é, em geral, negativa. Sendo, então:

$$-\Delta S_{isot} = -\Delta S_{mag} = \int_0^T \frac{C(H = 0, T)}{T} dT - \int_0^T \frac{C(H, T)}{T} dT. \quad (2.15)$$

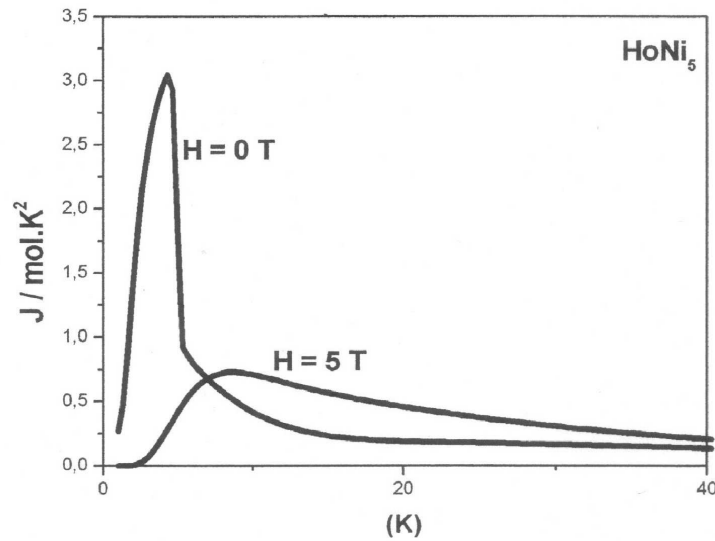


Figura 2.3: Gráfico da (Capacidade Térmica/Temperatura) X Temperatura para o composto  $HoNi_5$  usando os seguintes parâmetros:  $\lambda = 3.09T^2/meV$ ,  $B_2^0 = 0.0991meV$ ,  $B_4^0 = 0.000164meV$ ,  $B_6^0 = -0.00000017meV$  e  $B_6^6 = -0.000026meV$ . Os  $B_0^i$ 's são os coeficientes de campo cristalino. [18]



Note que por este método é possível, utilizando a equação 2.13, calcular a variação adiabática da temperatura, grandeza essa importante no estudo do efeito magnetocalórico. É obtido, então:

$$\Delta T_{ad} = T(S, H) - T(S, H = 0). \quad (2.16)$$

Este processo de medida é o chamado método da capacidade térmica e, apesar de ser possível calcular ambas as grandezas  $\Delta S_{isot}$  e  $\Delta T_{ad}$ , possui a desvantagem de se ter de começar a medida com uma temperatura muito próxima do zero absoluto (-273°C).

# Capítulo 3

## Modelos para Sistemas Magnéticos

### 3.1 A Função de Partição

A Física Estatística no equilíbrio está baseada na idéia de uma função de partição  $Z$ , que possui as informações essenciais do sistema. O símbolo  $Z$  vem da palavra alemã *Zustandsumme*, que quer dizer "soma sobre todos os estados". A forma geral dessa função para um sistema clássico é:

$$Z = \sum e^{-\mathcal{H}/k_B T}. \quad (3.1)$$

O símbolo  $\mathcal{H}$  representa a Hamiltoniana do sistema e é a função que descreve como se comporta a energia do sistema,  $T$  é a temperatura e  $k_B$  a constante de Boltzmann. A somatória é feita sobre todos os estados possíveis do sistema, de modo que a função de partição depende do tamanho do sistema (número de partículas) e do número de graus de liberdade de cada partícula.

A função de partição só é conhecida de forma exata para alguns sistemas bastante simples ou muito pequenos.

Quando conhecemos a função de partição, podemos determinar a probabilidade  $P_i$  de encontrar o sistema no estado  $i$  da seguinte forma:

$$P_i = \frac{e^{-\epsilon_i/k_B T}}{Z}. \quad (3.2)$$

onde  $\epsilon_i$  é a energia do sistema quando este se encontra no estado  $i$ .

Também, a partir da função de partição, podemos determinar a energia livre,  $F$ :

$$F = -k_B T \ln Z; \quad (3.3)$$

e, a partir da energia livre, podemos calcular as outras quantidades termodinâmicas.

A equação 3.3 constitui a conexão entre a Termodinâmica e a Física Estatística. A entropia na Mecânica Estatística no ensemble canônico é definida como:

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i; \quad (3.4)$$

onde  $P_i$  é a probabilidade que um estado  $i$  tem de ocorrer. Podemos escrever a entropia em termos da energia livre da seguinte forma:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}; \quad (3.5)$$

onde os índices  $V$  e  $N$  indicam que  $V$  (volume do sistema) e  $N$  (número de partículas do sistema) permanecem constantes.

Para determinar a energia interna do sistema,  $U$ , fazemos:

$$U = -T^2 \left( \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (3.6)$$

## 3.2 Médias

O que se espera de modelos, como o de Ising [24], é a determinação de características macroscópicas como a magnetização. Em geral essas características são determinadas a partir de médias sobre propriedades microscópicas. A média de uma grandeza microscópica  $A$  é calculada por:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i e^{-\epsilon_i/k_B T}}{Z}; \quad (3.7)$$

de modo que a magnetização, para o modelo de Ising, pode ser escrita como:

$$M = \langle \sigma_i \rangle = \frac{\sum_i \sigma_i e^{-\epsilon_i/k_B T}}{Z}. \quad (3.8)$$

A partir da magnetização podemos escrever a susceptibilidade magnética,  $\chi$ , como:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}; \quad (3.9)$$

onde  $H$  é um campo magnético aplicado ao sistema.

O objetivo da Física Estatística é descrever as propriedades termodinâmicas de um sistema através das suas propriedades microscópicas. Para alcançar este objetivo é necessária a utilização de modelos que possam descrever da melhor forma possível um sistema real.

A seguir, apresentaremos o modelo de Ising [24] e o modelo de Heisenberg [25], que são os modelos de maior importância no estudo de materiais magnéticos.

### 3.3 Modelo de Ising

Em 1923, Wilhelm Lenz propôs ao seu aluno de doutorado, Ernest Ising, um modelo bastante simples. Nesse modelo, um spin  $S_i$  tem apenas dois estados possíveis: "para cima" ou "para baixo", que são representados matematicamente por  $+1$  e  $-1$ , respectivamente. Podemos, como é convencional, organizar os spins em redes de 1, 2, 3 ou outra dimensão  $d$  qualquer. Em 1925, Ising publicou a solução exata para uma cadeia linear ( $d = 1$ ). Em 1944, Lars Onsager produziu uma solução analítica para o modelo de Ising em uma rede quadrada ( $d = 2$ ), com condições de contorno periódicas sem campo aplicado [26]. Até hoje, nenhuma solução exata para duas dimensões com campo e para três dimensões foi publicada.

A energia associada a uma configuração de spins neste modelo é dada por:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,i+1} S_i S_{i+1}; \quad (3.10)$$

onde  $i$  e  $i + 1$  são primeiros vizinhos na rede.  $J$  indica o valor da interação entre o spin do sítio  $i$  e o spin do sítio  $i + 1$ . Vendo os spins como momentos magnéticos localizados, teremos para  $+J$  uma interação ferromagnética e para  $-J$  uma interação antiferromagnética. No caso do ferromagnetismo o estado fundamental (de mais baixa energia) é aquele em que os spins estão alinhados, isto é, todos para cima ou todos para baixo (ver esquema na figura 3.1). No antiferromagnetismo, o estado fundamental é aquele em que os spins estão antiparalelos, isto é, cada spin tende a se manter no sentido oposto ao dos primeiros vizinhos.

A equação 3.10, portanto, possui essa simetria interessante: se invertermos todos os spins, seu valor continuará o mesmo. A introdução de um campo magnético externo  $H$ , sendo:

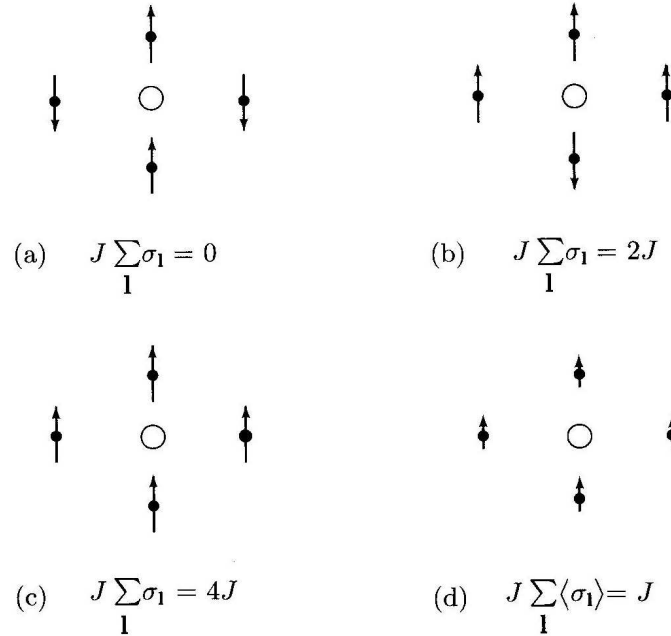


Figura 3.1: Esquema de configuração de spins em diferentes situações.

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,i+1} S_i S_{i+1} - H \sum_i S_i; \quad (3.11)$$

quebra essa simetria. Existe, entretanto, a simetria para o caso em que o sinal (sentido) do campo magnético também seja invertido.

A agitação térmica influencia no sistema de spins de Ising de modo que a uma temperatura bastante baixa ( $k_B T \ll J$ , sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann) o sistema terá um valor relativamente baixo de energia, spins alinhados e uma magnetização elevada. Já a temperaturas altas, os spins estarão apontando em direções aleatórias, o sistema terá relativamente elevada energia e não apresentará magnetização líquida a nível macroscópico. Se baixarmos a temperatura gradualmente, encontraremos um ponto crítico de temperatura onde ocorre uma transição de fase

no sistema. Essa transição consiste em passar da fase desordenada (paramagnética, de altas temperaturas) para a fase ordenada (ferromagnética, de baixa temperatura). Esta temperatura crítica é comumente chamada de temperatura de Curie.

Na solução exata para  $d = 1$ , é conhecido que o modelo não apresenta transição de fase [27] a nenhuma temperatura, exceto  $T = 0$ . Desse modo, a magnetização decresce lenta e continuamente com o aumento da temperatura. A susceptibilidade  $\chi = \frac{\partial M}{\partial T}$  é finita a qualquer temperatura  $T$ , sendo  $M$  a magnetização. Não há divergência no calor específico nem na susceptibilidade magnética.

A teoria da aproximação de Campo Médio é divergente à solução exata desse modelo, pois indica a existência de uma transição não-trivial (em  $T = 0$ ). Essa divergência colocou em dúvida, momentaneamente, a idéia de que o formalismo da mecânica estatística pudesse ser usado para descrever todos os fenômenos de transição de fase. Porém, quando Onsager, como já dissemos, resolveu o modelo de Ising em duas dimensões, encerrou-se o dilema. Isso porque para  $d = 2$ , o modelo apresenta uma transição de fase de segunda ordem, caracterizada por singularidades na função de partição com divergências no calor específico, susceptibilidade e comprimento de correlação. A temperatura de transição é dada por  $k_B T/J = 2/\ln(1 + \sqrt{2})$ .

Desde a última metade do século XX, o modelo de Ising tem sido intensivamente estudado, sendo que o modelo com interações entre os primeiros vizinhos em uma rede quadrada tem um papel especial, pois o conhecimento exato da energia, da magnetização espontânea e das correlações a campo nulo, leva ao conhecimento exato dos expoentes críticos, que são valores que obedecem à característica de universalidade. É importante notar que os expoentes críticos são conhecidos para apenas poucos modelos. O valor dos expoentes críticos na solução de Onsager [26] são:

$$\alpha = 0, \beta = 1/8, \gamma = 7/4, \nu = 1. \quad (3.12)$$

O modelo de Ising tem sido muito utilizado por ser um modelo bastante simples

e apresentar aproximações a muitas propriedades de sistemas reais.

### 3.4 Modelo de Heisenberg

O modelo de Heisenberg [25] foi introduzido em 1928 e pode ser visto como uma generalização do modelo de Ising. A hamiltoniana do modelo de Heisenberg é dada por:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j; \quad (3.13)$$

onde  $\vec{\sigma}_i$  é um vetor unitário que, diferentemente de  $S_i$  do modelo de Ising, não está limitado a uma direção e dois sentidos, mas pode assumir qualquer direção e sentido nas três dimensões.

À hamiltoniana 3.13 também pode ser acrescentada um campo magnético  $H$ , sendo:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j - H \sum_i \sigma_i^z; \quad (3.14)$$

onde  $H$ , neste caso, atua na direção do eixo  $z$ .

Este modelo, como apresentado acima, é uma aproximação extremamente realista ao caso quântico para temperaturas próximas a  $T_c$  [28] [29] [53]. Já para domínios de baixas temperaturas, não é uma boa aproximação (também em relação ao caso quântico) [31].



### 3.5 Aproximação de Campo Médio para o Modelo de Ising

Além dos vínculos de temperatura e campo magnético externo, digamos que o sistema tenha um vínculo interno suplementar que fixa o valor da magnetização por spin. Isso nos levará a utilizar a aproximação de campo médio usual, também chamada de aproximação de Bragg-Williams.

Sendo, para um modelo de spin  $1/2 (S = \pm 1)$ ,  $N_+$  o número de spins para cima e  $N_-$  o número de spins para baixo, temos:

$$N = N_+ + N_- \quad (3.15)$$

e

$$Nm = N_+ - N_-; \quad (3.16)$$

onde  $m$  é a magnetização adimensional. Conhecendo  $N_+$  e  $N_-$ , podemos calcular a entropia total:

$$S = k_B \ln \Omega; \quad (3.17)$$

onde  $\Omega$  é o número de estados, que pode ser reescrita como:

$$S = k_B \ln \frac{N!}{N_+! N_-!} \quad (3.18)$$

ou ainda como:

$$S = k_B \ln \frac{N!}{\left(\frac{N+Nm}{2}\right)! \left(\frac{N-Nm}{2}\right)!} \quad (3.19)$$

Levando em conta a simetria translacional do problema, a energia interna numa rede hipercúbica  $d$ -dimensional será dada por:

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = -JdN \langle S_i S_j \rangle - HNm. \quad (3.20)$$

Portanto, a energia livre magnética por spin, com o vínculo interno representado pela magnetização fixa, é dada pela expressão:

$$g\langle T, H; m \rangle = \frac{1}{N}(U - TS) \quad (3.21)$$

$$= -Jd \langle S_i S_j \rangle - Hm - \frac{k_B T}{N} \ln \frac{N!}{\left(\frac{N+Nm}{2}\right)! \left(\frac{N-Nm}{2}\right)!}. \quad (3.22)$$

Observe que até esse ponto não há nenhuma aproximação. O problema reside na dificuldade do cálculo das correlações de dois pontos em termos de  $T$ ,  $H$  e  $m$ .

A aproximação de Bragg-Williams consiste em desprezar as flutuações nas funções de correlação, fazendo:

$$\langle S_i S_j \rangle \approx \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle = m^2. \quad (3.23)$$

Escrevendo uma expansão de Stirling para os fatoriais e utilizando essa aproximação para as correlações, obtemos no limite termodinâmico a energia livre de Bragg-Williams por spin,

$$g_{BW}(T, H; m) = -Jdm^2 - Hm - \frac{1}{\beta} \ln 2 + \frac{1}{2\beta} [(1+m) \ln(1+m) + (1-m) \ln(1-m)]. \quad (3.24)$$

Para remover o vínculo interno, a fim de obter a energia livre termodinâmica, basta minimizar  $g_{BW}$  em relação a  $m$ . Assim, temos:

$$\frac{\partial g_{BW}}{\partial m} = -2Jdm - H + \frac{1}{2\beta} \ln \frac{1+m}{1-m} = 0; \quad (3.25)$$

de onde vem a equação de Curie-Weiss:

$$m = \tanh(\beta 2Jdm + \beta H); \quad (3.26)$$

sendo o produto  $2dJ$  identificado como o parâmetro fenomenológico<sup>1</sup>,  $\lambda$ , prevendo uma transição mesmo no caso unidimensional. Embora este resultado esteja completamente errado, esperam-se melhores previsões à medida que a dimensionalidade do sistema aumente [32].

A energia livre de Bragg-Williams também pode ser escrita na forma:

$$g_{BW}(T, H; m) = -Jdm^2 - Hm - \frac{1}{\beta} \ln 2 + \frac{1}{\beta} \int (\tanh^{-1} m) dm; \quad (3.27)$$

que possibilita uma identificação imediata com a função  $g_{BW}(T, H; m)$  obtida a partir da equação fenomenológica de Curie-Weiss. Podemos, com isso, recuperar todos os resultados clássicos para o comportamento crítico.

---

<sup>1</sup>Na aproximação de campo médio, o campo magnético em um material pode ser escrito como:  $H = \lambda m + H_0$ , onde  $m$  é a magnetização,  $H_0$  é o campo magnético externo e, então,  $\lambda$  é definido como um parâmetro fenomenológico.

# Capítulo 4

## Os Compostos Rutenatos-Cupratos

### 4.1 Introdução

Rutenatos-cupratos são compostos que têm atraído bastante interesse de cientistas nos últimos anos devido à presença da coexistência de fases supercondutora e ferromagnética. Os rutenatos-cupratos (RC) são compostos híbridos com fórmulas químicas  $RuSr_2LnCu_2O_8$  ( $Ru - 1212$ ) e  $RuSr_2(Ln_{1+x}Ce_{1-x})Cu_2O_{10}$  ( $Ru - 1222$ ), onde  $Ln = Sm, Eu$  e  $Gd$ , obtidos a partir da estrutura do  $YBa_2Cu_3O_7$ .

A análise dos rutenatos-cupratos realizada durante o trabalho de doutorado de Mauricio G. das Virgens [10] serviu como motivação inicial para a realização do nosso trabalho, visto que ele mostrou experimentalmente a existência do efeito magnetocalórico inverso na região em que o material é supercondutor. Sabemos [8] que tanto um material antiferromagnético, quanto um supercondutor, têm, genericamente, um diagrama de fase do tipo da figura 4.1. Analisando esta figura, vemos que ao aplicar um campo magnético sobre um material que tenha um diagrama de fase desse tipo, independente se é uma transição de primeira ou segunda ordem, esse sistema deve

ir para um estado de menor ordem, fazendo com que a entropia, conseqüentemente, aumente. Portanto, devemos observar um efeito magnetocalórico inverso em ambos os sistemas, antiferromagnético e supercondutor, de forma similar.

Fizemos aqui, então, um estudo qualitativo do supercondutor de rutenato-cuprato, analisando como o efeito magnetocalórico inverso aparece nesse sistema e como o material pode ser caracterizado a partir desse estudo.

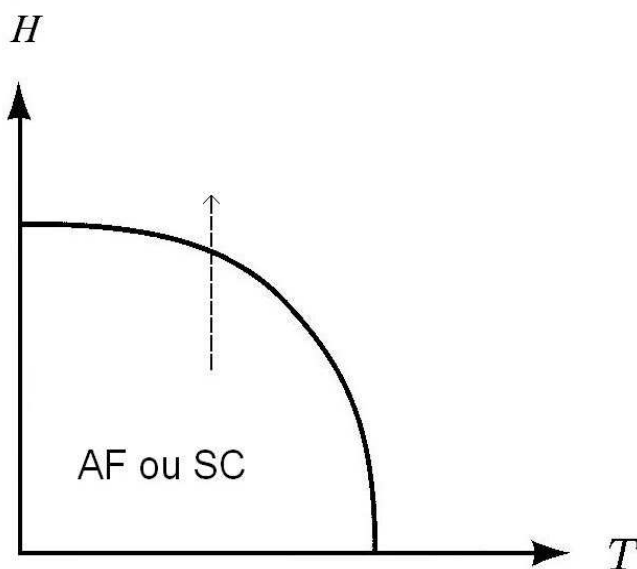


Figura 4.1: Esquema genérico de um diagrama de fase (campo magnético  $H$  versus temperatura  $T$ ) para materiais antiferromagnéticos ou supercondutores.

Estes compostos foram descobertos por Bauernfeind et al. [33] em 1995, quando buscavam por estruturas com planos metálicos mais propícios ao realce dos valores da densidade de corrente crítica. As primeiras sínteses de Ru-1212 e Ru-1222 por Bauernfeind et al. apresentaram, para o primeiro tipo de amostra, queda na curva de resistividade com a temperatura e ausência de efeito Meissner [34] (susceptibilidade negativa) e, para o segundo, queda abrupta no gráfico da resistividade com a

temperatura e susceptibilidade negativa ("bulk" supercondutor) abaixo de  $T = 45K$  com  $0.3 \leq x \leq 0.5$ . A supercondutividade foi confirmada para o Ru-1222 naquele mesmo ano por Ono [35], que observou sinal diamagnético abaixo de  $25 - 32K$  em amostras  $Ru_xNb_{1-x}Sr_2Sm_{1.2}Ce_{0.8}Cu_2O_{10-\delta}$  para  $x = 0, 0.5$  e  $0.76$ . Assim, os RC se tornaram alvos de grande interesse da comunidade científica, porque a supercondutividade surge no material numa temperatura,  $T_C$ , em que o ferromagnetismo ( $T_m = 65 - 110K$ ) já está bem determinado.

A supercondutividade nos compostos de rutenato-cuprato é originada nos planos de  $CuO$  e se resume apenas nestes. Já o ferromagnetismo é gerado nos planos de  $RuO$  [36]. A supercondutividade surge numa temperatura  $T_{SC}$  ( $20 - 45K$ ) em que o ferromagnetismo já está bem estabelecido no material, bem diferente do que ocorre nos compostos intermetálicos (por exemplo:  $RRh_4B_4$ ,  $RMo_6S_8$ ,  $RNi_2B_2C$ ). Nestes intermetálicos, a coexistência das fases supercondutoras e ferromagnéticas [25, 26] se dá num curto intervalo de temperatura ( $\sim 0.9K$ ). Nos RC, a transição ferromagnética ocorre em  $T_m$  igual a  $65 - 90K$ , dependendo do íon lantanídeo, da concentração de  $Ce$  e dos procedimentos durante a preparação dos compostos.

Através de medidas de susceptibilidade magnética para estes compostos, como mostrado na figura 4.2, podemos ver claramente a presença de transições magnéticas usuais e transição supercondutora. Temos que uma fração minoritária (10%) da amostra de  $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$  começa a se ordenar magneticamente a temperatura  $T_M \sim 180K$ , exibindo curvas de histerese nessa região. Quando a temperatura é diminuída, um alinhamento antiferromagnético dos spins aparece a temperatura  $T_{AFM} \sim 120K$ . Então, a fração majoritária da amostra se torna fracamente ordenada ferromagneticamente a temperatura  $T_{M2} \sim 90K$ , exibindo a típica curva de histerese dos ferromagnetos. Já a supercondutividade coexiste na amostra abaixo da temperatura  $T_{SC} \sim 40K$ . Essa configuração para o composto foi proposta em concordância com medidas de "muon-spin rotation" ( $\mu$ SR) e espectroscopia Möss-

bauer [37]. Este último mostra que 15% do material se ordena magneticamente a duas temperaturas diferentes devido à falta de homogeneidade da quantidade de oxigênio ao longo da amostra.

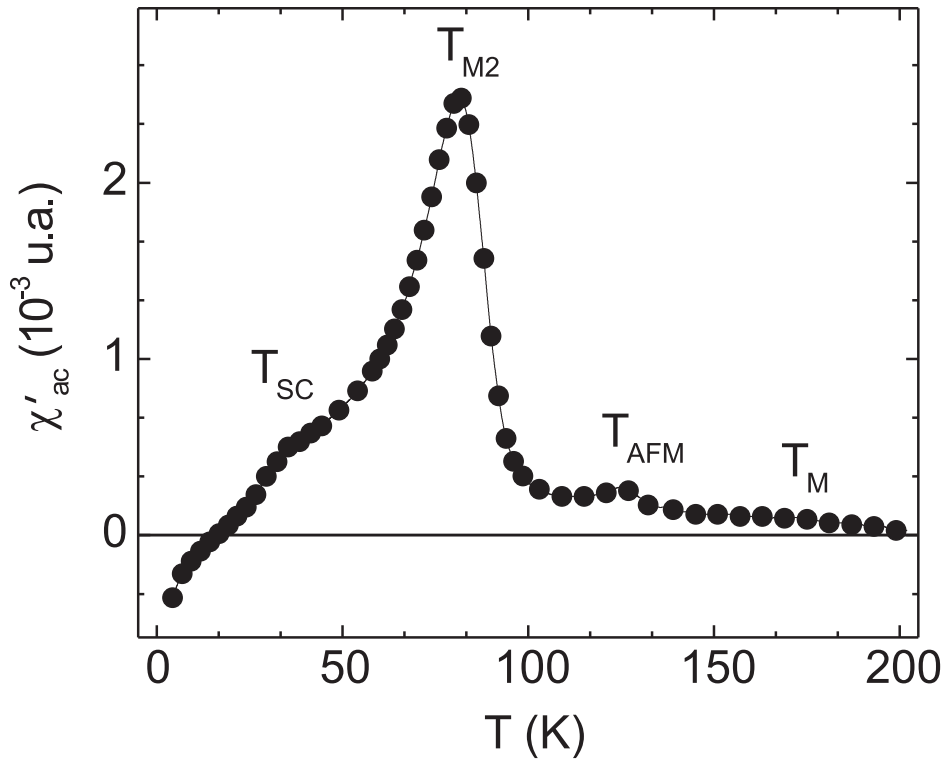


Figura 4.2: Parte real da susceptibilidade ac do  $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$ .

A respeito da natureza da supercondutividade, as medidas de capacidade térmica ainda mostram resultados confusos. Existem dois trabalhos [38, 39] onde medidas de capacidade térmica para rutenatos-cupratos (Ru-1212 e Ru-1222) foram analisadas detalhadamente e que detectaram a presença de supercondutividade. O ponto importante destes dois trabalhos é o fato de que eles divergem a respeito da natureza da supercondutividade nos compostos RC. Tallon et al. [38] encontrou que  $T_{SC}$  é deslocada 4,5K quando o campo magnético é levado de 0 a  $4T$ , se comportando como um tripleto. Já Chen et al. [39] observou a redução da amplitude do salto do calor específico e uma discreta diminuição da temperatura do pico  $T_{SC}$  com o aumento do

campo magnético aplicado (comportando de um singleto). Chu et al. [34] propoem em seu trabalho que a possível inclusão de uma quantidade bem pequena de fase antiferromagnética  $RuSr_2GdO_6$  no Ru-1212 poderia ser responsável pelo comportamento de tripleto observado. Entretanto, a mesma quantidade deste composto estava também presente na amostra estudada por Chen et al..

No trabalho de M. G. das Virgens [10], realizado durante seu doutorado, foi estudado o efeito magnetocalórico no rutenato-cuprato  $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$  através da análise de sua entropia magnética. Esse estudo teve como objetivo utilizar um método alternativo para investigar o quadro de coexistência de fases comentado acima e sua natureza.

## 4.2 O Experimento

Para investigar o estado supercondutor da amostra, foram feitas medidas de magnetização dc ZFC<sup>1</sup> e de susceptibilidade ac (figura 4.3). Ao resfriar a amostra, observa-se a intensificação da fase antiferromagnética em torno de  $T_{AFM} \sim 125K$ , o aumento do momento magnético próximo a  $T_{M2} \sim 88K$  e a nucleação do estado supercondutor abaixo de  $T_{SC} = 34K$ . Foi observado também efeito Meissner abaixo de 16K.

Qualitativamente estas propriedades estão de acordo com as reportadas na literatura para compostos similares. A temperatura crítica do estado supercondutor foi obtida através do pico da susceptibilidade ac (figura 4.2). O efeito Meissner persiste em temperaturas muito abaixo da temperatura crítica do estado supercon-

---

<sup>1</sup>A curva ZFC (*zero field cooling*) é feita resfriando-se a amostra em campo zero até a temperatura inicial da medida. Então, o campo magnético é ligado e a medida é iniciada. A medida feita seguinte a esta mantendo-se o campo ligado e resfriando-se a amostra é chamada FC (*field cooling*).



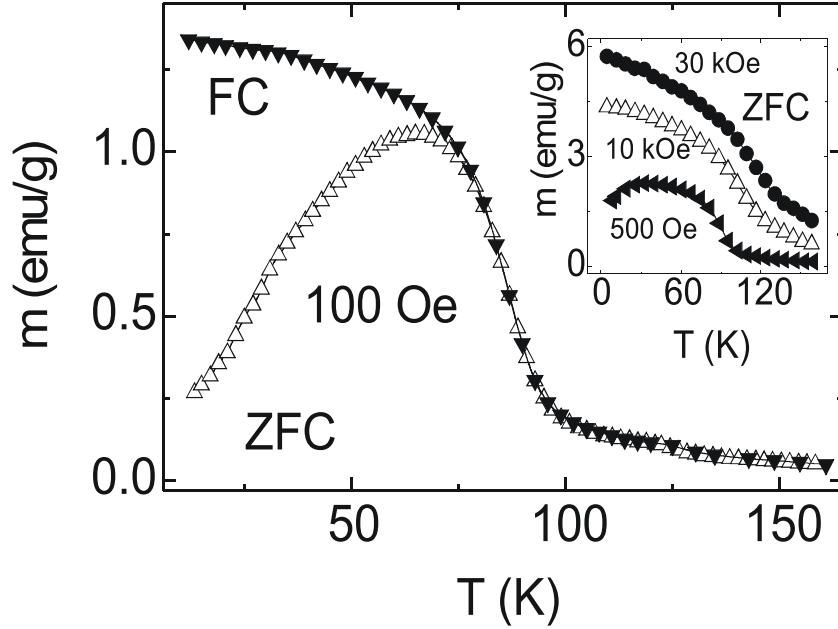


Figura 4.3: Magnetização ZFC e FC versus temperatura do  $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$  para  $H=100$  Oe. Inset: curvas ZFC para campos magnéticos maiores.

dutor para baixos campos magnéticos aplicados, o que é uma característica dos compostos de Ru-1222-Eu. Podemos ver também que as curvas FC da figura 4.3 são similares àquelas para um material ferromagnético e que, para altos campos aplicados ( $H > 5kOe$ ), as curvas ZFC e FC colapsam em uma só curva e, então, a magnetização da amostra apresenta um comportamento do tipo ferromagnético.

Medidas isotérmicas de magnetização  $M(H)$  foram também realizadas a fim de calcular a variação de entropia magnética a partir da relação:

$$\Delta S_{mag}(T, H) = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (4.1)$$

Como as medidas foram feitas utilizando valores discretos de campo magnético

e variação de temperatura para cada isoterma, a relação anterior fica:

$$\Delta S_{mag}(T, H) = \sum \frac{M_{n+1} - M_n}{T_{n+1} - T_n} \Delta H_n. \quad (4.2)$$

Antes de as medidas isotérmicas de magnetização serem realizadas, a amostra foi aquecida a 200K e, então, desmagnetizada a fim de tentar eliminar o campo remanescente. Depois deste procedimento, a amostra foi resfriada a campo magnético nulo. Os dados isotérmicos de magnetização foram obtidos em campo magnético estável e temperaturas fixas. O intervalo entre temperaturas fixas foi de 0,5K nas proximidades das transições de fase e de 1,0K para as outras regiões de temperatura.

### 4.3 A Variação de Entropia Magnética

O comportamento da magnetização (ac ou dc) no Ru-1222-Eu é fortemente dependente do campo magnético. Na figura 4.3 podemos ver um padrão ferromagnético para a magnetização em torno de 80K e, para valores de campo magnético baixos ( $\sim 50Oe$ ), o composto apresenta um efeito Meissner discreto, o que pode ser melhor visto em medidas ac (figura 4.2). A separação entre as curvas ZFC e FC em torno de 65K pode ser relacionada às paredes de domínio como é visto em materiais ferromagnéticos [40, 41]. Quando o campo magnético é aumentado, o alinhamento dos spins na fase "canting" e a correlação entre os clusters ferromagnéticos (devido à falta de homogeneidade na amostra) se fortalecem e as curvas ZFC e FC colapsam.

Curvas típicas de entropia magnética são mostradas na figura 4.4. A entropia dos RC pode ter três contribuições: uma componente ferromagnética devido ao "canting" ou clusters ferromagnéticos, uma contribuição antiferromagnética e uma supercondutora. Portanto, a variação de entropia total com um campo magnético

aplicado nesses RC pode ser escrita como:

$$\Delta S(H_{max}, T) = \Delta S_{mag-FM}(H_{max}, T) + \Delta S_{mag-AFM}(H_{max}, T) + \Delta S_{mag-SC}(H_{max}, T), \quad (4.3)$$

onde  $H_{max}$  é definido pelo valor mais alto do campo magnético usado no cálculo numérico de  $\Delta S$ .

Nas curvas de variação de entropia (figura 4.4) podemos ver claramente a coexistência do estado magnético e do supercondutor e a competição entre eles, porém isso é praticamente impossível de ser observado nas curvas de magnetização. Em altas temperaturas, há uma clara contribuição ferromagnética, que é identificada pelo mínimo em  $\Delta S_{mag}$  a temperatura  $T_{M2} \approx 90K$  (temperatura onde a componente de ferromagnetismo fraco aumenta). Esta contribuição é característica de materiais ferromagnéticos, onde a variação de entropia permanece negativa. Em materiais supercondutores, por outro lado, de acordo que a temperatura diminuí, em campos magnéticos entre 30 Oe e 5 kOe para o presente caso, um efeito magnetocalórico inverso é observado (figura 4.4(a)). Essa contribuição aumenta para valores de campo magnético menores que o campo crítico spin-flop ou metamagnético. Estudos anteriores já mostraram, através de propriedades intergranulares, a existência de um campo crítico da ordem de magnitude de kOe no presente material [42, 43, 44, 45]. Quando o campo magnético é aumentado, a componente ferromagnética se sobrepoe a da supercondutividade e, então, a entropia deste sistema se comporta como a de um composto ferromagnético (figura 4.4(b)).

O comportamento das curvas de entropia para  $T \leq T_{SC}$  aponta para um emparelhamento dos elétrons do tipo singleto no composto Ru-1222-Eu. Nesta configuração, um elétron está em um estado de spin para cima e o outro para baixo, por exemplo. As curvas de variação de entropia mostram que o estado supercondutor se comporta como um estado de singleto nestes RC, onde os picos das curvas se deslocam

para valores menores de temperatura quando o campo aumenta. Quando o campo magnético cresce, o acoplamento de Cooper é destruído. Além disso, a temperatura para a formação dos pares de Cooper (em torno do pico das curvas de entropia) se desloca para valores menores.

Assim, foi visto que através do cálculo do efeito magnetocalórico, é possível caracterizar o composto rutenato-cuprato a respeito de suas transições de fase magnéticas e sua transição supecondutora. Vemos que as contribuições ferromagnéticas e supercondutoras podem ser claramente observadas nas curvas de variação de entropia, mesmo que isso não seja possível pelas curvas de magnetização para campos magnéticos menores que 200 Oe. Este fato torna o efeito magnetocalórico uma ferramenta valiosa para o estudo da supercondutividade, neste caso.

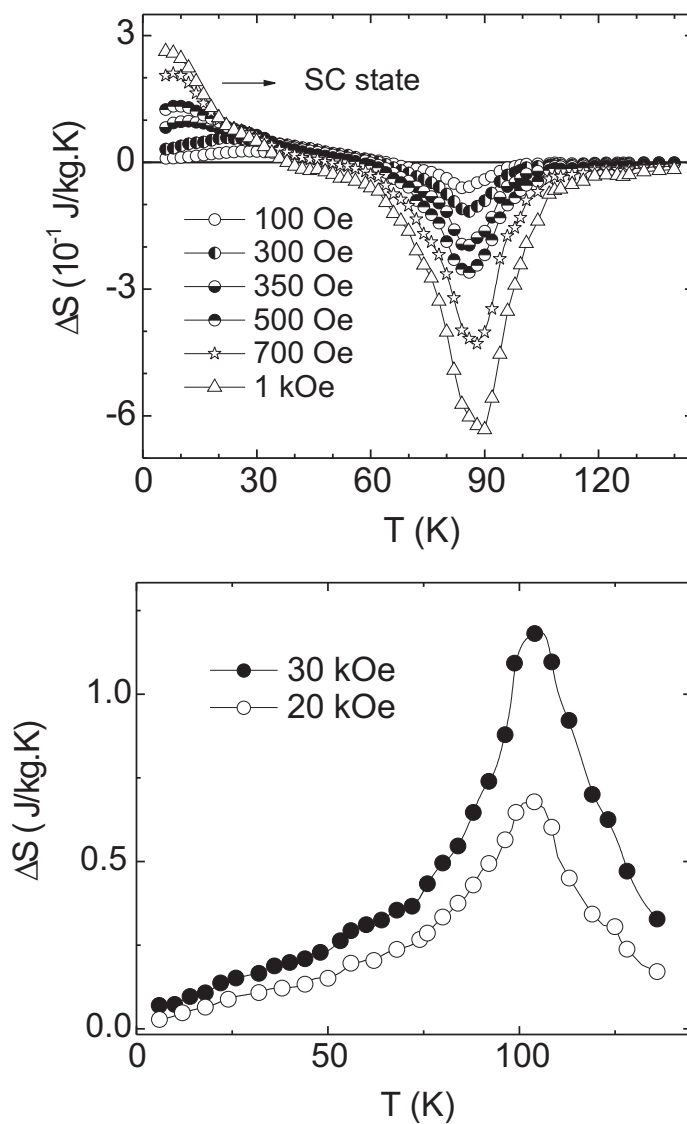


Figura 4.4: Curvas de variação da entropia do  $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$  na região de temperatura  $2 < T < 145K$ , para baixos (a) e altos (b) valores de campo magnético. É importante notar que o gráfico (b) está invertido, representando na verdade  $-\Delta S$  em função da temperatura.

# Capítulo 5

## O Efeito Magnetocalórico de Sistemas Antiferromagnéticos

### 5.1 Introdução

O aquecimento ou resfriamento de um material magnético quando sujeito a variação de um campo magnético externo é chamado de Efeito Magnetocalórico. Este efeito foi observado pela primeira vez por Emil Warburg em 1881 [5], quando percebeu que um metal pode se aquecer ao ser aproximado de um forte imã.

Pouco depois da descoberta do alemão Warburg, Edison (1887) [11] e Tesla (1890) [12] sugeriram um gerador termomagnético de potência elétrica, usando materiais em que a temperatura fosse dependente da magnetização . Mas somente após algumas décadas, em 1933, é que o efeito magnetocalórico teve sua primeira aplicação , quando Peter Debye e William F. Giauque propuseram um novo e revolucionário processo, que permitiria reduzir a temperatura absoluta de um corpo abaixo de 1K (-272°C). Reduzir a temperatura de uma substância a valores bem próximos do zero absoluto foi um desafio para a ciência durante muito tempo e os poucos laboratórios que trabalhavam com essa técnica nessa época usavam o gás

nobre hélio liquefeito para esse resfriamento, mas a menor temperatura conseguida era de 1,5K (-271,5°C) [13]. Nesse ano de 1933, o físico Giauque conseguiu conduzir materiais a temperaturas abaixo de 1K e, por isso, recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1949 [14].

Em 1976, G. V. Brown [6] idealizou um refrigerador magnético utilizando o EMC num material (refrigerante) a base de Gadolínio (Gd) capaz de trabalhar na faixa de temperatura ambiente. Com esse refrigerador, a temperatura poderia ser reduzida de 519K (46°C) para 272K (-1°C) [15]. Isso constitui uma grande vantagem do ponto de vista ecológico, já que os gases CFC (clorofluorcarboneto) e HCFC (hydrofluorcarbonetos), utilizados no processo de resfriamento ou aquecimento comuns, são nocivos ao meio ambiente, além de consumirem muita energia. Com a crescente conscientização da população em relação ao risco ambiental, o trabalho de Brown representou o primeiro passo para a exploração comercial dessa técnica e, conseqüentemente, gerou um intensivo estudo sobre o efeito magnetocalórico e suas propriedades.

O EMC ocorre para todos os materiais magnéticos, mas é mais facilmente observado em materiais que apresentam uma transição magnética. Para os materiais ferromagnéticos (FM) é esperado que uma variação de entropia magnética negativa ocorra quando uma variação de campo magnético positiva é aplicada [46]. Já a temperaturas suficientemente baixas, é previsto que um material antiferromagnético mostre um EMC inverso, ou seja, uma variação de entropia magnética positiva com uma variação de campo magnético positiva [7]. O EMC inverso, também chamado na literatura de anomalia do efeito magnetocalórico, tem sido investigado do ponto de vista teórico apenas recentemente. Um comportamento similar do EMC é esperado também em torno de uma transição supercondutora. Portanto, o estudo do efeito magnetocalórico pode nos fornecer informações sobre materiais magnéticos, especialmente próximo às transições de fase.

Neste trabalho de dissertação, fizemos uma contribuição para o estudo do efeito magnetocalórico inverso, investigando teoricamente o EMC em sistemas antiferromagnéticos. Tivemos como motivação o trabalho de doutorado de Mauricio G. das Gomes [10] realizado neste mesmo instituto de Física, onde foi feita uma investigação experimental do composto  $RuSr_2R_{2-x}Ce_xCu_2O_{10-\delta}$  (R=Eu e Gd), mostrando o EMC inverso e como o estudo do efeito magnetocalórico pode ser útil para caracterizar um material magnético. Nesta dissertação fizemos um estudo de materiais antiferromagnéticos e calculamos a variação isotérmica da entropia magnética do sistema  $\Delta S_{mag}^{isot}$  (grandeza relacionada diretamente com o EMC), utilizando a teoria de campo médio e a energia livre de Bragg-Williams em um metamagneto.

Apresentamos, assim, um estudo das propriedades de um sistema antiferromagnético e seus diagramas de fase e estudamos numericamente seu efeito magnetocalórico. Mostramos como o estudo das grandezas importantes para o efeito magnetocalórico é importante na caracterização de materiais magnéticos e suas respectivas transições de fase.

## 5.2 Teoria

Para estudar o efeito magnetocalórico em um sistema antiferromagnético, vamos considerar um modelo microscópico para um metamagneto. Como metamagneto [47] entendemos ser qualquer sistema do tipo Ising com interação de troca entre primeiros e segundos vizinhos, independentemente se a estrutura do sólido é em camadas ou não<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>O termo metamagneto parece ter sido introduzido por Kramers com o objetivo de caracterizar substâncias ferro- ou antiferromagnéticas que se comportaram não ortodoxamente. Já Jacobs e Lawrence utilizaram o termo para antiferromagnetos anisotrópicos que tinham uma estrutura em camadas alternadas com interação antiferromagnética fraca entre os planos e interação ferromagnética mais forte dentro dos planos. Portanto, nossa definição é mais abrangente que a de



Temos que o Hamiltoniano para um metamagneto é a generalização do modelo de Heisenberg que inclui a possibilidade de anisotropia da rede, o que favorece o alinhamento dos spins ao longo de uma direção de rede específica. Esse Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle l,l' \rangle} J_{l,l'} \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_{l'} - D \sum_l (S_{l,\parallel})^2 - \sum_l (\mathbf{H}_{\parallel} \cdot \mathbf{S}_{l,\parallel} + \mathbf{H}_{\perp} \cdot \mathbf{S}_{l,\perp}); \quad (5.1)$$

onde  $D$  é um campo de anisotropia resultante das interações spin-órbita,  $S_{l,\parallel}$  e  $H_{\parallel}$  são, respectivamente, o spin e o campo magnético externo paralelos ao eixo cristalográfico preferencial do composto, e  $S_{l,\perp}$  e  $H_{\perp}$  são, respectivamente, a componente do spin e do campo magnético perpendicular a este eixo. Definimos aqui que  $g\mu_B = 1$ , onde  $g$  é o fator giroscópico e  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr, e que  $k_B = 1$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Vamos estudar, neste trabalho de dissertação, duas configurações diferentes para um sistema com interação antiferromagnética. A primeira estrutura será uma rede de camadas ferromagnéticas alinhadas antiferromagneticamente e a segunda será uma rede antiferromagnética composta por duas sub-redes ferromagnéticas interpenetrantes. De um modo geral, vamos definir  $J_{l,l'}$ , que é a constante de troca, variando do seguinte modo:

$$J_{l,l'} = \begin{cases} J_1, & \text{se } l, l' \text{ são primeiros vizinhos no mesmo plano.} \\ -J_2, & \text{se } l, l' \text{ são primeiros vizinhos em planos adjacentes.} \end{cases} \quad (5.2)$$

Dessa maneira, o acoplamento antiferromagnético  $J_2$  entre planos favorece um alinhamento de spins que se alterna a cada plano. Porém, quando quisermos analisar a rede antiferromagnética composta por duas sub-redes ferromagnéticas inter-

---

Jacobs e Lawrence, porém mais restritiva que a de Kramers [47].

penetrantes, basta vê-la de um outro modo, como uma rede de camadas antiferromagnéticas alinhadas também antiferromagneticamente. Neste caso, devido à definição de  $J_{l,l'}$  feita anteriormente,  $J_1$  será negativo, pois representa um acoplamento antiferromagnético, e  $J_2$  continuará sendo positivo, pois continua correspondendo a uma interação antiferromagnética.

Agora se considerarmos que a energia de anisotropia é suficientemente grande; para podermos assumir que os spins são do tipo Ising, ou seja, que têm uma única direção podendo apontar para cima ou para baixo; podemos simplificar nosso problema. Logo, se  $\mathbf{S}_l$  pode ser tratado como spin de Ising, podemos calcular a energia livre de campo médio, associada ao Hamiltoniano metamagnético, utilizando a teoria de Bragg-Williams.

Como foi visto no capítulo 2 dessa dissertação, nesta teoria é feita uma aproximação em  $\langle \mathcal{H} \rangle$  substituindo  $\mathbf{S}_j$  em  $\mathcal{H}$  por seu valor médio  $m$ , o que o torna independente da posição. Em nosso trabalho, vamos considerar de uma forma geral que o sistema antiferromagnético é formado por duas sub-redes, A e B, chamando de  $m_A = \langle S_{i,\parallel}^A \rangle$  a magnetização da sub-rede A e de  $m_B$  a magnetização da sub-rede B. Então, utilizando a generalização da teoria de Bragg-Williams feita na capítulo 2, teremos que:

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} = \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{N} &= -J_1 \sum_{\langle l,l' \rangle} m_A^2 - J_1 \sum_{\langle l,l' \rangle} m_B^2 + J_2 \sum_{\langle l,l' \rangle} m_A m_B \\ &= \frac{1}{2} z_2 J_2 m_A m_B - \frac{1}{4} z_1 J_1 (m_A^2 + m_B^2); \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde  $z_1$  é o número de primeiros vizinhos no mesmo plano e  $z_2$  é o número de primeiros vizinhos em planos adjacentes.

Sabendo que a energia livre de Bragg-Williams é dada por  $f(T, m) = (E - TS(m))/N$ , resta-nos conhecer a entropia da mistura  $S(m)$  para podermos calcular a energia livre. Faremos isso com o propósito de analisar como esse sistema

antiferromagnético se comporta.

Assumimos que a entropia da mistura é a soma das entropias de cada sub-rede dependendo apenas de suas respectivas magnetizações . Assim:

$$f = \frac{1}{2}z_2J_2m_Am_B - \frac{1}{4}z_1J_1(m_A^2 + m_B^2) - T[s(m_A) + s(m_B)]. \quad (5.4)$$

Calculamos a entropia de cada sub-rede, cujo desenvolvimento pode ser encontrado no apêndice A, e obtemos a seguinte expressão:

$$s(m_A) = -\frac{1}{2} \left[ \frac{1+m_A}{2} \ln \left( \frac{1+m_A}{2} \right) + \frac{1-m_A}{2} \ln \left( \frac{1-m_A}{2} \right) \right]; \quad (5.5)$$

sendo a expressão de  $s(m_B)$  análoga à de  $s(m_A)$ , devendo-se substituir apenas  $m_A$  por  $m_B$ .

Agora vamos definir a magnetização uniforme ou simplesmente magnetização do sistema,  $m$ , e a magnetização alternada (magnetização "staggered"),  $m_s$ , como sendo:

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{2}(m_A + m_B); \\ m_s &= \frac{1}{2}(m_A - m_B). \end{aligned} \quad (5.6)$$

A partir da definição de  $m_s$ , é fácil notar que a magnetização alternada é o parâmetro de ordem (ver figura 5.1) de um sistema antiferromagnético. Agora, utilizando as definições anteriores, temos que  $m_A = m + m_s$  e  $m_B = m - m_s$  e, então, podemos substituir  $m_A$  e  $m_B$  em função de  $m$  e  $m_s$  na expressão para a energia livre. Obtemos, assim, que:

$$\begin{aligned}
 f = & \frac{T_m m^2}{2} - \frac{T_n^0 m_s^2}{2} + \frac{1}{2} T \left[ \frac{1+m+m_s}{2} \ln \left( \frac{1+m+m_s}{2} \right) + \right. \\
 & + \frac{1-m-m_s}{2} \ln \left( \frac{1-m-m_s}{2} \right) + \frac{1+m-m_s}{2} \ln \left( \frac{1+m-m_s}{2} \right) + \\
 & \left. + \frac{1-m+m_s}{2} \ln \left( \frac{1-m+m_s}{2} \right) \right]; \quad (5.7)
 \end{aligned}$$

onde  $T_m = z_2 J_2 - z_1 J_1$  e  $T_n^0 = z_2 J_2 + z_1 J_1$ , que é a temperatura de transição de campo médio para o estado antiferromagnético quando  $m = 0$ , ou seja, quando  $H = H_{\parallel} = 0$ .

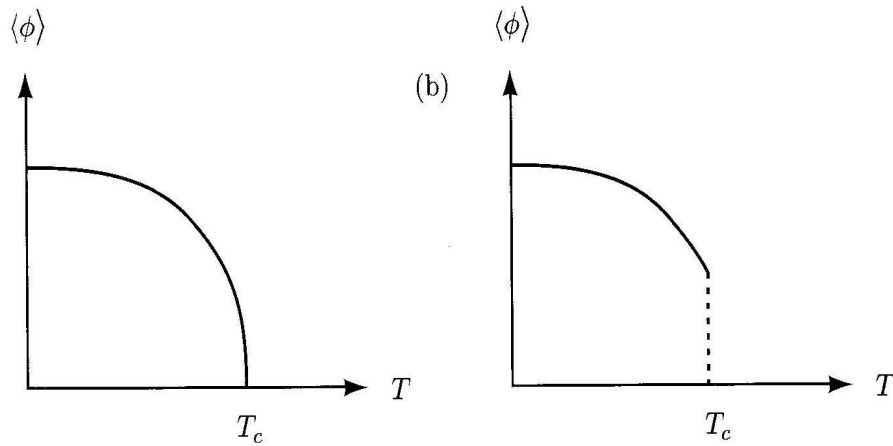


Figura 5.1: Esquema mostrando como um parâmetro de ordem  $\langle \phi \rangle$  varia com temperatura  $T$  em uma transição de segunda ordem (a) e em uma transição de primeira ordem (b), onde se observa uma descontinuidade do parâmetro.

Por questão de simplicidade no decorrer do nosso estudo, iremos normalizar a equação anterior por  $z_2 J_2$ . Portanto, daqui em diante, devemos considerar que  $f$ ,  $T_m$  e  $T_n^0$  equivalem às suas formas normalizadas, apesar de continuarmos escrevendo da mesma maneira. Ou seja:

$$\left\{ \begin{array}{l} f \equiv \frac{f}{z_2 J_2}; \\ T_m \equiv \frac{T_m}{z_2 J_2} = 1 - \frac{z_1 J_1}{z_2 J_2}; \\ T_n^0 \equiv \frac{T_n^0}{z_2 J_2} = 1 + \frac{z_1 J_1}{z_2 J_2}. \end{array} \right. \quad (5.8)$$

Podemos aplicar à energia livre a equação de minimização relacionada ao parâmetro de ordem e a equação de estado relacionada à magnetização uniforme, que são respectivamente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F}{\partial m_s} = 0; \\ \frac{\partial F}{\partial m} = H. \end{array} \right. \quad (5.9)$$

Derivando e utilizando a seguinte identidade:

$$\frac{1}{2} \ln \left[ \frac{1+y}{1-y} \right] = \text{arctanh}(y); \quad (5.10)$$

obtemos, respectivamente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{arctanh}(m + m_s) - \text{arctanh}(m - m_s) = 2m_s \frac{T_n^0}{T}; \\ \text{arctanh}(m + m_s) + \text{arctanh}(m - m_s) = 2 \frac{H - m T_m}{T}. \end{array} \right. \quad (5.11)$$

Manipulando essas duas equações, podemos obter formas ligeiramente mais simplificadas, como as seguintes equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} m = m_s + \tanh \left( \frac{H - m T_m - m_s T_n^0}{T} \right); \\ m_s = -m + \tanh \left( \frac{H - m T_m + m_s T_n^0}{T} \right); \end{array} \right. \quad (5.12)$$

que constitui um sistema de equações acopladas cuja solução tem que ser obtida numericamente.

Resolvendo essas equações, poderemos tirar conclusões a respeito do comportamento da magnetização uniforme e da magnetização alternada em relação à temperatura e ao campo magnético. Esses resultados serão mostrados na próxima seção.

É importante, também, conhecer o diagrama de fase do nosso modelo, ou seja, conhecer como se dá a transição da fase paramagnética para a fase antiferromagnética. Em nosso modelo, dependendo do valor da grandeza  $\frac{z_1 J_1}{z_2 J_2}$  encontraremos diagramas de fase magnética com características distintas e também estruturas moleculares de antiferromagnetismo diferentes, como as citadas anteriormente. Como pode ser visto em Lubenky [48], quando  $-1 < \frac{z_1 J_1}{z_2 J_2} < 0$  encontramos uma transição de segunda ordem (ver figura 5.2), isto é, somente uma linha  $\lambda$  separando uma fase da outra. Quando  $\frac{z_1 J_1}{z_2 J_2} > 3/5$  [48], encontramos uma região com transição de segunda ordem e uma outra região com transição de primeira ordem, unidas por um ponto tricrítico. Por questões de simplicidade, estudaremos aqui somente a região de valores de  $\frac{z_1 J_1}{z_2 J_2}$  que apresenta transição de fase de segunda ordem.

Analisando a equação da energia livre em função do parâmetro de ordem e sabendo que, por definição, a transição ocorre quando esse parâmetro é nulo, temos que a linha de transição de fase de segunda ordem é determinada por:

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial m_s^2} \right)_{m_s=0} = 0; \\ \left( \frac{\partial F}{\partial m} \right)_{m_s=0} = H. \end{cases} \quad (5.13)$$

Calculando as equações anteriores obtemos:

$$\begin{cases} \frac{T_\lambda}{1-m_\lambda^2} - T_n^0 = 0; \\ m_\lambda = \tanh \left( \frac{H_\lambda - m_\lambda T_m}{T_\lambda} \right); \end{cases} \quad (5.14)$$

que nos dão o diagrama de fases para a transição de segunda ordem. Representamos

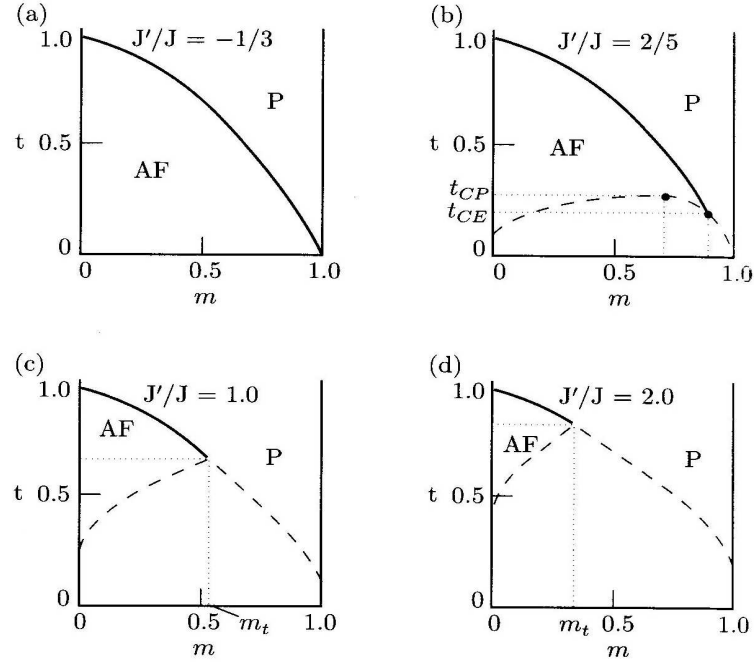


Figura 5.2: Diagramas de fase para o metamagneto. Aqui,  $J = z_1 J_1$  e  $J' = z_2 J_2$ . (a)  $J'/J = -1/3$ , o que gera somente uma transição de fase P-AF de segunda ordem. (b)  $J'/J = 2/5$ , o que gera um ponto final crítico em  $t_{CE}$ , onde uma linha de segunda ordem P-AF encontra a linha de coexistência de primeira ordem e gera um ponto crítico em  $t_{CP}$ , onde a coexistência de duas fases termina. (c)  $J'/J = 1,0$  e (d)  $J'/J = 2,0$  mostram linhas P-AF de segunda ordem terminando em um ponto tricrítico. [47]

as grandezas  $T$  e  $m$  com um índice  $\lambda$  para indicar que se referem aos seus valores na linha de transição  $\lambda$ .

Os diagramas de fases, assim como o comportamento da entropia e do efeito magnetocalórico, que é nosso objetivo principal, serão mostrados na seção seguinte.

### 5.3 Resultados e Discussões

As equações de 5.14, que descrevem a linha de uma transição de fase de segunda ordem, podem ser reescritas da seguinte maneira:

$$\begin{cases} m = \sqrt{1 - \frac{T}{T_n^0}}; \\ H = T \operatorname{arctanh}(m) + m T_m. \end{cases} \quad (5.15)$$

Pelo fato de a segunda equação de 5.15 ser autoconsistente, temos que resolver numericamente esse sistema de equações. Para tanto, substituímos  $m$  da segunda equação de 5.15 pela primeira equação e, então, conseguimos uma equação que depende apenas de  $H$  e  $T$ . Desse modo, para um determinado  $\frac{z_1 J_1}{z_2 J_2}$ , podemos calcular os valores do campo magnético para vários valores de temperatura. Com estes dados construímos o diagrama de fases da figura 5.3.

Esse diagrama de fases foi calculado utilizando  $\frac{z_1 J_1}{z_2 J_2} = -0,5$ , o que corresponde à região do nosso modelo que possui apenas uma linha de segunda ordem<sup>2 3</sup>. Esse comportamento pode ser verificado analisando-se a energia livre. Na figura 5.3, podemos ver que quanto maior é o campo magnético no material antiferromagnético, menor será a temperatura com que esse material irá mudar de fase (temperatura de Neél) e que, a partir de um determinado valor de campo magnético, por mais que a temperatura seja abaixada, o material não transicionará para a fase antiferromagnética.

É importante, agora, determinar como a magnetização uniforme e a magnetização alternada variam em função do campo magnético e da temperatura, o que será conseguido através das equações de 5.12. A fim de obter a magnetização uniforme e a alternada em função do campo magnético, resolvemos numericamente o sistema de equações de 5.12, para  $\frac{z_1 J_1}{z_2 J_2} = -0,5$ , escolhendo uma determinada

---

<sup>2</sup> $T_m = 1 - \frac{z_1 J_1}{z_2 J_2} = 1 - (-0,5) = 1,5$

<sup>3</sup> $T_n^0 = 1 + \frac{z_1 J_1}{z_2 J_2} = 1 + (-0,5) = 0,5$



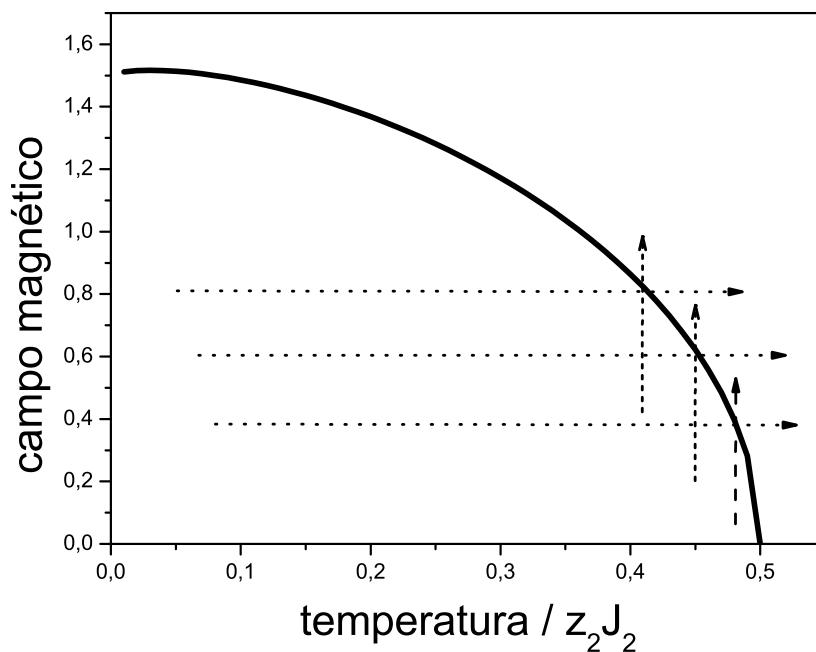


Figura 5.3: Diagrama de fases de uma transição de segunda ordem com  $T_m = 1,5$  e  $T_n^0 = 0,5$ . Diagrama do campo magnético normalizado por  $z_2 J_2$  versus a temperatura também normalizada ( $T/z_2 J_2$ ).

temperatura e varrendo os valores de campo magnético. Ou seja, obtemos valores para essas duas grandezas, em função do campo magnético, ao longo do processo representado pelas setas verticais do diagrama da figura 5.3.

Na figura 5.4 temos a magnetização em função do campo magnético para três valores de temperatura diferentes, onde podemos ver que há uma descontinuidade exatamente no valor de campo magnético onde ocorrem as respectivas transições de fase; valores estes que podem ser verificados no diagrama de fases. Vemos, então, que a magnetização e o campo magnético são grandezas diretamente proporcionais em ambas as fases, paramagnética e antiferromagnética, apesar de crescerem a coeficientes distintos. Devemos lembrar que a temperatura nesse trabalho está normal-

izada por  $z_2 J_2$  e esta foi representada nos gráficos por  $T^*$ .

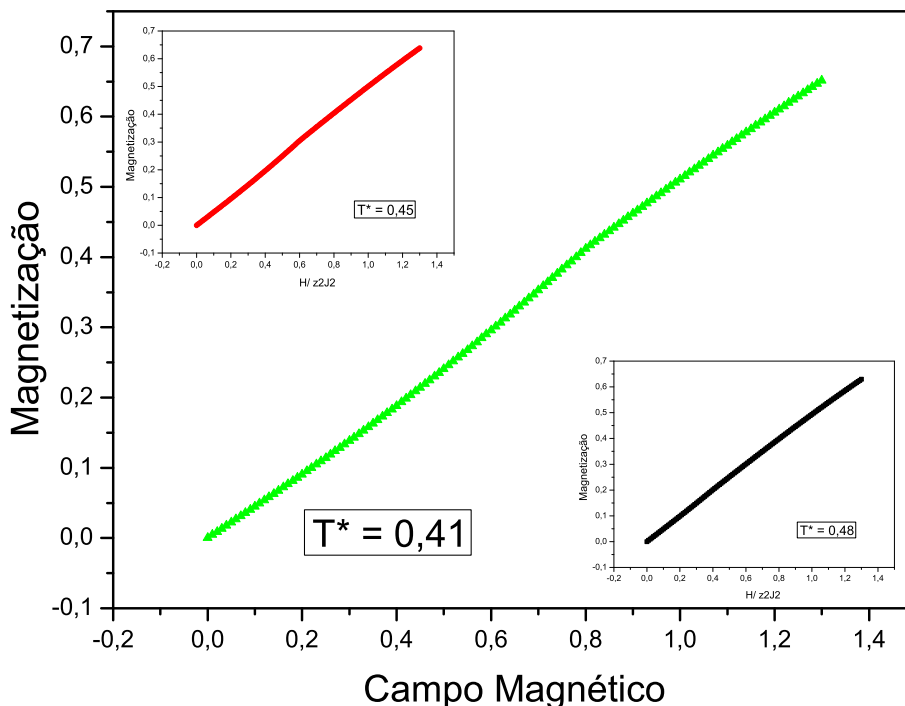


Figura 5.4: Magnetização uniforme em função do campo magnético normalizado por  $z_2 J_2$ .

Já na figura 5.5 verificamos que a magnetização alternada, que é o parâmetro de ordem do sistema, diminui quando o campo magnético aumenta e se torna nula em um determinado valor de campo, como era esperado. Por definição, o ponto onde a magnetização alternada se anula demarca a transição de fase de um antiferromagneto. Podemos ver, também, que quanto maior é a temperatura menor é a magnetização alternada e menor é o valor do campo magnético aplicado necessário para fazer o material mudar sua fase.

Logo, para obter a magnetização uniforme e a alternada em função da temperatura, resolvemos numericamente o sistema de equações de 5.12, também para

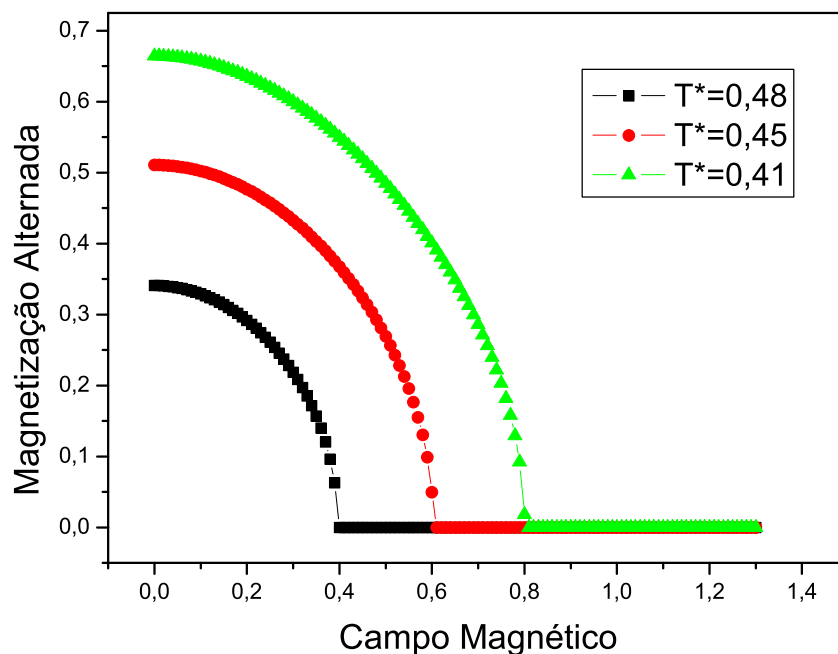


Figura 5.5: Magnetização alternada em função do campo magnético normalizado por  $z_2 J_2$ .

$\frac{z_1 J_1}{z_2 J_2} = -0,5$ , escolhendo um determinado campo magnético e varrendo os valores de temperatura. Ou seja, obtemos valores para essas duas grandezas, em função da temperatura, ao longo do processo representado pelas setas horizontais do diagrama da figura 5.3.

Na figura 5.6 temos a magnetização em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético, onde vemos que a magnetização cresce com o aumento da temperatura até os respectivos pontos de transição, entretanto ela decresce com o aumento da temperatura após este ponto. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de que um aumento na temperatura de um sistema antiferromagnético provoca quebras no acoplamento antiferromagnético dos spins, o que faz com que um mesmo campo magnético consiga alinhar mais spins; aumentando, assim, a magnetização

. É importante lembrar que o aumento de temperatura nesta fase também provoca uma maior desordem nos spins que estão desacoplados antiferromagneticamente, ou seja, provoca uma diminuição da magnetização nestes spins; porém, vemos no gráfico que o primeiro efeito se sobrepõe a este segundo. Agora, na fase paramagnética somente o que ocorre é o desalinhamento dos spins com o aumento da temperatura, como é bem conhecido.

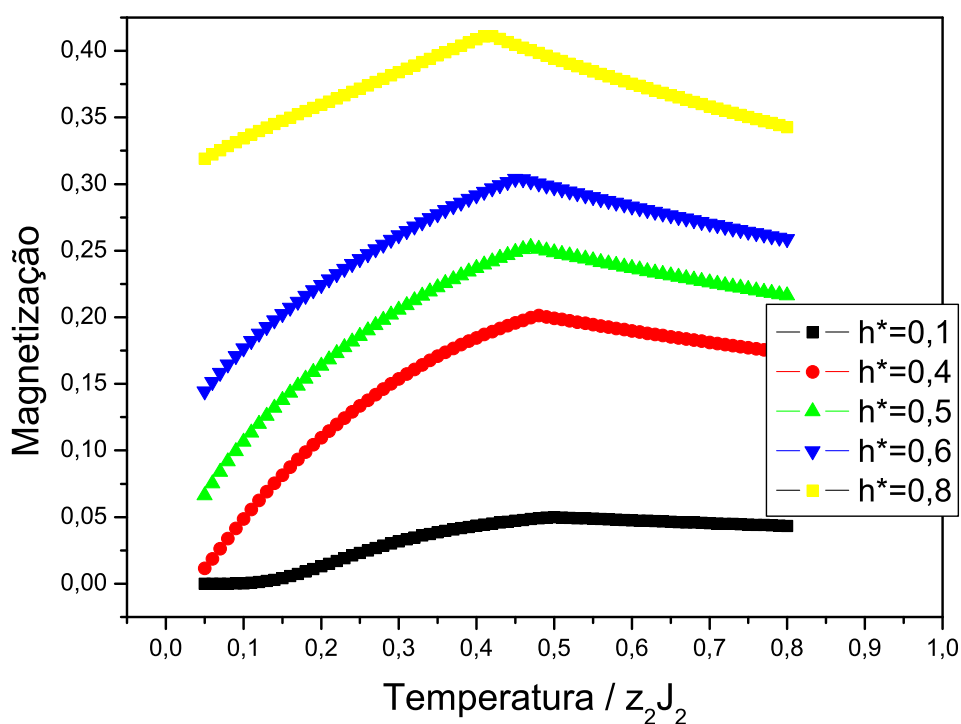


Figura 5.6: Magnetização uniforme em função da temperatura ( $T/z_2 J_2$ ).

Na figura 5.7 temos a magnetização alternada em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético, onde vemos que as considerações a serem feitas são análogas às do gráfico 5.5, mas com a temperatura sendo o elemento causador da diminuição da ordem antiferromagnética, em vez do campo magnético.

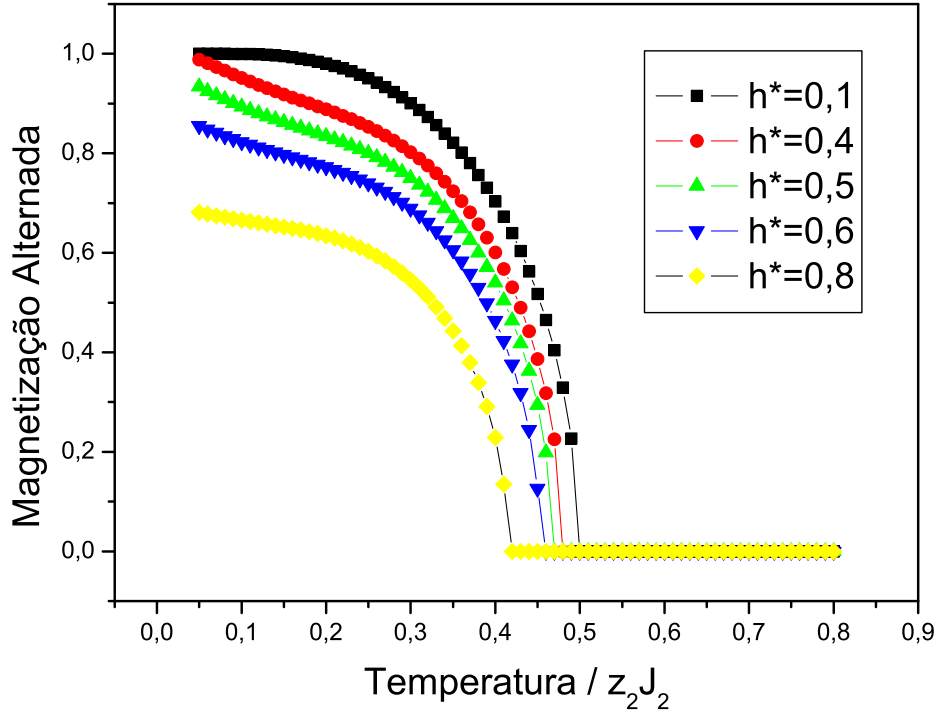


Figura 5.7: Magnetização alternada em função da temperatura ( $T/z_2J_2$ ).

Com todos esses valores de magnetização uniforme e magnetização alternada obtidos, já podemos calcular valores para a entropia de Bragg-Williams que é dada por:

$$s = -\frac{1}{2} \left[ \frac{1+m+m_s}{2} \ln \left( \frac{1+m+m_s}{2} \right) + \frac{1-m-m_s}{2} \ln \left( \frac{1-m-m_s}{2} \right) + \frac{1+m-m_s}{2} \ln \left( \frac{1+m-m_s}{2} \right) + \frac{1-m+m_s}{2} \ln \left( \frac{1-m+m_s}{2} \right) \right]. \quad (5.16)$$

Essa equação para a entropia nos permitirá fazer considerações não só a respeito da fase antiferromagnética, mas também da fase paramagnética.

Construímos, então, as curvas de entropia em função do campo magnético da

figura 5.8, para valores constantes de temperatura. Podemos ver que a campo nulo e  $T \neq 0$  a entropia tem um valor finito e, a medida que o campo magnético vai aumentando, a entropia vai também aumentando até a transição para a fase paramagnética. Este comportamento diferente da entropia, contrário ao que acontece em um paramagneto ou um ferromagneto, pode ser explicado pelo fato de que o campo magnético estaria destruindo a ordem magnética em vigor, ou seja, estaria destruindo a ordem antiferromagnética provocando, assim, um aumento da entropia.

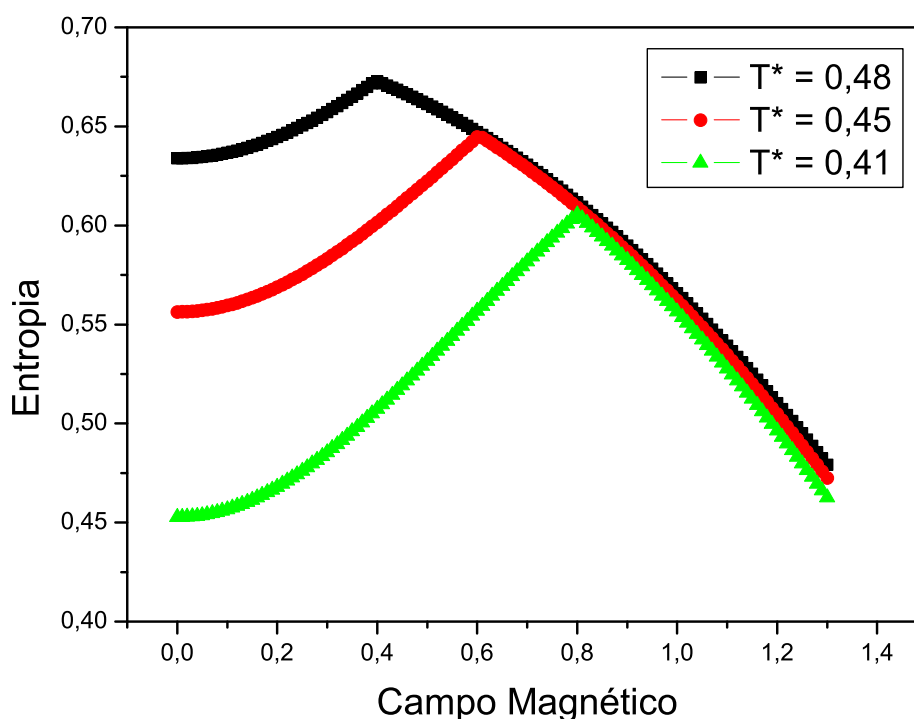


Figura 5.8: Entropia em função do campo magnético normalizado por  $z_2 J_2$ .

Na figura 5.9 temos as curvas de entropia em função da temperatura para valores constantes de campo magnético. Podemos ver que em ambas as fases a entropia aumenta com o aumento da temperatura, como era esperado, mas a taxa de cresci-

mento em cada fase é notavelmente diferente. Verificamos que, quando a temperatura tende a zero, todas as entropias tendem a zero, como deveria ser, de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica. Vemos, ainda, que, quando a temperatura tende a valores muito grandes, a entropia tende ao valor de  $\ln 2$ , como também era esperado.

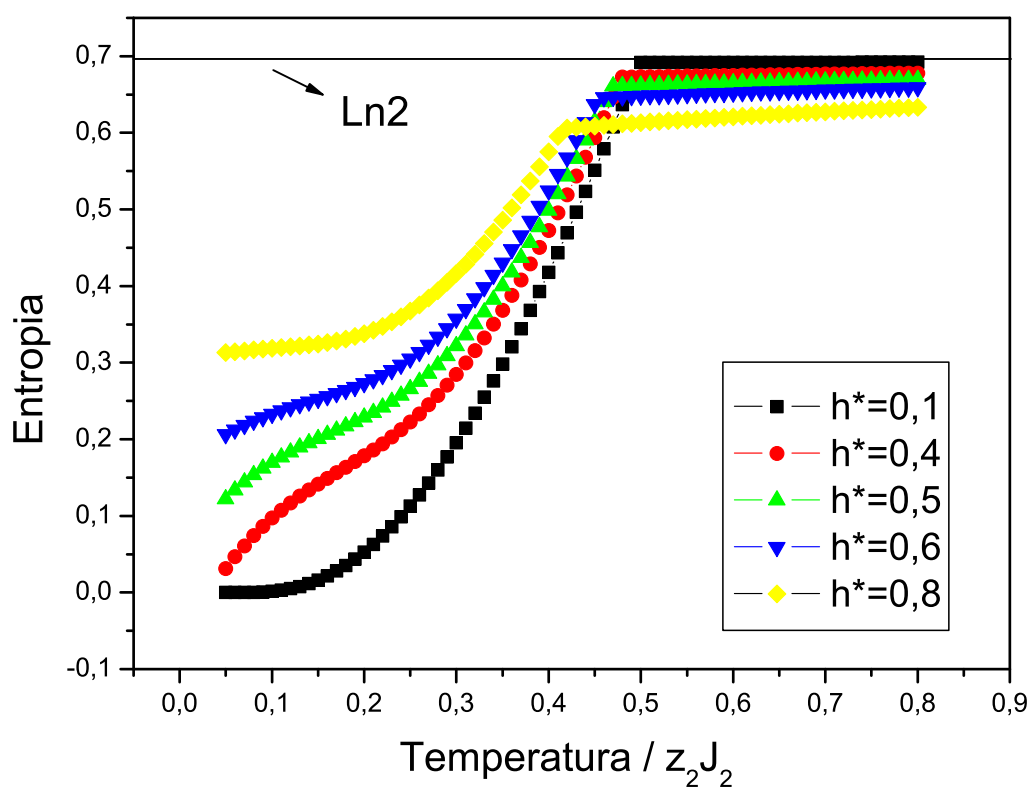


Figura 5.9: Entropia em função da temperatura ( $T/z_2 J_2$ ).

Finalmente, podemos obter o efeito magnetocalórico, que é definido pela diferença entre a entropia em um valor finito de campo magnético e a entropia a campo nulo. Porém, como experimentalmente é muito difícil termos campo magnético nulo, a fim de simular a situação na prática, consideramos um campo finito bem pequeno em

nossos cálculos, em vez de um campo nulo.

Na figura 5.10 temos o efeito magnetocalórico em função da temperatura para diferentes intervalos de campo magnético, onde podemos ver o tão interessante efeito magnetocalórico positivo. Portanto, conseguimos explicar o que no meio científico foi anteriormente chamado de anomalia do efeito magnetocalórico. É muito importante também notar que na figura 5.10, em cada curva, há duas descontinuidades e que a descontinuidade superior ocorre no valor da temperatura de transição de fase quando o sistema está sob seus respectivos campos magnéticos superiores<sup>4</sup>. A descontinuidade inferior ocorre no valor da temperatura de transição quando o sistema está sob o campo magnético inferior. Vemos, ainda, que o EMC tende a zero quando a temperatura tende a zero, como era devido.

Como foi visto no capítulo 2, para a construção do refrigerador magnético é também importante conhecer a variação da entropia a campo constante. Então, calculamos a variação da entropia isocampo em função do campo magnético e obtemos as curvas da figura 5.11.

---

<sup>4</sup>Sendo o efeito magnetocalórico calculado por  $s(H_2) - s(H_1)$ , chamamos  $H_2$  de campo magnético superior e  $H_1$  de campo magnético inferior.



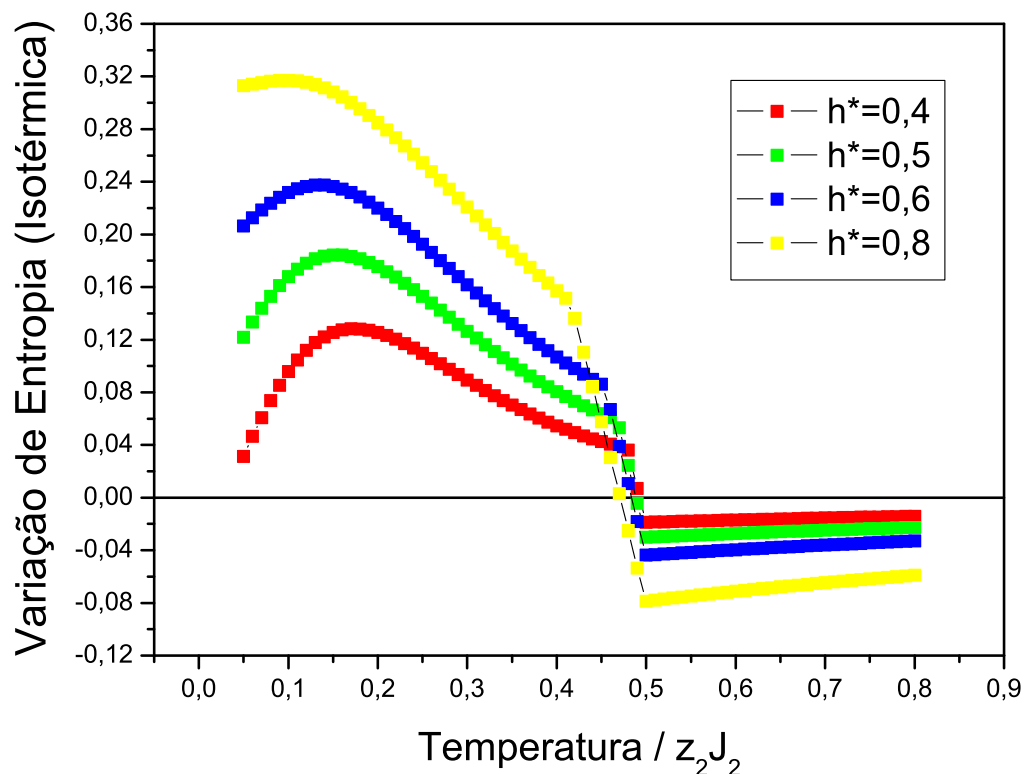


Figura 5.10: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura ( $T/z_2 J_2$ ).

## 5.4 Conclusões

Vimos que para materiais ferromagnéticos é esperado que uma variação de entropia magnética negativa ocorra quando uma variação de campo magnético positiva é aplicada. Já a temperaturas suficientemente baixas, é previsto que um material antiferromagnético mostre um EMC inverso, ou seja, uma variação de entropia magnética positiva com uma variação de campo magnético positiva. Um comportamento qualitativamente similar é também esperado em torno de uma transição

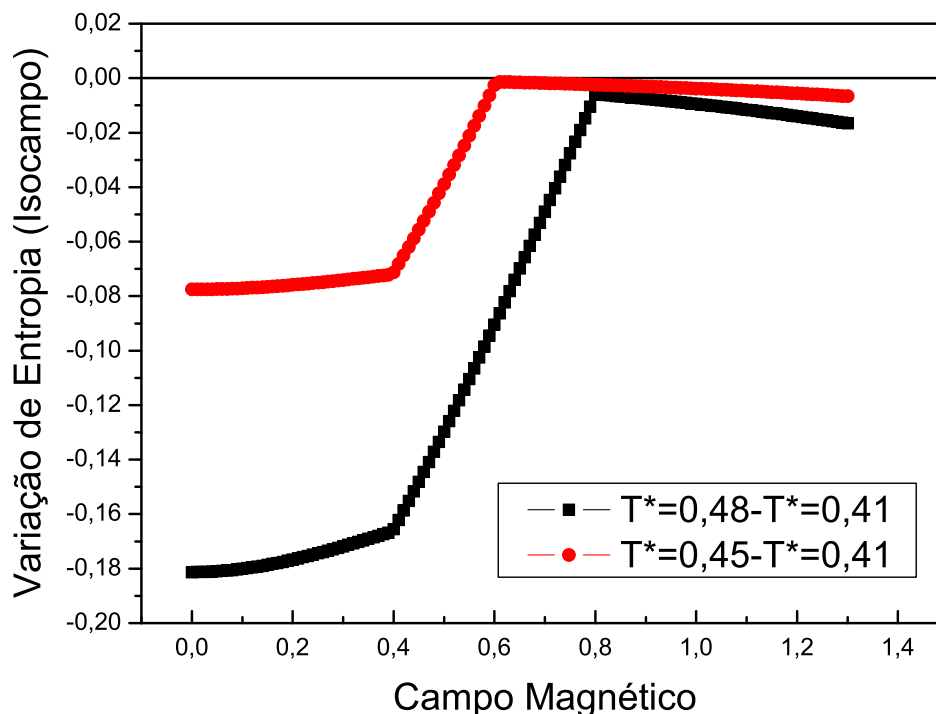


Figura 5.11: Variação da entropia isocampo em função do campo magnético ( $H/z_2J_2$ ).

supercondutora, já que esse material possui genericamente um mesmo tipo de diagrama de fase.

Nesta dissertação de mestrado, foi realizada uma análise qualitativa do efeito magnetocalórico do supercondutor magnético  $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$ , mostrando suas propriedades magnéticas e as contribuições de diferentes estados do material afetando as curvas de variação de entropia. Foram mostradas curvas experimentais que comprovam a existência de EMC inverso naquele supercondutor e a importância desse estudo para auxiliar a caracterização daquele material.

Através da teoria de campo médio e da teoria e aproximação de Bragg-Williams, fizemos uma análise quantitativa de um antiferromagneto, conseguindo obter grandezas

relevantes para o efeito magnetocalórico. Neste trabalho, calculamos teoricamente o diagrama de fase para um sistema antiferromagnético anisotrópico, assim como o comportamento da magnetização uniforme, da magnetização alternada e da entropia em função da temperatura e do campo magnético, que são grandezas importantes para a caracterização das propriedades de um material magnético. Por fim, calculamos a variação de entropia em um processo isotérmico e a variação de entropia em um processo isocampo, que são grandezas diretamente relacionadas com o EMC, e, então, obtivemos significativos resultados, especialmente sobre a transição de fase do sistema trabalhado.

Após a análise dos gráficos obtidos neste trabalho de mestrado, pudemos ver que nosso estudo para um antiferromagneto anisotrópico forneceu dados bem consistentes com a Termodinâmica e com o diagrama de fase desse sistema. Através dos cálculos desenvolvidos aqui, obtivemos o efeito magnetocalórico inverso para o sistema considerado, um antiferromagneto anisotrópico com transição de fase de segunda ordem; comprovando, assim, que de fato ele existe.

O estudo do efeito magnetocalórico pode ser visto também como uma proposta alternativa de investigação de materiais magnéticos, especialmente em casos em que outros métodos não mostrariam uma transição de fase tão bem definida. Pudemos ver, portanto, que o estudo do efeito magnetocalórico não é somente útil para fins de refrigeração magnética, mas também pode nos fornecer importantes informações sobre materiais magnéticos, especialmente próximo às transições de fase.

# Bibliografia

- [1] A. M. Tishin, Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Institute of Physics, Bristol (2003).
- [2] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479 (2005).
- [3] M. B. Gomes, N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke, A. Troper, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 24 (2009).
- [4] V. Provenzano, J. Shapiro, R. D. Shull, *Nature* **430**, 810 (2004).
- [5] Warburg, E., *Ann. Phys.* **13**, 141 (1881).
- [6] Brown, G. V., *J. Appl. Phys.* **47**, 3673 (1976).
- [7] A. M. Gomes, F. Garcia, A. P. Guimares, M. S. Reis, V. S. Amaral, *Appl. Phys. Rev.* **85**, 4974 (2004).
- [8] C. A. Passos, *Tese de Doutorado UFES*, Vitória (2007).
- [9] L. Bauernfeind, W. Widder, H. F. Braun, *Physica C* **254**, 151 (1995).
- [10] M. G. das Virgens, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Fluminense (2005).
- [11] Edison, T. A., *British patent*, 16709 (1887).
- [12] Tesla, N., *US patent*, 428057 (1890).

- [13] P. J. von Ranke, *Ciência Hoje* **26**, 155 (1999).
- [14] M. Reis, *Scientific American Brasil* **3**, 44 (2005).
- [15] Brown, G. V., *IEEE Trans. Magn.* **13**, 1146 (1977).
- [16] L. G. de Medeiros, N. A. de Oliveira, A. Troper, *Journal of Applied Physics* **103**, 113909 (2008).
- [17] E. P. Nobrega, N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke, A. Troper, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 14 (2008).
- [18] Grangeia, D. F., *Dissertação de Mestrado*, UERJ (2005).
- [19] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
- [20] O. Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Nature* **415**, 150 (2002).
- [21] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke and N. A. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237202 (2004).
- [22] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, A. M. G. Carvalho and S. Gama, *Phys. Rev. B* **71**, 054410 (2005).
- [23] E. W. Collings, *Applied Superconductivity* Plenum Press, New York **1** (1986).
- [24] E. Ising, *Zeitschrift fur Physik* **31**, 253 (1925).
- [25] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **49**, 619 (1928).
- [26] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- [27] C. Yokoi S. Galam e S. Salinas, *Phys. Rev. B* **57**, 8370 (1998).
- [28] H. E. Stanley e T. A. Kaplan, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 981 (1966).

- [29] P. J. Wood e G. S. Rushbrooke, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 307 (1966).
- [30] G. S. Joyce e R. G. Bowers, *Proc. Phys. Soc.* **88**, 1053 (1966).
- [31] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* Oxford University Press, New York (1971).
- [32] A. Wezenmann, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará (2005).
- [33] Felner I., Asaf U., Levi Y., Milo O., *Phys. Rev. B* **55**, R3374 (1997).
- [34] Chu C. W., Xue X. Y., Wang Y. S., Heilman A. K., Lorenz B., Meng R. L., Cmaidalka J., Dezaneti L. M. J., *Supercond.* **13**, 679 (2000).
- [35] Ono, A., *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L 1121 (1995).
- [36] Pickett W. E., Weht R., Shick A. B., *Phys. Rev. Letters* **83**, 3713 (1999).
- [37] Felner, I., Galstyan, E., Nowik, I., *Phys. Rev. B* **71**, 064510 (2005).
- [38] Tallon, J. L., Bernhard, C., Loram, J. W., *J. Low Temp. Phys.* **117**, 823 (1999).
- [39] X. H. Chen, Z. Sun, K. Q. Wang, S. Y. Li, Y. M. Xiong, M. Yu, L. Z. Cao, *Phys. Rev. B* **63**, 064506 (2001).
- [40] Cardoso, C. A., Araujo-Moreira, F. M., Awana, V. P. S., Takayama-Muromachi, E. de Lima, O. F., Yamauchi, H., Karppinen, M., *Phys. Rev. B* **167**, 20407 (2003).
- [41] Xue, X. Y., Cao, D. H., Lorenz, B., Chu, C. W., *Phys. Rev. B* **65**, R020511 (2002).
- [42] A. López, I. S. Azevedo, J. E. Musa, E. Baggio-Saitovitch, S. Garcia, *Phys. rev. B* **68**, 134516 (2003).

- [43] S. Garcia, L. Ghivelder, *Phys. rev. B* **70**, 052503 (2004).
- [44] S. Garcia, J. E. Musa, R. S. Freitas, L. Ghivelder, *Phys. rev. B* **68**, 144512 (2003).
- [45] M. G. das Virgens, S. Garcia, M. A. Continentino, L. Ghivelder, *Phys. rev. B* **71**, 64520 (2005).
- [46] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., A. O. Pecharsky, A. M. Tishin *Phys. Rev. B* **64**, 144406 (2001).
- [47] J. M. Kincaid e E. G. D. Cohen, *Physics Reports* **22**, No 2, 57-143 (1975).
- [48] P. M. Chaikin e T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press (1995).
- [49] J. R. de Sousa, *notas de aula*, Universidade Federal do Amazonas (2007).
- [50] M. A. Gusmão, *notas de aula*, IF-UFRGS (2007).
- [51] M. E. Zhitomirsky e A. Honecker, *arXiv:cond-mat/0404683*, v.2 (2004).
- [52] L. P. Kadanoff, W. Gotze, D. Hamblen, R. Hecht, E. A. S. Lewis, V. V. Palciauskas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes e J. Kane, *Reviews of Modern Physics* **39**, No 2 (1967).
- [53] L. Néel, *Ann. Physique* **18**, 5 (1932).
- [54] N. A. de Oliveira e P. J. von Ranke, *comunicação privada*, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (2009).
- [55] S. Garcia, L. Ghivelder, S. Soriano e I. Felner, *European Physical Journal B* **53**, 307-313 (2006).

- [56] M. B. Maple e O. Fisher, *Superconductivity in ternary compounds II*, Springer-Verlag (1982).
- [57] Eisake H., Takagi H., Cava R. J., Batlogg B., Krajewski J. J., Peck W. F., Jr. K. Mizuhash, Lee J. O., Uchida S., *Phys. Rev. B* **50**, 647 (1994).
- [58] Fulde P., Ferrell R. A., *Phys. Review* **135**, A550 (1964).
- [59] Felner, I., Asaf, U., Galstyan, *Phys. Rev. B* **33**, 24503 (2002).
- [60] Lynn, J. W., Keimer, B., Ulrich, C., Bernhard, C., Tallon, J. L., *Phys. Rev. B* **61**, R14964 (2000).
- [61] Kaul, S. N., *Journal of magnetism and magnetic materials* **53**, 5 (1985).
- [62] Larkin A. I., Ovchinnikov Yu. N., *Sov. Phys. JETP* **20**, 762 (1965).
- [63] Chauvet, O., Goglio, G., Molinie P., Corraze, B., Brohan, L., *Phys. rev. Letters* **81**, 1102 (1998).
- [64] Kimura, T., Tomioka, Y., Kuwahara, H., Asamitsu, A., Tamura, M., Tokura, Y., *Science* **274**, 1698 (1996).
- [65] Seeger, M., Kaul, S. N., Kronmüller, H., Reisser, R., *Phys. rev. B* **51**, 12585 (1995).