

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**ESTUDO DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO E  
BAROCALÓRICO DE SISTEMAS MAGNÉTICOS  
BASEADOS EM *Mn***

**por**

**José Almeida da Silva Júnior**

Universidade Federal de Sergipe  
Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”  
São Cristóvão - Sergipe - Brasil

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**ESTUDO DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO E  
BAROCALÓRICO DE SISTEMAS MAGNÉTICOS  
BASEADOS EM *Mn***

**José Almeida da Silva Júnior**

Tese de doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe para a obtenção do título de Doutor em Física, Área Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Edison Jesús Ramírez Plaza

**SÃO CRISTÓVÃO**

**2017**

## Dedicatória

Dedico a toda minha família em especial a minha mãe  
Clara, a minha esposa Késia e a minha irmã Joclécia.

## Agradecimentos

O meu agradecimento:

a Deus, por me conceder mais uma graça alcançada, sendo companheiro e ouvinte nos meus lamentos e um excelente conselheiro nos momentos de dificuldades;

a minha família que sempre me apoiou nos meus estudos, em especial minha mãe “Clara”, a qual eu devo a vida, e minha irmã Joclécia, que sempre estiveram presentes nos momentos de dificuldades;

a minha esposa Késia pelo amor, companheirismo e paciência;

ao Profº Dr. Edison Jesús Ramírez Plaza, orientador e amigo; pela oportunidade e confiança concedida a mim ao compartilhar um pouco dos seus conhecimentos; por compreender minhas dificuldades e limitações; pela disposição, pela paciência, cobrança e incentivos nos momentos oportunos;

aos meus amigos Leonardo, Claudia, Marcos Vinicios, Augusto, Manasses pelas discussões na busca pela construção do conhecimento dos conceitos Físicos;

ao meus colegas do Colégio Estadual Santo Antônio, em especial a senhora Claudioura, Gessi, Hilda, Adriano Messias, Raul, Luciano, Andreza e a todos os meus ex-alunos que sempre buscaram do jeito deles me ensinar coisas sobre a vida e sobre o ensino da Física.

a minha amiga Liliane, pela parceria, amizade e incentivo na busca desse projeto.

aos meus colegas, cuja amizade foi construída recentemente no IF Sertão Pernambucano, Samuel, Alessandro Mignac, Deivd e ao amigo Cristiano pelos momentos de reflexão filosófica;

aos professores do DFI da UFS pela formação;

aos funcionários e técnicos do DFI da UFS;

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>vi</b>
<b>Resumo</b>	<b>xii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação para a pesquisa . . . . .	1
1.2 Estrutura e organização deste trabalho . . . . .	3
<b>2 Aspectos Teóricos Gerais</b>	<b>5</b>
2.1 Introdução . . . . .	5
2.2 Ordens Magnéticas em Sólidos Rígidos . . . . .	5
2.2.1 Paramagnetismo . . . . .	6
2.2.2 Ferromagnetismo . . . . .	7
2.3 Aspectos Termodinâmicos dos Efeitos Magnetotérmicos . . . . .	9
2.3.1 Funções Termodinâmicas . . . . .	9
2.3.2 Efeito Magnetocalórico . . . . .	11
2.3.3 Efeito Barocalórico . . . . .	12
<b>3 Propriedades Magnetotérmicas de Ligas Metálicas - MnAs</b>	<b>14</b>
3.1 Introdução . . . . .	14
3.2 Estado da Arte . . . . .	14
3.2.1 Efeito Magnetocalórico Gigante . . . . .	14

---

3.2.2	Módulo de Volume- $B(T)$ dependente da temperatura . . . . .	17
3.2.3	Efeito da pressão nas propriedades magnetocalóricas do $MnAs_{1-x}Sb_x$	18
3.3	Magnetização em Meios Elásticos . . . . .	20
3.3.1	Modelo de Bean-Rodbell . . . . .	20
3.4	Procedimentos e Resultados . . . . .	21
3.4.1	Contribuição Adicional associada à variação de $\eta(T, H)$ . . . . .	21
3.4.2	Contribuição Adicional atribuída à dependência de $B(T)$ . . . . .	24
3.4.3	O Efeito da Pressão nas propriedades Magnetocalóricas e Barocalóricas . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Propriedades Magnetotérmicas de Óxidos Metálicos - Manganitas</b>	<b>37</b>
4.1	Introdução . . . . .	37
4.1.1	Estado da Arte . . . . .	37
4.2	Propriedades físicas das manganitas . . . . .	40
4.2.1	Propriedade Estrutural . . . . .	40
4.2.1.1	Efeito Jahn-Teller . . . . .	42
4.2.2	Interação de Dupla Troca . . . . .	44
4.3	Modelo Teórico . . . . .	46
4.3.1	Modelo de Kubo e Ohata via aproximação de campo médio . . . . .	46
4.3.2	Modelo de Kubo e Ohata para manganitas magnetoestrítivas . . . . .	51
4.4	Procedimentos e Resultados . . . . .	54
4.4.1	Extensão do Modelo para manganitas na presença de campo magnético e pressão externa . . . . .	54
4.4.2	Descrição Teórica das Propriedades Magnéticas do $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ . . . . .	57
4.4.3	Descrição Teórica do Efeito Magnetocalórico no $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ . . . . .	63

4.4.4 O efeito da pressão nas propriedades magnetotérmicas do $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ . . . . .	69
<b>5 Conclusões</b>	<b>73</b>
<b>6 Perspectivas</b>	<b>77</b>
<b>Referências</b>	<b>78</b>
<b>7 APÊNDICE A - Artigo Pубlicado</b>	<b>89</b>

## Lista de Figuras

1.1 Diagrama da variação de entropia em função da temperatura de Curie para diferentes compostos. Adaptado de [8]. . . . .	2
2.2 Diagrama da entropia versus temperatura para um valor de pressão fixo e dois valores de campo magnético, ( $H_2 > H_1$ ), aplicado a um ferromagneto. . . . .	12
2.3 Diagrama da entropia versus temperatura para um valor de campo fixo e dois valores de pressão. ( $P_2 > P_1$ ) em um ciclo de Brayton [18]. . . . .	13
3.4 Curvas da variação de entropia magnética no $Gd_5(Si_2Ge_2)$ obtidas pela relação de Maxwell e pelas curvas de calor específico à campo nulo e diferente de zero [21]. . . . .	15
3.5 Curvas da variação de entropia magnética no $MnAs_{0.95}Sb_{0.05}$ para os campos 0 – 2 T e 0 – 5 T, sendo os pontos dados experimentais e as curvas contínuas resultados teóricos [25]. . . . .	16
3.6 Gráfico da deformação relativa vs temperatura sob um campo magnético externo 2 T, considerando o caso-L e o caso-W exponencial com os parâmetros descritos no texto. . . . .	25
3.7 Gráfico da magnetização vs temperatura para um campo magnético externo de 2 até 5 T, considerando o caso-L. . . . .	26
3.8 Gráfico da magnetização vs temperatura para um campo magnético externo de 2 até 5 T, considerando o caso-W. . . . .	26
3.9 Gráfico da variação de entropia convencional, Maxwell e adicional (aumentado em 5 vezes) vs temperatura para um campo magnético externo de 2 até 5 T, considerando o caso-L. A dependência $\eta(H, T)$ é apresentada na figura em anexo. . . . .	27
3.10 Gráfico da variação de entropia convencional, Maxwell e adicional (aumentado em 5 vezes) vs temperatura para um campo magnético externo de 2 até 5 T, considerando o caso-W. A dependência $\eta(H, T)$ é apresentada na figura em anexo. . . . .	28

3.11 Gráfico da magnetização em função da temperatura sob um campo magnético de 2 T para várias pressões, considerando o caso-L. A figura em anexo mostra $T_C(P)$ .	29
3.12 Gráfico da magnetização em função da temperatura sob um campo magnético de $2T$ para várias pressões, considerando o caso-W. A figura em anexo mostra $T_C(P)$ .	30
3.13 Gráfico da variação de entropia isotérmica em função da temperatura para diferentes pressões sob uma variação de campo $\Delta H = 2.0 - 5.0$ T, considerando o caso-L. A figura em anexo mostra a área em função da pressão.	31
3.14 Gráfico da variação de entropia isotérmica em função da temperatura para diferentes pressões sob uma variação de campo $\Delta H = 2.0 - 5.0$ T, considerando o caso-W. A figura em anexo mostra a área em função da pressão.	31
3.15 Gráfico da entropia em função da temperatura para diferentes pressões sob um campo $H = 2.0$ T, para o caso-L.	32
3.16 Gráfico do volume em função da temperatura para diferentes pressões, $\Delta P = 0.0 - 4.0$ kbar, sob um campo magnético de $H = 2.0$ T para o caso-L.	33
3.17 Gráfico da variação de entropia isotérmica barocalórica em função da temperatura para diferentes campos sob uma variação de pressão $\Delta P = 0.0 - 4.0$ kbar, considerando o caso-L. A figura em anexo mostra a área em função do campo magnético.	34
3.18 Gráfico da variação de entropia isotérmica barocalórica em função da temperatura para diferentes campos sob uma variação de pressão $\Delta P = 0.0 - 4.0$ kbar, considerando o caso-W. A figura em anexo mostra a área em função do campo magnético.	34
3.19 Gráfico com as curvas da variação de entropia isotérmica magnetocalórica, $\Delta S_{iso}$ , para as pressões 0.0 kbar e 4.0 kbar sob variação de campo magnético $\Delta H = 2.0 - 5.0$ T, e barocalórica, $\Delta S_{iso}^{bar}$ , para os campos magnéticos 2.0 T e 5.0 T sob variação de pressão de $\Delta P = 0.0 - 4.0$ kbar, para o caso-L.	35

3.20 Gráfico da variação de entropia isotérmica magnetocalórica, $\Delta S_{iso}$ , sob uma variação de campo magnético, $\Delta H = 2.0 - 5.0$ T, para as pressões 0.0 kbar, 4.0 kbar e para uma variação linear de pressão partindo de 0.0 kbar em 294 K até 4.0 kbar em 245 K, para o caso-L. . . . .	36
4.21 Ilustração da estrutura perovskita cúbica. Adaptado de [108]. . . . .	41
4.22 Ilustração do arranjo de octaédros $MnO_6$ para as estruturas ortorrômbica, romboédrica e cúbica e a dependência angular entre os íons de Mn em cada rede [109] . . . . .	41
4.23 Ilustração dos orbitais “d” dos metais de transição [110]. . . . .	42
4.24 Ilustração dos orbitais “p” do oxigênio. . . . .	43
4.25 Ilustração da ação do campo cristalino devido ao octaedro- $MnO_6$ e a distorção Jahn-Teller. Adaptado de [111] . . . . .	43
4.26 Ilustração do acoplamento de dupla troca nas manganitas. (a) um elétron do orbital 2p move-se para o orbital $e_g$ do $Mn^{4+}$ . (b) um elétron do orbital $e_g$ do $Mn^{3+}$ move-se para o orbital 2p do oxigênio [114] . . . . .	45
4.27 Gráfico da magnetização em função da temperatura para o $La_{0.69}Pb_{0.31}MnO_3$ [82]. . . . .	50
4.28 Gráfico da largura da banda de condução em função da temperatura para o $La_{0.69}Pb_{0.31}MnO_3$ , em acordo com a referência [82]. . . . .	51
4.29 Gráfico da magnetização normalizada em função da temperatura para o $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ na ausência de campo magnético [105]. . . . .	55
4.30 Gráfico da magnetização normalizada em função da temperatura para o $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ na ausência de campo magnético [105]. . . . .	55
4.31 Diagrama de fase do composto $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ para diferentes concentrações de $Ca$ [128]. . . . .	58
4.32 Gráfico da magnetização do composto $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ para diferentes campos magnéticos [128]. . . . .	59
4.33 Cálculo da magnetização do composto $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ para os campos magnéticos, $H = 0.5$ e 1.0 T. Sendo os dados experimentais obtidas de [128].	60

4.34 Cálculo da magnetização do composto $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ para os campos magnéticos, $H = 2.0$ e $4.0$ T. Sendo os dados experimentais obtidas de [128]. . . . .	60
4.35 Cálculo da magnetização do composto $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ para o campo magnético, $H = 0.5$ T. Sendo os dados experimentais obtidos de [130]. . . . .	61
4.36 Cálculo da variação de entropia magnética do composto $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ para uma variação de campo magnético, $\Delta H = 1.5$ T. Sendo os dados experimentais obtidos de [130]. . . . .	62
4.37 Cálculo da variação de entropia magnética do composto $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ para uma variação de campo magnético, $\Delta H = 2.0$ T. Sendo os dados experimentais obtidos de [130]. . . . .	62
4.38 Gráfico da variação de entropia magnética do composto $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ para diferentes concentrações de Sr, sob uma variação de campo magnético, $\Delta H = 1.0$ T. Sendo os dados experimentais obtidos de [99]. . . . .	64
4.39 Gráfico do parâmetro $\eta_{DE}$ em função de $T_C$ para cada concentração de Sr. O anexo apresenta a evolução da compressibilidade em função de $T_C$ para diferentes concentrações de Sr. . . . .	65
4.40 Gráfico do coeficiente de expansão linear em função da temperatura para as diferentes concentrações de Sr no $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ [100]. . . .	66
4.41 Gráfico da deformação e da largura da banda para o composto $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ( $T_C=263$ K) na ausência de campo magnético e pressão externa. . . . .	68
4.42 Gráfico da energia de dupla troca para o composto $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ( $T_C=263$ K) na ausência de campo magnético e pressão externa. . . . .	68
4.43 Gráfico da largura da banda e da energia de dupla troca em função da concentração de Sr, na ausência de campo magnético. . . . .	69
4.44 Cálculo da magnetização do $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ em função da temperatura para diferentes pressões, $P = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$ e $4.0$ kbar, mantendo campo magnético fixo. . . . .	70
4.45 Cálculo da variação de entropia magnética do $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ em função da temperatura para diferentes pressões, $P = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$ e $4.0$ kbar, mantendo a variação de campo magnético fixo. . . . .	71

- 4.46 Cálculo da variação de entropia barocalórica do  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  em função da temperatura para diferentes campos magnéticos,  $H = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$  T, mantendo a variação de pressão externa,  $\Delta P = 0.0 - 4.0$  kbar. . . . 72

## Resumo

Neste trabalho de pesquisa detalhamos o método de acoplamento magnetoelástico no qual o termo elástico é absorvido pelo termo de troca possibilitando obter contribuições adicionais,  $\Delta S_{add}$ , à variação de entropia total, por meio da dependência do parâmetro de troca  $\eta(T, H, P)$ . Com esta finalidade, se propôs a dependência do módulo de volume com a temperatura,  $B(T)$ , para o caso linear (caso-L) e do tipo Wachtman (caso-W), verificando assim que a variação de entropia total,  $\Delta S_{Maxwell}$ , é a soma da variação de entropia convencional,  $\Delta S_{conv}$ , com a contribuição adicional, ou seja,  $\Delta S_{Maxwell} = \Delta S_{conv} + \Delta S_{add}$ . Além disso, analisou-se: i) a ação da pressão hidrostática nas propriedades magnéticas e magnetocalóricas para ambos os casos, L e W, onde verificou-se uma redução na temperatura de transição,  $T_C$ , uma mudança na natureza da transição magnética e o aumento na intensidade do efeito magnetocalórico,  $\Delta S_{iso}$ , mantendo a área sob as curvas constante, com o aumento da pressão; ii) a ação do campo magnético nas propriedades barocalóricas, onde constatou-se um aumento em  $T_C$  e uma redução do efeito barocalórico,  $\Delta S_{iso}^{bar}$ , mantendo a área sob as curvas constante, com o aumento do campo magnético, verificando assim que o efeito barocalórico é energeticamente mais eficiente sob ação de baixos campos do que o efeito magnetocalórico; e iii) a ação do campo magnético e da pressão de forma simultânea, verificando uma forma alternativa de potencializar o efeito magnetocalórico para uma larga faixa de temperatura, sendo possível aplicar os resultados a outros sistemas, além do MnAs e seus parentes. Por fim, apresentou-se uma extenção do modelo de Kubo e Ohata, similar ao de Bean-Rodbell, para as manganitas,  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  e  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ , em presença de campo magnético, descrevendo assim as suas propriedades magnéticas, magnetocalóricas, barocalóricas e estruturais, por meio de grandezas como: magnetização, variação de entropia magnética, deformação, energia de dupla troca e largura da banda de condução dos elétrons  $e_g$ , evidenciando desta forma, a conectividade entre essas grandezas na descrição das propriedades físicas desses compostos e apresentando um modelo alternativo no estudo teórico destas manganitas de Lantâno.

**Palavras-chaves:** acoplamento magnetoelástico, entropia, magnetocalórico, barocalórico, Bean-Rodbell, manganitas.

## Abstract

In this work we detail the magnetoelastic coupling method in which the elastic term is absorbed by the exchange term allowing it to obtain additional contributions,  $\Delta S_{add}$ , to the total entropy variation, by means of the dependence of the exchange parameter  $\eta(T, H, P)$ . For this purpose, we proposed the dependence of the bulk modulus with temperature,  $B(T)$ , for the linear case (L-case) and Wachtman type (W-case), thus verifying that the total entropy variation,  $\Delta S_{Maxwell}$ , is the sum of the conventional entropy variation,  $\Delta S_{conv}$ , with the additional contribution, that is,  $\Delta S_{Maxwell} = \Delta S_{conv} + \Delta S_{add}$ . In addition, we analyzed: i) the action of hydrostatic pressure on magnetic and magnetocaloric properties for both L and W cases, where there was a reduction in transition temperature,  $T_C$ , a change in nature of the magnetic transition and the increase in the intensity of the magnetocaloric effect,  $\Delta S_{iso}$ , keeping constant the area under the curves, with increasing pressure; (ii) the action of the magnetic field on the barocaloric properties, where an increase in  $T_C$  and a reduction of the barocaloric effect,  $\Delta_{iso}^{bar}$ , could be observed, constant keeping the area under the curves, with the increase of the magnetic field, thus verifying that the barocaloric effect is energetically more efficient under the action of low fields than the magnetocaloric effect; and (iii) the action of the magnetic field and the pressure simultaneously, verifying an alternative way to potentiate the magnetocaloric effect for a wide temperature range, which makes possible to apply the results to other systems besides MnAs and their parents. Finally, an extension of the Kubo and Ohata model, similar to Bean-Rodbell, was presented for the manganites,  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  and  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ , in the presence of magnetic field, thus describing its magnetic, magnetocaloric, barocaloric and structural properties, by means of such magnitudes as: magnetization, variation of magnetic entropy, deformation, double exchange energy and electron conduction bandwidth  $e_g$ , thus showing the connectivity between these quantities in the description of the physical properties of these compounds and showing an alternative model in the theoretical study of these manganites of Lanthanum.

**Keywords:** magnetoelastic coupling, entropy, magnetocaloric, barocaloric, Bean-Rodbell, manganites.

# 1 Introdução

*“The most beautiful thing we can experience is the mysterious.*

*It is the source of all true art and science.”*

*Albert Einstein*

## 1.1 Motivação para a pesquisa

Nos últimos 20 anos tem havido um crescente aumento nas pesquisas sobre a resposta magnetocalórica dos materiais, principalmente devido à possibilidade de aplicar este efeito na refrigeração magnética próxima à temperatura ambiente. A refrigeração magnética surge como uma excelente alternativa para a substituição do processo de refrigeração convencional, a qual é baseada na compressão/expansão de gases. Esta última alcança uma eficiência energética de apenas 40%, enquanto o refrigerador magnético (em um ciclo de Carnot ideal) alcança uma eficiência de 60%, além de ser benéfico ao meio ambiente, pois evita a contaminação da camada de ozônio por gases poluentes [1].

A grande barreira na produção comercial de refrigeradores magnéticos domésticos é a obtenção do efeito magnetocalórico (EMC), ou seja, a variação de temperatura do material sob aplicação de campo magnético, em uma larga faixa de temperatura sob o uso de campos da ordem de  $\approx 2$  T próximo à temperatura ambiente. Até os anos 80, o interesse era restrito às aplicações criogénicas, em uma faixa de temperatura,  $1,5 < T < 20$  K , com o composto cúbico  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , denominado de Garnet [2], apresentando uma grande variação de entropia magnética sob aplicação de campo magnético da ordem de 1 T. Na década de 90, surge então o sistema  $RAI_3$  ( $R = Dy, Ho, Er$ ) como candidato a substituto dos Garnets na mesma faixa de temperatura mencionada, porém com momentos magnéticos mais intensos e em consequência, com maior eficiência [3].

Desde a descoberta do efeito magnetocalórico gigante no  $Gd_5Si_2Ge_2$  [4], próximo à temperatura ambiente, uma série de compostos foram reportados na literatura. Conforme Figura 1.1, são evidenciadas algumas ligas como  $MnAs_{1-x}Sb_x$  [5] e cerâmicas

do tipo perovskitas, como as manganitas de lantâncio dopadas  $La_{1-x}A_xMnO_3$ , sendo  $A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$  ( $x \approx 0.2 - 0.33$ ) [6], os quais apresentam EMC intenso à temperatura ambiente quando comparado ao Gd, indicando assim um grande potencial de aplicabilidade. Contemporaneamente a essas descobertas, renasce outro princípio de resfriamento magnético, baseado no **efeito barocalórico** (EBC), o qual consiste na variação de temperatura do material devido à aplicação de pressão hidrostática [7].

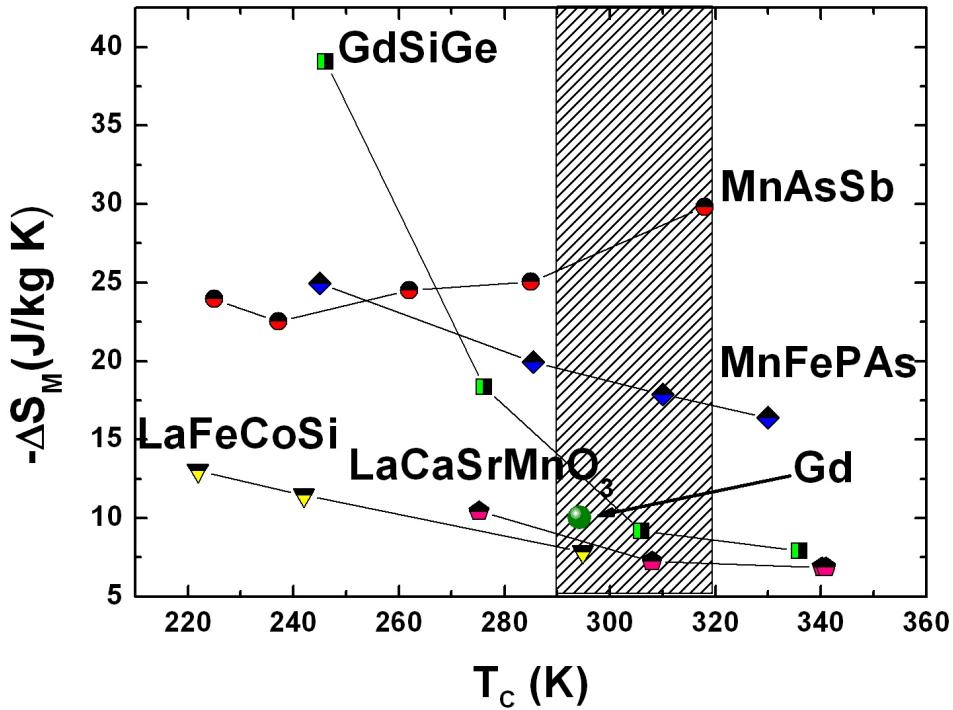


Figura 1.1: Diagrama da variação de entropia em função da temperatura de Curie para diferentes compostos. Adaptado de [8].

É sob esta perspectiva que nossa pesquisa é motivada, tendo por finalidade estudar sistemas magnéticos, como o MnAs e seus parentes ( $MnAs_{1-x}Sb_x$ ,  $Mn_{1-y}Fe_yAs$  etc.), que apresentam uma grande variação magnetoelástica. Visamos prever as possíveis contribuições adicionais à variação de entropia magnética do sistema por meio do acoplamento magnetoelástico, considerando a dependência do parâmetro de troca com as variáveis externas, ou seja,  $\eta(T, H, P)$ .

Um outro enfoque deste trabalho, é o estudo teórico do efeito magnetocalórico sob pressão hidrostática, do efeito barocalórico na presença de campo magnético e o estudo do EMC e EBC concomitantes, por meio da aplicação simultânea da pressão e do campo magnético, visando assim obter ciclos termodinâmicos apropriados para a refrigeração magnética.

Por fim, desenvolvemos um estudo teórico sobre as manganitas de Lantâncio ( $La_{1-x}$

$Ca_xMnO_3$  e  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ ) com o objetivo de compreender e descrever a conectividade entre as suas propriedades físicas. Para esse fim, foi usado o modelo de Kubo e Ohata para sistemas magnetoelásticos com interação de dupla troca como o formulado por Novák.

## 1.2 Estrutura e organização deste trabalho

A tese está estruturada de forma que iniciamos o trabalho de pesquisa fundamentando os conceitos do magnetismo e, por conseguinte, adicionando de forma coesa os argumentos que firmam a apresentação dos resultados. Desta forma dividimos este trabalho da seguinte maneira:

No capítulo 2, apresentamos os dois principais tipos de ordens magnéticas que alicerçam o trabalho de pesquisa, sendo a fase ordenada, **ferromagnética**, e a fase desordenada, **paramagnética**, no que concerne ao magnetismo em meios sólidos. Em seguida, discutimos as bases termodinâmicas do efeito magnetocalórico e barocalórico, em termos dos seus respectivos potenciais isotérmicos,  $\Delta S_{iso}$  e  $\Delta S_{iso}^{bar}$ .

No capítulo 3, apresentamos as propriedades magnetotérmicas relacionadas as ligas metálicas, fundamentando o estado da arte, o qual descreve os progressos científicos no estudo do efeito magnetocalórico gigante, na dependência do módulo de volume com a temperatura,  $B(T)$ , e, por fim, detalhamos os avanços referentes à consideração de pressão nas propriedades magnetocalóricas e barocalóricas. Por conseguinte, tratamos de apresentar o modelo teórico proposto para descrever a magnetização em meios elásticos, tendo por base a energia livre de Gibbs formulada por Bean-Rodbell. Na sequência, apresentamos os resultados obtidos no que se refere a obtenção de contribuições adicionais à variação de entropia magnética por meio do acoplamento das propriedades magnéticas e elásticas, bem como, ação da pressão nas propriedades magnetocalóricas, do campo magnético nas propriedades barocalóricas e, finalmente, a ação conjunta de ambos nos compostos parentes do MnAs, visando a obtenção de ciclos termodinâmicos apropriados à refrigeração magnética.

No capítulo 4, analisamos as propriedades magnetotérmicas associadas aos óxidos metálicos, como as manganitas de lantânio, inicialmente, por meio de uma descrição detalhada dos avanços científicos na caracterização experimental e na formulação de modelos teóricos das manganitas. Mediante isso, abordamos sobre as propriedades físicas mais relevantes nesses compostos e realizamos um estudo descritivo sobre o modelo de

Kubo e Ohata e suas extensões para sistemas com acoplamento magnetoelástico. Por fim, apresentamos os resultados obtidos até o presente momento, no que concerne a extensão do modelo visando descrever propriedades magnetocalóricas e barocalóricas, sendo este aplicado no estudo teórico dos compostos  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  e  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ .

No capítulo 5 e 6, apresentamos as conclusões e as perspectivas.

## 2 Aspectos Teóricos Gerais

*"I am, and ever will be, a white-socks, pocket-protector, nerdy engineer, born under the second law of thermodynamics, steeped in steam tables, in love with free-body diagrams, transformed by Laplace and propelled by compressible flow."*

***Neil Armstrong***

### 2.1 Introdução

Para compreender processualmente os progressos e as implicações que são propostas neste trabalho, se faz necessário alicerçar, inicialmente, os conceitos que norteiam as propriedades físicas mais relevantes. Para isso apresentamos, de forma sucinta, dois tipos de ordenamentos magnéticos presentes em sólidos rígidos e os aspectos termodinâmicos que possibilitam a quantificação das propriedades magnetotérmicas, como Efeito Magnetocalórico e Barocalórico.

### 2.2 Ordens Magnéticas em Sólidos Rígidos

As ordens magnéticas nos sólidos rígidos são caracterizadas macroscopicamente pela susceptibilidade, porém do ponto de vista microscópico são descritas pela disposição dos momentos magnéticos atômicos na rede, de forma que podem apresentar-se de duas formas, desordenados, definindo o **Paramagnetismo** (PM), e ordenados, caracterizando principalmente o **Ferromagnetismo** (FM), **Antiferromagnetismo** (AFM) e o **Ferrimagnetismo** (FRM). Como o presente estudo é fundamentado na transição entre as ordens FM para PM, somente estas ordens serão detalhadas neste trabalho.

### 2.2.1 Paramagnetismo

O fenômeno do paramagnetismo dar-se somente em materiais que apresentam momentos magnéticos permanentes sendo descrito como uma consequência de dois efeitos opostos: um é a tendência do campo magnético externo em orientar os momentos de forma colinear ao campo, e a outra é a tendência da agitação térmica em manter a orientação aleatória dos momentos magnéticos. A fim de compreender melhor este fenômeno, consideremos um sistema constituído de  $N$  átomos magnéticos idênticos com momento angular total  $\vec{J}$  e momento magnético  $\vec{\mu}_J$ , sendo estes átomos sem interação magnética entre si.

A consequência direta da não interação dos momentos magnéticos é explicitada na hamiltonia, onde tem-se apenas a interação dos momentos com o campo magnético externo, sendo representada para um único átomo por:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{H}. \quad (2.1)$$

Considerando  $\vec{H}$  orientado ao longo do eixo-z, podemos escrever:

$$\mathcal{H} = -\mu_{J_z} H. \quad (2.2)$$

Os autovalores associados a esta hamiltoniana são descritos por ( $J_z \Leftrightarrow m$ ):

$$E_m = -g\mu_B m H, \text{ onde } m = J, J-1, \dots, -J. \quad (2.3)$$

Sendo a função de partição canônica deste sistema descrita por:

$$Z_J = \sum_{m=-J}^J e^{g\mu_B m H / k_B T}, \quad (2.4)$$

podendo ser reescrita de modo mais conveniente em termos dos senos hiperbólicos, ou seja:

$$Z_J(x) = \sum_{m=-J}^J e^{mx/J} = \frac{\sinh(\frac{2J+1}{2J}x)}{\sinh(\frac{1}{2J}x)}, \quad (2.5)$$

onde:

$$x = \frac{g\mu_B J H}{k_B T}, \quad (2.6)$$

é a razão entre a energia magnética e térmica.

O momento magnético médio na direção z é definido pela expressão:

$$\overline{\mu_z} = g\mu_B \frac{\partial \ln Z_J(x)}{\partial x}, \quad (2.7)$$

obtendo assim:

$$\overline{\mu_z} = g\mu_B J B_J(x). \quad (2.8)$$

Sendo

$$B_J(x) = \frac{1}{J} \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) \coth \left( J + \frac{1}{2} \right) x - \frac{1}{2} \coth \left( \frac{1}{2} x \right) \right], \quad (2.9)$$

a conhecida função de Brillouin, que no limite de  $J \rightarrow \infty$  coincide com a função de Langevin. Tendo definido o momento magnético médio na eq.(2.8), para obter a magnetização de uma amostra basta apenas levarmos em consideração o número de átomos,  $N$ , ou seja:

$$\overline{M_Z} = N\overline{\mu_z} = NgJ\mu_B B_J(x). \quad (2.10)$$

Para  $x \ll 1$ , ou seja, baixos campos magnéticos (ou altas temperaturas) obtém-se a susceptibilidade magnética,  $\chi$ , sendo representada por:

$$\chi = M/H = C/T, \quad (2.11)$$

onde  $C = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}$  é a conhecida constante de Curie. Porém quando considera-se  $x \gg 1$ , ou seja, altos campos magnéticos (ou baixas temperaturas) obtém-se a magnetização de saturação sendo descrita pela expressão:

$$M_S = NgJ\mu_B. \quad (2.12)$$

A **susceptibilidade** e a **magnetização de saturação** são evidências da competição entre a energia magnética e a energia térmica, sendo constatada assim a forte influência do campo magnético externo na magnetização dos materiais paramagnéticos. Porém, é conhecido que alguns materiais apresentam magnetização espontânea a baixa temperatura devido a interação entre os momentos magnéticos, sendo denominados de **Ferromagnéticos**.

## 2.2.2 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos são caracterizados por um forte magnetismo, em comparação aos outros arranjos, tendo como origem a magnetização espontânea. Esta propriedade é atribuída à interação entre os momentos magnéticos atômicos favorecendo o alinhamento paralelo dos spins, de modo que, na temperatura do zero absoluto verifica-se um alinhamento completo, ou seja, uma magnetização espontânea máxima.

O mecanismo que descreve a magnetização espontânea foi primeiramente proposto por P. Weiss em 1907 [9], onde ele assume que um material ferromagnético apresenta

um campo interno denominado de **campo molecular**. Weiss considera que este campo molecular é o resultado da interação de um spin com os seus demais vizinhos, sendo a sua intensidade proporcional a magnetização, ou seja:

$$\vec{H}_m = \eta \vec{M}, \quad (2.13)$$

onde  $\vec{M}$  é a magnetização da amostra e  $\eta$  é o parâmetro de troca denominado de coeficiente de campo molecular de Weiss. Portanto, quando se aplica um campo magnético externo,  $\vec{H}_o$ , em um ferromagneto, o campo total sentido pelo i-ésimo íon magnético é:

$$\vec{H}_{Total} = \vec{H}_o + \vec{H}_m. \quad (2.14)$$

Para obter a magnetização média associada a esse novo sistema, basta seguir os mesmos passos do raciocínio da seção 2.1.1, redefinindo o argumento da função de Brillouin, eq.(2.6), em termos do campo total, eq.(2.14), obtendo assim:

$$x^* = \frac{g\mu_B J H_{Total}}{k_B T} = \frac{g\mu_B J}{k_B T} (H_o + \eta M)_Z, \quad (2.15)$$

sendo a magnetização média ao longo do eixo-z agora descrita em termos de  $x^*$ :

$$\overline{M_Z} = N \overline{\mu_z} = N g J \mu_B B_J(x^*). \quad (2.16)$$

Na região de altas temperaturas, o sistema deixa de ser ordenado (ferromagnético) passando para a fase de desordem (paramagnética). Esta transição de fase dar-se em uma temperatura, denominada de **temperatura de Curie** ( $T_C$ ), que pode ser obtida se consideramos a aproximação de  $x^* \ll 1$ , ou seja,  $T > T_C$  sendo a magnetização agora dada por:

$$M = \frac{C}{T} H_{Total}. \quad (2.17)$$

Considerando a susceptibilidade como sendo descrita pela eq.(2.11), podemos reescrevê-la em termos do campo de Weiss, obtendo assim:

$$\chi = \frac{C}{T - \eta C} = \frac{C}{T - T_C}. \quad (2.18)$$

A eq.(2.18) é conhecida como lei de Curie-Weiss, descrevendo a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para  $T > T_C$ . Notemos que  $T_C = \eta C$ , ou seja, estabelece-se uma relação entre o parâmetro de troca e a temperatura de Curie sendo descrita por:

$$T_C = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} \eta. \quad (2.19)$$

## 2.3 Aspectos Termodinâmicos dos Efeitos Magnetotérmicos

O efeito calórico, ou seja, o aquecimento (ou resfriamento) de um material, dar-se em qualquer sistema físico como o resultado da sua resposta térmica a variação adiabática de variáveis como: volume, tensão, magnetização. Estas variações podem ser induzidas pela aplicação ou remoção de um parâmetro externo específico resultando em efeitos como: barocalórico [10], elastocalórico [11] e magnetocalórico [12].

Neste texto detalharemos aspectos termodinâmicos que caracterizam as propriedades magnetotérmicas de um sistema magnético, como as energias livres de Helmholtz e Gibbs, assim como os efeitos magnetocalórico, resultado da aplicação de um campo magnético externo, e o barocalórico como consequência da aplicação de uma pressão hidrostática, tendo como proposta comum, provocar uma variação na entropia do sistema magnético, visando verificar as mudanças adiabáticas na temperatura do material.

### 2.3.1 Funções Termodinâmicas

Para descrever as grandezas magnetotérmicas de sistemas magnéticos é necessário definir três funções termodinâmicas: **Energia Interna (U)**, **Energia Livre de Helmholtz (F)** e **Energia Livre de Gibbs (G)**.

A energia interna de um sistema magnético pode ser caracterizado como sendo uma função da entropia (S), do volume (V) e do campo magnético (H)(ou momento magnético (M)), ou seja:

$$U = U(S, V, H) \text{ ou } U = U(S, V, M). \quad (2.20)$$

A diferencial total de U para cada uma das representações é dada, respectivamente:

$$dU = TdS - PdV - MdH, \quad (2.21)$$

$$dU = TdS - PdV + HdM, \quad (2.22)$$

onde  $P$  é a pressão e  $T$  é a temperatura. No caso das energias livres de Helmholtz e Gibbs o campo magnético é normalmente adotado como um parâmetro externo, implicando assim na representatividade da energia interna conforme eq.(2.21).

A energia livre de Helmholtz é muito utilizada para descrever meios magnéticos em que o volume é constante sendo representada apenas pela energia interna e o termo da

entropia, ou seja:

$$F = U - TS. \quad (2.23)$$

Fazendo a diferencial total da eq.(2.23) e admitindo a energia interna como sendo dado pela eq.(2.21), obtemos:

$$dF = -SdT - PdV - MdH. \quad (2.24)$$

Quando os sistemas magnéticos em análise apresentam mudanças no volume sob pressão constante, utiliza-se a energia livre de Gibbs, a qual é descrita como uma função de T, P e H, ou seja:

$$G = U - TS + PV - MH, \quad (2.25)$$

sendo a diferencial total da energia livre dada em termos da energia interna, eq.(2.22):

$$dG = VdP - SdT - MdH. \quad (2.26)$$

Como pode ser observado nas equações (2.24) e (2.26), ambas energias livres são constituídas por grandezas extensivas (S,V,M) e intensivas (T,P,H). No caso de Helmholtz, eq.(2.24), se tem as variações em T, V e H. O mesmo critério é adotado para Gibbs, eq.(2.26), na qual constata-se as variações em P, T e H possibilitando assim construir as equações de estado magnético.

Como no trabalho em análise os sistemas magnéticos analisados apresentam acoplamento magnetoelástico, ou seja, variabilidade das propriedades magnéticas mediante mudanças nas distâncias interatômicas, detalharemos apenas as equações de estado da energia livre de Gibbs, sendo estas dadas por:

$$S(T, H, P) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,P}, \quad (2.27)$$

$$M(T, H, P) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T}, \quad (2.28)$$

$$V(T, H, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{H,T}. \quad (2.29)$$

A partir das equações de estado magnético é possível obter as relações de Maxwell, de importância em nosso estudo. A primeira pode ser obtida derivando parcialmente a eq.(2.27) em relação a H e a eq.(2.28) em relação a T, obtendo assim:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P}. \quad (2.30)$$

A segunda pode ser obtida derivando parcialmente a eq.(2.27) em relação a P e a eq.(2.29) em relação a T, resultando assim:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,P}. \quad (2.31)$$

Com estas duas relações de Maxwell, equações (2.30) e (2.31), torna-se então possível quantificar os potenciais magnetocalóricos e barocalóricos que serão descritos na subseções seguintes.

### 2.3.2 Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico, descoberto em 1881, por Emil Warburg [13], define que sob condições adiabáticas um campo magnético pode causar um resfriamento ou um aquecimento do material como resultado da variação da sua energia interna, sendo este fenômeno uma consequência do acoplamento das propriedades magnéticas às térmicas [14]. A fim de compreender melhor este acoplamento, consideremos um sistema magnético sob temperatura absoluta ( $T$ ), pressão ( $P$ ) e campo magnético externo ( $H$ ), sendo a entropia total,  $S_{total} = S(T, H, P)$ , definida pela soma de três contribuições:

$$S_{Total} = S(T, H, P) = S_E(T, H, P) + S_L(T, H, P) + S_M(T, H, P), \quad (2.32)$$

onde  $S_E$ -entropia eletrônica,  $S_L$ -entropia da rede e  $S_M$ -entropia magnética. Valendo ressaltar que neste trabalho analisaremos apenas a entropia magnética por ser mais fortemente afetada pelo campo magnético externo.

Os potenciais termodinâmicos que descrevem o efeito magnetocalórico são: a **variação de temperatura** ( $\Delta T_{ad}$ ), em um processo adiabático, e a **variação de entropia** ( $\Delta S_{iso}$ ) em um processo isotérmico sob variação de campo magnético externo. Esses potenciais podem ser obtidos de maneira direta, por meio das curvas de entropia por temperatura, como podemos observar na Figura 2.2, em que  $\Delta S_{iso}(T, \Delta H, P) = S(T, H_2, P) - S(T, H_1, P)$ , onde  $\Delta H = H_2 - H_1$ , e  $\Delta T_{ad}(S, \Delta H, P) = T(S, H_2, P) - T(S, H_1, P)$ .

As quantidades magnetocalóricas também podem ser obtidas por métodos indiretos tendo por base os dados da magnetização, do calor específico e a relação de Maxwell,  $[\partial S(T, H, P)/\partial H]_{T,P} = [\partial M(T, H, P)/\partial T]_{H,P}$ , ou seja:

$$\Delta S_{iso}(T, \Delta H, P) = \int_{H_1}^{H_2} \left[ \frac{\partial M(T, H, P)}{\partial T} \right]_{H,P} dH, \quad (2.33)$$

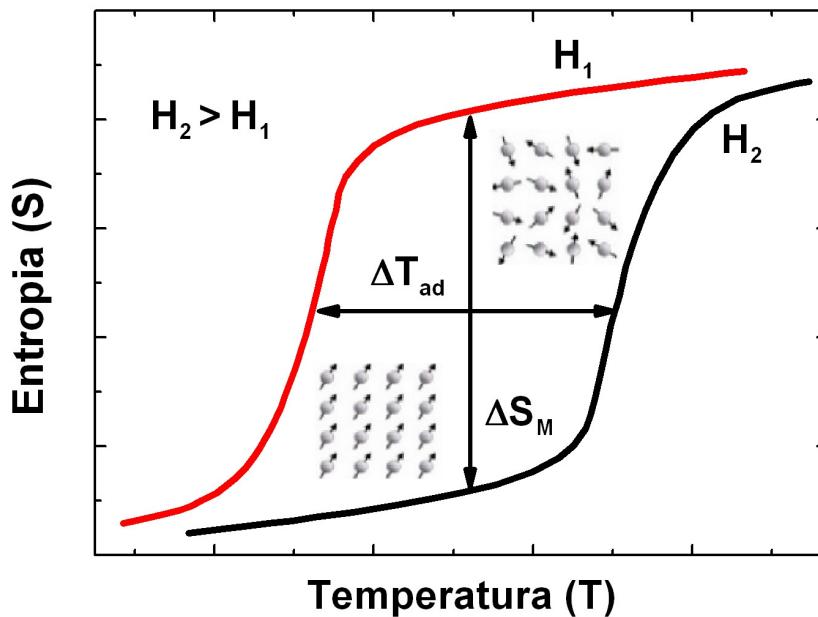


Figura 2.2: Diagrama da entropia versus temperatura para um valor de pressão fixo e dois valores de campo magnético, ( $H_2 > H_1$ ), aplicado a um ferromagneto.

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

No entanto, se resolvemos a diferencial da eq.(2.21), considerando apenas a contribuição magnética, e realizarmos uma mudança de variável, obteremos a entropia magnética configuracional, denominada também de **entropia convencional**, dada pela expressão:

$$S_M(T, H, P) = Nk_B \left[ \ln \frac{\sinh(\frac{2J+1}{2J}x)}{\sinh(\frac{1}{2J}x)} - xB_J(x) \right], \quad (2.35)$$

onde  $N$  representa o número de átomos magnéticos e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Porém, a entropia não é sensível apenas a ação do campo magnético externo mas também a aplicação da pressão, como veremos na secção seguinte.

### 2.3.3 Efeito Barocalórico

O efeito barocalórico tem sido tratado, no âmbito experimental, por Müller *et al.* [15] e Strässle *et al.* [16], e teoricamente, por Nilson *et al.* [17], a fim de explicar a influência da pressão na entropia e na variação de temperatura adiabática de alguns sistemas magnéticos, principalmente, em casos envolvendo transições de fase de primeira ordem magnética e estrutural. Este efeito é descrito como sendo o aquecimento ou resfriamento de um material magnético sob aplicação de pressão, sendo caracterizado de forma similar ao EMC por dois potenciais barocalóricos: a variação isotérmica da entro-

pia ( $\Delta S_{iso}^{bar}$ ) e pela variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}^{bar}$ ) sob aplicação de pressão externa conforme Fígura 2.3.

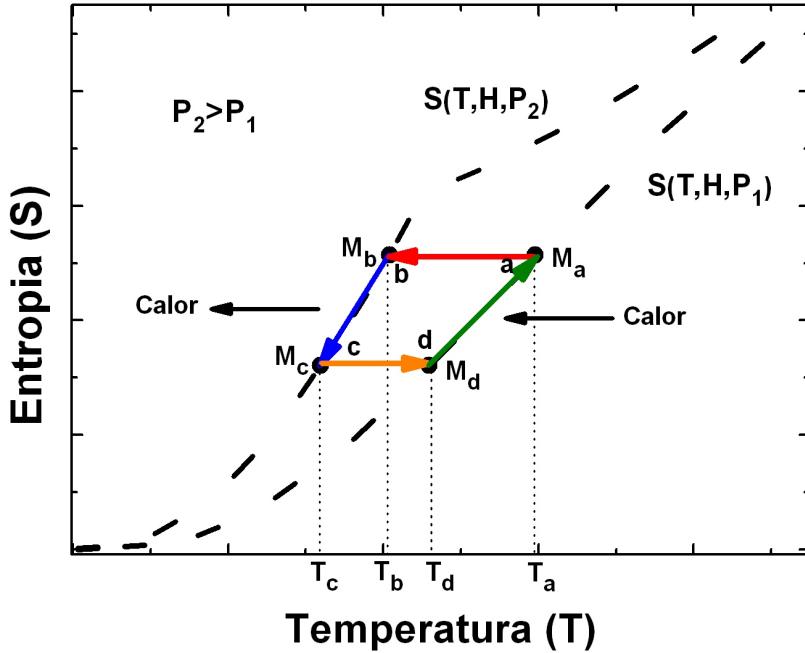


Figura 2.3: Diagrama da entropia versus temperatura para um valor de campo fixo e dois valores de pressão. ( $P_2 > P_1$ ) em um ciclo de Brayton [18].

Na Figura 2.3 tem-se um gráfico da entropia em função da temperatura sob ação de pressões externas,  $P_1$  e  $P_2$ , gerando um ciclo de Brayton, o qual consiste em duas transformações adiabáticas,  $a \rightarrow b$  e  $c \rightarrow d$ , e duas transformações isobáricas,  $b \rightarrow c$  e  $d \rightarrow a$ . Se admitirmos  $P_2 > P_1$ , podemos evidenciar que o aumento da pressão, a T constante, resultou em um aumento da entropia do sistema, comportamento este que pode ser melhor compreendido em termos dos potenciais barocalóricos.

Os potenciais barocalóricos podem ser obtidos se considerarmos a eq.(2.31), ou seja,  $[\partial S(T, H, P)/\partial P]_{T,H} = - [\partial V(T, H, P)/\partial T]_{H,P}$ , para campo magnético constante, obtendo assim:

$$\Delta S_{iso}^{bar}(T, H, \Delta P) = - \int_{P_1}^{P_2} \left[ \frac{\partial V(T, H, P)}{\partial T} \right]_{H,P} dP, \quad (2.36)$$

$$\Delta T_{ad}^{bar}(T, H, \Delta P) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T}{C_{H,P}} \left[ \frac{\partial V(T, H, P)}{\partial T} \right]_{H,P} dP, \quad (2.37)$$

onde  $\Delta P = P_2 - P_1$  e  $C_{H,P} = T [\partial S(T, H, P)/\partial T]_{H,P}$  que é o calor específico a campo magnético constante. Uma outra forma alternativa é  $\Delta S_{iso}^{bar}(T, H, \Delta P) = S(T, H, P_2) - S(T, H, P_1)$  e  $\Delta T(T, H, \Delta P) = T(S, H, P_1) - T(S, H, P_2)$  como pode ser ilustrado na Figura 2.3.

### 3 Propriedades Magnetotérmicas de Ligas Metálicas - MnAs

*“Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited to all we now know and understand, while imagination embraces the enteri world, and all there ever will be to know and understand.”*

*Albert Einstein*

#### 3.1 Introdução

Neste capítulo descreve-se a ascensão das pesquisas no que concerne a origem do efeito magnetocalórico gigante, assim como, os progressos inerentes a dependência do módulo de volume com a temperatura e a influência da pressão nas propriedades magnetocalóricas e barocalóricas. Por fim, detalharemos o modelo de Bean-Rodbell, o método utilizado para obter as contribuições adicionais associadas à variação de entropia devido à dependência do módulo de volume com a temperatura,  $B(T)$ , e avaliaremos os efeitos da pressão nas propriedades magnetotérmicas, tendo por base a liga MnAs e seus parentes.

#### 3.2 Estado da Arte

##### 3.2.1 Efeito Magnetocalórico Gigante

A descoberta do efeito magnetocalórico (EMC) em 1881 [13], como sendo o aquecimento e resfriamento de materiais magnéticos sujeitos a variação de campo magnético, trouxe consigo conceitos termodinâmicos e, consequentemente, a proposta de inovações tecnológicas. Dentre as aplicações tecnológicas tem-se a construção de um refrigerador magnético [19], como substituto do sistema de refrigeração convencional (constituídos de gases nocivos ao meio ambiente), e dispositivos para uso no tratamento físico de alguns

tipos de câncer [20]. Porém a efetivação das aplicabilidades tecnológicas, se deparavam com algumas barreiras, dentre elas a necessidade de altos campos magnéticos, baixas quantidades de calor envolvidas, histerese, etc.

No entanto, com a descoberta, em 1997, do **Efeito Magnetocalórico Gigante** (EMCG) no  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  à temperatura ambiente [4], surgiu a efetiva possibilidade de aplicação tecnológica. Porém nasce consigo um paradoxo que pode ser constatado na Figura 3.4, onde verifica-se a presença de um pico “anômalo” em  $T_C$ , na curva da variação de entropia, quando obtida pela relação de Maxwell, para o composto  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ , comportamento este ausente nas curvas oriundas da capacidade térmica para diferentes massas. Esta divergência é atribuída a uma transição magneto-estrutural de primeira ordem próximo a temperatura de Curie,  $T_C = 273$  K, a qual gera calor latente que não é detectado pelas medidas calorimétricas da capacidade térmica.

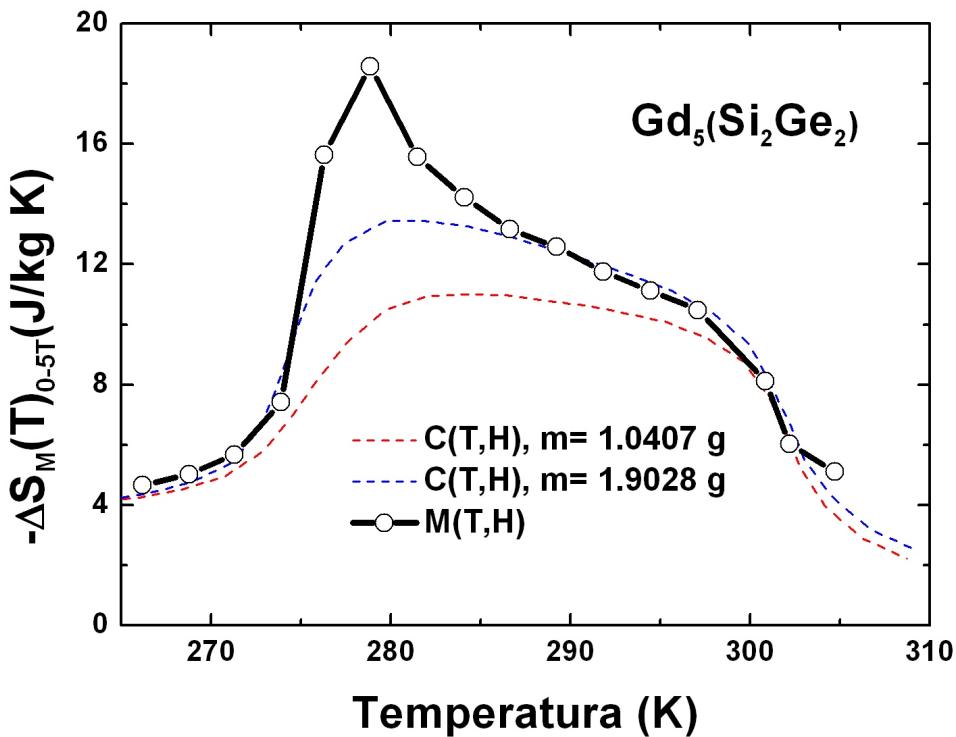


Figura 3.4: Curvas da variação de entropia magnética no  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  obtidas pela relação de Maxwell e pelas curvas de calor específico à campo nulo e diferente de zero [21].

A presença dos picos anômalos foram reportados em outros materiais, podendo citar  $MnFeP_{1-x}As_x$  [22],  $MnAs_{1-x}Sb_x$  [23],  $Mn_{1-x}Cu_xCoGe$  [24], tendo como propriedade comum a existência da **Transição Magnetoestrutural** (TMS), a qual é descrita pelo acoplamento magnetoelástico das propriedades magnéticas com as elásticas. Uma recorrência da TMS é a possibilidade de superação do limite magnético na variação de entropia, como pode ser observado na Figura 3.5, com o limite descrito por  $-\Delta S_M^{max} = R \ln(2J + 1)$ .

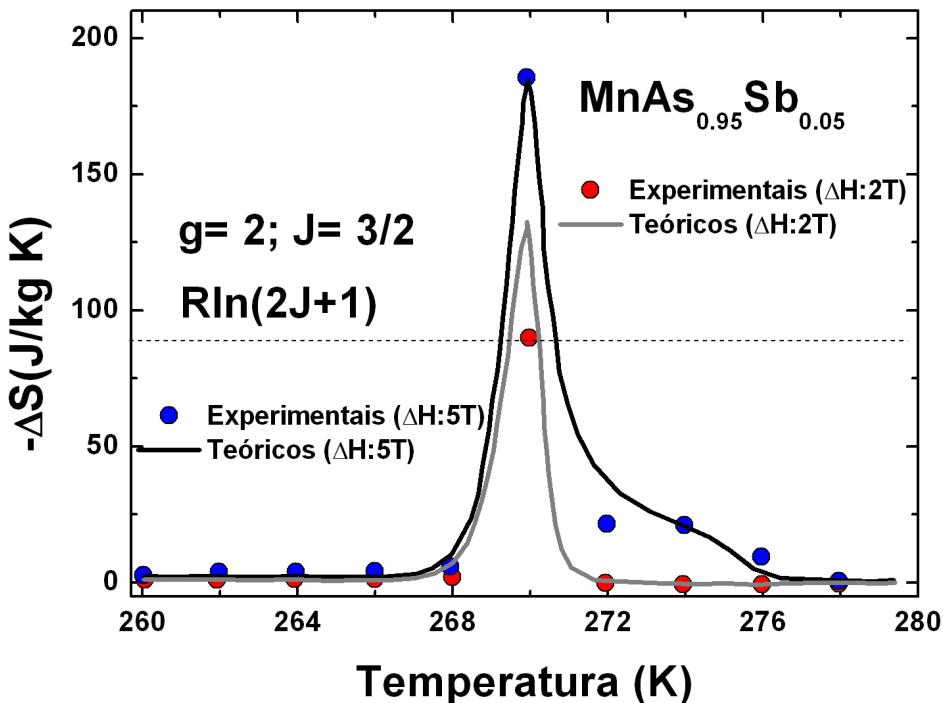


Figura 3.5: Curvas da variação de entropia magnética no  $MnAs_{0.95}Sb_{0.05}$  para os campos 0 – 2 T e 0 – 5 T, sendo os pontos dados experimentais e as curvas contínuas resultados teóricos [25].

A fim de explicar a natureza física destes picos intensos presentes nas curvas de variação de entropia, algumas hipóteses foram propostas, podendo citar o trabalho de von Ranke *et al.* [26], os quais estenderam o modelo de Bean-Rodbell [27] para levar em consideração a contribuição da entropia da rede, ou seja, a contribuição dos fonôns. Outros como, Giguerè *et al.* [28], os quais argumentam que os picos anômalos estão associados ao uso indevido da relação de Maxwell, eq.(2.33), em sistemas com transição magnética de primeira ordem, devido a  $(\partial M / \partial T)_H$  ser infinito em  $T_C$ .

No entanto, pesquisadores como Gschneidner *et al.* [29] e Sun *et al.* [30] afirmam que  $(\partial M / \partial T)_H$  é finito em um material real, possibilitando assim obter as curvas de variação de entropia magnética por meio das curvas de  $M(T)$ . A fim de resolver este impasse Liu *et al.* [31] propuseram uma correção no uso da relação de Maxwell nas proximidades de  $T_C$ , a qual consiste em apenas inserir nos cálculos as contribuições das transições magnéticas induzidas por campo na região paramagnética.

Outra hipótese é a consideração do parâmetro de troca,  $\eta(H, T, P)$ , variando com os parâmetros externos, implicando assim numa contribuição à entropia magnética, denominada de **entropia de troca adicional** [32]. Neste modelo a variação de entropia total,  $\Delta S_{maxwell}^M$ , obtida pela relação de Maxwell, é definida como a soma de dois outros termos: a variação de entropia magnética convencional,  $\Delta S_{conv}^M$ , e a contribuição adicional

da entropia de troca,  $\Delta S_{exch}^M$ . O primeiro termo está associado a entropia configuracional dos spins. O segundo termo é oriundo das derivadas  $\partial\eta/\partial T$  e  $\partial\eta/\partial H$  presentes no cálculo da contribuição adicional ao potencial isotérmico magnetocalórico sob pressão constante. Porém quando o fenômeno em evidência é o efeito barocalórico, sob campo magnético constante, tem-se adicionalmente a variação do parâmetro de troca com a pressão  $\partial\eta/\partial P$ .

Um modelo fenomenológico da variação do parâmetro de troca foi aplicado em ambos os compostos,  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  e  $MnAs_{0.95}Sb_{0.05}$  [25], podendo ressaltar como principais contribuições à variação de entropia do sistema os termos da energia de troca e magnetoelástica [33]. Para um tratamento completamente teórico do parâmetro  $\eta$  é que estabelecemos neste trabalho a dependência do módulo de volume com a temperatura. É importante salientar que os intensos picos experimentais observados na Figura 3.5 foram obtidos de curvas isotermas. Neste caso, regiões de metaestabilidade, associados à transições de primeira orden, foram inclusas na avaliação da relação de Maxwell. Para evitar contribuições espúrias foi sugerido a obtenção experimental de curvas isocampo [31] para a aplicação correta da relação de Maxwell.

### 3.2.2 Módulo de Volume- $B(T)$ dependente da temperatura

A dependência das constantes elásticas com a temperatura é descrita pela teoria dinâmica da rede proposta por Born and Huang [34], os quais mostram que, em temperaturas suficientemente baixas, as constantes elásticas variam com  $T^4$ , porém na região de altas temperaturas uma dependência linear é observada. A fim de integrar ambas as faixas de temperatura, Wachtman *et al.* [35] propuseram, de forma empírica, que o **módulo de Young** varia na região de baixas temperaturas de modo exponencial e na faixa de altas temperaturas de maneira linear segundo:

$$E = E_0 - bT \exp(-T_0/T), \quad (3.1)$$

onde  $E_0$  é o módulo Young no zero absoluto e  $b$  e  $T_0$  são constantes. Esta equação foi aplicada a vários óxidos apresentando-se concordante com os dados experimentais.

A possível origem física das constantes  $b$  e  $T_0$  foi proposta por Anderson [36] ao demonstrar que a equação de Wachtman, eq.(3.1), era equivalente a equação do módulo de volume, obtida pela equação de estado de Mie-Grüneisen, sendo dada por:

$$B = B_0 - b_1 T \exp(-T_0/T), \quad (3.2)$$

onde  $b_1 = 3R\gamma\delta/V_0$  e  $T_0 \simeq \theta_D/2$ , sendo  $\gamma$  o parâmetro de Grüneisen,  $V_0$  o volume específico por átomo no zero absoluto,  $\delta$  o parâmetro de Anderson-Grüneisen [37],  $R$  a constante dos gases,  $B_0$  o módulo de volume no zero absoluto e  $\theta_D$  a temperatura de Debye. A extensão da aplicabilidade da eq.(3.2) aos metais deu-se com Nandanpawar *et al.* [38] e Garai *et al.* [39].

Recentemente, Pandya *et al.* [40] estabeleceram uma relação linear do módulo de volume com a temperatura para o silício por meio da seguinte equação:

$$B = B_0[1 - \alpha_0\delta_T(T - T_0)], \quad (3.3)$$

onde  $\alpha_0$  é o coeficiente de expansão térmica volumétrica. Considerando que  $(\alpha_0, B_0, \delta_T)$  são constantes em uma ampla faixa de temperaturas, é possível calcular  $B$  para diferentes temperaturas. No entanto, sabemos que as propriedades elásticas são fortemente influenciadas pela pressão externa, podendo ser observado em ferromagnetos por meio de propriedades macroscópicas como magnetização.

### 3.2.3 Efeito da pressão nas propriedades magnetocalóricas do $MnAs_{1-x}Sb_x$

O efeito da pressão nas propriedades magnetocalóricas de alguns materiais [41, 42, 43] tem sido objeto de grande estudo por resultar no aumento da intensidade do EMC, podendo destacar o  $MnAs_{1-x}Sb_x$  [44, 45], um parente do  $MnAs$ , membro seletivo do grupo de materiais que apresentam efeito magnetocalórico gigante.

O  $MnAs$  é um composto intermetálico que apresenta uma estrutura hexagonal abaixo da temperatura de Curie,  $T_C = 317$  K, e acima da temperatura de transição estrutural,  $T_t = 398$  K. Entre  $T_C$  e  $T_t$  este composto apresenta uma estrutura ortorrômbica. Magneticamente, sofre em  $T_C$  uma transição de primeira ordem da fase ferromagnética (FM) para a fase paramagnética (PM) sendo acompanhada de uma histerese térmica de  $\sim 6$  K. Em  $T_t$  a fase paramagnética se mantém sofrendo apenas uma transição estrutural de segunda ordem. Quando submetido a uma variação de campo magnético,  $\Delta H = 5$  T, a variação de entropia é de 35 J/kg-K em  $T_C$  que é próximo à temperatura ambiente. A substituição do  $As$  por  $Sb$  tende a estabilizar a estrutura hexagonal. Para uma substituição de 0 a 30% de  $Sb$  verificou-se uma redução na temperatura de Curie, de 317 K para 220 K, e na histerese térmica, de  $\sim 6$  K para  $\sim 1$  K, embora tenha mantido a intensidade da variação de entropia, indicando assim ser um excelente material para aplicação na refrigeração magnética.

Os primeiros estudos sobre a ação da pressão no  $MnAs$  e no  $MnAs_{1-x}Sb_x$  [46, 47] relataram que a pressão estabilizava a estrutura ortorrômbica, de modo, que sob  $p = 0$  kbar o  $MnAs$  sofria uma transição, em  $T_C$ , da fase hexagonal (FM) para ortorrômbica (PM), porém para  $p > 3$  kbar, apenas uma transição magnética de segunda ordem era observada da fase antiferromagnética (AFM) para PM sob estrutura ortorrômbica. Por outro lado, o  $MnAs_{1-x}Sb_x$  manteve a sua transição de primeira ordem FM para PM sob estrutura hexagonal à pressão ambiente [48].

Em 2004, Gama *et al.* [49] realizaram medidas experimentais do EMC no MnAs sob ação de diferentes pressões hidrostáticas, o qual verificou um forte aumento no  $\Delta S$  sugerindo-se um valor máximo de 267 J/kg-K para uma pressão de  $p = 2.23$  kbar. Esta mesma análise foi reportada para outros dois compostos [50, 51] à pressão ambiente, observando-se, em todos os casos, a presença de picos intensos nas curvas da variação de entropia, cuja origem tentou ser desvendada nos trabalhos [26, 32], citados anteriormente.

Visando, reexaminar a dependência de  $\Delta S$  com a pressão para os compostos  $MnAs$  e  $MnAs_{1-x}Sb_x$ , Wada *et al.* [52], em 2009, sintetizaram estes compostos para  $x = 0.07$  e verificaram que os picos de  $\Delta S$  aumentavam ligeramente com o aumento da pressão até uma pressão,  $p_C$ , acima da qual o sistema sofria uma transformação estrutural. Constatou-se que o  $MnAs_{0.93}Sb_{0.07}$  sofria uma transição magnética de primeira ordem em presença ou não de transformação estrutural a depender da pressão aplicada, ressaltando a contribuição da transformação estrutural,  $\Delta S_{st}$ , correspondente a 10% da variação de entropia do sistema.

A forte dependência de alguns materiais magnéticos com a pressão externa, trouxe consigo uma nova proposta tecnológica de resfriamento magnético induzido por pressão [53, 54], denominado de **Efeito Barocalórico** (EBC). Como ambos os efeitos, EMCG e EBC, são potencializados por transições magnéticas e/ou estruturais de primeira ordem induzidas por campos magnéticos ou pressões externas, alguns trabalhos relatam ambos efeitos no mesmo composto, como pode ser observado no  $Mn(As_{1-x}Sb_x)$  [55, 56]. O mesmo tipo de estudo tem sido reportado para outros compostos [57]. Estudos recentes sugerem que o EBC é potencialmente mais eficiente no processo de refrigeração do que o EMC [17].

### 3.3 Magnetização em Meios Elásticos

As propriedades magnéticas descritas na secção 2.2 tem como característica uma rede magnética rígida, porém quando nos aproximamos de situações mais realistas (rede magnética elástica), verifica-se que a energia de troca varia com a distância interatômica, estabelecendo um acoplamento entre as propriedades elásticas e magnéticas sendo denominado de **acoplamento magnetoelástico**. Tal consideração foi primeiramente estabelecida por Kittel [58] para materiais antiferromagnéticos e por Bean-Rodbell [27] para os materiais ferromagnéticos. Neste trabalho consideraremos a energia livre como no modelo de Bean-Rodbell.

#### 3.3.1 Modelo de Bean-Rodbell

Bean e Rodbell propuseram um modelo fenomenológico a fim de descrever as transições de fase magnética de primeira ordem observadas no MnAs, tendo como idéia central uma interação de troca (ou temperatura de Curie) fortemente dependente do espaçamento interatômico, correlacionando assim, o forte efeito magnetoelástico com a presença da transição de fase de primeira ordem. A expressão que descreve esta dependência de  $T_C$  com a variação do volume,  $\omega$ , é dada até primeira ordem por:

$$T_C = T_0(1 + \beta\omega), \quad (3.4)$$

onde  $\omega = (V - V_0)/V_0$ .  $V_0$  é o volume na ausência de interação de troca,  $T_0$  a temperatura de Curie na ausência de compressibilidade da rede e  $\beta = d(T_C/T_0)/d(V/V_0)$  o parâmetro que descreve a sensibilidade da temperatura de Curie com o espaçamento interatômico.

Na aproximação de campo molecular, as propriedades de um sistema ferromagnético elástico podem ser descritas pela energia livre de Gibbs por unidade de volume, sendo constituída pelos termos de troca, Zeeman, elástica, pressão e o termo da entropia, segundo Bean-Rodbell [27]:

$$G_{(\sigma,\omega)} = -\frac{3}{2} \left( \frac{J}{J+1} \right) Nk_B T_C \sigma^2 - Hg\mu_B JN\sigma + \frac{\omega^2}{2K} + P\omega - TS, \quad (3.5)$$

onde  $J$  é o momento angular total do íon,  $N$  é o número de íons magnéticos por unidade de volume,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\sigma = M/g\mu_B JN$  é a magnetização normalizada,  $T$  a temperatura absoluta,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $g$  é o fator de Landé,  $K$  é a compressibilidade isotérmica,  $P$  é a pressão externa e  $S$  é a entropia magnética. Se considerarmos que o parâmetro de troca,  $\eta$ , se relaciona com  $T_C$  por meio da eq.(2.19) e

admitindo a expressão da magnetização normalizada, a energia livre de Gibbs, eq.(3.5) pode ser reescrita obtendo assim:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2}\eta M^2 - HM + \frac{\omega^2}{2K} + P\omega - TS, \quad (3.6)$$

onde  $\eta = \eta_0(1 + \beta\omega)$ .

A deformação que minimiza a energia livre de Gibbs, eq.(3.6), é dada por:

$$\omega(M) = \frac{1}{2}K\beta\eta_0M^2 - PK. \quad (3.7)$$

A fim de obter a equação de estado magnético, que permitirá calcular a magnetização do sistema, é necessário substituir a eq.(3.7) na eq.(3.6) e minimiza-la em relação a magnetização sob entropia constante obtendo assim:

$$x = \frac{1}{T} \left[ \frac{H}{k_B N} + \frac{\eta_0 M}{k_B N} - \frac{KMP\beta\eta_0}{k_B N} + \frac{KM^2\beta^2\eta^2}{2k_B N} \right], \quad (3.8)$$

como sendo o argumento da função de Brillouin, que permite obter a magnetização por meio da eq.(2.16).

## 3.4 Procedimentos e Resultados

Nesta secção detalharemos o método de obtenção da contribuição adicional associada a variação do parâmetro de troca,  $\eta(T, H)$ , com as variáveis externas: temperatura e campo magnético [32]. Tendo compreendido o método, o aplicamos na obtenção da contribuição adicional,  $\Delta S_{add}$ , no sistema magnético, como efeito de resposta à dependência do módulo de volume com a temperatura,  $B(T)$ , de forma linear e exponencial. Por fim, analisamos a influência da pressão externa nas propriedades magnetocalóricas e do efeito barocalórico a campo magnético constante.

### 3.4.1 Contribuição Adicional associada à variação de $\eta(T, H)$

A fim de obtermos a contribuição adicional na variação de entropia total do sistema, como um resultado da variação do parâmetro de troca,  $\eta = \eta(T, H)$ , com as variáveis externas, usamos um trabalho clássico proposto por Bean-Rodbell, descrito na secção 3.3.1, aplicado a sistemas ferromagnetos elásticos como MnAs, tendo por finalidade estabelecer o acoplamento entre as propriedades magnéticas e às elásticas. A energia livre de Gibbs utilizada, consiste na substituição da compressibilidade isotérmica,  $K$ , no termo elástico,

pelo seu inverso,  $1/B$ , sob pressão constante,  $P = 0$ , sendo dada por:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2}\eta M^2 - MH + \frac{1}{2}B\omega^2 - TS, \quad (3.9)$$

onde

$$\eta = \eta_0(1 + \beta\omega), \quad (3.10)$$

sendo  $B$  o módulo de volume, o qual descreve a resistência de um material a ser comprimido em todas as direções uniformemente e  $\eta_0$  o parâmetro de troca na ausência de deformação.

Para obtermos a contribuição adicional,  $\Delta S_{add}$ , é necessário estabelecermos um acoplamento entre o termo elástico e o termo de troca, denominado de **acoplamento magnetoelástico**, podendo isto ser obtido, se substituirmos a equação (3.10) em (3.9) e minimizarmos a energia livre em relação a deformação, obtendo assim:

$$\omega(M) = \frac{1}{2B}\beta\eta_0M^2. \quad (3.11)$$

Mediante a obtenção da deformação, eq.(3.11), a substituimos juntamente com a eq.(3.10) na energia livre, eq.(3.9), obtendo assim:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2}\eta_0 \left(1 + \frac{1}{2B}\beta^2\eta_0M^2\right) M^2 - HM + \frac{B}{2} \left(\frac{1}{2B}\beta\eta_0M^2\right)^2 - TS. \quad (3.12)$$

Expandindo a eq.(3.12), obtemos:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2}\eta_0M^2 - \frac{1}{4B}\eta_0^2\beta^2M^4 - HM + \frac{1}{8B}\eta_0^2\beta^2M^4 - TS. \quad (3.13)$$

Simplificando a eq.(3.13), temos:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2}\eta_0M^2 - \frac{1}{8B}\eta_0^2\beta^2M^4 - HM - TS. \quad (3.14)$$

O segundo termo da energia livre na eq.(3.14) pode ser reescrito obtendo-se:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2}\eta_0M^2 - \frac{1}{4}\eta_0\beta \underbrace{\left(\frac{1}{2B}\beta\eta_0M^2\right)}_{\omega} M^2 - HM - TS. \quad (3.15)$$

A eq.(3.15) pode ser reagrupada da seguinte forma:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{4}\eta_0M^2 + \left(-\frac{1}{4}\eta_0M^2 - \frac{1}{4}\eta_0\beta\omega M^2\right) - HM - TS. \quad (3.16)$$

Simplificando o termo entre parênteses da eq.(3.16), obtemos:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{4}\eta_0 M^2 - \frac{1}{4}M^2\underbrace{\eta_0(1+\beta\omega)}_\eta - HM - TS. \quad (3.17)$$

de forma que:

$$G_{(M,\omega)} = -M^2 \left( \frac{\eta_0 + \eta}{4} \right) - HM - TS. \quad (3.18)$$

Considerando:

$$\begin{aligned} \eta^* &\equiv \frac{\eta_0 + \eta}{2} = \frac{\eta_0}{2} + \frac{\eta_0}{2} + \frac{\eta_0\beta\omega}{2}, \\ \eta^* &\equiv \eta_0 \left( 1 + \frac{\beta\omega}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Tendo definido um novo parâmetro de troca,  $\eta^*$ , a energia livre de Gibbs, eq.(3.18), pode ser escrita em termos deste:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{\eta^* M^2}{2} - HM - TS. \quad (3.20)$$

Ao considerar um novo  $\eta^*$ , acopla-se o termo elástico ao parâmetro de troca, de modo a incluir os efeitos magnetoelásticos como fatores intrínsecos da interação de troca, que define o comportamento magnético. Tendo sido o termo elástico absorvido pelo termo de troca, eq.(3.20), aplica-se o modelo da variação do parâmetro de troca para obter a contribuição adicional associada à variação de entropia induzida por campo magnético,  $\Delta S_{add}$ , como  $d\eta = 2d\eta^*$ , a equação (2) da referência [32] resulta:

$$dS_{add}(T, H) = 2M \left( \frac{\partial \eta^*}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial H} - \frac{\partial \eta^*}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T} \right) dH. \quad (3.21)$$

Como

$$\frac{\partial \eta^*}{\partial T} = \frac{1}{2}\eta_0\beta\frac{\partial \omega}{\partial T}, \quad \frac{\partial \eta^*}{\partial H} = \frac{1}{2}\eta_0\beta\frac{\partial \omega}{\partial H}, \quad (3.22)$$

e

$$\frac{\partial \omega}{\partial T} = \frac{\eta_0\beta M}{B} \frac{\partial M}{\partial T}, \quad \frac{\partial \omega}{\partial H} = \frac{\eta_0\beta M}{B} \frac{\partial M}{\partial H}. \quad (3.23)$$

ao substituir as derivadas parciais, equações (3.22) e (3.23) na eq.(3.21), obtemos:

$$dS_{add} = \frac{\eta_0^2\beta^2 M^2}{B} \left( \underbrace{\frac{\partial M}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial H}}_0 - \frac{\partial M}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T} \right) = 0. \quad (3.24)$$

Obtendo portanto uma contribuição nula, o que é coerente, tendo em vista que no modelo de Bean-Rodbell, a deformação dada pela eq.(3.11) não depende explicitamente das

varáveis externas: campo magnético e temperatura.

Na abordagem reportada por Zou *et al.* [59] foi realizada uma extensão do modelo de Bean-Rodbell, tendo por diferencial, a presença de um termo anarmônico adicional na energia livre de Gibbs. Neste sistema, mais uma vez, verificamos que nenhuma contribuição adicional é obtida. A presença de contribuição adicional não nula é proposta na seção seguinte.

### 3.4.2 Contribuição Adicional atribuída à dependência de $B(T)$

Para mostrar que a variação de entropia adicional pode ser diferente de 0, ou seja,  $\Delta S_{add}(T, H) \neq 0$ , propõe-se considerar que o módulo de volume,  $B(T)$ , no termo elástico da energia livre de Gibbs, eq.(3.9), dependente da temperatura. Essa dependência tem sido relatada em artigos recentes [60, 61]. Para nossa análise, consideramos o módulo de volume dependente da temperatura de maneira linear [40] e do tipo Wachtman [36], sendo descrita pelas seguintes equações:

$$B(T) = B_0[1 - b(T - a)], \quad (3.25)$$

$$B(T) = B_0 - aT \exp(-b/T). \quad (3.26)$$

que representam, respectivamente, o caso linear (caso-L) e o caso Watchman exponencial (caso-W).  $a$  e  $b$  são constantes e  $B_0$  é o módulo de volume para uma determinada temperatura: quando  $T = a$  para o caso-L e  $T = 0$  para o caso-W.

Ao minimizar a energia livre de Gibbs, eq.(3.9), em relação à deformação, obtemos:

$$\omega(M, T) = \frac{1}{2B(T)}\eta_0^2\beta M^2. \quad (3.27)$$

Esta expressão é similar a eq.(3.11) diferenciando-se no que concerne a dependência explícita da deformação com a temperatura através do módulo de volume.

Usando a relação (3.19) e as equações (3.25-3.27), pode-se, por meio da eq.(3.21), obter a contribuição adicional à variação de entropia devido a dependência de  $B(T)$ :

$$dS_{add}(T, H) = \frac{b}{2B_0[1 - b(T - a)]^2}\eta_0^2\beta^2 M^3 \frac{\partial M}{\partial H} dH, \quad (3.28)$$

$$dS_{add}(T, H) = \frac{(1 + b/T) \exp(-b/T)}{2(B_0 - aT \exp(-b/T))^2} a\eta_0^2\beta^2 M^3 \frac{\partial M}{\partial H} dH, \quad (3.29)$$

para o caso-L e o caso-W, respectivamente.

Para os cálculos numéricos usou-se  $g = 2$ ,  $J = 3/2$ ,  $\beta = 10$ ,  $\eta_0 = 1466 T^2/\text{meV}$  e  $B_0 = 4.52 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ , valores estes tipicamente usados para o composto  $MnAs$  [27]. Para o caso-L as constantes utilizadas foram  $a = 300 \text{ K}$  e  $b = 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Enquanto para o caso-W as constantes foram  $a = 790 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  e  $b = 300 \text{ K}$ . Os valores atribuídos às constantes  $a$  e  $b$  são razoáveis pois apresentam uma variação no volume relativo menor que 3% para o caso-L, sendo consistente com os valores reportados na literatura, [27, 62], e um valor inferior a 4% para o caso-W, como podemos observar na Figura 3.6.

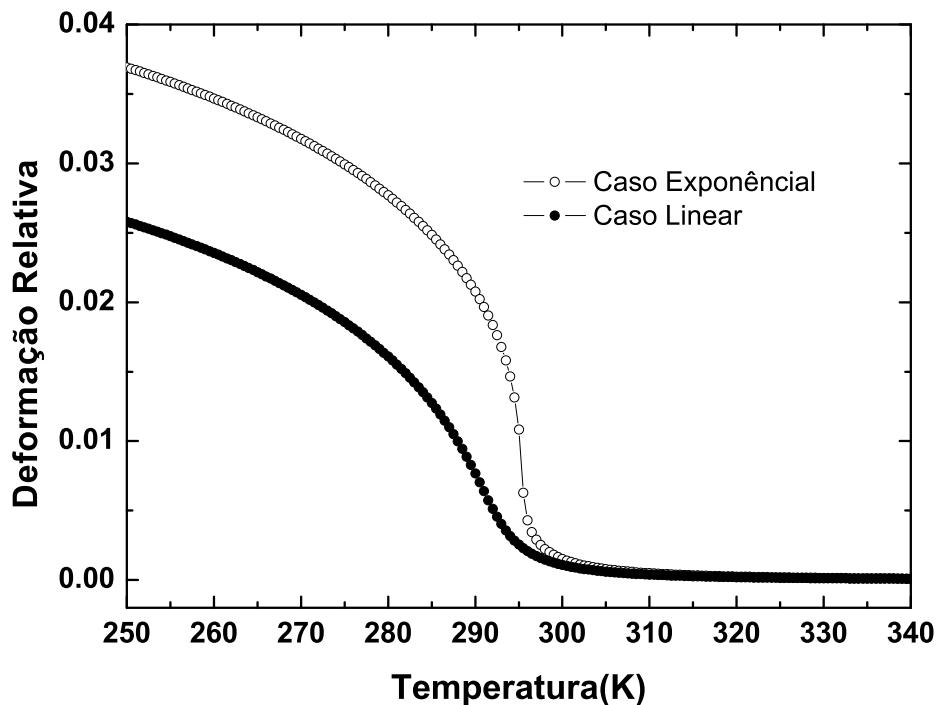


Figura 3.6: Gráfico da deformação relativa vs temperatura sob um campo magnético externo 2 T, considerando o caso-L e o caso-W exponencial com os parâmetros descritos no texto.

A magnetização foi calculada segundo a eq.(2.16), sendo o argumento da função de Brillouin associado ao caso-L e o caso-W, os quais foram construídos com o auxílio das equações (3.19) e (3.27). Nas Figuras 3.7 e 3.8 mostramos nossos resultados para o campo magnético externo variando de 2 a 5 T. Podemos verificar uma transição mais abrupta para o caso-W em comparação ao caso-L, como resposta ao comportamento da deformação relativa (Figura 3.6).

Tendo calculado a magnetização e o parâmetro de troca em termos da deformação, eq.(3.27), podemos obter a contribuição adicional na variação de entropia,  $\Delta S_{add}$ . Esta quantidade, assim como a variação de entropia convencional,  $-\Delta S_{conv} = S_{conv}(H_{final}) -$

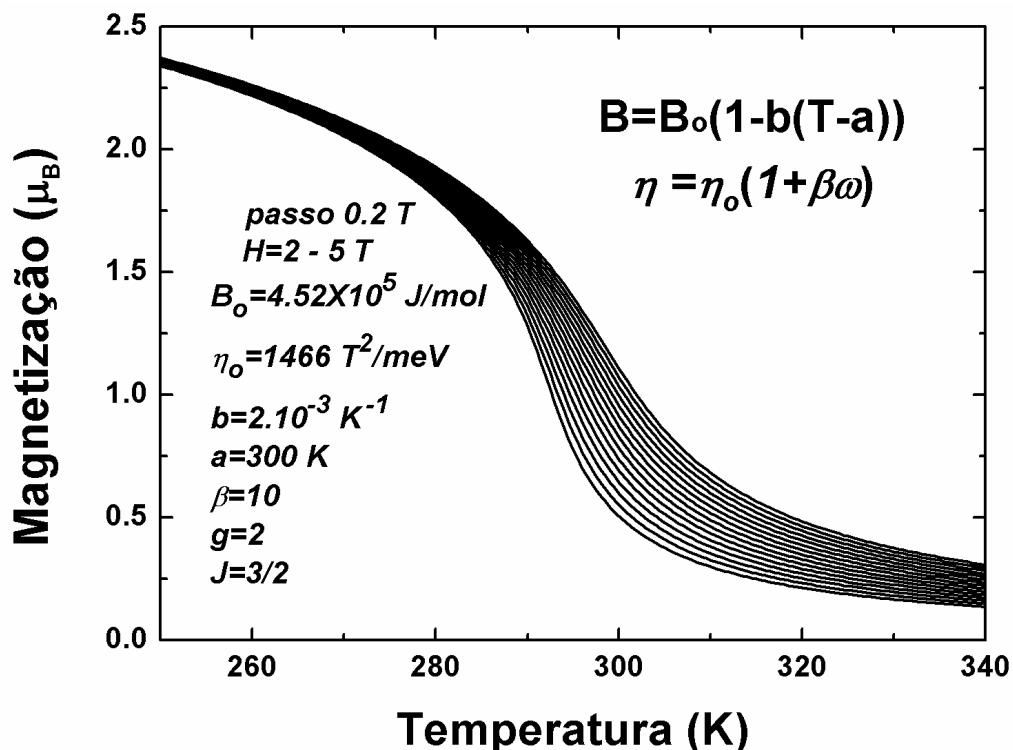


Figura 3.7: Gráfico da magnetização vs temperatura para um campo magnético externo de 2 até 5 T, considerando o caso-L.

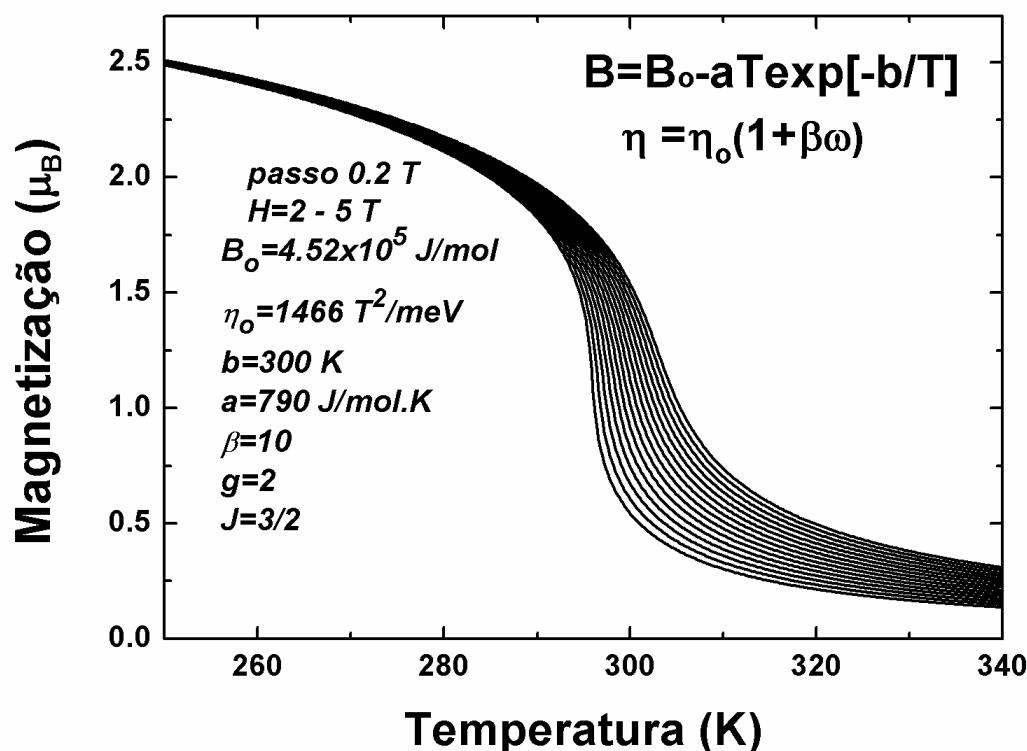


Figura 3.8: Gráfico da magnetização vs temperatura para um campo magnético externo de 2 até 5 T, considerando o caso-W.

$S_{conv}(H_{inicial})$ , e a variação de entropia total,  $-\Delta S_{Maxwell}$ , eq.(2.33), são mostrados na Figura 3.9 para o caso-L e na Figura 3.10 para o caso-W. Em ambas as curvas verifica-se que:

$$\Delta S_{Maxwell} = \Delta S_{conv} + \Delta S_{add}. \quad (3.30)$$

Considerando o momento angular total,  $J = 3/2$ , a entropia máxima convencional  $R\ln(2J + 1) = 11.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ . Caso a constante  $b$  (caso-L) ou a constante  $a$  (caso-W) seja zero, nenhuma contribuição adicional é observada, ou seja,  $\Delta S_{Maxwell} = \Delta S_{conv}$ . Nas Figuras, 3.9 e 3.10, como a contribuição adicional é pequena em comparação com as demais variações de entropia, o seu valor é aumentado em 5 vezes para ser melhor visualizado.

As contribuições adicionais observadas em virtude da variação do módulo de volume com a temperatura, evidenciam o papel importante do volume no EMC gigante, como reportado por A.L. Pires *et al.* [63]. Isto sugere que são necessários mais esforços no estudo experimental e teórico para compreender o mecanismo intrínseco que conecta as propriedades magnéticas às elásticas nos materiais magnéticos.

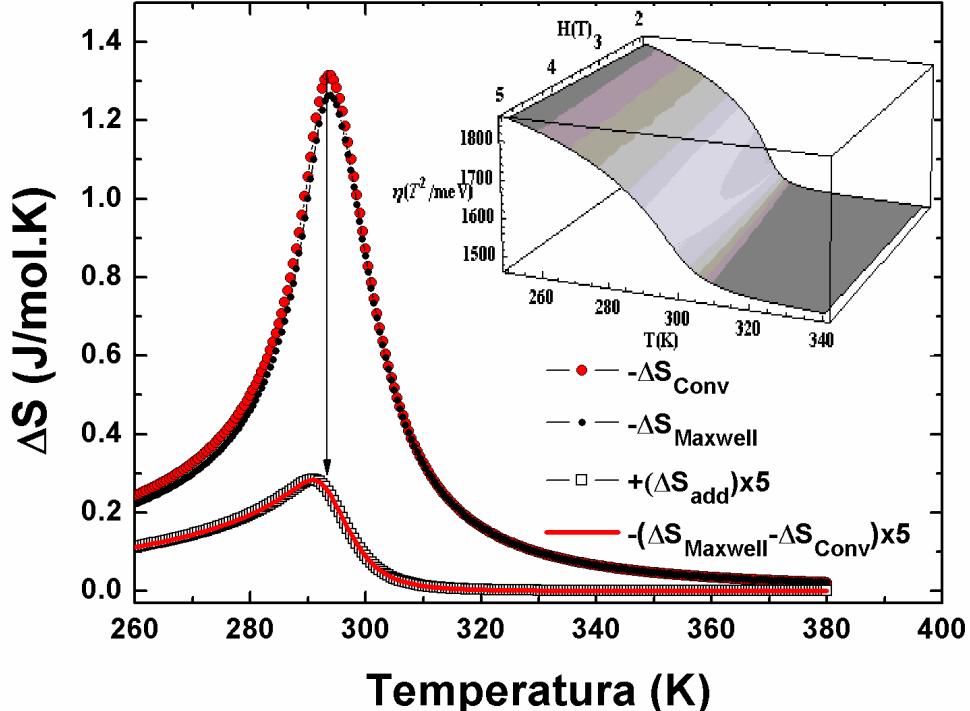


Figura 3.9: Gráfico da variação de entropia convencional, Maxwell e adicional (aumentado em 5 vezes) vs temperatura para um campo magnético externo de 2 até 5 T, considerando o caso-L. A dependência  $\eta(H, T)$  é apresentada na figura em anexo.

Sendo assim, pode-se concluir que a contribuição da estricção de troca na variação

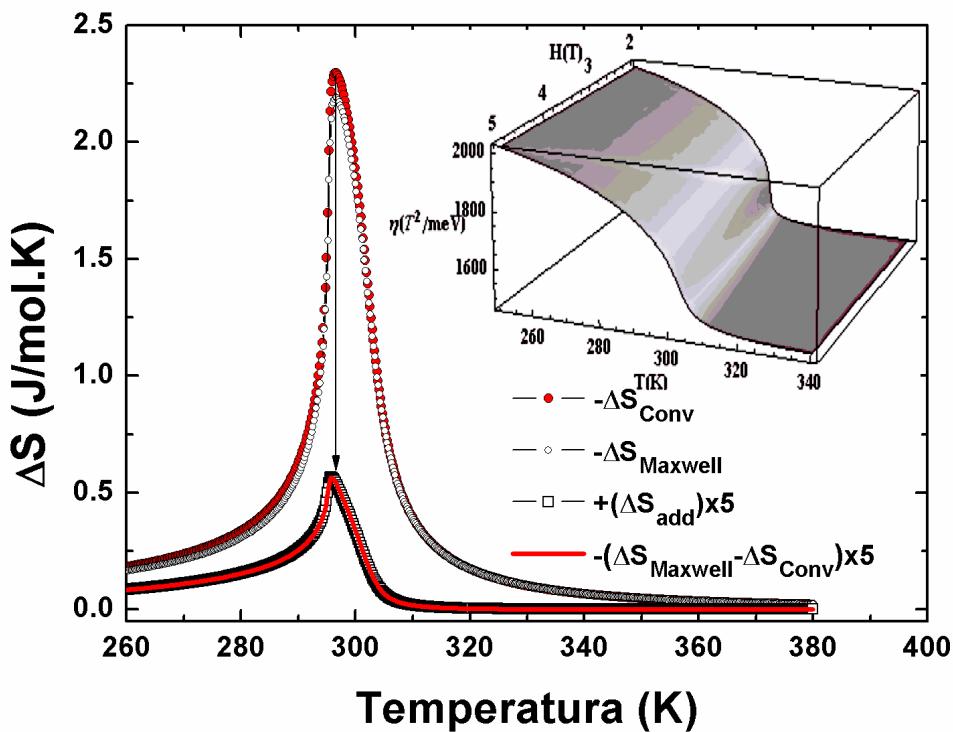


Figura 3.10: Gráfico da variação de entropia convencional, Maxwell e adicional (aumentado em 5 vezes) vs temperatura para um campo magnético externo de 2 até 5 T, considerando o caso-W. A dependência  $\eta(H, T)$  é apresentada na figura em anexo.

de entropia, oriunda do acoplamento magnetoelástico, pode desempenhar um importante papel no estabelecimento do EMC gigante.

### 3.4.3 O Efeito da Pressão nas propriedades Magnetocalóricas e Barocalóricas

O efeito da pressão como um agente externo nas propriedades magnéticas e, consequentemente, nas propriedades MC e BC são objetos de grande estudo visando aplicações tecnológicas na área de refrigeração magnética. Para compreendermos a ação da pressão, consideremos o sistema proposto na secção 3.3 para obter a contribuição adicional associada a variação do módulo de volume com a temperatura, para o caso-L e o caso-W, tendo agora  $P \geq 0$ ,  $b = 7 \cdot 10^{-4} K^{-1}$  para o caso-L e  $a = 350 J/mol \cdot K$  para o caso-W. A escolha destes valores possibilitam uma melhor descrição dos efeitos em análise, além de apresentarem deformações na ordem de  $\approx 2\%$  como observado no MnAs.

A primeira propriedade a ser calculada é a magnetização em função da temperatura para diferentes pressões sob um campo magnético externo fixo,  $H = 2.0$  T, considerando

os casos-L e -W, respectivamente. Os resultados podem ser observados nas Figuras 3.11 e 3.12.

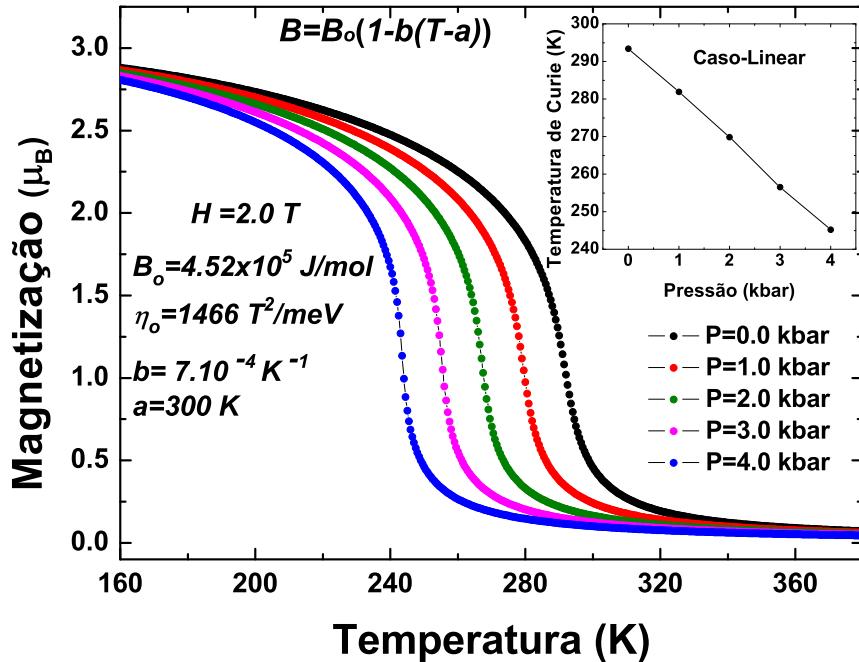


Figura 3.11: Gráfico da magnetização em função da temperatura sob um campo magnético de 2 T para várias pressões, considerando o caso-L. A figura em anexo mostra  $T_C(P)$ .

Em ambos os casos, verificamos que o aumento da pressão, de 0.0 kbar até 4.0 kbar, implicou em um decréscimo na temperatura de transição magnética,  $T_C$ , aproximadamente linear [52, 64], como mostrado no anexo das Figuras 3.11 e 3.12. No que concerne à ordem da transição magnética, verifica-se que o aumento da pressão, em ambos, tende a induzir uma mudança na ordem da transição (FM-PM), de segunda para primeira ordem, como pode ser evidenciado com mais clareza na Figura 3.12.

Tendo obtido as curvas de magnetização em função da temperatura para uma variação de campo magnético,  $\Delta H = 2.0 - 5.0 \text{ T}$ , e considerando a pressão fixa,  $P \geq 0$ , aplicamos a relação de Maxwell, eq.(2.33), obtendo assim a variação de entropia isotérmica magnetocalórica,  $\Delta S_{iso}$ , para diferentes pressões, para os casos -L e -W, como podemos observar nas Figuras 3.13 e 3.14, respectivamente. Em ambos casos verificamos uma diminuição em  $T_C$  com o aumento da pressão, resultado este coerente com as Figuras 3.11 e 3.12, acompanhado de um estreitamento da curva na faixa de temperatura, próximo a transição, e um aumento na intensidade dos picos de  $\Delta S_{iso}$  [52] de forma a conservar a

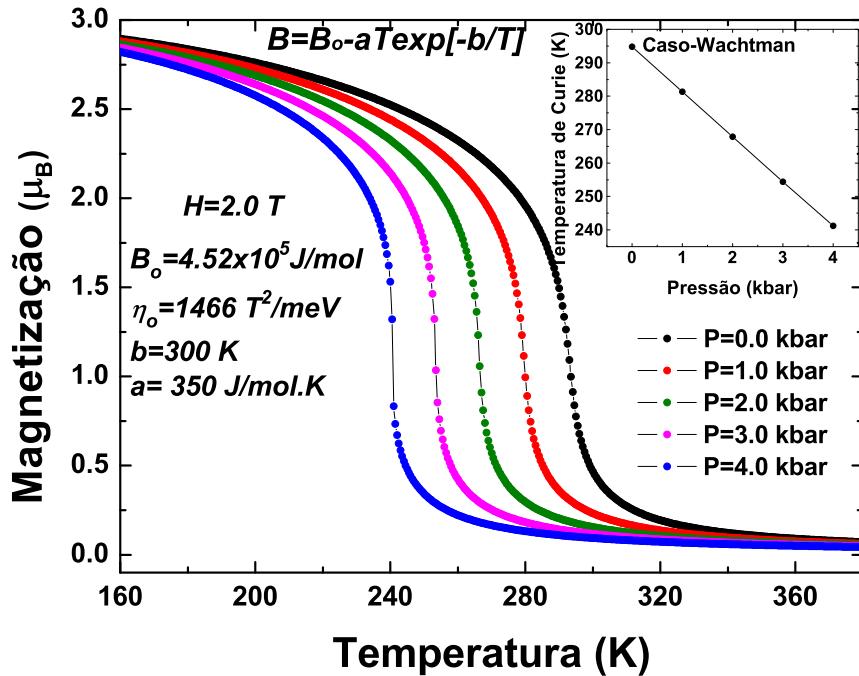


Figura 3.12: Gráfico da magnetização em função da temperatura sob um campo magnético de  $2T$  para várias pressões, considerando o caso-W. A figura em anexo mostra  $T_C(P)$ .

área sob as curvas em diferentes pressões, como pode ser observado no axeno das Figuras 3.13 e 3.14.

A área sobre a curva de  $-\Delta S_{iso}(T)$  para diferentes pressões, é definida pela equação:

$$A = - \int_0^\infty \Delta S_{iso}(T) dT. \quad (3.31)$$

A área, restrita a uma faixa de temperaturas de operação, descreve a capacidade de refrigeração magnetocalórica dos compostos como relatado na literatura [65, 66, 67], ou seja, define a quantidade de calor que pode ser transferido de uma extremidade fria para uma extremidade quente de um refrigerador realizando um ciclo termodinâmico.

O aumento na intensidade de  $\Delta S_{iso}$  em virtude do aumento da pressão, pode ser melhor visualizado nas curvas de entropia em função da temperatura, como pode ser observado na Figura 3.15 para o caso-L. Verifica-se que para uma dada temperatura fixa,  $T$ , o aumento da pressão implica no aumento da entropia sendo acompanhado de uma redução na temperatura de Curie. A entropia máxima é alcançada em  $S_M^{max} = R\ln(2J + 1) \approx 11.5 \text{ J/mol.K}$ . Este comportamento é também observado para o caso-W.

Tendo em vista a ação da pressão nas propriedades magnetocalóricas, decidiu-se então

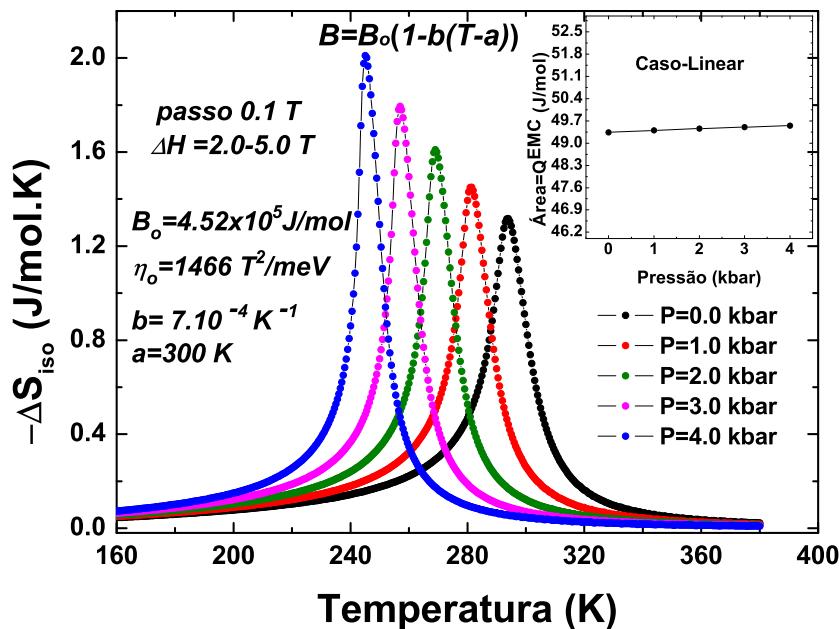


Figura 3.13: Gráfico da variação de entropia isotérmica em função da temperatura para diferentes pressões sob uma variação de campo  $\Delta H = 2.0 - 5.0 \text{ T}$ , considerando o caso-L. A figura em anexo mostra a área em função da pressão.

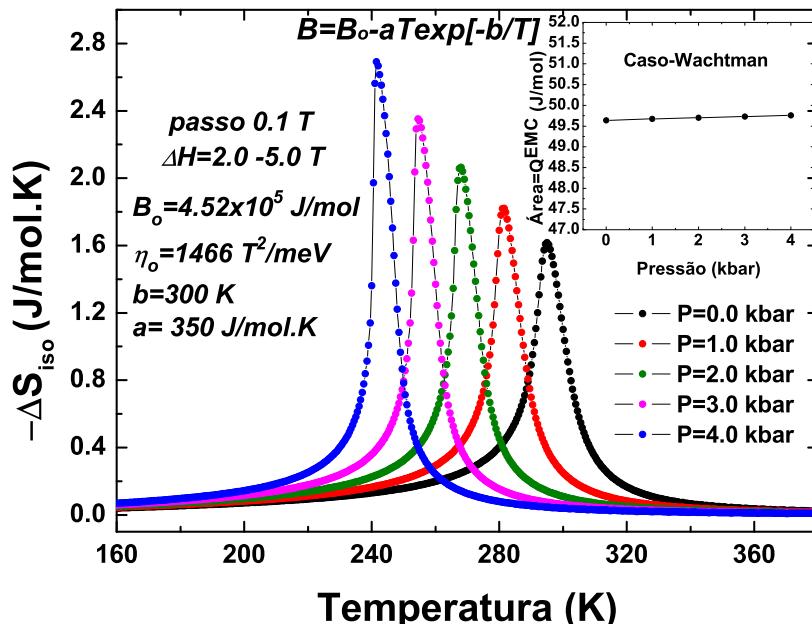


Figura 3.14: Gráfico da variação de entropia isotérmica em função da temperatura para diferentes pressões sob uma variação de campo  $\Delta H = 2.0 - 5.0 \text{ T}$ , considerando o caso-W. A figura em anexo mostra a área em função da pressão.

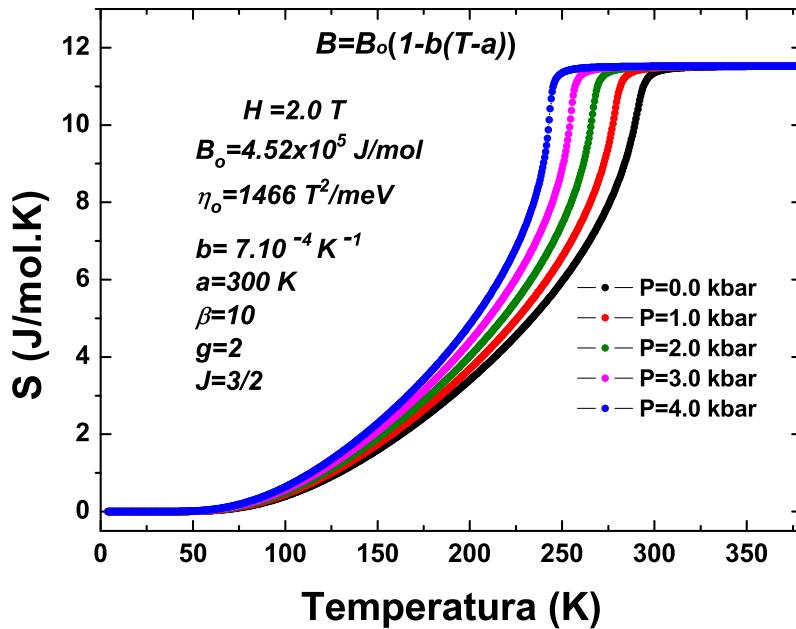


Figura 3.15: Gráfico da entropia em função da temperatura para diferentes pressões sob um campo  $H = 2.0$  T, para o caso-L.

calcular o efeito barocalórico considerando uma variação na pressão,  $\Delta P = 0.0 - 4.0$  kbar, para diferentes campos magnéticos. Para isso é necessário obter curvas do volume, eq.(3.27), em função da temperatura para diferentes pressões, sob um campo magnético,  $H = 2$  T, como pode ser observado na Figura 3.16 para o caso-L. Nesta figura verificamos que em baixas temperaturas, o aumento da pressão tende a diminuir o parâmetro de rede, provocando assim, uma redução no volume de  $\approx 1.5\%$ . Na região de altas temperaturas, acima de  $T_C$ , o volume matem-se constante, comportamento este associado ao efeito magnetoelástico, que prevê na região paramagnética ausência de deformação. No que concerne a temperatura de transição,  $T_C$ , o comportamento descrito é similar ao observado nas curvas de magnetização, Figura 3.11, ou seja,  $T_C$  diminui com o aumento da pressão. Conduta esta, similarmente, observada para o caso-W.

Mediante a obtenção da curva do volume em termos da temperatura para diferentes pressões, aplica-se a eq.(2.24) para obter o potencial barocalórico isotérmico,  $\Delta S_{iso}^{bar}$ , submetido a diferentes campos magnéticos,  $H = 2.0$  T, 3.0 T, 4.0 T, 5.0 T, considerando o caso-L e o caso-W, como podemos observar nas Figuras 3.17 e 3.18, respectivamente. Em ambos os casos verificamos, como previsto na literatura [68], o efeito barocalórico inverso,  $\Delta_{iso}^{bar} > 0$ , ou seja, aplicação de pressão provoca um resfriamento no material magnético. Este resultado pode ser previsto por meio das curvas de entro-

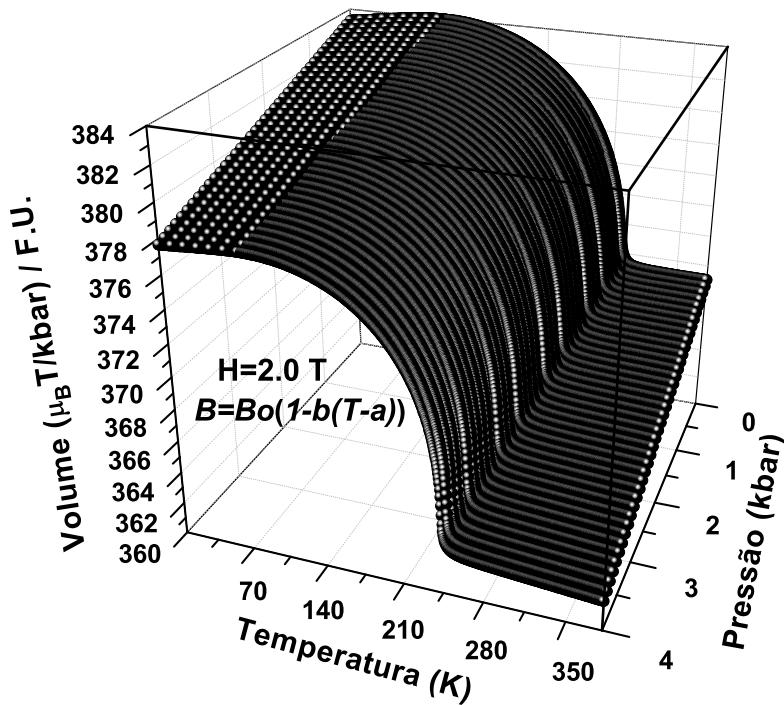


Figura 3.16: Gráfico do volume em função da temperatura para diferentes pressões,  $\Delta P = 0.0 - 4.0$  kbar, sob um campo magnético de  $H = 2.0$  T para o caso-L.

pia em função da temperatura para diferentes pressões, Figura 3.15, utilizando a relação  $\Delta S_{iso}^{bar}(T, H, \Delta P) = S(T, H, P_2) - S(T, H, P_1)$ .

A imagem em anexo, presente nas Figuras 3.17 e 3.18, representa a área sobre as curvas para diferentes campos magnéticos. Podemos observar que a área se mantém constante com o aumento do campo magnético, sendo a área para o caso-W maior que a área para o caso-L, ou seja,  $A_W^{EBC} > A_L^{EBC}$ . Outra evidência, refere-se a intensidade dos picos barocalóricos, ou seja, se considerarmos a curva para um campo magnético de  $H = 2$  T, pode-se observar que o efeito barocalórico é mais intenso no caso-W. No que concerne a  $T_C$ , observa-se que o aumento do campo magnético desloca  $T_C$  para a região de altas temperaturas e reduz a intensidade do efeito barocalórico, devendo-se isto a redução da entropia com o aumento do campo magnético.

A fim de compararmos a eficiência refrigeradora entre os efeitos magnetocalóricos e barocalóricos, plotamos o gráfico do potencial magnetocalórico,  $\Delta S_{iso}$ , sob a variação de campo magnético,  $\Delta H = 2.0 - 5.0$  T, para as pressões de 0.0 kbar e 4.0 kbar e o potencial barocalórico,  $\Delta S_{iso}^{bar}$ , sob variação de pressão,  $\Delta P = 0.0 - 4.0$  kbar, para os campos magnéticos  $H = 2.0$  T e  $H = 5.0$  T, para o caso-L, como podemos observar na Figura 3.19.

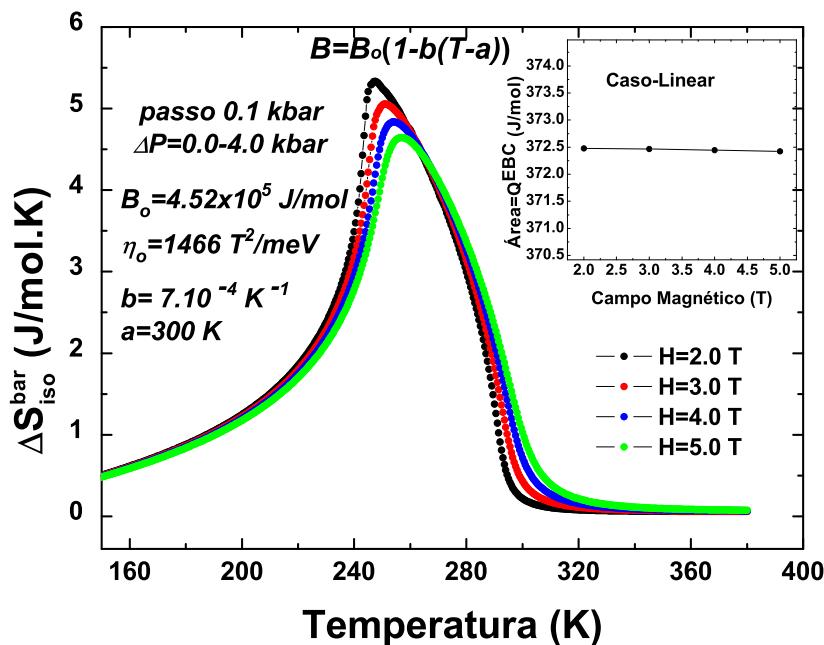


Figura 3.17: Gráfico da variação de entropia isotérmica barocalórica em função da temperatura para diferentes campos sob uma variação de pressão  $\Delta P = 0.0 - 4.0$  kbar, considerando o caso-L. A figura em anexo mostra a àrea em função do campo magnético.

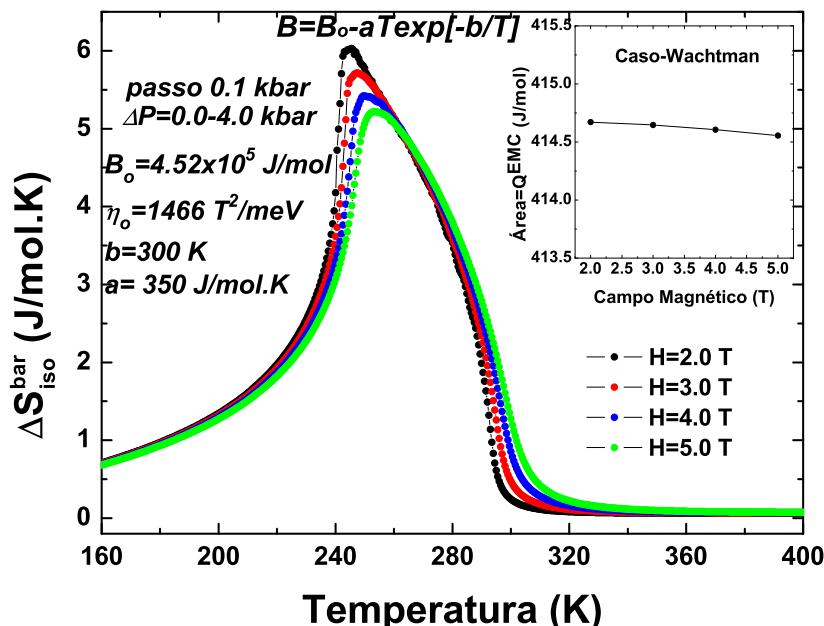


Figura 3.18: Gráfico da variação de entropia isotérmica barocalórica em função da temperatura para diferentes campos sob uma variação de pressão  $\Delta P = 0.0 - 4.0$  kbar, considerando o caso-W. A figura em anexo mostra a àrea em função do campo magnético.

Nesta figura podemos evidenciar que os potenciais barocalóricos são mais intensos do que os potenciais magnetocalóricos, como relatado na literatura [18], apresentando estes efeitos intensos em uma grande faixa de temperatura, comportamento este inverso ao observado nos potenciais,  $\Delta S_{iso}$ . Esta diferença observada, significa que mais calor poderá ser transferido entre dois reservatórios, quente e frio, sob a variação de pressão externa do que sob a variação de campo magnético. Isto indica que os refrigeradores magnéticos induzidos por pressão podem exibir um bom rendimento, superando assim alguns dos problemas que inviabilizam a produção de refrigeradores comerciais, podendo citar, a baixa eficiência e a necessidade de grandes variações de campo magnético para obter o efeito em uma grande faixa de temperatura.

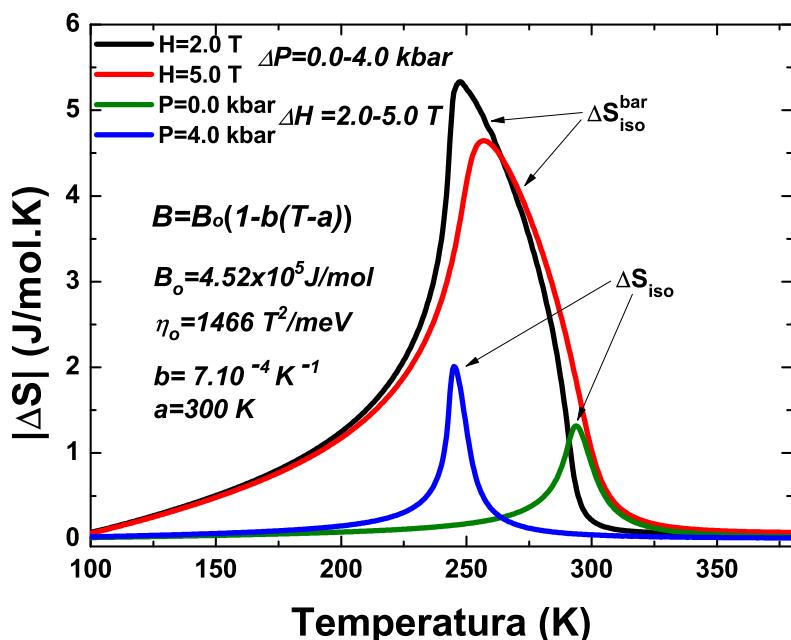


Figura 3.19: Gráfico com as curvas da variação de entropia isotérmica magnetocalórica,  $\Delta S_{iso}$ , para as pressões 0.0 kbar e 4.0 kbar sob variação de campo magnético  $\Delta H = 2.0 - 5.0$  T, e barocalórica,  $\Delta S_{iso}^{bar}$ , para os campos magnéticos 2.0 T e 5.0 T sob variação de pressão de  $\Delta P = 0.0 - 4.0$  kbar, para o caso-L.

Outra forma de melhorar a capacidade refrigeradora é a variação simultânea da pressão e do campo magnético, como reportado na literatura [69]. Para isto, iniciamos a modelagem em altas temperaturas a pressão de 0.0 kbar sob uma variação de campo magnético,  $\Delta H = 2.0 - 5.0$  T, até atingir a temperatura de transição,  $T_C = 294$  K. No intervalo de temperatura entre 294 K e 245 K mantemos a mesma variação de campo magnético e aumentamos linearmente a pressão de 0.0 kbar em 294 K até 4.0 kbar em 245 K. Para temperaturas menores que 245 K, mantemos a pressão constante em 4.0 kbar e variamos

o campo magnético,  $\Delta H = 2.0 - 5.0$  T. O resultado da simulação pode ser observado na Figura 3.20. Nesta mesma figura plotamos o potencial magnetocalórico, sob uma variação de campo magnético,  $\Delta H = 2.0 - 5.0$  T, para as pressões 0.0 kbar e 4.0 kbar, considerando o caso-L.

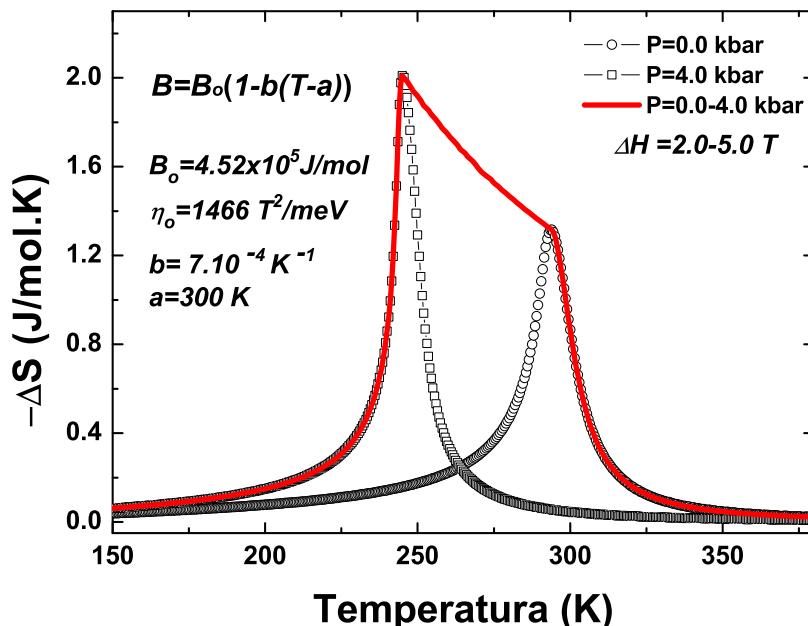


Figura 3.20: Gráfico da variação de entropia isotérmica magnetocalórica,  $\Delta S_{iso}$ , sob uma variação de campo magnético,  $\Delta H = 2.0 - 5.0$  T, para as pressões 0.0 kbar, 4.0 kbar e para uma variação linear de pressão partindo de 0.0 kbar em 294 K até 4.0 kbar em 245 K, para o caso-L.

Analizando a Figura 3.20, podemos concluir que a variação simultânea do campo magnético e da pressão permite obter valores razoáveis dos potenciais magnetocalóricos em uma larga faixa de temperatura, quando comparado com o caso em que a pressão é fixa, Figura 3.13, sugerindo uma melhora na eficiência das máquinas refrigeradoras, que tem sido um dos grandes enfoques, quando se faz referência à materiais que apresentam efeito magnetocalórico à temperatura ambiente.

## 4 Propriedades Magnetotérmicas de Óxidos Metálicos - Manganitas

*“Science knows no country, because knowledge belongs to humanity, and is the torch which illuminates the worlds. Science is the highest personification of the nation because that nation will remain the first which carries the furthest the works of thought and intelligence.”*

**Louis Pasteur**

### 4.1 Introdução

Neste capítulo faremos uma abordagem inicial sobre os progressos científicos no estudo das manganitas, assim como das propriedades físicas que as descrevem. Detalharemos o modelo teórico de Kubo e Ohata e suas extensões, tendo por finalidade compreender as grandezas físicas que caracterizam as propriedades magnéticas e magnetocalóricas dos sistemas  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  e do  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ .

#### 4.1.1 Estado da Arte

Um dos primeiros estudos desenvolvidos na produção de manganitas de valência mista, se deu com amostras cerâmicas policristalinas produzidas por Jonker e Van Santen [70], em 1950, os quais constataram que as manganitas se cristalizam com estrutura perovskita  $ABO_3$ , sendo o sítio  $A$  correspondente a íons bivalentes ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) e/ou trivalentes ( $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ) e o sítio  $B$  ao íon de manganês  $Mn$ , e que as propriedades estruturais e magnéticas dependiam da dopagem  $x$ , resultando assim na observação do ordenamento ferromagnético, algo inconcebível até aquele momento em óxidos. Nesse mesmo ano, Van Santen e Jonker [71] verificaram que o ferromagnetismo relatado devia-se a condutividade do material para concentrações específicas de aproximadamente  $x \approx 0.3$ , resultado este que viria ser confirmado, cinco anos mais tarde, por Wollan e Koehler [72], utilizando

difração de nêutrons nas manganitas, tendo como sucesso adicional a observação de sete diferentes tipos de ordenamento antiferromagnético.

A conectividade entre as propriedades magnéticas e a condutividade do material foi melhor compreendida com a primeira descrição, por Volger [73], da magnetoresistência negativa no composto  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$  com um pico próximo à temperatura de Curie. Visando potencializar a aplicabilidade destes compostos, na década de 90, pesquisadores propuseram a preparação das manganitas como filmes finos usando um método desenvolvido para supercondutores de alta temperatura [74, 75], de modo a intensificar o fenômeno da magnetoresistência. Este fenômeno teve um ápice com a descoberta da magnetoresistência colossal (MRC) [76] no composto  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_x$  com intensidade da ordem de 127.000% próximo a 77K e de aproximadamente 1300% nas proximidades da temperatura ambiente, possibilitando assim, a sua aplicabilidade em sensores e na construção de dispositivos spintrônicos.

A compreensão das propriedades físicas presentes nessas manganitas, principalmente a coexistência do ordenamento ferromagnético e da condutividade, deu-se com Zener [77, 78] ao propor a teoria da interação de troca indireta entre as camadas 3d incompletas dos átomos de “Mn” via saltos eletrônicos, sendo este mecanismo denominado de “**Interação de Dupla Troca**”. Fundamentado na teoria de Zener, Goodenough [79] conseguiu prever o ordenamento anti-ferromagnético para concentração  $x = 0$  e a fase de ordenamento de carga para  $x = 0.5$ . Visando compreender o processo de transferência de elétrons, Anderson e Hagesawa [80] propuseram um simples modelo semiclassico, o qual considera a mobilidade do elétron, de modo a concluir que a amplitude de transferência dos elétrons é proporcional ao  $\cos(\theta/2)$ , sendo  $\theta$  o ângulo entre os spins localizados.

Outros trabalhos teóricos relevantes podem ser destacados como o de Gennes [81], que sugeriu o estado de “*spin canted*” como solução para descrever o ordenamento anti-ferromagnético das manganitas e, por fim, o modelo de rede Kondo proposto por Kubo e Ohata [82], o qual considera que os elétrons localizados  $t_{2g}$  são descritos como spins clássicos de intensidade  $S = 3/2$  e estão acoplados aos elétrons itinerantes  $e_g$  de acordo com as regras de Hund. Porém este mecanismo de dupla troca não consegue explicar com sucesso a MRC, implicando assim a necessidade de reformulações na teoria e a inclusão de novas propriedades físicas ao modelo. Nesse âmbito, alguns trabalhos científicos tiveram grande ênfase como o de Millis *et al.* [83, 84, 85, 86, 87], com a proposta de incorporar à teoria a contribuição dos fônons Jahn-Teller, e Kilian *et al.* [88], que sugerem a existência de uma fase isolante paramagnética como sendo associada a localização dos portadores

de carga através de orbitais polarônicos.

Um dos primeiros indícios de observação do EMC em manganitas, se deu com Guo *et al.* [89], que verificaram uma grande  $\Delta S_{iso}$  na amostra policristalina  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x=0.2$  e  $x=0.33$ ), superior ao gadolínio, e a existência do EMC próximo a temperatura ambiente para o composto  $La_{0.75}Sr_{0.25-y}Ca_yMnO_3$ . Porém apenas em 2011, a primeira manganita cerâmica [90],  $La_{0.67}Ca_{0.26}Sr_{0.07}Mn_{1.05}O_3$ , foi produzida para utilização como dispositivo de refrigeração magnética. A escolha desse composto para o processo de refrigeração teve como critério a alta potencialidade do EMC, resistência a corrosão, a capacidade de ajustar a temperatura de Curie, de fácil fabricação e baixo custo, ou seja, ideal para futuras propostas de comercialização.

Nos últimos anos, várias pesquisas tem sido desenvolvidas com essas cerâmicas, principalmente  $La_{1-y}(D_{1-x}E_x)_yMnO_3$ , onde  $D = Ca^{2+}$  e  $E = Sr^{2+}$ , podendo enfatizar os trabalhos de Dinesen *et al.* [91], Venkatesh *et al.* [92], Khlifi *et al.* [93], Hernández-González *et al.* [94, 95] e J. Mira *et al.* [96], os quais verificaram, por meio do critério de Banerjee [97], a natureza da transição magnética do composto  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$  para  $x=0$  e  $x=1$  como sendo de primeira ordem e segunda ordem, respectivamente. Vizando compreender a origem dessa mudança na natureza da transição, Ramos *et al.* [98] realizaram medidas de magnetostrição espontânea nessa manganita para as concentrações  $x=0, 0.05, 0.15, 0.25$  e  $1$ . Eles constataram, por meio da relação de Ehrenfest, que para  $x=0$  e  $0.05$  a transição era de primeira ordem e para  $x=0.15, 0.25$  e  $1$ , de segunda ordem, reafirmando assim o resultado anterior, de modo a ressaltar a conectividade entre as propriedades elásticas e magnéticas nesses materiais, sendo comprovadas posteriormente [99, 100].

A descrição teórica das propriedades magneto-térmicas das manganitas, tem sido extensivamente explorada por vários modelos, podendo citar Pavlukhina *et al.* [101], os quais utilizaram o método de Monte Carlo e o modelo de Heisenberg na descrições das propriedades magnéticas e magnetocalóricas, Hamad [102, 103] com a proposta de um modelo fenomenológico, Eduardo [104] com a descrição de um modelo Ising de campo médio e Novák *et al.* [105] com uma extensão do modelo de Kubo e Ohata considerando o acoplamento magnetoelástico presente nessas manganitas, em analogia ao modelo de Bean-Rodbell, na ausência de energia Zeeman. Nesse contexto é que nossa contribuição se enquadra. Tendo em vista que as medidas magnéticas e magnetocalóricas se dão em presença de campo magnético externo, o modelo de dupla troca de Nóvak deve ser estendido para descrever essas propriedades. Assim, decidimos adicionar a energia Zeeman

na energia livre do sistema e, por fim, aplicamos na descrição dos efeitos magnetotérmicos do composto  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$  para diferentes concentrações. Porém, antes de adentrarmos no enfoque principal deste capítulo se faz necessário compreender algumas características que determinam o comportamento destas manganitas.

## 4.2 Propriedades físicas das manganitas

Nesta secção faremos uma abordagem sucinta sobre a disposição estrutural destas manganitas e a ação do efeito Jahn-Teller como fator minimizador de energia e, por fim, definiremos a interação de troca que possibilita a coexistência do ordenamento ferromagnético e da condutividade elétrica nesses compostos.

### 4.2.1 Propriedade Estrutural

Para interpretar as propriedades magnetotérmicas exibidas pelas manganitas de lantânio é necessário compreender a formação estrutural desses compostos. Os óxidos de manganês, idealmente, cristalizam-se com estrutura perovskita cúbica com fórmula geral  $ABO_3$ , conforme ilustrado na Figura 4.21, onde “A” corresponde aos íons trivalentes como  $La^{3+}$  e “B” aos íons de  $Mn^{3+}$ , sendo este coordenado por seis íons de oxigênio formando assim, um octaedro -  $MnO_6$ . Porém, grande parte destes compostos sofrem pequenas distorções na sua estrutura cúbica, formando redes romboédricas, ortorrômbicas e tretagonais. Estas distorções podem ter duas origens, sendo uma oriunda do efeito Jahn-Teller (descrito na subsubsecção 4.2.1.1) e a outra, associada a inserção de íons com raios iônicos diferentes no sítio “A”.

No que concerne a deformações devido a inserção de íons de tamanhos diferentes no sítio “A”, o primeiro a investigar esse fenômeno foi Goldschmidt [106], o qual visando quantificar o nível de distorção da estrutura cúbica, propôs um **fator de tolerância** ( $t$ ), dado por:

$$t = \frac{(\langle r_A \rangle + r_0)}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_0)}, \quad (4.1)$$

onde  $\langle r_A \rangle$  e  $\langle r_B \rangle$  são os raios iônicos médio do sítio-A e sítio-B (Mn), respectivamente, e  $r_0$  é o raio iônico do oxigênio, sendo estes fornecidos no trabalho do Shannon [107], a depender do número de coordenação em questão. A eq.(4.1) ainda pode ser reescrita em termos das distâncias entre os íons, ou seja:

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{Mn-O}}, \quad (4.2)$$

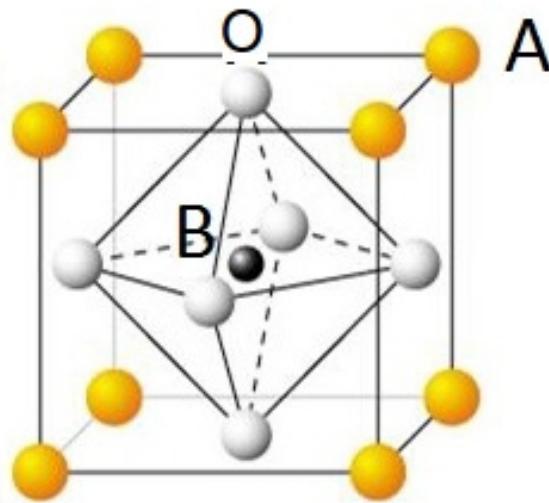


Figura 4.21: Ilustração da estrutura perovskita cúbica. Adaptado de [108].

onde  $d_{A-O}$  é a distância entre o íon do sítio-A e o oxigênio mais próximo e  $d_{Mn-O}$  corresponde à menor distância Mn-O. Para a estrutura cúbica ideal, o fator de tolerância é  $t = 1$  e o ângulo de ligação entre  $\langle Mn - O - Mn \rangle$  é igual  $180^\circ$ , no entanto, se  $0.96 < t < 1$  estabelece-se uma estrutura romboédrica, enquanto que, para  $t < 0.96$  tem-se uma estrutura ortorrômbica [111], conforme Figura 4.22.

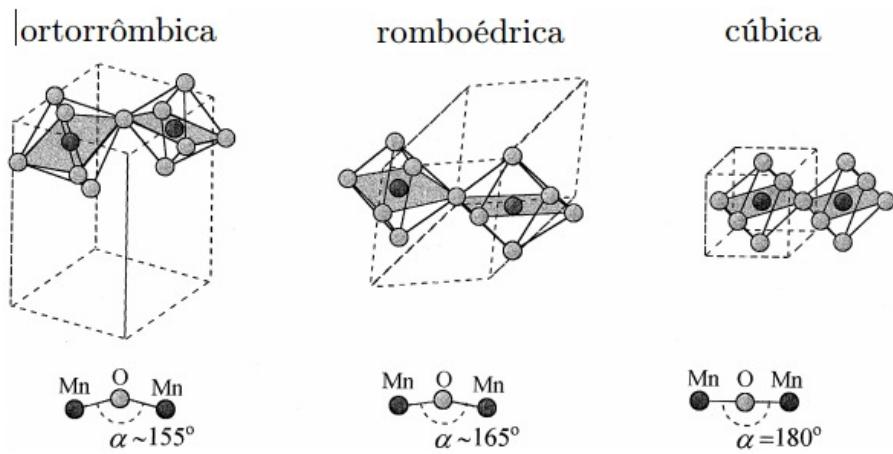


Figura 4.22: Ilustração do arranjo de octaédros  $MnO_6$  para as estruturas ortorrômbica, romboédrica e cúbica e a dependência angular entre os íons de Mn em cada rede [109]

Como mencionado anteriormente, a outra causa de deformações na estrutura cúbica das perovskitas é o efeito Jahn-Teller que será detalhado em seguida.

### 4.2.1.1 Efeito Jahn-Teller

Quando livres os átomos de manganês (Mn) apresentam a configuração eletrônica  $3d^54s^2$ , ou seja, tem cinco orbitais “d” degenerados, conforme Figura 4.23, onde os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  estão orientados sobre os eixos x,y e z, respectivamente, e os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$  estão orientados entre os eixos correspondentes.

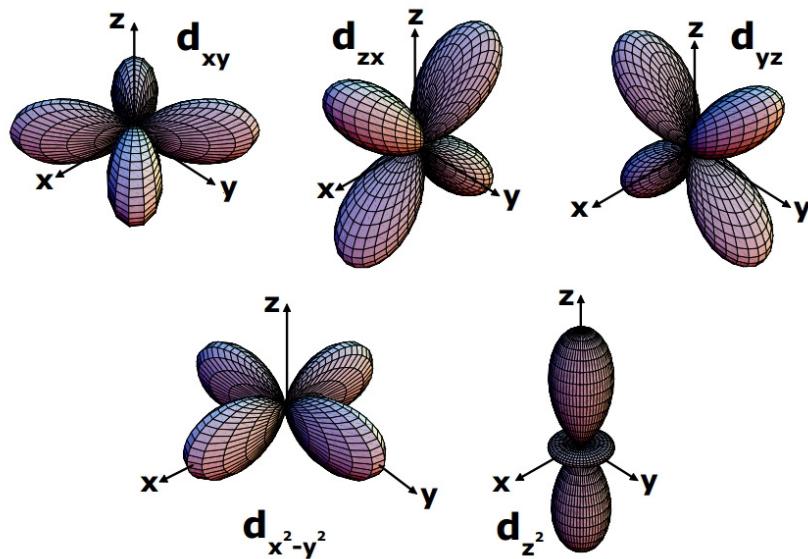


Figura 4.23: Ilustração dos orbitais “d” dos metais de transição [110].

No entanto, como mencionado anteriormente (subsecção 4.2.1), na estrutura perovskita o íon de  $Mn^{3+}$  fica no interior de um octaedro-( $MnO_6$ ), Figura 4.21, coordenado por seis íons de oxigênio, que possuem orbitais sobre os eixos, como ilustrado na Figura 4.24, gerando assim uma repulsão coulombiana mais intensa sobre os orbitais “d”, que se encontram sobre os eixos. Essa interação coulombiana cria uma desestabilidade nos orbitais culminando assim, na quebra da degenerescência.

A quebra de degenerescência, ilustrado na Figura 4.25, resulta em dois níveis de energia, um nível de alta energia,  $e_g$ , duplamente degenerado com os orbitais ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ ), e um nível de baixa energia,  $t_{2g}$ , triplamente degenerado com os orbitais ( $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$ ). No caso do íon de  $Mn^{3+}$  com configuração eletrônica ( $3d^4$ ), ou seja, contendo 4 elétrons, o forte acoplamento Hund favorece a ocupação dos níveis  $t_{2g}$  com três elétrons, sendo um em cada orbital, formando assim um estado de spin  $3/2$ , enquanto os dois níveis  $e_g$  serão ocupados por apenas um elétron ou nenhum no caso do  $Mn^{4+}(3d^3)$ .

A ação do campo cristalino, como pode ser verificado na Figura 4.25, aumenta a energia dos orbitais  $e_g$ , criando uma situação instável. Visando minimizar a energia total,

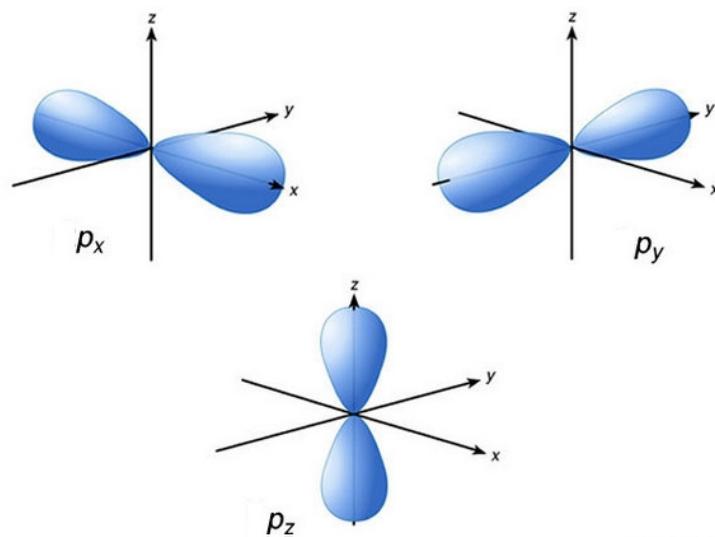
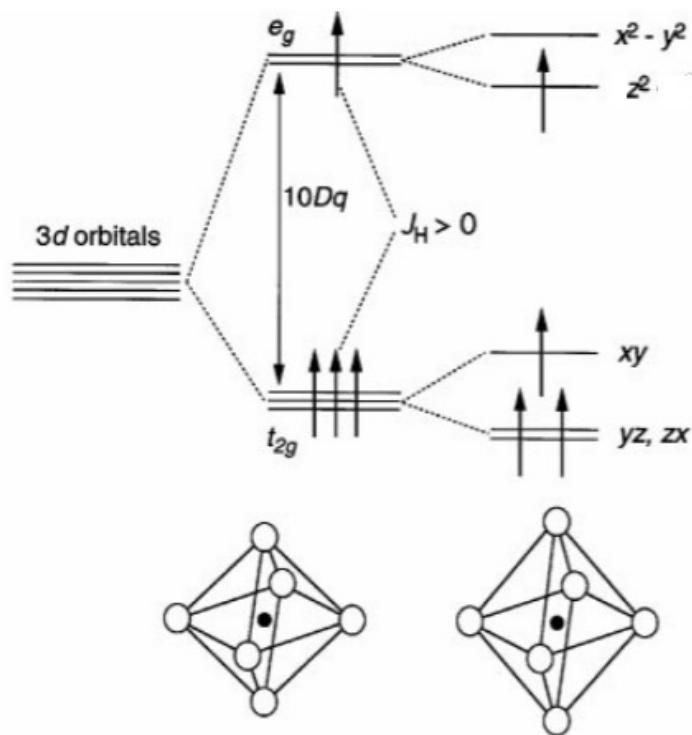


Figura 4.24: Ilustração dos orbitais “p” do oxigênio.

Figura 4.25: Ilustração da ação do campo cristalino devido ao octaedro- $MnO_6$  e a distorção Jahn-Teller. Adaptado de [111]

os íons alongam-se na direção do eixo z, enquanto os íons nas direções x e y sofrem um encurtamento, típico do  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , gerando uma deformação no cristal, ou seja, o cristal deixa de ser cúbico e passa a ser tetragonal, sendo essa distorção denominada de **Efeito Jhan-Teller** (JT) [112]. Esta deformação diminui a repulsão coulombiana na direção z, reduzindo a energia dos orbitais ( $d_{z^2}$ ) no nível  $e_g$  e ( $d_{zx}$  e  $d_{yz}$ ) no nível  $t_{2g}$ ,

conforme ilustrado na Figura 4.25.

A distorção Jahn-Teller estabelece a existência de um elétron itinerante no nível  $e_g$  e três elétrons localizados no nível  $t_{2g}$ , configurando um spin total  $S = 2$  para o  $Mn^{3+}$ . A inserção de íons divalentes ( $Ca^{2+}, Sr^{2+}$ ) no sítio do lantâno gera íons de  $Mn^{4+}$  com spin total  $S = 3/2$ . A quantificação do nível de deformação causado pelo efeito JT foi proposto por Radaelli [113], por meio da equação:

$$\sigma_{JT} = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 [(Mn - O)_i - \langle Mn - O \rangle]^2}, \quad (4.3)$$

onde  $\sigma_{JT}$  é a distorção JT,  $(Mn - O)$  o comprimento da ligação e  $\langle Mn - O \rangle$  o comprimento médio da ligação. Para compreender melhor a contribuição do efeito JT nas propriedades magnéticas e elétricas, consideremos o caso do composto  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  (ferromagnético e condutor em  $T < T_C$ ). Este apresenta  $\sigma_{JT} \approx 3.7 \times 10^{-3}$  (300 K), valor este muito inferior ao do  $LaMnO_3$  (antiferromagnético e isolante) na mesma temperatura ( $\sigma_{JT} = 1.2 \times 10^{-1}$ ) [113], indicando portanto, que a redução do efeito deslocaliza o elétron  $e_g$ , aumentando assim a condutividade e a interação de troca de longo alcance denominada de dupla troca nas manganitas. Mas o que seria essa interação de dupla troca?

### 4.2.2 Interação de Dupla Troca

A interação de dupla troca, foi primeiramente proposta por Zener [77, 78], visando explicar a coexistência do ordenamento ferromagnético e da condutividade elétrica nos óxidos de manganês da família:  $LaMnO_3$  ( $Mn^{3+} : t_{2g}^3 e_g^1; S = 2$ ) dopado [70, 71]. A dopagem do sítio do  $La^{3+}$  com íons divalentes tem como consequência, o surgimento dos íons de  $Mn^{4+}$ , ou seja,  $(La_{1-x}^{3+}A_x^{2+})(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3^{2-}$ , sendo  $A = (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})$ , gerando assim, um óxido de valência mista com configuração eletrônica do íon de  $Mn^{3+}$  dada por  $t_{2g}^{3\uparrow}e_g^\uparrow$ , enquanto  $Mn^{4+}$  tem configuração  $t_{2g}^{3\uparrow}$ , resultado da ação do campo cristalino e, consequentemente, do efeito Jahn-Teller.

Zener já havia evidenciado que a superposição direta dos orbitais dos íons de manganês gerava apenas um ordenamento antiferromagnético, sendo assim, propôs que o ordenamento ferromagnético é dada por uma interação de troca indireta, entre os íons de manganês, mediada pelos íons de oxigênio, ou seja, primeiramente, um elétron move-se do oxigênio para o  $Mn^{4+}$ , e por conseguinte, simultaneamente, um segundo elétron move-se do  $Mn^{3+}$  para o oxigênio, como ilustrado na Figura 4.26. Pode-se verificar que

a mobilidade do elétron ocorre sem inverter a orientação do spin, comportamento este atribuído ao forte acoplamento Hund entre os elétrons  $t_{2g}$  e  $e_g$ , podendo assim, concluir que a existência concomitante do ordenamento ferromagnético e condutor, nesses óxidos de manganês dopados, deve-se a mobilidade dos elétrons de condução  $e_g$ , a qual foi quantificada por Anderson e Hasegawa [80], como sendo:

$$t_{ij} = t_0 \cos \frac{\theta_{ij}}{2}, \quad (4.4)$$

onde  $t_{ij}$  é definida como a integral de transferência efetiva,  $t_0$  a integral de transferência, dependente das funções de onda, e  $\theta_{ij}$  é o ângulo entre os spins dos elétrons  $t_{2g}$  dos íons de manganês, de modo que, a transferência é máxima ( $\theta = 0$ ) quando os spins estão orientados paralelamente e nula quando são antiparalelos.

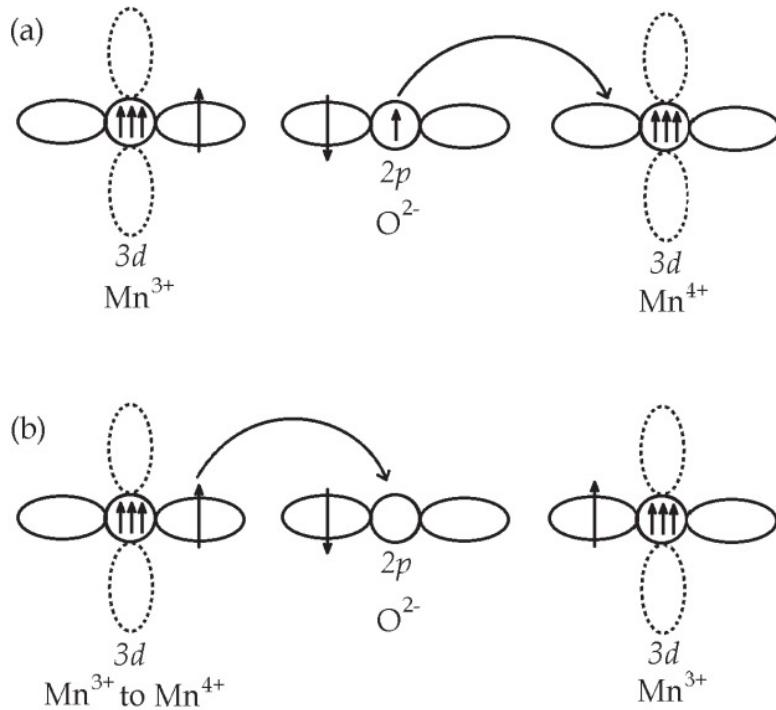


Figura 4.26: Ilustração do acoplamento de dupla troca nas manganitas. (a) um elétron do orbital 2p move-se para o orbital  $e_g$  do  $Mn^{4+}$ . (b) um elétron do orbital  $e_g$  do  $Mn^{3+}$  move-se para o orbital 2p do oxigênio [114]

A conectividade entre as propriedades magnéticas e elétricas, foi descrita analiticamente por Zener. Para isso, ele definiu o coeficiente de difusão dos íons  $Mn^{4+}$  no processo de dupla troca como sendo dado por:

$$D = \frac{a^2 \epsilon}{h}, \quad (4.5)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede e  $\epsilon$  a energia de dupla troca. Uma conhecida expressão de Einstein relaciona a condutividade elétrica ( $\sigma_{cond}$ ) ao coeficiente de difusão ( $D$ ):

$$\sigma_{cond} = \frac{ne^2D}{k_B T}, \quad (4.6)$$

em que  $n = x/a^3$  é o número de íons de  $Mn^{4+}$  por unidade de volume, “ $e$ ” é a carga do elétron,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Substituindo a eq.(4.5) em (4.6), temos:

$$\sigma_{cond} = \frac{xe^2\epsilon}{ahk_B T}, \quad (4.7)$$

que representa, claramente, a relação de proporcionalidade entre a energia de dupla troca e a condutividade elétrica nas manganitas considerando  $T < T_C$ . Porém, o tratamento completamente quântico da interação de dupla troca só veio a ser proposta por Kubo e Ohata algum tempo depois. Como este modelo é o ponto central da tese, abordaremos na seguinte secção seus principais fundamentos.

## 4.3 Modelo Teórico

Como mencionado anteriormente, descrever o ferromagnetismo nos óxidos de mangânês era um grande desafio para o mundo científico. Nesse âmbito, vários trabalhos foram realizados tendo como base o mecanismo de dupla troca proposto por Zener, dentre eles pode-se destacar o modelo de Kubo e Ohata [82], que faz uma descrição quântica da interação de dupla troca. Nesta secção apresentaremos este modelo para o caso de temperaturas finitas por intermédio da aproximação de campo médio, visando reproduzir os dados experimentais da magnetização do  $La_{1-x}Pb_xMnO_3(x = 0.31)$  e, por fim, realizaremos uma extensão desse modelo considerando o efeito magnetoelástico.

### 4.3.1 Modelo de Kubo e Ohata via aproximação de campo médio

O modelo de Kubo e Ohata tem como premissa as pesquisas de Anderson e Hasegawa, os quais propuseram um mecanismo de dupla troca semiclássico, em que os elétrons  $e_g$  de condução eram tratados quanticamente, enquanto os elétrons  $t_{2g}$ , localizados, eram considerados classicamente. Isto permitiu que eles determinassem a amplitude de transferência do elétron  $e_g$  entre os íons de mangânês, como sendo dada pela eq. 4.4, que pode ser reescrita do ponto de vista da mecânica quântica, ver apêndice II da referência [80],

considerando:

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{S_0 + 1/2}{2S + 1}, \quad (4.8)$$

onde  $S$  é o spin do íon de  $Mn$  e  $S_0$  é o spin total do sistema incluindo o elétron de condução.

Para fazer uma descrição completamente quântica, Kubo e Ohata adotaram o seguinte Hamiltoniano na representação de Wannier:

$$H = -J \sum_{i,\sigma,\sigma'} (\mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma,\sigma'}) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (4.9)$$

onde  $c_{i\sigma}^\dagger$  e  $c_{i\sigma}$  são os operadores criação e aniquilação de um elétron  $e_g$  com spin  $\sigma$  no  $i$ -ésimo sítio,  $t_{ij}$  é o elemento da matriz de transferência entre os sítios do  $Mn$ , sendo  $\boldsymbol{\sigma}$  a matriz de Pauli,  $\mathbf{S}_i$  é o spin localizado dos elétrons  $t_{2g}$  e  $J$  é a energia de troca intra-atômica. A fim de simplificar o problema analisado, eles admitiram: i) que a energia de troca intra-atômica é muito maior que a integral de transferência, isto é,  $J \gg t$ ; ii) que os íons são mantidos rigidamente em suas posições de equilíbrio; iii) que a interação coulombiana será ignorada; iv) que o número de elétrons ( $N_e$ ) do orbital  $e_g$  é menor do que o número de spins localizados ( $N$ ), ou seja,  $N > N_e$ , de modo que, os elétrons podem se mover para os  $(N - N_e)$  sítios desocupados. Um forma alternativa de representar o (item iv) é admitindo que o número de sítios desocupados é muito menor que o número de elétrons do orbital  $e_g$ , ou seja,  $(N - N_e) \ll N_e$ , resultando assim em um movimento de sítios desocupados “buracos” ao longo dos sítios da rede com um spin anti-paralelo, acoplado aos spins localizados, com intensidade  $(S + 1/2)$ ; e v) que os elétrons (buracos) irão se mover em uma banda de condução ( $d\gamma$ ) em que a energia média da banda  $\bar{\varepsilon}_k$  é dada pelo produto da largura média da banda de condução,  $\gamma_S(\lambda)$ , vezes a energia de cada estado ( $\varepsilon_k$ ), ou seja,

$$\bar{\varepsilon}_k = \gamma_S(\lambda) \cdot \varepsilon_k. \quad (4.10)$$

No entanto, esse não é o único caminho para descrever as propriedades magnéticas dos óxidos de manganês. Uma forma alternativa é lançando mão da mecânica estatística. Para isso, Kubo e Ohata propuseram a “**Aproximação do Cristal Virtual**” (ACV), que consiste em uma célula com dois sítios vizinhos (íons de  $Mn$ ), estando esta sujeita a ação do campo molecular induzido pelos spins vizinhos à célula. A energia de dupla troca entre os spins iônicos, como mencionado anteriormente, é fortemente dependente da mobilidade dos elétrons  $e_g$  na banda de condução ( $d\gamma$ ), de modo que, quanto maior a largura da banda de condução  $\gamma_S(\lambda)$ , mais intensa será a interação entre os spins iônicos

no interior da célula. Na ACV a energia média da banda é dada por:

$$\bar{\varepsilon}_k = \langle \cos \frac{\theta}{2} \rangle \cdot \varepsilon_k. \quad (4.11)$$

Se compararmos a eq.(4.10) com eq.(4.11), podemos concluir que a largura da banda de condução é definada como:

$$\gamma_S(\lambda) = \langle \cos \frac{\theta}{2} \rangle. \quad (4.12)$$

Para representarmos  $\gamma_S(\lambda)$  em termos do spin total da célula,  $S_0$ , e do spin do íon,  $S$ , basta substituir a eq.(4.8) na eq.(4.12), obtendo assim:

$$\gamma_S(\lambda) = \overline{\frac{S_0 + 1/2}{2S + 1}}. \quad (4.13)$$

Para resolver a média térmica presente na eq.(4.13) é necessário aplicar a distribuição de Boltzmann, estabelecendo assim a relação entre  $\gamma_S(\lambda)$  e magnetização ( $M$ ), ou seja:

$$\gamma_S(\lambda) = \sum_{S_0=1/2}^{2S-1/2} \sum_{M=-S_0}^{S_0} \frac{S_0 + 1/2}{2S + 1} \cdot \exp(\lambda \frac{M}{S}) / \sum_{S_0=1/2}^{2S-1/2} \sum_{M=-S_0}^{S_0} \cdot \exp(\lambda \frac{M}{S}), \quad (4.14)$$

sendo  $\lambda = g\mu_B\beta SH_m$ , a relação entre a energia magnética e a energia térmica ( $\beta \equiv 1/k_B T$ ).

A magnetização normalizada ( $m_S$ ) do sistema de spins iônicos também pode ser determinada pela média térmica, sendo dada por:

$$m_s = \frac{1}{Z} \sum_{m=-S}^S \frac{m}{S} \cdot \exp(\lambda \frac{m}{S}). \quad (4.15)$$

onde  $Z$  é a função da partição dada por:

$$Z = \sum_{m=-S}^S \exp(\lambda \frac{m}{S}). \quad (4.16)$$

As somatórias presentes na magnetização e na expressão da largura da banda podem ser resolvidas em termos de progressões geométricas, vide [115] pg.44, possibilitando assim representá-las em termos de funções hiperbólicas. A aplicação desse procedimento permite, por exemplo, partir da eq.(4.15) e chegar na tão conhecida função de Brillouin  $B_J(\lambda)$ , como pode ser observado abaixo:

$$\gamma_S(\lambda) = \frac{S}{2S+1} \left[ \frac{2S+1}{2S} + \coth \left( \frac{2S+1}{2S}\lambda \right) \times \left\{ \coth \lambda - \frac{1}{2S} \coth \left( \frac{1}{2S}\lambda \right) \right\} \right], \quad (4.17)$$

$$m_S(\lambda) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}\lambda\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}\lambda\right) = B_S(\lambda). \quad (4.18)$$

Tendo definido algumas grandezas importantes para a compreensão do modelo, o proximo passo é definir a energia livre que representa o sistema analisado. Para isso, consideremos a energia de dupla troca e a energia térmica representadas pela energia livre de Helmholtz por íon, ou seja:

$$\frac{F}{N} = \gamma_S(\lambda) \cdot \bar{\varepsilon} + k_B T (\lambda m_s(\lambda) - \ln(Z)), \quad (4.19)$$

onde o primeiro termo, do lado direito da eq.(4.19), é a energia de dupla troca,  $E_0 = N\gamma_S(\lambda) \cdot \bar{\varepsilon}$  e o segundo, representa o termo da entropia, que quantifica o grau de desordem do sistema devido ao aumento da energia térmica.

Como pode ser verificado até o presente momento, todas as grandezas que caracterizam o sistema,  $(\gamma_S(\lambda), m_S(\lambda))$ , dependem do parâmetro  $\lambda$ . A fim de determiná-lo minimizamos a energia livre, eq.(4.19), em termos de  $\lambda$ , obtendo assim:

$$\lambda = \frac{\frac{d\gamma_S(\lambda)}{d\lambda}}{\frac{dm_S(\lambda)}{d\lambda}} \cdot \frac{-\bar{\varepsilon}}{k_B T}. \quad (4.20)$$

A substituição das equações(4.17,4.18) na eq.(4.20), nos fornece a expressão que relaciona a temperatura de transição magnética, que no caso de ferromagnetos é a temperatura de Curie ( $T_C$ ), e a energia média da banda de condução  $\bar{\varepsilon}$ , ou seja:

$$k_B T_C = \frac{1}{15} \cdot \frac{(2S-1)(4S+1)}{S(2S+1)} \cdot (-\bar{\varepsilon}). \quad (4.21)$$

Este resultado nos permite evidenciar a relação de proporcionalidade  $T_C \propto (-\bar{\varepsilon})$ , indicando assim, que a temperatura de transição do sistema depende da energia da banda de condução, resultado este perfeitamente coerente com a porposta da teoria de Kubo e Ohata, tendo em vista que o ordenamento magnético está associada a mobilidade do elétron  $e_g$  na banda de condução ( $d\gamma$ ).

Se substituirmos a eq.(4.21) na eq.(4.20), obtemos o parâmetro  $\lambda$  em termos também da temperatura de transição, englobando assim todas as informações que caracterizam o

comportamento magnético nas manganitas de lantânio, ou seja:

$$\frac{T}{T_C}\lambda = \frac{15S(2S+1)}{(2S-1)(4S+1)} \cdot \frac{\frac{d\gamma_S(\lambda)}{d\lambda}}{\frac{dm_S(\lambda)}{d\lambda}} \equiv F_S(\lambda). \quad (4.22)$$

Porém, como pode ser observado na eq.(4.22),  $\lambda$ , que é a grandeza a ser determinada, é função dela mesma, gerando assim uma equação transcendental, para a qual a solução é determinada numericamente por auto-consistência.

Para evidenciar a eficácia do modelo de dupla troca, aplicou-se as relações deduzidas para descrever o comportamento da magnetização em função da temperatura para o composto  $La_{1-x}Pb_xMnO_3(x = 0.31)$ , com dados experimentais extraídos do artigo do Leung [116]. Para simular os dados experimentais utilizou-se o spin do  $Mn^{3+}(S = 2)$ , que na teoria corresponde ao spin contendo um elétron no órbital ( $e_g$ ) da banda de condução, o resultado pode ser verificado na Figura 4.27.

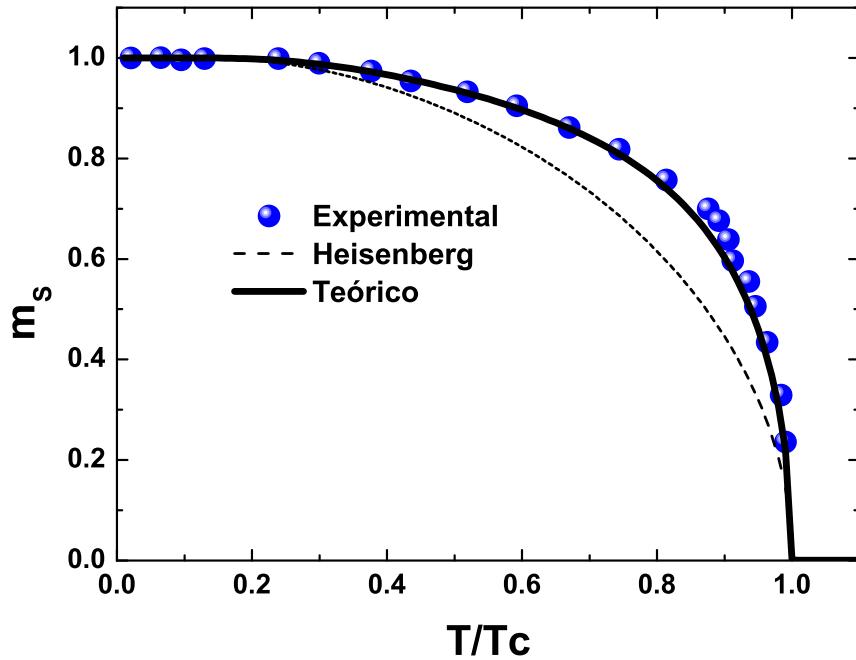


Figura 4.27: Gráfico da magnetização em função da temperatura para o  $La_{0.69}Pb_{0.31}MnO_3$  [82].

A redução abrupta da magnetização próximo da temperatura de transição, como sugerido em [116], deve-se ao colapso da banda de condução, resultando assim, num rápido aumento da resistividade. A fim de verificar esta informação, plotou-se o gráfico da largura da banda em função da temperatura na Figura 4.28, usando os mesmos parâmetros

aplicados na descrição da magnetização.

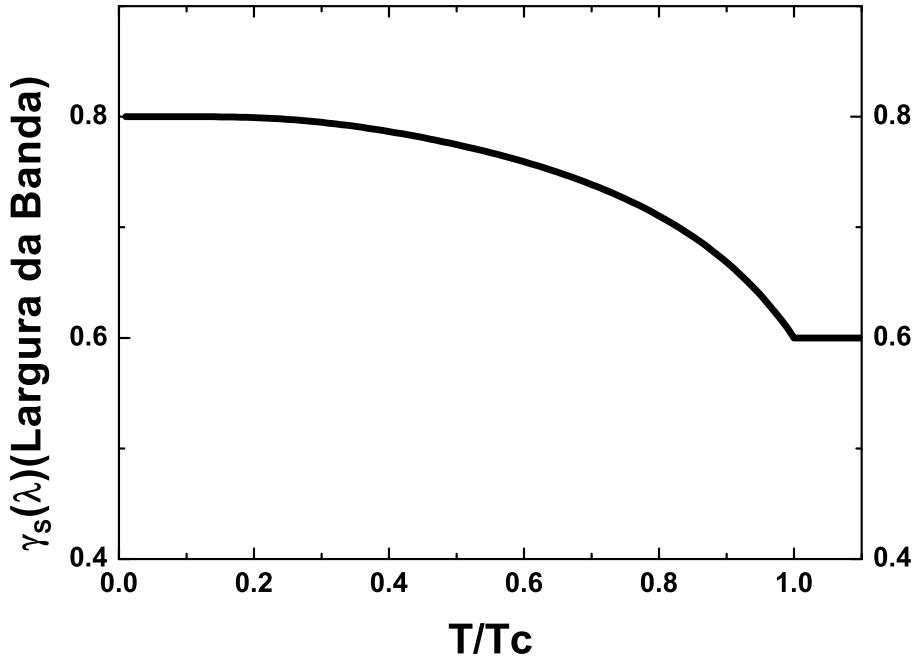


Figura 4.28: Gráfico da largura da banda de condução em função da temperatura para o  $La_{0.69}Pb_{0.31}MnO_3$ , em acordo com a referência [82].

O resultado apresentado na Figura 4.28 é altamente concordante com as previsões teóricas, pois como pode ser constatado, a largura da banda de condução,  $\gamma_s(\lambda)$ , é reduzida com o aumento da energia térmica, implicando assim em uma diminuição na energia de dupla troca, presente na energia livre, eq.(4.19), ou seja, um decréscimo na magnetização, principalmente na região próximo a  $T_C$ . Isto leva a concluir que a teoria base do modelo de dupla troca, proposta por Zener, é coerente, pois se a largura da banda é comprimida, consequentemente, a mobilidade do elétron  $e_g$  na banda de condução,  $d\gamma$ , é reduzida, implicando assim na diminuição do ordenamento magnético e da condutividade elétrica. Uma outra alternativa para a mudança abrupta da magnetização nas proximidades de  $T_C$ , proposta por Leung *et al.* [116], é a distorção na rede do  $(LaPb)MnO_3$ , indicando a possibilidade das propriedades magnéticas estarem acopladas as propriedades elásticas.

#### 4.3.2 Modelo de Kubo e Ohata para manganitas magnetoestritivas

Como descrito anteriormente (vide subsecção 3.3.1), o modelo de Bean-Rodbell [27] descreve o acoplamento magnetoelástico de ligas metálicas ferromagnéticas, considerando

uma energia livre de Gibbs em que a energia de troca depende das distâncias interatômicas entre os íons magnéticos. Como essa dependência é fraca, a magnetização,  $M(T)$  varia continuamente com a temperatura para  $T \rightarrow T_C$ , porém se esta dependência é suficientemente forte, observa-se uma descontinuidade em  $M(T)$  próximo a temperatura de transição.

No entanto, evidenciou-se que algumas manganitas como o  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x \approx 1/3$ ) apresentavam descontinuidades na magnetização,  $M(T)$ , na região próximo a temperatura de transição ( $T_C$ ) [117, 118]. Visando descrever este comportamento abrupto nas medidas da magnetização, é que Novák *et al.* [105] propuseram estender o modelo de dupla troca de Kubo e Ohata, incluindo a dependência da energia de troca com as distâncias interatômicas, de forma similar a Bean-Rodbell, ou seja:

$$\Delta\gamma_S\bar{\varepsilon}(R) = \Delta\gamma_S\bar{\varepsilon}(R_0)(1 + \beta\omega), \quad (4.23)$$

onde  $\Delta\gamma_S\bar{\varepsilon}(R_0)$  é a energia de dupla troca, sendo  $\Delta\gamma_S$  a largura da banda de condução e  $\bar{\varepsilon}(R_0) \equiv \bar{\varepsilon}_0$  a energia média da banda na ausência de ordenamento magnético;  $\omega = (R - R_0)/R_0$  é a deformação entre os íons, sendo  $R$  a distância entre os íons de Mn-O e  $R_0$  a distância na fase de desordem magnética;  $\beta$  é um parâmetro que quantifica a dependência da energia de dupla troca com as distâncias interatômicas.

A energia livre de Gibbs por unidade de volume proposta por Novák é dada por:

$$G_M = N\Delta\gamma_S\bar{\varepsilon}(R) + \frac{1}{2\kappa}(\omega)^2 + Nk_B T(\lambda m_S(\lambda) - \ln Z) + P\omega, \quad (4.24)$$

sendo o primeiro termo correspondente a energia de dupla troca, a segunda é a energia elástica, onde  $\kappa$  é a compressibilidade isotérmica e, por fim, o termo da entropia e da pressão externa, a qual é considerada  $P = 0$ , ou seja, na ausência de pressão externa.

Para determinar a deformação que minimiza a energia livre,  $G_M$ , substituimos a eq.(4.23) na eq.(4.24) e calculamos  $dG_M/d\omega = 0$ , obtendo assim:

$$\omega = -N\bar{\varepsilon}_0\beta\kappa\Delta\gamma_S. \quad (4.25)$$

Na eq.(4.25) pode-se evidenciar que a distância relativa entre os íons Mn-O é dependente da largura da banda,  $\Delta\gamma_S$ , e da energia média,  $\bar{\varepsilon}_0$ , da banda de condução.

Após determinar a deformação que minimiza a energia do sistema, deve-se substituir as equações (4.23) e (4.25) na energia livre, eq.(4.24), obtendo assim:

$$G_M = N\Delta\gamma_S\bar{\varepsilon}_0 + Nk_B T(\lambda m_S(\lambda) - \ln Z) - \frac{1}{2}N^2\bar{\varepsilon}_0^2\beta^2\kappa(\Delta\gamma_S)^2. \quad (4.26)$$

Como definido na subseção 4.3.1, para descrever as propriedades, como magnetização, é necessário determinar o parâmetro  $\lambda$ , que é obtido minimizando a energia livre, eq.(4.26), em termos dele, ou seja:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_M}{\partial \lambda} = 0 &= N\bar{\varepsilon}_0 \frac{\partial \Delta\gamma_S}{\partial \lambda} + Nk_B T \left( \frac{\partial \lambda}{\partial \lambda} m_S(\lambda) + \lambda \frac{\partial m_S(\lambda)}{\partial \lambda} - \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} N^2 \bar{\varepsilon}_0^2 \beta^2 \kappa \frac{\partial (\Delta\gamma_S)^2}{\partial \lambda}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Isto posto, simplificou-se a eq.(4.27) e logo, em seguida, isolou-se o termo do  $\lambda$ , tendo assim:

$$k_B T \lambda \frac{dm_S(\lambda)}{d\lambda} = \frac{d\gamma_S(\lambda)}{d\lambda} (-\bar{\varepsilon}_0 + N\bar{\varepsilon}_0^2 \beta^2 \kappa \Delta\gamma_S). \quad (4.28)$$

A eq.(4.28) pode ser reescrita de modo a obter:

$$\lambda = \frac{d\gamma_S(\lambda)/d\lambda}{dm_S(\lambda)/d\lambda} \cdot \frac{-\bar{\varepsilon}_0 (1 - N\bar{\varepsilon}_0 \beta^2 \kappa \Delta\gamma_S)}{k_B T}. \quad (4.29)$$

Para caracterizar a natureza da transição magnética, seguindo Bean-Rodbell, propôs-se um parâmetro  $\eta_{DE}$ , que acopla as propriedades magnéticas e as elásticas sendo dada por:

$$\eta_{DE} = \frac{N\bar{\varepsilon}_0 \beta^2 \kappa}{2c_S}, \quad (4.30)$$

sendo  $c_S$  o valor crítico do parâmetro de acoplamento em que a transição torna-se descontínua, vide apêndice em [105], sendo dada por:

$$c_S = -\frac{9}{7} \frac{(S-1)(2S+1)(3S+1)}{(S+1)(2S-1)(4S+1)}. \quad (4.31)$$

Substituindo a eq.(4.30) na eq.(4.29) obtemos  $\lambda$  em termos do parâmetro  $\eta_{DE}$ , ou seja:

$$\lambda = \frac{d\gamma_S(\lambda)/d\lambda}{dm_S(\lambda)/d\lambda} \cdot \frac{-\bar{\varepsilon}_0 (1 - 2\eta_{DE} c_S \Delta\gamma_S)}{k_B T}, \quad (4.32)$$

onde  $\gamma_S(\lambda)$ ,  $m_S(\lambda)$  e  $\bar{\varepsilon}_0$  são as expressões, eq.(4.17), eq.(4.18) e eq.(4.21) na ausência de deformação, respectivamente, definidas no modelo de Kubo e Ohata e  $\eta_{DE}$  é o parâmetro de dupla troca, que define a natureza da transição magnética. Se  $\eta_{DE} > 1$  a transição é descontínua, porém se  $\eta_{DE} < 1$  tem-se uma transição contínua. Como  $\lambda$  é função dele mesmo, é necessário o cálculo por auto-consistência para determiná-lo e desta forma substituir na função de Brillouin para obter a magnetização normalizada:

$$m_S(\lambda) = B_S(\lambda). \quad (4.33)$$

Porém, evidenciou-se que a aproximação de campo médio não descreve bem os dados expe-

rimentais, principalmente na descrição de fenômenos como anisotropia magnetocristalina e magnetoestrição. Visando sanar essa deficiência, decidiu-se utilizar a aproximação de Callen e Shtrikman [119], na descrição de  $(\Delta\gamma_S)$ , descrevendo-a em termos de potências da magnetização normalizada, ou seja:

$$\Delta\gamma_S = \Delta\gamma_S^{(2)}m_S^2(\lambda) + \Delta\gamma_S^{(4)}m_S^4(\lambda), \quad (4.34)$$

sendo as constantes  $\Delta\gamma_S^{(2)}$  e  $\Delta\gamma_S^{(4)}$  dadas por:

$$\Delta\gamma_S^{(2)} = \frac{(4S+1)(2S-1)}{10(S+1)(2S+1)},$$

$$\Delta\gamma_S^{(4)} = -\frac{3(2S-1)(4S+1)(4S^2-26S-13)}{1400(S+1)^3(2S+1)}.$$

Para verificar a eficácia do modelo proposto, decidiu-se simular a manganita de lantânio  $La_{1-x}D_xMnO_3(x=0.3)$  para  $D = Ca^{2+}, Sr^{2+}$ . Para isso, considerou-se o spin  $S(Mn^{3+}) = 2$  para ambos os compostos. Como pode ser observado na Figura 4.29, o  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  apresenta uma temperatura de transição,  $T_C = 265$  K, sendo caracterizado por um parâmetro de dupla troca,  $\eta_{DE} > 1$ , evidenciando assim, uma transição descontínua na magnetização, ou seja, uma transição de primeira ordem. A substituição do  $Ca^{2+}$  por  $Sr^{2+}$ , ou seja,  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  como pode ser observado na Figura 4.30, apresentou um aumento na temperatura de Curie,  $T_C = 364$  K, porém com parâmetro  $\eta_{DE} < 1$ , indicando assim, uma transição contínua na magnetização em função da temperatura. A compreensão desses resultados podem ser melhor descritas nas próximas secções.

## 4.4 Procedimentos e Resultados

Nesta seção realizaremos uma extensão do modelo anterior (vide subsecção 4.3.2), inserindo na energia livre a energia Zeeman, visando assim, expandir a aplicabilidade na descrição das propriedades magnéticas e magnetocalóricas dos óxidos de manganês do tipo  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  e  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ .

### 4.4.1 Extensão do Modelo para manganitas na presença de campo magnético e pressão externa

Como apresentado na seção anterior (vide subsecção 4.3.2), fica bem evidente a eficácia do modelo de dupla troca, proposto por Kubo e Ohata e estendido por Novák,

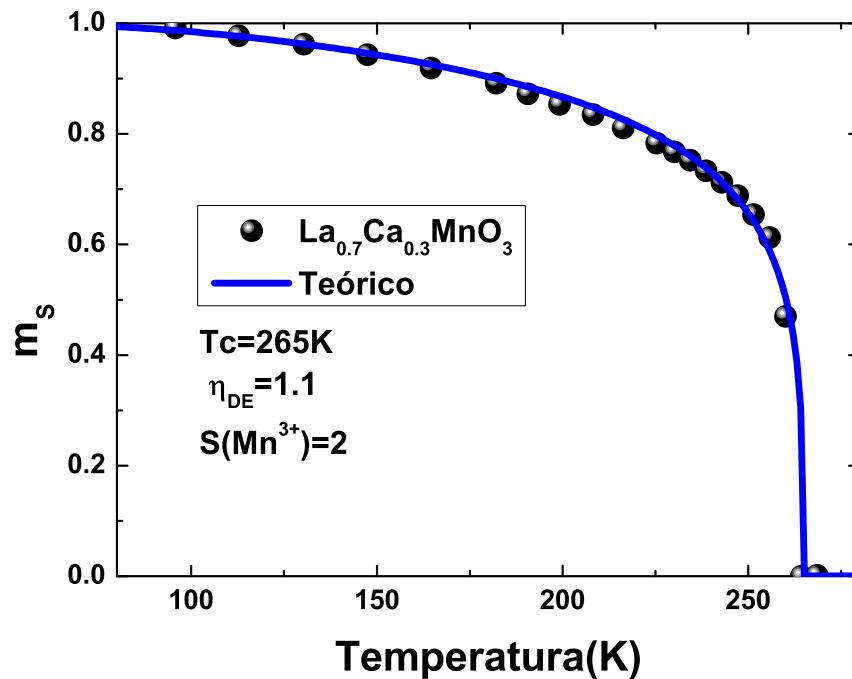


Figura 4.29: Gráfico da magnetização normalizada em função da temperatura para o  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  na ausência de campo magnético [105].

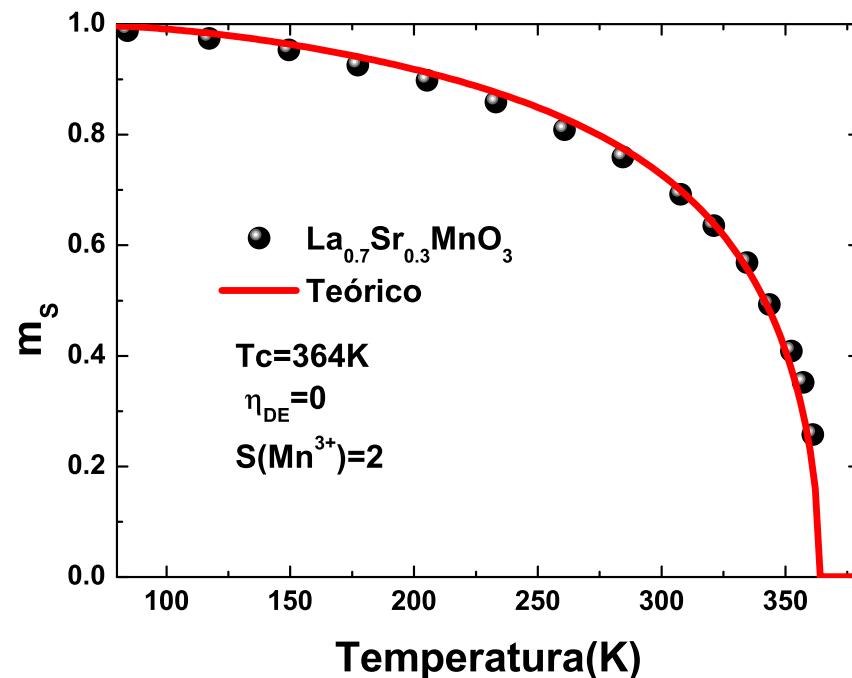


Figura 4.30: Gráfico da magnetização normalizada em função da temperatura para o  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  na ausência de campo magnético [105].

na descrição das propriedades magnéticas das manganitas de lantâno. Visando estender o poder de aplicabilidade do presente modelo na descrição de fenômenos como efeito magnetocalórico e barocalórico, que consiste na variação térmica sob aplicação de campo magnético ( $H$ ) e pressão ( $P$ ), respectivamente, é que incluiu-se na energia livre, eq.(4.24), o termo da energia Zeeman e o da pressão. Sendo assim a energia livre de Gibbs por unidade de volume para sistemas ferromagnéticos é dada por:

$$G_M = N\Delta\gamma_S\bar{\varepsilon}(R) - YHm_S(\lambda) + \frac{1}{2\kappa}(\omega)^2 + Nk_BT(\lambda m_S(\lambda) - \ln Z) + P\omega, \quad (4.35)$$

onde  $Y \equiv Ng(S_1(1-x) + S_2x)\mu_B$ , sendo  $g$  o fator de Lánde,  $S_1$  é o spin do  $Mn^{3+}$ ,  $S_2$  é o spin do  $Mn^{4+}$ ,  $x$  corresponde à contribuição de cada íon magnético e  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr.

A nova deformação que minimiza a energia livre, eq.(4.35), em termos da pressão externa é dada por:

$$\omega = -N\bar{\varepsilon}_0\beta\kappa\Delta\gamma_S - \kappa P. \quad (4.36)$$

Substituindo as equações (4.36) e (4.23) na eq.(4.35), obtemos:

$$\begin{aligned} G_M = & N\Delta\gamma_S\bar{\varepsilon}_0 + N\bar{\varepsilon}_0\beta\Delta\gamma_S(-N\bar{\varepsilon}_0\beta\kappa\Delta\gamma_S - \kappa P) - YHm_S(\lambda) + \frac{1}{2\kappa}(-N\bar{\varepsilon}_0\beta\kappa\Delta\gamma_S - \kappa P)^2 \\ & + Nk_BT(\lambda m_S(\lambda) - \ln Z) + P(-N\bar{\varepsilon}_0\beta\kappa\Delta\gamma_S - \kappa P). \end{aligned} \quad (4.37)$$

Expandido a eq.(4.37) e realizando simplificações, obtemos:

$$\begin{aligned} G_M = & N\Delta\gamma_S\bar{\varepsilon}_0 - YHm_S(\lambda) - \frac{1}{2}N^2\bar{\varepsilon}_0^2\beta^2\kappa\Delta\gamma_S^2 + Nk_BT\lambda m_S(\lambda) - Nk_BT\ln Z \\ & - N\bar{\varepsilon}_0\beta\kappa\Delta\gamma_S P - \frac{1}{2}\kappa P^2. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Como realizado na secção anterior, para determinar o parâmetro  $\lambda$ , que possibilitará descrever as propriedades termodinâmicas, é necessário minimizar a energia livre, eq.(4.38) em relação de  $\lambda$ , ou seja:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_M}{\partial \lambda} = 0 = & N\bar{\varepsilon}_0\frac{\partial\Delta\gamma_S}{\partial\lambda} - YH\frac{\partial m_S(\lambda)}{\partial\lambda} - \frac{1}{2}N^2\bar{\varepsilon}_0^2\beta^2\kappa(2\Delta\gamma_S)\frac{\partial\Delta\gamma_S}{\partial\lambda} \\ & + Nk_BT\left(\frac{\partial\lambda}{\partial\lambda}m_S(\lambda) + \lambda\frac{\partial m_S(\lambda)}{\partial\lambda}\right) - Nk_BT\frac{\partial\ln Z}{\partial\lambda} - N\bar{\varepsilon}_0\beta\kappa P\frac{\partial\Delta\gamma_S}{\partial\lambda}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Expandindo a eq.(4.39) e com um pouco de álgebra, obtém-se:

$$k_BT\lambda\frac{dm_S(\lambda)}{d\lambda} = -\bar{\varepsilon}_0\frac{d\gamma_S(\lambda)}{d\lambda} + \frac{YH}{N}\frac{dm_S(\lambda)}{d\lambda} + N\bar{\varepsilon}_0^2\beta^2\kappa\Delta\gamma_S\frac{d\gamma_S(\lambda)}{d\lambda} + \bar{\varepsilon}_0\beta\kappa P\frac{d\gamma_S(\lambda)}{d\lambda}. \quad (4.40)$$

Colocando  $-\bar{\varepsilon}_0(d\gamma_S(\lambda)/d\lambda)$  em evidência no lado direito da eq.(4.40), têm-se:

$$k_B T \lambda \frac{dm_S(\lambda)}{d\lambda} = -\bar{\varepsilon}_0 \frac{d\gamma_S(\lambda)}{d\lambda} (1 - N\bar{\varepsilon}_0 \beta^2 \kappa \Delta \gamma_S - \beta \kappa P) + \frac{YH}{N} \frac{dm_S(\lambda)}{d\lambda}. \quad (4.41)$$

A eq.(4.41) ainda pode ser reescrita como:

$$\lambda = \frac{d\gamma_S(\lambda)/d\lambda}{dm_S(\lambda)/d\lambda} \cdot \frac{-\bar{\varepsilon}_0 (1 - N\bar{\varepsilon}_0 \beta^2 \kappa \Delta \gamma_S - \beta \kappa P)}{k_B T} + \frac{YH}{Nk_B T}. \quad (4.42)$$

Como  $-\bar{\varepsilon}_0$  e  $\eta_{DE}$  são dados, respectivamente, pelas equações (4.21) e (4.30), logo a eq.(4.42) pode ser escrita em termos deles, ou seja:

$$\lambda = \frac{d\gamma_S(\lambda)/d\lambda}{dm_S(\lambda)/d\lambda} \cdot \left\{ \frac{15S_1(2S_1+1)}{(2S_1-1)(4S_1+1)} \right\} \cdot \frac{(1 - 2\eta_{DE}c_S \Delta \gamma_S - \beta \kappa P) T_C}{T} + \frac{YH}{Nk_B T}. \quad (4.43)$$

De modo similar aos casos anteriores (vide subsecção 4.3.1 e 4.3.2), a solução da eq.(4.43) é obtida por auto-consistência. Com esse resultado, propriedades magnéticas, como magnetização, efeito magnetocalórico e barocalórico, das manganitas de lantânio ferromagnéticas podem ser analisadas do ponto de vista teórico. A aplicabilidade deste modelo é mostrado nas subsecções seguintes.

#### 4.4.2 Descrição Teórica das Propriedades Magnéticas do $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

A fim de verificar a eficácia do modelo apresentado, (vide subsecção 4.4.1), decidiu-se analisar o composto  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  – ( $La$ ,  $Ca$ ), que vem sendo amplamente estudado no que se refere as suas propriedades magnetocalóricas [89, 120, 121, 122], assim como a potencialização deste efeito por meio da deficiência de Lantânio [123, 124, 125] ou pela sua síntese como nanopartículas [126].

A manganita de Lantânio, ( $La$ ,  $Ca$ ), cristaliza-se com estrutura perovskita ortorrômbica sob o forte efeito das distorções Jahn-Teller de longo alcance cooperativas [127, 87], oriundas do íon de  $Mn^{3+}$ . A caracterização magnética e cristalográfica [72] deste composto foi realizada por difração de raio-X e de nêutrons em função da concentração de  $Mn^{4+}$ , no qual evidenciou-se a existência de três principais regiões: i) para pequenas concentrações de  $Mn^{4+}$  o composto tem essencialmente propriedades ferromagnéticas isolantes; ii) para  $x \sim 0.3$  torna-se ferromagnético e iii) para  $x > 0.5$  volta a ser antiferromagnético, como pode ser verificado no diagrama de fase, Figura 4.31. Este resultado possibilitou concluir que a interação de troca é fracamente positiva (ferromagnetismo fraco) entre os íons  $3d^4 Mn^{3+}$ , negativa (antiferromagnético) entre os íons  $3d^3 Mn^{4+}$  e po-

sitiva (ferromagnética) entre os íons  $3d^4 Mn^{3+}$  e  $3d^3 Mn^{4+}$ , demonstrando assim, que o ferromagnetismo destes óxidos tem sua origem na valência mista dos íons de manganês, ou seja,  $(La_{1-x} Ca_x)(Mn_{1-x}^{3+} Mn_x^{4+})O_3^{2-}$  [70].

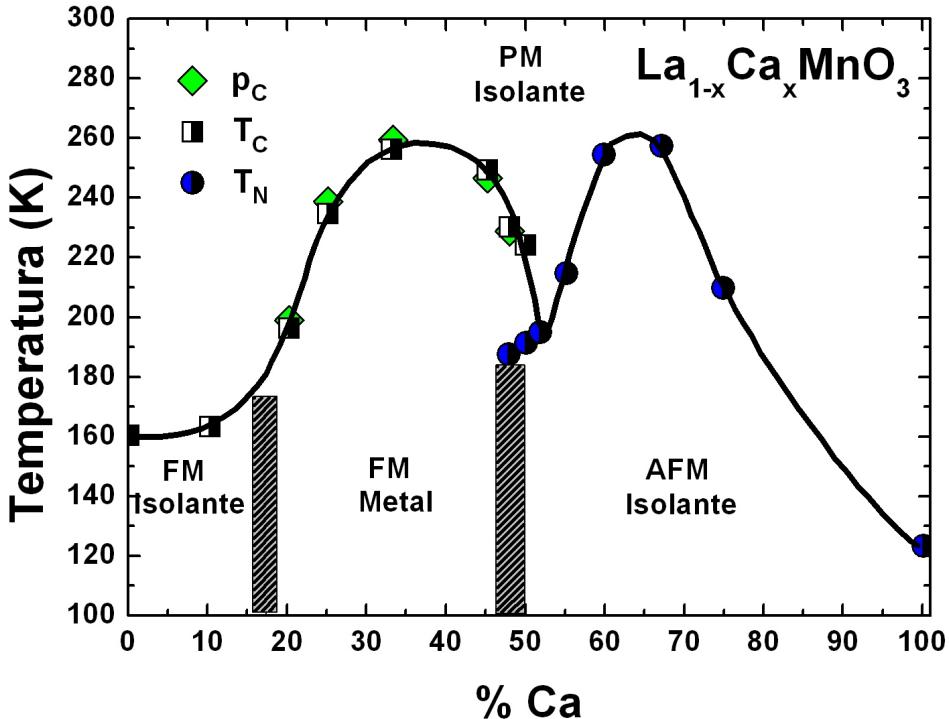


Figura 4.31: Diagrama de fase do composto  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  para diferentes concentrações de  $Ca$  [128].

A caracterização magnetocalórica do composto  $(La, Ca)$  [89] demonstrou que para uma faixa de concentração,  $0.20 \leq x \leq 0.33$ , que corresponde a fase ferromagnética metálica conforme Figura 4.31, este composto apresentou máximos na  $\Delta S_{iso}$  de  $-5.5 J/kgK$  em  $230 K$ ,  $-4.7 J/kgK$  em  $224 K$  e  $-4.3 J/kgK$  em  $260 K$  para as, respectivas, concentrações  $x = 0.2, 0.25$  e  $0.33$  sob  $\Delta H = 1.5 T$ , sendo estes valores superiores ao  $-4.2 J/kgK$  para a mesma variação de campo magnético correspondente ao  $Gd$ . A presença de picos tão intensos foi atribuída à redução abrupta da magnetização como resultado de uma expansão térmica anômala próximo à temperatura de Curie [89], indicando assim, que a natureza da transição magnética é de primeira ordem como resultado do acoplamento spin-rede.

Visando descrever a relevância deste acoplamento na natureza da transição magnética, decidiu-se estudar o composto  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  que é paramagnético para  $T > 234 K$  e ferromagnético metálico (FMM), vide Figura 4.31, para  $T < 234 K$ . Para descrever o comportamento magnético deste composto, utilizou-se o modelo de Kubo e Ohata estendido para sistemas magnetoelásticos sob presença de campo magnético, conforme subseção

4.4.1. A energia livre de Gibbs consiste de uma energia de dupla troca, energia Zeeman, energia elástica e o termo da entropia, considerando a natureza da transição magnética, como sendo definida pelo parâmetro  $\eta_{DE}$ .

Os dados experimentais da magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos, Figura 4.32, são extraídos do trabalho de Schiffer *et al.* [128], o qual evidenciou as primeiras medidas da magnetoresistência “colossal” em baixas temperaturas na fase FM.

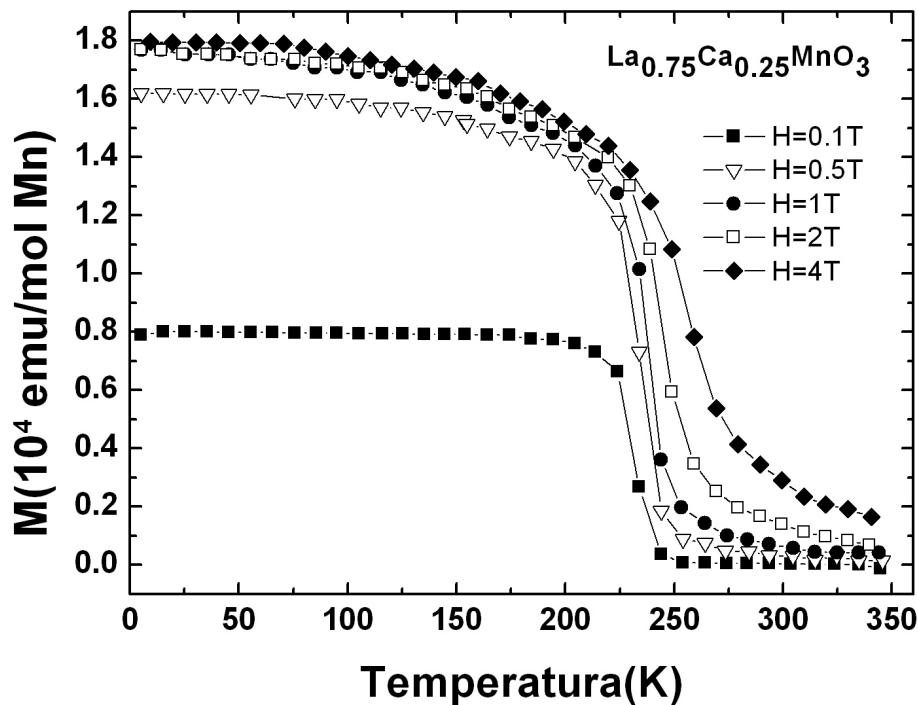


Figura 4.32: Gráfico da magnetização do composto  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  para diferentes campos magnéticos [128].

Para simular os dados experimentais, Figura 4.32, para diferentes campos magnéticos, admitimos o  $Mn$  como sendo o único elemento magnético no composto. A inserção do íon divalente,  $\text{Ca}^{2+}$ , no sítio do  $\text{La}^{3+}$  resulta no aparecimento de íons  $\text{Mn}^{4+}$ , além do já presente  $\text{Mn}^{3+}$ . Como temos dois íons magnéticos contribuindo com a magnetização do sistema, logo é necessário levar em consideração as respectivas contribuições. Sendo assim, assumiremos uma fração de  $(1 - x)$  para o  $\text{Mn}^{3+}(S_1 = 2)$  e uma fração  $x$  de  $\text{Mn}^{4+}(S_2 = 3/2)$ , sendo  $x = 0.25$ , que corresponde a uma concentração de 25% de  $\text{Ca}$ . A temperatura de transição, entre a fase ferromagnética e paramagnética, é  $T_C = 234$  K, na ausência de acoplamento spin-rede. Entretanto, no caso da manganita,  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ , dados experimentais [98] tem demonstrado que as propriedades elásticas influenciam as magnéticas, como pode ser exemplificado com a natureza

da transição magnética, sendo de primeira ordem, em virtude da mudança abrupta nos parâmetros de rede.

As curvas de magnetização normalizada em função da temperatura foram calculadas para diferentes campos magnéticos,  $H = 0.5, 1.0, 2.0$  e  $4.0$  T, considerando o fator de Landé  $g = 2$ , parâmetro de dupla troca,  $\eta_{DE} = 1.5$ , constante de boltzmann,  $k_B = 0.0861734 \text{ meV}/K$ , e na ausência de pressão externa, sendo os resultados mostrados nas Figuras 4.33 e 4.34.

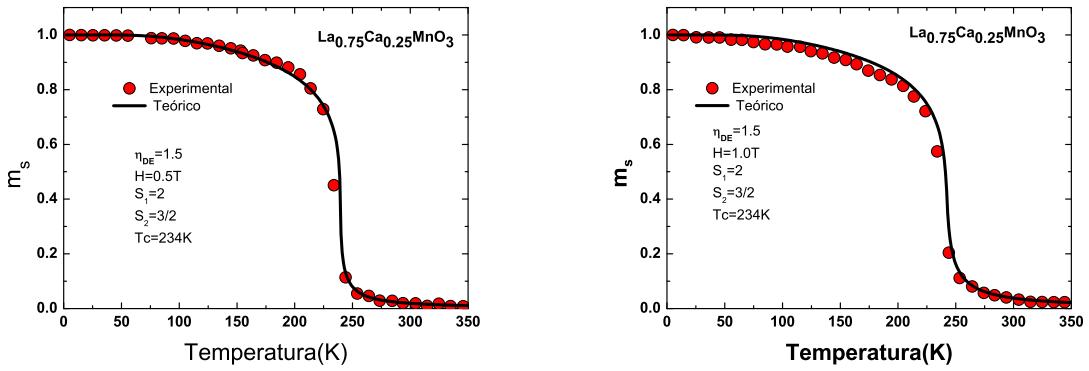


Figura 4.33: Cálculo da magnetização do composto  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  para os campos magnéticos,  $H = 0.5$  e  $1.0$  T. Sendo os dados experimentais obtidas de [128].

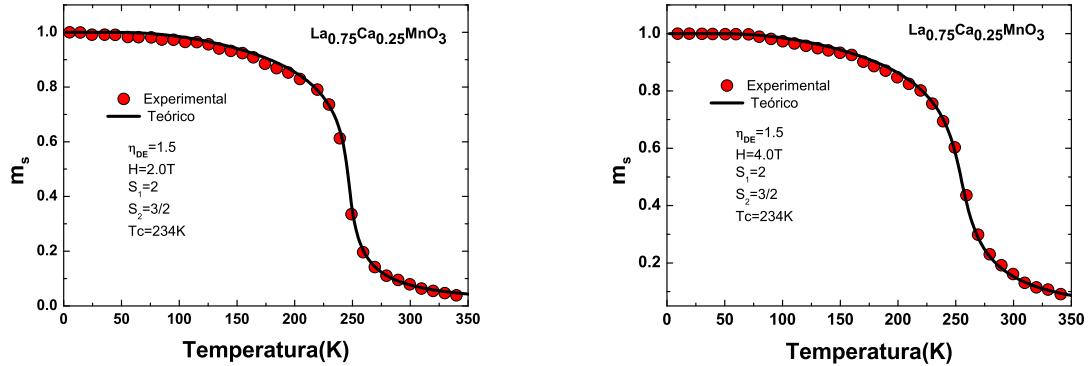


Figura 4.34: Cálculo da magnetização do composto  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  para os campos magnéticos,  $H = 2.0$  e  $4.0$  T. Sendo os dados experimentais obtidas de [128].

Como pode ser observado, o parâmetro ( $\eta_{DE} = 1.5$ ) descreve bem o acoplamento spin-rede. Como ( $\eta_{DE} > 1.0$ ), a transição magnética FM-PM no composto ( $La, Ca$ ) é definida como sendo de primeira ordem [105], ou seja, há uma mudança abrupta na magnetização,  $m_S$ , com o aumento da energia térmica. Com isto, pode-se concluir que o modelo de Kubo e Ohata estendido, subsecção 4.4.1, descreve com eficácia as propriedades magnéticas do  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ . Para verificar a viabilidade do modelo na descrição do

efeito magnetocalórico, por meio da variação de entropia magnética,  $\Delta S_{iso}$ , simulamos outros compostos.

Consideremos o composto  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  com uma concentração de 30% de  $Ca$ , correspondendo a uma fração de  $0.7(Mn^{3+})$  e  $0.3(Mn^{4+})$ . Este composto, conforme Figura 4.31, apresenta um ordenamento ferromagnético metálico para  $T < T_C$  e uma fase paramagnética para  $T > T_C$ , sendo o  $T_C = 216$  K, resultado este bem próximo do relatado na literatura [129]. Para determinar  $\Delta S_{iso}$ , por meio da relação de Maxwell, eq.(2.33), é necessário, primeiramente, compreender como a magnetização evolui com o aumento da temperatura. Com esse objetivo, calculou-se  $m_S$  para uma faixa de temperatura de 2–300 K quando o sistema está submetido a um campo magnético  $H = 0.5$  T, considerando, como no caso do  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ ,  $S_1 = 2$ ,  $S_2 = 3/2$  e o parâmetro de acoplamento de dupla troca como sendo  $\eta_{DE} = 1.5$ . O resultado é mostrado na Figura 4.35.

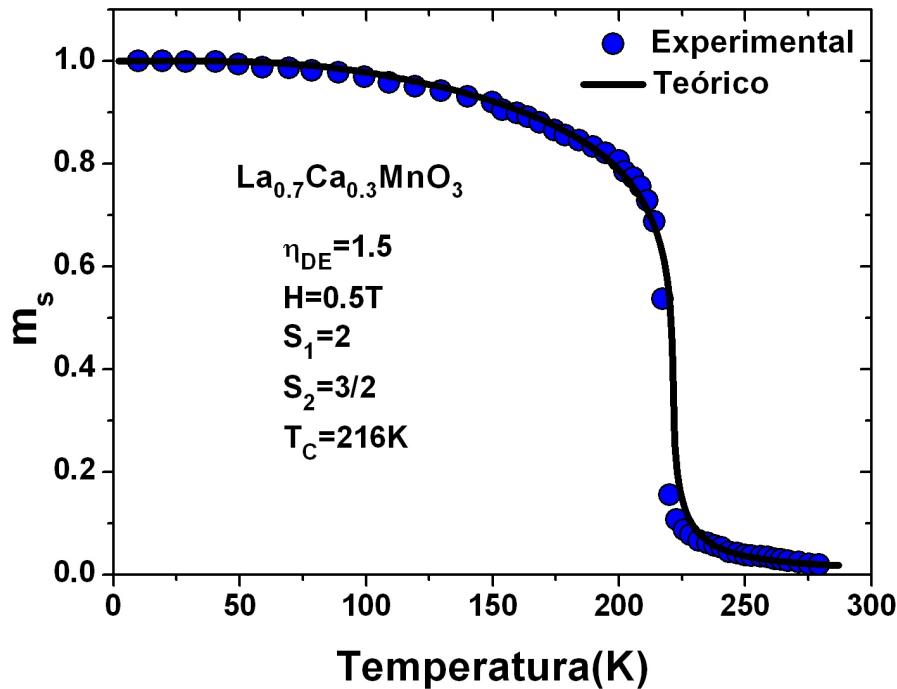


Figura 4.35: Cálculo da magnetização do composto  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  para o campo magnético,  $H = 0.5$  T. Sendo os dados experimentais obtidos de [130].

Como pode ser verificado na Figura 4.35, o parâmetro de dupla troca,  $\eta_{DE} > 1.0$ , demonstra uma boa descrição dos dados experimentais, indicando assim, que a natureza da transição magnética no composto  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  é de primeira ordem, em concordância com o relatado na literatura [130], a qual constatou a existência de histerese térmica ( $\sim 1$ ) K nas curvas de magnetização. Com os mesmos parâmetros, calculou-se a  $\Delta S_{iso}$  para as variações de campo magnético  $\Delta H = 1.5$  T e  $2.0$  T, e os resultados são mostrados nas Figuras 4.36 e 4.37.

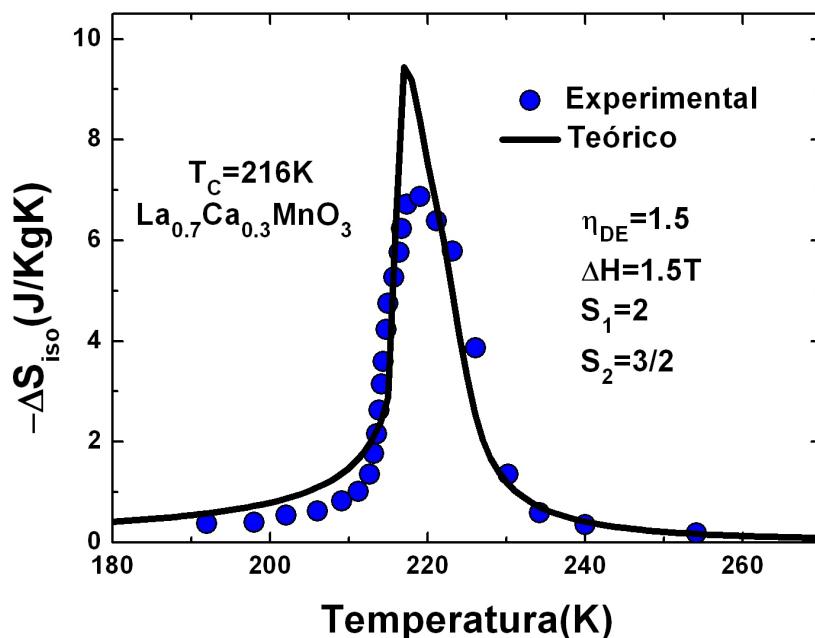


Figura 4.36: Cálculo da variação de entropia magnética do composto  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  para uma variação de campo magnético,  $\Delta H = 1.5$  T. Sendo os dados experimentais obtidos de [130].

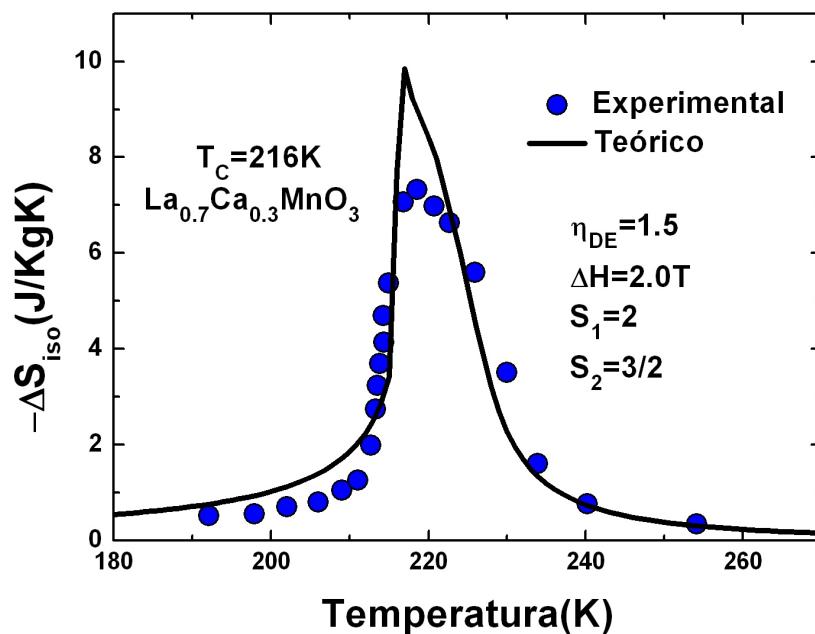


Figura 4.37: Cálculo da variação de entropia magnética do composto  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  para uma variação de campo magnético,  $\Delta H = 2.0$  T. Sendo os dados experimentais obtidos de [130].

Como pode ser constatado, os cálculos teóricos se aproximam bem dos dados experimentais [130], nos quais pode-se observar que o aumento do campo magnético implicou em um aumento da variação de entropia em módulo, ou seja,  $|\Delta S_{max}| = 6.9 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$  para  $\Delta H = 1.5 \text{ T}$  e  $|\Delta S_{max}| = 7.3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$  para  $\Delta H = 2.0 \text{ T}$ , comportamento este bem descrito pelos cálculos teóricos. Estes valores se apresentam superiores ao do  $Gd$  como relatado na

literatura [4, 131], resultado este atribuído a intensa mudança na magnetização próximo a  $T_C$  [89, 121, 132].

As mudanças intensas nas curvas de magnetização, próximo a  $T_C$ , são associadas ao forte acoplamento spin-rede no processo de ordenamento magnético [133, 134], pois a distância média entre os íons  $\langle Mn - O \rangle$ , assim como o ângulo de ligação  $\langle Mn - O - Mn \rangle$ , favorecem a mobilidade do elétron  $e_g$ , ou seja, o ordenamento dos spins no modelo de dupla troca de Zener. Como indicado anteriormente, as mudanças abruptas nos parâmetros de rede implicam em uma redução brusca na magnetização e, consequentemente, por meio de  $(\partial m_S / \partial T)$  na relação de Maxwell eq.(2.33), a observação de grandes variações na entropia magnética do sistema próximo à temperatura de transição.

No entanto, esses não são os únicos efeitos que podem contribuir com mudanças no ordenamento magnético ou na natureza da transição, como será observado na secção seguinte.

#### 4.4.3 Descrição Teórica do Efeito Magnetocalórico no $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$

Como evidenciado anteriormente, vide subsecção 4.4.2, o  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  exibe um efeito magnetocalórico (EMC) muito intenso, quando comparado com outras manganiotas, porém este efeito se dá em temperaturas inferiores à ambiente, impossibilitando assim a aplicabilidade deste composto no processo de refrigeração magnética doméstica. Em detrimento disto, tem-se proposto a substituição do  $Ca^{2+}$  por pequenas quantidades de  $Sr^{2+}$ , tendo em vista que o composto  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  apresenta o EMC em torno de 370 K, ou seja, acima da temperatura ambiente [135]. O composto, em específico  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  – ( $La, Sr$ ), apresenta um ordenamento ferromagnético metálico para  $T < T_C$  e paramagnético para  $T > T_C$ , similarmente ao  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ , porém a natureza da transição magnética é definida na literatura como sendo contínua [136, 137], ou seja de segunda ordem. Outra diferença entre ambos, refere-se a estrutura cristalina, pois o  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  apresenta a temperatura ambiente, uma estrutura ortorrômbica para  $x < 0.175$  e romboédrica para  $x \geq 0.175$  [138].

Estas diferenças despertaram grande interesse do mundo científico, fazendo com que vários trabalhos tenham sido desenvolvidos sobre o composto  $La_{1-y}(Ca_{1-x}Sr_x)_yMnO_3$  [91, 139, 140], visando entender como as propriedades magnéticas, magnetocalóricas e estruturais evoluem com a inserção do íon divalente de  $Sr$  no sítio do  $Ca$ . Um dos trabalhos que vale destacar, é o desenvolvido por um grupo de físicos da Universidade

de Santiago de Compostela, na Espanha, os quais publicaram vários trabalhos [96, 99, 100, 141] sobre o composto  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ , com o âmbito de compreender as características físicas e estruturais presentes nessa dopagem. Motivados por isso, decidimos aplicar o modelo de Kubo e Ohata estendido, na subseção 4.4.1, para ratificar afirmações, do ponto de vista teórico, presentes nesses trabalhos, assim como contribuir com uma melhor compreensão dos fenômenos físicos envolvidos. Para isso calculou-se a variação de entropia magnética ( $\Delta S_{iso}$ ), por meio da relação de Maxwell eq.(2.33), do composto  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ , para diferentes concentrações de Sr,  $x = 0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.50, 0.75$  e  $1$ , sob uma variação de campo magnético,  $\Delta H = 1.0$  T, conforme Figura 4.38.

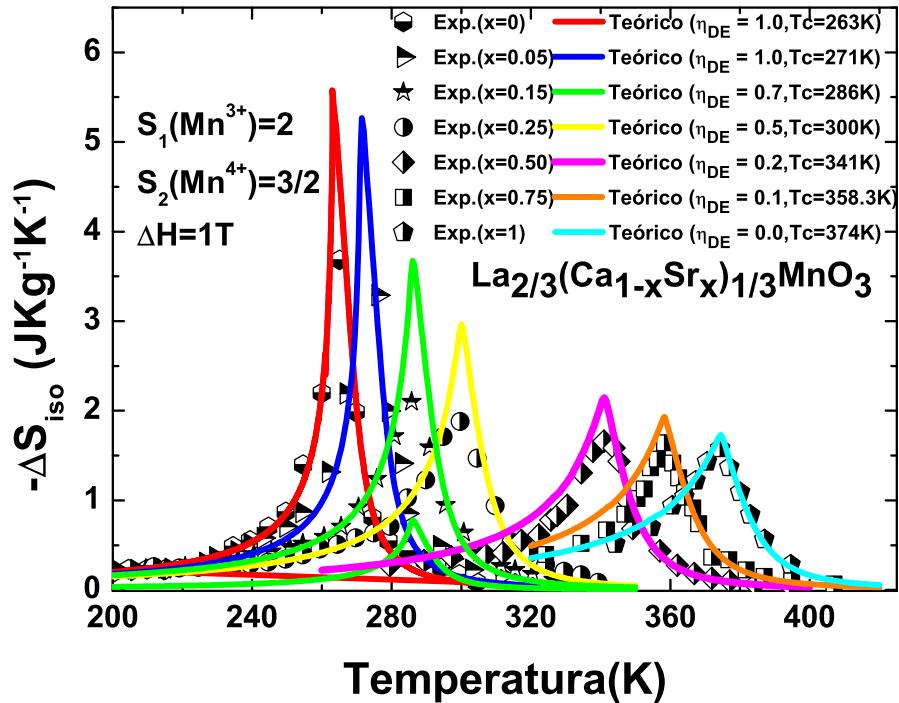


Figura 4.38: Gráfico da variação de entropia magnética do composto  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$  para diferentes concentrações de Sr, sob uma variação de campo magnético,  $\Delta H = 1.0$  T. Sendo os dados experimentais obtidos de [99].

Como pode ser observado no gráfico de  $\Delta S_{iso}$  em função da temperatura, Figura 4.38, o aumento da concentração do íon divalente  $Sr^{2+}$  implicou em uma redução da intensidade do EMC, um deslocamento da temperatura de transição,  $T_C$ , para a região de alta temperatura,  $263\text{ K} \rightarrow 374\text{ K}$ , e a redução do parâmetro de dupla troca,  $\eta_{DE}$ , que caracteriza a intensidade do acoplamento spin-rede, definindo assim a natureza da transição magnética. Nesse caso constatou-se que para  $x = 0$  e  $0.05$  tem-se  $\eta_{DE} \geq 1$ , indicando uma transição

abrupta na magnetização, no entanto, para  $x = 0.15, 0.25, 0.50, 0.75$  e  $1$  tem-se  $\eta_{DE} < 1$  correspondendo a uma transição contínua, como descrito na literatura [98, 100].

A origem dessa mudança na natureza da transição magnética com a inserção de *Sr* pode ser melhor compreendida analisando a Figura 4.39, a qual apresenta a dependência do parâmetro  $\eta_{DE}$  com a temperatura de Curie,  $T_C$ , para as diferentes concentrações de *Sr*. Como evidenciado, o parâmetro de acoplamento spin-rede,  $\eta_{DE}$ , é reduzido à medida que acrecenta-se estrôncio no composto, ou seja, os efeitos da rede são minimizados, resultado este coerente com o proposto na literatura [100]. Isto é a existência de um fator de tolerância crítico acima do qual os efeitos da rede são negligenciáveis. Isto implica a mudança de simetria do cristal, que no caso em análise, para  $x < 0.05$  é ortorrômbica, enquanto que para  $x > 0.05$  tem-se a simetria romboédrica, resultado este que justifica a redução abrupta na intensidade de  $\Delta S_{iso}$ , Figura 4.38.

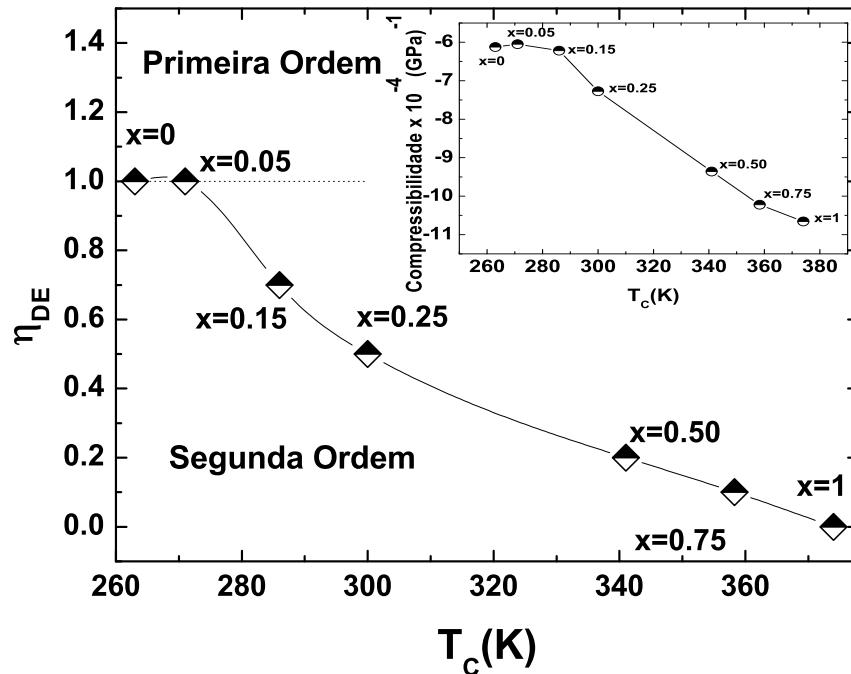


Figura 4.39: Gráfico do parâmetro  $\eta_{DE}$  em função de  $T_C$  para cada concentração de *Sr*. O anexo apresenta a evolução da compressibilidade em função de  $T_C$  para diferentes concentrações de *Sr*.

No entanto, como pode ser observado na Figura 4.39, a dependência do parâmetro  $\eta_{DE}$  com a temperatura de transição,  $T_C$ , pode não ser linear como previsto na literatura [27]. Para compreender a origem da não linearidade do  $\eta_{DE}$ , basta verificar os termos que o constituem. Na eq.(4.30) pode-se constatar que a única grandeza variável é a compressibilidade isotérmica ( $\kappa$ ), que depende das mudanças estruturais, comportamento este

dinamicamente presente com a inserção de  $Sr$  no composto  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ . Visando esclarecer esta questão, decidiu-se determinar a evolução de  $\kappa$  em função de  $T_C$  para as diferentes concentrações de estrôncio. Para isso utilizou-se os dados experimentais [100] do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha_L(T)$ ) em função da temperatura para as concentrações  $x = 0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.50, 0.75$  e  $1$ , conforme Figura 4.40.

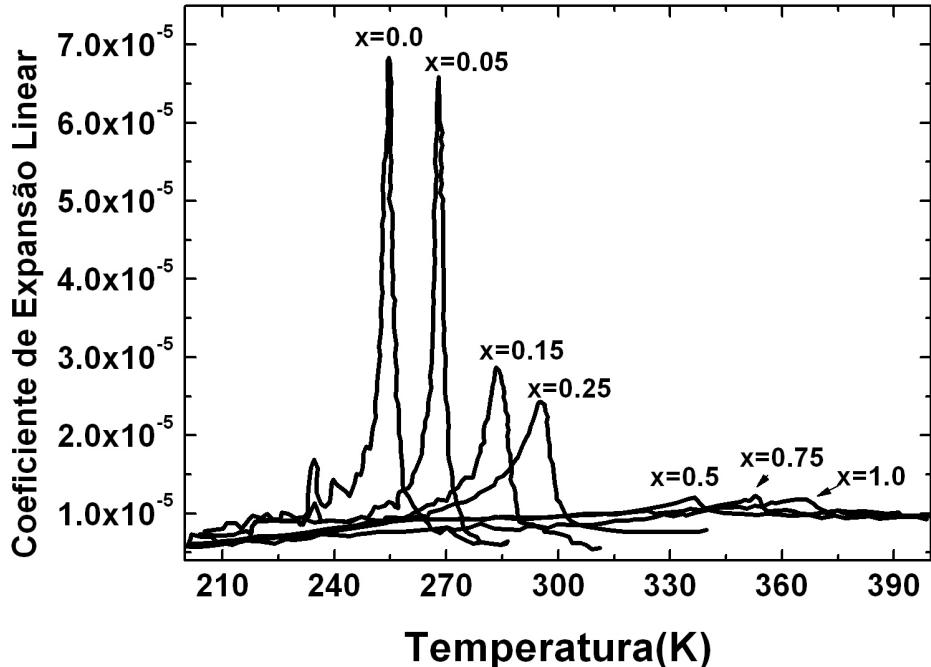


Figura 4.40: Gráfico do coeficiente de expansão linear em função da temperatura para as diferentes concentrações de  $Sr$  no  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$  [100].

A compressibilidade pode ser determinada por meio da expansão térmica linear  $\Delta L/L$ , ou seja [142]:

$$\kappa = \frac{3(1 - 2\nu)}{P} \frac{\Delta L}{L}, \quad (4.44)$$

onde  $P$  é a pressão ambiente, considerada constante,  $\nu$  o coeficiente de Poisson, que no caso de materiais estáveis, isotrópicos e linearmente elásticos, apresenta um valor na faixa  $-1.0 < \nu < 0.5$  [143]. No caso das manganitas de Lantâno, a literatura reporta um valor de  $\nu \approx 0.33$  [144], sendo este utilizado de forma aproximada para prever a dependência de  $\kappa$  com  $T_C$  para as diferentes concentrações.  $\Delta L/L$  é a expansão térmica linear sendo definida como:

$$\frac{\Delta L}{L} = \exp \left( \int_{T_i}^{T_f} \alpha_L(T) dT \right) - 1. \quad (4.45)$$

A aplicação da eq.(4.45) nos dados experimentais da Figura 4.40, resultou no gráfico da compressibilidade em função da temperatura  $T_C$  para diferentes concentrações de  $Sr$ , no anexo da Figura 4.39, indicando assim que o acréscimo de estrôncio implica em uma

redução na compressibilidade e, consequentemente, no parâmetro de acoplamento  $\eta_{DE}$ . Isto demonstra a forte redução dos efeitos da rede com a mudança de simetria.

Outro ponto a ser analisado, é o evidente aumento da temperatura de Curie,  $T_C$ , com a inserção de  $Sr$ , deslocando  $T_C = 263$  K para  $T_C = 374$  K correspondente a  $x = 1$ . Este aumento é atribuído à mudança na largura da banda de condução, que é definida, na literatura [113], em termos do ângulo de ligação  $Mn - O - Mn$  e do comprimento da ligação  $Mn - O$ , o qual quantifica o grau de superposição dos orbitais  $3d$  do íon metálico e  $2p$  do oxigênio, tem-se:

$$\Delta\gamma_S \propto \frac{\cos\theta}{d_{Mn-O}^{3.5}}, \quad (4.46)$$

onde  $\theta = (1/2)(\pi - \langle Mn - O - Mn \rangle)$ , que representa o ângulo entre os spins localizados no nível  $t_{2g}$  dos íons ( $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ ) e  $d_{Mn-O}$  é a distância entre os íons  $Mn - O$ . No caso em análise, como descrito na literatura [113], as manganitas sofrem pequenas distorções estruturais, ou seja,  $\cos\theta \approx 1$ , indicando assim, que as mudanças na largura da banda são associadas as mudanças nas distâncias interatômicas, de modo que, ao introduzir  $Sr$  no sistema, aumenta-se o raio iônico do sítio “A” reduzindo  $d_{Mn-O}$  e, consequentemente, aumentando a largura da banda, conforme eq.(4.46). Para compreender a dinâmica apresentada na eq.(4.46), consideremos o caso mais simples do composto  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  ( $T_C=263$  K) para  $x = 0$ , para o qual calculamos, por meio das equações (4.34) e (4.36), a deformação e a largura da banda, respectivamente, na ausência de campo magnético e de pressão externa, os resultados são mostrados na Figura 4.41.

Na Figura 4.41 observamos a evolução da deformação ( $\beta\omega$ ) e da largura da banda de condução ( $\Delta\gamma_S$ ) em função do aumento da energia térmica. Como pode ser constatado, à medida que a temperatura aumenta, os íons de  $Mn - O$  tendem a se distanciar, como previsto na literatura [113], reduzindo assim, a largura da banda de condução, eq.(4.46), o que implica em um decréscimo na mobilidade do elétron  $e_g$ , ou seja, uma redução na energia de dupla troca, como pode ser evidenciado na Figura 4.42, a qual apresenta o cálculo da energia de dupla troca, por meio da eq(4.23), com o aumento da energia térmica para o composto  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  ( $T_C=263$  K) na ausência de campo magnético e pressão externa. Com isto, pode-se concluir que a transição entre ordem(FM) e desordem(PM) é definida pela energia de dupla troca.

Agora consideremos a relação entre a largura da banda de condução e a energia de dupla troca com a substituição de  $Ca$  por  $Sr$ . A conectividade entre ambas, pode ser melhor compreendido por meio do modelo de Kubo e Ohata extendido por Novák, vide subsecção 4.4.1. Para isso estabelecemos uma temperatura de referência  $T^* = 215$  K e

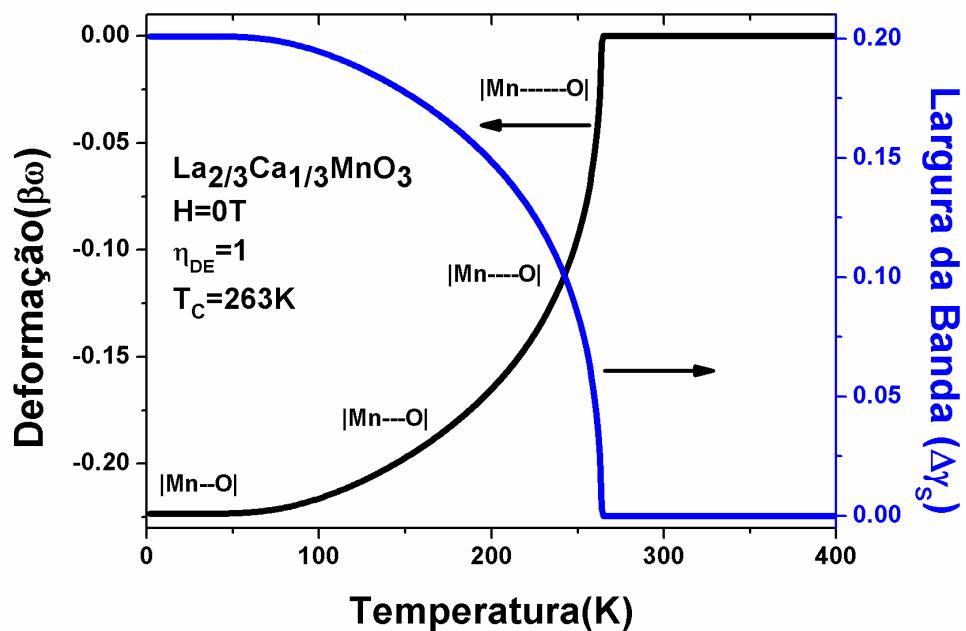


Figura 4.41: Gráfico da deformação e da largura da banda para o composto  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  ( $T_c=263\text{ K}$ ) na ausência de campo magnético e pressão externa.

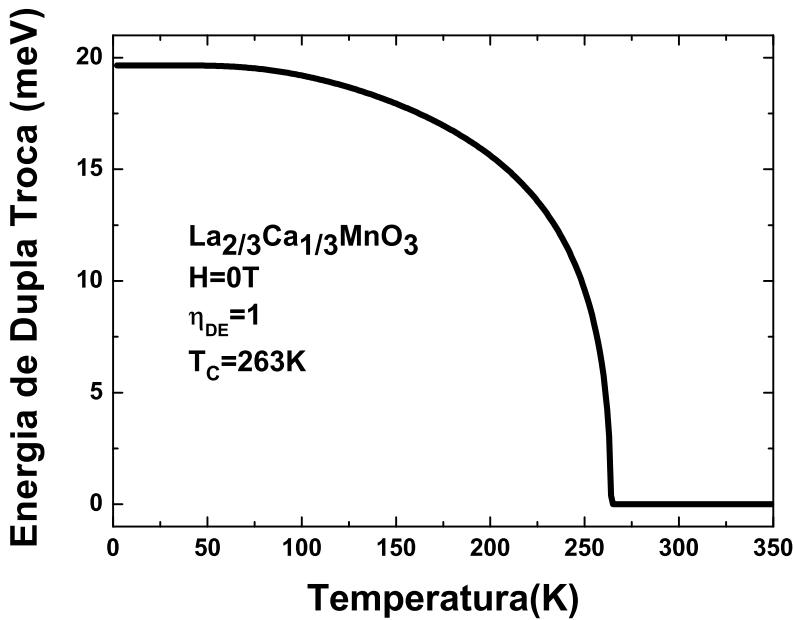


Figura 4.42: Gráfico da energia de dupla troca para o composto  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  ( $T_c=263\text{ K}$ ) na ausência de campo magnético e pressão externa.

calculamos por meio das equações (4.23) e (4.36) a energia de dupla troca e a largura da banda, respectivamente, em função da concentração de estrôncio.

A Figura 4.43 apresenta o gráfico da largura da banda ( $\Delta\gamma_s$ ) e da energia de dupla troca em função das concentrações de Sr,  $x = 0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.50, 0.75$  e  $1$ . Como

pode ser notado, a inserção de estrôncio aumenta a largura da banda de condução, possibilitando assim, o crescente aumento na mobilidade do elétron de condução,  $e_g$ . Esse aumento na mobilidade resulta em um aumento na energia de dupla troca, implicando assim em um deslocamento na temperatura de transição  $T_C$ , como observado na Figura 4.38, tendo em vista que a energia de dupla troca é diretamente proporcional a  $T_C$  por meio da eq.(4.21).

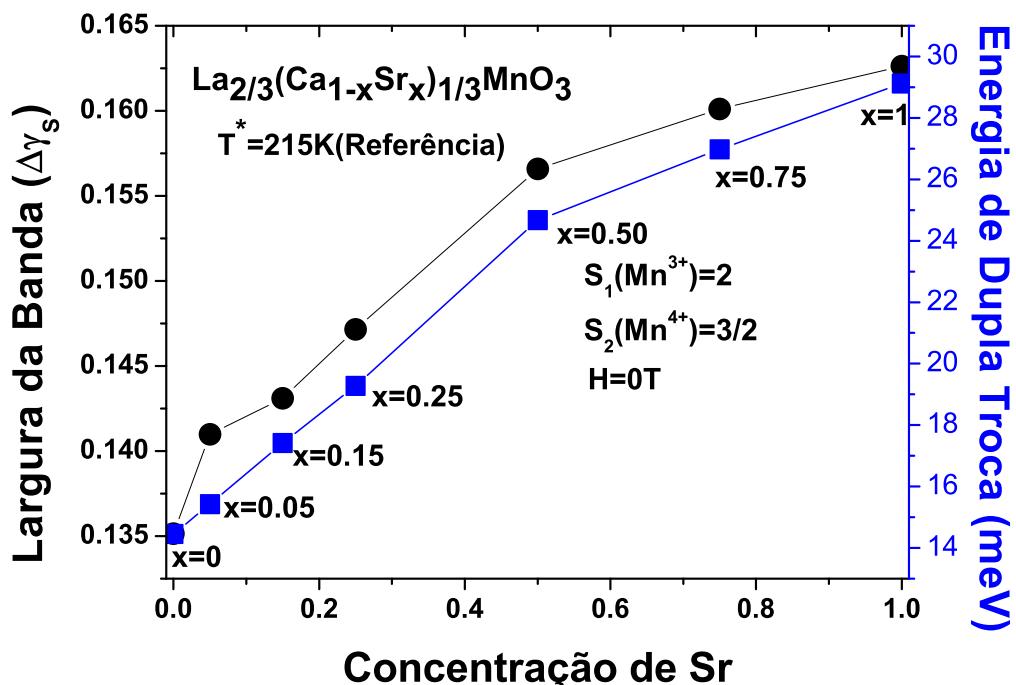


Figura 4.43: Gráfico da largura da banda e da energia de dupla troca em função da concentração de  $\text{Sr}$ , na ausência de campo magnético.

Com estes resultados pode-se compreender melhor as propriedades físicas presentes nas manganitas de Lantânia dopadas, demonstrando assim, que o modelo de Kubo e Ohata extendido por Novák para descrever o acoplamento magnetoelástico dos óxidos de manganês ferromagnéticos é uma boa alternativa. Na próxima subsecção 4.4.4 apresentaremos algumas previsões, no que concerne a ação da pressão externa nas propriedades físicas desses óxidos de manganês.

#### 4.4.4 O efeito da pressão nas propriedades magnetotérmicas do $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

Como temos constatado até este ponto, o composto  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  apresenta um forte acoplamento magnetoelástico [98], indicando assim que as propriedades magnéticas

são sensíveis a mudanças estruturais, como pode ser exemplificado pela pressão química. De fato, a substituição de um íon menor,  $Ca^{2+}$ , por um íon maior,  $Sr^{2+}$ , implica no deslocamento da temperatura de transição magnética,  $T_C$ , para a região de altas temperaturas [96, 100]. Mas como será que este sistema se comporta em presença de pressão externa?

Vários estudos foram realizados [145, 146, 147] com o objetivo de compreender como a pressão externa influencia nas propriedades elétricas, como resistividade e magnetoresistência das manganitas. No entanto, ainda são poucos os trabalhos experimentais que caracterizam as propriedades magnéticas, magnetocalóricas e barocalóricas sob a ação do agente externo pressão nas manganitas de lantâno [148, 149], principalmente no âmbito teórico. Deste modo decidimos realizar algumas previsões visando demonstrar a coerência nas descrições teóricas proposta pelo modelo magnetoelástico estendido neste trabalho (vide subseção 4.4.1) para o composto  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ , o qual é considerado como candidato potencial à refrigeração barocalórica próximo à temperatura ambiente [150].

Para isso utilizamos os dados teóricos usados nos ajuste da curva de variação de entropia magnética,  $\Delta S_{iso}$ , do  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$  para  $x = 0$  e calculamos curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes pressões,  $P = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$  kbar, sob campo magnético fixo,  $H = 1.0$  T, sendo o parâmetro de dupla troca  $\eta_{DE} = 1.0$  como pode ser observado na Figura 4.44.

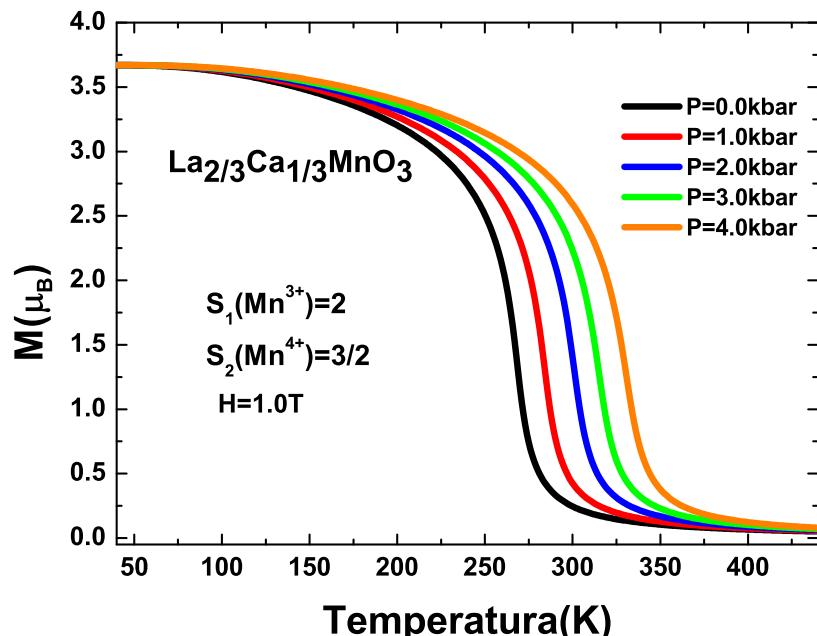


Figura 4.44: Cálculo da magnetização do  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  em função da temperatura para diferentes pressões,  $P = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$  kbar, mantendo campo magnético fixo.

Como pode ser verificado na Figura 4.44, o  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  apresenta um ordenamento ferromagnético para  $T < T_C$  e paramagnético para  $T > T_C$ , sendo o  $T_C$  deslocado para a região de temperatura ambiente quando submetido a  $P > 1.0$  kbar. Este resultado é coerente com a literatura [151], sendo este comportamento atribuído ao fato da pressão reduzir o comprimento da ligação  $Mn-O$  e aumentar o ângulo de ligação  $\langle Mn-O-Mn \rangle$ , contribuindo assim para o aumento da mobilidade do elétron  $e_g$  [152] e fortalecendo o ordenamento ferromagnético, consequentemente, deslocando a temperatura de Curie para a região de altas temperaturas.

A partir das curvas de magnetização, aplicamos a relação de Maxwell, eq.(2.33), obtendo assim a variação de entropia magnética em função da temperatura para diferentes pressões, considerando uma variação de campo magnético,  $\Delta H = 1.0$  T, conforme mostrado na Figura 4.45.

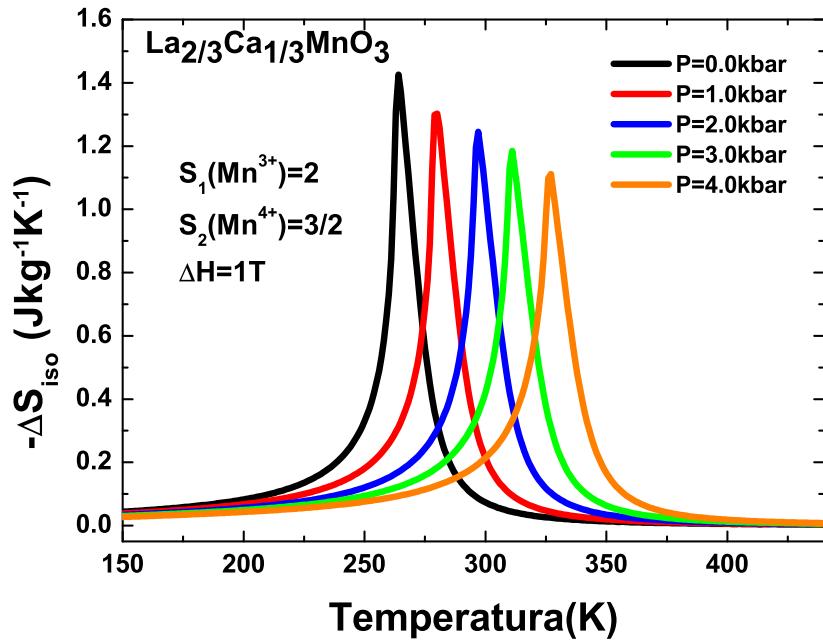


Figura 4.45: Cálculo da variação de entropia magnética do  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  em função da temperatura para diferentes pressões,  $P = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$  kbar, mantendo a variação de campo magnético fixo.

Na Figura 4.45 pode-se observar que o aumento da pressão, além de deslocar o  $T_C$ , apresenta uma redução na intensidade da variação de entropia magnética,  $|\Delta S_{iso}|$ , e um alargamento no pico de  $\Delta S_{iso}$ , indicando assim que a pressão externa pode aumentar a capacidade refrigeradora, efeito este importante para a aplicação na refrigeração magnética [150].

Por fim, calculamos curvas da variação de volume em função da temperatura para diferentes pressões,  $P = 0.0 - 4.0$  kbar, e campos magnéticos,  $H = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$  T, conforme eq.(4.36), e aplicamos a eq.(2.36), obtendo assim a variação de entropia barocalórica em função da temperatura.

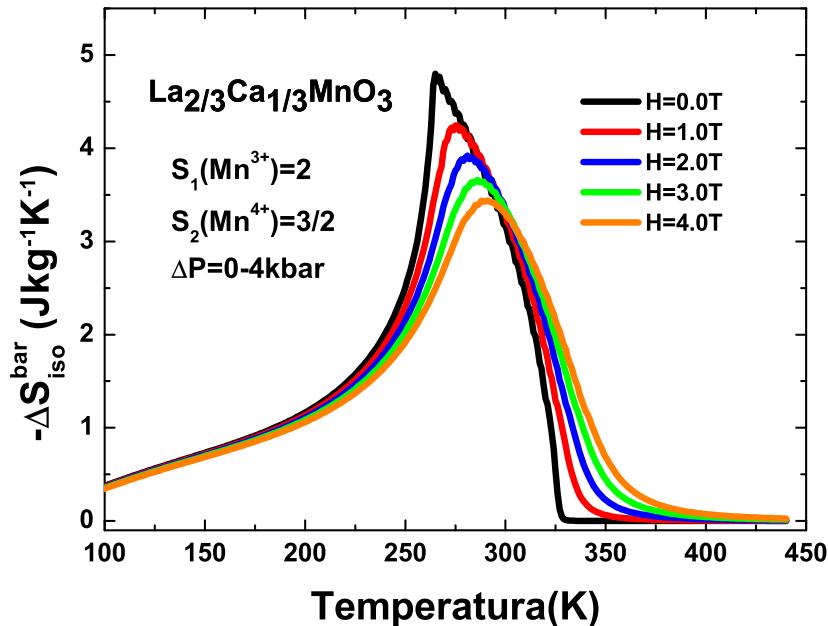


Figura 4.46: Cálculo da variação de entropia barocalórica do  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  em função da temperatura para diferentes campos magnéticos,  $H = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$  T, mantendo a variação de pressão externa,  $\Delta P = 0.0 - 4.0$  kbar.

A Figura 4.46 mostra nossos resultados do efeito barocalórico, para o óxido de manganes  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ . Pode-se evidenciar que mantendo uma variação de pressão externa constante, o aumento do campo magnético reduz a intensidade do potencial barocalórico,  $|\Delta S_{iso}^{bar}|$ , e simultaneamente desloca o  $T_C$  para temperaturas próxima à ambiente, comportamento este relatado na literatura [18] para ligas metálicas. Uma outra constatação é que a intensidade do efeito barocalórico, é maior do que o efeito magneto-calórico, Figura 4.45, indicando assim ser uma boa rota para a refrigeração magnética. Até onde sabemos, não há resultados experimentais do EBC no  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  de maneira que nossos resultados correspondem a previsões a serem testadas.

## 5 Conclusões

Nesta tese apresentamos um estudo das propriedades magnetotérmicas de alguns sistemas magnetoelásticos, tendo como referência compostos baseados em  $Mn$ , os quais são sensíveis à ação do campo magnético e da pressão externa. Usamos uma formulação termodinâmica abrangente para dois tipos de interação de troca em sistemas magnetoelásticos a fim de calcular os EMC e EBC.

No capítulo 3, apresentamos um estudo das propriedades magnetotérmicas do  $MnAs$  e seus parentes. Propomos uma análise a partir da dependência do módulo de volume com a temperatura,  $B(T)$ , e calculamos os potenciais magnetocalóricos e barocalóricos de alguns compostos.

Nesse mesmo capítulo, detalhamos o método de acoplamento magnetoelástico, no qual o termo elástico presente na energia livre de Gibbs é absorvido pelo termo da energia de troca, permitindo assim verificar por meio do modelo da variação do parâmetro de troca,  $\eta(T, H)$ , a contribuição elástica na variação de entropia do sistema. Para esse estudo, considerou-se o módulo de volume dependente da temperatura,  $B(T)$ , para o caso Linear e do tipo Wachtmann exponencial. Em ambos os casos, verificamos a presença de uma contribuição adicional positiva,  $\Delta S_{add}$ , na variação de entropia do sistema (com  $\Delta S_{conv}$  negativa), associado a  $\eta(T, H)$  via  $B(T)$ . Isto indica que a dependência do módulo de volume com a temperatura resultou em uma variação na entropia do sistema, como consequência da redução da interação de troca, o que implica num descréscimo na magnetização, a qual é utilizada para determinar a variação de entropia pela relação de Maxwell. Estas implicações foram melhor visualizadas ao comparar curvas da variação de entropia total,  $\Delta S_{Maxwell}$ , obtida pela relação de Maxwell, com curvas da variação de entropia convencional,  $\Delta S_{conv}$ , associada a configuração dos spins, verificando assim que o  $|\Delta S_{conv}| > |\Delta S_{Maxwell}|$ , de modo que a diferença,  $-(\Delta S_{Maxwell} - \Delta S_{conv})$ , coincide com a contribuição adicional,  $\Delta S_{add}$ , obtida pelas equações, (3.28) e (3.29), indicando assim que  $\Delta S_{Maxwell} = \Delta S_{conv} + \Delta S_{add}$ .

Em seguida, analisamos os efeitos da pressão sobre as propriedades magnéticas, magnetocalóricas e barocalóricas considerando ambos os casos Linear (caso-L) e do tipo Wachtman (caso-W). Verificou-se que o aumento da pressão desloca  $T_C$  para a região de baixas temperaturas de forma linear induzindo uma mudança na natureza da transição magnética, de segunda ordem para primeira ordem, comportamento usual na presença de termos biquadráticos na energia livre. Neste caso observou-se que o aumento da pressão, além de deslocar  $T_C$  para a região de baixas temperaturas, aumentou a intensidade do EMC e em contropartida reduziu o intervalo de temperatura em que o efeito ocorria, mantendo assim a área magnetocalórica essencialmente constante com o aumento da pressão. Estes comportamentos são atribuídos à redução das distâncias interatômicas com a elevação da pressão externa, resultando em variação da interação de troca, o que ocasiona uma redução de  $T_C$ , ou seja, uma variação no ordenamento magnético, o qual é comprovado ao constatar a intensificação do EMC com a aplicação de pressão. Os valores suficientemente intensos da pressão induzem uma transformação estrutural, provocando assim uma mudança abrupta no ordenamento magnético do sistema, o que justificaria a alteração na natureza da transição magnética.

No que concerne às propriedades barocalóricas, verificou-se que o aumento da pressão implicou em uma redução no volume, a baixa temperatura, de aproximadamente 1.5% mantendo o comportamento linearmente decrescente de  $T_C$ . O potencial barocalórico,  $\Delta S_{iso}^{bar}$ , apresentou o EBC inverso, ou seja,  $\Delta S_{iso}^{bar} > 0$ , sendo caracterizado por uma redução em sua intensidade e o deslocamento de  $T_C$ , para a região de alta temperatura, com o aumento do campo magnético ( $H$ ) para ambos os casos-L e -W. Isto deve-se ao aumento da interação de troca com o aumento do campo magnético resultando no deslocamento crescente de  $T_C$  e a, consequente, redução do EBC inverso. Embora se tenha observado uma redução no EBC com o campo magnético, a área barocalórica se manteve essencialmente constante para o caso-L e -W. Evidenciou-se, também, que na mesma faixa de campo magnético e pressão, o EBC apresenta intensidades maiores em uma larga faixa de temperaturas quando comparado ao EMC. Por fim, constatou-se que a aplicação simultânea do campo magnético e da pressão externa, surge como uma alternativa para potencializar a capacidade refrigeradora.

No capítulo 4, apresentamos um estudo sobre as propriedades magnetotérmicas das manganitas de lantânio, do tipo  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  e  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ , descrevendo suscintamente o estado da arte através de trabalhos experimentais e teóricos.

Nesse mesmo capítulo, apresentamos um resumo descritivo do modelo de Kubo e

Ohata e suas extenções para sistemas com acoplamento magnetoelástico, proposto por Novák, na ausência de campo magnético externo. Visando descrever o EMC e EBC, realizamos uma extensão desse modelo, incluindo na energia livre de Gibbs o termo da energia Zeeman e o termo da pressão, juntamente com a dedução das grandezas termodinâmicas que permitem calcular os potenciais magnetotérmicos.

Aplicamos nossos resultados para estudar o EMC do composto  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  para diferentes campos magnéticos,  $H = 0.5, 1.0, 2.0$  e  $4.0$  T, o qual apresenta um  $T_C = 234$  K. Constatou-se que o parâmetro de acoplamento magnetoelástico que melhor descreve as propriedades magnéticas e elásticas nesse composto é  $\eta_{DE} = 1.5$ , indicando assim que a natureza da transição magnética é de primeira ordem, resultado este coerente com as abordagens presentes na literatura [105]. Para o caso do composto  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ , o qual é caracterizado por um  $T_C = 216$  K, evidenciou-se que o parâmetro que melhor descreve o acoplamento magnetoelástico é também  $\eta_{DE} = 1.5$ . Este resultado implica na existência de uma descontinuidade na magnetização em função da temperatura, que foi melhor comprovada, ao tentar descrever o potencial magnetocalórico,  $\Delta S_{iso}$ , desse composto para diferentes variações de campo magnético,  $\Delta H = 1.5$  T e  $2.0$  T.

Também aplicamos o modelo no composto  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$  para diferentes concentrações de  $Sr$ ,  $x = 0.0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.50, 0.75$  e  $1$ , visando descrever a variação de entropia magnética para cada concentração sob  $\Delta H = 1.0$  T. Evidenciou-se que o aumento da concentração de  $Sr$  no sistema, implicou em uma redução do parâmetro de acoplamento magnetoelástico,  $\eta_{DE}$ , indicando assim que os efeitos da rede são reduzidos, como pode ser observado no anexo da Figura 4.39. Isto é coerente com a mudança de simetria do cristal, transitando de ortorrômbica ( $x < 0.05$ ) para romboédrica ( $x > 0.05$ ), como relatado na literatura [100]. Outra constatação é que a inserção do  $Sr$  resultou em um aumento da temperatura de Curie, resultado este atribuído ao fato da substituição do íon de  $Ca$  por  $Sr$ , provocar uma redução das distâncias entre os íons  $Mn - O$ . Isto é coerente com um aumento da superposição entre os orbitais  $3d$  e  $2p$  e um aumento na largura da banda de condução, possibilitando assim, melhorar a mobilidade do elétron  $e_g$  e, consequentemente, aumentar a energia de dupla troca que é diretamente proporcional a  $T_C$ .

Também, usamos a extensão do modelo de Kubo e Ohata para exemplificar como as propriedades magnetotérmicas do  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$  para  $x = 0$  variam com a pressão externa. Para isto, calculamos curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes pressões, mantendo o campo magnético fixo, e verificamos que o

acrúscimo de pressão resulta em um deslocamento de  $T_C$  para a região de altas temperaturas, comportamento este atribuído ao aumento da interação de dupla troca devido a redução do comprimento da ligação  $Mn-O$  e o aumento do ângulo  $\langle Mn-O-Mn \rangle$ . Com as curvas de magnetização, calculou-se o efeito magnetocalórico para diferentes pressões,  $P = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$  kbar e verificou-se que a intensidade do pico  $|\Delta S_{iso}|$  é reduzida com o acréscimo de pressão. Finalmente, calculamos curvas de volume em função da temperatura para diferentes campos magnéticos e pressões, visando prevêr o efeito barocalórico no composto. Constatou-se que o aumento do campo magnético reduz o efeito, porém desloca o  $T_C$  para temperaturas próximas à ambiente.

## 6 Perspectivas

- Nesta tese mostramos uma origem física para  $\eta(T, H)$ , via  $B(T)$ , complementando assim a proposta sugerida na referência [25] (em que  $\eta(T, H)$  é deduzida fenomenologicamente). Isto tráz a perspectiva de sua utilização em diferentes sistemas magnetoelásticos, tendo por base medidas de constantes elásticas em função de parâmetros externos, assim como a formulação de modelos para relacionar o acoplamento magnético e elástico.
- Dado  $B(T)$ , foram deduzidas expressões para a contribuição adicional,  $\Delta S_{add}(T, H)$ , e validada a relação proposta na referência [32]:  $\Delta S_{Maxwell} = \Delta S_{conv} + \Delta S_{add}$ . Tendo em vista isso, temos como perspectiva validar a relação equivalente relacionada ao efeito barocalórico.
- Dado  $B(T)$ , a perspectiva, nesse caso, é tentar separar as contribuições convencional e adicional dos potenciais magnetotérmicos para o composto  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ , de forma similar ao realizado para o MnAs, por meio das equações (3.25) e (3.26).
- Tendo deduzido a equação de estado,  $M(T, H, P)$ , para os compostos estudados, abre-se a possibilidade de calcular a resistividade elétrica.

## Referências

- [1] V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale e A. Conde, **The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models**, *Annu. Rev. Mater. Res.* **42** (2012) 305.
- [2] W. Dai, E. Gmelin e R. Kremer, **Magnetothermal properties of sintered  $Gd_3Ga_5O_{12}$** , *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21** (1988) 628-635.
- [3] H. Kimura, T. Numazawa, M. Sato, T. Ikeya, T. Fukuda e K. Fujioka, **Single crystals of  $RAIO_3$  (R:Dy, Ho e Er) for use in magnetic refrigeration between 4.2 and 20K**, *J. Mat. Sci.* **32** (1997) 5743-5747.
- [4] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr, **Giant Magnetocaloric Effect in  $Gd_5(Si_2G2_2)$** , *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4494.
- [5] H. Wada, K. Taniguchi e Y. Tanabe, **Extremely Large Magnetic Entropy Change of  $MnAs_{1-x}Sb_x$  near Room Temperature**, *Mater. Trans.* **43** (2002) 73.
- [6] D.T. Morelli, A.M. Mance, J.V. Mantese e A.L. Michel, **Magnetocaloric properties of doped lanthanum manganite films**, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 373.
- [7] T. Strässle, A. Furrer, P. Lacorre, K.A. Müller, **A novel principle for cooling by adiabatic pressure application in rare-earth compounds**, *J. All. Comp.* **303-304** (2000) 228-231.
- [8] M.H. Phan, Seong-Cho Yu, **Review of the magnetocaloric effect in manganite materials**, *J. Magn. Magn. Mat.* **308** (2007) 325-340.
- [9] P. Weiss, **L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique**, *J. Phys. Theor. Appl.* **6** (1907) 661-690.
- [10] L. Mañosa, D. Gonzalez-Alonso, A. Planes, E. Bonnot, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Aksøy, M. Acet, **Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy**, *Nature Materials* **9** (2010) 478.
- [11] E. Bonnot, R. Romero, L. Mañosa, E. Vives, A. Planes, **Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys**, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 155901.
- [12] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol, **Recent developments in magnetocaloric materials**, *Rep. Prog. Phys.* **68** (2005) 1479-1539.
- [13] E. Warburg, **Magnetische Untersuchungen**, *Ann. Phys.* **13** (1881) 141.

- [14] Tishin, A.M. and Spichkin, Y.I, **Series in Condensed Matter Physics: The Magnetocaloric Effect and its Applications**, *Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia*. Londen, (2003). p.14-27.
- [15] K.A. Müller, F. Fauth, S. Fischer, M. Koch, A. Furrer, P. Lacorre, **Cooling by adiabatic pressure application in  $Pr_{1-x}La_xNiO_3$** , *Applied Physics Letters*, **73** (1998) 1056.
- [16] T. Strässle, A. Furrer, P. Lacorre, K.A. Müller, **A novel principle for cooling by adiabatic pressure application in rare-earth compounds**, *J. All. Comp.* **303-304** (2000) 228.
- [17] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, A. Troper, **Magnetocaloric and barocaloric effects: Theoretical description and trends**, *International Journal of Refrigeration*, **37** (2014) 237-248
- [18] N.A. de Oliveira, **Barocaloric effect and the pressure induced solid state refrigerator**, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 053515.
- [19] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, **Theoretical aspects of the magnetocaloric effect**, *Physics Reports* **489** (2010) 89-159.
- [20] A.M. Tishin, **Magnetic therapy of malignant neoplasms by injecting material particles with high magnetocaloric effect and suitable magnetic phase transition temperature**, Patent number: EP1897590-A1, 2008.
- [21] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr, **Heat capacity near first order phase transitions and the magnetocaloric effect: An analysis of the errors, and a case study of  $Gd_5Si_2Ge_2$  and Dy**, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 6315.
- [22] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, **Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperatures applications**, *Nature* **415** (2002) 150-152.
- [23] H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, Y. Akishige, **Giant magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$  in the vicinity of first-order magnetic transition**, *Phys. B* **328** (2003) 114-116.
- [24] T. Samanta, I. Dubenko, A. Quetz, S. Stadler and N. Ali, **Giant magnetocaloric effect near room temperature in  $Mn_{1-x}Cu_xCoGe$** , *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 242405.
- [25] E.J.R. Plaza, J.C.P. Campoy, **Magnetocaloric effect: Overcoming the magnetic limit**, *J.Magn.Magn.Mater.* **321** (2009) 446-449.
- [26] P.J. von Ranke, S. Gama, A.A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F.C.G. Gandra and N.A. de Oliveira, **Theoretical description of the colossal entropic magnetocaloric effect: Application to MnAs**, *Phys.Rev. B* **73** (2006) 014415.
- [27] C.P. Bean and D.S. Rodbell, **Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation**, *Phys. Rev.* **126** (1962) 104.

- [28] A. Giguérè, M. Földeaki, B.R. Gopal, R. Chahine, T.K. Bose, A. Frydman, J.A. Barclay, **Direct Measurement of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in  $Gd_5Si_2Ge_3$** , *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2262.
- [29] K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky, E. Brück, H.G.M. Duijn, E.M. Levin, **Comment on “Direct Measurement of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in  $Gd_5Si_2Ge_3$ ”**, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 4190.
- [30] J.R. Sun, F.X. Hu, B.G. Shen, **Comment on “Direct Measurement of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in  $Gd_5Si_2Ge_3$ ”**, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 4191.
- [31] G.J. Liu, J.R. Sun, J. Shen, B. Gao, H.W. Zhang, F.X. Hu and B.G. Shen, **Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition**, *Appl.Phys.Lett.* **90** (2007) 032507.
- [32] E.J.R. Plaza and J.C.P. Campoy, **Exchange constant variation effects in magnetocaloric and barocaloric isothermal potentials**, *Phys.Rev.B* **75** (2007) 174419.
- [33] Y.I. Spichkin and A.M. Tishin, **Thermodynamic model of the magnetocaloric effect near the first-order magnetic phase transitions**, *J. Magn. Magn. Mat.* **290** (2005) 700.
- [34] M. Born and K. Huang, **Dynamical Theory of Crystal Lattices**, *Oxford University Press, New York* (1956).
- [35] J.B. Wachtman, Jr., W.E. Tefft, D.G. Lam, Jr., and C.S. Apstein, **Exponential Temperature Dependence of Young’s Modulus for Several Oxides**, *Phys.Rev.* **122** (1961) 1754.
- [36] O.L. Anderson, **Derivation of Wachtman’s Equation for the Temperature Dependence of Elastic Moduli of Oxide Compounds**, *Phys.Rev.* **144** (1966) 553.
- [37] Y.A. Chang, **On the temperature dependence of the bulk modulus and the Anderson-Grüneisen parameter  $\delta$  of oxides compounds**, *J.Phys.Chem.Solids* **28** (1967) 697-701.
- [38] M.L. Nandanpawar and S. Rajagopalan, **Wachtman’s equation and temperature dependence of bulk moduli in solids**, *J.Appl.Phys.* **49** (1978) 3976.
- [39] J. Garai and A. Laugier, **The temperature dependence of the isothermal bulk modulus at 1 bar pressure**, *J.Appl.Phys.* **101** (2007) 023514.
- [40] Tushar C. Pandya, Nilesh A. Thakar and Apoorva D. Bhatt, **Analysis of equations of state and temperature dependence of thermal expansivity and bulk modulus for silicon**, *J.Phys.Confer. Series* **377** (2012) 012097.
- [41] L. Morellon, Z. Arnold, C. Magen, C. Ritter, O. Prokhnenco, Y. Skororokhod, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, and J. Kamarad, **Pressure Enhancement of the Giant Magnetocaloric Effect in  $Tb_5Si_2Ge_2$** , *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 137201.

- [42] Z. Arnold, C. Magen, L. Morellon, P.A. Algarabel, J. Kamarad, M.R. Ibarra, V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner,Jr., **Magnetocaloric effect of  $Er_5Si_4$  under hydrostatic pressure**, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 144430.
- [43] S.E. Muthu, M. Kanagaraj, S. Singh, P.U. Sastry, G. Ravikumar, N.V. Rama Rao, M. Manivel Raja, S. Arumugam, **Hydrostatic pressure effects on martensitic transition, magnetic and magnetocaloric effect in Si doped Ni–Mn–Sn Heusler alloys**, *J. All. Comp.* **584** (2014) 175-179.
- [44] H. Wada and T. Asano, **Effect of heat treatment on giant magnetocaloric properties of  $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$** , *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291** (2005) 703.
- [45] H. Wada and Y. Tanabe, **Giant magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$** , *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3302.
- [46] N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, and J.B. Goodenough, **Effects of Pressure on the Magnetic Properties of MnAs**, *Phys. Rev.* **177** (1969) 942.
- [47] L.R. Edwards and L.C. Bartel, **Effect of Pressure on the Ferromagnetic Transition of  $MnAs_xSb_{1-x}$  Solids Solutions**, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 1054.
- [48] F. Ishikawa, K. Koyama, K. Watanabe, T. Asano, and H. Wada, **First-Order Phase Transition at the Curie Temperature in MnAs and  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$** , *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 084604.
- [49] S. Gama, A.A. Coelho, A. Campos, A.M.G. Carvalho, F.C.G. Gandra, P.J. von Ranke and N.A. de Oliveira, **Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs**, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 237202.
- [50] A. de Campos, D.L. Rocco, A.M.G. Carvalho, L. Caron, A.A. Coelho, S. Gama, L.M. da Silva, F. C.G. Gandra, A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, P.J. von Ranke and N.A. de Oliveira, **Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in  $Mn_{1-x}Fe_xAs$** , *Nature Mater.* **5** (2006) 802.
- [51] D.L. Rocco, A. de Campos, A.M.G. Carvalho, L. Caron, A.A. Coelho, S. Gama, F.C.G. Gandra, A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, P.J. von Ranke and N.A. de Oliveira, **Ambient pressure colossal magnetocaloric effect in  $Mn_{1-x}Cu_xAs$  compounds**, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 242507.
- [52] H. Wada, S. Matsuo and A. Mitsuda, **Pressure dependence of magnetic entropy change and magnetic transition in  $MnAs_{1-x}Sb_x$** , *Phys. Rev. B* **79** (2009) 092407.
- [53] Th. Strässle, A. Furrer, K.A. Müller, **Cooling by adiabatic application of pressure - the barocaloric effect**, *Phys. B* **276-278** (2000) 944-945.
- [54] Th. Strässle, A. Furrer, Ph. Lacorre, K.A. Müller, **A novel principle for cooling by adiabatic pressure application in rare-earth compounds**, *J. All. Comp.* **303-304** (2000) 228-231.
- [55] L.G. de Medeiros Jr., N.A. de Oliveira, A. Troper, **Giant magnetocaloric and barocaloric effect in  $Mn(As_{1-x}Sb_x)$** , *J. All. Comp.* **501** (2010) 177-182.

- [56] L.G. de Medeiros Jr., N.A. de Oliveira, A. Troper, **Magnetocaloric and barocaloric effect in  $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$** , *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 1558-1560.
- [57] N.A. de Oliveira, **Giant magnetocaloric and barocaloric effects in  $R_5Si_2Ge_2 (R = Tb, Gd)$** , *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 033910.
- [58] C. Kittel, **Model of Exchange-Inversion Magnetization**, *Phys. Rev.* **120** (1960) 335.
- [59] J.D. Zou, B.G. Shen and J.R. Sun, **Role of lattice contraction in the magnetocaloric effect in  $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$** , *J.Phys. Condens. Matter* **19** (2007) 196220.
- [60] C. Dong, X. Qi-Min, Z. Ying-Lu, Y. Ben-Hai, W. Chun-Lei, and S. De-Heng, **First-Principles Calculations of Elastic Properties of Cubic  $Ni_2MnGa$** , *Chin. Phys. Lett.* **26** (2009) 016201.
- [61] M. Michelmann, V. Moshnyaga, and K. Samwer, **Colossal magnetoelastic effects at the phase transition of  $(La_{0.6}Pr_{0.4})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$** , *Phys. Rev. B* **85** (2012) 014424.
- [62] V. Chernenko, V. L'vov, E. Cesari, e P. McCormick, **Effect of Magnetic Field on Phase Transformations in  $MnAs$  and  $Ni_2MnGa$  Compounds**, *Mat. Trans. JIM* **8** (2000) 928.
- [63] A.L. Pires, J.H. Belo, A.M.L. Lopes, I.T. Gomes, L. Morellon, C. Magen, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, A.M. Pereira, and J.P. Araujo, **Phase Competitions behind the Giant Magnetic Entropy Variation:  $Gd_5Si_2Ge_2$  and  $Tb_5Si_2Ge_2$  Case Studies**, *Entropy* **16** (2014) 3813-3831.
- [64] T. Goto, M.I. Bartashevich, K. Kondo, K. Terao, H. Yamada, H. Ido, **Magnetic properties of  $MnAs_{0.7}Sb_{0.3}$  under high pressure. Comparison with the magnetic moment calculated for  $MnAs$  with the  $NiAs - type$  structure**, *J. All. Comp.* **325** (2001) 18-23.
- [65] A. Magnus G. Carvalho, A.A. Coelho, S. Gama, P.J. von Ranke, and C.S. Alves, **Isothermal variation of the entropy ( $\Delta S_T$ ) for the compound  $Gd_5Ge_4$  under hydrostatic pressure**, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 063915.
- [66] A. Magnus G. Carvalho, C.S. Alves, C.C. Colucci, M.A. Bolanho, A.A. Coelho, S. Gama, F.C. Nascimento, L.P. Cardoso, **Effect of hydrogen on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of the  $Gd_5Ge_{2.1}Si_{1.9}$  compound**, *J. All. Comp.* **432** (2007) 11-14.
- [67] L. Huang, D.Y. Cong, H.L. Suo and Y.D. Wang, **Giant magnetic refrigeration capacity near room temperature in  $Ni_{40}Co_{10}Mn_{40}Sn_{10}$  multifunctional alloy**, *Appl. Phys. lett.* **104** (2014) 132407.
- [68] R.P. Santana, N.A. de Oliveira e P.J. von Ranke, **Anomalous barocaloric effect in solid magnetic materials**, *J.Phys.:Condens. Matter* **23** (2011) 306003.
- [69] N.A. de Oliveira, **Entropy change upon magnetic field and pressure variations**, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 052501.

- [70] G.H. Jonker e J.H. Van Santen, **Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure**, *Physica* **16** (1950) 337.
- [71] J.H. Van Santen e G.H. Jonker, **Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure**, *Physica* **16** (1950) 599.
- [72] E.O. Wollan e W.C. Koehler, **Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** , *Phys. Rev.* **100** (1955) 545.
- [73] J. Volger, **Further experimental investigation on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure**, *Physica* **20** (1954) 49.
- [74] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz e K. Samwer, **Giant negative magnetoresistance in perovskite like  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$  ferromagnetic films**, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2331.
- [75] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai e Y. Kozono, **Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure**, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 1990.
- [76] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, **Thousandsfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films**, *Science* **264** (1994) 413.
- [77] C. Zener, **Interaction between the d shell in the transition metals**, *Phys. Rev.* **81** (1951) 440.
- [78] C. Zener, **Interaction between the d shell in the transition metals. II-Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure**, *Phys. Rev.* **82** (1951) 403.
- [79] J.B. Goodenough, **Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [ $La, M(II)$ ] $MnO_3$** , *Phys. Rev.* **100** (1955) 564.
- [80] P.W. Anderson e H. Hasegawa, **Considerations on double exchange**, *Phys. Rev.* **100** (1955) 657.
- [81] P.-G. de Gennes, **Effects of double exchange in magnetic crystal**, *Phys. Rev.* **118** (1960) 141.
- [82] K. Kubo e N. Ohata, **A quantum theory of double exchange. I**, *J. Phys. Soc. Japan* **33** (1972) 21.
- [83] A.J. Millis, P.B. Littlewood e B.I. Shraiman, **Double exchange alone does not explain the resistivity of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** , *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 5144.
- [84] A.J. Millis, R. Mueller e B.I. Shraiman, **Fermi-liquid-to-polaron crossover. I. General results**, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 5389.
- [85] A.J. Millis, R. Mueller e B.I. Shraiman, **Fermi-liquid-to-polaron crossover. II. Double exchange and the physics of colossal magnetoresistance**, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 5405.

- [86] A.J. Millis, B.I. Shraiman e R. Mueller, **Dynamic Jhan-Teller effect and colossal magnetoresistance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** , *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 175.
- [87] A.J. Millis, **Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites**, *Nature* **392** (1998) 147.
- [88] R. Kilian e G. Khaliullin, **Orbital dynamics: The origin of the anomalous optical spectra in ferromagnetic manganites**, *Phys. Rev. B* **58** (1998) R11 841.
- [89] Z.B. Guo, Y.W. Du, J.S. Zhu, H. Huang, W.P. Ding, e D. Feng, **Large magnetic entropy change in perovskite - type manganese oxides**, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1142.
- [90] N. Pryds, F. Clemens, M. Menon, P.H. Nielsen, K. Brodersen, R. Bjork, C.R.H. Bahl, K. Engelbrecht, K.N. Nielsen e A. Smith, **A monolithic perovskite structure for use as a magnetic regenerator**, *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2011) 2549.
- [91] A.R. Dinesen, S. Linderoth e S. Morup, **Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in  $La_{0.67}Ca_{0.33-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$  ( $x \in [0 : 0.33]$ )**, *J. Phys. Condens. Matter* **17** (2005) 6257.
- [92] R. Venkatesh, L.T. Kuhn, N. Pryds, C.R.H. Bahl e J. Bohr, **Broadening of the magnetic entropy change in  $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.10}MnO_3$** , *J. Mater. Chem. Phys.* **132** (2012) 192.
- [93] M. Khelifi, M. Bejar, O. EL Sadek, E. Dhahri, M.A. Ahmed e E.K. Hlil, **Structural, magnetic and magnetocaloric properties of the lanthanum deficient in  $La_{0.8}Ca_{0.20-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0 - 0.20$ ) manganites oxides**, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 7410-7415.
- [94] E.L. Hernández-González, S.A. Palomares-Sánchez, J.T. Elizalde Galindo e M. Mirabal-Garcia, **Magnetocaloric effect near room temperature of  $La_{0.67}Ca_{0.33-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0.06, 0.07, 0.08$ ) manganites**, *J. Supercond. Nov. Magn.* **28** (2015) 1635-1638.
- [95] E.L. Hernández-González, B.S. Watts, S.A. Palomares-Sánchez, J.T. Elizalde Galindo e M. Mirabal-Garcia, **Second-order magnetic transition in  $La_{0.67}Ca_{0.33-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$ )**, *J. Supercond. Nov. Magn.* **29** (2016) 2421-2427.
- [96] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez e M.A. López-Quintela, **Change from first-to second-order magnetic phase transition in  $La_{2/3}(Ca, Sr)_{1/3}MnO_3$  perovskites**, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 2998.
- [97] B. K. Banerjee, **On a generalised approach to first and second order magnetic transitions**, *Phys. Lett.* **12** (1964) 16.
- [98] C.A. Ramos, H.R. Salva, R.D. Sanchez, M. Tovar, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, L. Hueso, M. Saint-Paul, P. Lejay e Y. Tokura, **Spontaneous magnetostriction in  $La_{2/3}(Ca, Sr)_{1/3}MnO_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.15, 1$ ) near  $T_C$  and its field dependence**, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** (2001) 582-584.

- [99] J. Mira, J. Rivas, L.E. Hueso, F. Rivadulla e M.A. López-Quintela, **Drop of magnetocaloric effect related to the change from first- to second-order magnetic phase transition  $La_{2/3}(Ca, Sr)_{1/3}MnO_3(x = 0, 0.05, 0.15, 1)$** , *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 8903.
- [100] J. Mira, J. Rivas, L.E. Hueso, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, M.A. Señaris Rodriguez e C.A. Ramos, **Strong reduction of lattice effects in mixed-valence manganites related to crystal symmetry**, *Phys. Rev. B* **65** (2001) 024418.
- [101] O. Pavlukhina, V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy e M. Zagrebin, **Monte Calor stude of the magnetic and magnetocaloric properties of  $La_{1-x}Ca_xMnO_3(x = 0.33 \text{ and } 0.5)$** , *Solid Stat. Phenom.* **190** (2012) 347-350.
- [102] M.A. Hamad, **Theoretical work on magnetocaloric effect in  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$** , *J. Advan. Ceram.* **1** (2012) 290-295.
- [103] J. Makni-Chakronun, H. Omrani, w. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa e A. Cheikhrouhou, **Theoretical investigation of the magnetocaloric effect on stoichiometric and deficient  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  manganite at room temperature**, *J. Supercond. Nov. Magn.* **29** (2016) 1681-1689.
- [104] E.M. Tapia e T. Castán, **Magnetocaloric and barocaloric responses in magnetovolumic systems**, *Phys. Rev. B* **91** (2015) 224421.
- [105] P. Novák, M. Marysko, M.M. Savosta e A.N. Ulyanov, **Crossover between the second- and first-order magnetic transition in ferromagnetic manganites**, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 6655.
- [106] V.M. Goldschmidt, **Die gesetze der krystallochemie**, *Die Naturwissenschaften* **21** (1926) 477-485.
- [107] R.D. Shannon, **Revised effective ionic-radius and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides**, *Acta Crystall. Section A* **32** (1976) 751-767.
- [108] C. Sun e U. Stimming, **Recent anode advances in solid oxide fuel cells** **171** (2007) 247-260.
- [109] T. Manabe, T. Fujimoto, I. Yamaguchi, W. Kondo, I. Kojima, S. Mizuta e T. Kumagai, **Effects of substrate materials and annealing temperature on crystal structure and epitaxy of  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  films via dipping-pyrolysis**, *Thin Solid Films* **323** (1998) 99-104.
- [110] Souza Reis J., M., **Não-extensividade magnética em manganitas**, *Tese de Doutorado- Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro* (2003).
- [111] Y. Tokura e Y. Tomioka, **Colossal magnetoresistive manganites**, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 1-23.
- [112] H.A. Jahn e E. Teller, **Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy**, *Proc. Roy. Soc. London A* **161** (1937) 220.

- [113] P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S.W. Cheong, J.D. Jorgense e D.N. Argyriou, **Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite  $A_{1-x}A'_xMnO_3(x = 0.25, 0.30)$** , *Phys. Rev. B* **56** (1997) 8265-8276.
- [114] Turcaud, J.M., **Magnetocaloric effect and thermal transport management in lanthanum manganites**, *Tese de Doutorado- Imperial College London, London-United Kingdom* (2015).
- [115] Guimarães, A.P., **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**, *1<sup>a</sup> Edição-Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo* (2009).
- [116] L.K. Leung, A.H. Morrish e C.W. Searle, **Studies of the ionic ferromagnet  $(LaPb)MnO_3$ . II. Static magnetization properties from 0 to 800K**, *Canad. J. Phys.* **47** (1969) 2697.
- [117] J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, Q. Huang, A. Santoro, J-L. Peng e Z.Y. Li, **Unconventional ferromagnetic transition in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** , *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 4046.
- [118] H.Y. Hwang, S-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio e B. Batlogg, **Lattice effects on the magnetoresistance in Doped  $LaMnO_3$** , *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 914.
- [119] H.B. Callen e S. Shtrikman, **A probability density common to molecular field and collective excitation theories of ferromagnetism**, *Solid State Commun.* **3** (1965) 5.
- [120] M.H. Phan, V.T. Pham, S.C. Yu, J.R. Rhee e N.H. Hur, **Large magnetic entropy change in a  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$  single crystal**, *J. Magn. Magn. Mat.* **272-276** (2004) 2337.
- [121] Y. Sun, X. Xu, Y.H. Zhang, **Large magnetic entropy change in the colossal magnetoresistance material  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$** , *J. Magn. Magn. Mat.* **219** (2000) 183.
- [122] G.C. Lin, Q. Wei, J.X. Zhang, **Direct measurement of the magnetocaloric effect in  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$** , *J. Magn. Magn. Mat.* **300** (2006) 392.
- [123] Q.Y. Xu, K.M. Gu, X.L. Liang, G. Ni, Z.M. Wang, H. Sang e Y.W. Du, **Magnetic entropy change in  $La_{0.54}Ca_{0.32}MnO_{3-\delta}$** , *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 524.
- [124] M.H. Phan, S.C. Yu e N.H. Hur, **Magnetic and magnetocaloric properties of  $(La_{1-x})_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3(x = 0.05, 0.20)$  single crystals**, *J. Magn. Magn. Mat.* **262** (2003) 407.
- [125] M.H. Phan, S.C. Yu, Y.M. Moon e N.H. Hur, **Magnetic characteristics of La-deficient manganate single**, *J. Magn. Magn. Mat.* **272-276** (2004) e503.
- [126] L.E. Hueso, P. Sande, D.R. Miguens, J. Rivas, F. Rivadulla e M.A. Lopez-Quintela, **Tuning of the magnetocaloric effect in  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$  nonaparticles synthesized by sol-gel techniques**, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 524.

- [127] C.H. Booth, F. Bridges, G.H. Kwei, J.M. Lawrence, A.L. Cornelius e J.J. Neumeier, **Direct relationship between magnetism and  $MnO_6$  distortions in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** , *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 853.
- [128] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao e S.W. Cheong, **Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** , *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 3336.
- [129] M.H. Phan, S.C. Yu, N.H. Hur e Y.H. Jeong, **Large magnetocaloric effect in a  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  single crystal**, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 1154.
- [130] A.N. Ulyanov, J.S. Kim, G.M. Shin, Y.M. Kang e S.I. Yoo, **Giant magnetic entropy change in  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  in low magnetic field**, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 123-126.
- [131] S.Y. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky e K.A. Gschneidner,Jr., **Magnetic phase transition and the magnetothermal properties of gadolinium**, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 3478.
- [132] X. Bohigas, J. Tejada, E. del Barco, X.X. Zhang e M. Sales, **Tunable magnetocaloric effect in ceramic perovskites**, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 390.
- [133] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.W. Cheong, P.E. Schiffer e A.P. Ramirez, **Simultaneous structural, magnetic, and eletronic transitions in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  with  $x=0.25$  and  $0.50$** , *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 4488.
- [134] K.H. Kim, J.Y. Gu, H.S. Choi, G.W. Park e T.W. Noh, **Frequency shifts of the internal phonon modes in  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$** , *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 1877.
- [135] A. Rostamnejadi, M. Venkatesan, P. Kameli, H. Salamat e J.M.D. Coey, **Magnetocaloric effect in  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  manganite above room temperature**, *J. Magn. Magn. Mat.* **323** (2011) 2214.
- [136] M.C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo e Y. Tokura, **Magnetism and structural distortion in the  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  metallic ferromagnet**, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 14285.
- [137] S.E. Lofland, V. Ray, P.H. Kim, S.M. Bhagat, M.A. Manheimer e S.D. Tyagi, **Magnetic phase transition in  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ : Microwave absorption studies**, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 2749.
- [138] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido e Y. Tokura, **Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** , *Phys. Rev. B* **53** (1995) 14103.
- [139] Z.B. Guo, W. Yang, Y.T. Shen e Y.W. Du, **Magnetic entropy change in  $La_{0.75}Ca_{0.25-x}Sr_xMnO_3$  perovskites**, *Solid State Commun.* **105** (1998) 89.
- [140] M.H. Phan, S.C. Yu e N.H. Hur, **Excellent magnetocaloric properties of  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3(0.05 \leq x \leq 0.25)$  single crystal**, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 072504.

- [141] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla e M.A.L. Quintela, **Identification of first- and second-order magnetic phase transitions in ferromagnetic perovskites**, *Physica B* **320** (2002) 23-25.
- [142] V. Rajendran, N. Palanivelu, D.K. Modak e B.K. Chaudhuri, **Ultrasonic investigation on ferroelectric  $BaTiO_3$  doped  $80V_2O_5 - 20PbO$  oxide glasses**, *Phys. Stat. Solid. (a)* **180** (2000) 467.
- [143] P.H. Mott e C.M. Rolland, **Limits to Poisson's ratio in isotropic materials**, *Physica B* **80** (2009) 132104.
- [144] D. Böttche e J. Henk, **Magnetic properties of strained  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  perovskites from first principles**, *J. Phys.: Condens. Matter.* **25** (2013) 136005.
- [145] C. Cui e T.A. Tyson, **Pressure effects on charge, spin, and metal-insulator transition in the narrow bandwidth manganite  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$** , *Phys. Rev. B* **70** (2004) 094409.
- [146] K. Khazeni, Y.X. Jia, L. Lu, V.H. Crespi, M.L. Cohen e A. Zettl, **Effect pressure on the magnetoresistance of single crystal  $Nd_{0.5}Sr_{0.36}Pb_{0.14}MnO_{3-\delta}$** , *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 295.
- [147] G. Garbarino, S. Parón, M. Monteverde, C. Acha, G. Leyva, D. Vega, G. Polla, J. Briátilo, B. Alascio, **Effect pressure on the magnetoresistance of single crystal  $Nd_{0.5}Sr_{0.36}Pb_{0.14}MnO_{3-\delta}$** , *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** (2001) 843.
- [148] A.V. Kartashev, E.A. Mikhaleva, M.V. Gorev, E.V. Bogdanov, A.V. Cherepakhin, K.A. Sablina, N.V. Mikhashonok, I.N. Flerov e N.V. Volkov, **Thermal properties, magneto- and baro-caloric effects in  $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$  single crystal**, *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 073901.
- [149] M. Quintero, G. Garbarino e A.G. Leyva, **Hidrostatic pressure to trigger and assist magnetic transition: Baromagnetic refrigeration**, *Appl. Phys. Lett.* **104** (2014) 112403.
- [150] R. Szymczak, R. Kolano, A.K. Burian, J. Pietosa e H. Szymczak, **Cooling by adiabatic pressure application in  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  magnetocaloric effect material**, *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 1589.
- [151] J.J. Neumeier, M.F. Hundley, J.D. Thompson e R.H. Heffner, **Substantial pressure effects on the electrical resistivity and ferromagnetic transition temperature of  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** , *Phys. Rev. B* **52** (1995) R7006.
- [152] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, J. Blasco, J. García, C. Marquina e P.A. Algarabel, **Spontaneous behavior and magnetic field and pressure effects on  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  perovskite**, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 1187.

## 7 APÊNDICE A - Artigo Pùblicado

- Journal of Alloy and Compounds

J.A. da Silva, E.J.R. Plaza e J.C.P. Campoy, **Effects of the temperature dependence of the bulk modulus on magnetic exchange-entropy**, *Journal of Alloys and Compounds* **632** (2015) 122-125.