

“Efeito multicalórico em compostos da série R_3M ($R=Gd,Er$; $M= Co,Ni,Ru$)”

Orientador: Dr. Narcizo Marques de Souza Neto

Instituição: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

1. Introdução

A busca por materiais que apresentem grandes efeitos calóricos próximo da temperatura ambiente é um desafio na ciência dos materiais e espera-se que em um futuro próximo materiais calóricos possam representar uma maneira alternativa e inovadora aos atuais dispositivos de refrigeração que são baseados na compressão de vapor de gases nocivos ao meio ambiente^{1,2,3,4}.

Respostas calóricas (variações adiabáticas de temperatura) podem ser obtidas em materiais sólidos através da aplicação de um estímulo externo como campo magnético (efeito magnetocalórico), campo elétrico (efeito eletrocalórico), pressão uniaxial (efeito elastocalórico) e pressão hidrostática (efeito barocalórico). Em circunstâncias normais, as mudanças de temperatura são pequenas, mas quando o material está perto de uma transição de fase, variações moderadas no estímulo externo podem provocar mudanças de temperatura de vários graus e dar origem ao chamado efeito calórico gigante. Até o momento, a maior parte dos estudos a respeito de efeitos calóricos está concentrada no efeito calórico devido a aplicação de campo magnético. Embora tenham sido encontrados diversos materiais que apresentam o chamado efeito magnetocalórico gigante, o fato de a ocorrência deste efeito requerer a aplicação de altos campos magnéticos torna a real aplicação destes materiais economicamente inviável. Desta forma, explorar novos mecanismos para obter grandes efeitos calóricos se torna fundamental para tornar viável a aplicação destes materiais.

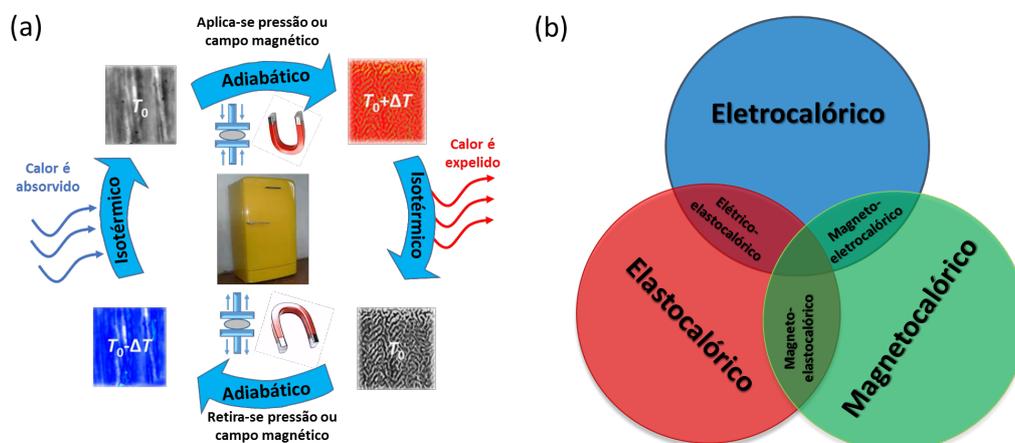


Figura 1. (a) Diagrama esquemático de um ciclo de refrigeração calórico. O ciclo de refrigeração é governado por mudanças na entropia devido a aplicação de estímulos externos (campo magnético, elétrico, pressão). (b) Ilustração esquemática da intersecção dos diferentes efeitos calóricos

Recentemente, propôs-se⁵ que em materiais que apresentam um efeito magnetocalórico gigante com transições ditas de primeira ordem (que envolvem uma mudança no volume do sólido e apresentam altos valores de calor latente) são fortes candidatos a também apresentarem efeitos elastocalórico e barocalóricos, uma vez que em geral as transições magneto-estruturais devem estar acopladas a efeitos de mudanças de volume induzidas por campo (magnetoestrição)⁶. A possibilidade de se conseguir a realização de dois ou mais efeitos calóricos em um mesmo composto aumenta em muito o potencial de aplicação destes materiais.

Os materiais da série R_3M ($R=$ terras raras, $M=$ metais de transição) se destacam por em sua maioria apresentarem significativos valores de efeito magnetocalórico que aparenta estar ligado a mudanças

estruturais e ao complexo diagrama de fase magnético, o qual é fortemente relacionado a existência ou não de momento magnético nos íons $3/4/5d$ presentes no composto^{7,8}. Neste projeto pretendemos utilizar as técnicas de espectroscopia de absorção de raio-X (XANES E XMCD) e difração de raio-X (XRD) como função da pressão hidrostática e uniaxial para alterar as hibridizações entre os íons R e M e propor um completo diagrama de fase desta família de compostos, o qual, será fundamental para elucidar a origem do efeito magnetocalórico gigante recentemente observado⁸. Além disso, propomos também estimar os efeitos barocalórico e elastocalórico nos compostos da série R_3M . Este estudo nos permitirá determinar qual o parâmetro fundamental para a ocorrência de valores calóricos significativos e guiará os esforços da comunidade de materiais na predição de um material ideal para aplicação em refrigeradores.

Estado da Arte

O diagrama de fase magnético dos compostos da série R_3M é extremamente rico e está intimamente ligado ao grau de de hibridização dos elétrons $5d$ da terra-rara com os elétrons d do metal de transição. Embora não exista até o momento nenhuma evidência experimental sobre esta hibridização, argumenta-se através de um modelo de transferência de carga, que os elétrons das camadas mais externas da terra-rara preencheriam a banda d do metal M, que se daria de forma completa para R/M acima de 1:2 mas que no caso destes compostos parece falhar⁹. Como as determinações do momento do metal M, até o momento são indiretas, as sugestões de ocorrência de interação de curto alcance R-R e de flutuação de spin decorrem da comparação com outras propriedades físicas, algumas obtidas também de forma indireta. A entropia magnética tem sido utilizada como um balizador da ocorrência da interação R-R por alcançar até a temperatura de transição no material, somente perto de 60% do valor S_{max} esperado para o momento total do ion R. No entanto, a forma de obtenção do calor específico magnético é controversa e pode levar a resultados equivocados na entropia. Neste caso, tanto uma determinação direta do momento associado ao R e ao metal M, como da hibridização dos elétrons $5d$ do íon R com os elétrons nd do metal, são necessárias para se estabelecer corretamente as contribuições magnéticas que podem estar presentes em cada composto R_3M . Estes resultados são relacionados e devem ser comparados para verificar sua consistência e representam a motivação científica deste projeto.

2. Objetivos e Perspectivas

Neste projeto iremos utilizar pressão externa como uma ferramenta para ajustar as propriedades do estado fundamental de materiais que apresentam o chamado efeito magnetocalórico gigante com intuito de investigar a natureza deste efeito sem a introdução de adicional desordem, como no caso dos estudos de substituição. Além disso as medidas como função da pressão irão nos permitir determinar os valores de efeito barocalórico e elastocalórico. Vamos inicialmente concentrar nossas investigações sobre a família R_3M (R= Gd,Er,Tb; M= Ni, Co e Ru). Ao final deste projeto pretendemos propor um completo diagrama de fase magnético destes compostos. O diagrama de fase magnético destes materiais nos permitirá clarificar a origem do efeito magnetocalórico gigante bem como definir qual é o parametro fundamental para a obtenção de uma significativa resposta calórica.

3. Metodologia

Neste plano propomos o estudo da família R_3M (R= Gd,Er,Tb; M= Ni, Co e Ru), através XMCD, XRD, de magnetização e de resistividade, sob pressão hidrostática e uniaxial. A pressão neste projeto irá ser utilizada como mecanismo para alterar os parâmetros que governam as interações magnéticas destes materiais (parâmetro de troca). O LNLS atualmente dispõe de infraestrutura capaz de realizar os experimentos de XRD e XMCD como função da pressão, no entanto, espera-se que o estudante se envolva no aperfeiçoamento destas instrumentações durante o projeto de iniciação científica. As medidas de magnetização e resistividade sob pressão serão realizadas na UNICAMP em uma colaboração com o

grupo de Metais e Ligas do professor Dr. Flávio César Guimarães Gandra, o qual também será o responsável por nos fornecer as amostras e efetuar a caracterização das amostras em pressão ambiente.

4. Cronograma

Este projeto envolve a investigação de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas como função da pressão da família de compostos R_3M ($R = \text{Gd, Er, Tb}$; $M = \text{Ni, Co e Ru}$). Uma vez que a preparação do arranjo experimental para realização destes experimentos é bastante desafiadora nós propomos que este projeto de iniciação científica seja realizado em 2 anos (24 meses).

1º semestre: Estudar as técnicas de experimentais que serão utilizadas para realização do projeto (XMCD, XRD, magnetização e resistividade). Treinamento para preparação de células de pressão de diamante para experimentos de XMCD e XRD e magnetização.

2º semestre: Treinamento e início do preparo da célula de pressão para experimentos de resistividade. Realização dos primeiros experimentos de XRD e XMCD nas linhas de luz do LNLS. Familiarização com os equipamentos de medida de magnetometria (SQUID e PPMS) e realização de medidas de magnetização como função da pressão.

3º semestre: Finalização da montagem da célula de resistividade e realização de medidas de transporte como função da pressão. Realização de experimentos de XRD e XMCD nas linhas de luz do LNLS.

4º semestre: Conclusão dos experimentos, análise de dados, redação de artigos científicos e participação em eventos.

5. Bibliografia

¹ V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997)

² Jian Liu et al., *Nature Materials* **11**, 620–626 (2012)

³ A. de Campos, et al., *Nature Materials* **5**, 802 - 804 (2006)

⁴ Z. Li et al., *Scientific Reports* **5**, 15143 (2015)

⁵ Lluís Mañosa et al., *Nature Materials* **9**, 478–481,(2010)

⁶ N. A. de Oliveira, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052501 (2007)

⁷ J.C.B. Monteiro et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 194106 (2015)

⁸ S.K. Tripathy, et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, 306,24-29 (2006)

⁹ N. Baranov et al., *Phys. Rev. B* **75**, 092402 (2007)