

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM SISTEMAS**  
**GEOMETRICAMENTE FRUSTRADOS**

**TESE DE DOUTORADO**

**Renata Mourão**

**Campo Grande - MS**

**21-11-2024**

**INSTITUTO DE FÍSICA- INFI**

**Cidade Universitária|Unidade 5|**

**Fone (67) 3345 7485**

**79070-900 | Campo Grande | MS**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

**EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM SISTEMAS**  
**GEOMETRICAMENTE FRUSTRADOS**

**Renata Mourão**

**Orientador: Prof. Dr. Fábio Mallmann Zimmer**

**Coorientador: Prof. Dr. Mateus Schmidt**

**Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade  
Federal de Mato Grosso Sul (UFMS) - Instituto de Física, para obtenção do título de  
Doutora em Ciências dos Materiais.**

**Campo Grande - MS**

**21-11-2024**

# Agradecimentos

Agradeço a todos que, de forma direta ou indireta, tornaram possível a realização deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador, Fábio Mallmann Zimmer, pelo suporte, orientação e incentivo durante toda a jornada. Sua dedicação em me guiar nos momentos de incerteza e seu entusiasmo pela ciência foram fundamentais para que eu pudesse superar os obstáculos e avançar em minha pesquisa.

À minha família, especialmente minha mãe, uma pessoa inspiradora.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Por fim, a todos os amigos, professores e colaboradores, agradeço pela contribuição valiosa para meu crescimento acadêmico e pessoal.

*"A vida não se trata de encontrar a si mesmo, mas de criar a si mesmo."*

---

**Paul Dirac**

# Resumo

Neste trabalho, apresentamos um estudo do efeito magnetocalórico em sistemas vidro de spin que exibem a presença de clusters e frustração geométrica. Demonstramos teoricamente que uma forte amplificação do efeito magnetocalórico é alcançada em sistemas vidro de spin com clusters geometricamente frustrados, logo acima da temperatura de congelamento. Consideramos uma rede de clusters que interagem aleatoriamente, os quais possuem uma estrutura triangular composta por spins de Ising interagindo antiferromagneticamente. O problema de desordem entre clusters é tratado utilizando uma teoria de campo médio para vidro de spin, que permite a solução exata do problema desordenado. Essa técnica utiliza o método das réplicas para derivar um modelo efetivo de um único cluster dentro da hipótese de simetria das réplicas. A parte intracluster pode então ser resolvida por enumeração exata. O acoplamento entre os problemas inter e intracluster incorpora a interação entre os efeitos provenientes da frustração geométrica e da desordem. Como resultado, é mostrado que a presença de clusters geometricamente frustrados pode levar ao surgimento de uma fase de vidro de spin em cluster, mesmo na presença de uma desordem muito fraca. Essa fase de vidro de spin com clusters emerge em uma região onde a simetria das réplicas é instável. Nesse contexto, a temperatura de congelamento é determinada através da análise do autovalor de de Almeida-Thouless. Os parâmetros de ordem vidro de spin com clusters, a magnetização induzida por campo e o comportamento da entropia são apresentados para diferentes conjuntos de níveis de desordem, tamanhos de clusters e intensidades de frustração geométrica. Os resultados são discutidos em termos do potencial magnetocalórico, com foco na variação isotérmica da entropia e nas curvas isentrópicas para diferentes relações entre desordem e frustração. A principal conclusão é que é precisamente em uma faixa de desordem muito fraca e campos magnéticos pequenos que a maior liberação isotérmica de entropia é observada, indicando um interessante potencial magnetocalórico.

**Palavras-chave:** Efeito Magnetocalórico, Sistemas desordenados, Clusters, Frustração Geométrica.

# Abstract

In this work, we present a study of the magnetocaloric effect in spin glass systems that exhibit the presence of clusters and geometric frustration. We theoretically demonstrate that a strong enhancement of the magnetocaloric effect is achieved in geometrically frustrated cluster spin-glass systems just above the freezing temperature. We consider a network of clusters interacting randomly which have triangular structure composed of Ising spins interacting antiferromagnetically. The intercluster disorder problem is treated using a cluster spin glass mean-field theory, which allows exact solution of the disordered problem. This technique uses the replica method to derive an effective single-cluster model within the replica symmetry ansatz. The intracluster part can then be solved using exact enumeration. The coupling between the inter and intracluster problem incorporates the interplay between effects coming from geometric frustration and disorder. As a result, it is shown that the presence of geometrically frustrated clusters can lead to the onset of a cluster spin glass phase, even in the presence of very weak disorder. This cluster-glass phase emerges in a region where the replica symmetry is unstable. In this context, the freezing temperature is determined through the Almeida-Thouless eigenvalue analysis. The cluster spin glass order parameters, field-induced magnetization, and entropy behavior are presented for various sets of disorder levels, cluster sizes, and intensities of geometric frustration. The findings are discussed in terms of the magnetocaloric potential, focusing on the isothermal entropy variation and the isentropic curves for different relationships between disorder and frustration. The main conclusion is that it is precisely within a range of very weak disorder and small magnetic fields that the strongest isothermal entropy release is observed, indicating an interesting magnetocaloric potential.

**Keywords:** Magnetocaloric Effect, Disordered Systems, Clusters, Geometric Frustration.

# Lista de Figuras

2.1	A entropia de um ferromagneto e sua dependência da temperatura $T$ , para os campos magnéticos $H_1 = 0$ e $H_2 \neq 0$ (36). . . . .	20
2.2	Esquema de modelo simples com interações de Ising entre os spins nos vértices que apresentam frustração geométrica. O triângulo com interações do tipo FM como na figura a) (à esquerda), mostra um ordenamento, enquanto no triângulo AF em a) (à direita), as interações levam à frustração (60). Ao lado em b), as possibilidades para os estados degenerados em um triângulo AF frustrado, onde os círculos preenchidos e vazios representam configurações de spin apontando em sentidos opostos. . . . .	25
2.3	Exemplos de redes frustradas, em 2 e 3 dimensões. Em a) temos a rede kagomé, em b) a rede de granada e em c) a rede pirocloro (13). . . . .	26
2.4	Isentrópicas teóricas para um dímero antiferromagneticamente acoplado de spin $s = 1/2$ . Adaptado de (62). . . . .	29
2.5	Capacidade calorífica em função da temperatura medida sob diferentes valores de campo magnético externo. Inserção: $S_{magnética} - T$ para diferentes valores de $H$ (7). . . . .	30
2.6	Rede quadrada e seus sítios vizinhos próximos (ij). . . . .	32
2.7	Magnetização em função da temperatura (64). . . . .	33
3.1	Em a), uma plaqueta quadrada frustrada com 4 sítios e ao lado em b), seus possíveis estados de menor energia. Em b) os círculos nos vértices preenchidos em branco (ou preto), representam spins na configuração $+1$ (ou $-1$ ), e as linhas tracejadas (ou sólidas) em a), representam interações de troca FM (ou AF) (67) . . . . .	36
3.2	Cúspides agudas na susceptibilidade (ac) de baixo campo e baixa frequência para AuFe em várias concentrações (68). . . . .	38
3.3	Parte real da susceptibilidade ac e a dependência de campo das cúspides, em campos bastante baixos (19). . . . .	39

3.4	Ilustração extraída de (66) dos efeitos do aumento de íons magnéticos em uma matriz metálica não magnética, conforme (69). Em (a) a concentração para interações RKKY e comportamento de vidro de spin; (b) correlações de curto alcance, a interação dipolar torna-se importante, e um 'cluster glass' se desenvolve; (c) a concentração de íons magnéticos é suficiente para haver percolação magnética, ordem magnética de longo alcance e troca direta; (d) na concentração limitada observa-se ordem ferromagnética e ordem antiferromagnética para redes FCC. . . . .	41
3.5	Diagrama de fase do AuFe, elaborado com base nas anomalias observadas em diversos experimentos. Extraído de (69). . . . .	42
3.6	(a) Estados fundamentais em termos de frustração e desordem; (b) ilustração da frustração devido a interações AF em uma rede triangular; (c) frustração em um vidro de spin onde interações FM e AF estão presentes. Em (b,c), as setas indicam a direção do spin em um determinado sítio da rede, e o F indica interação par a par ferromagnética, enquanto AF indica interação antiferromagnética (66). . . . .	43
4.1	Fluxograma do algoritmo que permite obter a solução para a autoconsistência. .	54
5.1	Teoria de escala para a entropia residual $S_{res}$ , adotando clusters finitos isolados no limite sem desordem. O parâmetro de escala é descrito por $\lambda = 2n_b/(n_s z)$ , onde $n_b$ é o número de ligações dentro do cluster e $z$ é o número de coordenação ( $z = 6$ para a rede triangular). A linha representa a extrapolação linear da entropia residual para vários tamanhos de cluster, em que $\lambda = 1$ corresponde à estimativa para o resultado da rede triangular no limite termodinâmico (79). Os formatos dos clusters para os diferentes $n_s$ adotados estão ilustrados nos detalhes da figura. . . . .	58
5.2	(a) Magnetização $m$ e (b) entropia $S$ em função do campo magnético externo $h$ para vários $n_s$ a uma temperatura finita de $T/J_1 = 0, 10$ no limite sem desordem ( $J/J_1 = 0$ ). A magnetização mostra uma estrutura de platôs que depende do $n_s$ . No painel (b), uma liberação de entropia é observada quando o salto de magnetização entre os platôs ocorre com o aumento do campo. No entanto, próximo a esses campos críticos, a entropia apresenta um pequeno aumento com o campo magnético antes de ser liberada. Esse comportamento da entropia também depende do tamanho do cluster. . . . .	60

5.3	Comportamento das quantidades termodinâmicas $q$ , $\bar{q}$ , $S$ e $\lambda_{AT}$ como função da temperatura para o sistema sem a presença de clusters ( $n_s = 1$ ), em dois valores de campo magnético: $h/J = 0,0$ (painel da esquerda) e $h/J = 1,0$ (painel da direita). . . . .	61
5.4	Variação de entropia $\Delta S$ em função da temperatura para diferentes variações de campo magnético $\Delta h$ sem a presença de clusters ( $n_s = 1$ ). . . . .	63
5.5	Parâmetros de ordem, entropia por sítio e autovalor $\lambda_{AT}$ em função da temperatura para diferentes intensidades de desordem, sem campo magnético aplicado, $h/J_1 = 0.0$ , e para cluster triangular de seis sítios, $n_s = 6$ . . . . .	64
5.6	Parâmetros de ordem, entropia por sítio e autovalor $\lambda_{AT}$ em função da temperatura são analisados para uma intensidade de desordem baixa, com $J/J_1 = 0,10$ , na ausência de campo magnético aplicado ( $h/J_1 = 0.0$ ) e para diferentes tamanhos de clusters triangulares ( $n_s = 3, 6$ e $15$ ). . . . .	65
5.7	(a) Entropia e (b) parâmetro de ordem VSC (linhas grossas) e do momento magnético do cluster (linhas finas) como uma função da temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicado, com uma baixa intensidade de desordem $J/J_1 = 0,0385$ em clusters com seis sítios $n_s = 6$ (ver tamanhos dos clusters na figura 5.1 e a relação entre $T_f/J_1$ e $J/J_1$ é apresentada na figura 5.8). As linhas tracejadas indicam a fase VSC com solução instável de simetria de réplicas ( $\lambda_{AT} < 0$ ). A inserção exibe a magnetização e a entropia em função do campo para uma temperatura constante $T/J_1 = 0,2$ . . . . .	67
5.8	Diagrama de fases da temperatura em função da intensidade de desordem para sistemas compostos por clusters triangulares ( $n_s = 3, 6, 15$ and $21$ ) com interações AF ( $J_1$ ) em uma rede com interações desordenadas entre clusters. Os tamanhos dos clusters são os mesmos da figura 5.1. . . . .	68
5.9	Entropia $S$ em função de $h/J_1$ e $T/J_1$ , na qual representam curvas isentrópicas ( $S = 0.50, 0.45, \dots 0.05$ ). Da esquerda para à direita, os painéis referem-se respectivamente a clusters com 3, 6 e 15 sítios, para três casos: no limite sem desordem (painéis (a)-(c)), baixa intensidade de desordem (painéis (d)-(f)) e intensidade intermediária de desordem (painéis (g)-(i)), que são apresentados com $T_f/J_1(h = 0) = 0,00, 0,10$ and $0,30$ , respectivamente. . . . .	70

- 5.10 Mudança isotérmica da entropia como função da temperatura para várias configurações de clusters desordenados. Os painéis (a) e (b) consideram clusters com 6 sítios, nos quais a intensidade da variação do campo magnético externo,  $\Delta h/J_1$ , é aumentada para  $T_f/J_1 = 0,1$  em (a), enquanto a intensidade da desordem é aumentada, mantendo constante o campo magnético em  $h/J_1 = 1,0$ , no painel (b). Os painéis (c) e (d) exibem a mudança isotérmica da entropia para diferentes tamanhos de cluster em um campo externo fraco ( $h/J_1 = 1,0$ ), com a desordem ajustada para  $T_f/J_1 = 0,1$  e  $0,2$ , respectivamente. As linhas pontilhadas representam o regime de quebra de simetria de réplica. . . . . 72
- 5.11 Valor máximo da variação de entropia isotérmica,  $-\Delta S_{max}$ , como uma função de  $\Delta h$  para diferentes intensidades de desordem e tamanhos de cluster. Os painéis (a), (b) e (c) são para  $n_s = 3, 6$  e  $15$ , respectivamente. O painel (d) exhibe uma comparação de  $-\Delta S_{max}$  para diferentes tamanhos de cluster com desordens fracas. . . . . 74

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>12</b>
1.1	Objetivos . . . . .	15
1.1.1	Objetivos Específicos . . . . .	15
1.2	Metodologia . . . . .	15
1.3	Estrutura do Trabalho . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos frustrados</b>	<b>18</b>
2.1	O Efeito magnetocalórico . . . . .	18
2.1.1	Caracterização do Efeito Magnetocalórico . . . . .	20
2.2	Frustração geométrica . . . . .	24
2.3	Frustração Geométrica e o Efeito Magnetocalórico . . . . .	28
2.4	Teoria para sistemas magnéticos . . . . .	31
2.4.1	Modelo de Ising para sistemas antiferromagnéticos . . . . .	31
2.4.2	Teoria de campo médio . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Frustração em Sistemas Desordenados: Vidro de Spin</b>	<b>35</b>
3.1	Sistemas com desordem e a fase vidro spin . . . . .	35
3.2	Caracterização experimental do vidro spin . . . . .	37
3.3	Vidro de Spin com clusters . . . . .	40
3.4	Modelos para sistemas com vidro spin . . . . .	43
3.4.1	Vidro de Spin e o modelo de Edwards-Anderson . . . . .	44
3.4.2	Modelo de Sherrington e Kirkpatrick (SK) . . . . .	46
3.4.3	Modelo de Soukoulis-Levin . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Modelo Adotado</b>	<b>49</b>
4.1	Modelo e Cálculos Analíticos . . . . .	49

4.2	Abordagem numérica do modelo efetivo . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Resultados Numéricos e Discussões</b>	<b>57</b>
5.1	Clusters finitos sem desordem . . . . .	58
5.2	Sistema com desordem . . . . .	61
5.2.1	Sem a presença de cluster . . . . .	61
5.2.2	Com a presença de clustes . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>75</b>
	<b>Referências Bibliografias</b>	<b>78</b>
	<b>Apêndice A - Artigo com Resultados da Tese</b>	<b>85</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O efeito magnetocalórico (EMC) refere-se a resposta térmica de um material magnético obtida por variações adiabáticas de um campo magnético externo (1). As aplicações tecnológicas do EMC vêm sendo reconhecidas como um potencial substituto para as tecnologias convencionais de refrigeração, que utilizam compressão e expansão de gases, muitas vezes prejudiciais ao meio ambiente. Vale ressaltar que cerca da metade da energia consumida globalmente é destinada a processos de aquecimento e resfriamento, tanto para fins industriais quanto em edifícios residenciais e comerciais (2). Portanto, em um cenário em que a busca pelo desenvolvimento sustentável é crucial para prevenir as mudanças climáticas, é imprescindível continuar a melhorar a eficiência energética, especialmente em sistemas de resfriamento e aquecimento. Embora o EMC ainda enfrente desafios para sua ampla implementação, ele se destaca como uma tecnologia promissora para o futuro, com potencial para contribuir significativamente nesse contexto (3–6).

O desenvolvimento neste campo de pesquisa pode ser impulsionado pela descoberta de novos materiais que exibam grandes valores de EMC, ou seja, materiais magnéticos capazes de gerar grandes variações da entropia magnética e da temperatura adiabática quando um campo magnético é aplicado. Esses materiais devem ser capazes de operar em diferentes faixas de temperatura, dependendo da aplicação (7), mostrando-se eficazes tanto para aplicações domésticas (temperatura ambiente em torno de 20-30°C) (8), como para aplicação tecnológica espacial e liquefação de hidrogênio e hélio (regiões de baixa temperatura na faixa de -270°C a -173°C) (6, 9).

O magnetismo frustrado tem se revelado uma área fascinante na exploração de novos estados e propriedades da matéria (10, 11), além de ser um aliado na busca por propriedades que possam

ampliar o potencial magnetocalórico dos materiais. A frustração está diretamente relacionada ao EMC, pois pode oferecer um mecanismo capaz de gerar grandes variações entrópicas na presença de campos magnéticos, levando a um aumento no potencial magnetocalórico (1, 12), que, de fato, tem se mostrado mais pronunciado em sistemas frustrados do que em não frustrados (13). Na verdade, a imensa quantidade de configurações de spins que levam à mesma energia gera uma enorme degenerescência em sistemas magneticamente frustrados, refletindo a impossibilidade dos spins de satisfazer simultaneamente as interações a que estão sujeitos, o que impossibilita a minimização de todas as contribuições de energia potencial (14). Esse efeito de degenerescência macroscópica no estado fundamental resulta em uma entropia magnética considerável em temperaturas baixas. A aplicação de um campo magnético pode quebrar essa degenerescência ao polarizar os spins, resultando em uma grande variação de entropia, o que favorece o EMC.

A frustração pode surgir de interações competitivas entre primeiros e segundos vizinhos, como ocorre em redes quadradas, por exemplo. Além disso, a frustração pode ser introduzida pela própria estrutura geométrica da rede, como nas redes triangulares (e redes derivadas das triangulares), quando há interações antiferromagnéticas apenas entre primeiros vizinhos (15). Esses dois casos podem impedir o estabelecimento de uma ordem magnética. Outra fonte de frustração é a competição entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas e, neste caso, geralmente a frustração está associada à desordem (16). Estas diferentes fontes de frustração são extremamente relevantes, pois podem levar a comportamentos termodinâmicos distintos. No caso da frustração geométrica (FG), pode-se gerar um estado de líquido de spin (17), caracterizado por apresentar correlações magnéticas fortes, mas sem ordem de longo alcance (18). Por outro lado, a frustração causada pela desordem pode dar origem à fase de vidro de spin (VS) (19), na qual a ergodicidade é quebrada de maneira não trivial (20), exibindo uma ordem onde os momentos magnéticos ficam congelados em direções completamente aleatórias (16).

Embora a fenomenologia da frustração geométrica difere daquela causada pela desordem, muitos sistemas com frustração geométrica também apresentam a fase vidro de spin. De fato, em sistemas geometricamente frustrados, a fase vidro de spin pode surgir mesmo em baixos níveis de desordem<sup>1</sup>, principalmente quando há formação de clusters de spins (21).

A formação de clusters de spins tem se mostrado um aliado importante para que sistemas

---

<sup>1</sup>Onde não se esperaria observar a fase vidro de spin devido à baixa intensidade de desordem.

com comportamento vidro de spin apresentem um bom potencial magnetocalórico. For exemplo, trabalhos que exploram sistemas do tipo vidro spin com clusters (“cluster glass”) como no composto  $\text{Dy}_5\text{Pd}_{2-x}\text{Ni}_x$  (22), bem como em alguns compostos intermetálicos binários  $\text{R}_5\text{Pd}_2$  (R=íons de terras raras) (23), relatam um efeito magnetocalórico gigante (24–27). Outros sistemas, como o  $\text{TbLaSiGe}$ , também mostraram excelente potencial magnetocalórico, além de um novo estado de “cluster glass” juntamente com uma fase de Griffiths, que surge acima da ordenação ferromagnética (28). Esses sistemas fazem parte de um grupo significativo de materiais em que o comportamento vidro de spin na presença de clusters exhibe um EMC gigante.

No que se refere ao EMC em sistemas geometricamente frustrados, destacam-se aspectos interessantes. Quando esses sistemas não apresentam desordem, previsões teóricas baseadas em estudos de sistemas de spins (modelo de Heisenberg) com interações antiferromagnéticas em redes como kagome e pirocloro (13), bem como na rede quadrada  $J_1$ - $J_2$  (29), além da rede pirocloro com spins de Ising (30), indicam um aumento do EMC devido à presença de forte frustração geométrica. Essas previsões são confirmadas pelos resultados obtidos no composto  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (31). Além disso, a presença de uma pequena quantidade de desordem em sistemas geometricamente frustrados pode levar ao estado de vidro de spin e a manifestação de um comportamento diferenciado do EMC. Como exemplos, os compostos  $\text{Gd}_2\text{NiSi}_3$  e  $\text{Er}_2\text{NiSi}_3$  têm apresentado resultados promissores em relação ao EMC (32), ocorrendo principalmente devido a fortes flutuações de spin que se manifestam bem acima das respectivas temperaturas de transição para o estado de vidro de spin (32). Além disso, vários estudos teóricos sugerem que a frustração geométrica pode potencializar os efeitos da desordem, introduzindo um comportamento vidro de spin em níveis extremamente baixos de desordem (33), comportamento que fica ainda mais evidente quando o sistema apresenta formação de clusters geometricamente frustrados (34, 35). Estes clusters podem introduzir fortes correlações acima da temperatura de congelamento, o que poderia ser um fator relevante no que diz respeito ao EMC.

Apesar das evidências experimentais sólidas sobre o potencial magnetocalórico de sistemas geometricamente frustrados com desordem e presença de clusters, do ponto de vista teórico, ainda há muito a ser explorado, principalmente no que diz respeito ao EMC em sistemas com vidro de spin e frustração geométrica, sendo este o tema principal deste trabalho. Por exemplo, a entropia magnética e suas variações estão intimamente relacionadas ao valor do EMC (36). Portanto, é crucial identificar com clareza as variações de entropia causadas pela mudança no

campo magnético, pela variação da temperatura e por outros parâmetros termodinâmicos, como a presença de desordem, interações competitivas entre os momentos magnéticos e o surgimento de clusters.

À vista das evidências de que a frustração produzida por diferentes fontes pode ser eficaz no aumento do EMC, um próximo passo natural é perguntar quais seriam os efeitos da combinação de múltiplas fontes de frustração sobre o EMC. Em outras palavras, poderia se esperar uma quantidade ainda maior de entropia magnética liberada no processo de polarização, por exemplo, em sistemas geometricamente frustrados com uma fase vidro de spin estabilizada em baixas temperaturas? Essa questão está profundamente ligada à interação entre desordem e frustração geométrica. De fato, é uma pergunta em aberto que envolve entender se a frustração geométrica pode estabilizar um estado do tipo vidro de spin (37).

## 1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo teórico em sistemas magnéticos com clusters, frustração geométrica e baixos níveis de desordem, com ênfase na análise do efeito magneto-calórico, através da presença de um campo magnético externo. Pretendemos contribuir no entendimento da relação entre frustração geométrica e frustração gerada pela desordem, quando há presença de clusters, e como isso se relaciona com o EMC.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, pretendemos descrever o comportamento termodinâmico do modelo vidro de spin com clusters, considerando clusters de spins em estrutura de rede triangular de diversos tamanhos (quantidade de sítios por cluster). A análise do comportamento entrópico, da estabilidade das soluções obtidas e das possíveis fases do problema, serão realizadas para diferentes conjuntos de parâmetros: temperatura, campo magnético externo, intensidade de desordem e interações de curto alcance antiferromagnéticas (frustração geométrica).

## 1.2 Metodologia

Para abordar esse problema desafiador, a teoria deve necessariamente superar ou modificar profundamente as teorias prototípicas de vidro de spin, como, por exemplo, o modelo de simetria

de réplicas de campo médio de Sherrington-Kirkpatrick (38) e a abordagem de quebra de simetria de réplicas de Parisi (39, 40). Este tem sido o tema de várias novas propostas interessantes sobre o papel da desordem em sistemas vidro spin geometricamente frustrados (33, 41), ou até mesmo para explicar o comportamento vítreo na ausência de desordem (42). Uma abordagem particularmente interessante para tratar sistemas de vidro de spin com frustração geométrica é a descrição do problema em termos de clusters de spin. Entre outras vantagens, essa abordagem também permite uma conexão direta entre FG, desordem, nanomagnetismo molecular (43) e efeito magnetocalórico(44). Uma forma de alcançar isso é por meio da teoria de campo médio de vidro de spin com clusters (45, 46). Recentemente, essa teoria tem sido usada para investigar a interação entre desordem e FG dentro da aproximação de campo médio padrão (47–50), e também empregando grafos aleatórios (51). Basicamente, na teoria de campo médio de vidro de spin em clusters, o modelo de rede de spins desordenado original é clusterizado, ou seja, é dividido em uma interação randômica de longo alcance entre clusters (que estabiliza uma fase semelhante a vidro de spin) e uma interação de curto alcance dentro dos clusters. Dentro da aproximação de campo médio, a estabilização de uma fase semelhante a vidro de spin vem da solução de equações autoconsistentes de dois parâmetros variacionais derivados da energia livre: o parâmetro de ordem do vidro de spin e a auto-interação do momento magnético do cluster  $\bar{q}$ .

É importante observar que, para os propósitos deste trabalho, a faixa de temperatura de interesse para o EMC está dentro da fase paramagnética. Ressaltamos que é a frustração dentro dos clusters de spin que é a pedra angular para o aumento do EMC quando o campo magnético é aplicado. De fato, clusters isolados de spins de Ising geometricamente frustrados já foram propostos para aumentar o EMC (52). No entanto, nosso modelo efetivo de clusters se refere, na verdade, a uma rede desordenada de clusters, que é tratada no nível de campo médio. Em última análise, é a partir do delicado equilíbrio entre os efeitos da FG (provenientes dos clusters de spin) e a desordem (relacionada à rede de clusters de spin) na presença de campo magnético que obtemos o aumento do EMC.

Recentemente, este modelo vem sendo adotado para abordar problemas com frustração geométrica na presença de clusters e desordem (34, 35, 53, 54), porém sem levar em consideração a possibilidade de explorar o EMC.

Cabe ressaltar que o problema aqui apresentado, bem como os principais resultados obtidos a partir da análise proposta, estão publicados no artigo (55) “Enhancement of the magnetocaloric effect in geometrically frustrated cluster spin glass systems”, no *Journal of Physics: Condensed*

## 1.3 Estrutura do Trabalho

Este trabalho está estruturado da seguinte maneira: no capítulo 2 abordamos a termodinâmica do efeito magnetocalórico e sua caracterização, além de fazermos uma breve discussão sobre sistemas magnéticos com frustração geométrica, e a relação de FG com o EMC. No capítulo 3 é discutida a frustração em sistemas que apresentam desordem, onde definimos e caracterizamos a fase vidro de spin, além de apresentarmos modelos para sistemas com vidro spin. O modelo utilizado neste trabalho, além dos cálculos analíticos e resultados numéricos, são apresentados no capítulo 4. No capítulo 5 discutimos as considerações finais e as futuras perspectivas para este trabalho.

## Capítulo 2

# Efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos frustrados

Neste capítulo, vamos discutir o efeito magnetocalórico, a frustração geométrica e a relação entre frustração geométrica e efeito magnetocalórico, além introduzir modelos teóricos para tratar sistemas magnéticos.

### 2.1 O Efeito magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (EMC) é um fenômeno magneto-termodinâmico que se assemelha a processos que ocorrem devido à variação de pressão em um gás. O EMC é uma propriedade intrínseca a todos os materiais magnéticos que, em resposta à variação de um campo magnético externo, apresentam uma mudança reversível em sua temperatura. Se considerarmos um sistema de ordem paramagnética ou ferromagnética, numa região próxima a sua temperatura de ordenamento magnético, a entropia total desse sistema é resultante das contribuições da entropia da rede e da entropia magnética. A aplicação de um campo magnético adiabático leva a um ordenamento dos momentos magnéticos e, como consequência, a parte magnética da entropia é reduzida. No entanto, afim de manter a entropia total constante, ocorre o aumento da entropia da rede, o que equivale ao aumento das vibrações da rede ou seja, ao aquecimento do sistema aumentando então sua temperatura. O inverso ocorre com a remoção do campo magnético externo, levando à diminuição das vibrações da rede onde o resfriamento do sistema leva a diminuição da temperatura adiabática.

Além do resfriamento, o efeito magnetocalórico pode ser usado para aquecimento e captação

de energia térmica, o que permite estender a aplicabilidade para além da refrigeração, podendo ser utilizado por exemplo, no bombeamento de calor e armazenamento de energia. Nesse sentido, de uma maneira geral, é possível obter mudanças reversíveis na temperatura de um material utilizando para isso campos externos. Um exemplo disso são os campo magnético (efeito magnetocalórico) e elétricos (efeito eletrocalórico). O efeito inverso, refere-se a uma resposta física induzida pela variação da temperatura do material, podendo ser de origem magnética (piromagnética) ou elétrica (piroelétrica). No efeito piroelétrico, a mudança de temperatura pode gerar uma polarização elétrica espontânea (surgimento de um momento de dipolo permanente), produzindo uma carga elétrica na superfície de alguns materiais, e podendo ser aplicado, por exemplo, na captação de energia térmica. Já o efeito piromagnético, pode alterar o alinhamento dos momentos magnéticos e, com isso, a magnetização do material, podendo ser aproveitado, por exemplo, para converter calor residual em energia elétrica (2).

O EMC é caracterizado através de duas quantidades termodinâmicas: a variação adiabática da temperatura  $\Delta T_{ad}$  e a variação isotérmica da entropia  $\Delta S_{iso}$  (36), que serão obtidas a partir das relações a seguir.

Em uma aproximação onde consideramos que a entropia magnética depende do campo magnético externo, e que as contribuições da rede são independentes do campo magnético e a pressão constante, a mudança da entropia  $\Delta S$ , sob uma mudança da temperatura  $T$  em  $\Delta T$  devido à mudança de um campo magnético  $H$  em  $\Delta H$  pode ser calculada como:

$$\Delta S(H, T) = S(H + \Delta H, T + \Delta T) - S(H, T), \quad (2.1)$$

sendo que  $\Delta T = T_2 - T_1$  ( $T_2$  é a temperatura final e  $T_1$  é a temperatura inicial do sistema) e  $\Delta H = H_2 - H_1$  ( $H_2$  é o campo magnético final e  $H_1$  é o campo magnético inicial).

Quando um campo é aplicado adiabaticamente, em um processo reversível, o EMC pode ser visto como o aumento adiabático da temperatura  $\Delta T_{ad}$ , ou seja, a diferença isentrópica entre as correspondentes curvas de entropia, ou através da variação isotérmica da entropia  $\Delta S_{iso}$ , quando o campo magnético é aplicado isotermicamente.

A entropia isotérmica sob a variação de um campo magnético  $\Delta H = H_2 - H_1$  pode ser definida como:

$$\Delta S_{iso}(H, T) = S(H_2, T) - S(H_1, T). \quad (2.2)$$

Sabe-se que a entropia de um sistema ferromagnético ou paramagnético diminui na presença

de um campo magnético (56). Em ferromagnetos, a variação de entropia causada por uma mudança de campo magnético positiva ( $\Delta H > 0$ ) sempre tem um sinal negativo e o EMC tem um sinal positivo. Sistemas antiferromagnéticos ou ferrimagnéticos podem mostrar, em alguns intervalos de campo e de temperatura, valores positivos de  $\Delta S$  para valores positivos de  $\Delta H$  (e, correspondentemente, MCE negativo). Os mínimos e máximos em  $\Delta S$  são usualmente observados próximo a pontos de mudança de fase magnética (36).

A mudança adiabática do campo magnético de  $H_1$  para  $H_2$  causa não apenas uma mudança na entropia, mas também uma mudança na temperatura do sistema de  $T_1$  para  $T_2$  (o efeito magnetocalórico  $\Delta T = T_2 - T_1$ ). Este processo é ilustrado pela figura 2.1, onde são mostradas as curvas de entropia em função da temperatura de um típico ferromagneto para os campos  $H_1 = 0$  e  $H_2 \neq 0$ . De acordo com este diagrama, o MCE ( $\Delta T$ ) em uma dada temperatura  $T$  pode ser determinado pela condição adiabática  $S(T, H_1) = S(T + \Delta T, H_2)$ .

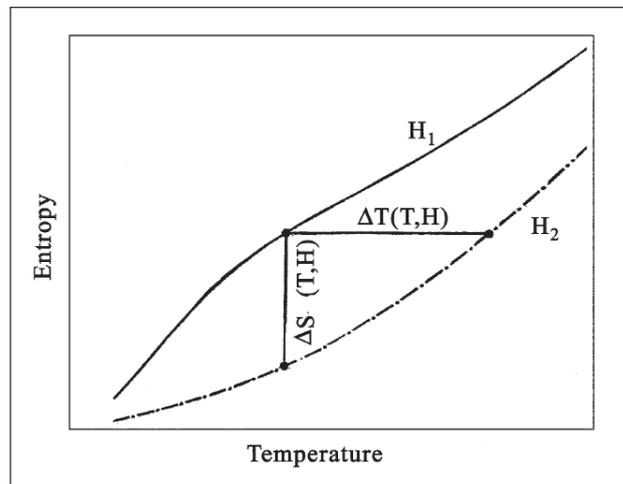


Figura 2.1: A entropia de um ferromagneto e sua dependência da temperatura  $T$ , para os campos magnéticos  $H_1 = 0$  e  $H_2 \neq 0$  (36).

### 2.1.1 Caracterização do Efeito Magnetocalórico

Experimentalmente, medidas diretas do efeito magnetocalórico são possíveis apenas pela medida da mudança de temperatura adiabática. É possível calcular  $\Delta S$  indiretamente usando medidas da magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Além disso, tanto  $\Delta S$  como  $\Delta T$  podem ser calculados indiretamente a partir de medidas do calor específico (57).

Do ponto de vista teórico, a termodinâmica do efeito magnetocalórico pode ser descrita em

função da energia livre de Helmholtz  $F$  (36). A energia livre  $F(T, V, H)$  do sistema pode ser representada como uma função da temperatura  $T$ , do volume  $V$  e do campo magnético  $H$ , que geralmente é usado como um parâmetro externo na energia livre  $F$ . Para o propósito de estudo da termodinâmica de sistemas magnéticos, como o EMC, é bastante útil considerarmos um sistema em contato com um reservatório térmico a volume constante. Isso significa que o sistema tende a trocar calor com o reservatório até atingir o equilíbrio térmico, mantendo constante o volume do material. Isso, de fato, ocorre num ciclo de magnetização e desmagnetização. O volume constante é uma condição importante, pois, em muitos casos, a magnetização (ou desmagnetização) afeta principalmente a energia interna e a entropia do material, mas não altera o volume. No EMC, a magnetização de um material sob volume constante pode alterar a temperatura do material, trocando energia com o reservatório térmico. Sendo assim, com relação a entropia desse sistema em volume constante, a energia livre de Helmholtz permite descrever as mudanças na entropia associadas ao campo magnético aplicado, já que

$$F = U - TS, \quad (2.3)$$

onde  $U = U(S, V, H)$  é a energia interna do sistema (56) e  $S$  é a entropia.

O diferencial de  $F$  pode ser escrito como:

$$dF = -SdT - pdV - MdH, \quad (2.4)$$

ou seja,  $F = F(T, V, H)$  onde  $p$  é a pressão e  $M$  é a magnetização do sistema. Em um processo reversível,  $dF$  pode ser tomada como uma diferencial exata:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,H} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,H} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T,V} dH. \quad (2.5)$$

Para a energia livre  $F$  as quantidades termodinâmicas generalizadas  $S$ ,  $p$  e  $M$  são parâmetros internos, conjugados com as variáveis externas  $T$ ,  $V$  e  $H$ . Comparando as equações (2.4) e (2.5) podem ser determinadas as seguintes equações de estado:

$$S(T, V, H) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,H} \quad (2.6)$$

e

$$M(T, V, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T, V}. \quad (2.7)$$

Derivando as equações (2.6) e (2.7), a seguinte relação de Maxwell pode ser obtida:

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

Como o objetivo é caracterizar termodinamicamente um material magnético, uma boa aproximação é considerar a seguinte função resposta:

$$C_x = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_x, \quad (2.9)$$

que é a definição para o calor específico  $C_x$  com parâmetro constante  $x$  (56), onde  $\delta Q$  é um diferencial inexato, pois depende do processo  $x$ . O calor específico refere-se a quantidade de calor infinitesimal que altera a temperatura do sistema em  $dT$ . Dessa forma, é possível determinar como o sistema responde a uma dada variação da temperatura.

Usando a segunda lei da termodinâmica,

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.10)$$

o calor específico pode ser representado como:

$$C_x = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x. \quad (2.11)$$

### Varição isotérmica da entropia

Consideraremos agora a entropia do sistema em um processo isobárico ( $dp = 0$  é um processo geralmente usado em experimentos magnetocalóricos) como sendo dependente de sua temperatura e do campo magnético, ou seja,  $S = S(T, H)$  e tomando sua diferencial exata temos:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.12)$$

Em um processo isotérmico ( $dT = 0$ ) e usando a equação (2.8), podemos reescrever a expressão acima na forma:

$$\frac{dS(T, H)}{dH} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (2.13)$$

Integrando esta equação, temos:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (2.14)$$

como consideramos um processo reversível, o resultado à esquerda é simplesmente a diferença entre os limites de integração. Então, a variação isotérmica da entropia do sistema é expressa como:

$$\Delta S_{iso} = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2.15)$$

### Varição adiabática da temperatura

Na seção anterior, consideramos a entropia  $S(T, H)$  de um sistema em um processo a volume constante e, tomando a sua diferencial exata, obtivemos a equação (2.12). Se aplicarmos agora a segunda lei da termodinâmica (equação (2.10)) na equação (2.12) teremos:

$$dQ = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,H} dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,V} dH. \quad (2.16)$$

Em um processo adiabático ( $dQ=0$ ):

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,V} dH = -T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,H} dT \quad (2.17)$$

Usando a equação (2.11) reescrevemos:

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

que, substituindo em (2.8) a equação acima, obtemos a seguinte expressão:

$$dT = -\frac{T}{C(T, H)} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.19)$$

Integrando a equação (2.19), temos:

$$\int_{T_0}^{T_1} dT = -\int_{H_0}^{H_1} \frac{T}{C(T, H)} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (2.20)$$

onde a integral à esquerda fornece a variação adiabática de temperatura:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_0}^{H_1} \frac{T}{C(T, H)} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.21)$$

Comparando a equação (2.21) com a equação (2.15) concluímos que o valor de  $\Delta T$  é diretamente proporcional a mudança isotérmica de  $S$ , que pode ser calculada pela relação de Maxwell (2.8), e a mudança da entropia devido a uma mudança na temperatura afeta indiretamente o EMC por meio do termo de calor específico  $C(T, H)$ . É observado também que o valor do EMC é diretamente proporcional à temperatura.

Na próxima seção, introduzimos o conceito de frustração geométrica afim de, posteriormente, estabelecer uma relação entre a frustração geométrica e o efeito magnetocalórico.

## 2.2 Frustração geométrica

A frustração é um fenômeno amplamente presente em diversas áreas do conhecimento científico, entre os quais podemos citar como exemplo, em dobramento de proteínas, redes de junções Josephson supercondutoras, cristais líquidos, em ecologia nas interações entre espécies (onde a competição por recursos pode resultar em dinâmicas populacionais complexas), e na astrofísica, em modelos de formação de estrelas no estado de “pasta nuclear” que ocorre em estrelas de nêutrons (58). Um ponto interessante de se destacar é que a evolução nesse ramo de pesquisa não foi impulsionada por um objetivo tecnológico específico, mas porque esses sistemas oferecem a oportunidade de desenvolver e investigar estados exóticos da matéria, como vidros de spin, gelos de spin e líquidos de spin, entre outros (16, 17). O fenômeno da frustração também tornou-se o foco de muitos estudos em materiais magnéticos. Nesse sentido, materiais magnéticos frustrados podem ser projetados e sintetizados com relativa facilidade, além de uma ampla gama de técnicas experimentais poderem ser aplicadas para estudar suas propriedades (11, 14, 59, 60). Além disso, como discutiremos adiante, sistemas magnéticos podem ser investigados teoricamente com modelos microscópicos bem definidos, o que cria uma relação estreita e complementar entre experimento e teoria.

Interações conflitantes atuando sobre um mesmo sítio em um material constituem o elemento central quando o assunto é frustração. Aqui, o caso de interesse é a frustração geométrica (FG) em sistemas magnéticos, no qual a origem da frustração resulta da geometria da rede que contém os sítios magnéticos. Devido à geometria da rede, ocorre uma competição entre as interações

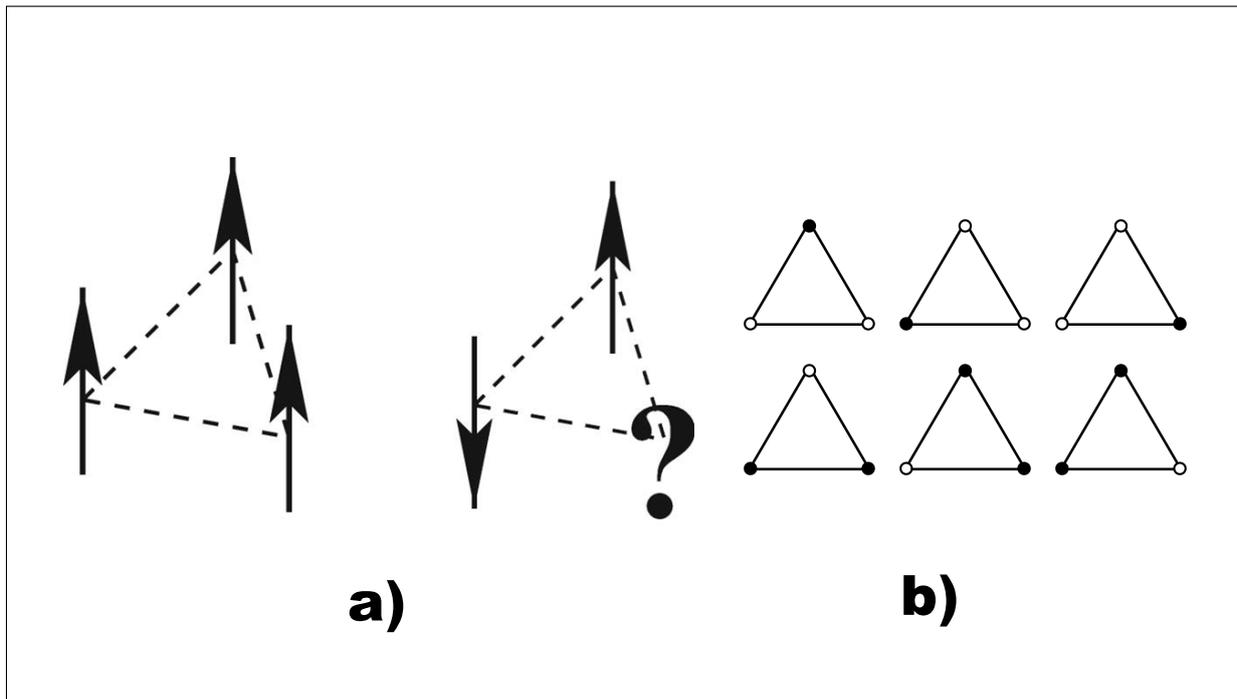


Figura 2.2: Esquema de modelo simples com interações de Ising entre os spins nos vértices que apresentam frustração geométrica. O triângulo com interações do tipo FM como na figura a) (à esquerda), mostra um ordenamento, enquanto no triângulo AF em a) (à direita), as interações levam à frustração (60). Ao lado em b), as possibilidades para os estados degenerados em um triângulo AF frustrado, onde os círculos preenchidos e vazios representam configurações de spin apontando em sentidos opostos.

de troca quando o acoplamento entre os spins é antiferromagnético. Um exemplo clássico é o triângulo equilátero (rede triangular), mostrado na Figura 2.2a). Em tal fenômeno, o sistema fica impossibilitado de satisfazer todas as interações magnéticas ao mesmo tempo, o que o impede de minimizar sua energia (11), gerando um estado fundamental altamente degenerado.

A origem desse comportamento complexo e variado em sistemas antiferromagnéticos pode ser facilmente explicada se tomarmos três spins interagentes dispostos em uma plaqueta triangular (figuras 2.2 a) e b)). Para satisfazer as condições das interações antiferromagnéticas (ferromagnéticas), deve ocorrer o anti-alinhamento (alinhamento) entre spins vizinhos na rede.

Em sistemas com interações ferromagnéticas (FM), não ocorre frustração geométrica, já que as interações entre todos os pares de spins são satisfeitas, levando ao alinhamento dos spins em uma mesma direção. Neste caso, duas configurações (estados) minimizam a energia do sistema: ou os spins se alinham para cima (figura 2.2 a) à esquerda), ou se alinham para baixo, com cada estado correspondendo a um valor de energia. Isso, porém não acontece em sistemas triangulares com interações do tipo antiferromagnéticas (AF), como ilustrado na figura 2.2 a)

(à direita) para uma plaqueta triangular com interações antiferromagnéticas, onde os spins não podem satisfazer as interações e se alinhar todos antiparalelamente. Neste caso, havendo o estabelecimento de um alinhamento antiparalelo entre dois spins quaisquer do triângulo, o terceiro spin não poderá apontar em sentido oposto a ambos os outros spins, e as interações não poderão ser minimizadas simultaneamente. Isso significa que o sistema fica impossibilitado de ir para um único estado de menor energia. Em outras palavras, das oito possíveis configurações (estados), apenas duas não minimizam a energia do sistema - ou todos alinham para cima ou todos alinham para baixo - e as demais seis configurações (ver exemplo da figura 2.2 b)) apresentam o mesmo mínimo de energia.

Como vimos, em sistemas com frustração geométrica, as configurações possíveis para os spins no estado fundamental apresentam uma alta quantidade de estados degenerados. A conclusão é que em sistemas antiferromagnéticos, as interações são incompatíveis com a simetria triangular da rede. O triângulo é um exemplo simples do conflito que surge entre a geometria do espaço (graus de liberdade) e correlações locais favorecidas por suas interações. Como consequência deste fenômeno, pode ocorrer a formação de estados fluidos da matéria, os chamados líquidos de spin (17), onde os spins constituintes são altamente correlacionados, mas ainda flutuam fortemente para temperaturas baixas próximas do zero absoluto.

Outros exemplos de geometrias que mostram forte frustração geométrica quando as interações entre os spins são antiferromagnéticas são as derivadas de triângulos. A estrutura kagomé é um dos exemplos bem conhecidos de geometria de rede 2D (figura 2.3(a)). Exemplo de redes 3D com FG podem ser vistas nas figuras 2.3(b) e (c), sendo uma das mais comuns a geometria pirocloro (figura 2.3(c)) (60).

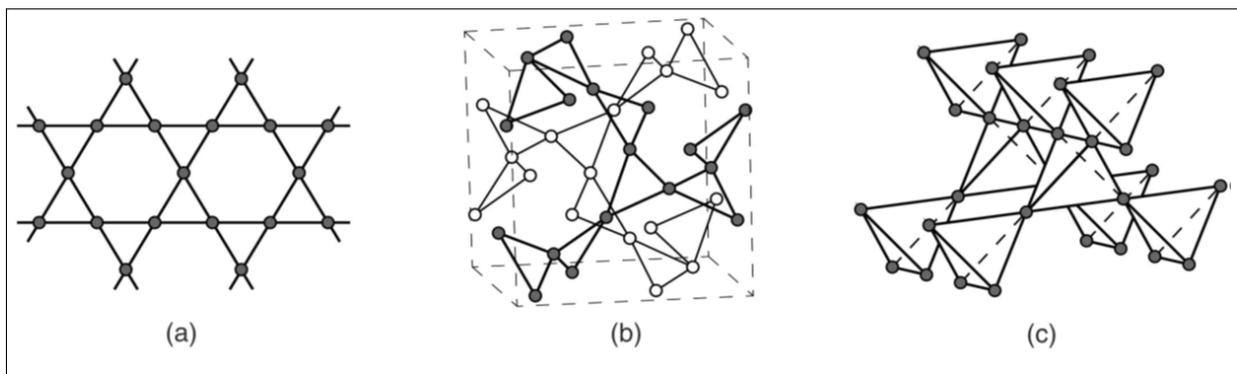


Figura 2.3: Exemplos de redes frustradas, em 2 e 3 dimensões. Em a) temos a rede kagomé, em b) a rede de granada e em c) a rede pirocloro (13).

Em sistemas magnéticos um componente importante da entropia total é a entropia de confi-

guração (desordem) dos spins, que é naturalmente alta em temperaturas elevadas. Conforme o sistema evolui para temperaturas mais baixas, as correlações entre spins podem superar a energia térmica, passando por um estado intermediário (região crítica) onde se formam domínios finitos de ordem de curto alcance, geralmente em uma faixa estreita de temperatura até que um estado de ordem de longo alcance se forme, tornando-se o estado fundamental. Dessa forma, para sistemas FG, a formação de um estado fundamental bem ordenado torna-se muito difícil, pois o regime crítico pode se estender por uma ampla faixa térmica e, em muitos casos, torna-se improvável evoluir para um estado de ordem de longo alcance, já que não é possível alcançar um domínio ordenado infinito ou que se estenda por todo o sistema.

Uma das principais consequências da frustração geométrica é que, a Terceira Lei da termodinâmica é aparentemente violada. De fato, a terceira lei da termodinâmica estabelece que, para sistemas com redes cristalinas ideais, a entropia tende a zero ao atingir o zero absoluto, enquanto que em redes frustradas, devido à degenerescência do estado fundamental, uma entropia residual persiste, mesmo em temperaturas próximas de zero Kelvin. De acordo com a Terceira Lei, a entropia deve tender a um valor constante à medida que a temperatura se aproxima de zero (58).

Dessa forma, a alta degenerescência em sistemas com frustração geométrica em temperatura zero acaba por resultar em uma entropia residual. Para entender como o sistema flutua entre os estados degenerados, tomamos novamente o exemplo da figura 2.2 a). Para chegar a um estado fundamental diferente no triângulo FM à esquerda, todos os spins do triângulo precisam ser realinhados simultaneamente para baixo, pois estamos considerando um sistema com graus de liberdade discretos (um spin pode assumir apenas 2 orientações discretas), ao contrário do caso contínuo, e os spins não podem exibir pequenos desvios dessas direções. A consequência é que há um conjunto finito ou enumerável de configurações possíveis para os spins na condição de menor energia (estado fundamental). É possível definir a entropia residual  $S_0$  usando a relação de Boltzmann  $S_0/k_B = \ln W$ , sendo  $W$  o número de estados (configurações) acessíveis para os sistema (61). Podemos então, relacionar a degenerescência e a entropia resultante  $S_0$  da seguinte forma: a entropia em altas temperaturas é igual à entropia para spins livres:  $S_f/k_B = \ln 2$ . No outro extremo, em temperaturas tendendo a zero, o número de estados acessíveis em sistemas com frustração geométrica é extremamente elevado. Isso quer dizer que temos um número macroscópico de estados degenerados ( $W$  grande) mesmo em  $T = 0$ . Logo, pela definição  $S_0/k_B = \ln W$ , teremos uma entropia finita no estado fundamental.

## 2.3 Frustração Geométrica e o Efeito Magnetocalórico

Vimos na seção 2.2 que, a principal diferença entre um material magnético frustrado e um não frustrado, é que o material frustrado possui uma grande degenerescência no estado fundamental na ausência de um campo magnético externo. Além disso, uma alta degenerescência está diretamente relacionada à uma alta variação de entropia. Como o efeito magnetocalórico é uma medida da variação de entropia com a mudança do campo magnético, materiais com alta entropia podem exibir um EMC amplificado e uma grande variação na temperatura adiabática pode ser induzida por campo.

O estudo teórico de Zhitomirsky (13), fundamenta a pesquisa em sistemas frustrados na busca de um efeito magnetocalórico aprimorado. Nele, foram explorados modelos clássicos de Heisenberg para sistemas como  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Gd^{3+}$ , aplicados a redes bidimensionais e tridimensionais, incluindo configurações como kagome, granada e pirocloro. Na referência (44), é apresentada uma visão geral de redes frustradas específicas, além de uma discussão sobre seus respectivos EMCs.

Em (62) foi investigado o efeito magnetocalórico em sistemas paramagnéticos e sistemas com frustração geométrica dos spins em materiais de baixa dimensionalidade, avaliando a mudança de temperatura adiabática quando o sistema é conduzido por um processo isentrópico reversível, ou seja, a entropia do sistema permanece constante, sem transferência de calor (processo adiabático), de acordo com:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{C} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T. \quad (2.22)$$

Em um material magnético frustrado,  $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$  pode ser superior a taxa de variação adiabática da temperatura de um sistema paramagnético por mais de uma ordem de magnitude (13). Com a aplicação de um campo magnético externo, os momentos magnéticos tentam se alinhar ao longo da direção do campo, levantando a degenerescência do estado fundamental. Depois de um certo valor de campo crítico de saturação ( $H_{sat}$ ), a maioria dos momentos se alinham na direção do campo. O valor de intensidade para o campo crítico, dependerá do grau de frustração presente no sistema (7).

Para um sistema paramagnético, as curvas isentrópicas são linhas retas em um plano T – B que passam pela origem. Por outro lado, sistemas de spins interagentes podem apresentar uma resposta muito mais complexa a campos magnéticos do que sistemas não interagentes,

resultando em curvas isentrópicas significativamente diferentes. Esse comportamento pode ser observado na figura 2.4. Além disso, a taxa de resfriamento pode superar enormemente a dos paramagnetos em certas regiões do plano  $T - B$ . Um exemplo simples desse tipo de sistema é um dímero acoplado antiferromagneticamente (62), de spin  $s=1/2$ , onde valores extremos nas taxas de resfriamento (mesmo mudando de sinal) são encontrados no nível crítico de campo magnético induzido. Isso ocorre porque a densidade de estados (portanto, a entropia de baixa temperatura) tem um pico neste nível de campo. Como a frustração geométrica dos spins também pode dar origem a regiões de alta densidade de estados (e entropia residual), taxas de resfriamento muito altas também devem ser alcançadas, por exemplo, ao varrer o campo de saturação em tais materiais. Com esse intuito, em (62) foram modeladas todas as propriedades magnéticas do cluster molecular  $Gd_7$  (topologia que serve como uma "amostra" finita da rede AF triangular 2D), assim como as isentrópicas do  $Gd_7$ . Finalmente, obtiveram isentrópicas experimentalmente por meio da medição direta da temperatura em ciclos de campo magnético sob condições quase adiabáticas. Os dados experimentais foram condizentes com modelo teórico, mostrando as características do EMC aprimorado pela frustração, além de alcançar um resfriamento até aproximadamente 200 mK. Esse resultado marca a primeira vez que um resfriamento sub-Kelvin é obtido com um nanomagneto molecular.

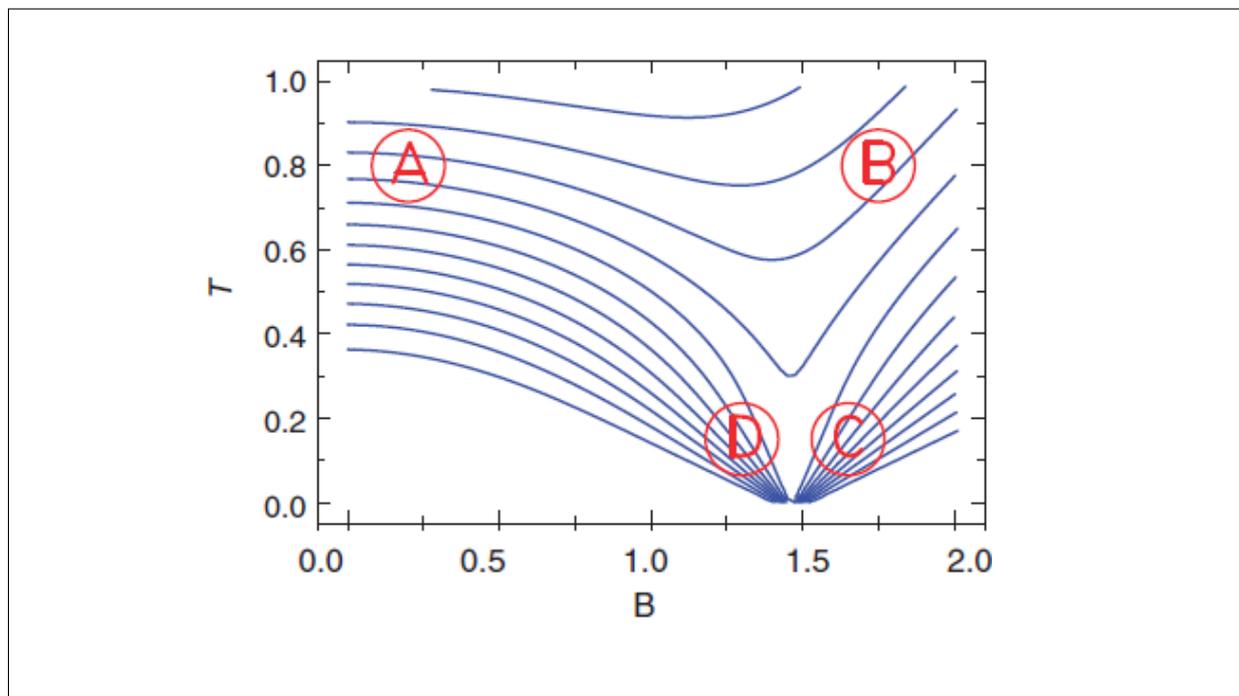


Figura 2.4: Isentrópicas teóricas para um dímero antiferromagneticamente acoplado de spin  $s = 1/2$ . Adaptado de (62).

Outra alternativa promissora para exibir grande EMC são materiais metálicos com estados fundamentais magneticamente frustrados. Na referência (7), para o composto intermetálico  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{0.95}\text{Si}_{2.95}$ , foi medida a suscetibilidade magnética de para alguns valores de campo magnético externo. O pico observado em  $T_p = 3,6\text{K}$  para baixos valores de campo desaparece para campos de alta intensidade (da ordem de 10 kOe). Isso ocorre devido à polarização dos momentos magnéticos de curto alcance na direção do campo. O aumento da intensidade do campo magnético aplicado, resulta no aumento da fração do volume com comportamento semelhante ao ferromagnético, comportamento este que também se reflete nas medidas de calor específico para várias intensidades de campos externos (figura 2.5). A queda acentuada no calor específico abaixo de 3,6 K se intensifica com a aplicação de um campo magnético, comportamento também observado em outros sistemas magnéticos frustrados. Com a aplicação do campo magnético, a entropia magnética, que pode ser estimada a partir do calor específico, é gradualmente reduzida devido ao levantamento da degenerescência magnética. A taxa de mudança da entropia com o campo magnético mostra incrementos graduais para valores acima de 10 kOe. Essa mudança abrupta na entropia magnética também é um indicador de grande efeito magnetocalórico neste sistema que não exibe ordenamento magnético de longo alcance.

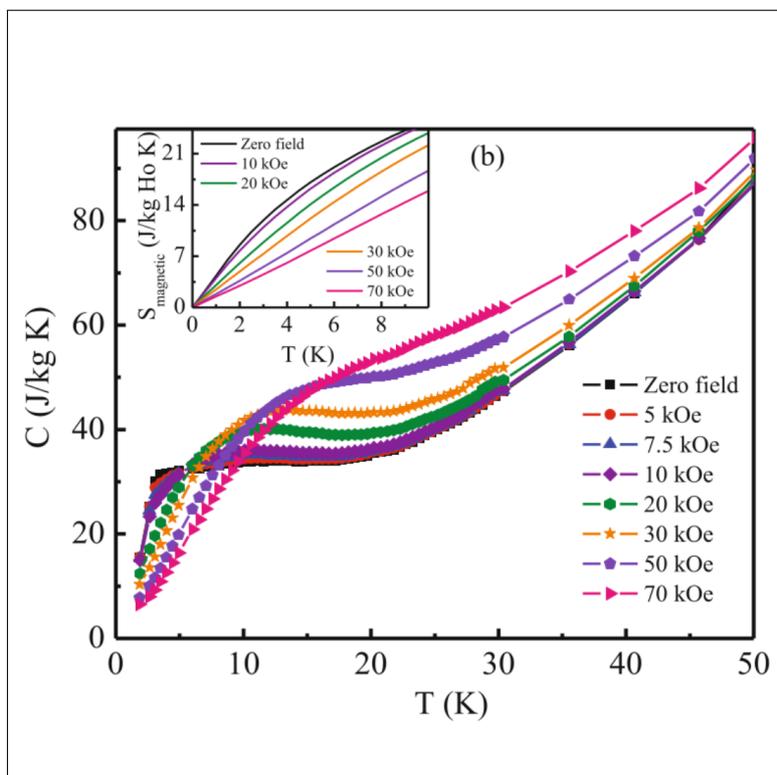


Figura 2.5: Capacidade calorífica em função da temperatura medida sob diferentes valores de campo magnético externo. Inserção:  $S_{\text{magnética}} - T$  para diferentes valores de  $H$  (7).

Após abordar alguns aspectos teóricos e experimentais do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com frustração geométrica, introduziremos agora os conceitos teóricos necessários para estudar esses sistemas.

## 2.4 Teoria para sistemas magnéticos

Em sistemas magnéticos, o momento de cada sítio atômico é uma quantidade vetorial e as interações dominantes envolvem vínculos entre pares de spins (60). Estudos de frustração começaram com antiferromagnéticos, onde a frustração geralmente tem origem numa forma geométrica simples (17). Além da geometria, outra fonte de frustração interessante vem das interações desordenadas, problema este discutido em detalhes no próximo capítulo 3. Essas são, portanto, as duas classes onde os efeitos de frustração são relevantes para este trabalho. Entretanto, antes de abordar modelos magnéticos com frustração, vamos introduzir conceitos teóricos para estudar sistemas magnéticos. Posteriormente, esta introdução será útil para abordar problemas envolvendo ambas as fontes de frustração citadas, objeto deste trabalho.

### 2.4.1 Modelo de Ising para sistemas antiferromagnéticos

Consideraremos então, um modelo simples de sítios em uma rede, com um hamiltoniano que leva em conta somente interações entre os vizinhos mais próximos e, na ausência de um campo magnético externo:

$$H = -J \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j. \quad (2.23)$$

onde assumimos a variável  $\sigma_i$  para cada sítio e o vínculo (ij) entre os pares de sítios. Assumimos também, a energia de interação  $-J\sigma_i\sigma_j$  para cada vínculo. A energia de interação é  $-J$  quando os estados dos dois spins é o mesmo ( $\sigma_i = \sigma_j$  - o estado de energia mais baixo e estável) e é  $J$  no caso de spins contrários ( $\sigma_i = -\sigma_j$ ).

No modelo de spins de Ising (63)  $\sigma_i$  pode assumir o valor  $+1$  se o estado do spin for para cima, e  $-1$  quando o spin apontar para baixo, e a orientação entre dois spins tende a ser na mesma direção se  $J > 0$ , podendo favorecer um alinhamento paralelo (ferromagnético), porque todos os pares de spins tem a tendência de apontar na mesma direção. Em contraste, a interação negativa  $J < 0$  (equação 2.23) favorece estados antiparalelos de interação entre os spins, ou

seja, as interações são antiferromagnéticas. A consequência da frustração em tais modelos é uma grande degenerescência do estado fundamental (61).

A escolha do conjunto de vínculos entre pares de spins depende do tipo de problema de interesse. Por exemplo, em uma rede cristalina bidimensional, como na figura 2.6, o conjunto de sítios é um conjunto de pontos em intervalos regulares em um espaço bidimensional, e o vínculo  $(ij)$  é um par de sítios *vizinhos próximos*. Em contraste, em um modelo de spins de alcance infinito, o conjunto de vínculos é composto por todos os pares possíveis de sítios no conjunto de sítios (64).

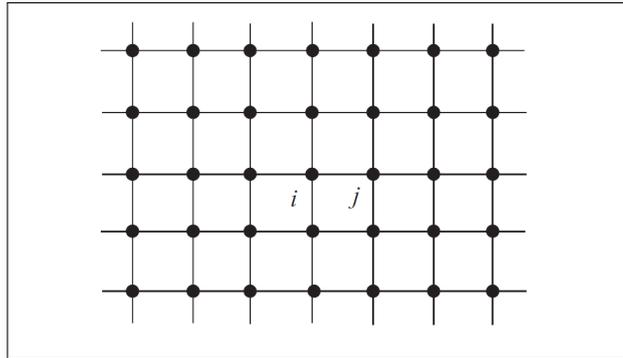


Figura 2.6: Rede quadrada e seus sítios vizinhos próximos  $(ij)$ .

Em mecânica estatística, é possível calcular a média térmica de uma quantidade física usando uma distribuição de probabilidade  $P(\{\sigma_i\}) = \exp(-\beta H)/Z$ , para um dado hamiltoniano  $H$ , onde  $\{\sigma_i\}$  representa o grupo de estados de spins, ou seja, a *configuração dos spins*. A unidade de temperatura  $T$ , bem como a constante de Boltzmann  $k_B$ , são unitárias e  $\beta = 1/T$  é o inverso da temperatura. O fator de normalização  $Z$  é a função de partição:

$$Z = \sum_{\sigma_1 \pm 1} \sum_{\sigma_2 \pm 1} \dots \sum_{\sigma_N \pm 1} \exp(-\beta H) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp(-\beta H) \quad (2.24)$$

que pode ser representada na forma do traço, ou seja, a soma sobre todas as configurações de spins em 2.24, que para este caso, representa a soma sobre todos os valores dos spins de Ising nos sítios:

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta H) \quad (2.25)$$

A equação 2.25, é chamada equação de *Gibbs-Boltzmann*, onde  $\text{Tr}$  representa o traço, e o termo  $\exp(-\beta H)$  é o *fator de Boltzmann*.

No intuito de caracterizar as propriedades macroscópicas do modelo de Ising (com interações ferromagnéticas), a magnetização por spin, sendo um *parâmetro de ordem*, é definida como:

$$m = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle = \frac{1}{N} Tr \left( \sum_i \sigma_i P(\{\sigma_i\}) \right). \quad (2.26)$$

e fornece o ordenamento magnético em um sistema macroscópico (ou seja, no limite termodinâmico  $N \rightarrow \infty$ ).

Na região de baixas temperaturas ( $\beta \gg 1$ ), a distribuição 2.25 indica maior probabilidade de ocorrência de estados de baixa energia, do que estados de alta energia. Os estados de baixa energia do modelo de Ising ferromagnético, na ausência de um campo magnético externo, apresentam praticamente todos os spins na mesma direção (estados com quase todos os spins para cima  $\sigma_i = 1$ , ou com quase todos os spins para baixo  $\sigma_i = -1$ ), sendo a magnetização  $m$ , muito próxima de 1 ou -1. Já à medida que a temperatura aumenta,  $\beta$  diminui, e surgem vários estados de energia com semelhantes probabilidades. Nesse caso,  $\sigma_i$  muda frequentemente de 1 para -1 e vice-versa, e o estado macroscópico do sistema torna-se desordenado, com magnetização nula.

A magnetização  $m$  em função da temperatura  $T$ , tem o comportamento representado na figura 2.7, na qual existe uma temperatura crítica  $T_c$ , onde  $m = 0$  para  $T > T_c$  e  $m \neq 0$  para  $T < T_c$ , ou seja, ocorre uma transição de fase caracterizada por uma mudança acentuada e singular do valor do parâmetro de ordem. Quando  $T < T_c$  com  $m \neq 0$  temos a fase ferromagnética e para  $T > T_c$  com  $m = 0$  temos a fase paramagnética.

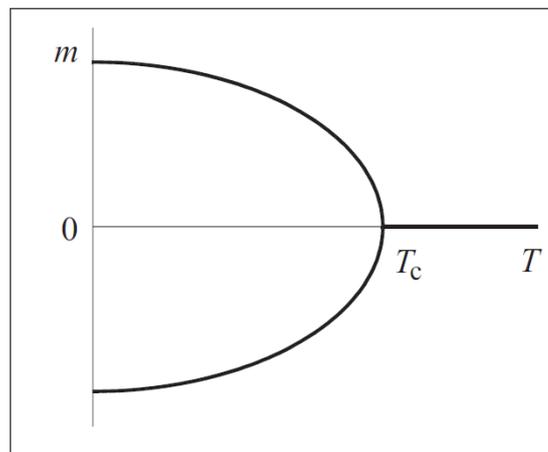


Figura 2.7: Magnetização em função da temperatura (64).

## 2.4.2 Teoria de campo médio

Vimos que, além da existência de um formalismo termodinâmico adequado para estudar estados ordenados, os vários tipos de ordenamento magnético podem ser quantificados com a introdução de parâmetros de ordem. Com o objetivo de estudar transições de fase e propriedades de fases ordenadas, pode ser necessário introduzir teorias aproximativas.

Teoricamente, o valor esperado de qualquer quantidade física pode ser determinado através da distribuição 2.25. Porém, a soma sobre todos os  $2^N$  termos que aparecem na função de partição 2.25 constitui, na prática, um problema difícil. Na busca por expressões analíticas para os valores médios, são utilizadas aproximações, como, por exemplo, a aproximação de campo médio.

A teoria de campo médio baseia-se no tratamento do parâmetro de ordem como espacialmente constante, tornando-se uma teoria exata quando a distância das interações torna-se infinito. Além disso, a teoria de campo médio desconsidera flutuações em torno dos valores médios, sendo, portanto, uma boa aproximação para as propriedades termodinâmicas de um sistema onde as flutuações espaciais não são importantes. Do ponto de vista matemático, a teoria de campo médio reduz o problema de muitos corpos a um problema mais simples e pode ser usada para prever diagramas de fase e propriedades de novos sistemas experimentais (65). No tratamento de campo médio, o hamiltoniano do sistema passa a ter termos com spins não interagentes, reduzindo a dificuldade na manipulação analítica e fornecendo boas aproximações para o comportamento de sistemas de muitos corpos, além de o problema poder ser resolvido de forma auto-consistente.

# Capítulo 3

## Frustração em Sistemas Desordenados: Vidro de Spin

Neste capítulo, discutimos conceitos e a caracterização de sistemas com vidro de spin. Apresentamos modelos para o estudo dos vidros de spin e alguns tratamentos analíticos adotados para descrever estes sistemas com interações desordenadas.

### 3.1 Sistemas com desordem e a fase vidro spin

Vidro spin (VS) é um tipo de fase magnética não-convencional, caracterizada pelo congelamento dos momentos magnéticos em direções aleatórias. Esse congelamento ocorre de maneira cooperativa e abaixo de uma certa temperatura crítica chamada temperatura de congelamento ( $T_f$ ), na qual o sistema vai para um estado metaestável e altamente irreversível, ao invés de um estado com uma ordem magnética de longo alcance convencional ferromagnética ou antiferromagnética (16, 66).

Em sistemas magnéticos que mostram a fase VS, a desordem temperada (“quenched”) é um elemento sempre presente. Um exemplo de desordem temperada em sistemas com vidro spin ocorre quando átomos magnéticos, como o ferro, são inseridos em uma matriz não-magnética, como o ouro, sendo que a posição desses átomos magnéticos fica “congelada” no processo de fabricação, criando uma distribuição aleatória que se mantém fixa mesmo com mudanças de temperatura ou aplicação de campos externos. Outra característica essencial em vidros de spin é a presença de frustração causada pela desordem. A complexa configuração magnética gerada pela desordem temperada resulta em fenômenos como a frustração e a competição

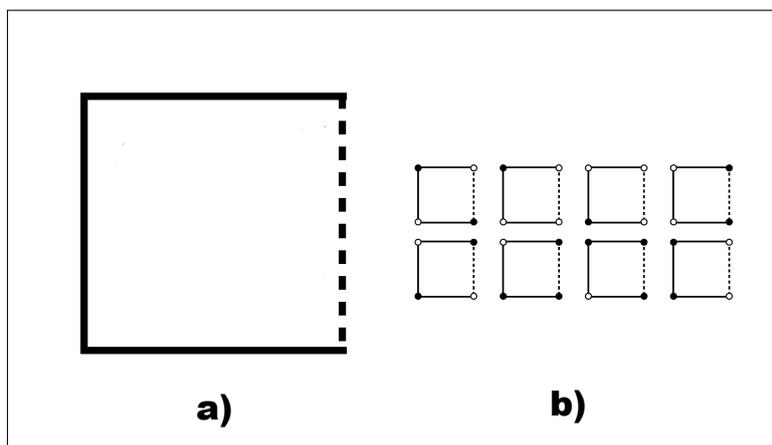


Figura 3.1: Em a), uma plaqueta quadrada frustrada com 4 sítios e ao lado em b), seus possíveis estados de menor energia. Em b) os círculos nos vértices preenchidos em branco (ou preto), representam spins na configuração  $+1$  (ou  $-1$ ), e as linhas tracejadas (ou sólidas) em a), representam interações de troca FM (ou AF) (67)

entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas, o que impede o estabelecimento de um ordenamento convencional em baixas temperaturas. Isso faz com que o sistema não consiga atingir uma configuração de mínima energia ordenada, resultando em um estado desordenado característico dos vidros de spin. Portanto, desordem e frustração são características centrais em sistemas físicos com a fase vidro spin.

Na figura 3.1 a), é ilustrada uma plaqueta quadrada quando há uma competição entre interações ferromagnéticas (linha pontilhada) e antiferromagnéticas (linhas sólidas). Neste caso, um número ímpar de interações antiferromagnéticas é considerado, levando a um estado altamente frustrado, como pode ser observado na figura 3.1 b), que exibe os possíveis estados de menor energia para esta plaqueta. Isso significa que o sistema apresenta um estado fundamental altamente degenerado devido à competição entre as interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Estas interações possuem a mesma intensidade, porém os sinais ( $+$  para FE e  $-$  para AF) podem ser originários de uma escolha aleatória. Este exemplo exibe como a frustração poderia ser introduzida por desordem nas interações.

Vimos que a magnetização é um parâmetro do sistema que normalmente resulta em um ordenamento espontâneo a partir de uma certa temperatura. Em altas temperaturas é verificada a existência de um estado paramagnético totalmente desordenado, e uma fase ordenada de longo alcance para baixas temperaturas. É justamente quando ocorre uma mudança abrupta nesse ordenamento de longo alcance que surge o comportamento de vidro spin.

## 3.2 Caracterização experimental do vidro spin

O comportamento de vidro de spin foi primeiramente descoberto em metais nobres (Au, Cu, Ag, Pt), com uma impureza diluída constituída de íons magnéticos (Mn, Fe, Cr). A fase vidro spin tem sido caracterizada por algumas propriedades termodinâmicas observadas experimentalmente. Conforme a referência (19), a fase VS canônica pode ser bem descrita por quatro critérios experimentais básicos: comportamento das susceptibilidades ac e dc, curva do calor específico e tempo de relaxação.

Como uma das primeiras e mais importantes medidas experimentais para caracterizar os vidros de spins, pode-se citar o comportamento da susceptibilidade magnética ac, dependente da frequência do campo magnético aplicado  $\omega$ , que apresenta uma cúspide bem característica na temperatura de transição (68). A figura 3.2 reproduz as primeiras medições para a susceptibilidade ac de baixo campo e baixa frequência, para a liga diluída AuFe, onde se observam máximos em forma de cúspide aguda. Esses máximos aumentam em magnitude e se deslocam para temperaturas mais altas à medida que a concentração de Fe aumenta. Tais efeitos distintos de temperatura contrastam com os máximos largos em susceptibilidades de alto campo previamente medidas (69). É importante salientar que essa cúspide tem uma forte dependência com  $\omega$ . Por exemplo, na figura 3.3 são apresentados dados de susceptibilidade ac para a liga CuMn em diferentes valores de  $\omega$ . Devido à cúspide ser claramente observada, em uma ampla faixa de temperatura, poderíamos concluir de imediato que há uma transição de fase em  $T_f$  e estudar esse fenômeno crítico. No entanto, é possível variar a frequência  $\omega$  do campo aplicado, como na escala fina do quadro do canto superior direito na figura 3.3, que apresenta uma visão bastante expandida da cúspide próximo a  $T_f$  com o intuito de mostrar a sutil dependência da frequência. Também é possível observar um ligeiro arredondamento da cúspide em um pico. Além disso, o pico se desloca para baixo na temperatura com a diminuição da frequência. Aqui, a mudança de frequência de 0,005, indica uma transição de fase cooperativa significativa para um estado de vidro de spin. Esse pequeno desvio sugere uma alteração marcante nas propriedades magnéticas, característica de uma forte transição de fase cooperativa SG.

A susceptibilidade magnética dc abaixo de  $T_f$  é o segundo critério importante e está associada a efeitos de remanência, uma característica relevante em vidros de spin. Em medidas de susceptibilidade dc  $\chi_{dc}$  para a liga CuMn (70), utilizando campos magnéticos extremamente pequenos, demonstraram uma forte dependência da forma como o experimento é realizado. Após um processo FC (resfriamento a campo), ou seja, se o campo for aplicado acima de  $T_f$

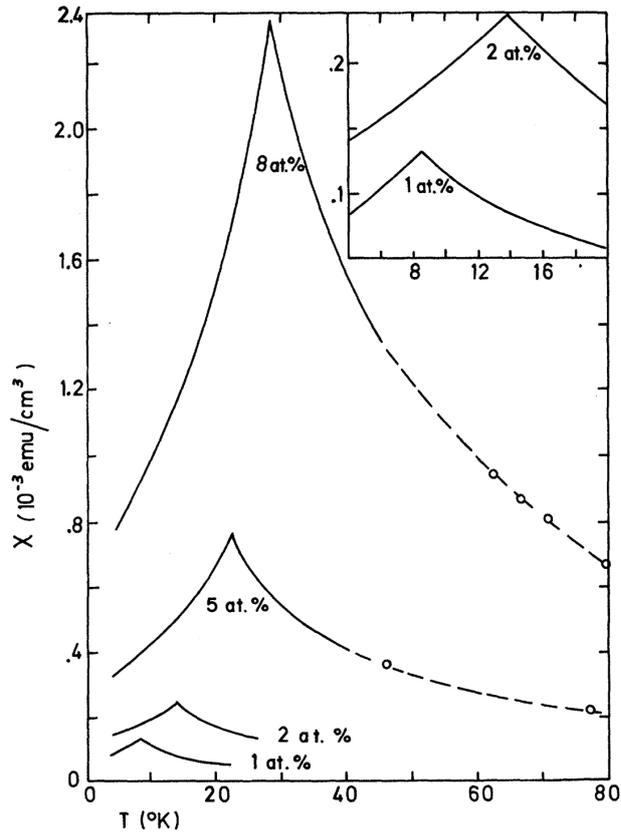


Figura 3.2: Cúspides agudas na susceptibilidade (ac) de baixo campo e baixa frequência para AuFe em várias concentrações (68).

e a amostra posteriormente resfriada neste campo a uma temperatura abaixo de  $T_f$ ,  $\chi_{dc}^{FC}(T)$  é aproximadamente independente da temperatura e, numa boa aproximação, é reversível, já que neste caso é possível subir e descer a temperatura e obter a mesma medida de magnetização. Já no caso de um processo de resfriamento em campo zero (ZFC), a  $\chi_{dc}^{ZFC}$  é obtida resfriando a amostra abaixo de  $T_f$  em campo zero e depois aplicando o campo. Após aplicar o campo a uma temperatura abaixo de  $T_f$ , a magnetização salta para um valor finito, seguido por um aumento lento. Essa contribuição “irreversível” para o  $\chi_{dc}^{ZFC}$  decai apenas muito lentamente se o campo é subitamente desligado.

Como um terceiro critério de caracterização dos VS canônicos, pode se citar medidas da contribuição magnética do calor específico  $C_m$ , em função da temperatura  $T$  (71). Estas apresentam uma curva com um máximo arredondado para temperaturas acima de  $T_f$  (na fase paramagnética), porém sem apresentar uma mudança significativa (divergência) na temperatura de transição, ou seja,  $T_f$  parece não existir em um gráfico  $C_m$  versus  $T$ . Aqui o fenômeno crítico parece ser muito sutil: mesmo usando como base os dados mais precisos, não é possível estabelecer uma quebra ou queda rápida na taxa de variação da entropia  $dS_m/dT = C_m/T$  em

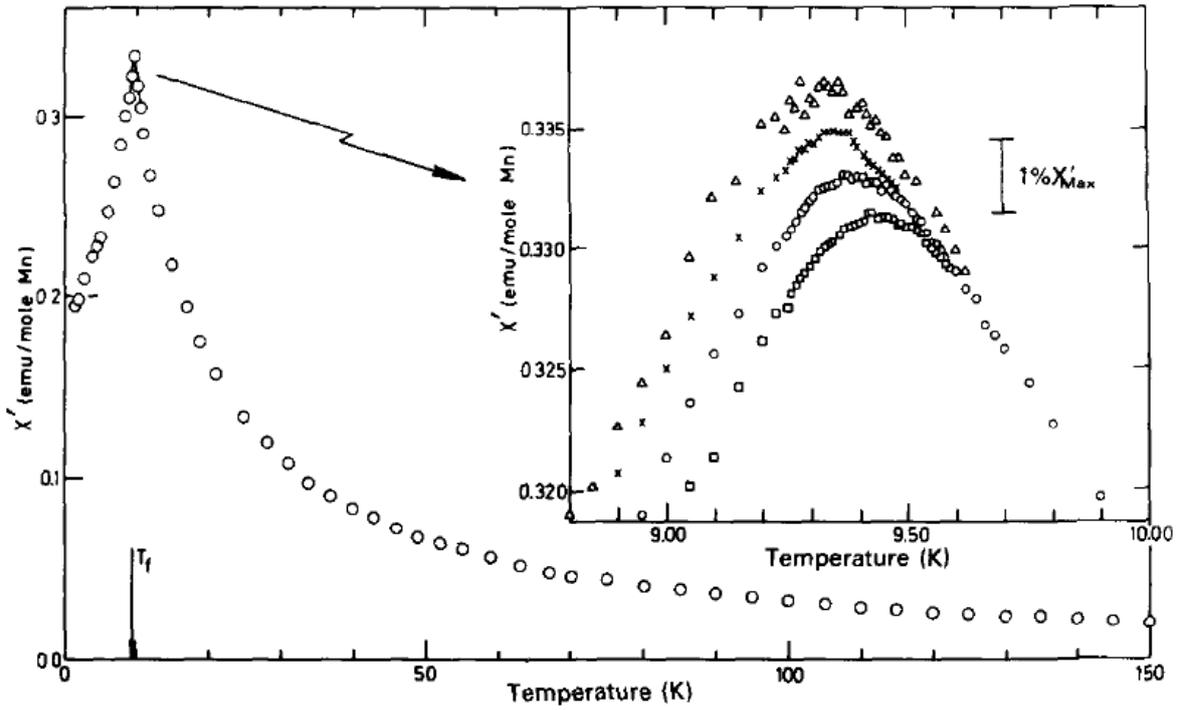


Figura 3.3: Parte real da susceptibilidade ac e a dependência de campo das cúspides, em campos bastante baixos (19).

$T_f$ .

Um quarto critério usado para detectar o estado VS é o tempo de relaxação. O estado VS é metaestável, portanto mudanças no tempo de relaxação podem levar a diferentes curvas de magnetização. Esse efeito do tempo de espera nas medições de magnetização foram demonstrados para o sistema canônico CuMn resfriado a campo zero, na referência (72) e é uma característica única dos vidros de spin. Para as medições, é utilizado um dos protocolos de resfriamento de um VS (FC ou ZFC descritos anteriormente), e depois aguarda-se um intervalo de tempo  $t_w$  antes de reduzir ou aumentar o campo. Após  $10^2 - 10^4$ s de  $t_w$ , há uma mudança significativa na taxa de relaxação da magnetização em função do tempo, pois os resultados mostram uma forte dependência do tempo de espera  $t_w$  (19).

É importante ressaltar que pode ocorrer também a fase VS não-canônica, ou seja, o sistema exibe apenas alguns comportamentos do VS canônico, porém não todos.

### 3.3 Vidro de Spin com clusters

Podemos obter uma melhor compreensão a respeito dos fenômenos associados ao vidro spin, consideraremos o percentual (nível de concentração) de impurezas magnéticas presentes no sistema. Para isso, usaremos como referência o vidro spin canônico, com os íons magnéticos distribuídos aleatoriamente ao longo de um sólido. Para o CuMn, no limite diluído e abaixo de uma temperatura crítica chamada temperatura Kondo, as interações AF dos elétrons de condução do Cu cancelam completamente o momento magnético do íon Mn (momento magnético nulo). À medida que a concentração de íons Mn aumenta, os íons Mn começam a se ver através dos elétrons de condução de Cu pelo mecanismo RKKY (aqui os íons Mn são spins simples, que interagem sobre longas distâncias).

Seguindo nesse raciocínio do exemplo da liga CuMn, em sistemas com grandes concentrações locais de momentos magnéticos, ocorre a formação de grandes aglomerados de impurezas chamados clusters de spins, que se correlacionam e apresentam comportamento coletivo, em tempos de relaxação muito mais longos do que os de um único spin. Quando o comportamento magnético é dominado pela presença de tais clusters magnéticos, existe uma grande probabilidade de ocorrer interações de curto alcance, ao qual o seu congelamento é dado o nome de mictomagnetismo ou “cluster glass” (fase vidro de spin com cluster - VSC) (69). Isso significa que em uma temperatura suficientemente baixa, esses clusters congelarão com orientação aleatória, de forma análoga ao congelamento do vidro de spin canônico. No limite de formação desses clusters, a troca magnética deixa de ser indireta via RKKY, e passa a ser troca direta de spin para spin. O que passa a existir então, é uma ordem magnética de longo alcance. A figura 3.4, mostra o congelamento aleatório dos momentos magnéticos, caracterizado por máximos acentuados de susceptibilidade. Uma vez que a magnetização e a susceptibilidade são muito altas, a detecção do processo de congelamento é facilitada na presença de clusters.

Podemos concluir que, vidros de spin são sistemas magnéticos diluídos de transição de um estado paramagnético de alta temperatura (PM) para um estado de vidro spin de baixa temperatura. No entanto, em sistemas com alta concentração de íons magnéticos (acima da concentração de percolação, caracterizada por um valor crítico de concentração de íons ou átomos magnéticos em uma matriz), o estado paramagnético de alta temperatura PM prosseguirá para um estado FM abaixo da temperatura Curie  $T_c$ , antes de atingir uma temperatura crítica mais baixa ( $T_{xy}$ ) conhecida como temperatura de vidro de spin reentrante, onde os spins podem congelar de forma ordenada ou de forma desordenada, dependendo do campo aplicado.

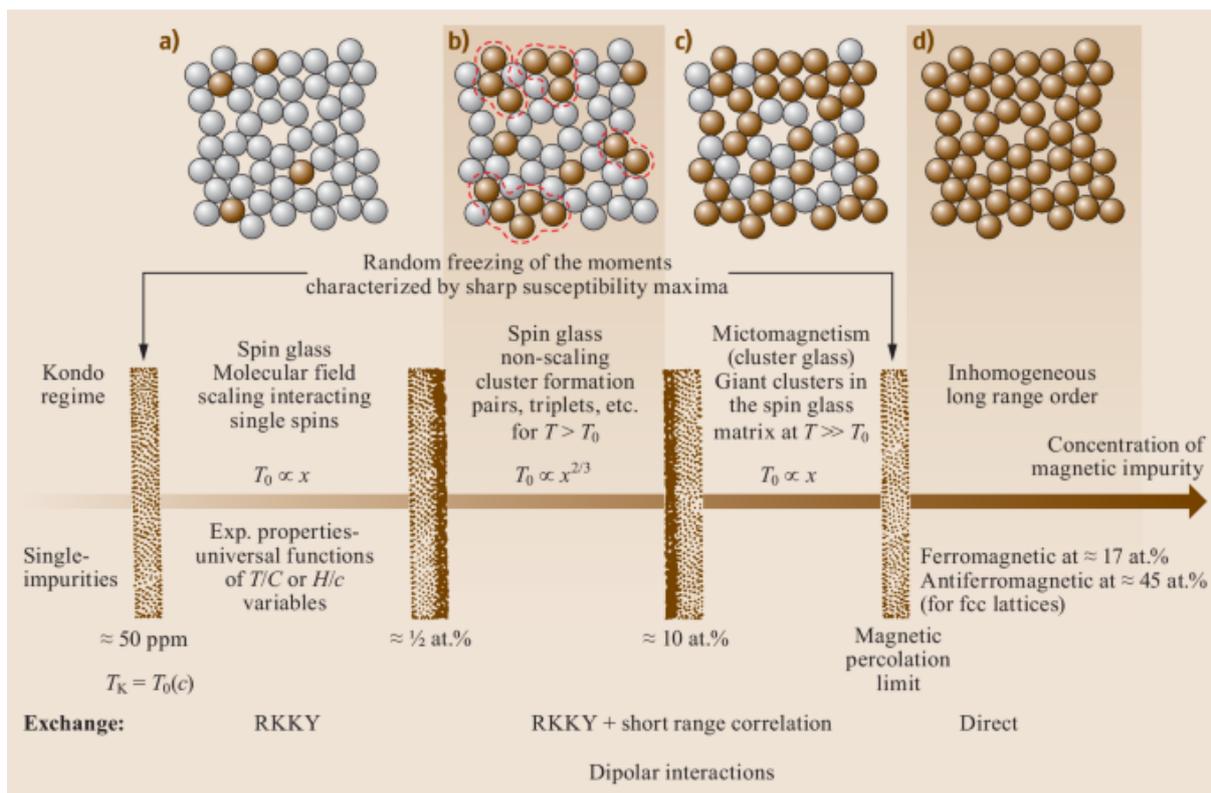


Figura 3.4: Ilustração extraída de (66) dos efeitos do aumento de íons magnéticos em uma matriz metálica não magnética, conforme (69). Em (a) a concentração para interações RKKY e comportamento de vidro de spin; (b) correlações de curto alcance, a interação dipolar torna-se importante, e um 'cluster glass' se desenvolve; (c) a concentração de íons magnéticos é suficiente para haver percolação magnética, ordem magnética de longo alcance e troca direta; (d) na concentração limitada observa-se ordem ferromagnética e ordem antiferromagnética para redes FCC.

Dessa forma, na fronteira de percolação, o estado mais desordenado surge do estado mais ordenado à medida que a temperatura é reduzida. Esse comportamento estranho é mostrado para o  $Au_xFe_{1-x}$  na figura 3.5, na qual podemos ver que, de acordo com os experimentos, parece que em  $T = 0$  a fase cluster glass é criada a partir do "cluster percolado ferromagnético infinito", que se quebrou em grandes clusters congelados aleatoriamente. Assim, a aparente ordem de longo alcance é destruída, embora uma gama de grandes clusters ferromagnéticos ainda esteja presente (de acordo com a definição anterior para a fase cluster glass). Aqui, a fase de cluster glass se desenvolve a partir de um estado ferromagnético e, assim, reentra (por isso o termo reentrante) na fase congelada (desordenada) a partir de outro estado que não é paramagnético.

É importante salientar que o comportamento vidro spin foi observado não apenas em metais, mas em muitas outras categorias de materiais (21). Portanto, as interações de troca entre os spins podem ser de outra natureza e não somente o mecanismo RKKY, que depende de elétrons livres. Em semicondutores e isolantes, por exemplo, as interações de troca são de curto alcance,

e os efeitos de clusterização levam a superspins, que relaxam mais lentamente e interagem por mecanismos dipolares que se tornam comparáveis à interação de troca.

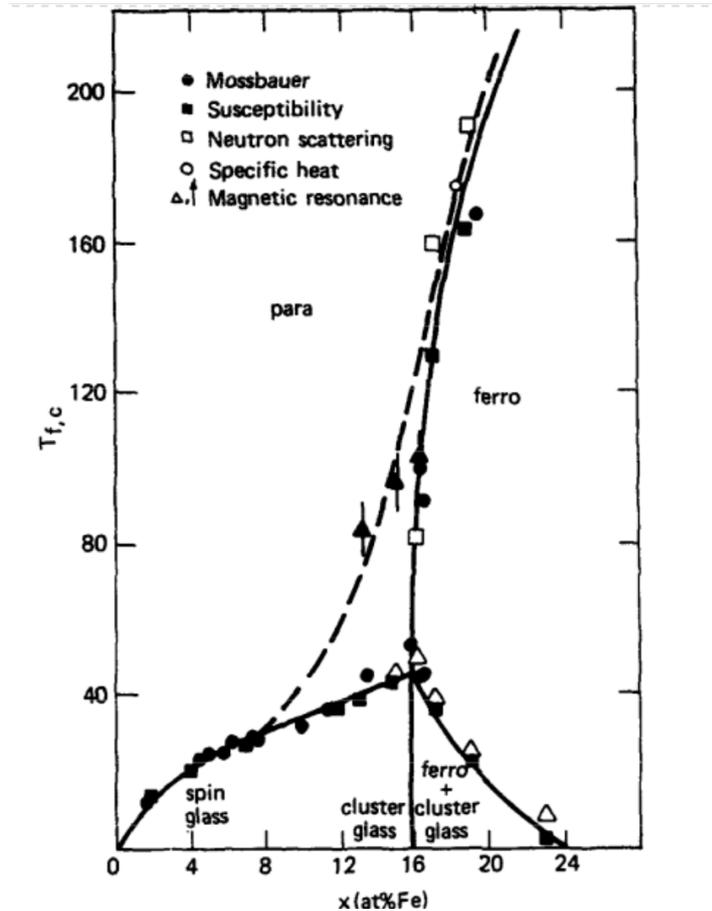


Figura 3.5: Diagrama de fase do AuFe, elaborado com base nas anomalias observadas em diversos experimentos. Extraído de (69).

Para se ter uma ideia geral do mecanismo de atuação das duas fontes de frustração, foram comparados num diagrama, o grau de desordem pelo grau de frustração, criando-se quatro categorias, como pode ser visto na figura 3.6a). Aqui, o eixo de desordem refere-se a probabilidade de que um íon magnético ocupe um sítio específico na rede, que é aleatória, enquanto a frustração se refere à interação entre pares de átomos em cada sítio na rede. Dessa forma, na figura 3.6a), observamos que sistemas que exibem tanto baixa frustração quanto baixa desordem, apresentam estados magnéticos espontaneamente ordenados, como o ferromagnetismo (FM), antiferromagnetismo (AF) e ferrimagnetismo. Também notamos que, ao aumentar o grau de frustração, surge uma classe de materiais onde a fonte de frustração é geométrica (também vista em detalhe na figura 3.6b). Seguindo na figura 3.6a), vemos que efeitos de magnetização por campo e percolação são observados em sistemas com baixa frustração e alta desordem. Nesse

caso, a localização dos átomos magnéticos na rede é um tanto desordenada, mas as interações (FM ou AF) entre os átomos magnéticos podem ser satisfeitas. Já os vidros de spin, por outro lado, requerem tanto uma desordem significativa quanto uma frustração significativa (3.6c)). Na figura (3.6c)), vemos que a frustração nos vidros de spin é diferente da frustração puramente geométrica, pois resulta da competição entre as interações FM e AF.

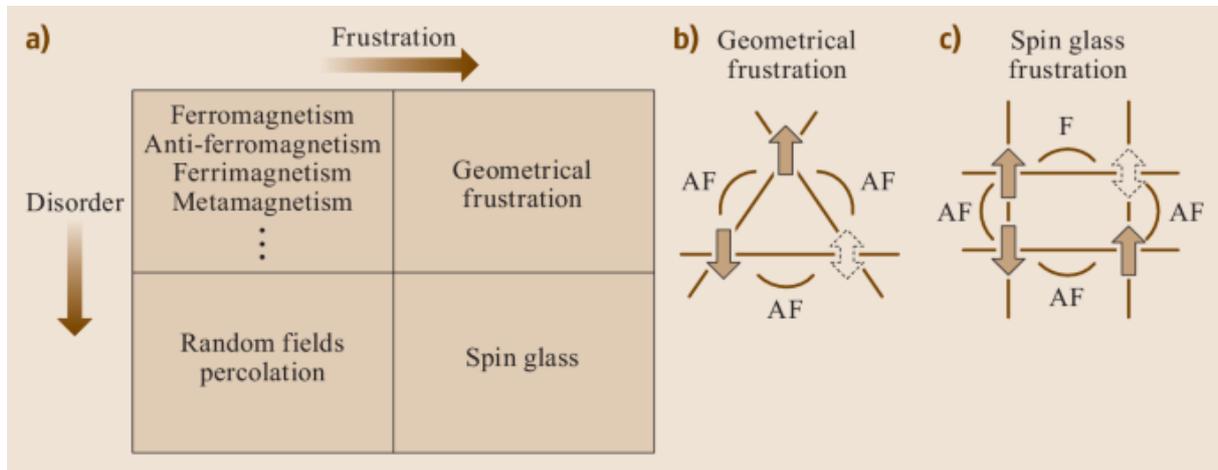


Figura 3.6: (a) Estados fundamentais em termos de frustração e desordem; (b) ilustração da frustração devido a interações AF em uma rede triangular; (c) frustração em um vidro de spin onde interações FM e AF estão presentes. Em (b,c), as setas indicam a direção do spin em um determinado sítio da rede, e o F indica interação par a par ferromagnética, enquanto AF indica interação antiferromagnética (66).

### 3.4 Modelos para sistemas com vidro spin

Apresentamos a seguir, modelos que permitem estudar do ponto de vista teórico, os sistemas vidros de spin. Em particular, se um sistema apresentar interações ferromagnéticas para alguns vínculos entre sítios, e antiferromagnéticas para outros, as orientações dos spins não serão uniformes no espaço, mesmo em baixas temperaturas onde, sob determinadas circunstâncias, pode ocorrer o congelamento no tempo, de uma configuração de alinhamento aleatória dos spins no espaço. Neste caso, o modelo de Ising antiferromagnético apresentado na seção 2.3, torna-se inadequado para estudar vidros de spin. Portanto, para investigar a condição para a existência da fase vidro de spin, é necessário estender a teoria de campo médio para ser aplicável a sistemas desordenados com interações aleatórias. Com esse propósito, introduziremos uma potente ferramenta, o método das réplicas.

### 3.4.1 Vidro de Spin e o modelo de Edwards-Anderson

Em uma rede cristalina, os átomos se localizam em pontos da rede em intervalos regulares. Este comportamento não é observado em vidros, onde as posições dos átomos são aleatórias no espaço. Um ponto importante é que essa localização aleatória dos átomos em vidros aparentemente não muda com o tempo. O termo vidro spin tem uma semelhança com esse tipo de localização de átomos em vidros, onde os spins congelam aleatoriamente em vidros de spin. O objetivo da teoria de vidro spin é esclarecer as condições para a existência da fase vidro spin.

Um modelo apropriado para o vidro spin deve ser simples e capaz de incorporar as características necessárias de desordem e interações concorrentes. Como já discutido anteriormente, as ligas diluídas são exemplos típicos de sistemas vidros spin convencionais, por isso, é razoável que um modelo proposto se baseie em uma idealização de sistemas clássicos de vidro spin, constituídos por uma matriz metálica não magnética, e um certo percentual de íons magnéticos, ao qual as interações típicas dependem do nível de concentração desses momentos magnéticos: altas concentrações conduzem a um ordenamento magnético enquanto que em concentrações muito baixas, as impurezas magnéticas encontram-se tão distantes, ao ponto de não exercerem influência uma sobre as outras.

Para obtenção dessas ligas, o sistema passa por um processo de temperamento (“quenched”). Trata-se de um processo de resfriamento rápido, a partir de altas temperaturas ao qual as impurezas congelam em sítios completamente aleatórios da rede hospedeira. Isso traz a necessidade de que, em um modelo para vidros de spin, os acoplamentos efetivos  $J_{ij}$  sejam também aleatórios.

Nesse sentido, Edwards e Anderson (73), propuseram um modelo de interações de curto alcance (modelo EA), onde a aleatoriedade na posição dos átomos magnéticos foi substituída por uma aleatoriedade nas ligações entre os átomos. No modelo EA, considera-se apenas a interação entre os spins vizinhos mais próximos. Além disso, no modelo de Edwards-Anderson, supõe-se que a interação  $J_{ij}$  entre pares de spins  $(i, j)$  muda de um par para outro.

A hamiltoniana na presença de um campo externo  $h$  é expressa como na equação

$$H = - \sum_{(i,j)} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i \quad (3.1)$$

com variáveis de spin do tipo Ising ( $\sigma_i = \pm 1$ ) e supondo que cada  $J_{ij}$  pode ser representada por uma distribuição de probabilidade independente  $P(J_{ij})$ , descrita por uma gaussiana na forma:

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi J}} \exp\left[-\frac{J_{ij}^2}{2J^2}\right] \quad (3.2)$$

com variância  $J^2$ . A introdução da distribuição de probabilidades para  $J_{ij}$  é essencial, dada a impossibilidade da localização precisa de cada átomo. Através da distribuição de probabilidades introduzimos a aleatoriedade, porém para introduzir frustração, devemos garantir que as interações possam assumir tanto valores positivos quanto negativos, introduzindo dessa forma, a concorrência entre as interações no modelo. A aleatoriedade nas posições dos sítios é considerada menos relevante para as propriedades macroscópicas do vidro spin, quando comparada com a aleatoriedade nas interações entre spins.

Conhecidas as distribuições de probabilidades é possível então calcular o valor médio de um observável usando a hamiltoniana 3.1, realizando a operação traço sobre o conjunto das variáveis de spin, para um grupo  $J_{ij}$  gerado pela distribuição de probabilidades  $P(J_{ij})$ . É possível também obter a energia livre  $F$  em função do conjunto  $J_{ij}$ :

$$F(J_{ij}) = -kT \ln Z(J_{ij}) \quad (3.3)$$

onde  $Z$  é a função de partição 2.25. O próximo passo é obter uma expressão para a média configuracional da energia livre, dada por:

$$[F]_c = -k_B T [\ln Z]_c = -KT \int \prod_{ij} dJ_{ij} P(J_{ij}) \ln Z \quad (3.4)$$

onde  $[\cdot]_c$  denota a média sobre as configurações  $J_{ij}$ . O cálculo do  $[\ln Z]_c$  reapresenta um difícil problema matemático. Isso ocorre devido à dependência do  $\ln Z$  sobre  $J_{ij}$  ser muito complicada. Para resolver essa questão é conveniente o uso do *método das réplicas*, ou seja, o  $[\ln Z]_c$  é escrito em termos da identidade

$$[\ln Z]_c = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{[Z^n] - 1}{n} \quad (3.5)$$

sendo  $Z^n$  a função de partição replicada, definida como:

$$Z^n = \prod_{\alpha=1}^n Z_\alpha = Z_1 Z_2 Z_3 \dots Z_n \quad (3.6)$$

onde  $n$  é o número de réplicas (idênticas e independentes) do sistema original. A partir do produto das funções de partição  $Z^n$ , calcula-se a média sobre as configurações do sistema que

então, é levada ao limite  $n \rightarrow 0$ .

Devido à importância da susceptibilidade para caracterizar o vidro spin a ideia é então, derivar uma equação auto-consistente para o parâmetro  $q_{EA} = [\langle \sigma_i \rangle^2]_c$ , que caracteriza a fase vidro spin no modelo EA (74). Aqui, a média  $\langle \dots \rangle$  é a média térmica usual para uma dada configuração fixa de  $\sigma_i$ . A quantidade  $q$  desaparece acima da temperatura de congelamento  $T_f$  e leva a descontinuidades na inclinação da suscetibilidade  $\chi(T)$ . No entanto, a inclinação de  $\chi(T)$  acaba por ser zero logo abaixo de  $T_f$ , em contraste com a cúspide encontrada em muitos sistemas.

Uma desvantagem com relação ao modelo EA, é que através dele não é possível obter uma solução analítica para o problema.

### 3.4.2 Modelo de Sherrington e Kirkpatrick (SK)

O modelo EA considera apenas interações entre os spins vizinhos mais próximos. No entanto, interações de longo alcance também podem ser importantes e devem ser consideradas. Uma nova proposta é considerar um sistema com  $N$  spins de Ising interagindo por interações de alcance infinito, onde as interações são independentes de  $i$  e  $j$  segundo uma distribuição de probabilidades gaussiana. Essa suposição foi feita por Sherrington e Kirkpatrick (38) e é extremamente interessante, porque interações de alcance infinito são uma maneira de introduzir a teoria de campo médio, considerada como um primeiro passo para entender o comportamento coletivo em um problema de mecânica estatística.

O modelo de Sherrington e Kirkpatrick (modelo SK) (38) para o estudo dos vidros de spin, apresenta uma versão solúvel para modelo EA. No modelo SK cada spin interage com todos os outros spins, independentemente da distância. O problema é então reduzido ao problema efetivo de um único spin interagindo com um campo efetivo. Para o modelo SK, o acoplamento entre quaisquer dois spins é aleatório, assumindo valores FM ou AF, o que resulta em desordem espacial temperada e frustração.

O modelo SK na presença de um campo magnético externo  $h$  é dado pelo hamiltoniano:

$$H = - \sum_{i < j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i, \quad (3.7)$$

onde a soma sobre o primeiro termo do lado direito é sobre todos os pares distintos de spins:  $N(N - 1)/2$  pares de sítios  $i$  e  $j$ . A distribuição de probabilidades para as interações  $J_{ij}$  neste

caso, tem a forma:

$$P(J_{ij}) = \left[ \frac{N}{\sqrt{2\pi J^2}} \right]^{1/2} \exp\left[-N \frac{J_{ij}^2}{2J^2}\right] \quad (3.8)$$

com a dependência em  $N$  para que, no limite termodinâmico, possa garantir uma energia livre por spin finita.

Através do modelo SK é possível obter uma expressão para a energia livre média  $[F]_c$ , permitindo o cálculo da média configuracional associada a  $J_{ij}$  através do método de réplicas descrito anteriormente.

No tratamento com réplicas proposto por SK, é introduzido um parâmetro de ordem para caracterizar a fase vidro de spin. Este parâmetro de ordem considera correlações de entre spins de réplicas diferentes e mesmo sítio, dado por:

$$q^{\alpha\beta} = \langle \sigma^\alpha \sigma^\beta \rangle, \quad (3.9)$$

onde  $\langle \dots \rangle$  expressa a média termodinâmica considerando também a média sobre a desordem) e  $\alpha$  e  $\beta$  são índices de réplicas.

O modelo SK possui uma solução analítica, que permite tomar o limite  $n \rightarrow 0$ . Porém, na solução mais simples, a matriz das réplicas (composta por elementos  $q^{\alpha\beta}$ ) é parametrizada considerando a simetria de réplicas:  $q^{\alpha\beta} = q$ . Essa aproximação de simetria de réplicas leva a uma solução instável em temperaturas baixas, na fase vidro de spin (75), comprometendo os resultados termodinâmicos obtidos em temperaturas abaixo da  $T_f$ . Entretanto, os resultados apresentados por SK mostram avanços no tratamento teórico de sistemas desordenados, como uma transição de fase ao VS, onde a susceptibilidade magnética exibe um pico agudo. Outras quantidades termodinâmicas obtidas por SK, como o calor específico e a entropia, ainda necessitam de melhorias. Por exemplo, o calor específico apresentando uma mudança abrupta (pico) em  $T_f$ , ou seja, calor específico não condizente com os dados experimentais, que para sistemas com vidro spin, apresenta um máximo arredondado acima de  $T_f$ . A entropia  $S$  é igual a  $Nk[\ln 2 - J^2/(2kT)^2]$  acima da temperatura de ordenamento do vidro spin, mas vai para um limite negativo,  $-Nk/2\pi$ , em  $T \rightarrow 0$  (38). O problema da negatividade da entropia pode ser resolvido adotando uma abordagem que considera a quebra da simetria de réplicas, isto é, melhorando a aproximação usada na parametrização da matriz das réplicas (76). Uma melhoria no comportamento do calor específico poderia ser obtida introduzindo correlações de

spins desprezadas na abordagem SK, principalmente em temperaturas acima da  $T_f$ . Um modo interessante de fazer esta correção foi proposto por Soukoulis e Levin e é discutida a seguir.

### 3.4.3 Modelo de Soukoulis-Levin

A ideia de SK para introdução de campo médio trouxe um avanço no tratamento dos vidros de spin. Porém, ainda se fez necessário corrigir algumas anomalias na descrição do calor específico  $C_m$ , em que há uma inconsistência da teoria SK com as observações experimentais. Um avanço neste sentido, seria propor modelos com clusters de spins. Embora os modelos existentes até então (baseados na noção de um bloqueio térmico de clusters rígidos) explicarem alguns efeitos de histerese, eles preveem um pico arredondado em  $\chi(T)$ , ou até mostram uma cúspide em  $\chi(T)$ , mas o comportamento de  $C_m$  perto de  $T_f$  é indeterminado (77).

Soukoulis e Levin (46, 77) propuseram um modelo simples para os vidros de spin, que incorpora tanto a teoria de campo médio quanto a ideia do cluster. Desta forma, mostraram como uma cúspide aguda em  $\chi(T)$  pode aparecer em  $T_f$  enquanto, ao mesmo tempo, o calor específico exibe um amplo máximo em uma temperatura acima de  $t_f$ . Em contraste com a teoria anterior do cluster rígido, enfatizamos aqui que a dinâmica dos clusters é importante, e desempenha um papel essencial na determinação do comportamento de  $C_m$ .

Além disso, o modelo abre uma possibilidade para explorar a presença de clusters em sistemas VS. Por exemplo, podemos adotar clusters com geometrias características como as da rede Triangular, Kagome, entre outras, com o propósito de considerar efeitos de frustração geométrica, ou seja, além da frustração vinda da desordem, podemos levar em conta a frustração gerada pela escolha de clusters geometricamente frustrados

# Capítulo 4

## Modelo Adotado

A proposta deste capítulo é descrever o modelo de vidro spin com clusters (77) geometricamente frustrados, apresentando seus resultados analíticos.

### 4.1 Modelo e Cálculos Analíticos

O modelo adotado neste trabalho considera spins de Ising formando clusters com interações desordenadas entre os momentos magnéticos dos clusters (Soukoulis (77)), na presença de um campo magnético externo. Iniciamos reescrevendo o modelo de spin de Ising (3.7), dividindo este em  $N_{cl}$  clusters idênticos com  $n_s$  spins cada ( $N = N_{cl}n_s$ ), de forma que a hamiltoniana é escrita como:

$$H = - \sum_{\nu, \lambda}^{N_{cl}} \sum_{i, j}^{n_s} J_{i\nu j\lambda} \sigma_{i\nu} \sigma_{j\lambda} - h \sum_{\nu}^{N_{cl}} \sum_i^{n_s} \sigma_{i\nu}, \quad (4.1)$$

onde  $h$  representa o campo magnético longitudinal aplicado e os subíndices  $\nu$  e  $\lambda$  referem-se a clusters, enquanto  $i$  e  $j$  à sítios. O somatório sobre os clusters ( $\sum_{\nu, \lambda}^{N_{cl}}$ ) considera  $\nu = \lambda$  e  $\nu \neq \lambda$ , ao passo que a soma sobre os sítios no mesmo cluster considera somente  $i \neq j$ .

Consideramos que os clusters estão suficientemente afastados um dos outros de modo que não ocorra uma interação entre spins individuais de clusters diferentes (spins vizinhos entre clusters), mas uma interação entre os momentos magnéticos dos clusters, a qual é desordenada. Com isso, podemos escrever o modelo como:

$$H = - \sum_{\nu < \lambda}^{N_{cl}} J_{\nu\lambda} \sigma_{\nu} \sigma_{\lambda} - \sum_{\nu}^{N_{cl}} \left( \sum_{i < j}^{n_s} J_{ij} \sigma_{i\nu} \sigma_{j\nu} + h \sum_i^{n_s} \sigma_{i\nu} \right) \quad (4.2)$$

onde a soma  $\sum_{\nu < \lambda}$  é realizada sobre todos os pares distintos de clusters, a soma em  $\sum_{\nu}$

considera todos os clusters da rede e a soma  $\sum_{ij}$  é efetuada sobre todos os pares distintos de spins dentro de um mesmo cluster. Aqui,  $J_{\nu\lambda}$  representa somente as interações de troca entre clusters (intercluster) e, portanto, não dependem de  $i$  e  $j$ . Estas interações  $J_{\nu\lambda}$  são aleatórias e seguem uma distribuição de probabilidades Gaussiana com desvio padrão  $J$  e média zero. Além disso, como dito acima, esta interação é entre momentos magnéticos de clusters, em que  $\sigma_\nu = \sum_{i=1}^{n_s} \sigma_{i\nu}$  equivale ao momento magnético de spin total de um cluster. Já as interações entre spins vizinhos pertencentes a um mesmo cluster, que podem ser ferromagnéticas ou antiferromagnéticas, desconsideram a presença de desordem. Portanto, o primeiro termo da Eq. (4.2) contém toda a desordem relevante dessa aproximação, ou seja, consideramos nesse problema a presença de desordem intercluster, com todos os spins de um dado cluster sob o mesmo acoplamento desordenado. Esse modelo considera, então, a competição entre interações de longo alcance e de curto alcance. De um ponto de vista microscópico os clusters podem ser vistos como unidades de spins interconectados e portanto, fortemente correlacionados. Em particular, neste momento, assumimos que as interações intracluster são antiferromagnéticas e somente entre spins primeiros vizinhos:  $J_{i,j} = J_1$ .

A energia livre média pode ser escrita como:  $F = -kT[\ln Z(J_{\nu\lambda})]_{J_{\nu\lambda}}$ , onde a notação  $[\dots]_{J_{\nu\lambda}}$  representa a média sobre as interações desordenadas. Para calcular essa média, usamos o método das réplicas, através da identidade matemática (3.5). Assim, a energia livre por cluster pode ser escrita como:

$$\beta F = -\lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{nN_{cl}} \left[ \int dJ_{\nu\lambda} P(J_{\nu\lambda}) Z^n - 1 \right] = -\lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{nN_{cl}} [\langle Z^n \rangle - 1], \quad (4.3)$$

onde  $\langle Z^n \rangle = Tr \int \prod_{\nu < \lambda} dJ_{\nu\lambda} P(J_{\nu\lambda}) \exp(-\beta H^\alpha)$  e  $H^\alpha$  é dada pela Eq. (4.2) com o sub-índice de réplicas  $\alpha$ . Dessa forma, a média configuracional da função de partição replicada pode ser calculada usando a forma de quadrado perfeito e fazendo uma mudança de variável. Logo, função de partição replicada é escrita da forma:

$$\langle Z^n \rangle = Tr \exp \left[ -\beta \left( \sum_{\alpha} H_{in}^{\alpha} - \frac{J^2 \beta}{2} \sum_{\alpha\gamma} \sum_{(\nu\lambda)} \sigma_{\nu}^{\alpha} \sigma_{\nu}^{\gamma} \sigma_{\lambda}^{\alpha} \sigma_{\lambda}^{\gamma} \right) \right], \quad (4.4)$$

sendo as somas sobre os índices de réplicas  $\alpha$  e  $\gamma$  de 1 até  $n$ , e o primeiro termo com interações intraclusters dado por:

$$H_{in}^{\alpha} = \sum_{\nu} \sum_{i_{\nu} < j_{\nu}} J_1 \sigma_{i_{\nu}}^{\alpha} \sigma_{j_{\nu}}^{\alpha} - h \sum_{\nu} \sum_{i_{\nu}} \sigma_{i_{\nu}}^{\alpha}. \quad (4.5)$$

O segundo termo da equação (4.4) contém interações entre réplicas e entre clusters distintos. Visando obter este termo como um problema efetivo de uma única réplica e um único cluster, vamos reescrevê-lo na forma:

$$\sum_{\alpha\gamma} \sum_{(\nu\lambda)} \sigma_\nu^\alpha \sigma_\nu^\gamma \sigma_\lambda^\alpha \sigma_\lambda^\gamma = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma} \left( \sum_\nu \sigma_\nu^\alpha \sigma_\nu^\gamma \right)^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma} \sum_\nu (\sigma_\nu^\alpha \sigma_\nu^\gamma)^2. \quad (4.6)$$

No limite termodinâmico ( $N_{cl} \rightarrow \infty$ ), o segundo termo da equação 4.6, que é da ordem de  $N_{cl}$ , é desprezível quando comparado ao primeiro termo, que é da ordem de  $N_{cl}^2$  e por isso será desconsiderado. Esse termo quadrático pode ser tratado e, posteriormente, obtermos analiticamente a equação para a energia livre (4.3), através da introdução de uma aproximação de campo médio. Para isso, usamos a relação:  $\sum_{\alpha\gamma} (\sum_\nu \sigma_\nu^\alpha \sigma_\nu^\gamma)^2 = \sum_\alpha (\sum_\nu \sigma_\nu^\alpha \sigma_\nu^\alpha)^2 + \sum_{\alpha < \gamma} (\sum_\nu \sigma_\nu^\alpha \sigma_\nu^\gamma)^2$  e uma redução para integrais gaussianas (78).

Dessa forma, a interação intercluster é desacoplada e dois parâmetros variacionais podem ser introduzidos:  $q_{\alpha\alpha} = \langle \sigma_\nu^\alpha \sigma_\nu^\alpha \rangle$  e  $q_{\alpha\gamma} = \langle \sigma_\nu^\alpha \sigma_\nu^\gamma \rangle$ , sendo  $\alpha \neq \gamma$ . Fisicamente,  $q_{\alpha\alpha}$  corresponde ao momento magnético do cluster (77) e  $q_{\alpha\gamma}$  corresponde ao parâmetro de ordem vidro spin. A expressão resultante desse procedimento para a energia livre por cluster é:

$$f = -kT \left[ \lim_{n \rightarrow 0} \frac{\beta J^2}{4n} \left( \sum_\alpha q_{\alpha\alpha}^2 + q_{\alpha\gamma}^2 \right) - \frac{1}{n\beta} \ln Tr \exp [ \beta H_{eff} ] \right], \quad (4.7)$$

onde

$$H_{eff} = \sum_\alpha H_{in}^\alpha - \frac{\beta J^2}{2} \sum_{\alpha\gamma} q_{\alpha\gamma} \sigma_\nu^\alpha \sigma_\nu^\gamma. \quad (4.8)$$

Este é um problema efetivo com interações entre réplicas. Estas interações podem ser tratadas adotando uma parametrização para os elementos da matriz das réplicas. No caso mais simples, a matriz das réplicas possui todos os elementos idênticos, a chamada simetria de réplicas. Isto é obtido quando adotamos as seguintes relações:  $q_{\alpha\alpha} = \bar{q}$  e  $q_{\alpha\gamma} = q$ . Isso permite reescrever o  $H_{eff}$  como:

$$H_{eff}^{RS} = \sum_\alpha H_{in}^\alpha - \frac{\beta J^2}{2} \left[ q \left( \sum_\alpha \sigma_\nu^\alpha \right)^2 - (\bar{q} - q) \sum_\alpha (\sigma_\nu^\alpha)^2 \right]. \quad (4.9)$$

É interessante salientar que, no segundo somatório em  $\alpha$  da equação (4.9), se fizermos  $\sigma^\alpha = 1$  (como é o caso do modelo SK) deixamos de considerar a existência de um momento magnético total do cluster. Assim, podemos linearizar o termo quadrático através de transformação de

Hubbard-Stratonovich, introduzindo um campo  $z$  e permitindo expressar a Eq. (4.7) de modo a tomar o limite de  $n \rightarrow 0$ , o que resulta em:

$$f = \frac{\beta J^2}{4}(\bar{q}^2 - q^2) - \frac{1}{\beta} \int Dz \ln Tr \exp [-\beta H_{eff}^{SR}], \quad (4.10)$$

onde  $D_z = dz \exp(-z^2/2)/\sqrt{2\pi}$  e o modelo efetivo com simetria de réplicas dado por  $H_{eff}^{RS} = H_{in} - J^2 \sqrt{\bar{q}} \sigma^z - J^2 \beta (\bar{q} - q)/2(\sigma^z)^2$ , com os parâmetros  $q$  e  $\bar{q}$  extremizando a energia livre. A extremização ( $\frac{\partial f}{\partial q} = 0$  e  $\frac{\partial f}{\partial \bar{q}} = 0$ ) leva ao seguinte conjunto de equações auto-consistentes:

$$q = \int Dz \left( \frac{Tr \sigma_\nu \exp [-\beta H_{eff}^{SR}]}{Tr \exp [-\beta H_{eff}^{SR}]} \right)^2, \quad (4.11)$$

$$\bar{q} = \int Dz \frac{Tr \sigma_\nu^2 \exp [-\beta H_{eff}^{SR}]}{Tr \exp [-\beta H_{eff}^{SR}]}, \quad (4.12)$$

com os limites de integração de menos infinito a mais infinito.

É sabido que a solução com simetria de réplicas apresenta problemas de instabilidade em baixas temperaturas na fase vidro de spin. A análise desta instabilidade da solução com simétrica de réplica é dada pelo autovalor de Almeida-Thouless (75):

$$\lambda_{AT} = J^2 \beta^2 - J^4 \beta^4 \int Dz \left[ \frac{Tr \sigma_\nu^2 \exp (-\beta H_{eff}^{SR})}{Tr \exp (-\beta H_{eff}^{SR})} - \left( \frac{Tr \sigma_\nu \exp (-\beta H_{eff}^{SR})}{Tr \exp (-\beta H_{eff}^{SR})} \right)^2 \right]^2, \quad (4.13)$$

onde  $\lambda_{AT} > 0$  indica que a solução RS é válida (estável) e  $\lambda_{AT} < 0$  indica que a solução RS não é estável (instável). Neste caso,  $\lambda_{AT} = 0$  representa o limite de estabilidade da solução com simetria de réplicas, ou seja, indica o início da região conhecida como quebra da simetria de réplicas.

Outras quantidades termodinâmicas como entropia ( $S$ ), calor específico ( $C_v$ ), energia interna ( $U$ ) e susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) podem ser derivadas da energia livre. Por exemplo, a entropia é dada por:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\beta^2 J^2}{4}(\bar{q}^2 - q^2) + \int Dz \ln Tr \exp [-\beta H_{eff}^{RS}] + \beta \int Dz \frac{Tr \left( 1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) H_{eff}^{RS} \exp [-\beta H_{eff}^{RS}]}{Z}. \quad (4.14)$$

A entropia também pode ser obtida de  $S = (U - F)/T$ .

## 4.2 Abordagem numérica do modelo efetivo

Nesta seção, abordamos a resolução numérica das equações para o modelo efetivo, derivadas na seção anterior (4.1). Mais especificamente, discutimos como resolver numericamente o conjunto de equações autoconsistentes, Eqs. (4.11) e (4.12), obtidas pela solução analítica do modelo efetivo (4.9).

Para solucionar esse sistema não linear de equações, propusemos um algoritmo implementado em Fortran 95. O problema numérico consiste em resolver o sistema de equações transcendentais dado pelas Eqs. (4.11) e (4.12), que dependem do hamiltoniano efetivo descrito pela Eq. (4.9). Os parâmetros de entrada foram: o número de sítios  $n_s$ , correspondente aos tamanhos e forma dos clusters triangulares simulados, o tipo de interação dentro do cluster  $J_1$  (interação intracluster fixa para todas as simulações, que para o caso de clusters AF é  $J_1 = -1$ ), a temperatura  $T$ , a intensidade da desordem entre os clusters (intercluster)  $J$ , a intensidade do campo magnético externo  $h$  e da variação da intensidade do campo  $\delta h$ . Dessa forma, para um dado conjunto de parâmetros de entrada, realizamos varreduras em um dos parâmetros — seja  $T$ ,  $J$ , ou o campo externo — conforme o comportamento de interesse. A partir disso, obtemos os dados de saída, resolvendo o sistema de equações e, posteriormente, avaliando o autovalor  $\lambda_{AT}$  e calculando as demais quantidades termodinâmicas, como a energia livre  $f$ , a entropia  $S$ , a variação isotérmica de entropia  $\Delta S$ , entre outras.

Mais especificamente, para obter o resultado numérico dos parâmetros  $q$  e  $\bar{q}$ , consideramos os vetores dados por:

$$t = \begin{bmatrix} n_s \\ T \\ J_1 \\ J \\ h \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad y = \begin{bmatrix} q \\ \bar{q} \end{bmatrix}, \quad (4.15)$$

onde as componentes do vetor  $t$  são as variáveis independentes (entrada) e os parâmetros de  $y$  são dependentes auto-consistentemente (saída). Para determinar  $q$  e  $\bar{q}$ , resolvemos a equação

$F(y) = 0$ , onde

$$F(y) = \begin{bmatrix} \int Dz \left( \frac{Tr\sigma_\nu \exp[-\beta H_{eff}^{SR}]}{Tr \exp[-\beta H_{eff}^{SR}]} \right)^2 - q \\ \int Dz \frac{Tr\sigma_\nu^2 \exp[-\beta H_{eff}^{SR}]}{Tr \exp[-\beta H_{eff}^{SR}]} - \bar{q} \end{bmatrix}. \quad (4.16)$$

O algoritmo está representado no esquema ilustrado na Fig. 4.1. Ele inicia ao impormos a precisão/tolerância ( $prec \approx 10^{-7}$ ) aos resultados obtidos (erro aceitável). Além disso, definimos os valores iniciais de  $t$  e propomos um vetor tentativa  $y'$  que aproxime  $F(y) = 0$ .

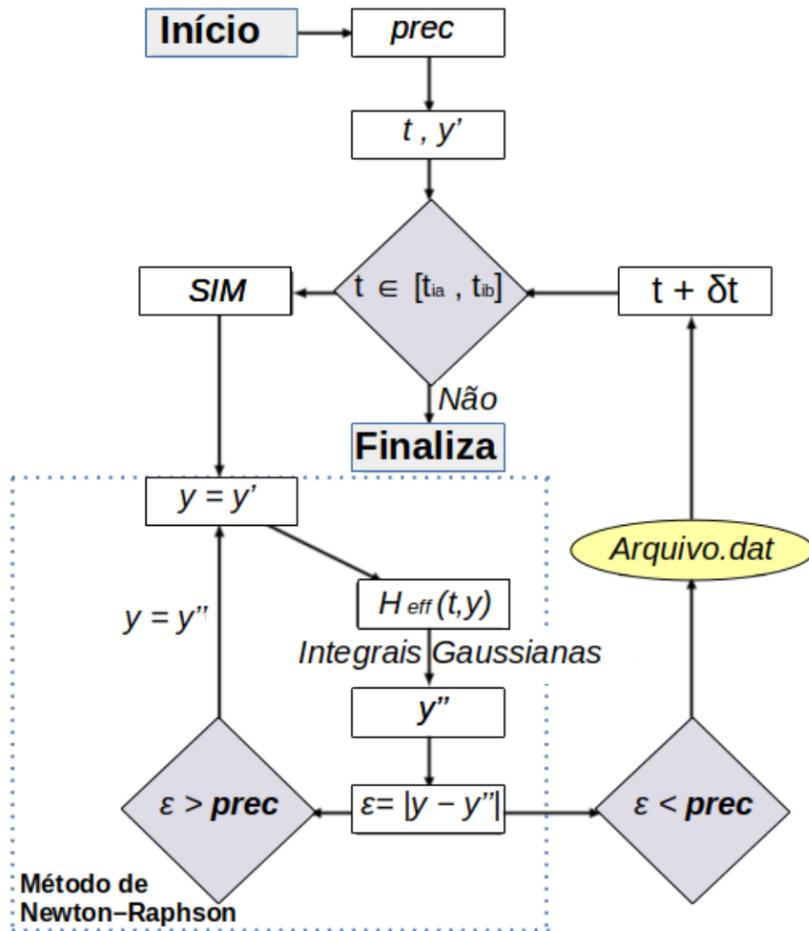


Figura 4.1: Fluxograma do algoritmo que permite obter a solução para a autoconsistência.

O próximo passo é verificar se as componentes do vetor  $t$  pertencem ao intervalo  $[t_{ia}, t_{ib}]$  determinado, em que se deseja avaliar o comportamento dos parâmetros de ordem. Caso a condição não seja satisfeita, o algoritmo é finalizado. Caso seja satisfeita essa condição, o algoritmo executará a sequência de passos que definem o método iterativo e o método de Newton-Raphson (detalhamos em breve as suas utilizações). O algoritmo considera o vetor

tentativa  $y' = y$  para obter uma estimativa de  $H_{eff}$ , onde as interações intracluster são resolvidas exatamente, como discutido adiante. Em seguida são calculadas as integrais gaussianas em  $F(y)$  e estima-se um novo valor ( $y''$ ) como solução de  $F(y) = 0$ . Para o cálculo das integrais foi adotado o método numérico de quadratura de Gauss-Legendre, que usa um algoritmo adaptativo de 8 pontos.

Após, determinamos o erro ( $\epsilon = |y - y''|$ ). Caso o erro determinado seja superior a  $prec$ , o algoritmo considera  $y''$  como o novo vetor tentativa ( $y = y''$ ), e o ciclo se reinicia. Caso o erro seja inferior a  $prec$ , os resultados de  $y''$  são armazenados num arquivo (Arquivo.dat). Além disso, com as componentes de  $y$ , podemos obter a energia livre  $e$ , conseqüentemente, obter as demais quantidades de interesse, como a entropia e o autovalor de Almeida-Thouless. Em seguida, impomos uma pequena variação  $\delta t$  ao vetor  $t$  e o processo se inicia novamente, conforme ilustrado na Fig. 4.1. Dessa forma, o processo só será finalizado quando  $t$  estiver fora do intervalo de interesse ( $t \notin [t_{ia}, t_{ib}]$ ).

Um detalhe importante no algoritmo diz respeito ao cálculo da interação intracluster. Utilizamos o método de enumeração exata para calcular as interações intracluster, em que todas as configurações possíveis para os spins são consideradas, permitindo uma análise de alta precisão das propriedades termodinâmicas, ou seja, sem aproximações. Entretanto, este método é viável apenas para sistemas de pequeno a médio porte, pois o número de configurações cresce exponencialmente ( $2^{n_s}$ ) com o número de sítios no cluster, tornando-se inviável computacionalmente para sistemas com clusters grandes ( $n_s > 30$ ).

A autoconsistência foi resolvida utilizando dois métodos: o método iterativo e o método de Newton-Raphson. O método iterativo foi o primeiro a ser usado, no qual foram ajustados os parâmetros autoconsistentes de vidro spin  $q$  e do momento magnético total do cluster  $\bar{q}$ . Isso significa que os parâmetros foram recalculados repetidamente, sendo que a cada ciclo (ou iteração) os valores são ajustados até que as variações entre uma iteração e a próxima sejam mínimas, indicando que uma solução estável foi alcançada. Deste modo, em vez de aceitar imediatamente a nova solução de cada iteração, faz-se uma média ponderada da solução atual com a da iteração anterior. Por exemplo, em vez de substituir a solução para os parâmetros totalmente pelo valor calculado na nova iteração, toma-se uma combinação das duas (atual e anterior) para suavizar o ajuste. Esse processo de média ponderada ajuda a reduzir oscilações e acelera a convergência para uma solução estável, tornando o processo iterativo mais robusto. Isso é feito para evitar problemas de convergência em baixas temperaturas (região onde o

sistema pode ser sensível a pequenos erros ou variações, o que pode causar instabilidade ou dificuldade para chegar a uma solução). Em seguida, após a diferença entre as soluções para os parâmetros obtidas em duas iterações consecutivas atingir a tolerância desejada no método iterativo, ou após as cem primeiras iterações deste, o método de Newton-Raphson é aplicado para verificar e, se necessário, obter a convergência para a solução do sistema de equações de forma mais rápida.

Os dados de saída incluem os parâmetros de ordem  $q$  e  $\bar{q}$ , a energia livre  $f$ , o autovalor  $\lambda_{AT}$ , a entropia  $s$ , e a variação de entropia isotérmica  $\Delta S_{iso}$ , entre outros dados que possibilitaram analisar a “rede” desordenada com clusters triangulares AF frustrados, como um sistema de alto potencial magnetocalórico, além de identificar sua faixa de temperatura ideal.

# Capítulo 5

## Resultados Numéricos e Discussões

Este capítulo foi organizado de forma a apresentar os principais resultados numéricos para o modelo efetivo com simetria de réplicas, obtidos a partir das soluções autoconsistentes das equações descritas no capítulo anterior. Em termos mais específicos, resolvemos numericamente, através de um programa escrito em linguagem de programação Fortran, o sistema de equações não lineares composta pelas Eqs. (4.11) e (4.12), que permitem obter o modelo efetivo  $H_{eff}^{SR}$  e, conseqüentemente, a energia livre para o sistema de clusters finitos. A solução obtida é então usada para calcular as demais quantidades termodinâmicas de interesse, como a entropia e o autovalor de Almeida e Thouless (4.13), e obter uma estimativa do potencial magnetocalórico para o sistema.

Na seção 5.1, analisamos primeiramente o sistema com clusters finitos isolados sem a presença de desordem, mas com efeitos da frustração geométrica e campo magnético externo. Depois, na seção 5.2, incluímos a desordem no sistema, analisando tanto o efeito da desordem na ausência de frustração geométrica (modelo SK, na seção 5.2.1), quanto na presença de frustração geométrica, com clusters triangulares (seção 5.2.2). Em ambas as seções, 5.2.1 e 5.2.2, avaliamos as propriedades magnetocalóricas para diferentes configurações de desordem e frustração geométrica.

Vale ressaltar que, embora as normas da ABNT recomendem o uso da vírgula como separador decimal, neste trabalho opta-se pelo uso do ponto decimal na exibição dos resultados em gráficos, pois este é o padrão adotado tanto pela linguagem de programação Fortran quanto pelo programa utilizado para gerar os gráficos, o Gnuplot, devido ao padrão numérico internacional. Além disso, a reconfiguração manual para o uso da vírgula acarretaria numa dificuldade adicional no processamento e apresentação dos dados.

## 5.1 Clusters finitos sem desordem

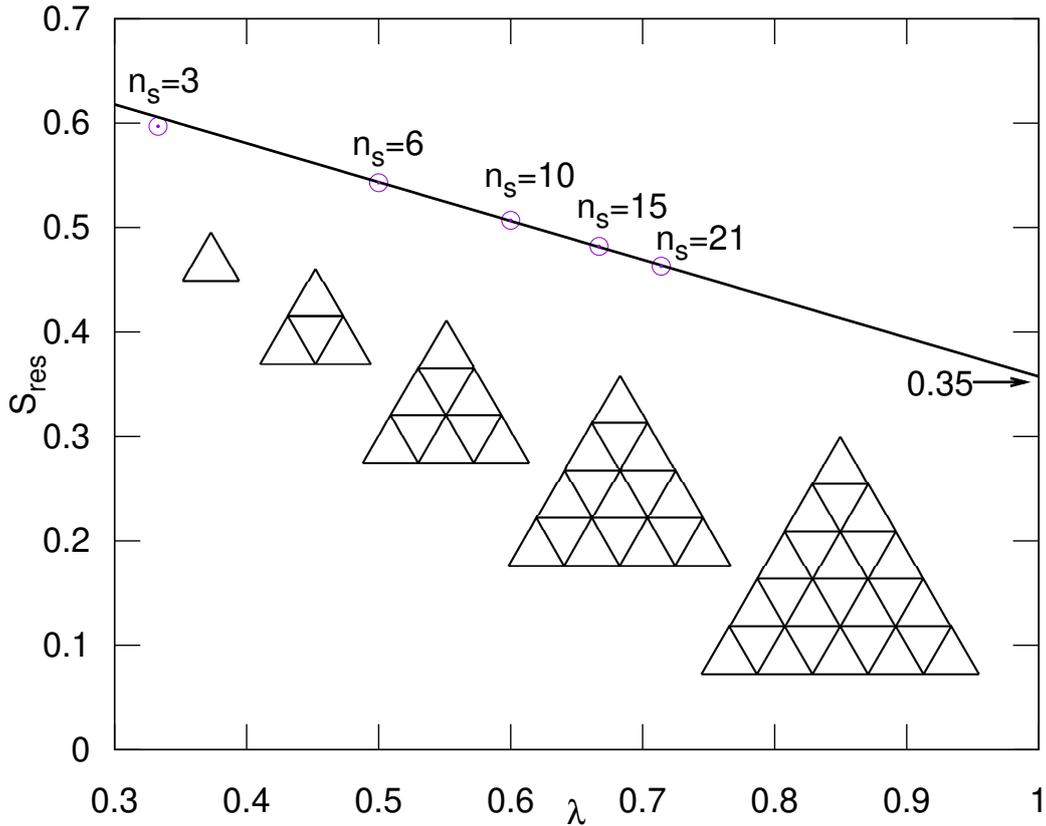


Figura 5.1: Teoria de escala para a entropia residual  $S_{res}$ , adotando clusters finitos isolados no limite sem desordem. O parâmetro de escala é descrito por  $\lambda = 2n_b/(n_s z)$ , onde  $n_b$  é o número de ligações dentro do cluster e  $z$  é o número de coordenação ( $z = 6$  para a rede triangular). A linha representa a extrapolação linear da entropia residual para vários tamanhos de cluster, em que  $\lambda = 1$  corresponde à estimativa para o resultado da rede triangular no limite termodinâmico (79). Os formatos dos clusters para os diferentes  $n_s$  adotados estão ilustrados nos detalhes da figura.

Sabe-se que o tamanho do sistema constitui um fator importante, pois sistemas finitos (clusters) frequentemente exibem comportamentos distintos em comparação aos sistemas no limite termodinâmico (sistema infinito), especialmente quando se trata de sistemas altamente frustrados. Por exemplo, os resultados obtidos na rede triangular divergem daqueles obtidos para clusters finitos com estrutura de rede triangular (52). Além do tamanho, o formato dos clusters finitos também tem influência significativa sobre as propriedades termodinâmicas (52). Ainda assim, espera-se que uma análise de tamanho finito possa fornecer uma estimativa para os resultados no limite termodinâmico. Nesse sentido, vamos discutir algumas quantidades físicas para clusters isolados, visando investigar a tendência que o aumento do tamanho do cluster pode ter sobre as propriedades do sistema.

No caso sem desordem ( $J = 0$ ), os clusters não interagem entre si, mas são capazes de incorporar a degenerescência macroscópica característica da rede triangular, que se manifesta na entropia residual  $S_{res}$  (entropia a temperatura zero). Neste trabalho, consideramos clusters com  $n_s$  sítios dispostos em uma estrutura de rede triangular, como mostrado no detalhe da Fig. 5.1. A figura 5.1 mostra a entropia residual para vários tamanhos de clusters:  $n_s = 3, 6, 10, 15$  e  $21$ . Observa-se que, à medida que  $n_s$  aumenta, a entropia residual diminui, mas permanece sempre finita. Afim de discutir os efeitos do aumento do tamanho dos clusters, apresentamos uma análise de escala para a entropia residual por sítio. Essa análise é adaptada da referência (79), que avalia o comportamento de sistemas tratados com teoria de campo médio para clusters de diferentes tamanhos e estima o resultado no limite de cluster infinito (limite termodinâmico). Para isso, a quantidade de interesse  $S_{res}$ , é calculada para diferentes valores de  $n_s$ . Cada valor de  $n_s$  está associado a um parâmetro  $\lambda$ , dado pela expressão  $\lambda = 2n_b/(n_s z)$ , onde  $n_b$  é o número de ligações dentro do cluster e  $z$  é o número de coordenação da rede. Assim,  $\lambda$  contém informações sobre a rede, o tamanho e também o formato ( $n_b$ ) do cluster. Por exemplo, para  $n_s = 6$ , temos  $n_b = 9$  e  $z = 6$ , resultando em  $\lambda = 0,50$  com  $S_{res} = 0,543$ . Em particular,  $\lambda \rightarrow 1$  quando  $n_s \rightarrow \infty$ . Em outras palavras, com um conjunto de pontos  $(\lambda(n_s), S_{res})$ , podemos ajustar uma reta ( $S_{res}(\lambda)$ ), a qual pode ser estendida até o valor  $\lambda = 1$ . Na figura (5.1), a linha representa a extrapolação linear da entropia residual dos clusters considerados, na qual se espera que o limite termodinâmico seja recuperado em  $\lambda = 1$  (79). Vale a pena notar que o ajuste linear resulta em uma entropia residual por spin de 0,35 (em unidades de  $k_B$ ), que é notavelmente próxima à solução exata para a rede (0,32) (80, 81). Isso significa que as formas dos clusters adotados preservam características da rede triangular relevantes para o conteúdo entrópico deste sistema altamente frustrado.

O campo magnético externo também pode ter um impacto interessante nos resultados observados em sistemas finitos. Um campo magnético longitudinal pode gerar efeitos como platôs de magnetização e entropia em sistemas de clusters frustrados (52, 82–85). Na figura 5.2, apresentamos o comportamento em baixa temperatura da magnetização e da entropia, no qual assinaturas dos platôs do estado fundamental podem ser identificadas. Saltos de magnetização podem ser encontrados em campos críticos como  $h/J_1 = 2, 3, 3,5, 4$  e  $6$ , dependendo do tamanho do cluster. Vale ressaltar que, para campos magnéticos muito próximos aos campos críticos, pode haver uma sobreposição de estados que caracterizam as magnetizações imediatamente antes e após o salto entre os platôs no campo crítico. Esse fato pode gerar uma

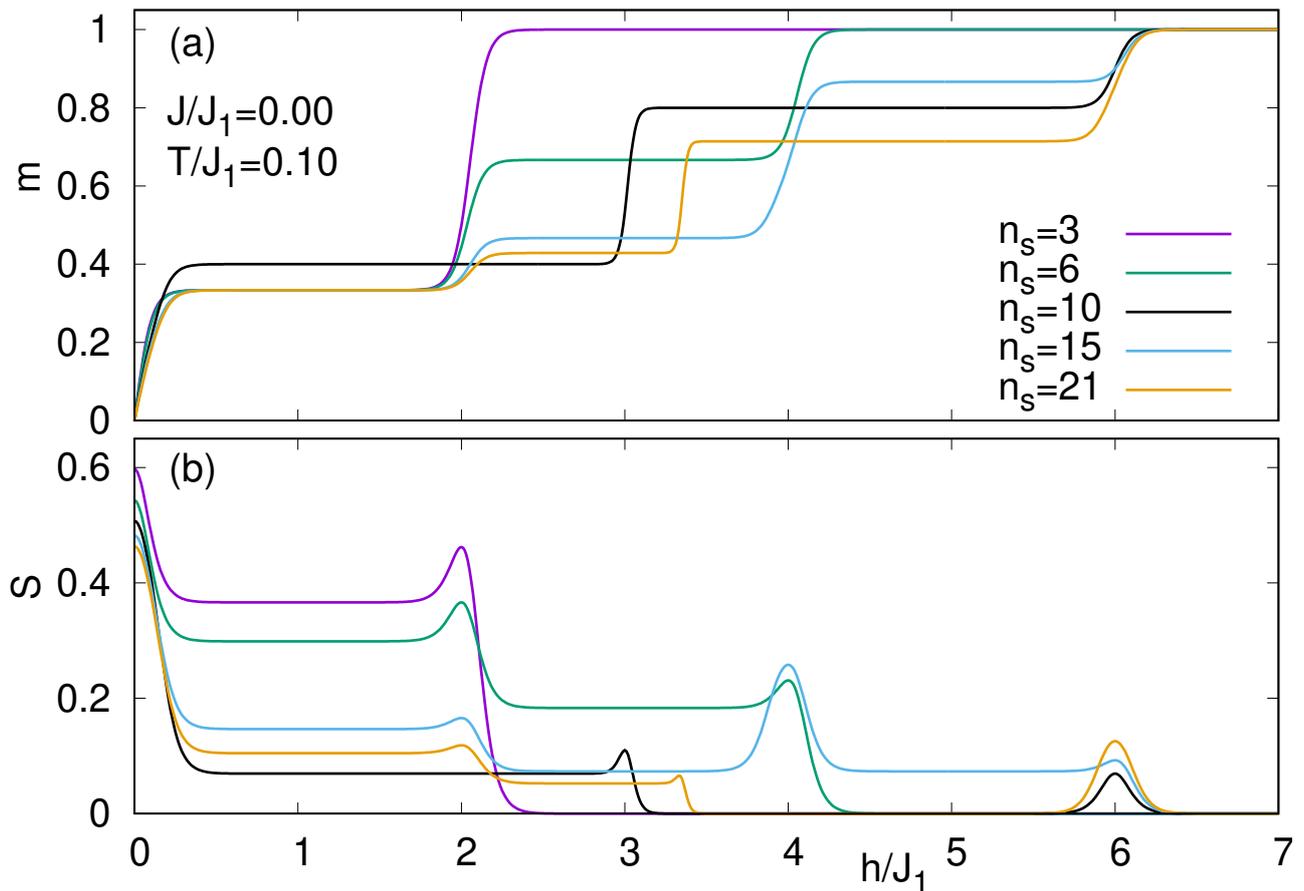


Figura 5.2: (a) Magnetização  $m$  e (b) entropia  $S$  em função do campo magnético externo  $h$  para vários  $n_s$  a uma temperatura finita de  $T/J_1 = 0,10$  no limite sem desordem ( $J/J_1 = 0$ ). A magnetização mostra uma estrutura de platôs que depende do  $n_s$ . No painel (b), uma liberação de entropia é observada quando o salto de magnetização entre os platôs ocorre com o aumento do campo. No entanto, próximo a esses campos críticos, a entropia apresenta um pequeno aumento com o campo magnético antes de ser liberada. Esse comportamento da entropia também depende do tamanho do cluster.

degenerescência maior no campo crítico e, conseqüentemente, um aumento da entropia entre os platôs. Em outras palavras, os "saltos" de magnetização são acompanhados por um aumento da entropia, que ocorre antes dessa cair no platô seguinte, o que é uma característica interessante para explorar no MCE (52).

Notamos que uma queda significativa de entropia é impulsionada por uma pequena intensidade de campo magnético. Além disso, o aumento do tamanho do cluster leva a uma redução no valor da entropia do platô que ocorre em campos magnéticos fracos. Essa queda de entropia para pequenas intensidades de campo magnético pode ser interessante para explorar o potencial magnetocalórico de sistemas de cluster geometricamente frustrados. No entanto, o cluster com  $n_s = 10$  mostra uma redução mais expressiva de entropia, desviando-se da tendência observada para outros valores de  $n_s$ , o que pode estar relacionado ao fato de o tamanho do cluster não

ser um múltiplo de três. O cluster com  $n_s = 10$  é o único dos analisados que evita um platô de magnetização de  $1/3$ , além de ser o único que não apresenta um salto de magnetização em  $h/J_1 = 2$ . Vale a pena observar que esse platô de  $1/3$  tem sido relatado para a rede triangular de Ising infinita (86). Portanto, diante dos resultados que fogem do esperado na sequência de clusters apresentados, negligenciamos o cluster com  $n_s = 10$  em nossas análises dos efeitos de desordem, feitas na seção a seguir.

## 5.2 Sistema com desordem

Nesta seção, vamos apresentar e discutir os resultados obtidos quando consideramos a presença de interações desordenadas no sistema finito, para os casos tanto com quanto sem frustração geométrica. Inicialmente, na seção 5.2.1, apresentamos um caso limite, considerando interações desordenadas apenas entre spins, ou seja, adotando  $n_s = 1$  ("clusters" com 1 sítio) no formalismo discutido na seção 4.1. Isso significa que não há presença de clusters no sistema que corresponde, neste caso, ao modelo SK clássico. Na seção 5.2.2, apresentamos resultados em que as interações desordenadas atuam sobre os clusters geometricamente frustrados de diferentes tamanhos.

### 5.2.1 Sem a presença de cluster

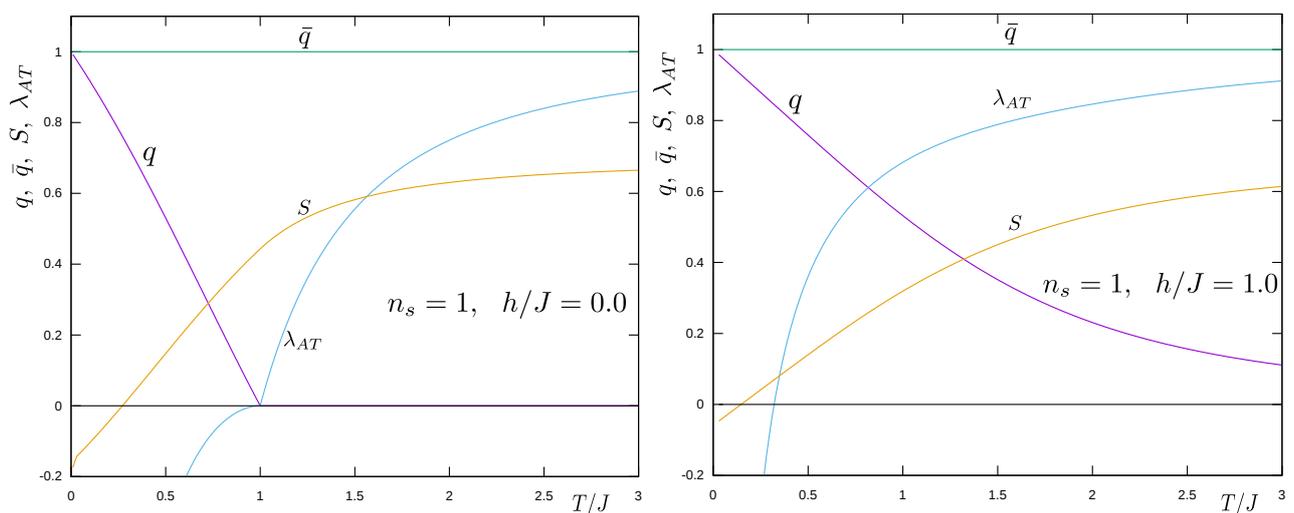


Figura 5.3: Comportamento das quantidades termodinâmicas  $q$ ,  $\bar{q}$ ,  $S$  e  $\lambda_{AT}$  como função da temperatura para o sistema sem a presença de clusters ( $n_s = 1$ ), em dois valores de campo magnético:  $h/J = 0,0$  (painel da esquerda) e  $h/J = 1,0$  (painel da direita).

A figura 5.3 mostra o comportamento dos parâmetros de ordem  $q$  e  $\bar{q}$ , além da entropia  $S$  e o valor de Almeida e Thouless  $\lambda_{AT}$  como função da temperatura  $T/J$  para  $n_s = 1$ , recuperando os resultados do modelo SK.

Em particular, a temperatura de congelamento  $T_f$  é a fronteira entre a região de soluções com simetria de réplicas estáveis ( $\lambda_{AT} > 0$ ) e instáveis ( $\lambda_{AT} < 0$ ). No painel esquerdo da figura 5.3, desconsideramos a presença de um campo magnético externo ( $h=0$ ). Os resultados mostram  $\bar{q}=1$ , como foi discutido na seção 3.4.3. Observamos  $q = 0$  para a região de altas temperaturas e  $q \neq 0$  para a região de baixas temperaturas, revelando a existência de um comportamento vidro de spin nessa região. O autovalor de Almeida e Thouless é zero ( $\lambda_{AT} = 0$ ) no exato ponto de temperatura onde o parâmetro de ordem  $q$  deixa de ser nulo, caracterizando a temperatura de congelamento  $T_f$ , abaixo da qual ocorre a fase vidro de spin. De outra forma,  $\lambda_{AT} < 0$  em toda a região de  $T < T_f$ , indicando que a solução de vidro de spin (VS) é instável. Já o regime paramagnético apresenta solução com SR estável em toda sua extensão ( $\lambda_{AT} > 0$  para  $T > T_f$ ).

O comportamento da curva de entropia por sítio  $S$  é bem interessante. A curva da entropia  $S$  tende a  $\ln 2$  para altas temperaturas, onde todos os estados de spins ( $2^N$  estados) ficam equiprováveis:  $S = \ln(2^N)/N = \ln 2$ . Entretanto, ela decai rapidamente à medida que se aproxima da região de baixas temperaturas, onde  $\lambda_{AT}$  se torna negativo e invalida a solução com SR. Em temperaturas muito baixas a entropia é negativa, evidenciando ainda mais a falha na solução com simetria de réplicas para o modelo SK.

O painel à direita na figura 5.3 exibe o comportamento do sistema quando o campo magnético é aplicado com intensidade  $h/J = 1, 0$ . Observamos que o parâmetro de ordem  $q$  não marca mais a  $T_f$ , pois  $q$  é sempre maior que zero (induzido pelo campo magnético). No entanto,  $\lambda_{AT} = 0$  em um ponto específico de temperatura, indicando a transição de fase para o VS, ou seja, a região com instabilidade na solução com simetria de réplicas (SR). Também notamos que  $\bar{q}$  não é afetado pelo campo aplicado, e  $T_f/J$  diminui com a presença do campo magnético. Além disso, observamos um decréscimo nos valores da entropia quando comparado ao caso sem a presença de um campo externo, principalmente na região onde  $\lambda_{AT} > 0$ .

A figura 5.4 mostra o comportamento da variação isotérmica da  $\Delta S$  para o modelo SK sem a presença de clusters ( $n_s = 1$ ) para diferentes variações de campo magnético  $\Delta h = h - h_0 = h$ , onde assumimos  $h_0 = 0$ . Para a curva com  $\Delta h/J = 0,5$ , observa-se um pequeno  $-\Delta S$  logo acima de  $T_f$ , indicando que a variação máxima de entropia ocorre na região com solução estável para SR. O potencial magnetocalórico, indicado por  $\Delta S$ , aumenta à medida que aumentamos a

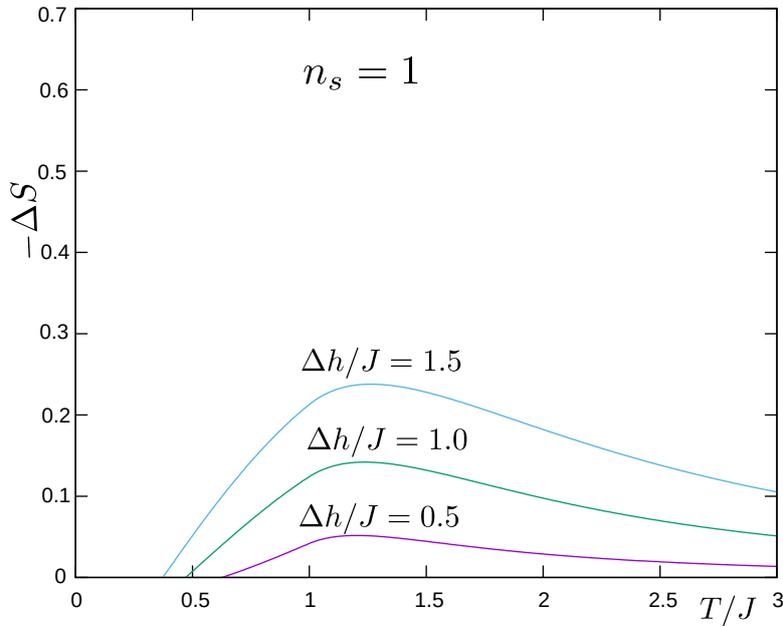


Figura 5.4: Variação de entropia  $\Delta S$  em função da temperatura para diferentes variações de campo magnético  $\Delta h$  sem a presença de clusters ( $n_s = 1$ ).

variação de  $\Delta h/J$ , como podemos verificar para os casos de  $\Delta h/J = 1, 0$  e  $\Delta h/J = 1, 5$ . Além disso, podemos observar que o máximo em  $-\Delta S$  ocorre sempre em temperaturas ligeiramente acima da temperatura de congelamento. Isso significa que a solução com SR é estável na região com maior potencial magnetocalórico e, portanto, a aproximação de SR é adequada e não deve influenciar nossas análises no que diz respeito ao potencial magnetocalórico.

### 5.2.2 Com a presença de clustes

A seguir, analisamos o comportamento das quantidades termodinâmicas desse sistema desordenado na presença de clusters geometricamente frustrados. Nesse sentido, a frustração geométrica foi incluída através da adoção de clusters triangulares, com interações de curto alcance antiferromagnéticas, ou seja, usamos o modelo adotado por Soukoulis e Levin (77). Esse oferece a possibilidade de incluir, além da frustração geométrica, a desordem temperada no problema.

Iniciamos a discussão considerando um sistema composto por clusters triangulares de seis sítios, conforme o formato descrito na Fig. 5.1, sob a influência de diferentes intensidades de desordem, como ilustrado na Fig. 5.5. De uma maneira mais específica, discutiremos o papel da desordem temperada ( $J/J_1$ ) sobre os parâmetros de ordem, entropia e estabilidade das soluções em função da temperatura para sistemas com clusters geometricamente frustrados. O

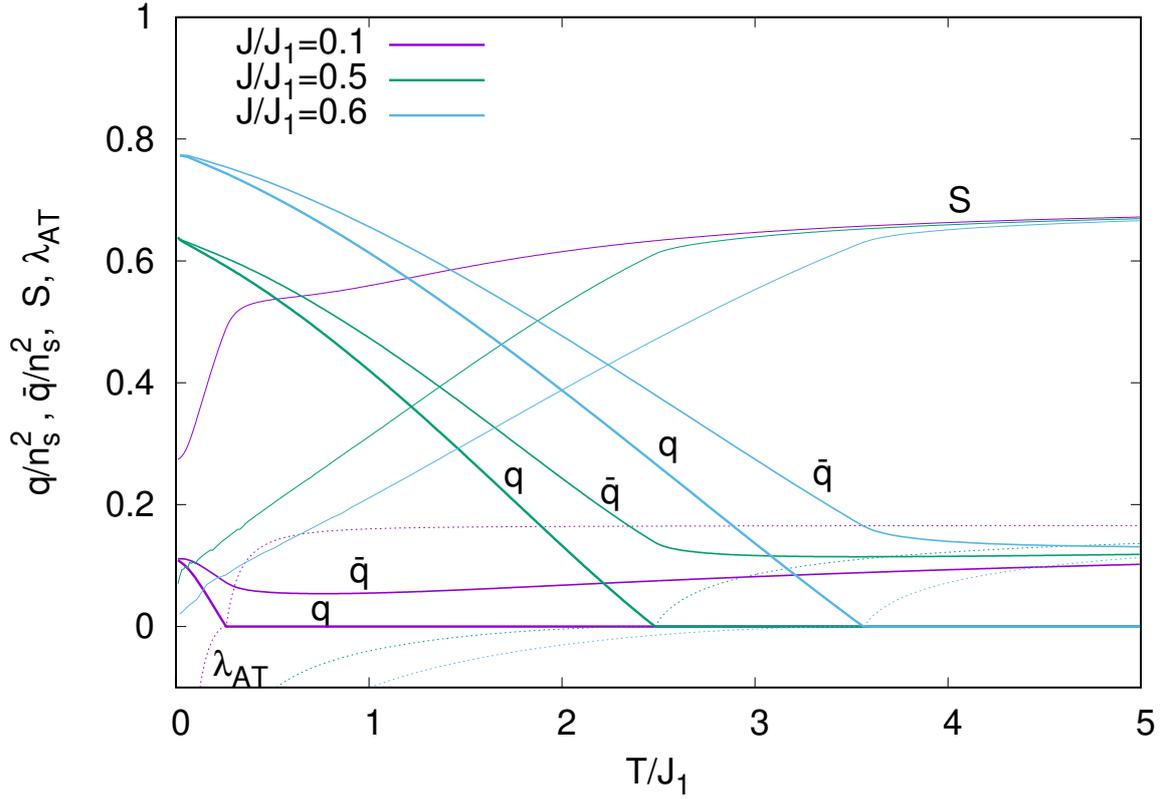


Figura 5.5: Parâmetros de ordem, entropia por sítio e autovalor  $\lambda_{AT}$  em função da temperatura para diferentes intensidades de desordem, sem campo magnético aplicado,  $h/J_1 = 0.0$ , e para cluster triangular de seis sítios,  $n_s = 6$ .

parâmetro de ordem VS (parâmetro  $q$ ) segue qualitativamente o mesmo comportamento descrito para o caso  $n_s = 1$ , assim como o autovalor de Almeida e Thouless, sendo sempre negativo em toda a região da fase VS. Vale destacar que, à medida que a desordem aumenta, a temperatura na qual o parâmetro de ordem  $q$  deixa de ser nulo se desloca para temperaturas mais elevadas. Em outras palavras, a região de VS ocorre em temperaturas mais altas conforme a intensidade da desordem aumenta (ver  $q$  para os diferentes  $J/J_1$  da Fig. 5.5). Entretanto, diferentemente do que é mostrado na Fig. 5.4 para o caso sem cluster, onde o parâmetro  $\bar{q} = 1$  (constante), no caso com cluster,  $\bar{q}$  exibe uma dependência em relação à temperatura. Isso indica que o momento magnético total do cluster apresenta uma forte dependência das características dos clusters. Por exemplo,  $\bar{q}$  depende da interação intracluster, o que pode afetar também o comportamento entrópico do sistema. Isso fica evidente nas curvas de entropia apresentadas na Fig. 5.5. Para temperaturas elevadas,  $S$  tende a  $\ln(2)$ , independentemente da intensidade da desordem e da presença de clusters. Por outro lado, em temperaturas mais baixas, mas ainda na região com  $\lambda_{AT} > 0$ ,  $S$  exibe um patamar em intensidades de desordem menores (ver comportamento de

$S$  para  $T/J_1$  ligeiramente menor do que 1 quando  $J/J_1 = 0,1$ ), o que pode ser um reflexo da forte frustração geométrica.

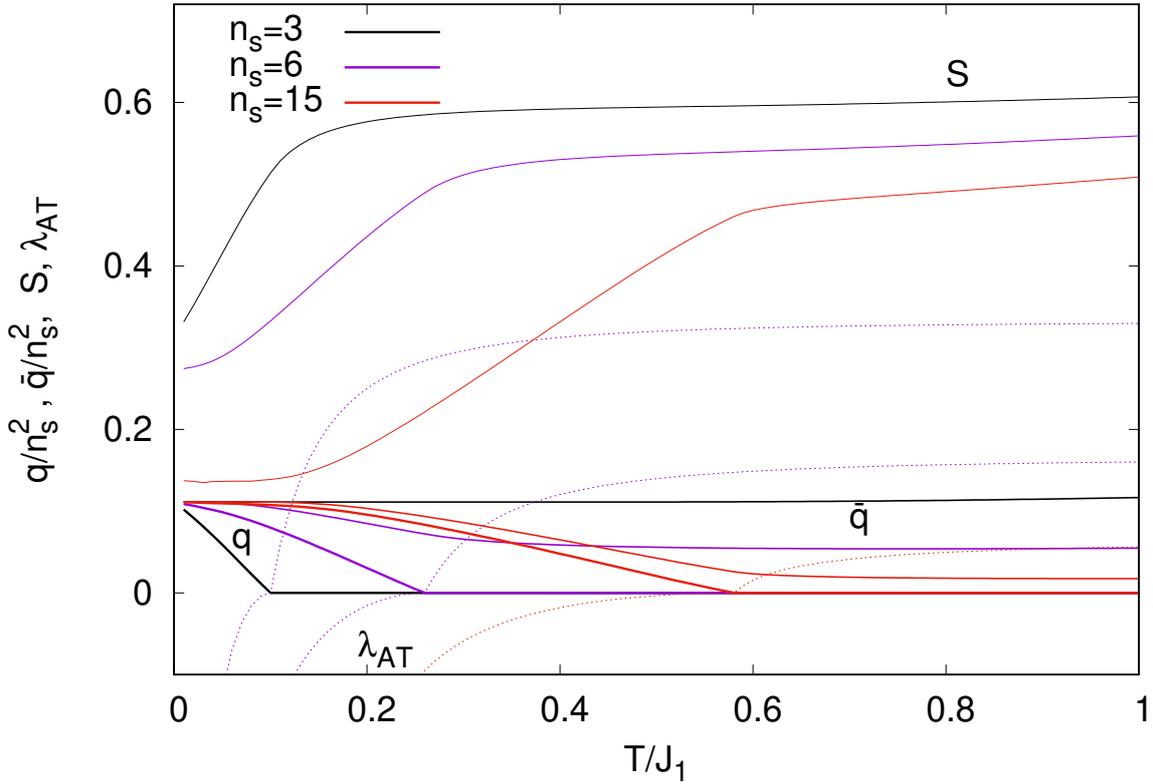


Figura 5.6: Parâmetros de ordem, entropia por sítio e autovalor  $\lambda_{AT}$  em função da temperatura são analisados para uma intensidade de desordem baixa, com  $J/J_1 = 0,10$ , na ausência de campo magnético aplicado ( $h/J_1 = 0.0$ ) e para diferentes tamanhos de clusters triangulares ( $n_s = 3, 6$  e  $15$ ).

Para avaliar melhor os efeitos do tamanho dos clusters, a Fig. 5.6 apresenta resultados dos parâmetros de ordem, entropia e autovalor de Almeida-Thouless para uma intensidade de desordem fixa ( $J/J_1 = 0.1$ ), considerando clusters triangulares de diferentes tamanhos: 3, 6 e 15 sítios. À medida que  $n_s$  aumenta, a transição para o estado de VS ocorre em temperaturas mais altas, deslocando  $T_f$  para valores mais elevados. O parâmetro  $\bar{q}$  exibe uma dependência tanto com a temperatura quanto com  $n_s$ , o que confirma a discussão apresentada no parágrafo anterior. Além disso, a entropia em temperaturas logo acima de  $T_f$  depende do tamanho dos clusters.

Em resumo, os resultados apresentados nas Figs. 5.5 e 5.6 evidenciam que a presença de clusters desempenha um papel relevante na termodinâmica dos sistemas com desordem, onde tanto o tamanho dos clusters quanto a intensidade das interações intracluster afetam a entropia. Esse comportamento pode ser interessante para aplicações relacionadas ao potencial mag-

netocalórico. Sendo assim, vamos avaliar os comportamentos das quantidades termodinâmicas discutidas acima, mas agora sob a influência de um campo magnético aplicado. Por exemplo, analisamos o comportamento da entropia e dos parâmetros  $q/n_s^2$  e  $\bar{q}/n_s^2$  em função da temperatura  $T/J_1$ , para o caso de clusters com seis sítios ( $n_s = 6$ ), mantendo  $T_f/J_1 = 0,10$  fixo e campos magnéticos externos  $h/J_1 = 0, 0, 1, 0$  e  $2, 0$  (ver Fig. 5.7). Para tal, usamos a relação entre  $T_f/J_1$  e  $J/J_1$  apresentada na figura 5.8, na qual  $T_f/J_1 = 0,10$  corresponde a uma região de baixa desordem ( $J/J_1 = 0,0385$ ). É observado que na ausência de um campo magnético externo, a entropia exibe um valor alto em uma determinada faixa de temperatura ligeiramente acima da temperatura de transição à fase vidro spin na presença de clusters (fase VSC) e então cai quando ocorre a fase VSC. Para facilitar a visualização, a região com soluções instáveis corresponde às linhas pontilhadas na figura 5.7. Quando o campo externo é aplicado, a entropia diminui em comparação com o caso  $h = 0$ . Esta diferença de entropia causada pela aplicação do campo magnético para uma determinada temperatura, é usada para obter a variação de entropia, que será discutida em detalhes abaixo. Além disso, o parâmetro de ordem  $q$  torna-se induzido pelo campo  $h$  em toda a faixa de temperatura (ver Fig. 5.7-b), e não pode mais ser adotado para localizar a  $T_f$ . Em vez de  $q$ , o autovalor de Almeida-Thouless é usado para localizar a  $T_f$  quando a solução com simetria de réplicas se torna instável  $\lambda_{AT} = 0$ .

O momento magnético obtido pelo parâmetro auto-consistente do cluster  $\bar{q}$  também é afetado pelo campo magnético que pode polarizar os spins do cluster, aumentando o momento magnético do cluster. É importante observar que o comportamento de  $\bar{q}$  reflete os estados dos spins do cluster, que também dependem da temperatura. Em particular, para temperaturas mais altas, todos os estados de spins do cluster tornam-se equiprováveis, levando  $\bar{q} \rightarrow n_s$ . No entanto, quando a temperatura diminui, alguns desses estados de spins tornam-se energeticamente favoráveis. Sabe-se que, para interações intracluster AF na ausência de campo magnético externo, os estados com baixo momento magnético do cluster são energeticamente favoráveis, levando a valores mais baixos de  $\bar{q}$  (47). Além disso, a magnetização como uma função do campo externo aplicado apresenta platôs como consequência da frustração geométrica. A alternância entre estes platôs é seguido por uma liberação de entropia (ver inserção da Fig.5.7-a).

Para acompanhar os efeitos da desordem em clusters geometricamente frustrados, é importante analisar os possíveis diagramas de fases do sistema em campo magnético zero. A figura 5.8 mostra a temperatura de congelamento  $T_f$  como função da intensidade da desordem  $J$  comparada com as interações intraclusters ( $T_f/J_1$  x  $J/J_1$ ), na ausência de um campo magnético

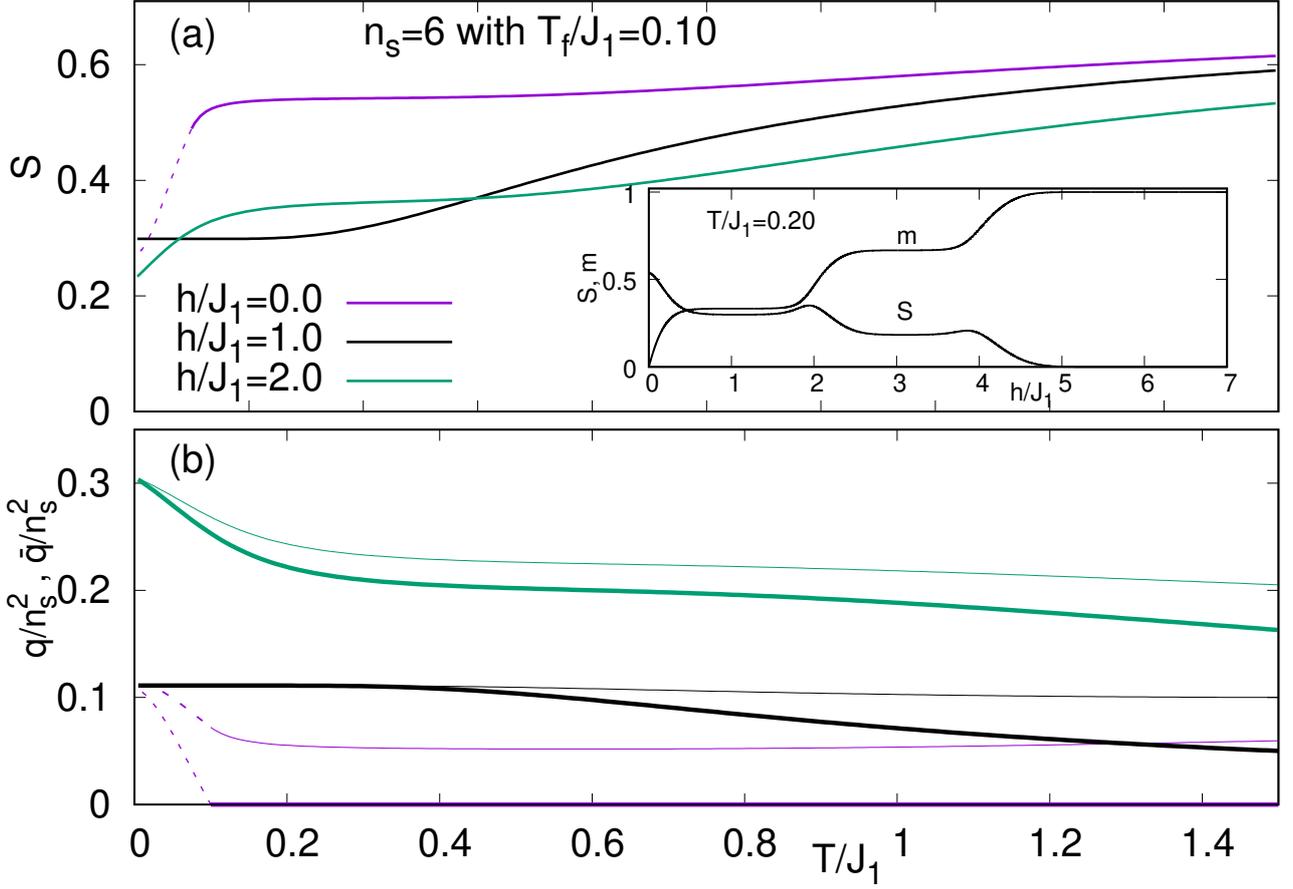


Figura 5.7: (a) Entropia e (b) parâmetro de ordem VSC (linhas grossas) e do momento magnético do cluster (linhas finas) como uma função da temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicado, com uma baixa intensidade de desordem  $J/J_1 = 0,0385$  em clusters com seis sítios  $n_s = 6$  (ver tamanhos dos clusters na figura 5.1 e a relação entre  $T_f/J_1$  e  $J/J_1$  é apresentada na figura 5.8). As linhas tracejadas indicam a fase VSC com solução instável de simetria de réplicas ( $\lambda_{AT} < 0$ ). A inserção exibe a magnetização e a entropia em função do campo para uma temperatura constante  $T/J_1 = 0,2$ .

externo, para diferentes tamanhos de clusters triangulares, ou seja, clusters com  $n_s = 3, 6, 15$  e 21. Para propósitos numéricos, fixamos a interação intracluster  $J_1 = -1$  (interação tipo AF).

Na figura 5.8, marcamos a  $T_f$  com base na análise do parâmetro de ordem  $q$  e no autovalor  $\lambda_{AT}$ . O limite paramagnético da fase vidro spin com clusters (VSC/PM) é localizado pela linha de Almeida-Thouless ( $\lambda_{AT} = 0$  na Eq. 4.13). Esse diagrama de fases exibe dois regimes desordenados, como indicado pelas duas diferentes inclinações da linha crítica  $T_f/J_1$ ; Um para o regime de menor desordem, onde os efeitos de FG tem maior relevância, sendo esta a região de interesse (região onde os efeitos de FG dominam); outro para o regime de maior desordem, no qual os acoplamentos desordenados são dominantes (região de maior inclinação de  $T_f(J)$ ). Observa-se que o ponto de cruzamento entre esses regimes depende do tamanho do cluster. Embora a intensidade de desordem necessária para atingir o regime convencional VSC

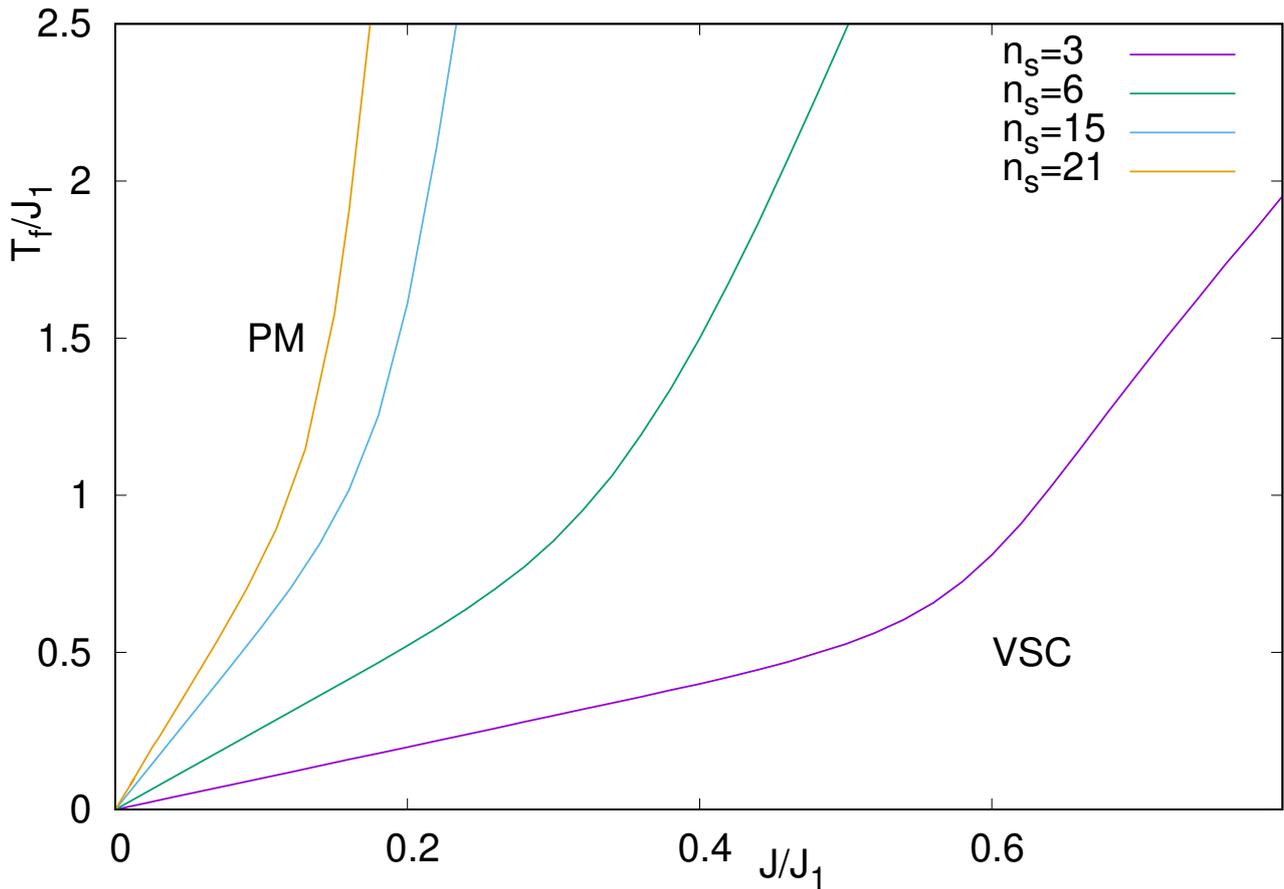


Figura 5.8: Diagrama de fases da temperatura em função da intensidade de desordem para sistemas compostos por clusters triangulares ( $n_s = 3, 6, 15$  and  $21$ ) com interações AF ( $J_1$ ) em uma rede com interações desordenadas entre clusters. Os tamanhos dos clusters são os mesmos da figura 5.1.

diminui à medida que o tamanho do cluster aumenta, a temperatura de congelamento torna-se ligeiramente mais alta para clusters maiores. Isso significa que esse aumento do tamanho do cluster permite efeitos de FG em temperaturas mais altas no modelo de cluster apresentado nesse trabalho. Em outras palavras, clusters maiores implicam em um maior número de interações intraclusters frustradas, que são exatamente consideradas. Isto é, vale ressaltar que tanto a intensidade de desordem quanto o tamanho do cluster governam a escala energética, desempenhando um papel crucial na determinação da temperatura de congelamento. Muito importante observar que  $T_f$  é finita, mesmo em desordens pequenas. Isso quer dizer que a frustração geométrica favorece a fase VSC em baixos níveis de desordem. Portanto, a seguir caracterizaremos regimes de intensidade de desordem fraca e forte, considerando os efeitos da combinação de  $J/J_1$  e do tamanho do cluster. Nesse sentido, a comparação dos resultados para diferentes tamanhos de clusters é feita ajustando a intensidade da desordem  $J/J_1$  para obter a mesma temperatura de congelamento encontrada em campo magnético zero.

O papel da temperatura e do campo magnético externo no conteúdo entrópico deste modelo desordenado é exibido na Fig. 5.9. Em particular, são exibidos os resultados para clusters com 3 (primeira coluna), 6 (segunda coluna) e 15 (terceira coluna) spins, considerando diferentes regimes de desordem intercluster: no limite sem desordem (painéis superiores), com intensidade de desordem fraca (painéis intermediários com  $T_f = 0,1J_1$  em  $h = 0$ ) e intensidade de desordem intermediária (painéis inferiores com  $T_f = 0,3J_1$  em  $h = 0$ ). Por exemplo, os acoplamentos desordenados conduzem para uma fase VSC de baixa temperatura em intensidades mais baixas de campos magnéticos, conforme apontado pela região branca delimitada pela linha AT nas figuras 5.9(d)-(i). No entanto, o campo magnético suprime gradualmente a fase VSC, ao mesmo tempo que também pode induzir uma fase VSC próxima a campos críticos, conforme representado nas Figs. 5.9(g)-(i) para desordens intermediárias (54). Para evitar a região de instabilidade da solução com simetria de réplicas, a partir de agora, nossas análises da entropia concentram-se apenas na fase PM.

A Figura 5.9 mostra claramente que o campo magnético afeta fortemente a entropia, levando-a para valores mais baixos (cor amarela). Por outro lado, observa-se que a temperatura atinge valores mais elevados de entropia (cor vermelha). Contudo, a competição introduzida pela frustração geométrica desempenha um papel importante na entropia. Esta competição leva a uma maior entropia em temperaturas mais baixas, onde o campo magnético traz à tona um peculiar comportamento entrópico que depende do tamanho do cluster (veja primeira linha, nos painéis (a), (b) e (c), da figura 5.9). Podemos observar então, que as curvas isentrópicas mostram uma resposta interessante aos campos magnéticos (ver linhas sólidas na figura 5.9).

No caso limite sem a presença de desordem, nota-se que várias curvas adiabáticas convergem para valores críticos de campo magnético. Neste caso, encontramos o gradiente máximo nas isentrópicas para campos próximos ao campo crítico. Portanto, nas regiões próximas aos campos críticos, uma significativa queda de temperatura pode ser causada por uma remoção do campo isentrópico, indicando uma faixa ideal de campo externo para explorar o efeito magnetocalórico. Este fenômeno é uma consequência do cruzamento dos níveis de energia do hamiltoniano do sistema geometricamente frustrado, o que leva a uma grande degenerescência. Neste contexto, uma questão natural surge com relação ao papel da desordem temperada no sistema: como estas propriedades magnetocalóricas introduzidas pela frustração geométrica intracluster são afetada pela presença de desordem. Nós abordamos esta questão, a seguir.

Considerando uma desordem fraca ( $T_f/J_1 = 0,1$  em  $h = 0$ ), podemos observar uma mu-

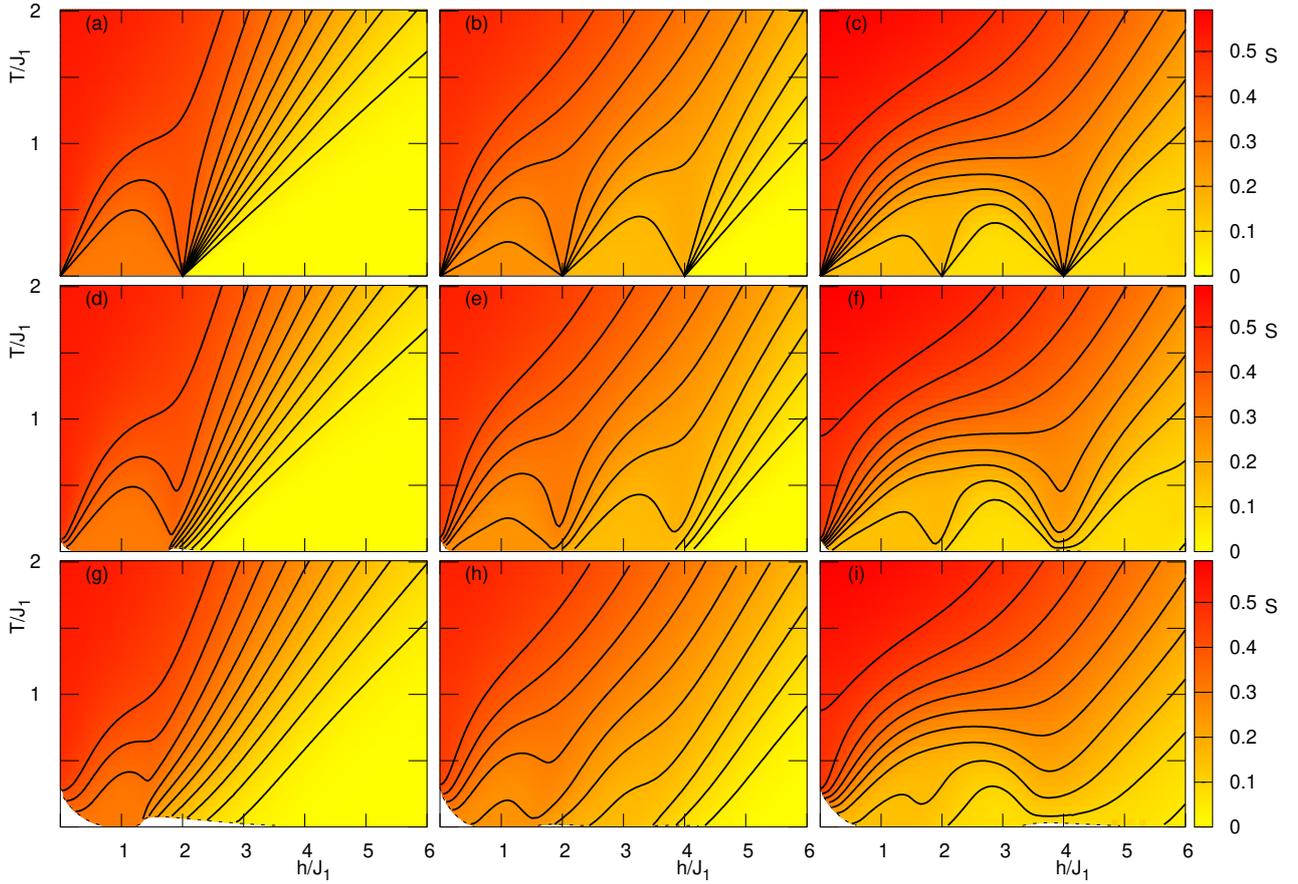


Figura 5.9: Entropia  $S$  em função de  $h/J_1$  e  $T/J_1$ , na qual representam curvas isentrópicas ( $S = 0.50, 0.45, \dots, 0.05$ ). Da esquerda para à direita, os painéis referem-se respectivamente a clusters com 3, 6 e 15 sítios, para três casos: no limite sem desordem (painéis (a)-(c)), baixa intensidade de desordem (painéis (d)-(f)) e intensidade intermediária de desordem (painéis (g)-(i)), que são apresentados com  $T_f/J_1(h = 0) = 0, 00, 0,10$  and  $0,30$ , respectivamente.

dança no comportamento das isentrópicas (ver figuras 5(d)-(f)). As principais mudanças ocorrem na região de vizinhança dos campos críticos do limite sem desordem. Em particular, as isentrópicas tornam-se mais suaves e os gradientes próximos aos campos críticos são diminuídos. Além disso, a convergência de várias adiabáticas para o mesmo campo crítico é suprimida. No entanto, em altas temperaturas, as isentrópicas do sistema fracamente desordenado se assemelham as isentrópicas no limite sem desordem. O complexo cenário energético introduzido por uma fraca intensidade de desordem, suaviza o nível de cruzamento de energia apresentado no limite sem desordem, que se manifesta especialmente no estado fundamental. No entanto, para temperaturas intermediárias, este sistema desordenado ainda preserva as assinaturas magnéticas da frustração geométrica. No entanto, esta característica da frustração geométrica desaparece à medida que a desordem aumenta, como mostrado na parte inferior dos painéis da figura 5.9 para um regime de desordem intermediário ( $T_f/J_1 = 0,3$  em  $h = 0$ ). É impor-

tante observar que esses efeitos discutidos aparecem na fase PM, na região com estabilidade da solução com simetria de réplicas, acima da fase VSC. Portanto, nossos cálculos teóricos sugerem que as isentrópicas de clusters magnéticos fracamente desordenados serão mais suaves quando comparadas as isentrópicas do sistema para o caso livre de desordem. Observamos que os resultados para uma molécula heptametalica de gadolínio apresentam isentrópicas mais suaves quando comparadas as isentrópicas obtidas nos cálculos do modelo microscópico para esse sistema (62). Além disso, a diferença entre resultados experimentais e teóricos é melhorada em temperaturas mais baixas. Nossas descobertas sugerem que esta discrepância pode estar relacionada aos efeitos da desordem neste ímã molecular, que não estão incorporados nos cálculos apresentados no modelo da referência (62).

Agora, discutimos o potencial magnetocalórico dado pela variação da entropia isotérmica  $\Delta S$ . Por exemplo, a figura 5.10 mostra  $\Delta S$  como uma função da temperatura para diferentes cenários com clusters desordenados. O  $-\Delta S$  exibe um valor máximo em uma faixa de temperatura acima da temperatura de congelamento, na fase PM, onde a solução de simetria de réplicas é estável. Este máximo depende da intensidade da variação do campo magnético  $\Delta h$  (aqui,  $\Delta h = h - 0$  representa a diferença entre o campo aplicado  $h$  e o campo zero). No entanto, em um regime de desordem fraca,  $-\Delta S$  não aumenta monotonicamente com  $\Delta h$  em toda a faixa de temperatura (veja a figura 5.10(a)). Em temperaturas próximas ao máximo de  $-\Delta S$ , o aumento de  $\Delta h$  pode causar uma redução de  $-\Delta S$ , principalmente quando  $\Delta h$  se aproxima dos valores de campos críticos (veja, por exemplo, os dados para  $\Delta h/J_1 = 1,0$  e  $\Delta h/J_1 = 2,0$ ). Isso significa que um aumento no MCE nem sempre é provocado por um aumento de  $\Delta h/J_1$  em sistemas FG com desordem fraca. Além disso, pode-se observar na Fig. 5.10(a) que uma fraca intensidade de campo magnético ( $\Delta h/J_1 = 1,0$ ) é capaz de induzir uma mudança considerável de entropia isotérmica. Por exemplo, o máximo  $-\Delta S$  é em torno de 0,24 em  $\Delta h/J_1 = 1,0$ , aumentando para 0,54 em campo mais alto  $\Delta h/J_1 = 5,0$  quando  $n_s = 6$ . Portanto, a seguir, os resultados para baixas variações de campo magnético são explorados para otimizar a contribuição vinda da FG.

A Fig. 5.10(b) mostra a dependência da mudança de entropia isotérmica com a intensidade da desordem para uma baixa variação de campo magnético. O aumento da desordem leva  $T_f/J_1$  a temperaturas mais altas, aproximando-a da temperatura ( $T^*$ ) onde ocorre o máximo de  $-\Delta S$ . Além disso, o máximo de  $-\Delta S$  diminui à medida que a desordem aumenta, principalmente quando a intensidade da desordem se torna intermediária e alta ( $T_f/J_1 \geq 0,3$ ).

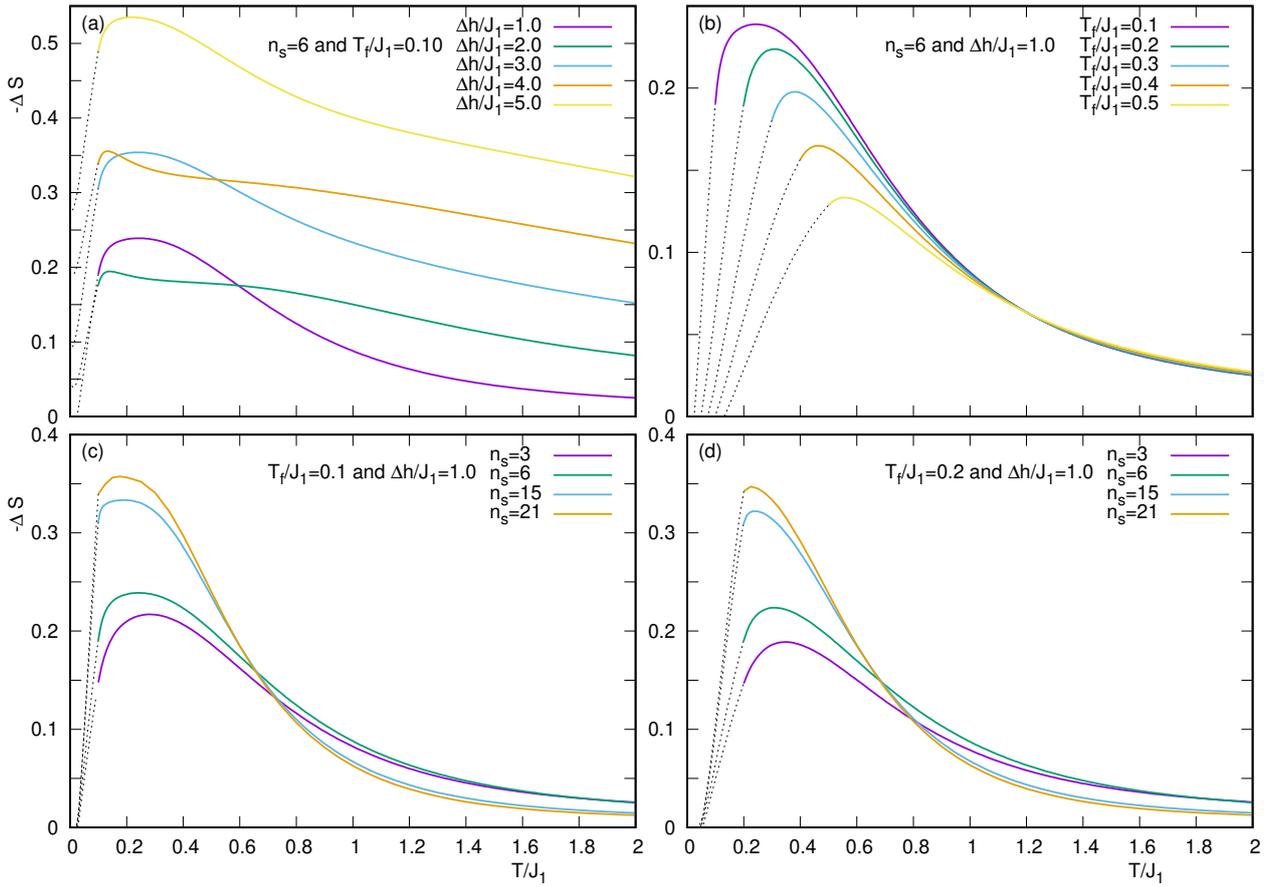


Figura 5.10: Mudança isotérmica da entropia como função da temperatura para várias configurações de clusters desordenados. Os painéis (a) e (b) consideram clusters com 6 sítios, nos quais a intensidade da variação do campo magnético externo,  $\Delta h/J_1$ , é aumentada para  $T_f/J_1 = 0,1$  em (a), enquanto a intensidade da desordem é aumentada, mantendo constante o campo magnético em  $h/J_1 = 1,0$ , no painel (b). Os painéis (c) e (d) exibem a mudança isotérmica da entropia para diferentes tamanhos de cluster em um campo externo fraco ( $h/J_1 = 1,0$ ), com a desordem ajustada para  $T_f/J_1 = 0,1$  e  $0,2$ , respectivamente. As linhas pontilhadas representam o regime de quebra de simetria de réplica.

O tamanho do cluster também pode afetar o potencial magnetocalórico, como ilustrado na Fig. 5.10(c), onde o aumento do tamanho dos clusters amplifica  $\Delta S$  para fracas variações de campo magnético externo. Este resultado é robusto para uma fraca intensidade de desordem, como pode ser visto comparando os painéis (c) e (d) da Fig. 5.10 para  $T_f/J_1 = 0,1$  e  $0,2$ , respectivamente.

Nossas descobertas podem ser comparadas aos resultados para o sistema  $R_2Ni_1Si_3$ , (32, 87) onde o R representa um elemento de terras raras. Tal sistema tem uma estrutura  $P6/mmm$ , com os elementos R formando uma rede triangular. A presença de ordenação antiferromagnética sugere certa frustração geométrica para este sistema  $R_2Ni_1Si_3$ . Resultados experimentais para os compostos  $Nd_2Ni_1Si_3$ ,  $Gd_2Ni_1Si_3$  e  $Er_2Ni_1Si_3$  indicam, respectivamente, pequenas tempe-

raturas de Curie-Weiss de cerca de 1,2 K, 14,3 K e 0,8 K, o que pode sugerir correlações ferromagnéticas devido à presença de desordem nestes compostos. A observação de temperaturas de congelamento substanciais de 2,85 K, 16,4 K e 3K, para os compostos Nd-, Gd- e Er-Ni<sub>1</sub>Si<sub>3</sub>, respectivamente, são indicações do regime de desordem mediano a alto. Em todos os três casos, o valor máximo de  $-\Delta S$  versus temperatura ocorre logo acima da temperatura de congelamento, e mostra um perfil assimétrico, como previsto aqui. Os valores de  $-\Delta S$  e o poder de resfriamento relativo encontrados para esses magnetos frustrados-desordenados, são altamente promissores para refrigeração de baixa temperatura. Normalmente, sistemas frustrados com fase VSC apresentam  $T_f$  abaixo de 100 K, então esta deve ser a faixa de aplicabilidade do presente modelo. Nossos resultados também apontam mecanismos para melhorias adicionais em tais materiais. Por exemplo, a desordem poderia estabilizar o 'cluster-glass' em altas temperaturas em detrimento do EMC, então  $\Delta S$  poderia ser ainda melhorado pela redução do nível de desordem, colocando o R<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>Si<sub>3</sub> em um regime de fraca desordem. Aqui, mostramos que  $\Delta S$  poderia ser melhorado por um fator de 2 após a redução do nível de desordem.

O valor máximo da mudança de entropia isotérmica  $-\Delta S_{max}$  como uma função de  $\Delta h$  é exibido na figura 5.11 para diferentes níveis de desordem temperada e vários tamanhos de clusters. Para desordens fracas, ocorre um comportamento não monotônico de  $-\Delta S_{max}$  com  $\Delta h$ , no qual os máximos locais parecem deslocados dos campos críticos. Esses máximos locais de  $-\Delta S_{max}$  aumentam com a intensidade de  $\Delta h$ . No entanto, perto de campos críticos, o cruzamento dos níveis de energia, associado aos saltos de magnetização, pode aumentar a degenerescência no regime de desordem fraca, levando a uma entropia mais alta no campo aplicado e, conseqüentemente, diminuindo a mudança de entropia isotérmica. É importante observar que a estrutura dos máximos locais depende do tamanho do cluster. Em outras palavras, essa estrutura é uma consequência da presença dos platôs de magnetização dos clusters geometricamente frustrados (ver figura 5.2), que podem persistir em fraca desordem temperada. No entanto, o aumento da desordem pode suavizar os platôs de magnetização, eliminando os efeitos da FG no comportamento da entropia. Além disso, para uma ampla faixa de  $\Delta h$  o  $-\Delta S_{max}$  se torna menor conforme a desordem aumenta. Também notamos que quando a desordem temperada se torna intensa, o  $-\Delta S_{max}$  obtém um comportamento monotônico com  $\Delta h$ , e os máximos locais desaparecem. Para resumir, neste caso, podemos identificar dois regimes diferentes: para desordens fracas, a frustração geométrica dos clusters é relevante para o comportamento térmico, levando a altos valores de  $-\Delta S$  para baixos campos magnéticos;

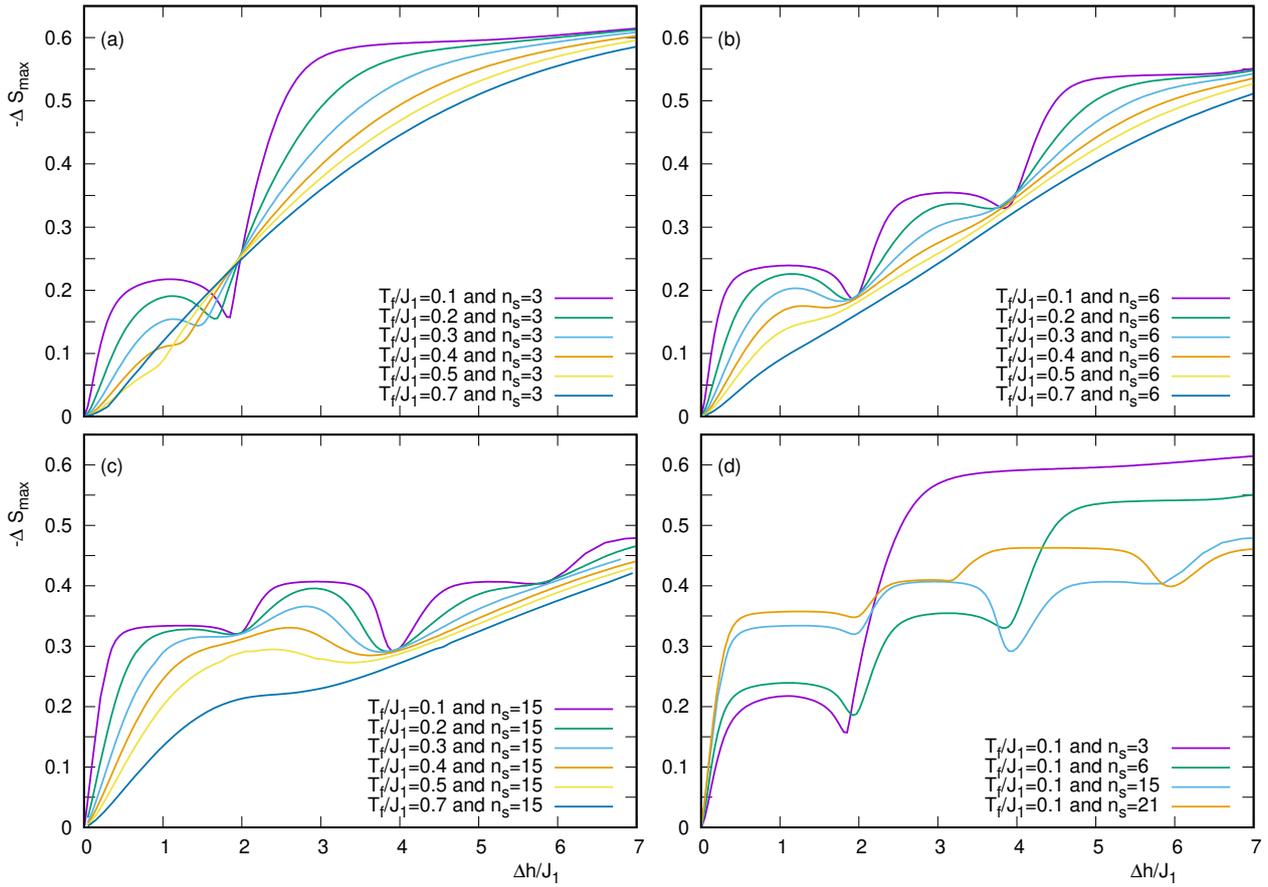


Figura 5.11: Valor máximo da variação de entropia isotérmica,  $-\Delta S_{max}$ , como uma função de  $\Delta h$  para diferentes intensidades de desordem e tamanhos de cluster. Os painéis (a), (b) e (c) são para  $n_s = 3, 6$  e  $15$ , respectivamente. O painel (d) exibe uma comparação de  $-\Delta S_{max}$  para diferentes tamanhos de cluster com desordens fracas.

para desordens fortes, as interações entre clusters dominam o cenário, evitando os efeitos de FG e exigindo campos magnéticos mais altos para obter um grande  $-\Delta S$ .

É interessante destacar, da perspectiva tecnológica, que devido aos platôs de magnetização, a entropia reduz rapidamente pela aplicação de um pequeno campo magnético (até  $0,3 h/J_1$ ) e permanece constante até os campos críticos. Isso significa que um alto poder de resfriamento relativo poderia ser obtido mesmo na presença de pequenos campos magnéticos. A quantidade de  $-\Delta S$  que poderia ser obtida usando campos magnéticos baixos aumenta quando se aumenta o tamanho do cluster ou ao reduzir o nível de desordem. Em altas temperaturas, o sistema se comporta como um paramagneto usual, e um campo magnético muito maior será necessário para obter o mesmo poder de resfriamento relativo.

# Capítulo 6

## Considerações Finais

Neste trabalho, investigamos o efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos frustrados, onde desordem, frustração geométrica e formação de clusters de spin estão presentes. Adotamos um modelo que considera spins de Ising formando clusters, com interações desordenadas entre os momentos magnéticos dos clusters, na presença de um campo magnético externo  $h$ . As interações desordenadas são de longo alcance (intercluster), dadas por variáveis aleatórias que seguem uma distribuição de probabilidades gaussiana. As interações intracluster são antiferromagnéticas de curto alcance entre spins vizinhos de um mesmo cluster, com uma estrutura de rede triangular (fonte de frustração geométrica).

A análise do modelo prossegue com a energia livre, que depende da distribuição das interações desordenadas, e sua média configuracional (energia livre média) é obtida usando o método das réplicas. Esse cálculo leva a um problema replicado, tratado com auxílio de campos variacionais ( $q^{\alpha\gamma}$ ) e reduzido ao problema de um único cluster com interações entre réplicas. Essas interações entre réplicas são então abordadas usando a aproximação de simetria de réplicas, o que permite obter analiticamente a equação da energia livre por cluster, dependente de forma auto-consistente dos parâmetros de ordem  $q$  (vidro de spin) e  $\bar{q}$  (momento magnético do cluster). É importante notar que toda a dinâmica intracluster, ou seja, a frustração geométrica, é preservada nessa abordagem. Este problema efetivo é então resolvido numericamente com um programa escrito em linguagem Fortran. Após, a energia livre é usada para derivar as demais quantidades termodinâmicas de interesse, como a entropia, energia interna e calor específico. Também realizamos a análise da instabilidade da solução com simetria de réplicas, dada pelo autovalor de Almeida-Thouless  $\lambda_{AT}$ .

Como resultados numéricos, analisamos o comportamento das seguintes quantidades termo-

dinâmicas: os parâmetros de ordem  $q$  e  $\bar{q}$ , a magnetização, a entropia  $S$  e o autovalor de Almeida e Thouless  $\lambda_{AT}$  como função da temperatura. No cenário sem desordem intercluster, que resulta em um sistema com clusters finitos e isolados, foi demonstrado que os efeitos da FG dependem diretamente do formato e do tamanho dos clusters, desempenhando um papel importante com relação ao conteúdo entrópico, especialmente em regiões de baixa temperatura. O campo magnético, mesmo em baixas intensidades, também afeta a entropia, o que é interessante para explorar o MCE. Além disso, o campo magnético induz a formação de platôs de magnetização, onde saltos entre platôs de magnetização adjacentes ocorrem em campos críticos, evidenciando uma maior degenerescência devido à sobreposição de estados característicos de cada platô, aumentando assim a entropia na região de campo entre os platôs.

Ao incluirmos a desordem no sistema, porém sem introduzir a FG (limite sem cluster com  $n_s = 1$ ), reproduzimos os resultados esperados para o modelo Sherrington-Kirkpatrick, que considera apenas interações desordenadas entre os spins. Nesse caso, avaliamos os efeitos da desordem sobre a entropia, que tende a  $\ln 2$  (em unidades da constante de Boltzmann) em altas temperaturas, quando todos os estados dos spins se tornam equiprováveis, e decai rapidamente à medida que se aproxima do regime de baixas temperaturas, onde a solução com simetria de réplicas apresenta instabilidade, evidenciada pela entropia negativa e pelo autovalor de Almeida-Thouless, que indica que a solução de vidro de spin é instável em relação à simetria de réplicas. Finalmente, a variação isotérmica de  $\Delta S$  para o modelo SK mostra um pequeno aumento em temperaturas logo acima da  $T_f$ , indicando que a região de maior potencial magnetocalórico ocorre na fase paramagnética com solução estável para a aproximação de simetria de réplicas, tornando-a adequada para nossas análises.

Já na presença de clusters geometricamente frustrados, obtivemos diagramas de fases para diferentes tamanhos de clusters triangulares e intensidades de desordem. Esses resultados permitem identificar dois regimes relativos à relação entre frustração geométrica e desordem: um de desordem fraca, que pode levar a uma fase VSC em temperatura mais baixa e ainda preservar alguns efeitos de frustração geométrica acima da temperatura de congelamento; e regimes de desordem forte, onde uma ordem vidro de spin ocorre sem traços de frustração geométrica.

Em geral, as curvas isentrópicas são fortemente afetadas pela desordem em baixa temperatura. No sistema sem desordem, elas convergem para campos críticos que dependem do tamanho do cluster, mas uma desordem fraca impede essa convergência em temperatura zero. No en-

tanto, apenas regimes de desordem intermediários e fortes afetam o comportamento isentrópico em temperaturas mais altas. Isso significa que a frustração geométrica ainda pode conduzir o comportamento da entropia em uma faixa relevante de temperatura finita, em desordem fraca.

De fato, a mudança de entropia isotérmica atinge um máximo em temperaturas acima da de congelamento, dentro da fase paramagnética. Este valor máximo depende da intensidade da desordem. No entanto, para regimes de desordem fraca, a contribuição da frustração geométrica mostrou-se relevante para aumentar o potencial magnetocalórico em baixas intensidades de campos magnéticos externos. Além disso,  $-\Delta S$  aumenta com o tamanho do cluster. Neste caso, a desordem fraca, que leva a uma rede de clusters, pode ajudar a aumentar o potencial magnetocalórico. O mecanismo final para determinar tal aumento é que, em temperaturas  $T > T_f$ , uma desordem fraca ativa o momento magnético do cluster, escolhendo entre a variedade de configurações de spin degeneradas devido à frustração geométrica, aquela cujo spin total do cluster é maximizado. Sob a ação de um campo magnético, o grau adicional de liberdade introduzido pela rede de clusters produz enormes liberações de entropia.

A presente abordagem também pode fornecer uma estrutura útil para investigar o aprimoramento/amplificar do EMC em novos sistemas de cluster com estrutura triangular (88) e nanomoléculas magnéticas (89) com desordem fraca e frustração forte. Nossas descobertas sugerem que a desordem fraca leva a mudanças no efeito magnetocalórico de sistemas magnéticos de cluster apenas em temperaturas muito baixas. Níveis intermediários de desordem, no entanto, podem levar a efeitos importantes em temperaturas mais altas. Em nossa opinião, o presente modelo de cluster desordenado pode ser usado como uma primeira aproximação para incorporar efeitos de desordem em moléculas magnéticas e outras nanoestruturas magnéticas.

Como perspectivas sugere-se o estudo do presente modelo desordenado com clusters que seguem outras estruturas de redes geometricamente frustradas, como as redes kagome e do tipo pirocloro. Além disso, é altamente interessante considerar efeitos quânticos na presente abordagem por meio da adoção de spins quânticos para os clusters, como pode ser feito através do modelo de Heisenberg.

# Referências Bibliográficas

- 1 FRANCO, V.; BLÁZQUEZ, J.; INGALE, B.; CONDE, A. **The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models.** *Annual Review of Materials Research*, v. 42, n. 1, p. 305–342, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>.
- 2 KLINAR, K.; LAW, J. Y.; FRANCO, V.; MOYA, X.; KITANOVSKI, A. **Perspectives and Energy Applications of Magnetocaloric, Pyromagnetic, Electrocaloric, and Pyroelectric Materials.** *Advanced Energy Materials*, v. 14, n. n/a, p. 2401739, 2024. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.202401739>.
- 3 FRANCO, V. *et al.* **Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices.** *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 93, p. 112–232, Nov 2018.
- 4 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. **Giant Magnetocaloric Effect in Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>).** *Physical Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 78, p. 4494–4497, Jun 1997. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.4494>.
- 5 SHEN, B. G.; SUN, J. R.; HU, F. X.; ZHANG, H. W.; CHENG, Z. H. **Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials.** *Advanced Materials*, v. 21, n. 45, p. 4545–4564, 2009. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200901072>.
- 6 JANG, D. *et al.* **Large magnetocaloric effect and adiabatic demagnetization refrigeration with YbPt<sub>2</sub>Sn.** *Nature communications*, v. 6, p. 8680, 10 2015.
- 7 PAKHIRA, S.; MAZUMDAR, C.; RANGANATHAN, R.; AVDEEV, M. **Magnetic frustration induced large magnetocaloric effect in the absence of long range magnetic order.** *Scientific Reports*, v. 7, 12 2017.
- 8 Tegus, O.; Brück, E.; Buschow, K. H. J.; de Boer, F. R. **Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications.** *Nature*, v. 415, n. 6868, p. 150–152, jan. 2002.
- 9 GSCHNEIDNERJR, K.; PECHARSKY, V.; TSOKOL, A. **Recent Developments in Magnetocaloric Materials.** *Reports on Progress in Physics*, v. 68, p. 1479–1539, 06 2005.
- 10 LACROIX, C.; MENDELS, P.; MILA, F. (Ed.). **Introduction to Frustrated Magnetism.** [S.l.]: Springer, 2011. ISBN 3642105882.
- 11 RAMIREZ, A. P. **Geometrical Frustration in Magnetism.** *Physics Today*, p. 8–14, 1996.

- 12 BALLI, M.; JANDL, S.; FOURNIER, P.; KEDOUS-LEBOUC, A. **Advanced materials for magnetic cooling: Fundamentals and practical aspects.** *Applied Physics Reviews*, v. 4, n. 2, p. 021305, 2017. Disponível em: [⟨https://doi.org/10.1063/1.4983612⟩](https://doi.org/10.1063/1.4983612).
- 13 ZHITOMIRSKY, M. E. **Enhanced magnetocaloric effect in frustrated magnets.** *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 67, p. 104421, Mar 2003. Disponível em: [⟨https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.104421⟩](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.104421).
- 14 CHALKER, J. T. **Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory.** [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. ISBN 3642105882.
- 15 GREEDAN, J. E. **Geometrically frustrated magnetic materials.** *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 37–53, 2001. Disponível em: [⟨http://dx.doi.org/10.1039/B003682J⟩](http://dx.doi.org/10.1039/B003682J).
- 16 FISCHER, J. H. C. **Spin Glasses.** [S.l.]: Cambridge University Press, 1991. ISBN 9780511628771.
- 17 BALENTS, L. **Spin liquids in frustrated magnets.** *Nature*, v. 464, p. 199–208, 03 2010.
- 18 VOJTA, M. **Frustration and quantum criticality**, *journal. IOP Publishing*, v. 81, n. 6, p. 064501, may 2018. Disponível em: [⟨https://doi.org/10.1088/1361-6633/aab6be⟩](https://doi.org/10.1088/1361-6633/aab6be).
- 19 MYDOSH, J. A. **Spin glasses: redux: an updated experimental/materials survey.** *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 78, n. 5, p. 052501, apr 2015. Disponível em: [⟨https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/5/052501⟩](https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/5/052501).
- 20 MÉZARD, M.; PARISI, G.; VIRASORO, M. **Spin Glass Theory and Beyond.** [S.l.]: World Scientific Publishing Company, Incorporated, 1987. (Lecture Notes in Physics Series).
- 21 MCCLOY, J. S. **Spin and Ferroic Glasses.** *Springer Handbook of Glass*, 2019.
- 22 SHARMA, M. K.; KAUR, G.; MUKHERJEE, K. **Nature of glassy magnetic state in magnetocaloric materials Dy<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>- xNi<sub>x</sub> (x 1/4 0 and 1) and universal scaling analysis of R<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub> (R 1/4 Tb, Dy and Er).** *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 782, p. 10, Dec 2019. Disponível em: [⟨https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.161⟩](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.161).
- 23 GUBKIN, A. F.; SHERSTOBITOVA, E. A.; TEREITYEV, P. B.; HOSER, A.; BARANOV, N. V. **A cluster-glass magnetic state in R<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub> (R = Ho, Tb) compounds evidenced by AC-susceptibility and neutron scattering measurements.** *J. Phys.: Cond. Matter*, IOP, v. 25, n. 16, p. 236003, May 2013. Disponível em: [⟨https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/23/236003⟩](https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/23/236003).
- 24 SHARMA, M. K.; MUKHERJEE, K. **Evidence of large magnetic cooling power and double glass transition in Tb<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 446, p. 317–322, July 2022. Disponível em: [⟨https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.029⟩](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.029).
- 25 SHARMA, M. K.; YADAV, K.; MUKHERJEE, K. **Complex magnetic behaviour and evidence of a superspin glass state in the binary intermetallic compound Er<sub>5</sub> Pd<sub>2</sub>.** *J. Phys.: Cond. Matter*, IOP, v. 30, p. 215803, May 2018. Disponível em: [⟨https://doi.org/10.1088/1361-648X/aabbfe⟩](https://doi.org/10.1088/1361-648X/aabbfe).

- 26 TOYOIZUMI, S.; KITAZAWA, H.; KAWAMURA, Y. **Sample dependence of giant magnetocaloric effect in a cluster-glass system Ho<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>**. *J. Appl. Phys.*, v. 117, n. 0, p. 17D101, 2015.
- 27 PARAMANIK, T.; SAMANTA, T.; RANGANATHAN, R.; DAS, I. **Magnetic and magnetocaloric properties of Dy<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>: role of magnetic irreversibility**. *RSC Adv.*, v. 5, n. 0, p. 47860, 2015.
- 28 MARCANO, N. *et al.* **Cluster-glass dynamics of the Griffiths phase in Tb<sub>5-x</sub>La<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>**. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 99, p. 054419, Feb 2019. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.054419>.
- 29 SCHMIDT, B.; THALMEIER, P.; SHANNON, N. **Magnetocaloric effect in the frustrated square lattice  $J_1$ - $J_2$  model**. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, p. 125113, Sep 2007. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.125113>.
- 30 JURCISINOVÁ, E.; JURCISIN, M. **Adiabatic cooling processes in frustrated magnetic systems with pyrochlore structure**. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 96, p. 052128, Nov 2017. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.96.052128>.
- 31 SOSIN, S. S. *et al.* **Magnetocaloric effect in pyrochlore antiferromagnet Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 71, p. 094413, Mar 2005. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.094413>.
- 32 PAKHIRA, S.; MAZUMDAR, C.; RANGANATHAN, R.; GIRI, S.; AVDEEV, M. **Large magnetic cooling power involving frustrated antiferromagnetic spin-glass state in R<sub>2</sub>NiSi<sub>3</sub> (R = Gd, Er)**. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 94, p. 104414, Sep 2016. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.104414>.
- 33 ANDREANOV, A.; CHALKER, J. T.; SAUNDERS, T. E.; SHERRINGTON, D. **Spin-glass transition in geometrically frustrated antiferromagnets with weak disorder**. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 81, p. 014406, Jan 2010. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.014406>.
- 34 ZIMMER, F.; SILVA, C. F.; MAGALHÃES, S.; LACROIX, C. **Interplay between spin-glass clusters and geometrical frustration**. *Physical Review E*, American Physical Society, v. 89, p. 022120, 2014.
- 35 SCHMIDT, M.; ZIMMER, F. M.; MAGALHÃES, S. **Spin glass induced by infinitesimal disorder in geometrically frustrated kagome lattice**. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 438, p. 416–423, 2015.
- 36 TISHIN, A.; SPICHKIN, Y. **The Magnetocaloric Effect and Its Application**. [S.l.: s.n.], 2003. v. 6. ISBN 9780429141379.
- 37 GARDNER, J. S.; GINGRAS, M. J. P.; GREEDAN, J. E. **Magnetic pyrochlore oxides**. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 82, p. 53–107, Jan 2010. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.53>.
- 38 SHERRINGTON, D.; KIRKPATRICK, S. **Solvable Model of a Spin-Glass**. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 35, p. 1792–1796, Dec 1975. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.35.1792>.

- 39 PARISI, G. **A sequence of approximated solutions to the S-K model for spin glasses.** *Journal of Physics A: Mathematical and General*, IOP Publishing, v. 13, n. 4, p. L115–L121, apr 1980.
- 40 PARISI, G. **Magnetic properties of spin glasses in a new mean field theory.** *Journal of Physics A: Mathematical and General*, IOP Publishing, v. 13, n. 5, p. 1887–1895, may 1980.
- 41 LAFORGE, A. D.; PULIDO, S. H.; CAVA, R. J.; CHAN, B. C.; RAMIREZ, A. P. **Quasispin Glass in a Geometrically Frustrated Magnet.** *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 110, p. 017203, Jan 2013. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.017203>.
- 42 RITCHEY, I.; CHANDRA, P.; COLEMAN, P. **Spin folding in the two-dimensional Heisenberg kagomé antiferromagnet.** *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 47, p. 15342–15345, Jun 1993. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.15342>.
- 43 SCHNACK, J. **Effects of frustration on magnetic molecules: a survey from Olivier Kahn until today.** *Dalton Transactions*, RSC Publishing, v. 39, n. 20, p. 4677–4686, march 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b925358k>.
- 44 NAIR, H. S.; EL-GENDY, A. A. **Magnetocaloric Effect in Frustrated Magnetic Systems: From Bulk to Nano.** [S.l.]: Elsevier, 2018. (In Micro and Nano Technologies, Magnetic Nanostructured Materials).
- 45 SOUKOULIS, C. M.; LEVIN, K. **Cluster mean-field model of the spin glasses: static properties.** *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 18, p. 1439–1445, Aug 1978.
- 46 SOUKOULIS, C. M. **Thermodynamic properties of concentrated spin glasses: A cluster mean-field theory.** *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 18, p. 3757–3759, Oct 1978. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.18.3757>.
- 47 ZIMMER, F. M.; SCHMIDT, M.; MAGALHAES, S. G. **Correlated cluster mean-field theory for spin-glass systems.** *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 89, p. 062117, Jun 2014.
- 48 ZIMMER, F. M.; SILVA, C. F.; MAGALHAES, S. G.; LACROIX, C. **Interplay between spin-glass clusters and geometrical frustration.** *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 89, p. 022120, Feb 2014. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.89.022120>.
- 49 SCHMIDT, M.; ZIMMER, F.; MAGALHAES, S. **Spin glass induced by infinitesimal disorder in geometrically frustrated kagome lattice.** *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 438, p. 416–423, 2015. ISSN 0378-4371.
- 50 SCHMIDT, M.; ZIMMER, F. M.; MAGALHAES, S. G. **Spin liquid and infinitesimal-disorder-driven cluster spin glass in the kagome lattice.** *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 29, n. 16, p. 165801, 2017.
- 51 SILVEIRA, A.; ERICHSEN, R.; MAGALHÃES, S. G. **Geometrical frustration and cluster spin glass with random graphs.** *Phys. Rev. E*, American Physical Society,

v. 103, p. 052110, May 2021. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.103.052110>).

52 ŽUKOVIČ, M. **Thermodynamic and magnetocaloric properties of geometrically frustrated Ising nanoclusters.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 374, p. 22–35, 2015. ISSN 0304-8853. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314007057>).

53 ROMITTI, M. V.; ZIMMER, F. M.; MORAIS, C. V.; MAGALHAES, S. G. **Specific heat and nonlinear susceptibility in spin glasses with random fields.** *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 99, p. 014203, Jan 2019. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.014203>).

54 SCHMIDT, M.; ROMITTI, M. V.; MAGALHAES, S. G.; ZIMMER, F. M. **Field-induced glassy state in disordered cluster antiferromagnets.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 32, n. 3, p. 035805, oct 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab469c>).

55 ZIMMER, F. M.; MOURÃO, R.; SCHMIDT, M.; TUMELERO, M. A.; MAGALHAES, S. G. **Enhancement of the magnetocaloric effect in geometrically frustrated cluster spin glass systems.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 35, n. 31, p. 315801, may 2023. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/acd040>).

56 REIF, F. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics.** [S.l.: s.n.], 1965. v. 6. 651 p. ISBN 9781577666127.

57 PECHARSKY, V. K.; Gschneidner Jr, K. A. **Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 200, n. 1, p. 44–56, 1999. ISSN 0304-8853. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885399003972>).

58 GREEDAN, J. E. **Geometrically Frustrated Magnetic Materials.** *Functional Oxides*, p. 41–117, 06 2010.

59 RAMIREZ, A. P. **Strongly Geometrically Frustrated Magnets.** *Annual Review of Materials Science*, v. 24, n. 1, p. 453–480, 1994.

60 NORMAND, B. **Frontiers in frustrated magnetism.** *Contemporary Physics - CONTEMP PHYS*, v. 50, p. 533–552, 07 2009.

61 MOESSNER, R.; RAMIREZ, A. **Geometrical Frustration.** *Physics Today*, v. 59, p. 24–, 02 2006.

62 SHARPLES, J. *et al.* **Quantum signatures of a molecular nanomagnet in direct magnetocaloric measurements.** *Nature communications*, v. 5, p. 5321, 10 2014.

63 Ising, E. **Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus.** *Zeitschrift fur Physik*, v. 31, n. 1, p. 253–258, fev. 1925.

64 NISHIMORI, H. **Statistical Physics of Spin Glasses and Information Processing.** [S.l.: s.n.], 2001.

- 65 CHAIKIN, P. M.; LUBENSKY, T. C. Mean-field theory. In: \_\_\_\_\_. **Principles of Condensed Matter Physics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1995. p. 144–212.
- 66 MUSGRAVES, J. H. J. D.; CALVEZ, L. **Handbook of Glass**. [S.l.]: Springer, Cham, 2019. ISBN 978-3-319-93728-1.
- 67 SCHMIDT, M. **Efeitos de interações de curto alcance e tamanho de clusters em sistemas desordenados**. Dissertação de Mestrado — Universidade Federal de Santa Maria, 2014.
- 68 CANNELLA, V.; MYDOSH, J. A.; BUDNICK, J. I. **Magnetic Susceptibility of Au–Fe Alloys**. **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 4, p. 1689–1690, 1971. Disponível em: [⟨https://doi.org/10.1063/1.1660392⟩](https://doi.org/10.1063/1.1660392).
- 69 MYDOSH, J. A. **Spin glasses : an experimental introduction**. [S.l.: s.n.], 1993.
- 70 NAGATA, S.; KEESOM, P. H.; HARRISON, H. R. **Low-dc-field susceptibility of CuMn spin glass**. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 19, p. 1633–1638, Feb 1979. Disponível em: [⟨https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.19.1633⟩](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.19.1633).
- 71 MARTIN, D. L. **Specific heat of CuMn at the spin-glass freezing temperature**. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 21, p. 1902–1905, Mar 1980. Disponível em: [⟨https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.1902⟩](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.1902).
- 72 RODRIGUEZ, G. F.; KENNING, G. G.; ORBACH, R. Effect of the thermal quench on aging in spin glasses. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 88, p. 054302, Aug 2013. Disponível em: [⟨https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.054302⟩](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.054302).
- 73 EDWARDS, S. F.; ANDERSON, P. W. **Theory of spin glasses**. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 5, n. 5, p. 965–974, 1975.
- 74 FISCHER, K. H. **Static Properties of Spin Glasses**. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 34, p. 1438–1441, Jun 1975. Disponível em: [⟨https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.34.1438⟩](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.34.1438).
- 75 ALMEIDA, J. R. L. de; THOULESS, D. J. **Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model**. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 11, n. 5, p. 983–990, 1978.
- 76 PARISI, G. **The order parameter for spin glasses: a function on the interval 0-1**. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 13, n. 3, p. 1101, 1980.
- 77 SOUKOULIS, C.; LEVIN, K. **Cluster Mean-Field Theory of Spin-Glasses**. **Physical Review Letters**, v. 39, p. 581–584, 08 1977.
- 78 KIM, D.-H.; KIM, J.-J. **Infinite-range Ising spin glass with a transverse field under the static approximation**. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 66, p. 054432, Aug 2002. Disponível em: [⟨https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.054432⟩](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.054432).
- 79 YAMAMOTO, D.; MASAKI, A.; DANSHITA, I. **Quantum phases of hardcore bosons with long-range interactions on a square lattice**. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 86, p. 054516, Aug 2012. Disponível em: [⟨https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.054516⟩](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.054516).

- 80 WANNIER, G. H. **Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net.** *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 79, p. 357–364, Jul 1950. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.79.357>.
- 81 WANNIER, G. H. **Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net.** *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 7, p. 5017–5017, Jun 1973. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.5017>.
- 82 MOHYLNA, M.; ŽUKOVIČ, M. **Effect of Single-Ion Anisotropy on Magnetocaloric Properties of Frustrated Spin-s Ising Nanoclusters.** *Magnetochemistry*, v. 6, n. 4, 2020. ISSN 2312-7481. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2312-7481/6/4/56>.
- 83 STREČKA, J.; KARŤOVÁ, K.; MADARAS, T. **Giant magnetocaloric effect, magnetization plateaux and jumps of the regular Ising polyhedra.** *Physica B: Condensed Matter*, v. 466-467, p. 76–85, 2015. ISSN 0921-4526. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452615300028>.
- 84 ŽUKOVIČ, M.; SEMJAN, M. **Magnetization process and magnetocaloric effect in geometrically frustrated Ising antiferromagnet and spin ice models on a ‘Star of David’ nanocluster.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 451, p. 311–318, 2018. ISSN 0304-8853. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488531730968X>.
- 85 MOHYLNA, M.; ŽUKOVIČ, M. **Magnetocaloric properties of frustrated tetrahedra-based spin nanoclusters.** *Physics Letters A*, v. 383, n. 21, p. 2525–2534, 2019. ISSN 0375-9601. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960119304268>.
- 86 HU, Y.; DU, A. **Magnetization behavior and magnetic entropy change of frustrated Ising antiferromagnets on two- and three-dimensional lattices.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 12, p. 125225, mar 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/12/125225>.
- 87 PAKHIRA, S.; MAZUMDAR, C.; RANGANATHAN; GIRI, S. **Chemical disorder driven reentrant spin cluster glass state formation and associated magnetocaloric properties of  $\text{Nd}_2\text{Ni}_{0.94}\text{Si}_{2.94}$ .** *Physical Chemistry Chemical Physics*, RSC, v. 20, p. 7082, Feb 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7cp08574e>.
- 88 KUMAR, R.; YANDA, P.; SUNDARESAN, A. **Cluster-glass behavior in the two-dimensional triangular lattice Ising-spin compound  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ .** *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 103, p. 214427, Jun 2021. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.214427>.
- 89 BROWN, P. *et al.* **Magnetic surfactants as molecular based-magnets with spin glass-like properties.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 28, n. 17, p. 176002, mar 2016. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/28/17/176002>.

# Apêndice A - Artigo com Resultados da Tese

Neste Apêndice, apresentamos uma cópia do artigo originado desta tese, publicado no *Journal of Physics: Condensed Matter*, volume 35, artigo 315801, de 2023, conforme a referência.

(55)

# Enhancement of the Magnetocaloric Effect in Geometrically Frustrated Cluster Spin Glass Systems

F. M. Zimmer<sup>1,a</sup>, R. Mourão<sup>1</sup>, M. Schmidt<sup>2</sup>, M. A. Tumelero<sup>3</sup> and S. G. Magalhaes<sup>3</sup>,

E-mail: <sup>a</sup>fabiozimmer@gmail.com

<sup>1</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande-MS, Brazil

<sup>2</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

<sup>3</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

## Abstract.

In this work, we theoretically demonstrate that a strong enhancement of the Magnetocaloric Effect is achieved in geometrically frustrated cluster spin-glass systems just above the freezing temperature. We consider a network of clusters interacting randomly which have triangular structure composed of Ising spins interacting antiferromagnetically. The intercluster disorder problem is treated using a cluster spin glass mean-field theory, which allows exact solution of the disordered problem. The intracluster part can be solved using exact enumeration. The coupling between the inter and intracluster problem incorporates the interplay between effects coming from geometric frustration and disorder. As a result, it is shown that there is the onset of cluster spin glass phase even with very weak disorder. Remarkably, it is exactly within a range of very weak disorder and small magnetic field that is observed the strongest isothermal release of entropy.

## 1. Introduction

Frustrated magnetism has been an exciting subject for searching new states and new properties of matter [1, 2]. The immense manifold of degenerated spin configurations of magnetically frustrated systems reflects the definitive impossibility of spins to simultaneously satisfy the interactions to which they are subjected. This huge spin degeneracy ties frustrated magnetism and magnetic refrigeration, i.e., cooling or heating achieved by adiabatic variations of the magnetic field, since it provides a suitable mechanism for the enhancement of the magnetocaloric effect (MCE) [3, 4]. The technological applications of MCE have been recognized as a potential substitute for the environmentally harmful conventional refrigeration technologies in a scenario where the search for sustainable development is imperative to prevent climate change and, therefore, it is necessary to achieve an increasing improvement of energy efficiency [5].

The sources of frustration can come from competing nearest-neighbor and further neighbor interactions, special lattice geometries with only nearest-neighbor interaction, and the combination of disorder and competing ferromagnetic and antiferromagnetic interactions. The two former cases can evade magnetic order. The latter case can give rise to the spin glass physics with its non-trivial broken ergodicity [6]. For non-disordered cases, there are theoretical predictions indicating that the enhancement of the MCE can be obtained in kagome, pyrochlore and garnet lattices [7] and in the  $J_1$ - $J_2$  square lattice [8] with both cases having Heisenberg spins as well as the pyrochlore lattice with Ising spins [9]. These predictions have been confirmed for  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [10].

Interestingly, there are also recent observations of enhanced MCE in spin glass-like systems such as  $\text{R}_2\text{NiSi}_3$  ( $\text{R}=\text{Gd},\text{Er}$ ) [11],  $\text{NdNi}_{0.94}\text{Si}_{2.94}$  [12],  $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.95}\text{Si}_{2.95}$  [13],  $\text{Tb}_2\text{Ni}_{0.94}\text{Si}_{3.2}$ ,  $\text{GdCu}_4\text{Mn}$  [14],  $\text{Ho}_2\text{CoMnO}_6$  [15] indicating that this manifestation of frustration due to disorder and competing interactions can be also explored for magnetic refrigeration. In addition, cluster-glass systems of some binary intermetallic compounds  $\text{R}_5\text{Pd}_2$  ( $\text{R}=\text{rare-earth ions}$ ) [16] have also reported giant MCE [17, 18, 19, 20] as well as  $\text{Dy}_5\text{Pd}_{2-x}\text{Ni}_x$  [21]. Other MCE systems of  $\text{TbLaSiGe}$  have shown a novel cluster glass state within a Griffiths phase appearing above the ferromagnetic ordering [22]. These are part of a strong group of materials showing giant MCE.

In view of evidences that frustration produced by different sources can be effective in enhancing MCE, one

natural next step is to ask how would be the effects of combined sources of frustration on the MCE. In other words, could one expect an even greater amount of magnetic entropy released in the polarization process of, for instance, geometrically frustrated systems with a stabilized spin glass-like phase at lower temperature?

The question above is very intertwined with the interplay between disorder and geometric frustration. Indeed, this is an open question that goes through understanding whether geometric frustration (GF) can stabilize a spin glass-like state [23]. To address this challenging problem, the theory must necessarily overcome or deeply modify prototypical spin glass (SG) theories as, for instance, the mean field replica symmetry Sherrington-Kirkpatrick model [24] and the Parisi's replica symmetry breaking approach [25, 26]. This has been the subject of several interesting new proposals for the role of disorder in geometrically frustrated SG systems [27, 28] or even to account for the glassy behavior in the absence of disorder [29].

A particularly interesting approach to treat SG systems with GF is the description of the problem in terms of spin clusters. Among other advantages, this approach also allows a direct connection between GF, disorder, molecular nanomagnetism [30] and MCE [31]. One way to achieve that is through the cluster spin glass mean field theory [32, 33]. Recently, this theory has been used to investigate the interplay between disorder and GF within the standard mean field approximation [34, 35, 36, 37] and also employing random graphs [38]. Basically, in the cluster spin glass mean field theory, the original disordered spin lattice model is clusterized, i. e., it is splitted into a long range random intercluster (which stabilizes a spin glass-like phase) and a short range intracluster interactions. Within the mean field approximation, the stabilization of a spin glass-like phase comes from the solution of self-consistent equations of two free energy derived variational parameters: the spin glass order parameter and the cluster magnetic moment self-interaction  $\bar{q}$ .

It is important to remark that, for the purposes of this work, the temperature range of interest for the MCE is within the paramagnetic phase. We highlight that it is the frustration inside the spin clusters which is the cornerstone for the enhancement of the MCE when the magnetic field is turned on. Indeed, geometrically frustrated isolated Ising spin clusters have been proposed already to increase MCE [39]. Nevertheless, our effective cluster model refers, in fact, to a disordered network of clusters which is treated at mean field level. Ultimately, it is from the delicate

balance between the GF effects (coming from the spin cluster) and the disorder (related to the network of spin clusters) in the presence of magnetic field, that we shall obtain enhancement of the MCE.

The paper is organized in the following sequence: the model and theoretical framework are presented in section II, numerical results and discussions on the MCE are presented in section III, conclusion and further remarks in the last section.

## 2. Model, and Replica Procedure

We consider a system divided into clusters with two kinds of interactions able to introduce frustration: the intracluster one that regards spins on triangular clusters with antiferromagnetic interactions, and long-range quenched disordered interactions between clusters. The model is written as

$$H = - \sum_{\nu, \lambda} J_{\nu\lambda} \sigma_{\nu} \sigma_{\lambda} + \sum_{\nu} \left( \sum_{(i,j)} J_1 \sigma_{\nu_i} \sigma_{\nu_j} - h \sum_i \sigma_{\nu_i} \right), \quad (1)$$

where  $\sigma_{\nu} = \sum_i^{n_s} \sigma_{\nu_i}$  corresponds to the magnetic moment of the cluster  $\nu$ , with  $\sigma_{\nu_i}$  representing the Ising spin at the site  $i$  of cluster  $\nu$ ,  $n_s$  is the number of sites per cluster and  $N_{cl}$  represents the number of clusters. The interactions  $J_{\nu\lambda}$  between cluster magnetic moments are random variables that follow gaussian probability distributions with average zero and standard deviation  $J/\sqrt{z_c}$ , in which  $z_c$  is the number of neighbor clusters [32, 33]. The antiferromagnetic intracluster interactions ( $J_1 > 0$ ) consider only nearest neighbors spins in clusters with triangular lattice structures [34] and  $h$  stands for the external magnetic field.

The problem is treated with the replica method [24] employed to evaluate the intercluster disordered interactions. This allows to write the free energy per cluster as  $f = -\lim_{n \rightarrow 0} (Z(n) - 1)/(N_{cl} n \beta)$ , where the replicated partition function becomes

$$Z(n) = \text{Tr} \exp \left[ \frac{\beta^2 J^2}{2z_c} \sum_{\nu, \lambda} \sum_{\alpha, \gamma} \sigma_{\nu}^{\alpha} \sigma_{\lambda}^{\alpha} \sigma_{\nu}^{\gamma} \sigma_{\lambda}^{\gamma} - \beta \sum_{\alpha} \sum_{\nu} H_{intra}^{\nu, \alpha} \right] \quad (2)$$

where Tr is the trace over spin variables,  $\alpha$  ( $\gamma$ ) represents the replica index,  $\beta = 1/k_B T$  and  $H_{intra}^{\nu, \alpha}$  corresponds to the two last terms of Eq. (1) with an additional replica index  $\alpha$  in the spin variables.

The intercluster terms of Eq. (2) are decoupled by introducing variational mean-field parameters  $q^{\alpha\gamma}$  [33], resulting in the following free energy:

$$f = \frac{\beta J^2}{4n} \sum_{\alpha, \gamma} (q^{\alpha\gamma})^2 - \frac{1}{\beta n} \ln \text{Tr} \exp[-\beta H_{eff}], \quad (3)$$

with the effective replica-dependent single-cluster model  $H_{eff} = -\beta J^2/2 \sum_{\alpha\gamma} q^{\alpha\gamma} \sigma^{\alpha} \sigma^{\gamma} - \sum_{\alpha} H_{intra}^{\alpha}$ . In particular, the introduced variational parameters follow self-consistent

equations that represent the cluster magnetic moment self-interaction  $q^{\alpha\alpha} = \langle \sigma^{\alpha} \sigma^{\alpha} \rangle_{H_{eff}}$  and the cluster spin-glass order parameter  $q^{\alpha\gamma} = \langle \sigma^{\alpha} \sigma^{\gamma} \rangle_{H_{eff}}$  (when  $\alpha \neq \gamma$ ), where  $\langle \dots \rangle_{H_{eff}}$  stands for the thermal average over the effective model  $H_{eff}$  [34, 37].

As follows, we assume the replica symmetry solution ( $q = q^{\alpha\gamma}$  and  $\bar{q} = q^{\alpha\alpha}$ ) and apply a Hubbard-Stratonovich transformation to decouple the term  $(\sum_{\alpha} \sigma^{\alpha})^2$ . This procedure allows obtaining the free energy of a single-cluster as:

$$f = \frac{\beta J^2}{4} (\bar{q}^2 - q^2) - \frac{1}{\beta} \int Dx \ln \text{Tr} \exp[-\beta H_{eff}(x)] \quad (4)$$

where

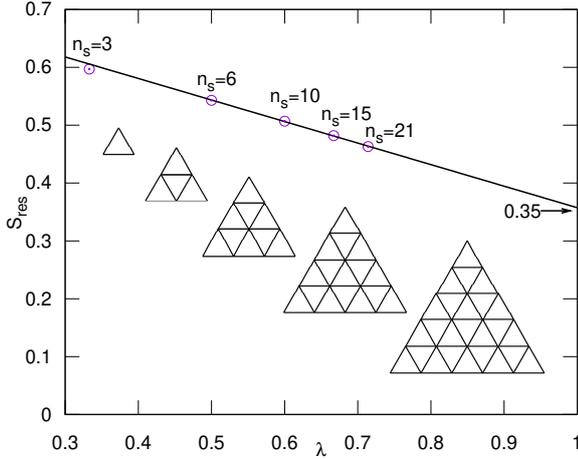
$$H_{eff}(x) = J_1 \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - J \sqrt{\bar{q}} z \sigma - \frac{\beta J^2 (\bar{q} - q)}{2} \sigma^2 - h \sum_i \sigma_i \quad (5)$$

with  $Dx = dx \exp(-x^2/2)/\sqrt{2\pi}$  and the order parameter  $q$  and  $\bar{q}$  are chosen to extremize the free energy (4):  $\frac{\partial f}{\partial q} = 0$  and  $\frac{\partial f}{\partial \bar{q}} = 0$ . In other words, the effective model preserves all intracluster dynamics, which can be evaluated exactly by exact diagonalization (or exact enumeration), while the intercluster interactions enter as self-consistent fields given by  $q$  and  $\bar{q}$ . Other thermodynamics quantities as magnetization  $m$  and magnetic entropy  $S$  per site can be derived from the free energy:  $m = -\frac{\partial f}{\partial h}/n_s = \int Dx \langle \sum_i \sigma_i \rangle_{H_{eff}(x)}/n_s$  and  $S = -\frac{\partial f}{\partial T}/n_s$ . The access to the system entropy allows the straightforward evaluation of the isothermal entropy change  $\Delta S = S(T, h) - S(T, 0)$ , which is of utmost importance for the characterization of magnetocaloric properties. The stability of the replica symmetry solution is analyzed by the de Almeida-Thouless eigenvalue (replicon) [40]:

$$\lambda_{AT} = \beta^2 J^2 - \beta^4 J^4 \int Dx [\langle \sigma \rangle_{H_{eff}(x)}^2 - \langle \sigma^2 \rangle_{H_{eff}(x)}]^2. \quad (6)$$

## 3. Results

In this Section, we analyze our numerical results for the thermodynamics of the effective cluster model, building a picture for the magnetocaloric potential at different levels of disorder in geometrically frustrated systems. The role of geometric frustration is incorporated by adopting triangular lattice clusters of different sizes. The stability of the replica symmetry solution is evaluated from the de Almeida-Thouless eigenvalue  $\lambda_{AT}$  (eq. (6)). The cluster spin-glass (CSG) solution is found when  $\lambda_{AT} < 0$ , while the paramagnetic (PM) phase takes place for a positive eigenvalue  $\lambda_{AT}$ . For numerical purposes, we adopt  $k_B = 1$  and consider  $J_1$  as an energy scale. In this case, we remark that  $k_B$  becomes implicit in the entropy unit ( $S/k_B \rightarrow S$ ) and in the product  $k_B T$  ( $k_B T \rightarrow T$ ). In the following, we discuss the clean limit of the model ( $J = 0$ ), providing a baseline for the discussion of disorder effects, which will be given in Section 3.2.

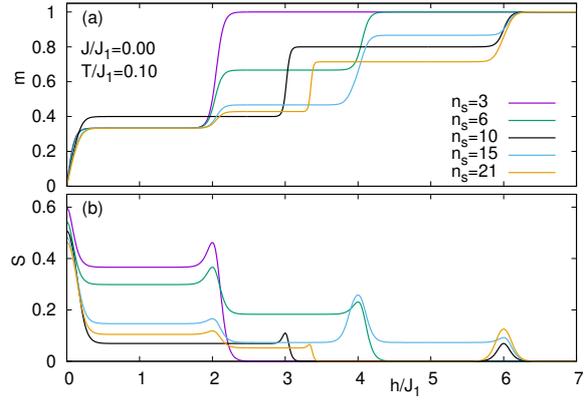


**Figure 1.** Scale theory for the residual entropy  $S_{res}$ , adopting isolated-finite clusters in the clean disorder limit. The scaling parameter  $\lambda = 2n_b/(n_s z)$ , where  $n_b$  is the number of bonds within the cluster and  $z$  is the coordination number ( $z = 6$  for the triangular lattice). The line represents the linear extrapolation of the residual entropy for several cluster size, in which  $\lambda = 1$  corresponds to the estimation for the triangular lattice result in the thermodynamic limit [41].

### 3.1. The disorder-free limit

Size and shape of finite clusters can affect thermodynamic quantities, specially in highly frustrated systems as the triangular lattice [39]. However, a finite size analysis is expected to provide an accurate estimate for the thermodynamic limit. In the present work, we consider triangular shaped clusters of  $n_s$  sites on a triangular lattice, as shown in the detail of Fig. 1. In the clean limit ( $J = 0$ ), these decoupled clusters incorporate the macroscopic degeneracy characteristic of the triangular lattice, which is manifested in the residual entropy. For instance, Fig. (1) exhibits a scale analysis for the residual entropy per site of the cluster sizes and shapes adopted in the present work. Here,  $\lambda = 2n_b/(n_s z)$ , where  $n_b$  is the number of bonds within the cluster and  $z$  is the lattice coordination number. The line represents the linear extrapolation of the residual entropy of the clusters considered, in which the thermodynamic limit is expected to be recovered at  $\lambda = 1$  [41]. It is worth noting, that the linear fit yields a residual entropy per spin of 0.35 (in units of  $k_B$ ), which is remarkably close to the exact solution for the lattice (0.32) [42, 43]. It means that the adopted cluster shapes preserve features of the triangular lattice relevant for the entropic content of this highly frustrated system.

A longitudinal magnetic field can drive interesting effects on frustrated finite cluster systems, such as magnetization and entropy plateaus [39, 44, 45, 46, 47]. In Fig. 2, we present the low-temperature behavior of magnetization and entropy, in which signatures of the ground-state plateaus can be spotted. Magnetization jumps can be found at critical fields as  $h/J_1 = 2, 3, 3.5, 4$  and  $6$ , depending on the cluster size. The degeneracy at the critical



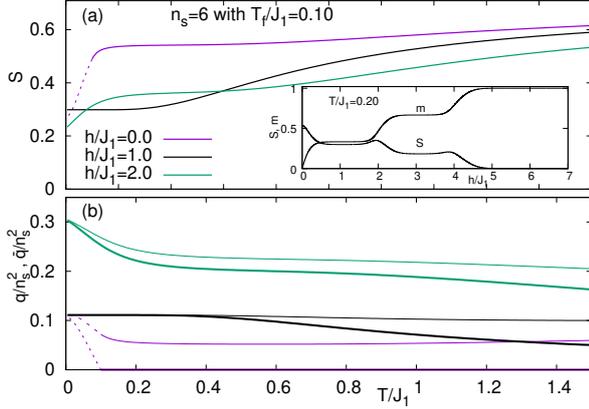
**Figure 2.** (a) Magnetization  $m$  and (b) entropy  $S$  versus the external magnetic field  $h$  for several clusters size  $n_s$  at a finite temperature  $T/J_1 = 0.10$  in the clean quenched disorder limit ( $J/J_1 = 0$ ). The magnetization shows a plateaus structure that depends on the  $n_s$ . In panel (b), an entropy release takes place when the magnetization jump between plateaus occurs with increasing of the field. However, close to these critical fields, the entropy presents a small increasing with magnetic field before it be released. This entropy behavior is also dependent on the cluster size.

field drives a higher entropy between plateaus. In other words, the magnetization "jumps" are accompanied by an entropy increase, before it drops at the following plateau, which is an interesting feature to explore in the MCE [39].

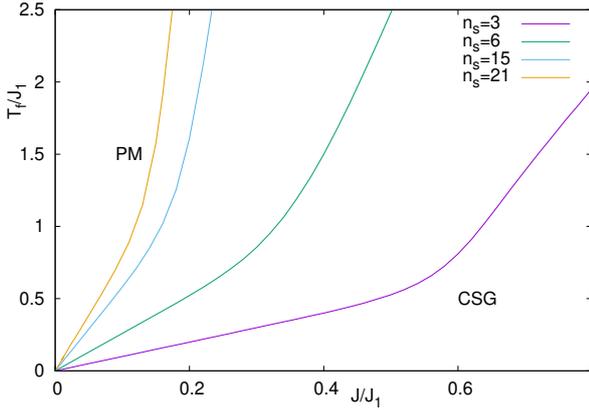
We note that a significant entropy drop is driven by a small magnetic field. Moreover, the cluster size increasing leads to a reduction in the entropy of this small field plateau. This entropy drop for small intensities of magnetic field can be interesting to explore the magnetocaloric potential of geometrically frustrated cluster systems. However, the  $n_s = 10$  cluster shows a more significant reduction of entropy, deviating from the tendency observed for other  $n_s$ , which might be related to the cluster size not being a multiple of three. The cluster size also prevents a  $1/3$  magnetization plateau and this cluster is the only one that does not show a magnetization jump at  $h/J_1 = 2$ . It is worth to remark that this  $1/3$  plateau has been reported for the infinite Ising triangular lattice [48]. Therefore, we neglect the  $n_s = 10$  cluster from our analysis of disorder effects, which is done in the following section.

### 3.2. The role of disorder on magnetocaloric effect

We start our discussion of the role of disorder ( $J/J_1 > 0$ ) on geometrically frustrated clusters by analyzing the behavior of the entropy and parameters  $q$  and  $\bar{q}$  for clusters with six sites (see Fig. 3). In the absence of external magnetic field,  $S$  exhibits a high value in a certain range of temperature slightly above the CSG phase and then drops when the CSG occurs. In particular, the freezing temperature  $T_f$  is the borderline between the solutions with replica symmetry stable ( $\lambda_{AT} > 0$ ) and unstable ( $\lambda_{AT} < 0$ , with dotted lines in Fig. 3), where  $q > 0$  for the case  $h/J_1 = 0$ . When the external field is turned on, the entropy



**Figure 3.** (a) Entropy and (b) CSG order parameter (thick lines) and the cluster magnetic moment self-interaction (thin lines) as a function of the temperature for different external magnetic fields at low intensity of disorder  $J/J_1 = 0.0385$  for clusters with six sites,  $n_s = 6$  (see cluster shape in Fig. 1 and the relation between  $T_f/J_1$  and  $J/J_1$  is presented in Fig. 4). The dashed lines indicate the CSG phase with unstable replica symmetry solution ( $\lambda_{AT} < 0$ ). The inset exhibits the magnetization and entropy as a function of the field for a constant temperature  $T/J_1 = 0.2$ .



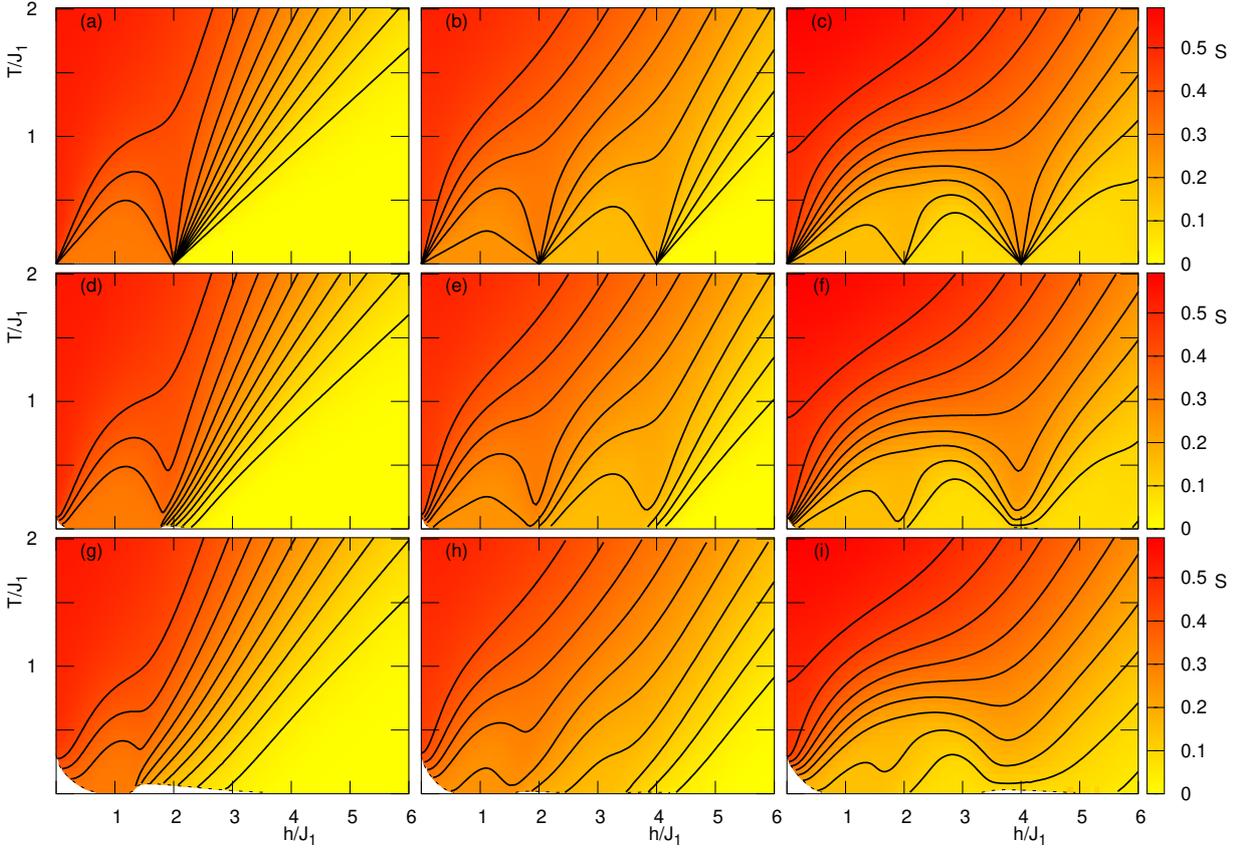
**Figure 4.** The temperature versus disorder strength phase diagrams for systems composed by triangular clusters ( $n_s = 3, 6, 15$  and  $21$ ) with AF interactions ( $J_1$ ) on a network with disordered inter-cluster interactions. The clusters shapes are the same as in Fig. 1.

decreases as compared with the case  $h = 0$ . This entropy difference caused by the field for a given temperature is used to obtain the entropy variation, which is discussed in detail below. Furthermore, the order parameter  $q$  becomes induced by the field  $h$  in the whole temperature range (see Fig. 3-b), and it can not be adopted anymore to locate the  $T_f$ . Instead of  $q$ , the replicon eigenvalue  $\lambda_{AT} = 0$  locates the  $T_f$  in the presence of magnetic fields. The cluster magnetic moment self-interaction  $\bar{q}$  is also affected by the magnetic field that can polarize spins of the cluster, increasing the cluster magnetic moment. It is important to remark that the behavior of  $\bar{q}$  reflects the cluster spin states, which are also temperature dependent. In particular, at the highest temperatures, all cluster spin states

become equiprobable, leading  $\bar{q} \rightarrow n_s$ . However, when the temperature decreases, some of the spin states become energetically favorable. For AF intracluster interactions in the absence of external field, the states with low cluster magnetic moment are energetically favorable, driving to lower values of  $\bar{q}$  [34]. In addition, the magnetization as a function of the field presents plateaus as a consequence of the geometric frustration. The switch between these plateaus is followed by an entropy release (see inset of Fig. 3-a)

In order to follow the disorder effects on the geometrically frustrated clusters, it is important to analyze possible phase diagrams of the system at zero magnetic field. Figure 4 shows the freezing temperature  $T_f$  as a function of the strength of disorder  $J$  for several cluster size in the absence of external magnetic field. The CSG/PM phase boundary is located by the de Almeida-Thouless line ( $\lambda_{AT} = 0$  in Eq. (6)). These phase diagrams exhibit two disordered regimes, as indicated by the two different inclinations of the  $T_f/J_1$  critical line; one for lower disorder regime, where GF effects are relevant; another for higher disorder regime, in which the disordered couplings are dominant (higher slope of  $T_f(J)$ ). The crossover between these regimes depends on the cluster size. Although the intensity of the disorder needed to reach the conventional CSG regime decreases as the cluster size increases, the freezing temperature becomes slightly higher for larger clusters. It means that the cluster size increase allows GF effects at higher temperatures on the present cluster model. In other words, larger clusters account for more intracluster frustrated interactions, which are exactly considered. It is worth stressing that both disorder strength and cluster size rule the energy scale, playing a crucial role in the freezing temperature. Therefore, in the following, we characterize regimes of weak and strong disorder considering the effects of the combination of  $J/J_1$  and cluster size. In this sense, the comparison of different clusters size results is done by adjusting the disorder intensity  $J/J_1$  to get the same freezing temperature at zero magnetic field.

The role of temperature and external magnetic field on the entropic content of this disordered model is displayed in Fig. 5. In particular, it exhibits results for clusters with 3 (first column), 6 (second column) and 15 (third column) spins in different regimes of intercluster disorder: clean limit (upper panels), weak (middle panels with  $T_f = 0.1J_1$  at  $h = 0$ ) and intermediate (bottom panels with  $T_f = 0.3J_1$  at  $h = 0$ ). For example, the disordered couplings drive to a low temperature CSG phase at lower intensities of magnetic fields, as pointed by the white region delimited by the AT line in Figs. 5(d)-(i). However, the magnetic field suppresses gradually the CSG phase, at the same time that it can also induce a CSG close to critical fields, as depicted in Figs. 5(g)-(i) for intermediate disorders [49]. To avoid the replica symmetry solution instability, in the following, our entropy analyzes focus only on the PM phase.



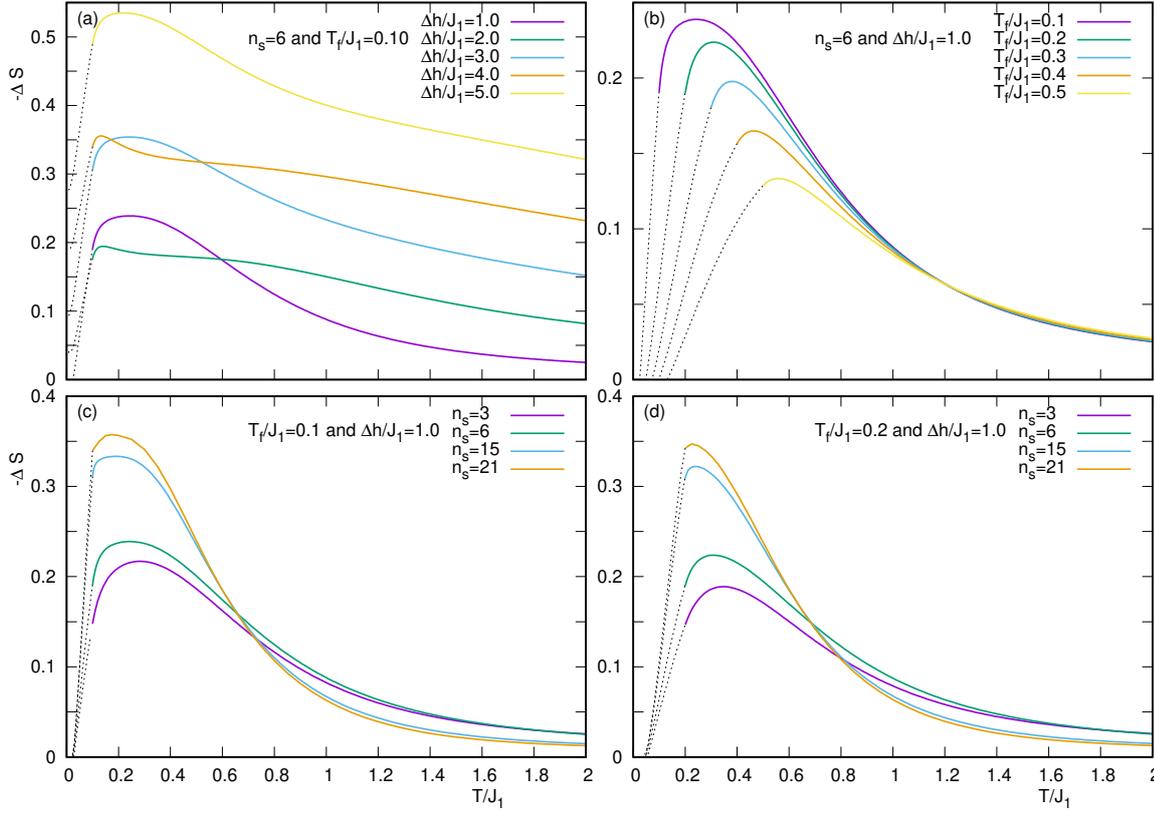
**Figure 5.** Entropy  $S$  as a function of  $h/J_1$  and  $T/J_1$ , in which the curves represent isentropes ( $S = 0.50, 0.45, \dots, 0.05$ ). From the left to right panels are for clusters with 3, 6 and 15 sites, respectively, in which the clean limit (panels (a)-(c)), weak (panels (d)-(f)) and intermediate (panels (g)-(i)) disorders are presented with  $T_f/J_1(h=0) = 0.00, 0.10$  and  $0.30$ , respectively.

Figure 5 shows clearly that the magnetic field strongly affect the entropy, leading it to lower values (yellow color). On the other hand, the temperature drives to higher values of entropy (red color). However, the competition introduced by the geometrical frustration plays an important role in the entropy. This competition leads to higher entropy at lower temperatures, where the magnetic field brings out a peculiar entropic behavior that depends on the cluster size (see first line, panels (a), (b) and (c), of Fig. 5). For instance, the isentropic curves show an interesting response to magnetic fields (see solid lines in Fig. 5).

In the clean limit, several adiabatic curves converge to critical fields. In this case, we found the maximum gradient of the isentropics for fields close to the critical ones. Therefore, near the critical fields, a significant temperature drop can be driven by an isentropic field removal, indicating an optimal range of external field to explore the magnetocaloric effect. This phenomenon is a consequence of the energy levels crossing of the geometrically frustrated Hamiltonian, which leads to a large degeneracy. In this context, a natural question concerns the role of quenched disorder in the system: How these

magnetocaloric properties introduced by the intracluster geometrical frustration are affected by disorder. We address this issue, in the following.

Considering a weak disorder ( $T_f/J_1 = 0.1$  at  $h = 0$ ), we can observe a change in the behavior of the isentropes (see Figs. 5(d)-(f)). The main changes take place in the neighborhood of the critical fields of the clean limit. In particular, the isentropes become smoother and the gradients near the critical fields are diminished. In addition, the convergence of several adiabatics to the same critical field is suppressed. However, at higher temperatures, the isentropes of the weakly disordered system resemble those of the clean limit. The complex energy landscape introduced by weak disorder soften the energy crossing level presented in the clean limit, which is manifested specially in the ground-state. However, for intermediate temperatures, this disordered system still preserves magnetocaloric signatures of geometric frustration. Nevertheless, this geometric frustration feature drops out as the disorder increase, as shown in the bottom panels of Fig. 5 for an intermediate disorder regime ( $T_f/J_1 = 0.3$  at  $h = 0$ ). It is important to remark that



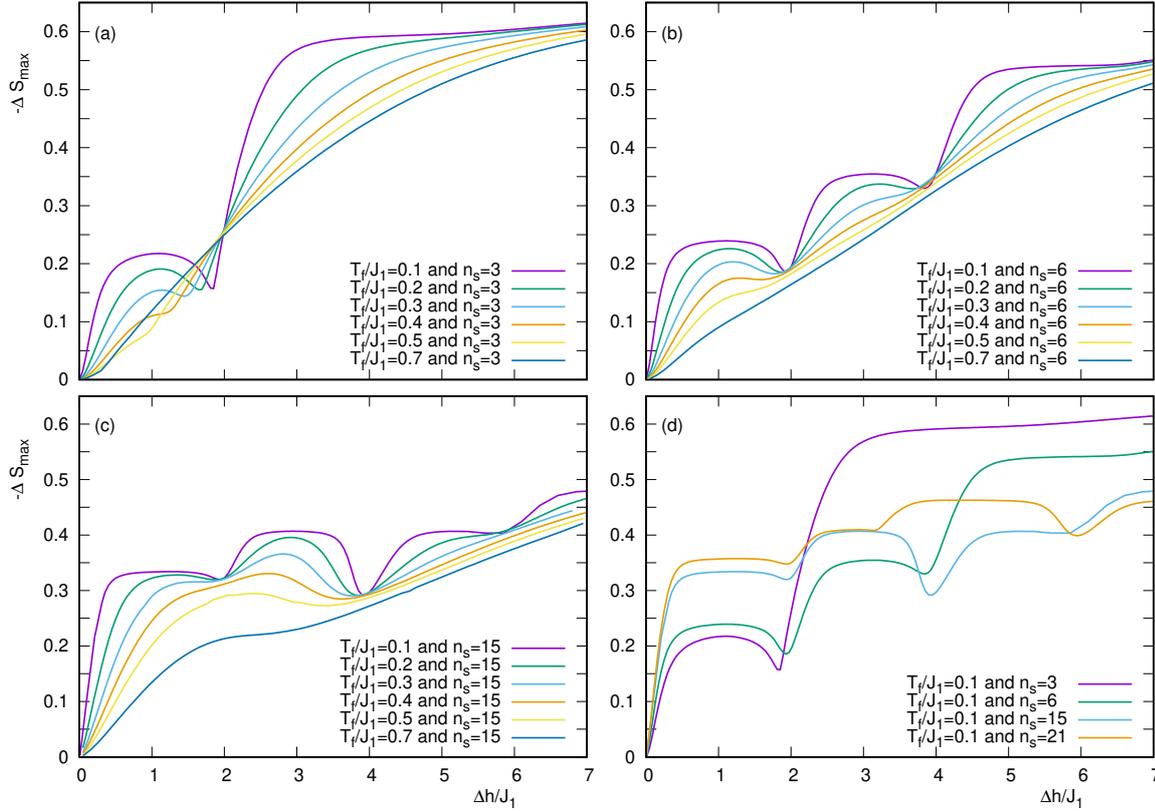
**Figure 6.** Isothermal entropy change as a function of the temperature for several disordered clusters configurations. Panels (a) and (b) consider clusters with 6 sites, in which the intensity of external magnetic field variation  $h/J_1$  are changed for  $T_f/J_1 = 0.1$  in (a) and the disorder strength is increased for a constant  $h/J_1 = 1.0$  in panel (b). Panels (c) and (d) exhibit the isothermal entropy change for different cluster sizes in a weak external field ( $h/J_1 = 1.0$ ) with disorder adjusted to leads to  $T_f/J_1 = 0.1$  and  $0.2$ , respectively. The dotted lines stand for replica symmetry breaking regime.

these discussed effects appear at the PM phase with replica symmetry stability, above the CSG phase. Therefore, our theoretical calculations suggest that the isentropes of weakly disordered cluster magnets will be smoother when compared to the clean system. We remark that results for a heptametallic gadolinium molecule present smoother isentropes when compared to the microscopic model calculations for the system [50]. Moreover, the difference between experimental and theoretical results is enhanced at lower temperatures. Our findings suggest that this discrepancy can be related to disorder effects on this molecular magnet, which are not incorporated within the model calculations presented in Ref. [50].

Now, we discuss the magnetocaloric potential given by the isothermal entropy change  $\Delta S$ . For instance, Fig. 6 shows  $\Delta S$  as a function of temperature for different sceneries with disordered clusters. The  $-\Delta S$  exhibits a maximum value at a range of temperature above the freezing one, in the PM phase, where the replica symmetry solution is stable. This maximum depends on the intensity of magnetic field variation  $\Delta h$  (here,  $\Delta h = h - 0$  represents the difference between applied field  $h$  and zero field).

However, at a weak disorder regime,  $-\Delta S$  does not increase monotonically with  $\Delta h$  in the whole range of temperature (see Fig. 6(a)). At temperatures near the maximum of  $-\Delta S$ , the increase of  $\Delta h$  can cause a reduction of  $-\Delta S$ , mainly when  $\Delta h$  approaches the values of critical fields (see, e.g., the data for  $\Delta h/J_1 = 1.0$  and  $\Delta h/J_1 = 2.0$ ). It means that an enhancement in the MCE is not always prompt by an increase of  $\Delta h/J_1$  in GF systems with weak disorder. Furthermore, one can observe in Fig. 6(a) that a small intensity of magnetic field ( $\Delta h/J_1 = 1.0$ ) is able to induce a considerable isothermal entropy change. For instance, the  $-\Delta S$  maximum is around 0.24 at  $\Delta h/J_1 = 1.0$ , increasing to 0.54 at higher field  $\Delta h/J_1 = 5.0$  when  $n_s = 6$ . Therefore, in the following, results for low field variations are explored in order to optimize the contribution coming from the GF.

Fig. 6(b) shows the dependence of the isothermal entropy change with the disorder intensity at low field variation. The increase of disorder leads  $T_f/J_1$  to higher temperatures, approaching it to the temperature ( $T^*$ ) where the maximum of  $-\Delta S$  occurs. In addition, the maximum of  $-\Delta S$  decreases as the disorder enhance, mainly when the strength of disorder becomes intermediate and high



**Figure 7.** Maximum value of the isothermal entropy variation,  $-\Delta S_{max}$ , as a function of  $\Delta h$  for different disorder strengths and cluster size. Panels (a), (b) and (c) are for  $n_s = 3, 6$  and  $15$ , respectively. Panel (d) exhibits a comparison of  $-\Delta S_{max}$  for different cluster sizes at weak disorders.

( $T_f/J_1 \geq 0.3$ ).

The cluster size can also affect the magnetocaloric potential, as illustrated in Fig. 6(c), where the increase of clusters size amplifies  $\Delta S$  at weak fields variations. This result is robust in a weak strength of disorder, as can be seen by comparing panels (c) and (d) of Fig. 6 for  $T_f/J_1 = 0.1$  and  $0.2$ , respectively.

Our findings could be compared to the results of the system  $R_2Ni_1Si_3$ , [11, 12] where the R stands for a rare earth element. Such system has a P6/mmm structure, with the R elements forming a triangular lattice. The presence of antiferromagnetic ordering suggests certain geometric frustration to this  $R_2Ni_1Si_3$  system. Experimental results to the compound  $Nd_2Ni_1Si_3$ ,  $Gd_2Ni_1Si_3$  and  $Er_2Ni_1Si_3$  indicate a small Curie-Weiss temperature of about 1.2 K, 14.3 K and 0.8 K, which could hint ferromagnetic correlations due to the presence of disorder in these compounds. The observation of substantial freezing temperatures of 2.85 K, 16.4 K and 3 K, for the Nd-, Gd- and Er- $Ni_1Si_3$  compounds, respectively, are indication of the median- to high-disorder regime. In all three cases, the maximum value of  $-\Delta S$  versus temperature occurs just above the freezing temperature, and showing an asymmetrical profile, as predicted here. The values

of  $-\Delta S$  and relative cooling power found for these frustrated-disordered magnets are highly promising for low temperature refrigeration. Usually, frustrated systems with CSG phase present  $T_f$  below 100 K, so this should be the range of applicability of the present model. Our results also point out mechanisms for further improvements in such materials. For instance, disorder could stabilize the cluster-glass at high temperatures in detriment of MCE, so  $\Delta S$  could be even enhanced by reducing the disorder level, putting the  $R_2Ni_1Si_3$  in a weak disorder regime. Here, we have shown that  $\Delta S$  could be enhanced by a factor 2 upon reduction of disorder level.

The maximum value of the isothermal entropy change  $-\Delta S_{max}$  as a function of  $\Delta h$  is exhibited in Fig. 7 for different levels of quenched disorder and several cluster sizes. For weak disorders, a non-monotonic behavior of  $-\Delta S_{max}$  with  $\Delta h$  occurs, in which local maxima appear displaced from the critical fields. These local maxima of  $-\Delta S_{max}$  increase with the intensity of  $\Delta h$ . However, close to critical fields, the energy level crossing associated with the magnetization jumps can enhance the degeneracy at weak disorder regime, leading to higher entropy at the applied field and, consequently, decreasing the isothermal entropy change. It is important to remark that the structure

of local maxima depends on the cluster size. In other words, this structure is a consequence of the presence of the magnetic plateaus of the geometrically frustrated clusters (see Fig. 2), which can persist at weak quenched disorders. However, the increase of disorder can smooth the magnetic plateaus, eliminating the effects of GF on the entropy behavior. In addition, for a wide range of  $\Delta h$  the  $-\Delta S_{max}$  becomes lower as disorder increases. We also note that when the quenched disorder turns intense, the  $-\Delta S_{max}$  gets a monotonic behavior with  $\Delta h$ , and the local maxima disappear. To summarize, in this case, one can identify two different regimes: for weak disorders, the geometric frustration of clusters is relevant to the thermal behavior, leading to high values of  $-\Delta S$  in low magnetic fields; for strong disorders, the intercluster interactions dominate the scenery, avoiding the GF effects and requiring higher magnetic fields to get a large  $-\Delta S$ .

It is interesting to point out, from the technological perspective, that due to the magnetization plateaus, the entropy rapidly reduces by applying a small magnetic field (up to  $0.3 h/J_1$ ) and remains constant up to the critical fields. It means that high relative cooling power could be obtained even in the presence of small magnetic fields. The amount of  $-\Delta S$  which could be obtained by using low magnetic fields increases by raising the cluster-glass size or by reducing the disorder level. At high temperatures otherwise, the system behaves like a usual paramagnet, and much higher magnetic field will be needed to obtain the same relative cooling power.

#### 4. Conclusion

We study the magnetocaloric effect of geometric frustrated systems in the presence of clusters with quenched disordered interactions. The model considers a network of clusters with random interactions, where the clusters are composed by Ising spin triangular structures with antiferromagnetic interactions. The replica method is used to decouple clusters, which are then treated by exact enumeration. Phase diagrams and entropy behavior are analyzed for different cluster sizes and strength of disorder in order to obtain the magnetocaloric potential for several sceneries.

We identify two regimes concerning the relation between geometric frustration and disorder: a weak disorder one, which can lead to a CSG phase at lower temperature and still preserve some geometric frustration effects above the freezing temperature; and strong disorder regimes, where a glassy order occurs without geometric frustration traces. In general, the isentropic curves are strongly affected by disorder at low temperature. In the clean system, they converge to critical fields that depend on the cluster size, but a weak disorder prevents this convergence at zero temperature. However, only intermediate and strong disorder regimes affect the

isentropic behavior at higher temperatures. It means that the geometric frustration can still drive the entropy behavior at a relevant range of finite temperature at weak disorder. In fact, the isothermal entropy change reaches a maximum at temperatures above the freezing one, within the paramagnetic phase. This maximum value depends on the disorder strength. However, for weak disorder regimes, the contribution of the geometric frustration has been shown relevant to enhance the magnetocaloric potential in low intensities of external magnetic fields. Furthermore,  $-\Delta S$  increases with the cluster size. In this case, the weak disorder, that drives to a network of clusters, can help to increase the magnetocaloric potential. The ultimate mechanism to determine such increase is, at temperatures  $T > T_f$ , the weak disordered interaction activates the cluster magnetic moment, picking among the manifold of degenerate spin configurations due to the geometric frustration, the one whose total spin of the cluster is maximized. Under the action of a magnetic field, the additional degree of freedom introduced by the cluster network produces huge releases of entropy.

The present theory can also provide a useful framework to investigate the enhancement of MCE in new cluster systems with triangular structure [51] and molecular magnets [52] with weak randomness and strong frustration. Our findings suggest that weak disorder leads to changes on the magnetocaloric effect of cluster magnetic systems only at very low temperatures. Intermediary levels of disorder, however, can lead to important effects at higher temperatures. In our opinion, the present disordered cluster model can be used as a first approximation to incorporate disorder effects on molecular magnets and other nanostructures.

#### Acknowledgments

FMZ, RM, and SGM acknowledge the support from CNPq/Brazil. MS acknowledges the support of Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (Fapergs). The authors are in debt with Luis F. Barquin for the critical reading and useful suggestions.

#### References

- [1] Lacroix C, Mendels P and Mila F (eds) 2011 *Introduction to Frustrated Magnetism* (Springer) ISBN 3642105882
- [2] Ramirez A P 1994 *Annual Review of Materials Science* **24** 453–480 URL <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.24.080194.002321>
- [3] Franco V, Blázquez J, Ingale B and Conde A 2012 *Annual Review of Materials Research* **42** 305–342 (Preprint <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>) URL <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>
- [4] Balli M, Jandl S, Fournier P and Kedous-Lebouc A 2017 *Applied Physics Reviews* **4** 021305 (Preprint <https://doi.org/10.1063/1.4983612>) URL <https://doi.org/10.1063/1.4983612>
- [5] Franco V, Blázquez J S, Ipus J J, Law J Y, Moreno-Ramírez L M and Conde A 2018 *Progress in Materials Science* **93**(3) 112–232

- [6] Mézard M, Parisi G and Virasoro M 1987 *Spin Glass Theory and Beyond* Lecture Notes in Physics Series (World Scientific Publishing Company, Incorporated)
- [7] Zhitomirsky M E 2003 *Phys. Rev. B* **67**(10) 104421 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.104421>
- [8] Schmidt B, Thalmeier P and Shannon N 2007 *Phys. Rev. B* **76**(12) 125113 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.125113>
- [9] Jurčišinová E and Jurčišin M 2017 *Phys. Rev. E* **96**(5) 052128 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.96.052128>
- [10] Sosin S S, Prozorova L A, Smirnov A I, Golov A I, Berkutov I B, Petrenko O A, Balakrishnan G and Zhitomirsky M E 2005 *Phys. Rev. B* **71**(9) 094413 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.094413>
- [11] Pakhira S, Mazumdar C, Ranganathan R, Giri S and Avdeev M 2016 *Phys. Rev. B* **94**(10) 104414 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.104414>
- [12] Pakhira S, Mazumdar C, Ranganathan and Giri S 2018 *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**(0) 7082 URL <https://doi.org/10.1039/c7cp08574e>
- [13] Pakhira S, Mazumdar C and Ranganathan 2019 *Intermetallics* **111**(0) 106490 URL <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106490>
- [14] Synoradzki K 2022 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **546**(0) 168857 URL <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168857>
- [15] Patra K P and Ravi S 2022 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **559**(0) 169537 URL <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169537>
- [16] Gubkin A F, Sherstobitova E A, Terentyev P B, Hoser A and Baranov N V 2013 *J. Phys.: Cond. Matter* **25** 236003 URL <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/23/236003>
- [17] Sharma M K and Mukherjee K 2022 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **446**(0) 317–322 URL <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.029>
- [18] Sharma M K, Yadav K and Mukherjee K 2018 *J. Phys.: Cond. Matter* **30** 215803 URL <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aabbfe>
- [19] Toyozumi S, Kitazawa H and Kawamura Y 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 17D101
- [20] Paramanik T, Samanta T, Ranganathan R and Das I 2015 *RSC Adv.* **5** 47860
- [21] Sharma M K, Kaur G and Mukherjee K 2019 *Journal of Alloys and Compounds* **782**(0) 10 URL <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.161>
- [22] Marciano N, Algarabel P A, Barquín L F, Araujo J P, Pereira A M, Belo J H, Magén C, Morellón L and Ibarra M R 2019 *Phys. Rev. B* **99**(5) 054419 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.054419>
- [23] Gardner J S, Gingras M J P and Greedan J E 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82**(1) 53–107 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.53>
- [24] Sherrington D and Kirkpatrick S 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35**(26) 1792–1796 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.35.1792>
- [25] Parisi G 1980 *Journal of Physics A: Mathematical and General* **13** L115–L121
- [26] Parisi G 1980 *Journal of Physics A: Mathematical and General* **13** 1887–1895
- [27] Andreanov A, Chalker J T, Saunders T E and Sherrington D 2010 *Phys. Rev. B* **81**(1) 014406 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.014406>
- [28] LaForge A D, Pulido S H, Cava R J, Chan B C and Ramirez A P 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110**(1) 017203 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.017203>
- [29] Ritchey I, Chandra P and Coleman P 1993 *Phys. Rev. B* **47**(22) 15342–15345 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.15342>
- [30] Schnack J 2010 *Dalton Transactions* **39** 4677–4686 URL <https://doi.org/10.1039/b925358k>
- [31] Nair H S and El-Gendy A A 2018 *Magnetocaloric Effect in Frustrated Magnetic Systems: From Bulk to Nano* In Micro and Nano Technologies, Magnetic Nanostructured Materials (Elsevier)
- [32] Soukoulis C M and Levin K 1978 *Phys. Rev. B* **18**(3) 1439–1445
- [33] Soukoulis C M 1978 *Phys. Rev. B* **18**(7) 3757–3759
- [34] Zimmer F M, Schmidt M and Magalhaes S G 2014 *Phys. Rev. E* **89**(6) 062117
- [35] Zimmer F M, Silva C F, Magalhaes S G and Lacroix C 2014 *Phys. Rev. E* **89**(2) 022120 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.89.022120>
- [36] Schmidt M, Zimmer F and Magalhaes S 2015 *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **438** 416–423 ISSN 0378-4371
- [37] Schmidt M, Zimmer F M and Magalhaes S G 2017 *J. Phys.: Cond. Matter* **29** 165801
- [38] Silveira A, Erichsen R and Magalhães S G 2021 *Phys. Rev. E* **103**(5) 052110 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.103.052110>
- [39] Žukovič M 2015 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **374** 22–35 ISSN 0304-8853 URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314007C>
- [40] de Almeida J R L and Thouless D J 1978 *Journal of Physics A: Mathematical and General* **11** 983 URL <https://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/11/5/028>
- [41] Yamamoto D, Masaki A and Danshita I 2012 *Phys. Rev. B* **86**(5) 054516 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.054516>
- [42] Wannier G H 1950 *Phys. Rev.* **79**(2) 357–364 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.79.357>
- [43] Wannier G H 1973 *Phys. Rev. B* **7**(11) 5017–5017 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.5017>
- [44] Mohlyna M and Žukovič M 2020 *Magnetochemistry* **6** ISSN 2312-7481 URL <https://www.mdpi.com/2312-7481/6/4/56>
- [45] Strečka J, Karlová K and Madaras T 2015 *Physica B: Condensed Matter* **466-467** 76–85 ISSN 0921-4526 URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452615300C>
- [46] Žukovič M and Semjan M 2018 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **451** 311–318 ISSN 0304-8853 URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885317309E>
- [47] Mohlyna M and Žukovič M 2019 *Physics Letters A* **383** 2525–2534 ISSN 0375-9601 URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S03759601193042>
- [48] Hu Y and Du A 2008 *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** 125225 URL <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/12/125225>
- [49] Schmidt M, Romitti M V, Magalhaes S G and Zimmer F M 2020 *Journal of Physics: Condensed Matter* **32** 035805 URL <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab469c>
- [50] Sharples J W, Collison D, McInnes E J, Schnack J, Palacios E and Evangelisti M 2014 *Nature communications* **5** 1–6
- [51] Kumar R, Yanda P and Sundaresan A 2021 *Phys. Rev. B* **103**(21) 214427 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.214427>
- [52] Brown P, Smith G N, Hernández E P, James C, Eastoe J, Nunes W C, Settens C M, Hatton T A and Baker P J 2016 *Journal of Physics: Condensed Matter* **28** 176002 URL <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/28/17/176002>