



UNIVERSITATEA “BABEŞ-BOLYAI” CLUJ NAPOCA

Facultatea de Fizica

Teza de doctorat

rezumat

“Efect magnetocaloric in compusi intermetalici pamant rar –
metal de tranzitie 3d si oxidici”

Coordonator stiintific
Prof.Dr. Romulus Tetean

Student doctorand
Adrian Bezergheanu

Cluj-Napoca 2012



Proiect finantat de
UNIUNEA EUROPEANA



MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI SI
PROTECTIEI SOCIALE
AMFODRU



FONDUL SOCIAL EUROPEAN
POS DRU
2007-2013



INSTRUMENTE STRUCTURALE
2007-2013



MINISTERUL EDUCATIEI,
CERCETARII SI INOVARII
OPFODRU



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

Capitolul 1: Introducere

- 1.1. Scurt istoric
- 1.2. Comportamentul magnetic al substantei
- 1.3. Principalele clase de comportament magnetic
 - 1.3.1. Diamagnetism
 - 1.3.2. Paramagnetism
 - 1.3.3. Substante ordonate magnetic
- 1.4. Efect magnetocaloric
 - 1.4.1. Teorie de baza a efectului magnetocaloric (MCE)

Capitolul 2: Caracterizarea MCE

- 2.1 Determinarea efectului magnetocaloric:
 - 2.1.1 Metoda directa
 - 2.1.2 metoda indirecta
- 2.2 Efect magnetocaloric in paramagneti
- 2.3 MCE in tranzitia de faza ordine dezordine
- 2.4 MCE in tranzitia de faza de ordin I si efectul gigant
- 2.5. Refrigerare magnetic

Capitolul 3: Prepararea probelor

- 3.1 Cuptorul in arc electric
- 3.2 Aliere mecanica

Capitolul 4: Investigatii structurale si magnetice:

- 4.1 Difractia de Raze X
- 4.2. Masuratori VSM
- 4.3. Balanta Weiss

Chapter 5: Magnetismul pamanturilor rare si a metalelor 3d

- 5.1. Magnetismul pamanturilor rare
- 5.2. Magnetismul metalelor 3d
- 5.3. Compusi intermetalici pamant rar-metal de tranzitie 3d
- 5.4. Investigatii asupra materialului

Chapter 6: Rezultate experimentale si discutii

- 6.1 Proprietati structurale, electrice, magnetice si efectul magnetocaloric in sistemul

$Dy_xLa_{1-x}Ni_5$

- 6.1.1 Prepararea probelor din sistemul $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$
- 6.1.2 Proprietati structurale ale sistemului $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$
- 6.1.3 Proprietati magnetice si efect magnetocaloric in sistemul $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$
- 6.1.4 Calcule de structuri de banda
- 6.1.5 Concluzii preliminare
- 6.2. Proprietati structurale si magnetice ale sistemului $Tb_8Co_{16-x}Cu_x$
 - 6.2.1. Prepararea probelor din sistemul $Tb_8Co_{16-x}Cu_x$
 - 6.2.2 Proprietati structurale ale sistemului $Tb_8Co_{14}Cu_2$
 - 6.2.3 Proprietati magnetice si efect magnetocaloric in sistemul $Tb_8Co_{16-x}Cu_x$
 - 6.2.4. Concluzii preliminare
- 6.3. Structura electronica si efect magnetocaloric in sistemul $Tb_{8-x}Y_xCo_{16}$
 - 6.3.1. Proprietati structurale ale sistemului $Tb_{8-x}Y_xCo_{16}$
 - 6.3.2. structura electronica a sistemului $Tb_{1-x}Y_xCo_2$
 - 6.3.3. Proprietati magnetice si efect magnetocaloric in sistemul $Tb_{1-x}Y_xCo_2$
 - 6.3.4. Concluzii preliminare
- 6.4. Caracterizarea perovskitelor
 - 6.4.1. Proprietati structurale si magnetice ale sistemelor perovskite
 - 6.4.2. Prepararea probelor
 - 6.4.3. Proprietati structurale ale sistemului $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Co_xO_3$
 - 6.4.4 Proprietati electriceale sistemului $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Co_xO_3$
 - 6.4.5. Proprietati magnetice si efect magnetocaloric in sistemul $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Co_xO_3$
 - 6.4.6. Concluzii preliminare

Capitolul 1.

1.1. Scurt istoric

Efectul magnetocaloric (MCE) este definit prin încălzirea sau răcirea (schimbarea de temperatură) a unui material magnetic în urma aplicării unui câmp magnetic extern. Acest efect a fost denumit demagnetizare adiabatică timp de ani de zile, deși fenomenul este o aplicație practică a MCE la materialele magnetice. Altă definiție este răspunsul termic al unui material magnetic la un câmp magnetic aplicat, care se manifestă în schimbarea temperaturii sale. În 1881 Warburg a descoperit efectul magnetocaloric observându-l în fier [1]. După câțiva ani în 1926 originea efectului a fost explicată independent de Debye [2] și Giaque [3]. Aceștia au sugerat de asemenea că în cazul utilizării practice a efectului magnetocaloric (demagnetizarea adiabatică) se pot atinge temperaturi mai joase decât cele ale heliului lichid. Giaque și MacDougall au pus această idee în practică în 1933 și au demonstrat în mod experimental utilizarea efectului magnetocaloric în atingerea temperaturilor sub 1K [4]. Una din provocările apărute după 1933 a fost utilizarea acestui efect pentru dezvoltarea aplicațiilor la temperaturi mai mari. În 1976 Brown a anunțat un prototip de frigider magnetic la temperatura camerei și demonstrează că refrigerarea magnetică este posibilă în jurul temperaturii camerei [5]. În prezent se manifestă un interes crescut în utilizarea efectului magnetocaloric ca tehnologie de refrigerare de la temperatura camerei la temperatura hidrogenului lichid sau lichefierii heliului (20-4,2K).

1.2. Comportamentul magnetic al materiei. Din punct de vedere atomic, magnetismul solidelor își are originea aproape exclusiv în electroni. Momentele nucleare contribuie foarte puțin la magnetizare, dar sunt importante de exemplu în imagistica rezonanței. Momentul magnetic al atomului este dat de suma momentelor magnetice orbitale și de rotație ale electronilor. Un electron per atom corespunde unui moment atomic al unui magnetron Bohr ($1\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$)

1.3. Principalele clase de comportament magnetic: 1.3.1. Diamagnetism, 1.3.2. Paramagnetism, 1.3.3. Substanțe ordonate magnetic.

1.4. Efectul magnetocaloric

Toate materialele magnetice prezintă efect magnetocaloric. Efectele depind de proprietățile fiecărui material. În cazul materialelor magnetice, acestea se încălzesc când le este aplicat un câmp magnetic și se răcesc când câmpul magnetic este îndepărtat. Valoarea efectului

magnetocaloric este caracterizată prin schimbarea temperaturii adiabatice ΔT_{ad} , sau prin modificarea entropiei ΔS_{ad} în timp ce câmpul magnetic variază. Tehnologia refrigerării magnetice se bazează pe efectul magnetocaloric. Refrigerarea magnetica este o buna alternativa in tehnologia refrigerării prin ciclul de compresie a vaporilor folosită astăzi [6,7]. Majoritatea refrigeratorilor moderni și sistemelor de aer condiționat au efecte nocive precum “distrugerea stratului de ozon” sau “încălzirea globală”.

1.4.1 Teoria de bază a efectului magnetocaloric (MCE)

Efectul magnetocaloric se explică prin termodinamică. Unul din parametri termodinamici este C_p și va fi explicat ulterior in tranziția de ordin I [8]. Termodinamica explică entropia și dependențele de temperatură ale variabilelor magnetice (magnetizare și câmp magnetic). Efectul magnetocaloric este rezultatul variației entropiei dată de orientarea momentelor magnetice cu câmpul magnetic aplicat. Putem face echivalența cu termodinamica unui gaz.

- compresia izotermică a unui gaz (când temperatura se menține constanta și se aplică o presiune se pot observa modificările de entropie, aceasta descrește) este analogă magnetizării izotermice a unui paramagnet sau a unui feromagnet slab (la aplicarea unui câmp magnetic, entropia magnetică scade).

- expansiunea adiabatică a unui gaz (când entropia este constant și presiunea descrește, rezultatul este modificarea temperaturii, aceasta descrește) este procesul echivalent demagnetizării adiabatice (sczand câmpul magnetic la zero, entropia rămâne constanta și valoarea temperaturii scade până când crește entropia magnetică) . Entropia totală a unui material magnetic este descrisa de ecuația:

$$S(T, \mathbf{H}) = S_m(T, \mathbf{H}) + S_{lat}(T) + S_{el}(T)$$

Pentru materialele magnetice ce prezinta efect magnetocaloric valoarea entropiei magnetice S_m trebuie să fie mai mare. Modificarea entropiei magnetice ΔS_m este cea mai important caracteristică a unui material magnetic in studiul efectului magnetocaloric.

Capitolul 2. Caracterizarea MCE

2.1. Determinarea efectului magnetocaloric

2.1.1 Măsurători directe. Această metodă directă de măsurare a MCE se bazează pe măsurarea temperaturii inițiale (T_0) și finale (T_F) a materialului când câmpul magnetic variază de la valoarea inițială (H_0) la una finală (H_F). Valoarea temperaturii adiabatice este dată de relația: $\Delta T_{ad}(T_0, \mathbf{H}_F - \mathbf{H}_0) = T_F - T_0$. Luând în considerare toate aceste efecte, precizia se încadrează în intervalul 5-10% [9, 10].

2.1.2. Măsurători indirecte. Măsurătorile indirecte permit calcularea atât a $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ cât și a $\Delta S_m(T, \Delta H)$ în cazul măsurătorilor de capacitate calorică sau în cazul măsurătorilor de magnetizare. În al doilea caz magnetizarea trebuie măsurată ca funcție de T și H [11]. Precizia măsurătorilor indirecte pentru calcularea modificării entropiei magnetice $\Delta S_m(T, \Delta H)$ depinde de precizia măsurătorilor momentelor magnetice. Marja de eroare este 3-10%. Entropia unui solid se poate calcula din capacitatea calorică folosind relațiile:

$$S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T)_{P,H=0}}{T} dT + S_0 \quad \text{și} \quad S(T)_{H \neq 0} = \int_0^T \frac{C(T)_{P,H}}{T} dT + S_{0,H}$$

2.2 Efectul magnetocaloric la paramagneți

În paramagneți, MCE s-a utilizat ca primă aplicație practică, așa-zisa demagnetizare adiabatică. Folosind efectul magnetocaloric ca tehnică de refrigerare, se pot atinge temperaturi ultra-joase (mK- μ K). În 1927, Giauque și MacDougall [3, 4] au demonstrat că utilizarea sării paramagnetice $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, poate duce la atingerea unei temperaturi sub 1 K. Ulterior, MCE la temperaturi joase a fost studiat cu alte săruri paramagnetice, precum amoniu feros de alaun $[Fe(NH_4)(SO_4) \cdot 2H_2O]$ [12], alaun cromic de potasiu [13] și nitrat ceros de magneziu [14]. Pentru aplicarea practică a demagnetizării adiabatică cu săruri paramagnetice, dificultatea rezidă în conductivitatea sa termică redusă. De aceea, studiul compușilor intermetalici paramagnetici a fost următorul pas în această aplicație practică. $PrNi_5$ a fost unul din cei mai studiați material și de altfel se folosește și astăzi în dispozitivele nucleare de demagnetizare adiabatică. Cea mai joasă temperatură de 27 μ K s-a atins folosind $PrNi_5$ [15].

2.3 Efectul magnetocaloric în tranziția magnetică de fază la ordine-dezordine

La o anumită temperatură în solide, ordonarea magnetică spontană a paramagnetilor este un fenomen cooperant. Temperatura de ordonare depinde de rezistența de interacțiune și de natura subrețelelor magnetice a materialului. Când are loc ordonarea magnetică spontană, magnetizarea variază puternic într-un interval foarte îngust de temperatură în apropierea temperaturii de tranziție, (temperatura Néel pentru antiferomagneți și temperatura Curie pentru feromagneți sau ferimagneți). Faptul că $\left[\frac{dM}{dT} \right]_H$ este mare oferă posibilitatea ca aceste materiale magnetice să aibă un efect magnetocaloric semnificativ. Entropia magnetică maximă pentru o lantanidă este $\Delta S_m = R \ln(2J+1)$, unde R este constanta universală a gazelor și J este

momentul cinetic total. Pamanturile rare sau lantanideles (metale 4f) și aliajele lor au fost studiate mult mai mult decât metalele de tranziție 3d și aliajele acestora, deoarece entropia magnetică disponibilă în pamanturile rare este mult mai mare decât a metalelor de tranziție 3d. Pentru a se obține un efect magnetocaloric înalt, derivata magnetizării funcție de temperatură trebuie să fie mare.

2.4 Efectul magnetocaloric în tranziția de fază magnetică de ordin I și efectul gigant

Existența fluctuațiilor de spin peste temperatura ordinii (T_C) în tranziția de fază magnetică de ordin doi generează o reducere a valorii maxime posibile $\left[\frac{dM}{dT}\right]_H$, și MCE descrește proporțional. Spre deosebire de aceasta, o tranziție de fază de ordinul I are loc în mod ideal la temperatură constantă (temperatura de tranziție, T_t) și astfel valoarea $\left[\frac{dM}{dT}\right]_H$ ar trebui să fie infinit de mare. Discontinuitatea entropiei are legătură cu entalpia transformării, cunoscută de asemenea ca și căldură latentă. Tranziția de fază de ordinul I are loc dacă cele două faze magnetice sunt echivalente din punct de vedere al potențialului termodinamic. Existenței acestei schimbări de entropie asociată cu tranziția de fază de ordinul I aduce o contribuție extra la MCE ceea ce duce la obținerea așa-zisului efect magnetocaloric gigant. Din păcate efectul gigantic este ireversibil, iar MCE gigant poate fi observat în mostre doar o singură dată. După descoperirea unui MCE gigant în aliajele intermetalice de tipul $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$, se desfășoară ample cercetări pentru găsirea unor noi aliaje intermetalice care prezintă tranziții de faze de ordinul I.

2.5 Refrigerarea magnetică

În zilele noastre se manifestă un interes ridicat în utilizarea MCE ca tehnologie alternativă de refrigerare, atât la temperaturi ambientale cât și în temperaturi joase. Refrigerarea magnetică este o tehnologie de răcire fără efecte nocive asupra mediului. Nu utilizează chimicale care afectează ozonul (precum clorofluorocarburi), chimicale periculoase (precum amoniacul), sau gaze cu efect de seră (hidroclorofluorocarburi și hidrofluorocarburi).

Refrigeranții lichizi volatili nocivi ozonului sau cu efecte de seră sunt încă folosiți în majoritatea sistemelor moderne de refrigerare și în aparatele de aer condiționat. O diferență importantă între sistemele moderne de refrigerare și refrigeratorul magnetic este descrierea componentelor de refrigerare.

Chiar și cele mai noi și eficiente sisteme de refrigerare funcționează sub influența ciclului Carnot, iar îmbunătățiri mai mari sunt posibile prin tehnologia existență de compresie a

vaporilor. Totuși, refrigerarea magnetică face posibile economii de funcționare semnificative prin eliminarea celei mai ineficiente părți a refrigeratorului: compresorul. Aceasta tehnica de refrigerare magnetica devine rapid competitiva cu tehnologia convențională de compresie a gazelor. Cu ajutorul studiilor efectuate pana in prezent se pot obtine magneti permanenti ce pot genera câmpuri magnetice de aproximativ 2T. Cercetarea se bazează pe materialele magnetice care prezintă efect magnetocaloric semnificativ la aceste valori ale câmpului magnetic.

Încălzirea și răcirea prin tehnica de refrigerare magnetică sunt proporționale cu mărimea momentelor magnetice și cu câmpul magnetic aplicat. De aceea cercetarea refrigerării magnetice se desfășoară în prezent aproape exclusiv pe materiale superparamagnetice și pe compuși pe baza de pamanturi rare.

Capitolul 3. Prepararea probelor

3.1. Cuptor de topire cu arc electric, 3.3. Aliere mecanică. Probele au fost preparate prin topirea elementelor constituente. Topire s-a facut într-un cuptor cu arc electric din Laboratorul de Fizică al Universității Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca. Pentru a asigura omogenizarea mai bună a compusului, mostrele au fost retopite de mai multe ori, urmând apoi un tratament termic timp de câteva zile la temperatură înaltă. Pentru pregătirea probelor am folosit substanțe de puritate înaltă peste 99.9%. O alta metoda de preparae este utilizarea morii de inalta energie. Prin aceasta metoda se pot obține materiale nanocompozite prin aliere mecanică respectiv măcinare.

Printre cele mai recente tehnici de obținere a alierii materialelor magnetice se permite obținerea unor microstructuri cu proprietăți magnetice specifice. Pentru experimentele de aliere și macinare, cele mai utilizate în laboratoare sunt morile planetare de tipul Fritsch sau Rech. Pulberile materialelor sunt puse în boluri împreună cu bilele pentru măcinare. Pentru a evita oxidarea, bolurile sunt de obicei încărcate cu pulberi ale materialelor in boxa cu atmosferă controlata (argon, heliu).

Capitolul 4. Analiza structurală și magnetică

4.1 Difracția la raze X. După preparare, structura cristalografică a tuturor probelor s-a verificat la temperatura camerei utilizând difractometrul de raze X Bruker D8 Advance, aparținând “*Institutului Ioan Ursu*”, Facultatea de Fizică a Universității Babeș-Bolyai. Principalele părți ale difractometrului sunt: goniometrul, tubul de raze X, detector de scintilație, suport de mostre, monocromator. Trasând intensitatea față de unghiul de incidență

al razelor X, putem produce o serie de peak-uri. Datele obținute au fost analizate cu programul specializat *PowderCell 2.3*. [16].

4.2 Proprietăți magnetice. (*Vibrating Sample Magnetometer*) – *VSM*, pe baza legii *Faraday*, reprezintă de departe magnetometrul cel mai folosit, în ambele domenii științific și productiv, la măsurarea proprietăților magnetice elementare ale materialelor, ca funcție de câmp magnetic aplicat și temperatură. Magnetizarea spontană poate fi determinată din izoterme magnetice, conform abordării legii saturației: $M = M_s \left(1 - \frac{\alpha}{H}\right) + \chi_0 H$ unde χ_0 este o susceptibilitate independentă de câmp și α este coeficientul durtății magnetice. *VSM-ul* include un criostat care permite măsurătorile în intervalul de temperatură 4 - 700 K și la câmpuri de până la 12T, atinse prin utilizarea electromagnetilor convenționali de laborator și a bobinelor supraconductoare.

4.3 Balanta Weiss. Balanta orizontală Weiss este una din cele mai ieftine instalații, utilizată pentru măsurători magnetice, din punct de vedere al costurilor de construcție, fiind foarte sensibilă la măsurătorile susceptibilităților între 10^{-6} - 10^{-7} emu/g. Balanta poate fi folosită pentru a efectua măsurători cantitative pe mostre paramagnetice și diamagnetice, și măsurători calitative pe mostre ordonate magnetic. Balanta orizontală de tip Weiss conține un criostat care permite măsurătorile în intervalul de temperatură 77-300K și un cuptor pentru măsurătorile în intervalul 300-1300K. Temperatura criostatului se măsoară cu un termocuplu de cupru-constantan, iar în cuptor cu un termocuplu de platină-platină/rodiu 10%. Constanta molară Curie C se obține din curba dependenței de temperatură a susceptibilității reciproce la temperaturi înalte, prin potrivire lineară, iar momentul magnetic este calculat ca:

$$\mu_{\text{eff}} \cong 2.827\sqrt{C}$$

Capitolul 5. Magnetismul metalelor rare și 3d

5.1. Magnetismul elementelor rare. Elementele rare sunt 15 lantanide din grupa IIIA cu numere atomice cuprinse între 57 și 71 în tabelul periodic al elementelor. Fig1. Clasificarea elementelor rare este împărțită în două grupe: o grupă ușoară sau grupa Ceriului, ale cărei elemente au numere atomice între 57-63 și a doua grupă, cea grea, sau a Ytriului, cu numere atomice între 64 - 71. Elementele rare se împart în două categorii: metale ușoare (La-Eu mai abundente) și metale grele (Gd-Lu).

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La ⁺	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac [^]																																											
		<table border="1"> <tr> <td>⁺</td> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>[^]</td> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lw</td> </tr> </table>														⁺	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	[^]	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
⁺	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																															
[^]	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																															

Fig.1. Tabelul periodic al elementelor

Aceste elemente nu se găsesc în natură ca metale libere iar existența mineralelor este rezultatul amestecului cu nemetalele. Elementele rare sunt metale cu conductivitate electrică, iar din punct de vedere chimic, sunt puternici agenți reductivi, compuşii lor fiind în general ioni. Majoritatea sunt compuşii trivalenți, în timp ce europium are valența +2 iar ceriul are valența +4, fiind cele mai reactive metale rare. La temperaturi înalte multe din metalele rare se aprind și ard intens (ex. Eu se aprinde la 150-180°C). Multe metale rare au un comportament puternic paramagnetic, Ho (holmiu) este una din substanțele cele mai paramagnetice. Aproape toate materialele au caracteristici magnetice la anumite temperaturi. Datorită puternicei corelații a nivelului 4f, responsabilă pentru proprietățile magnetice ale metalelor rare, acestea indică o temperatură Curie modestă (293K pentru Gd), Nd și Sm sunt antiferomagnetici în timp ce Eu, Er, Ho, și Tm sunt ferimagnetici. Metalele rare au nivelele externe (5s și 5p) complet ocupate de electroni în timp ce nivelul intern (4f) arată o variație a electronilor ocupanți (ex. La are 0 electroni la nivelul 4f și Lu are 14 electroni la același nivel). Această structură electronică are două consecințe. Prima este faptul că electronii externi conferă proprietățile chimice ale metalelor rare, iar a doua faptul că electronii interni conferă comportamentul magnetic. Efectul magnetic dat de diferența electronilor de la nivelul 4f face ca aceștia să nu se anuleze reciproc precum în cazul nivelului complet, rezultând într-o puternică magnetizare. Acest lucru duce la utilizarea metalelor rare în producerea magnetilor permanenți.

5.2. Magnetismul metalelor 3d. Două modele complementare, modelul electronilor itineranți și localizați au fost folosite pentru explicarea proprietăților magnetice ale sistemelor metalice bazate pe elementele de tranziție 3d (Cr, Mn, Fe, Co și Ni). Acestea nu explică legea Curie-Weiss observată în cazul tuturor metalelor feromagnetice pentru $T > T_C$. Valoarea

calculată a temperaturii Curie este prea mare în comparație cu cea experimentală problema rezolvată ușor prin modelul localizat. Existența unui moment local la poziția elementului de tranziție 3d, în metal pur, într-un aliaj sau compus intermetalic, depinde de raportul Δ/U , când $\pi\Delta/U < 1$ (condiția Anderson [18]), unde Δ reprezintă lățimea stărilor d (aceste stări corespund stărilor legate virtual din modelul Friedel [19]), și U este corelația energetică Coulomb între electronii d.

Se poate deduce că modelul Anderson explică din punct de vedere teoretic, în concordanță cu datele empirice și calculele structurii de bandă, probabilitatea de apariție a momentelor magnetice locale la poziția elementului de tranziție 3d. Magnetismul elementelor de tranziție se datorează electronilor 3d, care formează o bandă energetic îngustă incompletă. Electronii itineranți pot fi întâlniți în benzile 3d și 4s, suprapuse, ducând la un număr fracționar de electroni d responsabili pentru comportamentul magnetic. Contribuția magnetică a electronilor 4d este foarte mică și neglijabilă.

5.3 Compusi intermetalici pământ rar-metale de tranziție 3d.

Cercetarea compusilor intermetalici din pământuri rare (R) – metale de tranziție (M) a fost subiectul multor studii fundamentale și tehnologice. Compusii intermetalici $R-M$ se disting prin anizotropie magnetică largă, magnetizare înaltă și temperaturi Curie înalte. Aceștia formează o clasă importantă de materiale aplicative în magnetii permanenți, aparate magnetostrictive și înregistrări magneto-optice.

Proprietățile intrinseci ale intermetalelor $R-M$ pot fi înțelese în termeni de interacțiuni de schimb și anizotropii magnetocristaline. Interacțiunile au loc între toți electronii nepereche $R-4f$ și $M-3d$. Interacțiunea are loc prin hibridizarea stărilor metalelor de tranziție $3d$ cu cele $5d$ ale metalelor rare. În compusii $R-M$ se știe că există trei tipuri de interacțiuni, și anume interacțiunile $R-R$ între momentele magnetice din cadrul substructurii R , interacțiunile $M-M$ între momentele magnetice ale substructurii M și interacțiunile inter-substructurale $R-M$.

Momentele magnetice ale atomilor R și M depind în general de pozițiile structurilor. Momentele magnetice ale atomilor M determinate prin studiile difracției de neutroni și momentul magnetic efectiv determinat prin constanta Curie sunt mai mari decât acelea determinate prin măsurători magnetice la saturare. Raportul $r = n_p/n_s$ dintre numărul de momente magnetice calculate din constanta Curie și numărul de momente magnetice calculate din magnetizarea la saturare servesc ca măsură a localității atomilor M . Precizia de localizare a momentului magnetic al atomilor M depinde de temperatura Curie.

5.4 Analiza materialelor

Magnetizarea spontană poate fi determinată din izotermele de magnetizare, conform legii saturatiei: $M = M_s \left(1 - \frac{\alpha}{H}\right) + \chi_0 H$. Deasupra punctelor Curie, susceptibilitățile χ , s-au determinat din dependentele lor de câmp, conform diagramei Honda-Arrott [20], Honda-Owen [67], extrapolând valorile măsurate χ când $1/H \rightarrow 0$: $\chi = \chi_p + c \frac{M_s'}{H}$ unde c este un presupus conținut de impuritate ordonat magnetic iar M_s' este magnetizarea la saturatie a acestuia. Modificările entropiei magnetice s-au determinat din izotermele de magnetizare, între câmpul zero și un câmp maxim (H_0) folosind relația termodinamică:

$$\Delta S_m(T, H_0) = S_m(T, H_0) - S_m(T, 0) = \frac{1}{\Delta T} \int_0^{H_0} M(T + \Delta T, H) - M(T, H) dH \quad \text{unde } \Delta T \text{ este}$$

creșterea de temperatură dintre izoterme. Puterea relativă de răcire poate fi evaluată de produsul dintre ΔS_m și lățimea la semiînălțime ($\delta T_{FWHM} = T_2 - T_1$)

$$RCP \propto -\Delta S_m \propto H \propto \delta T_{FWHM}$$

Capitolul 6. Rezultate experimentale și discuții

Materialele magnetice cu efect magnetocaloric mare (MCE) au atras o atenție considerabilă datorită potențialelor aplicații în tehnologia refrigerării magnetice [7, 21]. Compușii care prezintă tranziții paramagnetice – feromagnetice supuse temperaturilor indică un MCE mare. În general, datorită momentelor lor magnetice înalte, pamanturile rare grele sunt considerate cei mai buni candidați la un MCE mare [23].

6.1 Proprietăți structurale, electronice, magnetice și efectul magnetocaloric al compusilor $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$

Atomii de metale de tranziție (M) din compuşii pe baza de pamanturi rare (R) sau de Ytriu indică o varietate largă de comportamente magnetice. În funcție de structura cristalină și compoziție, aceștia acoperă situațiile în care un atom arată un magnetism bine conturat sau sunt în stare non-magnetică. Tranziția de la starea non-magnetică la magnetică a fost analizată în principal la compuşii pe baza de cobalt, prin aproximarea câmpului molecular. Compușii RNi_5 cristalizează într-o structură hexagonală de tipul $CaCu_5$, având grupul spațial $P6/mmm$. Analiza proprietăților magnetice ale compuşilor din seria RNi_5 a scos la iveală proprietăți magnetice interesante.

6.1.1 Prepararea probelor

Compusii din seria $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$ cu compozitia nominală $x=0.5, 0.75$ au fost preparate prin tehnologia macinării mecanice în moara de mare energie dintr-un amestec de elemente pure în proporții stoichiometrice. Puritatea materialelor initiale a fost Ni (99.99%), La (99.95%) și Dy (99.95%) furnizate de compania Alfa Aesar, Jonson & Matthey, Karlsruhe, Germania. Măcinarea s-a efectuat într-o moara planetară de tip Fritsch timp de 2 ore la energie joasă, pentru a induce o bună omogenitate, urmată de măcinarea la energie înaltă timp de 5 ore în atmosferă de argon de puritate înaltă la temperatura camerei. Pentru a analiza influența tratamentului termic asupra evoluției proprietăților structurale și magnetice probele sub formă de pulbere măcinată au fost închise etans în tuburi de cuarț și încălzite la $1000^\circ C$ de mai multe ori.

6.1.2 Proprietățile structurale ale compusilor $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$

Structura cristalină a compusilor $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$ a fost verificată prin difracția de raze X, (XRD), la Facultatea de Fizică, Universitatea Babeș-Bolyai. Pentru XRD s-a folosit radiația Cu K_α ($\lambda = 0.15406$ nm). Intensitățile au fost măsurate la unghiuri de la $2\theta = 20^\circ$ la 100° cu un pas pe grad de 0.03 și un timp de achiziție de 10 secunde pentru a îmbunătăți precizia măsurătorilor.

Modelele XRD ale compusului măcinat $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$ ($x = 0.5, 0.75$) sunt prezentate în Fig.2. Maximele Bragg corespunzând fazei $DyNi_5$ sunt extinse prin măcinare dar nu se observă altele aditionale. Se știe că tratamentul termic este foarte eficient pentru rafinarea structurii.

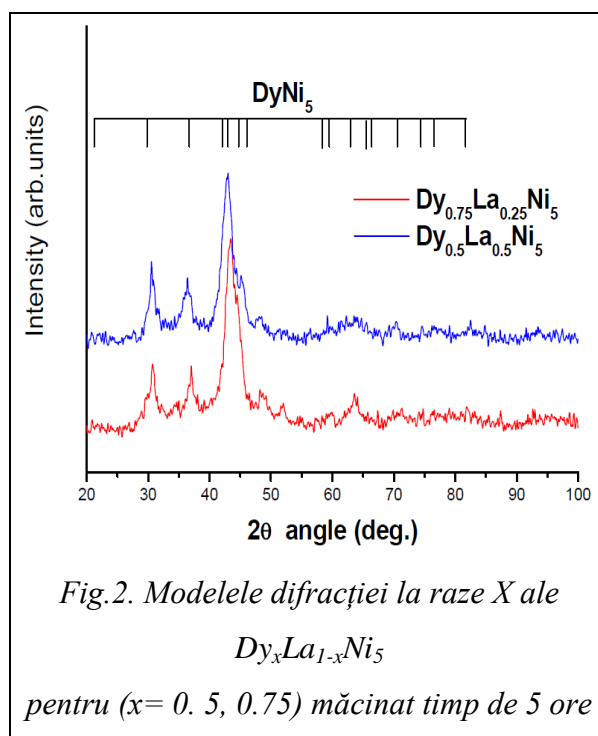


Fig.2. Modelele difracției la raze X ale $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$ pentru ($x = 0.5, 0.75$) măcinat timp de 5 ore

Difractograma de raze X pentru $x=0.25, 0.5$ în sistemul $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$ măcinată timp de 5 ore și încălzite la $1000^\circ C$ timp de 2 ore sunt prezentate în Fig.3.

Dimensiunea medie a nanocristalitelor calculată din lărgimea la semiînălțime Full-Width-at-Half-Maximum - FWHM a vârfurilor de difracție $DyNi_5$ conform formulei Scherrer [25] duce la o valoare medie de aproape 5 nm după 5 ore de măcinare. Dimensiunea medie a nanocristalitelor pentru $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$ ($x=0.5, 0.75$) după formula lui Scherrer [25] este aproape 5nm pentru 5 ore de măcinare și după încălzire la $1000^\circ C$ timp de 2 ore dimensiunea medie a acestora este de 65nm pentru $x=0.75$ și 70nm pentru $x=0.5$. O cantitate mică de Ni s-a observat pentru ambele compoziții, care descrește odată cu modificarea concentrației de lantan. Din analiza Rietveld s-au calculat parametrii de rețea x,y,z , poziția și gradul de ocupare.

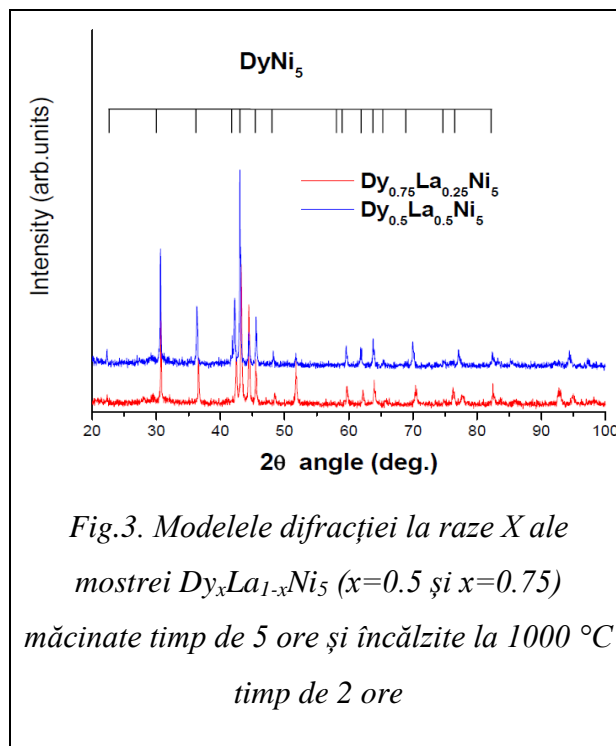


Fig.3. Modelele difracției la raze X ale mostrei $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$ ($x=0.5$ și $x=0.75$) măcinate timp de 5 ore și încălzite la $1000^\circ C$ timp de 2 ore

6.1.3 Proprietățile magnetice și efectul magnetocaloric asupra compușilor

$Dy_xLa_{1-x}Ni_5$

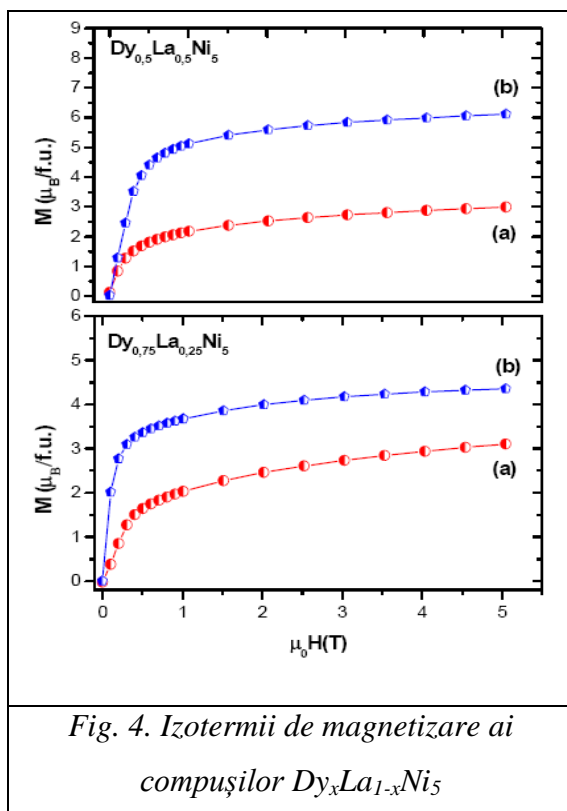


Fig. 4. Izotermele de magnetizare ai compușilor $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$

Curbele de magnetizare s-au înregistrat la 4K prin metoda de extracție în câmp magnetic continuu până la 5T [26]. Magnetizările la saturatie M_s , s-au determinat din izotermele de magnetizare, conform legii saturatiei. Câteva izoterme de magnetizare înainte și după tratamentul termic sunt indicate în Fig.4. Există diferențe mari între magnetizări, valorile pentru probele macinate fiind mai mici cu aproape $3\mu_B$ pentru compusul $x=0.5$ în comparație cu valorile obținute pentru proba tratată termic. Această diferență mare poate fi explicată prin prezența unei faze Dy_3Ni și Ni nereacționat în proba măcinată, conform celor indicate de

analiza Rietveld. Cantitatea totală calculată de Dy₃Ni este în jur de 10%.

În general nu s-a observat prezenta altor faze magnetice peste T_c . Chiar dacă există, acestea sunt mai mici decât 0.1 mol %. Câteva izoterme de magnetizare în câmpuri magnetice externe de până la 3 T, după tratamentul termic, sunt prezentate în Fig.6. Se poate vedea că saturatia nu este atinsă la aceste valori ale câmpului magnetic.

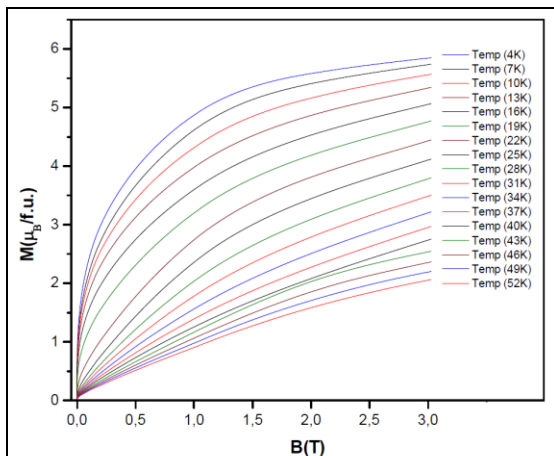


Fig.6. Izoterme de magnetizare în jurul temperaturii de tranziție pentru compusul tratat termic cu $x=0.75$

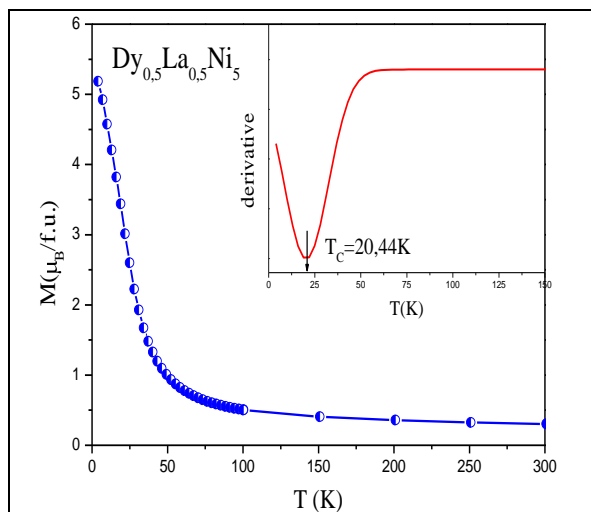


Fig.5. Dependenta de temperatură a magnetizării pentru $Dy_{0.5}La_{0.5}Ni_5$

În cazul probei $Dy_{0.5}La_{0.5}Ni_5$ temperatura de tranziție poate fi ușor observată în Fig.5.

Temperatura de tranziție a fost determinată de derivata dM/dT și s-a obținut o valoare de

20.44K. Variația entropiei magnetice s-a determinat din izotermele de magnetizare, Fig.6, între câmpul zero și un câmp maxim (H_0) folosind relația termodinamică (6.2) cu o creștere a temperaturii între izoterme ($\Delta T = 3K$). S-a obținut o valoare maximă de 5.6 J/(kgK) pentru o variație a câmpului magnetic extern între 0 și 3 T. Dependenta termică a variației entropiei magnetice pentru proba cu $x=0.75$ este prezentată în Fig. 7. Se poate observa simetria curbelor distribuite în jurul

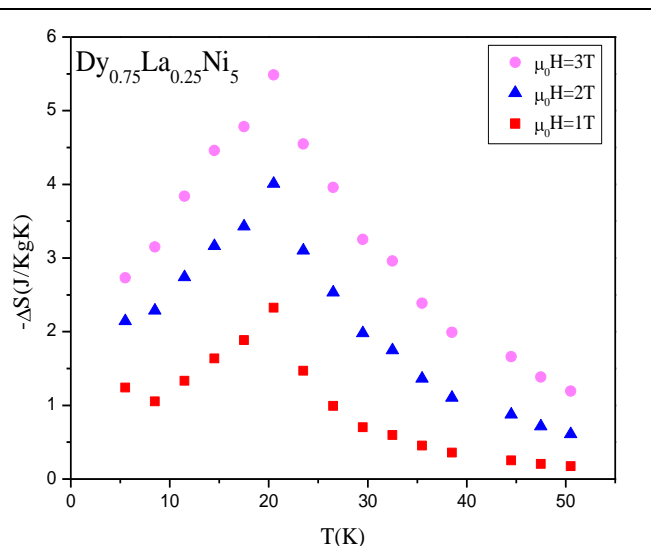


Fig.6.7. Variația entropiei magnetice în jurul temperaturii de tranziție pentru proba tratată termic cu $x=0.75$.

temperaturii de tranziție. Acest comportament este în general caracteristic unei tranziții de fază de ordin doi.

Puterea relativă de răcire s-a obținut din produsul dintre ΔS_m și lățimea la semiînălțime.

În cazul mostrelor cu conținut mai mic de Dy valorile $-\Delta S$ sunt mai mici. S-au determinat valorile între 146 J/kg (la 3T) și 21 J/kg (la 1T) ale RCP(S).

6.1.4 Rezultatele calculării structurii de bandă

Pentru o mai bună înțelegere a proprietăților fizice ale acestui compus, am efectuat calculele de structura de bandă în Fig.8.

Acestea s-au efectuat prin metoda LSDA+U [27]. Această abordare poate fi privită ca o funcțională de densitate din moment ce termenul U depinde de gradul de ocupare ocuparea a electronilor localizați și este determinat de densitatea totală. În calculele efective am folosit pentru interacțiunea Coulomb valoarea $U=6$ și parametrul de schimb $J=0.9$. S-a luat ca referință superstructura Dy_3Ni_{15} cu o unitate celulară de trei ori mai mare decât a $DyNi_5$. În această celulă Dy a fost înlocuit cu unul, doi sau trei atomi de lantan, corespunzând compozițiilor $x = 0.67, 0.33$ și 0.

Densitățile totale ale stărilor, (DOS), precum și cele parțiale pentru Ni pentru compuşii $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$ cu $x = 1.0; 0.67$ și 0.33 sunt indicate în Fig.6.8.

Puterea interacțiunilor de schimb între atomii de nichel și cei de Dy este mai importantă decât cea dintre atomii de nichel. Momentele de nichel sunt induse în mod esențial prin interacțiunile de schimb datorită prezentei Dy. Astfel, divizarea de schimb a benzii $Ni(2c) 3d$ este mai mare decât pentru punctele $Ni(3g)$ datorită numărului mai mare de vecini apropiați Dy. Substituirea La cu Dy duce la variații ale interacțiunilor de schimb și în consecință la divizări diferite ale benzilor $Ni3d$ când se mărește conținutul de Dy.

6.1.5 Concluzii preliminare

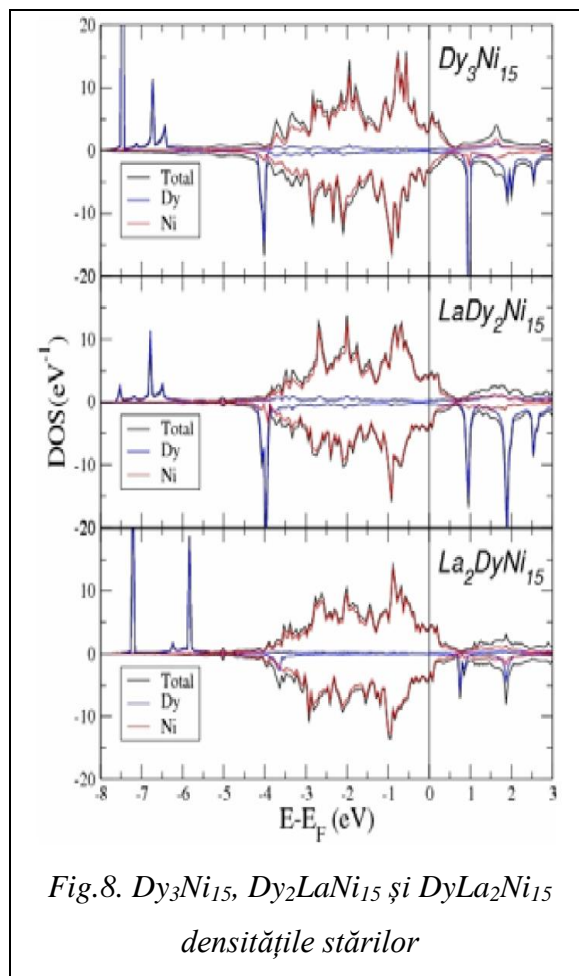


Fig.8. Dy_3Ni_{15} , Dy_2LaNi_{15} și $DyLa_2Ni_{15}$ densitățile stărilor

Proba a fost măcinată la energie joasă pentru a o bună omogeneitate, urmată de măcinare la energie înaltă. Această tehnică asigură un control stoichiometric atent cu rezultate reproductibile. Pentru a obține rezultate bune, mostrele de pulbere măcinată au fost tratate termic la 1000°C de mai multe ori.

Variația entropiei magnetice are valori maxime în jurul a 6J/(kgK) în câmp magnetic extern de 3T [30]. Puterea relativă de răcire (RCP) are valori suficient de mari pentru a lua în calcul acest sistem pentru aplicații tehnice.

6.2. Proprietățile structurale și magnetice ale compusilor $Tb_8Co_{16-x}Cu_x$

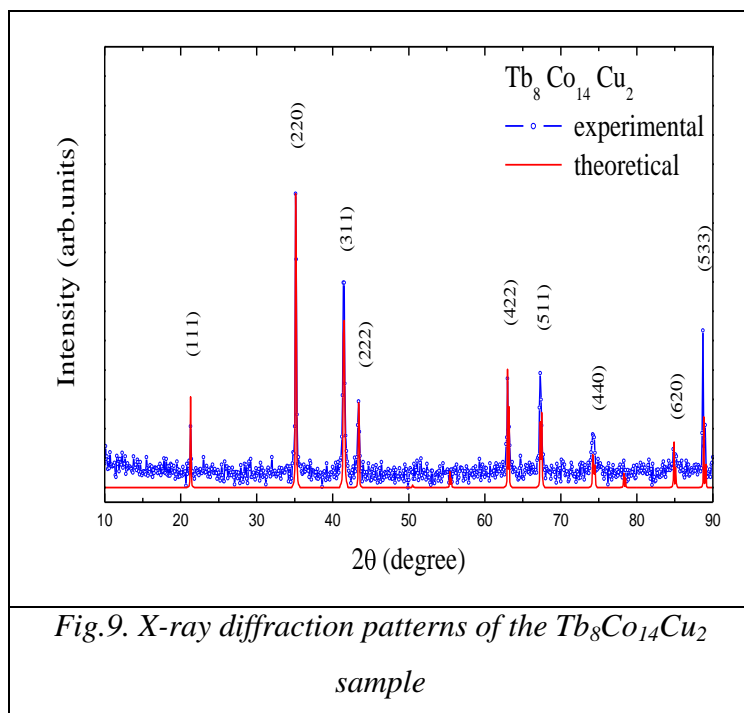
Pentru a cerceta efectul magnetocaloric s-au studiat diverse faze ale compusilor de tip Laves deoarece ei prezintă o structură cristalină simplă [31-33]. Compusii intermetalici RCo_2 (R= metal rar) au fost studiați intensiv datorită caracterului metamagnetic al subrețelei lor de cobalt [34,35]. Când R este non-magnetic sunt necesare câmpuri înalte (> 70T în YCo_2) pentru a induce momente magnetice asupra atomilor de cobalt și a produce tranziții metamagnetice. Dacă R este un atom magnetic, câmpul intern este suficient de înalt pentru a induce și polariza momentele de cobalt.

Compusii RCo_2 cristalizează într-o structură cubică Laves de fază de tip C15 cu structura cristalină de tip $MgCu_2$. Din cauza simetriei înalte a acestei structuri, studiul acestor compusi poate oferi informații utile despre comportamentul magnetic al atomilor constituenți [36,37]. Compusul $TbCo_2$ s-a observat a fi ordonat ferimagnetic. În regiunea paramagnetică s-a observat o dependență termică neliniară a inversului susceptibilității. Pentru a obține informații suplimentare despre comportamentul metalelor de tranziție în compusii pseudobinari, studiem influența asupra proprietăților magnetice prin substituția Co în sistemul $Tb_8Co_{16-x}Cu_x$

6.2.1. Prepararea probelor

Compusii $Tb_8Co_{16-x}Cu_x$ au fost preparați prin topirea în arc electric în atmosferă de argon din elemente de înaltă puritate: Co (99.9%), Cu (99.999%) și Tb (99.95%). Materiale furnizate de compania Alfa Aesar, Johnson & Matthey, Karlsruhe, Germania). S-a utilizat puțin exces de pământ rar pentru a compensa pierderile din timpul topirii. Probele au fost retopite de mai multe ori pentru a asigura omogeneitatea. Mostrele au fost etansate în tub vidat de cuarț și tratate termic la 1000 °C timp de 5 zile.

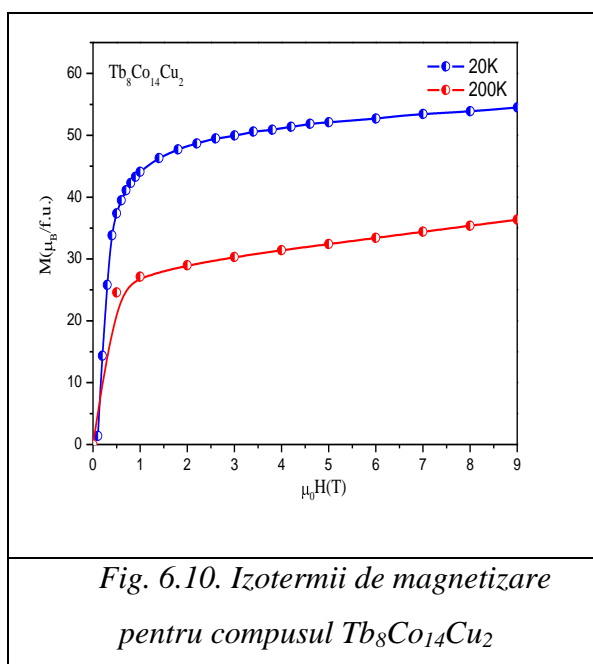
6.2.2. Caracterizarea structurală a $Tb_8Co_{14}Cu_2$



Structura cristalină a fost verificată prin difracție de raze X. Radiatia folosita a fost $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda = 0.15406$ nm) la temperatura camerei si unghiurile de masura $2\theta = 10^{\circ} - 90^{\circ}$ cu pas pe grad de 0.1 si un timp de achizitie de 10 secunde pentru a mări precizia măsurătorilor. Ca exemplu o difractograma de raze X a probei $Tb_8Co_{14}Cu_2$ este prezentate în Fig.9. S-au obtinut rezultate similare în toate cazurile. Analiza la raze X arată, în

limitele de eroare experimentală, prezenta unei singure faze, pentru $x \leq 4$, tipul C15. Parametrii structurali descresc ușor când crește continutul de Cu, fapt atribuit unei raze ionice mai mici a Co în comparație cu Cu. Analiza difractogramei a fost făcută folosind PowderCell.

6.2.3. Proprietati magnetice si effect magnetocaloric in $Tb_8Co_{16-x}Cu_x$



Măsurătorile magnetice au fost efectuate în domeniul de temperaturi de la 4.2K la 650K și câmpuri externe aplicate de până la 12T folosind dispozitivul Magnetometrul cu proba vibranta (VSM) de la Cryogenics.

În Fig.6.10 sunt prezentate izoterme de magnetizare pentru două temperaturi diferite. Cu linia albastră este reprezentată o izoterma la temperatura de 20K, iar cu linia roșie este reprezentată o izoterma la temperatura de 200K ambele fiind măsurate într-un câmp magnetic extern aplicat de 12T.

Conform legii magnetizarii la saturatie din acest tip de izoterme se pot obtine magnetizarile la saturatie pentru diferite temperaturi de la 25K pana la 275K fiind prezentate in Fig12. Din izotermele de magnetizare masurate se observa ca saturatia nu s-a atins chiar daca au fost aplicate campuri de pana la 12T. Comportament similar s-a observat pentru diferite concentratii ale substituentului.

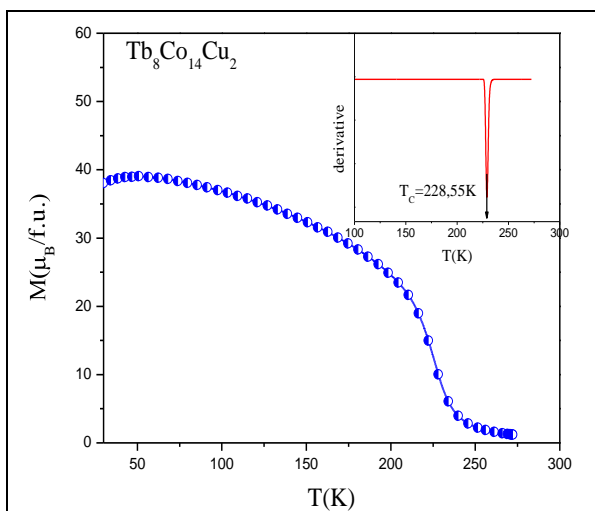


Fig.11. Temperature dependences of magnetisation for $Tb_8Co_{14}Cu_2$

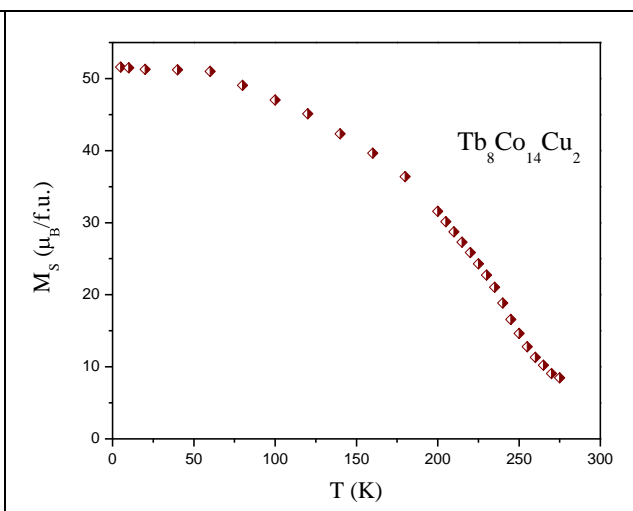


Fig.12. Spontaneous magnetization for $Tb_8Co_{14}Cu_2$ compound

Din Fig.11 se observa foarte usor temperatura de tranzitie pentru compusul $Tb_8Co_{14}Cu_2$.

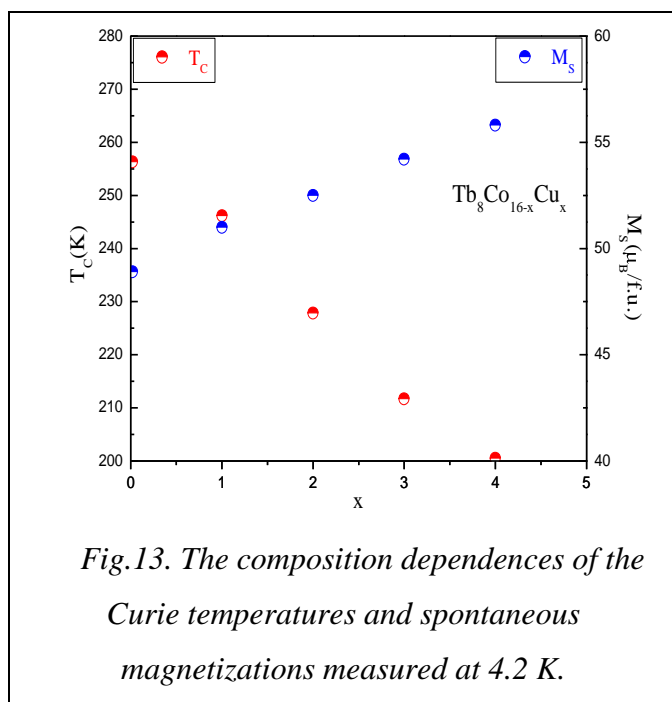


Fig.13. The composition dependences of the Curie temperatures and spontaneous magnetizations measured at 4.2 K.

Aceasta temperatura de tranzitie a fost determinata ca fiind minimul derivatei dM/dT , rezultand din calcul valoarea de 228.55K al un camp aplicat de $\mu_0H=0,5T$. Magnetizarile spontane M_s au fost determinate din izotermele de magnetizare. Magnetizarile la temperature de 4.2K cresc de la 48.96 $\mu_B/f.u.$ pentru $x = 0$ la 55.76 $\mu_B/f.u.$ pentru $x = 4$ fiind prezentate in Fig.13. Comportamentul de mai sus este in acord cu prezenta unei ordonari ferimagnetice, momentele magnetice ale

cobaltului respectiv terbiului fiind orientate anti paralel.

Presupunand ca momentul magnetic al terbiului la 4.2K este acelasi ca cel din compusul $TbCo_2$ determinat prin difractie de neutroni [104] a fost determinat contributia data de atomii de cobalt la valoarea magnetizarii. Momentele magnetice ale atomilor de cobalt sunt putin dependente de concentratia acestore avand valori cuprinse intre $1.1 \pm 0.09 \mu_B/\text{atom}$ - Fig.14.

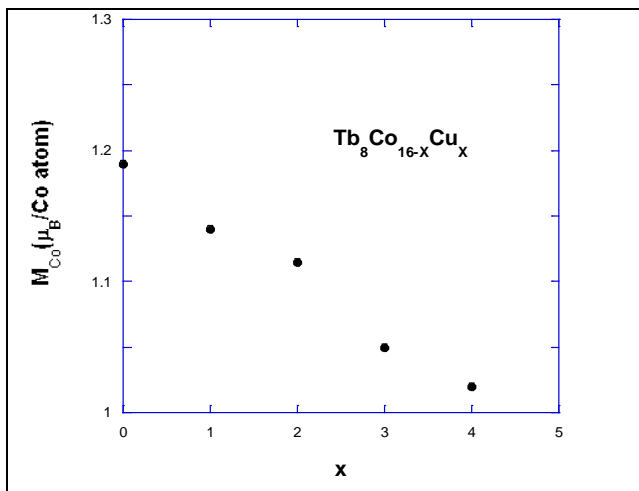


Fig.14. The cobalt moment dependence on Cu content

Valoarea temperaturii Curie descreste atunci cand concentratia de Cu creste – Fig.6.15. Confort legii susceptibilitatii si presupunand constanta Curie a terbiului fiind aceeasi cu a ionului de Tb^{3+} , am determinat contributia Co la constanta Curie si momentul efectiv pe atom de

Co, $M_{\text{eff}}(\text{Co})$. Valorile momentului efectiv $M_{\text{eff}}(\text{Co})$ depind foarte putin de concentratia de Co $2.81 \pm 0.12 \mu_B/\text{atom}$. Dependenta de temperatura a inversului susceptibilitatii urmareste

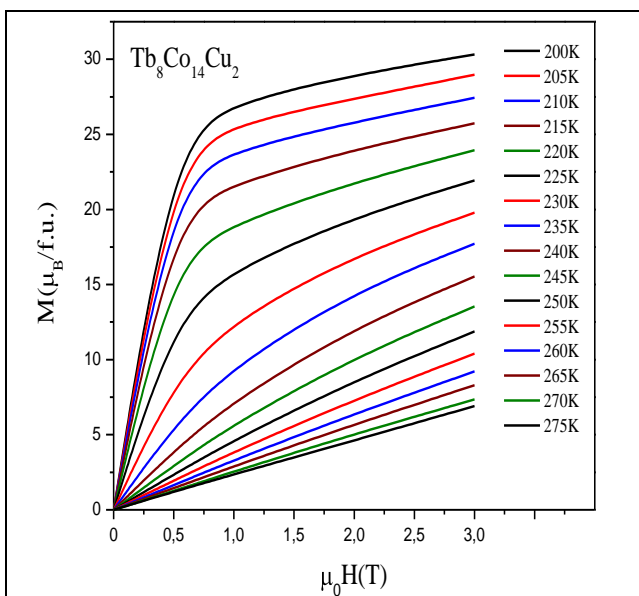


Fig.15. Magnetization isotherms taken around transition temperature

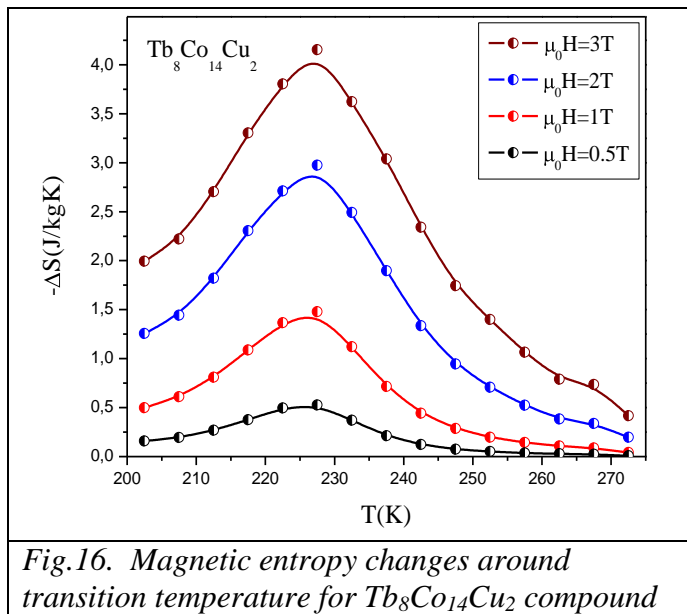
legea hiperbolica de tip Neel, caracteristaca materialelor ferimagnetice.

La temperaturi inalte inversul susceptibilitatii are o comportare liniara. Raportul $r=S_P/S_0$ intre numarul de spini obtinuti din momentul efectiv al cobaltului S_P , si al momentelor la saturatie and saturation moments, S_0 , este aproximativ constant cu o valoare in jurul 1.73 ± 0.07 . Pentru feromagnetii slabi valoarea lui r creste considerabil. In compusii nostri valoarea lui r sugereaza ca Co are grad mare de electroni itineranti.

Comportamentul descris poate fi analizat in

modelul fluctuatiilor de spin [28,38]. Izotermele de magnetizare masurate in campuri de pana la 3T in jurul temperaturii de tranzitie pentru compusul $Tb_8Co_{14}Cu_2$ sunt prezentate in Fig.15. cu o crestere a temperaturii de $\Delta T = 5K$ intre izoterme.

Variatia entropiei magnetice a fost determinata din aceste curbe de magnetizare si sunt



prezentate Fig.16. intre campuri magnetice de la 0 la 3T folosind relatia (5.2). Valoarea maxima a entropiei se obtine in jurul temperaturii de tranzitie (temperatura Curie). Valoarea maxima se situeaza in jurul valorii de 4.15J/kgK la actiunea unui camp de 3T respectiv 3 J/kgK in 2T pentru compusul cu $x = 2$ Fig 16. Valoarea puterii relative de racire are o valoare destul de ridicata

pentru a considera acest sistem disponibil in aplicatii tehnice.

6.2.4. Concluzii preliminare

Am studiat proprietatile magnetice si efectul magnetocaloric in compusul $Tb_8Co_{16-x}Cu_x$ caracterizat de o structura de faza de tip Laves. Comportamentul cobaltului in acesti compusi poate fi descris ca un fermagnet slab. Variatii mari ale entropiei magnetice au fost observate pentru toate concentratiile. Temperatura de tranzitie se poate regla prin modificarea concentratiei de Cu. Aceste lucruri sugereaza ca sistemul $Tb_8Co_{16-x}Cu_x$ este un potential candidat pentru refrigeratoare magnetice in domeniul de temperaturi 190K-270K [39,40].

6.3. Electronic structure and magnetocaloric effect in $Tb_{8-x}Y_xCo_{16}$ compounds

Magnetic

In general datorita momentelor magnetice mari care le prezinta compusii pe baza de pamanturi rare sunt buni candidati pentru studiul efectului magnetocaloric. [41].

Datorita faptului ca acesti compusi cristalizeaza intr-o forma cu o mare simetrie studiul acestora dau informatii folositoare asupra comportamentului magnetic al atomilor constituinti. [37,42]. Voiron si autorii [43] au determinat caldura specifica in $TbCo_2$ la un camp magnetic aplicat si nu s-au observat anomalii in comportament peste temperatura T_c . S-a raportat ca substitutia de atomi de pamant rar cu atomi de Ytriu are ca efect scaderea ordonarii magnetice in final conducand la paramagnetismul Pauli in YCo_2 . Dependenta

momentelor magnetice ale atomilor de Co in sistemul $R_{1-x}Y_xCo_2$ arata o scadere importanta in timp ce creste concentratia de Ytriu. Studii anterioare asupra comportamentului aliajelor pamanturilor rare si Co cu substitutie de Ytriu au fost efectuate pe sistemele $R_{1-x}Y_xCo_2$ unde R= pamanturi rae grele [44-51]. Starile magnetice ale sistemului $Tb_{1-x}Y_xCo_2$ sunt diferite in doua domenii de concentratii.. Pentru $0 < x < 0.8$ sistemul corespunde unei stari ordonate feromagnetice in timp ce pentru $0.8 < x < 1.0$ compusii prezinta un comportament paramagnetic [48]. Compusii de tipul RCO_2 unde R este pamant rar greu prezinta o ordonare ferimagnetica momentele magnetice a elementelor R fiind orientate antiparalel fata de cele a Co. Pentru a obtine informatii despre metalele de tranzitie in acesti compusi am studiat proprietatile electronice si efectul magnetocaloric in acest sistem pentru un domeniu de concentratie a Y de la $x=1,2,3,4,5$ pana la $x=6$. In toate cazurile variatia entropiei magnetice a avut loc in jurul temperaturii de tranzitie.

6.3.1. Proprietati structurale ale compusilor $Tb_{8-x}Y_xCo_{16}$

Compusii $Tb_{8-x}Y_xCo_{16}$ au fost prin metoda topirii in arc electric a elementelor constituate in atmosfera de argon controlata, de concentratii ridicate Co (99.9%), Y (99.99%) si Tb (99.95%) distribuite de compania Alfa Aesar, Jonson & Matthey, Karlsruhe, Germany. S-a pus in exces un mic procent de pamant rar cu scopul de a compensa pierdea datorata topirii. Probele au fost retopite de cateva ori pentru a asigura o omogenizare ridicata apoi au fost supuse unui tratament termic in vid timp de 5 zile la o temperatura de $T=950$ °C. Structura cristalina a fost analizata cu difractometrul de raze X Bruker 8 XD. Rafinarea structurii s-a facut in acord cu tehnica Rietveld data de FULLPROF [52]. In limita erorilor experimentale analiza de raze X arata prezenta unei

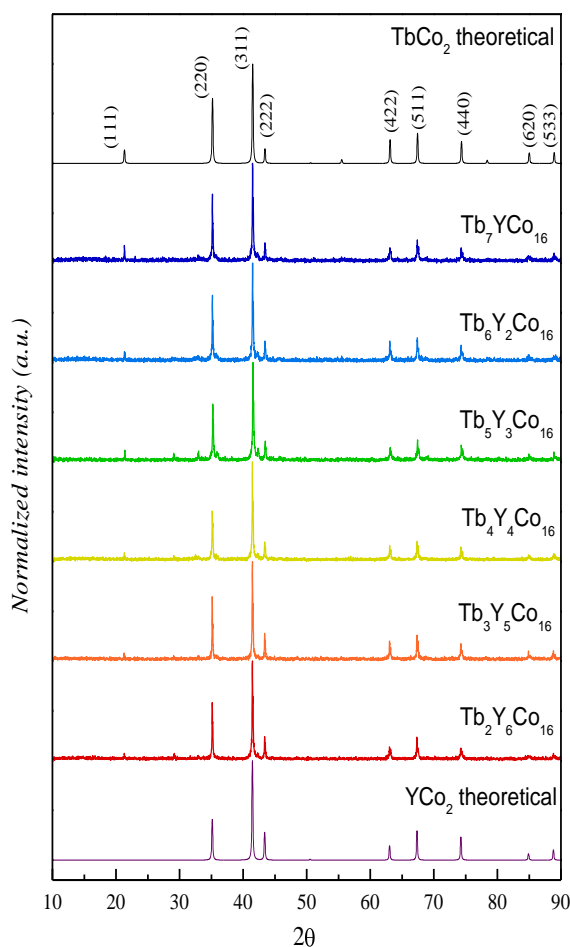


Fig6.20. Diffraction patterns of $Tb_{8-x}Y_xCo_{16}$ compounds

singure faze pentru $x \leq 6$, structura cubica de tipul $MnCu_2$.

6.3.2. Structura electronica a compusului $Tb_{1-x}Y_xCo_2$

Structura electronica a compusului $Tb_xY_{1-x}Co_2$ a fost calculata cu ajutorul metodei Korringa-Kohn-Rostocker (SPR-KKR) in aproximatia sferei atomice (ASA) [53]. Metoda de calcul se bazeaza pe formalismul functiei KKR-Green's.

Proiectiile desitatilor totale de stari pentru compusul $Tb_{0.25}Y_{0.75}Co_2$ si pentru Co sunt prezentate in Fig.18. in timp ce in Fig.19. sunt prezentate densitatile parțiale de stari pentru Tb

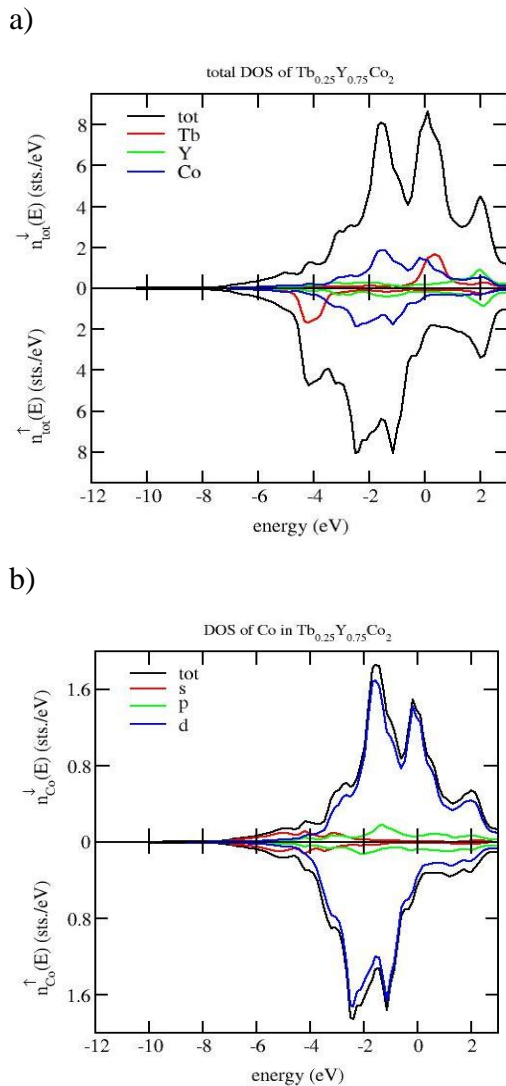


Fig.18. Projected total density of states calculated for the compound

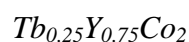
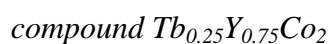


Fig. 19. Projected total density of states of for Co calculated in the



respectiv Y in compusul $Tb_{0.25}Y_{0.75}Co_2$. Se poate observa ca nivelul Fermi este situat deasupra structurii caracteristice de dublu peak a densitatii de stari a nivelelor d ale Co. Contributia ytriului la densitatea totala de stari la nivelul Fermi este mica, un moment magnetic mic este indus pe atomii de ytriu de catre prezenta atomilor de Tb din jur. Densitatea totala de stari scade usor cu cresterea concentratiei de ytriu. Interactiunea cuplajului intre soiniile electronilor pamantului rar si a metalului este o interactiune de schimb indirect. Calculele de structuri de benzi si masuratori magnetice realizate pe compusii RM_2 [30,55] sugereaza ca exista interactiune intre banda 5d a pamantului rar si banda 3d a metalului M. The M 3d magnetic moments are influenced by the R 5d band polarizations. This will contribute additionally to M 3d polarization. The R 5d band polarizations, induced by short range exchange interactions, are dependent, in a first approximation, on the number of magnetic M atoms situated in the first coordination shell and their moments. The origin of the ferromagnetic state is the difference between the 3d-5d (4d) mixing in the

majority and minority spin bands. As a consequence a magnetic moment on Y site appears. The changes in the neighborhood of the Co atoms through substitution of Y for Tb will modify the contribution associated with R 5d–M 3d hybridization and finally the cobalt magnetic moment.

6.3.3. Magnetic properties and magnetocaloric effect of $Tb_{1-x}Y_xCo_2$ compounds

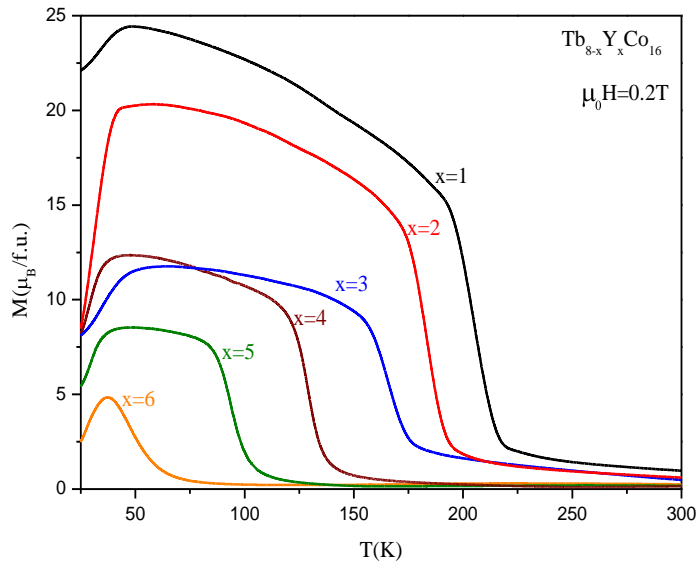


Fig.20. The temperature dependences of magnetizations measured in low magnetic field of 0.2 T.

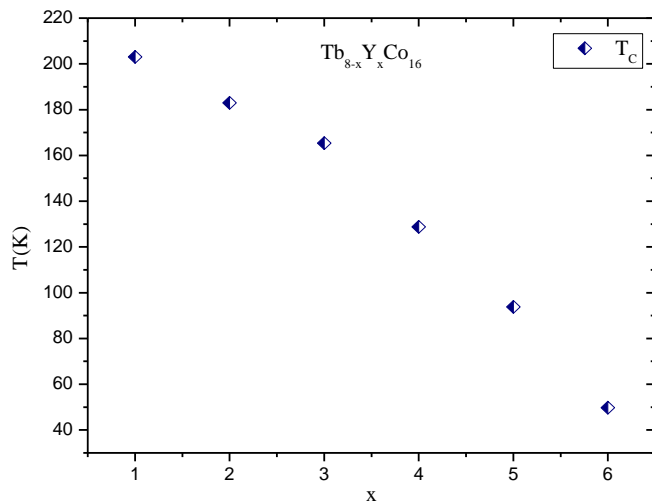


Fig.21. The composition dependences of the Curie temperatures for the $Tb_{1-x}Y_xCo_2$ compounds .

Dependentele magnetizarii in functie de temperatura au fost masurate in campuri magnetice mici de 0.2T si sunt prezentate in Fig.20. Temperatura de tranzitie scade atunci cand atomii de terbiu sunt substituiti cu atomi de ytriu. Temperaturile Curie s-au obtinut din minimul derivatei dM/dT . Temperaturile T_C au aratat o descrestere aproximativ liniara cu cresterea concentratiei de ytriu pentru regiunea $0 \leq x \leq 3$ –see Fig.21. Aceasta descrestere devine mai rapida pentru $x > 3$. Descresterea in temperatura de tranzitie poate fi atribuita faptului ca interactiunile de schimb intre Co-Co devin mai slabe atunci cand concentratia de terbiu scade. aceasta presupunere este confirmata si de faptul ca momentele magnetice pe atom de Co descresc odata cu cresterea concentratiei de ytriu.

Descresterea neliniara a temperaturii de tranzitie poate fi atribuita diferitelor interactiuni de schimb intre paturile f-d odata cu cresterea concentratiei de ytriu. Comportamente similare au fost raportate in trecut in

compusii de tipul $(ErY)Co_2$ [56] respectiv $(GdTb)Co_2$ [56]. Izotermele de magnetizare masurate in campuri externe de pana la 12t sunt prezentate in Fig.22. Compusii prezinta o ordonare ferimagnetica unde momentele magnetice ale Tb si Co sunt ordonate antiparalel. Momentele la saturatie la temperatura de 5 K au fost determinate folosind legea saturatiei din izotermele de magnetizare in acord cu relatia (4.2).

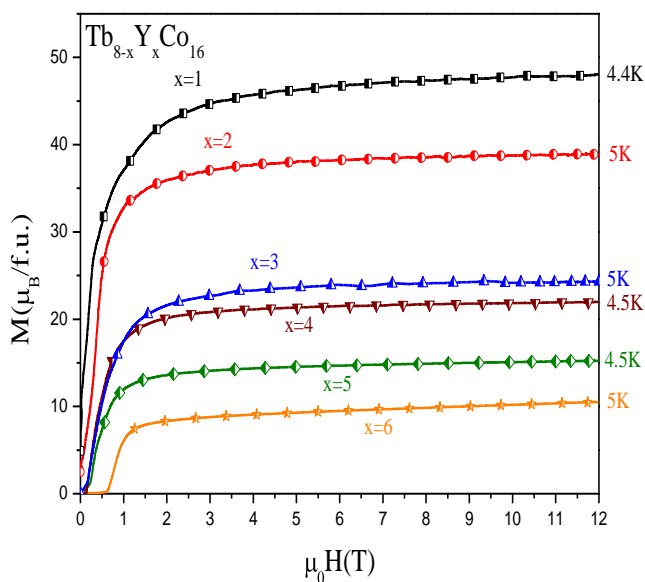


Fig.22. The magnetization isotherms measured in external magnetic fields up to 12 T.

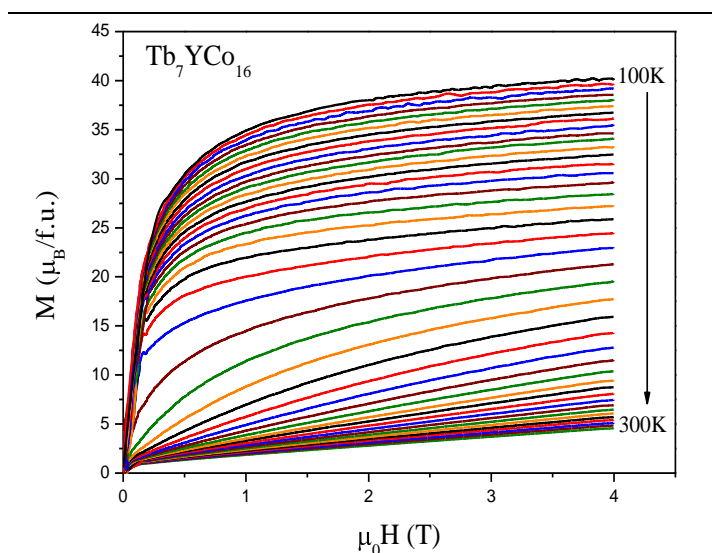


Fig.23. Magnetization isotherms for the Tb_7YCo_{16} compounds

Izotermele de magnetizare pentru proba cu $x = 1$ au fost masurate in domeniul de temperatura larg in jurul temperaturii de tranzitie cu o variatie a temperaturii de 5K fiind prezentate in Fig.23. Din izotermele de magnetizare am obtinut reprezentarea Arrot in Fig.24. [57]. Ordinul tranzitie magnetice poate fi determinat din forma dependentei lui M^2 functie de H/M . Panta negativa sau punctul de inflexiune prezente in reprezentarea Arrot indica in general o tranzitie de ordinul I in timp ce o forma liniara a acestor curbe deasupra T_C indica prezenta unei tranzitii magnetice de ordin II. Dupa cum se poate vedea in figura, compusii prezinta o tranzitie de faza de ordin II in jurul temperaturii Curie chiar daca tranzitia nu este una pura.

Efectul magnetocaloric a fost studiat in campuri magnetice externe intre 0 si 4T. Variatia entropiei magnetice a fost calculata din izotermele de magnetizare folosind relatia Maxwell. Fig.25 arata variatia entropiei magnetice ca functie de temperatura

pentru diferite variatii ale campului magnetic in compusii pentru $x=1$ si $x=6$. Peak-urile ΔS_M

(T) sunt largi si simetrice in jurul temperaturii de tranzitie in cazul probelor cu un continut de Tb ridicat.

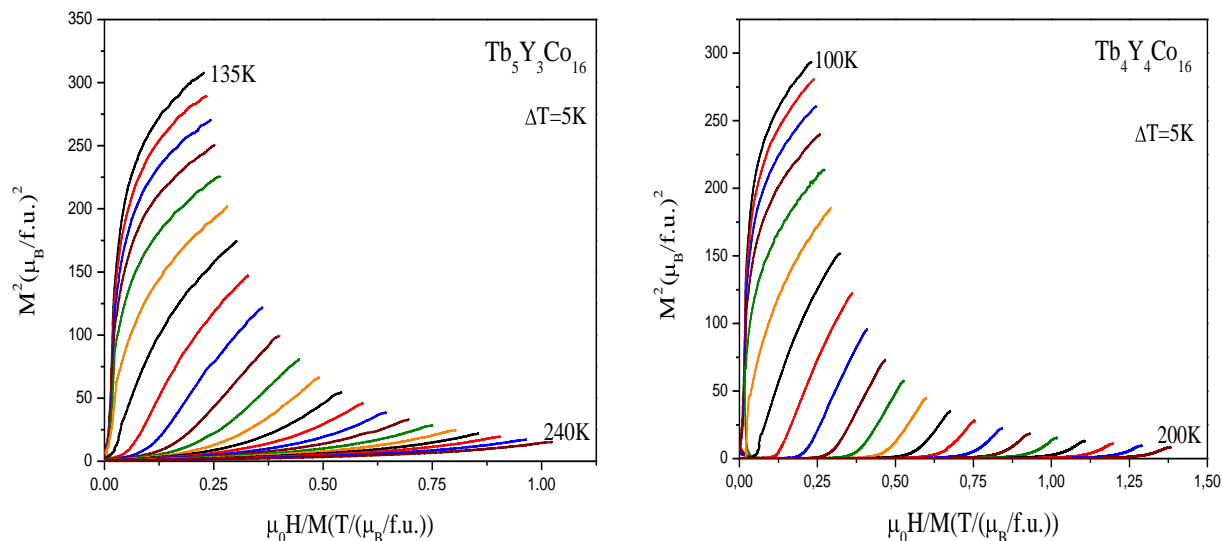


Fig.24. Arrott plots for the $Tb_{1-x}Y_xCo_{16}$ compounds with $x=3$ and 4 .

Acest comportament fiind caracteristic materialelor care prezinta o tranzitie de faza magnetica de ordin II[58]. In cazul compusilor cu continut ridicat de ytriu forma peak-urilor

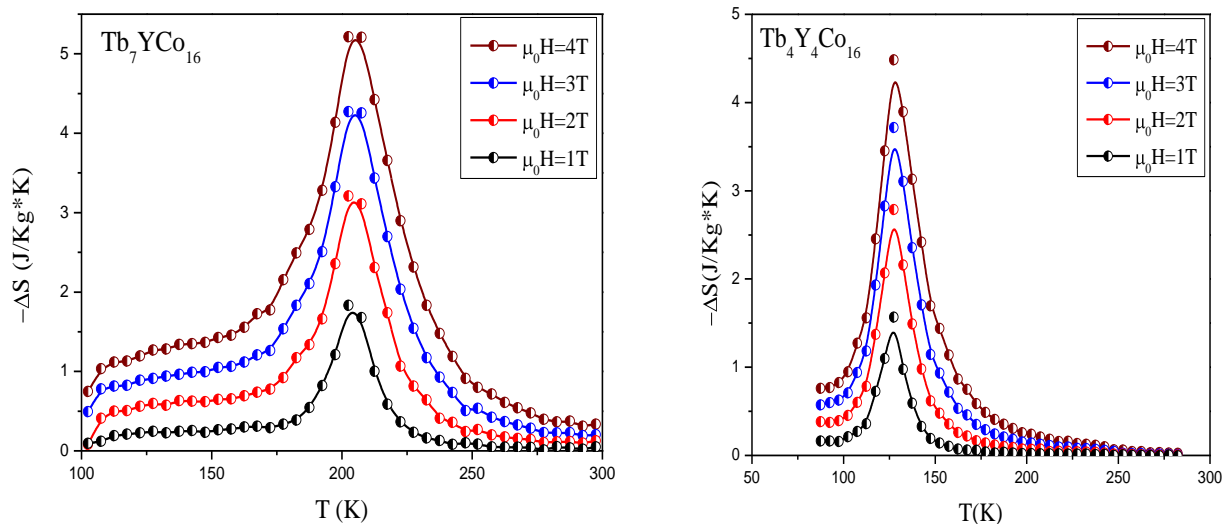


Fig.25. The magnetic entropy changes as function of temperature in different external magnetic fields for the $Tb_{1-x}Y_xCo_{16}$ compounds with $x=1$ and 6

ΔS_M (T) sunt aproape simetrice fapt care sugereaza ca tranzitia magnetica nu este o tranzitie de ordin II pura. Valorile maxime obtinute pentru variatia entropiei descresc de la 5.3 J/kgK

pentru $x = 1$ la 1.9 J/kgK pentru $x = 6$ la o variatie a campului magnetic de la 0 la 4 T. Intr-o variatie a campului magnetic extern de la 0 la 2 T valorile variatiei entropiei magnetice descresc la 3.25 J/kgK pentru $x = 1$ si respectiv 1.2 J/kgK pentru $x = 6$. Descresterea variatiei entropiei magnetice odata cu cresterea continutului de Ytriu este cauzata de descrestea in concentratie a ionilor de Tb^{3+} . Curbele variatiilor entropiei magnetice in functie de temperatura la aplicarea unor campuri magnetice externe de la 0 la 2T si de la 0 la 4T sunt prezentate in Fig.26.

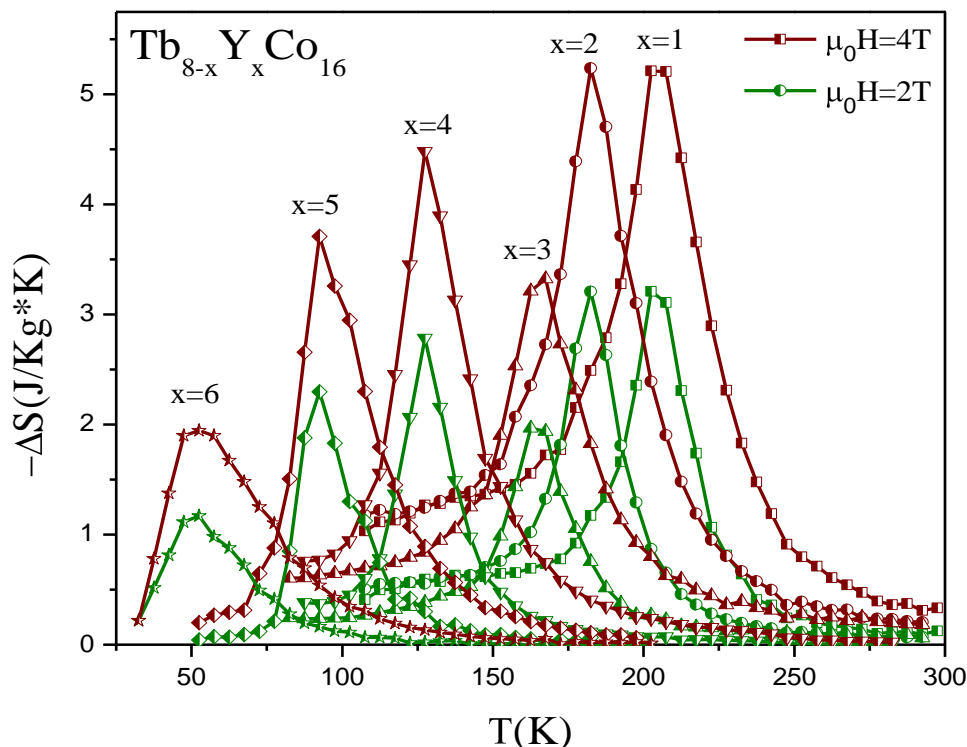


Fig.26. The magnetic entropy changes as function of temperature in applied field changes of 0-4 T and 0-2 T for all of the investigated samples belonging to the $Tb_{1-x}Y_xCo_2$ system

Parametrul caracteristic materialelor magnetocalorice este puterea relativa de racire (RCP).O valoare ridicata a acestui parametru corespunde unui material magnetocaloric bun. De asemenea este de mentionat faptul ca valorile raportului $RCP/\Delta B$ nu variaza semnificativ in variatii ale campului magnetix extern aplicat de la 0 la 4T respectiv de la 0 la 2T. Acest aspect fiind foarte important pentru aplicatii in tehnica refrigerarii magnetice in domeniu de temperaturi intermediare.

6.3.4. Concluzii preliminare. In acest studiu au fost prezentate proprietatile structurale,magnetice si magnetocalorice a sistemului $Tb_{1-x}Y_xCo_2$.

Compusii $Tb_{1-x}Y_xCo_2$ unde $x = 1,2,3,4,5$ and 6 au fost preparati. Analiza difractiei de raze X, in limita erorilor experimentale, confirma prezenta unei singure faze de tipul $MgCu_2$ (C15) in toate probele investigate. Parametrii de retea sunt putin dependenti de continutul de Ytriu. Toti compusii investigati sunt ordonati feromagnetic. Momentele magnetice pe Co la $4.2K$ descresc odata cu cresterea continutului de Ytriu. Temperatura Curie descresce odata cu cresterea continutului de Ytriu. [There are local 4f–5d exchange interactions as well as 5d–3d short range interactions with neighboring Co atoms to the Tb one.](#) Variatia momentelor pe Co cand ionul magnetic de Tb este inlocuit cu ionul nonmagnetic de Ytriu poate fi atribuit diminuarii interactiunilor de schimb. Efectul magnetocaloric a fost de asemenea studiat. Valorile maxime ale variatiei entropiei descresc de la $5.3 J/kgK$ pentru $x = 1$ la $1.9 J/kgK$ pentru $x = 6$ pentru un camp magnetic aplicat de la 0 la $4 T$. Intr-o variatie a campului magnetic de la 0 la $2 T$, valorile variatiei entropiei magnetice descresc de la $3.25 J/kgK$ pentru $x = 1$ la $1.2 J/kgK$ pentru $x = 6$. Aceasta descrestere a variatiei entropiei cu cresterea continutului de ytriu poate fi cauzata de o descrestere a concentratiei ionilor de Tb^{3+} . Valorile mari ale RCP obtinute in aceste materiale au fost atribuite in principal valorilor mari ale largimii la semiinaltime δT_{FWHM} . S-a constatat ca valorile raportului $RCP(\Delta S)/\Delta B$ sunt independente de concentratia de ytriu. Datorita valorilor mari ale RCP acesti compusi sunt potentiali candidati in tehnica refrigerarii magnetice in domeniul de temperatura intermediar.

6.4. Caracterizarea perovskitilor

Proprietatile fizice ale sistemelor de perovskiti care au la baza manganul, sunt dictate in principal de ionii manganului a caror valenta se poate schimba din 3^+ in 4^+ . Ionii de Mn^{3+} au configuratia $t_{2g}^3 e_g^1$ iar ionii de Mn^{4+} au configuratia t_{2g}^3 . Intr-un astfel de sistem care are la baza Mn, un electron e_g se va cupla cu un electron t_{2g} intr-un model feromagnetic. Un astfel de cuplaj duce la interactiuni feromagnetice intre electroni. Acest proces este cunoscut ca interactiune de dublu schimb.

Sistemele perovskitice sunt caracterizate de formula generala ABO_3 unde pozitiile A sunt ocupate de ionii pamanturilor rare iar pozitiile B sunt ocupate de ionii metalelor de tranzitie 3d. Clasa perovskitilor prezinta tipul de structura $CaTiO_3$. Pentru o lunga perioada de timp s-a crezut a fi o structura cubica perfecta. Dupa investigatii mai aprofundate s-a observat ca aceasta structura prezinta distorsiuni. Un alt efect observat in perovskitii pe baza de Mn este magnetorezistenta.

Acesta este un fenomen intrinsec care prezinta valori mari in jurul temperaturii Curie. Energia unui camp magnetic extern este comparabila cu energia agitatiei termice si cu energia mecanismului de dublu schimb. La temperaturi sub temperatura Curie, unii perovskiti prezinta o ordine feromagnetica. Cand un camp magnetic extern este aplicat rezistivitatea devine foarte mica. Refrigerarea magnetica in domeniul de temperaturi 250-300K prezinta un interes deosebit datorita unui potential impact asupra reducerii consumului de energie si problemelor legate de mediu.

6.4.1. Proprietati magnetice si structurale ale perovskitilor



Substitutia unui element trivalent cu unul divalent conduce la distributii neomogene ale ionilor cu valenta mixta $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ pentru a mentine neutralitatea sarcinii. Aceste sisteme prezinta multe proprietati importante cum ar fi ordonarea de sarcina si ea orbitala, tranzitia metal izolator, schimbarea de faza feromagnetic-paramagnetic, magnetorezistenta, MCE, comportamentul de tip spin-glass depinzand de densitatea de sarcina, temperatura si structura atomica. [59,60,61].

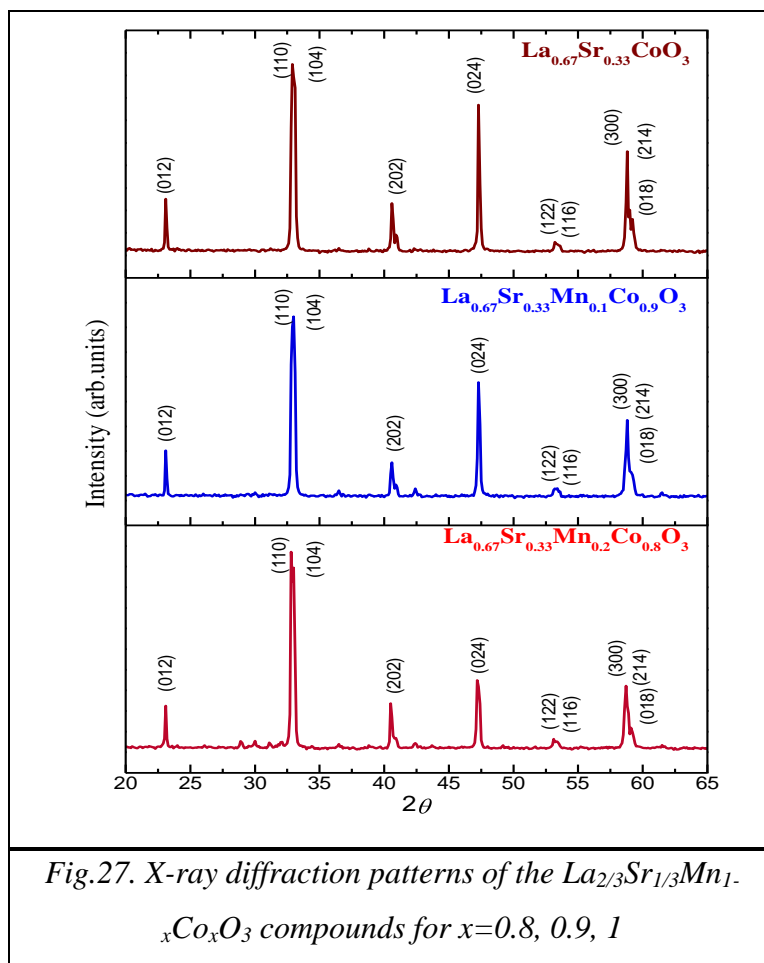
Fenomenul de magnetorezistenta colosala a fost observat in manganite dopate cu goli in care interactiunea feromagnetica si cea antiferomagnetica se afla in competitie. Distribuirea chimica aleatoare sau dopajul cu impuritati pot cauza modificari majore in diagrama electronica de faza cat si in proprietatile magnetoelectronice. LaMnO_3 cristalizeaza intr-o structura ortorombica de tip CaTiO_3 apartinand grupului de simetrie Pnma.

6.4.2. Prepararea probelor

Probele policristaline cu compozitia nominala $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$) au fost preparate la temperaturi inalte prin metoda reactiei in faza solida. Amestecul de oxizi si carbonati a fost calcinat la 1200°C dupa care preset si sinterizat in aer la 1300°C timp de 24 h. Pentru a obtine o buna omogenitate a probelor acestea au fost mojarate in mod repetat intr-un mojar de agat.

6.4.3. Caracterizarea structurala a sistemului $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Structura cristalina a fost investigate cu ajutorul difractiei de raze X. In experimente s-a folosit radiatia Cu K_α ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) la temperatura camerei iar masuratorile s-au facut la unghiuri $2\theta = 20^\circ$ la 70° cu un pas de 0.1 grade si un timp de achizitie de 5s pentru a spori acuratetea masuratorii.



razex este prezentata in Fig 27 pentru compusul $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Co_xO_3$

6.4.5. Proprietati magnetice si efectul magnetocaloric al compusului

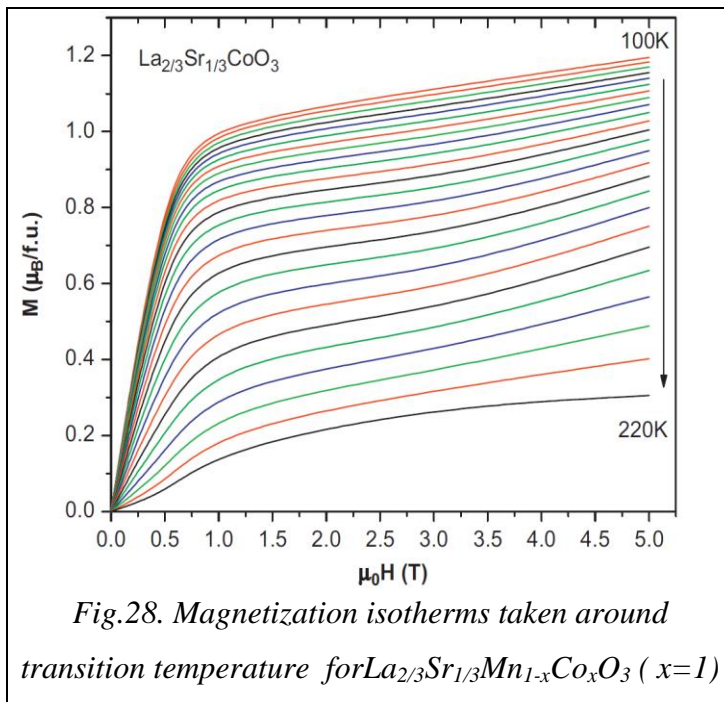


Sistemul Oxford Instruments MagLab System 2000 a fost folosit pentru masuratori magnetice. Probele au fost studiate in campuri de pana la 5T si in domeniul de temperatura 4.2K–750K. Rezistivitatile au fost masurate cu ajutorul criostatului CFM-7T (Cryogenic Ltd.) prin metoda celor patru contacte. Unele izoterme de magnetizare pentru compusul cu $x=1$ este prezentat in Fig.28. Dupa cum se poate observa in figura probele nu se satureaza nici chiar in campuri de 5T. Comportamente similare au fost obtinute pentru toate probele. In plus la temperaturi joase s-a observat un mic comportament de histereza in masuratorile $M(H)$. Temperaturile Curie descresc de la 212K pentru $x=1$ la 147K pentru $x=0.5$. Dependenta variatiei entropiei magnetice de temperatura in 0.5, 1, 3 si 5T pentru compusul cu $x=1$ este prezentat in Fig.29. Variatiile entropiei magnetice au fost determinate din izotermele de magnetizare intre valori ale campului aplicat dela 0 (H_0) la o valoare maxima cu ajutorul

Din masuratorile de razeX s-a observat ca in limita erorilor experimentale compusii arata prezenta unei singure faze. Toti compusii cristalizeaza intr-o structura de tip romboedral. Parametrii de retea descresc odata cu cresterea continutului de Co in sistem.

Descresterea monotona avolumului celulei unitate odata cu cresterea continutului de Co indica o distributie aleatoare in retea a ionilor de Mn si Co ceea ce inseamna ca nu exista ordine la distant Co/Mn [62]. Ca exemplu o difractograma de

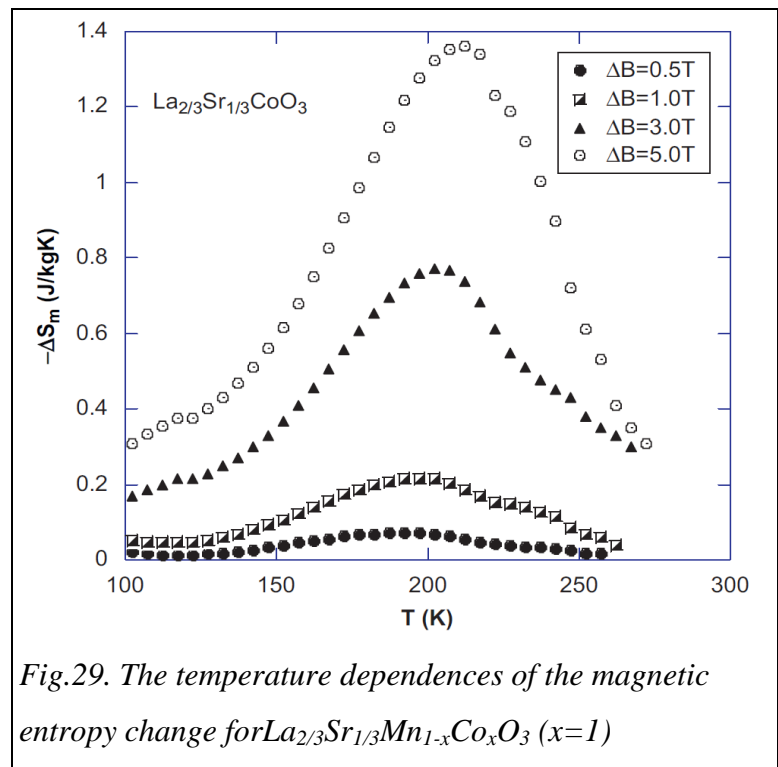
formulei termodinamice(5.2). valoarea variatiei temperaturii intre doua izoterme a fost pentru aceste probe de 5K.



Valorile maxime ale variatiei entropiei apar in jurul temperaturilor de tranzitie pentru toti compusii. In cazul nostru valoarea maxima de 1.37J/kgK este atinsa intr-un camp magnetic de 5T pentru proba cu $x=1$. Variatia entropiei magnetice scade cu aproape 0.6J/kgK la un camp magnetic aplicat de 3T. Aceste valori sunt mai mici decat cele obtinute in cazul altor perovskiti dar sunt suficient de mari pentru a

prezenta interes etnic.

Eficienta magnetica de racier a fost evaluate luand in considerare marimea variatiei entropiei magnetice cu ajutorul relatiei termodinamice (5.3). Ca si cele mai multe materiale feromagnetice, $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ prezinta o tranzitie de faza de ordinal II.. De retinut faptul ca o tranzitie de ordinal I concentreaza MCE intr-un domeniu de temperature ingust pe cand tranzitia de ordin II are loc intr-un domeniu de temperature mai larg ceea ce este benefic in refrigerarea magnetica [63-65].



6.4.6. Preliminary conclusions. Probele au fost preparate prin metoda reactiei in faza solida. Difractia de raze X in limita erorilor experimentale prezenta unei singure faze. Parametrii de retea descresc usor odata cu cresterea continutului de Co. Temperaturile Curie descresc de la 21k pentru $x=1$ la 147K pentru proba cu $x=0.5$. La temperaturi joase se observa un comportament usor de histereza. Temperatura Curie paramagnetica pentru un continut mare de Co este negativa sugerand faptul ca interactiunile antiferomagnetice devin dominante. Magnetorezistenta negativa a fost evidentiata in toate cazurile. Rezistivitatea descreste odata cu cresterea continutului de Co atingand valoarea minima pentru $X=1$ sugerand importanta subsistemului Co^{3+} conductia electrica. Valoare mica rezistivitatii in domeniul temperaturilor inalte poate fi rezultatul mecanismului de carrier hopping impreuna cu un effect diproportionat al ionilor de Co^{3+} in Co^{2+} si Co^{4+}

Ma suratorile magnetice au fost efectuate in domeniul de temperaturi de la 4.2–750K si campuri magnetice externe de pana la 5 T. Valoarea maxima a variatiei entropiei a fost obtinuta pentru proba $x=1$ si $\Delta B=5T$. Valorile RCP sunt comparabile cu valori obtinute in cazul altor compusi perovskitici.

Concluzii

Probele din sistemul $Dy_xLa_{1-x}Ni_5$ au fost măcinată la energie joasă pentru a o bună omogeneitate, urmată de măcinare la energie înaltă. Această tehnică asigura un control stoichiometric atent cu rezultate reproductibile. Pentru a obtine rezultate bune, mostrele de pulbere măcinată au fost tratate termic la 1000°C de mai multe ori.

Variatia entropiei magnetice are valori maxime în jurul a 6J/(kgK) în camp magnetic extern de 3T [30]. Puterea relativă de răcire (RCP) are valori suficient de mari pentru a lua în calcul acest sistem pentru aplicatii tehnice. Momentul efectiv pe Ni descreste cu cresterea concentratiei de Dy. Comportamentul magnetic al Ni poate fi descris cu ajutorul modelului fluctuatiilor de spin. Puterea relaticva de racire are o valoare suficienta pentru a considera aceste materiale aplicabile in tehnologie.

Am studiat proprietatile magnetice si efectul magnetocaloric in compusul $Tb_8Co_{16-x}Cu_x$ caracterizat de o structura de faza de tip Laves. Comportamentul cobaltului in acesti compusi poate fi descris ca un fermagnet slab. Variatii mari ale entropiei magnetice au fost observate pentru toate concentratiile. Temperatura de tranzitie se ppoate regla prin modificarea concentratiei de Cu. Aceste lucruri sugereaza ca sistemul $Tb_8Co_{16-x}Cu_x$ este un potential candidat pentru refrigeratoare magnetice in domeniul de temperaturi 190K-270K [39,40].

In acest studiu au fost prezentate proprietatile structurale, magnetice si magnetocalorice a sistemului $Tb_{1-x}Y_xCo_2$. Compusii $Tb_{1-x}Y_xCo_2$ unde $x = 1, 2, 3, 4, 5$ and 6 au fost preparati. Analiza difractiei de raze X, in limita erorilor experimentale, confirma prezenta unei singure faze de tipul $MgCu_2$ (C15) in toate probele investigate. Parametrii de retea sunt putin dependenti de continutul de Ytriu. Toti compusii investigati sunt ordonati feromagnetic. Momentele magnetice pe Co la 4.2K descresc odata cu cresterea continutului de Ytriu. Temperatura Curie descreste odata cu cresterea continutului de Ytriu. Variatia momentelor pe Co cand ionul magnetic de Tb este inlocuit cu ionul nonmagnetic de Ytriu poate fi atribuit diminuarii interactiunilor de schimb. Efectul magnetocaloric a fost de asemenea studiat. Valorile maxime ale variatiei entropiei descresc de la 5.3 J/kgK pentru $x = 1$ la 1.9 J/kgK pentru $x = 6$ pentru un camp magnetic aplicat de la 0 la 4 T. Intr-o variatie a campului magnetic de la 0 la 2 T, valorile variatiei entropiei magnetice descresc de la 3.25 J/kgK pentru $x = 1$ la 1.2 J/kgK pentru $x = 6$. Aceasta descrestere a variatiei entropiei cu cresterea continutului de ytriu poate fi cauzata de o descrestere a concentratiei ionilor de Tb^{3+} . Valorile mari ale RCP obtinute in aceste materiale au fost atribuite in principal valorilor mari ale largimii la semiinaltime δT_{FWHM} . S-a constatat ca valorile raportului $RCP(\Delta S)/\Delta B$ sunt independente de concentratia de ytriu. Datorita valorilor mari ale RCP acesti compusi sunt potentiali candidati in tehnica refrigerarii magnetice in domeniul de temperatura intermediar.

Probele din sistemul $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ au fost preparate prin metoda reactiei in faza solida. Difractia de raze X in limita erorilor experimentale prezenta unei singure faze. Parametrii de retea descresc usor odata cu cresterea continutului de Co. Temperaturile Curie descresc de la 21k pentru $x=1$ la 147K pentru proba cu $x=0.5$. La temperaturi joase se observa un comportament usor de histereza. Temperatura Curie paramagnetica pentru un continut mare de Co este negativa sugerand faptul ca interactiunile antiferomagnetice devin dominante. Magnetorezistenta negativa a fost evidentiata in toate cazurile. Rezistivitatea descreste odata cu cresterea continutului de Co atingand valoarea minima pentru $X=1$ sugerand importanta subsistemului Co^{3+} conductia electrica. Valoare mica rezistivitatii in domeniul temperaturilor inalte poate fi rezultatul mecanismului de carrier hopping impreuna cu un effect diproportionat al ionilor de Co^{3+} in Co^{2+} si Co^{4+} . Masuratorile magnetice au fost efectuate in domeniul de temperaturi de la 4.2–750K si campuri magnetice externe de pana la 5 T. Valoarea maxima a variatiei entropiei a fost obtinuta pentru proba $x=1$ si $\Delta B=5T$. Valorile RCP sunt comparabile cu valori obtinute in cazul altor compusi perovskitici.

Referinte

- [1] E.Warburg, Ann. Phys. Chem 13 (1881) 141
- [2] P.Debye Ann.Physik 81 (1926) 1154
- [3] W.F.Giaque, J.Amer.Chem. Soc. 49 (1927) 1864
- [4] W.F.Giaque and D.P.MacDougall Phys. Rev. 43 (1933) 768
- [5] G.V.Brown, J.Appl.Phys. 47 (1946) 3673
- [6] V.K.Pecharsky and K.A.Gschneider Jr.J.Appl.Phys. 85, 5365 (1999)
- [7] K.A.Gschneider Jr. And V.K.Pecharsky, Annu.Rev.Mater.Sci. 30, 387 (2000)
- [8] V.K.Pecharsky, K.A.Gschneider Jr., A.O.Pecharsky and A.M.Tishin, Phys. Rev. B 64 (2001) 144406
- [9] Felix cassanova PhD thesis universitat de Barcelona 2003
- [10] S.Y.Dan`kov, A.M.Thishin, V.K.Pecharsky, and K.A.Gschneider, Jr., Rev.Sci.Instrum. 68, 2432 (1997)
- [11] L.Giudici PhdThesis Politecnici di Torino 2009
- [12] B. Bleaney, Proc. Roy. Soc. A 204, 203 (1950).
- [13] A.H.Cooke, H.J.Duffus, and W.P.Wolf, Philos. Mag. 44, 623 (1953).
- [14] H. Ishimoto, N. Nishida, T. Furubayashi, M. Shinohara, Y. Takano, Y. Miura, and K. Ono, J. Low Temp. Phys. 55, 17 (1984).
- [15] G. Nolze and W. Kraus, PowderCell 2.3 Program, BAM Berlin (2000)
- [16] S. Foner, Rev. Sci. Instrum. 30, 548–557 (1959)
- [17] P.W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961)
- [18] J. Friedel, Can. J. Phys. 34, 1190 (1956); Nuovo Cimento Suppl. 7, 287 (1958)
- [19] E Burzo et al 2002 J. Phys.: Condens. Matter 14 8057
- [20] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneider Jr. Phys. Rev. Lett., 78 (1997), p. 4494
- [21] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneider Jr. Phys. Rev. Lett., 78 (1997), p. 4494
- [22] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marenzio, B. Batlogg Phys. Rev. Lett., 75 (1995), p. 914
- [23] E. Burzo, A. Chelkowski, H. R. Kirchmayr, Landolt Börnstein handbuch, vol. III/19d2, Springer Verlag, (1990)
- [24] P. Scherrer, Göt. Nachr. 2, 98 (1918).
- [25] A. Barlet, J. C. Genna, P. Lethuillir, Cryogenics 31, 801 (1991).
- [26] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, J. Phys.: Condens. Mat. 9, 767 (1997)
- [27] T. Moriya, J. Magn. Magn. Mater. 100, 201 (1991)
- [28] A. Georges, G. Kothar, W. Krauth, M. I. Rosenberg, Rev. Mod. Phys. 68, 13 (1996)
- [29] A. Georges, G. Kothar, W. Krauth, M. I. Rosenberg, Rev. Mod. Phys. 68, 13 (1996)

- [30] E. Burzo, L. Chioncel, E. Dorolti, R. Tetean, A Bezerghéanu JOAM Vol. 10, No. 4, April 2008, p. 805 – 808.
- [31] H.D. Liu, D.H. Wang, S.L. Tang, Q.Q. Cao, T. Tang, B.X. Gu, Y.W. Du, J. Alloy Compd., **346**, 314, (2002)
- [32] H. Wada, S. Tomekawa, M. Shiga, J. Magn. Magn. Mater., **196/197**, 689 (1999)
- [33] D.H. Wang, S.L. Tang, H.D. Liu, W.L. Gao and Y.W. Du, Intermetallics, **10**, 819 (2002).
- [34] E. Gratz and A.S. Markosyan, J. Phys: Condens. Matter, **13**, R385 (2001)
- [35] E. Burzo, A. Chelkovski and H. R. Kirchmayr, Landolt Bornstein Handbook, Springer, Berlin, vol **III/19d2** (1990)
- [36] K.H.J. Buschow, Rep. Progr. Phys. **40**, 1179 (1977)
- [37] K.H.J. Buschow, Rep. Progr. Phys. **40**, 1179 (1977)
- [38] E. Burzo, R. Lemaire, Solid State Commun. **84**, 12, 1145 (1992)
- [39] E. Brück, M. Ilyn, A.M. Tishin, O. Tegus, J. Magn. Magn. Mater. **290–291**, 8 (2005).
- [40] R.Tetean, R.Grasin, ABezerghéanu Studia UBB Physica, LVI, 2, p.39, 2011
- [41] R.Tetean, E. Burzo, I.G. Deac, J. Alloy. Compd., **442**, 206 (2007)
- [42] J. Voiron, A. Berton, J. Chaussy, Phys. Lett. 50A (1974)
- [43] W. Steiner, E. Gratz, H. Ortbauer, H.W. Camen, J. Phys. F 8 (1978) 1525
- [44] E. Gratz, N. Pillmayr, E. Bauer, G. Hilscher, J. Magn. Magn. Mater. 70 (1987)
- [45] N.V. Baranov, A.I. Kozlov, A.N. Pirogov, E.V. Sinitsyn, Sov. Phys. JETP 69 (1989)
- [46] N.V. Baranov, A.N. Pirogov, J. Alloys Compounds 217 (1995)
- [47] R. Kuentzler, A. Tari, J. Magn. Magn. Mater. 61 (1986)
- [48] N. Pillmayr, C. Schmitzer, E. Gratz, G. Hilscher, V. Sechovsky, J. Magn. Magn. Mater. 70 (1987)
- [49] G. Hilscher, N. Pillmayr, C. Schmitzer, E. Gratz, Phys. Rev. B 37 (1988) 3480
- [50] N.V. Baranov, A.A. Yermakov, A.N. Pirogov, A.E. Teplykh, K. Inoue, Yu. Hosokoshi, Physica B 269 (1999)
- [51]][H.M. Rietveld, Journal of Applied Crystallography 2 (1969)
- [52] H. Ebert, D. Ködderitzsch and J. Minár, Rep. Prog. Phys. 74 (2011) 096501
- [53] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200
- [54] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200
- [55] ref. 7 de la K.W. Zhou,... Solid State Commun., 137
- [56] A. Arrott, Phys. Rev. **108**, 1394 ~1957
- [57] J. Lyubina, O. Gutfleisch, M. D. Kuz'min, M. Richter, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **320**, 2252-2258, (2008)
- [58] J. Lyubina, O. Gutfleisch, M. D. Kuz'min, M. Richter, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **320**, 2252-2258, (2008)
- [59] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marenzio, S.W. Cheong, P.E. Schiffer, A.P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 4488.

- [60] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao, J. Solid State Chem. 120 (1995) 204.
- [61] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao, J. Solid State Chem. 120 (1995) 204.
- [62] E. Bruck, J. Phys. D: Appl. Phys. (2005) R381.
- [63] M.-H. Phan, S.-C. Yu, N.H. Hur, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 072504.
- [64] R.Tetean, I.G. Deac, E. Burzo, A. Bezerghianu JMMM 320 (2008) e179–e182