



UNIVERSITATEA “BABEŞ-BOLYAI”  
CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICA  
Proprietati fizice ale unor oxizi ai  
metalelor de tranzitie.

Coordonator stiintific  
Prof.Dr. Romulus Tetean

Student doctorand  
Adrian Vladescu

Cluj-Napoca 2012



Proiect finantat de  
UNIONE EUROPEANA



MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI SI  
PROTECTIEI SOCIALE  
AMPOSORUJ



FONDUL SOCIAL EUROPEAN  
POSD DRU  
2007-2013



INSTRUMENTE STRUCTURALE  
2007-2013



MINISTERUL EDUCATIEI,  
CERCETARI SI INOVARIILOR  
OPRESEBU



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI  
CLUJ-NAPOCA



# Cuprins

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUCERE</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2. STRUCTURA PEROVSKITICA.</b>  | <b>2</b>  |
| 2.1. Proprietati fundamentale  | 3         |
| 2.2. Proprietatii magnetice  | 3         |
| 2.3. Proprietati de transport  | 4         |
| <b>3. TEHNICI EXPERIMENTALE</b>  | <b>5</b>  |
| <b>3.1. Metode de preparare</b>  | <b>5</b>  |
| 3.1.1. Reactia in stare solida   | 5         |
| 3.1.2. Metada Sol-gel  | 5         |
| 3.1.3. Alierea mecanica  | 5         |
| <b>3.2. Analiza structurala</b>  | <b>6</b>  |
| 3.2.1. Difractia de raze X   | 6         |
| 3.2.2. SEM (Scanning Electron Microscopy)  | 6         |
| <b>3.3. Investigatii magnetice si de transport</b>   | <b>7</b>  |
| 3.3.1. VSM (Vibrating Sample Magnetometer)   | 7         |
| 3.3.2. Metoda celor patru contacte   | 7         |
| 3.3.3. $\mu$ SR (Muon Spin Rotation/Relaxation/Resonance)  | 7         |
| <b>4. REZULTATE</b>  | <b>9</b>  |
| <b>4.1. Sistemul <math>\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3</math></b>                             | <b>9</b>  |
| 4.1.1. Prepararea probelor   | 9         |
| 4.1.2. Analiza structurala   | 9         |
| 4.1.3. Proprietati magnetice si de transport ale compusului $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ | 10        |
| 4.1.4. Concluzii preliminare   | 14        |
| <b>4.2. Sistemul <math>\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.3}\text{CoO}_3</math></b>      | <b>15</b> |
| 4.2.1. Prepararea probelor   | 15        |

|             |  |           |
|-------------|--|-----------|
| 4.2.2.      | Analiza structurala  | 15        |
| 4.2.3.      | Proprietati magnetice si de transport ale compusului $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$     | 15        |
| 4.2.4.      | Concluzii preliminare  | 19        |
| <b>4.3.</b> | <b>Sistemul <math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3</math></b>  | <b>19</b> |
| 4.3.1.      | Prepararea probelor  | 19        |
| 4.3.2.      | Analiza structurala  | 19        |
| 4.3.3.      | Proprietati magnetice si de transport ale sistemului $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$                      | 20        |
| 4.3.4.      | Concluzii preliminare  | 21        |
| <b>4.4.</b> | <b>Sistemul <math>\text{La}_{1.2}\text{R}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7</math> (cu R = Nd, Ho, Yb)</b> | <b>22</b> |
| 4.4.1.      | Prepararea probelor  | 22        |
| 4.4.2.      | Analiza structurala  | 22        |
| 4.4.3.      | Masuratori magnetice   | 22        |
| 4.4.4.      | Concluzii preliminare  | 24        |
|             | <b>Concluzii</b>   | <b>25</b> |
|             | <b>Referinte selectate</b>   | <b>27</b> |
|             | <b>Lista de publicatii</b>   | <b>28</b> |

**Cuvinte cheie:** Compusi pe baza de cobaltite si manganite; difractie de raze X; Masuratori magnetice, masuratori  $\mu\text{SR}$ , Efectul magnetocaloric, Magnetorezistenta, Temperatura de tranzitie.

## 1. Introducere

Cobaltitele cu structura perovskitica au fost studiate in ultima perioada cu un interes sporit, datorita proprietatilor lor specifice, care le propun ca materiale adecvate in utilizarea lor in obtinerea de reactoare chimice, membrane de separare de gaz si multe alte aplicatii[1].

Structurile magnetice, in special cele ale cobaltitelor stratificate cu un continut de oxigen de 5.5 per formula unitate, sunt inca amplu dezbatute. Determinarea structurii magnetice este o sarcina complexa, deoarece, contrar altor tipuri de materiale, ioni de Co din aceste materiale pot avea diferite stari de spin. Raportul dintre diferitele configuratii ionice ale cobaltului este determinat de continutul de oxigen, urmata de conditia neutralitatii sarcinii.

Proprietatile de transport ale cobaltitelor, depinzand de continutul de oxigen, vor apartine fie clasei metalelor cu o slaba conductivitate, fie clasei semiconductorilor (cu exceptia compusului metalic  $\text{SrCoO}_3$ )

Perovskitii pe baza de mangan, care prezinta MR/CMR au fost studiatii in amanunt in ultimii ani [2, 3]. Recent, atentia a fost indreptata catre alti compusi TM cu valente extinse, cum ar fi compusi perovskitici pe baza de Co sau Fe [4, 6].

Manganitele dublu-stratificate apartinand seriei Ruddelsden-Popper series ( $n=2$ ), au fost intens studiate datorita prezentei in acesti compusi a magnetorezistentei colosale si a structurii magnetice complexe [7, 8]. Magnetorezistenta colosala a fost initial observata in acesti compusi stratificati, de catre Moritomo et al. in compusul  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.2$ ), acesta avand o temperatura Curie, specifica ordonarii feromagnetice tridimensionale, de 126K [7].

Aceasta lucrare este structurata in patru capitole, urmate de concluzii generale. Capitolul 1 este o scurta introducere continand informatii legate de istoria si dezvoltarea cercetarii oxizilor metalelor de tranzitie. Capitolul 2 contine o scurta introducere teoretica asupra proprietatilor structurale, magnetice si de transport ale acestor materiale. Al treilea capitol prezinta tehnicile experimentale folosite in vederea obtinerii si analizarii probelor. Capitolul patru contine rezultatele obtinute in urma masuratorilor, pe urmatoorii compusi:  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{P}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.3}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , cu diferite valori ale lui  $x$ , si  $\text{La}_{1.2}\text{R}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  (unde  $R = \text{Nd, Sm, Ho or Yb}$ ).

## 2. Structura perovskitica.

Structura perovskitica este adoptata de multi oxizi care au formula chimica  $ABO_3$ . In celula cubica ideala a unui astfel de compus, atomii de tip A se situeaza la colturile cubului in pozitiile  $(0, 0, 0)$ , atomii de tip B in centrul cubului in pozitiile  $(1/2, 1/2, 1/2)$  iar atomii de oxigen se afla in centrul fetelor cubului in pozitiile  $(1/2, 1/2, 0)$ . (Figura 2.1)

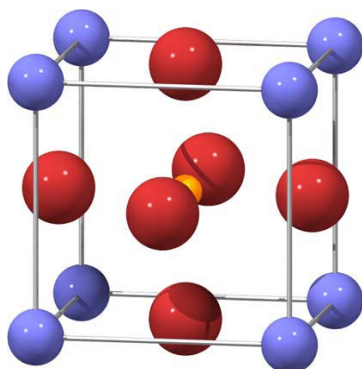


Figura 2.1. Celula unitate cubica a unui perovskit [10].

Tabelul 2.1. Pozitiile atomice in perovskitii cu structura cubica

| Site     | Location | Co-ordinates   |
|----------|----------|--|
| A cation | (2a)     | $(0,0,0)$  |
| B cation | (2a)     | $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$   |
| O anion  | (6b)     | $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ |

Folosind difractia de raze X si tehnica imprastierii de neutroni, au fost posibile studii detaliate asupra perovskitilor cu pamanturi rare. Multe studii anterioare au raportat faptul ca in general perovskitii prezinta o structura cubica sau pseudo-cubica dar pe masura ce studiile au continuat, numarul de simetrii propuse a crescut.

Pe masura ce tehnicile experimentale s-au imbunatatit, a fost posibila o determinare mai precisa a structurii unor perovskiti, care au fost apoi folositi ca baza pentru modelari ulterioare. Multe dintre materiale prezinta structura distorsionata ortorombica  $Pnma$  la temperatura camerei. Este posibila o distorsune si mai pronuntata a structurii care va rezulta intr-o structura romboedrala cu un grup spatial de tip  $R3c$ .

Oricare dintre cationii trivalenti de tip 3d pot realiza o substitutie. Efectul principal al diferitelor substitutii il reprezinta modificarea numarului de electroni de pe orbitalul 3d si alterarea distantelor interatomice si a unghiurilor de legatura. Manganitele cu valenta mixta pot prezenta ordine magnetica, ordine de sarcina si ordine orbitala [9].

Din punct de vedere chimic, sistemul este caracterizat de o larga varietate de cationi, care vor ocupa pozitia din centrul celulei unitate cubice. Structura ideala cubica va fi distorsionata datorita diferentelor dintre dimensiunile cationilor, motiv pentru care va aparea efectul Jahn-Teller. Structurile distorsionate sunt in general de tip ortorombic.

## **2.1. Proprietati fundamentale**

In structurile perovskitice, cei mai importanti parametri, folositi intr-o mare masura, pentru a modifica compozitia chimica, sunt ocuparea benzii (sau nivelul de dopaj) si largimea benzii (interactiunea electron hopping).

Ambii parametri controleaza energia cinetica e electronilor de conductie, care nu guverneaza doar fenomenul metal – izolator, ci si competitia dintre interactiunile magnetice, i.e. ferromagnetic vs. antiferromagnetic, in perovskiti [11].

O alta trasatura importanta a perovskitilor si a structurilor asemanatoare este faptul ca acesti compusi sunt potriviti pentru procedura carrier – doping deoarece structura este foarte stabila in ceea ce priveste modificarile la nivelul pozitiilor A.

## **2.2. Proprietatii magnetice**

Daca interactiunile dintre momentele magnetice sunt suficient de puternice se poate ajunge la ordine magnetica. In cazul oxizilor metalici 3d, ordinea la distanta este cauzata de interactiunile de schimb, care sunt de fapt de origine electrostatica.

Interactiunile de dublu schimb coreleaza proprietatile magnetice si electronice ale unui material. In cobaltite, dublul schimb poate fi introdus prin scaderea continutului de oxigen, introducand ioni de  $\text{Co}^{4+}$  in locul ionilor de  $\text{Co}^{3+}$  datorita neutralitatii sarcinii. Acest lucru va conduce la stari electronice degenerate. Zener a aratat [12, 13] ca interactiunea magnetica duce la ridicarea degenerarii acestor doua stari prin crearea a doua functii de unda rezonante. Dublul schimb asociaza aparitia cuplajului ferromagnetic al momentelor magnetice (pe nivelul de energie  $t_{2g}$ ) cu delocalizarea unui electron  $e_g$ .

Deoarece in multi oxizi ionii magnetici nu sunt suficient de apropiati, nu va mai fi posibila explicarea cuplajului magnetic cu ajutorul mecanismului DE. In plus, ionii magnetici sunt deseori separati printr-un anion non-magnetic, ca de exemplu oxigenul.

Kramers si mai tarziu Anderson au propus un mecanism numit superschimb [14, 15]. Pentru un astfel de mecanism momentele magnetice ale cationilor magnetici sunt cuplati indirect prin intermediul unui anion. Interactiunea de superschimb se bazeaza pe minimizarea consumului energetic la transferul unui electron virtual de pe un orbital plin de tip p al ionului de oxigen, pe starile excitate ale ionilor magnetici de Co invecinati.

Ionii metalelor de tranzitie 3d sunt speciali deoarece orbitalii lor de tip d sunt doar partial ocupati. In cazul ionului  $\text{Co}^{3+}$ , doar 6 electroni ocupa starile orbitale din 10 posibili. In cazul unui camp cristalin slab nivelele sunt ocupate in acord cu legea lui Hund (supunandu-se principiului lui Pauli), care cere ca spinul total sa fie maximizat.

#### *Efectul magnetocaloric*

Efectul magnetocaloric este o variatie izoterma a entropiei magnetice sau o modificare a temperaturii adiabaticice a unui material magnetic la aplicarea unui camp magnetic extern. Compusii care sufera tranzitii dependente de temperatura de la starea paramagnetica la cea feromagnetica prezinta un efect magnetocaloric "negativ" destul de mare, in care variatiile izoterme ale entropiei magnetice sunt negative [17-19].

Desi cobaltitele cu structura perovskitica nu au primit aceeasi atentie ca si manganitele, aceste materiale au prezentat totusi un interes considerabil datorita posibilitatii folosirii lor in medii magnetice, materiale catodice etc.

### **2.3. Proprietati de transport**

Cand in oxizii metalelor de tranzitie (TM), orbitalii 3d se suprapun cu orbitalii de tip 2p ai oxigenului, si formeaza benzi de energie, acestia ar trebui sa conduca la aparitia unei conductivitati metalice. Dar, ionii metalelor de tranzitie fiind destul de mici (mai ales cei de tip 3d), iar unghiul TM - O - TM este in general inclinat, duce la formarea unei benzi de energie ingusta.

In plus repulsia coulombiana dintre electroni va duce la localizarea acestora, rezultand proprietati izolatoare. Aproximatia folosita pentru a descrie metalele de tranzitie se numeste modelul Mott-Hubbard, unde repulsia dintre electroni este luata in considerare doar daca acestia apartin aceluiasi atom [20].

Pentru sisteme dezordonate cu stari localizate (largimi de banda inguste) dinamica electronilor poate fi explicata cu ajutorul VRH (Variable Range Hopping). In procesul de hopping diferenta de energie este intotdeauna data de un phonon. Probabilitatea de hopping poate deveni atat de mica incat tranzitiile catre pozitii indepartate ca distanta, necesitand mai putina energie, devin mai probabile.

#### *Magnetorezistenta*

Desi descoperita in 1856 de catre William Thomson, fenomenul de magnetorezistenta anizotropica, a gasit aplicatii doar recent, in senzori de camp magnetic. Magnetorezistenta



anizotropica este diferenta dintre rezistivitatea locala a materialului depinzand de curentul magnetic parallel sau perpendicular pe directia de magnetizare locala.

Magnetorezistenta este practic proprietatea unui material de a-si modifica rezistivitatea electrica cand asupra lui este aplicat un camp magnetic extern [21]

### **3. Tehnici experimentale**

#### **3.1. Metode de preparare**

##### **3.1.1. Reactia in stare solida**

In multe situatii putem obtine un material solid cu proprietati noi pornind de la precursori solizi sau prin transformari in faza solida ale aceluasi material, prin metoda reactiei in stare solida.

Un foarte important aspect al materialelor obtinute astfel este acela ca prezinta un numar considerabil de pori [22].

In general sinterizarea in stare solida are loc in sisteme monofazice si se pot observa trei etape distinct ale procesului:

- Aparitia asa numitelor gaturi inter-granulare
- Are loc cresterea gaturilor intergranulare
- In stadiul al treilea lungimea de difuzie este mai mare si ca urmare modificarile in structura materialelor sunt mai mici si mai lente.

Difuzia si recrystalizarea sunt macanisme dominante in sinterizari la temperaturi inalte [22].

##### **3.1.2. Metoda Sol-gel**

Procesul sol-gel este o tehnica chimica "uda" (a.k.a. depunere chimica a solutiei) in prezent foarte raspandita in domeniul stiintei materialelor si a ingineriei caramice [23, 24]

Aceasta metoda este in special folosita la obtinerea unor materiale pornind de la o solutie chimica care actioneaza ca precursor pentru o retea integrata (sau gel), fie ca particule discrete fie ca retea de polimeri.

##### **3.1.3. Alierea mecanica**

Fiind printre cele mai recente tehnici de obtinere a materialelor magnetice, macinarea mecanica ne permite sa obtinem microstructuri cu proprietati magnetice specifice. Pulberile

materialelor și bilele de oțel sunt plasate împreună în boluri pentru procesul de macinare. Pentru a evita oxidarea, bolurile sunt, de obicei, încărcate cu pulberi de materiale în diferite tipuri de atmosferă (argon, heliu, azot) sau vid.

În timpul procesului mecanic de macinare va avea loc fragmentarea (până la scară nanometrică), precum și îmbinarea între diferite elemente, în acest fel putând fi obținute materiale nanocompozite.

## **3.2. Analiza structurală**

### **3.2.1. Difractia de raze X**

Determinanții majori ai structurii unui material și, astfel, ai proprietăților sale sunt elementele chimice constitutive, precum și modul în care au fost procesate până la forma finală. Aceste caracteristici, luate împreună și ținându-se cont de legile termodinamicii, dictează microstructura unui material și astfel, proprietățile sale.

Pentru a putea face o astfel de caracterizare este nevoie de o sursă de raze și de asemenea de un detector. Unul dintre obstacolele întâlnite este faptul că atomii sunt prea mici pentru a fi observați cu ajutorul luminii vizibile, aceasta având un domeniu de lungimi de undă de la ~4000 la ~7000 Å. Problema este rezolvată prin folosirea razelor X deoarece acestea sunt radiații electromagnetice de undă scurtă și astfel permit observarea fiecărui atom în parte.

În laboratorul nostru, folosim difractometrul de raze X Bruker Advance D8 AXS.

### **3.2.2. SEM (Scanning Electron Microscopy)**

SEM-ul (Scanning Electron Microscope) este un microscop care folosește electroni în locul luminii pentru a genera o imagine. Există mai multe avantaje în folosirea SEM în locul unui microscop care folosește lumina.

SEM-ul are o adâncime mare a câmpului, ceea ce permite o focalizare pe o suprafață mare a probei. De asemenea, produce imagini cu o rezoluție foarte bună ceea ce înseamnă că trăsăturile apropiate ca distanță pot fi investigate în același timp. Pregătirea probelor pentru măsurători SEM este relativ simplă fiind necesar doar ca proba să fie conductivă. Combinația

dintre puterea de marire, largimea de focusare, rezolutia foarte buna si usurinta cu care pot fi observate trasaturile probei fac ca acest procedeu sa fie foarte utilizat in mai multe domenii de cercetare.

### **3.3. Investigatii magnetice si de transport**

#### **3.3.1. VSM (Vibrating Sample Magnetometer)**

Masuratorile magnetice au fost realizate in domeniul de temperatura 4.2-900K cu ajutorul VSM 12T Cryogen Free Magnet Cryogenic Ltd.

Un VSM (vibrating sample magnetometer) functioneaza dupa legea de inductie a lui Faraday, care ne spune ca un camp magnetic variabil va produce un camp electric. Acest camp electric poate fi masurat obtinandu-se astfel informatii legate de campul magnetic variabil. VSM-ul este folosit in caracterizarea comportamentului magnetic in cazul materialelor magnetice.

#### **3.3.2. Metoda celor patru contacte**

Rezistivitatile electrice au fost masurate cu ajutorul criostatului CFM - 7T (Cryogenic Ltd.) folosind metoda celor patru contacte intr-un domeniu de temperatura de la 5 la 300K si in campuri magnetice de pana la 7 T.

Una dintre tehnici experimentale cel mai frecvent utilizate este metoda celor patru contacte. Această configurație este formata din patru terminale electrice independente din care două terminale sunt folosite pentru a aplica curent la proba, iar celelalte două terminale măsoară caderile de potential rezultate, pe o anumita porțiune de probă.

#### **3.3.3. $\mu$ SR (Muon Spin Rotation/Relaxation/Resonance)**

$\mu$ SR (muon spin rotation) [25, 26-28] este o metoda experimental relativ noua. Ca urmare a sensibilitatii la momente magnetice mici (sub  $10^{-3} \mu_B$ ) si a timpului disponibil foarte scurt (microsecunde), se pot obtine informatii care nu sunt accesibile altor metode microscopice.

$\mu$ SR partine familiei de metode experimentale NMR (Nuclear Magnetic Resonance), EPR (Electronic Paramagnetic Resonance), imprastiere de neutroni si Mössbauer.

Aplicat in cazul Fizicii corpului solid, metoda  $\mu$ SR este o unealta foarte folositoare pentru investgarea campurilor hiperfine, ale momentelor magnetice electronice si nucleare, al fenomenelor critice etc. Este de asemenea sensibila la separarile de faze si astfel este deseori folosita pentru a face diferenta intre competitia si coexistenta diferitelor stari magnetice fundamentale.

## 4. Rezultate

### 4.1. Sistemul $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

#### 4.1.1. Prepararea probelor

Probele policristaline apartinand sistemului  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  unde  $x = 0.3, 0.4$  si  $0.5$  au fost obtinute prin metoda reactiei in faza solida, pornind de la pulberi de mare puritate ca  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{SrCO}_3$  si  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

#### 4.1.2. Analiza structurala

Difractiile de raze X au fost realizate la temperatura camerei cu ajutorul difractometrului Brucker Advance D8 AXS iar rafinarile Rietvelt au fost facute cu ajutorul programului TOPAS. Difractiile de raze X au aratat in toate probele prezenta unei singure faze perovskitice, cu o simetrie ortorombica ( $Pnma$ ) in cazul probei cu  $x=0.3$  si cu o simetrie monoclinica ( $P2_1/m$ ) in cazul probelor cu  $x = 0.4$  si  $0.5$ , parametrii celulei unitate fiind prezentati in Tabelul 4.1. Rezultatele obtinute sunt in buna concordanta cu rezultatele publicate anterior [29-32].

**Tabelul 4.1.** Parametrii de retea ai sistemului  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

| x   | Tipul structurii | a(Å) | b(Å) | c(Å) | $\beta$ |
|-----|------------------|------|------|------|---------|
| 0.3 | $Pnma$           | 5.42 | 7.60 | 5.37 | 90      |
| 0.4 | $P2_1/m$         | 5.38 | 5.43 | 7.60 | 90.068  |
| 0.5 | $P2_1/m$         | 5.38 | 5.41 | 7.62 | 90.255  |

Rezultatele SEM obtinute pe sistemul  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.3, 0.4$  and  $0.5$ ) sunt prezentate in Figura 4.1. Se observa ca dimensiunile particulelor sunt de aproximativ  $4 \mu\text{m}$ . Se poate observa de asemenea, ca asa numitele gaturi inter-granulare, care duc la o mai buna conductie, sunt formate.

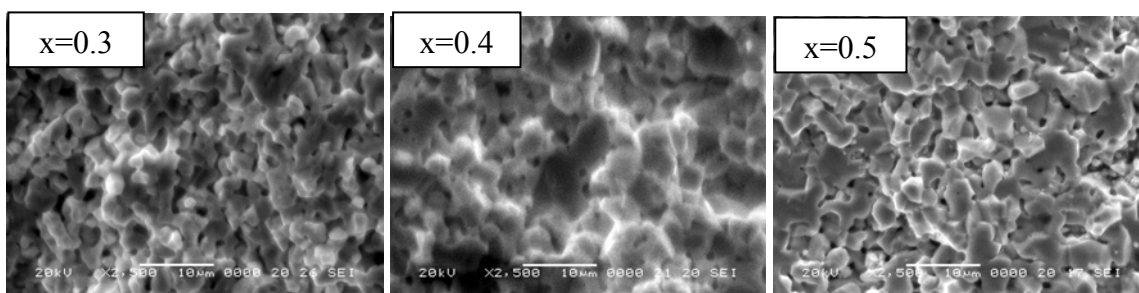


Figura 4.1. Imaginile SEM pentru sistemul  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  cu  $x = 0.3, 0.4$  si  $0.5$

Analiza chimica a probelor obtinute dupa presare si sinterizare a fost realizata cu ajutorul unui spectrometru EDX (Oxford Instruments) atasat unui SEM JSM 5600 LV type (JEOL company), aflat la Univ. Tehnica Cluj-Napoca.

#### 4.1.3. Proprietati magnetice si de transport ale compusului $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Investigatiile magnetice asupra compusului  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  au aratat ca acesta prezinta doua tranzitii de faza: o tranzitie de faza la temperaturi joase la  $T_A \approx 110$  K si o tranzitie de faza la  $T_C \approx 220$  K [30-32]. Tranzitia  $T_C$  de la temp inalte este tipica cobaltitelor. In schimb cea de la temperaturi joase  $T_A$  este inca controversata. Mahendiran and Schiffer [30] au gasit un maxim al coercivitatii in jurul temp  $T_A$ .

In timp ce  $\text{PrCoO}_3$  este un paramagnet izolator, probele dopate cu Sr, cu  $x = 0.3, 0.4$  si  $0.5$ , au un comportament foarte diferit. Dependenta rezistivitatii de temperatura pentru probele  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  si  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  arata un comportament metalic, in domeniul temperaturilor inalte si o intriganta rasturnare de situatie la temperatura joase, sub 100K. In ciuda faptului ca aceasta apare in jurul  $T_A$ , pare a nu fi de origine intrinseca ci probabil apare datorita proceselor de imprastiere a purtatorilor de sarcina la granitele dintre graunti, dupa cum se intampla in manganitele policrystaline si in alti oxizi ai metalelor de tranzitie [35].

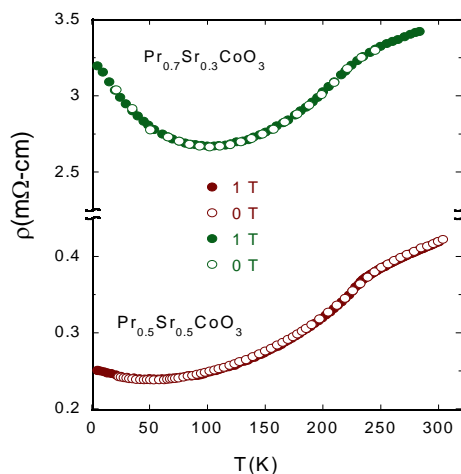


Figura 4.2. Dependenta de temperatura a rezistivitatii pentru  $x=0.3$  si  $x=0.5$ [36]

In  $\rho(T)$ , nu s-au gasit semne ale modificarilor magnetice, la  $T_A$ . Probabil aceste modificari sunt mascate de dezordine si de efectele de la granitele dintre graunti (Figura 4.2)

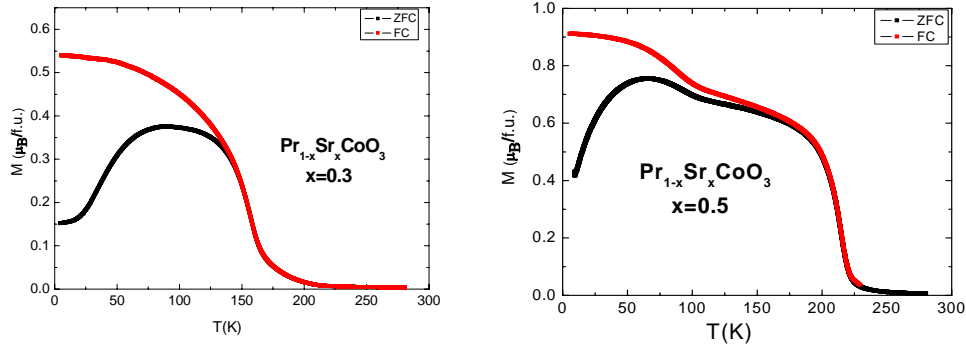


Figura 4.3. Magnetizarea dupa ZFC si FC pentru  $x = 0.3$  si  $x=0.5$  [36, 37]

Magnetizarile FC si ZFC cresc abrupt sub 240K, in jurul temperaturii de tranzitie  $T_C$  in cazul probei cu  $x=0.5$  aratand de asemenea o trasatura sub  $T_A$  la aproximati 100K. In cazul probei cu  $x = 0.3$  se poate observa ca dependent de temperatura a magnetizarii sugereaza un comportament feromagnetic avant  $T_C = 160K$ .

Curbele de magnetizare ZFC, realizate in 0.1T, difera de curbele FC sugerand o puternica crestere a anizotropiei magneto-cristaline odata cu scaderea temperaturii sub  $T_C$ . In timp ce tranzitia la temperaturi inalte este similara [33] altor cobaltite cu o largime a benzii de la moderat la mare, cea de-a doua tranzitie este inca controversata[34, 38] si pare a fi legata de schimbari in natura interactiunilor magnetice (Figura 4.3).

Temperaturile de tranzitie au fost determinate ca fiind minimul derivatei  $\frac{\partial M}{\partial T}$ .

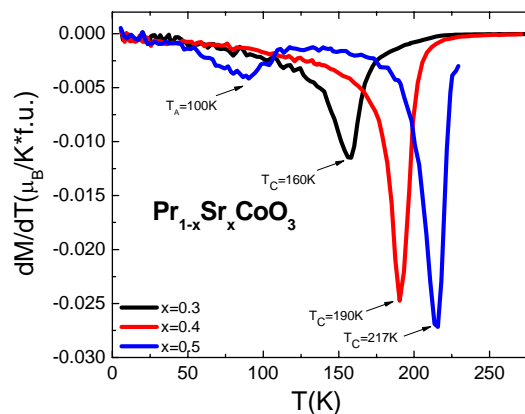


Figura 4.4. Determinarea punctelor de inflexiune ale tranzitiilor cu ajutorul derivatei  $\frac{\partial M}{\partial T}$

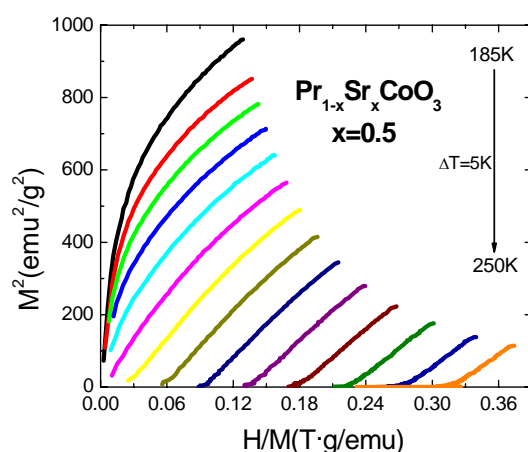
Ca si in cazul masuratorilor ZFC/FC, temperaturile de tranzitie pot fi observate la aproximativ 160K in cazul probei  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ , la 190K in cazul probei  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ , dar nici o alta trasatura nu poate fi observata la temperatura mai joase. In cazul probei  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ , se pot observa ambele tranzitii (Figure 4.4).

Magnetizarea probelor nu se satureaza nici macar in campuri de 12 T, acest fapt sugerand existenta dezordini de spin in sistemul cu ionii de  $\text{Co}^{3+}$  si  $\text{Co}^{4+}$  aflandu-se in stari de spin diferite si de asemenea coexistenta starilor paramagnetice s feromagnetice.

Prezenta celor doua tranzitii magnetice este prezenta in masuratorile de susceptibilitate in curent alternativ (realizate la 1000Hz).  $\chi'(T)$  prezinta un un peak corespunzator teperaturii de tranzitie  $T_C$  dupa care descreste odata cu descresterea temperaturii avand un mic maxim in zona temperaturii  $T_A$ .

Pentru a investiga efectul magnetocaloric, au fost masurate izotermele de magnetizare ale probelor cu o variatie a campului de la 0 la 4T (pas de 1T) in jurul temperaturii de tranzitie  $T_C$ .

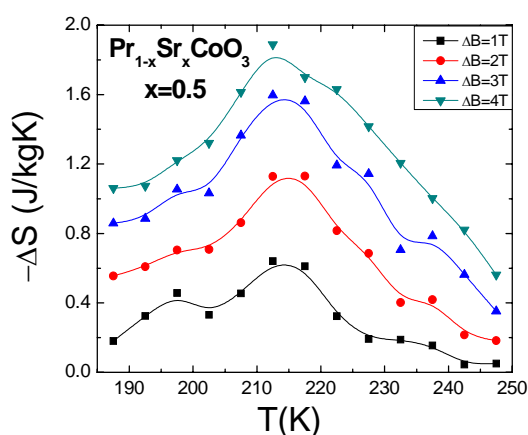
Pentru a studia natura tranzitiilor magnetice am realizat o reprezentare de tip Arrott, pornind de la criteriul Benerjee [40]. In Figura 4.5 am reprezentat  $M^2$  in functie de  $M/H$  unde am observat o panta pozitiva, ceea ce inseamna ca probele prezinta o tranzitie magnetic de ordinal doi.



**Figura 4.5.** Reprezentarea Arrott obtinuta din M masurat functie de izotermele de magnetizare, pentru proba cu  $x = 0.5$

Dependenta de temperatura a variatiei entropiei magnetice intr-un camp magnetic de 1, 2, 3 si 4 T este prezentata in Figura 4.6, ca exemplu.





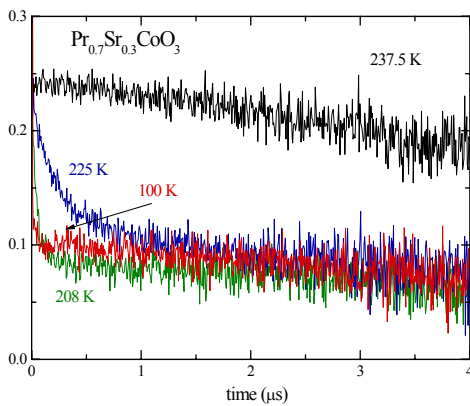
**Figura 4.6.** dependenta de temperatura a variatiei entropiei magnetice pentru proba cu  $x = 0.5$  si  $\Delta B = 1, 2, 3$  si  $4T$ .

Valorile maxime ale variatiei entropiei apar in jurul temperaturii de tranzitie in cazul fiecarui compus. Puterea relative de racire (RCP), creste de la proba cu  $x=0.3$  la proba cu  $x=0.5$  valorile fiind prezentate in Tabelul 4.2. Tot din acest table putem observa ca valorile RCP depind de stoichiometria probei, valorile crescand odata cu descresterea continutului de Pr.

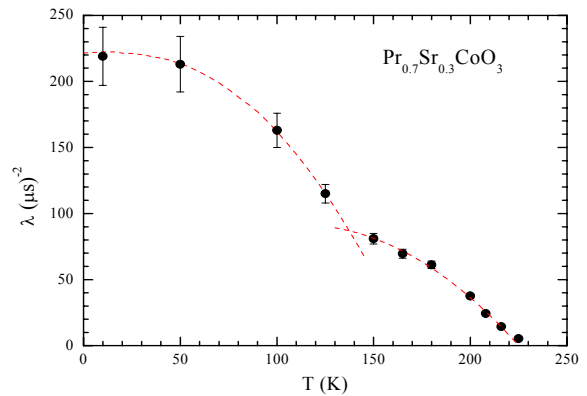
**Tabelul 4.2.** Valorile RCP pentru probele  $Pr_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$  si  $Pr_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$  and  $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$

|               | RCP (J/Kg) |         |         |
|---------------|------------|---------|---------|
|               | $x=0.3$    | $x=0.4$ | $x=0.5$ |
| $\Delta B=4T$ | 56.73      | 70.84   | 107.14  |
| $\Delta B=3T$ | 40.02      | 48.64   | 79.61   |
| $\Delta B=2T$ | 23.03      | 29.14   | 45.97   |
| $\Delta B=1T$ | 9.6        | 13.25   | 19.6    |

Au fost realizate de asemenea experimente de  $\mu$  SR pe probele din sistemul  $Pr_{1-x}Sr_xCoO_3$  ( $x = 0.3, 0.4$  si  $0.5$ ). Rezultatele pentru proba cu  $x=0.3$  sunt prezentate in Figurile 4.7, 4.8.



**Figura 4.7.** Spectrele  $\mu$ SR inregistrate la temperaturi in jurul temperaturii de tranzitie pentru proba  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ . [36, 39]



**Figura 4.8.** Dependenta rate de relaxare de temperatura pentru proba  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  [36, 39]

Dupa cum se observa in Figura 4.8,  $\lambda(T)$  indica existenta unei duble tranzitii magnetice. Din aceste date putem presupune ca din moment ce tranzitia feromagnetica de la temperaturi inalte la  $T_C$  este datorata dopajului, cea de la temperatura joase  $T_A$  rezulta dintr-o modificare in natura cuplajului magnetic dintre ionii de Co [39].

#### 4.1.4. Concluzii preliminare

Probele policristaline din sistemul  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.3, 0.4$  and  $0.5$ ) au fost investigate cu ajutorul masuratorilor magnetice conventionale cat si cu ajutorul metodei  $\mu$ SR.

Astfel, a fost gasita in aceste probe prezenta unei duble tranzitii magnetice.

Masuratorile electrice indica o magnetorezistenta scazuta, comportament metalic la temperatura inalte si efect de imprastiere de sarcini la granitele dintre graunti.

## 4.2. Sistemul $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.3}\text{CoO}_3$

### 4.2.1. Prepararea probelor

Compusii  $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.3}\text{CoO}_3$  cu  $x = 0, 0.2, 0.5, 0.7, 0.8$  si  $0.95$  au fost obtinuti prin metoda reactiei in faza solida.

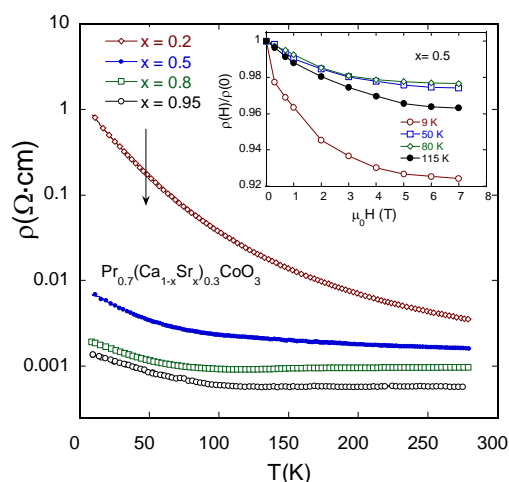
### 4.2.2. Analiza structurala

Difractiile de raze X au fost realizate la temperatura camerei cu ajutorul difractometrului Brucker Advance D8 AXS iar rafinarile Rietvelt au fost facute cu ajutorul programului TOPAS. Difractiile de raze X au aratat in toate probele prezenta unei singure faze perovskitice in limita senzibilitatii experimentului toate probele prezentand o simetrie ortorombica de tip Pnma.

### 4.2.3. Proprietati magnetice si de transport ale compusului $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$

Rezistivitatile au fost masurate pentru toate probele intr-un cryostat de tip CFM-7 T (Cryogenic Ltd.) cu ajutorul metodei celor patru contacte intr-un domeniu de temperatura de la 5 la 300K si in campuri magnetice de pana la 7T.

Probele prezinta un comportament de tip semiconductor la temperatura joase, in ciuda valorilor foarte mici ale rezistivitatii electrice.

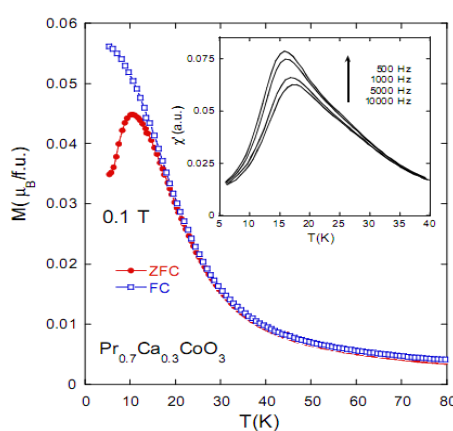


**Figura 4.9.** Dependenta de temperatura a rezistivitatii electrice in camp 0, pentru probele cu  $x = 0.2, 0.5, 0.8$  and  $0.95$ . In inset:  $\rho(H)/\rho(0)$  masurat la 9 K, 50 K, 80 K si 150 K pentru proba cu  $x = 0.95$  [43].

Probele cu  $x > 0.5$  au un comportament metalic pana la aproximativ 100K, dupa care, la temperaturi mai scazute prezinta un comportament de tip semiconductor ( $dp/dT < 0$ ), probabil datorita efectelor de la granitele dintre graunti [42].

Toate probele prezinta magnetorezistenta negativa. Pentru probele cu continut mare de Ca magnetorezistenta are valoare maxima la temperaturi joase in campuri de 7T, dupa cum se poate observa in inset-ul din Figura 4.9.

Cobaltitele  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ , prezinta de asemenea un comportament de tip glass, indicand un system magnetic neomogen. Dependenta magnetizarii de temperatura prezinta o bifurcatie intre curbele ZFC si FC la o temperatura ireversibila  $T_{\text{irr}}$  asa cum se observa in Figura 4.10

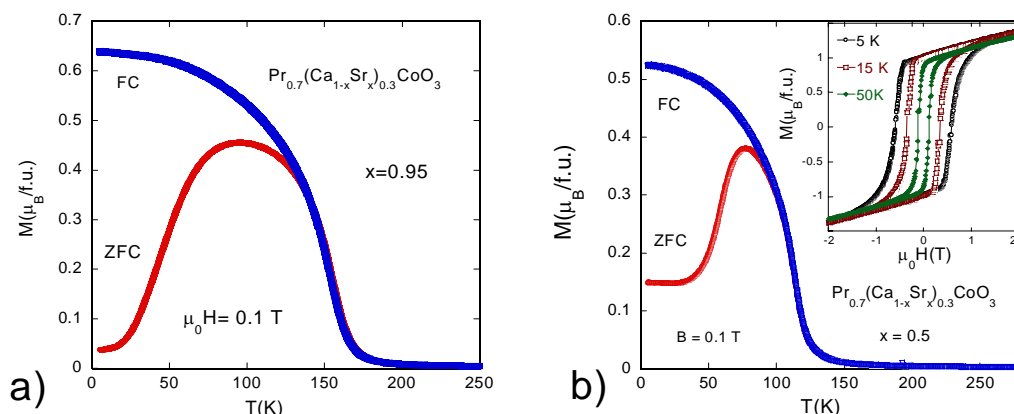


**Figure 4.10.** Magnetizarile FC si ZFC pentru proba of  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  ca functie de temperatura. In the inset,  $\chi'(T)$  este reprezentat la diferite frecvente [44].

Susceptibilitatea in current alternative prezinta cate un maxim atat pentru partea reala  $\chi'(T)$  cat si pentru partea imaginara  $\chi''(T)$ . In inset-ul Figurii 4.10  $\chi'(T)$  este reprezentata la diferite frecvente.

Cresterea rapida a magnetizarii in jurul  $T_C$  semnaleaza tranzitia de faza de la starea paramagnetica la cea ordonata magnetic (Figura 4.11). Dependenta de temperatura a magnetizarii prezinta efecte de memorie incepand de la temperaturi sub temperatura de tranzitie  $T_C$  pana la cea mai scazuta temperatura, cu o bifurcatie intre curbele ZFC si FC la o temperatura ireversibila  $T_{\text{irr}}$ .

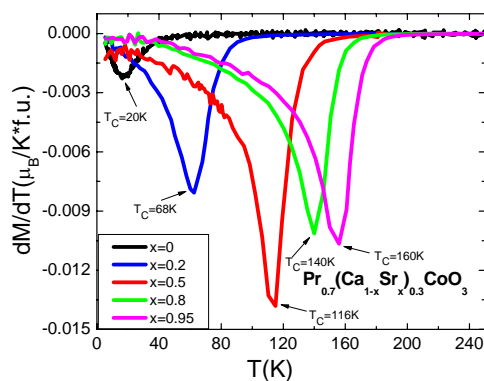
Bifurcatia dintre curbele  $M_{\text{ZFC}}$  si  $M_{\text{FC}}$  este tipica cobaltitelor dopate [45, 46].



**Figura 4.11.** Magnetizarile FC si ZFC ale sistemului  $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.3}\text{CoO}_3$  ca functie de temperaturar masurate in 0.1 T. Pentru a)  $x = 0.95$ , b)  $x = 0.5$ , (in inset: graficele de histereza la 5, 15 si 50K).[43]

Graficele de histereza indica faptul ca probele au un comportament feromagnetic, dupa cum se observa in Figura 4.11 b) pentru proba cu  $x = 0.5$

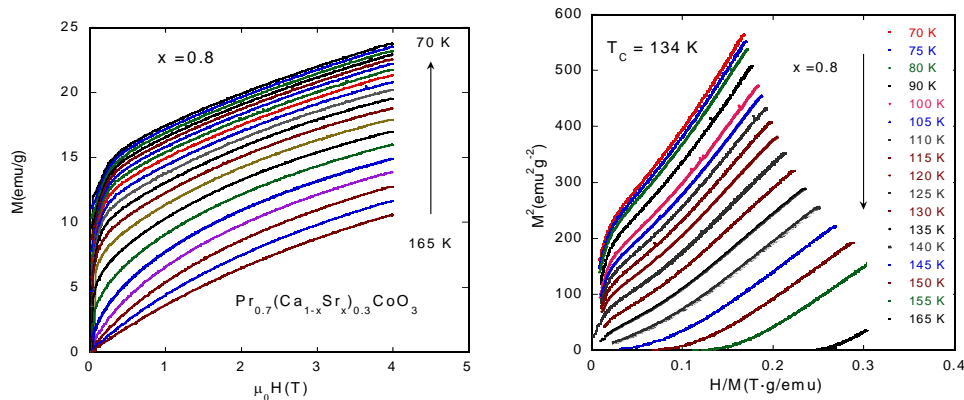
De asemenea am calculat temperaturile de tranzitie ca fiind minimul derivatei  $\frac{\partial M}{\partial T}$  observandu-se ca valorile temperaturilor de tranzitie cresc odata cu descresterea continutului de Ca (Figura 4.12)



**Figure 4.12.** Determinarea punctelor de inflexiune ale temperaturii de tranzitie folosind derivate  $\frac{\partial M}{\partial T}$

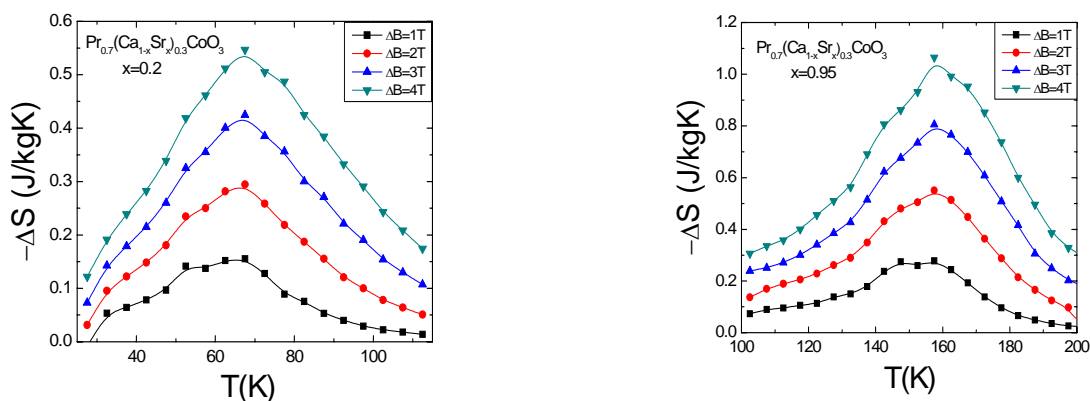
Curbele  $M(H)$  nu se satureaza pentru nici una din probe, chiar la campuri de pana la 9T. Un astfel de comportament sugereaza existenta unei faze feromagnetice dominante, impreuna cu o faza non-magnetica fiind vorba de o situatie de separare de faze.

Pentru a studia natura tranzitiilor magnetice am realizat o reprezentare Arrott (Figura 4.13) folosindu-ne de criteriul Banerjee [40] tranzitia de ordinal doi fiind evidenta.



**Figura 4.13.** Izotermele de magnetizare masurate la diferite temperatura intre 70 si 165K pentru  $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.3}\text{CoO}_3$ . (b) Re prezentarea Arrott pentru proba cu  $x=0.8$ . [43].

Dependentele de temperatur al variatiei entropiei sunt prezentate in Figura 4.14. Valorile maxime ale variatie apar in jurul temperaturii de tranzitie in cazul tuturor probelor din acest sistem.



**Figura 4.14.** Dependentele de temperatura ale variatiei entropiei pentru probele cu  $x=0.2$  si  $x=0.95$  cu  $\Delta B = 1, 2, 3$  si  $4$  T [43].

In cazul acestui sistem nu se poate vorbi de un efect magnetocaloric semnificativ, deoarece valorile magnetizarii sunt mici, tranzitia larga, cu o distributie a temperaturilor de tranzitie care duce la valori neglijabile pentru  $(\partial M(T, H) / \partial T)_H$ .

Luand in considerare dopajul (Ca, Sr) nu se observa o variatie foarte mare a valorilor RCP, acestea fiind relativ mici in comparatie cu valorile obtinute in cazul manganitelor dopate, dar sunt suficient de mari pentru a prezenta un interes ridicat pentru aplicatii. (Tabelul 4.3)

**Tabelul 4.3.** Valorile RCP pentru sistemul  $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$  ( $x=0.2, 0.5, 0.8$  si  $0.95$ )

|  | <b>RCP (J/Kg)</b> |                |                |                 |
|--|-------------------|----------------|----------------|-----------------|
|  | <b>x = 0.2</b>    | <b>x = 0.5</b> | <b>x = 0.8</b> | <b>x = 0.95</b> |
| <b><math>\Delta B = 4\text{T}</math></b> | 31.46             | 53.5           | 54.9           | 59.85           |
| <b><math>\Delta B = 3\text{T}</math></b> | 22.03             | 41.6           | 44.8           | 42.86           |
| <b><math>\Delta B = 2\text{T}</math></b> | 13.57             | 29.4           | 30.2           | 26.64           |
| <b><math>\Delta B = 1\text{T}</math></b> | 6.23              | 15.2           | 15.7           | 12.07           |

#### 4.2.4. Concluzii preliminare

Compusii  $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.3}\text{CoO}_3$  cu  $x = 0, 0.2, 0.5, 0.7, 0.8, 0.95,$  and  $1$  au fost obtinuti prin metoda reactiei in faza solida.

Toate probele au cristalizat in structura de tip ortorombic. Proba  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  prezinta un comportament de tip cluster-glass, neprezentand ordine magnetica la distanta. Cand Sr inlocuieste partial Ca comportamentul cluster-glass este suprimat, iar magnetismul probei este sporit. In mod similar conductia electrica este imbunatatita odata cu cresterea continutului de Sr.

Toate probele prezinta magnetorezistenta negativa la temperaturi joase. Conductia electrica este controlata de efectele ce au loc la granitele dintre graunti.

### 4.3. Sistemul $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

#### 4.3.1. Prepararea probelor

Compusii  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  cu  $x = 0.3, 0.5,$  au fost obtinuti prin metoda reactiei in faza solida.

#### 4.3.2. Analiza structurala

Difractiile de raze X au fost realizate la temperatura camerei cu ajutorul difractometrului Brucker Advance D8 AXS iar rafinarile Rietvelt au fost facute cu ajutorul programului TOPAS. Difractiile de raze X au aratat in toate probele prezenta unei singure

faze perovskitice probele avand o simetrie ortorombica. De asemenea parametrii de retea sunt in bun acord cu valorile raportate in studii anterioare (Tabelul 4.4).

**Table 4.4.** Parametrii de retea pentru sistemul  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

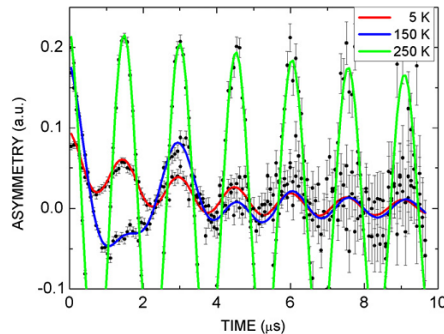
| x                  | 0.3    | 0.5    |
|--------------------|--------|--------|
| a[Å]               | 5.36   | 5.37   |
| b[Å]               | 5.40   | 5.41   |
| c[Å]               | 7.59   | 7.61   |
| V[Å <sup>3</sup> ] | 220.41 | 221.78 |
| Cry Size (nm)      | 69.06  | 57.09  |
| R <sub>Bragg</sub> | 1.53   | 1.82   |

#### 4.3.3. Proprietati magnetice si de transport ale sistemului $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Rezultatele masuratorilor magnetice pe probele  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  si  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  sunt similare celor deja raportate [47, 48] avand  $T_C \sim 140$  K si  $T_F \sim 40$  K pentru proba  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  si  $T_C \sim 200$  K si  $T_F \sim 45$  K pentru proba  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ .

Cu ajutorul reprezentarii Arrott, unde se observa foarte clar o panta pozitiva indicand o tranzitie de ordinal doi, am determinat  $T_C=140$ K pentru proba cu  $x=0.3$

Experimentele de  $\mu\text{SR}$  au evidentiat proprietati magnetice neobisnuite ale acestor compusi. In Figura 4.15 sunt prezentate spectrele  $\mu\text{SR}$  inregistrate la diferite temperaturi pentru proba  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ .

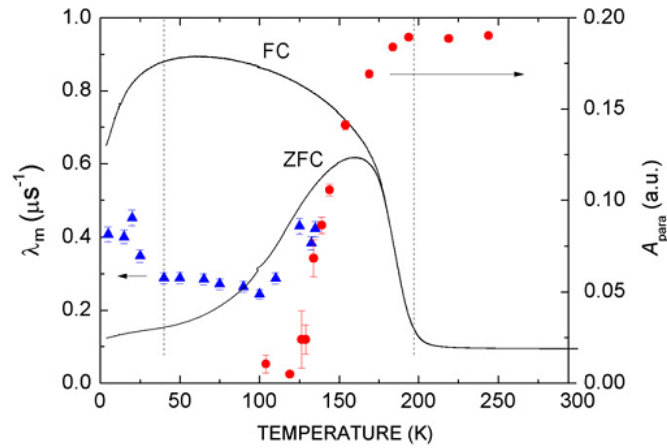


**Figure 4.15.** Spectrele  $\mu\text{SR}$  pentru  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  inregistrate in modul wTF la diferite temperaturi: 5, 150 and 250K[41].

$A_{\text{para}}(T)$  pentru proba  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  este prezentate in Figura 4.16. Aceasta scade catre zero odata cu descresterea temperaturii intre 200 si 250K indicand prezenta unei tranzitii magnetice de faza, din stare paramagnetica in stare feromagnetica.

Dependenta de temperatura a ratei de relaxare  $\lambda_m$  a asimetriei magnetice  $A_{\text{para}}$  sunt prezentate in Figura 4.16, alaturi de magnetizarile FC si ZFC.





**Figure 4.16.**  $A_{\text{para}}(T)$  si  $\lambda_m(T)$  pentru proba  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ . Linia continua: dependenta de temperatura a magnetizarilor FC si ZFC. [41]

#### 4.3.4. Concluzii preliminare

Rezultatele masuratorilor magnetice pentru probele  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  si  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  sunt in acord cu rezultatele obtinute in studii efectuate anterior.

Aparitia ordinii feromagnetice induse a retelei de Nd in compusii  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  este marcata de o crestere a ratei de depolarizare a spinului muonului  $\lambda_m(T)$  sub  $\sim 45\text{K}$ . Datele obtinute in urma masuratorilor  $\mu\text{SR}$  nu arata dovezi ale unei separari de faze in cele doua probe.

#### 4.4. Sistemul $\text{La}_{1.2}\text{R}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (cu $\text{R} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Yb}$ )

##### 4.4.1. Prepararea probelor

Probele policristaline cu o componență nominală  $\text{La}_{1.2}\text{R}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  unde  $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Ho}$  au fost obținute prin reacție în fază solidă, din materiale de înaltă puritate (oxizi și carbonați), la temperaturi ridicate.

##### 4.4.2. Analiza structurală

Difractiile de raze X au fost înregistrate cu ajutorul unui difractometru Bruker D8 Advance AXS folosind radiații  $\text{Cu K}\alpha$ . Difractiile de raze X pentru toate probele au arătat, existența unei singure faze (Figura 4.17).

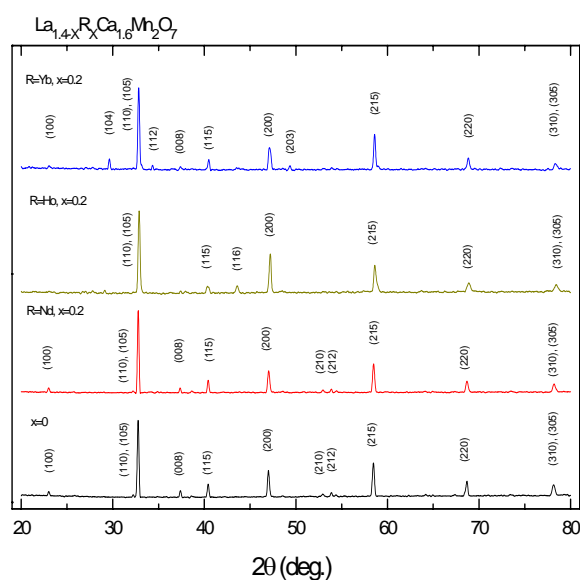
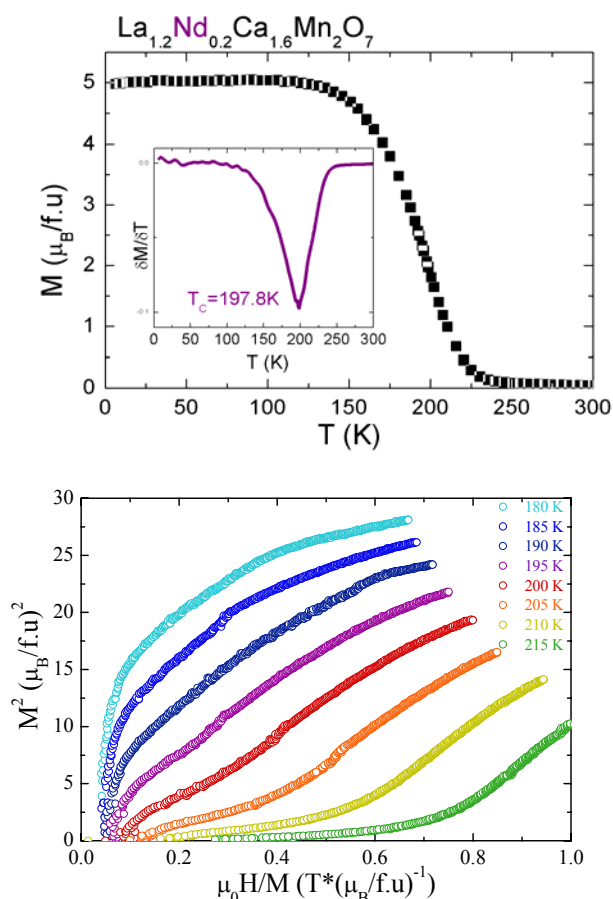


Figure.4.17. Spectrele de raze X pentru compusii  $\text{La}_{1.4-x}\text{R}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  [49].

##### 4.4.3. Măsurători magnetice

Măsurătorile de magnetizare nu prezintă saturație pentru nici una din probele studiate. Se poate observa prezența unei tranziții de la un o stare feromagnetică la o stare paramagnetică. Temperaturile Curie au fost determinate cu ajutorul reprezentării Arrott, și din dependența de temperatură a magnetizării într-un câmp de 0.03T, la temperaturi unde  $dM/dT$  prezintă minime.



**Figura. 4.18.** (sus) Dependentă de temperatura a magnetizării într-un câmp de 0.03 T iar în inset dependentă de temperatura a  $dM/dT$ ; (jos) reprezentarea Arrot pentru proba  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  [49]

Temperaturile Curie descresc atunci când La este înlocuit de ioni ai pământurilor rare. Diminuarea temperaturilor Curie poate fi corelată cu schimbări structurale. Razele atomice ale  $\text{R}^{3+}$  sunt mai mici în comparație cu cea a  $\text{La}^{3+}$ , ceea ce are ca rezultat o înclinare a unghiului Mn-O-Mn și o diminuare a interacțiunilor de schimb.

La temperaturi sub 400K dependentă de temperatura a inversului susceptibilității nu este liniară, probabil datorită apariției de clusteri.

Curbele ZFC/FC sunt diferite la temperaturi joase, ca urmare a unui comportament de tip spin-glass.

Starea anizotropă de tip spin-glass apare datorită competiției aleatoare a interacțiunilor de dublu schimb și a celor de superschimb împreună cu o anizotropie specifică unei structuri stratificate.

Competitia dintre interactiunile antiferomagnetice si cele feromagnetice poate duce la frustrari, acestea fiind responsabile cu aparitia comportamentului de tip spin-glass observat in unele cobaltite si manganite.

Valorile maxime ale variatiei entropiei  $|\Delta S|$  apar la temperaturi foarte apropiate de temperaturile de tranzitie. Curbele variatiei entropiei sun simetrice de o parte si de alta a valorii maxime fenomen ce este caracteristi tranzitiilor magnetice de ordinal doi [50].

Un alt avantaj al acestor material pentru refrigerarea magnetica este largimea pick-urilor si si usurinta cu care se poate modifica valoarea temperaturii de tranzitie.

#### **4.4.4. Concluzii preliminare**

Substituirea atomilor de La cu atomi R nu afecteaza structura cristalina dar duce la o diminuare a parametrilor de retea. De asemenea temperaturile Curie descresc odata cu substituirea atomilor de La cu cei de tip R.

Starea anizotropica de tip spin-glass confirmata de masuratorile ZFC/FC apare datorita competitiei intre interactiunile feromagnetice de dublu schimb si cele antiferomagnetice de superschimb si de asemenea datorita anizotropiei cauzata de structura stratificata.

Valorile maxime ale variatiei entropiei apar la temperaturi foarte apropiate de temperaturile de tranzitie.

Valorile RCP(S) impreuna cu largimea curbelor variatiei entropiei si posibilitatii de a modifica usor valoarea temperaturii de tranzitie demonstreaza aplicabilitatea acestui tip de materiale in refrigerarea magnetica.

## Concluzii

Proprietatile structurale, electronice si magnetice ale compusilor  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.3}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  and  $\text{La}_{1.2}\text{R}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  au fost studiate cu ajutorul difractiei de raze X, masuratorilor de magnetizare si susceptibilitate magnetica, SEM si  $\mu\text{SR}$ .

Substitutiile realizate au avut efecte semnificative in modificarea proprietatilor structurale, magnetice si de transport, in toti acesti compusi.

Concluziile privind compusii studiati sunt urmatoarele:

- Toate probele au fost obtinute prin reactie in faza solida pornind de la precursori de puritate ridicata (oxizi si carbonati), la temperaturi inalte.
- Difractiile de raze X au aratat prezenta unei singure faze in toti compusii.
- Pentru compusii  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.3}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  se observa o crestere a valorii temperaturii de tranzitie odata cu cresterea dopajului cu Sr. In compusul  $\text{La}_{1.2}\text{R}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  temperatura de tranzitie scade pe masura ce La este inlocuit cu Ho, Yb sau Nd.
- In cazul compusului  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.3, 0.4$  si  $0.5$ ) s-a observat o dubla tranzitie magnetica evidentiata atat prin masuratori magnetice conventionale cat si prin masuratori  $\mu\text{SR}$ .
- In cazul compusului  $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.3}\text{CoO}_3$  pentru probele cu  $x > 0$  a fost observant un comportament de tip feromagnetic sub temperatura de tranzitie. Proba  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  prezinta un comportament de tip cluster-glass, fara a avea ordine magnetic la distant. Pe masura ce Sr inlocuieste partial Ca, comportamentul de tip cluster-glass dispare magnetismul este marit, si conductia electrica este imbunatatita.
- Rezultatele masuratorile magnetice pe probele  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  si  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  sunt in acord cu rezultatele obtinute in studii efectuate anterior.

Aparitia ordinii feromagnetice induse a retelei de Nd in compusii  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  este marcata de o crestere a ratei de depolarizare a spinului muonului  $\lambda_m(T)$  sub  $\sim 45\text{K}$ . Datele obtinute in urma masuratorilor  $\mu\text{SR}$  nu arata dovezi ale unei separari de faze in cele doua probe.

- Substituirea atomilor de La cu atomi R nu afecteaza structura cristalina dar duce la o diminuare a parametrilor de retea. De asemenea temperaturile Curie descresc odata cu substituirea atomilor de La cu cei de tip R.

Valorile maxime ale variatiei entropiei apar la temperaturi foarte apropiate de temperaturile de tranzitie.

Valorile RCP(S) impreuna cu largimea curbelor variatiei entropiei si posibilitatii de a modifica usor valoarea temperaturii de tranzitie demonstreaza aplicabilitatea acestui tip de materiale in refrigerarea magnetica.

## Referinte selectate

- [1] M. A. Señaris-Rodríguez and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **118**, (1995) 323.
- [2] R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2331.
- [3] G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, P.E. Schiffer, A.P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 4488.
- [4] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **142**, 247 (1999).
- [5] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature (London)* **395**, 677 (1998).
- [6] J. Nakamura, J. Lindén, T. Yamamoto, M. Karppinen, H. Yamauchi, and T. Pietari, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2925 (2000).
- [7] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Nature* **380** (1996) 141.
- [8] J.B. Philipp, J. Klein, C. Recher, T. Walther, W. Mader, M. Schmid, R. Suryanarayanan, L. Alff, R. Gross, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 184411.
- [9] *Advances in Physics*, 1999, Vol. 48, No. 2, 167- 293
- [10] Mark R. Levy, PhD Thesis, Department of Materials imperial College of Science, Technology and Medicine January 2005
- [11] *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200** (1999) 1-23
- [12] C. Zener. *Phys. Rev.*, **81**:440, 1951.
- [13] H. A. Kramers. *Physica*, **1**:182, 1934.
- [14] P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, **79**:350, 1950.
- [15] P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, **80**:922, 1950.
- [16] Pecharsky V.K., Gschneider K.A. Jr., *J. Magn. Magn. Mater.*, **200** (1999), 44.
- [17] Tishn A.M., [in:] *Handbook of Magnetic Materials*, K.H.J. Buschow (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1999, vol.12, p. 395
- [18] Gschneider K.A. Jr., Pecharsky V.K., Pecharsky A.O., Zimm C.B., *Rare Earth' 98*, 315-3 (1999), 69.
- [19] P. A Cox. *Transition Metal Oxides*. Oxford, Clarendon, 1992.
- [20] Coldea Marin, *Magnetorezistenta. Efecte si aplicatii*. Editura Presa Universitara Clujana, 2009
- [21] V. Pop, I. Chicinas, N. Jumate, *Fizica Materialelor. Metode Experimentale*, Editura Presa Universitara Clujana, 2001
- [22] *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*, R.Smolunhowski and N. Kurti
- [23] C. J. Brinker and G. W. Sherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, 1990.
- [24] A. Amato, D. Andreica, *Muon Spin Rotation*, in *Encyclopedia of Condensed Matter*, eds. F. Bassani, G. Liedl, P. Wider, Elsevier, 2005
- [25] G.M. Kalvius et al., In: Gschneider KA (eds.) *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 32, p. 55. Amsterdam: North-Holland, (2001).
- [26] P. Dalmas de Reotier and A. Yaouanc, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9** (1997) 9113.
- [27] A. Schenck *Muon Spin Rotation Spectroscopy*. Bristol:Adam Hilger, (1985).
- [28] H.W. Brinks, H. Fjellvag, A. Kjekshus, B.C. Hauback, *J. Solid State Chem.* **147** (1999) 464.
- [29] R. Mahendiran, P. Schiffer, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 024427.
- [30] I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinski, A.N. Chobot, D.G. Votsekhovich, V.M. Dobryanski, *JETP Lett.* **84** (2006) 151.
- [31] S. Hirahara, Y. Nakai, K. Miyoshi, K. Fujiwara, J. Takeuchi, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 1866.
- [32] J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 134409.
- [33] M. Uchida, R. Mahendiran, Y. Tomioka, Y. Matsui, K. Ishizuka, Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 131913.
- [34] M. Ziese, *Rep. Prog. Phys.* **65** (2002) 143.
- [35] I. G. Deac, R. Tetean, I. Balasz, D. Andreica, **A. Vladescu**, R. Dudric, A. R. Tunyagi, E. Burzo; *Journal of Physics: Conference Series* **200** (2010) 052003
- [36] I. G. Deac, **A. Vladescu**, I. Balasz, A. Tunyagi and R. Tetean; *International Journal of Modern Physics B* Vol. 24, Nos. 6 & 7 (2010) 762–769
- [37] L. Wang, N. A. Frey, H. Srikanth, J. E. Davies, Kai Liu, and J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B* **79**, 214420 (2009).
- [38] I.G. Deac, D. Andreica, I. Balasz, **A. Vladescu**, Roxana Dudric, R. Tetean; *Physica B* **406** (2011) 2795–2800
- [39] S.K. Banerjee, *Phys. Lett.* **12**, 16 (1964).
- [40] I.G. Deac, R. Tetean, D. Andreica, E. Burzo, *IEEE Trans. Magn.* **44**, (2008) 2922.
- [41] M. Ziese, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 143 (2002).
- [42]

- [43] I.G. Deac, **A. Vladescu**, I. Balasz, A. Tunyagi and R. Tetean, Acta Physica Polonica A, Vol. 120 (2011)
- [44] I. G. Deac, **A. V. Vladescu**, Studia Universitatis BABES-BOLYAI, PHYSICA, LV, 1, 2010
- [45] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, S.B. Roy, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 1869 (2007).
- [46] H.M. Aarbhog, J. Wu, L. Wang, H. Zheng, J.F. Mitchell, C. Leighton, Phys. Rev. B 74, 134408 (2006).
- [47] A. Ghoshray, B. Bandyopadhyay, K. Ghoshray, V. Morchshakov, K. Barner, I.O. Troyanchuk, H. Nakamura, T. Kohara, G.Y. Liu, G.H. Rao, Phys. Rev. B 69 (2004) 064424.
- [48] T. Kimura, A. Asamitsu, Y. Tomioka, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3720.
- [49] **A. Vladescu**, S. Mican, C. Himcinschi, R. Tetean, JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS, Vol. 13, No. 3, March 2011, p. 263 – 267
- [50] K.W.Zhou, Y.H.Zhuang, J.Q.Li, J.Q.Deng, Q.M.Zhu, Solid State Commun. 137, 275 (2006).

## Lista de publicatii

1. Deac I. G.; **Vlădescu A.**; Balasz, I., Tunyagi, A.; Tetean, R.  
*Low Temperature Magnetic Properties of  $Pr_{0.7}(Ca,Sr)_{0.3}CoO_3$  Oxides*  
ACTA. PHYS. POL. A Vol.: 120 Issue: 2 Pag.: 306-310 (2011)
2. Deac I. G.; Andreica D.; Balasz I.; **Vlădescu A.**, Dudric R.; Tetean, R.  
 *$\mu$ SR Investigation of magnetic phases in  $R_{1-x}Sr_xCoO_3$  oxides ( $R=Pr, Nd$ )*  
PHYSICA B. Volume: 406 Issue: 14 Pages: 2795-2800
3. **Vlădescu A.**; Mican S.; Himcinschi C.; Tetean, R.  
*Magnetocaloric effect in  $La_{1.2}R_{0.2}Ca_{1.6}Mn_2O_7$  compounds*  
J. OPTOELECTRON ADV. M. Volume: 13 Issue: 2-4 Pages: 263-267 (2011)
4. Deac IG, **Vlădescu A.**; Balasz I; Tunyagi A; Tetean R  
*Electrical and magnetic properties of transition metal oxides  $Ln_{1-x}A_xMO_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ;  $A = Ca, Sr$ ;  $M = Mn, Co$ )*  
J. OPTOELECTRON ADV. M. Vol.: 12 Issue: 8 Pag.: 1818-1824 (2010)
5. Pascuta P., **Vlădescu A.**, Borodi G., Culea E., Tetean R.  
*Structural and magnetic properties of zinc ferrite incorporated in amorphous matrix,*  
Ceramic International, 37, 3343-3349, 2011
6. Pascuta P., **Vlădescu A.**, Borodi G., Culea E., Tetean R.  
*Synthesis, structural and magnetic characterization of iron-zinc-borate glass ceramics containing nanocrystalline ferrite*  
J.Mater Sci: Mater Electron DOI 10.1007/s10854-011-0444-4



7. Deac IG; **Vlădescu A.**; Balasz I; Tunyagi A; Tetean R.  
*Electrical and magnetic behavior of transition metal oxides  $Ln_{0.7}A_{0.3}TMO_3$ ,  $Ln = La, Pr$ ;  
 $A = Ca, Sr$  AND  $TM = Mn, Co$*   
**INT J MOD PHYS B** Volume: 24 Issue: 6-7 Pages: 762-769
8. Deac IG, Tetean R, Balasz I, Andreica D, **Vlădescu A**, Dudric R, Tunyagi AR and Burzo E.  
*Magnetic transitions in the perovskites  $Pr_{1-x}Sr_xCoO_3$*   
J. Phys.: Conf. Ser. **200** 052003
9. Iosif G. Deac, **A. V. Vladescu**  
*Glassy magnetic behaviour in the perovskite transition metal oxides  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}TMO_3$  ( $TM = Mn, Co$ )* STUDIA UBB PHYSICA, LV, 1, 2010