

Universitatea “Babeş-Bolyai” Cluj-Napoca
Facultatea de Fizică

Rezumatul tezei de doctorat

**Proprietăți magnetice ale metalelor
de tranziție $3d$ în compuși
intermetalici și oxizi**

Coordonator științific:

Prof. Dr. Romulus V. Tetean

Doctorand:

Sever Mican

Cluj-Napoca, 2012

Cuprins

Introducere	iii
1 Compuși intermetalici pe bază de pământuri rare și metale de tranziție 3d	1
1.1 Definiție	1
1.2 Proprietăți structurale	1
1.3 Proprietăți magnetice	2
2 Oxizi pe bază de pământuri rare și metale de tranziție 3d	3
2.1 Proprietăți structurale	3
2.2 Proprietăți magnetice	4
3 Metode experimentale și computaționale	5
3.1 Prepararea probelor	5
3.2 Spectroscopia fotoelectronică de raze X (XPS)	6
3.3 Tehnici structurale și morfologice	6
3.4 Măsurători magnetice	6
3.5 Metode computaționale	7
4 Proprietăți magnetice ale compușilor intermetalici pe bază de pământuri rare și metale de tranziție 3d	7
4.1 Proprietăți magnetice și efect magnetocaloric în compușii de tip $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x$	7
4.2 Proprietăți magnetice și efect magnetocaloric larg în compușii de tip $\text{HoFe}_{2-x}\text{Al}_x$	11
4.3 Comportarea magnetică a fierului în $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$	14
5 Proprietăți magnetice ale oxizilor pe bază de pământuri rare și metale de tranziție 3d	18
5.1 Proprietăți magnetice și efect magnetocaloric în compușii de tip $\text{La}_{1.4-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ preparați prin metoda sol-gel	18
5.2 Efectele substituției parțiale a lantanului cu Pr, Nd, Sm și Gd asupra proprietăților magnetice ale compușilor de tip $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	22
Concluzii selectate	26
Bibliografie selectată	28
Lista de lucrări	34
Lista contribuțiilor la conferințe	35
Mulțumiri	37

Cuvinte cheie: compuși intermetalici, manganite dublu stratificate, variația entropiei magnetice, măsurători magnetice

Introducere

Efectul magnetocaloric este definit ca generarea sau absorbția de căldură de către un material magnetic când acesta este magnetizat [1]. Acest fenomen a atras mult interes în ultimii ani datorită construcției unor prototipuri funcționale de frigidere magnetice, acestea având un potențial comercial major [2]. Cea mai importantă parte a unui frigider magnetic este materialul magnetic de lucru [1]. Acesta trebuie să aiba proprietăți magnetocalorice ridicate, sau mai exact, să prezinte un efect magnetocaloric puternic [1].

Dintre materialele cu proprietăți magnetocalorice ridicate, două clase de materiale au fost caracterizate ca fiind promițătoare pentru aplicații în refrigerarea magnetică, și anume compușii intermetalici și oxizii pe bază de pământuri rare și metale de tranziție $3d$ (R - M). Compușii intermetalici de tip R - M sunt interesați deoarece putem beneficia de momentul magnetic per atom ridicat și anizotropia magnetocristalină puternică ale pământului rar și de cuplajul puternic dintre momentele magnetice ale metalului de tranziție [3]. Manganitele dublu stratificate de tip $R_{2-2x}A_{1+2x}Mn_2O_7$ (unde $R = La, Pr, Nd$ etc., iar $A = Sr, Ca$ sau Ba), sunt interesante datorită proprietăților lor fizice care sunt sensibile la mici variații compoziționale și structurale.

Această lucrare este împărțită în cinci capitole. Primele trei capitole prezintă proprietățile structurale și magnetice generale ale compușilor intermetalici (capitolul 1) și ale oxizilor (capitolul 2), precum și o descriere scurtă a metodelor experimentale și computaționale folosite în acest studiu (capitolul 3).

În capitolul 4 sunt prezentate proprietățile fizice ale unor compuși intermetalici de tip RM_2 și RM_{13} . Proprietățile structurale și magnetice ale compușilor $La_{0.7}Nd_{0.3}Fe_{13-x}Si_x$, $HoFe_{2-x}Al_x$ și $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ au fost studiate într-un domeniu de compoziție larg. În acest capitol sunt discutate efectele diferitelor substituții asupra proprietăților structurale, magnetice și magnetocalorice ale acestor materiale, precum și posibilele aplicații ale acestora în refrigerarea magnetică.

În capitolul 5 sunt discutate efectele înlocuirii parțiale ale lantanului cu Ce, Pr, Sm, Nd și Gd asupra proprietăților magnetice și magnetocalorice ale manganitelor dublu stratificate de tip $La_{1.4}Ca_{1.6}Mn_2O_7$ preparate prin metoda sol-gel.

Capitolul 1

Compuși intermetalici pe bază de pământuri rare și metale de tranziție 3d

1.1 Definiție

Dacă două metale, A și B sunt aliate, există trei posibilități: prima posibilitate este ca cele două metale să nu se amestece în stare solidă, acestea fiind prezente ca faze separate; a doua posibilitate este ca cele două metale să formeze o soluție solidă; a treia posibilitate este ca alierea celor două metale să ducă la formarea de compuși intermetalici. Compușii intermetalici sunt caracterizați de stoichiometrii bine definite (AB_2 , AB_5 , AB_{13} etc.) [3].

1.2 Proprietăți structurale

Compușii intermetalici de tip RM_2 cristalizează fie în structura de tip $MgCu_2$, fie în structura de tip $MgZn_2$ [4]. Structura de tip $MgCu_2$ (C15) este cubică, pe când structura de tip $MgZn_2$ (C14) este hexagonală [4, 5]. Structura de tip $MgCu_2$ (având grupul spațial

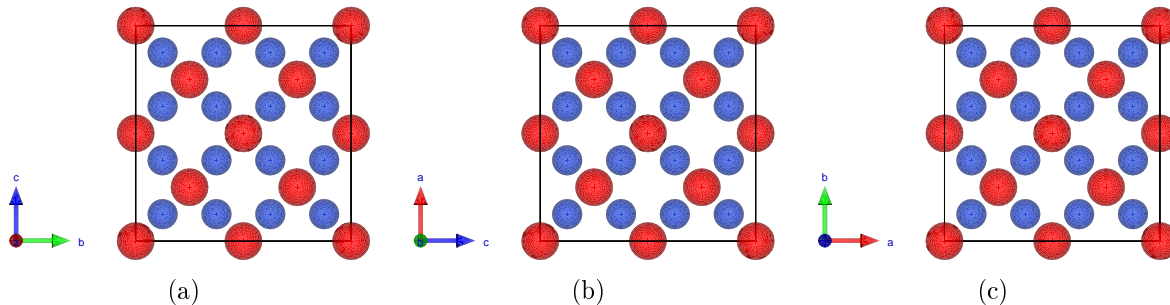


Figura 1.1: Celula elementară pentru structura de tip $MgCu_2$ (C15): văzută de-a lungul axei a (a), axei b (b) și axei c (c). Atomii de tip R , respectiv M sunt reprezentați prin sfere roșii, respectiv albastre.¹

$Fd\bar{3}m$), conține 8 formule unitate per celulă. Atomii de pământ rar, R , se află în poziția $8a$, pe când atomii metalului de tranziție, M , se află în poziția $16d$ [5]. Structura de tip $MgZn_2$ (având grupul spațial $P6_3/mmc$) conține 4 formule unitate per celulă. Atomii de tip R se află în poziția $4f$, pe când doi dintre atomii de tip M se află în poziția $2a$, iar ceilalți 6 atomi de tip M se află în poziția $6h$ [5]. Compușii de tip RM_{13} cristalizează într-o structură de tip $NaZn_{13}$, care este cubică cu fețe centrate, având 112 atomi per celulă (figura 1.3) [7]. Grupul spațial este $Fm\bar{3}c$. În această structură, atomii de tip R se

¹Structurile cristaline au fost reprezentate folosind programul VESTA – vezi [6]

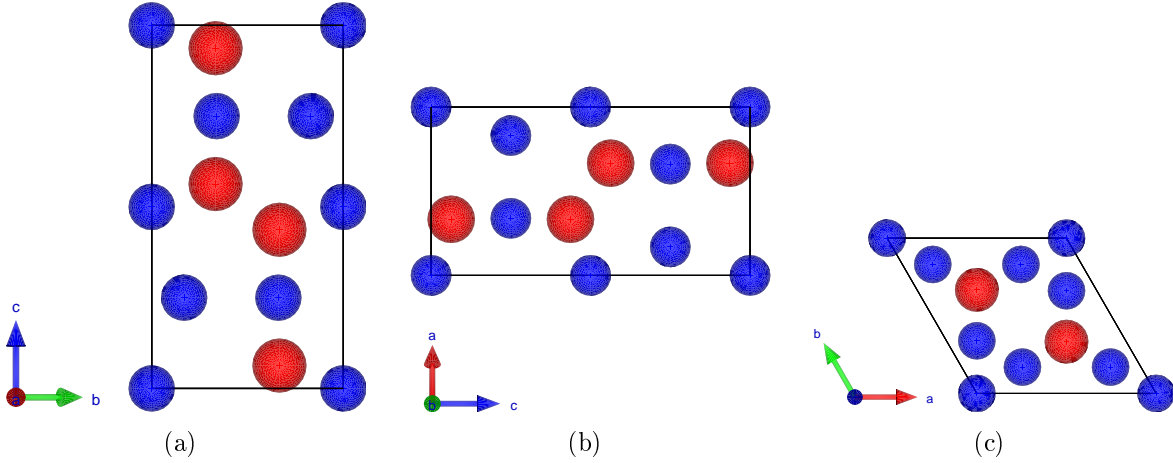


Figura 1.2: Celula elementară pentru structura de tip MgZn_2 (C14): văzută de-a lungul axei a (a), axei b (b) și axei c (c). Atomii de tip R , respectiv M sunt reprezentați prin sfere roșii, respectiv albastre.¹

afă în poziția $8a$ și sunt înconjurați de 24 atomi de tip M_I care ocupă poziția $96i$. Atomii de tip M_{II} se află în poziția $8b$, fiind înconjurați de un icosaedru de atomi de tip M_I [7].

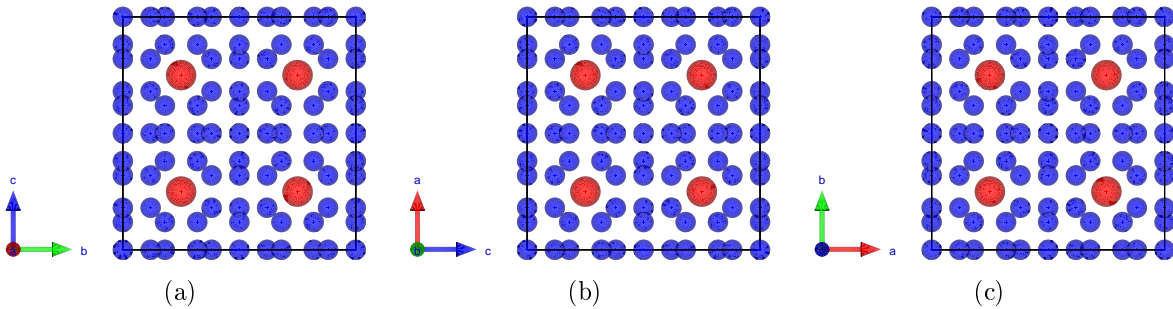


Figura 1.3: Celula elementară pentru structura de tip NaZn_{13} : văzută de-a lungul axei a (a), axei b (b) și axei c (c). Atomii de tip R , respectiv M sunt reprezentați prin sfere roșii, respectiv albastre.¹

1.3 Proprietăți magnetice

În compușii de tip R - M au loc următoarele interacțiuni de schimb: R - R , M - M și R - M [3]. Interacțiunea de schimb dintre atomii pământului rar R este cea mai slabă [3]. Datorită extinderii spațiale mici a orbitalilor $4f$, interacțiunea de schimb se face prin intermediul polarizării electronilor de conducție s . Acest tip de interacțiune poartă numele de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). Aceasta are un caracter oscilant, iar valoarea sa absolută scade cu creșterea distanței dintre atomi [3].

Interacțiunea dintre atomii metalului de tranziție M este mult mai puternică datorită

¹Structurile cristaline au fost reprezentate folosind programul VESTA – vezi [6]

extinderii spațiale mari a orbitalilor $3d$, ceea ce implică faptul că orbitalii se suprapun [3]. În modelul electronilor itineranți, vom avea o desplicare între subbenzile $3d$ spin-sus și spin-jos dacă criteriul Stoner este satisfăcut [8]:

$$IN(E_F) - 1 \equiv \tilde{I} - 1 > 0 \quad (1.1)$$

unde I este repulsia coulombiană între electronii $3d$, iar $N(E_F)$ reprezintă densitatea de stări la nivelul Fermi.

Interacțiunea dintre atomii R și M are o tărie intermediară celorlalte două [3]. Momentele atomilor R și M sunt cuplate antiparalele dacă R este un pământ rar greu. Dacă R este un pământ rar ușor, momentele atomilor R și M sunt cuplate paralele [3]. Acest comportament se datorează faptului că pentru pământuri rare ușoare momentul cinetic total este $J = L - S$, iar pentru pământuri rare grele acesta este dat de $J = L + S$ [3]. Mai mult, dacă magnetizarea subrețelei R este mai mare decât cea a subrețelei M , atunci compușii care conțin pământuri rare grele prezintă o temperatură de compensare [3].

Capitolul 2

Oxizi pe bază de pământuri rare și metale de tranziție $3d$

2.1 Proprietăți structurale

Oxizii studiați în această lucrare cristalizează într-o structură bazată pe cea perovskitică. Structura de tip perovskit, caracteristică materialelor cu formula chimică ABO_3 , este cubică, având grupul spațial $Pm\bar{3}m$ [9] – figura 2.1.

Cu toate că structura perovskitică ideală este cubică, mulți perovskiți cristalizează în structuri distorsionate de tip ortorombic (având grupul spațial $Pnma$ [10, 11] sau $Pbnm$ [12, 13]). Sunt posibile și alte distorsiuni care duc la formarea unei structuri de tip romboedric (având grupul spațial $R\bar{3}c$) [9, 14, 15] sau hexagonal (având grupul spațial $P6_3cm$) [11, 16].

Oxizii studiați în această lucrare sunt manganite dublu stratificate, care fac parte din familia de perovskiți Ruddlesden-Popper $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ [17]. Structura acestor oxizi este formată din unități structurale construite din straturi de tip perovskit, acestea fiind infinite în două dimensiuni (xy) și având o grosime de n straturi în a treia dimensiune (z) – figura 2.2. Acești compuși cristalizează într-o structură tetragonală (având grupul

¹Structurile cristaline au fost reprezentate folosind programul VESTA – vezi [6]

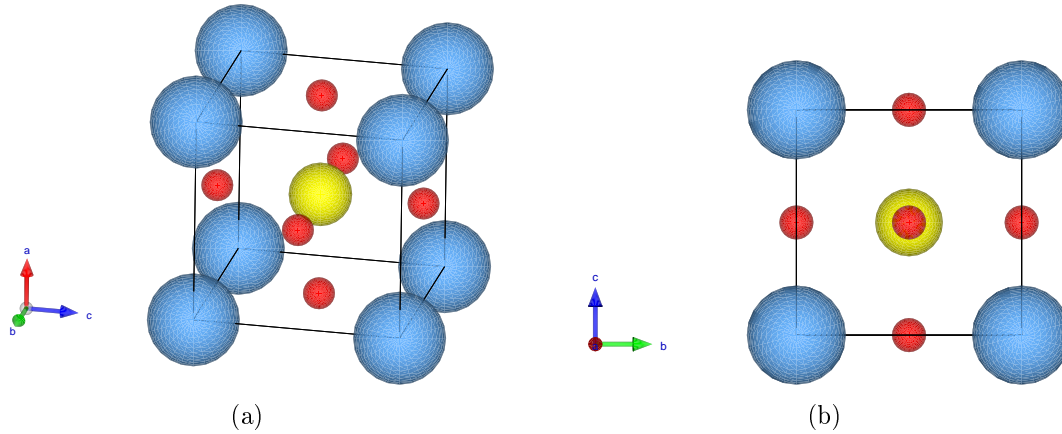


Figura 2.1: (a) structura perovskitică; (b) structura perovskitică văzută de-a lungul axei a . Atomii A sunt reprezentați prin sfere albastre, atomii B prin sfere galbene, iar atomii de oxigen sunt reprezentați prin sfere roșii. ¹

spațial $I4/mmm$) de tip $Sr_3Mn_2O_7$ [18–20].

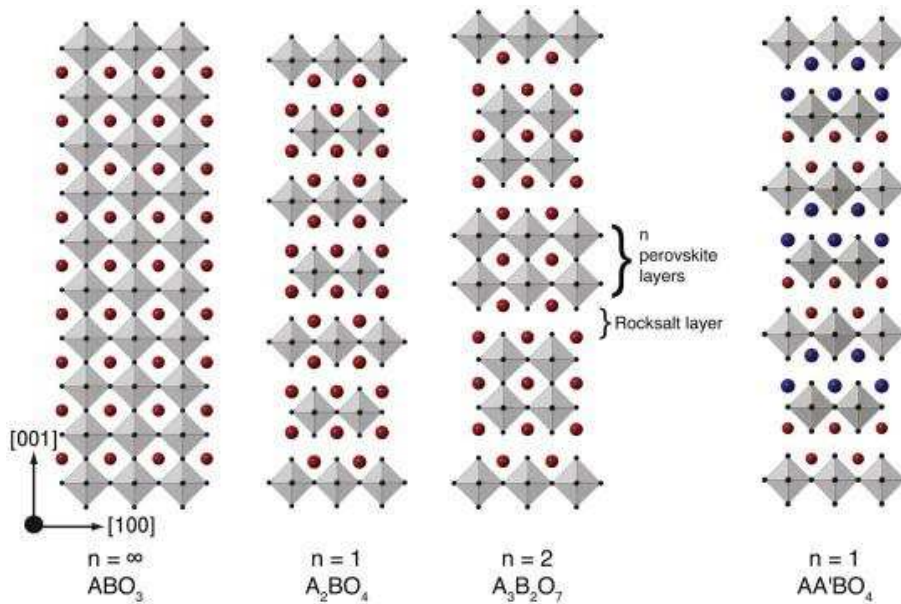


Figura 2.2: Familia de perovskiți Ruddlesden–Popper $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ [21].

2.2 Proprietăți magnetice

Cele două tipuri de interacțiuni de schimb relevante pentru perovskiți sunt interacțiunea de dublu schimb și cea de superschimb. Când ioni diferiți ai aceluiași element $3d$ ocupă pozițiile B , o bandă d devine parțial umplută [22]. Zener [23] a explicat acest fenomen folosind interacțiunea de dublu schimb între atomii $3d$. Interacțiunea de dublu schimb presupune transferul simultan al unui electron de la un ion Mn^{3+} la un ion de oxigen și de la ionul de oxigen la un ion Mn^{4+} învecinat [22]. Din cauza regulilor lui Hund, transferul

unui electron de la un ion la altul poate avea loc numai dacă spinii celor doi ioni sunt paraleli [22, 23].

Cuplajul magnetic în mulți oxizi nu poate fi descris de interacțiunea de schimb direct datorită faptului că ionii sunt prea depărtați [24]. Mai mult, ionii magnetici sunt deseori separați de ioni nemagnetici, cum ar fi oxigenul [24]. Kramers [25] și Anderson [26, 27] au propus un mecanism prin care momentele cationilor magnetici sunt cuplate indirect prin anioni intermediari [24]. Acest mecanism de schimb se numește *superschimb*, și se bazează pe minimizarea energiei pentru transferul virtual al unui electron de pe orbitalul p al oxigenului pe o stare excitată a unui ion magnetic învecinat [24]. Transferul electronilor $3d$ are loc prin intermediul orbitalilor $2p$ ai oxigenului. Orbitalii $3d$ pot fi cuplați cu orbitalii $2p$ ai oxigenului în trei feluri diferite (când unghiul legăturii M-O-M este de 180°), date de regulile Goodenough-Kanamori [28, 29]

1. Cuplajul între cationii cu orbitali e_g parțial umpluți este antiferomagnetic (AFM)
2. Cuplajul între cationii cu orbitali t_{2g} parțial umpluți este antiferomagnetic slab (AFM)
3. Cuplajul între un cation cu un orbital t_{2g} parțial umplut și un cation cu un orbital e_g parțial umplut este feromagnetic (FM)

Capitolul 3

Metode experimentale și computaționale

3.1 Prepararea probelor

Compușii intermetalici sunt preparați de regulă prin topire în arc sau într-un cuptor cu inducție. Topirea în arc electric se realizează într-o atmosferă inertă, la presiune redusă. Prin această metodă se pot atinge ușor temperaturi de 3000°C [30].

Oxizii s-au preparat prin metoda sol-gel. În metoda sol-gel, cantități stoichiometrice de materiale de start (oxizi și nitrați) sunt dizolvate în apă distilată sau acid azotic concentrat. Soluțiile individuale se amestecă, după care se adaugă o soluție de acid citric și etilen glicol. Soluția rezultantă se încălzește până când se obține o soluție de tip gel. Gelul se descompune în aer la temperaturi mai mici de 300°C până când se obține o pulbere omogenă fină. Pulberile sunt încălzite în aer la temperaturi înalte (de regulă între 700°C și 1100°C) timp de câteva ore.

3.2 Spectroscopia fotoelectronică de raze X (XPS)

Spectrele XPS s-au măsurat cu un spectrometru PHI 5600ci ESCA folosind o radiație monocromatică Al K_α la temperatura camerei. Presiunea în camera de măsură a fost de ordinul 10^{-10} mbar în timpul măsurătorilor. Spectrele XPS pot da informații importante legate de structura electronică a manganitelor dublu stratificate. Spectroscopia fotoelectronică a nivelelor adânci este sensibilă la vecinătate și poate da informații legate de starea de oxidare a ionului investigat. În manganite, valența ionilor de Mn poate fi investigată prin spectroscopia fotoelectronică a nivelelor adânci datorită despicării spectrale ale nivelelor $3s$ mediate de cuplajul de schimb dintre golurile $3s$ și electronii $3d$ [31]. Mărimea despicării este proporțională cu $(2S + 1)$, unde S este spinul local al electronilor $3d$ în starea fundamentală. Valența manganului în manganite cu valență mixtă poate fi estimată folosind valoarea despicării spectrale, ΔE_{ex} , folosind relația [32]:

$$\nu_{\text{Mn}} = 9.67 - 1.27\Delta E_{\text{ex}}/eV \quad (3.1)$$

3.3 Tehnici structurale și morfologice

Structura cristalină a fost studiată prin metoda pulberilor cu un difractometru Brüker D8 Advance folosind radiații monocromatice Cu K_α și Cr K_α și geometria Bragg-Brentano. Parametrii de rețea și cantitățile fazelor au fost determinate folosind programul FullProf.

Caracterizarea morfologică și compozițională s-a realizat prin microscopie electronică de transmisie și microscopie electronică de baleiaj cuplată cu EDX. Analizele SEM-EDX s-au realizat pe pastile presate folosind un microscop Jeol-JSM 5800LV echipat cu un spectrometru EDX. Pentru microscopia electronică de transmisie, probele s-au obținut prin suspendarea pulberilor în etanol și depunerea acestora pe o grilă de aur cu strat de carbon. Investigațiile s-au realizat folosind un microscop electronic de transmisie de înaltă rezoluție de 200 kV (HRTEM) de tip Philips CM 20 FEG. Cristalinitatea probelor s-a studiat folosind metoda difracției de electroni (SAED).

3.4 Măsurători magnetice

3.4.1 Efectul magnetocaloric

Efectul magnetocaloric reprezintă încălzirea sau răcirea unui material magnetic atunci când acesta este magnetizat [1]. Pentru caracterizarea efectului magnetocaloric într-un material, vom folosi două cantități de interes: variația entropiei magnetice, ΔS_M , și puterea relativă de răcire, RCP . Variația entropiei magnetice poate fi determinată din

izotermele de magnetizare, $M(H)$, folosind relația [1]:

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{M_i - M_{i+1}}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (3.2)$$

Puterea relativă de răcire bazată pe variația entropiei magnetice se poate calcula folosind relația [1]:

$$RCP(S) = -\Delta S_M(\max) \cdot \delta T_{FWHM} \quad (3.3)$$

unde $\Delta S_M(\max)$ este valoarea maximă a variației entropiei magnetice, iar δT_{FWHM} reprezintă lărgimea la semiînălțime a curbei $\Delta S_M(T)$.

3.4.2 Aparatura folosită pentru măsurători magnetice

Măsurătorile magnetice s-au realizat folosind un magnetometru cu probă vibrantă (VSM) în domeniul de temperatură 4.2-700 K în câmpuri magnetice externe de până la 12 T și cu o balanță Weiss orizontală în domeniul de temperatură 300-1300 K în câmpuri aplicate de până la 1 T.

3.5 Metode computaționale

Structura electronică a compușilor studiați s-a calculat în mod self-consistent prin metodele SPR-KKR și LMTO+U în aproximația ASA, folosind parametrii de rețea determinați experimental. Calculele efectuate prin metoda LMTO+U s-au realizat pe o supercelulă de 8 ori mai mare decât celula convențională.

Capitolul 4

Proprietăți magnetice ale compușilor intermetalici pe bază de pământuri rare și metale de tranziție 3d

4.1 Proprietăți magnetice și efect magnetocaloric în compușii de tip $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x$

Printre materialele cu proprietăți magnetocalorice ridicate, compușii de tip $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ au fost caracterizați ca fiind promițători pentru refrigerarea magnetică la temperatura camerei datorită efectului magnetocaloric puternic [1, 2, 33-44] și a faptului că temperatura de tranziție a acestor materiale poate fi modificată ușor prin dopare [33,

36–38, 42, 43]. Ținând cont de rezultatele promițătoare obținute pentru compușii de tip $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ [45], proprietățile structurale, magnetice și magnetocalorice ale compușilor de tip $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x$ au fost studiate într-un domeniu larg de compoziție ($1.2 \leq x \leq 1.8$).

Acești compuși cristalizează într-o structură cubică de tip NaZn_{13} . Parametrii de rețea sunt independenți de concentrația de Si – tabelul 4.1. Din difractogramele de raze X s-a evidențiat prezența unei faze de impuritate de tip α -Fe, a cărei cantitate scade cu creșterea concentrației de Si. După cum s-a discutat în capitolul 1, în acești compuși atomii de La ocupă poziția $8a$, iar atomii de Fe/Si ocupă pozițiile $8b$, respectiv $96i$. Din analiza spectrelor Mössbauer de ^{57}Fe , Hamdeh și colab. au determinat faptul că atomii de Si ocupă numai pozițiile $96i$ [46].

Tabelul 4.1: Parametrii de rețea și concentrațiile de faze pentru compușii $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x$ studiați.

x	a (Å)	NaZn_{13} phase (%)	α -Fe phase (%)
1.2	11.45(9)	94	6
1.4	11.46(1)	95.9	4.1
1.6	11.45(7)	97.9	2.1
1.8	11.45(8)	98.8	1.2

Din curbele $M(T)$ s-a determinat că toate probele prezintă histerezis termic, indicând prezența unei tranziții de ordinul I induse termic la T_C . Valoarea histerezisului termic scade cu creșterea concentrației de Si de la 9 K pentru $x = 1.2$ la 5 K pentru $x = 1.8$, ceea ce sugerează că adaosul de Si slăbește tranziția de ordinul I [47]. Temperaturile Curie cresc liniar cu concentrația de Si de la 181 K ($x = 1.2$) la 213 K ($x = 1.8$) – tabelul 4.2 – datorită scăderii densității de stări totale la nivelul Fermi, cauzată de adaosul de Si [48, 49].

Acești compuși sunt ordonați feromagnetic, momentele de Fe și Nd având o orientare paralelă. Toate probele saturează în câmpuri magnetice aplicate de 2 T. Valorile momentelor la saturație la 5 K scad de la $26.7 \mu_B/\text{f.u.}$ pentru $x = 1.2$ la $23.7 \mu_B/\text{f.u.}$ pentru $x = 1.8$, în concordanță cu ordinea feromagnetică. Considerând că momentul Nd este egal cu cel al ionului Nd^{3+} , s-a determinat o valoare a momentului per atom de Fe de $2.05 \pm 0.09 \mu_B/\text{atom}$ independentă de concentrația de Si, ceea ce sugerează un grad înalt de localizare a acestor momente. Este posibil ca lantanul să aibă un moment magnetic de $0.38\text{-}0.45 \mu_B/\text{atom}$ [50], ceea ce ar duce la o variație a momentului per atom de Fe de $0.02 \mu_B/\text{atom}$.

Prezența pantelor negative în curbele Arrot sugerează că probele cu conținut redus de Si prezintă o tranziție de ordinul I la T_C – figura 4.1. Prezența unui punct de in-

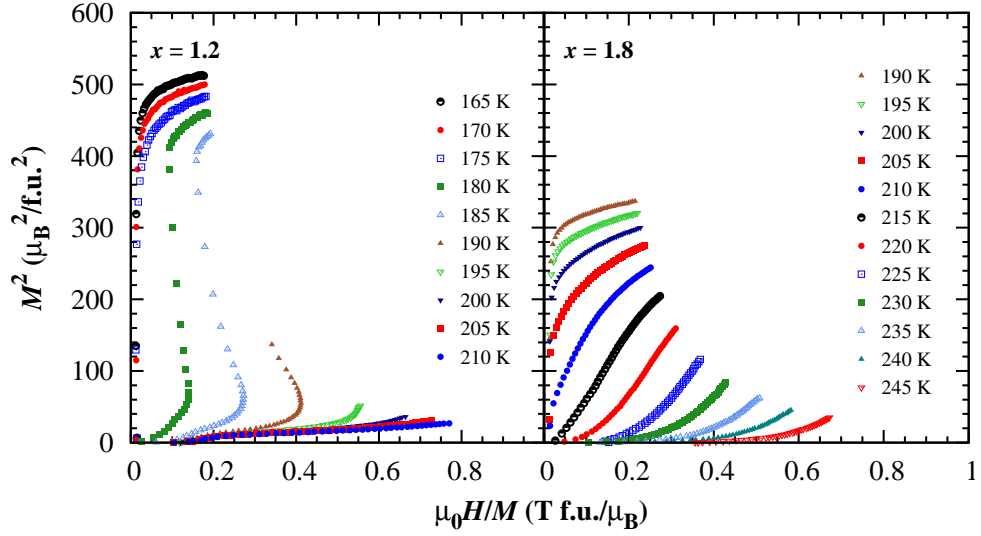


Figura 4.1: Curbele Arrot pentru $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x$ cu $x = 1.2$ și $x = 1.8$.

flexiune sugerează că acești compuși prezintă și o tranziție metamagnetică în regiunea paramagnetică. Creșterea concentrației de Si slăbește caracterul de ordinul I al tranziției la T_C , iar în cazul probei cu $x = 1.8$, tranziția metamagnetică nu mai are loc. Prezența histeresisului termic în proba cu $x = 1.8$ sugerează că aceasta prezintă o tranziție slabă de ordinul I la T_C .

Nu s-a observat histeresis magnetic în jurul temperaturii Curie în câmpuri magnetice mai mici de 2 T pentru nici o probă – figura 4.2 – un fapt ce este foarte important din punct de vedere aplicativ. În cazul probelor care prezintă tranziția metamagnetică, putem observa prezența unui histeresis magnetic în câmpuri mai mari de 2 T.

Valorile maxime ale variației entropiei magnetice descresc odată cu creșterea concentra-

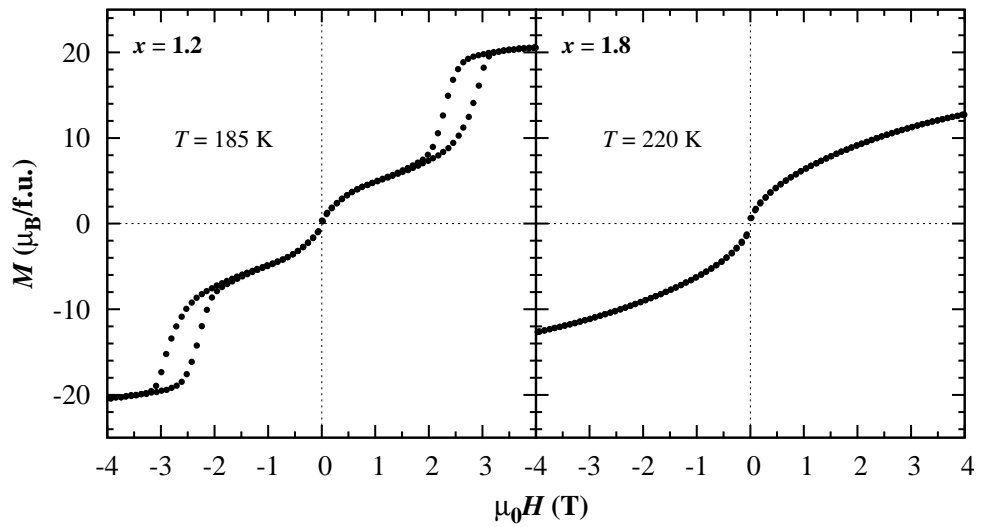


Figura 4.2: Curbele de histeresis magnetic pentru compușii $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x$ cu $x = 1.2$ și $x = 1.8$.

ției de Si datorită slăbirii caracterului de ordinul I al tranziției la T_C – tabelul 4.2. Tranziția metamagnetică provoacă o lărgire asimetrică a curbelor $\Delta S_M(T)$ – figura 4.3.

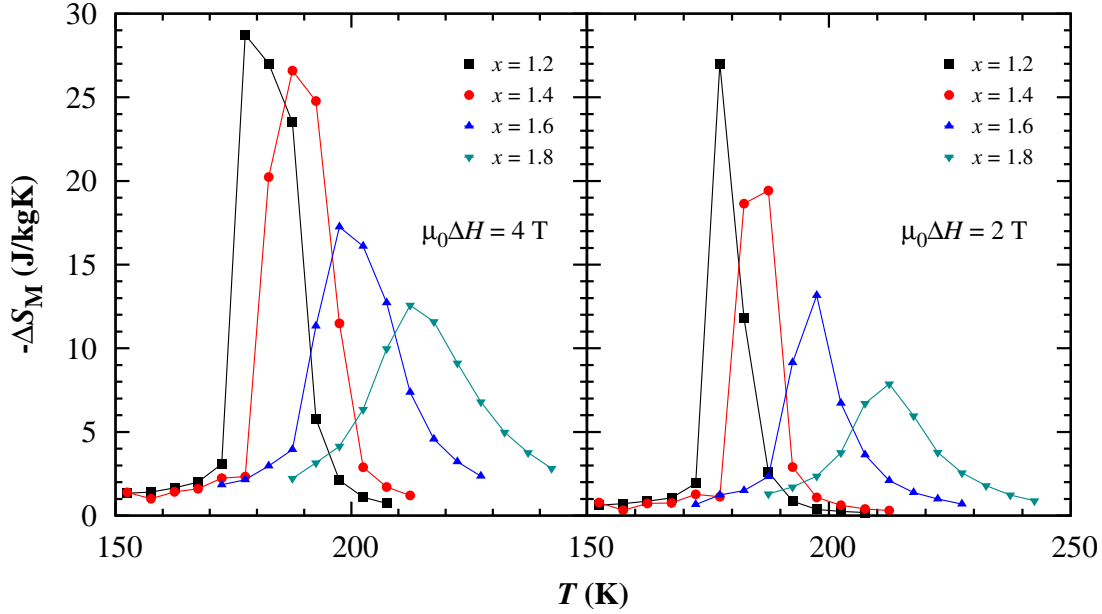


Figura 4.3: Variația entropiei magnetice în funcție de temperatură pentru toate probele studiate în câmpuri magnetice aplicate de 0-2 T, respectiv 0-4 T.

Toți compușii prezintă valori mari ale puterii relative de răcire, $RCP(\Delta S)$, datorită valorilor $|\Delta S_M|$ mari la T_C . De asemenea, acești compuși prezintă valori $RCP(\Delta S)/\Delta B$ mari. Valorile $|\Delta S_M|$ și $RCP(\Delta S)/\Delta B$ sunt comparabile cu cele obținute pentru materiale magnetocalorice foarte bune, cum ar fi: Gd (111 J/kgT) [51], $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ (105 J/kgT) [52], $\text{MnFeP}_{0.65}\text{As}_{0.35}$ (82 J/kgT) [53] și $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1.8}\text{Si}_{1.8}\text{Sn}_{0.4}$ (31 J/kgT) [54].

Tabelul 4.2: Temperaturile Curie, variațiile maxime ale entropiei magnetice în câmpuri aplicate de 0-2 T, respectiv 0-4 T, valorile $RCP(\Delta S)$ și $RCP(\Delta S)/\Delta B$ pentru $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x$.

x	T_C (K)	$ \Delta S_M (\text{max})$ (J/kgK)		$RCP(\Delta S)$ (J/kg)		$RCP(\Delta S)/\Delta B$ (J/kgT)	
		0-2T	0-4T	0-2T	0-4T	0-2T	0-4T
1.2	181	27	28.7	191	435	96	109
1.4	188	19.4	26.6	200	423	100	106
1.6	197	13.2	17.2	153	331	76	84
1.8	213	7.9	12.6	136	277	68	69

4.2 Proprietăți magnetice și efect magnetocaloric larg în compuși de tip $\text{HoFe}_{2-x}\text{Al}_x$

O clasă de materiale de interes pentru aplicații magnetocalorice este clasa compușilor intermetalici Laves de tip RM_2 , unde R este un pământ rar, iar M este un metal nemagnetic, ca și Al, sau un metal de tranziție $3d$, cum ar fi Fe, Co sau Ni. HoAl_2 are o temperatură Curie de 30 K și proprietăți magnetocalorice ridicate, dar curba $\Delta S_M(T)$ pentru acest compus este îngustă [55–57]. HoFe_2 este ordonat ferimagnetic, având o temperatură Curie ridicată (600 K) [58, 59]. Prin doparea compușilor HoFe_2 cu Al, ne putem aștepta ca aceștia să mențină proprietățile magnetocalorice bune ale HoAl_2 , având temperaturi Curie apropiate de 300 K. În această secțiune, vom prezenta proprietățile structurale, magnetice și magnetocalorice (determinate teoretic și experimental) pentru compușii de tip $\text{HoFe}_{2-x}\text{Al}_x$ într-un domeniu larg de compoziție ($0.36 \leq x \leq 0.4$ și $0.75 \leq x \leq 1.125$).

Compușii cu $0.36 \leq x \leq 0.4$ cristalizează în structura cubică de tip C15, iar cei cu $0.75 \leq x \leq 1.125$ cristalizează în structura hexagonală de tip C14 – tabelul 4.3. Aceste

Tabelul 4.3: Parametrii de rețea pentru $\text{HoFe}_{2-x}\text{Al}_x$.

x	Structura	a (Å)	c (Å)
0.36		7.38	7.38
0.375	C15	7.39	7.39
0.4		7.40	7.40
0.75		5.30	8.65
0.875	C14	5.33	8.68
1		5.36	8.70
1.125		5.40	8.75

rezultate sunt în acord cu cele din literatură [59–62]. Pentru compușii hexagonali, există posibilitatea formării dezordinii în pozițiile $6h$ și $2a$, între Fe și Al [62].

Temperaturile Curie descresc liniar cu creșterea conținutului de Al pentru compușii hexagonali datorită interacțiunii $4f-4f$ dominante, pe când pentru compușii hexagonali, valorile T_C rămân practic neschimbate și aproape de 300 K – tabelul 4.5 – datorită interacțiunii $3d-3d$ puternice [59]. Acești compuși prezintă diferențe între curbele ZFC și FC. Curbele de magnetizare ZFC sugerează prezența unei stări de sticlă de spin, probabil datorită prezenței dezordinii magnetice, dar nu putem să evidențiem acest comportament din măsurătorile de față.

Pentru compușii cubici, magnetizarea la saturație crește puțin cu creșterea conținutului de Al, pe când pentru compușii hexagonali, s-a observat un comportament invers, probabil datorită unei posibile orientări înclinate a momentelor de Ho. Momentele per atom de

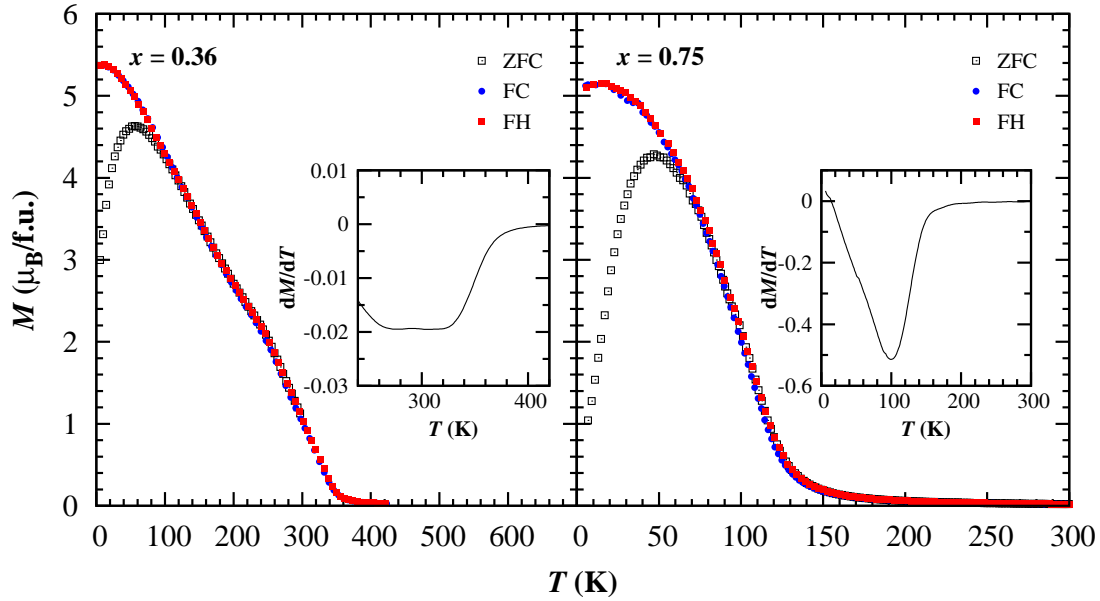


Figura 4.4: Curbele de magnetizare ZFC și FC măsurate într-un câmp magnetic de 0.2 T, pentru probele cu $x = 0.36$ și 0.75. Inserțiile reprezintă derivata magnetizării în funcție de temperatură.

Ho calculate teoretic descresc cu creșterea concentrației de Al datorită câmpului cristalin [65]. Momentele per atom de Fe calculate teoretic cresc cu conținutul de Al în ambele cazuri, datorită creșterii razei atomice a Fe când parametrii de rețea cresc. Pentru compușii cubici, momentele per atom de Fe la 5 K determinate experimental descresc cu creșterea concentrației de Al, probabil datorită golirii benzii $3d$ a fierului. Pentru compușii hexagonali, aceste valori cresc cu concentrația de Al.

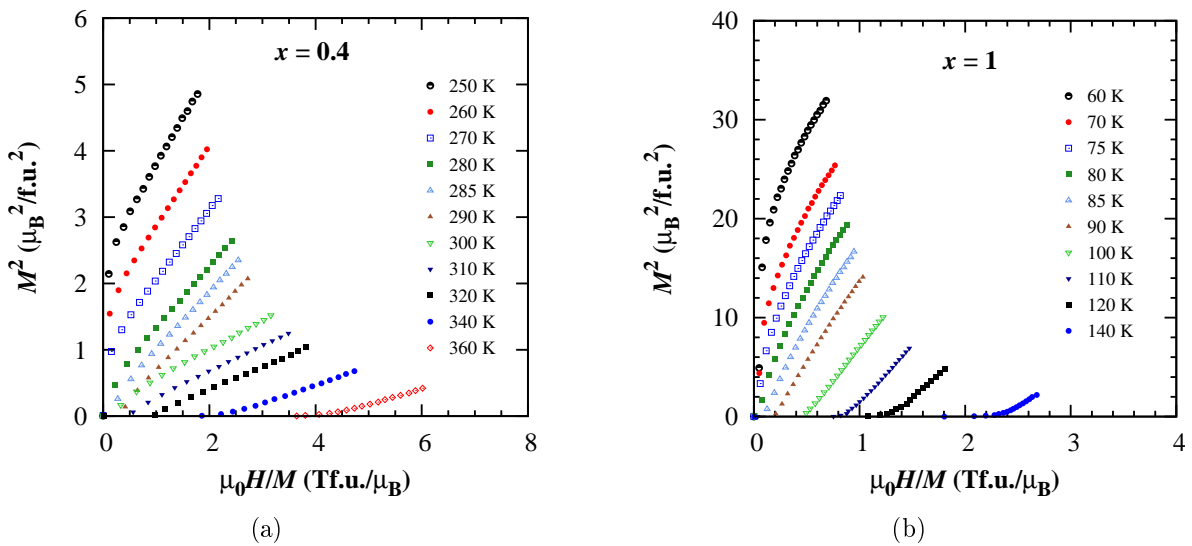


Figura 4.5: Izotermele de magnetizare și curbele Arrot pentru probele cu $x = 0.4$ (a) și $x = 1$ (b).

Tabelul 4.4: Valorile calculate și măsurate ale magnetizării la saturatie, momentelor per atom de Fe la 5 K și momentele calculate per atom de Ho pentru $\text{HoFe}_{2-x}\text{Al}_x$.

x	M_{Sat} ($\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$)		M_{Fe} ($\mu_{\text{B}}/\text{atom}$)		M_{Ho} ($\mu_{\text{B}}/\text{atom}$)
	calculat	experiment	calculat	experiment	calculat
0	6.0	6.00 ^a 6.54 ^c	1.73	1.7 ^b 1.88 ^b	9.46
0.36	6.43	7.03	1.77	1.29	9.30
0.375	-	7.06	-	1.28	-
0.4	-	7.21	-	1.21	-
0.75	6.68	7.83	1.96	1.06	9.08
0.875	-	7.75	-	1.24	-
1	7.06	7.70	2.05	1.45	9.07
1.125	7.27	7.60	2.08	1.77	9.04
2	-	9.25 ^c	-	-	-

^a [63]; ^b [64]; ^c [57];

Nu s-a găsit histerezis magnetic în jurul temperaturii Curie pentru nici o probă, un fapt important din punct de vedere aplicativ.

Toate probele prezintă o tranziție de ordinul II la T_{C} – figura 4.5. Curbele $\Delta S_{\text{M}}(T)$ sunt largi și au o formă simetrică – o caracteristică a materialelor care prezintă tranziții de ordinul II – figura 4.6. Valorile $|\Delta S_{\text{M}}|$ și $RCP(\Delta S)$ sunt prezentate în tabelul 4.5.

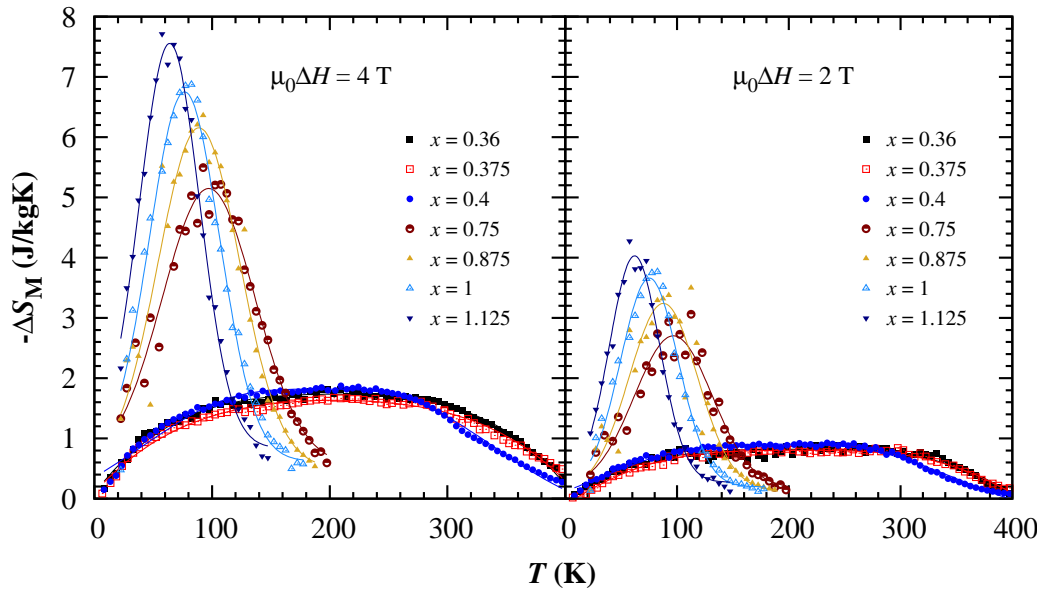


Figura 4.6: Variația entropiei magnetice în câmpuri aplicate de 0-2 T, respectiv 0-4 T pentru toate probele studiate.

Acești compuși prezintă valori ridicate ale puterii relative de răcire, $RCP(\Delta S)$, datorită lărgimilor mari ale curbelor $\Delta S_M(T)$. De asemenea, valorile $RCP(\Delta S)/\Delta B$ nu variază semnificativ cu creșterea conținutului de Al, ceea ce este important pentru aplicații. Din punct de vedere aplicativ, s-a propus un mod diferit de calcul al puterii relative de răcire efective, și anume $\Delta S \times (T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}})$, unde T_{hot} și T_{cold} sunt limitele temperaturii de lucru ale dispozitivului [66]. Dacă ținem cont că domeniul de temperaturi de lucru pentru frigiderele magnetice este 270 – 320 K [66], atunci valorile $RCP(\Delta S)$ scad semnificativ. De asemenea, valorile $|\Delta S_M|$ ale compușilor cubici sunt foarte mici. Ținând cont de prețul ridicat al Ho față de materiale magnetocalorice mai ieftine și mai performante [66], plaja de aplicații a compușilor cubici este foarte redusă. Valorile $|\Delta S_M|$ ale compușilor hexa-

Tabelul 4.5: Temperaturile Curie, variațiile maxime ale entropiei magnetice în câmpuri aplicate de 0-2 T, respectiv 0-4 T, valorile $RCP(\Delta S)$ și $RCP(\Delta S)/\Delta B$ pentru $\text{HoFe}_{2-x}\text{Al}_x$.

x	T_C (K)	$ \Delta S_M (\text{max})$ (J/kgK)		δT_{FWHM} (K)		$RCP(\Delta S)$ (J/kg)		$RCP(\Delta S)/\Delta B$ (J/kgT)	
		0-2T	0-4T	0-2T	0-4T	0-2T	0-4T	0-2T	0-4T
0.36	295	0.82	1.73	323	330	265	571	133	143
0.375	295	0.80	1.63	316	323	253	527	127	132
0.4	283	0.90	1.82	291	292	262	531	131	133
0.75	99	2.7	5.1	82	93	221	474	110	119
0.875	92	3.2	6.2	72	82	230	508	115	127
1	79	3.7	6.8	61	70	226	476	113	119
1.125	64	4	7.6	53	60	212	456	106	114

gonali sunt comparabile cu cele ale altor materiale cu proprietăți magnetice ridicate în jurul temperaturii de 100 K [1]. Dacă ne uităm la valorile $|\Delta S_M|$ și δT_{FWHM} ale acestor compuși pentru $\mu_0\Delta H = 2$ T, putem spune că aceste materiale sunt potrivite pentru aplicații magnetocalorice în domeniul temperaturilor intermediare.

4.3 Comportarea magnetică a fierului în $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$

Proprietățile magnetice ale compușilor de tip $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ au fost studiate de către Tetean și colab. [67], într-un domeniu de compoziție $x \leq 0.5$. Acești compuși s-au raportat ca fiind ordonați ferimagnetic, având temperaturi Curie care descresc cu creșterea conținutului de Zr [67]. ErFe_2 este ordonat ferimagnetic. Momentele per atom de Fe și cele per atom de Er determinate din difracție de neutroni sunt $M_{\text{Er}} = 8.47 \mu_B$ and $M_{\text{Fe}} = 1.97 \mu_B$ [69]. S-a raportat că ZrFe_2 are un moment per atom de Fe mai mic, $1.55 \mu_B$, și o temperatură Curie mai mică (586 K) decât cea a compusului ErFe_2 [70]. ErFe_2 are o temperatură Curie de 610 K [68] și un punct de compensare la 490 K [71].

Tabelul 4.6: Parametrii de rețea pentru $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$.

x	a (Å)
0	7.28 ^a
0.1	7.25
0.2	7.23
0.3	7.21
0.4	7.17

^a [68]

Pentru ErFe_2 efectul magnetocaloric își schimbă semnul în apropierea temperaturii de compensare [1, 71]. În cele ce urmează vom prezenta proprietățile structurale, magnetice și magnetocalorice (determinate teoretic și experimental) ale compușilor de tip $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ care au fost studiate într-un domeniu de compoziție $0.1 \leq x \leq 0.4$.

Acești compuși cristalizează în structura cubică de tip MgCu_2 (C15). Parametrii de rețea ai probelor studiate sunt prezentați în tabelul 4.6. Toate probele studiate prezintă un punct de compensare – figura 4.7. Temperaturile Curie cresc, pe când punctele de compensare descresc cu creșterea concentrației de Zr – tabelul 4.7. Creșterea temperaturilor Curie în acești compuși poate fi atribuită contracției parametrului de rețea, care duce la o interacțiune $3d-3d$ mai puternică. Scăderea punctelor de compensare poate fi explicată prin slăbirea interacțiunii $4f-4f$ atunci când concentrația de Zr crește. Valorile calculate

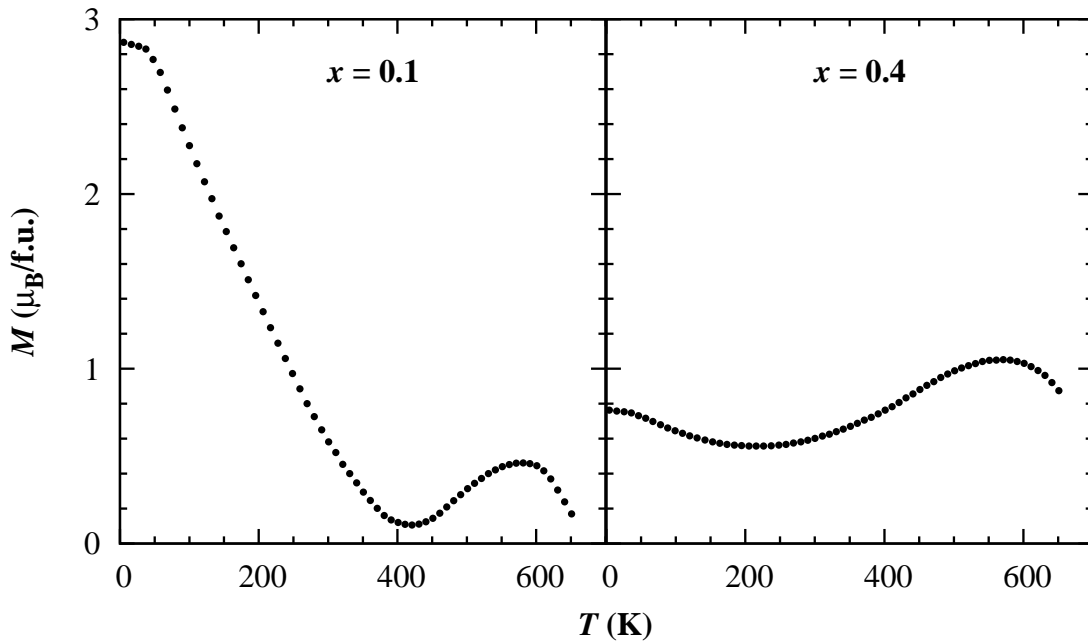


Figura 4.7: Curbele de magnetizare în funcție de temperatură măsurate într-un câmp magnetic de 0.2 T pentru probele cu $x = 0.1$ și $x = 0.4$.

Tabelul 4.7: Temperaturile Curie, punctele de compensare, magnetizarea la saturație și momentele per atom de Fe la 5 K pentru $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$.

x	T_C (K)	T_K (K)	M_S ($\mu_B/\text{f.u.}$)	M_{Fe} (μ_B/atom)
0	610 ^a	490 ^b	4.53 ^c	1.97 ^c
0.1	630	397	4.23	1.70
0.2	637	351	3.55	1.61
0.3	658	321	2.62	1.65
0.4	684	220	1.98	1.55

^a [68]; ^b [71]; ^c Măsurat la 4.2 K [69].

ale momentelor per atom de Fe variaza lent cu creșterea conținutului de Zr, probabil datorită efectelor de umplere a benzii $3d$ a fierului. Rezultatele calculelor KKR nu arată o variație a momentului per atom de Er, pe când calculele LSDA+U prezintă o scădere a acestuia, probabil datorită slăbirii ineracțiunii $4f-4f$ – tabelul 4.8. Momentele magnet-

Tabelul 4.8: Valorile calculate și măsurate ale magnetizării la saturație și ale momentelor per atom de Fe, Ho și Zr pentru $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$. Pentru calculele LSDA+U s-au folosit valorile $U = 8$ eV și $J = 0.9$.

	M_{Er} (μ_B/atom)			M_{Fe} (μ_B/atom)			M_{Zr} (μ_B/atom)			M_S ($\mu_B/\text{f.u.}$)
	Spin	Orbit	Total	Spin	Orbit	Total	Spin	Orbit	Total	
KKR (LSDA)										
ErFe_2	2.890	5.120	8.010	-1.580	-0.068	-1.648	-	-	-	4.714
$\text{Er}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_2$	2.890	5.110	8.000	-1.617	-0.065	-1.682	0.620	0.010	0.630	3.899
$\text{Er}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_2$	2.890	5.110	8.000	-1.620	-0.064	-1.684	0.590	0.010	0.600	3.152
LMTO (LSDA+U)										
ErFe_2	3.444	-	3.444	-1.641	-	-1.641	-	-	-	0.162
$\text{Er}_{0.625}\text{Zr}_{0.375}\text{Fe}_2$	3.162	-	3.162	-1.632	-	-1.632	0.591	-	0.591	-1.066

ice la saturație scad cu creșterea conținutului de Zr, în acord cu ordinea ferimagnetică.

Putem observa că valoarea magnetizării în punctul de compensare crește cu creșterea concentrației de Zr – figure 4.8. Acest lucru sugerează o posibilă rotație a momentelor pământului rar atunci când conținutul de Zr crește. Momentele per atom de Fe au fost determinate considerând $M_{\text{Er}} = 8.47 \mu_B$ [69]. Acestea variaza puternic cu concentrația de Zr, datorită unei posibile umpleri a benzii $3d$ a fierului. Totuși, dacă ținem cont de posibila rotație și scădere a momentului per atom de Er când concentrația de Zr crește, atunci e posibil ca scăderea puternică a momentelor per atom de Fe să nu fie reală, dar este nevoie de investigații suplimentare pentru a pune în evidență acest comportament.

Acești compuși prezintă curbe $\Delta S_M(T)$ largi cu un platou al cărei lățimi descrește

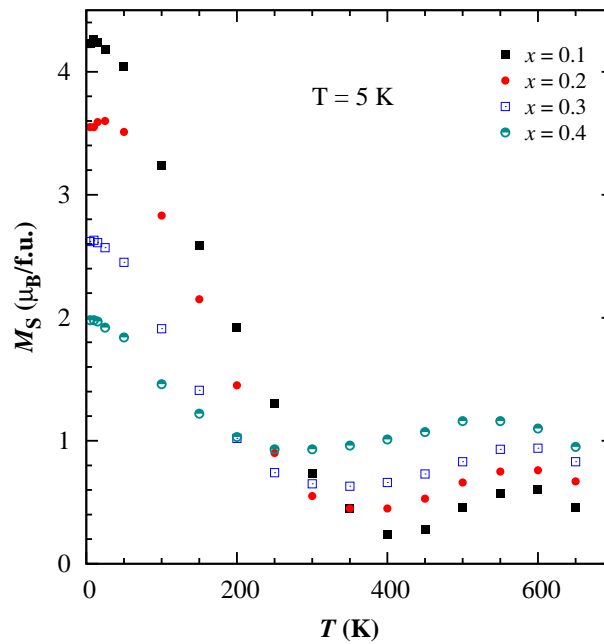


Figura 4.8: Dependența de temperatură a magnetizării spontane.

atunci când concentrația de Zr crește – figura 4.9. Valorile $|\Delta S_M|$ ale acestor compuși sunt mici – tabelul 4.9. Valorile $RCP(\Delta S)$ sunt mari și descresc cu creșterea concentrației de Zr. Din punct de vedere aplicativ, din cauza valorilor $|\Delta S_M|$ mici și a faptului că aproape de punctul de compensare, aceste valori tind către zero, aceste materiale nu sunt potrivite pentru aplicații magnetocalorice la temperatura camerei.

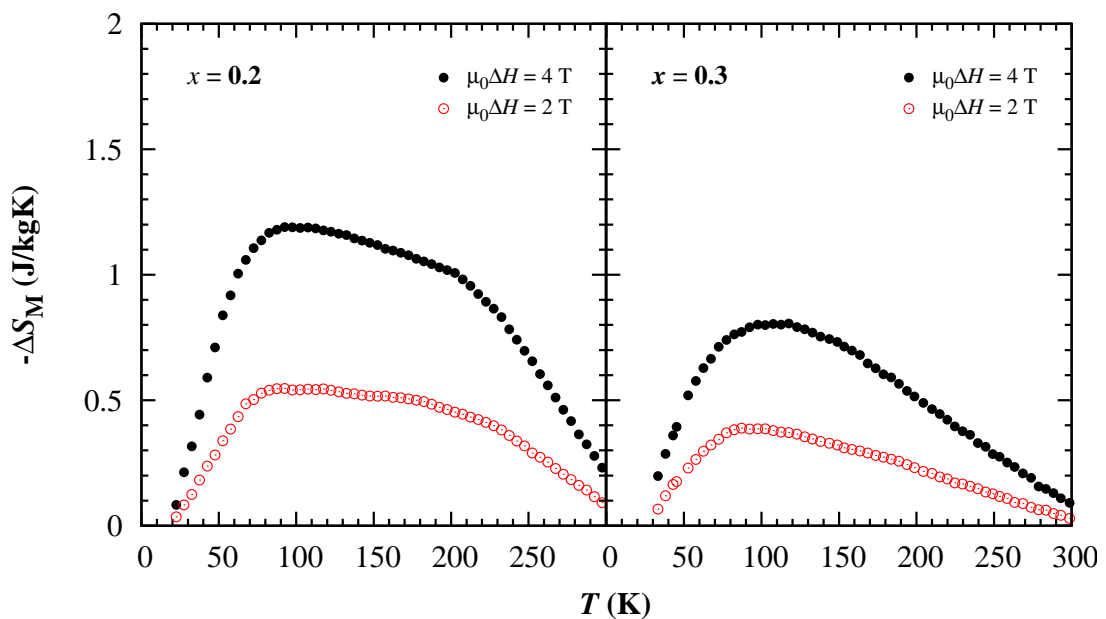


Figura 4.9: Dependența variației entropiei magnetice de temperatură în câmpuri magnetice aplicate de 0-2 T, respectiv 0-4 T pentru compușii cu $x = 0.2$ și $x = 0.3$.

Tabelul 4.9: Variațiile maxime ale entropiei magnetice în câmpuri aplicate de 0-2 T, respectiv 0-4 T, valorile $RCP(\Delta S)$ și $RCP(\Delta S)/\Delta B$ pentru $Er_{1-x}Zr_xFe_2$.

x	$ \Delta S_M (\max)$ (J/kgK)		δT_{FWHM} (K)		$RCP(\Delta S)$ (J/kg)		$RCP(\Delta S)/\Delta B$ (J/kgT)	
	0-2T	0-4T	0-2T	0-4T	0-2T	0-4T	0-2T	0-4T
0.1	0.55	1.19	252	267	139	318	70	80
0.2	0.54	1.17	210	215	113	252	57	63
0.3	0.38	0.81	175	177	67	144	34	36
0.4	0.21	0.50	131	140	28	70	14	18

Capitolul 5

Proprietăți magnetice ale oxizilor pe bază de pământuri rare și metale de tranziție $3d$

5.1 Proprietăți magnetice și efect magnetocaloric în compuși de tip $La_{1.4-x}Ce_xCa_{1.6}Mn_2O_7$ preparați prin metoda sol-gel

În ultimele două decenii, manganitele dublu stratificate de tip $R_{2-2x}A_{1+2x}Mn_2O_7$ ($R = La, Nd$ sau Pr și $A = Sr, Ca$ sau Ba) au atras mult interes datorită faptului că proprietățile lor fizice sunt afectate de mici variații compoziționale și structurale [72–81]. Acești compuși prezintă magnetorezistență colosală la temperaturi joase [82–84] și un efect magnetocaloric puternic în câmpuri magnetice modeste [85–90]. În această secțiune, vom discuta efectul substituției La cu Ce asupra proprietăților magnetice și magnetocalorice ale manganitelor dublu stratificate de tip $La_{1.4}Ca_{1.6}Mn_2O_7$.

Acești compuși cristalizează într-o structură tetragonală de tip $Sr_3Ti_2O_7$. Parametrii de rețea ai probei dopate cu Ce sunt mai mici decât cei ai probei pure datorită razei ionice mai mici ale ionului Ce^{3+} față de La^{3+} – tabelul 5.1.

Tabelul 5.1: Parametrii de rețea, rapoartele c/a și dimensiunile de cristalite determinate din măsurători de difracție de raze X pentru $La_{1.4-x}Ce_xCa_{1.6}Mn_2O_7$.

x	a (Å)	c (Å)	a/c	Dimensiunea cristalitelor (nm)
0	3.845(7)	19.156(7)	4.982	25
0.2	3.842(5)	19.098(7)	4.970	17

Curbele prezentate în figura 5.1 prezintă o schimbare a pantei în domeniul de temperatură 50-200 K. Temperaturile Curie scad atunci când La este înlocuit parțial cu Ce, datorită modificării unghiului Mn-O-Mn, ceea ce duce la o slăbire a interacțiunii de schimb Mn-Mn. Există diferențe clare între curbele ZFC și FC la temperaturi mai mici de 50 K pentru $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ și 75 K pentru $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Acest comportament de tip sticlă de spin poate fi atribuit frustrărilor generate de competiția interacțiilor de dublu schimb, superschimb și a celor antiferomagnetice împreună cu anizotropia.

Probele nu saturează nici în câmpuri aplicate de 12 T – figura 5.2. Acest fapt poate fi explicat de absența ordinii feromagnetice la distanță datorită dimensiunilor de cristalite reduse [91]. Curbele $M(H)$ prezintă un histerezis clar la 5 K care se diminuează și aproape dispare la 55 K – figura 5.2.

Proba impurificată cu Ce prezintă o tranziție de ordinul II la T_C – figura 5.3. Același comportament a fost observat și pentru proba pură.

Devierea de la liniaritate a inversului susceptibilității magnetice din figura 5.4 sugerează o ordonare antiferomagnetică a momentelor de Ce și Mn în $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$. În domeniul de temperatură 400-500 K, inversul susceptibilității magnetice a compusului $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ urmează o lege de tip Curie-Weiss, având o temperatură Curie paramagnetică de 243 K și un moment magnetic efectiv de $6.1 \mu_B/\text{f.u.}$. Ținând cont de contribuția Ce ($2.54 \mu_B/\text{atom}$), s-a determinat un moment efectiv al atomilor de Mn de $4.25 \mu_B$, ceea ce indică prezența ionilor de tip Mn^{4+} și Mn^{3+} în $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

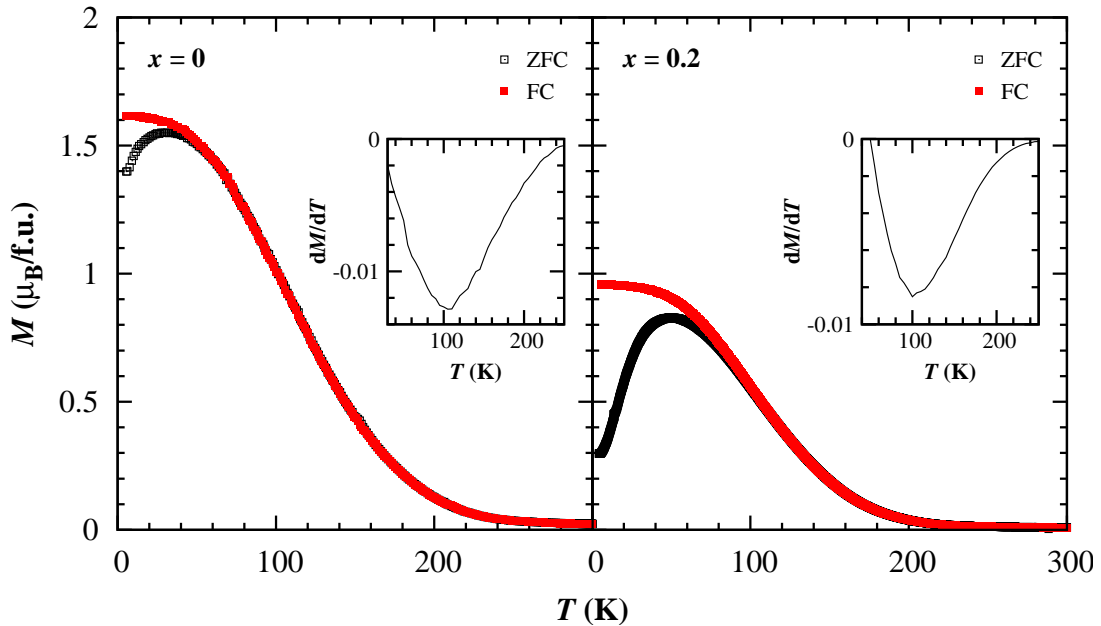


Figura 5.1: Curbele ZFC și FC măsurate într-un câmp magnetic de 0.2 T pentru $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (stânga) și $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (dreapta). Inserțiile reprezintă derivata magnetizării în funcție de temperatură.

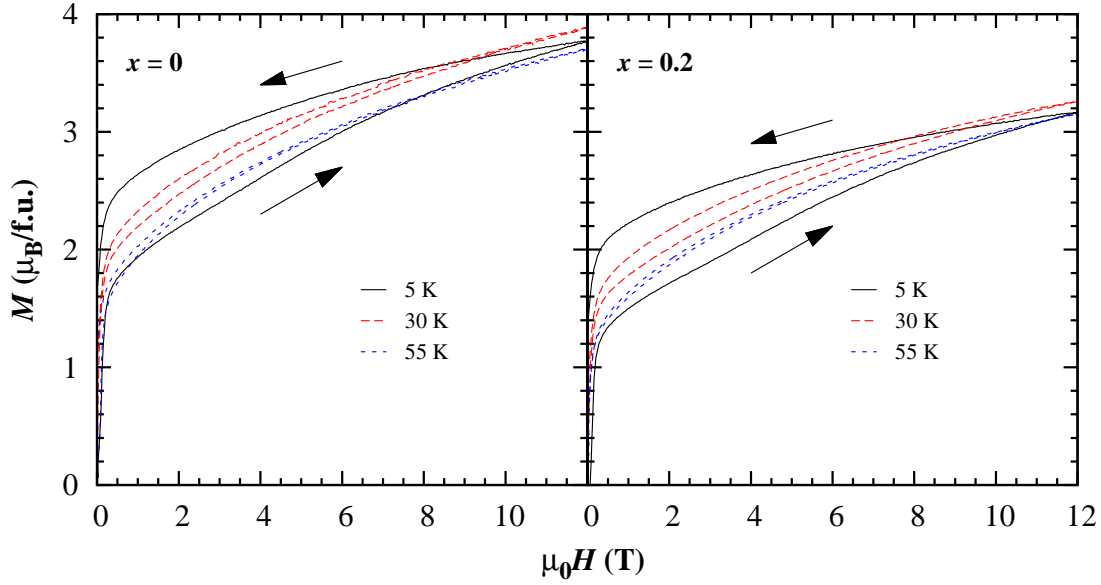


Figura 5.2: Curbele de magnetizare la diferite temperaturi măsurate în câmpuri aplicate de 12 T pentru $\text{La}_{1.4-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Pentru determinarea valenței Ce și Mn, s-au înregistrat spectrele XPS ale nivelelor adânci Ce $3d$ și Mn $3s$ din $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Din figura 5.5(a), putem vedea că ambii ioni, Ce^{3+} și Ce^{4+} , sunt prezenți, având o despicare spin-orbită de 18.3 eV. Spectrul nivelelor adânci Mn $3s$ – figura 5.5(b) – indică o despicare de 4.7 eV, ceea ce duce la o valență a Mn de 3.7+ care corespunde unui moment magnetic efectiv de $4.2 \mu_B$, în concordanță cu rezultatele obținute din măsurători magnetice.

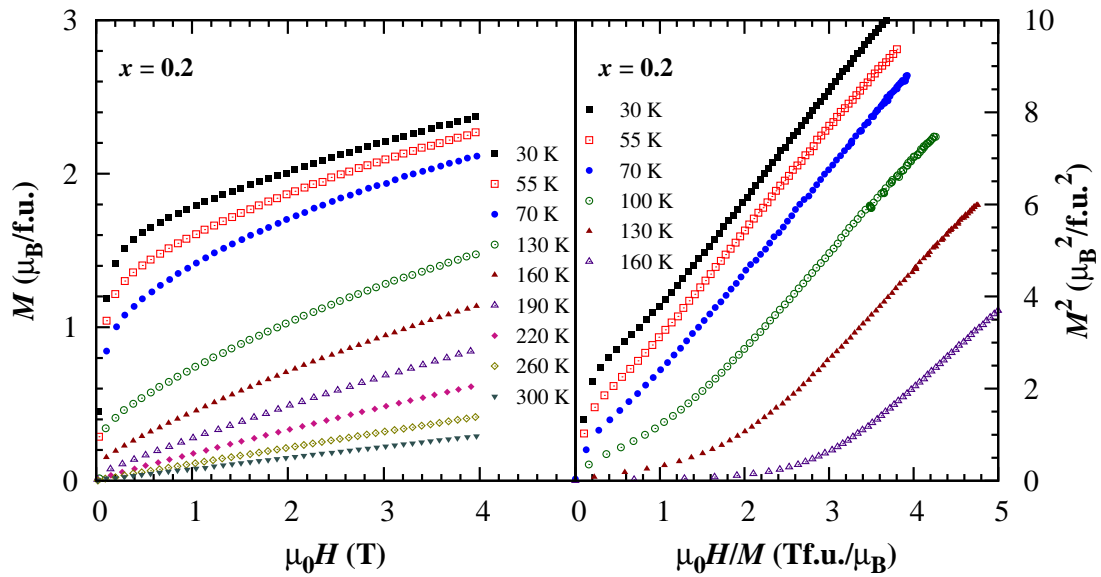


Figura 5.3: Izotermele de magnetizare măsurate în jurul temperaturii de tranziție în câmpuri magnetice aplicate de 4 T și curbele Arrott pentru $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

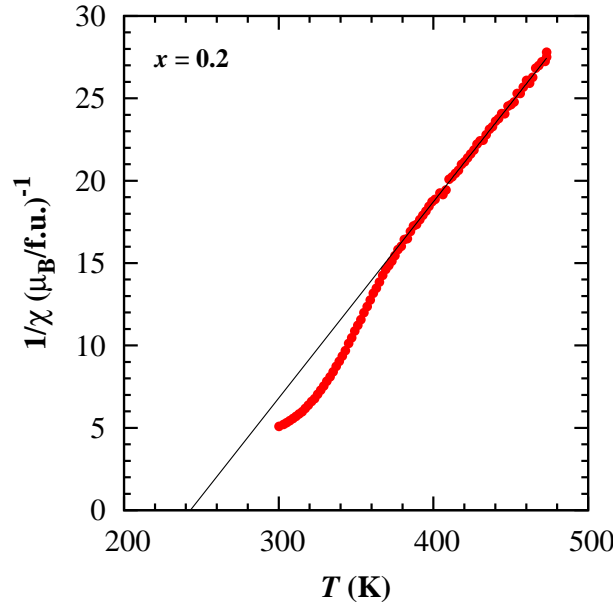


Figura 5.4: Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Valorile $|\Delta S_M|$ maxime s-au obținut la temperaturi apropiate de T_C , iar forma curbelor $\Delta S_M(T)$ este simetrică – caracteristică unei tranziții de ordinul II [92]. Valorile $|\Delta S_M|$ maxime sunt mici, însă variația entropiei magnetice are o valoare semnificativă într-un domeniu larg de temperaturi. Valorile $|\Delta S_M|$ obținute într-un câmp magnetic aplicat de 0-4 T scad de la 0.71 J/kgK ($x = 0$) la 0.56 J/kgK ($x = 0.2$). Valorile $RCP(S)$ scad de asemenea de la 102 J/kg pentru $x = 0$ la 77 J/kg pentru $x = 0.2$ într-un câmp magnetic aplicat de 0-4 T. Aceste valori sunt comparabile cu cele din literatură pentru $\text{La}_{1.4-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [85, 89–91].

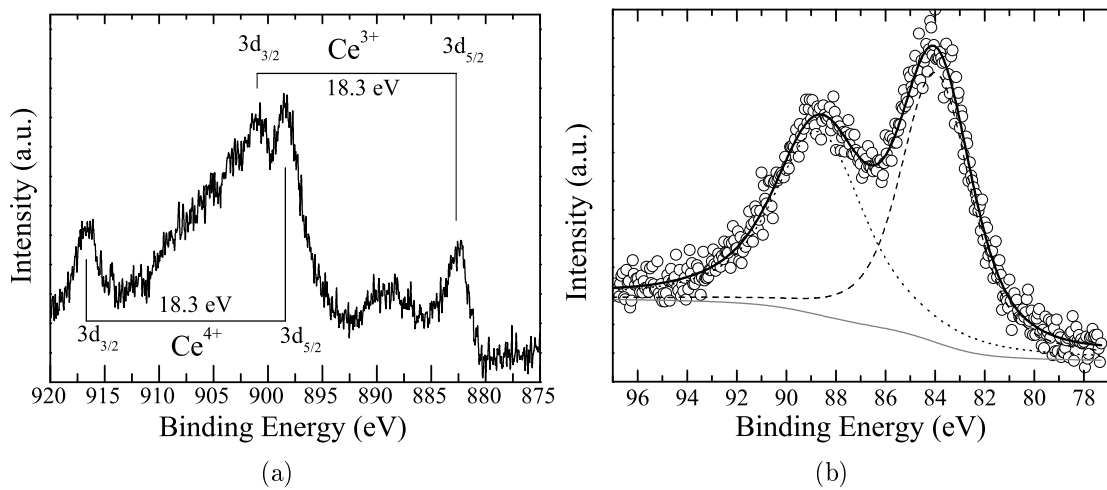


Figura 5.5: Spectrele XPS ale nivelelor adânci (a) Ce $3d$ și (b) Mn $3s$ din $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

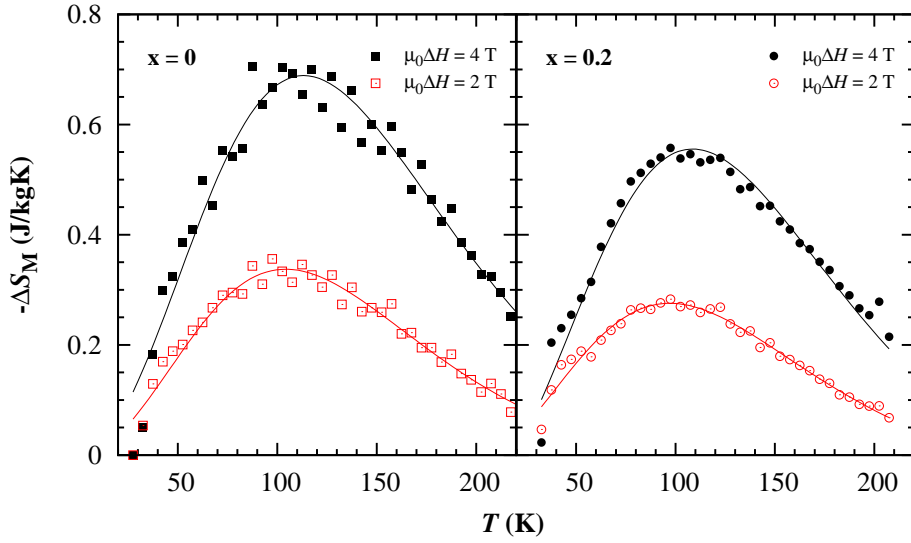


Figura 5.6: Variația entropiei magnetice pentru $\text{La}_{1.4-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ în câmpuri magnetice aplicate de 0-2 T, respectiv 0-4 T.

5.2 Efectele substituției parțiale a lantanului cu Pr, Nd, Sm și Gd asupra proprietăților magnetice ale compușilor de tip $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$

În ultimii ani s-a arătat că manganitele dublu stratificate de tip $R_{2-2x}A_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ etc. și $A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{or Ba}$) prezintă proprietăți fizice interesante, cum ar fi magnetorezistență colosală, efect magnetocaloric și posibilitatea de a avea două tipuri de ordonare magnetică [72–84, 93, 94]. Proprietățile fizice ale acestor materiale sunt sensibile la mici variații în compoziție sau structură [75]. În cele ce urmează, vom discuta efectele substituției parțiale a lantanului cu Pr, Nd, Sm și Gd asupra proprietăților magnetice și magnetocalorice ale compușilor de tip $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ sintetizați prin metoda sol-gel.

Acești compuși cristalizează într-o structură tetragonală de tip $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($I4/mmm$). Parametrii de rețea ai probelor impurificate sunt mai mici decât cei ai probei pure, datorită razelor ionice mai mici ale ionilor Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} și Gd^{3+} față de La^{3+} – tabelul

Tabelul 5.2: Parametrii de rețea, rapoartele c/a și dimensiunile de cristalite determinate din măsurători de difracție de raze X.

Sample	a (Å)	c (Å)	c/a	Dimensiunea cristalitelor (nm)
$\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	3.844	19.176	4.988	22
$\text{La}_{1.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	3.840	19.165	4.990	26.4
$\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	3.843	19.154	4.983	24.8
$\text{La}_{1.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	3.843	19.126	4.976	24.6
$\text{La}_{1.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	3.847	19.193	4.988	21.4

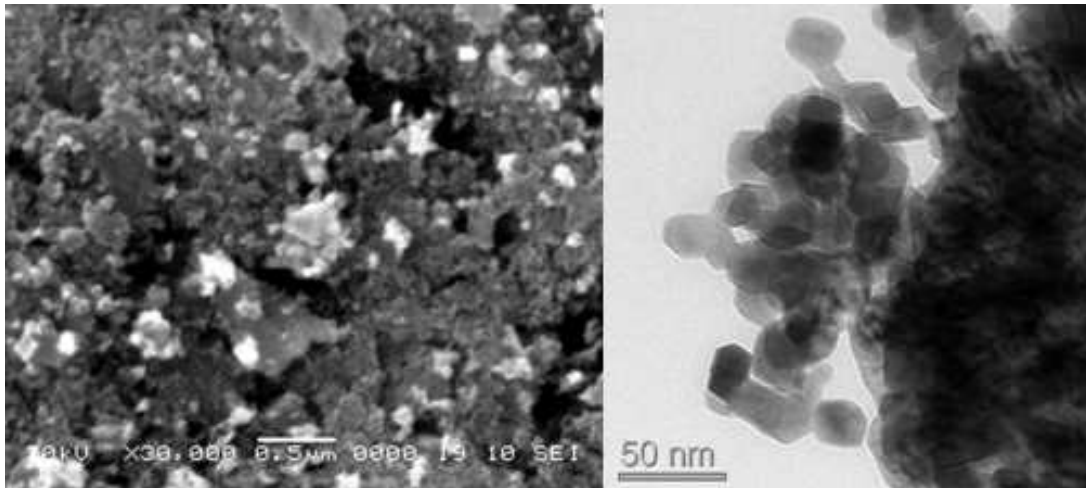


Figura 5.7: Imaginile SEM (stânga) și TEM (dreapta) obținute pentru $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

5.2. Valorile rapoartelor c/a sunt tipice pentru perovskitii de tip $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [73, 91, 95].

Analiza compozițională s-a realizat prin EDX, care a arătat că stoichiometria probelor este aproape identică cu cea nominală.

Analiza morfologică s-a realizat prin SEM și TEM. Figura 5.7 arată microstructura granulară a compușilor de tip $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$, a căror cristalite sunt mai mici de 30 nm și tind să se aglomereze. Imagini similare s-au obținut pentru toate probele, ceea ce arată că substituția parțială a lantanului nu are o influență puternică asupra morfologiei probelor. Analiza TEM arată că pulberile de $\text{La}_{1.2}R_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ cu $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$,

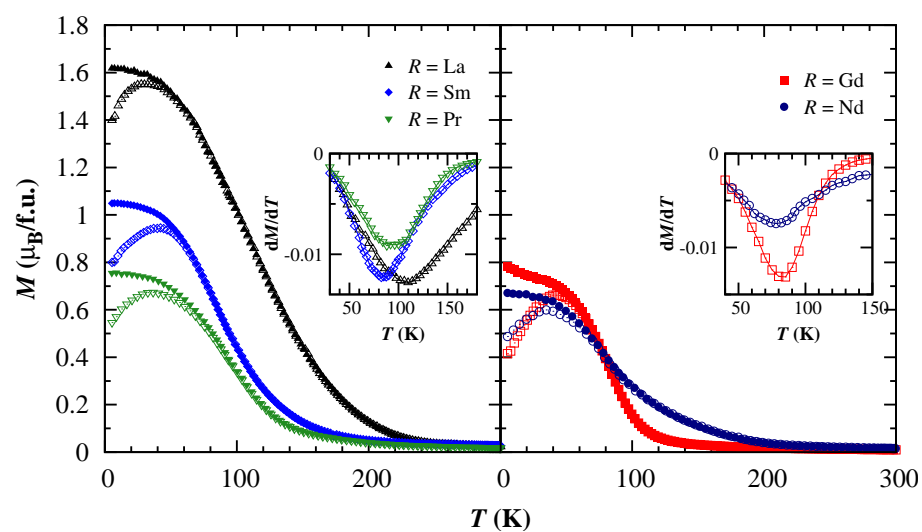


Figura 5.8: Curbele ZFC (simboluri goale) și FC (simboluri pline) măsurate într-un câmp aplicat de 0.2 T pentru $\text{La}_{1.2}R_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Inserțiile reprezintă derivata magnetizării în funcție de temperatură.

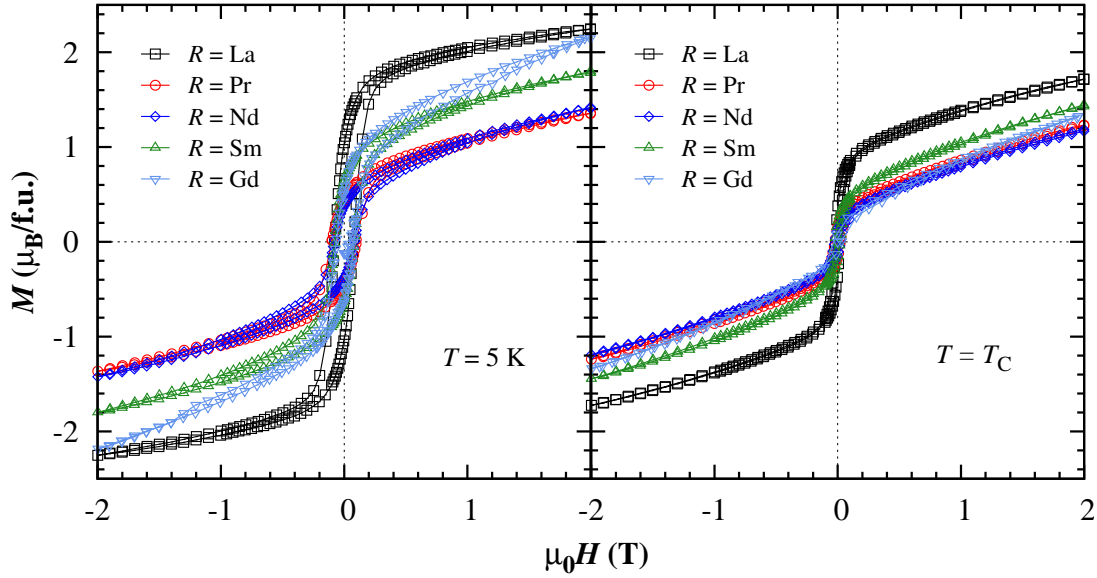


Figura 5.9: Curbele de histerzis magnetic măsurate la 5 K și la temperatura Curie pentru toate probele studiate.

Sm și Gd sunt formate din particule sferice cu mărimea între 20 și 30 nm, în acord cu dimensiunile de cristalite obținute din difracție de raze X. Analizele HRTEM și SAED confirmă cristalinitatea granulelor.

Curbele de magnetizare ZFC și FC – figura 5.8 – prezintă o despicare la temperaturi joase și o scădere în domeniul de temperatură 50-200 K. Această tranziție largă este tipică pentru manganitele dublu stratificate de tip $R_{2-2x}A_{1+2x}Mn_2O_7$, care apare datorită ordinii magnetice locale 2D la temperaturi mai mari decât temperatura de ordonare 3D [96, 97]. Acest fapt este confirmat și de observația că la temperatura camerei magnetizarea nu este zero ci are o valoare de aproximativ $0.02 \mu_B/\text{f.u.}$ într-un câmp aplicat de 0.2 T.

Temperaturile Curie ale probelor impurificate sunt mai mici decât cele ale probei pure datorită slăbirii interacțiunii de schimb Mn-Mn în urma substituțiilor. Diferențele dintre curbele ZFC și FC sugerează prezența unei stări de tip sticlă de spin la temperaturi joase.

Tabelul 5.3: Temperaturile Curie, temperaturile Curie paramagnetice și momentele magnetice efective pentru probele studiate.

Sample	T_C (K)	Θ_p (K)	μ_{eff} ($\mu_B/\text{f.u.}$)	μ_{eff}^R (μ_B/atom)	$\mu_{\text{eff}}^{\text{Mn}}$ (μ_B/atom)
$\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	109	246	5.94	0	4.20
$\text{La}_{1.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	92.5	234	6.29	3.58	4.30
$\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	78	231	6.04	3.62	4.11
$\text{La}_{1.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	85.5	248	5.99	0.85	4.23
$\text{La}_{1.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	81.5	197	7.31	7.94	4.52

Tabelul 5.4: Parametrii de fit pentru spectrele XPS Mn 3s, despicarea de schimb, ΔE_{ex} , valența Mn și momentul magnetic efectiv al atomilor de Mn.

Sample	Binding Energy (eV)		ΔE_{ex} (eV)	Mn valence	$\mu_{\text{eff}}^{\text{Mn}}$ (μ_{B} /atom)
	Component 1	Component 2			
$\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	83.62	88.35	4.73	3.66+	4.25
$\text{La}_{1.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	83.72	88.45	4.74	3.65+	4.26
$\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	83.96	88.68	4.72	3.67+	4.24
$\text{La}_{1.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	83.99	88.76	4.77	3.61+	4.30
$\text{La}_{1.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	84.11	88.74	4.63	3.79+	4.06

Acest comportament poate fi atribuit frustrărilor generate de competiția interacțiunilor de schimb aleatoare, împreună cu anizotropia [98, 99]. Acest fapt este confirmat și de prezența histerezisului magnetic observat la temperaturi joase – figura 5.9. Curbele $M(H)$ prezintă un histerezis magnetic clar la 5 K care se diminuează cu creșterea temperaturii și aproape dispare în apropierea temperaturii Curie

În domeniul de temperatură 400-500 K, susceptibilitatea magnetică a tuturor probelor investigate urmărește o lege de tip Curie-Weiss. Momentul magnetic efectiv al atomilor de Mn s-a calculat considerând contribuția ionilor R^{3+} (Pr, Nd, Sm and Gd) ca fiind $g\sqrt{J(J+1)}$. Valorile obținute pentru momentele efective ale atomilor de Mn indică prezența ionilor de tip Mn^{4+} și Mn^{3+} în acești compuși – tabelul 5.3.

Spectrul XPS al nivelelor adânci Mn 3s arată o despicare de schimb de aproximativ

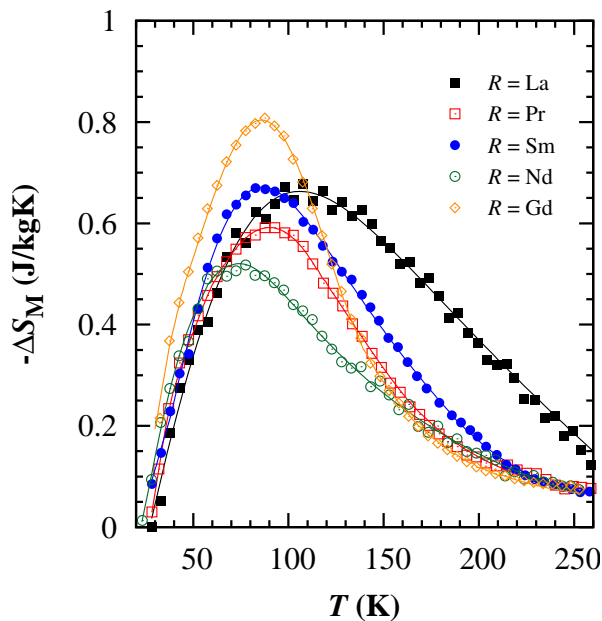


Figura 5.10: Dependența de temperatură a variației entropiei magnetice în $\mu_0\Delta H = 0-4$ T pentru toate probele studiate.

4.7 eV – tabelul 5.4. Valența Mn s-a calculat folosind relația (3.1). Rezultatele sunt în concordanță cu cele obținute din măsurători magnetice.

Variația entropiei magnetice, ΔS_M , are o valoare semnificativă într-un domeniu larg de temperaturi – figura 5.10 – având valorile maxime situate la temperaturi apropiate de T_C . Lărgirea curbelor $\Delta S_M(T)$ pentru $T > T_C$ poate fi explicată prin prezența ordinii magnetice locale 2D. Valorile $|\Delta S_M|(\text{max})$ mici pot fi atribuite faptului că probele nu ating saturația în câmpuri aplicate de 4 T. Valorile $RCP(S)$ obținute pentru acești compuși sunt comparabile cu rezultatele publicate în [91] pentru compușii de tip $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ preparați prin metoda sol-gel.

Tabelul 5.5: Parametrii magnetocalorici pentru toate probele studiate.

Sample	T_{max} (K)	$ \Delta S_M (\text{max})$ (J/kgK)	δT_{FWHM} (K)	$RCP(S)$ (J/kg)
$\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	107	0.66	154	102
$\text{La}_{1.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	90	0.59	111	66
$\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	74	0.52	114	59
$\text{La}_{1.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	86.5	0.67	115	77
$\text{La}_{1.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	85.9	0.8	93	74

Concluzii selectate

În această lucrare s-au studiat proprietățile structurale, magnetice și magnetocalorice ale compușilor intermetalici și oxizilor pe bază de pământuri rare și metale de tranziție 3d, mai precis, clasele de compuși intermetalici RM_2 și RM_{13} și manganitele dublu stratificate de tip $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Compușii feromagnetici de tip $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x$ au fost preparați cu succes. Momentele per atom de Fe la 5 K sunt independente de concentrația de Si ($2.05 \pm 0.09 \mu_B/\text{atom}$), indicând un grad înalt de localizare. Temperaturile Curie descresc liniar cu concentrația de Si, datorită unei hibridizări $s-d$ puternice. S-a arătat că tăria tranziției de ordinul I la T_C scade cu creșterea concentrației de Si. Compușii cu conținut redus de Si prezintă și o tranziție metamagnetică la temperaturi mai mari decât T_C . Pentru acești compuși s-au obținut parametrii magnetocalorici foarte buni (ΔS_M , RCP), ceea ce ne face să îi considerăm ca fiind promițători pentru aplicații în refrigerarea magnetică.

Compușii de tip $\text{HoFe}_{2-x}\text{Al}_x$ au fost studiați într-un domeniu de compoziție larg. Acești compuși sunt ordonați ferimagnetic, cei cubici având temperaturi Curie aproape de 300 K, pe când cei hexagonali au valori T_C relativ scăzute. Calculele de structură electronică au arătat că există un bun acord între teorie și experiment. Toate probele

prezintă valori RCP mari. Valorile $|\Delta S_M|$ scăzute ale compușilor $\text{HoFe}_{2-x}\text{Al}_x$ cubici face ca aceștia să aibă aplicații limitate în refrigerare magnetică. Totuși, valorile $|\Delta S_M|$ ridicate ale compușilor hexagonali îi face potriviți pentru aplicații în domeniul temperaturilor intermediare.

Comportarea magnetică a fierului în compușii ferimagnetici de tip $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ a fost studiată într-un domeniu de compoziție $x \leq 0.4$. Acești compuși prezintă un punct de compensare în curbele $M(T)$. Temperaturile Curie cresc, pe când punctele de compensare scad cu creșterea concentrației de Zr. Dependentele de temperatură ale magnetizărilor spontane indică o posibilă rotire a momentelor Er când concentrația de Zr crește. Momentele per atom de Fe la 5 K scad puternic cu concentrația de Zr, probabil datorită efectelor de umplere a benzii $3d$ a fierului sau o posibilă orientare înclinată a momentelor de Er, caz în care valorile momentelor per atom de Fe sunt supraestimate. Calculele de structură electronică au arătat că există un bun acord între teorie și experiment. Acești compuși prezintă valori $|\Delta S_M|$ scăzute și valori $RCP(\Delta S)$ ridicate datorită lărgimii mari a curbelor $\Delta S_M(T)$. Datorită valorilor $|\Delta S_M|$ scăzute, aceste materiale nu sunt potrivite pentru aplicații magnetocalorice la temperatura camerei.

Manganitele dublu stratificate de tip $\text{La}_{1.4-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ au fost preparate cu succes prin metoda sol-gel. Temperaturile Curie scad de la 109 K pentru $x = 0$ la 100 K pentru $x = 0.2$, datorită slăbirii interacțiunii de schimb Mn-Mn. Probele nu au saturat nici în câmpuri magnetice aplicate de 12 T, datorită absenței ordinii magnetice la distanță generată de marimea redusă a cristalitelor. Un moment magnetic efectiv de $4.25 \mu_B$ a fost determinat pentru atomii de Mn, sugerând prezența ionilor Mn^{4+} și Mn^{3+} , fapt ce a fost confirmat de măsurătorile XPS. Acești compuși prezintă o tranziție de ordinul II la T_C . S-a arătat că aceste materiale prezintă un efect magnetocaloric moderat, maximele curbelor $\Delta S_M(T)$ fiind situate la temperaturi apropiate de T_C .

Compușii de tip $\text{La}_{1.2}\text{R}_{0.2}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Gd) au fost sintetizați prin metoda sol-gel. S-a arătat că substituția parțială a La cu ioni de Pr, Nd, Sm și Gd determină o slăbire a interacțiunii de schimb. Toate cele 5 probe prezintă diferențe între curbele ZFC și FC la temperaturi joase, indicând prezența unei stări de tip sticlă de spin. Măsurătorile magnetice și spectrele XPS ale Mn $3s$ indică o valență de $3.65+$ a atomilor de Mn. De asemenea, s-a arătat că momentul magnetic efectiv al atomilor de Mn nu este afectat semnificativ de substituții. Aceste materiale prezintă un efect magnetocaloric moderat, valorile ΔS_M maxime fiind obținute pentru temperaturi apropiate de T_C .

Valorile $RCP(S)$ ridicate și curbele $\Delta S_M(T)$ largi, împreună cu absența histerezisului magnetic la temperaturi mai mari de 70 K indică posibilitatea utilizării acestor materiale în refrigerare magnetică.

Bibliografie selectată

- [1] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2003.
- [2] A. M. Tishin *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 316, no. 2, pp. 351 – 357, 2007.
- [3] K. H. J. Buschow *Rep. Prog. Phys.*, vol. 40, no. 10, p. 1179, 1977.
- [4] E. Burzo, A. Chelkowski, and R. Kirchmayr in *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (H. P. Wijn, ed.), vol. 9, pp. 172 – 202, Springer-Verlag, 1990.
- [5] J. H. Wernick, “Topologically close-packed structures,” in *Intermetallic Compounds* (J. H. Westbrook, ed.), pp. 197 – 216, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1967.
- [6] K. Momma and F. Izumi *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272 – 1276, 2011.
- [7] M. V. Nevitt, “Miscellaneous structures of fixed stoichiometry,” in *Intermetallic Compounds* (J. H. Westbrook, ed.), pp. 217 – 230, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1967.
- [8] E. C. Stoner *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 165, pp. 372 – 414, 1938.
- [9] C. J. Howard, B. J. Kennedy, and B. C. Chakoumakos *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 12, no. 4, p. 349, 2000.
- [10] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, J. L. García-Muñoz, and M. T. Fernández-Díaz *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 12, no. 7, p. 1361, 2000.
- [11] M. Johnsson and P. Lemmens, “Crystallography and chemistry of perovskites,” in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, 2007.
- [12] J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, and J. B. Torrance *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 4414 – 4425, 1992.
- [13] L. Vasylechko, L. Akselrud, W. Morgenroth, U. Bismayer, A. Matkovskii, and D. Savvitskii *J. Alloys Compd.*, vol. 297, no. 1 – 2, pp. 46 – 52, 2000.
- [14] C. J. Howard and B. J. Kennedy *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 11, no. 16, p. 3229, 1999.
- [15] T. Hashimoto, N. Tsuzuki, A. Kishi, K. Takagi, K. Tsuda, M. Tanaka, K. Oikawa, T. Kamiyama, K. Yoshida, H. Tagawa, and M. Dokiya *Solid State Ionics*, vol. 132, no. 3 – 4, pp. 181 – 188, 2000.
- [16] M. R. Levy, *Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials*. PhD thesis, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Department of

- Materials, 2005.
- [17] S. N. Ruddlesden and P. Popper *Acta Crystallographica*, vol. 11, no. 1, pp. 54–55, 1958.
- [18] J. Mitchell, J. Millburn, M. Medarde, S. Short, J. Jorgensen, and M. T. Fernández-Díaz *J. Solid State Chem.*, vol. 141, no. 2, pp. 599 – 603, 1998.
- [19] J. F. Mitchell, J. E. Millburn, M. Medarde, D. N. Argyriou, and J. D. Jorgensen *J. Appl. Phys.*, vol. 85, p. 4352, 1999.
- [20] H. Meskine, Z. S. Popović, and S. Satpathy *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 094402, 2002.
- [21] N. A. Benedek, A. T. Mulder, and C. J. Fennie *J. Solid State Chem.*, 2012.
- [22] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár *Adv. Phys.*, vol. 48, no. 2, pp. 167 – 293, 1999.
- [23] C. Zener *Phys. Rev.*, vol. 81, pp. 440 – 444, 1951.
- [24] S. Streule, *Neutron Diffraction Study of Cobaltite Systems*. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 2006.
- [25] H. A. Kramers *Physica*, vol. 1, no. 1 – 6, pp. 182 – 192, 1934.
- [26] P. W. Anderson *Phys. Rev.*, vol. 79, pp. 350 – 356, 1950.
- [27] P. W. Anderson *Phys. Rev.*, vol. 80, pp. 922 – 923, 1950.
- [28] J. B. Goodenough *Phys. Rev.*, vol. 100, pp. 564 – 573, 1955.
- [29] J. Kanamori *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 10, no. 2 – 3, pp. 87 – 98, 1959.
- [30] A. Brown and J. H. Westbrook, “Formation techniques,” in *Intermetallic Compounds* (J. H. Westbrook, ed.), pp. 303 – 339, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1967.
- [31] V. R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N. A. Ovechkina, E. Z. Kurmaev, N. I. Lobachevskaya, Y. M. Mukovskii, J. Mitchell, and D. L. Ederer *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 113102, 2002.
- [32] E. Beyreuther, S. Grafström, L. M. Eng, C. Thiele, and K. Dörr *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 155425, 2006.
- [33] J. Lyubina, O. Gutfleisch, M. D. Kuz'min, and M. Richter *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 18, pp. 2252 – 2258, 2008.
- [34] M. Ilyn, A. Tishin, F. Hu, J. Gao, J. Sun, and B. Shen *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290 – 291, Part 1, pp. 712 – 714, 2005.
- [35] F. Wang, G. jun Wang, F. xia Hu, A. Kurbakov, B. gen Shen, and Z. hua Cheng *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 15, no. 30, p. 5269, 2003.
- [36] S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 1276, 2002.

- [37] A. K. Pathak, P. Basnyat, I. Dubenko, S. Stadler, and N. Ali *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 6, pp. 692 – 697, 2010.
- [38] H. Zhang, Y. Long, Q. Cao, Y. Mudryk, M. Zou, K. G. Jr., and V. Pecharsky *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 13, pp. 1710 – 1714, 2010.
- [39] F. X. Hu, B. G. Shen, J. R. Sun, and Z. H. Cheng *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 3675, 2001.
- [40] F. X. Hu, M. Ilyn, A. M. Tishin, J. R. Sun, G. J. Wang, Y. F. Chen, F. Wang, Z. H. Cheng, and B. G. Shen *J. Appl. Phys.*, vol. 93, p. 5503, 2003.
- [41] T. Liu, Y. Chen, Y. Tang, S. Xiao, E. Zhang, and J. Wang *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1–2, pp. 672 – 675, 2009.
- [42] B. R. Hansen, L. T. Kuhn, C. Bahl, M. Lundberg, C. Ancona-Torres, and M. Katter *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 21, pp. 3447 – 3454, 2010.
- [43] M. Balli, M. Rosca, D. Fruchart, and D. Gignoux *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 2, pp. 123 – 125, 2009.
- [44] B. G. Shen, J. R. Sun, F. X. Hu, H. W. Zhang, and Z. H. Cheng *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 45, pp. 4545 – 4564, 2009.
- [45] J. Shen, Y.-X. Li, J. Zhang, B. Gao, F.-X. Hu, H.-W. Zhang, Y.-Z. Chen, C.-B. Rong, , and J.-R. Sun *J. Appl. Phys.*, vol. 103, p. 07B317, 2008.
- [46] H. Hamdeh, H. Al-Ghanem, W. Hikal, S. Taher, J. Ho, D. Anh, N. Thuy, N. Duc, and P. Thang *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 269, no. 3, pp. 404 – 409, 2004.
- [47] J. Shen, Q.-Y. Dong, Y.-X. Li, and J.-R. Sun *J. Alloys Compd.*, vol. 458, no. 1 – 2, pp. 115 – 118, 2008.
- [48] G.-J. Wang, F. Wang, N.-L. Di, B.-G. Shen, and Z.-H. Cheng *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 303, no. 1, pp. 84 – 91, 2006.
- [49] P. Mohn and E. P. Wohlfarth *J. Phys. F: Metal Phys.*, vol. 17, no. 12, p. 2421, 1987.
- [50] M.-K. Han and G. J. Miller *Inorg. Chem.*, vol. 47, pp. 515 – 528, 2008.
- [51] J. Shen, B. Gao, Q.-Y. Dong, Y.-X. Li, F.-X. Hu, J.-R. Sun, and B.-G. Shen *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 24, p. 245005, 2008.
- [52] L. Jia, J. R. Sun, F. W. Wang, T. Y. Zhao, H. W. Zhang, B. G. Shen, D. X. Li, S. Nimori, Y. Ren, and Q. S. Zeng *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 101904, 2008.
- [53] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, Dagula, K. Buschow, and F. de Boer *Physica B: Condens. Matter*, vol. 319, no. 1 – 4, pp. 174 – 192, 2002.
- [54] T. Zhang, Y. Chen, and Y. Tang *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, no. 18, p. 5778, 2007.

-
- [55] T. Hashimoto, K. Matsumoto, T. Kurihara, T. Numazawa, A. Tomokiyo, H. Yayama, T. Goto, S. Todo, and M. Sahashi *Adv. Cryog. Eng.*, vol. 32, p. 279, 1986.
- [56] M. Ilyn, A. Tishin, V. Pecharsky, A. Pecharsky, and K. Gschneidner Jr. *Cryogenic Engineering and International Cryogenic Materials Conference, July 16-20, Madison, Wisconsin*, 2001.
- [57] M. A. Laguna-Marco, J. Chaboy, and C. Piquer *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 125132, 2008.
- [58] E. Burzo *Solid State Commun.*, vol. 14, no. 12, pp. 1295 – 1298, 1974.
- [59] R. Grössinger, W. Steiner, and K. Krec *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 2, no. 1 – 3, pp. 196 – 202, 1976.
- [60] A. E. Dwight, C. W. Kimball, R. S. Preston, S. P. Taneja, and L. Weber *J. Less-Common Met.*, vol. 40, no. 3, pp. 285 – 291, 1975.
- [61] H. Oesterreicher *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 12, pp. 5137 – 5143, 1971.
- [62] H. Oesterreicher and R. Pitts *J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 12, pp. 5174 – 5179, 1972.
- [63] E. Burzo *Z. Angew. Phys.*, vol. 32, p. 127, 1971.
- [64] M. S. S. Brooks, L. Nordstrom, and B. Johansson *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 3, no. 14, p. 2357, 1991.
- [65] H. Maletta, G. Crecelius, and W. Zinn *Proc. Mössbauer Conference (Bendorf)*, 1974.
- [66] K. G. Sandeman *Scripta Mater.*, vol. 67, no. 6, pp. 566 – 571, 2012.
- [67] R. Tetean, E. Burzo, I. G. Deac, V. Pop, and D. Benea *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 316, no. 2, pp. e387 – e389, 2007.
- [68] G. E. Fish, J. J. Rhyne, S. G. Sankar, and W. E. Wallace *J. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 2003, 1979.
- [69] M. O. Bargouth and G. Will *J. Phys. Colloques*, vol. 32, pp. C1-675 – C1-676, 1971.
- [70] K. Ikeda and T. Nakamichi *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 39, no. 4, pp. 963 – 968, 1975.
- [71] S. A. Nikitin, E. V. Talalaeva, L. A. Chernikova, and A. S. Andreenko *J. Eksp. Teor. Phys.*, vol. 62, p. 2058, 1973.
- [72] T. G. Perring, G. Aeppli, Y. Moritomo, and Y. Tokura *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 3197 – 3200, 1997.
- [73] H. Asano, J. Hayakawa, and M. Matsui *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 5395 – 5403, 1997.
- [74] Y. Moritomo, Y. Maruyama, T. Akimoto, and A. Nakamura *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. R7057 – R7060, 1997.
- [75] N. H. Hur, J.-T. Kim, K. H. Yoo, Y. K. Park, J.-C. Park, E. O. Chi, and Y. U. Kwon *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 10740 – 10744, 1998.

- [76] T. Kimura and Y. Tokura *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 451 – 457, 2000.
- [77] I. D. Fawcett, E. Kim, M. Greenblatt, M. Croft, and L. A. Bendersky *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 6485 – 6495, 2000.
- [78] S. Chatterjee, P. H. Chou, C. F. Chang, I. P. Hong, and H. D. Yang *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 6106 – 6113, 2000.
- [79] C. D. Ling, J. E. Millburn, J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, J. Linton, and H. N. Bordallo *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 15096 – 15111, 2000.
- [80] A. I. Coldea, S. J. Blundell, C. A. Steer, J. F. Mitchell, and F. L. Pratt *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 277601, 2002.
- [81] G. Allodi, M. Bimbi, R. De Renzi, C. Baumann, M. Apostu, R. Suryanarayanan, and A. Revcolevschi *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 064420, 2008.
- [82] H. Asano, J. Hayakawa, and M. Matsui *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, pp. 3638 – 3641, 1996.
- [83] H. Asano, J. Hayakawa, and M. Matsui *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, pp. 2303 – 2306, 1997.
- [84] D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, P. G. Radaelli, H. N. Bordallo, D. E. Cox, M. Medarde, and J. D. Jorgensen *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 8695 – 8702, 1999.
- [85] T. J. Zhou, Z. Yu, W. Zhong, X. N. Xu, H. H. Zhang, and Y. W. Du *J. Appl. Phys.*, vol. 85, p. 7975, 1999.
- [86] A. Wang, G. Cao, Y. Liu, Y. Long, Y. Li, Z. Feng, and J. R. Jr. *J. Appl. Phys.*, vol. 97, pp. 103906 – 103909, 2005.
- [87] K. Cherif, S. Zemni, J. Dhahri, M. Oumezzine, M. Said, and H. Vincent *J. Alloys Compd.*, vol. 432, no. 1 – 2, pp. 30 – 33, 2007.
- [88] H. Zhu, H. Song, and Y. Zhang *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 3416 – 3419, 2002.
- [89] X. Zhao, W. Chen, Y. Zong, S. Diao, X. Yan, and M. Zhu *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1 – 2, pp. 61 – 65, 2009.
- [90] R. Tetean, C. Himcinschi, and E. Burzo *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 10, pp. 849 – 852, 2008.
- [91] E. Taşarkuyu, A. Coşkun, A. Irmak, S. Aktürk, G. Ünlü, Y. Samancıoğlu, A. Yücel, C. Sarıkürkçü, S. Aksoy, and M. Acet *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 9, pp. 3717 – 3722, 2011.
- [92] K. Zhou, Y. Zhuang, J. Li, J. Deng, and Q. Zhu *Solid State Commun.*, vol. 137, no. 5, pp. 275 – 277, 2006.
- [93] H. Asano, J. Hayakawa, and M. Matsui *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 1052 – 1056, 1998.

- [94] J. Q. Li, C. Q. Jin, and H. B. Zhao *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 020405, 2001.
- [95] R. Dudric, F. Goga, M. Neumann, S. Mican, and R. Tetean *J. Mater. Sci.*, vol. 47, pp. 3125 – 3130, 2012.
- [96] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura *Nature*, vol. 380, pp. 141 – 144, 1996.
- [97] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, and Y. Tokura *Science*, vol. 274, pp. 1698 – 1701, 1996.
- [98] A. Maignan, C. Martin, G. Van Tendeloo, M. Hervieu, and B. Raveau *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 15214 – 15219, 1999.
- [99] J. Dho, W. S. Kim, and N. H. Hur *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 024404, 2001.

Lista de lucrări

1. *Magnetocaloric effect in $La_{1.2}R_{0.2}Ca_{1.6}Mn_2O_7$ compounds*
R. Tetean, C. Himcinschi, A. Vlădescu, **S. Mican**
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 13 (3), 263 – 267 (2011);
2. *Magnetic properties and magnetocaloric effect in $La_{1.4-x}Ce_xCa_{1.6}Mn_2O_7$ perovskites synthesized by sol-gel method*
R. Dudric, F. Goga, M. Neumann, **S. Mican** and R. Tetean
Journal of Materials Science, 47, 3125 – 3130 (2011);
3. *Magnetic properties and magnetocaloric effect in $La_{0.7}Nd_{0.3}Fe_{13-x}Si_x$ compounds*
S. Mican and R. Tetean
Journal of Solid State Chemistry, 187, 238 – 243 (2012);
4. *The effect of Gd doping on electronic properties of NiMnSb compounds*
R. Grasin, C. Rusu, R. Dudric, **S. Mican**, M. Neumann and R. Tetean
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications, 6, 169 – 173 (2012);
5. *Electronic and magnetic properties of $NiMn_{1-x}Ho_xSb$ compounds*
R. Grasin, C. Rusu, A. Laslo, R. Dudric, **S. Mican**, M. Neumann and R. Tetean
Physica Status Solidi (b), 249 (9), 1779 – 1783 (2012);
6. *Magnetism and large magnetocaloric effect in $HoFe_{2-x}Al_x$*
S. Mican, D. Benea and R. Tetean
Journal of Alloys and Compounds, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.009>;

Lista contribuțiilor la conferințe

1. Joint European Magnetic Symposia (JEMS) 2010, 23-28 August 2010, Krakow, Poland
Magnetic properties and magnetocaloric effect in $La_{0.7}Nd_{0.3}Fe_{13-x}Si_x$ compounds
S. Mican and R. Tetean
2. 2nd EuroMagNET Summer School "Science in High Magnetic Fields", 5-11 September 2010, Ameland, Netherlands
Magnetic properties of $Tb_8Co_{16-x}M_x$ compounds where $M = Cu$ or Al
S. Mican, A. Bezerghceanu, C. Rusu, I. G. Deac and R. Tetean
3. The European Conference Physics on Magnetism 2011 (PM'11), 27 June - July 1, Poznan, Poland
Magnetic properties and electronic structure of $La_{1.2}Nd_{0.2}Ca_{1.6}Mn_2O_7$ and $La_{1.2}Sm_{0.2}Ca_{1.6}Mn_2O_7$ compounds
R. Dudric, **S. Mican**, C. Himcinschi and R. Tetean
4. The European Conference Physics on Magnetism 2011 (PM'11), 27 June - July 1, Poznan, Poland
Magnetic behaviour of iron in $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ compounds
S. Mican, D. Benea, O. Ginsca, I.G. Deac and R. Tetean
5. The European Conference Physics on Magnetism 2011 (PM'11), 27 June - July 1, Poznan, Poland
Magnetic properties and magnetocaloric effect of $HoCo_{3-x}Al_x$ compounds
A. Bezerghceanu, C. Rusu, R. Grasin, **S. Mican**, I.G. Deac and R. Tetean
6. The European Conference Physics on Magnetism 2011 (PM'11), 27 June - July 1, Poznan, Poland
Magnetotransport properties of $La_{0.55}Ca_{0.45}MnO_3/BaTiO_3$ composites
M. Kiss, A. Vladescu, I. Balasz, O. Florea, A. Tunyagi, **S. Mican**, R. Tetean and I.G. Deac
7. The European School on Magnetism – "Time-Dependent Phenomena in Magnetism", 22 August - 2 September 2011, Târgoviște, Romania
Structural and magnetic properties of $Ho_8Fe_{16-x}Al_x$ compounds
S. Mican and R. Tetean

8. Joint European Magnetic Symposia (JEMS) 2012, 9-14 September, Parma, Italy
Magnetism and large magnetocaloric effect in $\text{HoFe}_{2-x}\text{Al}_x$ compounds
S. Mican, D. Benea and R. Tetean

Mulțumiri

În primul rând, aș dori să mulțumesc pentru bursa doctorat acordată prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, cofinanțat de către Fondul Social European, prin proiectul POSDRU 88/1.5/S/60185 “Studii doctorale inovative într-o societate bazată pe cunoaștere”

Aș dori să mulțumesc conducătorului meu de doctorat, Prof. Dr. Romulus Tetean pentru îndrumarea și încurajările făcute în acești trei ani de studii doctorale. Numeroasele discuții și sugestii legate de datele experimentale împreună cu discuțiile și sugestiile legate de pregătirea articolelor științifice, a posterelor și prezentărilor s-au dovedit a fi de neprețuit. El m-a încurajat să fiu independent în procesul de cercetare și în redactarea articolelor științifice.

Pe această cale, îi adresez mulțumiri d-lui Conf. Dr. Iosif Deac pentru ajutorul prețios acordat în timpul măsurărilor și pentru discuțiile în domeniul magnetismului.

Aș dori să mulțumesc și d-lui Prof. Dr. Liviu Chioncel (Augsburg Center for Innovative Technologies, University of Augsburg, Germany), care m-a coordonat în cele 4 luni de stagiu în Germania. Îi mulțumesc pentru îndrumarea și încurajările făcute și pentru numeroasele discuții legate de calculele de structuri de benzi și magnetism.

Îi mulțumesc d-lui Dr. Eugen Dorolti pentru ajutorul acordat în timpul preparării probelor. Pe această cale, îi mulțumesc și d-nei Dr. Roxana Dudric pentru discuțiile prețioase legate de perovskiți și magnetism. Aș dori să adresez mulțumiri și d-nei Dr. Diana Benea pentru efectuarea calculelor de structuri de benzi.

În final, vreau să mulțumesc familiei mele pentru suportul financiar și moral și pentru încrederea continuă acordată în acești trei ani de doctorat.