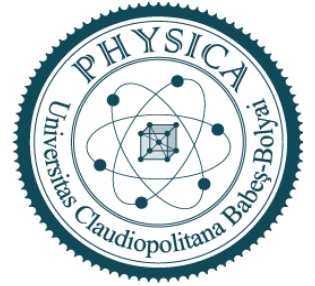




**FACULTATEA DE FIZICĂ A
UNIVERSITĂȚII BABES-BOLYAI**



ȘCOALA DOCTORALĂ DE FIZICĂ

**Proprietățile magnetice și magnetocalorice ale unor
manganite bulk și nanocristaline selectate**

Rezumatul Tezei de Doctorat

Doctorand,
Roman Atanasov

Conducător Științific,
Prof. Dr. Iosif G. Deac

Cluj-Napoca
-2024-

Cuprins

Mulțumiri

Rezumat vi

Capitolul 1: Introducere 1

1.1. Perovskite	2
1.1.1. Structura cristalină	2
1.1.2. Structura electronică	4
1.1.3. Distorsiunea Jahn – Teller	4
1.1.4. Proprietăți magnetice	5
1.1.4.1. Interacțiunea Coulomb	6
1.1.4.2. Schimb direct	6
1.1.4.3. Interacțiunea de super schimb	7
1.1.4.4. Interacțiunea de dublu schimb	8
1.1.4.5. Ordonarea orbitală și de sarcină	9
1.1.5. Magnetorezistența colosală	10
1.1.6. Comportament critic	12
1.1.6.1. Aproximarea câmpului mediu	12
1.1.6.2. Graficele Arrott	14
1.1.6.3. Metoda modificată a curbelor Arrott și Kouvel – Fisher	15
1.1.6.4. Comportament critic în modelele Ising, 3D Heisenberg, Tri-critical	16
1.2. Efectul magnetocaloric	18
1.2.1. Tipuri de EMC: efect magnetocaloric normal și invers	20
1.2.2. Metode de estimare a EMC	21
1.2.2.1. Metoda directă	21
1.2.2.2. Metoda indirectă	22
1.2.3. Concluzie	23
1.3. Motivație	25
1.3.1. Sistemele investigate:	
1.3.1.1. $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ substituit cu Eu, Ho sau Ca	25
1.3.1.2. $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ substituit cu Ca, Nd	26

Capitolul 2: Metode, tehnici și instrumente experimentale

2.1. Pregătirea probelor	27
2.1.1. Reacție în fază solidă.....	27
2.1.2. Metoda sol-gel.....	28
2.2. Metode de caracterizare.....	29
2.2.1. Difractometru cu raze X	29
2.2.2. Măsurători magnetice (Magnetometru cu probă vibrantă).....	30
2.2.3. Măsurători de rezistivitate. Dispozitiv de măsurare a rezistivității la temperaturi criogenice prin metoda celor patru puncte	32
2.2.4. Microscopie electronică de baleaj (SEM), microscopie electronică în transmisie (TEM) și microscopie optică.....	33
2.2.5. Iodometrie.....	34

Capitolul 3: Analiza structurală, proprietăți electrice și magnetice, magnetorezistență, efect magnetocaloric în $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk și nano-dimensionat substituit cu Eu, Ho

3.1. Introducere.....	37
3.2. Detalii experimentale	39
3.3. Rezultate și discuții.....	40
3.3.1. $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk și nano ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)	40
3.3.1.1. Caracterizarea structurală a $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk	40
3.3.1.2. Caracterizarea structurală a $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano	43
3.3.1.3. Proprietățile electrice ale $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk.....	46
3.3.1.4. Proprietățile magnetice ale compușilor $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk.....	48
3.3.1.5. Proprietățile magnetice ale compușilor $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano.....	49
3.3.1.6. Comportamentul magnetic critic al probelor $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk	51
3.3.1.7. Comportamentul magnetic critic al probelor $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano.....	54
3.3.1.8. Variația entropiei magnetice în compușii $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk	56
3.3.1.9. Variația entropiei magnetice în compușii $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano	58
3.3.1.10. Efectul magnetocaloric în $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk și nano	59
3.3.1.10. Concluzii preliminare	63
3.3.2. $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk și nano ($x = 0.03, 0.05, 0.1, 0.15$)	
3.3.2.1. Caracterizarea structurală a $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk	64
3.3.2.2. Caracterizarea structurală a $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano	67
3.3.2.3. Proprietățile electrice ale $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk	69
3.3.2.4. Proprietățile magnetice ale compușilor $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk	71
3.3.2.5. Proprietățile magnetice ale compușilor $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano	73
3.3.2.6. Comportamentul magnetic critic al probelor $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk.....	75

3.3.2.7	Comportamentul magnetic critic al probelor $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano	76
3.3.2.8	Variația entropiei magnetice în compuşii $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk	78
3.3.2.9	Variația entropiei magnetice în compuşii $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano	79
3.3.2.10	Efectul magnetocaloric în $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk și nano	81
3.3.2.11	Concluzii preliminare	84

Capitolul 4: Analiza structurală, proprietăți electrice și magnetice, magnetorezistență, efect magnetocaloric în $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk și nano-dimensionat substituit cu Ca

4.1	Introducere	86
4.2	Rezultate și discuții	86
4.2.1	Caracterizarea structurală a $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk ($x = 0.15, 0.2, 0.25$)	86
4.2.2	Caracterizarea structurală a $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano ($x = 0.15, 0.2, 0.25$)	89
4.2.3	Proprietățile electrice ale $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk	92
4.2.4	Proprietățile magnetice ale compuşilor $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk	93
4.2.5	Proprietățile magnetice ale compuşilor $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano	95
4.2.6	Comportamentul magnetic critic al probelor $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk	96
4.2.7	Comportamentul magnetic critic al probelor $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano	98
4.2.8	Variația entropiei magnetice în compuşii $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk	100
4.2.9	Variația entropiei magnetice în compuşii $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano	101
4.2.10	Efectul magnetocaloric în $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk și nano	102
4.2.11	Concluzii preliminare	105

Capitolul 5: Analiza structurală, proprietăți electrice și magnetice, magnetorezistență, efect magnetocaloric în $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ bulk și nano-dimensionat substituit cu Ca

5.1	Introducere	108
5.2	Detalii experimentale	109
5.3	Rezultate și discuții	110
5.3.1	Caracterizarea structurală a $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk ($x = 0.02 - 0.3$)	110
5.3.2	Caracterizarea structurală a $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano ($x = 0.02 - 0.3$)	112
5.3.3	Proprietățile electrice ale $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk	115
5.3.4	Proprietățile magnetice ale compuşilor $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk	117
5.3.5	Proprietățile magnetice ale compuşilor $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano	119
5.3.6	Comportamentul magnetic critic al probelor $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk	121
5.3.7	Comportamentul magnetic critic al probelor $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano	124
5.3.8	Variația entropiei magnetice în compuşii $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk	126
5.3.9	Variația entropiei magnetice în compuşii $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano	128
5.3.10	Efectul magnetocaloric în $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk și nano	130

5.3.11. Concluzii preliminare	133
-------------------------------------	-----

Capitolul 6: Analiza structurală, proprietăți electrice și magnetice, magnetorezistență, efect magnetocaloric în $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ bulk și nano-dimensionat substituit cu Nd

6.1. Introducere	136
------------------------	-----

6.2. Rezultate și discuții	136
----------------------------------	-----

6.2.1. Caracterizarea structurală a $Pr_{0.65-x}Nd_xSr_{0.35}MnO_3$ bulk ($x = 0.05 - 0.35$)	136
6.2.2. Caracterizarea structurală a a $Pr_{0.65-x}Nd_xSr_{0.35}MnO_3$ nano ($x = 0.05 - 0.35$)	139
6.2.3. Proprietățile electrice ale a $Pr_{0.65-x}Nd_xSr_{0.35}MnO_3$ bulk	141
6.2.4. Proprietățile magnetice ale compușilor a $Pr_{0.65-x}Nd_xSr_{0.35}MnO_3$ bulk	142
6.2.5. Proprietățile magnetice ale compușilor a $Pr_{0.65-x}Nd_xSr_{0.35}MnO_3$ nano	145
6.2.6. Comportamentul magnetic critic al probelor a $Pr_{0.65-x}Nd_xSr_{0.35}MnO_3$ bulk.....	145
6.2.7. Comportamentul magnetic critic al probelor a $Pr_{0.65-x}Nd_xSr_{0.35}MnO_3$ nano	147
6.2.8. Variația entropiei magnetice în compușii a $Pr_{0.65-x}Nd_xSr_{0.35}MnO_3$ bulk	149
6.2.9. Variația entropiei magnetice în compușii a $Pr_{0.65-x}Nd_xSr_{0.35}MnO_3$ nano	150
6.2.10. Efectul magnetocaloric în a $Pr_{0.65-x}Nd_xSr_{0.35}MnO_3$ bulk și nano.....	152
6.2.11. Concluzii preliminare	155

Capitolul 7: Concluzii și perspective viitoare	157
---	------------

Bibliografie	161
--------------------	-----

Lista de figuri.....	172
----------------------	-----

Lista de tabele.....	178
----------------------	-----

Lista de publicații.....	181
--------------------------	-----

Abstract

Structura de Perovskit este cea mai comună structură oxidică de metal de tranziție ternară. Aceasta are forma ABO_3 , unde situl A este ocupat de un ion de pământ rar sau de pământ alcalin, iar situl B este un metal de tranziție 3-d. În special, perovskitii pe bază de Mn prezintă o flexibilitate ridicată în ceea ce privește opțiunile de dopare și substituție și un răspuns puternic la stimuli externi precum câmpul magnetic, câmpul electric, presiunea, temperatura, radiație. Datorită corelațiilor puternice dintre gradul de libertate al rețelei, spinului și sarcinii, acestea prezintă rezultate spectaculoase, cum ar fi magnetorezistența colosală, efectul magnetocaloric gigantic, magnetostricțiunea anizotropă, magnetocapacitanța, coeficientul Seebeck ridicat, tranzițiile de stare de spin etc. Efectul magnetocaloric (EMC), în special, a atras multă atenție în ultimele două decenii, datorită utilizării sale în dispozitive de răcire. Perovskitii pe bază de Mn prezintă valori ridicate ale EMC și reprezintă o alternativă mai ieftină și „ecologică” la materialele de răcire tradiționale. În plus, acești compuși pot fi, de asemenea, produși sub formă nanocristalină și de film subțire, extinzându-și în continuare proprietățile și implementarea.

În această teză, investigăm evoluția structurală, proprietățile magnetice și electrice cu o serie de substituții în mai multe manganite, cu accent special pe valorile efectului magnetocaloric și magnetorezistenței. Ne-am axat în principal pe investigarea și realizarea efectului magnetocaloric și a magnetorezistenței colosale la temperaturi Curie apropiate de temperatura camerei și pe investigarea proprietăților care ar putea fi subiectul unor viitoare cercetări. Sistemele în cauză sunt: $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ substituit cu Eu^{3+} (0.05-0.4), Ho^{3+} (0.03-0.15), Ca^{2+} (0.15-0.25); $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ substituit cu Ca^{2+} (0.02-0.3), Nd^{3+} (0.05-0.35). Toate sistemele au fost investigate sub formă bulk și nanocristalină, iar rezultatele au fost studiate comparativ. Se propun posibilele origini ale unora dintre proprietăți și se discută perspective viitoare.

Cuvinte cheie: *manganite, perovskiti bulk; magnetorezistență colosală; perovskiti nano; cristalografie; comportament magnetic; tranziție de fază; comportament critic; efect magnetocaloric*

Rezumat

La un anumit moment, înțelegerea pe care o are omenirea despre problemele de mediu ajunge din urmă dorința lor avidă și orbească pentru confort rapid. În urma acestui lucru, un om contemplă singur în tăcere și își dă seama că sunt necesare metode mai eficiente și mai puțin dăunătoare pentru producerea energiei. Acestea ar trebui să includă: motoare mai bune care se bazează mai puțin pe combustibili fosili, industrie care produce mai puține gaze dăunătoare și deșeuri care nu poluează mediul înconjurător.

Unele dintre soluțiile propuse sau, cel puțin, remediile temporare, sunt energia solară, eoliană și, subestimată foarte mult, energia nucleară. Unul dintre domeniile de cercetare cu impact ecologic este studiul proprietăților magnetice ale materialelor. Printre acestea, oxizii de metal de tranziție prezintă o varietate de proprietăți cu o cuplare puternică între proprietățile electrice, termice și magnetice. Acești compuși au revelat proprietăți specifice care sunt deja investigate mai meticulos. Magnetorezistența colosală (CMR) este cercetată pentru a îmbunătăți dispozitivele electrice, iar efectul magnetocaloric ridicat (EMC) poate fi implementat pentru răcirea în criogenie și în multe alte dispozitive [4-7].

În această lucrare, vom prezenta o investigație a proprietăților magnetice și electrice ale oxizilor de tip Perovskit pe bază de Mn^{2+} , concentrându-ne pe magnetorezistența colosală și efectul magnetocaloric. Primul capitol este structurat după cum urmează: inițial, vom prezenta o scurtă prezentare generală a structurii perovskiti și a proprietăților sale, în al doilea rând, vom discuta fenomene specifice precum ordonarea încărcăturii, ordonarea orbitalilor, separarea fazelor, mecanismele de schimb relevante, teoria câmpului mediu și o scurtă prezentare generală a altor modele de comportament critic, iar în final, vom prezenta magnetorezistența colosală și, mai în profunzime, efectul magnetocaloric și metodele lor de măsurare.

Capitolul 1 îl va introduce pe cititor în aspectele teoretice ale cercetării, incluzând structura perovskitilor, varietatea construcției electronice, orbitale și moleculare și posibilul lor efect asupra proprietăților fizice. Se va prezenta o scurtă explicație a comportamentului critic al manganitelor, precum și considerații teoretice privind magnetorezistența colosală și efectul magnetocaloric.

Capitolul 2 va prezenta metodele tehnice utilizate pentru a obține compușii studiați, inclusiv reacția în fază solidă și metoda sol-gel. În plus, vom prezenta metodele și instrumentația utilizate pentru caracterizarea structurală a probelor și investigarea proprietăților lor electrice și magnetice.

Capitolul 3 va prezenta rezultatele noastre din investigarea $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ substituit cu Eu^{3+} (0.05-0.4), Ho^{3+} (0.03-0.15) sub formă de bulk și nanocristalină, cu accent special pe studiul rezistivității și al efectului magnetocaloric.

Capitolul 4 va prezenta rezultatele noastre din investigarea $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ substituit cu Ca^{2+} (0.15-0.25) sub formă bulk și nanocristalină, cu accent special pe studiul rezistivității și al efectului magnetocaloric.

Capitolul 5 prezintă rezultatele investigației noastre asupra $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ substituit cu Ca^{2+} (0.02-0.3) sub formă de bulk și nanocristalină. Ca și în capitolele 3 și 4, accentul se va pune pe proprietățile electrice și magnetocalorice.

Capitolul 6 prezintă rezultatele investigației noastre asupra $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ substituit cu Nd^{3+} (0.05-0.35), sub formă bulk și nanocristalină. Ca și în capitolul 4, accentul se va pune pe proprietățile electrice și magnetocalorice.

Capitolul 7 va concluziona principalele rezultate ale cercetării noastre și va propune, pe baza rezultatelor obținute în această lucrare, mai multe direcții ce ar putea face subiectul unor viitoare studii.

1. Introducere

ABX_3 este o structură perovskită în care situl (poziția cristalografică) A și situl B formează fiecare structuri cubice, iar X formează un octaedru cu situl B ca centru. Cel mai frecvent, elementele de pământ rar ocupă pozițiile A, dar elementele alcaline de dimensiuni similare își pot lua locul sau le pot înlocui atunci când este necesară doparea. Opțiunile nu se opresc aici, deoarece chiar și moleculele organice pot sta în aceste poziții cristalografice, de exemplu, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ este utilizat în cercetarea celulelor solare [15]. Ioni de metale de tranziție 3-d mai mici ocupă siturile B; situl X poate găzdui ioni I^- sau Cl^- , dar O^{2-} este de departe cel mai abundent și convenabil.

Unul dintre principalele motive pentru interesul științific față de oxizii de mangan se datorează descoperirii efectului de magnetorezistență colosală (CMR) [5,7]. O competiție între efectul Jahn–Teller și dublul schimb, magnetorezistența este definită ca procentul de schimbare a rezistivității la aplicarea unui câmp magnetic. Multe manganite au prezentat variație a valorii rezistivității la aplicarea unui câmp magnetic extern, de un ordin de marime.

Efectul magnetocaloric (EMC) este schimbarea temperaturii adiabate (ΔT_{ad}) datorită unei schimbări a magnetizării materialului. În cercurile științifice, efectul magnetocaloric este definit ca variația entropiei magnetice izoterme (ΔS_m) și nu prin variația temperaturii adiabate [27]. Această proprietate intrinsecă este prezentată de toate materialele feromagnetice. În procesul EMC, proba demagnetizată este plasată într-un câmp magnetic $\mu_0 H$. Ca rezultat, spinii orientați aleatoriu se aliniază pe direcția câmpului aplicat. Energia necesară pentru a „întoarce” spinii și a îi menține aliniați afectează și rețeaua, crescând vibrațiile. Următorul pas în refrigerarea magnetică este eliminarea excesului de căldură. Acest lucru se face prin contact cu un radiator, care readuce sistemul la temperatura inițială T . Pe măsură ce câmpul extern este îndepărtat, spinii electronilor se întorc la orientarea aleatorie, crescând entropia spinului. Desigur, pentru a compensa și a găsi un echilibru, entropia rețelei scade, scăzând astfel temperatura totală $T - \Delta T$.

Valoarea EMC este puternic afectată de ordinea tranziției de fază. O combinație atentă a tranzițiilor de ordinul întâi și de ordin doi poate crește EMC și ajuta la refrigerare [68, 27]. Structura, dezordinea, nivelul de dopare, vacanțele, tipul de schimb, toate joacă un rol crucial în magnitudinea EMC. În plus, efectul, este influențat de comportamentul critic al sistemului. Teoria

câmpului mediu (TCM) sau aproximația câmpului mediu estimează destul de bine comportamentul, dar nu este întotdeauna aplicabilă. Modelul Heisenberg 3D și modelul de câmp mediu tricritic descriu sistemele la diferite dimensiuni și domenii. Majoritatea compușilor sunt bine descriși de unul dintre aceste modele.

Cercetarea pentru valori ridicate ale efectului magnetocaloric nu se limitează la intervalul de temperatură în jurul temperaturii camerei. Săriile paramagnetice utilizate în sistemele moderne de răcire de ultimă generație (refrigeratoare cu demagnetizare adiabatică) prezintă EMC mare la temperaturi de sub 1 K. Prin urmare, investigarea EMC la temperatură scăzută în materiale precum manganitele poate atrage mult interes.

Pentru a rezuma, prezentăm câteva dintre cele mai importante proprietăți ale manganitelor pentru utilizare în refrigerare și alte aplicații: sunt relativ ieftine de produs și sunt chimic stabile; prezintă o varietate remarcabil de largă de proprietăți utile, inclusiv putere mare termoelectrică, magnetorezistență colosală și efect magnetocaloric gigantic; maximul EMC apare la temperatura Curie, T_c , care poate fi reglată prin doparea cu goluri pentru a fi în intervalul de temperatură de 10 K – 400 K; tranzițiile de fază structurale, feromagnetice și anti-feromagnetice îmbunătățesc variația entropiei magnetice, ΔS_m , și produc EMC normal și invers.

2. Metode, tehnici și instrumente experimentale

Acest capitol se concentrează pe tehnicile experimentale utilizate pentru a produce și caracteriza perovskitiile pe bază de Mn. Sunt prezentate metodele generale și particulare utilizate în aceste experimente. Se discută detaliile metodelor de preparare a probelor cât și a metodelor de investigație: VSM, XRD, sistemul de măsurare a rezistivității prin metoda celor patru puncte, microscopie electronică (TEM, SEM) și iodometrie.

2.1 Pregătirea probelor

Există mai multe metode pentru prepararea probelor sub formă bulk și nanocristalină. În această lucrare, au fost utilizate metodele reacției în fază solidă (bulk) și sol-gel (nano) datorită simplității, disponibilității și rezultatelor excelente [106]. Pentru probe bune sunt necesari precursori de înaltă puritate, iar aceștia au fost obținuți prin intermediul Alfa Aesar (acum Thermo Scientific Chemicals).

2.1.1 Metoda reacției în fază solidă

Există un motiv pentru care lucrurile clasice devin „clasice”. Este pentru că funcționează indiferent de circumstanțele schimbătoare. Ca atare, reacția în fază solidă se potrivește cu această descriere. Aceasta implică amestecarea manuală a pulberilor precursorare, presarea lor în pastile, calcinarea și, în final, sinterizarea lor într-o formă finală. Precursorii deshidratați sunt măsuțați cu precizie și apoi plasați într-un mojar și măcinați cu un pistil timp de cel puțin 3 ore. Apoi, amestecul, încă sub formă de pulbere, este plasat într-un cuptor la 1100 °C timp de 24 de ore pentru calcinare. Acest lucru realizează conversia carbonatilor în oxizi, îndepărtarea elementelor nedorite

precum CO₂ și inițiază reacția. După aceea, pulberea este presată într-o pastilă de 10 mm în diametru sub o presiune de 3 tone. În cele din urmă, paleta este sinterizată la 1350 °C timp de 30 de ore. Temperatura de sinterizare este aleasă în funcție de diagramele de fază ale substanțelor. Trebuie să fie sub punctul de topire, dar suficient de mare pentru a promova difuzia.

2.1.2 Metoda sol-gel

Metoda sol-gel aparține clasei metodelor chimice umede.

În experimentele noastre, au fost aleși nitrații precursorilor metalici. Prima etapă a procesului implică dizolvarea nitraților (cântăriți precis) în apă pură ($R=18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ la 25 °C) la o temperatură 60 °C timp de o oră, amestecând constant. Apoi, se adaugă 10 g de sucroză la amestec. O astfel de amestecare permite ionilor pozitivi să se lege de centrele OH⁻ ale lanțului de sucroză. După amestecare (încă 45 de minute), se adaugă 2 g de pectină. Soluția este amestecată în continuare timp de 20 de minute. În a doua etapă, soluția este uscată într-o baie de nisip la 100 °C timp de 24 de ore sau până când este vizibil uscată, ceea ce poate dura până la 3 zile. În cele din urmă, xerogelul este ars într-un cuptor cu flux mare de oxigen la o temperatură de 1000 °C timp de 2 ore.

2.2 Metode de caracterizare

2.2.1 Difractometru cu raze X

Printre mulțimea de tehnici și echipamente de caracterizare, difracția de raze X (XRD) este esențială oricărei investigații în fază solidă.

Corpurile solide cristaline pot fi considerate ca o aranjare periodică a ionilor sau atomilor spațiați uniform. Dacă distanța interplanară este d și raza X incidentă are lungimea de undă la scara acestei distanțe d , atunci are loc difracția constructivă conform legii lui Bragg [109, 113].

Figura de difracție poate fi analizat pentru a determina compoziția compusului, puritatea, dimensiunea celulei și dimensiunile rețelei. Am implementat utilizarea metodei Williamson-Hall pentru determinarea dimensiunii cristalitelor. În plus, am folosit metoda rafinării Rietveld, din pachetul Fullprof Suite, pentru a determina dimensiunea și structura rețelei cristaline.

2.2.2 Măsurători magnetice (Magnetometru cu probă Vibrantă)

Măsurătorile magnetice au fost efectuate folosind un magnetometru cu probă vibrantă (VSM) - CFM- 12 T magnet criogen-free (Cryogenic Ltd.). Magnetizarea $M(T, H)$ a fost înregistrată în câmpuri externe variabile în intervalul de temperatură 4 – 400 K. Sistemul are capacitatea de a atinge intervale de temperatură de 1 – 600 K. Bobina supraconductoare este capabilă să producă o densitate de flux magnetic de până la 12 T. Pentru măsurătorile zero field cooled – field cooled (ZFCFC), s-a folosit un câmp de 0,05 T, în timp ce calcularea magnetizării izoterme a necesitat câmpuri de până la 4 T.

2.2.3 Măsurători de rezistivitate. Dispozitiv de măsurare a rezistivității în patru puncte, la temperaturi criogenice

Acest echipament constă dintr-un criostat, o tijă de măsurare, un cip pentru metoda celor patru puncte și un computer pentru control și achiziție de date [109].

Criostatul este un dispozitiv folosit pentru a menține temperatura scăzută a probei. Am folosit un sistem de magnet criogen-free CFM- 7 T (Cryogenic Ltd.) care funcționează în intervalul de temperatură de la 5 K la 300 K și câmpuri magnetice de până la 7 T. Sistemul criogen-free folosește un răcitor cu tub pulsator pentru a obține temperaturi de 4 K și lichefierea heliului în spațiul magnetului și probei.

Cheia acestui dispozitiv este cipul de măsurare prin metoda celor patru puncte. Avantajul configurației cu patru terminale se înțelege, cel mai bine, în comparație cu dezavantajele configurației cu doar două terminale. În cazul cu două terminale, atunci când se trimite curent prin cele două fire și se măsoară rezistența probei, rezistența rezultată va include valorile rezistenței inerente a firelor. Pentru valori mari ale rezistenței probei, aceasta poate fi o metodă de măsurare suficientă, dar pentru valori mici, un sistem cu patru puncte mai sensibil este o implementare mai bună, deoarece elimină rezistența firului. Calcularea rezistenței se face folosind celebra lege a lui Ohm.

2.2.4 Microscopie electronică de baleaj (SEM), microscopie electronica în transmisie (TEM) și microscopie optică

Imagistica probelor a fost posibilă prin microscopie electronică de baleaj și transmisie (SEM și TEM), precum și la un microscop optic. Microscopia electronică în transmisie este un alt instrument folosit pentru caracterizarea probelor. Pentru acest studiu, TEM a fost aplicat pe compușii nanocristalini.

Dacă se doresc doar cunoștințe despre suprafața probei, microscopia optică sau, de asemenea, poate face treaba. Aceste dimensiuni au fost apoi comparate cu aproximările Rietveld și Wiliampson-Hall pentru toate probele bulk.

2.2.5 Iodometrie

Proprietățile magnetice și electrice ale oxizilor de mangan depind de relația Mn^{3+} -O-Mn⁴⁺. Desigur, dacă unii dintre atomii de oxigen sunt îndepărtați, proprietățile magnetice pot suferi; raportul Mn^{+3}/Mn^{+4} se schimbă prin scăderea numărului de ioni Mn^{+4} . Pe de altă parte, este posibil să existe și un exces de oxigen. Acest lucru va provoca schimbarea raportului Mn^{+3}/Mn^{+4} prin creșterea numărului de ioni Mn^{+4} [118, 119].

Iodometria este un proces de titrare chimică care estimează cantitatea de Mn^{+3} față de Mn^{+4} prin dizolvarea probei în acid, apoi forțând ionii negativi de acid să reacționeze cu ionii de iod, care sunt, în final, titrați folosind tiosulfat de sodiu. Raportul obținut, ne ajută apoi, pentru a calcula cantitatea de ioni Mn^{+} din prima reacție, folosind ecuații chimice echilibrate.

Capitolul 3: Analiza structurală, proprietăți electrice și magnetice, magnetorezistență, efect magnetocaloric în $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ bulk și nano-dimensionat substituit cu Eu și Ho

3.1 Introducere

Perovskiții cu formula $RE_{1-x}AE_x(Mn^{3+}/Mn^{4+})O_3$ prezintă o mulțime de proprietăți interesante bazate pe gradele puternice de libertate ale spinului, sarcinii, orbitalului și rețelei. Manganitele, care posedă valori decente ale variației entropiei magnetice [44, 93, 96, 100], sunt înaintea competiției datorită capacității de a fi manipulate pentru temperaturi de tranziție dorite prin modificarea structurii rețelei. În această lucrare, am investigat o serie de compuși. Ca sistem părinte, pentru acest capitol, am s-a ales $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ bulk care prezintă o tranziție PM/FM la $T_C = 336$ K, (340 K pentru $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$) [102,121,122]. Din lucrări anterioare, se știe că compușii pe bază de La există în starea FMM (metal feromagnetic) sub temperatura de tranziție T_C , în timp ce compușii pe bază de Eu^{3+} prezintă comportament FMI (izolator ferimagnetic). Pe de altă parte, manganitele pe bază de Ho^{3+} prezintă o diagramă de fază mai complexă, în mare parte AFM-feroelectrică, cu $T_N = 72$ K. Compusul părinte $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ sub formă nano prezintă o temperatură Curie deplasată, care este atribuită dimensiunii cristalitelor și defectelor de suprafață unde legăturile rupte și înclinarea spinurilor duc la un grad de corelare mai scăzut [127, 128]. Se așteaptă ca adăugarea de ioni de dimensiuni mai mici la situl A să reducă și mai mult temperatura Curie.

Rezultate și discuții

3.3.1 $La_{(0.7-x)}Eu_xBa_{0.3}MnO_3$ bulk și nano ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)

3.3.1.1 Caracterizarea structurală a $La_{(0.7-x)}Eu_xBa_{0.3}MnO_3$ bulk

Sistemele bulk rămân în grupul spațial R-3c, cu simetrie romboedrală. Adăugarea de Europiu modifică unghiul $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$, crescând lățimea de bandă. Rezultatele rafinării

Rietveld arată că atât dimensiunea rețelei a (Å), cât și volumul celulei V (Å³) scad odată cu adăugarea de Eu^{3+} . Acest lucru se datorează în primul rând razei ionice mai mici a ionilor Eu^{3+} (1.12 Å) comparativ cu raza La^{3+} (1.216 Å) [130]. Ionii Eu^{3+} mai mici introduc, de asemenea, dezordine și conduc la scurtarea lungimilor legăturilor Mn-O. Pentru probele bulk, dimensiunea cristalitelor crește odată cu creșterea substituției, variind între 3 - 10 μm.

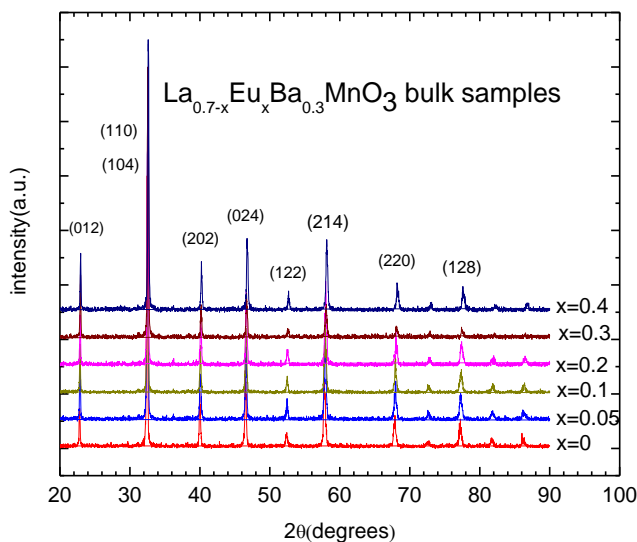


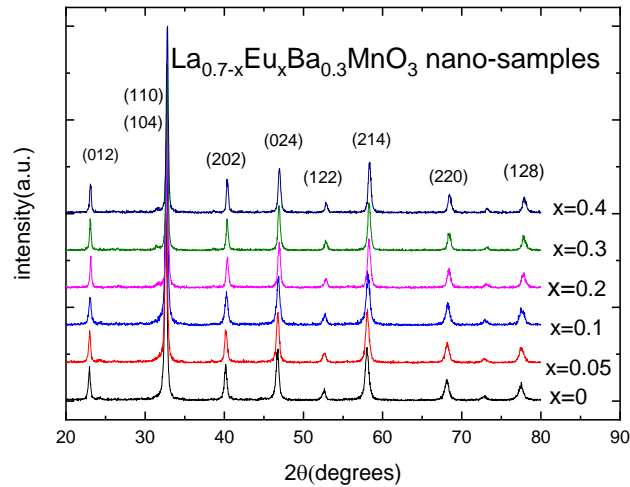
Figura 3.1. Difractogramele pentru probele bulk $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ [131]

Investigația conținutului de oxigen prin iodometrie a arătat un deficit de oxigen în probele bulk. Toți compușii $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ de tip bulk au prezentat un deficit de oxigen în intervalul de 2,97-2,99 în loc de 3, valoarea ideala. Abaterea standard relativă de maximum este de 2,69%.

3.3.1.2 Caracterizarea structurală a $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano

Spre deosebire de probele bulk, maximele de difracție ale probelor nanometrice sunt mai largi. Acest lucru se datorează dimensiunilor mai mici ale cristalitelor. Rafinarea Rietveld confirmă grupul spațial $R3c$ pentru toate probele, la fel ca și pentru compușii bulk. Dimensiunile rețelei tind, de asemenea, să scadă odată cu creșterea substituției cu Eu^{3+} , cauzată de raza ionică

mai mică a Eu^{3+} comparativ cu La^{3+} , cu toate că acestea nu scad liniar. Volumul total al celulei



devine mai mic.

Figura 3.2. Difractogramele pentru probele $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ de dimensiuni nanometrice [132]

Pentru probele nanometrice, investigația TEM a relevat o variație a dimensiunii particulelor între 30-70 nm.

Toate particulele de dimensiuni nanometrice prezintă un ușor exces de oxigen, cel mai mare fiind $\text{O}_{3.02}$. Acest rezultat poate fi atribuit raportului mare suprafață/volum al particulelor, unde la suprafață, legăturile sunt rupte, creând mai mulți ioni Mn^{4+} [126].

3.3.1.3. Proprietățile electrice ale $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk

Măsurătorile de rezistivitate electrică pe compușii bulk prezintă un comportament comun pentru multe manganite feromagnetice, în special o tranziție ascuțită metal-izolator la T_p . Această temperatură de tranziție este asociată cu tranziția magnetică PM la FM T_c , dar este deplasată la o temperatură mai scăzută pe baza puternicelor efecte semiconductoare ale limitei dintre cristalite. Cu aplicarea câmpurilor magnetice externe, T_p este deplasat la temperaturi mai mari, crescând conductivitatea. Toți compușii prezintă tendințe clasice CMR. Magnitudinea magnetorezistenței negative, crește odată cu substituția Eu, atingând 63% pentru $x = 0.3$.

Proba cu $x = 0.4$ este un caz special în acest sistem, prezentând un salt exponențial semiconductor în rezistivitate sub temperatura sa T_p . Cea mai bună potrivire pentru aceasta este modelul VRH pentru un sistem tridimensional: $\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{0.25}$.

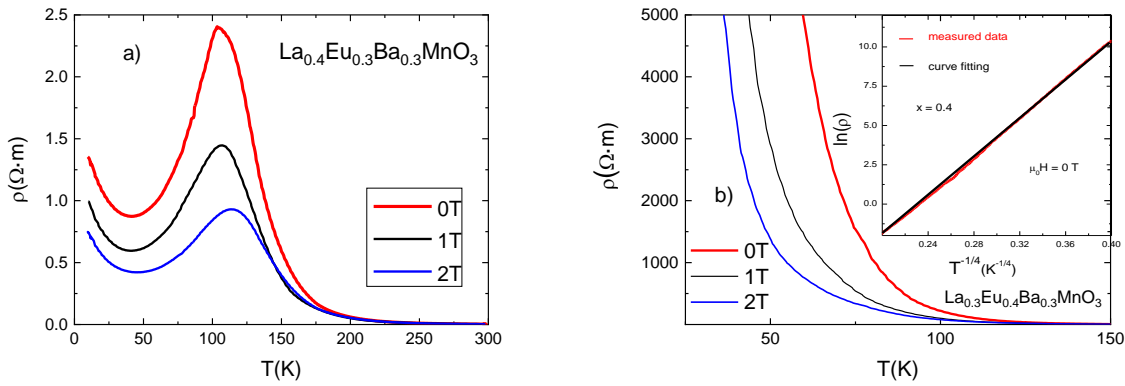


Figura 3.3. Graficele rezistivitate în funcție de temperatură pentru $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (a) $x = 0,3$ și (b) $x=0,4$. Inserțul arată fitul $\ln(\rho)$ ca funcție de $T^{-1/4}$ pentru $\mu_0H = 0 \text{ T}$ [132].

O caracteristică interesantă poate fi observată la probele cu $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ și 0.3 . La temperaturi scăzute, în jur de $30 - 40 \text{ K}$, se observă o creștere a rezistivității. Aceasta se explică printr-o creștere a împrăștierii datorită limitelor de grăunți și comportamentului la limită externă [134]. La temperaturi scăzute, conductivitatea electrică la limitele dintre cristalite se depreciază, cauzată de dezordinea mare.

Tabelul 3.1. Valorile experimentale pentru materialele bulk $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$: proprietăți electrice [132]

Compus (bulk)	$T_c(K)$	$T_p(K)$	$\rho_{peak} (\Omega cm)$ (0 T)	$MR_{max} (%)$ (1 T)	$MR_{max} (%)$ (2 T)
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	340	295	0.693	5.8	12.9
$\text{La}_{0.65}\text{Eu}_{0.05}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	297	256	0.812	4.2	11.8
$\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.1}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	270	220	0.084	32.9	52.6
$\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.2}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	198	165	21.753	22.7	42.1
$\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.3}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	142	103	240.455	40.4	63.6
$\text{La}_{0.3}\text{Eu}_{0.4}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	99	-	$100 \cdot 10^9$	-	-

3.3.1.4 Proprietățile magnetice ale compușilor $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk

Măsurătorile de magnetizare în regimurile FC și ZFC manifestă ordonarea FM sub T_c și ordonarea PM deasupra T_c . Același comportament tipic feromagnetic este observat în graficele izoterme M în funcție de μ_0H , unde toate probele prezintă o creștere abruptă a magnetizării inițiale la temperaturi sub T_c . Proba cu $x = 0,05$ are tranziția de la PM la FM foarte aproape de temperatura camerei la 297 K , iar proba $x = 0,1$ suferă tranziția la 270 K .

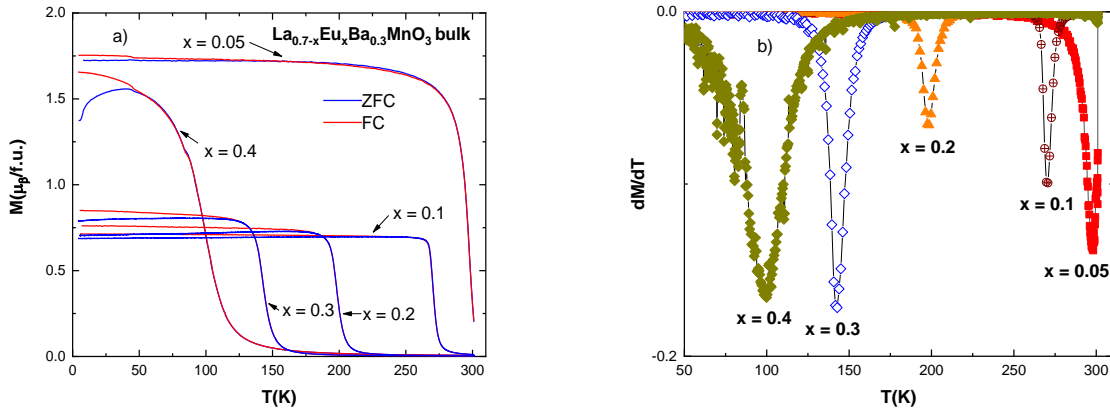


Figura 3.4. a) Curbe ZFC-FC în $\mu_0H = 0,05$ T și b) derivata magnetizării în funcție de temperatură pentru probele $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk [132].

3.3.1.5 Proprietățile magnetice ale compușilor $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano

Compușii corespunzători de dimensiuni nanometrice prezintă un T_c mai scăzut. Fiecare creștere ulterioară a conținutului de Eu scade T_c -ul.

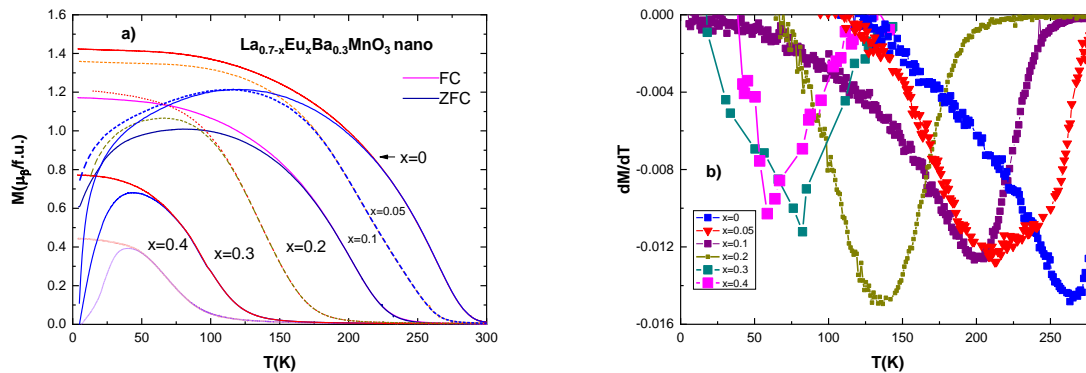


Figura 3.5 Curbe ZFC-FC pentru $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ a) probe nano în $\mu_0H = 0,05$ T și b) derivata dM/dT ale probelor nano [132].

În timp ce proba cu $x=0,05$ pentru bulk are T_c la 297 K, același $x = 0,05$ pentru compusul nano prezintă $T_c = 220$ K. În cazul fiecărei probe ulterioare, cu substituție mai mare de Eu^{3+} , scade temperatura Curie T_c : 200 K pentru $x=0,1$, 136 K pentru $x = 0,2$, 90 K pentru $x=0,3$ și 64 K pentru $x=0,4$. Scăderea neliniară a temperaturilor T_c ale particulelor de dimensiuni nanometrice ar trebui asociată cu diferența de dimensiune medie a nanoparticulelor.

3.3.1.6 Comportamentul magnetic critic al probelor $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk

Curbele Arrott confirmă tranziția de fază de ordinul doi pentru toți compușii. Construcția curbelor Arrott modificate a revelat o diferență interesantă între cele două sisteme: toți compușii bulk sunt guvernați de modelul de câmp mediu tricritic, iar toți compușii cu dimensiuni nanometrice sunt guvernați de modelul de câmp mediu convențional.

Tabelul 3.2 Valorile exponenților critici pentru probele bulk și nano $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ [132].

compus		γ	β	δ	T_c (K)
x=0	bulk	1.065	0.288	4.69	340
x=0.05	bulk	0.985	0.234	5.2	297
x=0.1	bulk	1.07	0.245	5.37	270
x=0.2	bulk	0.976	0.276	4.54	198
x=0.3	bulk	0.983	0.255	4.85	142
x=0.4	bulk	1.022	0.249	5.10	99
x=0	nano	1.164	0.493	3.36	263
x=0.05	nano	1.27	0.538	3.36	220
x=0.1	nano	1.112	0.521	3.13	200
x=0.2	nano	1.111	0.461	3.41	136
x=0.3	nano	1.224	0.537	3.28	90
x=0.4	nano	1.198	0.512	3.34	64
Mean field model		1	0.5	3	
3D-Heisenberg model		1.366	0.355	4.8	
Ising model		1.24	0.325	4.82	
Tricritical mean field model		1	0.25	5	

3.3.1.8 Variația entropiei magnetice în compușii $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk

Probele $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ sunt feromagnetice pe tot tomenul de ordine magnetică și suferă o tranziție de ordinul doi la schimbarea de fază PM la FM, efectul câmpului magnetic asupra probei este de a-i scădea entropia. S-a stabilit o variație negativă a entropiei magnetice pentru toate probele bulk $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$). În Figura 3.6, prezentăm grafice selectate ale $-\Delta S_M$ vs T pentru probele cele mai apropiate de temperatura T_c căutată. Tabelul 3.3 din următoarea secțiune compară potențialul de răcire al compușilor nano și bulk și prezintă valorile variației entropiei pentru toate probele.

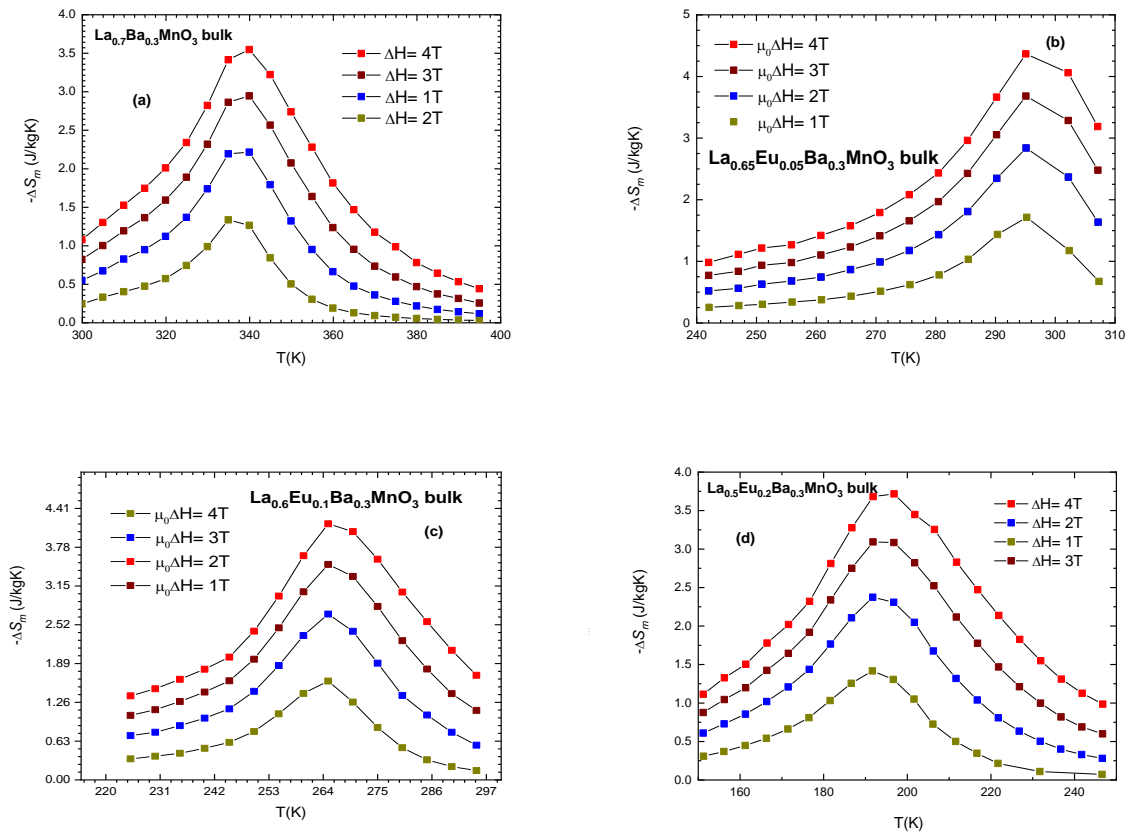


Figura 3.6 Variația entropiei magnetice în funcție de temperatură ($-\Delta S_M$ vs T) pentru mai multe probe $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk cu T_C -ul cel mai apropiat de temperatura camerei. a) $x=0$ b) $x=0,05$ c) $x=0,1$ d) $x=0,2$ [132]

Variația maximă a entropiei este prezentată de proba cu conținut de Eu de $x = 0,05$ $|\Delta S_M| = 4,2 \text{ J/KgK}$ la 4 T și pentru $x = 0,1$ cu $|\Delta S_M| = 4,1 \text{ J/KgK}$ la același câmp, în timp ce compusul părinte posedă $|\Delta S_M| = 3,5 \text{ J/KgK}$.

3.3.1.9 Variația entropiei magnetice în compușii $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano

Particulele de dimensiuni nanometrice prezintă valori mai mici ale variației entropiei. Ca un aspect pozitiv, acestea prezintă un interval de temperatură δT_{FWHM} mult mai larg, unele depășind 90 K. De exemplu, în timp ce $x = 0,05$ bulk la 4 T prezintă $|\Delta S_M| = 4,2 \text{ J/KgK}$, aceeași probă nano are $|\Delta S_M| = 1,63 \text{ J/KgK}$. Toate probele prezintă valori sub 2 J/KgK . Toate valorile pot fi văzute în Tabelul 3.3 din următoarea secțiune.

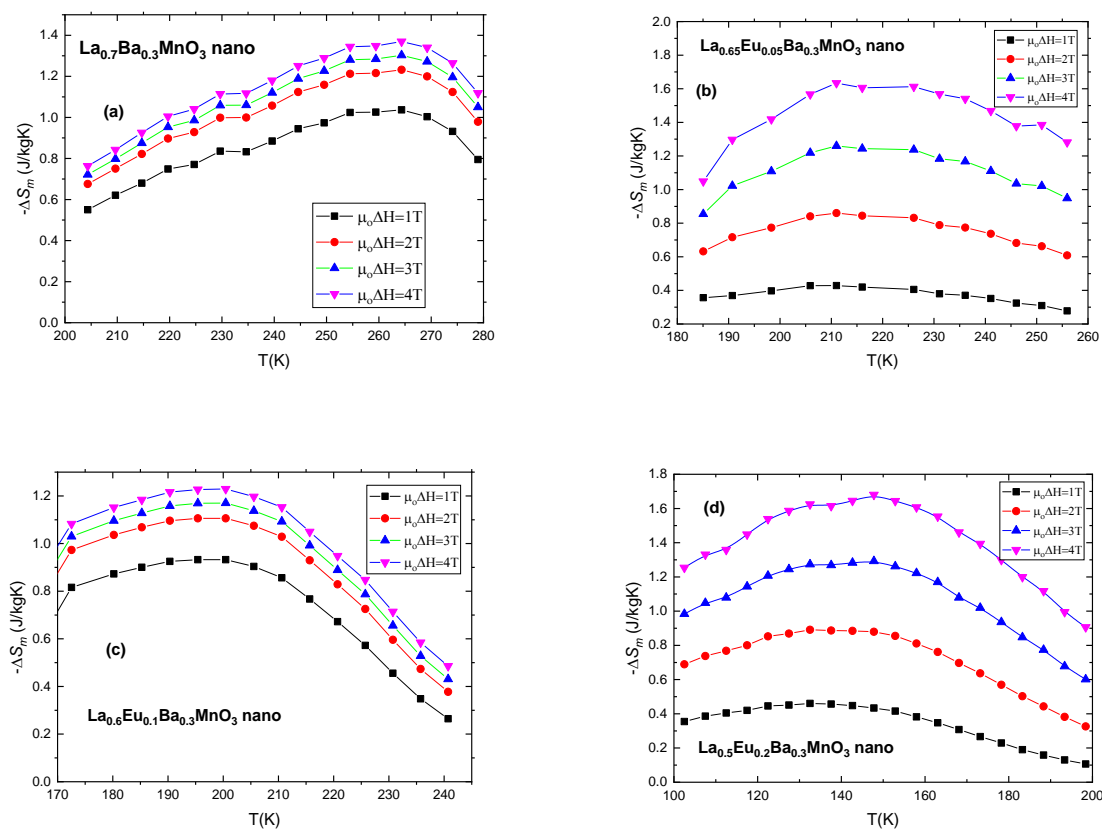


Figura 3.7 Variația entropiei magnetice în funcție de temperatură ($-\Delta S_M$ vs T) pentru mai multe probe $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano cu T_c –ul cel mai apropiat de temperatura camerei. a) $x=0$ b) $x=0,05$ c) $x=0,1$ d) $x=0$ [132].

3.3.1.10 Efectul magnetocaloric în $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk și nano

Tabelul 3.3 listează valorile puterii relative de răcire (RCP) pentru toți compușii, inclusiv probele bulk și cele nano. Putem vedea că, pentru bulk, introducerea inițială a ionilor Eu^{3+} în sistem nu crește RCP pentru nicio valoare a câmpului magnetic aplicat, deși variația maximă a entropiei sale crește față de compusul părinte. Largime la semi-înălțime a intervalului de temperatură în jurul maximumului este mai mic sau, cu alte cuvinte, curba maximumului este mai îngustă decât pentru proba părinte. Aplicarea câmpurilor magnetice mai puternice conduce la creșterea variației maxime a entropiei și a lățimii maximumelor, prin urmare, la creșterea RCP. La $\mu_0\Delta H = 4$ T valorile cresc până la valori destul de mari, comparabile cu cele mai bune valori ale altor manganite cercetate [4, 153, 154, 155, 156, 157].

Tabelul 3.3. Valorile experimentale pentru materialele $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$: măsurători magnetice și magnetocalorice [132]

Compus	T_c (K)	M_s ($\mu_B/f.u.$)	M_r ($\mu_B/f.u.$)	$M_r/M_s H_{ci}$ (Oe)		$ \Delta S_M $	$ \Delta S_M $	$RCP(S)$	$RCP(S)$	Refs
						(J/KgK) $\mu_0\Delta H = 1 T$	(J/KgK) $\mu_0\Delta H = 4 T$	(J/kg) $\mu_0\Delta H = 1 T$	(J/kg) $\mu_0\Delta H = 4 T$	
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (bulk)	340		0.24	0.06	200	1.33	3.5	53.7	158.4	This work
		4.04								
$\text{La}_{0.65}\text{Eu}_{0.05}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	297	3.87	0.57	0.15	172	1.71	4.2	42.7	155.4	This work
$\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.1}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	270	3.84	0.64	0.17	63	1.6	4.1	40	187.7	This work
$\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.2}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	198	3.7	0.22	0.06	67	1.41	3.7	38.1	212.6	This work
$\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.3}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	142	3.78	0.4	0.11	66	1.7	3.5	42.6	176.4	This work
$\text{La}_{0.3}\text{Eu}_{0.4}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	99	3.46	0.54	0.16	120	1.02	2.83	25.7	133.3	This work
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	256					1.38		41		44
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	365					-	4.44(5T)		128(5T)	44
$\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	233					1.95		37		44
$\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$	276					-	18(5T)	-	535(5T)	44
Gd	293					2.8		35		44
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (nano)	263	2.79	1.16	0.41	480	1.04	1.37	105.4	130.1	This work
$\text{La}_{0.65}\text{Eu}_{0.05}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (nano)	220	2.95	0.84	0.28	410	0.43	1.63	43.3	155.6	This work
$\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.1}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (nano)	200	2.6	0.88	0.34	390	0.93	1.23	93.5	135.3	This work
$\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.2}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (nano)	136	2.96	0.78	0.26	280	0.46	1.68	47.8	218.4	This work
$\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.3}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (nano)	90	2.3	0.83	0.36	590	0.39	1.99	38.3	187.7	This work
$\text{La}_{0.3}\text{Eu}_{0.4}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (nano)	64	2.09	0.63	0.3	960	0.25	1.09	23.3	119.9	This work
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (nano)	260						0.97(5T)		27(5T)	[154]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (nano)	365					1.5		66		[153]
$\text{Pr}_{0.65}(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.35}\text{MnO}_3$ (nano)	220					0.75		21.8		[156]

Am estimat valoarea TEC pentru toate probele și am constatat că acesta tinde să scadă odată cu extinderea intervalului de temperatură pentru toți compușii; mai ales pentru probele bulk, deoarece curba lor de entropie este mult mai netedă și mai îngustă. Acest lucru înseamnă că utilizarea cea mai viabilă a materialelor în dispozitivele de răcire este la intervale de temperatură mai scurte ($\Delta T = 5 - 10$ K). În plus, compușii bulk prezintă valori mai mari ale TEC comparativ

cu omologii lor de dimensiuni nanometrice, fiind necesar câmpul magnetic extern să fie $\mu_0\Delta H = 4$ T pentru a se potrivi cu rezultatele din bulk la $\mu_0\Delta H = 1$ T la aproximativ 1,6 J/KgK.

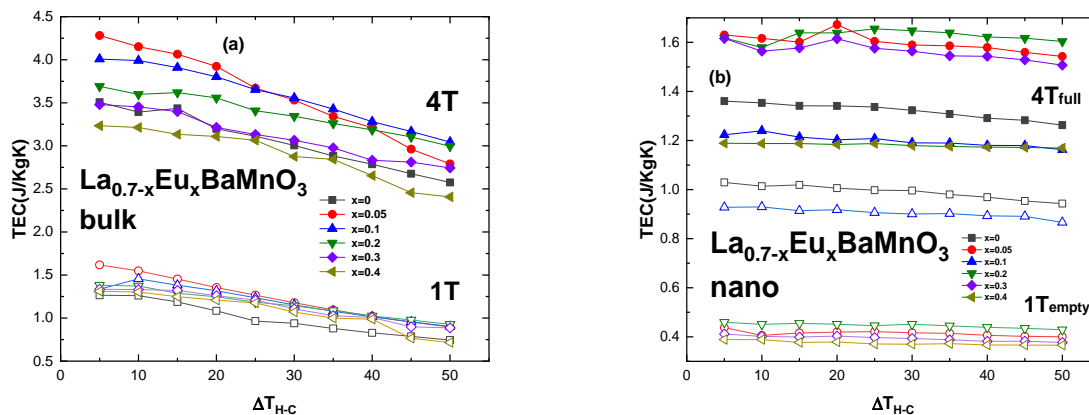


Figura 3.8 Variația medie a entropiei în funcție de temperatură (TEC) vs ΔT_{H-C} pentru a) $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk b) $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano

3.3.2 $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk și nano ($x = 0.03, 0.05, 0.1, 0.15$)

3.3.2.1 Caracterizarea structurală a $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk

Simetria probelor nu se modifică față de compusul părinte, care aparține grupului spațial R3c romboedral. Raza ionică medie devine mai mică datorită razei ionice mai mici a Ho^{3+} (1.072 Å) comparativ cu raza ionică a La^{3+} (1.216 Å) [130]. Acest lucru, la rândul său, determină dimensiuni mai mici ale rețelei și volumului celulei.

Pregătirea probelor a întâmpinat un obstacol în faptul că ionii Ho^{3+} preferă să se aranjeze într-o structură hexagonală, precum compușii HoMnO_3 . Aici, separarea fazelor a fost observată în difractogramele de raze X pentru probele cu conținut ridicat de Ho^{3+} , iar compusul bulk cu $x = 0,15$ a fost preparat prin călirea probei în apă imediat după sinterizare pentru a preveni separarea fazelor în timpul răcirii în condiții de echilibru.

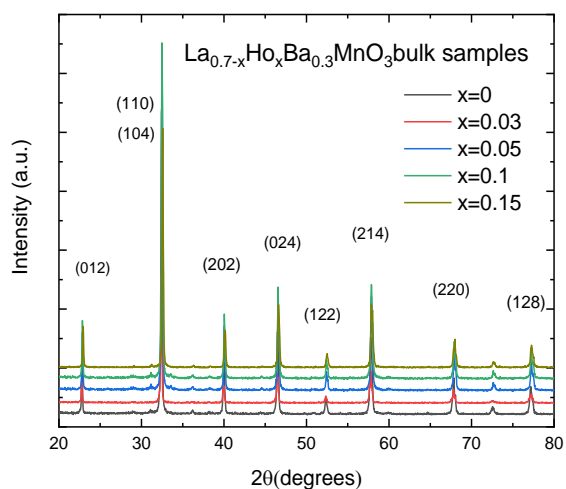


Figura 3.9 Difractogramele pentru $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk

Stoichiometria oxigenului a fost investigată prin implementarea metodei de titrare iodometrică [118]. Aceasta relevă un deficit de oxigen pentru toate probele $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk.

3.3.2.2 Caracterizarea structurală a $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano

Difractogramele prezentate în Figura 3.10 relevă o fază unică pentru toți compușii. Investigarea suplimentară a modelelor prin metoda de rafinare Rietveld arată că probele posedă simetrie romboedrică $R3c$. În plus, volumul celulei scade comparativ cu compusul părinte $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ cu fiecare adăugare de ioni Ho^{3+} . Pe de altă parte, dimensiunile rețelei nu scad liniar, similar cazului particulelor de dimensiuni nanometrice $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$. Valorile obținute pentru volumul celulei și parametrii rețelei arată că acestea sunt mai mici decât probele echivalente bulk.

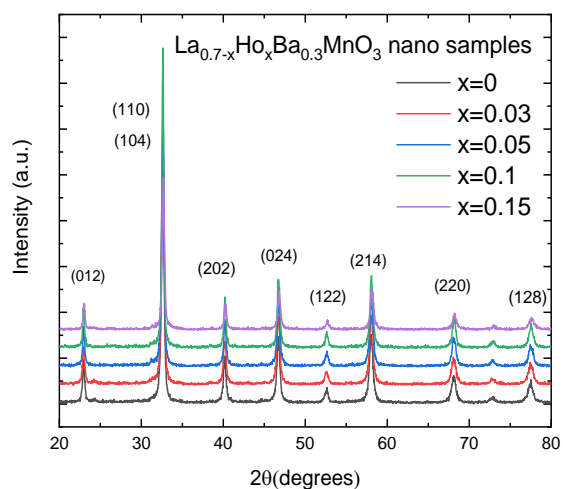


Figura 3.10 Difractogramele pentru $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano

Conform analizei Rietveld, dimensiunea medie a particulelor compușilor nano se situează în intervalul de 20 nm, cu excepția probei $x = 0,1$, unde în urma analizei Rietveld am estimat dimensiunea de particule (monocristaline) de 82,25 nm. Imaginile TEM arată că dimensiunea medie a particulelor pentru compușii nano este în intervalul de 50 - 80 nm. Rezultatele analizei prin titrare iodometrică arată că toți compușii nano prezintă un exces de oxigen. Formula medie a oxigenului arată ca $\text{O}_{3,02\pm 0,02}$, ceea ce înseamnă că iodometria a revelat un ușor exces de ioni Mn^{4+} în compuși.

3.3.2.3. Proprietățile electrice ale $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk

Investigarea proprietăților electrice ale compușilor bulk a revelat comportamentul tipic CMR. Toate probele prezintă un maxim în rezistivitatea T_p asociat cu tranziția metal-izolator și este legat de tranziția magnetică FM/PM la T_c , dar este deplasat la temperaturi mai scăzute cauzate de puternicul efect al limitei dintre cristalite care acționează ca semiconductori.

Toți compușii prezintă un minim la cele mai scăzute temperaturi, la 10 K, spre deosebire de compușii $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, care manifestă o creștere la temperaturi scăzute după un minim în rezistivitate.

Rezistivitatea maximă ρ_{peak} (Ωcm) este redusă pe măsură ce conținutul de Ho^{3+} crește după o creștere inițială. Un posibil motiv pentru această scădere poate fi scăderea lungimii legăturii Mn - O și creșterea unghiului $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$, conducând la o creștere a metalicității. Acest comportament a fost observat în alte sisteme sub investigația noastră, cu niveluri scăzute de substituție.

S-a observat magnetorezistență negativă MR pentru toate probele bulk. Aceasta crește față de valorile MR ale probei părinte pentru ambele variații de câmp de 1 T și 2 T.

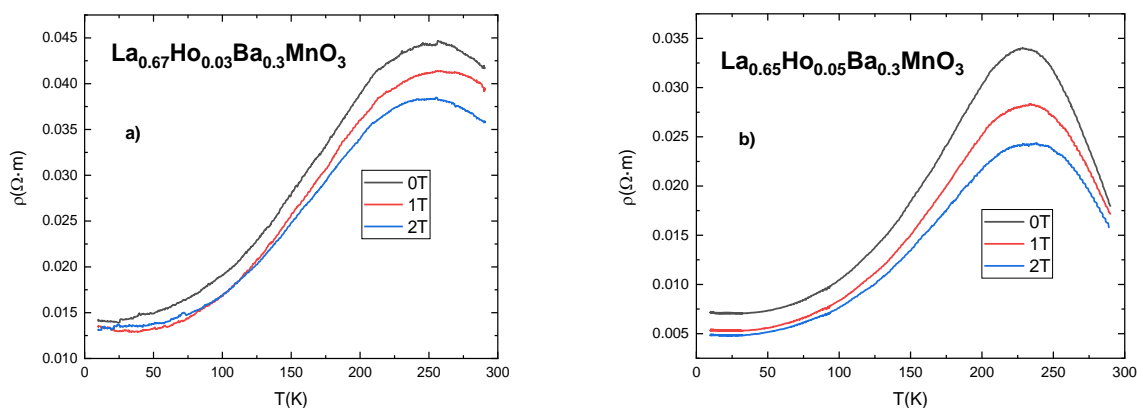


Figura 3.11. Graficele rezistivitate în funcție de temperatură pentru probele $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk cu (a) $x = 0,03$ și (b) $x=0,05$.

Tabelul 3.4. Valorile experimentale pentru materialele $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk: proprietăți electrice.

Compound (bulk)	T_c (K)	T_P (K)	ρ_{peak} (Ωcm) in 0 T	MRmax (%) (1T)	MRmax (%) (2T)
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	340	295	0.693	5.8	12.9
$\text{La}_{0.67}\text{Ho}_{0.03}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	298	256	4.46	7.4	14.4
$\text{La}_{0.65}\text{Ho}_{0.05}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	272	228	3.40	17.2	28.8
$\text{La}_{0.6}\text{Ho}_{0.1}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	223	209	2.82	22.1	36.4
$\text{La}_{0.55}\text{Ho}_{0.15}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	185	165	2.77	27.4	38.7

3.3.2.3 Proprietățile magnetice ale compușilor $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk

Măsurătorile magnetice ZFC-FC în intervalul de temperatură 4 K - 300 K arată comportamentul tipic feromagnetic. Compușii suferă tranziție de fază PM/FM la temperaturi T_c . Compușii bulk cu $x = 0,03$ și $x = 0,05$ relevă valori T_c aproape de temperatura camerei. Toate probele prezintă comportament magnetic moale.

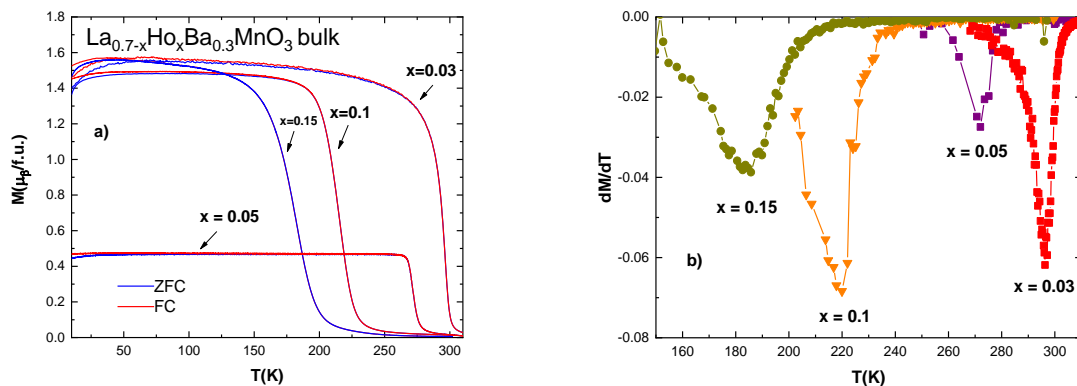


Figura 3.12 Curbe ZFC-FC și b) derivata magnetizării în funcție de temperatură, pentru probele $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk.

3.3.2.5 Proprietățile magnetice ale compușilor $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano

Magnetizarea probelor nano a fost investigată în măsurători FC și ZFC în intervalul de temperatură 4 - 310 K într-un câmp de 0,05 T. Analog cu probele bulk, fiecare compus nano prezintă faze tipice magnetice FM și PM. La temperaturi scăzute, sub temperatura de blocare, diferența dintre liniile ZFC și FC este mai mare decât la probele bulk, sugerând o anisotropie mai mare. Tranziția de fază are loc mai gradual în compușii nano, evidențiată de o pantă mai mică a

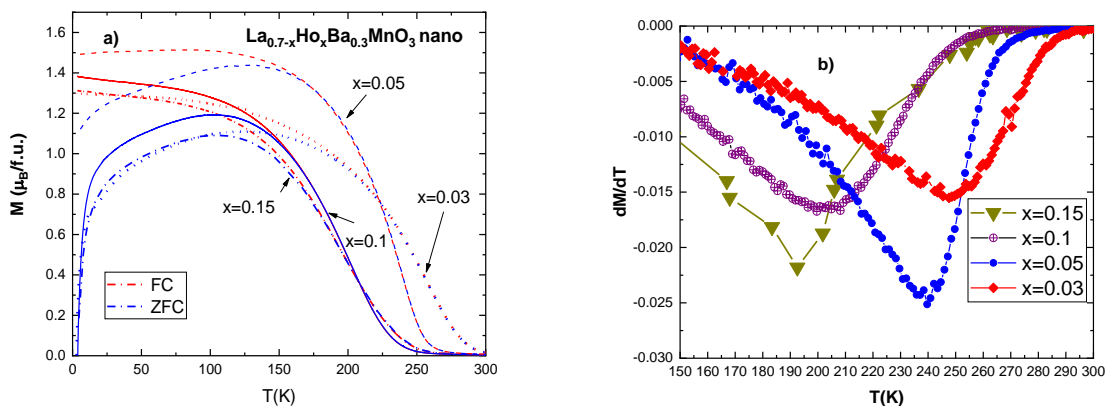


Figura 3.13 a) Curbe ZFC-FC și b) derivata magnetizării pentru probele $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano. graficelor ZFC-FC la temperatura de tranziție.

Se poate observa în Figura 3.13b că derivata nu ia o valoare minimă ascuțită, confirmând o tranziție de fază mai graduală. Valorile temperaturii Curie sunt mai mici decât cele pentru proba

bulk echivalentă. De exemplu, proba $x = 0,03$ prezintă $T_c = 251$ K, în timp ce proba bulk $x = 0,03$ prezintă $T_c = 298$ K.

3.3.2.6 Comportamentul magnetic critic al probelor $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk

Construcția curbelor Arrott convenționale a revelat tranziția de fază de ordinul doi pentru toate probele. Toți compușii bulk sunt guvernați de modelul de câmp mediu tricritical pentru exponentul γ legat de inversul susceptibilității și de modelul Heisenberg 3D pentru exponentul β legat de magnetizarea spontană. Pentru compușii nano, liniile MAP arată similar cu liniile originale ale curbelor Arrott și sunt toate guvernate de modelul de câmp mediu.

Tabelul 3.5. Valorile exponenților critici pentru probele $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk și nano .

compound		γ	β	δ	T_c (K)
x=0	bulk	1.065	0.288	4.69	340
x=0.03	bulk	0.973	0.347	3.8	298
x=0.05	bulk	0.958	0.357	3.68	272
x=0.1	bulk	0.878	0.398	3.21	220
x=0.15	bulk	0.892	0.393	3.28	185
x=0	nano	1.164	0.493	3.36	263
x=0.03	nano	1.073	0.549	2.95	251
x=0.05	nano	0.974	0.515	2.89	239
x=0.1	nano	0.988	0.476	3.08	205
x=0.15	nano	1.072	0.556	2.93	190
Mean field model		1	0.5	3	
3D-Heisenberg model		1.366	0.355	4.8	
Ising model		1.24	0.325	4.82	
Tricritical mean field model		1	0.25	5	

3.3.2.8 Variația entropiei magnetice în compușii $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk

Măsurătorile magnetice izoterme la temperaturi sub și peste T_c , cu interval de 5 K, au fost utilizate pentru a calcula variația entropiei pentru toate probele. În $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, valorile pentru variația maximă a entropiei sunt comparabile cu alte compuși de manganit care prezintă doar tranziție de ordinul al doilea. Proba cu $x = 0,03$ prezintă cea mai mare valoare a variației entropiei $|\Delta S_M|$, în jurul lui T_c , de 5,36 J/KgK în $\mu_0\Delta H = 4$ T. O altă valoare importantă de menționat este variația entropiei $|\Delta S_M|$ pentru proba $x = 0,05$ la $\mu_0\Delta H = 1$ T, aceasta fiind cea mai mare dintre toate probele la 2,11 J/KgK. Această probă posedă T_c aproape de temperatura camerei, la 272 K..

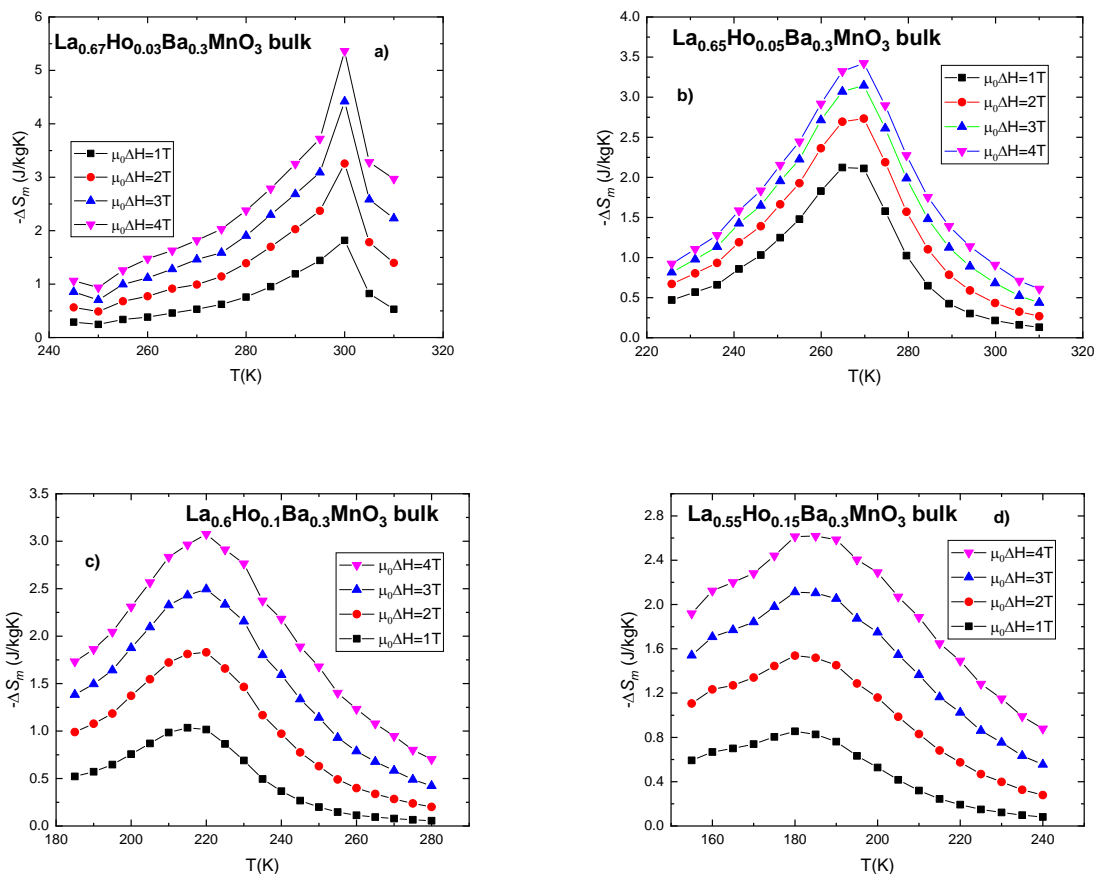


Figura 3.14 Variația entropiei magnetice în funcție de temperatură ($-\Delta S_M$ vs T) pentru mai multe probe $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk. a) $x=0,03$ b) $x=0,05$ c) $x=0,1$ d) $x=0,15$

3.3.2.9 Variația entropiei magnetice în compuşii $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano

Pentru compuşii nano, variația entropiei măsurată este mai mică decât pentru omologii lor bulk, dar prezintă valori ale variației entropiei mai mari decât proba părinte, cu excepția compusului $x = 0,15$. Proba remarcabilă aici este $x = 0,05$, care relevă $|\Delta S_M| = 1,67 \text{ J/KgK}$ în $\mu_0\Delta H = 1 \text{ T}$ și $|\Delta S_M| = 2,15 \text{ J/KgK}$ în $\mu_0\Delta H = 4 \text{ T}$. Compusul $x = 0,15$ prezintă cea mai mică schimbare a entropiei, chiar mai mică decât proba părinte la $0,4 \text{ J/KgK}$ pentru $\mu_0\Delta H = 1 \text{ T}$, dar își crește valorile variației entropiei cu o variație mai mare a câmpului magnetic..

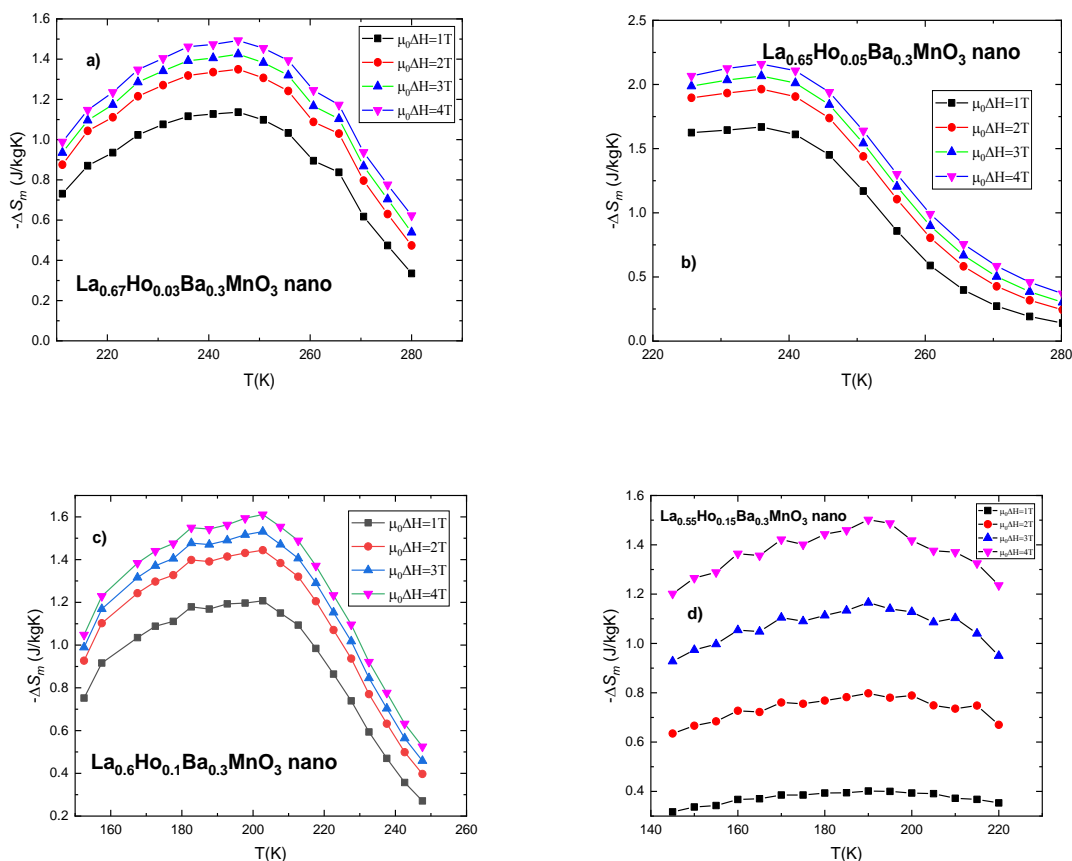


Figura 3.15 Variația entropiei magnetice în funcție de temperatură ($-\Delta S_M$ vs T) pentru probele $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano . a) $x=0,03$ b) $x=0,05$ c) $x=0,1$ d) $x=0,15$

3.3.2.10 Efectul magnetocaloric în $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk și nano

Pentru compușii $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano, lățimea curbei de variație a entropiei este mult mai mare decât pentru compușii bulk, apropiind valorile RCP. Probele bulk prezintă o putere de răcire mai mare la câmpuri mai mari. În primul rând, pentru $\mu_0\Delta H = 1\text{T}$, compușii bulk prezintă o scădere inițială a RCP față de compusul părinte $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$. Observăm că $\text{La}_{0.67}\text{Ho}_{0.03}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ prezintă $\text{RCP} = 36,2\text{ J/Kg}$, în scădere de la $53,7\text{ J/Kg}$ pentru proba părinte. Probele nano, la $\mu_0\Delta H = 1\text{ T}$, raportează valori ușor mai mari ale RCP, datorită valorilor lor foarte mari ale δT_{FWHM} , care pot ajunge la $80 - 90\text{ K}$. La variația câmpului magnetic extern de 4 T , lucrurile sunt ușor schimbate pentru materialul bulk. Probe $x = 0,03$ și $x = 0,05$, având cele mai mari $|\Delta S_M|$, nu prezintă cel mai mare RCP la 134 J/Kg și, respectiv, 136 J/Kg .

Tabelul 3.6. Valorile experimentale pentru materialele $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$: măsurători magnetice.

Compound	$T_c(K)$	$M_s(\mu_B/f.u.)$	$M_r(\mu_B/f.u.)$	M_r/M_s	$H_c(Oe)$	$ \Delta S_M $	$ \Delta S_M $	$RCP(S)$	$RCP(S)$
						(J/KgK) $\mu_0\Delta H =$ 1 T	(J/KgK) $\mu_0\Delta H =$ 4 T	(J/kg) $\mu_0\Delta H =$ 1 T	(J/kg) $\mu_0\Delta H =$ 4 T
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (bulk)	340	4.04	0.24	0.06	200	1.33	3.5	53.7	158.4
$\text{La}_{0.67}\text{Ho}_{0.03}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (bulk)	298	3.91	0.62	0.16	80	1.81	5.36	36.2	134
$\text{La}_{0.65}\text{Ho}_{0.05}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (bulk)	272	3.98	0.12	0.03	100	2.11	3.42	69.6	136.8
$\text{La}_{0.6}\text{Ho}_{0.1}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (bulk)	220	4.00	0.38	0.09	150	1.04	3.07	52	214.9
$\text{La}_{0.55}\text{Ho}_{0.15}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (bulk)	185	4.07	0.39	0.09	130	0.85	2.62	51.8	209.6
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (nano)	263	2.79	1.16	0.41	480	1.04	1.37	105.4	130.1
$\text{La}_{0.67}\text{Ho}_{0.03}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (nano)	251	2.94	1.05	0.36	420	1.13	1.49	79.1	104.5
$\text{La}_{0.65}\text{Ho}_{0.05}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (nano)	239	3.59	0.89	0.25	310	1.67	2.15	116.9	150.5
$\text{La}_{0.6}\text{Ho}_{0.1}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (nano)	205	3.63	0.97	0.27	380	1.21	1.61	96.8	128.8
$\text{La}_{0.55}\text{Ho}_{0.15}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (nano)	190	3.56	1.01	0.28	450	0.4	1.5	36	135

Pe lângă RCP, am estimat o altă figură a meritelor materialului de răcire – variația medie a entropiei în funcție de temperatură TEC. Calculele au fost efectuate în intervale de temperatură $\Delta T_{H-C} = 5 - 50$ K. Probele bulk prezintă valori ridicate (Figura 3.16). Pentru compuşii nano, panta graficelor este mult mai mica fata de cea a probelor bulk - valorile la $\Delta T_{H-C} = 50$ K nu sunt drastic mai mici decât pentru $\Delta T_{H-C} = 5$ K.

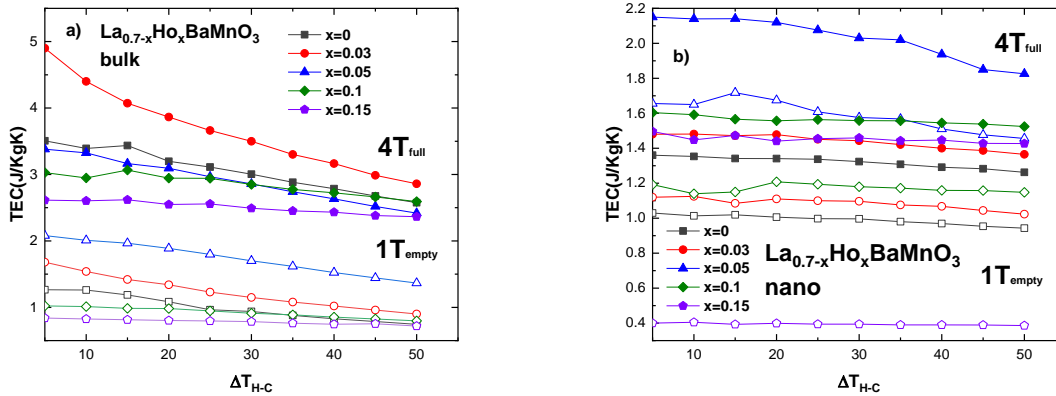


Figura 3.16 Variația medie a entropiei în funcție de temperatură (TEC) vs. ΔT_{H-C} pentru a) $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk b) $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano

Capitolul 4: Analiza structurală, proprietăți electrice și magnetice, magnetorezistență, efect magnetocaloric în $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk și nano-dimensionat substituit cu Ca

4.1 Introducere

În acest capitol, vom continua investigația asupra rezultatelor substituției în situl A al compusului părinte din capitolul 3, și anume $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$. De data aceasta, substituția cu ioni Ca^{2+} este destinată să înlocuiască ionii Ba^{2+} din structură. Ionii de Ca sunt mai mici decât ionii de Ba, astfel încât scopul nostru este de a introduce o nepotrivire suplimentară la situl A. Rezultatul ar trebui să fie o schimbare a distanțelor dintre ionii magnetici (în principal ionii Mn^{4+}) și o creștere a dezordinii locale, ceea ce poate duce la variația proprietăților electrice și magnetice.

4.2 Rezultate și discuții

4.2.1 Caracterizarea structurală a $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk ($x = 0.15, 0.2, 0.25$)

Incluziunea ionilor Ca^{2+} în structură la situl A scade raza ionică medie a situsului $\langle r_a \rangle$. Acest lucru rezultă într-o tensionare a octaedrului MnO_6 , provocând distorsiunea acestuia. La un anumit grad de includere a Ca^{2+} , structura se schimbă de la grupul spațial R3c romboedric la grupul spațial ortorombic Pbnm. Pentru studiul nostru, această schimbare a avut loc pentru Ca^{2+} $x = 0,25$. Pentru probele bulk, microscopia optică relevă dimensiuni ale cristalitelor în intervalul de 1 – 3 μm .

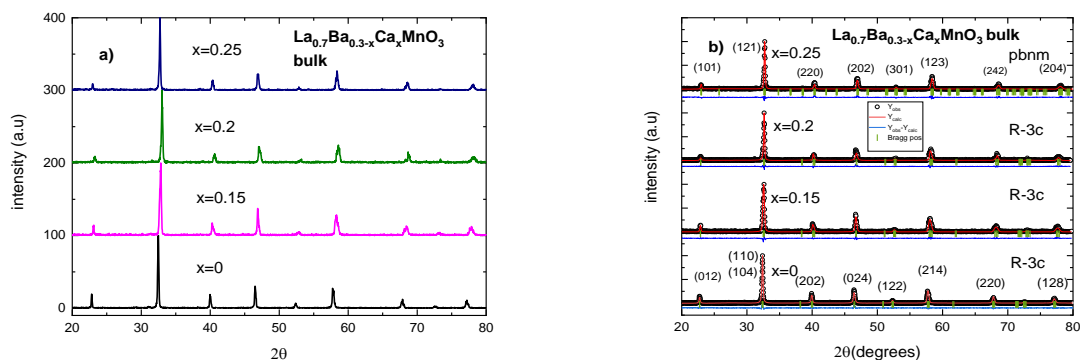


Figura 4.1 a) Difractogramele pentru $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk și b) rezultatele rafinării Rietveld, arătând variația grupului spațial [171].

Finalizarea analizei structurale este investigația stoichiometrică a conținutului de oxigen. Aceasta s-a făcut prin efectuarea analizei de titrare iodometrică [118]. Este menită să estimeze raportul $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ și în Tabelul 4.3 prezentăm rezultatele. Ca și în cazul altor compuși bulk din această lucrare, stoichiometria oxigenului prezintă un deficit.

4.2.2 Caracterizarea structurală a $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano ($x = 0.15, 0.2, 0.25$)

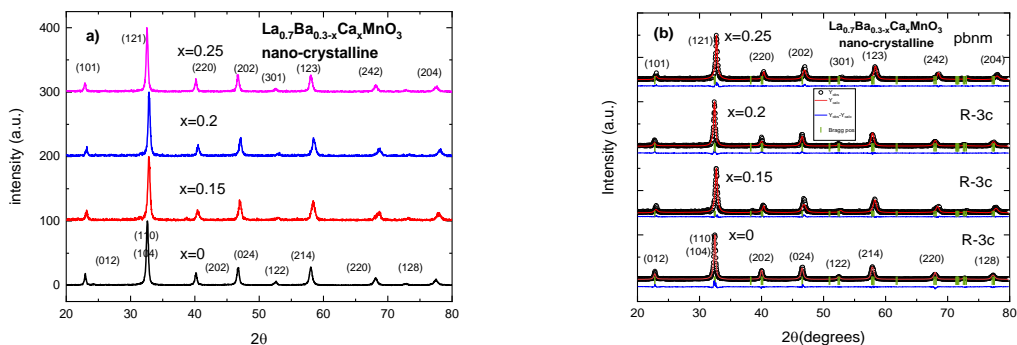


Figura 4.2 a) Difractogramele pentru $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano și
b) rezultatele rafinării Rietveld, arătând variația grupului spațial change [172].

Difractogramele de raze X pentru $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano, așa cum se vede în Figura 4.2a, relevă maxime mai largi decât cele pentru compușii bulk, așa cum se așteaptă datorită dimensiunii mai mici a cristalitelor. În Figura 4.3b, fitul din rafinarea Rietveld arată că proba $x = 0,25$, la fel ca și proba bulk, își schimbă grupul spațial de la R3c la Pbnm. Toate celelalte probe aparțin grupului spațial R-3c. Imaginile TEM arată dimensiuni medii de 30 - 60 nm. Iodometria relevă un exces de oxigen pentru toate probele.

4.2.3 Proprietățile electrice ale $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk

Investigarea proprietatilor electrice prin metoda celor patru puncte a probelor bulk a revelat faptul că toți cei trei compuși substituiți prezintă un maxim în rezistivitatea electrică T_{p1} la aproximativ aceeași temperatură de 226 K - 230 K. Valorile mai mici ale rezistivității susțin rezultatul calculului unghiurilor $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ și al lungimii legăturii $\text{Mn} - \text{O}$. Creșterea primului și scurtarea celui de-al doilea ar crește procesul metalic - feromagnetic „de schimb dublu”, iar dezordinea introdusă prin includerea Ca^{2+} se răspândește la limitele dintre cristalite, cauzând separarea fazelor.

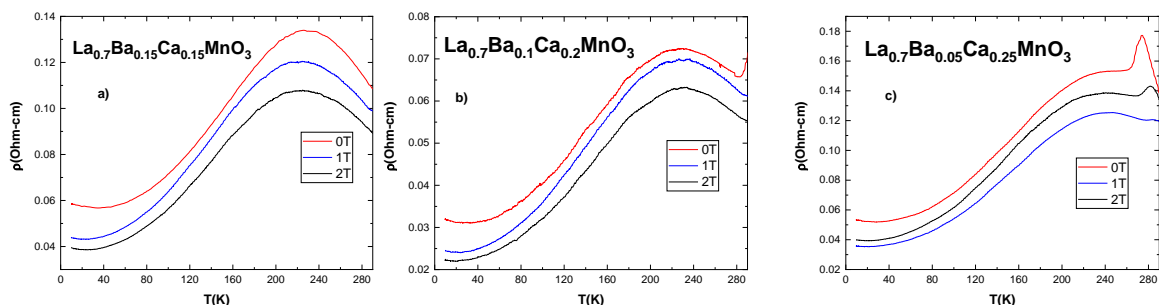


Figura 4.3 Grafice ale rezistivității în funcție de temperatură pentru probele $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk: (a) $x = 0.15$, (b) $x = 0.2$ și (c) $x = 0.25$ [172].

Tabelul 4.1. Valorile experimentale pentru materialele $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk: proprietăți electrice [172].

Compound (bulk)	T_c (K)	T_p (K)	ρ_{peak} (Ωcm)	MR_{max} (%)	MR_{max} (%)	MR_{Max} (%)	MR_{Max} (%)
			in 0 T	(1T)	(2T)	(1 T) at 10K	(2 T) at 10K
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	340	295	0.693	5.8	12.9	27.03	32.11
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.15}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$	308	226	0.134	10.18	19.72	25.12	32.59
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	279	226	0.073	3.42	12.99	23.78	30.97
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.05}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$	261	230 (274 T_{p2})	0.177	9.2 (22.04 T_{p2})	18.1 (31.94 T_{p2})	24.94	33.05

Toate graficele ρ vs T prezintă comportament tipic metal-izolator și CMR. Magnetorezistența (MR) este negativă pentru toate probele.

4.2.4. Proprietăți magnetice ale compușilor bulk $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Măsurătorile magnetice în regimuri ZFC-FC au relevat comportament FM/PM pe tot parcursul intervalului de temperatură de 4 K - 360 K, pentru probele bulk. Curbele pentru probele bulk arată o scădere bruscă a magnetizării la tranziție. T_c -ul pentru compusul bulk $x = 0.15$ are cea mai apropiată tranziție la temperatura camerei, la 308 K. Incluzia ulterioară a ionilor de Ca^{2+} la $x = 0.2$ duce la $T_c = 279$ K, de asemenea apropiată de valoarea la temperatura camerei. Ultimul compus cu $x = 0.25$ scade T_c la 261 K..

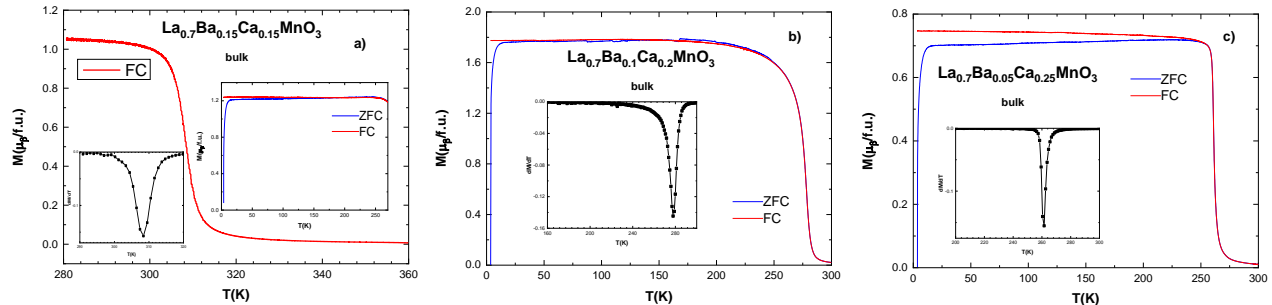


Figura 4.4 Curbe ZFC-FC pentru probe bulk $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ a) $x = 0,15$ b) $x = 0,2$ c) $x = 0,25$ [172].

4.2.5. Proprietăți magnetice ale compușilor nano $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Măsurătorile magnetizării ZFC-FC pentru particulele $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano arată comportament feromagnetic. Tranziția are loc mai lent decât pentru compușii bulk, evidențiată de panta mai mică a curbelor ZFC-FC. Derivatele curbelor în raport cu temperatura, prezentate în inserturi în Figura 4.5, dezvăluie valoarea temperaturii de tranziție T_c . Observăm că această valoare nu este la fel de bine definită ca la probele bulk, în special la proba cu $x = 0.25$. Temperatura de tranziție scade odată cu adăugarea de Ca^{2+} . Compusul cu $x = 0,15$ prezintă $T_c = 210$ K, pentru $x = 0,2$: $T_c = 185$ K și pentru $x = 0,25$: $T_c = 130$ K.

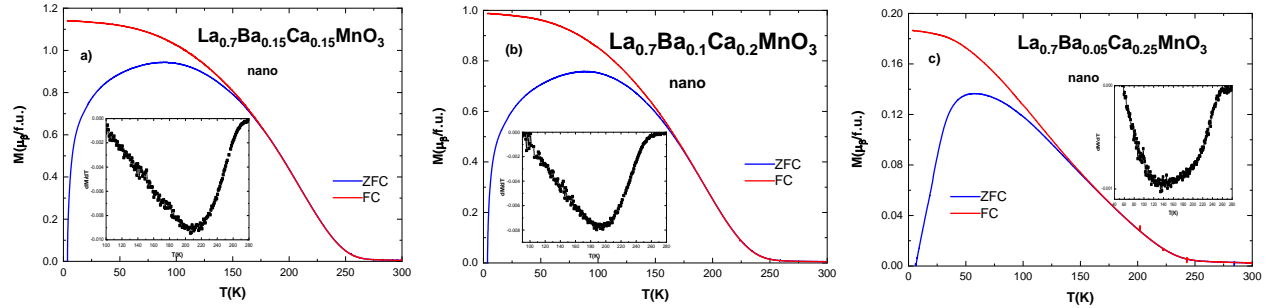


Figura 4.5 Curbe ZFC-FC pentru probe $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano a) $x = 0,15$ b) $x = 0,2$ c) $x = 0,25$ [172].

4.2.6. Comportamentul magnetic critic al probelor bulk $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Panta pozitivă a curbelor Arrott confirmă tranziția de ordinul doi pentru toate probele. Ca excepție, compusul bulk $x = 0,25$ prezintă un comportament anormal la temperaturi mai mari, peste T_c , cu o oarecare asemănare cu o pantă negativă. Acest comportament nu este o surpriză, deoarece rezultate similare au fost raportate în alte studii pe compuși $(\text{La}:\text{Ca})\text{MnO}_3$ care nu prezintă tranziții pure de fază magnetică de ordinul doi [102].

Metoda curbelor Arrott modificat (MAP) a relevat modelul câmpului mediu tricritic ca model dominant pentru compușii bulk. Metoda MAP aplicată pe compușii nano a arătat aceleași rezultate ca și cu ceilalți nanocompuși din acest studiu: sunt guvernați de modelul câmpului mediu. Aceste rezultate, pentru sistemele $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, au fost confirmate de metoda Kouvel-Fisher (KF).

Tabelul 4.2. Valorile exponenților critici pentru toate probele $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ din metoda curbelor Arrott modificat [172].

Compound		γ	β	Δ	T_c (K)
$x = 0$	bulk	1.065	0.288	4.69	340
$x = 0.15$	bulk	0.958	0.238	5.025	308
$x = 0.2$	bulk	0.979	0.245	4.996	279
$x = 0.25$	bulk	0.949	0.187	6.075	261
$x = 0$	nano	1.164	0.493	3.36	263
$x = 0.15$	nano	1.036	0.574	2.805	210
$x = 0.2$	nano	1.022	0.555	2.838	185
$x = 0.25$	nano	0.746	0.746	2	130
Mean-field model		1	0.5	3	
3D Heisenberg model		1.366	0.355	4.8	
Ising model		1.24	0.325	4.82	
Tricritical mean-field model		1	0.25	5	

4.2.8. Variația entropiei magnetice în compușii $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk

Graficele $-\Delta S_m$ vs T în $\mu_0\Delta H = 1$ T, 2 T, 3 T și 4 T, la diferența de temperatură $\Delta T = 5$ K, arată un maxim mai intens și o curbă mai îngustă pentru compușii bulk, cu maximul rezidând la valori T_c . $|\Delta S_M|$ pentru probele bulk depășește valoarea pentru compusul părinte. Crește pentru probele cu conținut mai mare de Ca^{2+} . Existența tranziției de tip ordinul întâi prezentată în proba cu $x = 0,25$ influențează suplimentar variația entropiei. Toate valorile maxime ale entropiei $|\Delta S_M|$ la $\mu_0\Delta H = 1$ T și $\mu_0\Delta H = 4$ T sunt listate în Tabelul 4.3..

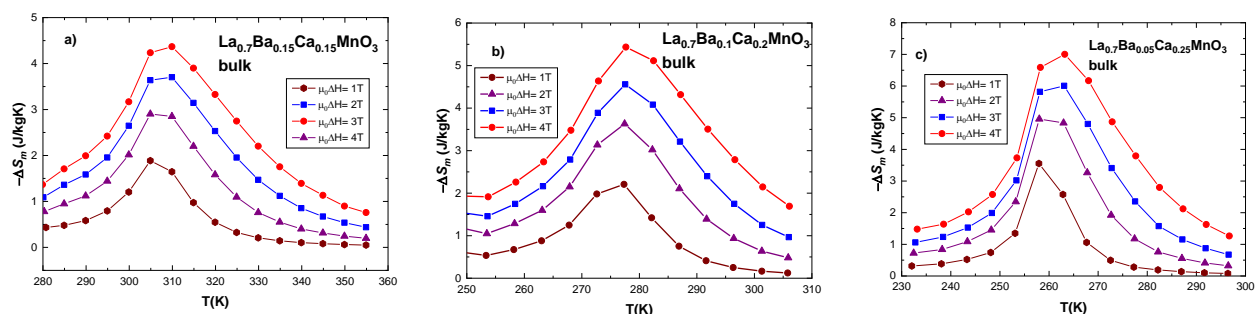


Figura 4.6 Variația entropiei magnetice în funcție de temperatură ($-\Delta S_M$ vs T) pentru probele $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk. a) $x=0,15$ b) $x=0,2$ c) $x=0,1$ d) $x=0,25$ [172].

4.2.9 Variația entropiei magnetice în compușii $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano

Comparativ cu compusul părinte $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, valoarea absolută pentru variația entropiei $|\Delta S_M|$ în $\mu_0\Delta H = 1$ T scade semnificativ pentru toate probele cu Ca^{2+} . Pentru compusul părinte $|\Delta S_M| = 1,04$ J/KgK, în timp ce pentru proba $x = 0,15$ $|\Delta S_M| = 0,33$ J/KgK. Compusul $x = 0,25$, așa cum am văzut în secțiunea despre histeresis, ZFC-FC și observația graficului Arrott, prezintă un comportament magnetic particular și aceasta influențează direct valorile sale $|\Delta S_M|$. În $\mu_0\Delta H = 1$ T, acesta „doar” relevă $|\Delta S_M| = 0,05$ J/KgK.

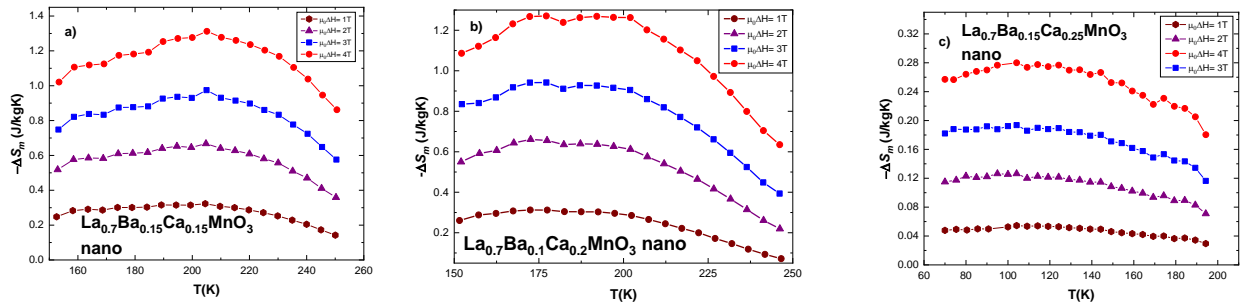


Figura 4.7 Variația entropiei magnetice în funcție de temperatură ($-\Delta S_M$ vs T) pentru probele $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano . a) $x=0,15$ b) $x=0,2$ c) $x=0,1$ d) $x=0,25$ [172].

4.2.10 Efectul magnetocaloric în $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk și nano

Valorile RCP pentru ambele sisteme sunt comparabile ca putere (cu excepția probei nano $x = 0,25$, care prezintă valori mai mici). În $\mu_0\Delta H = 4 \text{ T}$, curbele pentru compoziții bulk se lărgesc, crescând valorile RCP față de compusul părinte. Valorile RCP sunt prezentate în tabelul 4.3.

Tabelul 4.3. Valorile experimentale pentru materialele $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk și nano: măsurători magnetice [172].

Compound	T_C (K)	M_s ($\mu_B/\text{f.u.}$)	M_r ($\mu_B/\text{f.u.}$)	M_r/M_s	H_{ci} (Oe)	$ \Delta S_M $	$ \Delta S_M $	RCP (S)	RCP (S)
						(J/KgK) $\mu_0\Delta H = 1 \text{ T}$	(J/KgK) $\mu_0\Delta H = 4 \text{ T}$	(J/kg) $\mu_0\Delta H = 1 \text{ T}$	(J/kg) $\mu_0\Delta H = 4 \text{ T}$
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (bulk)	340	4.04	0.24	0.06	200	1.33	3.5	53.7	158.4
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.15}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$	308	3.61	0.21	0.06	150	2.04	4.37	38.74	140.43
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	279	3.68	0.54	0.15	110	2.29	5.43	41.26	184.69
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.05}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$	261	3.76	0.18	0.05	100	3.66	7.01	40.24	182.37
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (nano)	263	2.79	1.16	0.41	480	1.04	1.37	105.4	130.1
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.15}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$	210	2.55	0.82	0.32	370	0.33	1.31	33.7	144.1
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	185	2.39	0.73	0.31	440	0.32	1.28	35.2	153.6
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.05}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$	130		0.21		710	0.05	0.27	6.1	40.5

Valorile TEC in intervalul $\Delta T_{H-C} = 5 - 50 \text{ K}$, au fost determinate. Pentru compoziții bulk s-au găsit valori mai mari sau comparabile cu cele pentru compoziții $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ și $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$.

În cazul compozițiilor nano, valorile TEC sunt mai mici decât pentru bulk (Figure 4.8).

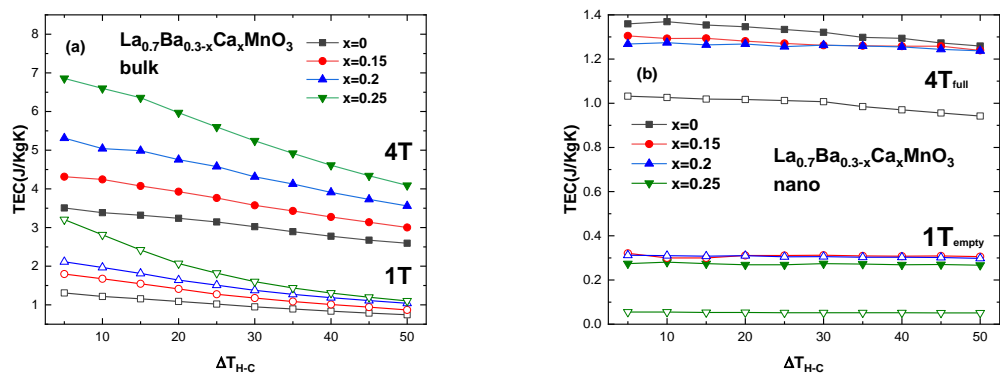


Figura 4.8 Valorile TEC pentru a) $La_{0.7}Ba_{0.15}Ca_{0.15}MnO_3$ bulk și b) nano $La_{0.7}Ba_{0.15}Ca_{0.15}MnO_3$

Capitolul 5: Analiza structurală, proprietăți electrice și magnetice, magnetorezistență, efect magnetocaloric în $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ bulk și nano-dimensionat substituit cu Ca

5.1. Introducere

În acest capitol, vom discuta un alt compus părinte, $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$. Compușii bulk $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ au fost studiați anterior, raportând o varietate de modificări structurale și tranziții de fază. Compusul nostru părinte bulk $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ a fost studiat și raportat anterior de F. Guillou și colab. în 2012 [74]. Tranziția de fază, proprietățile electrice și magnetice ale acestuia au revelat $T_c = 295K$ și o tranziție magnetică FM/PM de ordinul al doilea cu efect magnetocaloric relativ ridicat, precum și o tranziție metal - izolator asociată cu structura FM/PM. În plus, Ajay Kumar Saw și colab. au raportat studii asupra $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$, atribuindu-i proprietăți magnetice și electrice similare cu $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ și adăugând studii structurale, atribuindu-i un grup spațial Pbnm [99]. Din cunoștințele noastre, nu s-au făcut investigații asupra compușilor $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ nano, ceea ce ne-a determinat să sintetizăm și să investigăm proprii noștri.

5.3. Rezultate și discuții

5.3.1 Caracterizarea structurală a $Pr_{0.65}Sr_{0.35-x}Ca_xMnO_3$ bulk ($x = 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$)

Analiza rafinării Rietveld a arătat cele mai bune rezultate ale fiturilor pentru structura ortorombică în grupul spațial pbnm (62) pentru toate probele bulk. Dimensiunile rețelei și volumul celulei pentru compusul $x = 0,05$ sunt mai mari decât pentru compusul $x = 0,02$, contrar așteptărilor, și apoi devin mai mici pentru fiecare probă ulterioară..

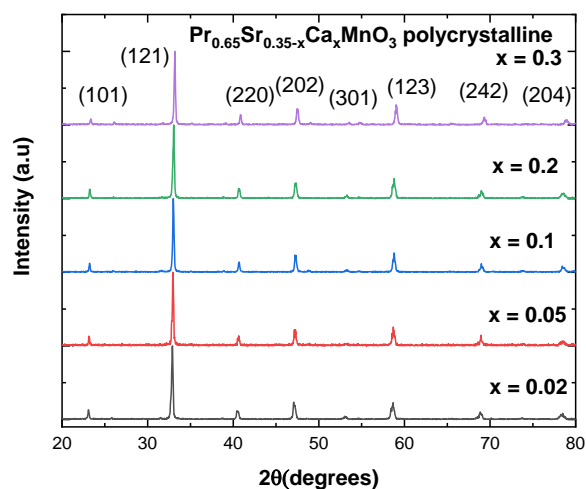


Figura 5.1 Difractogramele pentru probele bulk $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [183]

Investigația stoichiometriei oxigenului, efectuată prin analiza iodometrică, a descoperit un deficit scăzut de oxigen pentru probele bulk.

5.3.2 Caracterizarea structurală a $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano ($x = 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$)

Asemănător cu probele bulk, nu se observă maxime suplimentare, așa cum se poate vedea în Figura 5.3. Toate maximele sunt în general mai largi decât maximurile pentru probele bulk și aparțin planurilor de reflexie ortorombice în grupul spațial „pbm”. Acest lucru este confirmat de analiza rafinării Rietveld.

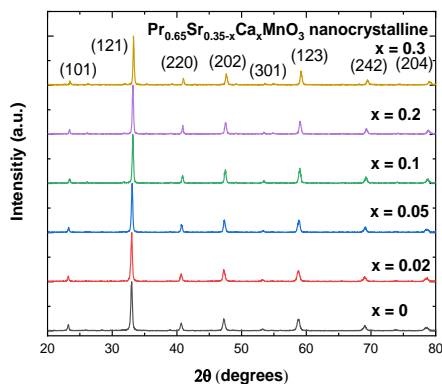


Figura 5.2 Difractogramele pentru probele nanocristaline $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [184]

Calcululele lungimii legăturii Mn – O și unghiul $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$, utilizând rezultatele rafinării Rietveld, arată că lungimea legăturii devine mai scurtă pe măsură ce substituția crește. Titrarea iodometrică efectuată pe particulele nanoscale a dat rezultate similare obținute pe alte sisteme (tabelul 5.6), în special, a revelat un exces modest de oxigen. Toate probele prezintă o stoichiometrie medie a oxigenului de $\text{O}_{3.01-3.02}$ într-un interval de eroare fiabil.

5.3.3 Proprietăți electrice ale $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk

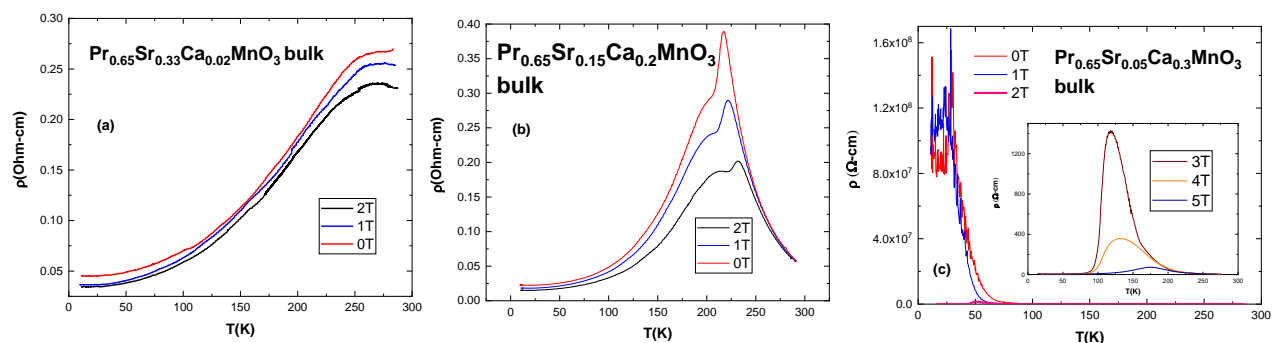


Figura 5.3 Grafice ale rezistivității în funcție de temperatură pentru probele $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk: (a) $x = 0.02$, (b) $x = 0.2$, (c) $x = 0.3$; Insertul arată graficul rezistivității la câmpuri mai mari, care nu sunt vizibile în graficul principal [184].

Măsurătorile de rezistivitate ale compușilor bulk arata comportamentul tipic CMR pentru probele $x = 0.02, 0.5, 0.1$ și 0.2 . Am observat că probele cu conținut mai scăzut de Ca^{2+} prezintă un singur maxim în rezistivitate, desemnat T_{p1} , asociat cu dominanța limitelor dintre cristalite. Începând cu proba $x = 0,1$, un maxim mai înalt, mai ascuțit începe să fie vizibil la temperaturi mai mari, dar a rămas dincolo de intervalul de temperatură până la proba $x = 0,2$. Acest maxim, rezultând din tranziția FM-PM, este mai înalt în rezistivitate decât maxim-ul cauzat de limitele dintre cristalite și prezintă o magnetorezistență (MR) mai mare. În plus, maxim-ul este deplasat la temperaturi mai mari sub câmp extern datorită fluctuațiilor mai scăzute ale spinului și localizării electronilor.

Tabelul 5.1 Valorile experimentale pentru materialele $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk: proprietăți electrice [184]

Compound (Bulk)	T_C (K)	T_{P1} (K) (T_{P2} (K))	ρ_{peak} (Ωcm) in 0 T	MR_{Max} (%) (1 T)	MR_{Max} (%) (2 T)
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.33}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$	273	274	0.285	4.45	11.99
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$	261	273	0.339	12.28	22.75
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$	244	256 (258)	0.199	23.28	33.27
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	201	210 (217)	0.389	29.08	51.96
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	-	-	$>100 \times 10^8$ (72.985 in 5 T)	77.62 (between 3 and 4 T)	99.99 (between 2 and 3 T)

Rezistența pentru proba $x = 0,3$ bulk a fost înafara limitelor de măsură la temperaturi sub 80 K în $\mu_0H = 0$ T, 1 T. Cu aplicarea unui câmp mai puternic, 2 T, rezistența a scăzut semnificativ și a fost în limitele de detecție ale aparatului. În câmpuri mai mari de $\mu_0H = 3$ T, 4 T, 5 T, curba a scăzut progresiv și s-a deplasat la un interval de temperatură mai mare. Acest comportament a indicat că proprietățile intergranulare sunt dominante în probă și câmpul extern aliniază spinii promovând tunelarea electronilor – comportament caracteristic CMR.

5.3.4 Proprietăți magnetice ale compușilor bulk $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Măsurătorile ZFC-FC, $\mu_0H = 0.05$ T, în intervalul de temperatură de 4 - 300 K au arătat curbe feromagnetice tipice pentru toți compușii, cu excepția eșantioanelor $x = 0.3$. După cum era de așteptat, eșantioanele cu un conținut mai mare de Ca^{2+} au prezentat valori mai scăzute ale T_c decât eșantionul anterior. Compușii bulk au prezentat valori mai mari ale T_c decât omologii lor de dimensiuni nanometrice. Primul eșantion $x = 0.02$ reduce T_c de la 295 K pentru compusul părinte la 273 K. Pentru $x = 0.2$, acesta este redus la 201 K.

Eșantioanele $x = 0.3$ prezintă curbe ZFC-FC diferite. Acestea manifestă multiple tranziții în întregul interval de temperatură. În jurul a 210 – 215 K, eșantionul prezintă o tranziție CO caracterizată prin creșterea magnetizării (CO-AFM). Mai jos, în temperatură, în jurul a 150 - 170 K, compusul bulk intră într-o stare AFM (CE-AFM). La temperaturi mai scăzute, curbele ZFC-FC prezintă o creștere a magnetizării, asociată cu formarea de clustere FM printre matricea AFM cu comportament de tip spin-glass.

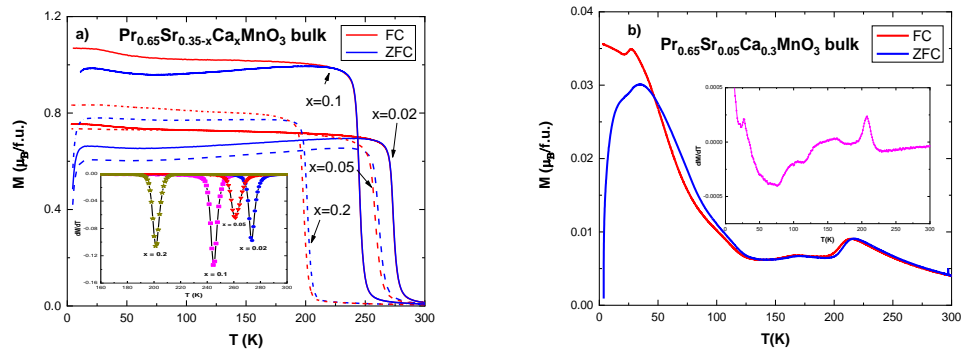


Figura 5.4 Graficele ZFC-FC pentru probele de $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ a) $x = 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$ b) 0.3 [184].

5.3.5 Proprietățile magnetice ale compușilor nano- $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Curbele ZFC-FC pentru probele nano-scale prezintă o pantă mai mică la tranziție decât pentru compușii bulk, dar nu la fel de mică ca pentru unele alte sisteme nano-scale studiate în această lucrare. Acest lucru sugerează o distribuție mai mare a dimensiunii (și a temperaturii Curie). Creșterea magnetizării la temperatură scăzută observată în compușii bulk și asociată cu magnetizarea Pr^{3+} nu este ușor de observat vizual în nano-compuși.

Proba $x = 0.3$, ale cărei curbe ZFC-FC sunt prezentate în Figura 5.8b, prezintă un comportament similar cu omologul său bulk. Formarea CO la aproximativ 210 K nu este la fel de pronunțată, iar tranziția la starea AFM nu este ușor de distins. Creșterea magnetizării asociată cu formarea de clustere FM apare la temperaturi mai mari decât proba bulk, la 150 K. De asemenea, nu există nicio caracteristică vizibilă la 35 K cauzată de blocarea spinului între clusterelor FM.

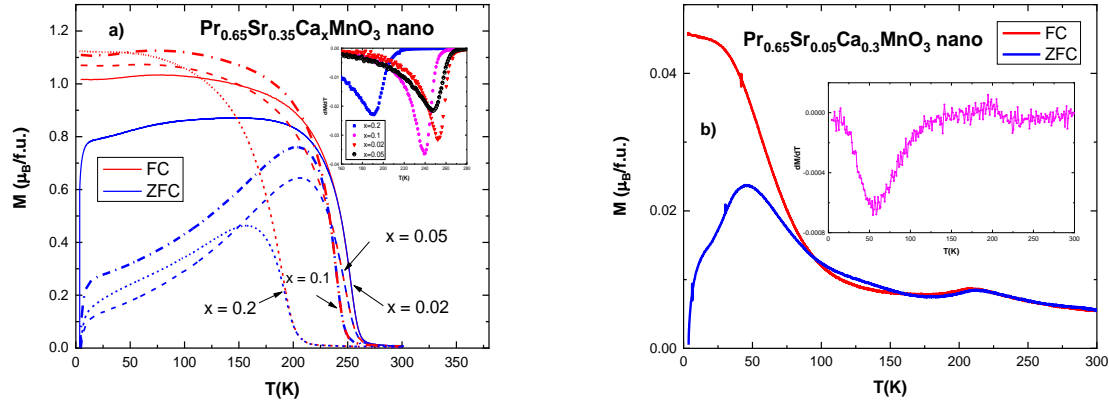


Figura 5.5 Graficele ZFC-FC pentru probele nano $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ a) $x = 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$ b) 0.3 [184].

5.3.6 Comportamentul magnetic critic al probelor bulk $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Tabelul 5.2. Valorile exponentului critic pentru toate probele $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ din metoda curbelor Arott modificată [184]

Compound		γ	β	δ	T_c (K)
$x = 0.02$	bulk	1.057	0.212	5.986	273
$x = 0.05$	bulk	0.981	0.232	5.228	261
$x = 0.1$	bulk	0.985	0.25	4.94	244
$x = 0.2$	bulk	-	-	-	201
$x = 0.3$	bulk	-	-	-	-
$x = 0$	nano	0.895	0.521	2.72	255
$x = 0.02$	nano	0.997	0.508	2.96	252
$x = 0.05$	nano	0.962	0.523	2.84	249
$x = 0.1$	nano	1.015	0.602	2.68	239
$x = 0.2$	nano	-	-	-	191
$x = 0.3$	nano	-	-	-	-
Mean field model		1	0.5	3	
3D Heisenberg model		1.366	0.355	4.8	
Ising model		1.24	0.325	4.82	
Tricritical mean field model		1	0.25	5	

Graficul curbelor Arrott pentru proba bulk $x = 0.3$, în intervalul de temperatură 150-230 K, relevă o schimbare de ordonare magnetică la 215 K. În intervalul 25-125 K, liniile arată o puternică competiție între ordonarea FM și AFM. Pentru proba nano $x = 0.3$, în intervalul 170-260 K, variația are loc la 215 K. Curbele Arrott la temperaturi scăzute, 30-130 K, dezvăluie o prezență mai puternică FM.

Pentru toți compușii bulk, s-a descoperit că exponenții critici aparțin modelului mediu fără tricritic, similar cu alte probe bulk din această lucrare. Pentru compușii nano-scale, exponenții pot revendica apartenența la modelul câmpului mediu, deși diverg ușor de valorile nominale.

5.3.8 Variația entropiei magnetice în compușii bulk $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Toate probele prezintă o variație negativă a entropiei ($-\Delta S_m$), cu excepția ambelor probe $x = 0.3$ în intervalul 150-230 K. Compușii bulk prezintă o variație absolută mare a entropiei $|\Delta S_M|$, comparativ cu multe alte manganite. S-au așteptat rezultate mari pe baza unor rapoarte privind variația entropiei în alte manganite pe bază de Pr^{3+} și Ca^{2+} .

Am investigat ΔS_M pentru proba $x = 0.3$ la două intervale de temperatură diferite. Ilustrată în figura 5.14e, variația entropiei este pozitivă în jurul valorii de 200-210 K, concomitent cu așteptările dintr-o ordonare CO-AFM. La temperaturi ușor mai mari, peste 210 K, variația entropiei este negativă, deși nu mare, sugerând o tranziție PM susținută de graficul ZFC-FC. De asemenea, ar trebui să notăm ΔS_M pozitiv în jurul valorii de 160 K, sugerând formarea stării AFM. Variația pozitivă a entropiei nu este în mod normal la fel de mare ca variația negativă a entropiei, dar de obicei apare într-un interval mai larg de temperatură și poate fi implementată în combinație cu materialul de variație a entropiei "normal" pentru a îmbunătăți MCE [76, 78, 79, 190].

Din figura 5.14f, calculele pentru $x = 0.3$ în jurul valorii de 35-40 K dezvăluie un ΔS_M foarte mare. La $\mu_0\Delta H = 1$ T, variația este de 4.6 J/KgK, iar la $\mu_0\Delta H = 4$ T este de 15.3 J/KgK. Un astfel de ΔS_M mare ar trebui să facă din compus un candidat viabil în criogenie. Toate valorile $|\Delta S_M|$ în câmpuri $\mu_0\Delta H = 1$ T, 4 T sunt listate în tabelul 5.3.

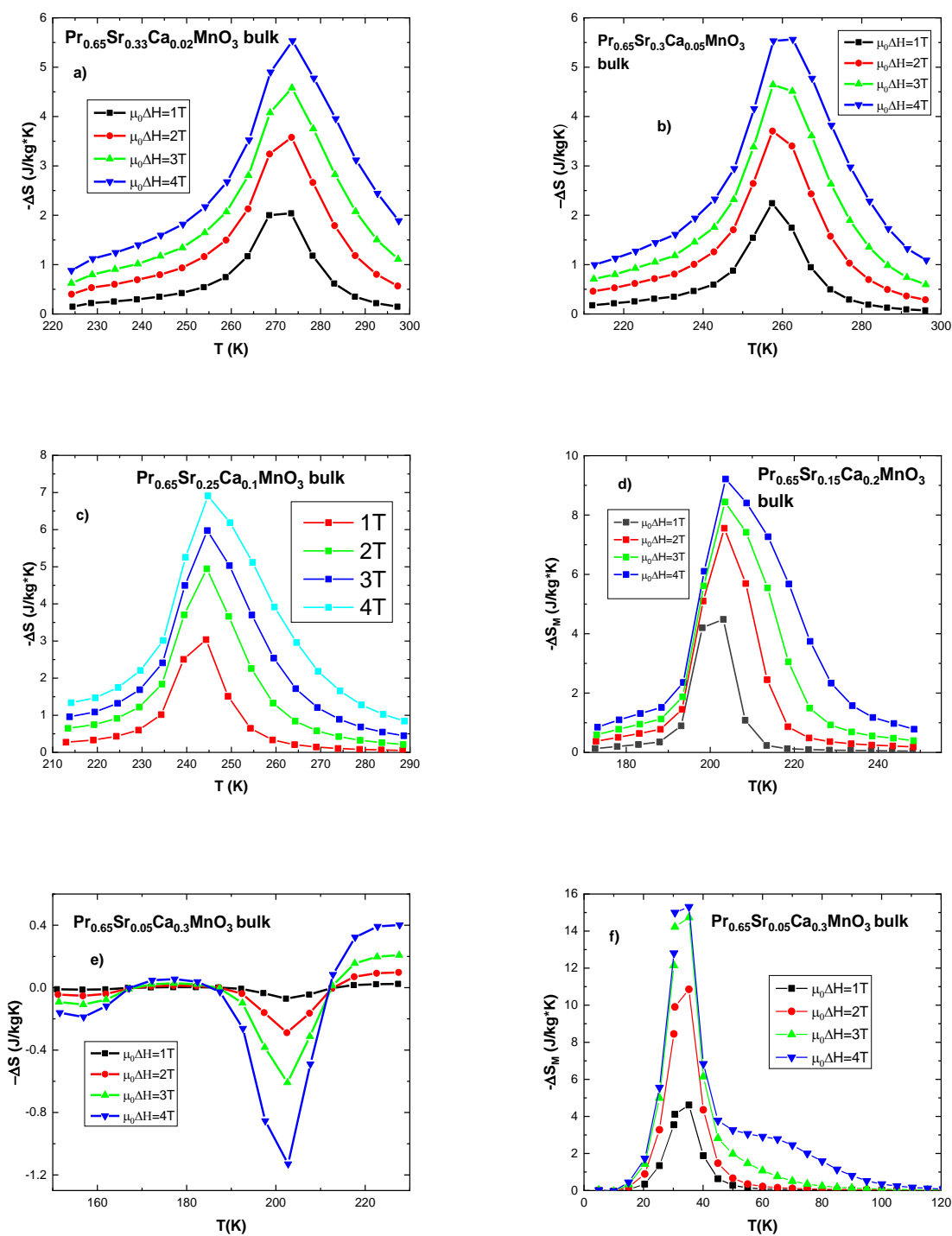


Figure 5.6 Variația entropiei magnetice în funcție de temperatură ($-\Delta S_M$ vs T) pentru probele

$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bulk. a) $x=0.02$ b) $x=0.05$ c) $x=0.1$ d) $x=0.2$ e) $x = 0.3$ at 205 K

f) $x = 0.3$ la 40 K [184]

5.3.9 Variația entropiei magnetice în compuşii nano-scale $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

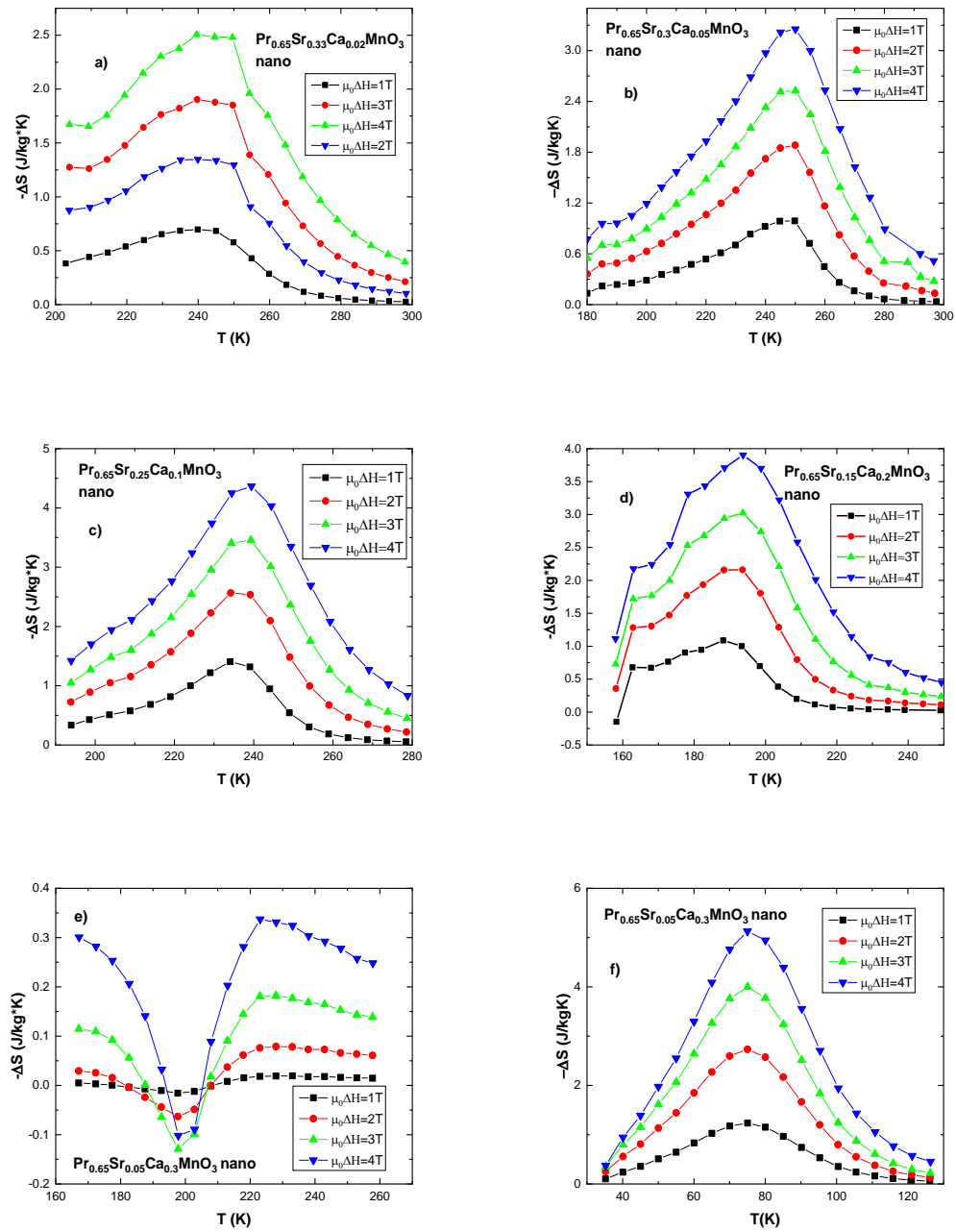


Figura 5.7 Variația entropiei magnetice în funcție de temperatură ($-\Delta S_M$ vs T) pentru probele $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nano. a) $x=0.02$ b) $x=0.05$ c) $x=0.1$ d) $x=0.2$ e) $x = 0.3$ at 205 K
f) $x = 0.3$ la 75 K [184].

Compușii nano-scale au prezentat valori mai mici ale variației entropiei decât compușii bulk, dar sunt totuși egale sau chiar mai mari decât variația entropiei găsită în alte manganite. Proba nano $x = 0.3$ prezintă o variație mare a entropiei la temperaturi scăzute de 75 K.

5.3.10 Efectul magnetocaloric în compușii bulk și nano-scale $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Deși nu există un raport privind valoarea exactă a RCP pentru compusul părinte bulk, se estimează că este în intervalul 45 J/Kg - 55 J/Kg în $\mu_0\Delta H = 1$ T. Proba bulk $x = 0.02$ prezintă un RCP mai mic, dar probele ulterioare își cresc RCPul.

Compușii nano-scale compensează valorile lor mai mici pentru variația absolută a entropiei având un interval mai larg de temperatură δT_{FWHM} și, astfel, valorile lor RCP similare cu valorile compușilor bulk.

Tabelul 5.3. Valorile experimentale pentru materialele $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: măsurători magnetice [184].

Compound	T_C (K)	M_s (μ_B /f.u.)	M_r (μ_B /f.u.)	M_r/M_s	H_{ci} (Oe)	$ \Delta S_M $	$ \Delta S_M $	RCP (S)	RCP (S)
						(J/KgK) $\mu_0\Delta H = 1$ T	(J/KgK) $\mu_0\Delta H = 4$ T	(J/kg) $\mu_0\Delta H = 1$ T	(J/kg) $\mu_0\Delta H = 4$ T
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ (bulk) [74]	295					2.3			
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.33}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$	273	3.71	0.33	0.09	180	2.04	5.53	34	166
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$	261	3.78	0.37	0.1	170	2.24	5.56	44	167
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$	244	3.94	0.41	0.1	190	3.03	6.91	45	186
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	201	3.97	0.28	0.07	160	4.48	9.21	60	270
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$		3.81	0.27	0.7	170	4.6 (40 K)	15.3 (40 K)	92 (40 K)	380 (40 K)
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ (nano)	255	2.95	1.14	0.39	810	0.54	2.05	24	102
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.33}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$	252	3.08	1.11	0.36	720	0.69	2.5	38	175
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$	249	3.16	1.16	0.37	540	0.99	3.25	48	178
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$	239	3.49	1.13	0.32	510	1.41	4.37	39	215
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	191	3.39	1.07	0.31	620	1.08	3.9	41	185
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$		-			600	1.23(75 K)	5.12(75 K)	48(75 K)	204(75 K)

Calcululele TEC indică lideri similari cu RCP în potențialul de răcire. Compușii bulk prezintă valori foarte mari. Eșantioanele la scară nanometrică prezintă valori TEC mai mici, dar sunt comparabile cu unele compuși bulk găsiți în literatură și în această lucrare.

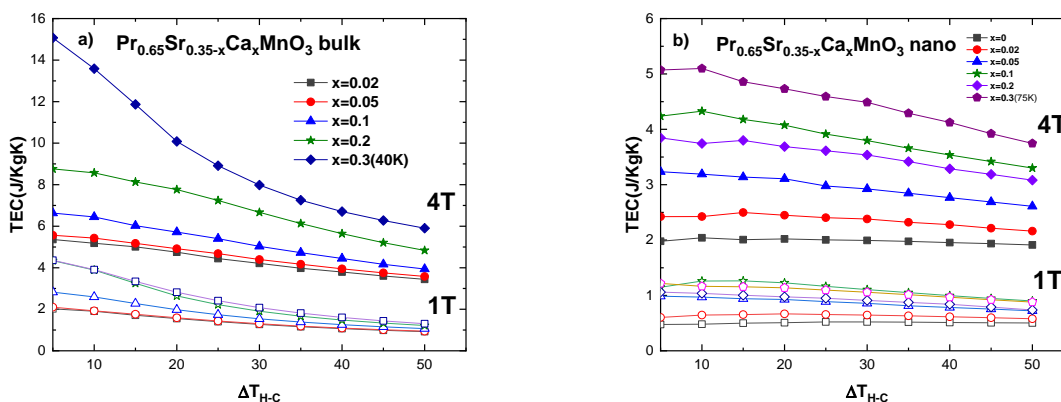


Figura 5.8. Variația medie a entropiei în funcție de temperatura (TEC) vs ΔT_{H-C}

a) Bulk $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ b) nano- $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [184].

Capitolul 6. Analiza structurală, proprietățile electrice și magnetice, efectul magnetocaloric în compușii bulk și nano- $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ substituiți cu Nd

6.1 Introducere

În acest capitol, vom continua investigația asupra compusului părinte $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ prin substituție pe situsul A cu ioni Nd^{3+} cu dimensiune ionică mai mică ($x = 0.05, 0.15, 0.25, 0.35$). Ioni Nd^{3+} (1.163 Å) sunt mai mici decât atât Pr^{3+} (1.179 Å) și Sr^{2+} (1.31 Å), cât și ionii Ca^{2+} (1.18 Å) utilizați pentru substituție în capitolul precedent, astfel încât ne așteptăm la schimbări suplimentare în proprietățile structurale. Astfel de modificări ar putea afecta potențial proprietățile electrice și magnetice, inclusiv T_c mai scăzut și efectul magnetocaloric crescut.

6.2 Rezultate și discuții

6.2.1 Caracterizarea structurală a compușilor bulk $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.15, 0.25, 0.35$)

Seria compusului părinte $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ a fost studiată pentru a prezenta o structură ortorombică în grupul spațial de simetrie „Pbnm”. Eșantioanele bulk au trecut la simetria R-3c începând cu nivelul de substituție $x = 0.15$. După variație, parametrii de rețea și volumul celulei

scad odată cu creșterea ionilor Nd^{3+} mai mici. Parametrii de rețea și volumul celulei scad odată cu creșterea conținutului de ioni Nd^{3+} , deoarece au rază ionică mai mică decât ionii Pr^{3+} .

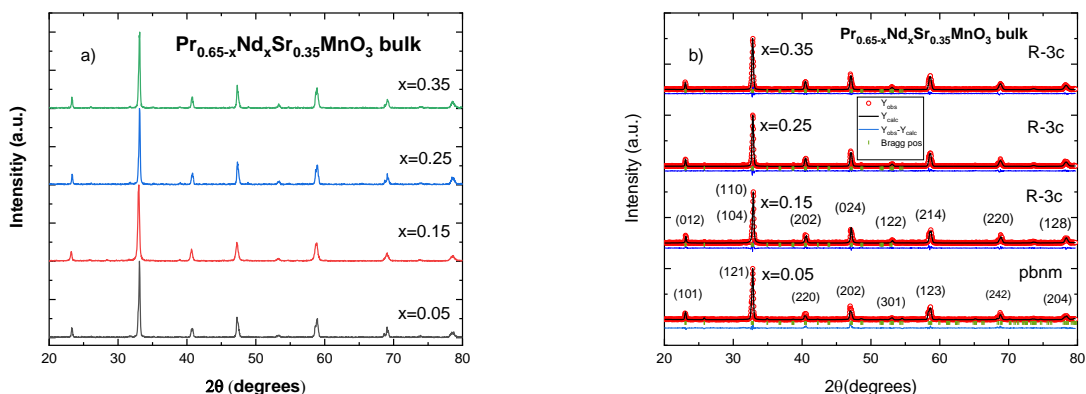


Figura 6.1 a) Difractogramele pentru eșantioane bulk $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ b) cele mai bune rezultate obținute folosind metoda de rafinare Rietveld [191].

Implementarea analizei de titrare iodometrică a demonstrat deficitul de oxigen pentru toți compușii bulk, așa cum se putea aștepta pe baza rezultatelor din analiza anterioară a celorlalte sisteme. S-a calculat o medie de $\text{O}_{2.94-2.97}$ cu o deviație standard relativă care nu depășește valoarea de 2, făcând rezultatele fiabile.

6.2.2 Caracterizarea structurală a compușilor nano $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.15, 0.25, 0.35$)

Difractogramele de raze X pentru eșantioane nano-scale $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ prezentate în Figura 6.2a prezintă maxime mai largi decât omologii lor bulk pe baza dimensiunilor lor mai mici ale cristalitelor. Ca și în cazul compușilor bulk, există o ușoară deplasare către unghiuri de difracție mai mici pentru compusul $x = 0.15$, sugerând o variație structurală. Analiza de rafinare Rietveld confirmă o variație de la structura ortorombică pentru compușii $x = 0, 0.05$ la structura romboedrică pentru toate celelalte. Figura 6.2b prezintă cele mai bune rezultate obținute din analiza Rietveld, arătând o potrivire bună pentru toți compușii.

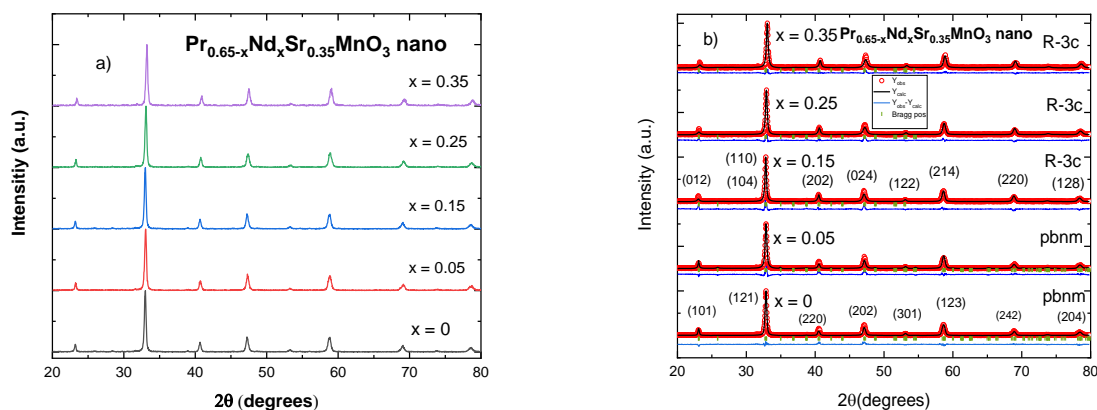


Figura 6.2 a) Difractogramele pentru eşantioane nano-scale $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ b) cele mai bune rezultate obținute folosind metoda de rafinare Rietveld [191].

Analiza iodometrică a raportului $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ a demonstrat un exces de ioni Mn^{4+} , rezultând un exces de oxigen în stoechiometria compusului.

6.2.3 Proprietățile electrice ale compușilor bulk $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$

Proprietățile electrice ale eşantioanelor bulk au fost în intervalul de temperatură 10-290 K și în câmpuri externe $\mu_0H = 0 \text{ T}, 1 \text{ T}, 2 \text{ T}$. Toate eşantioanele prezintă un comportament tipic CMR. Fiecare eşantion a prezentat un singur maxim în graficele ρ vs T . Acest maxim, T_{pl} , este asociat cu tranziția magnetică T_c și cu limitele de grăunți. Toate valorile T_{pl} sunt sub cele ale T_c .

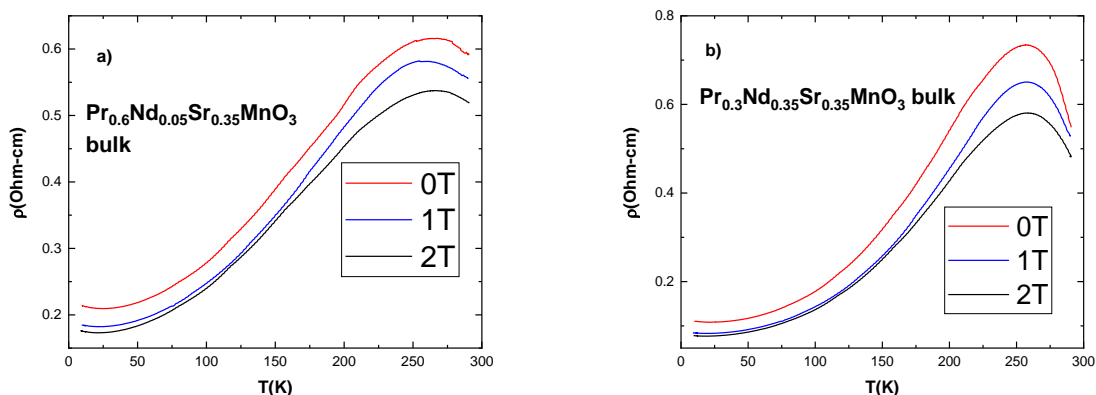


Figura 6.3 Graficele rezistivității vs. temperatură pentru eşantioanele bulk $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ sub $\mu_0H = 0 \text{ T}, 1 \text{ T}$ și 2 T : (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.35$ [191]

La temperaturi foarte scăzute se observă o creștere foarte mică a rezistivității după un minim, atribuită efectelor inter și intra-granulare. Valorile maxime ale rezistivității ρ_{max} sunt mai mari decât cele înregistrate pentru compușii $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, sugerând un rol mai mare al limitei de grăunț. MR este negativ pentru toate eșantioanele.

Tabelul 6.1 Valorile experimentale pentru materialele bulk $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$: proprietăți electrice [191].

Compound (Bulk)	T_C (K)	T_{P1} (K)	ρ_{peak} (Ωcm) in 0 T	MR_{Max} (%) (1 T)	MR_{Max} (%) (2 T)
$\text{Pr}_{0.6}\text{Nd}_{0.05}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	284	266	0.616	6	12.82
$\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	279	261	0.846	6.74	14.54
$\text{Pr}_{0.4}\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	271	265	1.275	5.88	14.12
$\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.35}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	268	257	0.734	11.44	20.98

6.2.4 Proprietățile magnetice ale compușilor bulk $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$

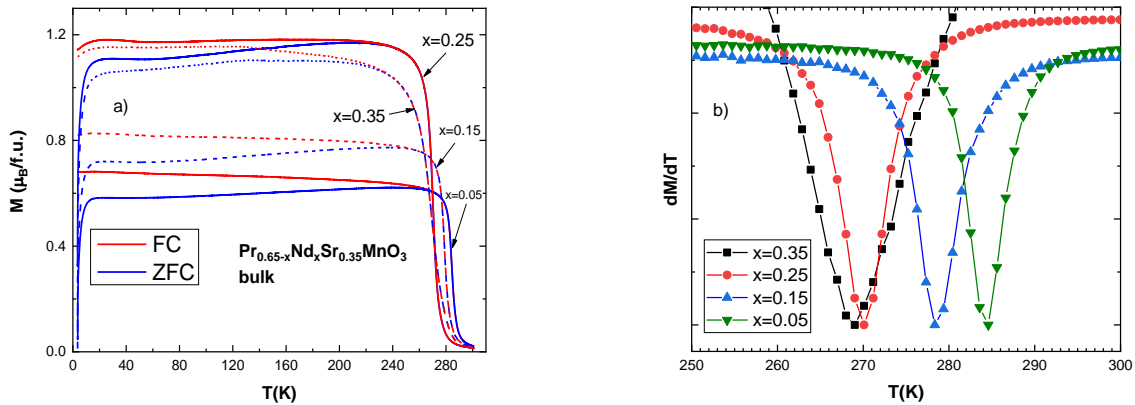


Figura 6.4 a) Curbe ZFC-FC și b) derivata magnetizării în funcție de temperatură pentru eșantioane bulk $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ [191].

Măsurătorile de magnetizare ZFC-FC într-un câmp de $\mu_0H = 0.05$ T ale eșantioanelor bulk relevă tranziția FM/PM pentru toate eșantioanele. În Figura 6.4a, se observă o scădere bruscă a magnetizării pentru fiecare eșantion pe măsură ce eșantioanele trec de la starea FM la starea PM. Derivata curbelor arată un minim la inflexiunea scăderii magnetizării și reprezintă T_C . În Figura 6.4b vedem că valorile pentru temperatura Curie scad pentru eșantioanele cu conținut mai mare de ioni Nd^{3+} , de la 295 K [74] pentru compusul părinte, la 284 K pentru eșantionul $x = 0.05$ și la 279 K pentru eșantionul $x = 0.15$. Scăderea T_C -ului nu este la fel de drastică ca pentru alți compuși din această lucrare, de exemplu pentru compușii $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, datorită faptului că Nd^{3+} este

mai aproape de raza ionică Pr^{3+} (1.163 Å și 1.179 Å în coordonare 9) decât Ca^{2+} la raza Sr^{2+} (1.18 Å și 1.31 Å). De fapt, diferența dintre valorile T_c ale eșantioanelor cu $x = 0.25$ și $x = 0.35$ este de doar 3 K. Acest rezultat înseamnă că orice substituție a compusului părinte cu ioni Nd^{2+} în intervalul $0 < x < 0.35$ va produce compuși cu tranziție aproape de temperatura camerei.

6.2.5 Proprietățile magnetice ale compușilor nano-scale $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$

Comparând curbele ZFC-FC cu omologii lor bulk, prima observație evidentă care trebuie făcută este că tranziția de la stările FM la PM are loc într-un interval mai larg de temperatură, adică panta este mai mică. Eșantionul $x = 0.05$ scade T_c de la 255 K pentru compusul părinte la 251 K. Eșantionul $x = 0.15$ îl scade în continuare la 246 K, iar pentru $x = 0.25$ și $x = 0.35$, arătând minim la 229 K și respectiv 224 K.

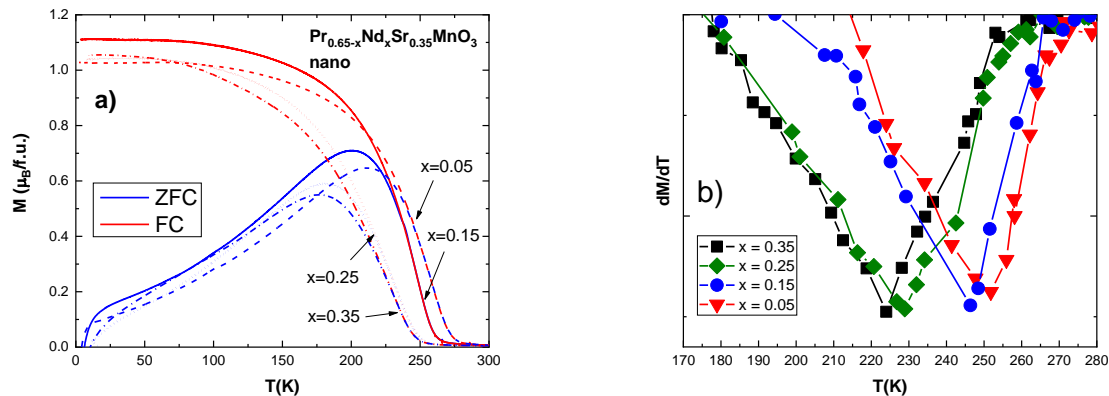


Figura 6.5 a) Curbe ZFC-FC și b) derivata magnetizării pentru eșantioane nano-scale $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ [191].

6.2.6 Comportamentul magnetic critic al probelor bulk $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$

Graficele curbelor Arrott relevă doar tranziții de fază magnetice de ordinul al doilea pentru toate eșantioanele, pe baza pantei pozitive a curbelor. Metoda curbelor Arrott modificat (MAP) a fost implementată pentru a găsi adevărații exponenți critici β , γ și δ . Pentru compușii bulk, s-a constatat că eșantioanele $x = 0.05$ și $x = 0.15$ sunt guvernate de modelul de câmp mediu tricritic. Pentru celelalte două, eșantioanele $x = 0.25$ și $x = 0.35$, exponentul β a deviat de la valoarea tricritică de 0.25 și s-a constatat că este mai aproape de modelul 3D Heisenberg de 0.355. Pentru compușii nano-scale, toți exponenții s-au constatat că se află în valorile modelului de câmp mediu pentru interacțiuni pe distanțe lungi, la fel ca pentru toți ceilalți compuși nano-scale investigați în acest studiu.

Tabelul 6.2 Valorile exponentului critic pentru toate eşantioanele $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ obținute din metoda curbelor Arrott modificată [191].

Compound		γ	β	δ	T_c (K)
x = 0.05	bulk	0.99	0.247	5.01	284
x = 0.15	bulk	0.878	0.297	3.96	279
x = 0.25	bulk	0.911	0.377	3.42	271
x = 0.35	bulk	0.993	0.385	3.58	268
x = 0	nano	0.895	0.521	2.72	255
x = 0.05	nano	0.905	0.509	2.78	251
x = 0.15	nano	0.897	0.512	2.75	246
x = 0.25	nano	0.911	0.503	2.81	229
x = 0.35	nano	0.915	0.516	2.77	224
Mean field model		1	0.5	3	
3D Heisenberg model		1.366	0.355	4.8	
Ising model		1.24	0.325	4.82	
Tricritical mean field model		1	0.25	5	

6.2.8 Variația entropiei magnetice în compuşii bulk $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$

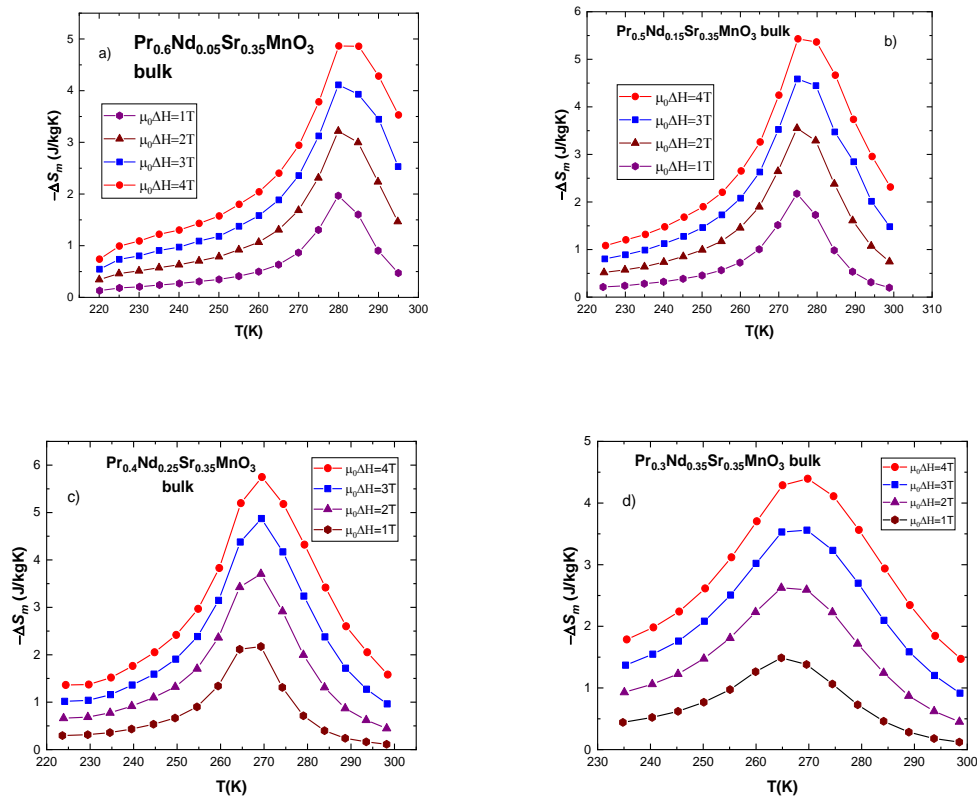


Figura 6.6 Variația entropiei magnetice vs temperatură ($-\Delta S_M$ vs T) pentru eşantioane bulk $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$. a) $x=0.05$ b) $x=0.15$ c) $x=0.25$ d) $x=0.35$ [191].

Variația maximă a entropiei a avut loc la temperaturi asociate cu T_c și este negativă pentru toate eșantioanele ($-\Delta S_m$). Graficele $-\Delta S_m$ vs T în $\mu_0\Delta H = 1$ T, 2 T, 3 T și 4 T relevă o valoare absolută mai mare $|\Delta S_m|$ pentru eșantioanele bulk cu o curbă de tip Gauss în general mai îngustă în jurul lui T_c . Valorile pentru variația maximă a entropiei sunt egale sau mai mari decât cele pentru alți compuși bulk care suferă doar tranziții de ordinul al doilea, studiați în această lucrare sau raportate în literatură. Valorile variației entropiei sunt prezentate în Tabelul 6.3.

6.2.9 Variația entropiei magnetice în compușii nano-scale $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$

Toate eșantioanele prezintă o variație negativă a entropiei cu $|\Delta S_m|$ maxim care apare la temperaturi apropiate de T_c . Curba în formă de clopot este cea mai vizibilă în graficul pentru eșantionul $x = 0.05$. Curba se lărgțește cu substituția ulterioară, cu curbele de sub maxim fiind asemănătoare unei linii drepte cu unele fluctuații pentru eșantioanele $x = 0.25$ și $x = 0.35$. Aceste caracteristici au fost atribuite fazelor magnetice mixte, în alte studii [158], dar cel mai probabil acest comportament sugerează o anizotropie mai mare pentru eșantioanele cu conținut mai mare de Nd^{3+} . În plus, curbele devin mai ascuțite cu aplicarea câmpurilor magnetice externe mai mari, pe măsură ce mai multe particule cad sub influența câmpului. Acest lucru este în contrast cu compușii bulk, unde curba în formă de clopot tinde să se lărgescă cu câmpuri mai mari.

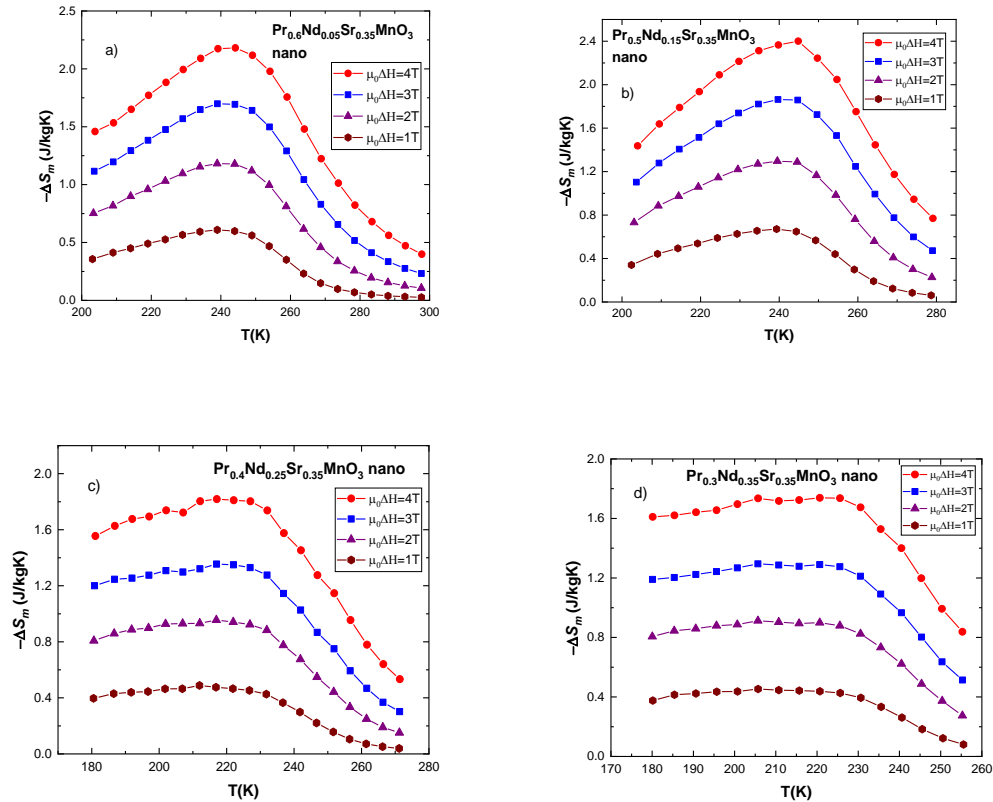


Figura 6.7 Variația entropiei magnetice vs temperatură ($-\Delta S_M$ vs T) pentru eșantioane nano $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$

6.2.10 Efectul magnetocaloric în compușii bulk și nano $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$

Pentru a estima adevăratul potențial de răcire al materialului, am calculat câteva cifre de merit, și anume puterea relativă de răcire (RCP) și variația medie a entropiei (TEC). Toate eșantioanele prezintă valori destul de mari ale RCP comparabile cu alte sisteme investigate. Valorile sunt prezentate în Figura 6.3.

Tabelul 6.3 Valorile experimentale pentru materialele $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$: măsurători magnetice [191].

Compound	T_C (K)	M_s ($\mu_B/\text{f.u.}$)	M_r ($\mu_B/\text{f.u.}$)	M_r/M_s	H_{ci} (Oe)	$ \Delta S_M $	$ \Delta S_M $	RCP (S)	RCP (S)
						(J/KgK) $\mu_0\Delta H = 1 \text{ T}$	(J/KgK) $\mu_0\Delta H = 4 \text{ T}$	(J/kg) $\mu_0\Delta H = 1 \text{ T}$	(J/kg) $\mu_0\Delta H = 4 \text{ T}$
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ (bulk)[74]	295					2.3			
$\text{Pr}_{0.6}\text{Nd}_{0.05}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	284	3.83	0.24	0.06	190	1.97	4.87	35	170
$\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	279	4.1	0.3	0.07	180	2.17	5.36	39	193
$\text{Pr}_{0.4}\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	271	4.17	0.49	0.12	210	2.17	5.74	43	189
$\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.35}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	268	-			-	1.48	4.39	44	197
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ (nano)	255	2.95	1.14	0.39	810	0.54	2.05	24	102
$\text{Pr}_{0.6}\text{Nd}_{0.05}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	251	3.07	1.15	0.37	870	0.61	2.18	37	174
$\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	246	2.96	1.19	0.4	960	0.67	2.4	37	168
$\text{Pr}_{0.4}\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	229	2.94	1.13	0.38	860	0.49	1.82	39	164
$\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.35}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	224	2.97	1.11	0.37	830	0.45	1.74	36	174

În Figura 6.8 prezentăm valorile TEC pentru compușii bulk și nano-scale în $\Delta T_{H-C} = 5 - 50 \text{ K}$. Inspectia vizuală a graficelor relevă faptul că compușii bulk prezintă o pantă mai abruptă între $\Delta T_{H-C} = 5 \text{ K}$ și $\Delta T_{H-C} = 50 \text{ K}$ comparativ cu compușii nano-scale. În plus, curba pentru compușii nano prezintă unele fluctuații locale - rezultat al fluctuațiilor în curbele lor de variație a entropiei.

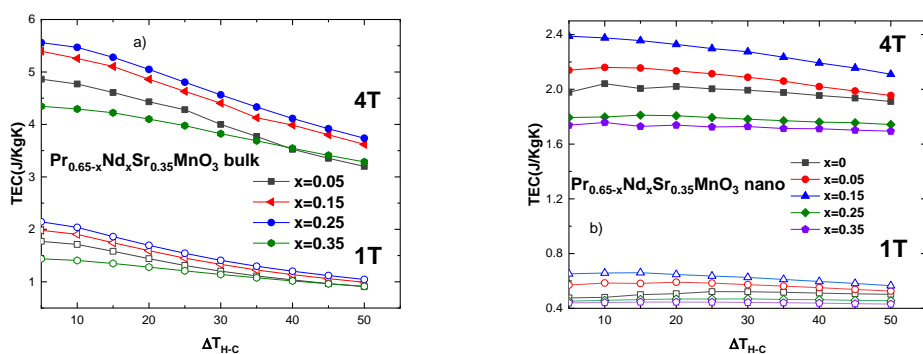


Figura 6.8 Variația medie a entropiei în funcție de temperatura (TEC) vs ΔT_{H-C} pentru

a) Bulk- $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ b) nano- $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ [191].

7. Concluzii

În această lucrare, am pregătit și investigat cu succes o serie de manganite perovskiti bulk și nanocristaline.

Am pregătit $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ și $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ pe baza faptului că compusul părinte bulk $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ prezintă proprietăți CMR și valori magnetocalorice excelente la temperatura Curie de aproximativ 340 K. Incluziunea de ioni mai mici pe situsul A a adus valorile T_c mai aproape de temperatura camerei, cu valori ridicate ale schimbării entropiei. În plus, am pregătit și investigat compuși nano-scale pentru fiecare dintre compușii menționați mai sus pentru proprietățile lor fizice noi și flexibilitatea în utilizare.

Am pregătit și investigat de asemenea $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ și $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ compuși bulk și nanocristalini pe ideea similară că compusul părinte bulk $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ posedă proprietăți electrice și magnetice interesante, precum și $T_c = 295$ K aproape de temperatura camerei. Incluziunea de ioni Ca^{2+} și Nd^{3+} cu bandă îngustă a adus unele rezultate interesante, precum variația structurii și a proprietăților electrice și magnetice. S-au obținut valori mai mici ale T_c cu posibilitatea unui control mai fin. S-au observat valori mari ale schimbării entropiei, în special pentru eșantioanele cu tranziții de ordinul întâi.

Bibliografie

- [1] H.W. Meyer, *A history of electricity and magnetism*. Burndy library. 1972.
- [2] J.M.D. Coey, M. Viret, S. Von Molnár, *Mixed-Valence Manganites*. Adv. Phys., 48, 167–293. 1999, <https://doi.org/10.1080/000187399243455>.
- [3] K. Uchida, J. Xiao, H. Adachi, J. Ohe, S. Takahashi, J. Ieda, T. Ota, Y. Kajiwara, H. Umezawa, H. Kawai, G. E. W. Bauer, S. Maekawa, E. Saitoh, *Spin Seebeck Insulator*, Nature Matter. 9, 894, 2010.
- [4] V.E. Salazar-Munoz; A. Lobo Guerrero; S.A. Palomares-Sanchez, Review of magnetocaloric properties in lanthanum manganites. *J. Magn. Magn. Mater* 562, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169787>.
- [5] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation, *Phys. Rep.* 344, 1-3, 1–153. 2001.
- [6] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Thirty Years of near Room Temperature Magnetic Cooling: Where We Are Today and Future Prospects. *Int. J. Refrig.* 31, 945–961, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.01.004>.
- [7] P. Ramirez, Colossal Magnetoresistance. *Journal of Physics: condensed matter*. 9(39), 1999, DOI: [10.1088/0953-8984/9/39/005](https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/39/005).

- [8] E. Pavarini, E. Koch, F. Anders, M. Jarrell, *Correlated Electrons: From Models to Materials Modeling and Simulation*; Forschungszentrum Jülich: Jülich, Germany; Chapter 7, Volume 2, pp. 18–21, ISBN 978-3-89336-796-2. 2012.
- [9] C. N. R. Rao, *Perovskitis*. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology*; Elsevier, pp. 707–714. 2003.
- [10] Y. Tokura, Y. Tomioka, Colossal magnetoresistive manganites, *J. Magn. Magn. Mater.* 200, 1-3, 1-23, 1999.
- [11] K.G. Sandeman, Magnetocaloric materials: The search for new systems, *Scr. Mater.*, 67, 566–571, 2012.
- [12] K. Raju, S. P. Manjunathrao, Venugopal Reddy, Correlation between Charge, Spin and Lattice in La-Eu-Sr Manganites. *J. Low Temp. Phys.*, 168, 334–349. 2012, <https://doi.org/10.1007/s10909-012-0630-7>.
- [13] C. Krishnamoorthi, S.K. Barik, Z. Siu, R. Mahendiran, Normal and inverse magnetocaloric effects in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. *Solid State Commun.*, 150, 1670–1673, 2010.
- [14] M.H. Phan, T.L. Phan, S.C. Yu, N.D. Tho, N. Chau, Large magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.845}\text{Sr}_{0.155}\text{Mn}_{1-x}\text{MxO}_3$ (M = Mn, Cu, Co) perovskitis, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241, 1744, 2004.
- [15] I. Montoya De Los Santos, Hugo J. Cortina-Marrero, M.A. Ruíz-Sánchez, L. Hechavarría-Difur, F.J. Sánchez-Rodríguez, Maykel Courel, Hailin Hu, Optimization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskiti solar cells: A theoretical and experimental study, *Solar Energy*, 199, 198-205, 2020, ISSN 0038-092X, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.026>.
- [16] D.V. Maheswar Repaka, Magnetic control of spin entropy, thermoelectricity and electrical resistivity in selected manganites, Phd thesis, *M.Tech. Indian Institute of technology*, Kharagpur, India, 2014.
- [17] J. Kanamori, Crystal distortion in magnetic compounds, *J. Appl. Phys.* 31, 14S, 1960.
- [18] E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, 1st ed.; Springer Science & Business Media: New York, NY, USA, pp. 271–284. 2002.
- [19] Y.A. Isyumov, Y. N. Skryabin, Double exchange model and the unique properties of the manganites, *Phys.-Usp.* 44 109, 2001.
- [20] P.W. Anderson, New approach to the theory of superexchange Interactions, *Phys. Rev.* 115, 2, 1959.
- [21] T. Dietl, Exchange interactions: super-exchange, double exchange, RKKY; magnetic orders, *Analele Universității de Vest din Timișoara Vol. LIII, Seria Fizică*, 2009.
- [22] E. Koch, *Exchange Mechanisms* Computational Materials Science. German Research School for Simulation Sciences, 1977.
- [23] Pawel Gruszecki, et al, *The influence of the internal domain wall structure on spin wave band structure in periodic magnetic stripe domain patterns, chapter two*, *Solid State Physics* 72, 29-82, 2021.
- [24] J. Kanamori, Superexchange interactions and symmetry properties of electron orbitals, *J.Phys. Chem. Solid* 10, 87, 1959.
- [25] J.B. Goodenough, Theory of the role of covalence in the perovskiti-type Manganites, *Phys. Rev.* 100, 564, 1955.
- [26] C. Zener, Interactions between d shells in the transition metals, *Phys. Rev.* 81, 440, 1951

- [27] A.M. Tishin Y.I. Spichkin, *The magnetocaloric effect and its applications*, CRC press, Boca Raton, 2003.
- [28] J.W. Verwey, Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures, *Nature*, 144, 327, 1939.
- [29] C.H. Chen, S. W. Cheong, Commensurate to Incommensurate Charge Ordering and Its Real-Space Images in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4042, 1996.
- [30] I.G. Deac, R. Tetean, E. Burzo, Phase Separation, Transport and Magnetic Properties of $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, A = Ca, Sr ($0.5 \leq x \leq 1$). *Phys. B Condens. Matter* 403, 1622–1624. 2008 , <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.10.203>.
- [31] C.N.R. Rao, Charge, Spin, and Orbital Ordering in the Perovskite Manganates, $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln = Rare Earth, A = Ca or Sr). *J. Phys. Chem. B*, 104, 5877–5889. 2000 <https://doi.org/10.1021/jp0004866>.
- [32] K. Ebata et al, Chemical potential shift induced by double-exchange and polaronic effects in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* 77(9), 2008.
- [33] A. Sakka et al, Impact of synthesis routes on normal and inverse magnetocaloric effects and critical behaviour in the charge-ordered $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganite, *The European Physical Journal plus*, 134(5), 2019.
- [34] Badea C., Tetean R., Deac I.G. Suppression of Charge and Antiferromagnetic Ordering in Ga-doped $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$, *Rom. J. Phys.*, 63, 604, 2018.
- [35] M. Coey, Charge ordering in oxides, *Nature*, 430, 155, 2004.
- [36] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S-W. Cheong, Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3336, 1995.
- [37] R. Mohan, et al, Colossal electroresistance in $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, *J. Alloys Compd* 508, L32-L35, 2010.
- [38] N. Ibrahim, N. A. M. Rusop, R. Rozilah, N. Asmira, A.K. Yahya, Effect of grain modification on electrical transport properties and electroresistance behavior of $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. *Int. J. Eng. Technol.* 7, 113–117, 2018.
- [39] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman, double exchange alone does not explain the the resistivity in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* 74, 5144, 1995.
- [40] K. Kubo, N. Ohata, N. A Quantum Theory of Double Exchange. *J. Phys. Soc. Jpn.* 33, 21–32. 1972.
- [41] H. E. Stanley, Scaling, universality, and renormalization: three pillars of modern critical phenomena, *Rev. Mod. Phys.* 71, 1999.
- [42] H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*; Oxford University Press: Oxford, UK, pp. 7–10, 1987.
- [43] M.M. Ansanelli, Critical exponents and the renormalization group, 2019, *unpublished*.
- [44] A. Varvescu, I.G. Deac, Critical Magnetic Behavior and Large Magnetocaloric Effect in $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ Perovskite Manganite. *Phys. B Condens. Matter*, 470–471, 96–101. 2015 <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.04.037>.
- [45] M. Jeddi, H. Gharsallah, M. Bejar, M. Bekri, E. Dhahri, E. K. Hlil, Magnetocaloric Study, Critical Behavior and Spontaneous Magnetization Estimation in $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ Perovskite, *RSC Adv.* 8, 9430–9439. 2018, <https://doi.org/10.1039/c8ra00001h>.

- [46] A. Arrott, Criterion for Ferromagnetism from Observations of Magnetic Isotherms. *Phys. Rev.* 108, 1394–1396., 1957.
- [47] A. Arrott, J.E. Noakes, Approximate Equation of State for Nickel Near Its Critical Temperature. *Phys. Rev. Lett.* 19, 786–789., 1967.
- [48] P. Simidzija, Critical Phenomena and the renormalization group, *University of British Columbia*, 2019, *unpublished*.
- [49] B.K. Banerjee, On a Generalised Approach to First and Second Order Magnetic Transitions. *Phys. Lett.* 12, 16–17., 1964 [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(64\)91158-8](https://doi.org/10.1016/0031-9163(64)91158-8).
- [50] J.S. Kouvel, M.E. Fisher, Detailed magnetic behavior of nickel near its Curie point, *Phys. Rev.* 136, A1626, 1964.
- [51] S. Vadnala, S. Asthana, Magnetocaloric effect and critical field analysis in Eu substituted $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) manganites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 446, 68–79, 2018, ISSN 0304-8853. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.09.001>.
- [51] M. E. Fisher, S.K. Ma, B.G. Nickel, Critical Exponents for Long-Range Interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 29, 917. 1972.
- [52] R.K. Pathria, P.D. Beale, *Phase Transitions: Criticality, Universality, and Scaling*. In *Statistical Mechanics*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, pp. 417–486. 2022.
- [53] D. Kim, et al, Tricritical Point and the Doping Dependence of the Order of the Ferromagnetic Phase Transition of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* 89, 22, 2002.
- [54] H.S. Shin, et al, First-order-like transitions in manganite oxide $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Solid state commun.*, 118, 377-380, 2001.
- [55] M.H. Phan, et al, Tricritical point and critical exponents of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *J. Alloys Compnd.*, 508, 238-244, 2010.
- [56] K. Dhahri, et al, Critical phenomena and estimation of the spontaneous magnetization from a mean field analysis of the magnetic entropy change in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Pb}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.025}\text{Sn}_{0.025}\text{O}_3$, *RSC adv.* 8, 3099, 2018.
- [57] A. Smith, Who discovered the magnetocaloric effect?, Warburg, Weiss, and the connection between magnetism and heat, *Eur. Phys. J. H* 38, 507-517, 2013.
- [58] W.F. Giauque, I.P.D. Mcdougall, Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Phys. Rev.* 43, 768, 1933.
- [59] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, *Phys. Rev. Lett.* 78, 4494, 1997.
- [60] P. J. von Ranke et al, Calculation of the giant magnetocaloric effect in the $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ compound, *Phys. Rev B cond. matt.* 70, 2004.
- [61] E. Bruck, Development of magnetocaloric refrigeration, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, R381, 2005.
- [62] B.G. Shen, et al, Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials, *Adv. Mat.* 21, 4545, 2009.
- [63] D.T. Cam Thanh, et al, Magnetocaloric effect in $\text{MnFe}(\text{P},\text{Si},\text{Ge})$ compounds, *J. Appl. Phys.* 99, 08Q107, 2006.
- [64] F.X. Hu, B.G. Shen, J, R. Sun, G.H. Wu, Large magnetic entropy change in a Heusler alloy $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{23.1}\text{Ga}_{24.3}$ single crystal, *Phys. Rev. B* 64, 132412, 2001.
- [65] B. Brindle, "Magnetic Air Conditioners: A High Tech Way Of Keeping Cool" 29 August 2012.HowStuffWorks.com.<<https://home.howstuffworks.com/magnetic-air-conditioner.htm>> , 22 May, 2024.

- [66] K.P. Lim, S.W. Ng, S.A. Halim, S.K. Chen and J.K. Wong Effect of Divalent Ions (A = Ca, Ba and Sr) Substitution in La-A-Mn-O Manganite on Structural, Magnetic and Electrical Transport Properties, *Am. J. Appl. Sci.* 6 (6): 1153-1157, 2009.
- [67] W. Cui, W. Liu, Z. Zhang, The origin of large overestimation of the magnetic entropy changes calculated directly by Maxwell relation, *Appl. Phys. Lett.* 96, 222509, 2010.
- [68] V.K. Pecharski, K.A. Gschneidner Jr, *Magnetocaloric effect, Encyclopedia of condensed matter physics*, Elsevier, pp. 236-244, 2005.
- [69] I.G. Deac, A. Vladescu, Magnetic and magnetocaloric properties of Pr_{1-x}Sr_xCoO₃ cobaltites, *J. Magn. Magn. Mater.* 365, 1–7. 2014.
- [70] V. Zverev, A.M. Tishin, *Magnetocaloric Effect: From Theory to Practice. In Reference Module in Materials Science and Material Engineering*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 5035–5041. 2016 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02813-7>.
- [71] L.D. Griffith, Y. Mudryk, J. Slaughter, V.K. Pecharsky, Material-based figure of merit for caloric materials, *J. Appl. Phys.*, 123, 034902, 2018.
- [72] A. Smith, A.C.R.H. Bahl, R. Bjørk, K. Engelbrecht, K. Kaspar, K.K. Nielsen, N. Pryds, Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices, *Adv. Energy Mater* 2, 1288–1318, 2012.
- [73] A. Kitanovski, J. Tusek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ozbolt, A. Poredos, *Magnetocaloric Energy Conversion: From Theory to Applications*, 1st ed.; Springer: New York, NY, USA, 2015. https://doi.org/10.1007/978-3-319-08741-2_10.
- [74] F. Guillou, U. Legait, A. Kedous-Lebouc, V. Hardy, Development of a new magnetocaloric material used in a magnetic refrigeration device. *EPJ Web Conf.*, 29, 21, 2012, <https://doi.org/10.1051/epjconf/20122900021>.
- [75] U. Legait, F. Guillou, A. Kedous-Lebouc, A.V. Hardy, M. Almanza, An experimental comparison of four magnetocaloric regenerators using three different materials. *Int. J. Refrig.* 37, 147–155, 2014.
- [76] P.J. von Ranke, at al, Understanding the inverse magnetocaloric effect in antiferro- and ferromagnetic arrangements, *J. Phys.: Cond. Matt.* 21, 056004, 2009.
- [77] N.H. Duc, at al, Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect in Ni_{0.5}Mn_{0.5-x}Sb_x Alloys, *J. Korean Phys. Society* 60, 2012.
- [78] R. J. Joenk, Adiabatic magnetization of antiferromagnets, *J. Appl. Phys.* 34, 1097, 1963.
- [79] X. Moya, at al, Cooling and heating by adiabatic magnetization in the Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ magnetic shape-memory alloys, *Phys. Rev. B* 75, 184412, 2007.
- [80] F. Casanova, A. Labarta, X. Batlle, F. J. Perez-Reche, E. Vives, L. Manosa, A. Planes, Direct observation of the magnetic-field-induced entropy change in Gd₅(SixGe_{1-x})₄ giant magnetocaloric alloys, *Appl. Phys. Lett.* 86, 262504, 2005.
- [81] M. Quintero, J. Sacanell, L. Ghivelder, A. M. Gomes, A. G. Leyva, F. Parisi, *Appl. Phys. Lett.* 97, 121916, 2010.
- [82] M. Quintero, at al, Magnetocaloric effect in phase separated manganites probed by differential thermal analysis, *Physica B* 404, 2763, 2009.
- [83] G. Souca, Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect on Selected Rare Earth-Transition Metal Intermetallic Compounds. *Ph. D. Thesis, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania*, pp. 16-19, 2022, *unpublished*.
- [84] S.Y. Dankov, A.M. Tishin, Magnetic phase transitions and the magnothermal properties of gadolinium, *Phys. Rev. B* 57, 3478, 1998.
- [85] H. Huang, Z. B. Guo, D. H. Wang, Y. W. Du, Large magnetic entropy change in La_{0.67-x}Gd_xCa_{0.33}MnO₃, *J. Magn. Magn. Mater.* 173, 302, 1997.
- [86] V.K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., *Adv. Cry. Eng.* 43, 1729, 1998.

- [87] K. A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A. O. Tsokol, Recent developments in magnetocaloric materials, *Rep. Prog. Phys.* 68, 1479, 2005.
- [88] X. J. Niu, K.A. Gschneidner Jr., A. O. Pecharski, V.K. Pecharsky, Crystallography, magnetic properties and magnetocaloric effect in $Gd_4(Bi_xSb_{1-x})_3$ alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 234, 193, 2001.
- [89] B. Kurniawan, S. Winarsih, C. Kurniawan, M. R. Ramadhan, and F. Ruli *Magnetic properties of polycrystalline $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ for magnetocaloric effect application.* AIP Conference Proceedings 1862, 030061, 2017.
- [90] W. Chen, L.Y. Nie, W. Zhong, Y.J. Shi, J.J. Hu, A.J. Li, Y.W. Du, Magnetocaloric effect in Nd doped perovskite $La_{0.7-x}Nd_xBa_{0.3}MnO_3$ polycrystalline near room temperature, *J. Alloys Compd.* 395, 23, 2005.
- [91] N. Chau, et al, Structure, magnetic, magnetocaloric and magnetoresistance properties of $La_{1-x}Pb_xMnO_3$ perovskite, *Physica B Condens. Matter* 327, 270, 2003.
- [92] S.G. Min, K.S. Kim, S.C. Yu, H. S. Suh, S.W. Lee, Magnetocaloric effect in $La_{1-x}Pb_xMnO_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) compounds, *IEEE Trans. Magn.* 41, 2760, 2005.
- [93] M.H. Phan, S.C. Yu, N.H. Hur, Excellent magnetocaloric properties of $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 86, 072504, 2005.
- [94] M.H. Phan, T.L. Phan, S.C. Yu, N.D. Tho, N. Chau, Large magnetocaloric effect in $La_{0.845}Sr_{0.155}Mn_{1-x}MxO_3$ ($M = Mn, Cu, Co$) perovskites, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241, 1744, 2004.
- [95] A. Szewczyk, M. Gutowska, B. Dabrowski, T. Plackowski, N.P. Danilova, Y. P. Gaidukov, Specific heat anomalies in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, *Phys. Rev. B* 71, 224432, 2005.
- [96] M.H. Phan, et al, Large magnetic entropy change above 300K in CMR materials, *J. Magn. Magn. Mater.* 258, 309, 2003.
- [97] Z.B. Guo, Y.W. Du, J.S. Zhu, H. Huang, W.P. Ding, D. Feng, Large magnetic entropy change in perovskite type manganese oxides, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1142, 1997.
- [98] X. Bohigas, et al, Magnetic and calorimetric measurements on the magnetocaloric effect in $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$, *J. Magn. Magn. Mater.* 208, 85, 2000.
- [99] A.K. Saw, G. Channagoudra, S. Hunagund, R.L. Hadimani, V. Dayal, Study of transport, magnetic and magnetocaloric properties in Sr^{2+} substituted praseodymium manganite. *Mater. Res. Express* 7, 016105, 2020 doi.org/10.1088/2053-1591/ab636d.
- [100] M.H. Phan, S.C. Yu, Review of the magnetocaloric effect in manganite materials, *J. Magn. Magn. Mater.* 308, 325, 2007.
- [101] N.T. Hien, N.P. Thuy, Preparation and magnetocaloric effect of $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ ($x = 0.1 - 0.3$) perovskite compounds, *Physica B* 319, 168, 2002.
- [102] N. Moutis, I. Panagiotopoulos, M. Pissas, D. Niarchos, Structural and magnetic properties of $La_{0.67}(Ba_xCa_{1-x})_{0.33}MnO_3$ perovskites ($0 < x < 1$). *Phys. Rev. B* 59, 2, 1999 doi: 10.1103/physrevb.59.1129.
- [103] M. Pekala, V. Drozd, J.F. Fagnad, P. Vanderbenden, M. Ausloos, Magnetocaloric effect in nano- and polycrystalline $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ manganites. *Applied physics A.* 90, 237-241, 2008.
- [104] Badea, C.; Tetean, R.; Deac, I.G. Suppression of Charge and Antiferromagnetic Ordering in Ga-doped $La_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$. *Rom. J. Phys.* 63, 604. 2018.
- [105] R.C. Bhatt, S.K. Singh, P.C. Srivastava, V.P.S. Agarwal, Awana, Impact of sintering temperature on room temperature magneto-resistive and magneto-caloric properties of $Pr_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$. *J. alloys compd.* 580, 377-381, 2013.

- [106] C.N.R. Rao, *Chemical Approaches to the synthesis of inorganic materials*, Wiley Eastern Ltd, New Delhi, 1994.
- [107] D.D. Athayde, D.F. Souza, A.M.A. Silva, D. Vasconcelos, E.H.M. Nunes, D.d. Costa, W.L. Vasconcelos, Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceramics International* 42(6), 6555–6571, 2015.
- [108] R. Vanelzuela, *Magnetic ceramics*, Cambridge university press, New York, 1994
- [109] V. Pop, I. Chicinaş, and N. Jumate, *Fizica Materialelor: Metode Experimentale*. Presa Universitară Clujeană, 2001.
- [110] R.A. Bortnic, et al., Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles via a sol-gel combustion method, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia*, 61, 4, 2016.
- [111] R.A. Bortnic, et al, New Insights into the Magnetic Properties of CoFe₂O₄@SiO₂@Au Magnetoplasmonic Nanoparticles, *Nanomaterials* 12, 6, 2022.
- [112] B. G. Rao, D. Mukherjee, B. M. Reddy, *Nanostruct. Novel Ther.*, 1–36, 2017.
- [113] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, 1972.
- [114] W.H. Bragg, W.L. Bragg, X Rays and Crystal Structure. *G. Bell and Sons, Ltd.* 1915.
- [115] A.I. Smirnov, et al, Cryogen-free superconducting magnet system for multifrequency electron paramagnetic resonance up to 12.1 T, *Review of scientific instruments* 77, 035108 2006.
- [116] Cryogenic, Ltd., VSM drawings, http://www.cryogenic.co.uk/sites/default/files/product_files/vsm_drawings.pdf, 2006.
- [117] W.J. Wolfong, Chemical Analysis Techniques for Failure Analysis. In *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries*, Butterworth-Heinemann, pp. 279-307. 2016.
- [118] R. Tali, Determination of Average Oxidation State of Mn in ScMnO₃ and CaMnO₃ by Using Iodometric Titration. *Damascus Univ. J. Basic Sci.* 23, 9–19, 2007.
- [119] F. Licci, G. Turilli, P. Ferro, Determination of Manganese Valence in Complex La-Mn Perovskites. *J. Magn. Magn. Mater.* 164, 1996, doi:10.1016/S0304-8853(96)00623-3.
- [120] D. Arovos, Lecture notes on condensed matter physics (a work in progress), *CreateSpace Independent Publishing Platform*, 2014.
- [121] M.H. Phan, S.B. Tian, S.C. Yu, A.N. Ulyanov, Magnetic and magnetocaloric properties of La_{0.7}Ca_{0.3-x}Ba_xMnO₃ compounds, *J. Magn and Magn. Mater.* 256, 1–3, 2003, 306-310, 2003.
- [122] K.P. Lim, S.W. Ng, S.A. Halim, S.K. Chen and J.K. Wong Effect of Divalent Ions (A = Ca, Ba and Sr) Substitution in La-A-Mn-O Manganite on Structural, Magnetic and Electrical Transport Properties, *American Journal of Applied Sciences* 6 (6): 1153-1157, 2009.
- [123] M. Pekala, V. Drozd, J.F. Fagnad, P. Vanderbemden, Magnetocaloric effect in nano- and polycrystalline La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ manganites. *J. Alloys Compd.* 507, 350-355, 2010.
- [124] D. Nath, F. Singh, R. Das, X-Ray Diffraction Analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and Size-Strain Plot Methods of CdSe Nanoparticles- a Comparative Study. *Mater. Chem. Phys.*, 239, 2020, doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122021.
- [125] M.B. Salamon, M. Jaime, The physics of manganites: Structure and transport, *Rev. Mod. Phys.* 73, 583, 2001.

- [126] S. V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, S.G. Stepin, H. Szymczak, and C.E. Botez, Effect of the size factor on the magnetic properties of manganite $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$. *Phys. Solid State* 50, 5, 2008, doi: 10.1134/S1063783408050144.
- [127] D.D. Majumder, D.D. Majumder, Karan S. Magnetic Properties of Ceramic Nanocomposites. *Ceramic Nanocomposites*, Composites Science and Engineering, Elsevier B.V.: Amsterdam, The Netherlands, 51–91. 2013.
- [128] N.A. Liedienov, Z. Wei, V.M. Kalita, A.V. Pashchenko, Q. Li, I.V. Fesych, V.A. Turchenko, C.X. Wei, B. Liu, A.T. Kozakov, G.G. Levchenko, Spin-dependent magnetism and superparamagnetic contribution to the magnetocaloric effect of non-stoichiometric manganite nanoparticles. *Appl. Mater. Today*. 26, 101340, 2022.
- [129] D. Nath, F. Singh, R. Das, X-Ray Diffraction Analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and Size-Strain Plot Methods of CdSe Nanoparticles- a Comparative Study. *Mater. Chem. Phys.* 239, 2020, doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122021.
- [130] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, A 32, 751. 1976.
- [131] R. Atanasov, Physical properties and magnetocaloric effect at room temperature of $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ compounds, Ms. Thesis, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, 2018, *unpublished*.
- [132] R. Atanasov, R. Bortnic, R. Hirian, E. Covaci, T. Frentiu, F. Popa, and I. G. Deac, Magnetic and Magnetocaloric Properties of Nano- and Polycrystalline Manganites $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Materials*, 15(21), 7645, 2022.
- [133] R. Gross, L. Alff, B. Büchner, B.H. Freitag, C. Höfener, J. Klein, Y. Lu, W. Mader, J.B. Philipp, M.S.R. Rao, et al. Physics of Grain Boundaries in the Colossal Magnetoresistance Manganites. *J. Magn. Magn. Mater.* 211, 2000, doi:10.1016/S0304-8853(99)00727-1.
- [134] N. Panwar, D.K. Pandya, S.K. Agarwal, Magneto-Transport and Magnetization Studies of $\text{Pr}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_2\text{O}$ composite manganites. *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 456224, 2007.
- [135] N. Panwar, D.K. Pandya, A. Rao, K.K. Wu, N. Kaurav, Y.K. Kuo, S.K. Agarwal, Electrical and Thermal Properties of $\text{Pr}_{2/3}(\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x)_{1/3}\text{MnO}_3$ Manganites. *Eur. Phys. J. B*, 65, 2008, doi:10.1140/epjb/e2008-00331-6.
- [136] P.A. Joy, P.S. Anil Kumar, S.K. Date, The Relationship between Field-Cooled and Zero-Field-Cooled Susceptibilities of Some Ordered Magnetic Systems. *J. Phys. Condens. Matter* 10, 1998, doi:10.1088/0953-8984/10/48/024.
- [137] R. Pelka, P. Konieczny, M. Fitta, M. Czapla, P.M. Zielinski, M. Balanda, T. Wasiutynski, Y. Miyazaki, A. Inaba, D. Pinkowicz, et al., Magnetic systems at criticality: Different signatures of scaling. *Acta Phys. Pol.* 124, 977, 2013.
- [138] N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Revenko, Yu. F. Structure defects, phase transitions, magnetic resonance and magneto-transport properties of $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. *LowTemp.Phys.*, 42, 1102, 2016, doi.org/10.1063/1.4973538.
- [139] B. Arun, M.V. Suneesh, M. Vasundhara, Comparative Study of Magnetic Ordering and Electrical Transport in Bulk and Nano- Grained $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Manganites. *J. Magn. Magn. Mater.* 418, 2016, doi:10.1016/j.jmmm.2016.01.096.

- [140] J.A. Peters, Relaxivity of Manganese Ferrite Nanoparticles. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 120–121, 2020.
- [141] M. Ziese, Critical scaling and percolation in manganite films, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 2919, 2001.
- [142] M. Smari, I. Walha, A. Omri, A; J.J. Rousseau, E. Dhari, E.K. Hlil, Critical parameters near the ferromagnetic–paramagnetic phase transition in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ compounds ($0.1 \leq x \leq 0.2$). *Ceram. Int.* 40, 8945-8951, 2014.
- [143] D. Shi, M. Ye, L. Zhao, et al, Critical properties of perovskite manganite $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ nanocrystalline, *J. Sol-gel sci. tech.* 107, 3, 1-8, 2023.
- [144] A. Gómez, J.L. Izquierdo, I. Supelano, C.A. Parra, E. Chavarriaga, O. Morán, Ferromagnetic long-range ordering in nano-crystalline $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.02$) manganites, *J. Magn. Magn. Mater.*, 475, 524-532, 2019, ISSN 0304-8853.
- [145] A. Tozri, Sh. Alhalafi, Ziyad A. Alrowaili, Mongi Horchani, Aref Omri, R. Skini, S. Ghorai, A. Benali, Benilde F.O. Costa, Gulce O. Ildiz, Investigation of the magnetocaloric effect and the critical behavior of the interacting superparamagnetic nanoparticles of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_3$, *J. Alloys Compd.*, 890, 161739, 2022, ISSN 0925-8388,
- [146] D. Turki, Z.K. Ghouri, S. Al-Meer, K. Elsaid, M.I. Ahmad, A. Easa, G. Remenyi, S. Mahmood, E.K. Hlil, M. Ellouze, et al. Critical Behavior of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Perovskite ($0.1 \leq x \leq 0.3$). *Magnetochemistry* 3, 28., 2017.
- [147] V. Pecharsky, A. Holm, K. Gschneidner Jr, and R. Rink, Massive magnetic-field-induced structural transformation in Gd_5Ge_4 and the nature of the giant magnetocaloric effect, *Phys. Rev. Lett.* 91, 197204, 2003.
- [148] M. Kuz'Min, Factors limiting the operation frequency of magnetic refrigerators, *Appl. Phys, Lett.* 90, 251916, 2007.
- [149] L. Patra, B. Liao, Indirect Exchange Interaction Leads to Large Lattice Contribution to Magnetocaloric Entropy Change, *Phys. Rev. Lett.* 131, 066703, 2023.
- [150] M.A. Hamad, Magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.65-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$. *Phase Transitions*, 87(5), 460–467, 2014.
- [151] Zhiwei Gong, Wei Xu; N. A. Liedienov, D.S. Butenko, I.V. Zatovsky, I.A. Gural'skiy, Ziyu Wei,; Qunjun Li,; Bingbing Liu,; Yu A Batman,; A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, Expansion of the multifunctionality in off-stoichiometric manganites using post-annealing and high pressure: physical and electrochemical studies. *Phys Chem. Chem. Phys.* 24(36), 21872-21885, 2002, doi: 10.1039/d2cp01959k.
- [152] W. Archibald, J.S. Zhou, J. Goodenough, First order transition at T_c in the orthomanganites, *Phys. Rev. B* 53, 14445, 1996.
- [153] M. Pekala, V. Drozd, Magnetocaloric effect in nano- and polycrystalline $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ manganites. *J. alloys compd.* 456, 30-33., 2008.
- [154] V.B. Naik, S.K. Barik, R. Mahendiran, B. Raveau, Magnetic and Calorimetric Investigations of Inverse Magnetocaloric Effect in $\text{Pr}_{0.46}\text{Sr}_{0.54}\text{MnO}_3$. *Appl. Phys. Lett.*, 98, 2011, doi:10.1063/1.3567760.

- [155] M.H. Ehsani, P. Kameli, M.E. Ghazi, F.S. Razavi, M. Taheri, Tunable magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 114, 223907, 2013, doi.org/10.1063/1.4846758.
- [156] L.E. Hueso, P. Sande, D.R. Miguéns, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, Tuning of the magnetocaloric effect in nanoparticles synthesized by sol–gel techniques. *J. Appl. Phys.* 91, 9943–9947. 2002, <https://doi.org/10.1063/1.1476972>.
- [157] J.S. Amaral, M.S. Reis, V.S. Amaral, T.M. Mendonca, J.P. Araujo, M.A. Sa, P.B. Tavares, J.M. Vieira, Magnetocaloric effect in Er- and Eu-substituted ferromagnetic La-Sr manganites. *J. Magn. Magn. Mater.* 290, 686–689., 2009.
- [158] B. Anis, S. Tapas, S. Banerjee, I. Das, Magnetocaloric properties of nanocrystalline $\text{Pr}_{0.65}(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.35}\text{MnO}_3$. *J. Appl. Phys.* 103, 013912, 2008 doi: 10.1063/1.2832431.
- [159] C.L. Wang, J. Liu, Y. Mudryk, Y.J. Zhu, Y. Fu Bin Long, V.K. Pecharsky, Magnetic and magnetocaloric properties of DyCo_2C_x alloys. *J. Alloys Compd.* 777, 152–156., 2019 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.169>.
- [160] D. Mazumdar, K. Das, I. Das, Study of magnetocaloric effect and critical exponents in polycrystalline $\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.3}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ compounds. *J. Appl. Phys.* 127, 093902, 2020.
- [161] B. Lorentz, A. P. Litvinchuk, M. M. Gospodinov, C. W. Chu, Field-Induced Reentrant Novel Phase and a Ferroelectric-Magnetic Order Coupling in HoMnO_3 , *Phys. Rev. Lett.* 92, 087204, 2004.
- [162] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casáis, J. L. Martínez, M. T. Fernández-Díaz, Evolution of the Magnetic Structure of Hexagonal HoMnO_3 from Neutron Powder Diffraction Data, *Chem. Mater.* 13, 5, 1497–1505, 2001.
- [163] W Boujelben, A Cheikh-Rouhou, J. Pierre, J.C Joubert, Effect of quenching on magnetic properties of polycrystalline $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskiti manganite, *J. Alloys Compd.* 314, 1–2, 15-21, 2001.
- [164] L.E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, Tuning of Colossal Magnetoresistance via Grain Size Change in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, *J. Appl. Phys.* 86(7), 3881-3884, 1999.
- [165] V. Podzorov, B. G. Kim, V. Kiryukhin, M. E. Gershenson, S-W. Cheong, Martensitic accommodation strain and the metal-insulator transition in manganites, *Phys. Rev. B* 64, 140406(R), 2001.
- [166] P. Raychaudhuri, et al, The effect of holmium doping on the magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$), *J. Condens. Matter phys.* 9(49):10919, 1999.
- [167] A. Rostamnejadi, M. Venkatesan, J. Alaria, M. Boese, P. Kameli, H. Salamati, J.M.D. Coey, Conventional and Inverse Magnetocaloric Effects in $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 110, 043905., 2011 <https://doi.org/10.1063/1.3614586>.
- [168] V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, A. Conde, The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42, 2012.
- [169] A. Espinosa, M. Otero-Leal, F. Rivadulla, J. Rivas, A. de Andrés, Electron-phonon coupling through the orthorhombic to rhombohedral phase transition in $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1/3}\text{MnO}_3$ manganites, *J. Lumin.* 128, 5–6, 992-994, 2008, ISSN 0022-2313.
- [170] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, and Y. Tokura, A structural phase transition induced by an external magnetic field, *Nature (London)* 373, 407, 1995

- [171] E. Brinza, Electrical and Magnetocaloric Properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Compounds. Diploma Thesis, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, 2022, *unpublished*.
- [172] R. Atanasov, E. Brinza, R. Bortnic, R. Hirian, G. Souca, L. Barbu-Tudoran and I. G. Deac, Magnetic and Magnetocaloric Properties of Nano- and Polycrystalline Bulk Manganites $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{(0.3-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.25$), *Magnetochemistry* 9(7), 170, 2023.
- [173] A. Szytula, Manganites — Structural Aspects, *Acta Physica Polonica Series a* 118(2), 2010.
- [174] A. Gupta, et al, Grain boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films, *Phys. Rev. B* 54, R15629(R), 1996.
- [175] A. Urishibara, et al, Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* 51, 14103, 1995.
- [176] H. Qin, J. Hu, J. Chen, Y. Wang, Z. Wang, Giant magnetoimpedance and colossal magnetoresistance in $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ at room temperature, *J. Appl. Phys.* 91, 10003, 2003.
- [177] C.L. Lu, S. Dong, K.F. Wang, F. Gao, P.L. Li, L.Y. Lv, J.M. Liu, Charge-order breaking and ferromagnetism in $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 032502. 2007.
- [178] N. S. Bingham; M. H. Phan; H. Srikanth; M. A. Torija; C. Leighton, Magnetocaloric effect and refrigerant capacity in charge-ordered manganites, *J. Appl. Phys.* 106, 023909, 2009.
- [179] Q. Zhang, F. Guillou, A. Wahl, Y. Breard, and V. Hardy, Coexistence of inverse and normal magnetocaloric effect in A-site ordered $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, *Appl. Phys. Lett.* 96, 242506, 2010.
- [180] X.H. Zhang, Z.Q. Li, W. Song, X.W. Du, P.Wu, H.L. Bai, H.Y. Jiang, Magnetic properties and charge ordering in $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ manganite. *Solid State Commun.* 135, 356, 2005.
- [181] I.G. Deac, J. Mitchell, P. Schiffer, Phase Separation and the Low-Field Bulk Magnetic Properties of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B* 63, 172408, 2001.
- [182] S.S. Rao, S. Tripathi, D. Pandey, S.V. Bhat, Suppression of charge order, disappearance of antiferromagnetism, and emergence of ferromagnetism in $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 74, 144416, 2006.
- [183] D. Ailenei, Electrical, magnetic and magnetocaloric properties in $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ compounds, Diploma Thesis, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, 2022, *unpublished*.
- [184] R. Atanasov, D. Ailenei, R. Bortnic, R. Hirian, G. Souca, A. Szatmari, L. Barbu-Tudoran and I. G. Deac, Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect of Polycrystalline and Nano-Manganites $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{(0.35-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.3$), *Nanomaterials*, 13(8), 1373, 2023.
- [185] G. Cao; J. Zhang, S. Wang, J. Yu, C. Jing, S. Cao, X. Shen, Reentrant spin glass behavior in CE-type AFM $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganite. *J. Magn. Magn. Mater.* 310, 169, 2007.
- [186] K.N. Anuradha; S.S. Rao; S.V. Bhat; Complete ‘melting’ of charge order in hydrothermally grown $\text{Pr}_{0.57}\text{Ca}_{0.41}\text{Ba}_{0.02}\text{MnO}_3$ nanowires. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, 1775–1778, 2007, doi: 10.1166/jnn.2007.713.
- [187] D. Hüser; L.E. Wenger; A.J. van Duynvelt; J.A. Mydosh, Dynamical behavior of the susceptibility around the freezing temperature in (Eu,Sr)S. *Phys. Rev. B*, 27, 3100, 1983.
- [188] R. Singh, S. K. Srivastava, A. K. Nigam, V. V. Khovaylo, L. K. Varga, R. Chatterjee, Use of Arrott plots to identify Néel temperature (T_N) in metamagnetic $\text{Ni}_{48}\text{Co}_6\text{Mn}_{26}\text{Al}_{20}$ polycrystalline ribbons, *J. Appl. Phys.* 114, 243911, 2013.

- [189] P. Jain, et al, Investigation of Arrott plot and magnetocaloric effect in the complex $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ perovskite, *cond-mat. mtrl-sci*, arXiv:1512.00618, 2015.
- [190] N.S. Bingham, M.H. Phan, H. Srikanth, M.A. Torija, C. Leighton, Magnetocaloric effect and refrigerant capacity in charge-ordered manganites, *J. Appl. Phys.* 106, 023909, 2009.
- [191] R. Atanasov, R. Hirian, R. Bortnic, G. Souca, A. Szatmari, Lucian Barbu-Tudoran and I. G. Deac, Near-room-temperature magnetic properties and magnetocaloric effect of Polycrystalline and Nano-scale manganites $\text{Pr}_{0.65-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.35$), *J. Alloys Compd.*, 1004, 175932, 2024.
- [192] V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, A. Conde, The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42:305–42, 2012, <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>.
- [193] R. M'nassri, N. Chniba-Boudjada, A. Cheikhrouhou, 3D-Ising ferromagnetic characteristics and magnetocaloric study in $\text{Pr}_{0.4}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ manganite, *J. Alloys Compd.*, 640, pp.183-192, 2015, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.220>.
- [194] A. Kumar, et al, Large magnetocaloric effects in Pr-doped $\text{La}_{1.4-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayer manganites, *J. Alloys Compd.* 845, 2020.
- [195] N. Qin, et al, Structural and Thermoelectric Properties of $\text{Gd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ Double-Layered Manganites, *Materials*, 16(7), 2548, 2023.
- [196] T. Kimura, Y Tokura, Layered magnetic manganites, *Annu. rev. mater. sci.*, 30, 451-474, 2000.
- [197] B. Zhao et al., The Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect of $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Thin Film Grown on SrTiO_3 Substrate. *Materials (Basel)*, 16, 1, 2023, doi: 10.3390/ma16010075.
- [198] S. Canulescu, et al, *Magnetic properties of solids*, Nova science publishers, 179-202, 2009.