

Resum

L'efecte magnetocalòric en els aliatges $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$

Què és l'efecte magnetocalòric?

Teoria fonamental

Definim l'efecte magnetocalòric (EMC) com l'escalfament o refredament (o sigui, una variació de la temperatura) d'un material magnètic degut a l'aplicació d'un camp magnètic variable [1, 2]. L'origen físic de l'EMC és l'acoblament entre la subxarxa magnètica del material i el camp magnètic aplicat, H , doncs aquest canvia la part magnètica de l'entropia del sòlid. Això és explicat per la termodinàmica de sistemes magnètics.

L'entropia d'un ferromagnet (FM) a pressió constant, que depèn d' H i de la temperatura T , és la suma de les entropies electrònica, de la xarxa, i magnètica:

$$S(T, H) = S_{el}(T) + S_{xar}(T) + S_m(T, H) . \quad (1)$$

A l'esquema de la Fig. 1 tenim representats dos processos importants per explicar la termodinàmica de l'EMC:

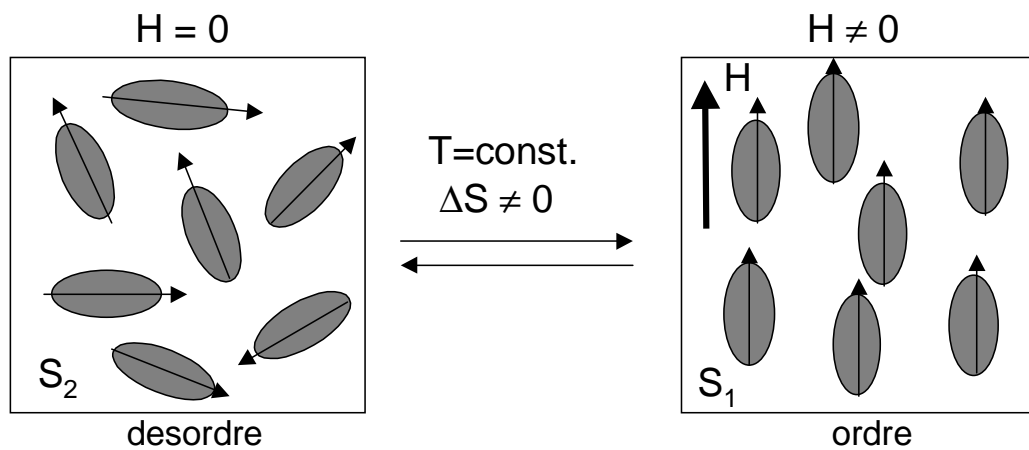
(i) Apliquem el camp (H_0 fins a H_1) isotèrmicament ($T=\text{cnt.}$). L'entropia total disminueix degut només a la component magnètica, i per tant el procés ve definit per

$$\Delta S_m = S(T_0, H_0) - S(T_0, H_1) . \quad (2)$$

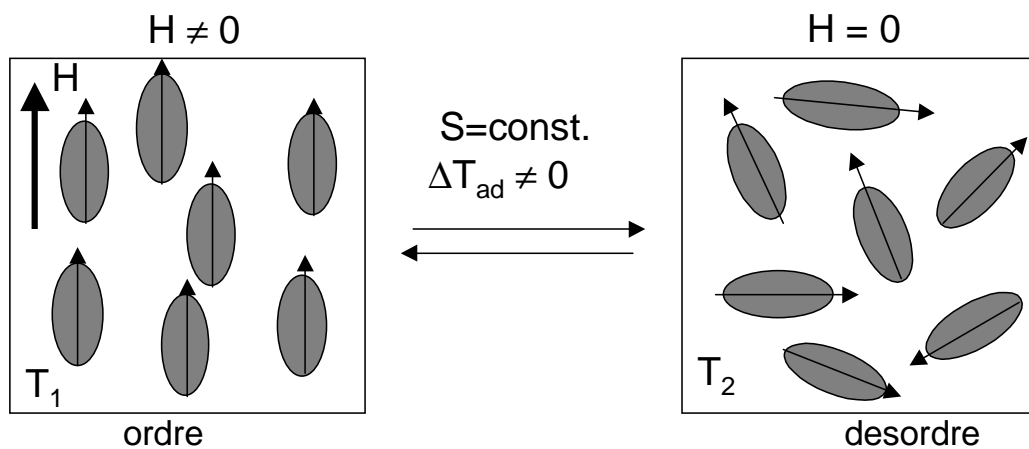
(ii) Apliquem el camp (H_0 fins a H_1) adiabàticament ($S=\text{cnt.}$) en un procés reversible. L'entropia magnètica disminueix, però com que la total es manté,

$$S(T_0, H_0) = S(T_1, H_1) , \quad (3)$$

hi ha un increment de la temperatura, que es pot visualitzar com la diferència isentròpica entre les funcions corresponents $S(T, H)$ i és una mesura de l'EMC



Procés isotèrmic $\Rightarrow \Delta S \neq 0 (S_2 > S_1)$



Procés adiabàtic $\Rightarrow \Delta T_{ad} \neq 0 (T_1 > T_2)$

Figura 1: Esquema que mostra els dos processos bàsics de l'EMC quan s'aplica o es treu un camp magnètic en un sistema magnètic: l'isotèrmic, que dona lloc a una variació d'entropia, i l'adiabàtic, que produeix un canvi de temperatura.

del material:

$$\Delta T_{ad} = T_1 - T_0 . \quad (4)$$

Totes dues quantitats (ΔS_m i ΔT_{ad}) són característiques de l'EMC, i són funció de la temperatura inicial T_0 i de la variació de camp magnètic $\Delta H = H_1 - H_0$. La relació entre les variables termodinàmiques ens la dóna una de les relacions de Maxwell [3]:

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H . \quad (5)$$

Si integrem aquesta relació, per un procés isotèrmic (i isobàric) tenim que

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH . \quad (6)$$

Utilitzant algunes identitats termodinàmiques [3] i agafant la relació de Maxwell podem expressar l'increment de temperatura adiabàtica com

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH . \quad (7)$$

on M és la magnetització del material i C_H és la capacitat calorífica a camp constant. De les Eqs. 6 i 7 podem deduir com serà l'EMC en materials magnètics:

1. La magnetització a H constant decreix en augmentar la temperatura en paramagnets (PMs) i FMs simples, de manera que $(\partial M/\partial T)_H < 0$. Per tant $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ serà positiu i $\Delta S_m(T, \Delta H)$ negatiu per increments de camp $\Delta H > 0$.

2. $|(\partial M/\partial T)_H|$ és màxim en un FM a la seva temperatura de Curie (T_C), de manera que $|\Delta S_m(T, \Delta H)|$ ha de tenir un pic màxim a $T = T_C$.

3. Tot i no ser evident de les equacions, doncs la capacitat calorífica té un comportament anòmal entorn de T_C , $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ per FMs a T_C té un pic per ΔH tendint a zero [4].

4. Pel mateix valor de $|\Delta S_m(T, \Delta H)|$, el valor de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ serà major com major sigui T i menor sigui la capacitat calorífica del sòlid.

5. En PMs el valor de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ és només significatiu per temperatures properes al zero absolut, ja que en general el valor de $|(\partial M/\partial T)_H|$ és negligible, i només quan la capacitat calorífica també es fa molt petita (del mateix ordre) obtenim algun valor significatiu de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$.

Mesura de l'efecte magnetocalòric

L'EMC es pot mesurar de manera directa o indirecta. Les tècniques de mesura directa impliquen la mesura de les temperatures inicial (T_0) i final (T_F) en variar

un camp des d'un valor inicial (H_0) fins a un valor final (H_F). Llavors la mesura de la variació de temperatura adiabàtica és simplement

$$\Delta T_{ad}(T_0, H_F - H_0) = T_F - T_0 . \quad (8)$$

Els experiments indirectes es fan a partir de la magnetització o de la capacitat calorífica. M s'ha de mesurar experimentalment, en funció de T i H . Això permet d'integrar numèricament l'Eq. 6 i obtenir així $\Delta S_m(T, \Delta H)$. Aquesta tècnica és molt útil per una recerca ràpida de possibles materials magnètics refrigerants [5]. La mesura de la capacitat calorífica en funció de T a H constant, $C(T)_H$, dóna la informació més completa de l'EMC en els materials magnètics. Sabem que l'entropia d'un sòlid es calcula a partir de la capacitat calorífica com:

$$S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T)_{H=0}}{T} dT + S_0 ; S(T)_{H \neq 0} = \int_0^T \frac{C(T)_H}{T} dT + S_{0,H} \quad (9)$$

on $S_0=S_{0,H}$ és l'entropia a temperatura zero. Per tant, coneixent $S(T)_H$ podem calcular tant $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ com $\Delta S_m(T, \Delta H)$ [6].

Efecte magnetocalòric en paramagnets

L'EMC en sals PMs va ser la primera aplicació pràctica d'aquest fenomen, l'any 1927, el que s'anomena desmagnetització adiabàtica [7, 8]. Amb aquest efecte es poden assolir temperatures ultra baixes (mK- μ K). Degut a la baixa conductivitat tèrmica de les sals, el següent pas va ser estudiar compostos intermetàl·lics PMs. Amb el PrNi₅ s'ha assolit la temperatura de treball més baixa: 27 μ K [9]. Un altre grup de PMs molt estudiats són els granats, degut a la seva alta conductivitat tèrmica, la seva baixa capacitat calorífica i la seva baixa temperatura d'ordenament (generalment per sota d'1 K) [10, 11, 12].

EMC en una transició de fase magnètica ordre-desordre

L'ordenament magnètic espontani dels sòlids PMs per sota de T_C fa tenir una $|(\partial M / \partial T)_H|$ gran i per tant un EMC important a aquesta T . El càlcul de l'EMC es fa segons la relació de Maxwell (Eq. 5), doncs aquestes transicions són de segon ordre i les magnituds termodinàmiques varien contínuament [1, 13]. La recerca de materials ha estat centrada en FMs tous que tinguin T_C entre 4 i 77 K per poder aplicar l'EMC en la líquidació d'He i N₂, o bé T_C a l'entorn de T ambient, per fer servir les propietats magnetocalòriques en refrigeració i aires condicionats.

En el rang de temperatures baixes (~ 10 -80 K), la primera elecció òbvia són alguns lantànids purs, tals com Nd, Er o Tm, però l'EMC resulta ser molt petit, ja que la majoria de fases magnètiques són antiferromagnètiques i ferrimagnètiques,

de manera que la majoria d'entropia disponible és utilitzada per l'inversió dels spins. Els materials que tenen l'EMC major en aquest rang són els compostos RA_2 on $R = \text{Er, Ho, Dy, Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5}$ [14] i $\text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) [4, 15], el GdPd [4, 16] i l' RNi_2 amb $R=\text{Gd}$ [17], Dy [18] i Ho [18].

El rang de temperatures intermitges ($\sim 80\text{-}250$ K) està molt poc estudiat perquè no té moltes aplicacions i la fracció T/C té un mínim inherent en els metalls. El millor material en aquest rang és el Dy pur [4, 19], amb una $\Delta T_{ad} \sim 12$ K a una $T \sim 180$ K per un increment de camp de $\mu_0\Delta H = 7$ T.

El material prototip en el rang de temperatura ambient és el Gd doncs és una terra rara que s'ordena FM per sota de 294 K. El Gd ha estat molt estudiat [4, 20, 21, 22], i els valors de ΔT_{ad} a la seva T_C són de $\sim 6, 12, 16$ i 20 K per $\mu_0\Delta H = 2, 5, 7.5$ i 10 T. Els únics compostos intermetàlics que mantenen la magnitud de l'EMC del Gd en una transició de fase ordre-desordre magnètica i tenen T_C a T ambient però més alta que el Gd , són el Gd_5Si_4 (amb una $T_C \sim 335$ K) i la solució sòlida amb substitucions de germani $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ per $0.5 \leq x \leq 1$, que tenen una T_C que va des de ~ 290 fins a ~ 335 K [23].

EMC en una transició de primer ordre: l'efecte gegant

Una transició de fase de primer ordre ocorre idealment a T constant (T_t) i per tant $|(\partial M/\partial T)_H|$ hauria de ser infinitament gran. Si la transició és ideal, la discontinuïtat de M i S fa que les derivades de la relació de Maxwell habitualment utilitzada (Eqs. 5 i 6) s'hagi de substituir pels increments finits de l'equació de Clausius-Clapeyron per a canvis de fase (existeix una calor latent de transformació a T constant, que té associada una variació d' S) [1, 24, 25]:

$$\Delta S = -\Delta M \frac{dH_t}{dT_t} . \quad (10)$$

on ΔS (i ΔM) són les diferències de l'entropia (i la magnetització) entre les fases magnètiques involucrades, a T_t . dH_t/dT_t és la variació amb la temperatura del camp al qual ocorre la transició. L'obtenció d'aquesta variació d'entropia de transformació és una contribució afegida amb la qual podríem observar el que seria un EMC gegant, sempre que la transició de fase, i per tant la ΔS de transformació, pugui ser induïda per un camp magnètic.

Un dels primers materials on va ser observat aquest tipus d'EMC gegant va ser en el compost intermetàlic FeRh , però l'efecte és irreversible en aplicar H . Una sèrie d'aliatges descoberta recentment, els $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ amb $0 \leq x \leq 0.5$, tenen una ΔS_m almenys el doble de gran que el Gd a prop de temperatura ambient (-18.5 J/(kgK) per $\mu_0\Delta H = 5$ T a $T_t \sim 280$ K) [26], i entre 2 i 10 cops major que els millors materials magnetocalòrics en les regions de baixa i intermitja temperatura (-26 J/(kgK) a -68 J/(kgK) per $\mu_0\Delta H = 5$ T, depenent de la composició x) [23, 27],

sent en aquest cas l'efecte reversible. La present tesi està centrada en aquests aliatges.

Seguint el *boom* provocat pel descobriment d'un EMC gegant en aquests aliatges, s'ha iniciat una recerca de nous aliatges intermetàl·lics amb transició de fase de primer ordre que pugui ser induïda per H . El MnAs, conegut per la seva transició de fase magnetoelàstica de primer ordre a $T_i=318$ K, seria un bon candidat que presenta EMC gegant (-30 J/(kgK) i 13 K per $\mu_0\Delta H=5$ T), però té una gran histèresi tèrmica que el fa poc útil en aplicacions [28]. En el Mn(A_xSb_{1-x}) es redueix tant la histèresi com T_i (230 K per $x=0.3$) sent per tant un material competitiu en un ampli rang a l'entorn de T ambient (-25 a -30 J/(kgK) i ~ 10 K per $\mu_0\Delta H=5$ T)[28, 29]. L'aliatge MnFeP_xAs_{1-x}, també manté una transició de fase de primer ordre induïda per H a T ambient [30, 31]: per $x=0.45$ obtenim -18 J/(kgK) amb $\mu_0\Delta H=5$ T a una $T_i \sim 300$ K [32]. L'avantatge d'aquests aliatges és que estan basats en els metalls de transició, que són molt més barats que les terres rares. La sèrie d'aliatges La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ presenta també una transició de primer ordre FM-PM induïda per camp entre $x=0.86$ ($T_i \sim 210$ K) i $x=0.90$ ($T_i \sim 184$ K) [33, 34]. L'origen de la transició és en aquest cas una transició metamagnètica d'electrons itinerants [34]. Això fa que tinguin un EMC gegant, amb una ΔS d'entre -14 i -28 J/(kgK) i un ΔT_{ad} d'entre 6 i 8 K, per un $\mu_0\Delta H$ de tan sols 2 T [35, 36, 37]. Una altra classe de materials, basats en l'estructura perovskita del LaMnO₃, amb substitucions del La amb Y, Ca, Sr, Li i/o Na i substitucions de Mn amb Ti [38, 39, 40, 41], també tenen un EMC de l'ordre del del Gd, però no gegant. L'interès d'aquests materials és que són en canvi molt més barats.

EMC a molt baixes temperatures: magnets frustrats i magnets moleculars d'spin gran

A baixes T , les sals PMs són els materials refrigerants estàndards pel refredament magnètic. Com més alta és la densitat dels moments magnètics, més gran és la potencia de refredament. Però si la densitat és massa alta, la força de les interaccions porta a una transició d'ordenament, que limita la mínima temperatura assolible amb sals PMs. Tanmateix, en magnets frustrats, els moments magnètics es mantenen desordenats i posseeixen entropia finita molt per sota de la constant de Curie-Weiss. Per exemple, recentment s'ha descobert una gran variació d'entropia en el sistema Tb_xY_{1-x}Al₂ [2.4 J/(kgK) a $T=12$ K per $\mu_0\Delta H=2$ T i 7.6 J/(kgK) a $T=30$ K per $\mu_0\Delta H=2$ T], associat a la transició de vidre d'spin a PM [42]. També s'ha predit un EMC gran en magnets frustrats geomètricament [43]. Aquest augment és degut a la presència d'un nombre macroscòpic de modes tous associats a la frustració geomètrica per sota del camp de saturació.

Un altre tipus interessant de materials que mostren un EMC gran (i depenent

del temps) a molt baixa T són els magnets moleculars d'spin gran. Els *clusters* moleculars com el Mn_{12} i el Fe_8 exhibeixen una variació d'entropia extremadament gran entorn de la T de bloqueig -de l'ordre del Kelvin- que està associada al procés de bloqueig ordre-desordre. Pel Mn_{12} , s'han obtingut valors de 21 J/(kgK) a $T \simeq 3$ K per $\mu_0\Delta H=3$ T variant el camp a 0.01 Hz [44]. Per tant, són candidats potencials a refrigerants magnètics al règim de la líquefacció de l'heli.

Refrigeració magnètica

Avui en dia hi ha un gran interès en aprofitar l'EMC com a tecnologia alternativa en la refrigeració, tant a T ambient com a temperatures criogèniques. La refrigeració magnètica és una tecnologia de refredament ecològica, ja que no usa productes químics nocius per la capa d'ozó (tals com els clorofluorocarbons) o gasos d'efecte hivernacle (hidroclorofluorocarbons i hidrofluorocarbons), com els que encara es fan servir en els sistemes de refrigeració actuals de cicle de vapor (neveres i ares condicionats). Els refrigeradors magnètics fan servir un refrigerant sòlid i fluids de transferència de calor innocus (aigua, solució d'aigua i alcohol, aire o heli gas). Una altra diferència entre els refrigerants magnètics i els de cicle de vapor són les pèrdues energètiques que hi ha en el cicle de refrigeració. Els dispositius de refrigeració comercials més nous operen molt per sota de l'eficiència màxima teòrica (Carnot), que està limitada pel compressor. La refrigeració magnètica no té aquesta limitació: l'eficiència de refredament d'un dispositiu que treballa amb Gd arriba al 60 % de límit de Carnot [2, 45, 46, 47], comparat amb el 40 % dels millor refrigeradors de compressió de gas. Tanmateix, amb els actuals materials disponibles, aquesta alta eficiència només s'assoleix a camps alts (~ 5 T). Per tant, la recerca de materials que tinguin un EMC major, operant en camps menors (~ 2 T) que es puguin generar amb imants permanents, és molt important.

La sèrie d'aliatges $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$

El aliatges $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ van ser descoberts per Holtzberg *et al.* [48], i han estat extensament estudiats des del descobriment de l'EMC gegant [49]. L'origen d'aquest efecte és la gran variació d'entropia associada a la transició de fase magnetoestructural de primer ordre induïda per camp magnètic que apareix per $x \leq 0.5$ (Refs. [23, 26, 50]), i que és reversible.

El diagrama de fases està representat a la Fig. 2. Per $x \leq 0.5$ podem observar dos rangs de composició. En la zona $0.24 \leq x \leq 0.5$, la transició de primer ordre va d'una fase d'alta temperatura PM i d'estructura monoclínic (M) a una fase de baixa temperatura FM i d'estructura ròmbica tipus Gd_5Si_4 [$O(I)$], per temperatures que varien linealment des de 130 K ($x=0.24$) fins a 276 K ($x=0.5$).

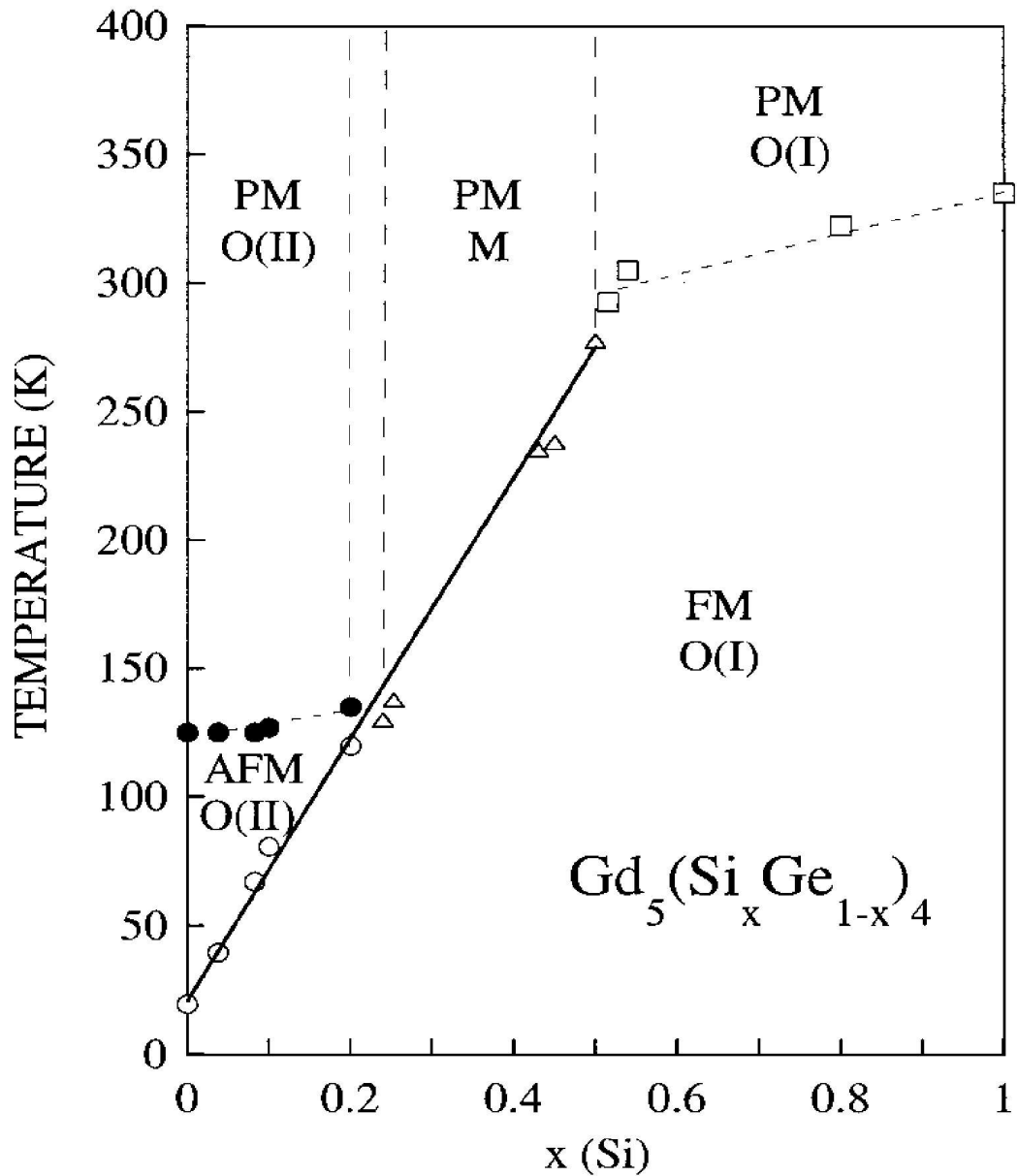


Figura 2: Diagrama de fases magnètic i cristal·logràfic dels aliatges $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ en funció de la temperatura i la composició [51]. PM és fase paramagnètica, FM és fase ferromagnètica i AFM antiferro- o ferrimagnètica. *M* és estructura monoclínic, *O(I)* estructura ròmbica tipus Gd_5Si_4 i *O(II)* estructura ròmbica tipus Sm_5Ge_4 .

La temperatura de transició també augmenta linealment amb l'aplicació d'un camp magnètic [23, 52]. Pels compostos amb $x \leq 0.2$, hi ha una transició PM-antiferromagnet(AFM) de segon ordre a T_N (de ~ 125 K per $x=0$ a ~ 135 K per $x=0.2$) [23]. A temperatures més baixes, la transició de primer ordre, que en aquesta zona és AFM-FM, té lloc a temperatures que varien linealment des de ~ 20 K ($x=0$) fins a 120 K ($x=0.2$). En el cas concret de $x=0$, l'estat FM s'assoleix per una transició irreversible induïda per camp des de l'estat AFM [53, 54]. La naturalesa de la fase AFM està encara en discussió [51]: l'estructura magnètica podria correspondre a la d'un ferrimagnet no colineal, com en el Nd_5Ge_4 [55] o a la d'un AFM no colineal com en els aliatges $Tb_5(Si_xGe_{1-x})_4$ rics en Ge. [56, 57]. La transició AFM-FM va acompanyada alhora d'una transició magnetoestructural des d'una fase ròmbica tipus Sm_5Ge_4 [$O(II)$] a alta temperatura a la fase $O(I)$ a baixa temperatura. En aquest cas, la temperatura de transició també augmenta linealment amb un camp magnètic [51]. En la zona intermitja $0.2 < x < 0.24$, on desapareix la transició PM-AFM de segon ordre, coexisteixen les estructures M i $O(II)$ [50].

La transició estructural s'esdevé, en ambdues regions de composició, per un mecanisme de cisalla que provoca una gran variació de volum. La transició s'explica considerant l'estructura cristal·lina en capes del $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$. En la fase $O(I)$, que és sempre FM, capes bidimensionals estan connectades a través d'enllaços covalents Ge(Si)-Ge(Si) [58]. Els enllaços entre capes es trenquen totalment quan la distància entre àtoms de Gd(Si) creix durant la transformació a l'estructura $O(II)$ [50, 51], donant lloc a una fase AFM, mentre que només la meitat dels enllaços es trenquen en la transició a l'estructura M [50, 58] en els compostos $0.24 \leq x \leq 0.5$, que dóna lloc a una fase PM. Aquestes transicions magnetoestructurals, en poder ser induïdes pel camp, provoquen l'aparició de magnetoestricció colossal [51, 52] i magnetoresistència gegant [59, 60, 61], a part de l'EMC gegant. La cristal·lografia i el magnetisme estan estretament relacionats en els $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$. Levin *et al.* [62] han proposat que el FM en l'estructura $O(I)$ de baixa T s'assoleix no només a través de l'interacció de bescanvi RKKY entre electrons $4f-4f$, sinó també via un *superbescanvi* directe Gd-Ge(Si)-Gd a través dels enllaços covalents entre capes. Es creu que l'AFM associat a l'estructura $O(II)$ és similar a l'AFM dels aliatges $Tb_5(Si_xGe_{1-x})_4$ rics en Ge, que tenen la mateixa estructura. En el Tb_5Ge_4 , les capes individuals presenten un FM 2D no colineal, mentre que l'ordre entre capes és AFM 3D [56, 57]. En el cas de la fase AFM en el Gd_5Ge_4 , la temperatura de Curie-Weiss extrapolada és positiva [27, 48, 54, 63], el qual és una evidència de l'existència d'interaccions de bescanvi positives (FM) en la fase AFM, i per tant és raonable comparar els dos materials. Per Levin *et al.* [54], l'anisotropia en les interaccions de bescanvi dels àtoms de Gd pot explicar la diferència entre l'ordre magnètic en una capa (FM) i el d'entre capes (AFM) i per tant la varietat d'estructures magnètiques presents en els $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ rics

en Ge. Szade *et al.* [63] han estudiat la susceptibilitat inversa del Gd_5Ge_4 a alta temperatura i camp zero, detectant un comportament no lineal entre T_N i ~ 230 K, cosa que indica l'inici d'un procés d'ordenament.

La correcta avaluació de la variació d'entropia associada a l'EMC és un aspecte molt debatut i darrerament ha aixecat molta discussió [25, 26, 64, 65, 66, 67]. Pels aliatges $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$, Giguère *et al.* [25] demostren que l'ús de la relació de Maxwell (Eqs. 5 i 6) per calcular la variació d'entropia sobreestima (en almenys un 20 %) el valor obtingut de l'equació de Clausius-Clapeyron (Eq. 10), que els autors [25, 66] reivindiquen com el procediment correcte degut al caràcter de primer ordre de la transició en aquests aliatges. Segons ells, ΔS a la transició magnetoestructural no està associat al canvi continu de la magnetització en funció de T i H , sinó al canvi discontinu de la magnetització degut a la transformació cristal·logràfica. Afirmen que les relacions de Maxwell no són aplicables en aquest cas perquè M no és una funció continua ni derivable. En canvi, Gscheidner *et al.* [64] argumenten que la relació de Maxwell és aplicable fins i tot en el supòsit d'una transició de primer ordre, excepte si la transició té lloc a T i H constant, que originaria un canvi en esglaió a M (cas *ideal*). A part d'això, diuen que l'equació de Clausius-Clapeyron implicaria un ΔT_{ad} independent d' H , que tanmateix no és consistent amb les observacions experimentals [25]. A més a més, Sun *et al.* [65] demostren que ΔS calculada de la relació de Maxwell també és equivalent a la obtinguda de l'equació de Clausius-Clapeyron en un cas ideal (considerant M independent de T en les dues fases involucrades en la transició i sent una funció esglaió amb un salt finit a la temperatura de transició. També suggereixen que els dos procediments poden donar resultats diferents doncs el mètode de Clausius-Clapeyron no té en compte la reducció de les fluctuacions d'spin degut a l'aplicació d'un camp.

Tècniques experimentals

Les mostres massives de $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ utilitzades en aquest treball han estat sintetitzades amb un forn d'arc no comercial. La tècnica consisteix en fondre els elements en la proporció corresponent mitjançant la descàrrega d'un arc elèctric en atmosfera d'Ar. Les mostres obtingudes han estat tractades tèrmicament seguint diferents estratègies.

La caracterització de les mostres ha estat feta mitjançant les següents tècniques: isoterms de magnetització [$M(H)$], susceptibilitat ac, calorimetria diferencial de flux (de les sigles en anglès, DSC), difracció de raigs X (DRX), microscòpia electrònica de rastreig (MER) i microsonda electrònica. Totes les tècniques evidencien que les mostres sintetitzades corresponen als $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. Els anàlisis amb l'espectroscòpia dispersiva d'energia del MER i l'espectroscòpia disper-

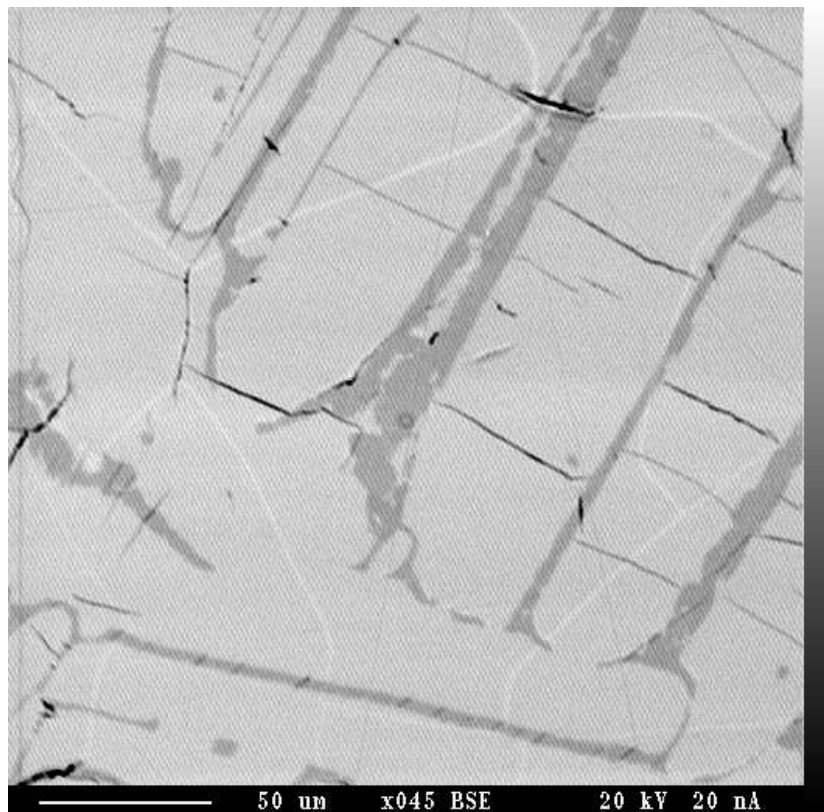


Figura 3: Imatge d'electrons retrodispersats de la superfície d'una mostra amb $x=0.45$ (nominal) sense tractament tèrmic. Les zones clares corresponen a la fase principal, amb $x=0.41$, i les franges fosques corresponen a una fase amb $x=0.51$, segons els anàlisis de la microsonda electrònica.

siva de longitud d'ona de la microsonda demostren que s'obté la fase principal 5:4 amb la x desitjada. La susceptibilitat ac detecta les transicions magnètiques que han de presentar segons la literatura, mentre que la DRX mostra les estructures cristal·logràfiques de les fases que els correspon a temperatura ambient. Les corbes $M(H)$ a 5 K suggereixen la presència de fases secundàries com el $\text{Gd}(\text{Si,Ge})$ (1:1) o el $\text{Gd}_5(\text{Si,Ge})_3$ (5:3), properes a la fase 5:4 en el diagrama de fases. Aquesta presència és confirmada per la DRX i la microsonda, que també detecten fases 5:4 residuals amb x diferent del valor estequiomètric desitjat (vegeu Fig. 3). La calorimetria de flux mostra la presència de la transició de primer ordre en totes les mostres amb $x \leq 0.5$, i que les fases secundàries no afecten la transició. Els tractaments tèrmics afavoreixen la segregació d'aquestes fases secundàries (tal com veiem en $M(H)$, XRD, MER i microsonda), però també redueix la dispersió del valor d' x (susceptibilitat ac i DSC) i elimina fases 5:4 residuals amb valors de x molt diferents del nominal (susceptibilitat ac i microsonda). Per tant cal un compromís entre la segregació de fases secundàries i l'eliminació de la dispersió en x , que assolim amb un tractament de les mostres a 920 °C entre 4 i 9 hores, en un buit de 10^{-5} mb.

Disseny i muntatge d'un calorímetre diferencial de flux sota camp magnètic

Introducció

La calorimetria es considera un dels mètodes més adequats per determinar el caràcter de les transicions de fase [68]. Existeix una gran varietat de calorímetres, que es poden classificar en dos grans grups. El primer inclou els aparells que mesuren el flux de calor entre la mostra i un bloc tèrmic, mentre la temperatura del calorímetre varia de manera contínua (calorímetres de flux). La majoria fan servir una mostra de referència per treballar diferencialment (calorímetres diferencials de flux, de l'anglès DSC). El segon grup inclou els calorímetres basats en la mesura de la temperatura de la mostra després de subministrar certa quantitat de calor (calorimetria adiabàtica, calorimetria de relaxació i calorimetria ac). En aquests instruments, la temperatura del calorímetre es manté constant durant la mesura.

Els DSCs són particularment adequats per estudiar transicions de fase de primer ordre, doncs mesuren el flux de calor, i una integració correcta de la senyal calibrada dona la calor latent de la transició. En canvi, la calorimetria ac, la de relaxació i l'adiabàtica són adequades per obtenir la capacitat calorífica C_p i per tant aptes per estudiar transicions de fase contínues. Cal remarcar que en una transició de primer ordre, l'emissió de calor latent fa que la determinació experimental de C_p sigui intrínsecament incerta, i per tant aquestes tècniques no són útils per

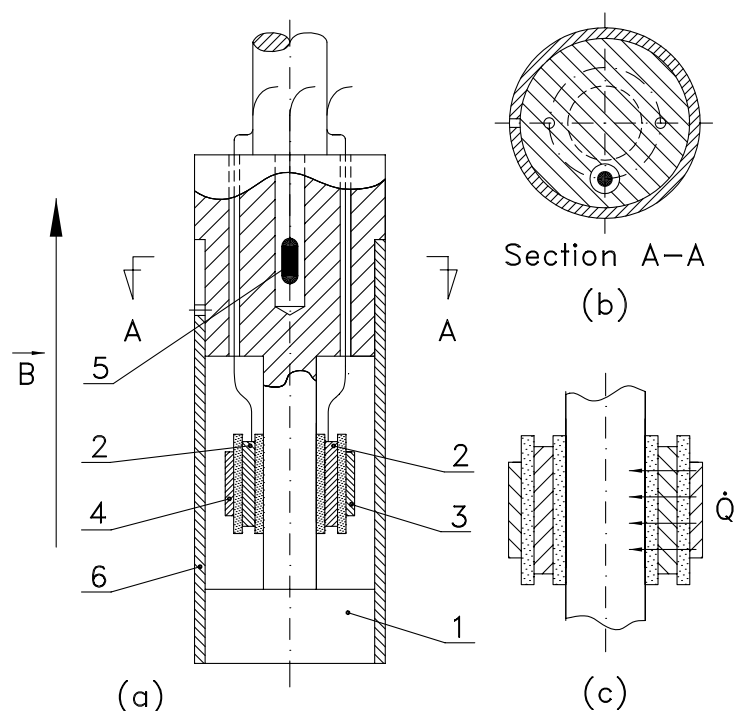


Figura 4: Secció longitudinal (a) i transversal (b) del calorímetre. (1) Bloc de coure, (2) sensors, (3) mostra, (4) referència, (5) resistència de carbó i (6) tapa. El camp magnètic, $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, va al llarg de l'eix de simetria del calorímetre. (c) Detall que mostra el flux de calor \dot{Q} per una transició exotèrmica.

estudiar aquests tipus de transicions.

Tal com s'ha dit, la determinació de ΔS associada a l'EMC en els $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ ha estat molt discutida. Fins ara, ΔS s'ha extret sempre indirectament de mesures de $C_p(T, H)$ obtingudes amb tècniques calorimètriques que no són vàlides entorn d'una transició de primer ordre, o de $M(T, H)$, amb la discussió de quina és l'equació correcte (veure més amunt). L'única manera de mesurar ΔS d'una transició de primer ordre és doncs amb un DSC. I, com que l'EMC només és possible en aquestes transicions si són induïdes per H , un DSC treballant sota camp aplicat apareix com la tècnica ideal per estudiar ΔS en una transició magnetostructural de primer ordre, com la que tenim en els $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. Així doncs, s'ha dissenyat i construït un DSC d'alta sensibilitat per treballar en un rang de temperatures d'entre 10 i 300 K i sota camps de fins a 5 T, que permet obtenir uns valors de la calor latent i la variació d'entropia molt acurats.

Detalls experimentals i calibració

El DSC dissenyat i construït s'adapta a un sistema criomagnètic tipus Teslatron© (Oxford Instruments), que genera camps de fins a 5 T en l'eix vertical mitjançant una bobina superconductora. Les parts del calorímetre estan senyalades a la Fig. 4. El calorímetre és una peça de coure (1) agafada a un tub llarg d'acer. Tot el filat passa a través del tub i surt del dispositiu per l'extrem superior. Dos sensors (2), connectats diferencialment, estan emplaçats sobre les superfícies aplanades internes del bloc de coure, amb vernís General Electrics d'Oxford per assegurar un bon contacte tèrmic. Els sensors són piles de termoparells (Melcor FCO.45-32-05L) fetes d'unions P-N de Bi_2Te_3 (32 parells d'unions en una superfície $6.5 \times 6.5 \text{ mm}^2$). La mostra (3) i la referència inert (4) es posen directament sobre cada sensor, subjectats per un fil de nylon ben prim (0.2 mm de diàmetre). Els fils elèctrics surten del calorímetre per orificis de 2.5 mm de diàmetre, tèrmicament acoblats a la part superior del bloc de coure abans de passar al tub d'acer. Això evita possibles gradients tèrmics en els fils, que podrien generar falsos voltatges termoelèctrics. La temperatura en el calorímetre es fa variar a través de l'espai del criòstat Teslatron on està inserit. La lectura de la T del calorímetre es fa mesurant la resistència elèctrica d'una resistència de carbó (LakeShore Cryotronics INC. CGR-1-500) (5) inserida a la peça de coure. Per minimitzar la convecció del gas d'intercanvi dins del calorímetre, tot el muntatge està cobert per un cilindre de coure (1 mm de gruix) (6), cargolat per la part superior del bloc. La pressió dins del calorímetre es manté entre 200 i 600 mb amb heli d'alta puresa, perquè les impureses fan variar la sensibilitat dels sensors.

La calor emesa o absorbida per la mostra (vegeu Fig. 4(c)) es mesura llegint el voltatge generat per les termopiles amb un nanovoltímetre (Keithley 182). Les possibles derives en la senyal associades a canvis de temperatura del bloc calorimètric es minimitzen pel fet que els dos sensors estan connectats diferencialment, i per tant el flux de calor de la referència es resta del de la mostra, quedant tan sols el voltatge degut a la potència tèrmica emesa/absorbida per la mostra durant la transició de primer ordre (calor latent). Tot el sistema (mesura de T , voltatge de les termopiles i electrònica del criòstat) es controla a través d'un PC. L'adquisició del voltage $V(t)$ i la temperatura $T(t)$ es fa a 0.25 Hz.

Com que les termopiles estan fetes d'elements semiconductors, no s'espera que el camp magnètic afecti la seva senyal termoelèctrica, tot i que sí que depèn de la temperatura. Per això s'ha fet una calibració posant una resistència de manganina al lloc de la mostra, fent dissipar una potència constant (W) per efecte Joule. La mesura del voltatge resultant a l'estat estacionari, Y , permet trobar la sensibilitat, donada per $K = Y/W$. La linealitat es manté per diferents valors de W . La dependència amb la temperatura pot ésser ajustada segons la corba: $K(\text{mV/W}) = 1.4 \times 10^{-8} T^4 - 2.0 \times 10^{-5} T^3 + 5.1 \times 10^{-3} T^2 + 0.86 T$.

Per comprovar si el calorímetre mesura correctament, s'ha seleccionat un aliatge de Cu-Zn-Al que té una transició estructural (martensítica), com a sistema estàndard. El material és diamagnètic i per tant la transició no varia amb el camp, de manera que es pot testejar la insensibilitat dels sensors al camp. Els resultats revelen que les corbes a camp zero i 5 T són iguals, o sigui que les mesures amb camp poden ser fetes correctament. A més, els valors de la calor latent i la variació d'entropia associades a la transició martensítica estan molt ben establerts [69, 70]. Per obtenir aquests valors, es calcula el flux de calor com $\dot{Q}(t)=V(t)/K$, es calcula numèricament el ritme d'escalfament/refredament dT/dt a partir de $T(t)$ registrat i, finalment, s'assoleix la corba calorimètrica $dQ/dT=\dot{Q} (dT/dt)^{-1}$. La senyal calorimètrica es corregeix extraient la línia de base (pels detalls, vegeu Ref. [71]). La calor latent i la variació d'entropia venen per tant donades per:

$$L = \int_{T_L}^{T_H} \frac{dQ}{dT} dT \quad ; \quad \Delta S = \int_{T_L}^{T_H} \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} dT, \quad (11)$$

on T_H i T_L són, respectivament, temperatures per sobre i per sota de les temperatures de l'inici i del final de la transició. Els valors obtinguts per la calor latent [$L(\mu_0 H=0)=336 \pm 3$ J/mol i $L(\mu_0 H=5T)=335 \pm 3$ J/mol] i la variació d'entropia [$\Delta S(\mu_0 H=0)=1.40 \pm 0.01$ J/mol K i $\Delta S(\mu_0 H=5T)=1.39 \pm 0.01$ J/mol K] estan en acord amb els valors publicats [69, 70].

Mesures variant T i variant H

L'aparell descrit en aquesta secció està particularment ben adaptat a les mesures de variació d'entropia associada a transicions magnetoestructurals induïdes per camp presents en aliatges que exhibeixen un EMC gegant. En concret, una mesura adequada de la variació d'entropia associada a la transició de primer ordre és desitjable per entendre bé aquest fenomen en la sèrie d'aliatges $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$. La Figura 5 mostra un exemple de les corbes calorimètriques enregistrades escalfant i refredant una mostra amb $x=0.1$ sota diferents camps aplicats. El pic en forma de λ entorn de 130 K prové de la transició $PM \leftrightarrow AFM$ de segon ordre. El pic gran a temperatures més baixes és degut a la transició $AFM/O(I) \leftrightarrow FM/O(I)$ de primer ordre. S'observa histèresi tèrmica de 2-3 K i un dependència lineal de la temperatura de transició de primer ordre amb el camp aplicat. La variació d'entropia a la transició augmenta amb el camp en l'exemple representat en les gràfiques insertes de la Fig. 5. La discussió d'aquests resultats, i els de les altres mostres de la sèrie, es fa en les següents seccions.

Els DSC estan dissenyats per operar amb rampes de temperatura mentre s'enregistra $\dot{Q}(t)$ i $T(t)$, tal com hem vist fins ara. La rampa de T indueix tèrmicament la transició de primer ordre, que absorbeix o emet calor. Quan tenim transicions

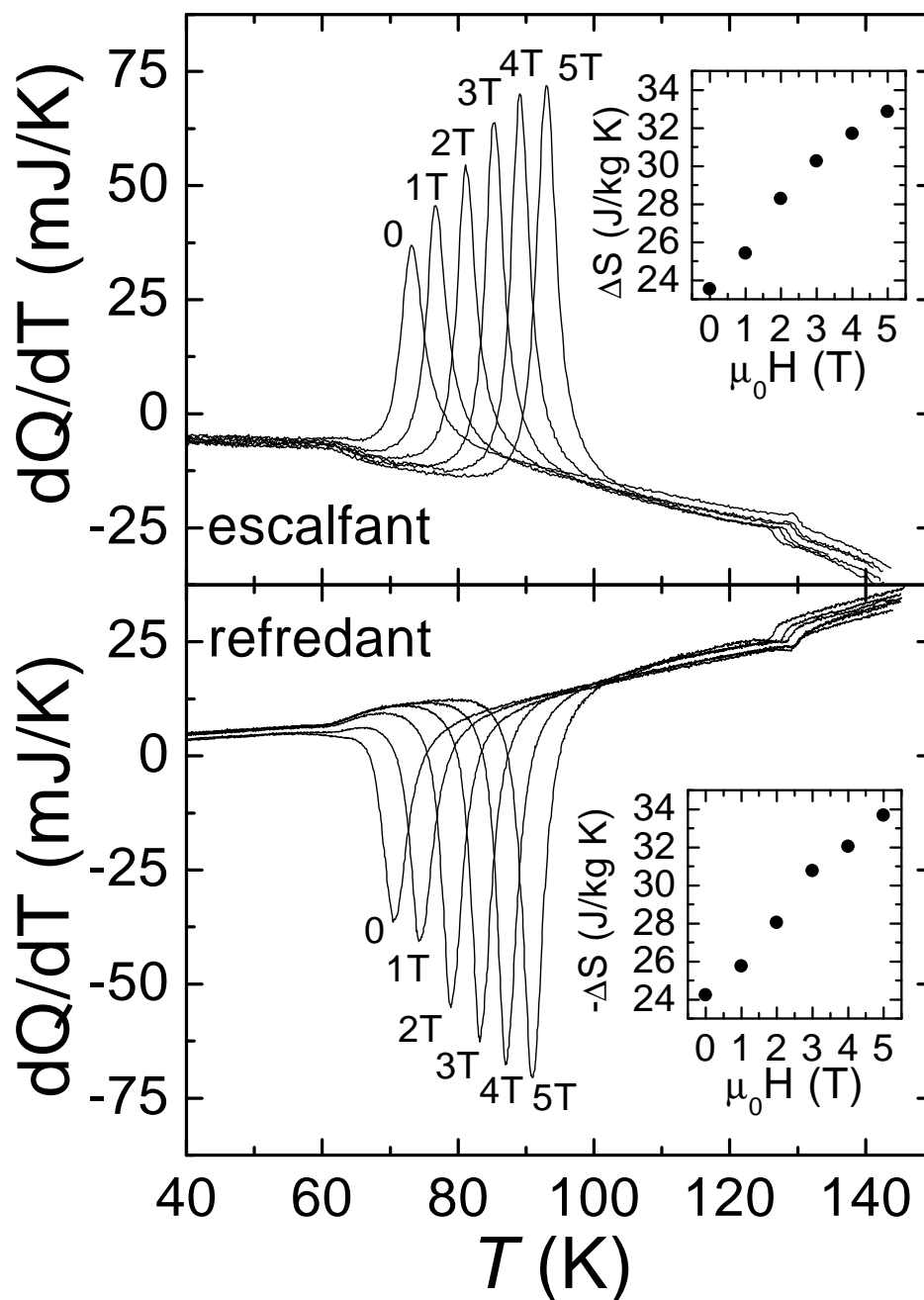


Figura 5: Corbes calorimètriques fetes amb rampa de T (escalfant i refredant) en una mostra amb $x=0.1$ per diferents camps magnètics aplicats. Les figures insertes mostren la variació d'entropia en funció del camp.

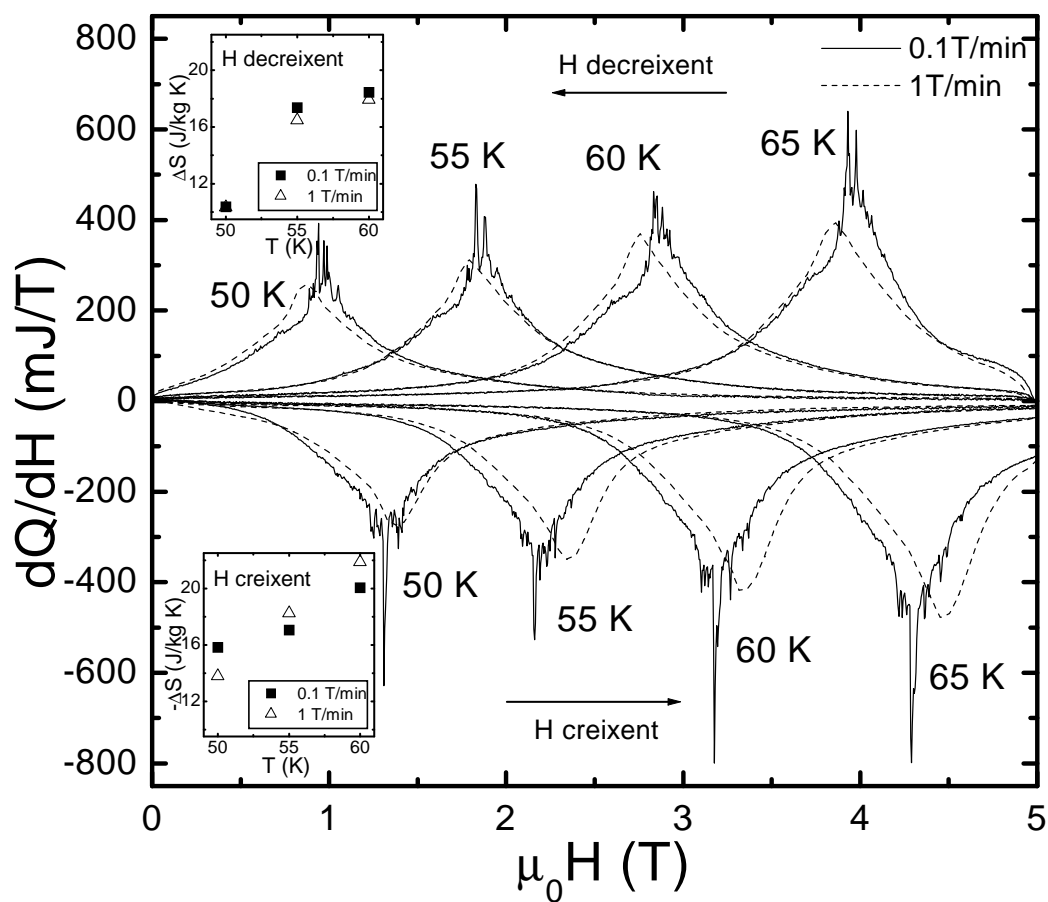


Figura 6: Corbes calorimètriques fetes amb rampa d' H (creixent i decreixent) en una mostra amb $x=0.05$ a diverses temperatures fixades i per dos ritmes de camp. Les gràfiques insertes mostren la variació d'entropia en funció de la temperatura per diferents ritmes de camp.

induïdes per camp, la temperatura T_i del pic de la transició en la corba calorimètrica es mou amb el camp magnètic aplicat, i consegüentment obtenim la dependència de ΔS amb el camp. Tanmateix, aquest DSC també pot operar amb rampes de camp. Fixant una temperatura per sobre de $T_i(H = 0)$, un camp prou alt també induïx la transició de primer ordre. Això dóna lloc a una mesura *directa* de l'EMC, doncs es mesura la variació d'entropia assolida per l'aplicació d'un camp. Pel que sabem, aquesta és la primera vegada que ΔS pot ser mesurat *directament* en aquests materials. En aquest cas, el flux de calor $\dot{Q}(t)$ i el camp creixent/decreixent $H(t)$ són enregistrats, obtenint el ritme de variació del camp, \dot{H} , i la corba calorimètrica $dQ/dH = \dot{Q}/\dot{H}$. L i ΔS vénen doncs donades per:

$$L = \int_{H_L}^{H_H} \frac{dQ}{dH} dH ; \quad \Delta S = \frac{1}{T} \int_{H_L}^{H_H} \frac{dQ}{dH} dH = \frac{L}{T} , \quad (12)$$

on H_H i H_L són camps per sobre i per sota dels camps de l'inici i del final de la transició, respectivament. Com que el rang d' H accessible experimentalment és més restringit que el de T , aquestes rampes es limiten a un petit rang de temperatures per sobre de T_i . La Figura 6 mostra un exemple de corbes calorimètriques fetes en H creixent i decreixent per una mostra amb $x=0.05$ a diferents temperatures fixades per sobre de la T_i de camp zero ($\cong 45$ K). Les característiques d'aquesta transició s'han explicat anteriorment. Veiem com el camp de transició augmenta linealment amb la temperatura, tal com s'espera. En aquest exemple, la corba de $T=65$ K ja no té prou línia de base per poder ser integrada correctament. La ΔS de la transició augmenta amb T , tal com es veu en les gràfiques insertes de la Fig. 6. Cal remarcar que els valors no depenen del ritme de variació del camp utilitzat (0.1 i 1 T/min). Aquestes dades i les de les altres mostres de la sèrie s'analitzen en una secció posterior.

Variació d'entropia a la transició de fase magnetoestructural de primer ordre en els aliatges $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$

Introducció

Per fer un anàlisi detallat de les diverses contribucions a la variació d'entropia resultant d'aplicar un camp magnètic a una transició de primer ordre induïda per camp, s'han estudiat mostres de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ en el rang on apareix la transició magnetoestructural: $x=0, 0.05, 0.1, 0.18, 0.2, 0.25, 0.3, 0.365$ i 0.45 . Per a aquest propòsit, s'han dut a terme mesures de magnetització a camps alts i mesures calorimètriques amb el DSC descrit en la secció anterior.

Mesures de magnetització i DSC

Les mesures de magnetització s'han realitzat al Laboratori de Camps Magnètics Intensos de Grenoble (GHMFL). Les corbes $M(H)$ s'han mesurat fins a 23 T amb camps creixents i decreixents, des de 4.2 fins a 310 K, amb intervals de 3 a 5 K. Algunes $M(H)$ estan dibuixades a la Fig. 7. Les corbes presenten un salt ΔM a la transició magnetoestructural [26, 25, 27, 62], que s'extén en un rang de camps ΔH_i ($\sim 2-4$ T en les mostres amb $0 \leq x \leq 0.2$ i $\sim 4-6$ T en les mostres amb $0.24 \leq x \leq 0.5$). La histèresi a la transició revela el seu caràcter de primer ordre. El camp de transició, H_i , es defineix a cada isoterma com el camp corresponent al punt d'inflexió de la zona de la transició, sent diferent per camp creixent o decreixent. L'estudi detallat d' $H_i(T)$ i dH_i/dT_i s'explica més endavant. Pels compostos amb $x \leq 0.2$, la transició de primer ordre va d'una fase AFM a una fase FM, mentre que pels aliatges amb $0.24 \leq x \leq 0.5$ va de PM a FM.

Les mesures calorimètriques s'han fet amb el DSC descrit a la secció anterior, amb rampes de T a camp magnètic constant (de 0 a 5 T). Les transicions de primer ordre donen lloc a pics intensos a les corbes dQ/dT , mentre que les de segon ordre s'observen com un petit salt en forma de λ a la línia de base. La Figura 5 n'és un exemple. En totes les mostres s'observa una histèresi de 2-4 K entre les rampes de T escalfant i refredant. T_i s'agafa com la temperatura on el pic de dQ/dT és màxim. T_i augmenta amb el camp aplicat. L'estudi detallat de $T_i(H)$ s'explica més endavant.

Avaluació de la variació d'entropia

La variació d'entropia pot ésser obtinguda indirectament de les dades de magnetització:

(i) Per una banda, la variació d'entropia a la transició de primer ordre, ΔS es calcula utilitzant l'equació de Clausius-Clapeyron (Eq. 10), on ΔM s'ha avaluat com la diferència en la magnetització a H_i entre les extraplacions lineals d' $M(H)$ per sobre i per sota de la regió de transició i dH_i/dT_i s'ha obtingut a partir d' $H_i(T)$ extret de la magnetització.

(ii) Per altra banda, la variació total d'entropia degut al canvi de magnetització en aplicar un camp magnètic, $\Delta S(0 \rightarrow H_{max})$, es calcula fent servir la relació de Maxwell (Eq. 6). Aquesta integració s'avalua numèricament de les isoterms de magnetització. És senzill de veure que ΔS i $\Delta S(0 \rightarrow H_{max})$ no tenen perquè valer igual.

La variació d'entropia també es pot determinar per calorimetria, a partir de les corbes mesurades amb un DSC i després d'una integració apropiada del pic calorimètric associat a la transició de primer ordre (Eq. 11).

Una comparació entre els tres mètodes d'avaluació es mostra, per $x=0.45$, a

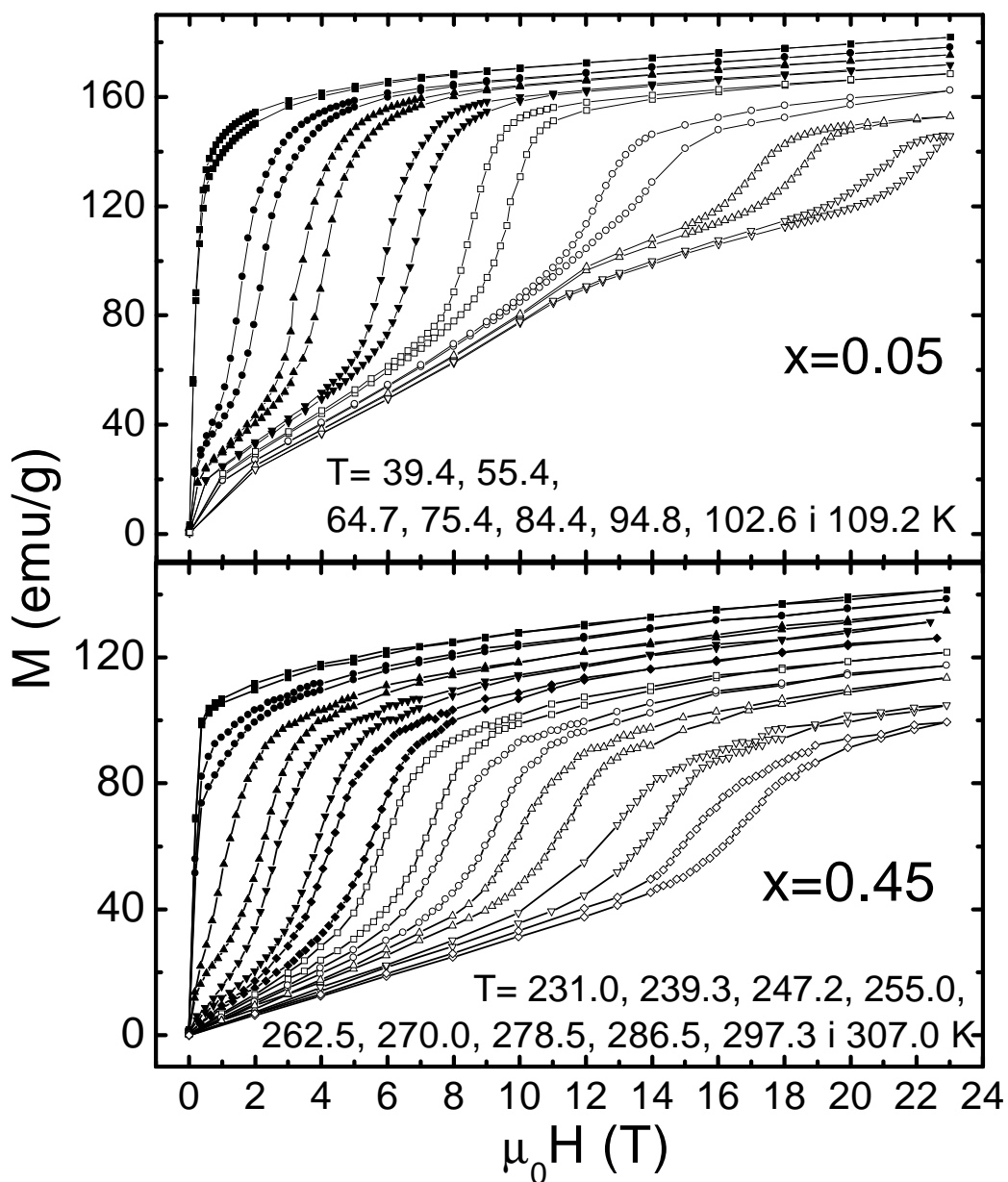


Figura 7: Selecció d'isotermes de magnetització en els $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$, per $x=0.05$ i 0.45 , en camps creixents i decreixents. Les temperatures indicades en cada composició es refereixen a les corresponents isotermes des de dalt a la dreta cap a baix a l'esquerra.

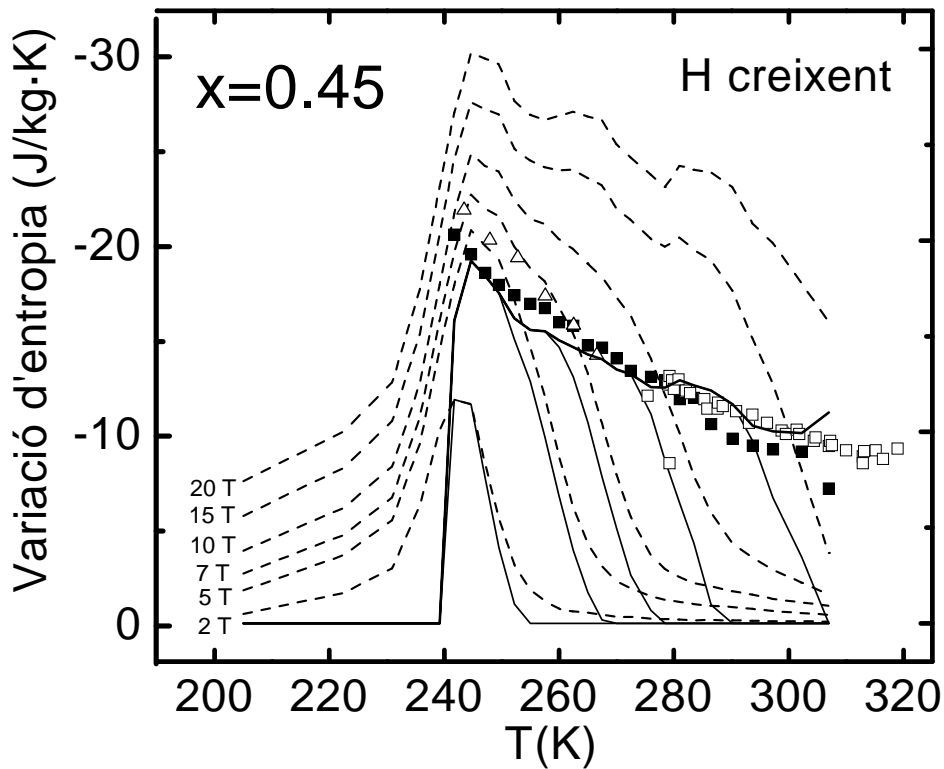


Figura 8: Variació d'entropia per una mostra amb $x=0.45$ calculada segons: (i) relació de Maxwell integrant fins a H_{max} (línies discontinuïques), (ii) equació de Clausius-Clapeyron (quadrats plens per aquest treball i quadrats buits per $x=0.5$ de la Ref. [25]), (iii) mesures de DSC sota camp (triangles buits), i (iv) relació de Maxwell integrant la regió ΔH_l (línies contínues). H_{max} està marcat per cada línia discontinuïca, i també marca les línies contínues d'esquerra a dreta per valors creixents.

la Fig. 8. La variació d'entropia obtinguda de la relació de Maxwell dóna lloc a diferents corbes en funció de T per cada valor del camp màxim aplicat, que mostren el típic comportament descrit anteriorment [26, 25]: primer, un increment ràpid a baixa T , després un valor màxim entorn de $T_i(H = 0)$, seguit per un comportament aplanat, i finalment un decreixement brusca a T alta. Cal remarcar que ΔS obtinguda amb l'equació de Clausius-Clapeyron i amb el DSC donen igual dins de l'error experimental, cosa que suggereix que els dos mètodes avaluen la variació d'entropia de la transició de primer ordre. El màxim valor que dóna la relació de Maxwell està per sobre o per sota de ΔS depenent del valor d' H_{max} . Per la resta de mostres els resultats són semblants, tot i que, per les x menors, ΔS avaluat amb DSC dóna valors lleugerament superiors que amb l'equació de Clausius-Clapeyron.

La diferència entre ΔS (DSC i Clausius-Clapeyron) i $\Delta S(0 \rightarrow H_{max})$ (Maxwell) es pot entendre considerant que la relació de Maxwell inclou les següents contribucions:

$$\Delta S(0 \rightarrow H_{max}) = \int_0^{H_a} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH + \int_{H_a}^{H_b} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH + \int_{H_b}^{H_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (13)$$

amb $H_a = H_t - \Delta H_t/2$ i $H_b = H_t + \Delta H_t/2$. La primera i tercera integral dóna la variació d'entropia deguda a la dependència de la magnetització amb T i H en les dues fases implicades fora de la regió de transició. Només el segon terme correspon a la contribució de la variació d'entropia associada a la transició magnetoestructural. Això queda pal·lès en el fet que el comportament de les línies contínues (calculades utilitzant només el segon terme de l'Eq. 13) a la Fig. 8 concorda perfectament amb els valors de ΔS . S'ha fet servir un rang de camps per la zona de transició de $\mu_0 \Delta H_t \sim 4$ T. Cal ressaltar que quan H_{max} és menor que ΔH_t , que és el camp mínim per completar tota la transició, el valor màxim de $\Delta S(0 \rightarrow H_{max})$ és menor que ΔS (vegeu per exemple la corba corresponent a $\mu_0 H_{max} = 2$ T a la Fig. 8). A més, per $H_{max} \geq \Delta H_t$, la regió plana s'extén en tot el rang de T en què $H_{max} \geq H_b(T)$. Conseqüentment, mentre $H_b(T)$ creix amb T , la caiguda brusca des de la zona plana a temperatures més altes es deu a que la segona integral es trunca a H_{max} .

Models fenomenològics

Per tal de justificar les característiques principals de la variació d'entropia descrites en aquesta secció, es proposa un model fenomenològic que té en compte els trets fonamentals de la magnetització en un sistema amb una transició de primer ordre induïda per camp.

En una primera aproximació, només hem considerat el comportament de la transició, imposant $M(T)$ constant fora de la zona de transició. La forma de les

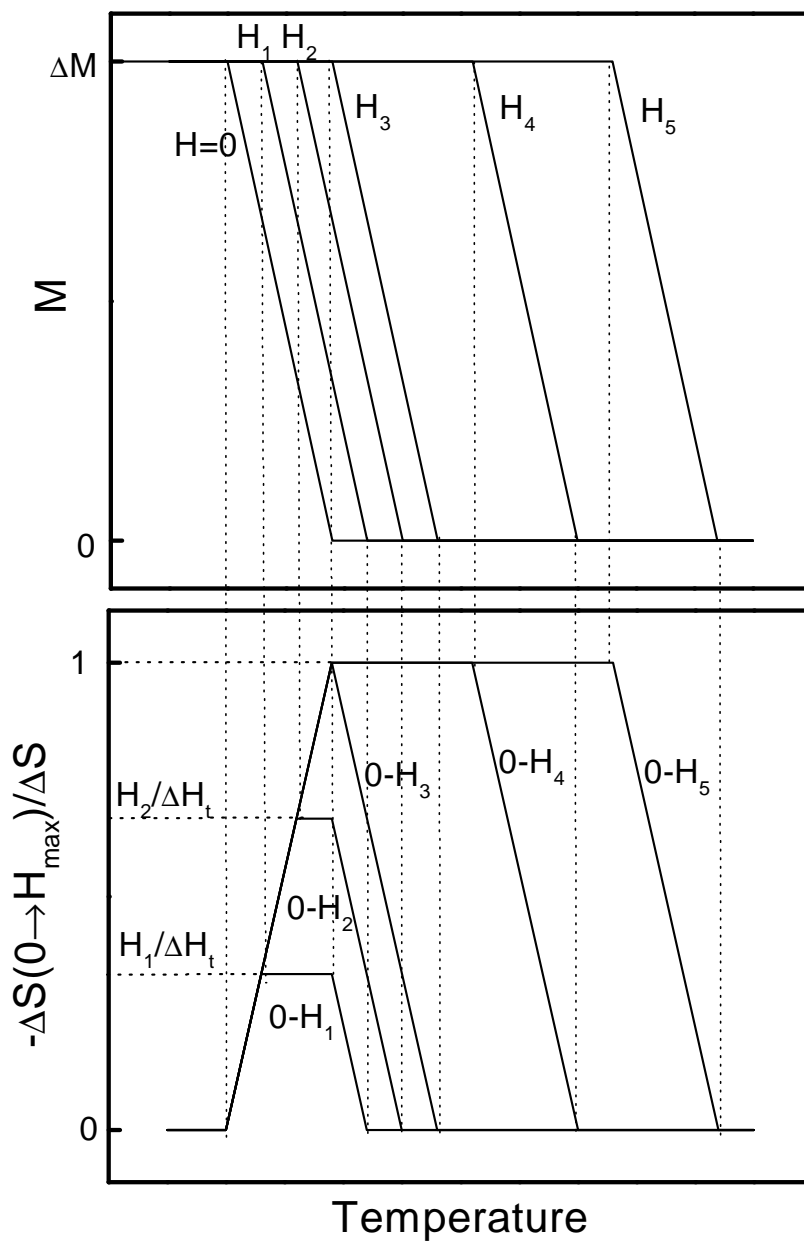


Figura 9: Quadre superior: Dependència de la magnetització amb la temperatura al llarg de la zona de transició a diferents camps, tal com es descriu en el text. Quadre inferior: la variació corresponent d'entropia, $\Delta S(0 \rightarrow H_{max})$, calculada de la relació de Maxwell. En aquesta figura ΔS representa la variació d'entropia de la transició, obtinguda de l'equació de Clausius-Clapeyron.

corbes de magnetització s'han pres com:

$$M(T, H) = M_0 + \Delta M F\left(\frac{T - T_t(H)}{\xi}\right), \quad (14)$$

on M_0 i ΔM es consideren independents de T i H , i $F(T)$ és una funció monòtona decreixent d'amplada ξ de manera que $F \rightarrow 1$ per $T \ll T_t(H)$ i $F \rightarrow 0$ per $T \gg T_t(H)$. El cas $\xi \rightarrow 0$ correspon a una transició de primer ordre ideal (F és llavors la funció de Heaviside). Si s'utilitza la relació de Maxwell i s'assumeix una dependència lineal de T_t amb el camp ($dT_t/dH_t \equiv \alpha = \text{const.}$), la variació d'entropia vé donada per:

$$\Delta S(0 \rightarrow H_{max}) = \Delta S \left[F\left(\frac{T - T_t(H_{max})}{\xi}\right) - F\left(\frac{T - T_t(H=0)}{\xi}\right) \right], \quad (15)$$

on $\Delta S = \Delta M/\alpha$ (la variació d'entropia a la transició treta de l'equació de Clausius-Clapeyron). És remarcable el fet que si T_t no depèn d' H , llavors $\Delta S(0 \rightarrow H_{max})=0$ independentment del valor de ΔS . En general, $\Delta S(0 \rightarrow H_{max})$ és una fracció de ΔS , i assoleix el valor màxim, ΔS , per camps aplicats prou grans. Aquests resultats són vàlids fins i tot en el límit $\xi \rightarrow 0$, en el que $\Delta S(0 \rightarrow H_{max}) = \Delta S$ per tot valor d' H_{max} .

Es pot tenir una representació analítica simple assumint que F és una funció lineal amb la temperatura que s'extén en un rang $\Delta T_t = \alpha \Delta H_t = \xi$. Els resultats es presenten a la Fig. 9. Els trets generals són semblants al resultat obtingut integrant el segon terme de l'Eq. 13 (línies contínues de la Fig. 8). També s'observa que quan H_{max} no és prou gran com per completar la transició ($H_{max} < \Delta H_t$), llavors $\Delta S(0 \rightarrow H_{max}) = (H_{max}/\Delta H_t)\Delta S$ és menor que ΔS . Conseqüentment, $(H_{max}/\Delta H_t)$ és la fracció de la mostra que ha estat transformada. Per $H_{max} \geq \Delta H_t$, $\Delta S(0 \rightarrow H_{max})$ assoleix el seu màxim valor $\Delta S(0 \rightarrow H_{max}) = \Delta S$, demostrant l'equivalència entre l'equació de Clausius-Clapeyron i la relació de Maxwell, sempre que aquesta s'avalui en el rang de camps apropiat a l'entorn de la transició.

La utilització d'un model més complet, que té en compte la dependència de M en T i H fora de la zona de la transició, justifica la dependència de $\Delta S(0 \rightarrow H_{max})$ amb T i el camp màxim aplicat, donant lloc a valors més grans que ΔS en certes condicions. Amb això es demostra que la relació de Maxwell té en compte la ΔS de la transició i a més a més també inclou en la seva avaluació la variació d'entropia que sorgeix de la dependència de la magnetització amb T i H , fora de la regió de transició de primer ordre, que també cal considerar en el càlcul de l'EMC.

Escalat de la variació d'entropia de la transició en els aliatges $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$

L'estudi sistemàtic, en els aliatges $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$, de la variació d'entropia associada a la transició magnetoestructural de primer ordre, ΔS , en funció tant de la composició x com del tipus de transició magnètica, s'ha dut a terme amb el DSC sota camp. Aquest estudi ens revela l'existència d'un escalat de ΔS , on la variable d'escala és T_i , que es pot variar amb x o H .

El DSC pot oferir altra informació a part de la calor latent i la variació d'entropia a la transició: tot i que no dóna el valor absolut de C_p , l'extrapolació a T_i de les línies de base des de temperatures per sobre i per sota de la transició de primer ordre dóna una bona estimació de ΔC_p . S'observa que ΔC_p és positiva per la transició AFM-FM de primer ordre en les mostres amb $x \leq 0.2$, mentre que ΔC_p és negativa per la transició PM-FM de primer ordre en les mostres amb $0.24 \leq x \leq 0.5$. El cas de la mostra $x=0.2$ és força interessant, doncs el pic de la transició de primer ordre solapa el de segon ordre per un camp de ~ 3 T, i per això s'observa un canvi en el signe de ΔC_p .

El valor absolut de ΔS en funció de T_i es mostra en la Fig. 10. Com que es representa el valor per cada x i H , la corresponent T_i pot variar des de ~ 20 fins a ~ 310 K. Això ens permet deduir un escalat de $|\Delta S|$ per tot T_i , o sigui, per tot compost amb $x \leq 0.5$, mostrant que el paràmetre important en determinar $|\Delta S|$ és T_i . A més, aquest escalat no és una conseqüència trivial de l'escalat de ΔM o dH_i/dT_i , com es podria esperar de l'equació de Clausius-Clapeyron (Eq. 10), doncs cap dels dos no escala amb T_i . Això dóna més rellevància a l'escalat de $|\Delta S|$. Cal fer notar que $|\Delta S|$ s'extrapola a zero per $T_i=0$, tal com s'espera de la tercera llei de la termodinàmica. L'escalat és una conseqüència del caràcter de primer ordre de la transició: a camp constant, l'equació de Clausius-Clapeyron s'escriu com $\Delta S = \Delta V(dP_i/dT_i)$, on ΔV representa la variació de volum i P_i és la pressió de transició. Per tant, ΔM i ΔV es relacionen segons

$$\frac{\Delta M}{\Delta V} = \frac{dT_i}{dH_i} \frac{dP_i}{dT_i}, \quad (16)$$

i l'escalat prova doncs que els efectes de magnetovolum degut a H són de la mateixa naturalesa que les variacions de volum provocats per la substitució de Ge pel Si.

En l'escalat es veuen tres comportaments. Per $0.24 \leq x \leq 0.5$, $|\Delta S|$ associat a la transició PM/M-FM/O(I) decreix monòtonament amb T_i , sent consistent amb $\Delta C_p < 0$ observat de les corbes del DSC, tal com esperem de la relació termodinàmica $d(\Delta S)/dT = \Delta C_p/T$. En canvi, per $x \leq 0.2$, $|\Delta S|$ creix o decreix depenent de T_i . Degut a l'acoblament magnetoelàstic, l'aplicació d' H mou T_i , de manera que

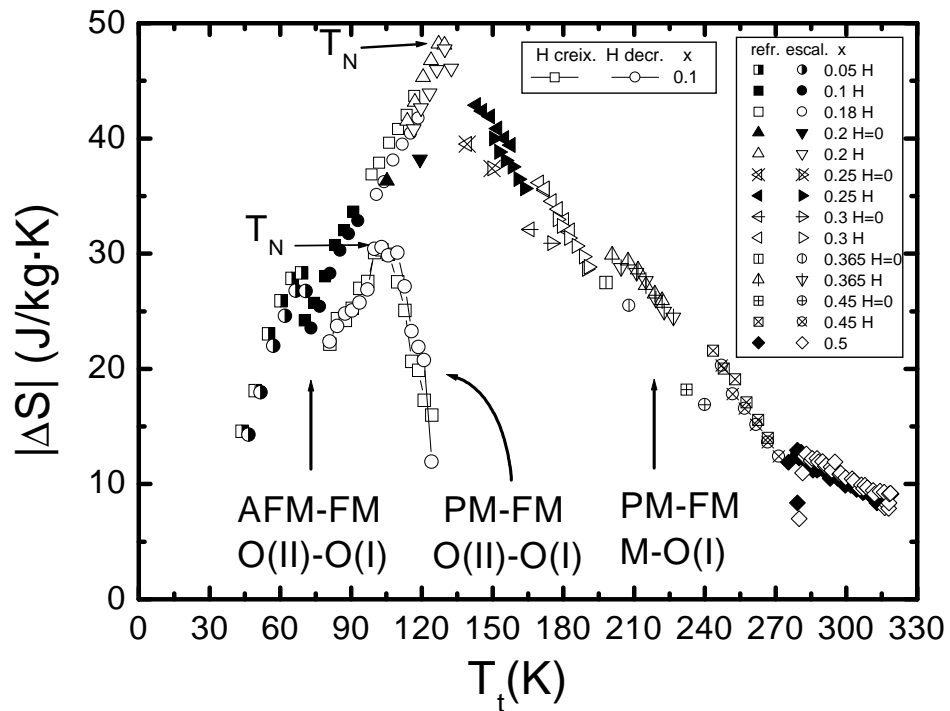


Figura 10: Escalat de $|\Delta S|$ a la transició de primer ordre pels aliatges $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. Els valors obtinguts amb el DSC es representen per diversos camps aplicats i composicions. Els símbols de diamant són de la Ref. [25]. Els símbols marcats amb $H/H=0$ corresponen respectivament a mesures fetes sota camp o a camp zero. Els valors de ΔS obtinguts d' $M(H)$ fins a 23 T per $x=0.1$ també estan representats.

és possible observar tant la transició AFM/O(II)-FM/O(I) a T_i com, a H prou alt, una transició PM/O(II)-FM/O(I), quan $T_i(H) \geq T_N$. Aquesta és encara de primer ordre degut a la transformació cristal·logràfica i prové de la transició PM-AFM. Per la transició AFM/O(II)-FM/O(I), $|\Delta S|$ creix monòtonament amb T_i , en acord amb $\Delta C_p > 0$. Tanmateix, per la transició PM/O(II)-FM/O(I), $|\Delta S|$ decreix amb T_i per $x=0.2$, d'acord amb l'observació descrita anteriorment per aquesta mostra ($\Delta C_p < 0$). Per veure millor l'evolució de ΔS per aquesta darrera transició, també s'han considerat els resultats obtinguts de l'equació de Clausius-Clapeyron, doncs les corbes $M(H)$ arriben a 23 T. Per claredat, només els valors per $x=0.1$ es representen a la Fig. 10, però totes les mostres amb $x \leq 0.2$ tenen el mateix comportament ($|\Delta S|$ creix amb T_i per després decreixer).

Conseqüentment, $|\Delta S|$ és màxim per a cada composició a $T_i = T_N$, o sigui, quan, a la fase FM, el camp aplicat és prou gran com per desplaçar la transició de primer ordre fins a solapar la de segon ordre a T_N (marcat a la Fig. 10). Per tant, el valor més gran $|\Delta S|=48.22$ J/(kgK) succeeix a $T_i \simeq 130$ K (\sim el valor més alt de T_N , que correspon a $x=0.2$ [23]). Tot això suggereix que $|\Delta S|$, i per tant l'EMC, serà màxim en el rang de composicions $0.2 < x < 0.24$, on les diferents fases cristal·logràfiques i magnètiques coexisteixen, i les dues branques principals del $|\Delta S|$ s'uneixen (Fig. 10).

L'acoblament magnetoelàstic en els aliatges

$Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$

L'estudi de l'efecte del camp magnètic sobre la transició magnetoestructural en funció d' x permet veure com el paràmetre dH_i/dT_i juga un paper clau en l'escalat de $|\Delta S|$ i permet estimar la intensitat de l'acoblament magnetoelàstic: en els $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$, el valor de ΔS mesurat quan s'indueix la transició per camp magnètic coincideix amb el valor obtingut en induir-la aplicant pressió [52], obtenint l'Eq. 16, que ens indica que un fort acoblament magnetoelàstic produeix un valor petit de dH_i/dT_i .

De les mesures de DSC i $M(H)$ s'ha avaluat, independentment, la dependència de T_i amb H_i , segons s'ha descrit anteriorment. L'acord entre ambdós càlculs és bo per totes les mostres. És de ressaltar el fet que per les mostres amb $0.24 \leq x \leq 0.5$, on només tenim la transició PM-FM, $H_i(T_i)$ mostra un comportament lineal al llarg de tot el rang de camps, mentre que per $x \leq 0.2$ la pendent d' $H_i(T_i)$ canvia progressivament d'un valor a camp baix (on tenim la transició AFM-FM) fins a un valor a camp alt (corresponent a la transició PM-FM). Aquesta variació progressiva es deu al fet que, a camps alts, la transició magnetoestructural solapa la transició PM-AFM de segon ordre, donant lloc a una única transició PM-FM.

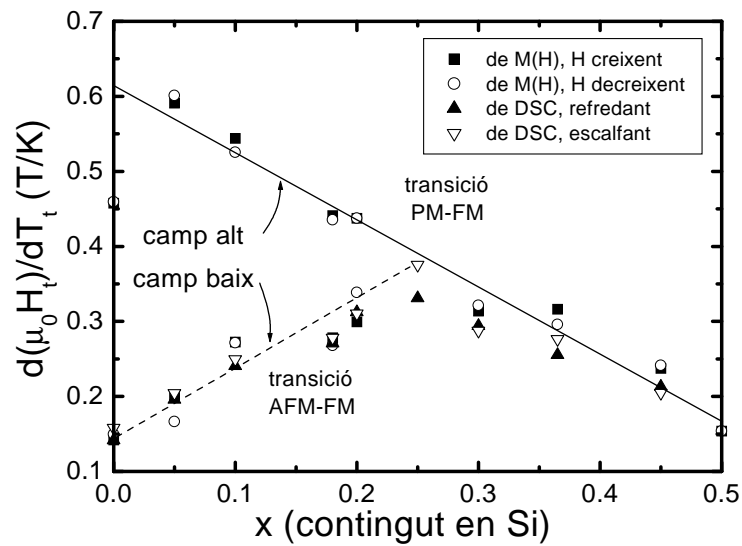


Figura 11: Pendent d' $H_t(T_t)$ calculada de les dades de magnetització i DSC. Per $x=0.25, 0.3, 0.365, 0.45$ i 0.5 (aquesta darrera extreta de la Ref. [25]) s'obté una sola pendent, corresponent a la transició PM-FM. Per $x=0, 0.05, 0.1, 0.18$ i 0.2 s'obtenen dues pendents límit: un valor a camp baix (associat a la transició AFM-FM) i un valor a camp alt (associat a la transició PM-FM). Les línies contínues i discontinües serveixen només de guia.

Els valors de la pendent dH_i/dT_i estan compilats, per tota x , a la Fig. 11. Per $x \leq 0.2$, es representen dos valors límit de dH_i/dT_i , corresponents als règims d'alt i baix camp, mentre que per $0.24 \leq x \leq 0.5$ només tenim un valor. És remarcable la dependència lineal de dH_i/dT_i amb x , que és decreixent per la transició PM-FM (línia contínua a la Fig. 11) i creixent per la transició AFM-FM (línia discontinua a la Fig. 11). Ambdues línies s'ajunten a la zona de composicions on la transició de segon ordre desapareix ($0.2 < x < 0.24$), en acord amb el diagrama de fases (Fig. 2). En conseqüència, el decreixement de dH_i/dT_i amb x creixents per la transició PM-FM indica un reforçament de l'acoblament magnetoelàstic. Això es pot explicar considerant que les interaccions de bescanvi FM són més fortes en x creixents, tal com suggereix el diagrama de fases, on T_i augmenta linealment amb x (Fig. 2). El fet que dH_i/dT_i té un comportament continu per la transició PM-FM, encara que la fase PM sigui monoclínic per $0.24 \leq x \leq 0.5$ i ròmbica tipus Sm_5Ge_4 per $x \leq 0.2$, suggereix que l'acoblament magnetoelàstic no depèn molt de quina sigui l'estructura cristal·logràfica. Pel que fa a la transició AFM-FM, i tenint en compte que la transició estructural és la mateixa ($x \leq 0.2$) o molt semblant ($0.24 \leq x \leq 0.5$) a la que succeeix en la PM-FM, l'augment de dH_i/dT_i amb x sembla estar relacionat amb el fet que la transició implica dues fases ordenades (FM i AFM). La Figura 11 resumeix doncs el comportament de la transició de primer ordre en els $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ en funció de T , x i H .

Per altra banda, el comportament de dH_i/dT_i amb x és important en l'escalat de $|\Delta S|$: tenint en compte l'equació de Clausius-Clapeyron i que ΔM sempre decreix amb T , llavors $|\Delta S|$ creix amb T_i (per $x \leq 0.2$ i quan té lloc la transició AFM-FM) degut al major increment de dH_i/dT_i amb T_i en comparació amb la disminució de ΔM amb T_i . En canvi, $|\Delta S|$ decreix amb T_i a la transició PM-FM, doncs l'increment de dH_i/dT_i amb T_i no és prou gran com per superar la disminució de ΔM . Per tant, tot i que el tret principal de l'escalat de $|\Delta S|$ amb T_i no està només determinat per dH_i/dT_i amb respecte T_i , la dependència concreta de dH_i/dT_i amb x i H permet l'escalat.

Antiferromagnetisme de curt abast en els aliatges $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ rics en Ge

L'observació d'una transició no descrita en aplicar un camp magnètic molt gran en els aliatges $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ rics en Ge ($x < 0.2$), ens porta a estudiar el diagrama de fases d'aquests compostos, que presenten unes complexes estructures magnètiques tal com s'ha recopilat en la secció que resumeix les característiques d'aquests aliatges.

Les dades del DSC per $x=0, 0.05$ i 0.1 (vegeu per exemple la Fig. 5 per aques-

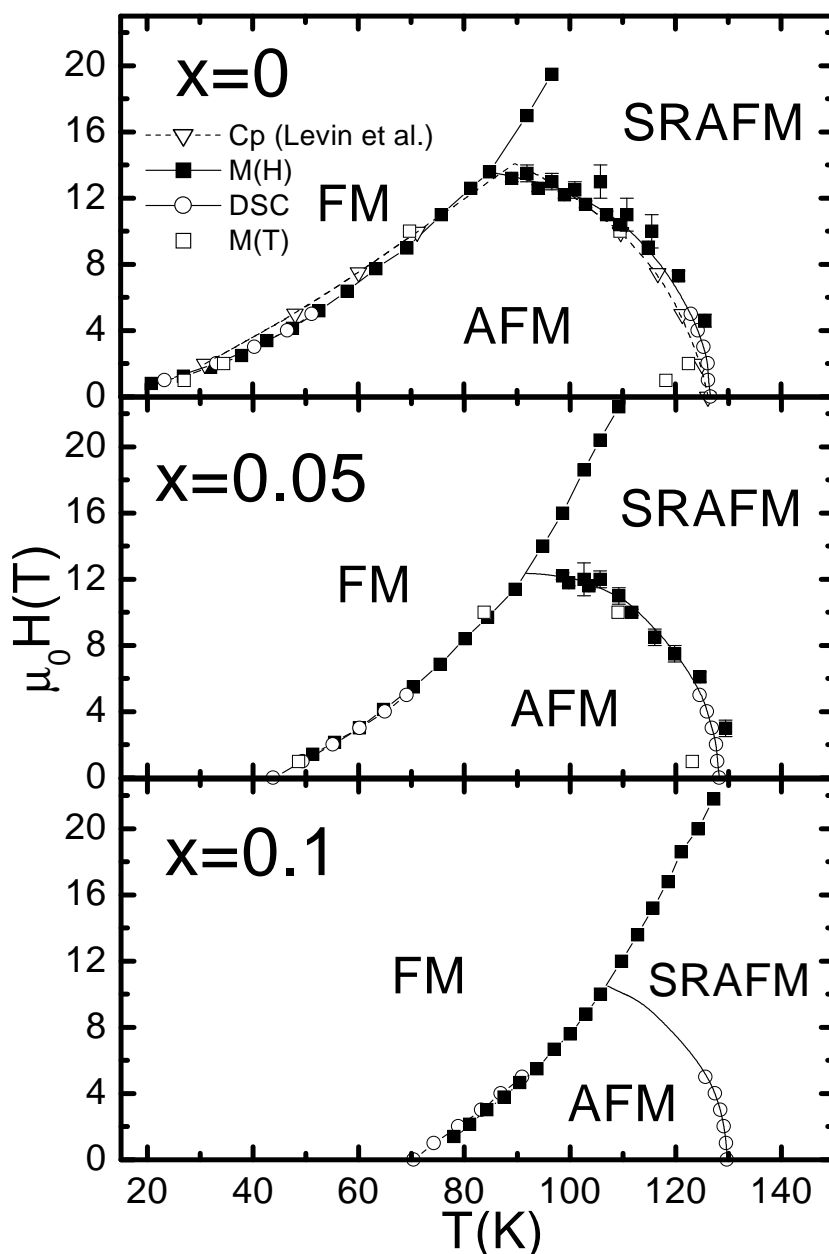


Figura 12: Diagrames de fase magnètics d'alguns dels compostos $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ rics en Ge. Els valors s'han obtingut de les corbes $M(H)$ (quadrats plens), de les corbes $M(T)$ (quadrats buits) i del DSC sota camp (cercles buits). Les dades tretes de la Ref. [53] també s'han inclòs (triangles buits i línies discontinúes). Per claredat, només s'han representat els valors en camp creixent i refredant. Les línies contínues serveixen de guia.

ta darrera composició) ens permeten obtenir $T_l(H)$ com ja s'ha explicat i també $T_N(H)$, que decreix amb el camp, comportament també descrit a la Ref. [53] per $x=0$. Aquests resultats es representen a la Fig. 12, i concorden amb els de la Ref. [53]. De les isoterms $M(H)$ pels tres aliatges (vegeu Fig. 7 per $x=0.05$) n'obtenim $H_l(T)$, que es representa a la Fig. 12 i també quadra amb els altres resultats. Les $M(H)$ mostren una nova transició en la zona AFM: un canvi a la pendent d' $M(H)$ suggereix que hi ha una transició des de l'estructura AFM a una estructura magnètica diferent que és induïda pel camp, abans que tingui lloc l'esperada transició magnetoestructural de primer ordre a la fase $O(I)/FM$. Aquest comportament es veu clarament per $x=0$ i 0.05 (Fig. 7) i es va suavitzant per $x=0.1$. Els camps en els quals hi ha el canvi de pendent s'avaluen com els punts on la curvatura de $M(H)$ és màxima, i es representen a la Fig 12 per $x=0$ i 0.05. És destacable que aquests valors concorden amb la corba $T_N(H)$, o sigui que el que estem observant és la transició nominal de la fase AFM a la PM, però com que una fase PM no pot ésser induïda pel camp, la fase d'alt camp ens és desconeguda. Com que el camp trenca l'ordre AFM, el que es forma és probablement una fase amb correlacions AFM de curt abast (de l'anglès, SRAFM).

Per conèixer la naturalesa d'aquesta fase d'alt camp, s'ha calculat la susceptibilitat inversa en funció de T a partir de les corbes d' $M(H)$, en el rang de temperatures i camps on apareix la nova fase. Com que les corbes són lineals en aquesta fase, la susceptibilitat diferencial, $\chi = \partial M / \partial H$, és constant en tot el rang de camps. La llei de Curie-Weiss,

$$\chi(T) = \frac{c_C}{T + \theta_C} \quad , \quad (17)$$

on $c_C = (N_{at}/m)(p_{eff}^2 \mu_B^2 / 3k_B)$, θ_C és la temperatura de Curie paramagnètica i $p_{eff} = \sqrt{g^2 J(J+1)}$ és el moment magnètic efectiu en magnetons de Bohr, es compleix per les tres mostres, obtenint $\theta_C=75.0$ K i $p_{eff}=3.99 \mu_B/\text{àtom Gd}$, per $x=0$; $\theta_C=80.7$ K i $p_{eff}=3.96 \mu_B/\text{àtom Gd}$ per $x=0.05$; i $\theta_C=97.6$ K i $p_{eff}=4.61 \mu_B/\text{àtom Gd}$ per $x=0.1$. Ja que la llei de Curie-Weiss es segueix amb un p_{eff} molt menor que l'esperat pel ió Gd^{3+} lliure ($7.94 \mu_B$), la fase induïda pel camp no és PM sinó que encara presenta correlacions AFM de curt abast (fase SRAFM). També hi han d'haver presents correlacions FM, doncs θ_C és positiva, tal com també esmenten les Refs. [48, 27, 54, 63]. Una altra evidència de la presència d'interaccions FM en la fase AFM és la saturació que s'observa en les corbes $M(H)$ corresponents a la fase AFM, a camps baixos (vegeu per exemple la Fig. 7 per $x=0.05$).

L'existència de la fase SRAFM ens permet postular l'existència d'una transició entre la fase SRAFM i la fase PM d'alta temperatura. Aquesta hipotètica transició s'espera que sigui suau i que tingui lloc en un rang ampli de temperatures. Una evidència d'aquesta transició és el comportament no lineal de la suscep-

tibilitat inversa per $x=0$ a camp nul entre T_N i ~ 230 K [63], la qual cosa indica l'existència d'algunes correlacions a la fase nominalment PM. El mateix comportament s'observa en l'invers de la susceptibilitat ac, $(\chi'_{ac})^{-1}$, per $x=0.15$ i $x=0.18$, amb dues anomalies a ~ 175 K i ~ 240 K que també son clarament observades en la part imaginària de la susceptibilitat ac. La llei de Curie-Weiss per sobre de ~ 240 K dóna el mateix valor de $7.33\mu_B$ per $x=0.15$ i $x=0.18$. És remarcable la histèresi observada entre T_I (~ 100 K) i 175 K, o sigui, per sobre i per sota de T_N . Això suggereix que hi han correlacions FM tant a la fase AFM com, per sobre de T_N , a la fase SRAFM.

Seguint amb la recerca d'indis de la transició entre la fase PM i SRAFM s'han analitzat corbes $M(T)$ entre 4.2 i 300 K a diferents camps magnètics des de 0.1 fins a 20 T, obtingudes amb processos ZFC (escalfant després de refredar amb camp aplicat nul) i algunes amb el subsegüent procés FC (refredant amb camp aplicat), per a les mostres amb $x=0$ i 0.05 . Cal destacar que també s'observa, en aquest cas, histèresi en tota la zona de la fase AFM i també per sobre de T_N fins a ~ 240 K. Les corbes mostren les transicions de primer i segon ordre (algunes T_I i T_N corresponents s'han representat a la Fig. 12), però no mostren cap altra anomalia fins a 300 K. La forma de la transició de segon ordre, a camps baixos, és més aviat la que mostren les transicions FM-PM (esglaó), i amb camps grans es suavitza degut a la magnetització de les dues fases que prenen part a la transició. Tot plegat fa suposar que tenim *clusters* FM a la fase AFM i que van creixent en baixar la temperatura, fins que a T_I té lloc la transició de primer ordre a una fase FM de llarg abast. La presència d'interaccions FM en l'estructura $O(II)$ ha estat recentment observada per Pecharsky *et al.* [72].

A partir de les corbes $M(T)$ s'ha calculat també la susceptibilitat inversa. Per la corba amb $H=0.1$ T s'observa l'anomalia ja descrita a ~ 240 K. Amb $H=1$ T, aquesta anomalia ha desaparegut completament. Com més alt és el camp aplicat, més es desvia $\chi^{-1}(T)$ de la linealitat, tot i que totes les corbes acaben sent paral·leles per sobre de ~ 240 K (a més gran el camp, més alta la temperatura), on es pot aplicar la llei de Curie-Weiss. Els valors extrapolats de p_{eff} i θ_C varien de $\sim 7.3\mu_B$ i ~ 130 K per camps propers a zero fins a $\sim 8\mu_B$ i ~ 70 K per 20 T, variació que indica que fins i tot a temperatura ambient tenim correlacions magnètiques degut a la presència del camp.

Amb aquests dades, la configuració dels diagrames de fases queda completada (Fig. 12). En aquests s'observa que les corbes $T_I(H)$ i $T_N(H)$ interseccen a un punt *tricrític* (T^* , H^*), que varia amb la composició x . Si el camp magnètic és aplicat isotèrmicament a una T tal que $T^* < T < T_N(H=0)$, el sistema canvia des de la fase AFM a la fase SRAFM intermitja, i finalment assoleix la fase FM. Aquest rang de temperatures disminueix amb x creixents. La fase SRAFM apareix a camp zero des de T_N fins a ~ 240 K, tal com s'observa en la susceptibilitat inversa (per diverses mostres i tècniques). A mesura que el camp aplicat augmen-

ta, aquesta fase s'eixampla i la transició a la fase PM augmenta de temperatura. Aquesta transició no s'ha indica a la Fig. 12 doncs s'extén en un rang ampli de temperatures que no es pot determinar bé. Per això caldria mesurar susceptibilitat sota camp fins a altes temperatures.

Dinàmica de la transició de primer ordre en els aliatges $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$: ciclats i allaus

Introducció

L'estudi de la dinàmica de la transició magnetoestructural de primer ordre present en els aliatges $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ amb $x \leq 0.5$, per entendre els mecanismes que la guien, s'ha dut a terme des de tres punts de vista. S'ha estudiat l'efecte d'induir la transició per camp o per temperatura en la variació d'entropia (ΔS), s'ha sistematitzat un ciclat de la transició en mostres verges per veure l'evolució de la variació d'entropia i, finalment, s'ha analitzat les allaus entre estats metastables del sistema durant la transició.

Comparació de la variació d'entropia induïda per T i per H

Per comparar els valors de ΔS obtinguts induïnt la transició per H o per T , s'ha mesurat amb el DSC de les dues maneres: variant T a H constant [$DSC_H(T)$], d'on obtenim ΔS_H , i variant H a T constant [$DSC_T(H)$], d'on obtenim ΔS_T . La mesura de $DSC_H(T)$ s'ha dut a terme per totes les mostres (vegeu, per exemple, la Fig. 5 per $x=0.1$) i ja han estat comentades més amunt. La mesura de $DSC_T(H)$ s'ha fet en les mostres $x=0.05$ (Fig. 6) i 0.1 amb camps creixents (fins a 5 T) i decreixents i un ritme de variació del camp (\dot{H}) de 1 i 0.1 T/min. Els resultats, que no depenen d' \dot{H} , estan representats a la Fig. 13 per $x=0.05$.

Els valors de ΔS_H són majors en valor absolut que els de ΔS_T , diferint ~ 5 J/(kgK) per $x=0.05$ (vegeu Fig. 13) i ~ 7 J/(kgK) per $x=0.1$, una diferència massa gran per ser degut a l'error experimental (que és del 5-10 %). Aquesta diferència es pot explicar fent ús de termodinàmica general [73]. La combinació del primer i el segon principi de forma diferencial és

$$dU = dQ + HdM = TdS + HdM , \quad (18)$$

on U és l'energia interna, Q la calor transferida i HdM el treball extern diferencial necessari per magnetitzar un sistema. Per comoditat s'utilitza l'entalpia, E , com a potencial termodinàmic, definida com

$$E = U - HM , \quad (19)$$

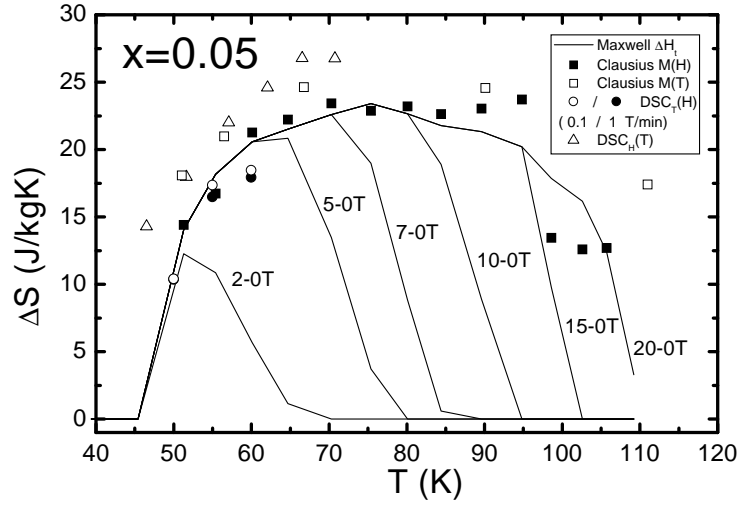


Figura 13: Variació d'entropia, per $x=0.05$, calculada a partir de: $DSC_H(T)$ escalfant (triangles buits); $DSC_T(H)$ amb H decreixent (cercles plens i buits); l'equació de Clausius-Clapeyron avaluada d' $M(H)$ amb H decreixent (quadrats plens) i d' $M(T)$ escalfant (quadrats buits); i la relació de Maxwell integrant des de diferents valors d' H_{max} (assenyalat per cada corba) a zero, i avaluat només en la regió de transició (línies contínues).

que en forma diferencial és

$$dE = dQ - MdH = TdS - MdH . \quad (20)$$

A H constant, si s'indueix la transició variant T , s'obté que

$$\Delta E_H = \int TdS = Q \equiv L , \quad (21)$$

$$\Delta S_H = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dE_H}{T} , \quad (22)$$

és a dir, la variació d'entalpia a la transició és igual a la calor latent, L , i la variació d'entropia a la transició es calcula integrant la calor diferencial dividida per la temperatura. Per altra banda, si T es manté constant i el que variem és H , la variació d'entalpia s'escriu com

$$\Delta E_T = Q - \int MdH = T\Delta S - \int MdH , \quad (23)$$

i per tant L i ΔS , que són els valors mesurats pel DSC, tenen les següents expressions:

$$Q \equiv L = \Delta E_T + \int MdH , \quad (24)$$

$$\Delta S_T = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta E_T}{T} + \frac{1}{T} \int M dH . \quad (25)$$

En aquest cas, L i ΔS_T tenen una contribució addicional a part de la variació d'entalpia degut al treball del camp magnètic sobre el sistema. Sembla clar, doncs, que ΔS_H i ΔS_T no tenen perquè donar igual (excepte en el cas d'una transició ideal a T i H constant). De fet, l'avaluació del terme $(1/T) \int M dH$ de les corbes $M(H)$ correspon aproximadament a la diferència $\Delta S_H - \Delta S_T$ i amb el signe que li pertoca. Això ens indica que ambdós processos difereixen degut al treball necessari per magnetitzar el sistema i també que $\Delta E_T/T \approx \int dE_H/T$.

La variació d'entropia també es pot avaluar indirectament a través de l'equació de Clausius-Clapeyron. De fet, s'observarà la mateixa diferència si l'avaluem a partir de corbes $M(H)$ o $M(T)$, doncs els processos són induïts per H o T , respectivament. La Figura 13 ensenya com aquests valors concorden amb els respectius mesurats amb DSC. És de destacar el fet que aquesta diferència disminueix amb x creixents, ja que el terme $(1/T) \int M dH$ es redueix amb T . Per exemple, per $x=0.45$, val ~ 1 J/(kgK), i de fet no s'observen diferències (Fig. 8) entre ΔS_H (del DSC) i ΔS_T (de l'equació de Clausius-Clapeyron). L'avaluació amb la relació de Maxwell integrant $M(H)$ en la regió de transició òbviament quadra amb els valors de ΔS_T (Fig. 13).

Aquest important resultat es deu, doncs, al fet que la transició de primer ordre no és ideal, i per tant els estats finals i inicials en el diagrama de fases $H - T$ són diferents en un procés isotèrmic i en un procés a camp constant.

Ciclat a través de la transició de primer ordre

En els $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ s'ha observat que algunes propietats varien cada vegada que s'indueix la transició magnetoestructural de primer ordre [60, 74, 75]. Per estudiar aquest efecte en la variació d'entropia, s'han utilitzat 3 mostres verges ($v1$, $v2$ i $v3$) procedents de la mateixa mostra original amb $x=0.05$. S'ha mesurat $DSC_T(H)$ a $T=55$ K, fent diversos cicles i per \dot{H} diferents¹.

La forma de la primera corba de DSC amb camp creixent és diferent de les següents, tancant una àrea menor (vegeu la Fig. 14 per $v2$). De fet l'àrea creix en augmentar els cicles (es veu clarament en les corbes de camp decreixent a 1 T/min dibuixades a la gràfica inserta de la Fig. 14). El primer cicle de la mostra $v2$ presenta pics petits de tamany similar. En els subsegüents cicles alguns pics creixen i altres disminueixen, assolint una distribució reproducible, fet característic de les transicions atèrmiques (vegeu més avall). ΔS_T obtingut en funció del nombre del cicle (vegeu per exemple la Fig. 14 per $v2$) ens revela tres trets principals. Primer,

¹0.1 T/min apareix com el ritme òptim entre obtenir una senyal gran (que és major com major és \dot{H}) i un nombre de punts suficient (considerant que l'adquisició de dades es fa a 0.25 Hz)

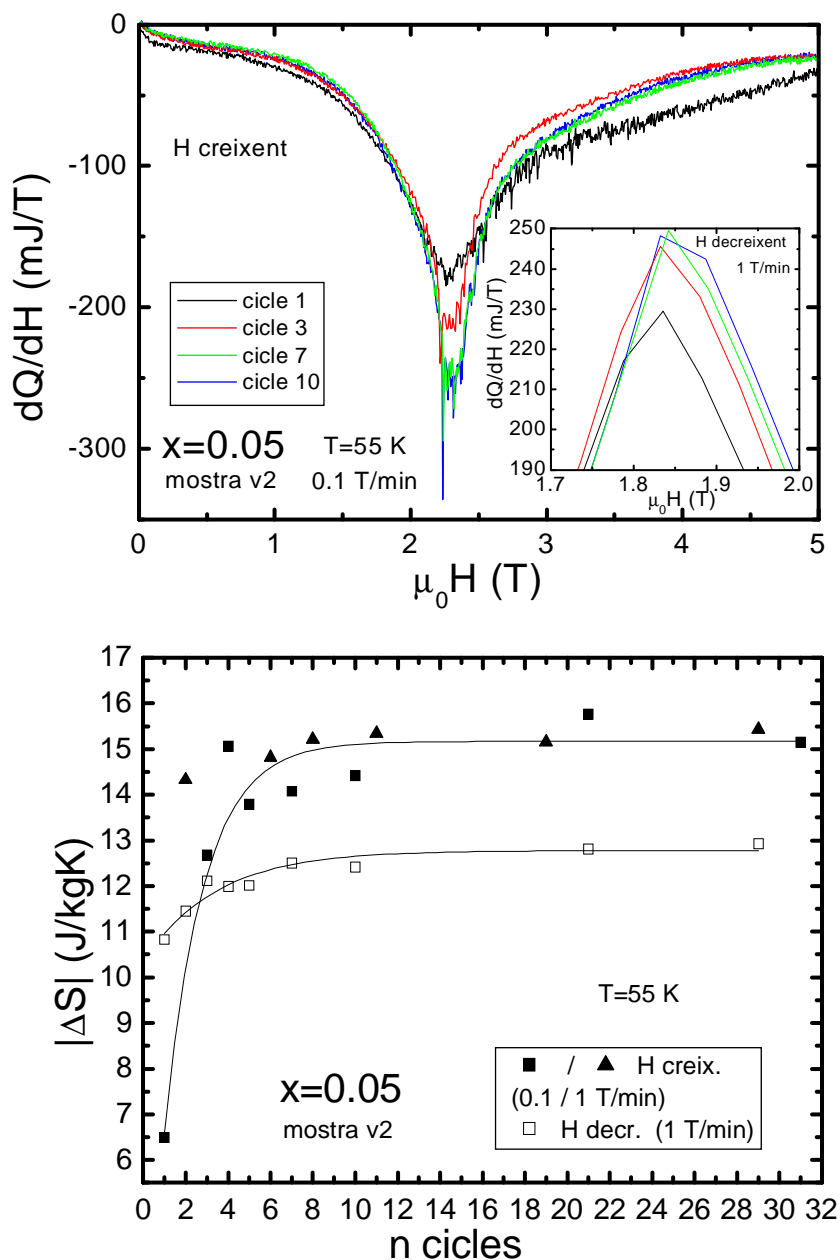


Figura 14: Quadre superior: corbes $DSC_T(H)$ amb H creixent a 0.1 T/min per diferents cicles a la mostra v2. La gràfica inserta és un detall del pic en les corbes $DSC_T(H)$ amb H decreixent a 1 T/min per diferents cicles a la mostra v2. Quadre inferior: Variació d'entropia calculada de les corbes $DSC_T(H)$ (H creixent i decreixent a ritmes diferents) a la mostra v2, en funció del cicle. Les línies contínues serveixen només de guia.

ΔS_T creix fortament els quatre primers cicles, se suavitza i s'acaba saturant abans del desè cicle. Això s'entén considerant que els estats inicials i finals varien amb els cicles degut a l'evolució del desordre. Quan el camí del sistema a través de la transició de primer ordre es torna reproduïble, com ocorre en aquestes mostres, llavors ΔS_T assoleix un valor constant. En aquesta evolució, la fase de baix camp s'ha desordenat i/o la d'alt camp s'ha ordenat. El segon tret és que ΔS_T no depèn d' \dot{H} , fins i tot variant aquest un factor 10, indicant que s'assoleixen els mateixos estats inicials i finals amb qualsevol \dot{H} . El tercer és que els valors obtinguts amb camp creixent són majors que per camp decreixent. Aquest efecte és degut a que la histèresi en la transició fa que aquesta passi en zones diferents del diagrama de fases i per tant entre estats diferents.

Allaus

El darrer estudi dut a terme en aquestes mostres és l'anàlisi de les allaus, associades a la nucleació i creixença dels dominis de la nova fase que tenen lloc durant la transició de primer ordre induïda per camp.

Les transicions de primer ordre poden ser activades tèrmicament o bé ser atèrmiques. En les primeres, la relaxació des d'un estat metastable pot ocórrer sota condicions externes constants degut a les fluctuacions tèrmiques, mentre que en les transicions atèrmiques, ocorre només sota el canvi d'un paràmetre extern (camp magnètic, tensió, temperatura, etc.), que modifica la diferència de l'energia lliure entre les dues fases [76, 77]. Quan un sistema es fa transitar externament per una transició de primer ordre, salta d'una configuració amb un mínim a l'energia lliure a una altra, un cop s'ha assolit el límit d'estabilitat. El camí que segueix el sistema depèn de la presència de desordre (dislocacions, vacants, fronteres de gra...) que controla la distribució de barreres d'energia entre les dues fases. Mentre el sistema transita, passa a través dels estats metastables d'energia mínima amb salts discontinus o allaus del paràmetre d'ordre, amb una dissipació d'energia que és responsable de l'histèresi observada en aquestes transicions [77]. En el cas atèrmic, el camí es reproduïx d'un cicle al següent sempre que el desordre no evolucioni [78].

De les corbes $DSC_T(H)$ obtingudes amb camp creixent i decreixent, podem avaluar la fracció transformada com

$$y(H) = \frac{1}{L} \int_{H_i}^H \frac{dQ}{dH} dH, \quad (26)$$

on $L = \int_{H_i}^{H_f} (dQ/dH)dH$ és la calor latent, i H_i i H_f són camps per sobre i per sota dels camps de transició inicials i finals, respectivament. Això ens dona els cicles d'histèresi. Per quantificar els salts presents en la transició de primer ordre

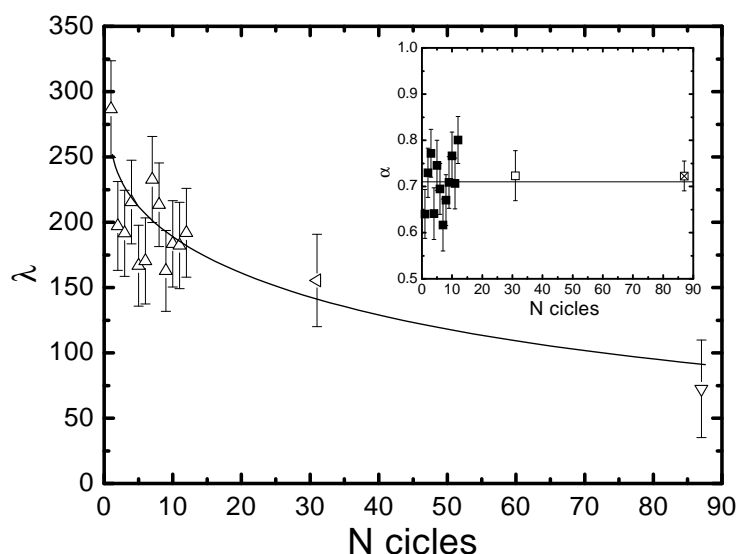


Figura 15: Paràmetre λ obtingut de la distribució d'allaus fent servir la fracció transformada de la mostra v3, en funció del cicle. El cicle 31 està tret de la mostra v2 i el cicle 89 de la mostra v1. Figura inserta: exponent α obtingut de la mateixa distribució d'allaus. Les línies contínues són una guia.

(estructura de pics) de les mostres amb $x=0.05$ (vegeu Figs. 6 i 14) s'ha calculat la diferència entre dos valors d' $y(H)$ consecutius, Δy , sent una mesura del tamany de les allaus que pot variar des de 0 (no hi ha allaus en el període de temps entre dues mesures) fins a 1 (tota la mostra transita en una sola allau). La distribució del tamany de les allaus es pot analitzar estadísticament fent servir la següent distribució de probabilitats amb dos paràmetres lliures (λ i α) [79, 80]:

$$p(\Delta y) = \frac{e^{-\lambda \Delta y} (\Delta y)^{-\alpha}}{\int_{\Delta y_{min}}^{\Delta y_{max}} e^{-\lambda \Delta y} (\Delta y)^{-\alpha} d(\Delta y)} . \quad (27)$$

Per $\lambda=0$, la distribució és una llei de potències, mentre que és subcrítica per $\lambda>0$ i supercrítica per $\lambda<0$ [81]. $\Delta y_{min}=10^{-4}$ és un valor just per sobre del nivell de soroll intrínsec de les mesures de DSC, avaluat considerant els valors de Δy fora de la regió amb estructura de pics. $\Delta y_{max}=1$ és el valor màxim que es pot prendre.

L'exponent α i el paràmetre λ s'han estimat utilitzant el mètode de màxima versemblança [82]. Aquest mètode és el més apropiat ja que no implica el càlcul d'histogrames, que faria que hi hagués dependència del resultat amb la mida dels intervals que s'agafa. Els resultats per la mostra v3 (que s'ha ciclat sistemàticament a 0.1 T/min en tots els cicles, a diferència de les altres dues mostres, que s'han ciclat a diferents ritmes en els primers cicles) estan representats a la Fig. 15. S'observa que el paràmetre λ tendeix a decreixer amb els cicles, mentre que l'ex-

ponent α es manté constant (0.71 ± 0.05). S'han afegit els valors de l'últim cicle de les mostres v2 (nº31) i v1 (nº89), doncs aquests cicles han estat fets al mateix ritme de camp que en la mostra v3. λ i α han estat també avaluats a partir de les corbes $DSC_T(H)$ representades a la Fig. 6 de la mostra amb $x=0.05$ provinent de la mateixa mostra original que v1, v2 i v3. El nombre de cicles en aquesta mostra no ha estat controlat, però es pot estimar en $\sim 15-25$. En aquest cas, $\alpha=0.73 \pm 0.05$ i $\lambda=209 \pm 30$, en acord amb els resultats previs.

L'evolució de λ indica que el sistema passa d'una distribució subcrítica cap a una distribució de llei de potències (on el sistema no té un tamany d'allau preferencial en transitar), tot i que el valor $\lambda=0$ no s'assoleix en el cicle nº89. L'exponent característic per la llei de potències, α , presenta un valor ($=0.71 \pm 0.05$) que no depèn ni de l'evolució del sistema amb el ciclat ni tampoc de la mostra. L'evolució dels paràmetres és consistent amb les observacions prèvies: quan el sistema troba un camí òptim per transitar, tant la distribució d'allaus com la variació d'entropia tendeixen a un comportament constant.

Conclusions

- S'han preparat amb èxit mostres massives de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ amb un forn d'arc no comercial. Les tècniques de caracterització emprades (magnetització, susceptibilitat ac, DSC, DRX, MER i microsonda electrònica) indiquen que s'obté la fase principal 5:4 amb la x desitjada. També s'observa la presència de fases secundàries (1:1 i 5:3) i fases 5:4 residuals amb valors de x diferent del nominal. Els tractaments tèrmics afavoreixen la desaparició de les fases 5:4 amb x diferent, però també la segregació de les fases 1:1 i 5:3 ja presents. Un compromís entre els dos efectes s'assoleix amb un tractament a 920°C durant 4-9 hores en un forn sota buit de 10^{-5} mb.
- S'ha desenvolupat un nou calorímetre diferencial de flux (DSC). L'equip té una alta sensibilitat i opera sota camp magnètic aplicat de fins a 5 T i en un rang de temperatura d'entre 10 i 300 K. L'aparell estudia transicions de fase sòlid-sòlid de primer ordre en presència de camps magnètics. El calorímetre permet una acurada determinació de la variació d'entropia associada a una transició de fase magnetoestructural en aliatges que presenten EMC gegant, transició que pot ser induïda tant variant H com T . Per tant, aquest tipus de mesures han d'aclarir la discussió sobre el valor real de la variació de l'entropia a l'entorn d'una transició de primer ordre.
- S'ha demostrat que l'EMC provinent d'una variació de camp en un sistema amb una transició de fase de primer ordre induïda per camp es pot avaluar correctament amb la variació d'entropia calculada a partir de la relació de

Maxwell, fins i tot quan la transició és ideal. Quan s'avalua amb la relació de Maxwell considerant tot el rang de camps, la dependència amb T i H de la magnetització en cada fase fora de la regió de transició produeix una variació d'entropia addicional a la intrínseca de la transició de primer ordre. També s'ha demostrat, amb dades experimentals i models fenomenològics, que la relació de Maxwell, l'equació de Clausius-Clapeyron i les mesures calorimètriques donen la variació d'entropia pròpia de la transició de primer ordre, ΔS , sempre que (i) la relació de Maxwell s'avalui només dins del rang de camps on té lloc la transició, i (ii) el camp màxim aplicat sigui prou intens com per completar la transició. La temperatura de transició s'ha de moure de manera significativa amb el camp, per tal d'aprofitar ΔS i obtenir un EMC gran.

- El DSC sota camp s'ha utilitzat amb èxit per mesurar ΔS pròpia de la transició magnetoestructural de primer ordre en els aliatges $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$, amb $x \leq 0.5$. S'ha mostrat que ΔS escala amb T_t . L'escalat de ΔS és una conseqüència directa del fet que T_t varia amb x i H i s'espera que sigui universal per tot material que mostri efectes magnetoelàstics importants, amb una transició induïda per camp. S'espera que ΔS (i) vagi a zero a temperatura nul·la, (ii) tendeixi asimptòticament a zero a altes temperatures, doncs la calor latent és finita, i (iii) tingui un màxim a la temperatura en què ΔM es maximitza i T_t mostra la mínima dependència amb el camp. La forma específica de ΔS en funció de T_t dependrà del diagrama de fases, $T_t(x)$. L'escalat de ΔS ensenya per tant l'equivalència dels efectes de magnetovolum i els de substitució en els aliatges $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$.
- La variació del camp de transició amb la temperatura de transició, dH_t/dT_t , s'ha estudiat en tot el rang de composicions dels $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ on apareix la transició de primer ordre, $x \leq 0.5$. Tenint en compte el comportament de dH_t/dT_t en funció de x i que ΔM decreix monòtonament amb T_t , es veu que dH_t/dT_t controla l'escalat de ΔS amb T_t , confirmant l'evidència que l'origen de l'escalat és el caràcter magnetoelàstic de la transició. A més, es troben dos comportaments diferents de dH_t/dT_t en els dos rangs de composició on hi ha la transició magnetoestructural, mostrant la diferència en l'intensitat de l'acoblament magnetoelàstic d'aquest sistema.
- Es descriu una transició de fase induïda per camp fins ara no mencionada, des de la fase AFM a una fase que presenta correlacions de curt abast (SRAFM). Els resultats suggereixen que la transició apareix per un trencament de les correlacions AFM de llarg abast, donant lloc a correlacions AFM i FM de curt abast en competència. Les correlacions FM també

són importants al llarg de la fase AFM. La transició esperada entre la fase SRAFM i la PM té lloc a ~ 240 K a camp zero, i s'eixampla i suavitza amb camp aplicat. Aquesta troballa ajuda a entendre el complex comportament magnètic en els aliatges $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$, que prové de la competició entre les interaccions FM (dins de les capes que formen la seva estructura microscòpica) i AFM (entre capes consecutives).

- L'estudi de la dinàmica de la transició de primer ordre induïda per camp en els aliatges $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ revela comportaments molt interessants. Per una banda, el DSC sota camp aplicat mostra que ΔS associat a la transició és diferent si aquest s'indueix per camp o per temperatura, evidenciant que els estats inicials i finals són diferents perquè la transició no és ideal. Per altra banda, un estudi ciclant mostres verges a través de la transició ensenya que ΔS induïda per camp creix durant els primers cicles, assolint un valor estacionari. Aquest comportament es relaciona amb la distribució d'allaus, que també evoluciona amb el ciclat. L'estructura d'allaus es torna repetitiva després d'uns pocs cicles, revelant el caràcter atèrmic de la transició i tendint cap a una distribució de llei de potències.