



Universitat de Barcelona

Departament de Física Fonamental

**Magnetocaloric effect in  
 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  alloys**

Fèlix Casanova i Fernàndez

Barcelona, Desembre 2003



# **Magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ alloys**

Memòria de la tesi presentada per  
Fèlix Casanova i Fernàndez  
per optar al grau de Doctor en Ciències Físiques

Director de tesi: Dr. Xavier Batlle i Gelabert.

Programa de doctorat del Departament de Física Fonamental  
*Tècniques Instrumentals de la Física  
i la Ciència de Materials*

Bienni 1999-2001  
Universitat de Barcelona

Signat: Dr. Xavier Batlle i Gelabert



Aquesta investigació ha estat finançada per la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) a través del projecte MAT2000-0858 i per la Generalitat de Catalunya mitjançant els Grups de Recerca Consolidats, 2001SGR-00066. El treball s'ha dut a terme gràcies a una beca RFI-FIAP concedida pel Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació (DURSI) de la Generalitat de Catalunya. El programa Improving Human Potential Programme de la Unió Europea ha finançat la recerca feta al Grenoble High Magnetic Field Laboratory.



*A la meva família*





# Agraïments

Agrair en primer lloc al meu director de tesi, el Dr. Xavier Batlle, l'interès, la dedicació i la paciència que ha tingut amb mi. També al Dr. Amílcar Labarta, per l'ajut i els coneixements que m'ha donat. Vull donar les gràcies al Jordi Marcos, al Dr. Lluís Mañosa i al Dr. Antoni Planes per l'excel·lent col·laboració que tan bons fruits ha donat, així com al Dr. Eduard Vives per l'ajut en l'anàlisi d'allaus. Als companys de grup pel seu recolzament i consells: l'Òscar Iglesias, la Montse García del Muro, el Víctor F. Punes i, sobretot, al Bart Jan Hattink, que m'ha ensenyat molts secrets del laboratori i de l'ordinador. Agrair a la gent dels Serveis Científicotècnics que m'ha ajudat en la caracterització de les mostres i, en especial, al Dr. Josep Bassas de DRX per la seva inestimable i desinteressada ajuda. Als contactes del GHMFL de Grenoble: el Dr. Gérard Choteau, la Dra. Sophie de Brion i el Sébastien Diaz, per l'ajut i les setmanes que he compartit amb ells. També vull agrair als membres del tribunal per l'honor que m'han atorgat en acceptar formar part d'aquest: els Drs. Javier Tejada, M. Ricardo Ibarra, José Carlos Gómez Sal, Antoni Planes i Amílcar Labarta, així com els membres suplents.

Voldria estendre els agraïments als professors, alumnes i PAS del Departament de Física Fonamental, així com a tots els companys d'altres departaments que m'han acompanyat en aquest camí, com el Jordi Sancho i el Sergi Udina, *Milio*. També hi ha vida fora de la facultat, i per això m'agradaria fer menció a la colla castellera dels Arreplegats de la Zona Universitària, on hi he passat tots aquests anys de vida universitària. Finalment, vull donar les gràcies a la meva família que sempre m'ha fet costat i m'ha permès arribar fins aquí. I, en especial, a la Sònia, que m'ha suportat i recolzat en tot moment.



*'But the Mirror will also show things unbidden, and those are often stranger and more profitable than things which we wish to behold. What you will see, if you leave the Mirror free to work, I cannot tell. For it shows things that were, and things that are, and things that yet may be. But which it is that he sees, even the wisest cannot always tell. Do you wish to look?'*

*'The Lord of the Rings', J. R. R. Tolkien*

## Foreword

The present work is aimed at studying the magnetocaloric effect (MCE) in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  series of alloys. The discovery of a giant MCE in these compounds has renewed the interest in magnetic refrigeration, which is an energy-efficient and environment friendly alternative to the conventional vapour-cycle refrigeration. The study of the origin of the giant MCE in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  -and the search for materials with similar MCE- has unveiled a lot of exciting properties, all them related to the first-order field-induced magnetostructural transition taking place in these compounds. This Ph.D. Thesis is devoted to the understanding of the MCE and the magnetoelastic coupling in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  alloys.

In Chapter 1, we provide a general introduction to the MCE and to some of the materials showing this effect, while Chapter 2 reviews the most relevant properties of  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  alloys. After this state-of-the-art, Chapter 3 is devoted to the sample synthesis and annealing strategies used in the present work, as well as to the characterisation of the samples using conventional experimental techniques. Chapter 4 describes in detail the experimental technique that has been specially developed for this Ph.D. Thesis: a differential scanning calorimeter (DSC) which operates under magnetic field. Chapter 5 analyses the various contributions to the magnetocaloric effect and entropy change in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ , by using different indirect measurements and our DSC. A scaling of the entropy change with the transition temperature for all  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  alloys is presented in Chapter 6, while the actual origin of this scaling and of the giant MCE in this system -the magnetoelastic coupling- is studied in Chapter 7. Chapter 8 is aimed at the complex magnetic behaviour of the Ge-rich compounds, which show a short-range antiferromagnetic phase that had not been previously reported in literature. Finally, the study of the dynamics of the first-order transition is detailed in Chapter 9 by analysing the behaviour of the avalanches occurring when the samples are cycled through the first-order transition.



# Contents

<b>Foreword</b>	<b>xi</b>
<b>1 The magnetocaloric effect</b>	<b>1</b>
1.1 Introduction . . . . .	1
1.2 Basic theory . . . . .	1
1.3 Mesurement of the magnetocaloric effect . . . . .	6
1.3.1 Direct measurements . . . . .	6
1.3.2 Indirect measurements . . . . .	7
1.4 Magnetocaloric effect in paramagnets . . . . .	9
1.5 MCE in order-disorder magnetic phase transitions . . . . .	11
1.5.1 MCE in the low-temperature range (~10-80 K) . . . . .	11
1.5.2 MCE in the intermediate-temperature range (~80-250 K) . . . . .	13
1.5.3 MCE near room temperature . . . . .	13
1.6 MCE in first-order magnetic phase transitions and the giant effect . . . . .	14
1.7 MCE at very low temperature: frustrated magnets and high-spin molecular magnets . . . . .	18
1.8 Magnetic refrigeration . . . . .	20
Bibliography . . . . .	23
<b>2 Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> series of alloys</b>	<b>29</b>
2.1 Discovery of the Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub> system and the giant MCE . . . . .	29
2.2 Phase diagram of Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	31
2.3 Microstructure and atomic bonds . . . . .	33
2.4 Structural and magnetic properties . . . . .	35
2.4.1 The x=0 case . . . . .	39
2.5 Other properties . . . . .	40
2.5.1 Giant magnetoresistance . . . . .	43
2.5.2 Colossal magnetostriction . . . . .	45
2.6 Characterisation of Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub> alloys . . . . .	45
2.6.1 Electronic structure . . . . .	45
2.6.2 Structural characterisation . . . . .	46

2.7	Evaluation of the MCE at a first-order transition . . . . .	47
	Bibliography . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Experimental techniques</b>	<b>53</b>
3.1	Sample synthesis and thermal treatment . . . . .	53
3.1.1	Synthesis method: arc melting . . . . .	53
3.1.2	Heat treatment . . . . .	55
3.2	Sample characterisation . . . . .	61
3.2.1	Magnetisation . . . . .	61
3.2.2	Ac susceptibility . . . . .	65
3.2.3	Differential Scanning Calorimetry . . . . .	71
3.2.4	X-Ray Diffraction . . . . .	74
3.2.5	Scanning Electron Microscopy (SEM) and Electron-beam Microprobe . . . . .	82
3.3	Conclusions . . . . .	88
	Bibliography . . . . .	89
<b>4</b>	<b>Design and experimental set up of a Differential Scanning Calorimeter with magnetic field</b>	<b>91</b>
4.1	Introduction . . . . .	91
4.2	Experimental Details . . . . .	92
4.3	Calibration . . . . .	95
4.4	Results sweeping $T$ . . . . .	98
4.5	Results sweeping $H$ . . . . .	100
4.6	Conclusions . . . . .	102
	Bibliography . . . . .	103
<b>5</b>	<b>Entropy change at the first-order magnetostructural transition in <math>\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4</math></b>	<b>105</b>
5.1	Introduction . . . . .	105
5.2	Magnetisation measurements . . . . .	105
5.3	DSC measurements . . . . .	110
5.4	Evaluation of the entropy change . . . . .	114
5.4.1	Magnetic and calorimetric evaluations . . . . .	114
5.4.2	Use of the Maxwell relation within the transition region . . . . .	118
5.5	Phenomenological models for the entropy change . . . . .	119
5.5.1	First phenomenological approach: $M(T) = \text{const.}$ . . . . .	119
5.5.2	Advanced phenomenological approach: $M(T) \neq \text{const.}$ . . . . .	121
5.6	Conclusions . . . . .	125
	Bibliography . . . . .	126

<b>6</b>	<b>Scaling of the transition entropy change in <math>Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4</math></b>	<b>127</b>
6.1	Introduction . . . . .	127
6.2	Calorimetric measurements . . . . .	127
6.3	Scaling of the transition entropy change . . . . .	130
6.4	Conclusions . . . . .	134
	Bibliography . . . . .	135
<b>7</b>	<b>The magnetoelastic coupling in <math>Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4</math></b>	<b>137</b>
7.1	Introduction . . . . .	137
7.2	$H - T$ diagram from magnetisation and DSC measurements . . .	137
7.3	$dH_f/dT_f$ and magnetoelastic coupling . . . . .	139
7.4	Conclusions . . . . .	143
	Bibliography . . . . .	144
<b>8</b>	<b>Short-range antiferromagnetism in Ge-rich <math>Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4</math> alloys</b>	<b>145</b>
8.1	Introduction . . . . .	145
8.2	Results and discussion . . . . .	145
8.3	Conclusions . . . . .	156
	Bibliography . . . . .	159
<b>9</b>	<b>Dynamics of the first-order transition in <math>Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4</math>: cycling and avalanches</b>	<b>161</b>
9.1	Introduction . . . . .	161
9.2	Comparison of the entropy change induced by temperature and by field . . . . .	161
9.3	Cycling through the first-order transition . . . . .	168
9.4	Avalanches . . . . .	171
9.5	Conclusions . . . . .	175
	Bibliography . . . . .	176
	<b>Conclusions</b>	<b>177</b>
	<b>List of publications</b>	<b>181</b>
	<b>Resum</b>	<b>183</b>
	Què és l'efecte magnetocalòric? . . . . .	183
	La sèrie d'aliatges $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ . . . . .	189
	Tècniques experimentals . . . . .	192
	Disseny i muntatge d'un DSC sota camp magnètic . . . . .	194
	Variació d'entropia a la transició de primer ordre en els $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ .	200
	Escalat de la variació d'entropia de la transició en els $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ . .	207
	L'acoblament magnetoelàstic en els $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ . . . . .	209

Antiferromagnetisme de curt abast en els $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ rics en Ge . . .	211
Dinàmica de la transició de primer ordre en els $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ . . . . .	215
Conclusions . . . . .	221
Bibliografia . . . . .	224