

MAŁGORZATA DURAJ\*, ANDRZEJ SZYTUŁA\*\*

WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE I EFEKT  
MAGNETOKALORYCZNY W ZWIĄZKACH  $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$ MAGNETIC PROPERTIES AND MAGNETOCALORIC  
EFFECT OF  $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$  COMPOUNDS

## Streszczenie

W artykule omówiono własności magnetyczne i efekt magnetokaloryczny układu  $Sm_{1-x}Gd_xMn_2Ge_2$  dla  $0 \leq x \leq 0,15$ . Związek  $SmMn_2Ge_2$  w temperaturze Néela  $T_N$  (~400 K) porządkuje się antyferromagnetycznie, poniżej temperatury  $T_C = 341$  K pojawia się ferromagnetyczna faza ukośna. Wraz z obniżaniem się temperatury obserwujemy dwa przejścia metamagnetyczne: F2–AF1 w  $T_2 = 153$  K oraz AF1–F1 w  $T_1 = 106$  K. Otrzymane maksymalne wartości zmian entropii  $|\Delta S_m|$  dla  $SmMn_2Ge_2$  wynoszą:  $1,5 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  w temperaturze  $T_1$  oraz  $2,0 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  w temperaturze  $T_2$ . Wartość MCE rośnie wraz ze wzrostem zawartości Gd,  $|\Delta S_m(T_1)| = 3,3 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ , natomiast wartość  $|\Delta S_m(T_2)|$  zmienia się nieznacznie.

*Słowa kluczowe: efekt magnetokaloryczny, magnetyczne przejścia fazowe*

## Abstract

The magnetic and magnetocaloric properties of  $Sm_{1-x}Gd_xMn_2Ge_2$  compounds with  $0 \leq x \leq 0.15$  have been studied.  $SmMn_2Ge_2$  is antiferromagnetic below the Néel temperature  $T_N$  (~400 K). Further cooling leads to canted ferromagnetic phase below  $T_C = 341$  K. With decreasing temperature two metamagnetic phase transitions are observed: F2–AF1 at  $T_2 = 153$  K and AF1–F1 at  $T_1 = 106$  K. The maximum values of magnetic entropy change  $|\Delta S_m|$  are found to be  $1.5 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  at  $T_1$  and  $2.0 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  at  $T_2$  in  $SmMn_2Ge_2$ . The MCE is found to increase with Gd concentration,  $|\Delta S_m(T_1)| = 3.3 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ , while  $|\Delta S_m(T_2)|$  is slightly enhanced.

*Keywords: magnetocaloric effect, magnetic phase transitions*

\* Dr inż. Małgorzata Duraj, Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Matematyki i Informatyki Stosowanej, Politechnika Krakowska.

\*\* Prof. dr hab. Andrzej Szytuła, Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński.

## 1. Wstęp

Efekt magnetokaloryczny (MCE) definiuje się jako ogrzewanie lub chłodzenie materiałów magnetycznych spowodowane umieszczeniem ich w polu magnetycznym. Efekt ten, znany od lat jako rozmagnesowanie adiabatyczne, wykorzystywano do uzyskiwania temperatur poniżej 1 K, jednakże zjawisko to stanowi tylko jedno z możliwych praktycznych zastosowań efektu magnetokalorycznego w układach magnetycznych.

Efekt magnetokaloryczny jest własnością, którą wykazują wszystkie materiały magnetyczne. Wynika on ze sprzęgania podsięci magnetycznej pod wpływem działania zewnętrznego pola magnetycznego, co powoduje zmianę wkładu magnetycznego w całkowitą entropię ciała stałego. W związku z tym w ostatnich latach prowadzone są intensywne badania, które mają na celu znalezienie odpowiednich związków na aplikacje w postaci nowych chłodziarek magnetycznych. W szczególności interesujące własności i znaczne wartości MCE zaobserwowano w związkach międzymetalicznych na bazie ziem rzadkich i metali przejściowych, takich jak: fazy Lavesa  $RM_2$  (gdzie R – lantanowce, M = Al, Co, Ni),  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ ,  $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ ,  $MnFe(P_{1-x}As_x)$ ,  $La(Fe_{13-x}Si_x)$  [1]. Gadolin wykazuje jeden z największych znanych efektów magnetokalorycznych, a znalezienie gigantycznego MCE w związku  $Gd_5Si_2Ge_2$  oraz kilku innych rodzinach układów magnetycznych daje możliwość zastosowania tych materiałów w procesach chłodzenia w temperaturze pokojowej [2].

Efekt magnetokaloryczny badany jest jako izotermiczna zmiana entropii magnetycznej  $\Delta S_m$  lub adiabatyczna zmiana temperatury  $\Delta T_{ad}$  materiału magnetycznego, występująca pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2)$$

- Jeżeli zmiana magnetyzacji z temperaturą jest ujemna  $(\partial M / \partial T)_H < 0$ , tak jak w wypadku typowych ferromagnetyków, to zgodnie z równaniami (1) i (2) adiabatyczna zmiana temperatury  $\Delta T_{ad}$  powinna być dodatnia, natomiast izotermiczna zmiana entropii magnetycznej  $\Delta S_m$  powinna być ujemna dla dodatniego przyrostu natężenia pola  $\Delta H > 0$ . Zjawisko to nazywa się prostym efektem MCE i oznacza ogrzewanie się próbki, jeżeli zewnętrzne pole magnetyczne przykładane jest adiabatycznie.
- Jeżeli zmiana magnetyzacji z temperaturą okaże się dodatnia  $(\partial M / \partial T)_H > 0$ , występuje efekt przeciwny:  $\Delta S_m > 0$  i  $\Delta T_{ad} < 0$ , a proces nazywany jest odwrotnym efektem MCE. Próbka ochładza się pod wpływem przyłożonego adiabatycznie zewnętrznego pola magnetycznego. Odwrotny MCE był obserwowany w antyferromagnetykach i ferrimagnetykach:  $MnBr_4H_2O$ ,  $Yb_3Fe_5O_{12}$ ,  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ ,  $CoMnSi$ ,  $Mn_{1.82}V_{0.18}Sb$  [3].

Badania związków magnetycznych wykazujących efekt magnetokaloryczny prowadzone są nie tylko ze względów aplikacyjnych, ale również w aspekcie eksperymentalnym i teoretycznym, gdyż dotyczą takich zagadnień fizyki ciała stałego, jak magnetyzm i teoria przejść fazowych. W szczególności wyznacza się wartości MCE w związkach międzymetalicznych na bazie ziem rzadkich i metali przejściowych, gdzie uzyskane wyniki pozwalają wnioskować o oddziaływaniach magnetycznych podsięci ziemi rzadkiej z podsięcią metali 3d. Szczególnie interesujące są układy typu  $RT_2X_2$  (gdzie R – ziemia rzadka,

T – metal *d*-elektronowy, X – Si, Ge) ze względu na występujące magnetyczne przejścia fazowe typu porządek–porządek. Gigantyczny efekt magnetokaloryczny zaobserwowano w  $\text{ErRu}_2\text{Si}_2$ , towarzyszący metamagnetycznemu przejściu fazowemu antyferro–ferromagnetyk w temperaturze 5,5 K. Uzyskane wartości izotermicznej zmiany entropii  $\Delta S_m$  i adiabatycznej zmiany temperatury  $\Delta T_{ad}$  wynoszą, odpowiednio: 19,3 J/kgK oraz 15,9 K w polach magnetycznych do 7 T [4].

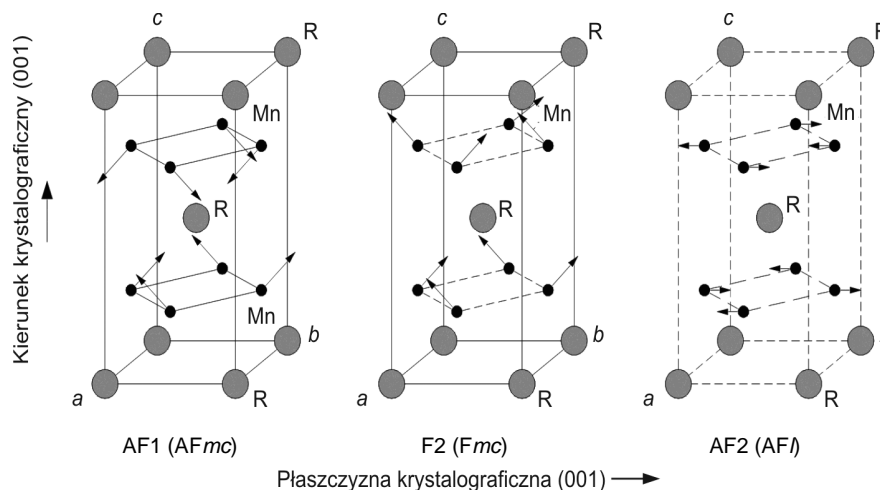
## 2. Struktura krystaliczna i własności magnetyczne międzymetalicznych związków ziem rzadkich $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$

Międzymetaliczne związki typu  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  (R, R' – ziemia rzadka, X – Si, Ge) krystalizują w tetragonalnej przestrzennie centrowanej strukturze typu  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (I4/mmm), tworzącej płaszczyzny atomowe prostopadłe do tetragonalnej osi *c*. Płaszczyzny te, ułożone wg sekwencji R–X–Mn–X–R–X–Mn–X–R, tworzą strukturę warstwową, która ma istotny wpływ na magnetyczne właściwości tych związków. Cechą charakterystyczną tych związków jest występowanie dalekozasięgowego uporządkowania w podsieci manganowej, utrzymującego się w stosunkowo wysokich temperaturach (300–400 K) i to niezależnie od wielkości momentu magnetycznego zlokalizowanego na atomie ziemi rzadkiej. Dotychczasowe badania magnetometryczne i neutronograficzne pozwalają stwierdzić, że wartość całkowitego momentu magnetycznego zlokalizowanego na manganie zawiera się w przedziale (2,4–3,3)  $\mu_B$ , a międzypłaszczyznowe i wewnątrzpłaszczyznowe oddziaływanie w podsieci Mn silnie zależy od międzyatomowej odległości  $R_{\text{Mn-Mn}}^a$  atomów manganu w płaszczyźnie (001) (lub parametru *a* komórki elementarnej) [5].

Na rysunku 1 pokazano wybrane typy struktur magnetycznych występujących w podsieci manganu w związkach  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  (R, R' – ziemia rzadka). Struktura AF2 jest kolinearnym uporządkowaniem antyferromagnetycznym występującym poniżej temperatury Néela. Uporządkowanie F2 reprezentuje ferromagnetyczną ukośną strukturę (*canted*), która może być zarówno współmierna, jak i niewspółmierna. AF1 jest typem struktury ukośnej antyferromagnetycznej (współmiernej lub niewspółmiernej). Uporządkowania typu F2 i AF1 są najczęściej analizowane za pomocą składowych momentu magnetycznego: wewnątrzpłaszczyznowego  $\mu_{ab}$ , w płaszczyźnie atomów Mn oraz międzypłaszczyznowego  $\mu_c$  wzdłuż osi *c*.

Kryteria występowania danego typu uporządkowania magnetycznego sformułowano następująco [5–8]:

- $R_{\text{Mn-Mn}}^a > 0,286 \text{ nm}$  ( $a > 0,405 \text{ nm}$ ), uporządkowanie wewnątrzpłaszczyznowe ma charakter antyferromagnetyczny, międzypłaszczyznowe – ferromagnetyczny,
- $2,82 \text{ \AA} < R_{\text{Mn-Mn}}^a < 0,285 \text{ \AA}$  ( $0,399 \text{ nm} < a < 0,404 \text{ nm}$ ), obydwa oddziaływania, wewnątrzpłaszczyznowe i międzypłaszczyznowe, są antyferromagnetyczne,
- $R_{\text{Mn-Mn}}^a < 0,282 \text{ nm}$  ( $a < 0,3995 \text{ nm}$ ), uporządkowanie wewnątrzpłaszczyznowe ma charakter antyferromagnetyczny, międzypłaszczyznowe – ferromagnetyczny,
- krytyczna wartość  $R_{\text{Mn-Mn}}^a$ , przy której obserwuje się metamagnetyczne przejście fazowe AF1–F2 w temperaturze  $T_2$  w podsieci manganu, zawiera się w przedziale 0,285–0,286 nm (stała sieci  $0,404 < a < 0,405 \text{ nm}$ ).

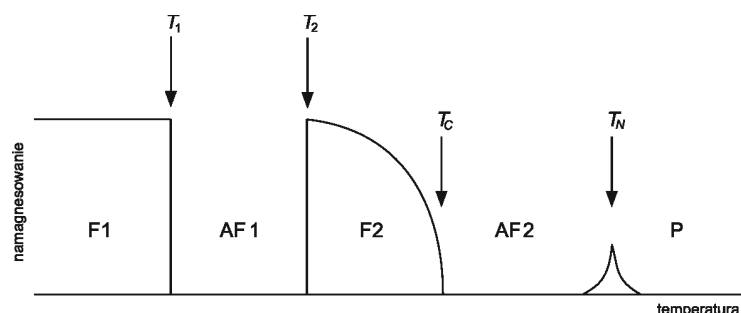


Rys. 1. Magnetyczne typy uporządkowania podsieci Mn występujące w związkach typu  $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$  wyznaczone na podstawie pomiarów neutronograficznych [4–6]

Fig. 1. The magnetic structures of the Mn sublattice in the  $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$  compounds from neutron diffraction study [4–6]

W układach  $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$ , w których na atomie ziemi rzadkiej występuje zlokalizowany moment magnetyczny, obserwuje się na ogół dwie krytyczne temperatury. Temperaturę wyższą  $T_{C,N}$ , w której następuje porządkowanie się momentów magnetycznych w podsieci manganu, oraz niższą  $T_1$ , w której porządkują się momenty magnetyczne obu podsieci: ziemi rzadkiej i manganu. Dla „lekkich” ziem rzadkich podsieci mają tendencję do porządkowania się ferromagnetycznie, natomiast w związkach z „ciężkimi” ziemiami rzadkimi podsieć Mn i podsieć R porządkują się antyferromagnetycznie. Obecność konkurencyjnych oddziaływań typu Mn–Mn, R–R, R–Mn jest przyczyną powstawania w niskich temperaturach skomplikowanych struktur magnetycznych.

Na rysunku 2 przedstawiono w sposób schematyczny sekwencję faz magnetycznych występującą w związku  $SmMn_2Ge_2$ , jak również w izostrukturnalnych układach  $Sm_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$  ( $R'$ –Gd, Y) [8]. Poniżej temperatury Néela  $T_N$  (~400 K) występuje antyferromagnetyczna kolinearna struktura typu AF2, a moment magnetyczny Mn ma tylko antyferromagnetyczną składową w płaszczyźnie (001). Wraz z obniżaniem się temperatury ( $T_C$  ~300 K) pojawia się ferromagnetyczne uporządkowanie F2 typu *canted*. Moment magnetyczny atomu manganu ma w tej fazie dwie składowe: ferromagnetyczną wzdłuż kierunku (001) oraz składową antyferromagnetyczną w płaszczyźnie (001) Mn. Jeżeli odległość Mn–Mn w płaszczyźnie (001) bliska jest wartości krytycznej 0,286(5) nm, to wówczas w związkach w temperaturze  $T_2$  obserwuje się metamagnetyczne przejście fazowe typu AF1–F2. Przejście fazowe AF1–F2 może być wywoływane każdym czynnikiem wpływającym na zmianę parametrów sieci krystalicznej, a więc zmianą temperatury, zmianą składu  $x$  lub zewnętrznym ciśnieniem hydrostatycznym. Faza typu AF1 występuje w zakresie temperatur  $T_1 < T < T_2$ . W tej fazie obydwie składowe momentu magnetycznego atomu manganu: wzdłuż kierunku (001) oraz w płaszczyźnie (001), są uporządkowane antyferromagnetycznie.



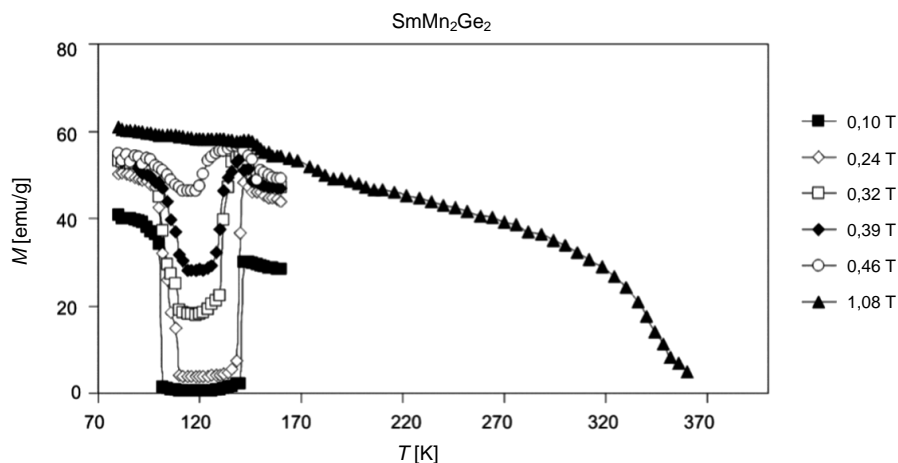
Rys. 2. Sekwencja faz magnetycznych występująca w związku  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  oraz w izostrukuralnych związkach  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  (R, R' – ziemia rzadka): P – faza paramagnetyczna, AF2 – kolinearne uporządkowanie antyferromagnetyczne, F2 – ferromagnetyczne uporządkowanie typu *canted*, AF1 – antyferromagnetyczne uporządkowanie typu *canted*, F1 – ferromagnetyczne uporządkowanie występujące w podsięci ziemi rzadkiej (Sm) i w podsięci Mn [5–9]

Fig. 2. The magnetic phase sequence for  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  and  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  (R, R' – rare earths) compounds: P – paramagnetic phase, AF2 – antiferromagnetic collinear structure, F2 – canted ferromagnetic structure, AF1 – canted antiferromagnetic structure, F1 – reentrant ferromagnetic phase of Mn and Sm sublattice [5–9]

Kolejne przejście metamagnetyczne z fazy AF1 do fazy F1 obserwowane jest poniżej temperatury przejścia rzędu  $T_1 \approx 100$  K i prowadzi do porządkowania się również podsięci ziemi rzadkiej. Poniżej temperatury 100 K struktura magnetyczna związków staje się bardziej skomplikowana i zależy od rodzaju ziemi rzadkiej tworzącej związek.

Wartości momentu magnetycznego atomów manganu wyznaczone z pomiarów neutronograficznych [5–8] w temperaturze 2 K wynoszą: składowa momentu magnetycznego w płaszczyźnie (001) jest rzędu  $\mu_a \approx (2,13\text{--}2,40) \mu_B$  i jej wartość niewiele zmienia się wraz ze zmianą temperatury, aż do temperatury Néela  $T_N$  składowa momentu magnetycznego równoległa do osi  $c$  (001) jest rzędu  $\mu_c \approx (1,80\text{--}2,14) \mu_B$  i szybko maleje do zera, gdy temperatura zbliża się do temperatury  $T_C$  przejścia z fazy F2  $\rightarrow$  AF2. Wartości całkowitego momentu magnetycznego zlokalizowanego na manganie zawierają się w przedziale 2,4–3,30  $\mu_B$ .

Temperatura Curie dla związku  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  wynosi  $T_C = 341$  K, natomiast parametry sieci krystalicznej wyznaczone z pomiarów rentgenograficznych w temperaturze pokojowej wynoszą, odpowiednio:  $a = (0,4062 \pm 0,0001)$  nm,  $c = (1,0895 \pm 0,0002)$  nm,  $V = (0,1797 \pm 0,0005)$  nm<sup>3</sup> [8]. Najmniejsza odległość pomiędzy atomami w płaszczyźnie manganu w temperaturze pokojowej wynosi  $R_{\text{Mn-Mn}}^a = (0,2872 \pm 0,0001)$  nm i jest bliska odległości krytycznej 0,286(5) nm, przy której obserwuje się zmianę uporządkowania magnetycznego w podsięci manganu. Obniżanie temperatury poniżej  $T_C$  prowadzi do występowania przejścia fazowego AF1–F2 w temperaturze  $T_2 = 153$  K. Kolejne przejście metamagnetyczne z fazy AF1 do fazy F1 obserwowane jest w temperaturze  $T_1 = 106,5$  K i prowadzi do ferromagnetycznego porządkowania się również podsięci samarowej i manganowej. Przykładowe temperaturowe przebiegi namagnesowania próbki w polach z zakresu 0,10–1,08 T przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Przykładowe przebiegi temperaturowej zależności namagnesowania próbki  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  w polach magnetycznych z zakresu 0,10–1,08 T [8]

Fig. 3. Temperature dependence of the magnetization of  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  compound measured for a field change of 0.10–1.08 T [8]

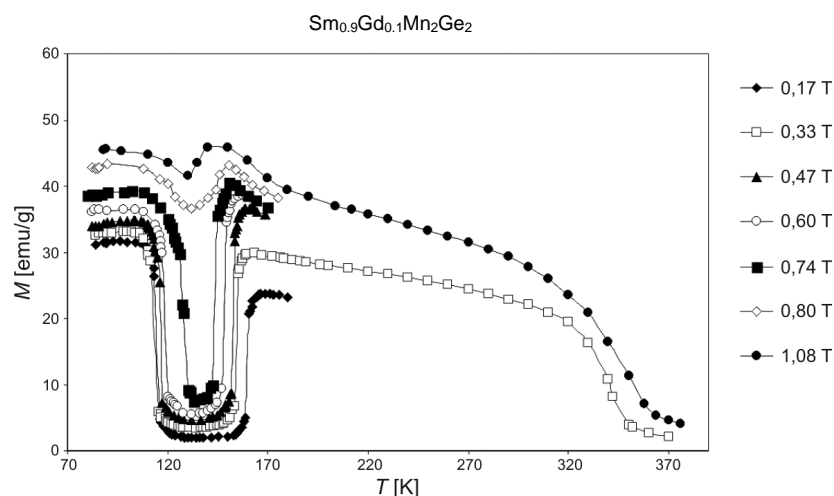
Badanie układu  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  daje informacje o wpływie zmian odległości międzyatomowych na własności obserwowanych przemian metamagnetycznych w podsiłki manganu i równocześnie w obszarze niskich temperatur o wpływie podsiłki ziemi rzadkiej na charakter przejścia w temperaturze  $T_1$ . Promień atomowy gadolinu (0,1787 nm) jest znacznie mniejszy od promienia atomowego samaru (0,1852 nm), co powoduje, że zastępując atomy Sm atomami Gd (wzrost  $x$ ), obserwujemy zmniejszanie się stałych sieci i objętości  $V$  komórki elementarnej.

W zakresie składów  $0 \leq x \leq 0,6$  poniżej  $T_C$  występuje ferromagnetyczna faza F2, związana z uporządkowaniem momentów magnetycznych w podsiłki manganu, analogicznie jak w związku  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$ . Wraz ze wzrostem  $x$  maleje wartość temperatury przejścia  $T_1$  oraz rośnie wartość temperatury  $T_2$ , co powoduje zmniejszanie się zakresu występowania uporządkowania ferromagnetycznego F2, natomiast nie zmienia się metamagnetyczny charakter przejścia fazowego w temperaturze  $T_2$ . Pełne omówienie diagramu fazowego ( $x, T$ ) oraz ( $B, T$ ) dla  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  w zakresie  $0 \leq x \leq 1$  zawierają prace [8, 10]. Prowadzone pomiary namagnesowania w temperaturze 4,2 K i w polach do 4 T potwierdziły skomplikowany charakter uporządkowania w niskich temperaturach, będący konsekwencją występowania w próbkach dwóch rodzajów ziemi rzadkich. Ze względu na badanie efektu magnetokalorycznego zakres niskotemperaturowy nie jest dla nas interesujący.

Na rysunku 4 przedstawiono zależność temperaturową namagnesowania próbki  $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  w polach magnetycznych z zakresu 0,17–1,08 T, natomiast w tab. 1 zestawiono parametry strukturalne oraz temperatury magnetycznych przejść fazowych w wybranych związkach  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  [8, 10]. Jak widać, pole magnetyczne rzędu 1 T jest wystarczające do wyindukowania metamagnetycznych przejść fazowych F1–AF1 i AF1–F2 w  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  i  $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ .

Materiały, w których obserwuje się przejścia fazowe pierwszego rodzaju, są szczególnie interesujące, ponieważ wykazują istotne zmiany entropii magnetycznej  $\Delta S_m$ . Zmiana

entropii magnetycznej  $\Delta S_m$  daje informacje o charakterze występujących przejść fazowych i magnetycznym uporządkowaniu związku. W artykule zostały wyznaczone wartości  $\Delta S_m(T_1)$  i  $\Delta S_m(T_2)$  na podstawie prezentowanych wyżej pomiarów magnetometrycznych polikrystalicznych próbek  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  i  $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ . Otrzymane wyniki porównano z wcześniejszymi wynikami  $\Delta S_m$  uzyskanymi z równania Clapeyrona–Clausiusa na podstawie ciśnieniowych zależności  $T_1$  i  $T_2$ .



Rys. 4. Temperaturowa zależność namagnesowania próbki  $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  w polach magnetycznych z zakresu 0,17–1,08 T [8]

Fig. 4. Temperature dependence of the magnetization of  $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  compound measured for a field change of 0.17–1.08 T [8]

Tabela 1

Parametry strukturalne oraz temperatury magnetycznych przejść fazowych w układzie  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  [8]

	$x = 0$	$x = 0,10$	$x = 0,15$
$a$ [nm]	0,4062(5)	0,4058(5)	0,4056(5)
$c$ [nm]	1,0895(3)	1,0883(3)	0,0886(3)
$c/a$	2,681	2,682	2,684
$V$ [nm <sup>3</sup> ]	0,1797(4)	0,1792(4)	0,1791(4)
$R_{\text{Mn-Mn}}^a$ [nm]	0,2872(3)	0,2869(3)	0,2868(3)
$T_1$ [K]	106,5	96	93
$T_2$ [K]	153	161	179
$T_C$ [K]	341	340	338

### 3. Efekt magnetokaloryczny

Efekt magnetokaloryczny badany jest jako izotermiczna zmiana entropii magnetycznej  $\Delta S_m$  lub adiabatyczna zmiana temperatury  $\Delta T_{\text{ad}}$  materiału magnetycznego, występująca pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego.



W artykule wyznaczano MCE jako izotermiczną zmianę entropii magnetycznej  $\Delta S_m$ , którą szacowano dla przejść fazowych pierwszego rodzaju w temperaturach  $T_1$  i  $T_2$  na podstawie magnetometrycznych pomiarów próbek  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  i  $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  wykonanych w polach magnetycznych z zakresu 0,10–1,08 T oraz w przedziale temperatur 78–400 K. Zgodnie z termodynamicznymi równaniami Maxwella

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (3)$$

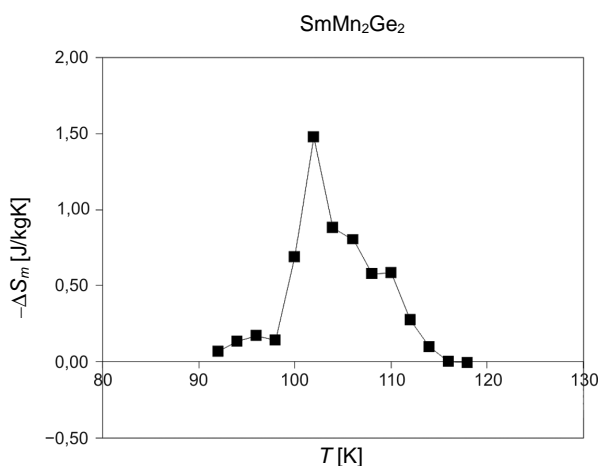
Do eksperymentalnego wyznaczania  $\Delta S_m$  równanie (3) może być aproksymowane wyrażeniem

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \sum \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (4)$$

gdzie  $M_{i+1}$  oraz  $M_i$  są wartościami namagnesowania próbki otrzymanymi w polu magnetycznym  $H_i$  w temperaturach – odpowiednio –  $T_{i+1}$  i  $T_i$ . Dokładność szacowanej wartości  $\Delta S_m$  tą metodą jest rzędu 20%–30%.

### 3.1. $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono otrzymane wyniki izotermicznej zmiany entropii magnetycznej dla związku  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  w obszarze metamagnetycznych przejść fazowych zachodzących w temperaturach – odpowiednio –  $T_1 = 106,5$  K i  $T_2 = 153$  K. Dla przejścia F1–AF1 otrzymane wartości  $\Delta S_m$  są ujemne (dodatni MCE) i osiągają wartość maksymalną  $|\Delta S_m(T_1)| = 1,5 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  w temperaturze przejścia fazowego. Oznacza to, że przyłożenie pola magnetycznego zmniejsza wartość entropii magnetycznej przy przejściu do antyferromagnetycznej fazy AF1. W przejściu magnetycznym AF1–F2 w temperaturze  $T_2$  obserwujemy

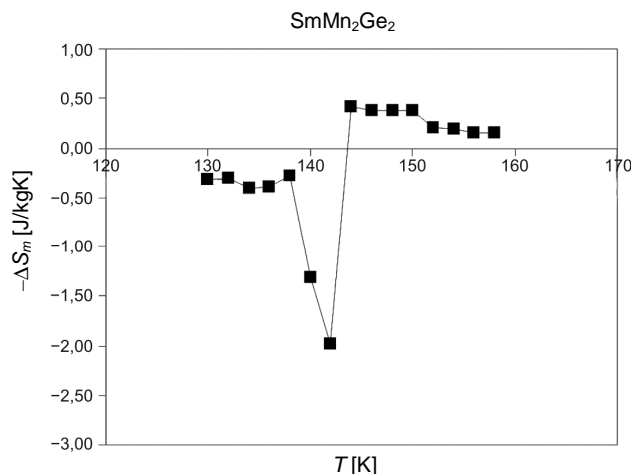


Rys. 5. Magnetyczna zmiana entropii  $\Delta S_m$  w polach magnetycznych z zakresu 0,10–1,08 T dla związku  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  w obszarze przejścia fazowego F1–AF1

Fig. 5. Magnetic entropy change  $\Delta S_m$  in field change of 0.10–1.08 T for  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  compound at the vicinity of the F1–AF1 magnetic phase transition



dodatnie zmiany entropii (ujemny MCE), wartość maksymalna wynosi  $|\Delta S_m(T_2)| = 2,0 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ . Przejście fazowe w temperaturze  $T_2$  związane jest ze zmianą uporządkowania w podsieci manganu, natomiast na wartość  $\Delta S_m(T_1)$  w przejściu fazowym F1–AF1 mają wpływ obydwie podsieci: manganu i ziemi rzadkiej.



Rys. 6. Magnetyczna zmiana entropii  $\Delta S_m$  w polach magnetycznych z zakresu 0,10–1,08 T dla związku  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  w obszarze przejścia fazowego AF1–F2

Fig. 6. Magnetic entropy change  $\Delta S_m$  in field change of 0.10–1.08 T for  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  compound at the vicinity of the AF1–F2 magnetic phase transition

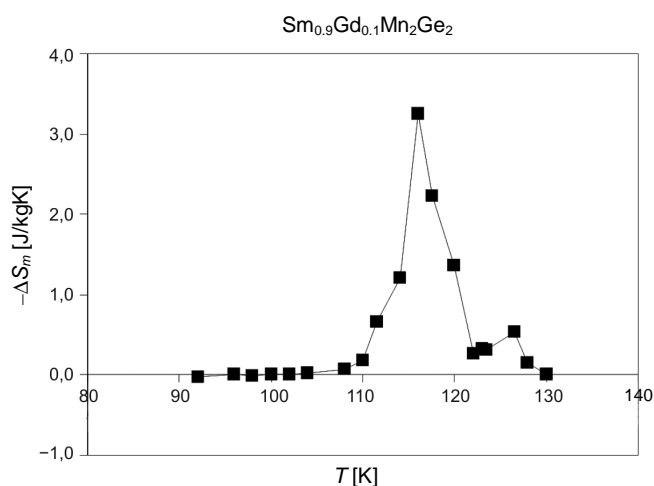
### 3.2. $\text{Sm}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$

Podstawianie atomów Sm atomami Gd w zakresie  $0 \leq x \leq 0,15$  powoduje zmniejszenie objętości komórki elementarnej badanego układu o wartość rzędu  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ . Odległość wewnątrzplaszczynowa między atomami manganu w temperaturze pokojowej dla  $\text{Sm}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  wynosi  $R_{\text{Mn-Mn}}^a = 0,2869 \text{ nm}$ . Powoduje to zmianę występujących w związku temperatur przejść fazowych: temperatura  $T_1$  maleje, temperatura  $T_2$  wzrasta (tab. 1). Przejście fazowe w  $\text{Sm}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  z fazy antyferromagnetycznej AF1 do ferromagnetycznej F2 zachodzi w wyższej temperaturze  $T_2 = 161 \text{ K}$  niż w próbce  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$ , ale dla tej samej odległości krytycznej  $R_{\text{Mn-Mn}}^a \approx 0,286 \text{ nm}$  atomów Mn w płaszczyźnie  $c$ . Ten sam efekt obserwowano, zarówno dla składu  $x = 0,15$ , jak i dla próbki  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$ , w warunkach zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego [8–10].

Przejście fazowe F1–AF1 zachodzi w temperaturze  $T_1 = 96 \text{ K}$ , pole magnetyczne rzędu 1 T jest wystarczające do wyindukowania przejść metamagnetycznych z fazy antyferromagnetycznej do ferromagnetycznej. Jak pokazano w pracy [8], w wypadku próbki  $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  do wymuszenia przejścia fazowego potrzebne są dużo silniejsze pola. Prawdopodobnie zastępowanie jonów samaru jonami gadolinu ma silny stabilizujący wpływ i na fazę antyferromagnetyczną AF1, i na fazę ferromagnetyczną F1.

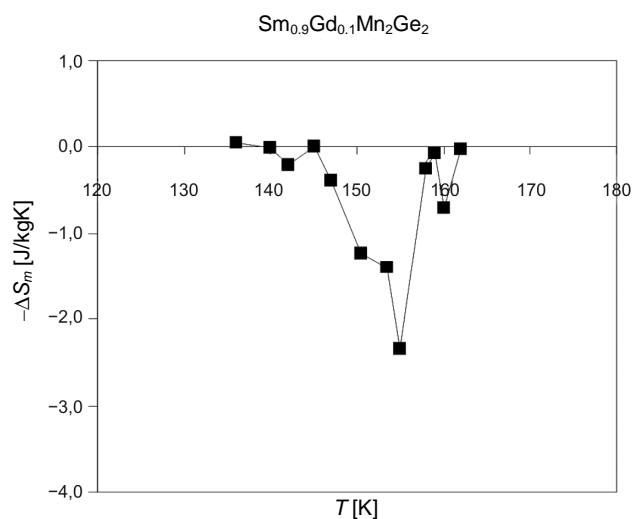
Na rysunkach 7 i 8 przedstawiono wyznaczone wartości magnetycznej zmiany entropii  $\Delta S_m$  dla obydwu przejść fazowych pierwszego rodzaju w związku  $\text{Sm}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ . Dla przejścia w temperaturze  $T_1$  otrzymane wartości  $\Delta S_m$  są ujemne (dodatni MCE) i osiągają

wartość maksymalną  $|\Delta S_m(T_1)| = 3,3 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ . Oznacza to, że wartość  $|\Delta S_m(T_1)|$  rośnie przy zastępowaniu jonów samaru jonami gadolinu.



Rys. 7. Magnetyczna zmiana entropii  $\Delta S_m$  w polach magnetycznych z zakresu 0,17–1,08 T dla związku  $\text{Sm}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  w obszarze przejścia fazowego F1–AF1

Fig. 7. Magnetic entropy change  $\Delta S_m$  in field change of 0,17–1,08 T for  $\text{Sm}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  compound at the vicinity of the F1–AF1 magnetic phase transition



Rys. 8. Magnetyczna zmiana entropii  $\Delta S_m$  w polach magnetycznych z zakresu 0,17–1,08 T dla związku  $\text{Sm}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  w obszarze przejścia fazowego AF1–F2

Fig. 8. Magnetic entropy change  $\Delta S_m$  in field change of 0.17–1.08 T for  $\text{Sm}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  compound at the vicinity of the AF1–F2 magnetic phase transition

W przejściu magnetycznym AF1–F2 obserwujemy dodatnie zmiany entropii (ujemny MCE), a wartość maksymalna zmian entropii wynosi  $|\Delta S_m(T_2)| = 2,3 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ . Wyniki wskazują, że wartości  $\Delta S_m$  związane z przejściem fazowym antyferro–ferromagnetyk w temperaturze  $T_2$  zmieniają się nieznacznie przy zmianie składu z  $x = 0$  do  $x = 0,1$ . Potwierdza to fakt, że w wysokich temperaturach, w których nie obserwuje się wpływu podsięci ziemi rzadkiej, przejście fazowe w podsięci manganu ma ten sam charakter.

#### 4. Dyskusja wyników

Otrzymane wyniki można porównać z rezultatami  $\Delta S_m$  otrzymanymi w pracy [8] na podstawie równania Clapeyrona–Clausiusa. Zgodnie z równaniem

$$\frac{dT_{F-AF}}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (5)$$

Znajomość współczynników  $dT_1/dP$ ,  $dT_2/dP$  (zależności temperatur magnetycznych przejść fazowych od ciśnienia) oraz  $\Delta V$  (zmian objętości komórki elementarnej w temperaturach przejść fazowych  $T_1$  i  $T_2$ ) pozwala oszacować wartości zmian entropii. Względna zmiana objętości komórki elementarnej, szacowana na podstawie temperaturowej zależności stałych sieci, w przejściach fazowych F1–AF1 i AF1–F2 jest rzędu  $\Delta V/V \sim 0,3\%$  [8–10], natomiast wybrane wyniki pomiarów ciśnieniowych wykonanych dla próbek  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) przedstawiono w tab. 2 [8–10].

Tabela 2

**Temperatury magnetycznych przejść fazowych, wartości współczynników  $dT_1/dP$ ,  $dT_2/dP$  oraz parametry punktów potrójnych ( $P_k$ ,  $T_k$ ) w układzie  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  [4–6]**

	$x = 0$	$x = 0,10$	$x = 0,15$
$T_1$ [K]	106,5	96	93
$T_2$ [K]	153	161	179
$dT_1/dP$ [K/GPa]	$-(170 \pm 20)$	$-(100 \pm 20)$	–
$dT_2/dP$ [K/GPa]	$+(171 \pm 20)$	$+(188 \pm 20)$	$+(187 \pm 20)$
$P_k$ [GPa]	$1,00 \pm 0,05$	$0,92 \pm 0,05$	$0,79 \pm 0,05$
$T_k$ [K]	$332 \pm 2$	$330 \pm 2$	$330 \pm 2$

Wartości  $\Delta S_m$  wyliczone na podstawie równania (3) dla związku  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  w obydwu przejściach fazowych wynoszą, odpowiednio:  $|\Delta S_m(T_1)| = 2,4 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  w temperaturze  $T_1$  i  $|\Delta S_m(T_2)| = 2,6 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  w temperaturze  $T_2$ . Wartości zmian entropii  $\Delta S_m$  dla próbki  $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  są – odpowiednio – równe:  $|\Delta S_m(T_1)| = 3,3 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ ,  $|\Delta S_m(T_2)| = 3,0 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ . Wyniki  $\Delta S_m$  otrzymane z relacji Maxwella oraz wyznaczone na podstawie równania Clapeyrona–Clausiusa zestawiono w tab. 3.

Otrzymana w niniejszym artykule na podstawie równania (4) zmiana entropii  $\Delta S_m(T_1)$  dla próbki  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  jest ujemna (rys. 6), zatem przyłożone pole magnetyczne zmniejsza wartość entropii w przejściu fazowym F1–AF1. Fakt ten może wynikać z magnetycznego przejścia ze stanu uporządkowanego do nieuporządkowanego w podsięci samaru w temperaturze  $T_1$  oraz ze zmiany uporządkowania w podsięci manganu. Wartość maksymalna  $|\Delta S_m(T_1)| = 1,5 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  jest zgodna z wynikiem  $|\Delta S_m(T_1)| = 1,4 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  podanym

w pracy [11] oraz z wartością  $|\Delta S_m(T_1)| = 0,65 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  ( $= 1,6 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ ) w pracy [13]. W obydwu wypadkach badano efekt magnetokaloryczny w polach magnetycznych do 1 T.

Tabela 3

**Wartości zmian entropii magnetycznej w przejściach fazowych pierwszego rodzaju w układzie  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$**

	$\Delta S_m [\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}]$ (na podstawie równania Maxwella)		$\Delta S_m [\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}]$ (na podstawie równania Clapeyrona–Clausiusa)	
	$T_1$	$T_2$	$T_1$	$T_2$
$\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$	-1,5	2,0	-2,4	2,6
$\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$	-3,3	–	-3,3	3,0
$\text{Sm}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$	–	–	–	2,9

W przejściu fazowym AF1–F2 w temperaturze  $T_2$  zmiany entropii są dodatnie, wartość maksymalna dla próbki  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  wynosi  $|\Delta S_m(T_2)| = 2,0 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  i jest większa od wartości  $1,3 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  podawanej w pracach [11–13].

Dla związku  $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  otrzymana wartość  $|\Delta S_m(T_1)| = 3,3 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  jest dwukrotnie większa od wartości entropii w temperaturze  $T_1$  dla  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$ , natomiast  $|\Delta S_m(T_2)|$  zmienia się niewiele. W pracy [13] badano MCE dla układu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  w polach magnetycznych do 5 T. Wzrost zawartości gadolinu w podsioci ziemi rzadkiej powodował wzrost wartości  $\Delta S_m(T_1)$ . W polach magnetycznych do 1 T obserwowana zmiana wynosiła od  $\Delta S_m(T_1) \sim 0,75 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  dla  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  do wartości  $\Delta S_m(T_1) \sim 1,5 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  dla składu  $\text{Gd}_{0,4}\text{Sm}_{0,6}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ . Wyniki  $\Delta S_m(T_1)$  silnie zależały od pola magnetycznego, natomiast wartości  $\Delta S_m(T_2)$  zależały od niego słabo, co może świadczyć o tym, że zmiany entropii w temperaturze  $T_2$  przejścia fazowego związane są przede wszystkim ze zmianą uporządkowania w podsioci manganu.

Otrzymano dużą zgodność wyników  $\Delta S_m$  szacowanych na podstawie równań Maxwella i Clapeyrona–Clausiusa (tab. 3), w szczególności w temperaturze przejścia fazowego  $T_1$ . Wartości  $|\Delta S_m(T_2)|$  wyznaczone w temperaturze  $T_2$  przejścia magnetycznego AF1–F2 dla związków  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) zawierają się w przedziale  $2,0\text{--}3,0 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  i są wyższe od wartości  $1,1 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  i  $0,9 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  ( $0,40 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) prezentowanych w pracach [11, 13]. Warto podkreślić, że pokazana przez Kaneko [10] wartość  $\Delta S_m$  (bez pola magnetycznego) związana z podsiocia Mn wynosi  $+3,3 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  dla związku  $\text{La}_{0,3}\text{Y}_{0,7}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ , w którym przejście AF1–F2 zachodzi w temperaturze  $T_2 = 170 \text{ K}$  dla tej samej odległości krytycznej  $R_{\text{Mn–Mn}}^a = 0,2869 \text{ nm}$ .

W pracy [8] przedstawiono wyniki zmian entropii  $|\Delta S_m(T_1)|$  i  $|\Delta S_m(T_2)|$  w przejściach fazowych w temperaturze  $T_1$  i  $T_2$  dla próbki  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  w funkcji zewnętrznego ciśnienia w zakresie  $0\text{--}0,5 \text{ GPa}$ . Wartość  $|\Delta S_m(T_1)|$  rośnie prawie dwukrotnie przy wzroście ciśnienia o ok.  $0,15 \text{ GPa}$ , natomiast  $|\Delta S_m(T_2)|$  nieznacznie maleje. W przejściu F1–AF1 w temperaturze  $T_1$  entropia rosła od wartości  $0,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  ( $1,2 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ ) w ciśnieniu atmosferycznym do wartości  $2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  ( $4,92 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ ) pod ciśnieniem  $0,5 \text{ GPa}$ . W temperaturze  $T_2$  w przejściu AF1–F2 zmiany entropii były niewielkie (od wartości  $0,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  do wartości  $0,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ).

Na podstawie diagramów fazowych ( $P$ ,  $T$ ) otrzymanych dla próbek  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  [4, 5] oraz  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  ( $x = 0,1, 0,15$ ) [8, 10] wiadomo, że wartości temperatur krytycznych

$T_{kr}$  punktów potrójnych, odpowiadających zanikaniu występowania ferromagnetycznej fazy F2 w podsieci manganu, niewiele zmieniają się wraz ze zmianą składu (tab. 1). Wartość temperatury krytycznej  $T_{kr}$ , przy której zanika występowanie fazy ferromagnetycznej, wynosi  $\sim 330$  K. Oznacza to, że wartość międzypłaszczyznowego oddziaływania wymiany w podsieci manganu ma we wszystkich badanych układach zbliżoną wartość. Zależność ciśnienia krytycznego  $P_{kr}$  jest zależnością liniową, o wartości współczynnika  $|dP_{kr}/dx| = (1,4 \pm 0,1)$  GPa/(jedn. zm. składu) (tab. 2). Podstawienie w miejsce atomów Sm atomów Gd ( $x = 0,1$ ) można zatem w wysokich temperaturach ( $T > T_1$ ) traktować jako równoważne przyłożonemu ciśnieniu hydrostatycznemu rzędu 0,14 GPa.

Otrzymane w niniejszym artykule wartości  $|\Delta S_m(T_1)|$  i  $|\Delta S_m(T_2)|$  dla związku  $SmMn_2Ge_2$  i  $Sm_{0,9}Gd_{0,1}Mn_2Ge_2$  potwierdzają silny wpływ zarówno ciśnienia hydrostatycznego, jak i zmiany składu  $x$  na zmiany entropii w przejściu magnetycznym F1–AF1 oraz dużo słabszy wpływ na zmiany entropii  $\Delta S_m(T_2)$  w przejściu magnetycznym związanym ze zmianą uporządkowania w podsieci manganowej.

## Literatura

- [1] Gschneidner K.A. Jr., Pecharski V.K., Tsokol A.O., *Recent developments in magnetocaloric materials*, Rep. Prog. Phys. 68, 2005, 1479.
- [2] Tishin A.M., *Magnetocaloric effect: Current situation and future trends*, J. Magn. Magn. Mater. 316, 2007, 351.
- [3] von Ranke P.J. et al., *Understanding the inverse magnetocaloric effect in antiferro-and ferromagnetic arrangements*, Condens. Matter 21, 2009.
- [4] Samanta T., Das I., Banerjee S., *Giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic  $ErRu_2Si_2$  compound*, Appl. Phys. Lett. 91, 2007.
- [5] Szytuła A., [in:] Bushow K.H. J. (eds.), *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam 1991, 85.
- [6] Venturini G., Welter R., Ressouche E., Malaman B., *Neutron diffraction study of the ferromagnetic to antiferromagnetic transition in  $La_{0,3}Y_{0,7}Mn_2Ge_2$  phenomenological description of the magnetic behaviour of Mn in  $ThCr_2Si_2$  silicides and germanides*, J. Alloys Comp. 223, 1995, 101.
- [7] Dincer I., Elerman Y., Elmali A. et al., *Neutron diffraction study of the  $La_{1-x}Pr_xMn_2Si_2$  ( $x = 0.4, 0.7$  and 1) compounds and the general description of the magnetic behavior of Mn in  $RMn_2Ge_2$  and  $RMn_2Si_2$* , J. Magn. Magn. Mater. 313, 2007, 342.
- [8] Duraj M., *Własności magnetyczne związków  $Sm_{1-x}R_xMn_2Ge_2$  ( $R = Y, Nd, Gd$ )*, Monografia 213, Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków 1997.
- [9] Duraj M., Duraj R., Szytuła A., Tomkowicz Z., *Magnetic properties of  $SmMn_2Ge_2$  compounds*, J. Magn. Magn. Mater. 73, 1988, 240.
- [10] Duraj M., Duraj R., Szytuła A., *Magnetic phase diagram of the  $Sm_{1-x}Gd_xMn_2Ge_2$  compounds*, J. Magn. Magn. Mater. 79, 1989, 61.
- [11] Koyama K., Miura S., Okada H., Shigeoka T., Fujieda S., Fujita A., Fukamichi K., Watanabe K., *Magnetocaloric and structural properties of  $SmMn_2Ge_2$* , J. Alloys. Comp. 118, 2006, 408.

- [12] Koyama K., Miura S., Okada H., Shigeoka T., Watanabe K., *Magnetic entropy changes of  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  under high pressure*, Materials Transactions, Vol. 48, No. 3, 2007.
- [13] Kumar P., Singh N., Nigam A., Malik S., *Multiple magnetic transitions and the magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  compounds*, J. Phys.: Condens. Matter. 19, 2007, 386210.
- [14] Kaneko T., Kanomata T., Yasui H., Shigeoka T., Iwata M., Nakagawa Y., J. Phys. Soc. Jpn. 61, 1992, 4164.
- [15] Duraj M., Szytuła A., *Magnetic properties and magnetic entropy change in ternary rare earth intermetallics*, The European Conference Physics of Magnetism, 24–27 czerwca 2008, Poznań.