

# Estudio de transformaciones en estado sólido a partir de su comportamiento magnético



RAÚL LÓPEZ MARTÍN

TUTOR:

DR. JAVIER S. BLÁZQUEZ GÁMEZ

FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

2 de septiembre de 2019

# Índice general

<b>I</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.	Contexto	2
2.	Objetivos	3
<b>II</b>	<b>Fundamento teórico</b>	<b>4</b>
3.	Magnetismo en estado sólido.	5
3.1.	Momento magnético en un sólido. . . . .	5
3.2.	Comportamiento magnético . . . . .	8
4.	Efecto magnetocalórico	14
5.	Transformaciones de fase en estado sólido.	17
6.	Cinética de transformaciones en estado sólido.	19
<b>III</b>	<b>Resultados y conclusiones</b>	<b>22</b>
7.	Metodología	23
8.	Resultados	28
8.1.	Metal puro: Gadolinio . . . . .	28
8.2.	Aleación metálica: Aleación Heusler . . . . .	33
8.3.	Variación de parámetros . . . . .	41
9.	Conclusiones	46
	Referencias	50

# **Parte I**

## **Introducción**

# 1

## Contexto

Desde el descubrimiento del efecto magnetocalórico en 1881 y el de los dispositivos de refrigeración magnética, primero funcionando a bajas temperaturas en 1949 por W. Giauque y posteriormente en 1976 por Brown aquellos que funcionaban a temperatura ambiente [1], el esfuerzo invertido en optimizar estos dispositivos por parte de la comunidad científica se ha incrementado con los años. Al no usarse gases en el ciclo termodinámico para producir el descenso de temperatura (sí como intercambiadores de calor), el potencial daño al medioambiente que estos pueden producir es pequeño comparado con los refrigeradores convencionales (basados en compresión y expansión de los refrigerantes). La eficiencia energética que se puede obtener en estos dispositivos es superior también a la de los dispositivos convencionales [2]. Los dispositivos de refrigeración magnética se basan en el efecto magnetocalórico para enfriar el sistema por lo que para optimizar el dispositivo se puede o bien optimizar el material magnético o bien optimizar el diseño del dispositivo. En cuanto a la optimización del material magnético, se buscan materiales ferromagnéticos cuya temperatura de Curie se encuentre cerca de la temperatura ambiente de manera que no sea necesario calentar ni enfriar el material ferromagnético previamente. Así en los primeros dispositivos se usó el Gd [1] cuya temperatura de Curie se encuentra sobre los 300 K, dependiendo de la pureza de este. Hoy en día son las aleaciones ferromagnéticas que presentan una transición de fase de primer orden cerca de la temperatura ambiente las que se encuentran en el punto de mira. Esta transformación estructural lleva asociada un cambio abrupto en la imanación lo que produce un efecto magnetocalórico de gran intensidad que permite enfriar la muestra.

En estos términos, la modelización y el estudio de las transformaciones de fase en estado sólido a partir del comportamiento magnético a diferentes temperaturas es de gran importancia para su posterior aplicación en refrigeración magnética.

## 2

# Objetivos

En este trabajo se pretende desarrollar un código mediante programación que permita simular numéricamente el comportamiento magnético de un material ferromagnético a diferentes temperaturas usando como base el modelo de Weiss de campo medio. Este modelo permitirá simular tanto metales ferromagnéticos puros como aleaciones que incluyan transiciones de fase en estado sólido a partir de unos parámetros intrínsecos del material como es el momento angular total, la densidad o el número de átomos en la celda unidad entre otros.

A partir del código anteriormente mencionado, otro objetivo será el análisis numérico de los valores del cambio de entropía asociado al efecto magnetocalórico obtenidos para las mismas muestras. Los resultados (tanto de la imanación como del cambio de entropía) se compararán con muestras reales sacadas de la bibliografía para probar la aptitud del modelo y sus limitaciones.

Por último, en este trabajo también se pretende ver el efecto de los diversos parámetros de los que depende la intensidad del efecto magnetocalórico mediante la variación de estos en los modelos programados.

## **Parte II**

# **Fundamento teórico**

# 3

## Magnetismo en estado sólido.

Un sólido en el que existen momentos magnéticos permanentes en presencia de un campo magnético presenta varios comportamientos dependiendo de la forma en la que estos se alineen. Es necesario, por tanto, conocer el origen de estos momentos magnéticos para tener un mejor entendimiento del comportamiento de los sólidos y poder conocer parámetros que son esenciales para el presente trabajo.

### 3.1. Momento magnético en un sólido.

El momento magnético de un electrón tiene dos orígenes distintos. El primero se debe al movimiento orbital relativo al núcleo atómico y el segundo origen es el momento magnético intrínseco de este, denominado espín. El movimiento orbital relativo lleva asociado un momento magnético de manera que ambos están relacionados por

$$\boldsymbol{\mu}_L = \gamma_L \cdot \mathbf{L}, \quad (3.1)$$

donde  $\boldsymbol{\mu}_L$  es el vector momento magnético asociado al momento angular orbital,  $\gamma_L$  es el factor giromagnético y  $\mathbf{L}$  es el vector momento angular orbital. Así, una partícula cargada y con masa que tenga asociado un  $\mathbf{L}$ , llevará asociado necesariamente un  $\boldsymbol{\mu}$  y viceversa. El factor giromagnético asociado al momento angular orbital es [3]

$$\gamma_L = \frac{-e}{2m_e} = -\frac{\mu_B}{\hbar}, \quad (3.2)$$

donde 'e' es la carga del electrón,  $m_e$  la masa del electrón y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr.

De la misma forma se tiene que

$$\boldsymbol{\mu}_S = \gamma_S \cdot \mathbf{S}, \quad (3.3)$$

con

$$\gamma_S = 2 \cdot \gamma_L.$$

Donde  $\mathbf{S}$  es el vector momento angular de espín y  $\mu_s$  el momento magnético de espín.

Es importante tener en cuenta que el marco conceptual de esta sección es la mecánica cuántica. En este marco, el momento angular orbital ( $\mathbf{L}$ ) que se ha descrito antes se corresponde con el estado de ocupación en el que se encuentra el electrón y tiene asociado dos números cuánticos  $l$  y  $m_l$ . Así, el estado del electrón (sin tener en cuenta la parte radial de la función de onda) se puede definir mediante estos dos números cuánticos. Además, estos están relacionados con los operadores  $\hat{L}_z$ , la componente en el eje z del momento angular<sup>1</sup> y  $\hat{L}^2$  mediante las ecuaciones de autovalores

$$\hat{L}_z |l, m_l\rangle = m_l \hbar |l, m_l\rangle \quad (3.4)$$

y

$$\hat{L}^2 |l, m_l\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l, m_l\rangle. \quad (3.5)$$

Por lo que sería posible calcular a través de las ecuaciones 3.1 y 3.2, el momento magnético si solo se considerase el momento angular orbital. Este momento magnético orbital es

$$\hat{\mu}_z |l, m_l\rangle = -m_l \mu_B |l, m_l\rangle \quad (3.6)$$

y

$$\hat{\mu}^2 |l, m_l\rangle = l(l+1)\mu_B^2 |l, m_l\rangle, \quad (3.7)$$

las cuales son válidas para cualquier momento angular.

En tanto en cuanto al momento angular de espín, al ser el electrón un fermión su espín es semientero e igual a  $\frac{1}{2}$ . El tratamiento que se realiza para el espín es análogo al anterior teniendo en cuenta que  $m_s$  solo puede tener dos valores posibles siguiendo la regla de los números cuánticos.

El problema radica entonces en cómo tener en cuenta ambos momentos angulares de forma que se obtenga el valor real del momento magnético del electrón. Este se resuelve mediante la suma de los momentos angulares ( $\hat{\mathbf{L}}$  y  $\hat{\mathbf{S}}$ ). Esta suma de momentos se denominará momento angular total ( $\hat{\mathbf{J}}$ ) y los números cuánticos que definen el estado del electrón son  $j$  y  $m_j$ . Se puede demostrar que  $j$  está comprendido entre dos valores

$$|l - s| \leq j \leq l + s, \quad (3.8)$$

los cuales como se ve dependen del valor del momento angular orbital y del momento angular de espín (igual a  $1/2$  para el electrón). Esta suma de momentos que da cuenta de la interacción espín-órbita conduce a un momento magnético total que será, de la misma forma, suma de los momento magnéticos. De esta manera se obtiene que, para

---

<sup>1</sup>La elección del eje es arbitraria pero por convenio se suele utilizar el eje z

un electrón, el momento magnético asociado al momento angular total es

$$\hat{\mu}^2 |j, m_j\rangle = gj(j+1)\mu_B^2 |j, m_j\rangle, \quad (3.9)$$

y

$$\hat{\mu}_z |j, m_j\rangle = -m_j g \mu_B |j, m_j\rangle \quad (3.10)$$

donde  $g$  es el factor de Landé y se obtiene de igualar el momento magnético asociado al momento angular total con la suma de los momentos magnéticos asociados al momento angular orbital y al de espín. La expresión del factor de Landé es

$$g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (3.11)$$

Sin embargo, en los elementos a tratar en este trabajo, los átomos tienen más de un electrón. En este caso las interacciones entre los momentos angulares de espín de los diferentes electrones así como las interacciones entre los momentos angulares orbitales cobran relevancia con respecto a la interacción espín-órbita. Así, será necesario obtener primero los números cuánticos asociados al momento angular total de espín ( $S$  y  $m_S$ ) y al momento angular total orbital ( $L$  y  $m_L$ ) para luego poder obtener los del momento angular total del átomo ( $J$  y  $m_J$ ) mediante

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (3.12)$$

Los valores de  $L$  y  $S$  se obtienen de la ocupación de orbitales electrónicos para cada elemento. La forma en la que se ocupan estos orbitales viene dada por las tres reglas de Hund: maximización de  $S$ , maximización de  $L$  y minimización de la energía asociada a la interacción espín-órbita. Estos números cuánticos asociados a los momentos angulares del átomo siguen las mismas reglas vistas para un único electrón, cumpliéndose (3.9).

Como se ha visto de forma rápida (ya que el tratamiento cuántico no es el objetivo principal de este trabajo), el momento magnético es un vector de gran importancia a la hora del estudio del comportamiento magnético de un sólido. Sin embargo, en esta sección se ha estudiado el comportamiento de un átomo en solitario y no la del colectivo de átomos que forman el sólido.

En un sólido se define una densidad de momentos magnéticos por unidad de volumen denominada imanación

$$\mathbf{M} = \sum_i \frac{\boldsymbol{\mu}_i}{V}. \quad (3.13)$$

En la ecuación (3.13),  $\boldsymbol{\mu}_i$  hace referencia al  $i$ -ésimo momento magnético del sólido y la suma vectorial se extiende a todos los momentos del sólido.

La orientación de los diferentes momentos magnéticos (y por tanto el valor de la

imanación) cuando se aplica un campo magnético así como el comportamiento colectivo tras esta aplicación determina el comportamiento magnético del sólido.

### 3.2. Comportamiento magnético

Existen varios tipos de sólidos según su comportamiento magnético. Estos son, principalmente, materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos aunque existen otros materiales como los ferrimagnéticos o los antiferromagnéticos.

Los materiales diamagnéticos son aquellos en los que al aplicar un campo magnético estos aumentan su energía y se induce una imanación de sentido contrario al campo aplicado. La relación entre la imanación y el campo aplicado es

$$M = \chi H \quad (3.14)$$

por lo que en un material diamagnético  $\chi$  es negativo ya que la dirección de la imanación inducida tendrá sentido contrario al campo aplicado ( $H$ ). En general  $\chi$  es una función cuyas dependencias varían según el tipo de material. Esta se denomina susceptibilidad magnética del material.

En un material paramagnético los momentos magnéticos permanentes se alinean en el sentido del campo magnético para reducir su energía. Por tanto, tendrá una susceptibilidad magnética positiva. Estos momentos magnéticos permanentes vuelven a orientarse de forma aleatoria debido a la agitación térmica una vez se deja de aplicar campo magnético (de forma que su imanación en ausencia de campo magnético aplicado es nula). Sin embargo, los materiales ferromagnéticos son aquellos cuyos momentos magnéticos permanentes se alinean entre sí (fenómeno cooperativo) por lo que existirá imanación incluso sin campo magnético aplicado. Estos últimos poseen valores de imanación de varios órdenes de magnitud superior a la imanación que consigue un paramagnético (para campos magnéticos de baja intensidad) por lo que son de gran interés para el presente estudio.

Cabe recalcar que la alineación de los dipolos en un material ferromagnético se debe a un fenómeno cooperativo de naturaleza electrostática denominado intercambio (o interacción de intercambio) y que es consecuencia del principio de exclusión de Pauli. La agitación térmica también juega un papel importante de manera que al aumentar la temperatura esta puede ser lo suficientemente grande como para desalinear los dipolos entre sí.

Por tanto, es interesante ver cómo varía la imanación de un material ferromagnético con respecto a la temperatura. Para ello, es posible utilizar la mecánica estadística y el modelo de Weiss ([3], [4]). Este modelo establece que en un ferromagnético existe un campo magnético molecular en adición al campo magnético aplicado. Es este campo magnético interno el que alinea los momentos magnéticos en ausencia de campo

magnético aplicado. Así, se puede definir un campo magnético efectivo

$$\mathbf{H}_{ef} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_m, \quad (3.15)$$

por lo que si el campo aplicado ( $\mathbf{H}$ ) es nulo, el campo molecular ( $\mathbf{H}_m$ ), que no desaparece, actuará como si un campo magnético siguiera existiendo.

El uso de la mecánica estadística es necesario para poder calcular el valor de la imanación media de todos los dipolos magnéticos que existen en el sólido. Para ello hay que hacer uso de la función de partición en el colectivo canónico

$$\zeta = \sum_i \exp(-\beta \epsilon_i). \quad (3.16)$$

Esta es la función de partición para una sola partícula en la que  $i$  denota el  $i$ -ésimo microestado posible,  $\epsilon_i$  es la energía del estado  $i$ -ésimo y  $\beta$  es la inversa de la energía térmica

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (3.17)$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. En este caso, la energía será la suma de tres términos. El primer término será la energía asociada al movimiento de traslación de la partícula y estará asociada al número cuántico  $n$ , el segundo término hace referencia a la energía asociada al movimiento orbital de la partícula y, como ya se comentó en la sección 3.1, dependerá del número cuántico  $J$ . Por último, el tercer término está asociado con la interacción del campo magnético. Así, este término es la energía magnética que dependerá de la componente del momento magnético en la dirección del campo magnético. Si se asume que la dirección del campo es la del eje  $z$ , se puede ver mediante la ecuación de la componente  $z$  del momento magnético total en (3.10)<sup>2</sup> que la energía magnética dependerá del número cuántico  $m_J$ . La energía magnética será entonces

$$\epsilon_{\text{mag}} = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -g \mu_0 \mu_B m_J H \quad (3.18)$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío y  $g$  el factor de Landé.

Así, se tiene que la función de partición de una partícula se puede factorizar en tres sumatorios de los cuales el asociado al número cuántico  $n$  es independiente de los otros dos. Sin embargo, debido a que por las reglas de los números cuánticos el valor de  $m_J$  está acotado entre  $-J$  y  $J$ , los otros dos sumatorios no son independientes, de

---

<sup>2</sup>El número cuántico será  $J$  y no  $j$  ya que se está estudiando el momento angular total del átomo

manera que se tiene que

$$\zeta = \sum_n \exp(-\beta\epsilon_n) \sum_J \exp(-\beta\epsilon_J) \sum_{m_J=-J}^{m_J=J} \exp(-\beta\epsilon_{m_J}). \quad (3.19)$$

Ahora bien, se puede demostrar que el sumando debido al momento angular total que realmente contribuye es el del estado fundamental [5], es decir, el valor  $J$  es el correspondiente al estado basal o fundamental y, de esta manera, se consigue 'desacoplar' los dos sumatorios. Así, se obtiene una ecuación simplificada de la función de partición de una partícula. Por tanto es posible calcular el valor medio del momento magnético, necesario para calcular la imanación por medio de (3.13).

El valor medio del momento magnético en la dirección del campo magnético queda entonces como

$$\bar{\mu} = \frac{\sum_n \exp(-\beta\epsilon_n) \exp(-\beta\epsilon_J) \sum_{m_J=-J}^{m_J=J} \mu \cdot \exp(-\beta\epsilon_{m_J})}{\sum_n \exp(-\beta\epsilon_n) \exp(-\beta\epsilon_J) \sum_{m_J=-J}^{m_J=J} \exp(-\beta\epsilon_{m_J})}, \quad (3.20)$$

que se simplifica teniendo en cuenta la independencia previamente mencionada y la ecuación (3.18) a:

$$\bar{\mu} = \frac{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} \mu \exp(-\beta\epsilon_{\text{mag}})}{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} \exp(-\beta\epsilon_{\text{mag}})} = \frac{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} g\mu_B m_J \cdot \exp(\beta g\mu_0\mu_B m_J H)}{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} \exp(\beta g\mu_0\mu_B m_J H)} \quad (3.21)$$

Si el lector se fija bien, esa expresión es igual a la derivada del logaritmo de la función de partición (la parte que depende de  $m_J$ ) con respecto al campo magnético a  $T$  constante de manera que se obtiene:

$$\bar{\mu} = \frac{1}{\mu_0\beta} \left( \frac{\partial \ln \zeta_{m_J}}{\partial H} \right)_T \quad (3.22)$$

Entonces basta con encontrar la expresión de la función  $\zeta_{m_J}$  para tener una expresión del momento magnético y por tanto de la imanación. Para ello, basta con remitirse a la ecuación (3.19) para ver que  $\zeta_{m_J}$  es una progresión geométrica de tal manera que, operando en esta progresión, se obtiene la siguiente expresión:

$$\zeta_{m_J} = \frac{\sinh \frac{2J+1}{2J} y}{\sinh \left( \frac{y}{2J} \right)} \quad (3.23)$$

donde

$$y = \beta J g \mu_0 \mu_B H. \quad (3.24)$$

De esta manera, mediante (3.22) se obtiene una expresión para el momento magné-

tico:

$$\bar{\mu} = g\mu_B J B_J(y) \quad (3.25)$$

Donde  $B_J(y)$  es la función de Brillouin cuya expresión es:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{y}{2J}\right). \quad (3.26)$$

Finalmente, si se supone un sistema de  $N$  partículas que contribuyen al momento magnético total, se obtiene una imanación tal que

$$\bar{M} = \frac{N}{V} g\mu_B J B_J(y). \quad (3.27)$$

Retomando el modelo de Weiss se tiene que el campo magnético que aparece en (3.24) es el campo magnético efectivo dado por (3.15). Por tanto, es la expresión del campo magnético molecular la que queda por determinar. En el modelo de Weiss se asume que

$$H_m = \lambda M, \quad (3.28)$$

es decir, el campo magnético molecular es proporcional a la imanación del sólido. Aunque este modelo se propone en 1907, se ha comprobado que es equivalente a resolver el hamiltoniano del sólido para un valor del momento angular promedio en vez de considerar las interacciones entre los diferentes momentos angulares. Esto es, en efecto, lo que se ha supuesto de forma implícita a la hora de calcular el valor del momento magnético en (3.25). El origen de este campo molecular es, por tanto, una interacción entre los electrones de los distintos átomos y consecuencia del principio de exclusión de Pauli llamada interacción de canje como ya se adelantó al principio de esta sección.

Esta expresión del campo molecular hace que la igualdad (3.27) sea una ecuación trascendental ya que la imanación depende de la función de Brillouin que es a su vez función del parámetro  $y$  que mediante (3.24), depende de la imanación. Por tanto es necesario el uso de métodos gráficos y numéricos para poder representar la función  $M(T)$ . Los puntos de esta función se obtienen hallando el punto de corte entre las funciones  $M(y)$  de la ecuación (3.24) y  $M(y)$  de la ecuación (3.27). El resultado se ilustra en la figura 3.1 [6] para el caso en el que no se aplique campo magnético.

En esta figura se puede observar que tanto la imanación como la temperatura están normalizadas con respecto a un cierto valor. En el caso de la imanación es la denominada imanación de saturación

$$M_s = \frac{N}{V} g\mu_B J \quad (3.29)$$

que es la imanación a una temperatura de 0 K (La función de Brillouin tiende a 1 cuando  $y$  tiende a infinito) y en el caso de la temperatura,  $T_C$  es la temperatura de Curie que es la temperatura a la cual la imanación espontánea del sólido desaparece por efecto

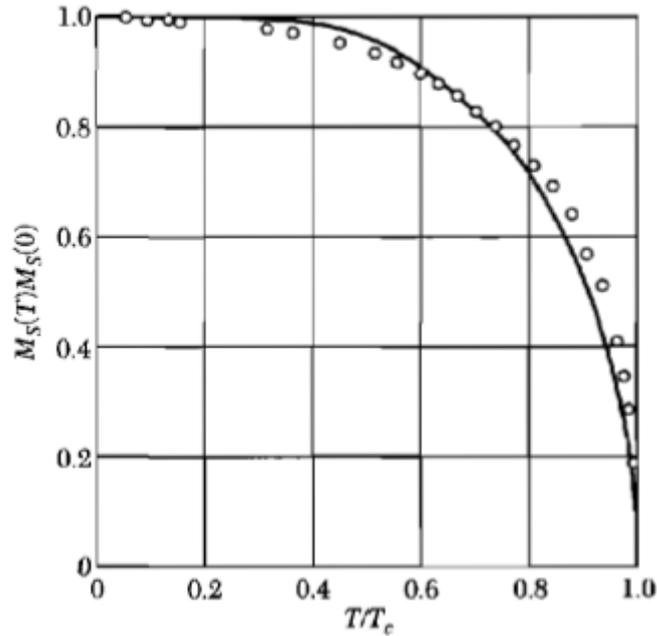


Figura 3.1: Imanación frente a temperatura normalizadas a la imanación de saturación y a la temperatura de Curie. En línea continua se muestra la solución del modelo de Weiss para campo aplicado nulo y con puntos los datos experimentales (tomada de la página 327 de Kittel, 2004).

de la agitación térmica, es decir, es la temperatura a la que el sólido pasa a comportarse como un paramagnético.

Esta temperatura se puede expresar en función de la constante  $\lambda$  del campo molecular de Weiss como

$$T_C = \frac{g\mu_B(J+1)\lambda M_S}{3k_B}. \quad (3.30)$$

Esta expresión se puede deducir mediante los gradientes de las funciones  $M(y)$  utilizadas para hallar los puntos de corte ((3.24) y (3.27)).[6]

La variación de la imanación con un campo magnético aplicado diferente de cero, se puede entender si se vuelve a aplicar el modelo de Weiss. En presencia de un campo magnético, el campo efectivo será mayor por lo que la imanación para temperaturas menores que la temperatura de Curie será mayor. Sin embargo, la función de Brillouin tiende a 1 cuando la temperatura tiende a 0 K por tanto a esas temperaturas la imanación tiende, igual que a campo aplicado nulo, al valor de  $M_S$ . Para entender el comportamiento para temperaturas mayores a la temperatura de Curie, basta con aplicar la definición que se ha dado anteriormente para esta temperatura. Así, si en el sólido se produce una transición de fase de ferromagnético a paramagnético, el sólido se comportará como este último. Por tanto, su imanación será diferente de cero en presencia de un campo magnético por lo que la imanación no caerá a cero de la misma manera que lo hace la curva  $M(T)$  en la figura 3.1. Esta fenomenología se puede ver de forma gráfica en la figura 3.2 [3].

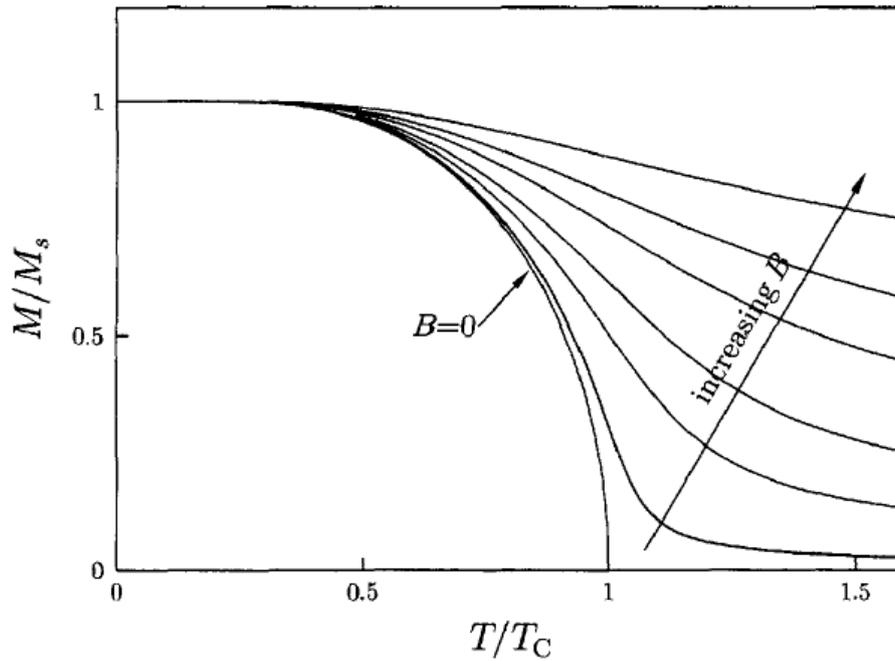


Figura 3.2: Imanación frente a temperatura normalizadas a la imanación de saturación y a la temperatura de Curie para diferentes valores de campo magnético aplicado (tomada de la página 90 de *Blundell, 2001*).

Cabe destacar que aunque se ha denominado ' imanación de saturación ' al valor  $M_s$ , el término correcto es imanación de saturación a 0 K ya que el modelo de Weiss solo es válido en la zona de saturación de la curva de histéresis magnética por lo que todas las imanaciones que se calculan son, en rigor, imanaciones de saturación técnica. Esto se debe a que el modelo de Weiss supone un sólido infinito sin anisotropía magnética (no hay una dirección de fácil imanación). Así, la situación a la que mejor se ajusta este modelo es a la situación en la que hay un único dominio magnético, en el que la imanación cambia de valor debido exclusivamente a un campo efectivo y la agitación térmica.

Por tanto queda patente que el comportamiento magnético del sólido depende esencialmente del comportamiento atómico (y en esencia del comportamiento de los electrones) y que este se puede modelar mediante tres parámetros: el momento angular total  $J$ , la temperatura crítica del material y la densidad de momentos magnéticos.

# 4

## Efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico (MCE, siglas en inglés) es un efecto que se puede observar en cualquier material magnético en presencia de campos magnéticos variables (al aplicar o retirar un campo magnético). Este proceso se traduce en un cambio de entropía magnética si el proceso al que se somete el sólido es isotermo o en un cambio de la entropía de la red (que se traduce en un cambio en la temperatura de esta) si el proceso se realiza de forma adiabática.

De forma descriptiva, cuando a un material ferromagnético (que son los que se tratan en este trabajo) se le aplica un campo magnético los momentos magnéticos del sólido se alinean de manera que la entropía asociada a estos (entropía magnética) disminuye. Si el proceso en el que se aumenta el campo magnético (para que los momentos se alineen en la dirección del campo) es adiabático se tiene que

$$\Delta S = \Delta S_{\text{mag}} + \Delta S_{\text{r}} = 0. \quad (4.1)$$

Indicando además que la entropía del sistema ( $\Delta S$ ) está compuesta por la contribución de los momentos magnéticos ( $\Delta S_{\text{mag}}$ ) y la contribución a la entropía de los fonones de la red ( $\Delta S_{\text{r}}$ ). Por tanto, una disminución en la entropía magnética dará como resultado un aumento en la entropía de la red, que se traduce en un aumento de la energía de los fonones y un aumento de la temperatura.

Por otro lado, si el proceso por el que se aumenta el campo (de  $H_i$  a  $H_f$ ) es isotermo, se producirá un cambio en la entropía del sistema debido a la entropía magnética

$$\Delta S = \Delta S_{\text{mag}} = S_{\text{mag}}(T, H_f) - S_{\text{mag}}(T, H_i) \quad (4.2)$$

que será negativa, al aumentar el orden magnético cuando se aumenta el campo. En (4.2) se asume que la entropía de la red no tiene dependencia del campo magnético.

Este fenómeno se puede demostrar a partir de la ecuación de la variación elemental de entropía ( $dS$ ) para un sistema a presión constante sometido a un campo magnético

en función de este y de la temperatura

$$dS(T, H) = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, H} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p, T} dH. \quad (4.3)$$

Mediante las relaciones de Maxwell y de la definición de capacidad calorífica se tiene que [7]

$$dS = \frac{C_{p, H}}{T} dT + \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p, H} dH, \quad (4.4)$$

Donde  $C_{p, H}$  es la capacidad calorífica por unidad de volumen a presión y campo magnético constante. La ecuación (4.4) se puede corresponder con la ecuación (4.1) (sin estar igualada a cero). Así, en un proceso isoterma se puede observar que el cambio diferencial en la entropía viene dado esencialmente por el cambio de la imanación con la temperatura.

En un proceso adiabático, el cambio de temperatura puede calcularse sin más que igualar  $dS$  a cero. Por tanto, el cambio de temperatura que caracteriza el efecto magnetocalórico en un proceso adiabático también depende del cambio de la imanación con la temperatura. Entonces, como los dos parámetros con los que se pueden observar el efecto magnetocalórico para diferentes procesos (los cuales son termodinámicamente equivalentes) dependen del cambio de la imanación con la temperatura, se puede concluir que, cuanto más brusco es este cambio mayor será el efecto magnetocalórico.

En la práctica, estos cambios bruscos se dan en los alrededores de temperaturas a las que existe una transición de fase como, por ejemplo, la temperatura de Curie (como se observa en la figura 4.1 [8]). En esta transición ferromagnético-paramagnético (transición de segundo orden) en la que la imanación decae bruscamente en los alrededores de la temperatura de Curie (y por lo tanto el orden magnético) tiene lugar un incremento de entropía negativo (MCE directo). La descripción cualitativa del MCE que se hizo anteriormente se hizo para un MCE directo.

Existe también un MCE inverso, en el que el incremento de entropía es positivo cuando se aplica un campo magnético. Este tipo de MCE se da para transiciones de fase de primer orden como son las transiciones estructurales en las que la fase estable a baja temperatura es paramagnética o antiferromagnética (baja imanación) y la fase estable a alta temperatura es ferromagnética (alta imanación). Mientras que el cambio en la entropía en transiciones de segundo orden varía de forma suave en los alrededores de la temperatura de transición, en las transiciones de primer orden, varía de forma brusca. Además, el valor absoluto de  $\Delta S$  es mucho mayor en transiciones de primer orden por lo que se buscan materiales con este tipo de transición. Aun presentando problemas como son la histéresis térmica y magnética, estos materiales son los que se suelen estudiar para dispositivos de refrigeración magnética [8]. El efecto de este MCE inverso será el contrario al descrito para el MCE directo.

Cabe destacar que en este trabajo en concreto se estudiará el MCE a partir de si-

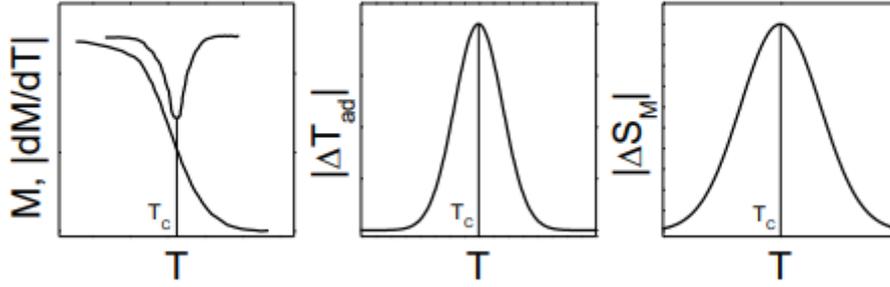


Figura 4.1: De izquierda a derecha, dependencia de  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}$  y de  $M$  con la temperatura, el valor absoluto del cambio de temperatura de la red en un material que experimenta MCE en un proceso adiabático y el cambio de entropía magnética de un material que experimenta MCE en un proceso isoterma (tomada de la página 6 de Caballero-Flores, 2011).

mulaciones de la imanación en función del campo magnético en régimen isoterma, de manera que el cambio de entropía se obtendrá sumando las diferentes variaciones infinitesimales de la entropía para las diferentes variaciones infinitesimales de campo magnético o, lo que es lo mismo, integrando la ecuación (4.4) desde el campo magnético inicial hasta el final teniendo en cuenta que  $dT$  es cero de manera que el cambio de entropía es

$$\Delta S_{\text{mag}} = \int_{H_i}^{H_f} \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \quad (4.5)$$

Por tanto, es necesario caracterizar las transiciones de fase que se pueden dar en un material ferromagnético para poder calcular el efecto magnetocalórico. En este trabajo ya se ha caracterizado la transición de fase de segundo orden en la sección 3.2 mediante el modelo de Weiss mientras que las transiciones de fase de primer orden se caracterizarán en los próximos capítulos.

## 5

# Transformaciones de fase en estado sólido.

Las transformaciones de fase en estado sólido o transformaciones estructurales son procesos en los que se produce una reorganización de los átomos, lo que se traduce en un cambio en la estructura cristalina del sólido. Estos se dan en el entorno de la temperatura a la que se cumple la condición

$$\Delta G = 0, \quad (5.1)$$

donde  $\Delta G$  es la diferencia de energía libre de Gibbs entre las dos fases. La ecuación (5.1) describe la frontera de estabilidad de ambas fases, siendo la fase más estable a una determinada temperatura la que tenga menor energía libre de Gibbs. Así, en un sistema como el mencionado en capítulos anteriores en el que existe un campo magnético aplicado y no hay variación de la presión se tiene que, de forma diferencial,

$$dG = -SdT - \mu_0 M dH. \quad (5.2)$$

Mediante la ecuación (5.2) se puede concluir que la transición de fase no solo se puede obtener mediante un cambio en la temperatura sino que también es posible obtenerla mediante un cambio del campo magnético aplicado. Por tanto en un proceso isotermo se podrá definir un valor del campo magnético necesario para que se dé el cambio de fase y lo mismo se podrá definir para la temperatura en un proceso a campo magnético constante. Además, se puede ver que cuanto mayor sea la imanación, menor será la energía libre de Gibbs por lo que en presencia de un campo se estabilizará la fase con mayor imanación.

Por otra parte, estas transformaciones se pueden clasificar dependiendo de si existe o no difusión de los átomos de la red y de cómo se produce la transformación. En estos términos, las transformaciones que se presentan en este trabajo son transformaciones martensíticas. Este tipo de transformaciones se caracteriza por su carácter adifusional, es decir, no existe difusión de los átomos. Esta adifusionalidad implica que los átomos

de la nueva fase (fase martensítica) deben poseer la energía suficiente como para superar la barrera de potencial que existe en la interfase (debido a un aumento de la energía libre de Gibbs) y así permitir el crecimiento de dicha fase [9]. Además, al producirse la transformación martensítica es posible que el volumen del sólido cambie (como se puede ver en la figura 4 de [10]) de manera que la red cristalina se distorsiona y produce tensiones internas que se deben tener en cuenta en el tratamiento posterior del sólido y que, si bien no son tratadas por simplicidad en este documento, es importante destacarlas.

Por tanto, la adición de energía a los átomos es necesaria para superar esa barrera de potencial mencionada anteriormente. Esta energía es proporcionada por el campo magnético del sistema a estudiar como se ve en la ecuación diferencial de la energía libre (5.2) de manera que la transformación martensítica será dependiente de la imanación de la muestra o por la temperatura. Además, esta dependencia no es lineal sino que existe un ciclo de histéresis (ya sea térmica si es la temperatura la que inicia la transformación o magnética si es el campo magnético el que la provoca) de la transformación martensítica como se puede ver en la figura 5.1 [11].

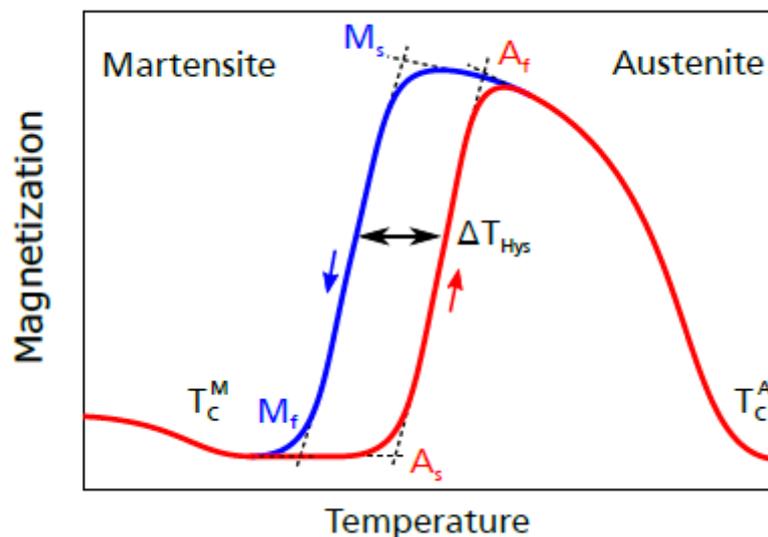


Figura 5.1: Esquema del ciclo de histéresis de la transformación martensítica dependiente de la imanación. La temperatura de inicio de la formación de fase martensita se encuentra como  $M_s$  y la temperatura a la que todo el sólido se encuentra en fase martensita como  $M_f$ . Los mismos conceptos para la fase austenita se encuentran como  $A_s$  y  $A_f$  respectivamente. Imagen tomada de la página 22 de *Gottschall, 2016*).

## 6

# Cinética de transformaciones en estado sólido.

La forma concreta del ciclo que se presenta en la figura 5.1 dependerá de cómo se transforme la fase austenita en fase martensita (o viceversa). Para ello es necesario hacer uso de los modelos cinéticos de transformaciones en estado sólido. En concreto se hará uso de la teoría JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov), inicialmente desarrollada para transformaciones isoterma y polimórficas ([12], [13], [14], [15], [16]).

En un sólido que sufre una transformación en estado sólido, el volumen de la fase transformada tras la nucleación inicial crecerá, en principio, hasta que todo el sólido se haya transformado a la nueva fase. Sin embargo, la nucleación no empieza en un solo punto del sólido sino que existen varios puntos de nucleación a lo largo del sólido (estos centros de nucleación están repartidos aleatoriamente dentro del sólido). Por tanto el crecimiento de una región transformada se verá bloqueada por el crecimiento de otra región transformada que formará con la primera una interfase de separación. La teoría JMAK define entonces el volumen extendido como el volumen de la región transformada si no existiera esta interfase, es decir, si las regiones anteriormente mencionadas crecieran unas a través de las otras. La definición de este volumen también implica suponer que se nuclea fase nueva en una región donde ya se ha transformado el sólido [9]. Por tanto este volumen es siempre mayor que el volumen transformado real y ambas fracciones se relacionan estadísticamente mediante

$$\frac{dX}{dX'} = 1 - X, \quad (6.1)$$

donde  $X$  es la fracción volumétrica de la región transformada y  $X'$  es la fracción volumétrica extendida. La ecuación (6.1) implica que la relación que existe entre los diferenciales de estos volúmenes es la región del sólido que aún no se ha transformado. Se puede comprobar la veracidad de (6.1) si se estudian los casos extremos. Si la fracción de volumen transformado es muy pequeña ( $X \ll 1$ ), las regiones de fase transformada que se solapan son estadísticamente improbables de manera que la fracción de vo-

lumen extendido es igual a la fracción de volumen real, lo cual se cumple si se toma el límite de  $X$  pequeño en (6.1). Por otra parte, si la fracción de volumen transformado es muy grande ( $X$  tendiendo a 1), todo el sólido se habrá transformado por lo que no existiría correlación con la fracción de volumen extendido y, por tanto, no habrá dependencia entre estas fracciones, lo cual conlleva a tomar el límite en (6.1). La relación que existe entre los diferenciales de las fracciones volumétricas entre estos límites se toma como  $1 - X$  debido a que es la función más simple que cumple las condiciones en los casos extremos señalados [9]. Para obtener una expresión completa de la ecuación (6.1) es necesario encontrar una expresión del volumen extendido transformado. Esta expresión tendrá una contribución dada por la tasa de nucleación (número de núcleos formados por unidad de volumen y de tiempo) y otra contribución dada por el volumen de los cristales inicialmente presentes en el sólido dando lugar a

$$X'(t, T) = \int_0^t I(\tau)V(\tau, t)d\tau + \int_0^\infty N_0(r_0)V(r_0, t)dr_0. \quad (6.2)$$

Donde  $I(\tau)$  es la tasa de nucleación en el tiempo  $\tau$ ,  $V(\tau, t)$  es el volumen de los cristales formados en el tiempo  $\tau$  en el tiempo  $t$ ,  $N_0(r_0)dr_0$  la densidad de cristales presentes inicialmente con un radio comprendido entre  $r_0$  y  $dr_0$  y  $V(r_0, t)$  el volumen de esos cristales en el tiempo  $t$ . Si se supone que los cristales son esferas y un crecimiento lineal de estas esferas se llega a la expresión

$$X' = k \cdot t^n. \quad (6.3)$$

En la expresión (6.3)  $k$  es un parámetro dependiente de la temperatura y  $n$  el exponente de Avrami el cual depende del mecanismo que controle el crecimiento (ya sea por difusión o controlada por la interfase de separación) y de la nucleación de los cristales de la nueva fase. La expresión de  $n$

$$n = d \cdot n_c + n_n, \quad (6.4)$$

permite el cálculo teniendo en cuenta lo anteriormente dicho. En ella se tiene en cuenta las dimensiones de crecimiento con el parámetro  $d$ , el mecanismo que controla el crecimiento mediante  $n_c$  y la velocidad con la que se nuclea la nueva fase mediante  $n_n$ . El parámetro  $n_n$  puede tomar diversos valores, siendo nulo cuando no hay nucleación e igual a 1 cuando la velocidad de nucleación es constante. Cuando  $n_n$  se encuentra entre 0 y 1 la tasa de nucleación es decreciente mientras que si el valor es mayor que 1 esta tasa es creciente. En cuanto a  $n_c$ , este parámetro solo toma dos valores: 1 si el mecanismo que controla el crecimiento es la interfase o 1/2 si es la difusión la que lo controla [17].

Resolviendo la ecuación (6.1) con la expresión (6.3) se obtiene el volumen real transformado a un tiempo  $t$  y a una temperatura  $T$

$$X(t, T) = 1 - \exp(-k(t - t_0)^n). \quad (6.5)$$

Donde  $t_0$  es el tiempo de inducción y  $k$  es un parámetro dependiente de la temperatura y del factor de Avrami. La ecuación 6.5 es sólo válida en el caso de procesos isoterms y en los que, como ya se ha dicho, los núcleos de la nueva fase estén distribuidos de forma aleatoria [15]. Sin embargo, estas transformaciones en estado sólido suelen estudiarse en procesos no isoterms debido a la rapidez del experimento y los mejores resultados a la hora de estudiarlas [18]. Para solventar este problema se han propuesto diversas extensiones al régimen no isoterms basadas en la obtención de valores locales de los parámetros cinéticos (como el modelo de Ozawa [19]) o en la obtención de valores medios de estos mismos parámetros (como el de Kissinger [20]). En este trabajo se utilizará un modelo isocinético propuesto por Blázquez *et al.* en [18]. Este modelo es una extensión directa de (6.5) para procesos no isoterms. En este modelo se supone que la muestra se calienta a un ritmo constante  $\beta$ . De esta manera la temperatura que alcanza la muestra será el producto de  $\beta$  por el tiempo que se lleve calentando la muestra. Por tanto (6.5) quedaría como

$$X = 1 - \exp\left(\frac{k'}{\beta^n}(T - T_0)^n\right), \quad (6.6)$$

Donde la dependencia de  $k'$  con la temperatura es de tipo Arrhenius

$$k'(T) = k'_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (6.7)$$

y  $T_0$  es la temperatura de inicio de la transición.

Esta temperatura de inicio es a la que el potencial de Gibbs de la fase original es igual al potencial de Gibbs de la nueva fase. Sin embargo pueden existir granos de la fase nueva antes de esta temperatura. La simplicidad de este modelo y su validez en estos procesos son las razones por las que se ha elegido este modelo frente a los demás modelos. Además, este presenta ventajas a la hora de la obtención de los parámetros cinéticos con respecto a otros modelos de valores locales pero, al no ser esta obtención el objetivo de este trabajo, no se describirán en esta sección.

Finalmente, con las ecuaciones (6.5) y (6.6) se puede calcular la fracción de fase transformada en un instante  $t$  cualquiera, ya sea para un proceso isoterms o un proceso no isoterms pero isocinético. Así, se puede calcular la imanación total de la muestra de la forma

$$M_{\text{total}} = M_1(1 - X) + M_2X, \quad (6.8)$$

en la que  $M_1$  es la imanación a una determinada temperatura y campo aplicado de la fase original y  $M_2$  la de la fase nueva. De esta forma se puede calcular la imanación de la muestra durante toda la transformación de fase y, mediante (4.5), el MCE.

## **Parte III**

# **Resultados y conclusiones**

# 7

## Metodología

El modelo matemático se ha programado mediante el programa MATLAB<sup>®</sup> en el que se han creado varios scripts que permiten obtener gráficas de las magnitudes descritas en la parte II:

- Un script en el que, mediante la obtención de los puntos de corte de las funciones de la variable de la función de Brillouin (3.24) y de la imanación en función de la función de Brillouin (3.27) para diversas temperaturas y campos magnéticos aplicados, permite obtener la matriz de la imanación frente a la temperatura y el campo magnético. El cálculo se realiza para la celda unidad por lo que es necesario saber el número de átomos por celda y el volumen de esta. También es necesario saber la temperatura de Curie de la muestra y el momento angular total ( $J$ ) para poder obtener los valores necesarios para la computación como pueden ser los de la función de Brillouin en (3.26) y el valor  $\lambda$  a partir de (3.30). El diagrama de flujo de este script se refleja en la figura 7.1.
- Un script que, mediante la matriz obtenida anteriormente y teniendo en cuenta las expresiones de la cinética de transformación, permite la obtención de una matriz  $M$  en función de  $H$  y de  $T$  para un compuesto que experimenta una transición de fase en estado sólido. En este script es necesario introducir los valores de los parámetros cinéticos  $n$ ,  $k'/\beta^n$  y  $T_0$ . El diagrama de flujo se puede ver en la figura 7.2. La transformación de fase se iniciará a la temperatura de equilibrio termodinámico ( $T_0$ ) y no a las temperaturas de inicio de formación de fase hijo y fase padre ( $A_S$  y  $M_S$ ), las cuales son extrapolaciones lineales de la curva magnetotérmica experimental y en general no coinciden con  $T_0$ .
- Un último script en el que se implementa la ecuación de la variación de entropía magnética (4.5). Para ello, se utiliza un proceso iterativo que, a partir del primer o del segundo script (de las matrices obtenidas), permite obtener el incremento de entropía magnética con la temperatura. Para poder implementar dicha ecuación

es necesario traducir esa ecuación en una suma no continua de valores utilizando

$$\Delta S_{\text{mag}} \approx \mu_0 \sum_{i=0}^N \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\rho, H} (H_i - H_{i-1}). \quad (7.1)$$

En la que  $H_0$  es el campo magnético inicial y  $H_N$  es el campo magnético aplicado final siendo  $H_N > H_0$ . La diferencia  $H_i - H_{i-1}$  se ha tomado suficientemente pequeña de manera que (7.1) se aproxime a (4.5). La derivada parcial que aparece en (7.1) se implementa mediante un comando propio del programa.

$\Delta S_{\text{mag}}$  es una magnitud que proporciona la entropía magnética por unidad de volumen. Sin embargo, es común encontrar en la bibliografía la entropía por unidad de masa de manera que, para poder comparar, es necesario dividir por la densidad de la muestra. Así, otro parámetro a introducir en este script es la densidad del compuesto ( $\rho$ ). Esta puede ser o bien calculada a partir del número de átomos en la celda unidad y el volumen de la celda unidad junto con los pesos atómicos de los diferentes elementos del compuesto o bien obtenida a partir de la bibliografía. El diagrama de flujo se puede ver en la figura 7.3.

Con estos scripts y con los datos encontrados en la bibliografía, se obtiene el modelo matemático que, en principio, permitiría la predicción del comportamiento magnético de un compuesto ferromagnético en función de la temperatura. Cabe destacar que los diagramas de flujo presentados están en cierta manera particularizados para el programa MATLAB<sup>®</sup> dado que en ellos se habla de matrices y vectores y, en algunos casos, se habla de matrices obtenidas mediante comandos específicos de MATLAB<sup>®</sup> (como el caso de la figura 7.3). Un detalle a tener en cuenta es que los parámetros T y H son vectores cuyos elementos son las diferentes temperaturas y campos magnéticos a los que se calculan las diferentes magnitudes. En este trabajo se han definido como vectores equiespaciados.

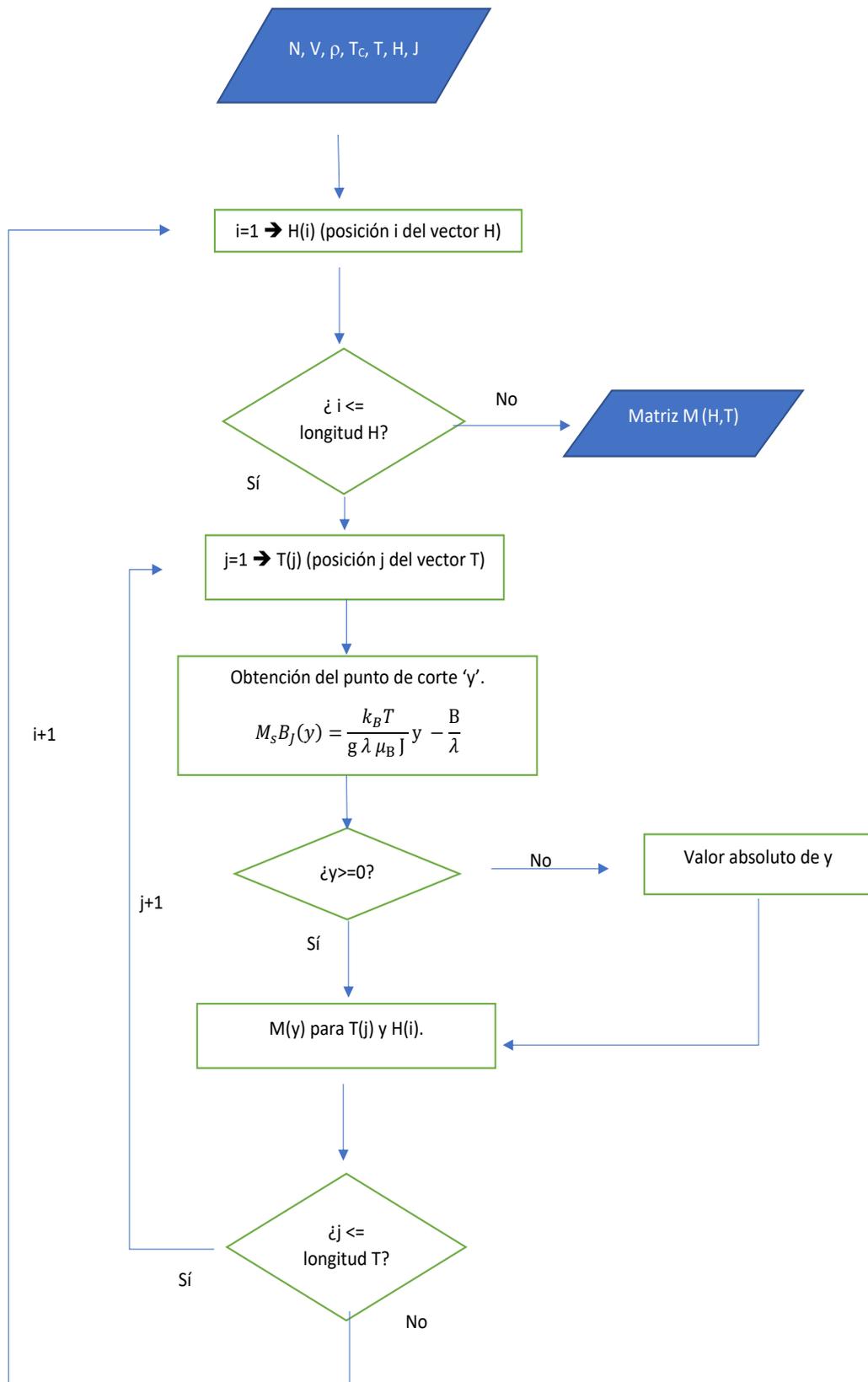


Figura 7.1: Diagrama de flujo del programa para obtener la imanación de un compuesto en función del campo magnético y de la temperatura.

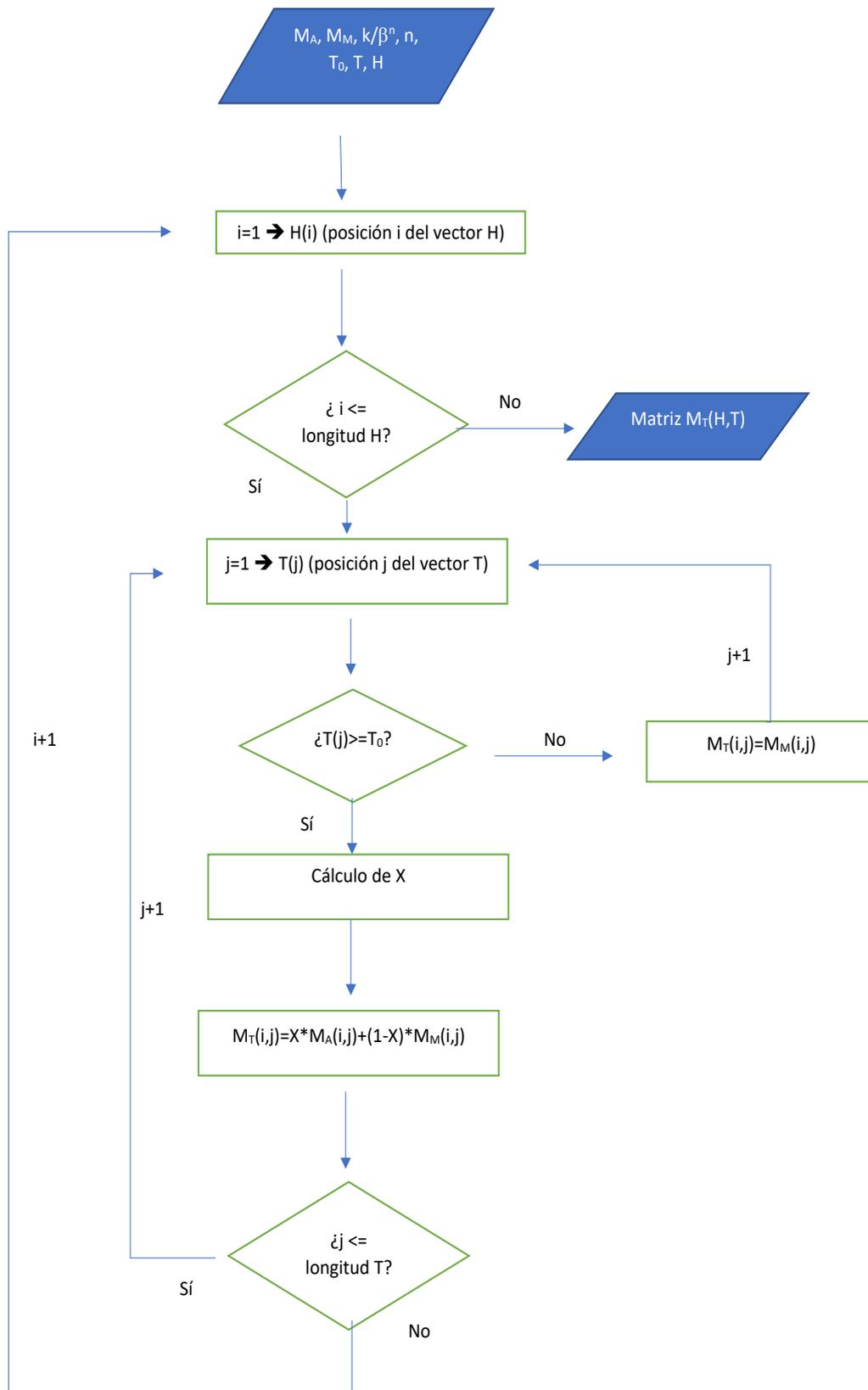


Figura 7.2: Diagrama de flujo del programa para obtener la imanación de un compuesto con una transformación de fase de primer orden en función del campo magnético y de la temperatura.  $M_A$  hace referencia a la imanación de la fase nueva y  $M_M$  a la imanación de la fase padre.

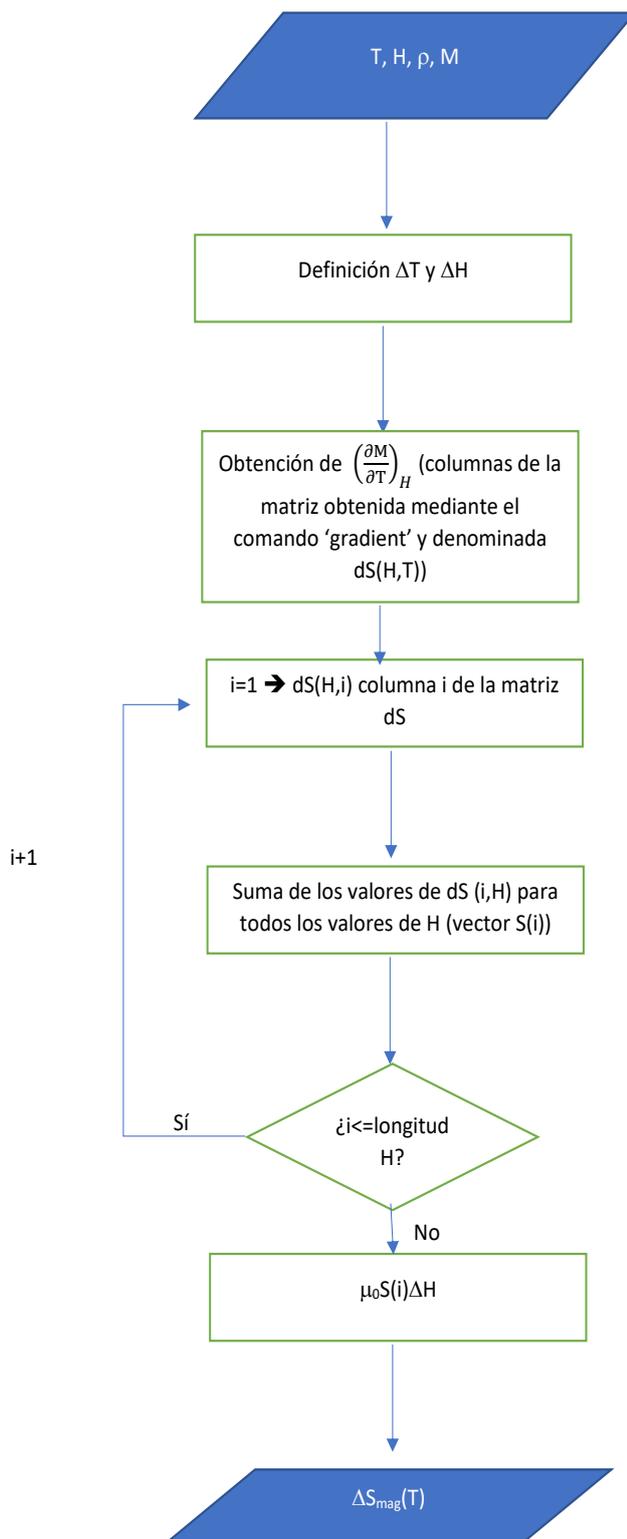


Figura 7.3: Diagrama de flujo del programa para obtener el cambio de entropía magnética de un compuesto en función de la temperatura.

# 8

## Resultados

### 8.1. Metal puro: Gadolinio

En esta sección se presentan los resultados de los diferentes scripts . Para empezar, se presenta en la figura 8.1 la representación de la imanación frente a la temperatura a campo aplicado nulo para una muestra de Gadolinio (Gd). El Gadolinio presenta una estructura hexagonal compacta por lo que existen dos átomos por celda unidad y los parámetros de red a 298 K [21] son

$$a = 3,63\text{\AA}$$

$$c = 5,78\text{\AA}.$$

En este modelo se desprecia la contracción y expansión de la muestra debido a las diferencias térmicas durante el calentamiento o enfriamiento de la muestra por lo que siempre se utilizarán los mismos parámetros de red y la misma densidad. Así, el volumen de la celda unidad con estos parámetros es

$$V_c = 66,0\text{\AA}^3 = 6,60 \cdot 10^{-29}\text{m}^3.$$

El cual coincide con el que se puede calcular mediante la densidad a 300 K, (Tabla 4 en [22]) y el peso atómico del Gd [23]. En cuanto al momento angular total  $J$ , este es 7/2 contribución completa del espín total de los siete electrones desapareados que presenta el  $\text{Gd}^{+3}$  dado que  $L$  es cero debido a que posee la mitad de los electrones necesarios para completar la capa  $f$  (por lo que es el valor más pequeño de  $L$  al tener todos los espines paralelos por la primera ley de Hund). Otro de los parámetros a introducir en el modelo es la temperatura de Curie,  $T_C$ , que para el Gadolinio toma el valor de 298 K [3].

Con la introducción de los parámetros descritos previamente se obtiene la figura 8.1. Como se puede ver esta figura es semejante a la figura 3.1 por lo que, cualitativamente el modelo numérico cumple con el modelo de Weiss, cayendo la imanación a

cero a medida que se acerca a la temperatura de Curie, produciéndose la transición de ferromagnético a paramagnético.

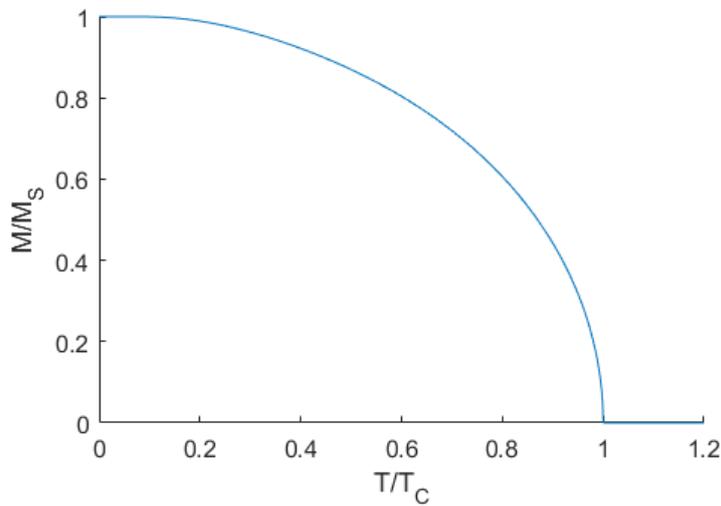


Figura 8.1: imitación frente a temperatura normalizadas a la imitación de saturación y a la temperatura de Curie para Gd utilizando el modelo numérico

Sin embargo, la figura 8.1 no permite valorar si el modelo matemático es correcto ya que está normalizada a la imitación de saturación que está calculada por el mismo programa. Cabe recordar que la imitación de saturación denominada en este trabajo se refiere a la imitación de un material en la zona de saturación técnica en el cero absoluto, es decir, a un material en el que solo existe un dominio magnético y en el que es aplicable el modelo de Weiss. Por tanto, es necesario comparar algún valor experimental con el valor que se obtiene de la figura 8.1 y, en este caso, será dicha imitación de saturación.

El valor de la imitación de saturación que se obtiene del modelo es

$$M_s(\text{teor.}) \simeq 1,97 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-1} \quad (8.1)$$

mientras que el valor experimental encontrado en la bibliografía [24] es<sup>1</sup>

$$M_s(\text{exp.}) = 2,01 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-1}. \quad (8.2)$$

Se puede realizar una pequeña cuenta para saber la desviación que existe entre la simulación y los valores reales

$$\epsilon = \frac{|M_s(\text{exp.}) - M_s(\text{teor.})|}{M_s(\text{exp.})} \cdot 100 = 1,9\%. \quad (8.3)$$

La elección de comparar sólo la imitación de saturación se ha realizado por dos mo-

<sup>1</sup>Los resultados de estas medidas están presentadas en unidades del sistema c.g.s. por lo que es necesaria una conversión de los datos al S.I.

tivos: El primero es que este valor no varía de forma significativa al aplicar un campo magnético (si no se tiene en cuenta el factor desimanador, como es el caso) por lo que no hará falta realizar esta cuenta para la figura 8.2. El segundo motivo es que la imanación del Gd y, en general, de la mayoría de materiales ferromagnéticos decae con la temperatura siguiendo una ley de comportamiento  $T^{3/2}$  debido al mecanismo de ondas de espín [24] por lo que, en principio, la desviación no debería variar de forma significativa a temperaturas diferentes del cero absoluto. Sin embargo, sí se pueden esperar desviaciones mayores alrededor de  $T_C$  debido a que Weiss propuso su hipótesis del campo molecular en 1907, años antes de que se propusieran las teorías de escala de Widom ([25]) y Kadanoff y su generalización por Wilson ([26], [27]), las cuales relacionan los exponentes críticos de un material ferromagnético y describen el comportamiento de este cerca de la temperatura de Curie. Por tanto, la hipótesis de Weiss no tiene en cuenta estas teorías y se desvía del comportamiento real en los alrededores de la temperatura de Curie. Por supuesto mediante la comparación de un solo punto no permite la afirmación de que el modelo sea apto para la predicción del comportamiento magnético de un material ferromagnético con la temperatura.

Si se aplica un campo magnético, la respuesta será diferente a la predicha por la figura 8.1. La figura 8.2 es la respuesta simulada mediante el modelo para campos diferentes de cero, la cual se compara con dos curvas experimentales [28]. En ella se puede ver como la transición se suaviza y la imanación no cae a cero al sobrepasar la temperatura de Curie. También se puede observar como, a mayor campo aplicado más suave es la transición por lo que el modelo numérico sí representa de forma cualitativa la fenomenología de un ferromagnético en presencia de un campo aplicado a diferentes temperaturas.

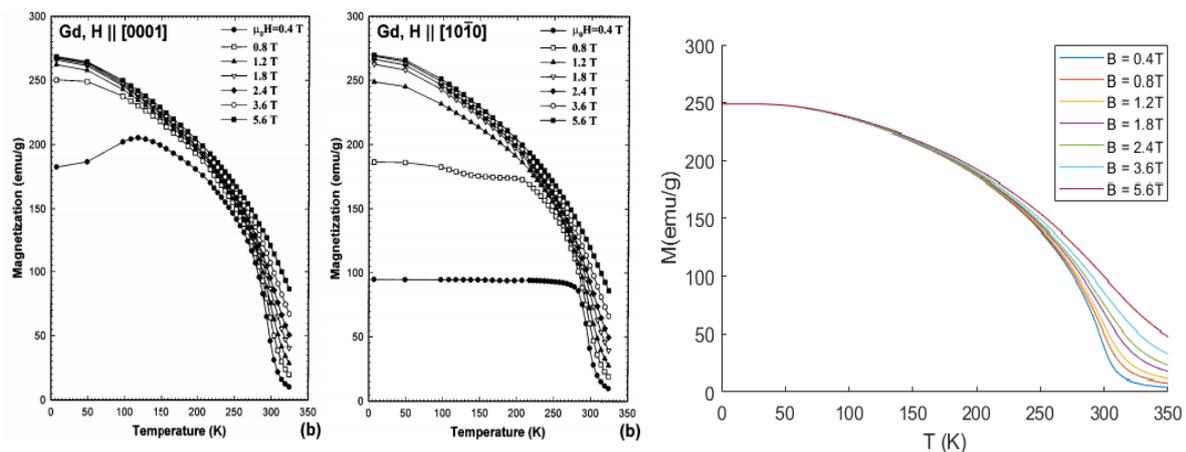


Figura 8.2: De izquierda a derecha, imanación frente a temperatura de dos curvas tomadas de *Dan'Kov, 1997* y de una curva obtenida utilizando el modelo numérico para diferentes campos magnéticos aplicados.

En la figura 8.2 se ponen de manifiesto dos fenómenos que no se tienen en cuenta en la simulación, la anisotropía magnética y el factor desimanador. La anisotropía

magnética no se tiene en cuenta debido a que al usar el modelo de Weiss se supone un sólido ideal sin anisotropía. El factor desimanador es el que produce ese descenso de la imanación de saturación a campos bajos por lo que se compararán las curvas a campos altos donde este factor no tiene relevancia.

Si se comparan las curvas experimentales con la simulada, se puede ver como la imanación de saturación está subestimada, con una desviación del 7,6 % para el campo de 5,6 T. Esta desviación concuerda con la que se obtiene para el factor  $gJ$  entre el obtenido para esas curvas y el esperado teóricamente (8,2 %) [28]. En la tabla 8.1 se muestra las comparaciones de los valores de las curvas a 5.6 T en la dirección  $[10\bar{1}0]$  y la curva simulada. En ella se ve, como ya se predijo previamente, que la desviación

T(K)	M (teor.) (emu/g)	M (exp.) (emu/g)	$\epsilon$ (%)
200	192,2	211,8	9,3
250	153,5	170,6	10
300	99,12	111,8	11

Cuadro 8.1: Comparación de valores de la curva  $M(T)$  del Gd para un campo aplicado de 5.6 T experimentales (de *Dan'Kov, 1997*) y teóricos junto con la desviación porcentual con respecto a los primeros.

aumenta conforme la temperatura es más cercana a la temperatura de Curie, incluso una vez sobrepasada esta. Con los datos numéricos obtenidos en la simulación para diferentes campos magnéticos, se obtiene el cambio de entropía magnética.

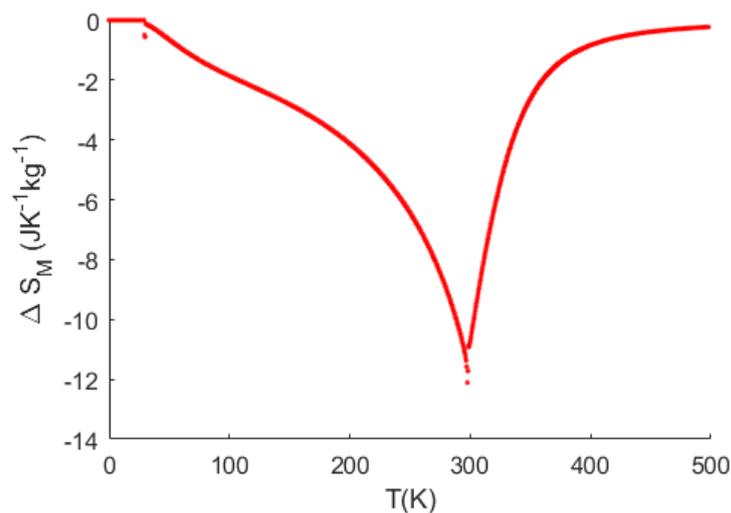


Figura 8.3: Cambio de entropía magnética frente a la temperatura para una muestra de Gd a un campo aplicado de 6 T.

En la gráfica 8.3 se puede observar el cambio de entropía que se da en los alrededores de la temperatura de Curie para un campo aplicado igual a 6 T. Este cambio de entropía magnética es negativa y, por lo tanto, se trata de un efecto magnetocalórico

directo. Esto está en consonancia con el tipo de transición que se da ya que la transición de ferromagnético a paramagnético es una transición de fase de segundo orden. Es posible observar además como el cambio de entropía magnética va disminuyendo paulatinamente sin ser este un cambio brusco.

Al igual que antes, se pueden comparar los datos obtenidos con el modelo numérico con la bibliografía. En este caso, en la bibliografía existen gráficas donde se representan las mismas magnitudes. Así en 8.4 se puede ver la comparación entre una gráfica experimental [29] y la figura 8.3 en valor absoluto y con distintas unidades. Para poder realizar la comparación, ha sido necesario modificar la temperatura de Curie a 294 K, en consonancia con el valor de  $T_C$  en [29]. Lo primero que se observa es la diferencia

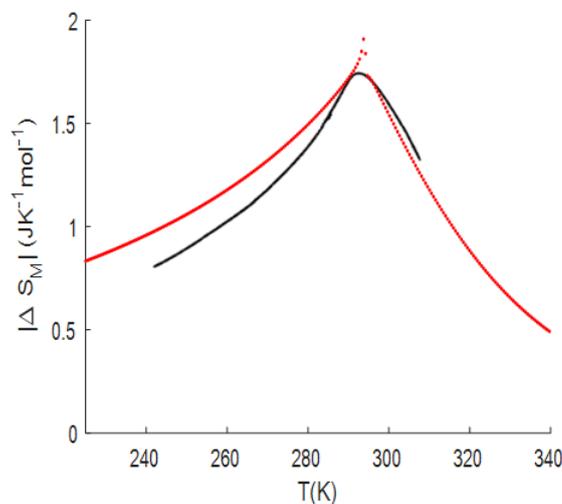


Figura 8.4: Comparación de una curva experimental (curva negra) tomada de *Tishin, 1990* y de la curva teórica realizada mediante la simulación del efecto magnetocalórico (curva roja punteada) para un campo magnético de 6T.

entre las gráficas en la proximidad de la temperatura de Curie. Mientras que en la curva experimental el máximo es una curva suave, en la gráfica del modelo se tiene una serie de puntos que produce una discontinuidad. Esta diferencia se debe a la forma en la que se ha calculado  $\Delta S_{\text{mag}}$  ya que al calcular derivadas parciales en valores cercanos a la temperatura de transición, y por tanto de cambio de la imanación, el cómputo de estos valores puede provocar estas discontinuidades en el comportamiento. En la realidad no se dan estas discontinuidades y, si se observa la curva experimental (curva negra) de la figura 8.4, la transición se produce de forma continua. Esta transición más suave puede deberse a impurezas en la muestra o defectos que esta pueda tener, los cuales no se simulan, obteniéndose así esta diferencia entre las dos curvas.

También se puede observar cómo el máximo de  $\Delta S_{\text{mag}}$  calculado puede ser parecido al máximo experimental. Mediante métodos gráficos se puede aproximar el valor del

máximo experimental a

$$\left| \Delta S_{\text{mag}}^{\text{max}} \right| (\text{exp}) = 1,73 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}. \quad (8.4)$$

En cuanto al máximo de entropía obtenido en el modelo se tiene que

$$\left| \Delta S_{\text{mag}}^{\text{max}} \right| (\text{teor}) = 1,79 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}. \quad (8.5)$$

Cuyo valor es muy parecido al experimental dando una desviación ( $\epsilon$ ) menor al 3,5%. La desviación con respecto al valor real es mayor que el obtenido en (8.3) para la imanación a campo cero como cabe esperar ya que los valores de  $\Delta S_{\text{mag}}$  son cálculos indirectos utilizando los valores de la imanación. Estas simulaciones se han realizado para campos magnéticos altos (6 T) por lo que la suposición de un cristal con un solo dominio se asemeja más a la situación real que si se estuviera a campos bajos o a campos nulos por lo que se espera una desviación mayor cuanto menor sea el campo magnético aplicado.

Por último, se observa que en esta simulación los valores de  $\Delta S_{\text{mag}}$  se encuentran sobrestimados para temperaturas menores a  $T_C$  y subestimados para valores de temperatura menores a  $T_C$ . En concreto, es el comportamiento a temperaturas menores a  $T_C$  el que difiere de la realidad, siendo el aumento de la variación de entropía magnética más acentuado en la realidad.

## 8.2. Aleación metálica: Aleación Heusler

El programa modela la realidad con una desviación que es asumible en el caso de la curva de la imanación frente a la temperatura y en el caso de la variación de la entropía para el caso de un compuesto puro. En esta sección se comprueba si el programa reproduce la realidad igual de bien para una aleación en la que se produce una transformación de primer orden.

En este caso, la aleación que se usa para comprobar el modelo es una aleación Heusler. Estas aleaciones de fórmula química  $X_2YZ$  presentan una fase martensita a temperaturas bajas y una fase austenita a temperaturas altas. En cuanto a su estructura cristalina, la fase martensita presenta una estructura tetragonal y la fase austenita presenta una estructura cúbica  $L_{21}$  [30] (esta estructura se presenta en la figura 8.5 [31]).

En cuanto a la respuesta ante un campo magnético, la fase martensita es una fase ferromagnética con una temperatura de Curie menor que la fase austenita (para el caso que se estudia en este trabajo), que también es ferromagnética por lo que ambas fases se pueden describir mediante el modelo numérico. Así, en la figura 8.6 se puede ver el esquema generado por el modelo del comportamiento de la imanación con la temperatura a campo cero de un compuesto que sufre una transformación martensítica en calentamiento (la martensita se transforma a austenita). En ella también se puede ob-

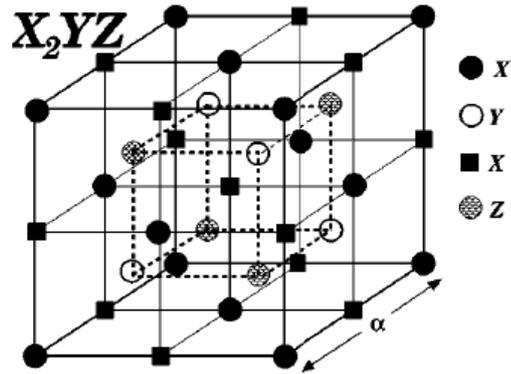


Figura 8.5: Estructura L<sub>21</sub> presente en la fase austenita de una aleación Heusler X<sub>2</sub>YZ. Tomada de Galanakis, 2002

servar la imanación en función de la temperatura de las dos fases por separado (líneas continuas). Las temperaturas de Curie de cada fase vienen indicadas como  $T_C^A$  para la fase austenita y  $T_C^M$  para la fase martensita.

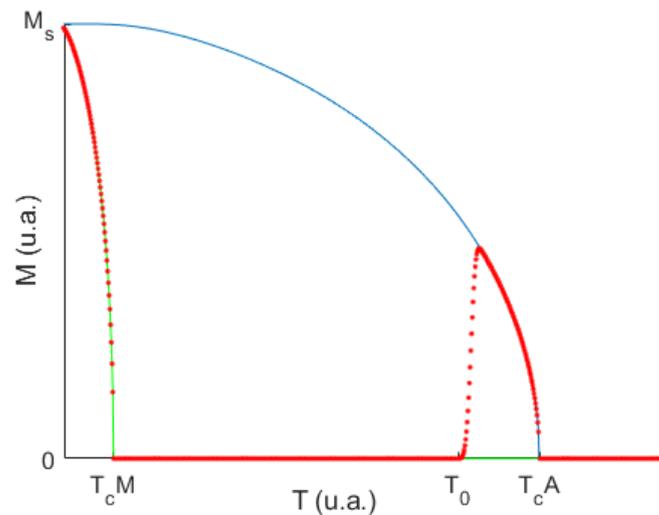


Figura 8.6: Esquema de la imanación frente a la temperatura de un compuesto con transformación de fase a  $T_0$  (puntos rojos) y de las dos fases ferromagnéticas por separado (fase a baja temperatura en verde y fase a alta temperatura en azul) a campo aplicado nulo. Las temperaturas de Curie se han denominado  $T_C^A$  para la austenita y  $T_C^M$  para la martensita

En la figura 8.6 también se puede observar la región en la que se da la transformación de fase (curva creciente a partir de  $T_0$ ). Esta parte de la curva de imanación depende de los parámetros cinéticos de la ecuación (6.6) los cuales se obtendrán de la bibliografía y serán objeto de estudio más adelante. Cabe destacar que la imanación de saturación no tiene por qué ser la misma para las dos fases (de hecho no suele ser la misma) sin embargo este esquema se ha modelado así por simplicidad.

A continuación se pasará a simular la respuesta de la aleación Heusler

$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ . La estequiometría de este compuesto es ligeramente diferente a la explicada debido a que se sustituye Co por Ni (posiciones X de la figura 8.5). Así, este compuesto es una variación del compuesto  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  con la misma estructura y con exceso de Mn (posiciones atómicas Y) y defecto de In (posiciones Z). Los datos necesarios de esta aleación para poder simular el comportamiento magnético se recogen en la tabla 8.2.

	Martensita	Austenita
$n_{\text{celda}}$	-	16
$V_{\text{celda}} (\text{m}^3)$	-	$2,15 \cdot 10^{-28}$
$\rho (\text{kgm}^{-3})$	$7,97 \cdot 10^3$	
$\mu_{\text{sat}} (\mu_{\text{B}})$	4,02	
$n_{\text{mag}}$	-	6,72
$J_{\text{ef}}$	2,01	
$T_{\text{C}} (\text{K})$	50	400
$T_0 (\text{K})$	329	
$k' / \beta^2 (\text{K}^{-2})$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	

Cuadro 8.2: Datos de la aleación  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$

Si uno observa la tabla 8.2 puede ver que existen valores para la fase martensita que no se han presentado. Estos valores se corresponden con el número de átomos en la celda unidad, el volumen de la celda unidad y el número de átomos en la celda unidad que contribuyen al carácter ferromagnético de la muestra. Si bien es verdad que el número de átomos en la celda unidad,  $n_{\text{celda}}$ , cambia dependiendo de la fase en la que se encuentre la aleación así como también lo hace el volumen de la celda,  $V_{\text{celda}}$  (no así el ratio entre estos si la densidad se asume constante) por simplicidad se han escogido los mismos parámetros<sup>2</sup> para la simulación. Es necesario recordar que el efecto que se quiere observar con el modelo numérico es la transformación de fase a partir de la imanación frente a la temperatura y el efecto magnetocalórico asociado a esta. Así, para la temperatura a la que se da la transición de fase (mucho mayor que la temperatura de Curie de la martensita), la fase martensita se comporta como un paramagnético por lo que los parámetros tienen poca relevancia (menor cuanto menor sea el campo aplicado).

Por otra parte, el momento magnético en saturación (o momento magnético a 0K)  $\mu_{\text{sat}}$  se ha definido como el momento promedio derivado del prefactor que acompaña a la función de Brillouin en la expresión de la imanación (3.27)

$$\mu_{\text{sat}} = gJ\mu_{\text{B}}. \quad (8.6)$$

Este parámetro se suele encontrar en la bibliografía en unidades de magnetón de Bohr

<sup>2</sup>volumen y densidad calculados a partir de los parámetros reticulares de [32] y pesos atómicos de [23]

( $\mu_B$ ). El valor de la tabla 8.2 se ha obtenido de [33]. Este valor es el momento efectivo por átomo magnético promedio de la aleación completa en la que se ha tenido en cuenta la contribución de todos los átomos magnéticos del compuesto. La contribución al ferromagnetismo del compuesto se debe principalmente al Mn y al Co siendo la contribución del Mn mayor que la del Co. Los momentos magnéticos del Ni y del In son inducidos [33]. Teniendo en cuenta que el Mn aporta 7 electrones de valencia, utilizando las reglas de Hund de ocupación de orbitales electrónicos se obtiene un número cuántico de espín  $S$  de  $\frac{3}{2}$ . Como en átomos con capas electrónicas de niveles  $d$  o más externas el momento angular orbital total de los electrones se encuentra 'congelado',  $L=0$  por lo que  $J$  es igual al número cuántico de espín. De esta manera se obtiene un factor de Landé igual a 2 por (3.11). Con estos datos y según (8.6), se tendría un momento magnético de saturación igual a  $3\mu_B$ , próximo al valor de la bibliografía. Por tanto queda patente que la mayor contribución al carácter ferromagnético proviene de los átomos de Mn. Así, se puede considerar despreciable la contribución magnética de los átomos de In y Ni y tomar la contribución conjunta de los átomos de Mn y Co con el valor del momento magnético a 0K encontrado en [33].

Por tanto, si se considera el Co, es necesario el cálculo de un momento angular total efectivo que considere la contribución tanto del Mn como del Co. Como el efecto de congelación del momento angular orbital sigue patente independientemente de las consideraciones que se tengan en cuenta,  $g$  seguirá valiendo 2 y, nuevamente, utilizando (8.6) con el momento a 0K de [33] se obtiene el valor de  $J_{ef}$  que aparece en la tabla 8.2. Como se puede observar este varía con respecto al valor  $J$  considerando solo el Mn. Como solo se están considerando los átomos magnéticos, la densidad de átomos que aparece en (3.27) debe ser calculada. Teniendo en cuenta el número de átomos en la celda unidad ( $n_{celda}$ ) y la estequiometría del compuesto (que se puede ver como la contribución de cada elemento a un átomo promedio del compuesto si estuviese formado por átomos iguales) se obtiene  $n_{mag}$  (cuyo valor es solo válido para la fase austenita).

En cuanto a las temperaturas de Curie de cada fase, estas se han tomado de [33] para ambas fases. Para los parámetros correspondientes a la transición de fase, los valores se han obtenido por métodos gráficos de [33] (figura 4.5) para  $T_0^3$  y para  $k'/\beta^n$ . Este valor se ha obtenido teniendo en cuenta que la contribución a la imanación de la fase estable a bajas temperaturas es despreciable frente a la contribución de la fase estable a altas temperaturas de manera que se pueda calcular el valor de  $M$  para  $X=0,5$  y la temperatura a la que se da este valor. Para este cálculo es necesario realizar otra aproximación: El valor de  $M$  para la fase austenita se mantiene constante durante el rango de temperaturas en el que se da la transformación martensítica (ya sea en calentamiento o en enfriamiento) e igual al valor máximo de la imanación en la figura 4.5 de [33]. De esta manera, el factor  $k'/\beta^n$  se obtiene mediante la expresión de la fracción

---

<sup>3</sup>Este valor se considera como la temperatura a la mitad de ancho de la histéresis que presenta la curva  $M(T)$ .

volumétrica (6.6). En la tabla 8.2,  $k'/\beta^n$  está calculada para la aleación en cuestión y para poder ser comparada con la figura 4.5 de [33] donde se ha tomado el coeficiente de Avrami ( $n$ ) igual a 2 (transformación adifusional y nucleación constante con crecimiento en columnas (1D)). Este crecimiento está en sintonía con las micrografías en la página 19 de [33] y con otras aleaciones Heusler basadas en Ni y Mn ([34]).

Así con todos los datos descritos se obtiene la curva termomagnética (tanto en calentamiento como en enfriamiento) para la aleación  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$  en un campo de 2T que se ve en la figura 8.7. En ella se puede observar lo dicho anteriormente en cuanto a la fenomenología de la transición de fase. Partiendo de bajas temperaturas, primero se puede observar la caída de la imanación con la temperatura típica del modelo de Weiss para la fase martensita así como el comportamiento paramagnético que presenta tras superar la temperatura de Curie, confirmando la razón por los que los parámetros de la martensita no eran de interés.

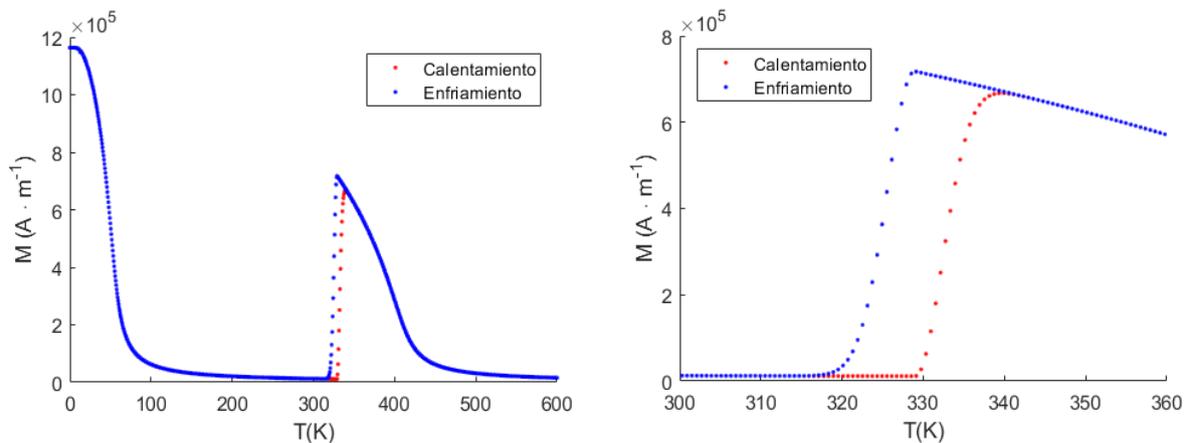


Figura 8.7: Curva de imanación frente a temperatura para la aleación Heusler  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$  para un campo aplicado de 2T. La imagen de la derecha es la ampliación de la transformación de fase

También se puede observar la histéresis térmica que se produce que es de gran importancia en el efecto magnetocalórico como se verá a continuación. Si se observa la imagen derecha de la figura 8.7, se puede ver que la transformación en calentamiento se lleva a cabo en un rango de temperaturas pequeño (unos 8 K) y cómo, una vez que toda la martensita se ha transformado en austenita, la imanación de esta fase vuelve a seguir el modelo de Weiss (imagen izquierda). Que la transformación se complete en un rango tan pequeño de temperaturas implica que, en principio, se cometa menos error en el cálculo de  $k'/\beta^2$  usando las aproximaciones anteriormente comentadas. En cuanto al ciclo de histéresis que se forma y que ya se comentó en el capítulo 4, este tiene un ancho de 7 K en el punto en el que  $X=0,5$ .

Una vez que se ha comprobado que el modelo reproduce fielmente la fenomenología que se da en este compuesto, es necesario una comparación con datos experimentales para poner de manifiesto si el modelo cumple o no con la realidad en cuanto a

valores de imanación se refiere. En la figura 8.8 se puede observar la comparación entre los datos de la figura 8.7 en unidades de  $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$  y los datos experimentales de la misma aleación encontrados en la bibliografía [33]<sup>4</sup>.

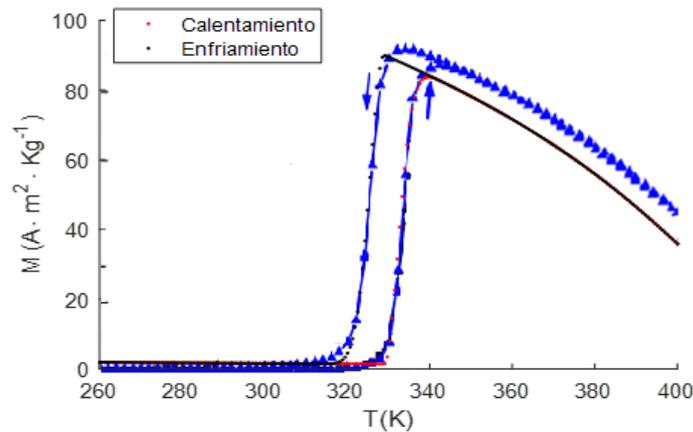


Figura 8.8: Comparación de las curvas de imanación frente a temperatura para la aleación Heusler  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$  para un campo aplicado de 2T. Sacada de la bibliografía tomada de la figura 4.5 en *Gottschall, 2016* (curva azul) y obtenida mediante simulación (curva negra y roja punteada)

Lo primero que se observa es que el ancho de histéresis térmica de la curva simulada es igual al ancho de la histéresis térmica de la curva experimental. Esto confirma definitivamente que las aproximaciones realizadas para calcular el factor  $k' / \beta^2$  se pueden utilizar en los casos en los que la transformación sea lo suficientemente rápida. Sin embargo, la curva simulada se desvía de la experimental al inicio y al final de la transformación, indicando que la cinética no es exactamente la impuesta sino que esta es ligeramente más rápida y abrupta. Este hecho puede deberse a la elección del exponente de Avrami ( $n$ ) utilizado. Si bien el valor concuerda con las micrografías vistas en la bibliografía, puede que el  $n$  efectivo sea menor debido a defectos en el sólido que obstaculicen el crecimiento de los granos. Este tipo de obstaculización no se contempla en la teoría JMAK en la que solo se contempla la obstaculización geométrica.

Otro hecho importante que se nota a simple vista es que la imanación en la fase austenítica está subestimada. Para comprobarlo numéricamente se han tomado varios valores a diferentes temperaturas y, al igual que se realizó para el caso del metal puro, se calculará la desviación con respecto al dato teórico. Los puntos que se toman serán el punto a 340 K, el de 360 K, el de 380 K. Cabe destacar que no tiene sentido comparar los puntos de máxima imanación tanto en calentamiento como en enfriamiento ya que corresponden a temperaturas diferentes. La comparación con el valor experimental y la desviación se presentan en la tabla 8.3.

Como se puede ver en la tabla 8.3 las desviaciones alcanzan valores cada vez más

<sup>4</sup>La imagen ha sido modificada para la correcta visualización de la curva. Para ello se han eliminado las otras curvas que aparecían en la figura

T(K)	M (teor.) ( $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ )	M (exp.) ( $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)
340	84,15	87,21	3,5
360	71,77	79,01	9,2
380	55,76	64,20	13

Cuadro 8.3: Comparación de valores experimentales (tomados de la figura 4.5 en *Gottschall, 2016*) y teóricos junto con la desviación porcentual con respecto a los primeros.

altos, siendo mayor al 10% en el caso de la temperatura presentada más cercana a la temperatura de Curie de la austenita. Esto indica que el modelo, aunque representa la realidad de forma cualitativa, no representa el comportamiento magnetoestructural (o magnetotérmico) numéricamente de forma exacta. Sin embargo, estos errores que no superan el 25% en el caso de los puntos más cercanos al punto correspondiente a la  $T_C$  de la austenita pueden ser asumidos.

Aunque se tendería a pensar que el problema está en el código de programación con el que se genera las curvas, la realidad es que este modelo reproduce correctamente el comportamiento de un metal puro como se vio en la sección 8.1. Por tanto el problema debe estar en la base en la que se sustenta este código, es decir, en el modelo de Weiss del campo molecular. En efecto, el modelo de Weiss es un modelo de campo medio lo que implica que todos los átomos del sólido se encuentran bajo el mismo campo magnético sin importar su entorno o las interacciones de cada átomo con este. Por tanto, en un metal puro en el que solo existe un elemento, todos los átomos de este metal (suponiendo un cristal infinito para el que está desarrollado el modelo de Weiss) tienen el mismo entorno atómico y las mismas interacciones con los átomos vecinos y, por tanto, todos los átomos se encuentran bajo el mismo campo. Así, el modelo de campo medio describirá de forma efectiva estos metales. Sin embargo, si uno se fija en la figura 8.5 verá que en las aleaciones y en concreto en las aleaciones Heusler el entorno de cada átomo es diferente y las interacciones también lo son por lo que el campo efectivo al que está sometido cada átomo no será el mismo. Por tanto, el modelo de Weiss no predirá el comportamiento de este tipo de compuestos de forma correcta. También es necesario tener en cuenta que el único valor que se utiliza para simular las curvas (en esencia) es el valor  $M_S$  o el valor de la imanación a 0 K, temperatura muy lejana al rango en el que se está comparando en este trabajo.

Otro fallo de este modelo se da en las proximidades de la temperatura crítica. En la tabla 8.3, las desviaciones de los valores predichos por el modelo con respecto a los experimentales aumentan a medida que la temperatura se acerca a  $T_C^A$  como también se puede ver en la figura 3.1 debido a lo explicado en la sección anterior sobre los exponentes críticos.

En resumen, el modelo permite la predicción fenomenológica del comportamiento magnético con la temperatura y la predicción de los valores de estos con un error máximo del 20% debido a que la teoría en la que se basa no permite la predicción exacta

de aleaciones complejas como la que se trata en este trabajo.

El cambio de entropía magnética asociado al comportamiento magnetoestructural que se ve en la figura 8.7 se encuentra representado en la figura 8.9. En ella se pueden ver tres cambios significativos de la entropía magnética relacionados con las transiciones de fase que se dan en el sólido. Los cambios negativos se deben a la transición ferromagnético-paramagnético de las dos fases y el cambio positivo de la entropía se debe a la transformación martensítica. Por tanto, en esta aleación se produce efecto magnetocalórico directo en  $T_C^M$  y en  $T_C^A$  y efecto magnetocalórico inverso en  $T_0$ .

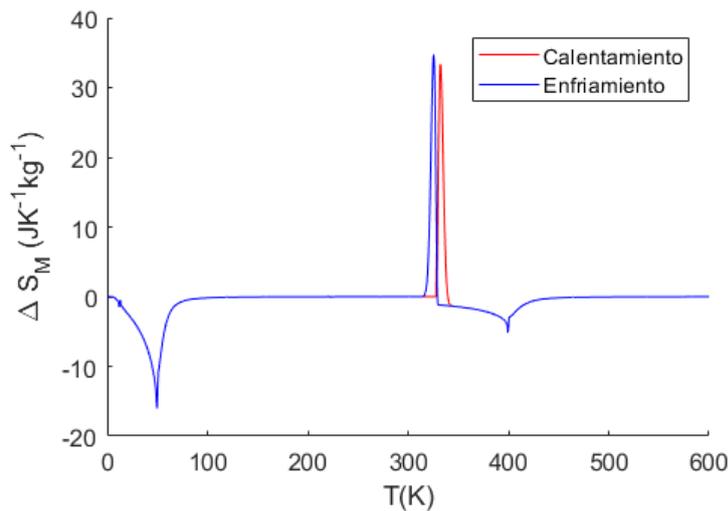


Figura 8.9: Cambio de entropía magnética con la temperatura para la aleación  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ .

En la figura 8.9 también se observa que el cambio de entropía debido al MCE inverso es más agudo (la anchura del pico es menor) y de mayor intensidad que el cambio debido al MCE directo. Este es el efecto que se esperaba y que ya se comentó en la sección 4 por lo que una vez más el modelo programado en este trabajo describe la fenomenología correctamente. Se puede ver también que la altura de los dos picos correspondientes al MCE inverso (el valor en el pico se denominará  $\Delta S_{M_{\max}}$ ) es diferente. Este hecho se verá más adelante y se debe a la cercanía de la temperatura de transición a la temperatura de Curie de la nueva fase.

La comparación numérica en este caso resulta complicada dado que  $\Delta S_M^5$  en su valor máximo depende de diversas variables. Entre estas variables, este valor depende de la distancia entre la temperatura de transición  $T_0$  y la temperatura de Curie de la fase austenita  $T_C^A$  [35] las cuales dependen de la estequiometría, en concreto de la cantidad de Mn con respecto a la de In y en la cantidad de Co [33]. Otra variable que modifica el valor máximo del cambio de entropía es la velocidad de calentamiento y la cinética de transformación que, en esencia, es la forma en la que la muestra se ha calentado. El tratamiento térmico que ha recibido afecta al comportamiento magnetoestructural

<sup>5</sup> $\Delta S_M$  se corresponde con  $\Delta S_{\text{mag}}$  de las secciones anteriores

y, por tanto, también al cambio de entropía. Por tanto la única forma de comparar numéricamente es establecer un rango de valores encontrados en la bibliografía.

Este rango se ha establecido para un campo de  $2T$  en un valor mínimo de menos de una decena de  $\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  ([35]) hasta un valor máximo de  $18,7 \text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  ([33]). En concreto se ha encontrado un valor máximo de  $16,9 \text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  ([36]) para la misma aleación y con el mismo campo aplicado por lo que el valor predicho debería asemejarse a este.

El valor máximo obtenido por el modelo en calentamiento es

$$\Delta S_{M_{\max}}(\mu_0 H = 2T) = 33,4 \text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$$

El cual supera el rango establecido y se desvía más del 60 % del valor de [36] y del valor de [33]. Por supuesto, esta desviación es inadmisibile para poder tomar los valores numéricos como válidos. Este resultado resulta paradójico a primera vista pues los datos obtenidos en la figura 8.7 subestiman la realidad y sin embargo el valor del efecto magnetocalórico es mayor al dato experimental y se sale del rango impuesto aun utilizando los datos de esta figura. Que esta desviación se deba al propio código de programación queda descartado pues este es el mismo que se utilizó para obtener los valores representados en la figura 8.4, los cuales se ajustan de forma aceptable a los resultados experimentales. Por otra parte y como ya se ha explicado, la variación de entropía magnética depende de la cinética y de la velocidad de calentamiento  $\beta$  que se produzca en los ciclos de enfriamiento y calentamiento (parámetros del sistema y experimentales, respectivamente) por lo que cabría pensar que esto es una fuente de error. Si se observa la figura 8.8, la anchura de la histéresis térmica obtenida se corresponde con la de la curva experimental pero se desvían al principio y al final de la transformación indicando que algún parámetro cinético es ligeramente diferente como ya se ha explicado. Por tanto el problema se debe al modelo de Weiss y a la cinética ligeramente más lenta debido a los defectos e impurezas que no se tienen en cuenta en la teoría JMAK.

De esta manera se puede volver a afirmar que el modelo reproduce cualitativamente el comportamiento de un material con una transición de fase de primer orden ante un campo magnético y ante un aumento o descenso de la temperatura y los efectos derivados de este comportamiento pero se desvía en la reproducción de los valores numéricos. En el caso de las curvas termomagnéticas esta desviación es asumible mientras que en el caso de la variación de entropía magnética la desviación supera el 60 %.

### 8.3. Variación de parámetros

Dado que durante la sección anterior se ha afirmado que la variación de entropía magnética y por tanto el MCE depende de diversos parámetros, en esta sección se

realizan simulaciones para diferentes valores de estos para ver la modificación que sufren las curvas de la imanación frente a la temperatura y de la entropía magnética frente a la temperatura. Esto servirá para poder confirmar las afirmaciones anteriores.

Primero se hará un barrido de los valores de  $k'/\beta^n$  con  $n=4$  cuyos resultados se encuentran en la figura 8.10 en la cual se ha ampliado la zona de la transición y del MCE inverso. Los demás parámetros a introducir son idénticos a los utilizados en la sección anterior (tabla 8.2). En dicha figura se puede ver como, al aumentar el valor  $k'/\beta^4$  la anchura de la histéresis térmica disminuye, lo cual implica que ambas transformaciones martensíticas (en calentamiento y en enfriamiento) se dan más rápido cuánto mayor sea este valor. Esto, como ya se dijo antes, implica que el cambio de entropía magnética sea mayor cuanto mayor sea este parámetro. En la imagen derecha de la figura 8.10 se puede confirmar que, efectivamente este argumento es correcto.

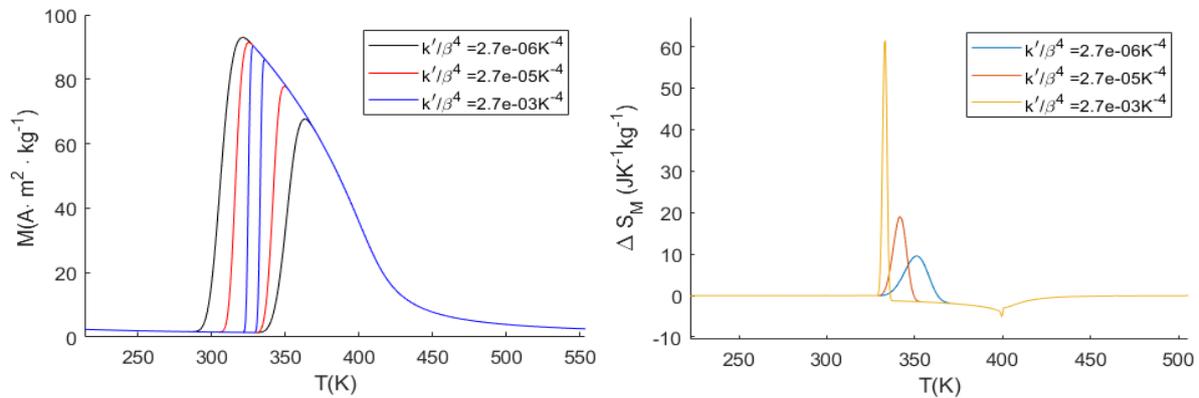


Figura 8.10: Imanación frente a temperatura (izquierda) y variación de entropía magnética frente a temperatura (derecha) para distintos valores de  $k'/\beta^4$

Para ver cómo varía la anchura de la histéresis (que se denominará  $\Delta T$ ) se ha realizado un barrido más amplio de  $k'/\beta^n$  para diferentes valores de  $n$  y se ha calculado la diferencia de temperaturas en calentamiento y en enfriamiento para una fracción de fase nueva igual a 0,5 para cada valor de  $k'/\beta^n$ . Los resultados se representan en la figura 8.11 como el logaritmo de  $k'/\beta^n$  para una correcta visualización. En esta figura se ve cómo, en efecto, cuánto mayor es el parámetro, menor es la anchura de la histéresis.

Además, en la figura 8.11 se presenta un ajuste con el que se pretende modelar la dependencia de  $\Delta T$  con  $k'/\beta^n$ . En este caso, la dependencia es del tipo exponencial

$$\Delta T = a \cdot e^{-b \cdot \ln(k'/\beta^n)} = a \cdot (k'/\beta^n)^{-b} \quad (8.7)$$

con

$$a(n=2) = 1,667 \pm 0,007, a(n=3) = 1,770 \pm 0,018, a(n=4) = 1,833 \pm 0,007$$

$$b(n=2) = 0,4999 \pm 0,0004, b(n=3) = 0,3334 \pm 0,0011, b(n=4) = 0,2498 \pm 0,0002$$

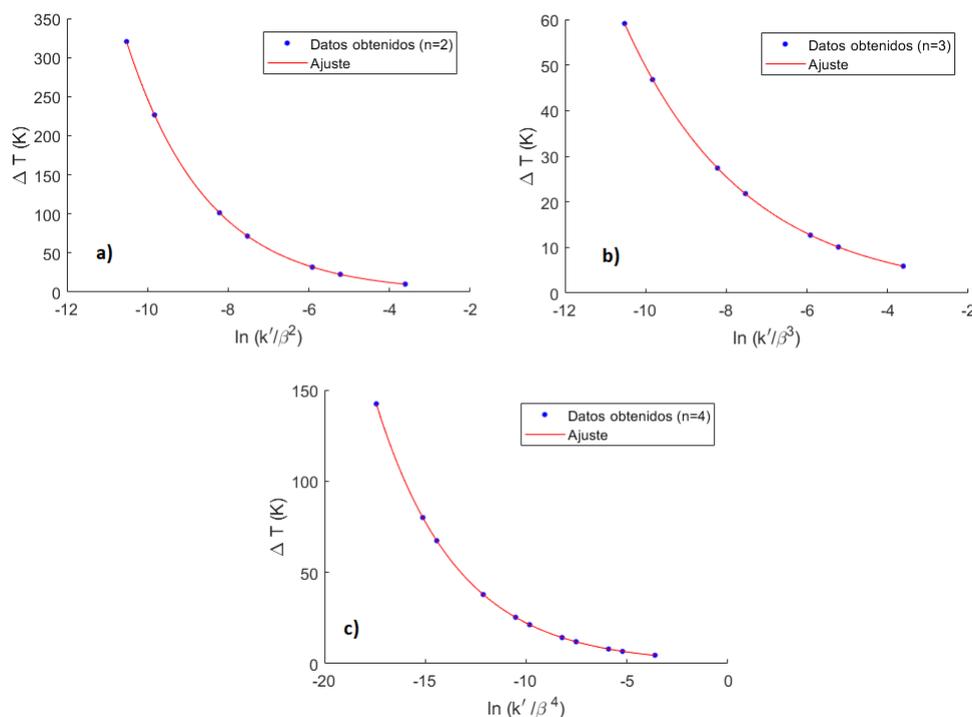


Figura 8.11: Anchura de histéresis para distintos valores del logaritmo natural de  $k'/\beta^n$  obtenidos mediante simulación (puntos) y ajuste de estos datos a una función exponencial (línea continua) para a)  $n=2$ , b)  $n=3$  y c)  $n=4$ .

y

$$r^2(n=2) = 1, r^2(n=3) = 1, r^2(n=4) = 1.$$

Si uno se fija, el valor de  $b$  coincide aproximadamente con el inverso del valor de  $n$  y el valor del parámetro de ajuste  $a$  no varía significativamente con el valor de  $n$ , por lo que se puede proponer el comportamiento siguiente:

$$\Delta T = \bar{a} \cdot (k'/\beta^n)^{-\frac{1}{n}}, \quad (8.8)$$

donde  $\bar{a}$  es el valor promedio de los valores de  $a$ , igual a 1,75.

La anchura de la histéresis térmica depende entonces de la cinética de transformación. En realidad, la anchura de ciclo de histéresis depende de factores intrínsecos (como son los momentos magnéticos, la anisotropía magnética o el orden de la transición de fase) como de factores extrínsecos (como pueden ser la cinética de transformación o la microestructura de la muestra) [37]. Como para la obtención de estos datos, el material utilizado en la simulación es siempre el mismo, la variación de la curva se debe a factores extrínsecos. En concreto, se deben a la variación de la tasa de calentamiento ( $\beta$ ) ya que  $k'$  varía esencialmente con la estequiometría del compuesto. Por tanto, si la tasa de calentamiento es alta, la nucleación y el crecimiento de los granos de la nueva fase no son capaces de seguir el ritmo de calentamiento y se retrasan, provocando una histéresis térmica ancha dado que esta se debe principalmente a la pérdida de energía

en estos procesos [38]. Sin embargo, no se han encontrado datos en la bibliografía de la dependencia anteriormente propuesta entre el factor  $k'/\beta^n$  y la anchura de la histéresis por lo que son necesarios más estudios sobre ella. Aún así, los valores límites que se deben cumplir se satisfacen con este comportamiento: Si  $k'/\beta^n$  tiende a cero, la anchura debe ser infinita y si este factor tiende a infinito la anchura debe ser cero.

Otro parámetro que se puede variar es el exponente de Avrami ( $n$ ). Aunque existen diversas formas de variar este parámetro (según (6.4)), en este trabajo solo se verá la variación con la dimensión del crecimiento del nuevo grano. Este puede crecer en todas las direcciones del espacio (3D), en forma de plaquetas (2D) o en una sola dimensión (columnas). Suponiendo una tasa de nucleación constante y teniendo en cuenta la adifusionalidad de la transformación martensítica los valores posibles de  $n$  son 2, 3 y 4. Los resultados se recogen en la figura 8.12.

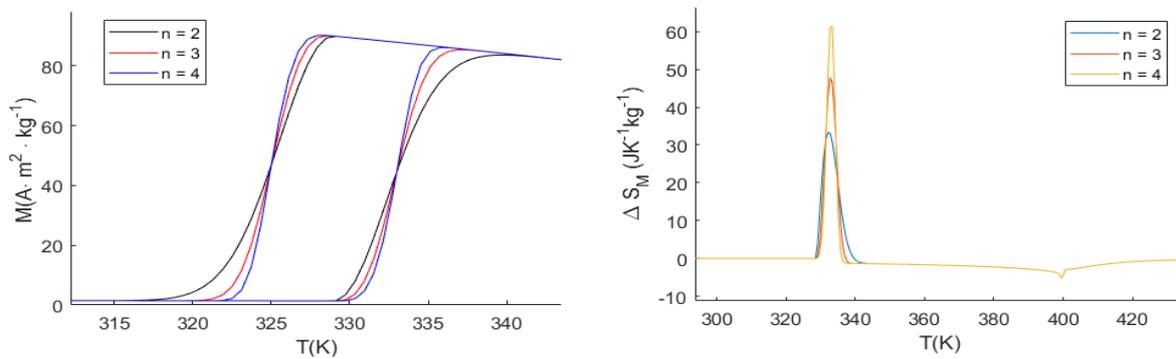


Figura 8.12: Imanación frente a temperatura (izquierda) y variación de entropía magnética frente a temperatura (derecha) para distintos valores de  $n$ .

En ella se puede ver como al aumentar la dimensionalidad, la cinética de la transformación varía. Si bien a simple vista no se puede afirmar que la anchura de histéresis a  $X=0,5$  varíe, observando la curva derecha de la figura 8.12 se observa que, a mayor  $n$ , mayor es el cambio de entropía magnética y, por tanto, menor es la histéresis. Así para maximizar  $\Delta S_M$ , es necesario buscar compuestos cuyo crecimiento de grano durante la transformación martensítica sea en 3 dimensiones y que, como ya se ha comentado, exista la menor cantidad de defectos en el sólido que impidan el crecimiento y disminuyan el valor efectivo de  $n$ . En la figura 8.12 también se observa como el cambio de entropía magnética es más abrupto cuanto mayor es  $n$ . Cabe destacar que, al variar  $n$  también lo hace el factor  $k'/\beta^n$  por eso las variaciones de  $n$  no modifican de forma considerable las curvas como sí pasaría si este factor fuese constante (variación exponencial según la ecuación de la cinética 6.6).

Por último, es interesante realizar otro barrido, en este caso de la diferencia entre la temperatura de Curie de la austenita y la temperatura de inicio de la transformación. A este parámetro se le denominará  $\Delta T_{0C}$

$$\Delta T_{0C} = T_C^A - T_0. \quad (8.9)$$

Por tanto se podrá o bien variar la temperatura de Curie o bien variar la temperatura de equilibrio termodinámico (y en este trabajo de inicio de la transformación). Aunque los resultados, en cuanto a variación de la entropía magnética serán los mismos, conceptualmente existe diferencia. La variación de  $T_C^A$  se puede dar por una variación del Co en el compuesto mientras que la variación de  $T_0$  puede darse por un cambio en la estequiometría del compuesto (debido al cambio del ratio In/Mn) o por la adición de un campo magnético<sup>6</sup> [33]. La aplicación del campo magnético hace que se establezca la fase con mayor imanación (la energía libre para esa fase según (5.2) es menor que para la otra fase). Tanto el efecto que tiene la variación de  $T_0$  sobre el cambio de entropía magnética como el que tiene la variación de  $T_C^A$  se representan en la figura 8.13.

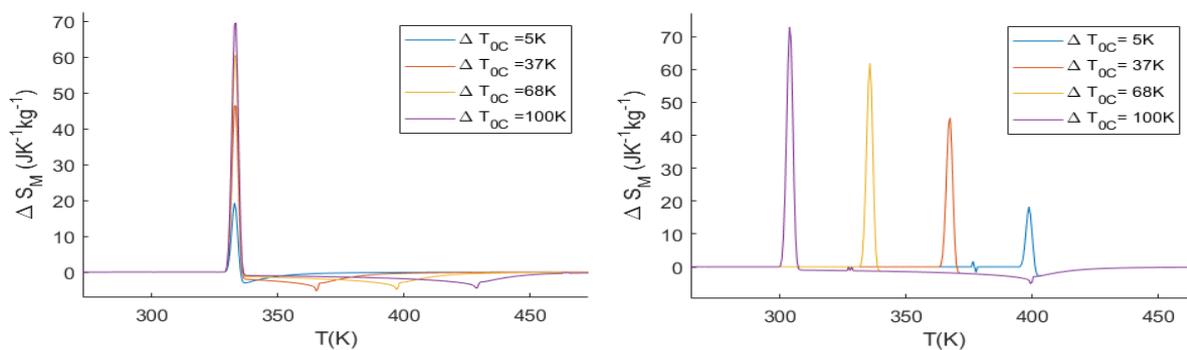


Figura 8.13: Variación de entropía magnética frente a temperatura para variaciones de la temperatura de Curie de la austenita (izquierda) y de la temperatura de inicio de la transformación martensítica (derecha).

La figura 8.13 permite ver como, a medida que los valores de  $T_0$  y  $T_C^A$  se acercan ( $\Delta T_{0C}$  disminuye), la variación de entropía magnética máxima debida al MCE inverso disminuye. Esto se ve de forma más clara en la gráfica de la derecha de la figura 8.13 donde para un valor de  $\Delta T_{0C}$  de 5 K el MCE inverso es de muy poca intensidad al igual que el MCE directo. De hecho, debido a la cinética el solape entre ambos efectos es muy grande y el MCE directo casi no se aprecia. A la vista de estos resultados se debería buscar un material con una estequiometría tal que se maximice  $\Delta T_{0C}$ .

<sup>6</sup>En este modelo  $T_0$  no se modifica con la intensidad del campo magnético

## 9

# Conclusiones

En este trabajo se ha construido un modelo numérico que permite la simulación del comportamiento magnético de un sólido cristalino con la temperatura. Para la comprobación del modelo se han utilizado los datos bibliográficos obtenidos en la bibliografía con dos sólidos diferentes. El primero se trataba de un metal puro, el Gd, para el cual el modelo numérico da unos resultados que se ajustan a los experimentales. Para el valor de la imanación de saturación se desviaba un 1,9 % con respecto al valor experimental. En el caso del valor máximo del valor absoluto del cambio de entropía magnética, se desviaba menos del 3,5 %. Sin embargo, en el caso de la aleación Heusler de  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$  los valores obtenidos, aunque sí representan fielmente los fenómenos que ocurren durante la aplicación de un campo magnético y un aumento o descenso de temperatura, se desvían de los resultados experimentales, en ocasiones hasta un 20 % para determinados valores de la imanación (para temperaturas cercanas a  $T_C^A$ ). En tanto en cuanto al efecto magnetocalórico en este tipo de aleaciones (las que sufren transiciones de fase en estado sólido) la fuerte dependencia con la cinética de transformación ha quedado demostrada en los barridos de diferentes valores que se han realizado.

A la vista de estos resultados, se puede concluir que la relativa simplicidad de este modelo numérico (que es en parte lo que lo caracteriza) permite la simulación de cristales de un solo elemento (metal puro) tanto cualitativamente como cuantitativamente sin embargo cuando los entornos atómicos del cristal son más complejos como es el caso de las aleaciones este modelo no predice con tanta exactitud los valores de ambas magnitudes (imanación y cambio de entropía) aunque algunos valores puedan ser asumidos como ciertos por la desviación que poseen. Este error se debe principalmente a una causa: la teoría en la que se basa este modelo que, al ser una teoría de campo medio, falla al describir los fenómenos en cristales en los que no todos los átomos tienen el mismo entorno atómico y por tanto estos interaccionan con un campo diferente.

En general, la limitación del modelo se debe a su simplicidad por lo que es necesario hacer modificaciones en este. El primer cambio debe ser, como ya se ha dicho antes, basar el modelo en otra base teórica diferente a la hipótesis de Weiss como puede ser el

modelo de Heisenberg (donde solo se consideran la interacción del átomo con los primeros vecinos del entorno) o modelos más complejos. Por otra parte, la inclusión de la fenomenología completa es un factor importante. La implementación de las dependencias de la temperatura de transición, de la temperatura de Curie y de la anchura del ciclo de histéresis con la estequiometría y el campo aplicado [33] sería prioritario. Otro factor a mejorar sería la implementación de una expresión para la entropía en la que se tenga en cuenta la dependencia que pueda tener la entropía de la red con el campo magnético aplicado. La inclusión de las tensiones que se producen en la transformación martensítica (o que la pueden iniciar) también debería incluirse. Por último sería recomendable la obtención de los datos cinéticos por métodos numéricos con series de datos obtenidos experimentalmente.

Por tanto es necesario el estudio de otros modelos con las modificaciones descritas que superen las limitaciones del modelo aquí presentado, es decir, que permitan una reproducción numérica exacta del comportamiento magnético de aleaciones metálicas ferromagnéticas que presenten una transición de fase en estado sólido.

# Bibliografía

- [1] Brown, G. V.: *Magnetic heat pumping near room temperature*. Journal of Applied Physics, 47(8):3673–3680, 1976.
- [2] Zimm, C., A. Jastrab y cols.: *Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator*. En *Advances in Cryogenic Engineering*, páginas 1759–1766. Springer US, 1998.
- [3] Blundell, S.: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [4] Weiss, P.: *L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique*. Journal de Physique Théorique et Appliquée, 6(1):661–690, 1907.
- [5] De La Rubia, J., J. Brey y cols.: *Mecánica estadística*. UNED, 2002.
- [6] Kittel, C.: *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons Inc, 2004.
- [7] Franco, V., J.S. Blázquez y cols.: *Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices*. Progress in Materials Science, 93:112–232, 2018.
- [8] Caballero-Flores, R.: *Efecto magnetocalórico en materiales con transiciones de fase de segundo orden: Optimización de la capacidad de refrigeración*. Tesis de Doctorado, Universidad de Sevilla, 2011.
- [9] Christian, J.W.: *CHAPTER 1 - General Introduction*. En *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, páginas 1 – 22. Pergamon, Oxford, 2002.
- [10] Xu, X., T.I. Kanomata y cols.: *Magnetic and martensitic transformation properties under ambient and hydrostatic pressures of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25.2</sub>Fe<sub>2.8</sub>Ga<sub>22</sub> ferromagnetic shape memory alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 785:484–490, Mayo 2019.
- [11] Aksoy, S.: *Magnetic interactions in martensitic Ni-Mn-based Heusler systems*. Tesis de Doctorado, Universität Duisburg-Essen, 2010.
- [12] Kolmogorov, A.N.: *A statistical theory for the recrystallisation of metals*. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy (Inorganic Materials (USSR)), 1:355, 1937.

- [13] Johnson, W.A. y R.F. Mehl: *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*. Trans AIME, 135:416–442, 1939.
- [14] Avrami, M.: *Kinetics of Phase Change. I General Theory*. The Journal of Chemical Physics, 7(12):1103–1112, 1939.
- [15] Avrami, M.: *Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*. The Journal of Chemical Physics, 8(2):212–224, Febrero 1940.
- [16] Avrami, M.: *Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III*. The Journal of Chemical Physics, 9(2):177–184, Febrero 1941.
- [17] Blázquez, J.S., J.M. Borrego y cols.: *Extension of the classical theory of crystallization to non-isothermal regimes: Application to nanocrystallization processes*. Journal of Alloys and Compounds, 544:73–81, 2012.
- [18] Blázquez, J.S., C. Conde y cols.: *Non-isothermal approach to isokinetic crystallization processes: Application to the nanocrystallization of HITPERM alloys*. Acta Materialia, 53(8):2305–2311, Mayo 2005.
- [19] Ozawa, T.: *Kinetics of non-isothermal crystallization*. Polymer, 12(3):150–158, Marzo 1971.
- [20] Kissinger, H. E.: *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Analytical Chemistry, 29(11):1702–1706, Noviembre 1957.
- [21] Darnell, F. J.: *Temperature Dependence of Lattice Parameters for Gd, Dy, and Ho*. Physical Review, 130(5):1825–1828, Junio 1963.
- [22] Kozlovskii, Yu. M. y S. V. Stankus: *Thermal expansion of gadolinium in the region of magnetic phase transitions*. High Temperature, 53(6):823–828, Noviembre 2015.
- [23] Coplen, T. B., N. E. Holden y cols.: *Table of standard atomic weights of the elements 2015*, 2017.
- [24] Elliott, J. F., S. Legvold y cols.: *Some Magnetic Properties of Gadolinium Metal*. Physical Review, 91(1):28–30, Julio 1953.
- [25] Widom, B.: *The critical point and scaling theory*. Physica, 73(1):107–118, Abril 1974.
- [26] Wilson, K. G.: *Renormalization Group and Critical Phenomena. I. Renormalization Group and the Kadanoff Scaling Picture*. Physical Review B, 4(9):3174–3183, Noviembre 1971.
- [27] Wilson, K. G.: *Renormalization Group and Critical Phenomena. II. Phase-Space Cell Analysis of Critical Behavior*. Physical Review B, 4(9):3184–3205, Noviembre 1971.

- [28] Dan'kov, S. Y., A. M. Tishin *y cols.*: *Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium*. *Physical Review B*, 57(6):3478–3490, Febrero 1998.
- [29] Tishin, A.M.: *Magnetocaloric effect in strong magnetic fields*. *Cryogenics*, 30(2):127–136, Febrero 1990.
- [30] Ayuela, A., J. Enkovaara *y cols.*: *Structural properties of magnetic Heusler alloys*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(8):2017–2026, 1999.
- [31] Galanakis, I., P. H. Dederichs *y cols.*: *Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys*. *Physical Review B*, 66(17), Noviembre 2002.
- [32] Madiligama, A.S.B., P. Ari-Gur *y cols.*: *Thermal and magnetic hysteresis associated with martensitic and magnetic phase transformations in NiMnInCo Heusler alloy*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 442:25–35, Noviembre 2017.
- [33] Gottschall, T.: *On the magnetocaloric properties of Heusler compounds: Reversible, time- and size-dependent effects of the martensitic phase transition*. Tesis de Doctorado, Technische Universität Darmstadt, Mayo 2016.
- [34] Deltell, A., Ll. Escoda *y cols.*: *Martensitic Transformation in Ni-Mn-Sn-Co Heusler Alloys*. *Metals*, 5(2):695–705, Abril 2015.
- [35] Dilmieva, E. T., Y. S. Koshkidko *y cols.*: *Research of Magnetocaloric Effect For Ni-Mn-In-Co Heusler Alloys by the Direct Methods in Magnetic Fields Up to 14 T*. *IEEE Transactions on Magnetics*, 53(11):1–5, Noviembre 2017.
- [36] Liu, J., N. Scheerbaum *y cols.*: *Reversibility of magnetostructural transition and associated magnetocaloric effect in Ni–Mn–In–Co*. *Applied Physics Letters*, 93(10):102512, Septiembre 2008.
- [37] Gutfleisch, O., T. Gottschall *y cols.*: *Mastering hysteresis in magnetocaloric materials*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2074), Agosto 2016.
- [38] Shamberger, P. J. y F. S. Ohuchi: *Hysteresis of the martensitic phase transition in magnetocaloric-effect Ni-Mn-Sn alloys*. *Physical Review B*, 79(14), Abril 2009.