



**Departamento de
Física de la Materia Condensada**

**EFFECTO MAGNETOCALÓRICO EN MATERIALES CON
TRANSICIONES DE FASE DE SEGUNDO ORDEN:
OPTIMIZACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REFRIGERACIÓN**

**MAGNETOCALORIC EFFECT IN MATERIALS WITH
SECOND ORDER PHASE TRANSITIONS:
OPTIMIZATION OF THE REFRIGERANT CAPACITY**

Tesis presentada para optar
al grado de Doctor en Física

Rafael Caballero Flores
Sevilla, enero de 2011.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

Alejandro Conde Amiano, Catedrático de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla y Victorino Franco García, Profesor Titular de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla, adscritos al Departamento de Física de la Materia Condensada

HACEN CONSTAR:

Que la presente memoria: "Efecto magnetocalórico en materiales con transiciones de fase de segundo orden: Optimización de la capacidad de refrigeración", resume el trabajo de investigación realizado bajo nuestra dirección, en este Departamento, por D. Rafael Caballero Flores y constituye su tesis para optar al grado de Doctor en Física.

Sevilla, a 14 de enero de 2011.

Alejandro Conde Amiano

Victorino Franco García

AGRADECIMIENTOS

Permítanme, antes que nada, en nombre mío y en el de los míos, agradecer profundamente a mis Profesores y Directores: Dr. Alejandro Conde Amiano y Dr. Victorino Franco García, por el entusiasmo e ímpetu que han mostrado en todo momento por este trabajo y ¿cómo no?, por la amabilidad, respeto y paciencia con que me han tratado.

Quisiera extender, aun más, mis agradecimientos al Grupo de Sólidos no Cristalinos de la Universidad de Sevilla, y manifestar aquí mi admiración tanto por mis directores como por las Dras. Clara Conde, María Millán y Pepa Borrego, y los Dres. Javier Blázquez y Jhon J. Ipus, y agradecerles siempre el cariño prestado y la fuerza e ilusión que me han transmitido. Me han hecho sentir dichoso y orgulloso de haber intentado cada día, espero haberlo conseguido, estar a la altura que merecen.

Quiero nombrar de manera muy especial a László F. Kiss, del Research Institute for Solid State and Optics of the Hungarian Academy of Science, de la ciudad de Budapest donde hice mis estancias, por haberme tratado como sólo las personas especiales saben hacer.

Sólo dos líneas más, a mis amigos de la facultad Eloy, Antonio, Pedro, Andrés, Miguel, Lay, Armando, Galván, Manu, Marc&Isabel, y al alma máter del grupo Nagi Khalil, os quiero decir gracias, y os deseo la mejor tesis del mundo.

Claro es, quiero terminar estas líneas con el primer pensamiento que me rondó cuando empecé a escribirlas. Quiero dirigirme a mi familia, pensar en nuestra madre, en nuestro padre, y agradecerles todo lo que han hecho por mí y manifestarles siempre el amor que siento por ellos.

Índice General

| | |
|--|----|
| 1. Introducción..... | 1 |
| 1.1.El efecto magnetocalórico..... | 2 |
| 1.2.Refrigeración magnética a temperatura ambiente | 7 |
| 1.3.Capacidad de refrigeración..... | 10 |
| 1.4.Optimización de la capacidad de refrigeración | 11 |
| 1.5.Objetivos y organización de la tesis..... | 12 |
| 1.6.Referencias..... | 13 |
| 2. Técnicas experimentales | 17 |
| 2.1.Técnicas de caracterización magnética | 18 |
| 2.1.1. Magnetómetro VSM | 18 |
| 2.1.2. Magnetómetro RF SQUID | 19 |
| 2.1.3. Susceptómetro AC | 20 |
| 2.2.Técnicas de caracterización microestructural | 22 |
| 2.2.1. Difracción de rayos X | 22 |
| 2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión | 23 |
| 2.3.Caracterización indirecta del MCE..... | 24 |
| 2.4.Referencias..... | 31 |
| 3. Técnicas de análisis del MCE: Leyes de escala y dependencia con el campo 33 | |
| 3.1.Funciones y leyes de escala del MCE. Curva universal | 34 |
| 3.2.Determinación de los exponentes críticos | 41 |
| 3.3.Dependencia con el campo del MCE y de la RC | 47 |
| 3.4.Conclusiones | 55 |
| 3.4.Conclusions | 56 |
| 3.5.Referencias..... | 57 |
| 4. Parámetros que influyen en la medida del MCE | 59 |
| 4.1.Estado de no saturación. Influencia del factor desimanador N..... | 60 |
| 4.2.Existencia de fases secundarias..... | 68 |
| 4.3.Existencia de fases minoritarias | 77 |
| 4.4.Conclusiones | 85 |
| 4.4.Conclusions | 87 |
| 4.5.Referencias..... | 88 |

| | |
|--|-----|
| 5. Optimización de la capacidad de refrigeración..... | 91 |
| 5.1. Efectos de una segunda fase en la respuesta magnetocalórica | 92 |
| 5.2. Efectos composicionales en la respuesta magnetocalórica | 104 |
| 5.2.1. Influencia del Mn en el MCE de las aleaciones tipo Nanoperm de la serie $Fe_{80-x}Mn_xB_{20}$ | 105 |
| 5.2.2. Influencia del Co y Ni en el MCE de las aleaciones tipo Nanoperm de la serie $Fe_{88-2x}Co_xNi_xZr_7B_4Cu$ | 114 |
| 5.3. Conclusiones | 120 |
| 5.3. Conclusions | 122 |
| 5.4. Referencias..... | 123 |
| 6. Conclusiones finales | 127 |
| 6. Final conclusions..... | 129 |

1. Introducción

Resumen:

El objetivo de este capítulo introductorio es describir el efecto magnetocalórico y hacer una breve descripción de su fenomenología y aplicaciones. Actualmente, la refrigeración magnética a temperatura ambiente basada en este efecto se presenta como una alternativa más eficiente que la tecnología usada hoy día, basada en la compresión y expansión de gases.

En este capítulo se describen las magnitudes físicas relevantes de la refrigeración magnética y, con objeto de poder encontrar estrategias para mejorar sus propiedades, se estudian las características de los materiales magnetocalóricos así como las transformaciones que han de experimentar en el proceso de refrigeración. Finalmente se marcan los objetivos de la tesis.

Abstract:

The aim of this introductory chapter is to describe the magnetocaloric effect and to briefly present its phenomenology and applications. Currently, magnetic refrigeration near room temperature based on this effect is considered as a more efficient alternative to the technology used nowadays, based on the compression and expansion of gasses.

This chapter describes the relevant physical magnitudes of magnetic refrigeration and, with the aim of finding strategies to enhance the properties of materials, their magnetothermal properties and the phase transformations that they undergo are studied. Finally, we point the main goals of the thesis.

1.1. El efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico (*MCE*) consiste en una respuesta térmica de los materiales cuando se someten a una variación de campo magnético. Se puede cuantificar como el cambio reversible de temperatura (ΔT_{ad}) que experimenta el material cuando la variación del campo se realiza en un proceso adiabático; o bien, como el cambio reversible de entropía magnética (ΔS_M) si la variación del campo se realiza en un proceso isoterma.

El *MCE* lo observó por vez primera E. Warburg¹ en 1881 en muestras de hierro puro y ya en 1887 T. Edison, y en 1890 N. Tesla estudiaron, de forma independiente pero sin éxito, la posibilidad de crear una máquina térmica basada en este efecto.² No fue hasta 1918 cuando P. Weiss y A. Picard³ establecieron los principios físicos que rigen el fenómeno, permitiendo que la primera aplicación del *MCE* surgiera con las propuestas de P. Debye⁴ en 1926, y de W. F. Giaque⁵ en 1927, de crear ciclos de refrigeración magnética para alcanzar temperaturas inferiores a la del helio líquido. En 1933 W. F. Giaque y D. P. MacDougall⁶ consiguieron experimentalmente, empleando sales paramagnéticas, un valor de la temperatura de 250 mK, superando por primera vez la barrera de 1 K.

Hoy día el interés por el estudio del *MCE* viene marcado por el descubrimiento de V. K. Pecharsky y K. A. Gschneidner Jr.⁷ en 1997 de materiales con una notable respuesta magnetocalórica en torno a la temperatura ambiente, lo que ha provocado que la refrigeración magnética esté llamada, al menos potencialmente, a ser una alternativa más eficiente y medioambiental que la tecnología empleada en la actualidad en la refrigeración a temperatura ambiente.

De acuerdo con la Termodinámica, el cambio infinitesimal de entropía dS de un sistema magnético en un proceso isobárico a presión P , expresado en función de la temperatura T y del campo magnético H , viene dado por⁸

$$dS(T, H) = \frac{C_{P,H}}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H dH, \quad (1.1)$$

donde $C_{P,H}(T,H)$ es la capacidad calorífica a presión y campo magnético constantes, μ_0 la permeabilidad magnética del vacío, y $m(T,H)$ el momento magnético de la muestra.

Resulta conveniente reescribir la relación termodinámica (1.1), que contiene magnitudes extensivas, en función de valores específicos o de valores por unidad de volumen, siendo de este modo independiente de la masa del sistema o de su tamaño. En este sentido se definen la imanación específica $\sigma(T,H)$ (momento magnético por unidad de masa) o la imanación $M(T,H)$ (momento magnético por unidad de volumen), dando lugar a

$$dS(T,H) = \frac{c_{P,H}}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.1a)$$

$$dS(T,H) = \frac{c_{P,H}}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1.1b)$$

En estas expresiones las magnitudes intensivas S y $c_{P,H}$ se refieren bien a sus valores por unidad de volumen (Eq. 1.1a) o a sus valores específicos (Eq. 1.1b), no habiéndose cambiado estos símbolos para simplificar la notación, tal y como suele ser habitual en la literatura. Sin embargo, esto no causa ambigüedad en las expresiones o resultados experimentales, puesto que las unidades de medida o el contexto indican de manera unívoca el significado de los símbolos. Dada la dificultad de medir el volumen de muestras irregulares, en este trabajo se han expresado los resultados de S en valores específicos.

En la Fig. 1.1 se representa un esquema de la dependencia térmica de la entropía S de un sistema magnético en función del campo aplicado ($H_f > H_0$). La existencia del *MCE* a la temperatura T_0 se manifiesta como el cambio reversible de temperatura, ΔT_{ad} , o como el cambio reversible de entropía magnética, ΔS_M , que experimenta el sistema magnético cuando se le somete a una variación del campo magnético aplicado a dicha temperatura.

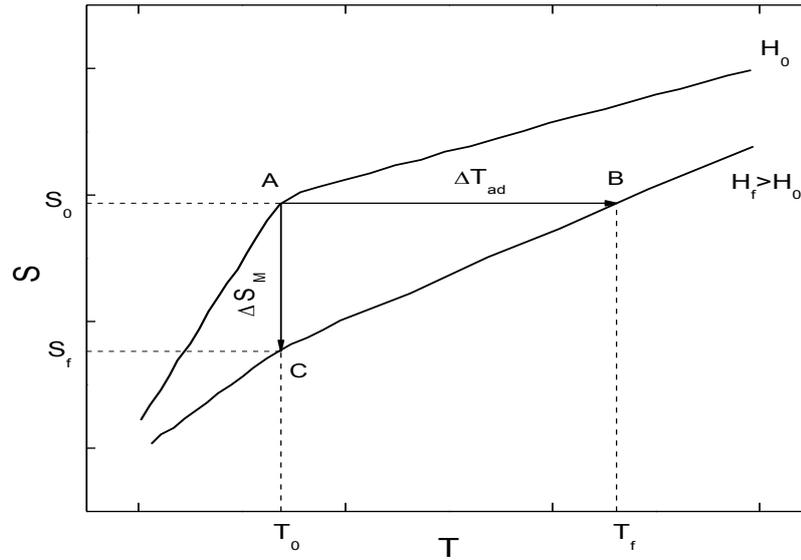


Figura 1.1: Dependencia térmica de la entropía S de un sistema magnético en función del campo aplicado. La existencia del MCE a la temperatura T_0 puede provocar en el sistema o un cambio adiabático de temperatura $\Delta T_{ad} = T_f - T_0$, o un cambio isotermo de la entropía magnética $\Delta S_M = S_f - S_0$.

Este cambio reversible de temperatura (ΔT_{ad}) que experimenta el sistema en un proceso adiabático ($dS = 0$, proceso A-B de la Fig. 1.1) viene dado, de acuerdo con la Eq. (1.1a), por

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_f} \frac{T}{c_{P,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1.2)$$

Para los procesos adiabáticos de un sistema cerrado, la constancia de la entropía total S del sistema hace que una disminución (aumento) de la entropía asociada a los grados de libertad magnéticos debido a la imanación (desimanación) del material induzca un aumento (disminución) de la entropía asociada a los grados de libertad no magnéticos, teniendo como consecuencia una variación reversible de la temperatura. En esta explicación se asume que las entropías de red, S_R , y electrónica, S_E , son independientes del campo magnético y se desprecia la entropía asociada al momento magnético nuclear.⁹

Por otro lado, cuando el sistema se somete a una variación del campo magnético ΔH en un proceso isotermo ($dT = 0$, proceso A-C de la Fig. 1.1), el cambio

reversible de entropía asociada con los grados de libertad magnéticos (ΔS_M), viene dado, de acuerdo con la Eq. (1.1a), por

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \mu_0 \int_{H_0}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1.3)$$

El *MCE* es el resultado del cambio de entropía ΔS_M consecuencia del acoplamiento entre los momentos magnéticos del material y el campo magnético aplicado. Finalmente, cuando el sistema se somete a una variación de temperatura en un proceso a campo magnético constante ($dH = 0$, proceso C-B de la Fig. 1.1), el cambio reversible de la entropía magnética, al ser una función de estado, viene dado por

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = - \int_T^{T+\Delta T_{ad}(T, \Delta H)} \frac{C_{P, H_f}}{T} dT. \quad (1.4)$$

Los cambios reversibles que experimenta el sistema, ΔT_{ad} y ΔS_M , están relacionados a través de la Eq. (1.4), y su determinación a partir de las Eqs. (1.2) y (1.3), respectivamente, no tienen, en general, solución analítica cerrada.

Podemos, por tanto, describir el *MCE* mediante el coeficiente termodinámico $(\partial T / \partial H)_{P, S}$, que marca el rango de temperaturas ($(\partial S / \partial H)_{P, T} \neq 0$) y valores del cambio del campo ($(\partial S / \partial T)_{P, H} \neq 0$), en el que existe una variación de la temperatura de la muestra al aplicar o suprimir el campo magnético.

En un proceso en el que el campo aplicado aumenta ($\Delta H > 0$), el signo del *MCE* viene dado por el signo de $(\partial M / \partial T)_H$, pudiéndose distinguir:

- *MCE* directo (*d*), cuando $(\partial M / \partial T)_H < 0$, resultando $\Delta S_M^d < 0$ y $\Delta T_{ad}^d > 0$,
- *MCE* inverso (*i*) en caso contrario, cuando $(\partial M / \partial T)_H > 0$, siendo $\Delta S_M^i > 0$ y $\Delta T_{ad}^i < 0$.¹⁰

En términos absolutos, el *MCE* será mayor cuanto mayor sea $|(\partial M / \partial T)_H|$, por lo que $|\Delta T_{ad}|$ y $|\Delta S_M|$ serán mayores en el entorno de la temperatura crítica de las transiciones de fase que impliquen un cambio de imanación.

En los sistemas magnéticos se distinguen transiciones de fase magneto-estructurales de primer orden, en las que coexisten las dos fases en equilibrio y presentan una discontinuidad en el volumen (y por tanto en la imanación M), y transiciones de fase continuas o de segundo orden, en las que se pasa de forma continua de una fase a la otra sin que las dos coexistan en equilibrio.

Así, por ejemplo, en las transiciones de fase de segundo orden ferro-paramagnética, el *MCE* cobrará más interés en torno a la temperatura de Curie, T_C . La Fig. 1.2 representa un esquema de la dependencia con la temperatura de $|(\partial M / \partial T)_H|$, $|\Delta T_{ad}|$ y $|\Delta S_M|$ para una variación del campo ΔH arbitraria, dando una visión general de la manifestación del *MCE* en materiales que presentan este tipo de transición de fase. Se observa que el *MCE* alcanza su valor máximo en torno a la temperatura de Curie T_C , disminuyendo de forma suave conforme nos alejamos de dicha temperatura hasta hacerse nulo.

Por el contrario, los materiales ferromagnéticos que presentan una transición de fase de primer orden, ofrecen una respuesta magnetocalórica aguda centrada en su temperatura de transición, anulándose rápidamente en sus proximidades.⁹ En sentido general, las respuestas magnetocalóricas anchas se asocian a múltiples

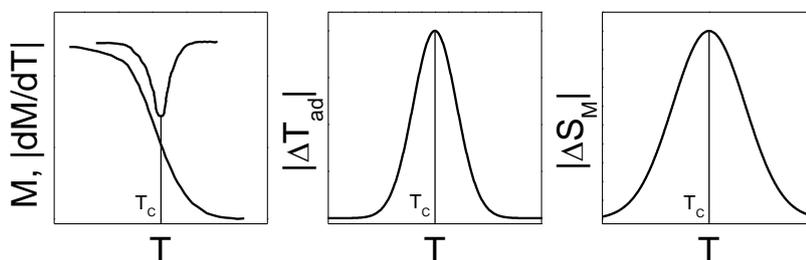


Figura 1.2: Dependencia térmica de $|(\partial M / \partial T)_H|$, $|\Delta T_{ad}|$ y $|\Delta S_M|$ en un sistema magnético que experimenta el *MCE* para una determinada variación del campo ΔH . El *MCE* es mayor en el entorno de T_C .

transiciones de fase, obteniéndose respuestas planas si las transiciones de fase se dan para temperaturas próximas,¹¹ o respuestas con varios picos si las distintas transiciones de fase que sufre el material están más separadas.^{12,13}

Experimentalmente se observa que los mayores valores de ΔS_M se asocian a transiciones de fase de primer orden. Materiales típicos con transiciones de fase de primer orden son, entre otros, MnAs,¹⁴ algunas composiciones de MnFeP_{1-x}As_x,¹⁵ Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄,¹⁶ La(Fe_xSi_{1-x})₁₃,^{17,18} MnAs_{1-x}Sb_x,¹⁹ y aleaciones Heusler.²⁰⁻²² Existen, sin embargo, problemas derivados de la naturaleza de esta transición de fase como pueden ser:^{23,24} la existencia de histéresis térmica y magnética,²⁵ los cambios de volumen y las concomitantes tensiones entre las fases existentes,^{26,27} el acoplamiento entre los grados de libertad magnéticos y vibracionales²⁸ que produce contribuciones adicionales al *MCE*, y el hecho de que la cinética lenta de las transiciones de fase de primer orden podría limitar el rendimiento de los refrigeradores.

Por ello se plantea necesario estudiar el *MCE* en aquellos materiales que experimentan una transición de fase de segundo orden, asociada a la transición ferro-paramagnética, en los que no se presentan los problemas anteriormente citados. La respuesta magnetocalórica de este tipo de materiales suele ser más ancha que la asociada a la transición de fase de primer orden. Materiales típicos con transiciones de fase de segundo orden son las aleaciones de estructura amorfa.²⁹⁻³²

El *MCE* se ha observado además en aleaciones y compuestos de elementos lantánidos 4f, metales de transición 3d,³³ en manganitas³⁴ (mezclas de lantánidos-4f y metales de transición-3d), materiales cristalinos,⁹ nanocomposites,^{35,36} nanopartículas,³⁷⁻³⁹ clusters moleculares,⁴⁰ etc.

1.2. Refrigeración magnética a temperatura ambiente

La refrigeración magnética a temperatura ambiente se presenta como una alternativa firme en 1976 cuando G. V. Brown,⁴¹ usando Gd como refrigerante magnético, una disolución de agua y alcohol como intercambiador de calor (material refrigerador), y una variación del campo magnético de 7 T, consigue

alcanzar un enfriamiento de 47 K partiendo de una temperatura del foco caliente de 319 K.

Al contrario que la refrigeración convencional basada en la compresión-expansión de refrigerantes gaseosos (principalmente gases HCFC y CFC), la refrigeración magnética usa refrigerantes sólidos.⁴² El uso de estos refrigerantes hace que la tecnología de la refrigeración magnética no provoque deterioros en la capa de ozono ni problemas de calentamiento global, y hace de ésta una tecnología más eficiente, estable, silenciosa y duradera.⁴³

Casi de forma inmediata, en 1978, W. A. Steyert⁴⁴ introduce el concepto de refrigeración con regenerador magnético activo *AMR* (Active Magnetic Regenerator), en el que el material refrigerante actúa a la vez de regenerador, disminuyéndose así las pérdidas irreversibles en los procesos de transferencia de calor mediante fluidos no nocivos. En 1997 se produce el mencionado descubrimiento de materiales con excelente respuesta magnetocalórica,⁷ el denominado efecto magnetocalórico gigante *GMCE*, segundo hito en el desarrollo de la tecnología de la refrigeración magnética.⁴⁵

En la refrigeración magnética a temperatura ambiente, la elección del ciclo termodinámico viene determinada por la respuesta magnetocalórica del refrigerante.⁴⁵ Existen varios ciclos de refrigeración (Carnot, Stirling, Ericsson, Brayton),⁴⁶ combinación de procesos adiabáticos, isotermos o a campo constante tales como los señalados en la Fig. 1.1.

La Fig. 1.3 representa un posible ciclo de refrigeración (Brayton) donde, en condiciones adiabáticas, se aplica un campo magnético H sobre un sistema que actúa como refrigerante magnético (proceso A-B). La ordenación de los momentos magnéticos provoca una disminución de la entropía magnética ΔS_M que se compensa con un aumento de la entropía asociada a los grados de libertad no magnéticos, provocando de esta manera un aumento de la temperatura del sistema. Manteniendo el campo H aplicado, se enfría el sistema (proceso B-C) produciéndose un flujo de calor (Q_{BC}) hacia el ambiente (o foco caliente) a través del fluido refrigerador, que generalmente es agua. En el proceso C-D el sistema se enfría mediante desimánación adiabática obteniéndose un

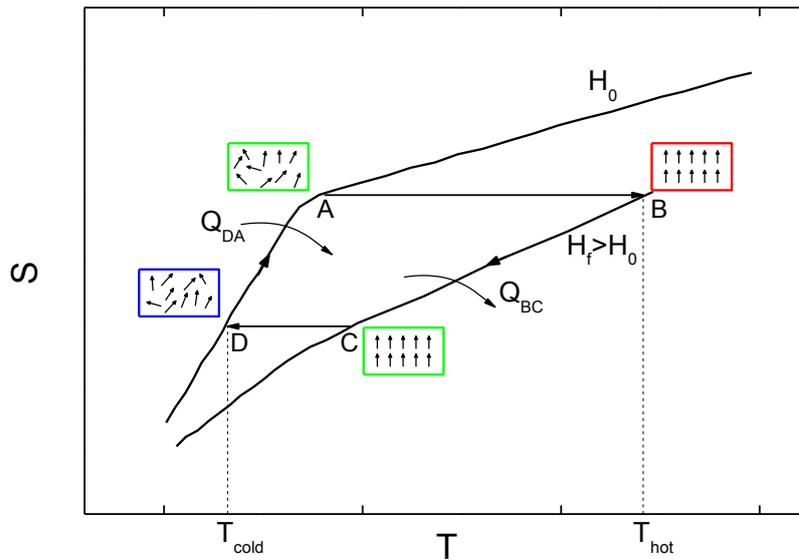


Figura 1.3: Esquema de un ciclo de refrigeración magnética que opera entre dos focos de temperaturas T_{hot} y T_{cold} .

mayor desorden de los momentos magnéticos. El ciclo se cierra cuando el sistema se calienta absorbiendo calor (Q_{DA}) procedente del foco frío o sistema que se quiere refrigerar.

Cabe destacar que los ciclos que involucran procesos adiabáticos requieren refrigerantes que presenten una respuesta magnetocalórica constante en un amplio rango de temperaturas. En este sentido, los materiales que presentan una respuesta magnetocalórica aguda son menos ventajosos que el uso de materiales multifásicos con distintas temperaturas de transición T_c que, al solapar sus respuestas, amplían el rango de temperaturas con respuesta útil.⁴⁶

Por otro lado, la elección del refrigerante magnético, en general, viene determinada por las siguientes características:⁴²

- Una respuesta magnetocalórica alta en el entorno de la temperatura de trabajo del refrigerador, hecho que se traduce en la necesidad de que el sistema refrigerante posea al menos una temperatura crítica T_c próxima a la temperatura ambiente.

- Alta temperatura de Debye θ_D , con $T/\theta_D \ll 1$, para minimizar la entropía de red S_R , de lo contrario parte del rendimiento del refrigerador se consume en el enfriamiento de la red.
- Ausencia de histéresis térmica y magnética.
- Bajo calor específico y alta conductividad térmica, permitiéndose de esta manera grandes cambios de temperatura y facilitándose los procesos de transferencia de calor.
- Alta resistencia eléctrica para evitar las corrientes de Foucault en los procesos de rápida variación del campo magnético.

1.3. Capacidad de refrigeración

La capacidad de refrigeración (RC) se define como el calor neto transferido del foco frío ($T = T_{cold}$) al foco caliente ($T = T_{hot}$) en el ciclo de refrigeración usado

$$RC(\delta T, \Delta H) = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} \Delta S_M(T, \Delta H) dT, \quad (1.5)$$

donde $\delta T = T_{hot} - T_{cold}$ es el rango de temperaturas en el que opera dicho ciclo.

Sustituyendo en la Eq. (1.5) el valor de ΔS_M dado por la Eq. (1.3), resulta

$$RC(\delta T, \Delta H) = \mu_0 \int_{H_0}^{H_f} (M(T_{hot}, H) - M(T_{cold}, H)) dH, \quad (1.6)$$

relación que puede obtenerse igualmente a partir de la relación de Clausius-Clapeyron. La RC , por tanto, puede obtenerse como el área encerrada por las curvas ΔS_M vs. T para las diferentes intensidades de campo H_f y H_0 , o por las curvas M vs. H para los diferentes valores de temperatura T_{cold} y T_{hot} .

En este trabajo los valores de RC se han calculado a partir de las curvas ΔS_M vs. T .

Si la expresión de la Eq. (1.6) se emplea para todo el eje de temperaturas, tiene como consecuencia la denominada regla de la suma,⁴⁷ que implica que el área encerrada por la variación de entropía magnética está acotada. Por lo tanto, un

material con unos ciertos valores de imanación y que tenga varias transiciones de fase magnéticas siempre tendrá picos de entropía menores que otro material con los mismos valores de imanación pero en el que la transición se produzca en un único evento.

De acuerdo con la descripción realizada, la caracterización de los materiales magnetocalóricos usados en la refrigeración magnética se basa en dos parámetros: el valor máximo del cambio de entropía magnética ΔS_M^{pk} , y la capacidad de refrigeración RC .

Desde el punto de vista del estudio de los materiales refrigerantes, para cuantificar RC es necesario elegir un valor de δT que nos permita comparar unos materiales con otros. La elección más extendida en la literatura,⁴⁸ denotada como δT_{FWHM} , es el rango de temperaturas definido por la anchura a mitad de altura de la curva $\Delta S_M(T)$. Dos estimaciones de RC emergen de esta elección: RC_{AREA} , obtenida cuando se evalúa numéricamente la integral de la Eq. (1.5) en el rango δT_{FWHM} , y RC_{FWHM} , cuando se aproxima la Eq. (1.5) por el producto $\Delta S_M^{pk} \delta T_{FWHM}$.

Existe una segunda definición de RC introducida por M. E. Wood y W. H. Potter,⁴⁹ RC_{WP} , que permite, además, calcular el rango de temperaturas óptimo δT_{WP} en el que debe operar el ciclo de refrigeración. Tanto RC_{WP} como δT_{WP} se determinan, respectivamente, como el área y la base del rectángulo de mayor superficie inscrito en la curva ΔS_M vs. T .

La descripción detallada de estas magnitudes se hará en la Sección 2.3.

1.4. Optimización de la capacidad de refrigeración

La refrigeración magnética a temperatura ambiente se encuentra actualmente en fase de desarrollo.⁴⁶ Aunque el estudio de materiales que presentan $GMCE$ (asociado a una transición de fase de primer orden), ha potenciado en gran medida el interés en los refrigeradores magnéticos, numerosos estudios actuales se centran en optimizar la capacidad de refrigeración de materiales que experimentan una transición de fase de segundo orden.

A pesar de que tienen menor ΔS_M^{pk} , los materiales con transiciones de fase de segundo orden presentan una respuesta más rápida debido a la falta de histéresis, lo que aumenta la frecuencia de operación de los dispositivos refrigeradores, salvando así los problemas inherentes a la naturaleza de las transiciones de fase de primer orden.⁵⁰

La mayoría de los materiales que presentan respuesta magnetocalórica lo hacen, por lo general, en un rango de temperaturas que no permite su uso como refrigerante magnético a temperatura ambiente ya que la repuesta magnetocalórica suele estar o bien alejada de la temperatura ambiente, o bien presente en un rango de temperaturas demasiado reducido en torno a su temperatura crítica.

Es necesario, por tanto, estudiar estrategias para encontrar materiales que presenten una respuesta magnetocalórica en un amplio rango de temperaturas, y que lo hagan además en el entorno de la temperatura ambiente. Experimentalmente se observa que la temperatura crítica de los materiales se puede variar con relativa facilidad mediante variaciones composicionales, y que, entre otras alternativas, el uso de materiales multifásicos amplía el rango de temperaturas en el que material presenta una respuesta magnetocalórica útil.

En este trabajo se usa el concepto de optimización de los materiales en los dos sentidos mencionados: optimizar la temperatura de Curie T_C para que se encuentre en el entorno de la temperatura ambiente, y optimizar el rango de temperaturas δT en el que los materiales presentan el *MCE*.

1.5. Objetivos y organización de la tesis

Este trabajo se centra en el estudio de la respuesta magnetocalórica de materiales que presentan una transición de fase de segundo orden. La ausencia de histéresis térmica y magnética ha potenciado que la mayoría de los prototipos de refrigeradores magnéticos basen su funcionamiento en el *MCE* presente en estos materiales. La caracterización del *MCE* se ha realizado de forma indirecta mediante técnicas magnetométricas (Capítulo 2).

Con objeto de poder entender los mecanismos que hacen que un material sea utilizable en aplicaciones domésticas de la refrigeración magnética, se ha considerado necesario estudiar tanto las técnicas de análisis del *MCE* basado en sus leyes de escala, como su dependencia con el campo magnético aplicado en sistemas monofásicos (Capítulo 3). El conocimiento de la evolución con el campo del *MCE* en el rango de temperaturas de trabajo, podría ser una herramienta útil para encontrar estrategias que optimicen el rendimiento de los sistemas de refrigeración a bajo campo.

El análisis de los parámetros que influyen en la medida del *MCE* (Capítulo 4), nos ha permitido obtener procedimientos para poder comparar la respuesta magnetocalórica de muestras con distinta geometría (dada la dependencia del *MCE* con el campo desimanador), y de ampliar el estudio de la dependencia con el campo magnético a sistemas multifásicos.

Aunque los compuestos de elementos lantánidos son los que presentan mejor respuesta magnetocalórica, su elevado costo ha reavivado el interés por el estudio de las aleaciones y compuestos intermetálicos basados en elementos de transición, y la intención de encontrar materiales baratos con aceptable respuesta magnetocalórica nos ha llevado a estudiar los efectos composicionales en el *MCE* de aleaciones basadas en hierro (Capítulo 5).

Por último, las aplicaciones domésticas del *MCE* imponen la necesidad de usar campos magnéticos moderados para obtener altos valores de la capacidad de refrigeración de los materiales refrigerantes. Con tal propósito se ha diseñado un modelo basado en materiales multifásicos que permite optimizar la capacidad de refrigeración, y conseguir una respuesta magnetocalórica óptima combinando las fracciones de cada fase y la separación entre sus temperaturas de Curie (Capítulo 5).

1.6. Referencias

¹ E. Warburg, Ann. Phys. 13, 141 (1881).

² R. E. Rosensweig, Ferrohydrodynamics, Dover Publications INC, New York, 1997.

³ P. Weiss and A. Piccard, Cr Hebd Acad Sci 166, 352 (1918).

⁴ P. Debye, Ann. Phys. 81, 1154 (1926).

⁵ W. F. Giaque, J. Am. Chem. Soc. 49, 1864 (1927).

-
- ⁶ W. F. Giauque, D. P. MacDougall, *Phys. Rev.* 43, 768 (1933).
- ⁷ V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. Lett.* 78, 4494 (1997).
- ⁸ F. W. Sears, G. L. Salinger, *Termodinamica, Teoria Cinetica y Termodinamica Estadistica*, Editorial Reverte, S. A., Barcelona, 2002.
- ⁹ N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke, *Physics Reports*, 489, 89 (2010).
- ¹⁰ M. S. Reis, A. M. Gomes, J. P. Araújo, P. B. Tavares, I. S. Oliveira, V. S. Amaral, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276, 2393 (2004).
- ¹¹ B. J. Korte, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., *J. Appl. Phys.* 84, 5677 (1998).
- ¹² K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, *Materials Science and Engineering A* 287, 301 (2000).
- ¹³ R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, Q. Y. Dong, H. W. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 804 (2010).
- ¹⁴ S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* 93, 237202 (2004).
- ¹⁵ E. Brück, M. Ilyn, A. M. Tishin, O. Tegus, *J. Magn. Magn. Mater.* 290–291, 8 (2005).
- ¹⁶ K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 387 (2000).
- ¹⁷ F. Hu, B. Shen, J. Sun, Z. Cheng, G. Rao, X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3675 (2001).
- ¹⁸ A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi, *Phys. Rev. B* 67, 104416 (2003).
- ¹⁹ H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, Y. Akishige, *Physica B* 328, 114 (2003).
- ²⁰ B. Hernando, J. L. S. Llamazares, V. M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, M. Ilyn, J. Gonzalez, *Appl. Phys. Lett.* 94, 222502 (2009).
- ²¹ B. Hernando, J. L. S. Llamazares, J. D. Santos, V. M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, R. Varga, J. Gonzalez, *Appl. Phys. Lett.* 92, 132507 (2008).
- ²² A. M. Aliev, A. B. Batdalov, I. K. Kamilov, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, J. García, V. M. Prida, B. Hernando, *Appl. Phys. Lett.* 97, 212505 (2010).
- ²³ K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, *Int. J. Refrig.* 31, 945 (2008).
- ²⁴ B. G. Shen, J. R. Sun, F. X. Hu, H. W. Zhang, Z. H. Cheng, *Adv. Mater.* 21, 4545 (2009).
- ²⁵ V. Provenzano, A. J. Shapiro, R. D. Shull, *Nature (London)* 429, 853 (2004).
- ²⁶ L. Morellon, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, J. Blasco, B. García-Landa, Z. Arnold, F. Albertini, *Phys. Rev. B* 58, R14721 (1998).
- ²⁷ M. Nazih, A. De Visser, L. Zhang, O. Tegus, E. Brück, *Solid State Commun.* 126, 255 (2003).
- ²⁸ J. D. Zou, H. Wada, B. G. Shen, J. R. Sun, W. Li, *Europhys. Lett.* 81, 47002 (2008).
- ²⁹ J. Sánchez Marcos, J. Rodríguez Fernández, B. Chevalier, J. L. Bobet, J. Etourneau, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276, 579 (2004).
- ³⁰ V. Franco, C. F. Conde, J. S. Blázquez, A. Conde, P. Svec, D. Janickovic, L.F. Kiss, *J. Appl. Phys.* 101, 093903 (2007).
- ³¹ V. Franco, J. S. Blázquez, M. Millán, J. M. Borrego, C. F. Conde, A. Conde, *J. Appl. Phys.* 101, 09C503 (2007).
- ³² S. Grosse, G. Orveillon, B. Chevalier, *J. Appl. Phys.* 103, 044902 (2008).

-
- ³³O. Tegus, E. Brück, X.W. Li, L. Zhang, W. Dagula, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater. 272, 2389 (2004).
- ³⁴M.-H. Phan, S.-C. Yu, J. Magn. Magn. Mater. 308, 325 (2007).
- ³⁵M. H. Phan, V. Franco, A. Chaturvedi, S. Stefanoski, H. Kirby, G. S. Nolas, H. Srikanth, J. Appl. Phys. 107, 09A910 (2010).
- ³⁶R. D. Shull, J. Iron Steel Res. Int.14, 69 (2007).
- ³⁷D. Serantes, D. Baldomir, M. Pereiro, B. Hernando, V. M. Prida, J.L. S. Llamazares, A. Zhukov, M. Ilyn, J. Gonzalez, Phys. Rev. B 80, 134421 (2009).
- ³⁸D. Serantes, D. Baldomir, M. Pereiro, J. Botana, V. M. Prida, B. Hernando, J. E. Arias, J. Rivas, J. Nanosci. Nanotechno. 10, 2512 (2010).
- ³⁹V. Franco, A. Conde, D. Sidhaye, B. L. V. Prasad, P. Poddar, S. Srinath, M. H. Phan, H. Srikanth, J. Appl. Phys. 107, 09A902 (2010).
- ⁴⁰F. Torres, J. M. Hernández, X. Bohigas, J. Tejada, Appl. Phys. Lett. 77, 3248 (2000).
- ⁴¹G. V. Brown, J. Appl. Phys. 47, 3673 (1976).
- ⁴²B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen, International Journal of Refrigeration, 26, 622 (2003).
- ⁴³B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf, A. Kitanovski, International Journal of Refrigeration, 33, 1029 (2010).
- ⁴⁴W. A. Steyert, J. Appl. Phys. 49, 1216 (1978).
- ⁴⁵K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, J. Appl. Phys. 85, 5365 (1999).
- ⁴⁶A. Kitanovski, P. W. Egolf, International Journal of Refrigeration, 29, 3 (2006).
- ⁴⁷R. D. McMichael, R. D. Shull, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennet, J. Magn. Magn. Mater. 111, 29 (1992).
- ⁴⁸K.A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 387 (2000).
- ⁴⁹M. E. Wood, W. H. Potter, Cryogenics 25, 667 (1985).
- ⁵⁰M. D. Kuz'min, Appl. Phys. Lett. 90, 251916 (2007).

2. Técnicas experimentales

Resumen:

En este capítulo se describen las técnicas experimentales de caracterización usadas en el presente trabajo. Las muestras estudiadas se han fabricado en otros centros de investigación, habiéndose centrado nuestro estudio, esencialmente, en la caracterización de su respuesta termomagnética.

Abstract:

This chapter describes the experimental characterization techniques used in this work. Samples were prepared in other research centers. Therefore, the main content of our study has been their thermomagnetic characterization.

2.1. Técnicas de caracterización magnética

Para el estudio de las propiedades magnéticas de las muestras se han usado dispositivos basados en la ley de la inducción electromagnética de Faraday.

2.1.1. Magnetómetro VSM

El magnetómetro de muestra vibrante o magnetómetro VSM (Vibrating Sample Magnetometer), también conocido como magnetómetro Foner,¹ es un dispositivo que determina el momento magnético m de una muestra a partir de la variación del flujo magnético que crea en unas bobinas de detección.

La disposición del equipo se muestra en la Fig. 2.1, donde la muestra S se hace vibrar con un movimiento armónico simple en el seno de un campo H uniforme y constante creado por un electroimán. El movimiento de la muestra genera en las bobinas de detección una fuerza electromotriz inducida ε_S , proporcional al momento magnético de la muestra m_S .

La varilla que sostiene la muestra S soporta además una muestra de referencia R (esfera de Ni de 3 mm de diámetro) de momento magnético conocido

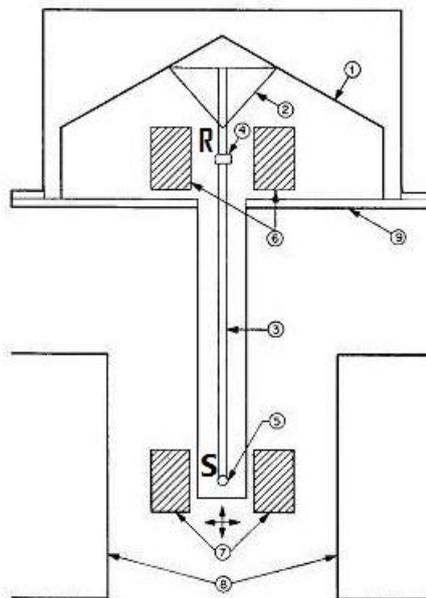


Figura 2.1: Esquema de un magnetómetro VSM: 1 Resonador mecánico, 2 soporte, 3 portamuestras, 4 muestra de referencia R, 5 muestra S, 6 bobinas de referencia, 7 bobinas de detección, 8 piezas polares del electroimán, 9 bastidor.¹

$m_R(\mu_0 H = 0.5 \text{ T}) = 6.92 \text{ emu}$, que crea, igualmente, una fuerza electromotriz inducida ε_R en las bobinas de referencia.

Las señales ε_S y ε_R son recogidas, respectivamente, por un voltímetro y por un amplificador lock-in que rechaza todas las señales con frecuencias diferentes a la frecuencia de vibración de las muestras. A partir de estas salidas se obtiene el momento magnético m_S de la muestra S.

En este trabajo hemos utilizado un magnetómetro VSM LakeShore 7407, provisto de un electroimán que permite aplicar una intensidad de campo magnético máxima de $\mu_0 H_{\text{max}} = 1.5 \text{ T}$. La incorporación de un criostato operado con N_2 líquido y de un horno, nos permite realizar los experimentos en atmósfera controlada y en unos rangos de temperaturas, respectivamente, entre 77 K y 420 K, y entre 300 K y 1273 K. El magnetómetro usado dispone de una sonda Hall colocada en el entrehierro del electroimán, y de un controlador de temperatura colocado cerca de la muestra S. La sensibilidad de la determinación de m_S es del orden de 10^{-7} emu .

2.1.2. Magnetómetro RF SQUID

El magnetómetro SQUID (Superconducting QUantum Interference Device), es un detector extraordinariamente sensible a la variación de flujo magnético (Φ) basado en dos fenómenos físicos: el Efecto Josephson,²⁻⁴ y la cuantización del flujo magnético a través de una espira superconductora⁵⁻⁸ ($\Phi = n \times \phi_0 = n \times 2.07 \times 10^{-7} \text{ Wb}$, con $n \in \mathbb{Z}^+$).

El magnetómetro RF SQUID mide el campo H producido por una muestra a partir de la variación de flujo Φ creado en una espira superconductora en la que se ha intercalado una unión Josephson.

El flujo Φ a través de la espira superconductora viene dado por la contribución del flujo externo Φ_{ext} producido por el campo H , y por la contribución del flujo asociado a la supercorriente inducida en la espira Li (donde L es su coeficiente de autoinducción), que siempre intenta contrarrestar la variación del flujo externo Φ_{ext} . En la configuración RF SQUID el flujo inducido Li supera el cuanto de flujo

magnético, resultando que el flujo neto Φ es una función multivaluada del flujo externo Φ_{ext} .

Para determinar su momento magnético la muestra se mueve a lo largo del eje de las bobinas de detección. El movimiento de la muestra puede ser, bien de manera oscilatoria o modo RSO (Reciprocating Sample Option), o bien de forma continua o modo DC (Direct Current). El hecho de considerar la muestra como un dipolo magnético limita el tamaño máximo de su longitud característica en 3 mm.

La variación de flujo magnético en la bobina de detección Φ_{ext} , se transfiere mediante un transformador de flujo a la espira superconductora alejada de la zona donde se aplica en campo H . Cada vez que se supera la corriente crítica se produce un tránsito energético entre dos estados cuánticos del sistema. Un circuito LC que oscila con una frecuencia RF se acopla a la espira superconductora para leer dichos cambios energéticos.

El magnetómetro RF SQUID opera ajustando el circuito resonante para que el máximo de energía que transfiere a la espira superconductora exceda la corriente crítica, de manera que en cada ciclo se inducen transiciones energéticas en la espira superconductora. Es el valor de esta intensidad de corriente crítica la que determina una medida del momento magnético m que se quiere medir.

En este trabajo se ha utilizado un magnetómetro RF SQUID Quantum Design MPMS-5S, operando en los modos RSO y DC. El campo magnético, generado por una bobina superconductora, alcanza una intensidad máxima $\mu_0 H_{max} = 5 \text{ T}$ y los valores de temperaturas experimentales están comprendidos entre 5 K y 360 K. La sensibilidad de la determinación del momento magnético es del orden de 10^{-7} emu.

2.1.3. Susceptómetro AC

El susceptómetro AC basa su funcionamiento en el fenómeno de la inducción mutua y permite obtener la parte real e imaginaria de la susceptibilidad compleja $\bar{\chi}$ de los materiales magnéticos.

El dispositivo está constituido por cuatro bobinas de igual longitud L , área transversal A , e igual número de espiras N , formando dos arrollamientos y

conectados entre sí. Uno de los arrollamientos contiene a la muestra mientras el otro actúa de referencia.

Las dos bobinas exteriores de ambos arrollamientos, o bobinas primarias, están conectadas en serie y contienen coaxialmente a las dos interiores, o bobinas de detección, conectadas también en serie pero en sentido contrario. El dispositivo así configurado se sumerge en un baño térmico operado con N_2 líquido.

El campo externo AC se aplica mediante las bobinas secundarias que forman parte de un circuito RL

$$H(t) = H_{\max} \exp j(\omega t + \varphi), \quad (2.1)$$

donde H_{\max} es la amplitud máxima del campo, j la unidad imaginaria, ω la frecuencia angular de la tensión alterna $v(t)$ que crea el campo, y φ el desfase de la intensidad $i(t)$ respecto de la tensión.

Mediante la utilización de una técnica lock-in, tomando $v(t)$ como señal de referencia, el dispositivo permite obtener la fuerza electromotriz inducida en las bobinas de detección

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\max} \exp j\left(\omega t + \varphi + \left(\frac{\pi}{2} - \delta\right)\right), \quad (2.2)$$

como consecuencia del cambio de flujo magnético creado por la variación de la imanación de la muestra

$$\varepsilon(t) = NA\mu_0 \frac{\partial M}{\partial t} = NA\mu_0 \bar{\chi} H_{\max} \omega \exp j\left(\omega t + \varphi + \frac{\pi}{2}\right), \quad (2.3)$$

donde ε_{\max} es el valor máximo de la fuerza electromotriz inducida en las bobinas de detección, $\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right)$ es el desfase de $\varepsilon(t)$ respecto de la intensidad $i(t)$, y $\bar{\chi} = \chi' - i\chi''$ la susceptibilidad compleja del material, con χ' y χ'' sus partes real e imaginaria, respectivamente.

Igualando partes reales e imaginarias en las Eqs. (2.2) y (2.3), resulta

$$\chi' = \frac{\varepsilon_{\max} \cos \delta}{NA\mu_0 H_{\max} \omega} \quad (2.4)$$

y

$$\chi'' = \frac{\varepsilon_{\max} \operatorname{sen} \delta}{NA\mu_0 H_{\max} \omega}. \quad (2.5)$$

Por tanto, la susceptibilidad compleja y la imanación de la muestra pueden determinarse a partir de

$$\bar{\chi} = \frac{\varepsilon_{\max}}{NA\mu_0 H_{\max} \omega} \quad (2.6)$$

y

$$M(t) = \bar{\chi} H_{\max} \cos(\omega t + \varphi). \quad (2.7)$$

En esta trabajo se ha utilizado un susceptómetro operando con una frecuencia $\omega = 7 \text{ kHz}$, campo magnético $\mu_0 H_{\max} = 10 \text{ mOe}$, y en un rango de temperaturas entre 77 K y 300 K.

2.2. Técnicas de caracterización microestructural

2.2.1. Difracción de rayos X

Las técnicas basadas en la difracción de rayos X son las utilizadas habitualmente para la resolución y refinamiento de estructuras cristalinas, identificación y cuantificación de las fases presentes en un material, transiciones estructurales, etc.⁹ Al incidir el haz de rayos X sobre un material es dispersado por las distribuciones electrónicas de los átomos constituyentes y la interferencia de los haces dispersados da lugar al determinado espectro de difracción, caracterizado por fluctuaciones de intensidad en función del ángulo de dispersión.

Si el material es cristalino el espectro de difracción es discreto y la intensidad difractada sólo es no nula en determinadas direcciones, relacionadas con la periodicidad cristalina. La ecuación de M. von Laue describe las direcciones de los posibles haces difractados:

$$\overline{\Delta k} = 2\pi \vec{g}, \quad (2.8)$$

siendo $\vec{\Delta k}$ los vector dispersión: $\vec{\Delta k} = \vec{k} - \vec{k}_0$, diferencia entre los vectores de onda de los haces difractados y del incidente, y $\vec{g} = h\vec{a}^* + h\vec{b}^* + h\vec{c}^*$ son los vectores de la red recíproca del cristal.

La ley Bragg, que permite una interpretación sencilla de los diagramas de difracción y que puede deducirse a partir de la ecuación de Laue:

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta, \quad (2.9)$$

relaciona el ángulo de dispersión, 2θ , formado por los vectores \vec{k} y \vec{k}_0 con el espaciado d de los planos reticulares (hkl) y con la longitud de onda λ de la radiación utilizada.

Tanto la ecuación de Laue como la ley de Bragg sólo hacen referencia a las direcciones de los haces difractados, que sólo dependen de la periodicidad reticular y no del tipo y posición de los átomos en la celda unidad del cristal. La base estructural o conjunto atómico asociado a cada celda es la que determina las intensidades relativas de los diferentes haces difractados.

En este trabajo se ha usado un difractómetro de RX Bruker D8 Advance, con geometría $\theta/2\theta$, radiación $K\alpha$ de un ánodo de Cu, y longitud de onda $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$. El haz se hace pasar por un par de rendijas de 6 y 2 mm, y ya colimado se hace incidir sobre la muestra con la mínima dispersión angular posible. Del registro así obtenido se puede obtener información estructural analizando tanto la posición angular del pico como la anchura a mitad de altura del máximo de difracción.

2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión¹⁰ permite obtener información estructural del material a partir de las interacciones que experimenta un haz de electrones al atravesar una muestra suficientemente delgada.

Los electrones incidentes se extraen de un filamento por calentamiento (emisión térmica), o por la aplicación de un campo eléctrico intenso (emisión de campo). El haz de electrones se acelera posteriormente en el cañón del microscopio mediante una diferencia de potencial eléctrico, y se focaliza mediante un conjunto

de lentes y aperturas con objeto de tener un haz estable, suficientemente intenso y colimado, y de la menor sección posible.

Existen dos modos básicos de operación en microscopía electrónica de transmisión, son los denominados modo imagen y modo difracción. En el modo imagen la configuración óptica del microscopio hace coincidir el plano imagen con la pantalla de observación, mientras que en el modo difracción es el plano focal el que se sitúa en la pantalla.

La imagen se puede formar igualmente de dos formas: seleccionando el haz transmitido, es el mecanismo de campo claro o BF (Bright Field), o a partir del haz difractado por la muestra, es el mecanismo de campo oscuro o DF (Dark Field).

En cuanto a los métodos para obtener los diagramas de difracción, se distinguen entre el de área seleccionada o SAD (Selected Area Diffraction), en el que el haz incide paralelo sobre una zona relativamente extensa de la muestra, y el método de haz convergente o CBED (Convergent Beam Electron Diffraction), donde el haz se hace converger sobre una zona de la muestra del tamaño del spot seleccionado.

En este trabajo se ha usado un microscopio de transmisión Phillips CM-200 operado a 200 kV.

2.3. Caracterización indirecta del MCE

La medida del *MCE* que presenta un material se puede realizar por tres métodos y en las técnicas de medida, la cinética de las transformaciones magnéticas que experimenta el material se considera instantánea en relación a las tasas de variación de la temperatura y del campo magnético.

- *Determinación directa de ΔT_{ad} mediante técnicas termométricas.* El valor de $\Delta T_{ad} = T_f - T_0$ se obtiene a través de las medidas directas de T_0 y T_f cuando, respectivamente, se aplican los campos H_0 y H_f . Así, midiendo para cada T la temperatura T_f que alcanza la muestra tras aplicar una variación arbitraria de campo ΔH , se obtiene el *MCE* como $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$. La precisión de la medida viene marcada por las incertidumbres introducidas por la termometría,

el ajuste del campo y, esencialmente, por la calidad del aislamiento de la muestra y por el hecho de que la lectura del sensor de temperatura se ve afectada por la variación del campo magnético aplicado.

- Determinación indirecta de ΔS_M y ΔT_{ad} mediante técnicas de calorimetría. De acuerdo con la Eq. (1.1), la entropía S de un sólido magnético sometido a un campo H , viene dada por

$$S(T)_H = \int_0^T \frac{c_{P,H}}{T} dT, \quad (2.10)$$

lo que permite calcular $\Delta S_M(T, \Delta H) = S(T, H_f) - S(T, H_0)$ mediante su resolución numérica, y $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ a partir de la condición $S(T)_{H_0} = S(T + \Delta T_{ad})_{H_f}$. La precisión de la medida realizada por este método es la mejor de los métodos conocidos.

La caracterización del MCE se podría, en principio, realizar a partir de la resolución numérica de la Eq. (1.2) pero son dos los motivos que hacen que este procedimiento sea poco práctico. Primero, como se ha comentado anteriormente, el conocimiento de $c_{P,H}(T, H)$ determina por sí solo tanto ΔS_M como ΔT_{ad} , sin necesidad de conocer $M(T, H)$, y segundo, la determinación experimental de $c_{P,H}(T, H)$ con la misma resolución en campo que $M(T, H)$, ralentizaría y encarecería excesivamente este procedimiento.

- Determinación indirecta de ΔS_M mediante técnicas magnetométricas a partir de los datos experimentales de $M(T, H)$ y de la resolución numérica de la Eq. (1.3) (donde siempre hemos considerado $\mu_0 H_0 = 0 T$). Es la técnica que hemos usado en este trabajo.

El hecho de que los materiales estudiados presenten una transición de fase de segundo orden, en los que no hay histéresis térmica ni cambios estructurales, hace que no sea necesario realizar ciclos de temperatura para medir la variación de la imanación con la temperatura.

La obtención numérica de la variación $(\partial M / \partial T)_H$ se ha realizado en todas las muestras estudiadas de acuerdo con la expresión

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \frac{M(T_i, H) - M(T_i - \Delta T_i, H)}{\Delta T_i}, \quad (2.11)$$

donde $T_i = T_{i-1} + \Delta T_i$, con T_0 y T_i ($i=1,2,\dots,m$), son los $m+1$ valores experimentales de temperatura. La expresión de la Eq. (2.11) se ha evaluado en los m puntos intermedios de los intervalos de temperaturas experimentales ($T_k = T_i - \frac{\Delta T_i}{2}$).

Para la evaluación numérica de la integral de la Eq. (1.3) se ha usado

$$\Delta S_M(T_k, H_j) = \frac{\mu_0}{2} \sum_{j=1}^l \left[\left(\frac{\partial M(T_k)}{\partial T}\right)_{j-1} + \left(\frac{\partial M(T_k)}{\partial T}\right)_j \right] \Delta H_j, \quad (2.12)$$

donde $H_j = H_{j-1} + \Delta H_j$, con H_0 y H_j ($j=1,2,\dots,l,\dots,n$), son las $n+1$ intensidades experimentales de campos aplicados.

La Eq. (2.12) permite obtener, tras diferentes medidas isotermas de la imanación para las diferentes intensidades de campo, los $m \times n$ valores experimentales del MCE como $\Delta S_M(T_k, H_j)$.

La precisión de la medida viene dada por las incertidumbres introducidas en las medidas de T , H y M , y por el hecho de que los diferenciales (dT , dH y dM) se sustituyen por incrementos (ΔT , ΔH y ΔM).

La Fig. 2.2 muestra una respuesta magnetocalórica típica de las muestras estudiadas en este trabajo. Los datos se han obtenido numéricamente usando la ecuación de estado de Arrott-Noakes¹¹ de un material ferromagnético

$$\left(\frac{H}{M}\right)^{1/\gamma} = a(T - T_C) + bM^{1/\beta}, \quad (2.13)$$

donde a y b son parámetros relacionados, respectivamente, con las amplitudes críticas de la susceptibilidad inicial ($\chi_0(T)$) y de la imanación isoterma crítica ($M(T = T_C, H)$), y β y γ son los exponentes críticos de la imanación espontánea ($M_0(T)$) y de la susceptibilidad inicial. Igualmente existe una relación entre la

amplitud crítica de la imanación espontánea con los parámetros a y b . Los exponentes críticos del MCE se estudiarán en la Sección 3.1.

Experimentalmente se observa que la ecuación de estado de Arrott-Noakes ajusta con buen acuerdo los datos experimentales de $M(T,H)$ de aleaciones amorfas tanto en el entorno de sus temperaturas de Curie,¹² como en la región paramagnética lejos de la T_C . Se observa, sin embargo, que el ajuste no es correcto para la fase ferromagnética lejos de la T_C , donde los valores dados por la ecuación de estado son mayores que los experimentales.

Experimentalmente también se tiene constancia de que la temperatura del máximo de las curvas ΔS_M evoluciona con el campo. En la Fig. 2.2 se ha denotado con T_{pk} (símbolos \times) la temperatura para la que se da el máximo, y con ΔS_M^{pk} el valor de dicho máximo de cada una de las curvas. La evolución $T_{pk}(H)$ desplaza la temperatura del máximo hacia temperaturas superiores a la temperatura de Curie T_C , siendo la diferencia $T_{pk} - T_C$ del orden de la incertidumbre de los valores experimentales de T , por lo que para observar la evolución $T_{pk}(H)$ se ha de medir con mucha resolución en temperatura. Teóricamente se ha demostrado¹³ que para la teoría de campo medio

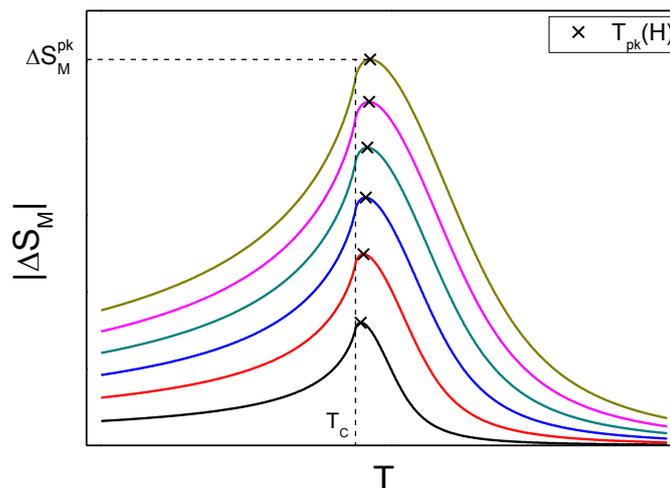


Figura 2.2: Respuesta magnetocalórica típica de las muestras estudiadas en este trabajo. Los datos se han generado numéricamente mediante la ecuación de estado de Arrott-Noakes. Se muestra que la temperatura del máximo de las diferentes curvas (T_{pk}) evoluciona con el campo. Cada curva se corresponde con un determinado valor del campo H .

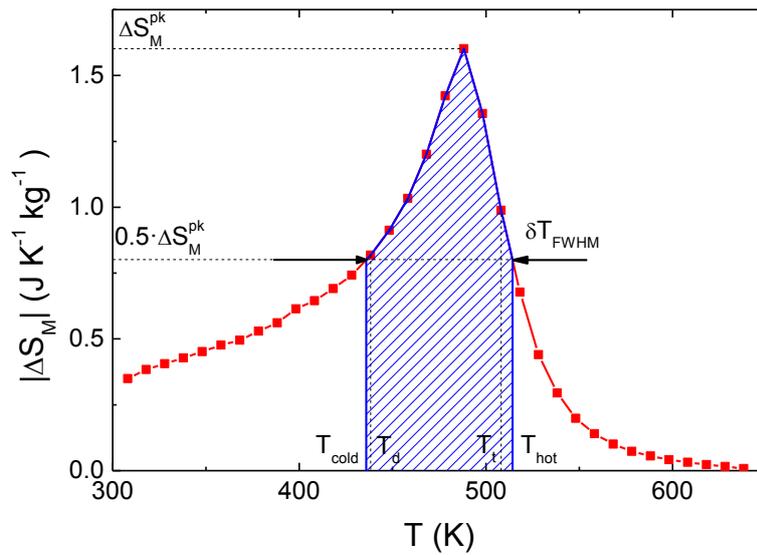


Figura 2.3: Determinación de la capacidad de refrigeración RC_{AREA} para un valor del campo determinado. Se representa también el ancho a mitad de altura de la curva experimental $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$. Las temperaturas T_d y T_t se definen en el texto.

$T_{pk}^{CM}(H) = T_C$, esto es, la posición del pico de las curvas se mantiene siempre en la temperatura correspondiente a la temperatura de Curie.

En este trabajo, por lo general, la temperatura de Curie T_C de las muestras estudiadas está en el entorno de la temperatura ambiente, y se han obtenido valores de ΔS_M^{pk} típicamente entre 1 y 3 $J K^{-1} kg^{-1}$ para campos máximos aplicados entre 1 y 5 T.

El cálculo de las diferentes definiciones de la capacidad de refrigeración de los sistemas refrigeradores (RC_{AREA} , RC_{FWHM} y RC_{WP}) se ha resuelto también numéricamente. Los datos obtenidos se han representado, respectivamente, en las Figs. 2.3, 2.4 y 2.5 para unos datos experimentales arbitrarios.

En el cálculo de la capacidad de refrigeración RC_{AREA}

$$RC_{AREA}(\delta T_{FWHM}, \Delta H) = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} \Delta S_M(T, \Delta H) dT, \quad (2.14)$$

el cambio isoterma de entropía magnética ΔS_M , dado por la Eq. (2.12), se ha obtenido a partir de la imanación específica σ en lugar de la imanación por unidad de volumen M . Se evita así la dificultad de medir volúmenes de muestras irregulares difícil de realizar.

El intervalo $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$ se ha determinado interpolando linealmente el valor $\frac{1}{2} \Delta S_M^{pk}(H) = \Delta S_M(T_{cold}) = \Delta S_M(T_{hot})$ entre los valores experimentales, obteniéndose los índices d (asociado a la mínima temperatura para $T < T_{pk}$) y t (asociado a la máxima temperatura para $T > T_{pk}$) que satisfacen la relación $(\Delta S_M)_{d,t} > \frac{1}{2} \Delta S_M^{pk}$.

La resolución numérica de la Eq. (2.14), representada en la Fig. 2.3 mediante el área rayada para un valor determinado del campo, se ha obtenido a partir de la expresión

$$RC_{AREA}(H) = \frac{1}{2} \sum_{i=d}^{t-1} [(\Delta S_M)_i + (\Delta S_M)_{i+1}] \Delta T_i + \frac{1}{2} [(\Delta S_M)_d (T_d - T_{cold}) + (\Delta S_M)_t (T_{hot} - T_t) + \Delta S_M(T_{cold})(T_d + \delta T_{FWHM} - T_t)] \quad (2.15)$$

El rectángulo que circunscribe el área dada por la Eq. (2.14) ofrece la definición RC_{FWHM} (Fig. 2.4)

$$RC_{FWHM}(H) = \Delta S_M^{pk} \delta T_{FWHM} \quad (2.16)$$

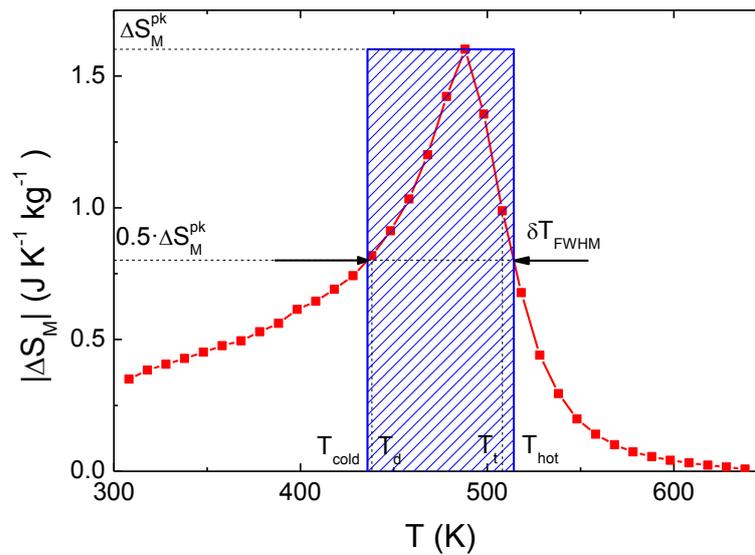


Figura 2.4: Determinación de la capacidad de refrigeración RC_{FWHM} para un valor del campo determinado. Se representa también el ancho a mitad de altura de la curva experimental $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$. Las temperaturas T_d y T_t se definen en el texto.

Para la obtención numérica de $RC_{WP}(H)$ y $\delta T_{WP}(H)$, se han determinado los rectángulos inscritos en la curva $\Delta S_M(H)$ vs. T , tomando como altura los valores experimentales $\Delta S_M(T = T_k, H)$ para $T < T_{pk}$, y como base $\delta T(k) = T_{WP}(k) - T_k$, donde $T_{WP}(k)$ se calcula mediante interpolación lineal del valor $\Delta S_M(T_k) = \Delta S_M(T_{WP}(k))$, para $T > T_{pk}$.

El área y la base dados por el rectángulo de mayor superficie inscrito en la curva $\Delta S_M(H)$ vs. T ($RC_{WP}(H) = \max(\Delta S_M(T_k) \delta T(k))$) determinan $RC_{WP}(H)$ y $\delta T_{WP}(H)$, representados en la Fig. 2.5 mediante el área rayada para un valor determinado del campo.

Como se comentó más arriba, la ecuación de estado de Arrott-Noakes no ajusta correctamente los valores experimentales de $M(T, H)$ para $T \ll T_C$. Este hecho hace que los datos de $RC_{WP}(H)$ obtenidos numéricamente usando dicha ecuación, presenten un intervalo de temperatura $\delta T_{WP}(H)$ mayor que el experimental. Por este motivo, en este trabajo se han realizado simulaciones de RC_{AREA} y RC_{FWHM} por ser las que mejor se ajustan a los datos experimentales.

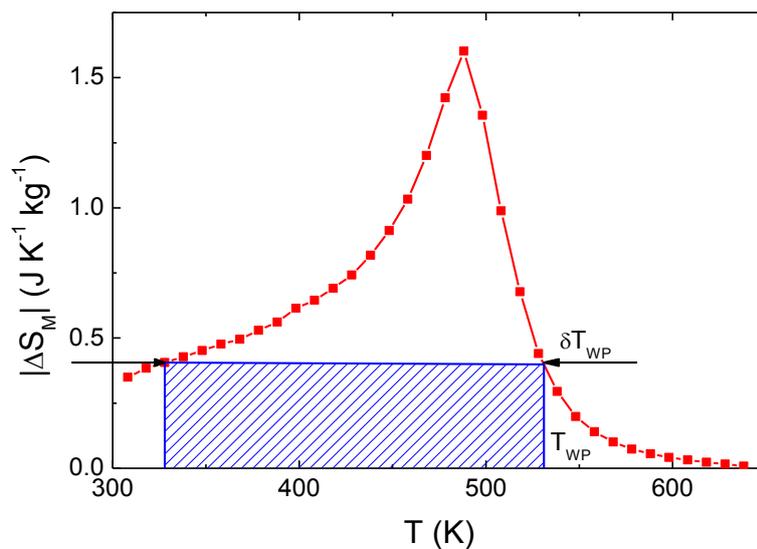


Figura 2.5: Determinación de la capacidad de refrigeración RC_{WP} para un valor del campo determinado. Se representa también el rango de temperaturas óptimo en el que debería operar el ciclo termodinámico δT_{WP} . La temperatura T_{WP} se define en el texto.

2.4. Referencias

- ¹ S. Foner, Rev. Sci. Inst. 30, 548 (1959).
- ² B. D. Josephson, Phys. Lett. 1, 251 (1962).
- ³ P. W. Anderson, J. M. Rowell, Phys. Rev. Lett. 10, 230 (1963).
- ⁴ R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, The Feynman Lectures on Physics, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1965, Vol. 3, p. 21-14.
- ⁵ F. London, Superfluids, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1950, Vol. 1, p. 152.
- ⁶ L. Onsager, Phil. Mag. 43, 1006 (1952).
- ⁷ B. S. Deaver Jr., W. M. Fairbank, Phys. Rev. Lett. 7, 43 (1961).
- ⁸ N. Byers, C. N. Yang, Phys. Rev. Lett. 7, 46 (1961).
- ⁹ B. D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction, John Wiley and Sons, 1978.
- ¹⁰ D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York, 1996.
- ¹¹ A. Arrott, J. E. Noakes, Phys. Rev. Lett. 19, 786 (1967).
- ¹² V. Franco, A. Conde, L. F. Kiss, J. Appl. Phys. 104, 033903 (2008).
- ¹³ V. Franco, A. Conde, M. D. Kuz'min, J. M. Romero-Enrique, J. Appl. Phys. 105, 07A917 (2009).

3. Técnicas de análisis del MCE: Leyes de escala y dependencia con el campo

Resumen:

En este capítulo se estudian las funciones y leyes de escala del *MCE* mostrando el comportamiento universal que presenta este fenómeno. Se plantea una alternativa al método de Kouvel-Fisher para el cálculo de los exponentes críticos, y se analizan las discrepancias entre los valores ofrecidos por ambos métodos. Con objeto de optimizar el rendimiento de los sistemas de refrigeración magnética, el conocimiento de la evolución del *MCE* con el campo magnético podría ser una herramienta de gran utilidad. Por ello se han estudiado, en un amplio rango de temperaturas, la dependencia con el campo magnético del cambio de entropía magnética y de la capacidad de refrigeración.

Abstract:

In order to know the universal behavior of the *MCE*, this chapter describes the functions and scaling laws of this phenomenon. An alternative method to the Kouvel-Fisher one has been proposed to obtain the critical exponents and the discrepancies between the values offered by both methods has been studied. In order to optimize the performance of magnetic refrigeration systems, knowledge of evolution with the magnetic field of *MCE* could be a useful tool. Therefore the dependence of the magnetic entropy change and the refrigerant capacity on the magnetic field has been analyzed in a wide temperature range.

3.1. Funciones y leyes de escala del MCE. Curva universal

La determinación de la respuesta magnetocalórica de los materiales se ha realizado a partir de la ecuación

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \mu_0 \int_0^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (3.1)$$

donde se observa que la máxima variación de entropía magnética tiene lugar en la región de temperaturas en las que el cambio de la imanación es abrupto. Para los materiales objeto de interés de esta tesis, este rango de temperaturas coincide con la transición de fase magnética o magneto-estructural de los mismos.

De acuerdo con la clasificación de Ehrenfest,¹ en un sistema tiene lugar una transición de fase de orden n si al menos una de las n -ésimas derivadas de sus potenciales termodinámicos presenta una discontinuidad en el punto crítico, siendo todas las derivadas de menor orden continuas. El potencial termodinámico apropiado para describir los sistemas magnéticos es la energía libre F , definida como

$$F = E - TS, \quad (3.2)$$

siendo E la energía total del sistema. Derivando la Eq. (3.2), aparecen las siguientes relaciones para las derivadas primeras de la energía libre:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_H = -S, \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T = -\mu_0 M; \quad (3.4)$$

y para las derivadas segundas:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \frac{c_{p,H}}{T}, \quad (3.5)$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \mu_0 \chi_T, \quad (3.6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (3.7)$$

Teniendo en cuenta lo anterior, las transiciones de fase de primer orden presentan una discontinuidad de ΔS_M y M en el punto crítico y van acompañadas de un efecto térmico, el calor latente de cambio de fase o entalpía de transformación, apareciendo un régimen en el cual hay coexistencia de las dos fases en equilibrio. Por otro lado, en las transiciones de fase de segundo orden, o transiciones continuas, se pasa continuamente de una fase a la otra sin que las dos fases coexistan en equilibrio. En este tipo de transiciones el calor específico $c_{P,H}$, la susceptibilidad isoterma χ_T , y los coeficientes termodinámicos $(\partial(\Delta S_M)/\partial H)_T$ y $(\partial M/\partial T)_H$, presentan una discontinuidad a campo nulo. Puesto que los materiales estudiados en esta tesis presentan transiciones de fase de segundo orden, el estudio del efecto magnetocalórico podemos hacerlo en el marco de los fenómenos críticos.

Experimentalmente se observa que en las proximidades del punto crítico las variables termodinámicas $f(\varepsilon)$ (donde f representa M , χ_T , $c_{P,H}$ y ΔS_M), obedecen a una ley potencial de la temperatura reducida $\varepsilon = (T - T_C)/T_C$

$$f(\varepsilon) \sim |\varepsilon|^\lambda, \quad (3.8)$$

donde λ es el exponente crítico.

Los exponentes críticos estáticos más usuales en el MCE son:

- β describe el comportamiento de la imanación espontánea cuando $\varepsilon < 0$

$$M(\varepsilon, 0) = M_0(\varepsilon) = M(-1, 0)|\varepsilon|^\beta, \quad (3.9)$$

donde $M(-1, 0)$, es la amplitud crítica.

- δ describe el comportamiento de la imanación isoterma crítica ($\varepsilon = 0$)

$$M(0, H) = M(0, 1)H^{1/\delta}, \quad (3.10)$$

donde $M(0, 1)$ es la amplitud crítica.

- γ describe el comportamiento de la susceptibilidad isoterma a campo nulo

$$\chi_T(\varepsilon, 0) = \chi_0(\varepsilon) = \begin{cases} \chi_0(1,0) \varepsilon^{-\gamma} & ; \varepsilon \geq 0 \\ \chi_0(-1,0) |\varepsilon|^{-\gamma} & ; \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (3.11)$$

donde $\chi_0(1,0)$ y $\chi_0(-1,0)$ son las amplitudes críticas.

- α describe el comportamiento del calor específico a campo nulo

$$c_{P,H}(\varepsilon, 0) = c_0(\varepsilon) = \begin{cases} c_0(1,0) \varepsilon^{-\alpha} & ; \varepsilon \geq 0 \\ c_0(-1,0) |\varepsilon|^{-\alpha} & ; \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (3.12)$$

donde $c_0(1,0)$ y $c_0(-1,0)$ son las amplitudes críticas.

- n describe el comportamiento del cambio isoterma de la entropía magnética en la temperatura crítica ($\varepsilon = 0$)

$$\Delta S_M(0, H) = \Delta S_M^{pk}(H) = \Delta S_M^{pk}(0, 1) H^n, \quad (3.13)$$

donde $\Delta S_M^{pk}(0, 1)$ es la amplitud crítica.

En 1965 B. Widom² postuló que en las proximidades del punto crítico $F(\varepsilon, H)$ puede expresarse como suma de dos funciones, una analítica o regular F_r , y otra no analítica o singular F_s , donde $F_r(\varepsilon, H)$ puede aproximarse por su valor en el punto crítico $F_r(0, 0)$, y considerarse como una constante, y $F_s(\varepsilon, H)$ es una función homogénea generalizada de sus variables.

La hipótesis de escala de Widom condiciona las ecuaciones de estado de los sistemas y para los sistemas magnéticos, la ecuación de estado escalada se expresa como^{2,3}

$$\frac{H}{M^\delta} = h\left(\frac{\varepsilon}{M^{1/\beta}}\right), \quad (3.14)$$

donde $h(x)$, con $x = \varepsilon / M^{1/\beta}$, es la función de escala. La Eq. (3.14) formalmente se puede invertir como

$$\frac{M}{|\varepsilon|^\beta} = m_\pm\left(\frac{H}{|\varepsilon|^\Delta}\right), \quad (3.15)$$

donde los signos de la función de escala m_{\pm} se corresponden, respectivamente, con $\varepsilon > 0$ y $\varepsilon < 0$. El exponente Δ se denomina exponente gap y relaciona los exponentes críticos de variables termodinámicas asociadas a la primera y segunda derivadas de F (mediante $\Delta = \beta + \gamma$), así como los exponentes críticos de una variable a campo nulo $f(\varepsilon, 0)$ y en la isoterma crítica $f(0, H)$ (mediante $\Delta = \beta\delta$).

De acuerdo con la Eq. (3.14), la familia de curvas $M(\varepsilon, H)$ vs. ε , debe solapar en una única curva en la representación $M(\varepsilon, H)/H^{1/\delta}$ vs. $\varepsilon/H^{1/\Delta}$ (que se corresponde con $1/h^{1/\delta}$ vs. $x/h^{1/\beta\delta}$).

Alternativamente, la Eq. (3.15) muestra que la familia de curvas $M(\varepsilon, H)$ vs. H debe solapar en dos curvas, una para $\varepsilon > 0$ y otra para $\varepsilon < 0$, en la representación $M(\varepsilon, H)/|\varepsilon|^{\beta}$ vs. $H/|\varepsilon|^{\Delta}$.

Análogamente, la hipótesis de escala de Widom proporciona una ecuación de estado escalada para la respuesta magnetocalórica de los materiales⁴⁻⁶

$$\frac{\Delta S_M}{H^n} = s\left(\frac{\varepsilon}{H^{1/\Delta}}\right), \quad (3.16)$$

donde $s(y)$, con $y = \varepsilon/H^{1/\Delta}$, es la función de escala. De donde se deduce que la familia de curvas $\Delta S_M(\varepsilon, H)$ vs. ε debe solapar en una única curva universal en la representación $\Delta S_M(\varepsilon, H)/H^n$ vs. $\varepsilon/H^{1/\Delta}$.

Siguiendo este procedimiento, la construcción de la curva universal requiere el conocimiento de los exponentes críticos del material. Sin embargo, recientemente se ha puesto de manifiesto⁵ que la construcción de la misma puede hacerse fenomenológicamente, sin necesidad de conocer estos exponentes críticos. Los pasos que han de seguirse para la construcción fenomenológica son:

1. Trasladar el origen del eje de temperaturas de la representación $|\Delta S_M(T, H)|$ vs. T al valor de la temperatura de Curie, esto es, hacer el cambio de variable $t = T - T_C$ (Fig. 3.1).

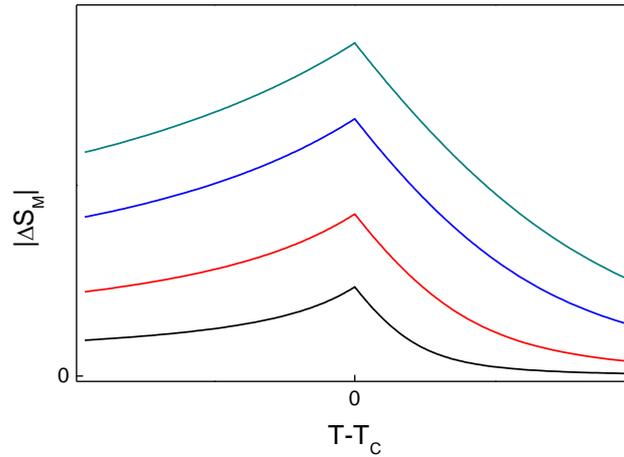


Figura 3.1: Construcción de la curva universal. Paso 1: cambio de variable $t = T - T_C$.

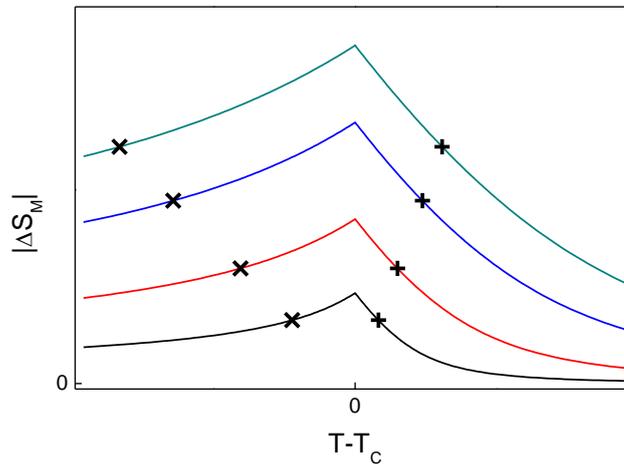


Figura 3.2: Construcción de la curva universal. Paso 2: determinación de las temperaturas de referencias T_{r1} para $T > T_C$ (+), y T_{r2} para $T < T_C$ (x) para una fracción del máximo $k = 0.7$.

2. Seleccionar las temperaturas de cada una de las curvas $|\Delta S_M(t, H)|$ vs. t correspondientes a una fracción fija del máximo ($k \Delta S_M^{pk}$, con $0 < k < 1$). Dichas temperaturas se han marcado en la Fig. 3.2 con los símbolos “+” para $T > T_C$, y “x” para $T < T_C$, y se denominan, respectivamente, temperaturas de referencia T_{r1} y T_{r2} .
3. Normalizar las curvas de la representación $|\Delta S_M(t, H)|$ vs. t con respecto a su valor máximo $\Delta S_M^{pk}(H)$ (Fig. 3.3). Este paso limita la construcción de la curva universal a las transiciones de fase de segundo orden, en las que ΔS_M no presenta discontinuidad en el punto crítico.

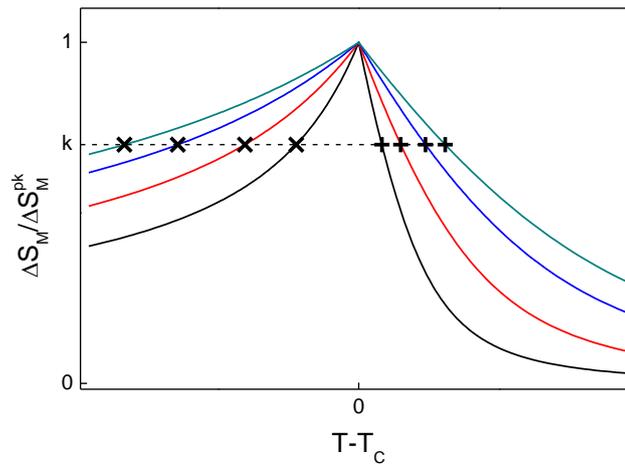


Figura 3.3: Construcción de la curva universal. Paso 3: normalizar al valor máximo (ΔS_M^{pk}) las curvas del cambio de entropía magnética ΔS_M .

El estudio de la respuesta magnetocalórica de los materiales muestra dos situaciones diferenciadas en el método necesario para construir la curva universal:

4. Escalar el eje de temperaturas de acuerdo con la relación fenomenológica

$$\theta_2 = \theta(2 \text{ refs.}) = \begin{cases} -(T - T_c) / (T_{r1} - T_c); & T \leq T_c \\ (T - T_c) / (T_{r2} - T_c); & T > T_c \end{cases} \text{ y hacer la representación}$$

$\Delta S_M / \Delta S_M^{pk}$ vs. θ_2 (Fig. 3.4).

De acuerdo con la ecuación (3.16), este último paso se puede realizar

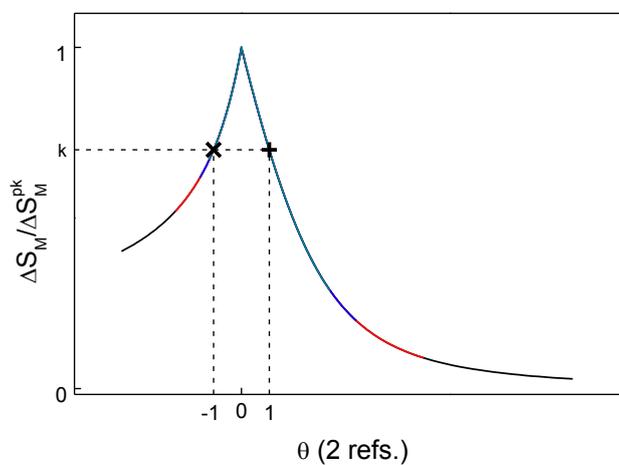


Figura 3.4: Construcción de la curva universal. Paso 4: escalar el eje de temperaturas de acuerdo con la relación θ_2 usando dos temperaturas de referencia.

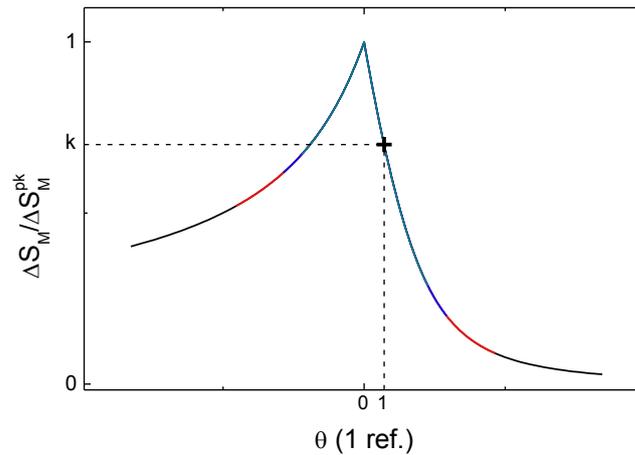


Figura 3.5: Construcción de la curva universal. Paso 4: escalar el eje de temperaturas de acuerdo con la relación θ_1 usando una única temperatura de referencia.

empleando una única temperatura de referencia: escalando el eje de temperaturas de acuerdo con la relación $\theta_1 = \theta(1 \text{ ref.}) = (T - T_C) / (T_r - T_C)$ y haciendo la representación $\Delta S_M / \Delta S_M^{pk}$ vs. θ_1 (Fig. 3.5).

La hipótesis de escala de Widom, nos permite, además, obtener relaciones entre los exponentes críticos, denominadas leyes de escala. Aparte de la ley de escala de Widom ya mencionada:

$$\beta + \gamma = \beta\delta = \Delta, \quad (3.17)$$

podemos citar las leyes de escala de R. B. Griffiths:

$$\gamma(\delta + 1) = (2 - \alpha)(\delta - 1), \quad (3.18)$$

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2. \quad (3.19)$$

Para obtener la ley de escala del cambio de entropía magnética puede considerarse, por un lado, que de las Eqs. (3.7) y (3.13) se obtiene la proporcionalidad

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{H, T=T_C} \propto H^{n-1}, \quad (3.20)$$

y por otro, que del comportamiento universal de $M(\varepsilon, H) / H^{1/\delta}$ vs. $\varepsilon / H^{1/\Delta}$ descrito anteriormente, se tiene que

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_H \propto H^{1/\delta-1/\Delta}. \quad (3.21)$$

Igualando las Eqs. (3.20) y (3.21) se puede llegar a la ley de escala

$$n = 1 + \frac{\beta - 1}{\beta + \gamma}. \quad (3.22)$$

Las leyes de escala expuestas ponen de manifiesto que sólo dos exponentes críticos son independientes por lo que, para conocer el exponente crítico asociado a cualquier variable termodinámica, basta con que se conozcan su ley de escala y dos exponentes críticos cualesquiera.

En este sentido las leyes de escala del *MCE* se presentan como una herramienta alternativa al método de Kouvel-Fisher⁷ para calcular los exponentes críticos,⁸ y como una alternativa al criterio de Banerjee⁹ para determinar el orden de la transición de fase a partir de los datos experimentales de las medidas de la imanación.¹⁰ La determinación de los exponentes críticos a partir del *MCE* se realizará en la Sección 3.3.

3.2. Determinación de los exponentes críticos

El método de Kouvel-Fisher⁷ (KF) es una técnica habitual en la literatura para determinar los exponentes críticos. Dicho método permite obtener, además de los exponentes críticos β y γ , la temperatura de Curie T_C .

Existen casos experimentales en los que se observan discrepancias entre los valores del exponente n calculados a partir de los exponentes críticos β y γ extraídos por el método de Kouvel-Fisher (n_{KF}), y mediante el ajuste no lineal de $\Delta S_M^{pk} \propto H^n$ (n_{MCE}) dado por la Eq. (3.13). Dependiendo de la resolución en temperatura con que se realicen las medidas, estas discrepancias pueden alcanzar valores de hasta un 20%.

El objetivo de esta sección es la comparación de los valores del exponente crítico n obtenidos por ambos métodos y tratar de explicar el origen de estas discrepancias. Para ello se ha estudiado la respuesta magnetocalórica de una aleación de composición $\text{Fe}_{77}\text{Co}_{5.5}\text{Ni}_{5.5}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$. La muestra, en forma de cinta de

3 mm de anchura y $\sim 30 \mu\text{m}$ de espesor, fue fabricada por el grupo del Dr. M.A. Willard del Naval Research Laboratory (Washington, EEUU).¹¹

Las dependencias de la imanación M con la temperatura T y el campo H se han medido en un magnetómetro VSM usando muestras de 3 mm de longitud. Con el fin de poder asociar las discrepancias encontradas entre los valores n_{KF} y n_{MCE} a la resolución experimental, se ha intentado refinar los datos experimentales en el entorno de la temperatura de transición. Las intensidades del campo H , aplicado en el plano de las muestras, han tomado valores a intervalos de 10 mT desde campo nulo hasta $\mu_0 H = 100 \text{ mT}$, de 20 mT hasta $\mu_0 H = 1 \text{ T}$, y de 50 mT hasta $\mu_0 H_{\text{max}} = 1.5 \text{ T}$. Los valores de temperaturas usados han sido desde $T=450 \text{ K}$ hasta $T=479 \text{ K}$ a intervalos de 2 K, hasta $T=499 \text{ K}$ a intervalos más pequeños de 1 K para tener más resolución en el entorno de la temperatura de transición, y finalmente con incrementos de 2 K hasta la temperatura máxima $T=520 \text{ K}$.

El método de Kouvel-Fisher⁷ es un método iterativo que partiendo de la representación generalizada de Arrott-Noakes, esto es $M^{1/\beta}$ vs. $(H/M)^{1/\gamma}$ con $\beta = 2/5$ y $\gamma = 4/3$,¹² itera los exponentes β y γ hasta conseguir que las isothermas sean líneas rectas y paralelas entre sí en el entorno de la temperatura de Curie y en el mayor rango posible de valores de H/M . Las extrapolaciones lineales de dichas isothermas intersecan con los ejes $(H/M)^{1/\gamma} = 0$ y $M^{1/\beta} = 0$, obteniéndose respectivamente, $M_0(T)$ (para $T > T_C$) y $\chi_0^{-1}(T)$ (para $T < T_C$). Con los valores de $M_0(T)$ y $\chi_0^{-1}(T)$ así obtenidos se construyen las funciones de Kouvel-Fisher $X(T)$ y $Y(T)$, a partir de la diferenciación de la Eq. (3.11) para $T > T_C$ y de la Eq. (3.9) para $T < T_C$, resultando

$$X(T) = \chi_0^{-1} (d\chi_0^{-1} / dT)^{-1} = (T - T_C) / \gamma, \quad (3.23)$$

$$Y(T) = M_0 (dM_0 / dT)^{-1} = (T - T_C) / \beta. \quad (3.24)$$

Representando $X(T)$ e $Y(T)$ frente a la temperatura se tiene, para la región en torno a la temperatura crítica, sendas líneas rectas con pendientes $1/\gamma$ y $-1/\beta$,

que intersecan al eje de temperaturas en el valor de la temperatura de Curie T_C . Con los valores de los exponentes críticos β y γ calculados se itera el proceso con una nueva representación generalizada de Arrott-Noakes $M^{1/\beta}$ vs. $(H/M)^{1/\gamma}$, obteniéndose nuevos valores de $M_0(T)$ y $\chi_0^{-1}(T)$, y nuevos valores de los exponentes β y γ . El proceso converge rápidamente y termina cuando dos iteraciones consecutivas ofrecen los valores de los exponentes críticos con la precisión deseada.

La Fig. 3.6 presenta el último paso de la iteración de Kouvel-Fisher para la determinación de los exponentes críticos de la aleación amorfa $\text{Fe}_{77}\text{Co}_{5.5}\text{Ni}_{5.5}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$. Los valores obtenidos mediante dicho procedimiento han sido: $\beta = 0.53 \pm 0.03$, $\gamma = 1.34 \pm 0.04$ y $T_C = 493.3 \pm 0.3 \text{ K}$, y la relación de Widom (Eq. (3.17)) permite conocer el exponente que describe el comportamiento de la imanación isoterma crítica ($T = T_C$) $\delta = 3.5 \pm 0.4$.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente en el análisis de las Eqs. (3.14) y (3.15), si se han calculado correctamente los exponentes críticos y la temperatura

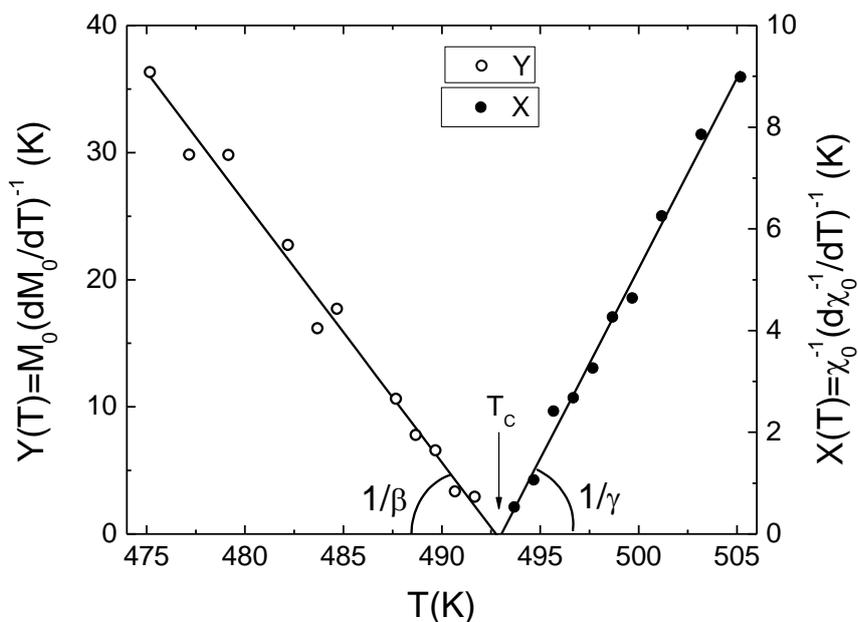


Figura 3.6: Determinación mediante el método de Kouvel-Fisher de los exponentes críticos ($\beta = 0.53 \pm 0.03$ y $\gamma = 1.34 \pm 0.04$), y de la temperatura de Curie ($T_C = 493.3 \pm 0.3 \text{ K}$) de la aleación amorfa de composición $\text{Fe}_{77}\text{Co}_{5.5}\text{Ni}_{5.5}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$.

de Curie, los datos experimentales de la imanación específica $\sigma(\varepsilon, H)$ deben solapar en una única curva en la representación $\sigma(\varepsilon, H)/H^{1/\delta}$ vs. $\varepsilon/H^{1/(\beta+\gamma)}$, y en dos curvas, una para $\varepsilon > 0$ y otra para $\varepsilon < 0$, en la representación $\sigma(\varepsilon, H)/|\varepsilon|^\beta$ vs. $H/|\varepsilon|^{\beta+\gamma}$.

Las Fig. 3.7a y 3.7b muestran los solapamientos de todas las curvas de imanación a campo constante (Fig. 3.7a), y de todas las isotermas (Fig. 3.7b) en

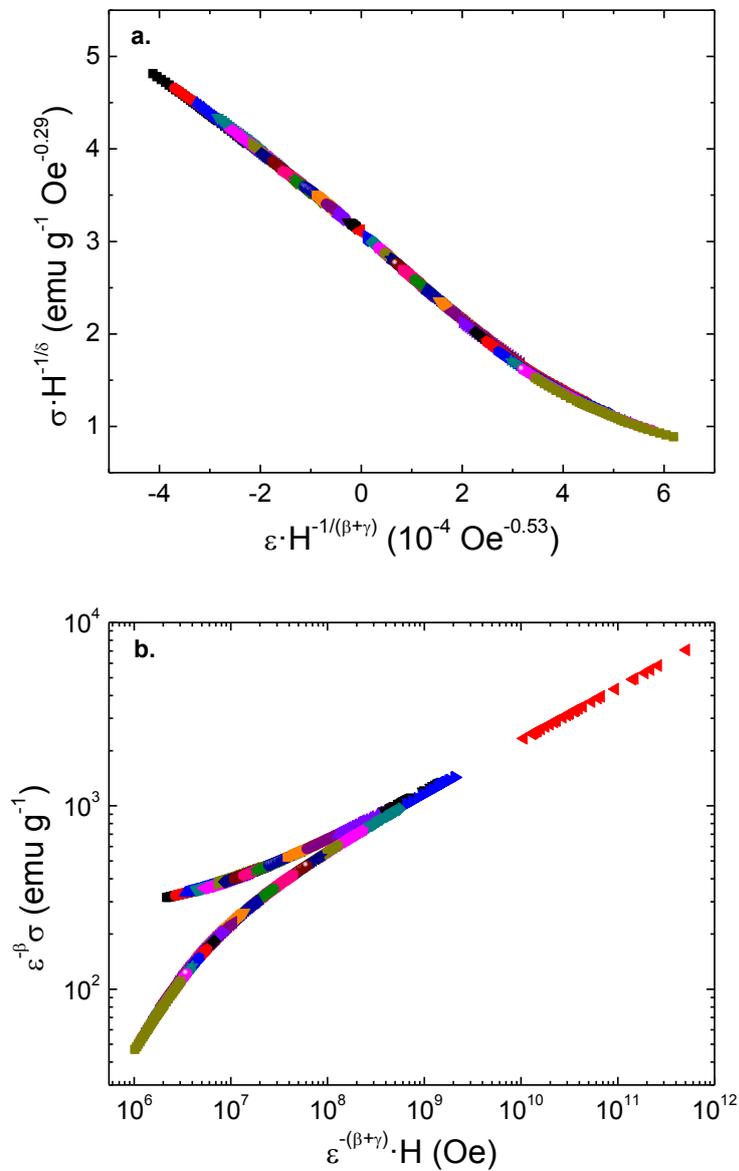


Figura 3.7: Comportamiento escalado de las propiedades termomagnéticas de la aleación amorfa de composición $\text{Fe}_{77}\text{Co}_{5.5}\text{Ni}_{5.5}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$. Los solapamientos en ambas representaciones indican la validez de los valores obtenidos de β , γ y de la temperatura de Curie T_C .

ambas representaciones, indicando la validez de los valores de los exponentes críticos y la temperatura de Curie obtenidos por el método de Kouvel-Fisher.

Teniendo en cuenta la Eq. (3.22), la determinación de los exponentes críticos por el método de Kouvel-Fisher ofrece un valor del exponente n que describe el comportamiento del cambio isoterma de la entropía magnética en la temperatura crítica ($T = T_C$), $n_{KF} = 0.75 \pm 0.03$.

Alternativamente, de acuerdo con la Eq. (3.13), el exponente n puede calcularse a partir del ajuste no lineal de la ley potencial de $\Delta S_M^{pk}(T_{pk}, \Delta H)$. El ajuste de los valores ΔS_M^{pk} , obtenidos a partir de la Eq. (3.1), ofrece un valor $n_{MCE} = 0.756 \pm 0.003$, en buen acuerdo con el valor calculado por el método de Kouvel-Fisher.

Sin embargo, en las situaciones en las que los datos experimentales se obtengan con una menor resolución en temperatura, las discrepancias entre los valores n_{KF} y n_{MCE} aumentarán conforme se separen los valores de la temperatura de transición T_{pk} (asociada al valor máximo ΔS_M^{pk}), y la temperatura T_{pk}^{ap} para la que se tiene el valor máximo aparente de los datos experimentales, $\Delta S_M^{pk,ap}$. Al tomar los datos experimentales¹³ con menor resolución en temperatura ($dT = 10K$), se obtiene un máximo aparente $\Delta S_M^{pk,ap}$ a la temperatura $T_{pk,ap} = T_{pk} - 5K$, y un ajuste no lineal de $\Delta S_M^{pk,ap}$ con valor $n_{MCE,ap} \approx 0.80$, mayor que el obtenido con una resolución adecuada en temperatura (~ 0.75). Es importante señalar que tanto a la temperatura del pico T_{pk} , como a la temperatura de Curie T_C , el exponente n es independiente del campo¹⁴ y, por tanto, a pesar de que la ley de escala se obtuvo para $T = T_C$, podemos usar el mismo valor del exponente en $T = T_{pk}$.

Para poner de manifiesto que la discrepancia entre los valores n_{KF} y n_{MCE} se debe a la resolución en temperatura, se ha generado numéricamente la respuesta termomagnética de la aleación amorfa de nuestro estudio $Fe_{77}Co_{5.5}Ni_{5.5}Zr_7B_4Cu$, utilizando para ello la ecuación de estado de Arrott-Noakes¹²

$$\left(\frac{H}{M}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = a(T - T_C) + bM^{\frac{1}{\beta}} \quad (3.25)$$

que ajusta con buen acuerdo, como ya se comentó, el comportamiento de las aleaciones magnéticas blandas en el entorno de T_C .¹⁵ Los parámetros a y b se han determinado mediante ajuste no lineal de la representación de $\sigma(\varepsilon, H)/H^{1/\delta}$ vs. $\varepsilon/H^{1/(\beta+\gamma)}$ de la Fig. 3.7a, obteniéndose los valores $a = 3.477 \pm 2 \cdot 10^{-3} (\text{Oe g/emu})^{1/\gamma} \text{ K}^{-1}$ y $b = 0.05323 \pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ Oe}^{1/\gamma} (\text{g/emu})^{1/\beta+1/\gamma}$. Los rangos de temperatura y campo han sido los usados en las medidas.

La Fig. 3.8 muestra los valores simulados del cambio de entropía magnética de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{Co}_{5.5}\text{Ni}_{5.5}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ generados mediante la Eq. (3.1). Se han representado los valores máximos del cambio de entropía magnética a la temperatura T_C , y los valores correspondientes a dos temperaturas próximas a la del máximo, $T_C - 5\text{K}$ y $T_C + 5\text{K}$. El ajuste no lineal de las leyes potenciales determina los valores $n(T_C) = 0.753$ (como predicen los valores de los exponentes críticos determinados por el método de Kouvel-Fisher), $n(T_C - 5\text{K}) = 0.801$ y

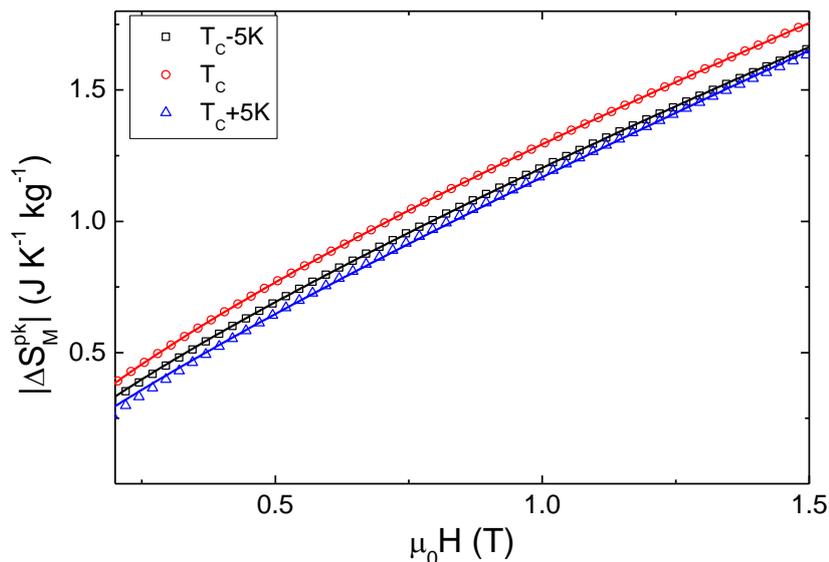


Figura 3.8: Dependencia simulada mediante la ecuación de estado de Arrott-Noakes, del cambio de entropía magnética en función del campo para la aleación amorfa $\text{Fe}_{77}\text{Co}_{5.5}\text{Ni}_{5.5}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$. Las líneas representan el ajuste no lineal de las leyes potenciales de ΔS_M , ofreciendo los valores $n(T_C) = 0.753$, $n(T_C - 5\text{K}) = 0.801$ y $n(T_C + 5\text{K}) = 0.863$.

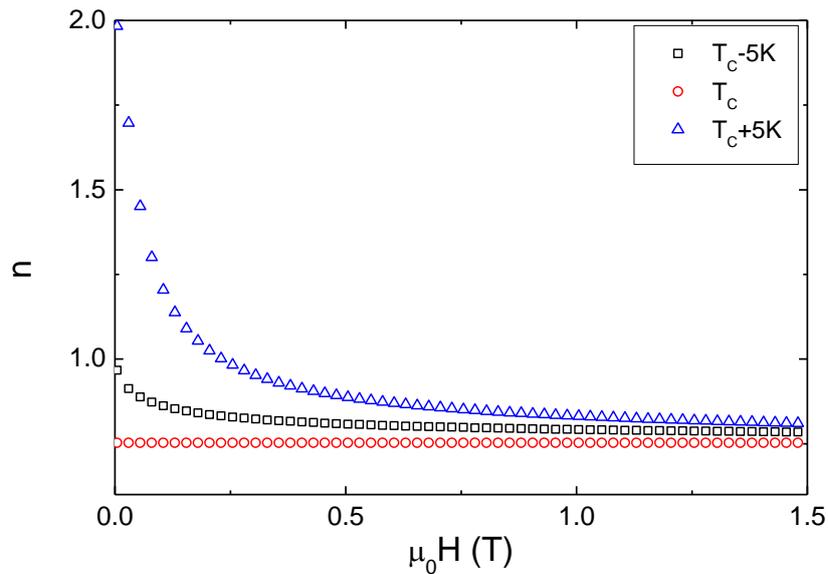


Figura 3.9: Dependencia con el campo del exponente n para las tres temperaturas estudiadas en la Fig. 3.8.

$n(T_c + 5 K) = 0.863$. Se observa que $n(T_c \pm 5 K) > n(T_c)$, lo que pone de manifiesto que la resolución en temperatura es el origen de las discrepancias encontradas entre los valores n_{KF} y n_{MCE} .

En la Fig. 3.9 se representa la dependencia con el campo del exponente n , calculado de forma local para las tres temperaturas citadas. Se observa que n es independiente del campo sólo a la temperatura T_c , y que conforme aumenta el campo los valores de n se aproximan al valor correspondiente al de la temperatura crítica.

3.3. Dependencia con el campo del MCE y de la RC

Con objeto de predecir estrategias que optimicen las aplicaciones del *MCE* a bajo campo, se plantea como objetivo de esta sección, por un lado, extender el estudio de la dependencia del *MCE* con el campo H a todo el rango de temperaturas del proceso de refrigeración, y no sólo para la temperatura de Curie como se ha hecho en la sección anterior, y por otro, estudiar la dependencia de la capacidad de refrigeración *RC* con H .

La dependencia con H del cambio isoterma de entropía magnética, ΔS_M , descrito en la Eq. (3.13) para la temperatura de Curie T_C , puede extenderse fuera de la región crítica de acuerdo con la relación

$$\Delta S_M(T, H) = \Delta S_M(T, 1) H^{n(T, H)}, \quad (3.26)$$

donde la amplitud $\Delta S_M(T, 1)$ es función de la temperatura T , y el exponente local $n(T, H)$ lo es tanto del campo H como de T . El cálculo del exponente local $n(T, H)$ puede realizarse a partir de la relación

$$n(T, H) = \frac{\partial \ln |\Delta S_M|}{\partial \ln H} = H \frac{\partial \ln |\Delta S_M|}{\partial H}, \quad (3.27)$$

convirtiéndose en el exponente crítico n independiente del campo, a la temperatura crítica T_C .

La Fig. 3.10 muestra, para un sistema monofásico, la dependencia con T y H del cambio de entropía magnética ΔS_M y del exponente local n , observándose que

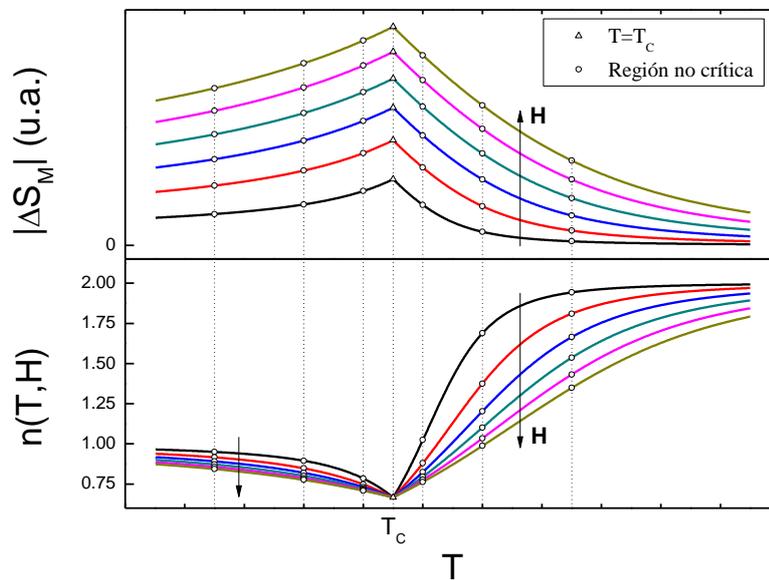


Figura 3.10: Dependencia térmica de ΔS_M y del exponente local n para distintos valores arbitrarios de campos aplicados en un sistema monofásico. Se observa que el valor crítico de n es independiente del campo aplicado y que alcanza los valores asintóticos $n=1$ para $T \ll T_C$ y $n=2$ para $T \gg T_C$. Las flechas indican la evolución de las curvas conforme aumenta el campo.

n toma los valores asintóticos $n \rightarrow 1$ para bajas temperaturas ($T \ll T_C$), y $n \rightarrow 2$ para altas temperaturas ($T \gg T_C$). Puede verse, además, que conforme aumenta el campo H , se amplía el rango de temperaturas necesario para alcanzar dichos valores asintóticos. De acuerdo con la Eq. (3.13), el valor $n=1$ es consecuencia de que $(\partial\sigma/\partial T)_H$ es independiente del campo; y el valor $n=2$ que se alcanza cuando $(\partial\sigma/\partial T)_H \propto H$ resulta de la ley de Curie-Weiss. En la teoría de campo medio, el valor mínimo del exponente local n corresponde al de su valor crítico $n(T = T_C) = 1 + (\beta - 1) / \Delta$.

Si la familia de curvas correspondientes a distintos valores de H en la representación de $\Delta S_M(T, H)$ vs. T solapa en una curva universal en la representación de $\Delta S_M / \Delta S_M^{pk}$ vs. θ (1 ref.), también lo hará la familia de curvas $n(T, H)$ en la representación $n(T, H)$ vs. θ (1 ref.). La Fig. 3.11 muestra el comportamiento universal del exponente local $n(T, H)$ para los distintos valores de campos mostrados en la Fig. 3.10. Por el contrario, si la representación de $\Delta S_M(T, H)$ vs. T presenta un comportamiento universal en la representación de $\Delta S_M / \Delta S_M^{pk}$ vs. θ (2 refs.), la familia de curvas $n(T, H)$ no lo hará. El estudio del

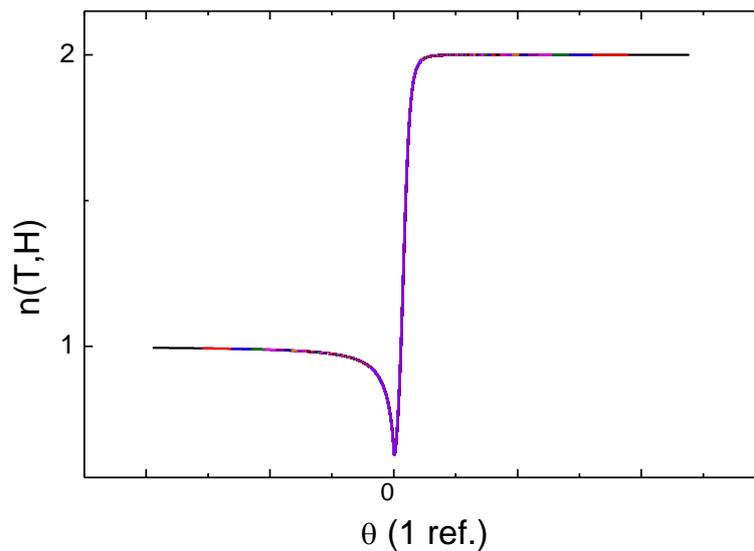


Figura 3.11: Construcción de la curva universal del exponente local $n(T, H)$ usando una temperatura de referencia. Los valores de campo se corresponden con los campos aplicados en las Fig. 3.10.

comportamiento universal del exponente n usando ambas representaciones se hará en la Sección 4.3.

Teniendo en cuenta las diferentes definiciones de la capacidad de refrigeración (Sección 1.3), se tiene que las leyes de escala de RC_{AREA} y RC_{FWHM} se pueden obtener a partir de las leyes de escala del cambio máximo de entropía magnética

$\Delta S_M^{pk} \propto H^{n(T=T_C)} = H^{1+\frac{\beta-1}{\beta+\gamma}}$, y de la ley de escala de las temperaturas de referencia $\delta T_{FWHM} \propto H^{M(\beta+\gamma)}$, resultando

$$RC_{AREA,FWHM} \propto \Delta S_M^{pk} \delta T_{FWHM} \propto H^\xi = H^{1+\frac{\beta}{\beta+\gamma}}. \quad (3.28)$$

Sin embargo, para la ley de escala RC_{WP} , que de acuerdo con la Eq. (3.26) se puede presentar como

$$RC_{WP} \propto \Delta S_M(T \neq T_C, H) \delta T_{WP}(T, H) \propto H^n, \quad (3.29)$$

no parece fácil, a priori, encontrar una expresión de dicha ley en términos de los exponentes críticos.

Por tanto, como se indicó anteriormente, la determinación experimental de los exponentes n y ξ se presenta como una alternativa al método de Kouvel-Fisher para calcular los exponentes críticos del MCE mediante las relaciones

$$\beta = \frac{\xi - 1}{\xi - n}, \quad (3.30)$$

$$\gamma = \frac{2 - \xi}{\xi - n}. \quad (3.31)$$

Para comprobar la eficacia de este método se ha simulado numéricamente la respuesta magnetocalórica de un determinado material usando la ecuación de estado de Arrot-Noakes (Eq. 3.25) con los siguientes parámetros: valores arbitrarios de los parámetros a y b (ya que son irrelevantes para nuestros propósitos), los exponentes críticos correspondientes al modelo de Heisenberg ($\beta = 0.367$, $\gamma = 1.388$), temperatura de Curie $T_C = 300$ K, un rango de temperaturas desde $T=100$ K hasta $T=700$ K a intervalos de 1 K, y un rango de

intensidades del campo desde campo nulo hasta $\mu_0 H_{\max} = 6$ T a intervalos de 50 mT.

Partiendo de estos datos simulados, de acuerdo con el procedimiento descrito, se intenta reobtener los valores de la temperatura de Curie y de los exponentes β y γ . El ajuste no lineal de la ley potencial $\Delta S_M^{pk} = \Delta S(0,1)H^n$ (Fig. 3.12), ofrece un valor $n = 0.639$. El hecho de que hayamos usado valores arbitrarios para a y b , hace que el ajuste de los prefactores sea irrelevante. Por otro lado, el ajuste no

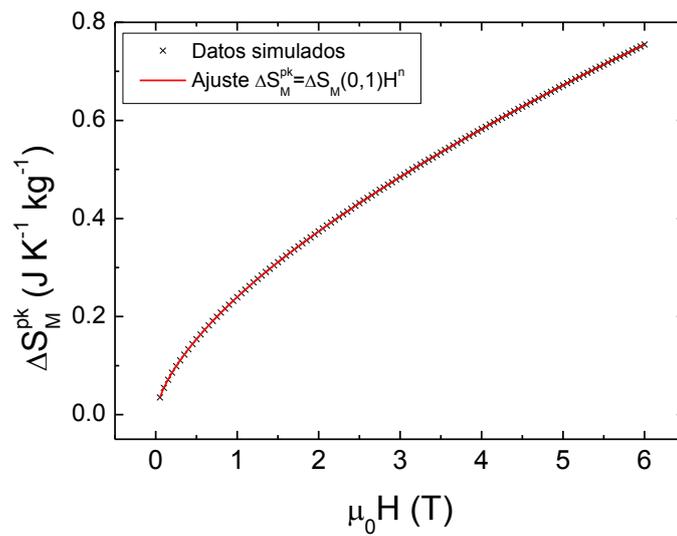


Figura 3.12: Ajuste no lineal de la ley potencial que controla el cambio máximo de entropía magnética. Valores del ajuste: $n = 0.639$ ($r = 1$).

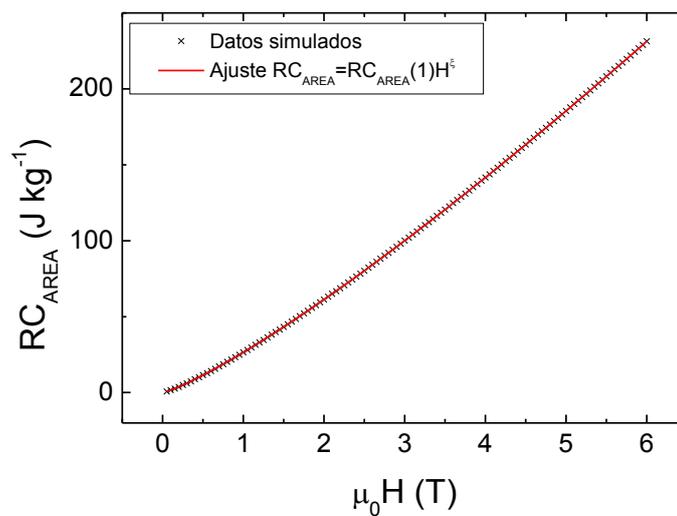


Figura 3.13: Ajuste no lineal de la ley potencial que controla la capacidad de refrigeración RC_{AREA} . Valores del ajuste: $\xi = 1.209$ ($r = 1$).

lineal de la capacidad de refrigeración, acorde con la ley potencial $RC_{AREA,FWHM} = RC_{AREA,FWHM}(1)H^\xi$ (Figs. 3.13 y 3.14), ofrece un valor $\xi = 1.209$.

Es posible así reobtener los valores de los exponentes críticos β y γ a partir de las Eqs. (3.30) y (3.31). La Fig. 3.15 representa el ajuste no lineal de la evolución con el campo del ancho a mitad de altura de las curvas de ΔS_M .

Para la determinación de T_C se puede hacer uso de la ley potencial de la

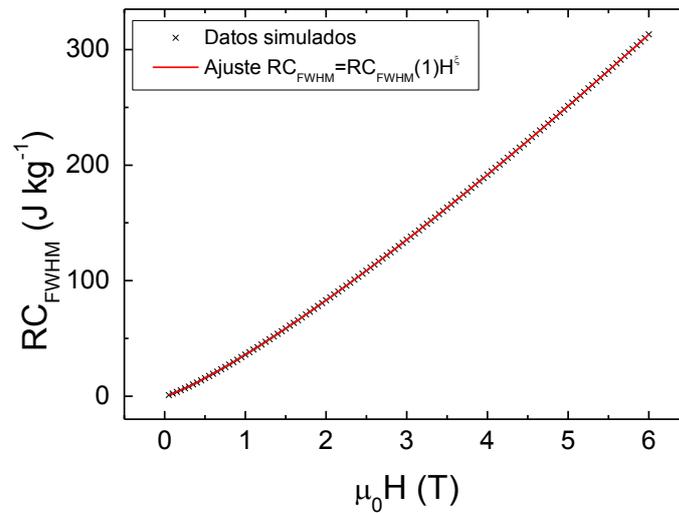


Figura 3.14: Ajuste no lineal de la ley potencial que controla la capacidad de refrigeración RC_{FWHM} . Valores del ajuste: $\xi = 1.209$ ($r = 1$).

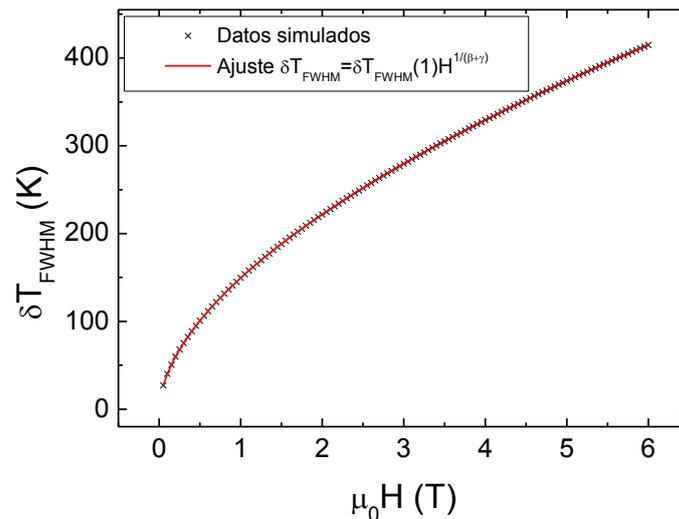


Figura 3.15: Ajuste no lineal de la ley potencial que controla el ancho a mitad de altura de las curvas de ΔS_M . Valores del ajuste: $\frac{1}{\beta+\gamma} = 0.57$ ($r = 1$).

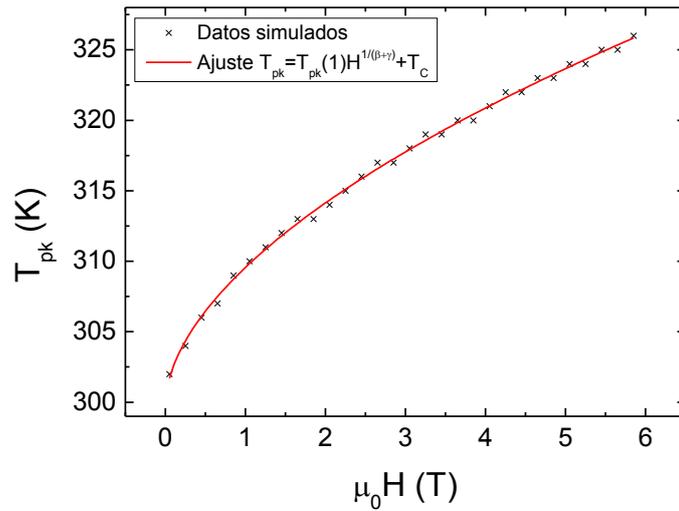


Figura 3.16: Ajuste no lineal de la evolución de la temperatura de los valores máximos de ΔS_M .

Valores del ajuste: $\frac{1}{\beta+\gamma} = 0.56 \pm 0.02$, $T_C = 299.9 \pm 0.4 K$ ($r = 0.9979$).

evolución de la temperatura del pico de ΔS_M que, al igual que las temperaturas de referencia, escala como $T_{pk} - T_C \propto H^{1/(\beta+\gamma)}$. La extrapolación a campo nulo de los datos simulados (Fig. 3.16) ofrece un valor de la temperatura de Curie $T_C = 299.9 \pm 0.4 K$, los errores de cálculo se deben a la resolución numérica para la determinación de la posición del máximo de ΔS_M .

En cuanto a la dependencia con el campo de la definición de la capacidad de

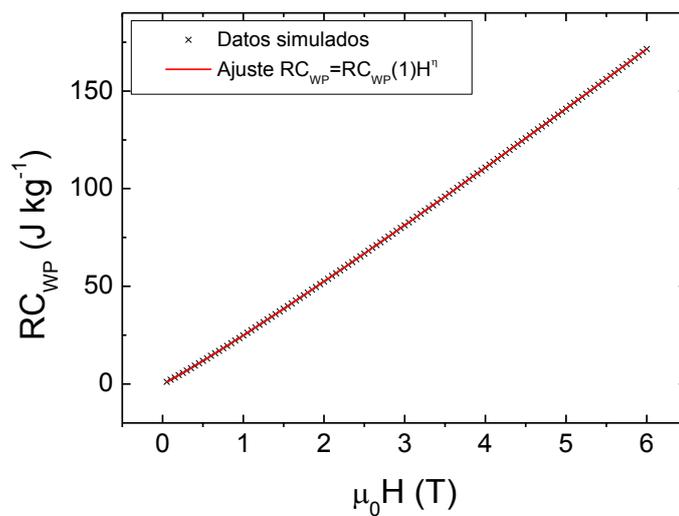


Figura 3.17: Ajuste no lineal de la ley potencial que controla la capacidad de refrigeración RC_{WP} .

Valores del ajuste: $\eta = 1.078$ ($r = 1$).

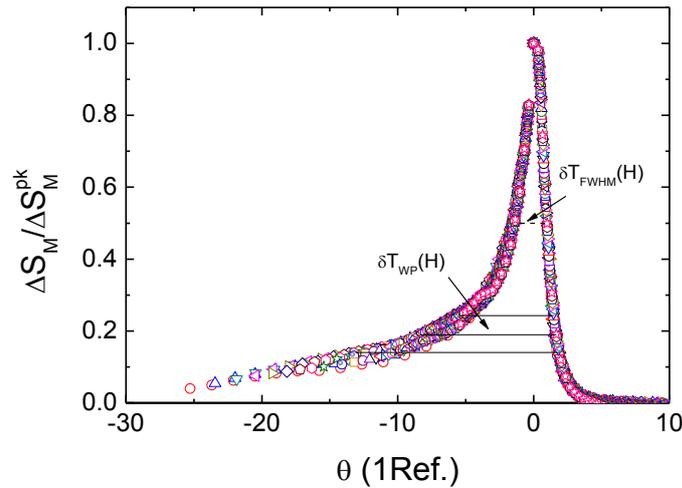


Figura 3.18: Construcción universal, usando una temperatura de referencia, del comportamiento escalado de la respuesta magnetocalórica de una aleación amorfa de composición $\text{Fe}_{77}\text{Co}_{5.5}\text{Ni}_{5.5}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$. La línea discontinua indica la evolución con el campo de $\delta T_{FWHM} \propto H^{1/\Delta}$ para tres valores arbitrarios del campo. Las líneas continuas indican que δT_{WP} no evoluciona con el campo de acuerdo con la ley potencial $\delta T_{WP} \propto H^{1/\Delta}$.

refrigeración de Wood-Potter, tal como se indicó anteriormente en la Eq. (3.29), experimentalmente se observa que su evolución con el campo es casi lineal y más lenta que la de $RC_{AREA,FWHM}$. La Fig. 3.17 muestra la dependencia con H de RC_{WP} observada para los datos simulados. El hecho de que la ecuación de estado de Arrott-Noakes no ajuste correctamente los valores de ΔS_M en la fase ferromagnética para valores de temperaturas lejos de la T_C hace que el rango de temperaturas δT_{WP} venga siempre determinado por el menor valor de temperatura empleado en la simulación. Esta situación no tiene por qué ocurrir generalmente en los datos experimentales, lo que nos obliga a estudiar desde otra perspectiva la evolución con el campo de RC_{WP} .

Para tratar de encontrar una posible expresión de la ley de escala de RC_{WP} en términos de los exponentes críticos, se ha estudiado conjuntamente, y para unos datos experimentales, la evolución con el campo del cambio de entropía magnética escalada y de las diferentes definiciones de la capacidad de refrigeración RC_{AREA} , RC_{FWHM} y RC_{WP} . La Fig. 3.18 muestra, junto con la evolución con el campo de δT_{FWHM} y δT_{WP} , la construcción de la curva universal

de la respuesta magnetocalórica de una aleación $\text{Fe}_{77}\text{Co}_{5.5}\text{Ni}_{5.5}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$. El hecho de que el rango de temperaturas δT_{WP} no evolucione con el campo de acuerdo con la ley $\delta T_{WP} \propto H^{1/\Delta}$ fundamenta la dificultad de encontrar una expresión que relacione la ley de escala de RC_{WP} con los exponentes críticos.

3.4. Conclusiones

Se ha estudiado el comportamiento universal del cambio de entropía magnética $\Delta S_M(\varepsilon, H)/H^n$ vs. $\varepsilon/H^{1/\Delta}$ y se ha descrito, sin necesidad de conocer los exponentes críticos, un método fenomenológico para su construcción. Esta universalidad se puede obtener con las representaciones $\Delta S_M/\Delta S_M^{pk}$ vs. θ_2 o $\Delta S_M/\Delta S_M^{pk}$ vs. θ_1 . Este comportamiento universal descrito para ΔS_M puede extenderse al exponente local n en aquellas situaciones en que sólo sea necesario una temperatura de referencia θ_1 .

Se han obtenido las leyes de escala del cambio de entropía magnética ΔS_M en la temperatura de Curie (o equivalentemente en la temperatura T_{pk} del máximo de la curva $\Delta S_M(T)$), así como del ancho a mitad de altura de esta curva δT_{FWHM} , de la temperatura de su valor máximo T_{pk} , y de las capacidades de refrigeración RC_{AREA} y RC_{FWHM} .

Las leyes de escala del MCE se presentan como una alternativa al método de Kouvel-Fisher para calcular los exponentes críticos, y como una alternativa al criterio de Banerjee para determinar el orden de la transición de fase.

Se muestra que las discrepancias entre los valores n_{MCE} y n_{KF} se deben a la resolución en temperatura, que hace que los valores del exponente n sean mayores que el valor crítico conforme nos alejamos experimentalmente de la temperatura crítica.

Por último, se ha analizado la dependencia con el campo magnético del cambio de entropía magnética y de la capacidad de refrigeración en todo el rango de temperaturas del proceso de refrigeración. Se ha observado que el exponente n sólo es independiente del campo a la temperatura crítica, tomando valores

asintóticos 1 y 2, respectivamente, para valores de la temperatura muy inferiores o superiores que el valor crítico. Igualmente se muestra que la evolución con el campo de la definición de la capacidad de refrigeración de Wood y Potter, $RC_{WP} \propto H^n$, es casi lineal y más lenta que la de $RC_{AREA,FWHM} \propto H^\xi$.

Los resultados de este capítulo han dado lugar a la publicación:

- R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Knipling, M. A. Willard. *Magnetocaloric effect and critical exponents of $Fe_{77}Co_{5.5}Ni_{5.5}Zr_7B_4Cu_1$: a detailed study*, J. Appl. Phys. Aceptado para su publicación (AIP ID Code 007191JAP).

3.4. Conclusions

We have studied the universal behavior of the magnetic entropy change $\Delta S_M(\varepsilon, H)/H^n$ vs. ε/H^{Δ} , and its construction has been described through a phenomenological method without knowing of the critical exponents. This universality of ΔS_M can be obtained with $\Delta S_M/\Delta S_M^{pk}$ vs θ_2 or $\Delta S_M/\Delta S_M^{pk}$ vs. θ_1 representations. This universal behavior can be extended to the local exponent n in those situations which only one reference temperature θ_1 is needed.

We have obtained the scaling laws of the magnetic entropy change ΔS_M at the Curie temperature, or at the temperature T_{pk} of the maximum of the curve $\Delta S_M(T)$, as well as of the full width at half maximum of this curve δT_{FWHM} , for the temperature of its maximum value T_{pk} , and for the refrigerant capacities RC_{AREA} , RC_{FWHM} .

The critical exponents of magnetic materials can be determined either by the Kouvel-Fisher method or by the nonlinear fits of $\Delta S_M^{pk}(H)$ and $RC_{AREA,FWHM}(H)$ laws, showing a perfect agreement between both values. It is shown that possible discrepancies between these two methods for determining the field dependence of ΔS_M (n_{MCE} or n_{KF}) might arise due to a poor resolution in the temperature of the experiments.

The scaling laws and the universal curve for the magnetocaloric effect can also be used as an alternative to the Banerjee criterion to determine the order of the phase transition only from magnetization measurements.

Finally, we have analyzed the field dependence of the magnetic entropy change and the refrigerant capacity in the whole temperature range of the cooling process. It has been observed that the local exponent n is field independent only at the critical temperature, having asymptotic values 1 and 2, respectively, for values much lower or higher than the critical temperature. It also been shown that the evolution with field of the RC calculated by the Wood and Potter definition, $RC_{WP} \propto H^n$, is nearly linear and slower than $RC_{AREA,FWHM} \propto H^{\frac{5}{2}}$.

Results from this chapter gave rise to the publication:

- R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Knipling, M. A. Willard. *Magnetocaloric effect and critical exponents of $Fe_{77}Co_{5.5}Ni_{5.5}Zr_7B_4Cu_1$: a detailed study*, J. Appl. Phys. Accepted for publication (AIP ID Code 007191JAP).

3.5. Referencias

- ¹ J. M. Yeomans, Statistical mechanics of phase transitions. Clarendon Press, Oxford, 1992.
- ² B. Widom, J. Chem. Phys. 43, 3898 (1965).
- ³ R. B. Griffiths, Phys. Rev. 158, 176 (1967).
- ⁴ V. Franco, J. S. Blázquez, A. Conde, Appl. Phys. Lett. 89, 222512 (2006).
- ⁵ V. Franco, A. Conde, J.M. Romero-Enrique, J.S. Blázquez, J. Phys. Cond. Matter 20, 285207 (2008).
- ⁶ V. Franco, A. Conde, Int. J. Refrig. 33, 465 (2010).
- ⁷ J. S. Kouvel, M. E. Fisher, Phys. Rev. 136, A1626 (1964).
- ⁸ V. Franco, A. Conde, V. Provenzano, R. D. Shull, J. Magn. Magn. Mater. 322, 218 (2010).
- ⁹ S.K. Banerjee, Physics Letters 12, 16 (1964).
- ¹⁰ C.M. Bonilla, J. Herrero-Albillos, F. Bartolomé, L.M. García, M. Parra-Borderías, V. Franco, Phys. Rev. B 81, 224424 (2010).
- ¹¹ K. E. Knipling, M. Daniil, M. A. Willard, Appl. Phys. Lett. 95, 222516 (2009).
- ¹² A. Arrott, J. E. Noakes, Phys. Rev. Lett. 19, 786 (1967).
- ¹³ R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Knipling, M. A. Willard, Appl. Phys. Lett. 96, 182506 (2010).
- ¹⁴ V. Franco, A. Conde, M.D. Kuzmin, J.M. Romero-Enrique, J. Appl. Phys. 105 07A917 (2009).
- ¹⁵ V. Franco, A. Conde, L.F. Kiss, J. Appl. Phys. 104, 033903 (2008).

4. Parámetros que influyen en la medida del MCE

Resumen:

En general, debido a su dificultad, se suelen obviar factores que influyen en el proceso de medida del *MCE*, lo que dificulta la comparación de los resultados de muestras distintas. Entre otros, en este capítulo se estudia la influencia de la geometría de la muestra y la presencia de fases minoritarias asociadas al proceso de fabricación.

El hecho de que la existencia de varias fases magnéticas podría mejorar la respuesta magnetocalórica de los sistemas de refrigeración, nos ha llevado a estudiar la dependencia con el campo del cambio de entropía magnética en sistemas multifásicos, ya analizada para sistemas monofásicos en el capítulo anterior.

Abstract:

In the literature, due to their difficulty, it is usual to disregard the influence of some factors in the determination of the *MCE*, which makes difficult to compare results from different samples. Among others, this chapter describes the influence of the demagnetizing factor and the presence of minority phases associated with the fabrication process.

The fact that the existence of several magnetic phases could improve the magnetocaloric response of the refrigerant systems has led us to study the field dependence of the magnetic entropy change in multiphase systems, analyzed for single phase systems in the previous chapter.

4.1. Estado de no saturación. Influencia del factor desimanador N

El campo magnético \vec{H}_{int} en el interior de un material inmerso en una región donde existe un campo aplicado \vec{H} viene dado por

$$\vec{H}_{int} = \vec{H} + \vec{H}_d, \quad (4.1)$$

donde \vec{H}_d es el campo desimanador creado por las densidades volumétrica y superficial de polos magnéticos presentes en el material.

El cálculo de \vec{H}_d resulta sencillo sólo en aquellos casos en los que la aplicación de un campo \vec{H} uniforme induzca una imanación \vec{M} también uniforme. En esta situación, presente en materiales homogéneos con simetría elipsoidal, la densidad volumétrica de polos magnéticos se anula, resultando que

$$H_{d,i} = -N_{ij}M_j, \quad (4.2)$$

donde N_{ij} son las componentes del tensor desimanador. Esto es, \vec{H}_d y \vec{M} resultan colineales cuando \vec{H} se aplica a lo largo de uno de los ejes principales del elipsoide. A las componentes del tensor en su forma diagonal (N_x, N_y, N_z), se las denominan factores desimanadores correspondientes a dichos ejes y toman valores adimensionales entre 0 y 1 en el Sistema Internacional. Al ser \hat{N} un tensor de traza unidad, sólo dos de los tres factores desimanadores son independientes.

En el caso particular de muestras en forma de cinta, donde el espesor ($\sim 20 \mu m$) es mucho menor que las dimensiones en las otras direcciones, los factores desimanadores se pueden aproximar a los correspondientes al caso límite de un plano infinito. Cuando el campo aplicado está contenido en el plano de la cinta, la influencia del factor desimanador puede despreciarse ya que se tienen los valores del caso límite $N_x = N_y = 0$.¹ Por el contrario, cuando el campo aplicado no está contenido en el plano de la cinta, el factor desimanador toma valores no nulos, alcanzando el valor límite $N_z = 1$ cuando el campo es perpendicular a dicho plano.

En la literatura, en general, se suele omitir la descripción de la forma de la muestra y asumir que \vec{H}_o es nulo. Se ignora así la influencia del factor desimanador en la respuesta magnetocalórica de los materiales obtenida a partir de las curvas de imanación. ¿Limita este hecho la posibilidad de poder comparar los resultados de muestras diferentes?

El objetivo de esta sección es, por un lado, estudiar la influencia del factor desimanador N en la dependencia térmica del cambio de entropía magnética ΔS_M de una muestra de geometría arbitraria, y por otro, encontrar un método que permita comparar las respuestas magnetocalóricas obtenidas en muestras con geometrías diferentes.

Para la realización de dicho estudio se ha medido la imanación de una muestra en forma de cinta en función de la temperatura T y de la intensidad y orientación del campo aplicado \vec{H} . En concreto, se ha analizado la imanación \vec{M} en función de las tres variables citadas en una muestra amorfa de composición $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_8\text{B}_{15}$ de, aproximadamente, 3 mm de longitud, 1 mm de anchura y 20 μm de espesor. Más detalles acerca de su fabricación y caracterización magnética y microestructural pueden encontrarse en la literatura.²

Con objeto de cubrir todo el rango de valores del factor desimanador N , se ha imanado la muestra aplicando un campo \vec{H} en diferentes direcciones contenidas tanto en el plano de la muestra Π_{XY} (rotando la dirección del campo para que la imanación se produzca desde la dirección X hasta la Y), como en un plano perpendicular a la misma Π_Z (rotando la dirección del campo para que la imanación se produzca desde la dirección Y hasta la Z). Un esquema de la orientación del campo \vec{H} con respecto a la muestra puede verse en la Fig. 4.1.

Los datos experimentales de la imanación reducida de la muestra en el plano Π_{XY} , medidos para 5 direcciones diferentes del campo (Fig. 4.2, línea continua), indican que cuando se imana la muestra en dicho plano no existen direcciones preferentes de imanación. Podemos asumir, por tanto, que las direcciones X e Y son equivalentes, y teniendo en cuenta tanto el carácter amorfo de la muestra como su carácter magnético blando, se puede asumir además que la principal

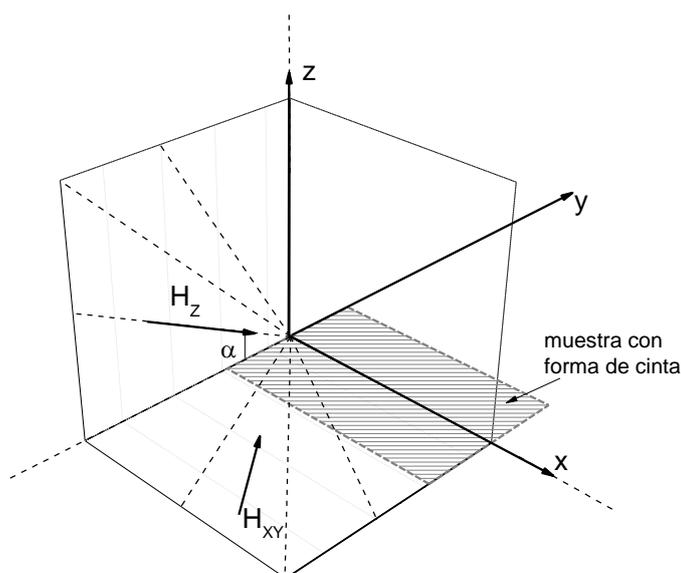


Figura 4.1: Esquema de las orientaciones relativas del campo con respecto a la muestra. Las líneas discontinuas indican las diferentes direcciones de aplicación del campo H_{xy} y H_z , respectivamente, en los planos Π_{xy} y Π_z .

contribución a la anisotropía magnética viene dada por la forma de la muestra. En esta situación, donde el factor desimanador toma valores $N \approx 0$, todas las direcciones del plano Π_{xy} son equivalentes.

Sin embargo, los datos experimentales de la imanación reducida de la muestra en el plano Π_z , medidos también para 5 direcciones diferentes del campo (Fig. 4.2), indican que en esta situación el factor desimanador aumenta desde un valor $N \approx 0$ para el plano fácil (eje Y), hasta $N \approx 1$ para el eje difícil (eje Z). Esto hace que se necesiten campos más intensos para conseguir el estado de saturación a medida que la dirección de aplicación del campo \vec{H} forme un mayor ángulo α con el eje Y .

Las pequeñas discrepancias entre los valores obtenidos para las diferentes imanaciones asociadas con una orientación del campo en el eje Y (correspondientes a la línea continua) y a los símbolos \square ($\alpha = 0^\circ$), se deben a los errores experimentales causados por la posible desorientación de la muestra con respecto al eje Z en ambas posiciones (debida a una rotación de la varilla del portamuestras del VSM fuera del eje Z).

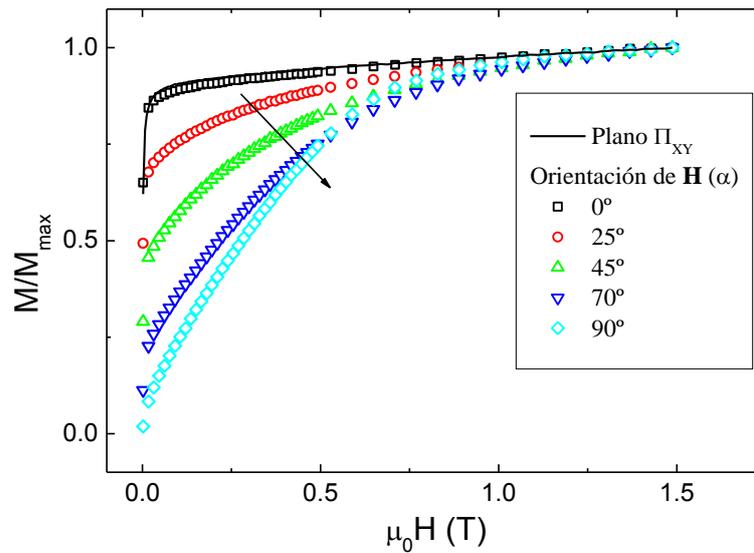


Figura 4.2: Dependencia de la imanación reducida de la muestra $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_8\text{B}_{15}$, a $T = 300 \text{ K}$, con la orientación y la intensidad del campo aplicado. La línea continua se corresponde con las imanaciones en el plano de la muestra Π_{XY} , mientras que los símbolos se asocian a las imanaciones en el plano perpendicular a la misma, plano Π_Z : $\alpha = 0^\circ$ se corresponde con una imanación a lo largo del eje Y (eje fácil); y $\alpha = 90^\circ$ con una imanación a lo largo del eje Z (eje difícil). La flecha indica la evolución de las curvas conforme aumenta el factor desimanador N .

La respuesta magnetocalórica de la muestra $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_8\text{B}_{15}$, cuya temperatura de Curie² es $T_C = 370 \text{ K}$, se ha obtenido a partir de las curvas de imanación para las diferentes orientaciones citadas anteriormente en un rango de temperaturas entre 300 K y 500 K. Para ello se ha calculado el cambio de entropía magnética ΔS_M dado por la relación de Maxwell

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \mu_0 \int_0^H \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} dH. \quad (4.3)$$

Los valores de ΔS_M para cada orientación se han representado en la Fig. 4.3 normalizados a su valor máximo con objeto de poder observar claramente el efecto de la orientación del campo. De nuevo, la línea continua se corresponde con las 5 orientaciones del campo contenidas en el plano Π_{XY} , estando los diferentes símbolos asociados a las 5 orientaciones en el plano Π_Z . Se observa que a temperaturas superiores a T_C las respuestas magnetocalóricas reducidas son independientes de la orientación (dentro del margen de los errores

experimentales), observándose un descenso sistemático de $|\Delta S_M|$ por debajo de T_C conforme aumenta el factor desimanador N .

La Fig. 4.3 puede entenderse, en sentido general, como la respuesta magnetocalórica a la aplicación de un campo magnético de 5 muestras con distintas geometrías. Este hecho pone de manifiesto la dificultad de poder comparar las respuestas magnetocalóricas de muestras con diferentes geometrías.

El comportamiento universal del cambio de entropía magnética reducida, descrito en la Sección 3.1, se presenta como una herramienta útil que permite analizar la influencia del factor desimanador N .

Las Figs. 4.4 y 4.5 presentan, haciendo uso de una única temperatura de referencia (determinada a partir de la relación $\Delta S_M(T_r) / \Delta S_M^{pk} = 0.5$), la construcción de la curva universal de la respuesta magnetocalórica de la muestra $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_8\text{B}_{15}$ para los diferentes campos \vec{H} aplicados. Se observan dos

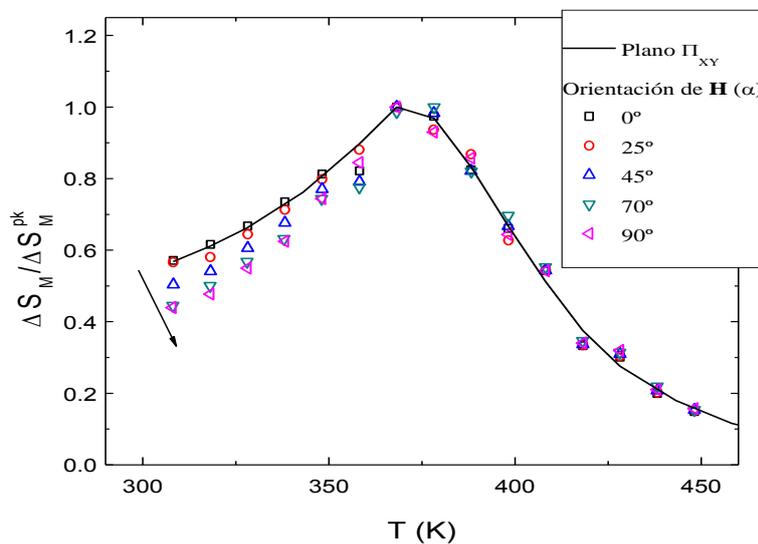


Figura 4.3: Influencia del factor desimanador N en la respuesta magnetocalórica reducida a su valor máximo de la muestra $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_8\text{B}_{15}$ para una intensidad del campo $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$. La línea continua se corresponde con las imanaciones en el plano de la muestra Π_{XY} , mientras que los diferentes símbolos se asocian a la imanación en el plano perpendicular a la misma, plano Π_Z . Análogamente, $\alpha = 0^\circ$ se corresponde con una imanación a lo largo del eje Y , y $\alpha = 90^\circ$ con una imanación a lo largo del eje Z (ver Fig. 4.1). La flecha indica la evolución de las curvas conforme aumenta el factor desimanador N .

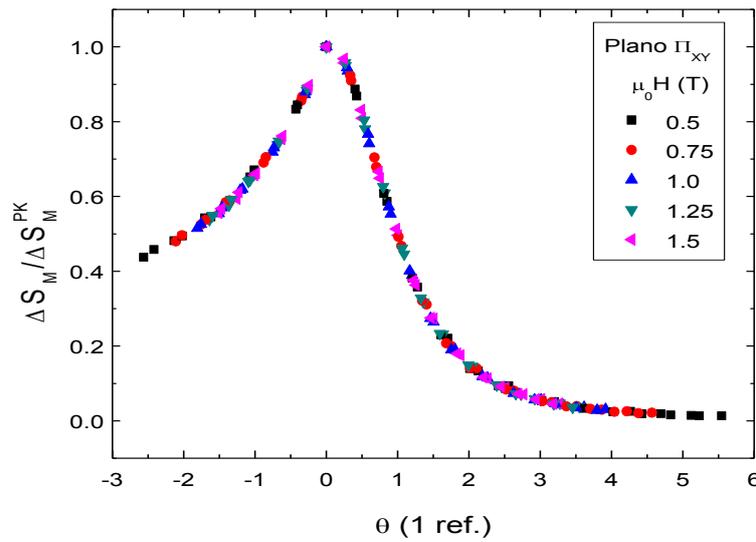


Figura 4.4: Construcción del comportamiento universal, haciendo uso de una única temperatura de referencia, del cambio reducido de ΔS_M para diferentes intensidades de campos aplicados en una de las direcciones del plano fácil ($N \approx 0$).

comportamientos diferentes según la muestra se imane en una dirección cualquiera de plano Π_{XY} (plano fácil, $N \approx 0$), o se imane en la dirección perpendicular a la muestra ($\alpha = 90^\circ$) (eje difícil, $N \approx 1$). En el primer caso (Fig. 4.4), el escalado de la temperatura

$$\theta(1 \text{ ref.}) = (T - T_C) / (T_r - T_C) , \quad (4.4)$$

produce el solapamiento de las curvas obtenidas para distintos valores del campo, mientras que dicho solapamiento no se da en el caso de aplicar el campo perpendicularmente al plano de la cinta (Fig. 4.5). En este último caso, se observa cómo, para temperaturas inferiores a la temperatura de Curie, un aumento del campo máximo aplicado produce un aumento del cambio de entropía reducida para un mismo valor de la temperatura reducida. Sin embargo, se observa que este aumento se hace menor conforme aumenta el campo, esto es, la separación entre dos curvas consecutivas es menor al aumentar el campo.

Una posible explicación del comportamiento de $\Delta S_M / \Delta S_M^{pk}$ descrito anteriormente para el eje difícil ($\alpha = 90^\circ$), podría basarse en el hecho de que, como se indicó anteriormente, el campo requerido para conseguir la saturación crece con el aumento del factor desimanador N (Fig. 4.2). Consideremos la

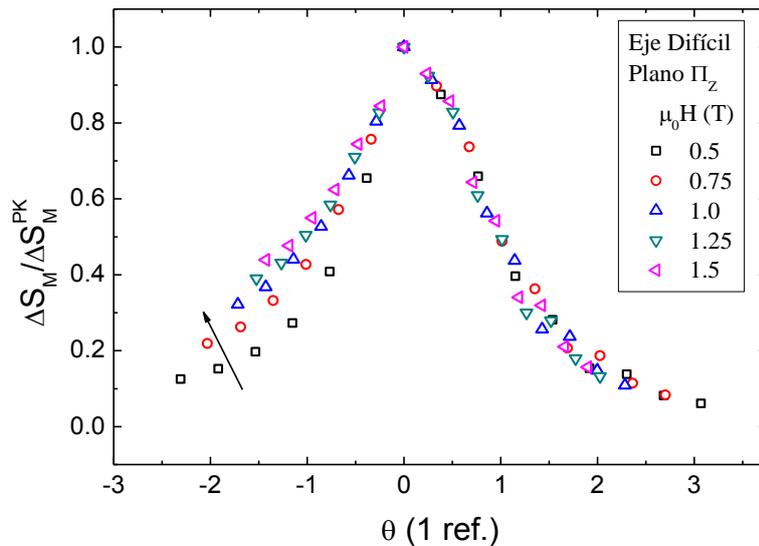


Figura 4.5: Intento fallido de la construcción del comportamiento universal, haciendo uso de una única temperatura de referencia, del cambio reducido de ΔS_M para diferentes intensidades de campos aplicados en la dirección del eje difícil ($N \approx 1$). La flecha indica la evolución de las curvas conforme aumenta el campo H .

ecuación de estado de Arrott-Noakes de un material ferromagnético en el entorno de su temperatura crítica³

$$\left(\frac{H}{M}\right)^{1/\gamma} = a(T - T_C) + bM^{1/\beta}, \quad (4.5)$$

donde a y b son parámetros relacionados con la imanación espontánea y susceptibilidad inicial, y β y γ son los exponentes críticos. Haciendo uso de la Eq. (4.5), la Eq. (4.3) puede expresarse como⁴

$$\Delta S_M(T, M) = -\int_{M_0}^M a\gamma M \left(a(T - T_C) + bM^{1/\beta} \right)^{\gamma-1} dM, \quad (4.6)$$

donde M_0 representa la imanación espontánea, y el límite superior de la integral corresponde, para cada valor de la temperatura, a la imanación correspondiente al campo máximo aplicado.

En el caso de un modelo de campo medio (CM), para el que los exponentes críticos toman los valores $\beta = 0.5$ y $\gamma = 1$, la Eq. (4.6) resulta

$$\Delta S_M^{CM} = -\frac{1}{2}a(M^2 - M_0^2). \quad (4.7)$$

Sin embargo, la ecuación de estado (Eq. 4.5) ha de aplicarse en el estado de saturación ya que para pequeñas intensidades del campo, en el rango de temperaturas en el que la muestra es ferromagnética, han de tenerse en cuenta tanto el movimiento de las paredes de dominio como la rotación de éstos, resultando que los valores de imanación experimentales M_{exp} son menores que los predichos por la Eq. (4.5) ($M_{\text{exp}} < M_{\text{ec. estado}}$).

Para entender la evolución con el campo de la Fig. 4.5 usaremos la aproximación de campo medio (Eq. 4.7), en la que $\Delta S_M \propto M^2$. En el caso de muestras en condiciones de no saturación, los valores experimentales ΔS_M^{exp} son menores que los predichos por la ecuación de estado $\Delta S_M^{\text{eq. estado}}$. Además, puesto que $M_{\text{exp}}(\Pi_{XY}) \approx M_{\text{eq. estado}}$, es lógico que $\Delta S_M^{\text{exp}}(\Pi_{XY})$ escale de acuerdo con el modo predicho por la teoría. Por otro lado, sabiendo que la diferencia entre M_{exp} y M se hace menor conforme aumenta la intensidad de H , o de forma equivalente, conforme disminuye el valor de N , se puede explicar que la separación entre dos curvas consecutivas del cambio de entropía reducida sea menor conforme aumenta el campo. De este modo, como se observa en las Figs. 4.2, 4.3 y 4.5, conforme aumenta el campo H o disminuye el factor desimanador N , las curvas tienden a los valores experimentales medidos en el plano Π_{XY} . De forma análoga, se puede entender que un aumento del factor desimanador provoca que el pico del cambio de entropía magnética sea más estrecho (Fig. 4.3), y, por tanto, una disminución en la capacidad de refrigeración RC de la muestra.

La Fig. 4.6 muestra que el uso de dos temperaturas de referencia

$$\theta(2 \text{ refs.}) = \begin{cases} -(T - T_C)/(T_{r1} - T_C); & T \leq T_C \\ (T - T_C)/(T_{r2} - T_C); & T > T_C \end{cases}, \quad (4.8)$$

permite eliminar la influencia del factor desimanador haciendo que los puntos experimentales asociados a todas las direcciones de imanación solapen en una misma curva.

En este caso las temperaturas de referencia T_r se han determinado a partir de la relación $\Delta S_M(T_{r1,r2})/\Delta S_M^{\text{pk}} = 0.6$, con objeto de minimizar las desviaciones

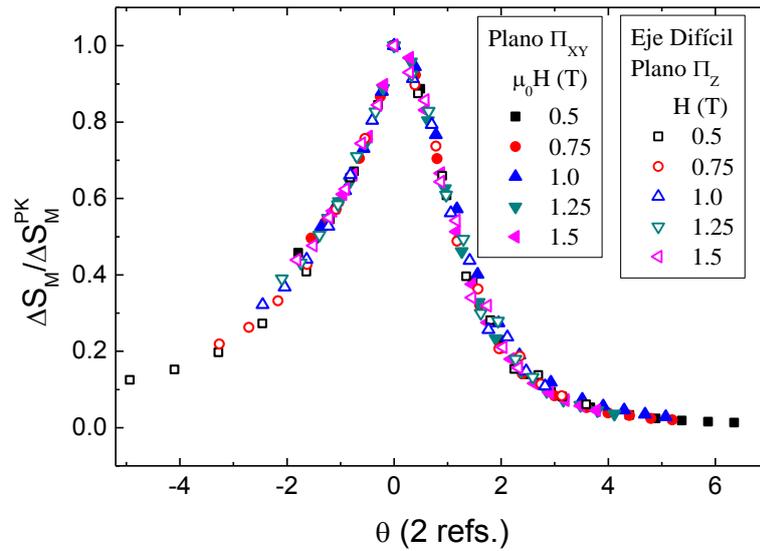


Figura 4.6: Construcción del comportamiento universal, haciendo uso de dos temperaturas de referencia, del cambio reducido de ΔS_M para diferentes intensidades de campos aplicados en una de las direcciones del plano fácil ($N \approx 0$), y en la dirección del eje difícil ($N \approx 1$).

derivadas de su determinación, mayores para las temperaturas alejadas de la temperatura de transición.

La razón del solapamiento con dos temperaturas de referencia radica en que el factor desimanador N perturba la dependencia con el campo de ΔS_M en el rango de temperaturas en el que la muestra es ferromagnética. Por tanto, el uso de una temperatura de referencia por debajo de T_C corrige dichas diferencias permitiendo el solapamiento de los datos experimentales.

4.2. Existencia de fases secundarias

Como se indicó en la Sección 3.3, la dependencia del cambio de entropía magnética ΔS_M con el campo y la temperatura puede expresarse como una ley potencial del campo^{5,6}

$$\Delta S_M(T, H) = c(T)H^n, \quad (4.9)$$

donde el exponente local $n(T, H)$ es, en general, función de T y H . Para sistemas monofásicos a la temperatura de Curie, n se convierte en un exponente crítico, siendo, por tanto, independiente del campo.⁷

Teniendo en cuenta que la existencia de varias fases magnéticas podría mejorar la respuesta magnetocalórica de los sistemas de refrigeración,⁸ expandiendo el rango de temperaturas δT con valores significativos de ΔS_M , se plantea como objetivo de esta sección extender el estudio de la dependencia con el campo de ΔS_M a sistemas multifásicos, ya existente para sistemas monofásicos.⁹⁻¹¹ El conocimiento de la evolución con el campo del exponente local n , para distintos valores de temperatura, podría ser una herramienta útil para encontrar estrategias que optimicen el rendimiento de los sistemas de refrigeración a bajo campo, imperativo en las aplicaciones domésticas de la refrigeración magnética.

Como material modelo para el estudio de la dependencia con el campo de ΔS_M en sistemas multifásicos se ha empleado una aleación $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, fabricada por el grupo del Dr. H. W. Zhang¹² del Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences (Pekín, China).

Para la realización de dicho estudio, se ha medido en un magnetómetro VSM la dependencia de la imanación M con la temperatura T y el campo H . Se han usado muestras de, aproximadamente, 3 mm de longitud, 1 mm de anchura y 100 μm de espesor. El campo H , aplicado en el plano de las muestras para

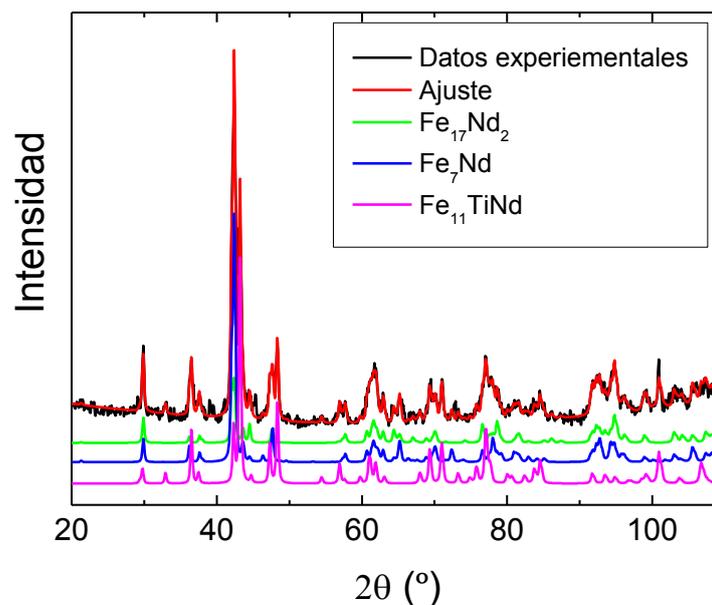


Figura 4.7: Patrón de difracción de la muestra trifásica $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$. Se muestra la contribución de cada una de las fases constituyentes $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$, Fe_7Nd y $\text{Fe}_{11}\text{TiNd}$, a la intensidad total del diagrama.

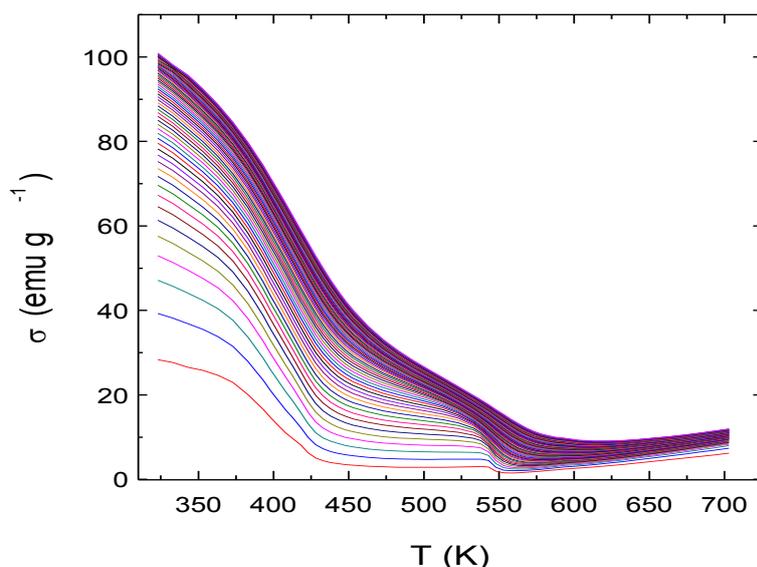


Figura 4.8: Dependencia térmica de la imanación de la muestra $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ para los diferentes campos aplicados en el rango de $\mu_0 H = 0.025$ T a $\mu_0 H = 1.5$ T, a intervalos de $\mu_0 H = 0.025$ T.

minimizar el efecto del campo desimanador,¹³ ha alcanzado un valor máximo de $\mu_0 H_{\text{max}} = 1.5$ T, mientras que el rango de temperaturas empleado, a intervalos de 5 K en los entornos de las temperaturas de Curie de las diferentes fases constituyentes, ha sido desde 323 K hasta 703 K.

Los diagramas de difracción de rayos X, posteriormente ajustados mediante el programa TOPAS¹⁴ (Fig. 4.7), permiten identificar las tres fases presentes en la muestra: $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$, Fe_7Nd y $\text{Fe}_{11}\text{TiNd}$. De acuerdo con la literatura,¹⁵ las temperaturas de Curie de cada una de las fases constituyentes son, respectivamente, $T_{C1} = 393$ K, $T_{C2} = 413$ K y $T_{C3} = 553$ K.

La figura 4.8 muestra la dependencia térmica de la imanación de la muestra $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ para los diferentes campos aplicados en el rango de 0.025 T a 1.50 T, a intervalos de 0.025 T.

Las dos caídas claras que presentan las curvas de imanación, en torno a 400 K y a 550 K, podrían hacer pensar de inicio que el sistema bajo estudio está constituido por dos únicas fases. Sin embargo, teniendo en cuenta que las temperaturas T_{C1} y T_{C2} están muy próximas entre sí, resulta difícil distinguirlas en la Fig. 4.8. Analizando los puntos de inflexión de las curvas de imanación a bajo

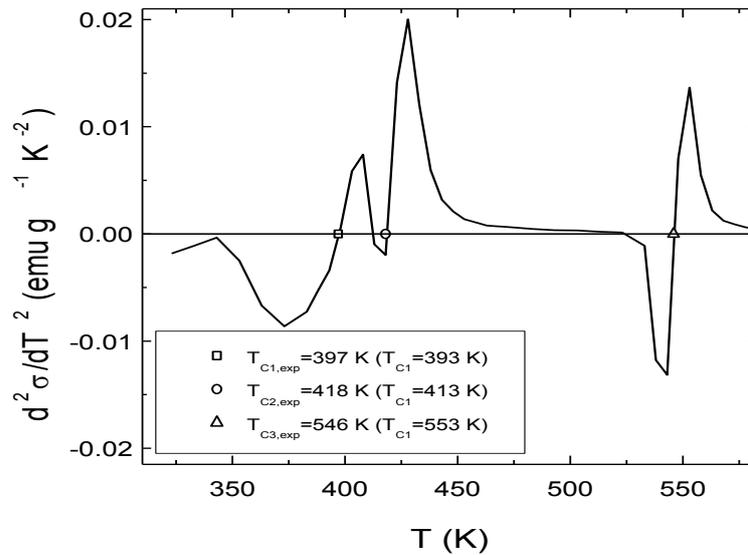


Figura 4.9: Determinación, a partir de los puntos de inflexión de las curvas de imanación a bajo campo ($\mu_0 H = 0.025 \text{ T}$), de las temperaturas de Curie de las fases existentes en la muestra $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$.

campo (Fig. 4.9), se observa una buena correlación entre las temperaturas de Curie de las fases presentes en la muestra y los valores recogidos en la literatura¹⁵ para las fases identificadas por difracción de rayos X: la primera caída de imanación está asociada conjuntamente a las fases $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ y Fe_7Nd , con temperaturas de Curie $T_{C1,\text{exp}} = 397 \text{ K}$ y $T_{C2,\text{exp}} = 418 \text{ K}$, respectivamente, mientras que la segunda lo está a la fase $\text{Fe}_{11}\text{TiNd}$, con temperatura de Curie de $T_{C3,\text{exp}} = 546 \text{ K}$. El aumento de la imanación observado a bajos campos en el entorno de la temperatura $T_{C3,\text{exp}}$ (y a temperaturas superiores a $T_{C3,\text{exp}}$ conforme aumenta el campo), es consecuencia de la evolución microestructural de la muestra, que hace que aparezca una fase rica en Fe tras tratamientos térmicos por encima de, aproximadamente, 570 K (para un campo de 0.025 T).¹⁵ Por tanto, en este trabajo se ha estudiado la respuesta magnetocalórica hasta una temperatura máxima de 568 K .

La Fig. 4.10 muestra la variación de entropía magnética para diferentes intensidades de campos máximos aplicados, en un rango de 0.25 T a 1.50 T a intervalos de 0.25 T .

Mientras que las curvas de imanación no permitían asegurar la existencia de tres fases magnéticas, la Fig. 4.10 muestra la presencia de tres picos (a campos

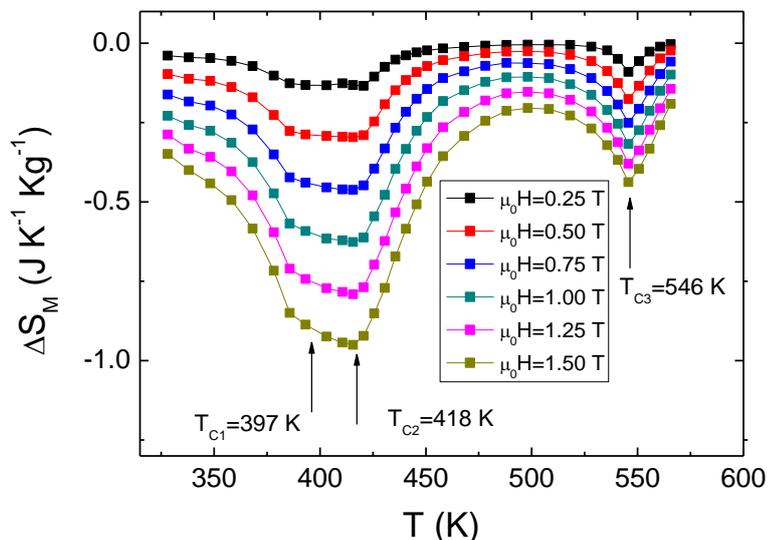


Figura 4.10: Dependencia térmica del cambio de entropía magnética de la muestra $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ para las diferentes variaciones de campos máximos aplicados en un rango de $\mu_0 H = 0.25 \text{ T}$ a $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$ a intervalos de $\mu_0 H = 0.25 \text{ T}$.

débiles los dos picos de baja temperatura están más resueltos, mientras que a campos más intensos se produce una mayor convolución de los mismos), lo que está de acuerdo con la existencia de tres fases en los difractogramas de rayos X.

La dependencia de ΔS_M con el campo magnético aplicado se ha estudiado, como se comentó anteriormente, mediante el análisis de la evolución del exponente local n calculado a partir de la expresión (Eq. 3.27)

$$n(T, H) = \frac{\partial \ln |\Delta S_M|}{\partial \ln H}, \quad (4.10)$$

El uso de este exponente posibilita, para cada temperatura, un método cuantitativo que permite comparar la evolución con el campo de las respuestas magnetocalóricas de diferentes materiales magnéticos, sean monofásicos o multifásicos.

Las Figs. 4.11 y 4.12 muestran los resultados obtenidos para la muestra objeto de estudio. Se observa (Fig. 4.11) que $n(T)$ toma valores mínimos en torno a las temperaturas de Curie de las tres fases presentes en la muestra. El mínimo de baja temperatura, más ancho que el correspondiente al de alta temperatura, se asocia con las temperaturas de Curie de las fases $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ y Fe_7Nd , y el de alta

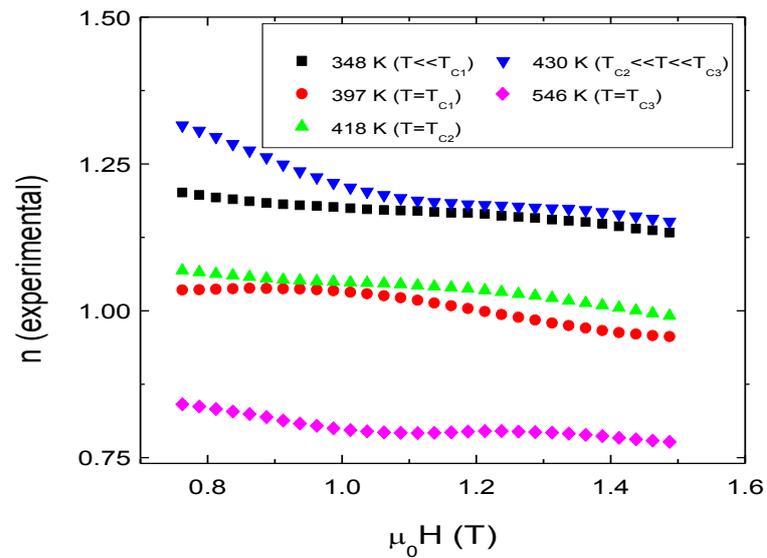


Figura 4.12: Dependencia con el campo del exponente local n de la muestra trifásica $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, para distintos valores de temperaturas (sección transversal de la Fig. 4.11 a las temperaturas marcadas).

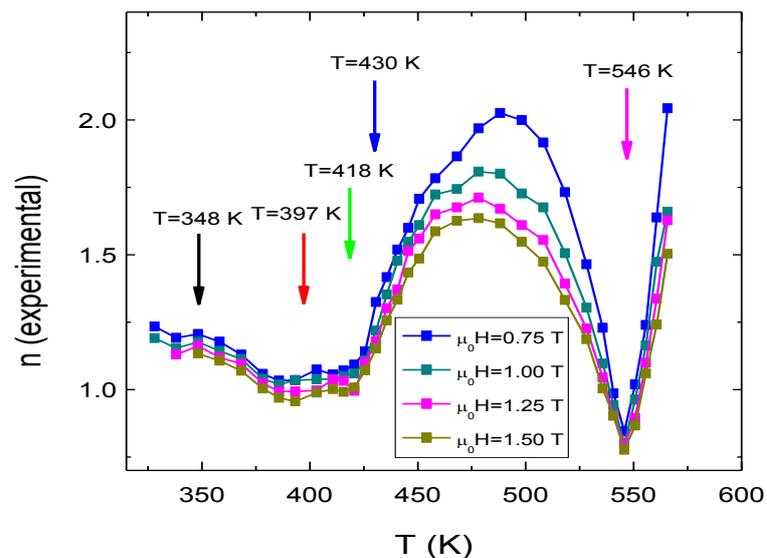


Figura 4.11: Dependencia térmica del exponente local n de la muestra trifásica $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, para distintas intensidades de campos aplicados.

temperatura a la fase $\text{Fe}_{11}\text{TiNd}$. Se observa además, y al contrario que en los sistemas monofásicos, que $n(T)$ evoluciona con el campo a cualquier temperatura, incluso a las temperaturas de Curie de las tres fases existentes, y que el valor del mínimo asociado a las dos fases con menor temperatura de Curie siempre es mayor, para cualquier intensidad del campo aplicado, que el asociado a la fase con mayor temperatura de Curie.

Por otro lado, la Fig. 4.12 muestra que la evolución con el campo del exponente local $n(H)$ es más pronunciada en el rango de temperaturas comprendidas entre T_{C2} y T_{C3} , y que la evolución de $n(H)$ a otras temperaturas sigue, aproximadamente, la misma dependencia monótona decreciente con la intensidad del campo.

Con objeto de poder explicar este comportamiento de los sistemas multifásicos, consideraremos que las distintas fases de la muestra estudiada cumplen la ecuación de estado de Arrot-Noakes (Eq. 4.5). Para simular la fase de menor temperatura de Curie se han usado los siguientes parámetros: $a = 1.228 \text{ K}^{-1}$, $b = 0.0077 (\text{emu} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1/\beta}$, los exponentes críticos correspondientes al modelo de Heisenberg ($\beta = 0.367$, $\gamma = 1.388$), temperatura de Curie $T_{C1} = 397 \text{ K}$, y los rangos de temperatura y campo usados en el experimento.

Las Figs. 4.13 y 4.14 presentan las evoluciones simuladas del exponente local $n(T, H)$ con la temperatura (Fig. 4.13), y con el campo (Fig. 4.14), obtenidas para esta fase. Se observa, como se ha citado anteriormente, que n es independiente del campo a la temperatura de Curie, tomando el valor

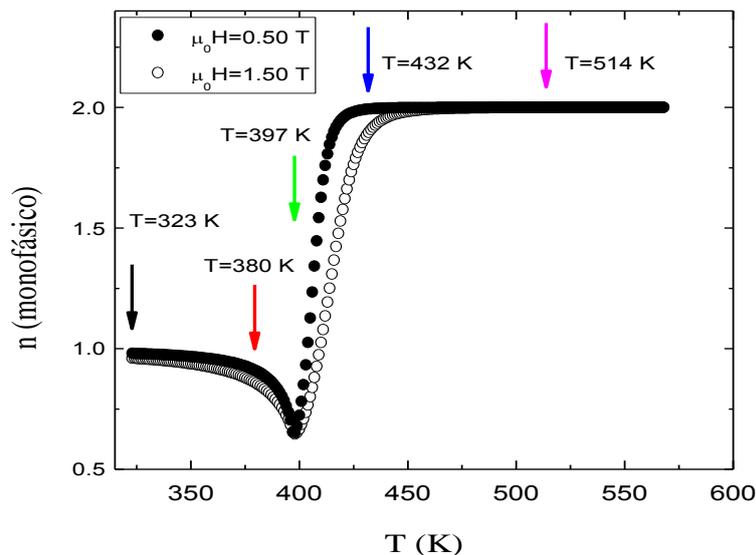


Figura 4.13: Dependencia térmica de los valores simulados del exponente local n para el sistema monofásico de menor temperatura de Curie ($\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$) constituyente del sistema trifásico $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$. Los símbolos compactos y huecos se corresponden con dos intensidades arbitrarias del campo aplicado de $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$ y $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$.

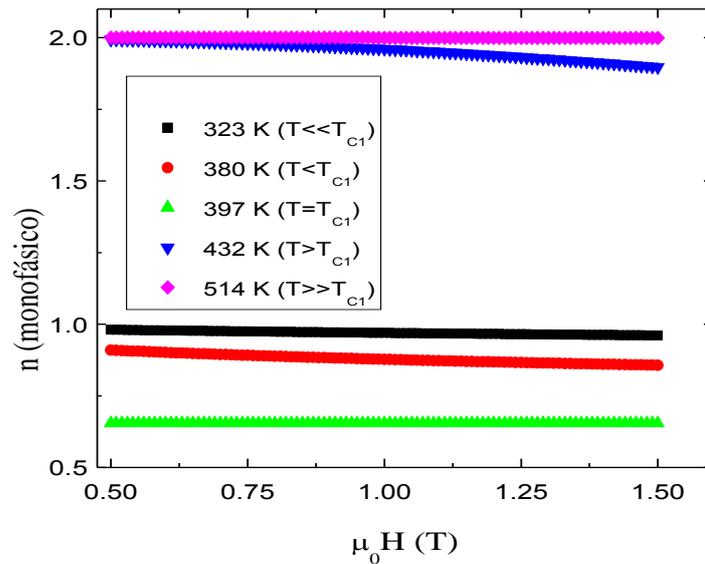


Figura 4.14: Evolución con el campo del exponente n del sistema monofásico $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ para los distintos valores de temperaturas marcados en la Fig. 4.13.

$n(T = T_C) = 1 + (\beta - 1) / (\beta + \gamma)$, y que para otro valor de temperatura n decrece con el campo alcanzando los valores 1 y 2 a temperaturas, respectivamente, muy inferiores y muy superiores a la temperatura de Curie. Se observa también que la mayor variación de n con el campo ocurre justo por encima de la temperatura de Curie.

El cambio de entropía magnética ΔS_M de un sistema multifásico formado por p fases magnéticas, asumiendo la ausencia de interacciones entre dichas fases, puede calcularse a partir de la suma de cada una de las contribuciones individuales $\Delta S_{M,i}$

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_{i=1}^p x_i \Delta S_{M,i} = \Delta S_{M,1} \left[1 + \sum_{i=2}^p x_i \left(\frac{\Delta S_{M,i}}{\Delta S_{M,1}} - 1 \right) \right], \quad (4.11)$$

donde el índice $i = 1$ se corresponde con la fase mayoritaria, y los restantes, hasta p , con las fases secundarias, y donde x_i es la fracción de contribución de cada una de las fases al cambio de entropía magnética total ΔS_M .

Por tanto, asumiendo una dependencia con el campo de $\Delta S_{M,i}$ acorde con la Eq. (4.9), y teniendo en cuenta la Eq. (4.10), el exponente local n de un sistema multifásico viene dado por

$$n(T, H) = n_1 + \frac{\sum_{i=2}^p x_i (n_i - n_1) \frac{\Delta S_{M,i}}{\Delta S_{M,1}}}{1 + \sum_{i=2}^p x_i \left(\frac{\Delta S_{M,i}}{\Delta S_{M,1}} - 1 \right)}, \quad (4.12)$$

donde n_i es el exponente local asociado a la fase i .

Haciendo uso de la Eq. (4.11), los datos experimentales del sistema trifásico (con $p=3$) $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ se han aproximado, para un valor del campo $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$ y en todo el rango de temperaturas experimentales, mediante la suma de las contribuciones de las tres fases individuales de acuerdo con la combinación

$$\Delta S_M(T) = 0.25 \times \Delta S_{M,1}(T) + 0.35 \times \Delta S_{M,2}(T) + 0.4 \times \Delta S_{M,3}(T). \quad (4.13)$$

Es importante señalar que la Eq. (4.13), por el hecho de no considerar las interacciones entre las tres fases constituyentes, no debe considerarse como un ajuste de los datos experimentales del sistema multifásico bajo estudio, sino como una primera aproximación de los datos obtenidos que justifique, al menos de forma cualitativa, los datos experimentales del exponente local n .

Como segunda simplificación del análisis seguido, dada la inexistencia de un método estándar para determinar los exponentes críticos de los sistemas

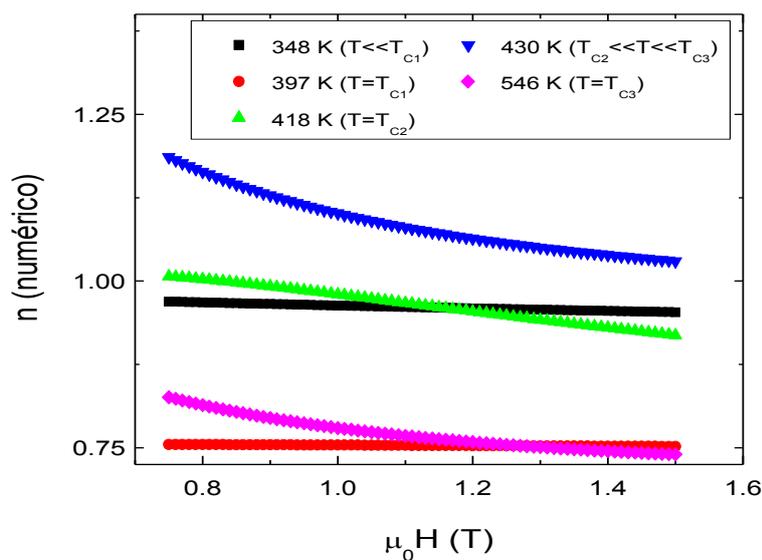


Figura 4.15: Evolución con el campo del exponente n del sistema multifásico $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, obtenido numéricamente.

multifásicos, en la obtención de los valores simulados de ΔS_M de las tres fases constituyentes se han usado los mismos parámetros a y b , y los exponentes críticos del modelo de Heisenberg.

La Fig. 4.15 muestra la evolución con el campo de los valores obtenidos numéricamente del exponente local n del sistema multifásico $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, mostrando un acuerdo cualitativo con los resultados experimentales (Fig. 4.12).

Se observa que n evoluciona con el campo en todo el rango de temperaturas, que la mayor evolución del exponente n ocurre para las temperaturas comprendidas en el intervalo entre T_{C2} y T_{C3} , justo por encima del pico de baja temperatura en las curvas de ΔS_M , y que la variación de n a las temperaturas de Curie T_{C2} y T_{C3} de las fases mayoritarias (Fe_7Nd y $\text{Fe}_{11}\text{TiNd}$) sigue aproximadamente la misma dependencia decreciente con el campo. Finalmente, cabe señalar que a partir de un valor de campo $\mu_0 H \approx 1.4 T$, la evolución de n con H sigue la misma secuencia tanto para los datos experimentales como para los numéricos. Las discrepancias a campos menores pueden deberse al efecto de la no saturación y al campo desimanador.

Cabe mencionar, sin embargo, que los valores experimentales de n son, en general, mayores que los simulados y este efecto puede deberse a las interacciones entre las fases, despreciadas en nuestro análisis.

4.3. Existencia de fases minoritarias

Una de las aplicaciones del comportamiento universal del MCE⁴ es la detección de fases magnéticas minoritarias presentes en el material sin necesidad de alcanzar experimentalmente su temperatura de Curie.

El objetivo de esta sección es la comprobación experimental de las predicciones teóricas expuestas en la Sección 3.1. En la descripción del comportamiento universal de la respuesta magnetocalórica, estudiada sin necesidad de conocer los exponentes críticos, se establece que para la construcción de la curva universal en los sistemas monofásicos basta con el uso de una única temperatura de referencia, necesitándose, por el contrario, dos temperaturas de referencia en el caso de sistemas multifásicos.

Con tal fin se ha estudiado la respuesta magnetocalórica de muestras policristalinas de TbCo_2 y $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$, fabricadas por el grupo del Dr. H. W. Zhang¹⁶ del Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences (Pekín, China). La primera consiste en una muestra monofásica y la segunda contiene restos de la fase $\alpha\text{-Fe}$ debido al proceso de fabricación.

Los datos experimentales de imanación a bajo campo de la muestra TbCo_2 (Fig. 4.16, panel superior), donde se observa una caída a imanación nula en torno a la temperatura de Curie de 235 K, muestran que no existen fases magnéticas por encima de dicha temperatura, siendo por tanto un sistema monofásico desde el punto de vista magnético. Para el sistema $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$ (Fig. 4.16, panel inferior), la caída a un valor no nulo de la imanación a 242 K indica la existencia de al menos una fase magnética secundaria con temperatura de Curie por encima de 280 K.

Para la identificación de las fases presentes en ambos sistemas se han realizado sendos diagramas de difracción. La Fig. 4.17a muestra el diagrama de difracción del compuesto TbCo_2 , donde se pone de manifiesto la existencia de picos asociados al sistema antiferromagnético Tb_2O_3 , con temperatura de Neel próxima

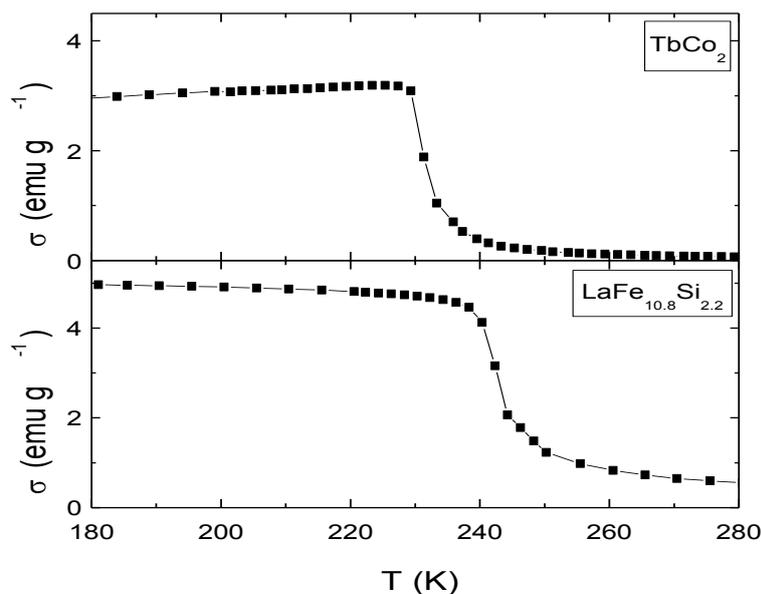


Figura 4.16: Dependencia térmica de la imanación a bajo campo ($\mu_0 H = 0.01 \text{ T}$) de las muestras TbCo_2 y $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$.

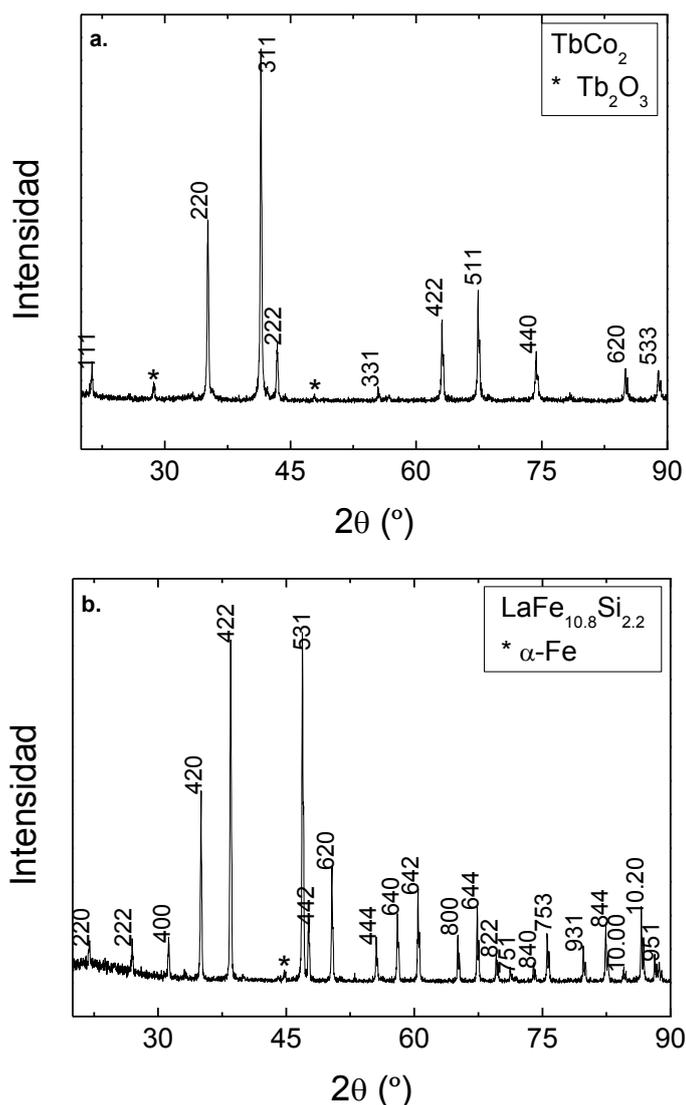


Figura 4.17: Patrones de difracción indexados de los compuestos TbCo_2 y $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$. Los símbolos * indican las fases minoritarias.

a 5 K,¹⁷ y que no contribuyen, por tanto, al comportamiento magnético del sistema TbCo_2 en el rango de temperaturas estudiado. Para el compuesto $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$, los datos del diagrama de difracción de la Fig. 4.17b indican la existencia de la fase $\alpha\text{-Fe}$, por lo que la imanación residual por encima de la temperatura de Curie de la fase principal $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$ puede asociarse a una fase minoritaria $\alpha\text{-Fe}$.

El MCE se ha determinado en ambos sistemas a partir del cambio de entropía magnética ΔS_M dado por la relación de Maxwell (Eq. (4.3)). Los valores experimentales de la temperatura han estado comprendidos entre 180 K y 280 K

con incrementos de 5 K, mientras que la intensidad del campo aplicado, a intervalos de 0.1 T, ha alcanzado un valor máximo de 5 T.

La Fig. 4.18 muestra la construcción de la curva universal de ΔS_M del compuesto homogéneo TbCo₂ cuando se hace uso de una única temperatura de referencia (panel superior), o de dos temperaturas de referencia (panel central), y pone de manifiesto que ambos métodos son equivalentes para mostrar dicha universalidad. Este comportamiento observado en el compuesto TbCo₂ en el rango de temperaturas analizado y en el que experimenta una transición de fase de segundo orden,¹⁸ se ha observado también en otros sistemas descritos en la literatura: Gd,¹⁹ Er_{1-x}Dy_xAl₂,¹⁹ Nd₂AlFe₁₃Mn₃,²⁰ y en aleaciones de materiales magnéticos blandos.²¹ La Fig. 4.18 muestra, además, el comportamiento

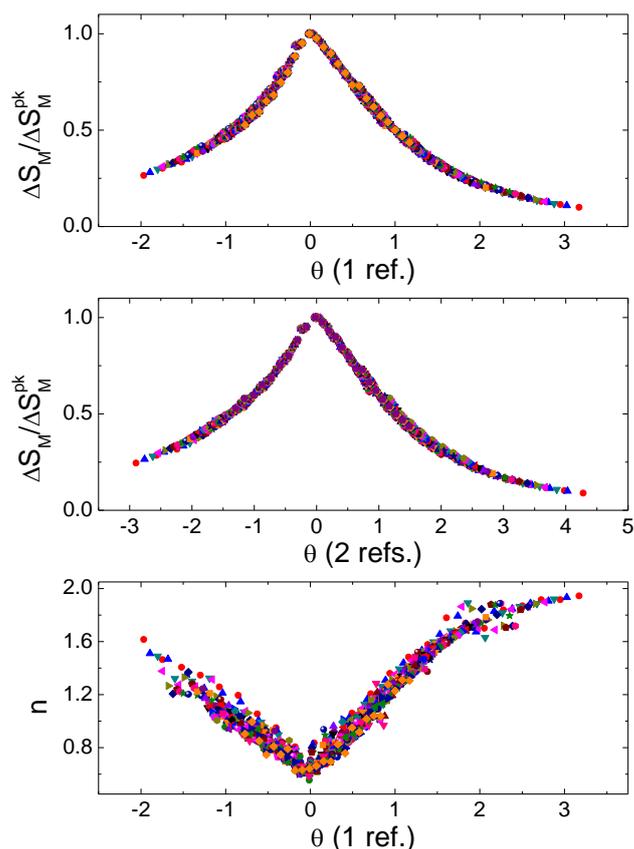


Figura 4.18: Construcción de la curva universal de ΔS_M del compuesto TbCo₂ usando una temperatura de referencia (panel superior), o dos (panel central), para intensidades máximas de campos aplicados entre $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$ y n a intervalos de $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$. Panel inferior: universalidad del exponente local ΔS_M usando una temperatura de referencia para las mismas intensidades de campos máximos indicados.

universal, dentro del margen del error experimental, de la dependencia térmica del exponente local n cuando se escala la temperatura con una única temperatura de referencia.

Por otro lado, la construcción de la curva universal del compuesto $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$ presenta diferencias con respecto al compuesto TbCo_2 mostrado anteriormente. En este caso, y debido a la existencia de la fase minoritaria $\alpha\text{-Fe}$, la construcción de la curva universal no se puede realizar usando una única temperatura de referencia (Fig. 4.19, panel superior). Se observa que, haciendo uso de una única temperatura de referencia, un aumento del campo produce una disminución de los valores reducidos de entropía magnética, esto es, la curva se

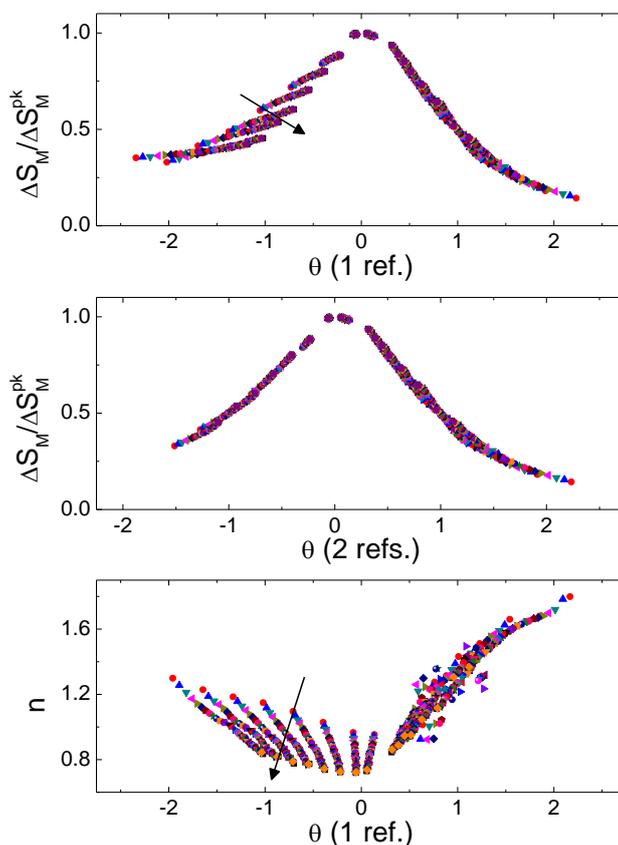


Figura 4.19: Intento fallido de la curva universal de $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ del compuesto $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$ haciendo uso de una única temperatura de referencia (panel superior), y construcción de la curva universal con dos temperaturas de referencia (panel central). Panel inferior: falta de universalidad del exponente local $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ usando una temperatura de referencia. Las intensidades máximas del campo aplicado han estado comprendidas entre $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ y $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ a intervalos de $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$. Las flechas indican la evolución de las curvas conforme aumenta el campo.

aleja del comportamiento universal haciéndose más estrecha, lo que se intenta ilustrar de modo gráfico con la flecha del panel superior.

La causa más plausible de este alejamiento del comportamiento universal, tal y como se comentó en la Sección 3.1, es la existencia de una fase minoritaria $\alpha - Fe$, provocando un cambio en la dependencia con el campo de ΔS_M en el entorno de la temperatura de transición. Esto hace que las leyes de escala sean distintas para valores de la temperatura superiores e inferiores a la temperatura de Curie de la fase mayoritaria $LaFe_{10.8}Si_{2.2}$. Por tanto, si no hay comportamiento universal con una temperatura de referencia para el cambio de entropía normalizado, tampoco lo habrá para el exponente local n cuando se usa una única temperatura de referencia (Fig. 4.19, panel inferior).

Finalmente, el panel central de la Fig. 4.19 muestra que el uso de dos temperaturas de referencia permite encontrar el comportamiento universal de la respuesta magnetocalórica del sistema $LaFe_{10.8}Si_{2.2}$. La presencia de la fase minoritaria altera la dependencia de ΔS_M con el campo, pero su efecto no es tan grande como para no poder ser corregido usando una temperatura de referencia adicional por debajo de T_C , a diferencia de lo mostrado en la sección anterior. En el caso de n , como no tiene sentido físico normalizar los valores del exponente que controla la dependencia de ΔS_M con el campo aplicado, el uso de dos temperaturas de referencia no consigue el solapamiento de las curvas.

Un comportamiento similar al descrito para $LaFe_{10.8}Si_{2.2}$ se ha observado en el compuesto $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.83}Al_{1.17}$.¹⁶ Aunque se sabe que existen composiciones en el diagrama de fase de los compuestos²² $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ y $La(Fe_xAl_{1-x})_{13}$, para las que la transición de fase es de primer orden,²³ podría pensarse que existen terceras fases en nuestro compuesto $LaFe_{10.8}Si_{2.2}$ con una de estas composiciones. La existencia de la curva universal descarta esta posibilidad, puesto que ésta no puede ser obtenida para transiciones de fase de primer orden, lo que ha sido usado recientemente para determinar el orden de las transiciones de fase.²⁴

Para poner de manifiesto que la causa de la desviación de las curvas del comportamiento universal es la existencia de una fase minoritaria $\alpha - Fe$ en

nuestra muestra, se ha generado numéricamente un composite bifásico sin interacciones entre ambas fases haciendo uso de la ecuación de Arrot-Noakes (Eq. 4.5) con los siguientes parámetros: $a = 1$, $b = 1$ (ya que son irrelevantes para la construcción de la curva universal), los exponentes críticos correspondientes al modelo de Heisenberg ($\beta = 0.367$, $\gamma = 1.388$), la temperatura de Curie de cada fase $T_{C1} = 242\text{K}$ (asociada a la fase mayoritaria $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$), y $T_{C2} = 700\text{K}$ (asociada a la fase minoritaria $\alpha\text{-Fe}$ con algunas impurezas), y los rangos de temperaturas y campos experimentales. Consideramos para la fase minoritaria una fracción x , un exponente local n_2 , y un cambio de entropía magnética $\Delta S_{M,2}$, y para la fase mayoritaria, análogamente, una fracción $(1-x)$, un exponente local n_1 , y un cambio de entropía magnética $\Delta S_{M,1}$. De acuerdo con la Sección 4.2, el cambio de entropía magnética total viene dado por

$$\Delta S_M(T, H) = (1-x)\Delta S_{M,1} + x\Delta S_{M,2} = c(T)H^n \quad (4.14)$$

y el exponente local n del composite bifásico resulta, haciendo $p = 2$ (sistemas bifásicos) en la Eq. (4.12), y desarrollando en serie de Taylor hasta primer orden²⁵

$$n(T, H) \approx n_1 + x(n_2 - n_1) \frac{\Delta S_{M,2}}{\Delta S_{M,1}} + \dots \quad (4.15)$$

En la Fig. 4.20 se ha representado, para diferentes campos aplicados, el cambio de entropía magnética correspondiente al composite modelo (panel superior), donde se han usado unidades arbitrarias por el hecho de haber elegido $a = b = 1$.

De acuerdo con Eq. (4.15) y la descripción de la dependencia térmica del exponente local n para distintas intensidades del campo (Fig. 3.10 de la Sección 3.3), el exponente local del composite será $n \approx n_1$ en las regiones en las que $n_2 \approx n_1$, esto es, en los rangos de temperaturas $T \ll T_{C1}$ y $T \gg T_{C2}$. En el entorno de la temperatura de Curie de la fase principal T_{C1} (con $T_{C1} \ll T_{C2}$), n_1 alcanza su valor mínimo para $T = T_{C1}$ con independencia del valor del campo y n_2 decrece con el campo tomando valores próximos a 1. En esta región, por tanto, el exponente local n , siempre mayor que n_1 , evoluciona con el campo de acuerdo

con la evolución de n_2 , siendo el aumento de n con respecto a n_1 , esto es, la diferencias $n - n_1$, siempre menor conforme aumenta el campo.

Dado que el aumento de n es diferente a temperaturas inferiores y superiores de la temperatura de Curie de la fase principal T_{C1} , este hecho hace que la evolución del cambio de entropía total con el campo aplicado se modifique (con respecto a n_1) también de forma diferente en dichas regiones, lo que obliga al uso de dos temperaturas de referencia para la construcción de la curva universal. De este modo, como se observa en los datos experimentales (Fig. 4.19, panel superior) y los valores simulados (Fig. 4.20, panel central), el aumento descrito del valor de n , mayor para campos bajos, hace que las curvas del cambio de entropía no solapen cuando se usa una única temperatura de referencia y se hagan más estrechas a medida que aumenta el campo. Por el contrario, el uso de dos

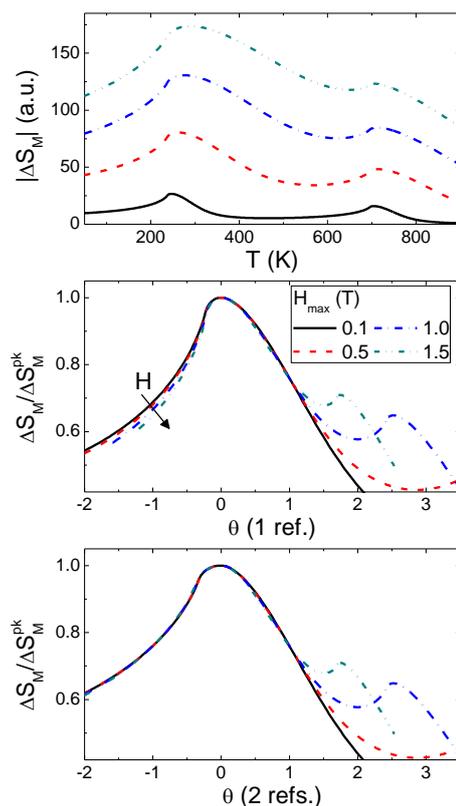


Figura 4.20: Cambio de la entropía magnética del composite bifásico ideado con diferentes temperaturas de Curie para cada fase (panel superior). Construcción de la curva universal usando sin éxito una única temperatura de referencia (panel central), y usando dos temperaturas de referencia (panel inferior). Intensidades máximas de campos aplicados entre $\mu_0 H = 0.1$ T y $\mu_0 H = 1.5$ T a intervalos de $\mu_0 H = 0.1$ T. La flecha indica la evolución de las curvas conforme aumenta el campo.

temperaturas de referencia permite construir la curva universal en el entorno de la temperatura de Curie de la fase principal T_{C1} (Fig. 4.19, panel central, y Fig. 4.20, panel inferior).

Estos resultados confirman nuestra hipótesis de que la existencia de una fase minoritaria con una temperatura de Curie superior a la fase principal perturba la dependencia con el campo del cambio de entropía de tal forma que obliga al uso de dos temperaturas de referencia para la construcción de la curva universal.

Hemos de señalar, finalmente, que existen en la literatura trabajos previos en los que se estudian los efectos de las fases minoritarias presentes en el material a partir de su respuesta magnetocalórica.²⁶ Sin embargo, en ellos el estudio se realiza a partir de la distorsión de la dependencia térmica de la respuesta magnetocalórica de la fase mayoritaria ($\text{CeCu}_{0.86}\text{Ge}_2$) en el entorno de la temperatura de Curie de la fase minoritaria detectada experimentalmente. En el presente trabajo, por el contrario, la temperatura de Curie de la fase minoritaria se encuentra fuera del rango experimental, por lo que no se puede detectar el máximo de su respuesta magnetocalórica. No obstante, se ha podido detectar la fase minoritaria a través del cambio en la dependencia con el campo de la respuesta magnetocalórica de la fase mayoritaria en torno a su temperatura de Curie, lo que simplifica el procedimiento y evita algunas restricciones sobre las características de las fases que pueden ser detectadas.

4.4. Conclusiones

Un aumento del factor desimanador N provoca que la anchura del pico, δT , del cambio de entropía magnética $\Delta S_M(T, H)$ sea menor, lo que se traduce en una disminución en la capacidad de refrigeración RC de la muestra.

El comportamiento universal encontrado para $\Delta S_M(T, H)$ cuando se hace uso de dos temperaturas de referencia, se presenta como una herramienta útil que permite analizar la influencia del factor desimanador N , pudiéndose por tanto comparar las respuestas de muestras distintas.

Se ha estudiado la dependencia con el campo y la temperatura del exponente local $n(T, H)$ que describe la dependencia con el campo de $\Delta S_M(T, H)$ en

sistemas multifásicos. Se ha usado un modelo que asume un comportamiento tipo Arrott-Noakes y que no considera las interacciones entre dichas fases, y se ha aplicado al sistema multifásico $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ formado por tres fases.

La mayor variación de $n(H)$ ocurre justo por encima del pico de baja temperatura en las curvas de $\Delta S_M(T,H)$. Existen valores mínimos de $n(T)$ en torno a las temperaturas de Curie de las fases existentes,

Al contrario que en sistemas monofásicos, donde n es independiente del campo a la temperatura Curie, en los sistemas multifásicos n evoluciona con el campo incluso a la temperatura de Curie de las fases existentes.

En la descripción del comportamiento universal de la respuesta magnetocalórica sin necesidad de conocer los exponentes críticos, se establece que para la construcción de la curva universal en sistemas monofásicos es necesaria una temperatura de referencia, necesiándose dos en el caso de sistemas multifásicos o incluso sistemas con fases minoritarias.

Las fases minoritarias pueden detectarse sin necesidad de medir experimentalmente en el entorno de su temperatura de Curie. La detección se realiza por el cambio en la dependencia con el campo de la respuesta magnetocalórica en el entorno de la temperatura crítica de la fase mayoritaria.

El procedimiento seguido para detectar fases minoritarias se basa, cuando se hace uso de una temperatura de referencia, en la falta de universalidad del cambio de entropía magnética reducida o del exponente local n . Este ha sido el procedimiento seguido para detectar experimentalmente las fases minoritarias en los compuestos $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$ y $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.83}\text{Al}_{1.17}$.

Los resultados de este capítulo han dado lugar a las publicaciones:

- R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, L. F. Kiss. *Influence of the demagnetizing field on the determination of the magnetocaloric effect from magnetization curves*, J. Appl. Phys. **105**, 07A919 (2009).
- R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, Q. Y. Dong, H. W. Zhang. *Study of the field dependence of the magnetocaloric effect in $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$: a multiphase magnetic system*, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 804-807 (2010).

-
- V. Franco, R. Caballero-Flores, A. Conde, Q. Y. Dong, H. W. Zhang. *The influence of a minority magnetic phase on the field dependence of the magnetocaloric effect*, J. Magn. Mater. **321**, 1115-1120 (2009).

4.4. Conclusions

An increase in the demagnetizing factor N has an influence in the width of the magnetic entropy change curves $\Delta S_M(T, H)$, narrowing the peak δT and therefore, decreasing the refrigerant capacity RC .

In order to compare experimental results from samples with different shapes eliminating the influence of N on the experimental data, the universal curve constructed with two reference temperatures can be used.

The temperature and field evolution of the exponent $n(T, H)$ describing the field dependence of $\Delta S_M(T, H)$ in multiphase systems has been studied. For the system $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ consisting of three individual phases, these evolutions of $n(T, H)$ has been simulated using a non-interacting phases model where an Arrott Noakes behavior is assumed.

The main field variation of $n(H)$ occurs just above the Curie temperature associated with the low temperature peak of $\Delta S_M(T, H)$. There exist minimum values of $n(T)$ around the Curie temperatures of the existing phases

In contrast with results for single phase materials, where n at the Curie temperature is field independent, for multiphase systems n evolves with field even at the Curie temperatures of the different phases.

In the description of the universal behavior of the magnetocaloric response, studied without knowledge of the critical exponents, it is established that the construction of the universal curve in single phase systems can be done using a single reference temperature, needing two reference temperatures in the case of multiphase systems or systems with minority phases.

To detect the existence of this minority phase, it is not necessary to experimentally reach its magnetic transition temperature. The procedure for testing this behavior has to be based either in the lack of collapse of the exponent $n(T)$ or in the

attempt of constructing the universal curve for the magnetic entropy change using a single reference temperature. Experimental evidences for this behavior are given for $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$ and $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.83}\text{Al}_{1.17}$ compounds.

Results from this chapter gave rise to the publications:

- R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, L. F. Kiss. *Influence of the demagnetizing field on the determination of the magnetocaloric effect from magnetization curves*, J. Appl. Phys. **105**, 07A919 (2009).
- R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, Q. Y. Dong, H. W. Zhang. *Study of the field dependence of the magnetocaloric effect in $\text{Nd}_{1.25}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$: a multiphase magnetic system*, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 804-807 (2010).
- V. Franco, R. Caballero-Flores, A. Conde, Q. Y. Dong, H. W. Zhang. *The influence of a minority magnetic phase on the field dependence of the magnetocaloric effect*, J. Magn. Magn. Mater. **321**, 1115-1120 (2009).

4.5. Referencias

- ¹ R. C. O'Handley, Modern Magnetic Materials, John Willey&Sons, INC. (2000).
- ² V. Franco, A. Conde, L.F. Kiss, J. Appl. Phys. 104, 033903 (2008).
- ³ A. Arrott, J. E. Noakes, Phys. Rev. Lett. 19, 786 (1967).
- ⁴ V. Franco, A. Conde, Int. J. Refrig. 33, 465 (2010).
- ⁵ T. D. Shen, R. B. Schwarz, J. Y. Coulter, J. D. Thompson, J. Appl. Phys. 91, 5240 (2002).
- ⁶ V. Franco, C. F. Conde, J. S. Blázquez, A. Conde, P. Svec, D. Jaickovic, L. F. Kiss, J. Appl. Phys. 101, 093903 (2007).
- ⁷ V. Franco, A. Conde, M. D. Kuz'min, J. M. Romero-Enrique, J. Appl. Phys. 105, 07A917 (2009).
- ⁸ F. Shir, L. Yanik, L. H. Bennett, E. Della Torre, R. D. Shull, J. Appl. Phys. 93, 8295 (2003).
- ⁹ V. Franco, A. Conde, J. M. Romero Enrique, J. S. Blázquez, J. Phys.: Condens. Matter 20, 285207 (2008).
- ¹⁰ Q. Y. Dong, H. W. Zhang, J. R. Sun, B. G. Shen, V. Franco, J. Appl. Phys. 103, 11610 (2008).
- ¹¹ A. M. Tishin, A. V. Derkach, Y. I. Spichkin, M. D. Kuz'min, A. S. Chernyshov, K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, J. Magn. Magn. Mater. 310, 2800 (2007).
- ¹² H. W. Zhang, Tesis Doctoral, Universidad de Jilin, Changchun, China (1996).
- ¹³ R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, L. F. Kiss, J. Appl. Phys. 105, 07A919 (2009).
- ¹⁴ Bruker Axs, Diffract Plus TOPAS versión 3.0, User's manual.
- ¹⁵ T. S. Jang, H. H. Stadelmaier, J. Appl. Phys. 67, 4957 (1990).
- ¹⁶ Q. Y. Dong, H. W. Zhang, J. L. Shen, J. R. Sun, B. G. Shen, J. Magn. Magn. Mater. 319, 56 (2007).
- ¹⁷ R. Moon, W. C. Koehler, H. R. Child, L. J. Raubenheimer, Phys. Rev. 176, 722 (1968).
- ¹⁸ J. Herrero-Albillos, F. Bartolomé, L. M. García, F. Casanova, A. Labarta, X. Batlle, Phys. Rev. B 73, 134410 (2006).

-
- ¹⁹ V. Franco, A. Conde, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., *Europhys. Lett.* 79, 47009 (2007).
- ²⁰ Q. Y. Dong, H. W. Zhang, J. R. Sun, B. G. Shen, V. Franco, *J. Appl. Phys.* 103, 116101 (2008).
- ²¹ V. Franco, J. S. Blázquez, M. Millán, J. M. Borrego, C. F. Conde, A. Conde, *J. Appl. Phys.* 101, 09C503 (2007).
- ²² T. T. M. Palstra, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. B* 31, 4622 (1985).
- ²³ A. Fujita, Y. Akamatsu, K. Fukamichi, *J. Appl. Phys.* 85, 4756 (1999).
- ²⁴ C. M. Bonilla, J. Herrero-Albillos, F. Bartolomé, L. M. García, M. Parra-Borderías, V. Franco, *Phys. Rev. B* 81, 224424 (2010).
- ²⁵ V. Franco, R. Caballero-Flores, A. Conde, Q. Y. Dong, H. W. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 1115 (2009).
- ²⁶ R. Rawat, I. Das, *Phys. Rev. B* 64, 052407 (2001).

5. Optimización de la capacidad de refrigeración

Resumen:

El análisis de la dependencia con el campo del cambio de entropía magnética para sistemas multifásicos es el punto de partida de una posible estrategia para mejorar la respuesta magnetocalórica de los materiales. Uno de los objetivos de este capítulo es, por tanto, realizar un estudio de la capacidad de refrigeración RC en sistemas multifásicos, analizando bajo qué condiciones puede ser mejorada con respecto a los materiales monofásicos de partida.

Por otro lado, aunque las mejores respuestas magnetocalóricas se asocian a compuestos de elementos lantánidos, su elevado costo induce a centrar el interés en el estudio de aleaciones basadas en elementos de transición. El segundo objetivo de este capítulo es estudiar los efectos composicionales en el MCE de aleaciones basadas en hierro.

Abstract:

The analysis of the field dependence of the magnetic entropy change for multiphase systems is the starting point of a possible strategy to improve the magnetocaloric response of the materials. One of the aims of this chapter is, therefore, to study the refrigerant capacity RC in multiphase systems, analyzing under which conditions RC can be improved with respect to the starting single phases.

On the other hand, it is known that the best magnetocaloric responses are associated with lanthanide-based compounds, but their high cost induces to study the transition metal-based alloys. The other aim of this chapter is to study the compositional effects on the MCE of iron-based alloys.

5.1. Efectos de una segunda fase en la respuesta magnetocalórica

La caracterización de los materiales magnetocalóricos usados en refrigeración magnética, de acuerdo con la Sección 1.3, se basa en dos parámetros: el valor máximo del cambio de entropía magnética ΔS_M^{pk} , y la capacidad de refrigeración RC , definida como la cantidad de calor neto transferido del foco frío al foco caliente del ciclo de refrigeración empleado.

Por tanto, de acuerdo con lo anterior, existen dos estrategias fundamentales para obtener materiales con buenas respuestas magnetocalóricas: aumentar los valores de ΔS_M^{pk} , o expandir el rango de temperaturas δT en el que el material presenta valores significativos de ΔS_M .

Desde el punto de vista de la refrigeración, el cambio adiabático de temperatura ΔT_{ad} experimentado por el material refrigerante no debe ser mayor que el rango de temperaturas δT en el que opera el ciclo de refrigeración, ya que, de otro modo, el material trabajaría esencialmente en la zona en la que el MCE es despreciable, no contribuyendo al proceso de refrigeración.¹

Este hecho hace que los materiales con una respuesta magnetocalórica aguda, esto es, alto valor del cambio de entropía máxima ΔS_M^{pk} y reducido rango de temperaturas δT , no sean buenos refrigerantes, y que los materiales idóneos para refrigeración magnética deban presentar un MCE con altos valores de ΔS_M en un amplio rango de temperaturas δT .

De esta forma las estrategias para obtener materiales con buena respuesta magnetocalórica se limitan a maximizar la capacidad de refrigeración RC .

Experimentalmente se observa que es difícil encontrar estas características en materiales monofásicos, lo que ha inducido que muchas investigaciones se centren en diseñar materiales mediante técnicas que expandan el rango de temperaturas δT con valores significativos de ΔS_M . Cabe destacar, entre otras, procesos de amorfización mediante molienda,² cambios estructurales introducidos mediante microaleaciones³ o recocidos,^{4,5} materiales nanoestructurados,⁶ multicapas,^{7,8} nanocomposites^{9,10} o composites,^{11,12} etc.

Es importante resaltar que todos los métodos citados involucran, bien la existencia en el material de una distribución de temperaturas de Curie, o bien la presencia de varias fases que contribuyen a ΔS_M con diferentes fracciones. Esto ha llevado a intentar modelar el comportamiento magnetocalórico de sistemas formados por varias fases.

Para estudiar la capacidad de refrigeración de sistemas multifásicos se ha supuesto que la imanación total del sistema se puede expresar como suma de las imanaciones de las distintas fases que lo componen: $M(T, H) = \sum_i M_i(T, H)$. Esto implica que asumimos, tal y como hicimos en el análisis de la dependencia con el campo del cambio de entropía magnética para sistemas multifásicos realizado en el capítulo anterior, que las fases no interactúan o bien que los sumandos corresponden a la respuesta promedio (o efectiva) de cada una de las fases presentes en el material.

Experimentalmente se observa, como ya comentamos en la Sección 2.3, que la ecuación de estado de Arrott-Noakes¹³ (Eq. (2.13)), representa adecuadamente los datos experimentales de $M(T, H)$ de aleaciones amorfas monofásicas en el entorno de sus temperaturas de Curie.¹⁴ Por lo tanto, se ha usado esta ecuación para generar numéricamente los valores de imanación $M_i(T, H)$ de las fases presentes en el material con temperaturas de Curie $T_{C,i}$.

En esta aproximación, la entropía magnética total, ΔS_M , se obtiene como suma de las contribuciones x_i de cada una de las fases

$$\Delta S_M(T, H_{\max}) = \sum_i x_i \Delta S_{M,i}(T, H_{\max}), \quad (5.1)$$

donde el cambio de la entropía magnética de fase i -ésima $\Delta S_{M,i}$ se ha obtenido mediante la relación de Maxwell (Eq. (1.3)) considerando $\mu_0 H_0 = 0 \text{ T}$, lo que se traduce en que $\Delta H = H_f = H_{\max}$ (hemos cambiado de notación para evitar confusiones).

Para simplificar el procedimiento numérico, se han considerado sistemas formados por dos fases pertenecientes a la misma clase de universalidad

(mismos valores de los exponentes críticos), y que difieren únicamente en sus temperaturas de Curie $T_{C,i}$, siendo los demás parámetros de la ecuación de estado de Arrott-Noakes (a, b, β, γ) idénticos para ambas fases. En la notación seguida, $i = A, B$, donde A corresponde a la fase con mayor T_C .

Las dos fases se han generado usando, a modo de ejemplo, los parámetros correspondientes a la aleación amorfa $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_8\text{B}_{15}$:¹⁴ $a = 1.228 \text{ K}^{-1}$, $b = 0.0077 (\text{emu cm}^{-3})^{-1/\beta}$, $\beta = 0.4579$, $\gamma = 1.5593$, rango de temperaturas comprendido entre 100 y 700 K (con incrementos de temperatura de 1 K), y máximo valor del campo de $\mu_0 H = 6 \text{ T}$ (con incrementos de 50 mT). La temperatura de Curie de la fase primaria $T_{C,A}$, se ha situado por encima de la temperatura ambiente ($T_{C,A} = 370 \text{ K}$, coincidente con la del material amorfo $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_8\text{B}_{15}$ tomado como referencia en la elección de los distintos parámetros), mientras que la temperatura de Curie de la fase secundaria $T_{C,B}$, ha tomado siempre valores menores que $T_{C,A}$ a intervalos de 5 K.

El cambio de entropía total ΔS_M del composite se ha calculado, por tanto, a partir de la relación

$$\Delta S_M(x, T, H_{\max}) = x_A \cdot \Delta S_{M,A} + x_B \cdot \Delta S_{M,B} = x \cdot \Delta S_{M,A} + (1-x) \cdot \Delta S_{M,B}, \quad (5.2)$$

donde la fracción de la fase primaria $x_A = x$ ha tomado valores de 1 a 0 con incrementos de -0.01, obteniéndose para los casos límites: $\Delta S_M = \Delta S_{M,A}$ para $x = 1$ (no se ha introducido fase secundaria B), y $\Delta S_M = \Delta S_{M,B}$ para $x = 0$ (se ha reemplazado la fase A enteramente por la fase B).

Consecuentemente, para el composite bifásico la capacidad de refrigeración RC , además de depender de la anchura del pico de ΔS_M , δT , y del valor del campo máximo aplicado, H_{\max} , dependerá también de la separación entre las temperaturas de Curie de las fases $\Delta T_C = \Delta T_{CA} - \Delta T_{CB}$ (de acuerdo con la notación seguida para la identificación de las fases constituyentes, esta diferencia es siempre positiva), y de las fracciones x_A y x_B con que cada fase contribuye al

cambio de entropía total ΔS_M . Al igual que para los sistemas monofásicos, δT se ha tomado como la anchura de la curva $\Delta S_M(T)$ a mitad de altura, para poder mantener así las mismas definiciones de RC .

Para cuantificar la posible mejora de la capacidad de refrigeración del composite bifásico, se ha definido el coeficiente RCI como el cambio de la capacidad de refrigeración relativo a la RC de la fase mayoritaria y, por tanto, con propiedades más similares a las del composite

$$RCI(x, \Delta T_C, H_{\max}) = \begin{cases} \frac{RC(x, \Delta T_C, H_{\max}) - RC(x=1, H_{\max})}{RC(x=1, H_{\max})} \cdot 100, & \text{si } x > 0.5 \\ \frac{RC(x, \Delta T_C, H_{\max}) - RC(x=0, H_{\max})}{RC(x=0, H_{\max})} \cdot 100, & \text{si } x < 0.5 \end{cases} \quad (5.3)$$

En el caso simplificado que estamos considerando, en el que las fases constituyentes del composite difieren únicamente en sus temperaturas de Curie, se tiene que $RC_A = RC_B$ (esto es, $RC(x=1) = RC(x=0)$), por lo que en este caso las dos expresiones de la Eq. (5.3) son equivalentes.

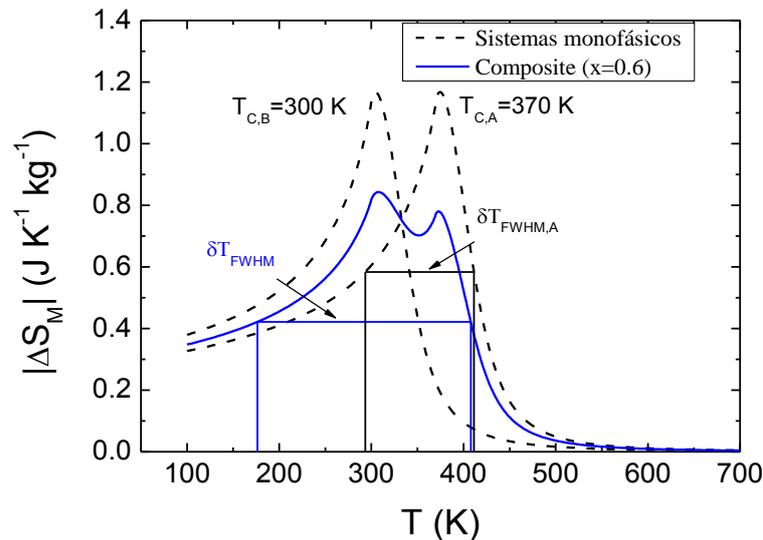


Figura 5.1: Dependencia térmica del cambio de entropía magnética ΔS_M asociado a dos sistemas monofásicos con temperaturas de Curie $T_{CA} = 370 \text{ K}$ y $T_{CB} = 300 \text{ K}$ (líneas discontinuas), y el correspondiente valor asociado al composite formado por ambas fases cuando se combinan con $x=0.6$ (línea continua). El campo empleado para los cálculos ha sido de $\mu_0 H_{\max} = 1.5 \text{ T}$.

La Fig. 5.1 muestra, para un valor de campo de $\mu_0 H_{\max} = 1.5 \text{ T}$, los datos numéricos calculados para la dependencia con la temperatura de ΔS_M de un composite bifásico (línea continua), y su comparación con los valores correspondientes a las fases constituyentes (líneas discontinuas) con temperaturas de Curie $T_{C,A} = 370 \text{ K}$ y $T_{C,A} = 300 \text{ K}$, y combinadas con una fracción $x = 0.6$.

Se observa un aumento significativo del rango de temperaturas δT_{FWHM} para el composite bifásico cuando se compara con el de las fases individuales (según la elección de parámetros hecha anteriormente, $\delta T_{FWHM,A} = \delta T_{FWHM,B}$).

Para analizar las influencias de cada una de las variables x , ΔT_C y H_{\max} sobre la posible mejora de la capacidad de refrigeración RC , se han construido las superficies $RCI_{AREA}(x, \Delta T_C)$ (para $H_{\max} = cte$, Fig. 5.2), y $RCI_{AREA}(x, H_{\max})$ (para $\Delta T_C = cte$, Fig. 5.4).

La Fig. 5.2, calculada para $\mu_0 H_{\max} = 1.5 \text{ T}$, pone de manifiesto que existen valores

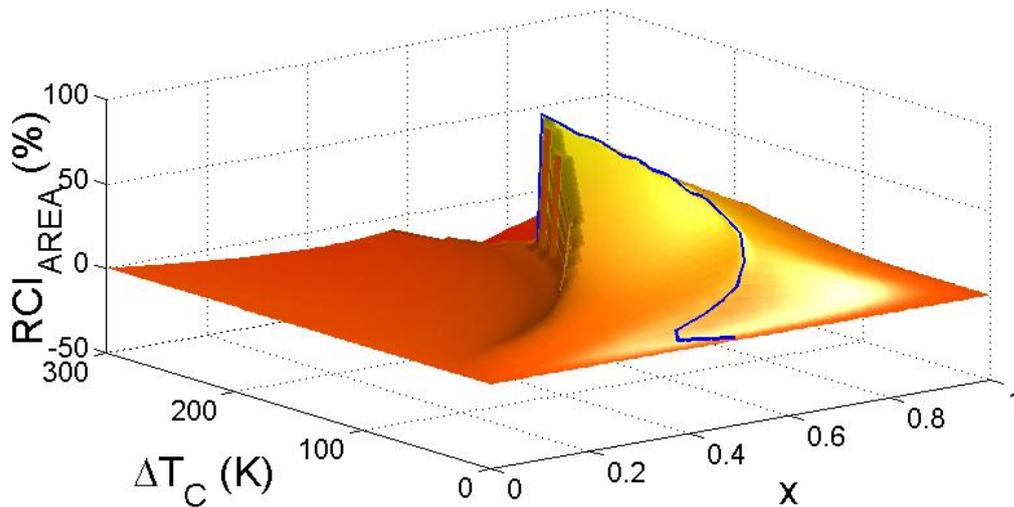


Figura 5.2: Superficie $RCI_{AREA}(x, \Delta T_C)$, para una variación del campo de $\mu_0 H_{\max} = 1.5 \text{ T}$, que refleja la influencia de x y ΔT_C en RCI . Para cada valor de ΔT_C , los valores máximos de RCI se han representado mediante la línea continua. Las coordenadas de la cúspide x_{opt} y $\Delta T_{C,opt}$ se corresponden con los valores de x y ΔT_C de las fases constituyentes que optimizan RCI , $RCI_{AREA,opt}$.

óptimos (los correspondientes a las coordenadas de la cúspide), de las fracciones (x_{opt}) y de la separación entre las temperaturas de Curie de las fases constituyentes ($\Delta T_{C,opt}$), que optimizan la capacidad de refrigeración del composite. Para cada valor de ΔT_C , los valores de x que maximizan RCI se han representado mediante la línea continua. El hecho de que estos valores máximos se den siempre para $x > 0.5$ pone de manifiesto que, con objeto de maximizar la RC del composite, la fase mayoritaria debe ser siempre la que tenga mayor temperatura de Curie.

Por otra parte, es importante señalar que $\Delta T_{C,opt}$ determina el valor máximo de la separación de las temperaturas de Curie de las fases constituyentes a partir del que no es posible mejorar la capacidad de refrigeración mediante la fabricación de un composite. La razón física de este efecto radica en la regla de la suma (Sección 1.3), lo que indica que cuando se divide el área total del pico ΔS_M en dos contribuciones, sólo se produce una mejora de RC cuando las temperaturas de Curie de las dos fases están suficientemente próximas, produciéndose en otro caso una disminución de RC . En este sentido, el descenso de RC que se produce en el proceso de nanocrystalización de aleaciones tipo Finemet, con respecto al precursor amorfo, puede deberse a que la separación entre las temperaturas de Curie de ambas fases es demasiado grande.¹⁵

Cabe destacar que con los parámetros usados en la simulación se han conseguido aumentos del 83% en la capacidad de refrigeración (el correspondiente a la cúspide de la Fig. 5.2). La modificación de las fases constituyentes del composite puede dar lugar a mejoras adicionales en RCI .

Si bien las coordenadas de la cúspide x_{opt} y $\Delta T_{C,opt}$ de la Fig. 5.2 dependen del valor de H_{max} , y han de ser calculadas en cada caso, se puede asumir que su valor óptimo, $RCI_{ATREA,opt}$, no depende del campo H_{max} aplicado, como puede verse en la Fig. 5.3 donde se ha realizado, para diferentes valores del campo, la proyección de la línea de los valores máximos de la Fig. 5.2 sobre el plano

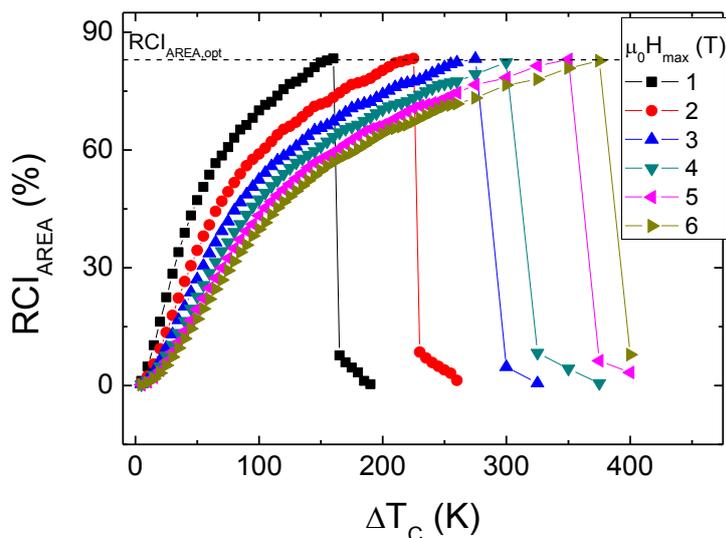


Figura 5.3: Proyecciones sobre el plano $(RCl_{AREA}, \Delta T_C)$ de los valores máximos de $RCl_{AREA}(x, \Delta T_C)$ para diferentes valores de H_{max} .

$(RCl_{AREA}, \Delta T_C)$ y donde se observa, además, que $\Delta T_{C,opt}$ aumenta con el campo H_{max} .

Por otro lado, la Fig. 5.4 muestra la superficie $RCl_{AREA}(x, H_{max})$ para un valor de ΔT_C para el que la mejora de RC es posible, $\Delta T_C = 130 \text{ K}$, y pone de manifiesto el papel de la intensidad del campo H_{max} en el valor de dicha mejora. Aunque la Fig. 5.4 representa RCl_{AREA} , su análisis es válido igualmente para la definición RCl_{FWHM} . Podemos definir los siguientes valores característicos:

- H_{max}^0 es la intensidad mínima del campo necesaria para alcanzar un aumento en la capacidad de refrigeración RC en el composite ($RC > 0$);
- H_{max}^{opt} la intensidad del campo que optimiza dicho aumento;
- H_{max}^{full} la intensidad mínima del campo necesaria para conseguir un aumento de RC en todo el rango de composición ($RCl(x) > 0$, para todo valor de x), esto es, para cualquier composite formado por las fases A y B .

Es importante señalar que para campos débiles las curvas $\Delta S_M(T)$ son tan estrechas que no es posible aumentar δT con la introducción de una fase secundaria, lo que hace que exista un campo mínimo necesario para producir una mejora de RC para cualquier separación entre las temperaturas de Curie de

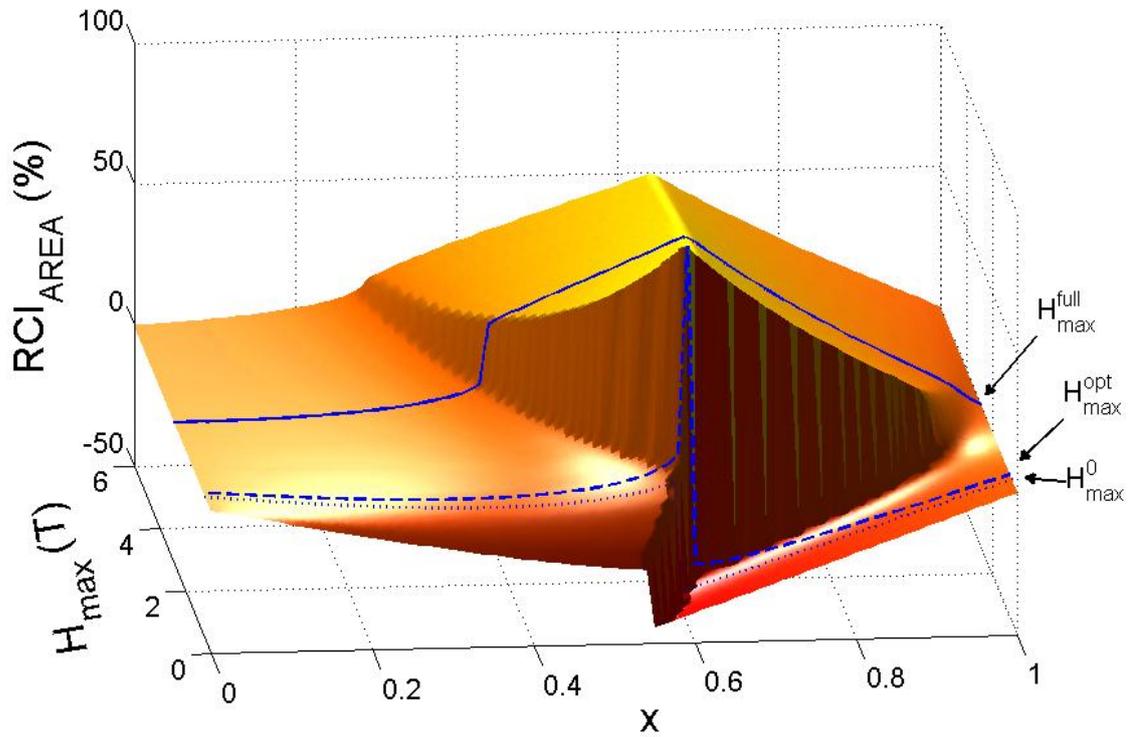


Figura 5.4: Superficie $RCI_{AREA}(x, H_{max})$, para un valor de la separación de las temperaturas de Curie de las fases constituyentes de $\Delta T_C = 130$ K, que refleja la influencia de x y H_{max} en RCI . Las líneas continuas se corresponden con los valores característicos del campo H_{max}^0 , H_{max}^{opt} y H_{max}^{full} .

las fases ΔT_C ($RCI(H_{max} < H_{max}^0) < 0$). Análogamente, para campos suficientemente intensos y un valor de ΔT_C para el que la optimización de RC es posible, las curvas $\Delta S_M(T)$ son tan anchas que cualquier introducción de una fase secundaria produce una mejora en RC , existiendo la mencionada intensidad del campo que hace posible esa mejora en todo el rango de composición, a partir de la cual ($H_{max} > H_{max}^{opt}$) los valores máximos de RCI decrecen monótonamente.

La Fig. 5.4 pone de manifiesto además la asimetría de $RCI(x)$, consecuencia de la propia asimetría de las curvas $\Delta S_M(T)$ para los sistemas monofásicos: el hecho de que la curva caiga más rápidamente a cero para valores de temperaturas mayores que T_C , hace que se necesite mayor cantidad de la fase con mayor T_C para conseguir contrarrestar dicha caída y producir un plateau en la curva $\Delta S_M(T)$ entre los dos valores de T_C de las fases de partida.

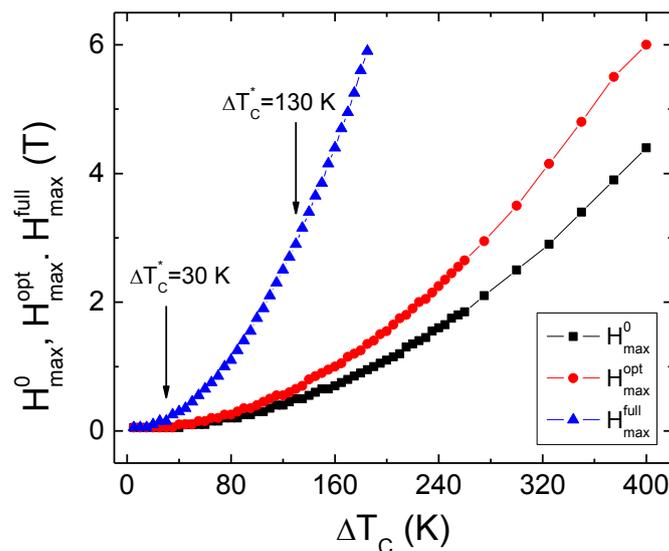


Figura 5.5: Dependencia con la separación de las temperaturas de Curie ΔT_C de los valores característicos del campo H_{max}^0 , H_{max}^{opt} y H_{max}^{full} .

La forma cualitativa de estas superficies (Figs. 5.2 y 5.4) no se ve modificada cuando se emplea la definición de capacidad de refrigeración dada por RC_{FWHM} , o cuando se modifican los exponentes críticos de las fases constituyentes (se ha comprobado con exponentes críticos de campo medio y del modelo de Heisenberg).

La Fig. 5.5 presenta la dependencia con ΔT_C de los tres valores característicos del campo H_{max} (H_{max}^0 , H_{max}^{opt} , H_{max}^{full}), observándose que H_{max}^0 y H_{max}^{opt} poseen valores similares mientras que H_{max}^{full} crece más rápidamente con ΔT_C . Se muestra, además, que para fases con valores de T_C próximos, pequeñas intensidades del campo son suficientes para obtener una mejora en RC , y que el rango composicional (δx) en el que se produce dicha mejora aumenta rápidamente con el campo (puesto de manifiesto por los valores similares de H_{max}^{opt} y H_{max}^{full}). Por el contrario, para fases con valores de T_C distantes, la separación entre los campos H_{max}^{opt} y H_{max}^{full} se hace mayor, haciéndose mayor igualmente las intensidades de los campos necesarias para conseguir mejoras en RC .

En la Fig. 5.6 se ha representado, para las dos separaciones de las temperaturas de Curie ΔT_C^* marcadas en la Fig. 5.5, la dependencia del aumento de la

capacidad de refrigeración RCI_{AREA} con las fracciones de las fases constituyentes x . El análisis se ha realizado en función de los valores característicos del campo H_{max}^0 , H_{max}^{opt} y H_{max}^{full} , junto con un valor intermedio del mismo H_{max}^{int} ($H_{max}^{opt} < H_{max}^{int} < H_{max}^{full}$).

Se muestra, tal como se comentó anteriormente, que es no equivalente añadir una fase secundaria B en la región ferromagnética de la fase mayoritaria A (valores de x próximos a $x=1$), que añadir una fase secundaria A en la región paramagnética de la fase mayoritaria B (valores de x próximos a $x=0$), resultando que RCI_{AREA} es mayor conforme aumenta H_{max} en el primer caso y

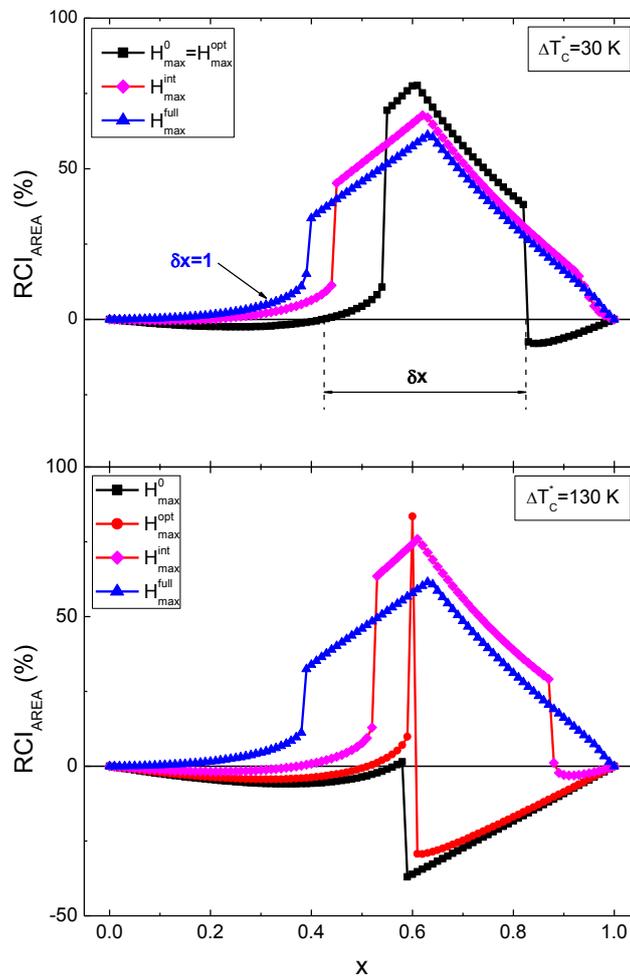


Figura 5.6: Dependencia, para las dos separaciones de las temperaturas ΔT_C^* marcadas en la Fig. 5.5, del aumento de la capacidad de refrigeración RCI_{AREA} con las fracciones de las fases constituyentes x . H_{max}^{int} indica valores intermedios de la intensidad del campo comprendidas entre H_{max}^{opt} y H_{max}^{full} .

prácticamente nulo en el segundo.

Asimismo se muestra que, para fases con valores de T_C próximos ($\Delta T_C = 30\text{ K}$), pequeñas intensidades del campo son suficientes tanto para obtener el aumento óptimo de RC ($H_{max}^0 = H_{max}^{opt}$), como para conseguir una mejora de RC en todo el rango composicional ($\delta x = 1$). A partir del valor del campo H_{max}^{opt} , un aumento de su intensidad ($H_{max} > H_{max}^{opt}$) amplía el rango composicional δx en el que se producen mejoras de RC , a expensas de que estas mejoras sean menores. La descripción en el caso de ($\Delta T_C = 130\text{ K}$) es análoga, si bien en este caso

$$H_{max}^0 \neq H_{max}^{opt}.$$

Estos argumentos pueden usarse para entender la razón de por qué los materiales amorfos, usualmente con una distribución de temperaturas de Curie, en general poseen valores mayores de RC que sus correspondientes materiales en estado cristalino. Como se ha comentado anteriormente, una distribución de valores próximos de las temperaturas de Curie de las fases constituyentes produce una mejora de RC casi para cualquier fracción arbitraria de éstas. Análogamente, este razonamiento se puede extender a por qué las aleaciones obtenidas mediante molienda,² los composites basados en manganitas^{10,11} o clatratos de EuO ,¹⁶ que presentando una combinación de fases con diferentes temperaturas de Curie, pueden mejorar RC .

Este mismo procedimiento, que inicialmente se realizó con datos numéricos de las fases constituyentes simuladas, se ha aplicado a unas aleaciones $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{11}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ (fase A) y $\text{Fe}_{71.5}\text{Co}_{8.25}\text{Ni}_{8.25}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ (fase B), con temperaturas de Curie $T_{C,A} = 626\text{ K}$ y $T_{C,B} = 558\text{ K}$, para comprobar hasta qué punto los resultados teóricos pueden ser reobtenidos con muestras experimentales. Las medidas experimentales se han realizado sobre un composite laminar creado a partir de dos muestras de las composiciones citadas de, aproximadamente, 3 mm de longitud, 3 mm de anchura y 20 μm de espesor.

Las características de estas fases de partida son,¹⁷ para una variación del campo de $\mu_0\Delta H = 1.5\text{ T}$, $\delta T_{FWHM,A} = 74\text{ K}$, y $\delta T_{FWHM,B} = 67\text{ K}$, $RC_{AREA,A} = 97.7\text{ J kg}^{-1}$ y

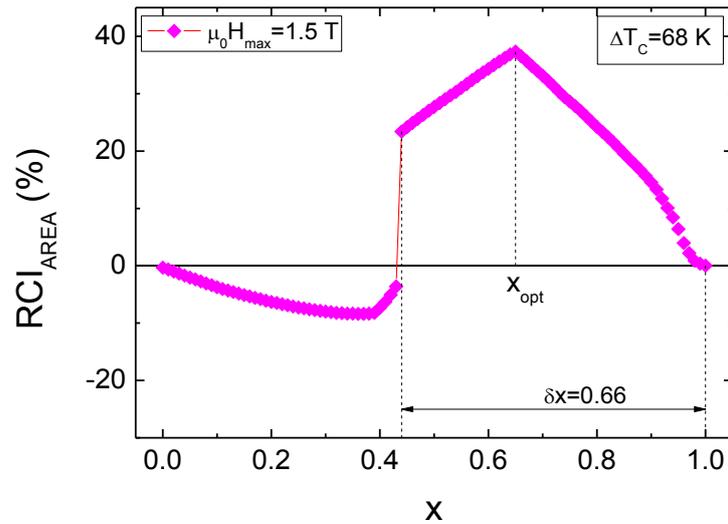


Figura 5.7: Dependencia del aumento de la capacidad de refrigeración RC_{AREA} con las fracciones de las fases constituyentes x , para una variación del campo de $\mu_0 \Delta H_{max} = 1.5$ T y separación de las temperaturas de Curie $\Delta T_C = 68$ K. Se ha marcado el rango de fracciones de las fases constituyentes en el que se consigue mejora de RC, $\delta x = 0.66$.

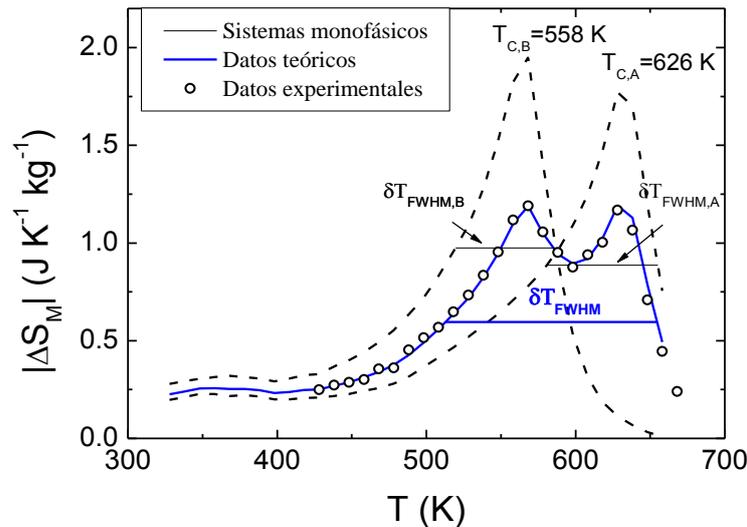


Figura 5.8: Dependencia térmica teórica (línea continua) y experimental (símbolos), para una intensidad del campo $\mu_0 \Delta H_{max} = 1.5$ T, del cambio de entropía magnética ΔS_M del composite obtenido con $x_{opt} = 0.65$, y de las fases constituyentes (líneas discontinuas). Se ha marcado la ampliación del rango de temperaturas δT_{FWHM} (para el composite bifásico), en relación a $\delta T_{FWHM,A}$ y $\delta T_{FWHM,B}$ (para los sistemas monofásicos).

$RC_{AREA,A} = 97.4$ J kg⁻¹ (en la Sección 5.2.2 se dan más detalles de las características de estas aleaciones). Al combinar ambas fases con la proporción óptima $x_{opt} = 0.65$ ($x_{A,opt} = 0.65$, $x_{B,opt} = 0.35$) predicha por el modelo para

$\Delta T_C = 68\text{ K}$ (Fig. 5.7), se obtiene un aumento de RCI_{AREA} de $\sim 37\%$ y un rango composicional en el que se obtienen mejoras de RC de $\delta x = 0.66$. La anchura a mitad de altura del composite y su capacidad de refrigeración cuando se combinan experimentalmente las fases con una proporción $x_{opt} = 0.65$ resultan, respectivamente, $\delta T_{FWHM} = 141\text{ K}$ y $RC_{AREA} = 134\text{ J kg}^{-1}$ (Fig. 5.8), lo que se traduce en un aumento de $\sim 92\%$ con respecto al compuesto $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$.

5.2. Efectos composicionales en la respuesta magnetocalórica

Aunque los compuestos de elementos lantánidos pesados son los que presentan mejor respuesta magnetocalórica,¹⁸ su elevado costo ha desviado el interés al estudio de los compuestos intermetálicos basados en elementos de transición.^{19,20} Si bien los elementos 3d presentan un momento magnético menor que el correspondiente a las tierras raras ($\sim 2\ \mu_B$ por átomo de Fe o Co en compuestos intermetálicos,¹⁹ frente a $\sim 7\ \mu_B$ en compuestos basados en Gd^{21}), experimentalmente se ha observado que el Mn presenta un momento magnético de $\sim 4\ \mu_B$, lo que ha provocado que el interés se centre especialmente en compuestos intermetálicos basados en este elemento.¹⁹ Esta característica del Mn, unida a que el MCE escala con el valor del momento magnético,²² ha motivado nuestro estudio de la respuesta magnetocalórica en función del contenido de Mn en aleaciones amorfas tipo Nanoperm de la serie $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$.

Una vía alternativa para aumentar el momento magnético de las aleaciones amorfas es la adición de Co,²³ pero la presencia de este elemento en las aleaciones produce también un aumento de la temperatura de Curie de las mismas, desplazándola a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, lo que imposibilita el uso de estas aleaciones como refrigerantes magnéticos. Sin embargo, este aumento puede ser parcialmente compensado con la adición simultánea de Ni y, por ello, en esta tesis se ha analizado también la influencia de la sustitución parcial y simultánea de Fe por Co y Ni sobre el efecto magnetocalórico de la serie $\text{Fe}_{88-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$.

5.2.1. Influencia del Mn en el MCE de las aleaciones tipo Nanoperm de la serie



Se ha fabricado, mediante técnicas de “melt-spinning”, una serie de cintas amorfas de composición $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x=10, 15, 18, 20$ y 24) de, aproximadamente, 1 mm de anchura, 3 mm de longitud y $12 \mu\text{m}$ de espesor. Su carácter amorfo se ha verificado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X.

Se ha estudiado la dependencia de la imanación, M , con la temperatura, T , y el campo magnético, H , en magnetómetros VSM y SQUID. Las medidas se han realizado en un rango de temperaturas desde 5 K hasta 573 K, y se han aplicado campos de intensidades máximas $\mu_0 H = 5 \text{ T}$.

La Fig. 5.9 muestra la imanación específica, σ , de las aleaciones estudiadas, poniéndose de manifiesto su carácter ferromagnético por debajo de 438 K. La temperatura de Curie, T_C , de las aleaciones (símbolos \times , en la Fig. 5.9) se ha determinado mediante el punto de inflexión de las curvas de imanación a bajo campo, $\mu_0 H = 1 \text{ mT}$, y mediante técnicas de susceptibilidad AC ($x=18, 20$ y 24), de acuerdo con la metodología descrita en la Sección 2.1.3, encontrándose un

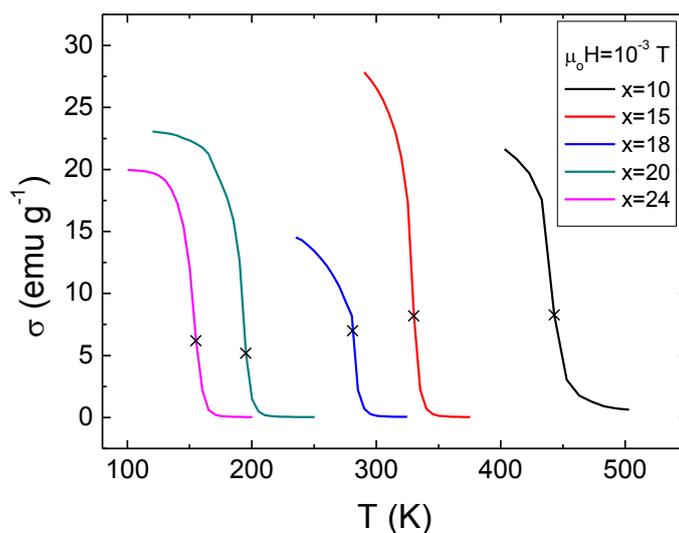


Figura 5.9: Dependencia térmica de la imanación específica σ de la serie de aleaciones $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x=10, 15, 18, 20$ y 24) para un valor del campo aplicado de $\mu_0 H = 1 \text{ mT}$. Los símbolos \times representan las temperaturas de Curie de las aleaciones.

Tabla 1: Temperaturas de Curie (K) obtenidas mediante técnicas de imanación ($\mu_0 H = 1$ mT) y susceptibilidad AC, de la serie de aleaciones $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$.

| x | Imanación | AC |
|----|-----------|-----|
| 10 | 438 | ... |
| 15 | 328 | ... |
| 18 | 282 | 287 |
| 20 | 190 | 195 |
| 24 | 153 | 162 |

buen acuerdo entre ambas técnicas. En la Tabla 1 se recogen los valores de T_C obtenidos mediante el punto de inflexión de las medidas de imanación a bajo campo y mediante susceptibilidad AC.

Para analizar la dependencia de las temperaturas de Curie de la serie $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ con el contenido de Mn, x , se ha hecho uso de la Aproximación de Potencial Coherente (CPA), que estudia la dependencia composicional de la temperatura de Curie en una aleación amorfa cuasibinaria $(A_{1-y}B_y)_{100-z}C_z$. Según esta notación, en la serie FeMnB estudiada, A corresponde al hierro, B al manganeso y C al boro, siendo $y = x/80$, $z = 20$.

Para un valor concreto de la concentración de boro, la dependencia de T_C con el contenido de Mn viene dada por la solución de la ecuación²⁴

$$\alpha^2 \cdot t_C^3 + [\alpha \cdot s - \alpha \cdot (1 + \alpha) \langle j \rangle] \cdot t_C^2 + \left[(1 + \alpha) \cdot \rho \langle j^{-1} \rangle - \alpha \left(\frac{\rho}{j_{\text{Fe-Mn}}} + \frac{\rho}{j_{\text{Mn-Mn}}} + \frac{\rho}{j_{\text{Fe-Fe}}} \right) \right] \cdot t_C - \rho = 0, \quad (5.4)$$

donde t_C es la temperatura de Curie de la aleación, reducida al valor de la misma en la aleación binaria amorfa pura $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ $y = x = 0$; $t_C(y) = T_C(y \neq 0)/T_C(y = 0)$; $\alpha = z'/2 - 1$, donde z' es el número medio de primeros vecinos en este compuesto binario amorfo; j_{ik} (con $i, k = \text{Fe}, \text{Mn}$) son las integrales de intercambio confinadas a los primeros vecinos en la matriz amorfa de B y

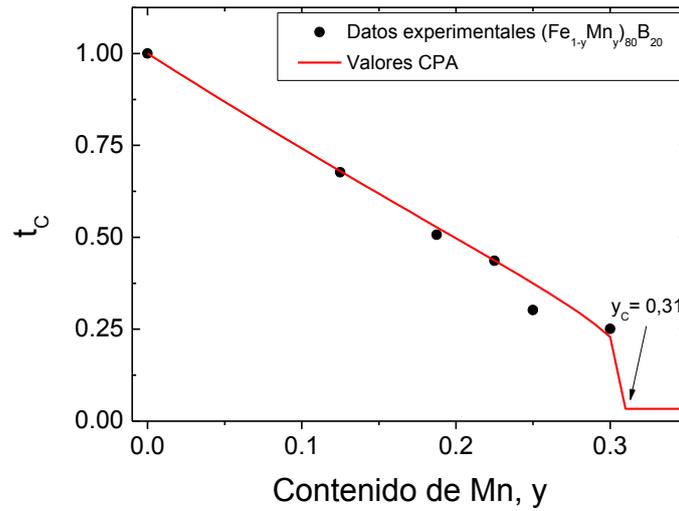


Figura 5.10: Dependencia de la temperatura de Curie reducida t_C con la concentración de Mn en la serie de amorfos cuasibinarios $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_{80}\text{B}_{20}$ ($y=0, 0.125, 0.1875, 0.225, 0.25$ y 0.3). La línea continua indica los valores de t_C dados por la teoría CPA usando los parámetros $T_C(y=0)=647$ K y $z'=12.4$, y las variables ajustadas $j_{\text{Fe-Fe}}=1$, $j_{\text{Mn-Mn}}=-0.25$ y $j_{\text{Fe-Mn}}=-0.1$. Se marca la concentración crítica de Mn de la serie estudiada, $x_C=80$, $y_C \approx 25$ % at. de Mn.

reducidas al valor $J_{\text{Fe-Fe}}$ en la aleación binaria pura $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, y ρ , s , $\langle j \rangle$ y $\langle j^{-1} \rangle$ vienen dados por

$$\begin{aligned}
 \rho &= j_{\text{Fe-Fe}} \cdot j_{\text{Mn-Mn}} \cdot j_{\text{Fe-Mn}} \\
 s &= j_{\text{Fe-Fe}} + j_{\text{Mn-Mn}} + j_{\text{Fe-Mn}} \\
 \langle j \rangle &= (1-y)^2 \cdot j_{\text{Fe-Fe}} + y^2 \cdot j_{\text{Mn-Mn}} + 2 \cdot y \cdot (1-y) \cdot j_{\text{Fe-Mn}} \\
 \langle j^{-1} \rangle &= (1-y)^2 \cdot j_{\text{Fe-Fe}}^{-1} + y^2 \cdot j_{\text{Mn-Mn}}^{-1} + 2 \cdot y \cdot (1-y) \cdot j_{\text{Fe-Mn}}^{-1}.
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Tomando los valores de la aleación binaria amorfa $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ presentados en la literatura (temperatura de Curie²⁵ $T_C = 647\text{K}$, y número de primeros vecinos²⁶ $z' = 12.4$), y los valores ajustados de las integrales de intercambio $j_{\text{Fe-Fe}} = 1$, $j_{\text{Mn-Mn}} = -0.25$ y $j_{\text{Fe-Mn}} = -0.1$ (donde los valores negativos indican interacción antiferromagnética), la Aproximación del Potencial Coherente ofrece valores de t_C en buen acuerdo con los datos experimentales, como se muestra en la Fig. 5.10.

La caída abrupta observada en los valores obtenidos de la aproximación CPA indica la concentración crítica de Mn, y_C , por debajo de la cual existe ferromagnetismo. Para la serie estudiada, los valores de las integrales de intercambio dados por el ajuste de la Eq. (5.4) predicen $y_C = 0.31$, que

corresponde a $x_C \approx 25$ % at. de Mn. En general, la concentración crítica de Mn es mayor en la serie de amorfos cuasibinarios $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_{100-z}\text{B}_z$ ^{27,28} que en la serie $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_{100-z}\text{Zr}_z$.²⁹ Hay que mencionar, sin embargo, que las discrepancias de los valores de y_C de la serie estudiada con respecto a las mencionadas en la literatura pueden deberse, entre otros factores, al diferente método utilizado para obtener la temperatura de Curie (efecto Mössbauer frente al punto de inflexión de $M(T)$ a bajo campo),²⁷ a los diferentes valores de la concentración z ,²⁸ y a los diferentes elementos usados como amorfizantes (B frente a Zr).²⁹ La existencia de inhomogeneidades, e incluso la no unicidad de las estructuras amorfas,³⁰ podrían hacer que la concentración crítica fuera distinta incluso en muestras de la misma composición pero fabricadas mediante diferentes métodos y/o condiciones.

La Fig. 5.11 presenta la dependencia de la imanación específica σ de la serie ferromagnética estudiada para $T=5$ K. Los valores experimentales de la imanación de saturación extrapolados a campo nulo, σ_0 , muestran un comportamiento casi lineal en función del contenido de Mn, x , y la extrapolación a contenido de Mn nulo, esto es, el valor de la imanación específica del compuesto binario $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, presenta un buen acuerdo con los datos de la literatura ($\sigma_0(x=0) = 210 \text{ emu g}^{-1}$), tal como se observa en la Fig. 5.12.³¹

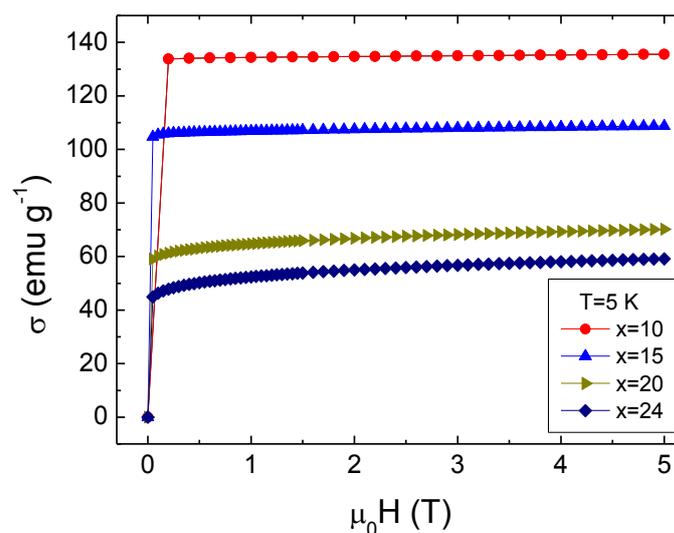


Figura 5.11: Dependencia de la imanación específica σ con el campo aplicado de la serie amorfa cuasibinaria $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x=10, 15, 20$ y 24) para $T=5$ K.

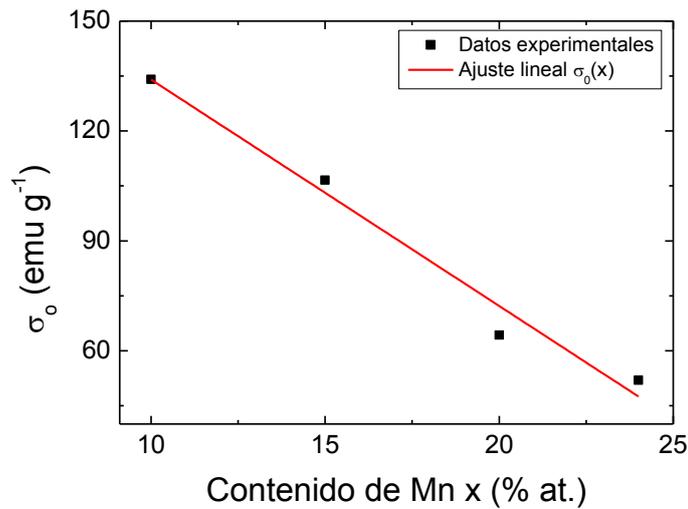


Figura 5.12: Dependencia, para $T=5$ K, de la imanación específica σ_0 con el contenido de Mn de la serie amorfa cuasibinaria $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x=10, 15, 20$ y 24).

Una forma alternativa de estudiar la dependencia de la imanación de la serie $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x=10, 15, 20$ y 24) con el campo aplicado y el contenido de Mn, es la ley empírica de aproximación a la saturación en materiales ferromagnéticos³²

$$M(T, H) = M_S \left[1 - \frac{a(T)}{H_{\text{eff}}} - \frac{b(T)}{H_{\text{eff}}^2} \right] + c(T) \cdot H_{\text{eff}}, \quad (5.6)$$

donde M_S es la imanación de saturación, H_{eff} el campo efectivo (campo aplicado menos campo desimanador), y $a(T)$, $b(T)$ y $c(T)$, son constantes relacionadas, respectivamente, con la presencia de inhomogeneidades estructurales, con la anisotropía magnética, y con los llamados paraprocesos.³³

Teniendo en cuenta la forma de las muestras (su espesor es mucho menor que su longitud), y dado que el campo se aplica en el plano de la cinta, el factor desimanador N , de acuerdo con la Sección 4.1, puede despreciarse. En esta situación, haciendo uso de la Eq. (5.6), se ha realizado un ajuste no lineal de los datos experimentales de la imanación específica $\sigma(H)$ a $T=5$ K. Los resultados han mostrado que el término $b(T)/H_{\text{eff}}^2$ es despreciable frente al término lineal, y que un aumento del contenido de Mn produce un aumento del coeficiente $\sigma_S a(T)$ lo que, a su vez, determina un aumento del campo requerido para alcanzar la

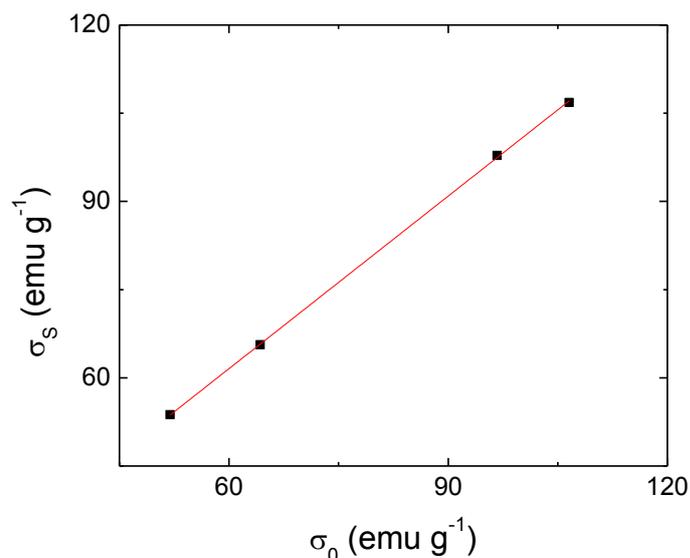


Figura 5.13: Dependencia, para $T=5$ K, de la imanación de saturación σ_S con la imanación específica σ_0 de la serie amorfa cuasibinaria $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x=15, 18, 20$ y 24).

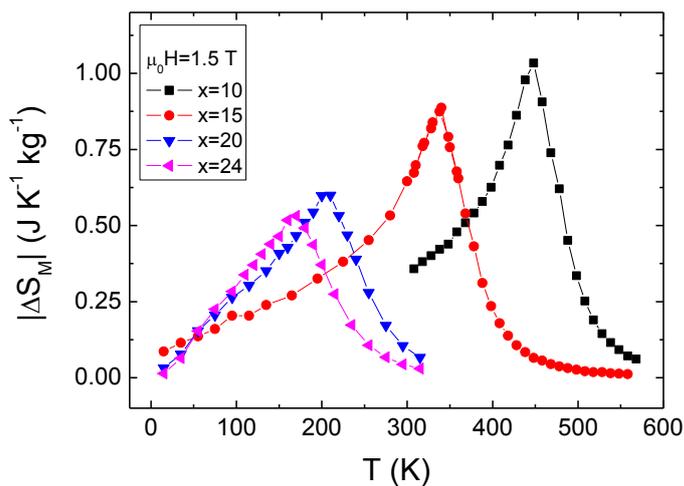


Figura 5.14: Dependencia térmica del cambio de entropía magnética de la serie amorfa cuasibinaria $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x=10, 15, 20$ y 24), cuando se aplica un campo $\mu_0 H = 1.5$ T.

saturación. De acuerdo con la interpretación aceptada en la literatura,³² este comportamiento podría deberse a las inhomogeneidades estructurales.

La comparación entre los valores de σ_S obtenidos mediante este método y los de σ_0 descritos previamente (Fig. 5.13) pone de manifiesto el buen acuerdo entre los resultados de ambos métodos para estas muestras.

La caracterización de la respuesta magnetocalórica de la serie $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x=10, 15, 20$ y 24) se ha realizado mediante el estudio de la dependencia con la

temperatura del cambio de entropía magnética $\Delta S_M(T, H)$, obtenida mediante la relación de Maxwell para una variación del campo aplicado de 0 a 1.5 T (Fig. 5.14).

La dependencia con el campo de ΔS_M mostrada en la Fig. 5.15, corresponde a la temperatura para la que ocurre el máximo de entropía magnética ΔS_M^{pk} . Para el estudio de su dependencia con el campo, tal y como se ha presentado en los capítulos anteriores, se ha hecho uso de la ley potencial

$$\Delta S_M^{pk}(H) \propto H^n, \quad (5.7)$$

propuesta en la literatura,^{34,35} donde el exponente n , como ya se ha comentado, es independiente del campo³⁶ a la temperatura del máximo de ΔS_M , presentando un valor constante n_{pk} . Al contrario que $\Delta S_M(T)$, que para las transiciones de fase de segundo orden, varía poco en un entorno muy próximo a la temperatura del máximo, la variación del exponente $n(T)$ es muy sensible a los cambios de temperatura en dicho entorno (véase Fig. 3.9), pero tiende asintóticamente a n_{pk} conforme aumenta el campo cuando nos desviamos de la temperatura crítica. La Fig. 5.16 muestra dicho comportamiento asintótico de los datos experimentales de n para la muestra de composición $x=15$ cuando, por motivos experimentales, no

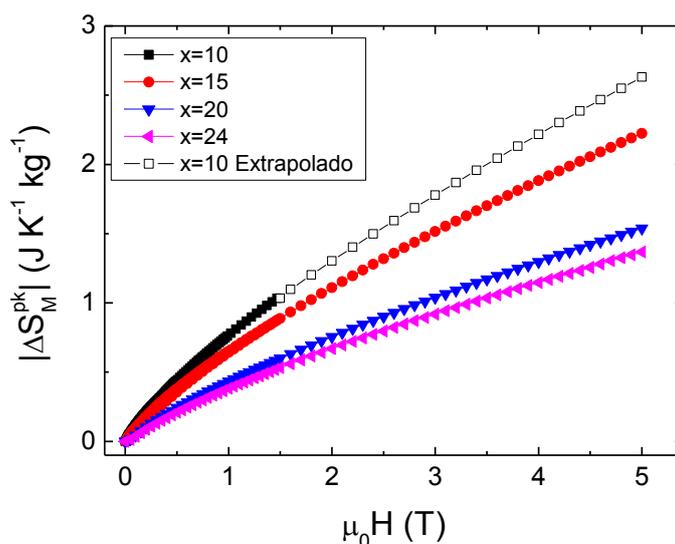


Figura 5.15: Dependencia con el campo del máximo de entropía magnética en la serie amorfa cuasibinaria $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x=10, 15, 20$ y 24). Los símbolos huecos (\square) indican la extrapolación no lineal de los datos experimentales correspondientes a la composición $x=10$.

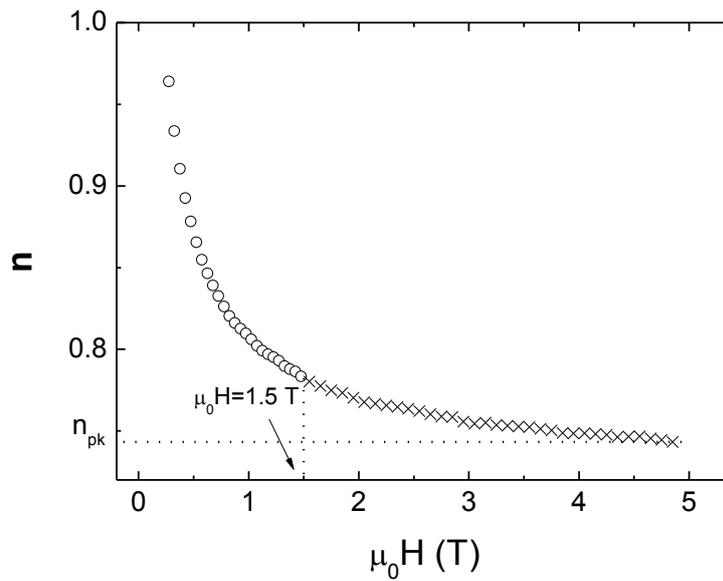


Figure 5.16: Dependencia con el campo de los datos experimentales del exponente n de la muestra de composición $x=15$ cuando, por motivos experimentales, la medida no se realiza exactamente a la temperatura crítica para la que se da el máximo de ΔS_M .

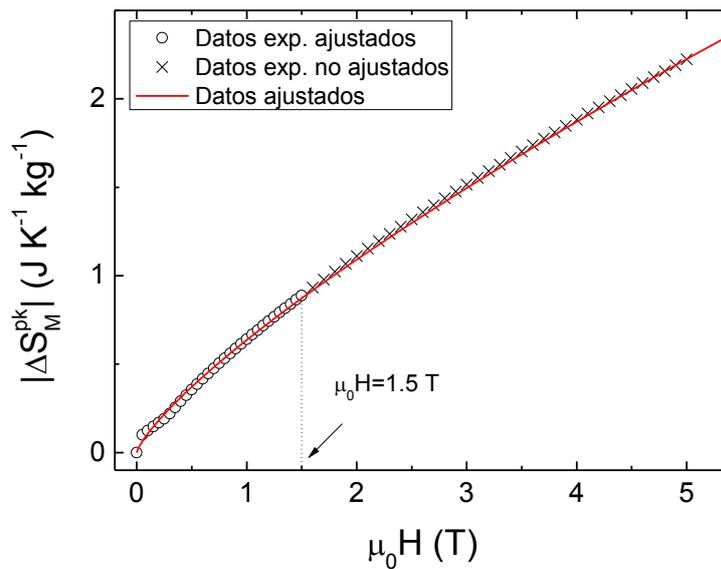


Figura 5.17: Extrapolación de los datos de la muestra $x=15$, ajustados mediante la expresión $\Delta S_M^{pk}(T_{pk}, H) = c_{15}(T_{pk}) \cdot H^{n_{15}}$ en el rango de 0 a 1.5 T y comparados con los datos experimentales en el rango de 1.5 a 5 T.

nos encontramos exactamente a la temperatura del valor máximo de ΔS_M (en este caso la separación estimada es de 5 K).

Aunque ΔS_M en la muestra de composición $x=10$ sólo se ha medido para una variación del campo de 0 a 1.5 T (símbolos \blacksquare para $x=10$ en la Fig. 5.15), sus

valores máximos ΔS_M^{pk} pueden extrapolarse a intensidades de campo mayores haciendo uso de la ley potencial mencionada anteriormente (símbolos \square para $x=10$ en la Fig. 5.15). Al objeto de estudiar la fiabilidad del uso de esta ley potencial en la extrapolación, los datos experimentales de la muestra $x=15$ se han ajustado mediante la expresión $\Delta S_M^{\text{pk}}(T_{\text{pk}}, H) = c_{15}(T_{\text{pk}}) \cdot H^{1.5}$ en el rango de campos de 0 a 1.5 T (de una manera análoga a la realizada para $x=10$). Su extrapolación a valores del campo en la región de 1.5 a 5 T se ha comparado con los datos experimentales, encontrándose un buen acuerdo entre los valores extrapolados y los datos experimentales, como se muestra en la Fig. 5.17.

Para analizar la dependencia con la composición, se han realizado secciones transversales de la Fig. 5.15 para los valores de campo $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$ y $\mu_0 H = 5 \text{ T}$, mostrándose en ambos casos un comportamiento lineal en función del contenido de Mn.

Recientemente^{37,38} se ha propuesto una relación de proporcionalidad entre el valor medio del momento magnético por átomo magnético (en el caso de la serie estudiada, éste sería $\langle \mu \rangle_{\text{Fe,Mn}}$), y el cambio de entropía magnética. Si esta relación de proporcionalidad se cumple, ha de existir una relación entre ΔS_M^{pk} y σ_0 . La Fig. 5.18 confirma la validez de la proporcionalidad propuesta para los

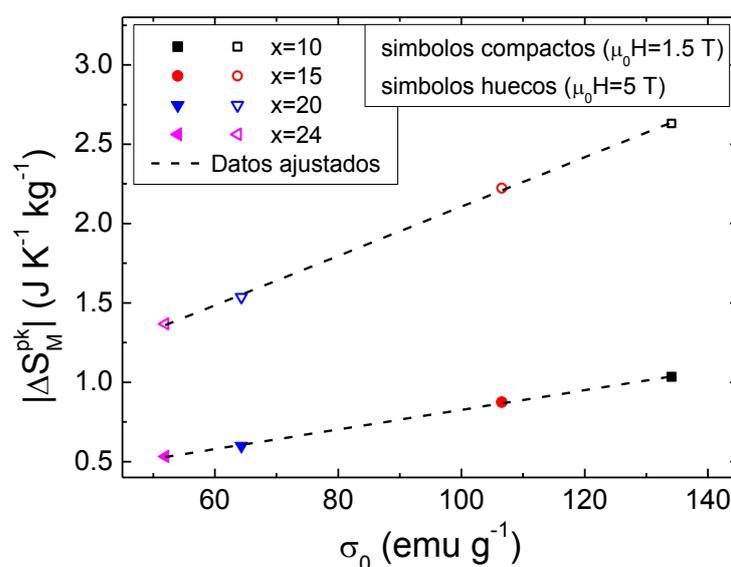


Figura 5.18: Dependencia a $T=5 \text{ K}$ de ΔS_M^{pk} con la imanación espontánea específica σ_0 .

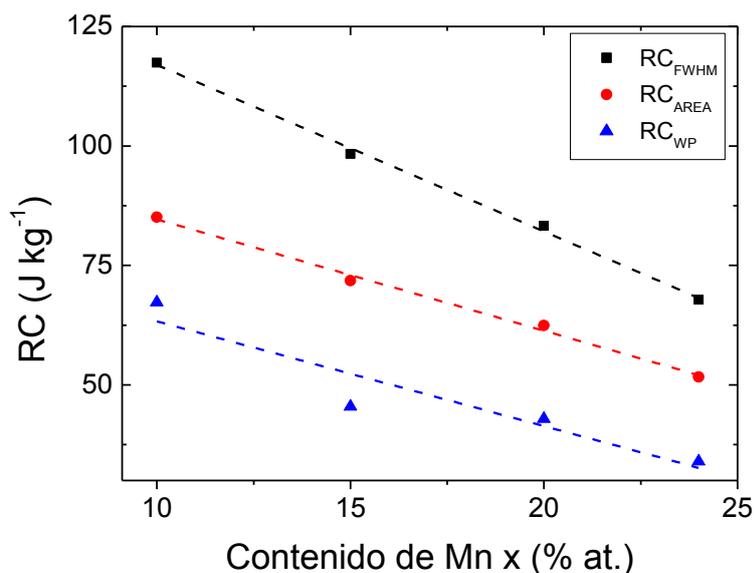


Figura 5.19: Dependencia con el contenido de Mn de las capacidades de refrigeración RC_{FWHM} , RC_{WP} y RC_{AREA} , de la serie amorfa cuasibinaria $Fe_{80-x}Mn_xB_{20}$ ($x=10, 15, 20$ y 24) para un campo $\mu_0 H = 1.5$ T.

datos de ΔS_M^{pk} medidos para valores de campo de $\mu_0 H = 1.5$ T y $\mu_0 H = 5$ T.

Considerando, finalmente, que las pérdidas por histéresis son despreciables en esta serie de aleaciones, se han calculado las capacidades de refrigeración dadas por RC_{FWHM} , RC_{AREA} y RC_{WP} , de acuerdo con la Sección 2.3. Los resultados muestran, aproximadamente, la misma dependencia con el campo para las distintas composiciones. La dependencia con el contenido de Mn, mostradas en la Fig. 5.19 para un campo de $\mu_0 H = 1.5$ T, pone de manifiesto un comportamiento prácticamente lineal.

5.2.2. Influencia del Co y Ni en el MCE de las aleaciones tipo Nanoperm de la serie $Fe_{88-2x}Co_xNi_xZr_7B_4Cu$

Las cintas amorfas de la serie $Fe_{88-2x}Co_xNi_xZr_7B_4Cu$ ($x=0, 2.75, 5.5, 8.25$ y 11) de, aproximadamente, 3 mm de anchura y 20 μm de espesor fueron fabricadas por el grupo del Dr. M.A. Willard del Naval Research Laboratory (Washington, EEUU).³⁹

La dependencia de la imanación M con la temperatura T y el campo H se ha medido en un magnetómetro VSM usando muestras de 3 mm de longitud. El campo H , aplicado en el plano de las muestras, ha alcanzado un valor máximo

de $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$, mientras que el rango de temperatura empleado ha sido de 100 K a 713 K a intervalos de 10 K.

La temperatura de Curie de las aleaciones se ha determinado a partir del punto de inflexión de la imanación específica $\sigma(T)$ a bajo campo. La Fig. 5.20 presenta, para la muestra de composición $x=0$, la dependencia térmica de σ (Fig. 5.20a), así como el valor de la temperatura de Curie obtenida mediante el punto de inflexión para un valor del campo $\mu_0 H = 10^{-2} \text{ T}$ (Fig. 5.20b).

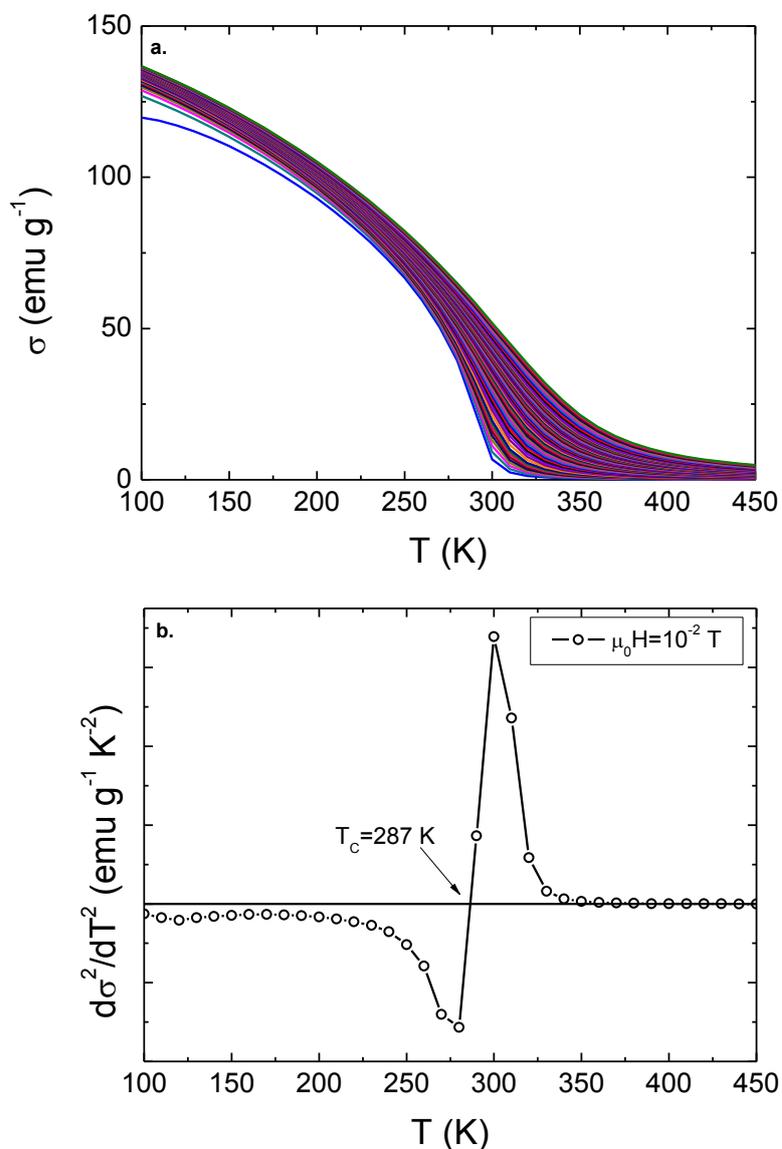


Figura 5.20: Panel superior: Dependencia térmica de la imanación específica σ de la muestra $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ en función del campo aplicado ($\mu_0 H_{\min} = 10^{-2} \text{ T}$, $\mu_0 H_{\max} = 1.5 \text{ T}$). Panel inferior: Determinación de la temperatura de Curie mediante el punto de inflexión para un valor del campo de $\mu_0 H = 10^{-2} \text{ T}$.

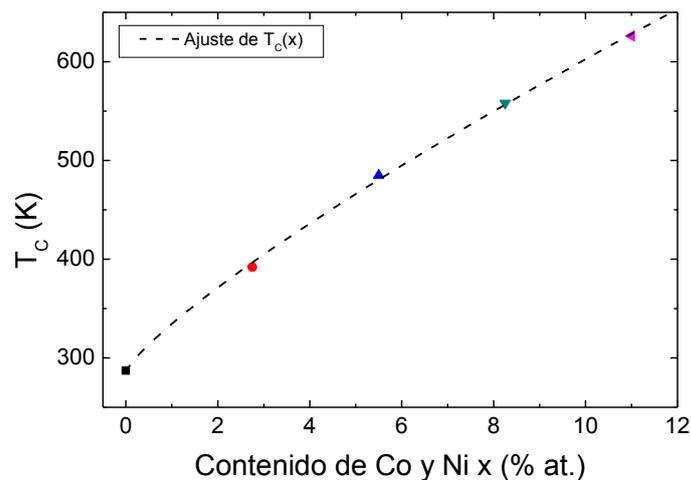


Figura 5.21: Dependencia con el contenido de Co y Ni de las temperaturas de Curie de la serie $\text{Fe}_{88-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ ($x=0, 2.75, 5.5, 8.25$ y 11). La línea discontinua representa el ajuste de los datos experimentales mediante la ley potencial $T_C(x) \propto x^{0.81}$ ($r^2=0.999$).

La dependencia con el contenido, x , de Ni y Co de las temperaturas de Curie de la serie, obtenidas del modo indicado anteriormente, se han representado en la Fig. 5.21, pudiendo observarse un aumento monótono de T_C con x , que obedece a una ley potencial $T_C(x) \propto x^{0.81}$ ($r^2=0.999$). Esta expresión empírica permite ajustar la T_C de las aleaciones de la serie, en el rango de 287 K a 626 K, mediante un control de la composición x .

La respuesta magnetocalórica de la serie $\text{Fe}_{88-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$, causada por una variación del campo aplicado de $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$, se ha representado en la Fig. 5.22 para composiciones $x=0, 2.75, 5.5, 8.25$ y 11 , mostrándose cómo las curvas $\Delta S_M(T)$, con formas características de una transición de fase de segundo orden, se hacen más agudas conforme aumenta el contenido de Co y Ni. En la muestra con $x=11$ se observa una caída más abrupta de lo normal en ΔS_M para temperaturas superiores al pico. Esto se debe a que la aleación tiene una temperatura de cristalización³⁹ próxima a la temperatura del pico de ΔS_M y, durante el proceso de medida a altas temperaturas ($T > 685 \text{ K}$), la aparición de nanocristales ricos en Fe causa un aumento de la imanación que produce un valor positivo de ΔS_M , fenómeno irreversible y por tanto sin interés desde el punto de vista de la refrigeración magnética a temperatura ambiente. Estos valores

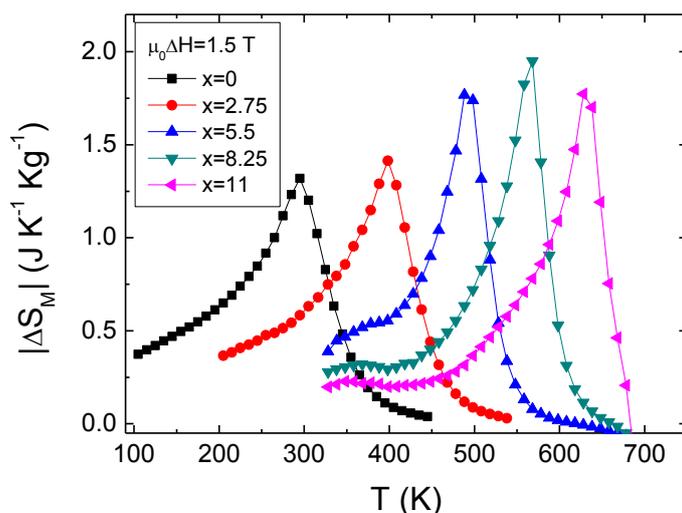


Figura 5.22: Dependencia térmica del cambio de entropía magnética ΔS_M de la serie amorfa $\text{Fe}_{88-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ ($x=0, 2.75, 5.5, 8.25$ y 11), para un cambio de campo de $\mu_0 H = 1.5$ T. La intersección de ΔS_M con el eje de abscisas ($x=11$) indica la existencia del efecto magnetocalórico inverso.

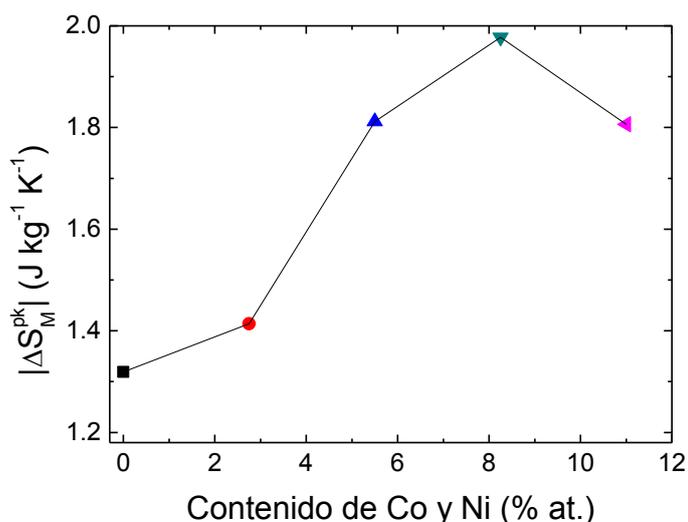


Figura 5.23: Dependencia con el contenido de Ni y Co del máximo de entropía magnética ΔS_M^{pk} de la serie amorfa $\text{Fe}_{88-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ ($x=0, 2.75, 5.5, 8.25$ y 11), para un cambio de campo de $\mu_0 \Delta H = 1.5$ T.

positivos de ΔS_M aparecen también para altas temperaturas, aunque de forma menos acusada, en las muestras de composición $x \geq 5.5$, hecho que ha de ser considerado en las posibles aplicaciones de la serie estudiada.

Por otro lado, la Fig. 5.23 presenta las dependencias con el contenido de Co y Ni del máximo de entropía magnética ΔS_M^{pk} . Como puede observarse, la sustitución parcial de Fe por Ni y Co produce inicialmente un crecimiento de ΔS_M^{pk} , pasando

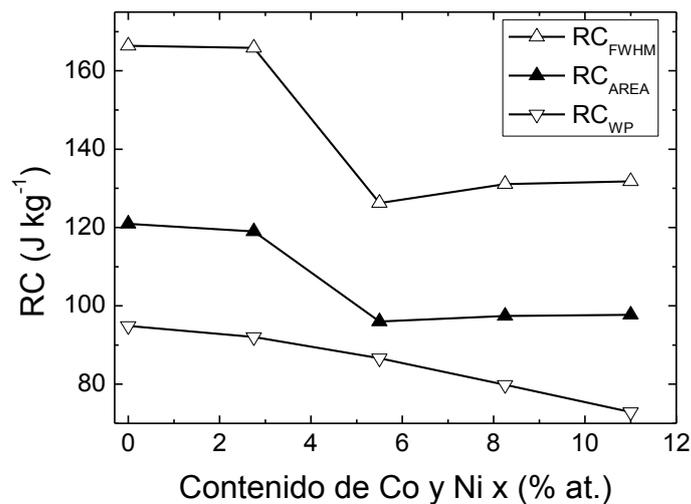


Figura 5.24: Dependencia con el contenido de Ni y Co de las capacidades de refrigeración RC_{FWHM} , RC_{AREA} y RC_{WP} , de la serie amorfa $Fe_{88-2x}Co_xNi_xZr_7B_4Cu$ ($x=0, 2.75, 5.5, 8.25$ y 11), para un cambio de campo de $\mu_0\Delta H = 1.5 T$.

de un valor de $1.32 J K^{-1}kg^{-1}$ para $x=0$, a $1.98 J K^{-1}kg^{-1}$ para $x=8.5$, valor del contenido de Ni y Co que maximiza ΔS_M^{pk} . Para todo el rango de composiciones estudiado ($x=0, 2.75, 5.5, 8.25$ y 11), se observa que la temperatura del máximo de entropía magnética no tiene una evolución relevante con el campo (se mantiene constante dentro del error experimental), asumiendo, por tanto, que se produce a la temperatura de Curie.

La Fig. 5.24 muestra las diferentes estimaciones de la capacidad de refrigeración RC usadas en esta tesis (RC_{FWHM} , RC_{AREA} y RC_{WP}) para una variación del campo de $\mu_0H = 1.5 T$. En la evolución con la composición, x , de las capacidades de refrigeración RC_{FWHM} y RC_{AREA} se observan dos rangos, separados por la concentración $x=2.75$, que presentan valores constantes de la capacidad de refrigeración. La existencia de estos dos rangos está correlacionada con la anchura del máximo de ΔS_M para cada valor de la composición x , como puede verse en la Fig. 5.22. Por el contrario, RC_{WP} decrece monótonamente desde un valor $\sim 95 J kg^{-1}$ para $x=0$, hasta $\sim 73 J kg^{-1}$ para $x=11$.

Al objeto de poder comparar los resultados experimentales obtenidos para la serie $Fe_{88-2x}Co_xNi_xZr_7B_4Cu$ con los presentados en la literatura para otras composiciones (que suelen estar tomados a otros valores de campo aplicado), se

han usado las leyes que gobiernan la dependencia con el campo de $\Delta S_M(H)$ y $RC(H)$. Teniendo en cuenta que el máximo del cambio de entropía magnética $\Delta S_M(H)$, como ya hemos comentado, viene dado por la ley potencial⁴⁰ (Eq. 5.7), donde el exponente n es independiente del campo a las temperaturas³⁶ $T=T_C$ y $T=T_{pk}$ (en nuestro caso, dentro de la resolución experimental $T_{pk} \approx T_C$), la dependencia con el campo de la capacidad de refrigeración RC puede expresarse como $RC(H) = bH^\xi$.⁴¹

Normalizando estas expresiones al valor del máximo campo aplicado, se pueden obtener las siguientes relaciones adimensionales para cada composición estudiada

$$\begin{aligned} \delta s &= \frac{\Delta S_M^{pk}(H, x)}{\Delta S_M^{pk}(H_{max}, x)} = \frac{a(x) \cdot H^n}{a(x) \cdot H_{max}^n} = h^n \\ rc &= \frac{RC_{FWHM}(H, x)}{RC_{FWHM}(H_{max}, x)} = \frac{b(x) \cdot H^\xi}{b(x) \cdot H_{max}^\xi} = h^\xi \end{aligned} \quad (5.8)$$

donde δs y rc son la variación de entropía magnética y la capacidad de refrigeración adimensionales, respectivamente, $h = H/H_{max}$ el campo adimensional, y los exponentes n y ξ son, en general, dependientes de la composición para una serie de composiciones dada. Sin embargo,

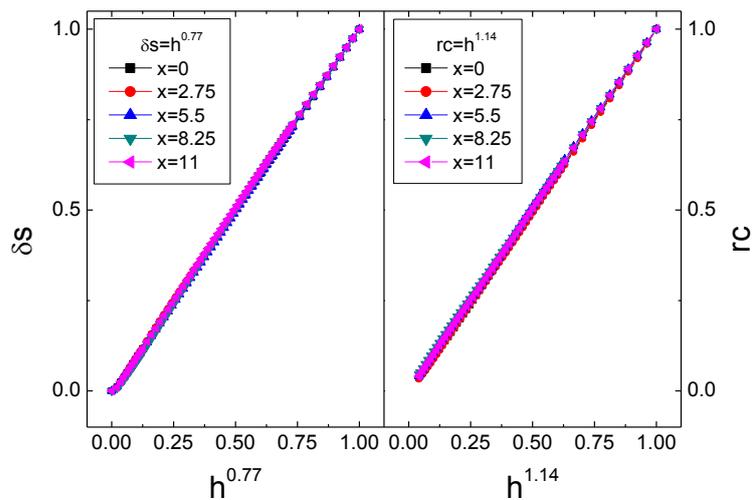


Figura 5.25: Representación de δs y rc como potencias del campo adimensional. La superposición de las curvas indica la independencia de n y ξ con la composición en la serie $Fe_{88-2x}Co_xNi_xZr_7B_4Cu$ ($x=0, 2.75, 5.5, 8.25$ y 11).

experimentalmente se observa que cuando las expresiones dadas por la Eq. (5.8) se representan para los distintos contenidos de Ni y Co de la serie estudiada, los exponentes n y ξ resultan ser independientes de la composición x (Fig. 5.25), lo que indica que los exponentes críticos de las aleaciones de la serie deben ser los mismos.

Usando las leyes potenciales anteriores, comunes para todo el rango de composiciones estudiado, los resultados de la serie $\text{Fe}_{88-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ se han extrapolado a un campo de $\mu_0 H = 5 \text{ T}$, y se han comparado con los datos presentados en la literatura.

Cuando se comparan nuestros resultados (extrapolados) con los de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$, uno de los materiales con mejor respuesta magnetocalórica,⁴² se observa que, si bien la máxima variación de entropía magnética es un $\sim 24\%$ inferior (5.3 frente a $7 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$), la capacidad de refrigeración RC_{AREA} de las aleaciones estudiadas es un $\sim 40\%$ superior (496 frente a 355 J kg^{-1}) para las composiciones $x=0$ y $x=2.75$, y un $\sim 8\%$ superior (384 frente a 355 J kg^{-1}) para el resto de composiciones.

Cuando la comparación se realiza con $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_6\text{B}_{10}\text{Cu}_1$, la aleación basada en Fe con mejor capacidad de refrigeración presentada en la literatura hasta la fecha de realización de nuestro estudio,⁴³ la serie estudiada presenta valores similares de $\Delta S_{\text{M}}^{\text{pk}}$ y una capacidad de refrigeración RC_{AREA} un $\sim 15\%$ superior (121 frente a 104 J kg^{-1}), para la muestra de composición $x=0$ y un campo aplicado de $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$. Cabe mencionar, además, que en este último caso ($x=0$), la T_{C} está en el entorno de la temperatura ambiente (287 K), frente a los 398 K que correspondían a la aleación $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_6\text{B}_{10}\text{Cu}_1$, lo que confiere a la aleación estudiada, al menos desde el punto de vista de la refrigeración magnética, una mayor potencialidad de aplicación.

5.3. Conclusiones

La capacidad de refrigeración RC de los sistemas magnéticos puede mejorarse mediante la construcción de composites. El aumento de RC viene dado, fundamentalmente, por las fracciones con que se combinan las fases

constituyentes, por la separación de sus temperaturas de Curie y por el valor del campo aplicado. La fase mayoritaria debe ser siempre la fase de mayor temperatura de Curie.

La influencia del campo aplicado hace que exista una intensidad mínima de campo necesaria para conseguir una mejora de RC , así como un valor de éste que la hace máxima, a partir del cual se aumenta el rango composicional con que se pueden combinar las fases de partida a expensas de una menor mejora de RC .

Se han obtenido aumentos teóricos de hasta el ~83%. El modelo se ha comprobado con éxito en aleaciones $Fe_{88-x}Co_xNi_xZr_7B_4Cu$, existiendo un buen acuerdo entre los datos simulados y experimentales.

Se han estudiado en función del contenido de Mn las propiedades termomagnéticas de una serie amorfa $Fe_{80-x}Mn_xB_{20}$. La temperatura de Curie de la serie puede situarse a temperatura ambiente mediante un aumento del contenido de Mn, a expensas de reducir su cambio de entropía magnética y RC .

La dependencia de T_C con el contenido de Mn es prácticamente lineal y viene dada por la teoría CPA. Existe, igualmente, una relación lineal entre el máximo de entropía magnética y el valor medio del momento magnético. La dependencia composicional de ΔS_M^{pk} y RC es también cuasi-lineal.

Las extrapolaciones de la dependencia del cambio de entropía magnética mediante una ley potencial han sido analizadas numérica y experimentalmente, existiendo un buen acuerdo entre ambos valores.

La sustitución simultánea de Fe por Co y Ni en la serie amorfa $Fe_{88-2x}Co_xNi_xZr_7B_4Cu$ permite ajustar su temperatura de Curie en un rango que contiene a la temperatura ambiente. La RC se puede mejorar un ~40% con respecto al compuesto cristalino $Gd_5Si_2Ge_{1.9}Fe_{0.1}$, y un ~15% con respecto a la aleación basada en hierro con mejor RC conocida hasta la fecha. Esto sitúa a esta serie como firme candidata para ser usada como refrigerante magnético.

El solapamiento de la dependencia con el campo, en todo el rango de composiciones estudiado, tanto del cambio de entropía magnética como de la capacidad de refrigeración, indica que la serie al completo pertenece a la misma clase de universalidad.

Los resultados de este capítulo han dado lugar a las publicaciones:

- R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Knipling, M. A. Willard. *Optimization of the refrigerant capacity in multiphase magnetocaloric materials*, Appl. Phys. Lett. Aceptado para su publicación (L10-11997).
- R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, L. F. Kiss. *Influence of Mn on the magnetocaloric effect of nanoperm-alloys*, J. Appl. Phys. **108**, 073921 (2010).
- R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Knipling, M. A. Willard. *Influence of Co and Ni on the magnetocaloric effect in $Fe_{88-2x}Co_xNi_xZr_7B_4Cu_1$ soft magnetic amorphous alloys*, Appl. Phys. Lett. **96**, 182506 (2010).

5.3. Conclusions

Large enhancements of RC can be obtained by combining different phases in a composite. The parameters controlling this enhancement are the fraction of phases, the difference between their Curie temperatures and the applied magnetic field. The majority phase should always be the one with the larger Curie temperature.

There exists a minimum value of the field required to achieve an improvement in RC and a value that maximizes it. An increase of the applied magnetic field can enhance the compositional range over which an improvement of RC can be obtained, but at the expense of reducing this enhancement.

Increments of RC as large as ~83% can be envisioned. Numerical calculations and experimental results for a combination of $Fe_{88-x}Co_xNi_xZr_7B_4Cu_1$ alloys support the validity of this approach.

The Mn content dependence of the thermomagnetic properties of the amorphous $Fe_{80-x}Mn_xB_{20}$ alloy series has been studied. Mn addition can be used to tune T_C close to room temperature, but at the expense of reducing magnetic entropy change and RC .

The nearly linear dependence of the Curie temperature of the studied alloys on the Mn content x is in agreement with the CPA, and a linear relationship between the maximum magnetic entropy change with the average magnetic moment have

been presented. The compositional dependence of ΔS_M^{pk} and RC is also quasi-linear.

The extrapolation of the field dependence of the magnetic entropy change through a power law has been numerically and experimentally analyzed, showing a good agreement between both procedures.

The simultaneous substitution of Fe by Co and Ni in the amorphous alloy series $\text{Fe}_{88-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ allows tuning the Curie temperature of the alloys in a range which includes room temperature. RC can be enhanced in $\sim 40\%$ with respect to the crystalline $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ and $\sim 15\%$ with respect to the best Fe-based amorphous alloy reported so far. This makes these alloys promising candidates to be used as room temperature magnetic refrigerants.

The collapse onto a single master curve of the field dependence of the magnetic entropy change and the refrigerant capacity for the compositional range studied, shows that this alloy series belongs to the same universality class.

Results from this chapter gave rise to the publications:

- R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Knipling, M. A. Willard. *Optimization of the refrigerant capacity in multiphase magnetocaloric materials*, Appl. Phys. Lett. Accepted for publication (L10-11997).
- R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, L. F. Kiss. *Influence of Mn on the magnetocaloric effect of nanoperm-alloys*, J. Appl. Phys. **108**, 073921 (2010).
- R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Knipling, M. A. Willard. *Influence of Co and Ni on the magnetocaloric effect in $\text{Fe}_{88-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ soft magnetic amorphous alloys*, Appl. Phys. Lett. **96**, 182506 (2010).

5.4. Referencias

- ¹ V. I. Zverev, A. M. Tishin, M. D. Kuz'min, J. Appl. Phys. 107, 043907 (2010).
- ² B. Chevalier, J.L. Bobet, J. Sánchez Marcos, J. Rodriguez Fernandez, J. C. Gómez Sal, Appl. Phys. A 80, 601 (2005).
- ³ W. H. Wang, Prog. Mater. Sci. 52, 540 (2007).
- ⁴ Q. Zhang, J. Du, Y. B. Li, N. K. Sun, W. B. Cui, D. Li, Z. D. Zhang, J. Appl. Phys. 101, 123911 (2007).
- ⁵ D. Wang, K. Peng, B. Gu, Z. Han, S. Tang, W. Qin, Y. Du, J. Alloys Comp. 358, 312 (2003).

-
- ⁶ P. Gorria, J. L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez, M. J. Pérez, J. Sánchez Marcos, J. A. Blanco, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 192003 (2008).
- ⁷ M. A. Richard, A. M. Rowe, R. Chahine, *J. Appl. Phys.* 95, 2146 (2004).
- ⁸ C. E. Reid, J. A. Barclay, J. L. Hall, S. Sarangi. *J. Alloys Comp.* 207-208, 366 (1994).
- ⁹ Y. Shao, J. Zhang, J. K. L. Lai, C. H. Shek, *J. Appl. Phys.* 80, 76 (1996).
- ¹⁰ F. Shir, L. Yanik, L. H. Bennett, E. Della Torre, R. D. Shull, *J. Appl. Phys.* 93, 8295 (2003).
- ¹¹ A. L. L. Sharma, P. A. Sharma, S. K. McCall, S. B. Kim, S. W. Cheong, *Appl. Phys. Lett.* 95, 092506 (2009).
- ¹² A. Biswas, T. Samanta, S. Banerjee, I. Das, *Appl. Phys. Lett.* 92, 012502 (2008).
- ¹³ A. Arrott, J. E. Noakes, *Phys. Rev. Lett.* 19, 786 (1967).
- ¹⁴ V. Franco, A. Conde, L. F. Kiss, *J. Appl. Phys.* 104, 033903 (2008).
- ¹⁵ V. Franco, J.S. Blázquez, C.F. Conde, A. Conde, *Appl. Phys. Lett.* 88, 42505 (2006).
- ¹⁶ M. H. Phan, V. Franco, A. Chaturvedi, S. Stefanoski, H. Kirby, G. S. Nolas, H. Srikanth, *J. Appl. Phys.* 107, 09A910 (2010).
- ¹⁷ R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Knippling, M. A. Willard, *Appl. Phys. Lett.* 96, 182506 (2010).
- ¹⁸ K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 387 (2000).
- ¹⁹ E. Brück, O. Tegus, D.T. Cam Thanh, Nguyen T. Trung, K. H. J. Buschow, *Int. J. Refrig.* 31, 763 (2010).
- ²⁰ D. Liu, M Yue, J Zhang, T. M McQueen, J. W. Lynn, X Wang, Y. Chen, J. Li, R. J. Cava, X. Liu, Z. Altounian, Q Huang, *Phys. Rev. B* 79, 014435 (2009).
- ²¹ C. Mayer, B. Chevalier, S. Gorsse, *J. Alloys Comp.* 507, 370 (2010).
- ²² Y. Whan, X. Bi, *Appl. Phys. Lett.* 95, 26250 (2009).
- ²³ M. Müller, H. Grahl, N. Mattern, U. Kühn, B. Schnell, *J. Magn. Magn. Mater.* 160, 284 (1996).
- ²⁴ E. N. Foo, D. H. Wu, *Phys. Rev. B* 5, 98 (1972).
- ²⁵ Landolt-Börnstein, *Magnetische Eigenschaften von Metallen*, Vol. 19, Chap. h, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1991, pp. 92.
- ²⁶ E. Nold, P. Lamparter, H. Olbrich, A. Rainer-Harbach, S. Steeb, *Z. Naturforschung* 33a, 327 (1978).
- ²⁷ H. Onodora, H. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Japan* 50, 3575 (1981).
- ²⁸ T. Soumura, K. Takeda, T. Wakano, K. Terasawa, T. Maeda, *J. Magn. Magn. Mater.* 58, 202 (1986).
- ²⁹ B.-G. Shen, R. Xu, J.-G. Zhao, W.-S. Zhan, *Phys. Rev. B* 43, 11005 (1991).
- ³⁰ Z. H. Stachurski, *Phys. Rev. Lett.* 90, 155502 (2003).
- ³¹ F. E. Luborsky, J. L. Walter, H. H. Liebermann, E. P. Wohlfarth, *J. Magn. Magn. Mater.* 15-18, 1351 (1980).
- ³² B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed., John Wiley and Sons, 2009, p. 325.
- ³³ T. Holstein, H. Primakoff, *Phys. Rev.* 58, 1098 (1940).
- ³⁴ T. D. Shen, R. B. Schwarz, J. Y. Coulter, J. D. Thompson, *J. Appl. Phys.* 91, 5240 (2002).
- ³⁵ V. Franco, J. S. Blázquez, A. Conde, *Appl. Phys. Lett.* 89, 222512 (2006).
- ³⁶ V. Franco, A. Conde, M. D. Kuz'min, J. M. Romero-Enrique, *J. Appl. Phys.* 105, 07A917 (2009).

-
- ³⁷ V. Franco, C. F. Conde, J. S. Blázquez, A. Conde, P. Švec, D. Janičkovič, L. F. Kiss, *J. Appl. Phys.* 101, 093903 (2007).
- ³⁸ Y. Whan, X. Bi, *Appl. Phys. Lett.* 95, 26250 (2009).
- ³⁹ K. E. Knipling, M. Daniil and M. A. Willard, *Appl. Phys. Lett.* 95, 222516 (2009).
- ⁴⁰ V. Franco, A. Conde, J. M. Romero-Enrique and J. S. Blázquez, *J. Phys. Condens. Matter* 20, 285207 (2008).
- ⁴¹ V. Franco and A. Conde, *Int. J. Refrig.* 33, 465 (2010).
- ⁴² V. Provenzano, A. J. Shapiro, R.D. Shull, *Nature (London)* 429, 853 (2004).
- ⁴³ V. Franco, J. S. Blázquez, A. Conde, *J. Appl. Phys.* 100, 064307 (2006).

6. Conclusiones finales

De los resultados de este trabajo pueden extraerse como conclusiones globales las siguientes:

- Se ha descrito el comportamiento universal de la respuesta magnetocalórica de los materiales a través del cambio de entropía magnética que experimentan, sin necesidad de conocer los exponentes críticos. Este comportamiento, presente sólo en materiales con una transición de fase de segundo orden, permite determinar el orden de la transición.
- La universalidad de la respuesta magnetocalórica se presenta como una herramienta útil tanto para comparar las repuestas de muestras con distinta geometría, eliminando la influencia del factor desimanador, como para detectar fases minoritarias, sin necesidad de realizar medidas en el entorno de sus temperaturas de Curie.
- De modo general, se establece que para la construcción de la curva universal en materiales monofásicos que alcancen la saturación es necesaria sólo una temperatura de referencia, necesitándose dos en el caso de materiales multifásicos.
- Se han obtenido las leyes de escala de las magnitudes fundamentales del efecto magnetocalórico, lo que nos ha permitido desarrollar un método para obtener los exponentes críticos del material.
- Se ha descrito mediante leyes potenciales la dependencia con el campo magnético del cambio de entropía magnética y de la capacidad de refrigeración, tanto en sistemas monofásicos como multifásicos y en todo el rango de temperaturas del proceso de refrigeración.
- Para materiales monofásicos que alcancen la saturación, la dependencia con la temperatura y el campo del exponente que controla el cambio de entropía magnética presenta, igualmente, un comportamiento universal, siendo independiente del campo a la temperatura de Curie. Para materiales multifásicos, este exponente evoluciona con el campo incluso a la temperatura de Curie de las fases existentes.

- Se han estudiado las propiedades termomagnéticas de una serie amorfa FeMnB en función del contenido de Mn, así como de la serie amorfa FeCoNiZrBCu en función de su contenido de Co y Ni. En ambos casos se ha obtenido una relación empírica entre la temperatura de Curie y la composición, obteniéndose valores de dicha temperatura en el entorno de la temperatura ambiente.
- La serie amorfa FeCoNiZrBCu se puede considerar como firme candidata para ser usada como refrigerante magnético a temperatura ambiente. Presenta una capacidad de refrigeración un ~40% superior al material cristalino $Gd_5Si_2Ge_{1.9}Fe_{0.1}$, y un ~15% superior a la aleación $Fe_{83}Zr_6B_{10}Cu$, que era la aleación amorfa basada en hierro con mejor respuesta conocida hasta la fecha.
- Se ha demostrado teórica y experimentalmente que la capacidad de refrigeración de los sistemas magnéticos puede mejorarse mediante la preparación de composites. Dicha mejora viene dada, fundamentalmente, por las fracciones con que se combinan las fases constituyentes, por la separación de sus temperaturas de Curie y por el valor del campo aplicado. La fase mayoritaria siempre debe ser la fase de mayor temperatura de Curie. Un aumento del factor desimanador reduce la capacidad de refrigeración, por lo que ha de ser tenido en cuenta en la forma del composite.
- La influencia del campo aplicado hace que exista un valor mínimo del mismo para conseguir una mejora de la capacidad de refrigeración, así como un valor que la hace máxima; a partir de él se aumenta el rango composicional con que se pueden combinar las fases de partida a expensas de obtener una menor mejora.
- La verificación experimental de los resultados del modelo teórico de la capacidad de refrigeración se ha realizado mediante la preparación de un composite a partir de aleaciones amorfas FeCoNiZrBCu, consiguiéndose un aumento del ~37% con respecto a las fases de partida y un ~92% con respecto al compuesto $Gd_5Si_2Ge_{1.9}Fe_{0.1}$.

6. Final conclusions

From the results of this work the following conclusions can be extracted:

- The universal behavior of the magnetocaloric response of materials has been described through their magnetic entropy change, without the need of knowing their critical exponents. This universal behavior, present only in materials with a second order phase transition, can be used to determine the order of the phase transition.
- The universality of the magnetocaloric response is a useful tool to compare the response of samples with different shapes, eliminating the influence of the demagnetizing factor, and to detect the existence of minority phases without experimentally reaching their Curie temperatures.
- In general, it is shown that only one reference temperature is required for constructing the universal curve for single phase materials reaching saturation, needing two for multiphase systems.
- We have obtained the scaling laws of the fundamental magnitudes of the magnetocaloric effect, which allowed us to develop a procedure for obtaining the critical exponents of the material.
- The field dependences of the magnetic entropy change and the refrigerant capacity have been described by power laws, both in single phase and multiphase materials, for the whole temperature range of the cooling process.
- For single phase materials reaching saturation, the field and temperature dependence of the exponent which controls the magnetic entropy change also follows a universal curve, being field independent at the Curie temperature. For multiphase materials, this exponent evolves with field even at the Curie temperature of the existing phases.
- The influence of Mn content of the FeMnB amorphous alloy series and of Co and Ni content of the FeCoNiZrBCu amorphous alloy series on their thermomagnetic properties has been studied. In both cases, an empirical relation between the Curie temperature and composition has been obtained, being able to tune this temperature in the room temperature range.

- FeCoNiZrBCu amorphous alloy series can be considered a promising candidate for room temperature magnetic refrigeration. The refrigerant capacity of this alloy is ~40% higher than the crystalline $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ compound, and ~15% higher than the amorphous $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_6\text{B}_{10}\text{Cu}$ alloy, which was the iron-based amorphous alloy with best magnetocaloric response reported so far.
- It has been theoretically and experimentally shown that the refrigerant capacity of the magnetic systems can be improved by developing composites. This improvement is mainly determined by the fraction of the constituent phases, the separation of their Curie temperatures and the value of the applied field. The majority phase should be the one with the larger Curie temperature. An increase in the demagnetized factor reduces the refrigerant capacity, so it must be taken into account for designing the composite.
- There exists a minimum value of the field required to achieve an improvement in RC and a value that maximizes it. An increase of the applied magnetic field can enhance the compositional range over which an improvement of RC can be obtained, but at the expense of reducing this enhancement.
- The experimental validation of the theoretical model of the refrigerant capacity has been achieved by preparing a composite of FeCoNiZrBCu amorphous alloys, which results in an increase of ~37% compared to the starting phases and ~92% with respect to the $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ compound.