

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Estudio de la transición magneto-elástica en
aleaciones magnetocalóricas $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x$
 ≤ 0.12) obtenidas en bulto y por enfriamiento
ultrarrápido**

Tesis que presenta

Rafael Leonides Pérez González

Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

San Luis Potosí, S.L.P., noviembre de 2017



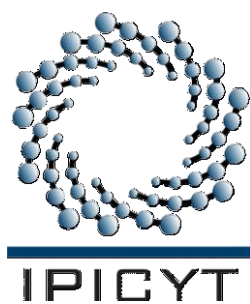
Constancia de aprobación de la tesis

La tesis **“Estudio de la transición magneto-elástica en aleaciones magnetocalóricas $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) obtenidas en bulto y por enfriamiento ultrarrápido”** presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Rafael Leonides Pérez González** y aprobada el **diez de noviembre de dos mil diecisiete** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Director de la tesis

Dr. Florentino López Urías
Miembro del Comité Tutorial

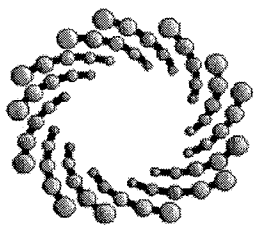
Dr. Horacio Flores Zúñiga
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en los laboratorios de la División de Materiales Avanzados y el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José Luis Sánchez Llamazares.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro: 591464) y del proyecto “Desarrollo de Adhesivos Especiales” S-2822 bajo la dirección del Dr Vladimir Escobar Barrios.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 030 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 10 días del mes de noviembre del año 2017, se reunió a las 13:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Florentino López Urías	Presidente	IPICYT
Dr. Sergio Díaz Castañón	Secretario	IPICYT
Dr. Horacio Flores Zúñiga	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Rafael Leonides Pérez González

sobre la Tesis intitulada:

Estudio de la transición magneto-elástica en aleaciones magnetocalóricas $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) obtenidas en bulto y por enfriamiento ultrarrápido

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 14:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 10 días del mes de noviembre de 2017.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico



Dedicatoria

A mi madre.

Agradecimientos

Agradezco a mi asesor, Dr. José Luis Sánchez Llamazares, investigador Titular nivel C, de la División de Materiales Avanzados (DMAv) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C, por su guía y ayuda durante estos últimos años. Al Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias Nanotecnología (LINAN) y la DMAv del IPICyT, por facilitar el uso de sus instalaciones para la síntesis y caracterización de materiales. Agradezco el apoyo técnico recibido por parte del personal del LINAN: Dr. G.J. Labrada-Delgado, M.C. A.I. Peña Maldonado y M.C. B.A. Rivera-Escoto. De igual, manera agradezco al CONACYT por su apoyo económico y al Dr Vladimir Escobar Alonso por el apoyo otorgado. Fue también importante el apoyo de mi familia y compañeros para mi desarrollo en este trabajo, por lo cual estoy agradecido.

Contenido

Portada	i
Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Índice general	vii
Resumen	viii
Abstract	ix

Introducción.	1
Bibliografía.	4
Capítulo 1. Revisión bibliográfica.	
1.1 Estructura cristalina y magnética de aleaciones $Mn_{2-x}Cr_xSb$.	5
1.2 Inversión en el signo de la interacción de intercambio (“ <i>exchange inversión</i> ”).	8
Bibliografía.	11
Capítulo 2. Técnicas experimentales.	
2.1 Fabricación de aleaciones $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$), en forma de bulto y en forma de cinta.	13
2.2 Difracción de rayos x.	16
2.3 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos x.	18
2.4 Mediciones de magnetización.	20
2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	21
Bibliografía.	22
Capítulo 3. Resultados experimentales y discusión.	
3.1 Análisis por Difracción de rayos x.	24
3.2 Análisis microestructural.	26
3.3 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	27
3.4 Análisis termomagnético.	30
3.5 Efectos del tratamiento térmico en la transición AFM-FIM para cintas de la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$).	34
Bibliografía.	39
Conclusiones.	40

Resumen

El presente trabajo reporta la síntesis de la aleación $Mn_{2-x}Cr_xSb$ con $0.06 \leq x \leq 0.12$ obtenidas en bulto y en forma de cinta; y su caracterización estructural y magnética. Las muestras en bulto fueron fabricadas por fundición en horno de inducción y las cintas fueron producidas mediante la técnica de temple rotatorio a partir de la serie en bulto obtenida previamente. Los patrones de difracción de rayos X indican que en todas las muestras la fase principal cristaliza en una estructura tetragonal de tipo Cu_2Sb . También muestran una débil reflexión que corresponde a la fase $MnSb$, lo que coincide con lo reportado con anterioridad por otros investigadores. Esta fase se aprecia en las micrográficas SEM en forma de precipitados en la superficie de las cintas. La serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) presenta una transición magnetoelástica de primer orden, de una fase ferrimagnética (FIM) a una fase antiferromagnética (AFM) al disminuir la temperatura. La temperatura de la transición del AFM-FIM se incrementa con el aumento de la sustitución del Mn por el Cr, mientras que la magnetización de saturación de la fase ferrimagnética disminuye. Las mediciones de magnetización en función de la temperatura mostraron una reducción notable de la histéresis térmica de la transformación en las cintas tratadas térmicamente a una temperatura de 1073 K (800 ° C) y enfriadas mediante una rampa de 5 K/min; la reducción fue de 15 K a 4 K, 10 K a 4 K, 10 K a 4 K y de 16 K a 2 K, para los contenidos de Cr 0.06, 0.08, 0.10 y 0.012, respectivamente.

PALABRAS CLAVES: aleaciones $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0,06 \leq x \leq 0,12$); fundición por inducción y enfriamiento ultrarrápido; transición de fase magneto-elastica de primer orden.

Abstract

In the present work the synthesis of $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) alloys, bulk and melt-spun ribbons, and their magnetic and structural characterization are reported. Bulk samples were obtained by induction melting and ribbons with the melt spinning technique from induction-melted bulk samples. Room temperature XRD analyses shows that the main phase that crystallize in all samples shows the tetragonal Cu_2Sb -type crystal structure. Also, a weak reflection observed that is attributed to a small amount of second phase, identified as MnSb precipitates, which crystallizes in the hexagonal Ni_2In -type crystal structure, in agreement with the reported by other researches. This phase is observed as small precipitates in SEM micrograph on melt-spun ribbons surface. In these $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ compounds ($0.06 \leq x \leq 0.12$), a first order magnetic phase transition from the ferrimagnetic (FIM) to the antiferromagnetic (AFM) state occurs with decreasing temperature. The transition temperature increases with increasing Cr content, while the saturation magnetization decreases with the increase in the Cr content. Magnetization measurements show that ribbon samples reduce their thermal hysteresis after a thermal annealing at 1073 K (800°C) during 4 hours followed by a cooling at rate of 5 K/min from 15 K to 4 K, 10 K to 4 K, 10 K to 4 K and 16 K to 2K, for the Cr concentration of 0.06, 0.08, 0.10, and 0.12, respectively.

KEYWORDS: $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ alloys ($0,06 \leq x \leq 0,12$); induction melting and rapid solidification; first-order magneto-elastic phase transition.

Introducción

En las últimas décadas, la investigación de los fenómenos magnéticos y magneto-térmicos en materiales magnéticos ha sido de gran importancia tanto para la profundización en su conocimiento, como para desarrollar nuevas aplicaciones tecnológicas tales como la refrigeración magnética a temperatura ambiente. Se espera que en el futuro no lejano los equipos de refrigeración magnética jueguen un papel importante en las nuevas tecnologías de refrigeración, sustituyendo a los refrigeradores convencionales basados en la compresión y expansión de gases. Esta tecnología se basa en el efecto magnetocalórico (EMC), el cual no es más que el cambio en la entropía magnética en condiciones isotérmicas ΔS_M o de temperatura en condiciones adiabática ΔT_{ad} , que experimenta un material al ser sometido a una variación de un campo magnético externo $\mu_0 \Delta H$ [1]. Para su uso en aplicaciones tecnológicas, los materiales magnetocalóricos deben presentar una elevada variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} en el rango de temperatura de trabajo; este es un factor determinante en la eficiencia de un ciclo dado de refrigeración. En este sentido, en los últimos años muchos grupos de investigadores en todo el mundo se vienen dedicando al estudio de diferentes tipos o familia de materiales, con elevado EMC asociado a transiciones de primer y segundo orden [1].

El efecto magnetocalórico se caracteriza mediante las curvas variación de la entropía magnética y la variación de temperatura adiabática en función de la temperatura, $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$, respectivamente, para una variación dada de campo magnético $\mu_0 \Delta H$. Este fenómeno lo experimentan todos los materiales ferromagnéticos, y es máximo en torno a la transición de fase de segundo orden del estado ferromagnético al paramagnético o temperatura de Curie T_C . Por otro lado, existe también EMC asociado a una transición magneto-estructural de primer orden que conlleve una variación de magnetización ΔM ; en consecuencia este tipo de EMC es conocido como de primer orden y los materiales que lo presentan pueden tener valores máximos de ΔS_M y ΔT_{ad} muy superiores a los que comúnmente presentan los ferromagnéticos en torno a su T_C , por lo que, cuando esto ocurre se dice que presentan EMC gigante. Varios materiales presentan efecto magnetocalórico gigante ya sea basado en un cambio en su estructura cristalina o un marcado cambio en el volumen de su celda unidad cuando varía la temperatura [1]. Ejemplo de estos son MnAs [2], $Gd_5(Si_2Ge_2)$ [3] y los compuestos basados

en MnCoGe [4]. Según una investigación en este campo, realizada por L. Caron y colaboradores [1] en el sistema de aleaciones $Mn_{2-x}Cr_xSb$ con $0.06 \leq x \leq 0.12$, reveló que éste presenta propiedades magnetocalóricas relevantes, lo cual permitiría su utilización en la tecnología de refrigeración magnética a temperatura ambiente. En estos materiales, el EMC está basado en una transición magnetoelástica de primer orden asociado a la discontinuidad de los parámetros de red con una pequeña variación en el volumen de su celda unidad. Según se reporta, estos materiales presentan una variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} de alrededor de 6 K para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H = 1$ T [1].

Nuestro trabajo se enfoca en el estudio de la serie de aleaciones $Mn_{2-x}Cr_xSb$ con $0.06 \leq x \leq 0.12$, sintetizada en forma de bulto y en forma de cintas, obtenidas estas últimas por enfriamiento ultrarrápido mediante la técnica de temple rotatorio o como se le conoce en inglés “melt spinning”. Como se dijo anteriormente estas aleaciones derivan del compuesto intermetálico binario Mn_2Sb [1-10], mediante una ligera sustitución de Cr en los sitios que ocupan los átomos de Mn. Los compuestos derivados de la fase Mn_2Sb presentan una estructura tetragonal de tipo Cu_2Sb con grupo espacial $D4h^7-P4/nmm$, la cual es ferrimagnética (FIM) por debajo de una temperatura de Curie T_C de alrededor de 550 K [5,6]. Al sustituir el Mn por diversos elementos, como V, Cr, Co, Cu y Zn, o el Sb por As, Ge y Sn [7-10], aparece una transición magnetoelástica de primer orden del estado antiferromagnético (AFM) al ferrimagnético (FIM) originado por un fenómeno conocido por su nombre en inglés como “exchange-inversion” o inversión en el signo de la interacción de intercambio [11]. Se ha reportado también que en la síntesis de esta serie aparece el compuesto binario $MnSb$ [1,11]. Este precipitado ferromagnético con temperatura de Curie alrededor de 585 K, cristaliza en una estructura hexagonal de tipo Ni_2In , reduciendo el salto de magnetización y por ende los valores máximos de ΔS_M como la variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} .

El presente trabajo se enfoca en estudiar la transición magnetoelástica AFM–FIM en este tipo de aleaciones obtenidas tanto en forma de bulto como de cintas y realizar una comparación respectiva. En un trabajo previo realizado sobre estas aleaciones en forma de cintas [12], se observó una gran discrepancia en las temperaturas de transición con respecto a lo reportado por otros autores para la misma serie de aleaciones en forma de bulto obtenida mediante la fundición por arco eléctrico seguido de un tratamiento térmico prolongado (800 °C por 5 días)

[1]. En los intentos iniciales que hicimos por reproducir los resultados obtenidos para la serie en bulto usando la fundición por arco eléctrico nos percatamos que la distribución de los elementos en las muestras no era homogénea y, además, los resultados fueron similares a los anteriormente observados en las cintas [12] por lo que propusimos, como alternativa, sintetizar estas muestras mediante la fundición por inducción. De esta manera, es conocido que se logra mayor homogeneidad que en el caso de la fundición por arco eléctrico debido a la agitación que producen las corrientes inducidas o de Foucault en la muestra. De esta manera, se consiguió obtener aleaciones en forma de bulto con características similares a lo reportado en [1], y a partir de éstas se sintetizaron cintas con temperaturas de transición similares. Los resultados obtenidos por ambos métodos de fabricación se compararán.

De acuerdo a lo anterior, podemos enunciar el objetivo general de esta tesis como sigue: sintetizar aleaciones magnéticas correspondientes a la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en forma de bulto y por enfriamiento ultrarrápido en forma de cintas, así como caracterizar y evaluar su transición AFM-FIM mediante mediciones termomagnéticas.

Por su parte, los objetivos específicos son:

- Sintetizar aleaciones en bulto en el sistema ternario $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$).
- A partir de las aleaciones obtenidas en forma de bulto, sintetizar cintas por solidificación ultrarrápida mediante la técnica de temple rotatorio.
- Caracterizar las aleaciones en forma de cintas mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X y magnetometría vibracional (VSM).
- Evaluar el efecto del tratamiento térmico en la estructura y propiedades magnéticas.

La tesis ha sido organizada de la siguiente manera:

- (a) En el capítulo 1 se presenta la base teórica, en donde se describen las propiedades magnéticas y estructurales de las aleaciones $Mn_{2-x}Cr_xSb$.
- (b) En el capítulo 2, se presentan las técnicas experimentales utilizadas para la fabricación de las muestras, así como las técnicas empleadas para su caracterización microestructural, estructural y termomagnética.
- (c) El capítulo 3, muestra los resultados experimentales obtenidos y su discusión.
- (d) Por último, se dan las conclusiones generales.

Bibliografía

- [1] L. Caron, X. Miao, F. Klaasse, J. C. P. Gama, S. and E. Brück, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 112404 (2013).
- [2] H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3302 (2001).
- [3] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
- [4] N. T. Trung, V. Biharie, L. Zhang, L. Caron, K. H. J. Buschow, and E. Brück, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 162507 (2010).
- [5] L. Heaton and N. S. Gingrich, *Acta Cryst.* **8**, 207 (1955).
- [6] M. K. Wilkinson, N. S. Gingrich, and C. G. Shull, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 289 (1957).
- [7] T. A. Bither, P. H. L. Walter, W. H. Cloud, T. J. Swoboda, and P. E. Bierstedt, *J. Appl. Phys.* **33**, 1346 (1962).
- [8] R. B. Flippen and F. J. Darnell, *J. Appl. Phys.* **34**, 1094 (1963).
- [9] T. Kanomata and H. Ido, *J. Appl. Phys.* **55**, 2039 (1984).
- [10] Y. Zhang and Z. Zhang, *Phys. Rev. B* **67**, 132405 (2003).
- [11] T. J. Swoboda, W. H. Cloud, T. A. Bither, M. S. Sadler, and H. S. Jarrett, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 509 (1960).
- [12] Karla Yaneth Segura Garza, Síntesis y caracterización estructural y magnética de aleaciones $Mn_{2-x}Cr_xSb$ obtenidas por solidificación rápida ($0.06 \leq x \leq 0.12$), tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Coahuila, México, junio 24, 2016. Tesis desarrollada en la DMAV y el LINAN, IPICyT, bajo la dirección del Dr. J.L. Sánchez Llamazares.

Capítulo 1. Revisión bibliográfica.

1.1 Estructura cristalina y magnética de aleaciones $Mn_{2-x}Cr_xSb$

Los compuestos derivados de la fase Mn_2Sb presentan una estructura tetragonal de tipo Cu_2Sb con grupo espacial $D4h^7 P4/nmm$, No 129 [1], [2]. Los parámetros de red reportados para la celda unitaria son $a = 4.08 \text{ \AA}$ y $c = 6.56 \text{ \AA}$ [2]. Los átomos de manganeso se encuentran ubicados en las posiciones $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, $(0,1/2, Z_{Mn})$, y $(1/2,0, Z_{Mn}^-)$, mientras que los átomos de antimonio ocupan las posiciones $(0,1/2, Z_{Sb})$ y $(1/2,0, Z_{Sb}^-)$. Los parámetros Z_{Mn} y Z_{Sb} tienen los valores 0.295 \AA y -0.280 \AA , respectivamente. La figura 1.1 muestra la estructura cristalina y magnética del compuesto Mn_2Sb . Para temperaturas inferiores a 550 K éste es ferrimagnético con un momento magnético neto promedio por átomo igual a $0.9 \mu_B$. Los momentos magnéticos de los átomos individuales de Mn han sido determinados mediante difracción de neutrones [2]. Los átomos de Mn que ocupan las posiciones $(0,0,0)$ y $(1/2,1/2,0)$, llamados usualmente Mn_1 , presentan un momento magnético de $2.1 \mu_B$, mientras que los átomos llamados de tipo Mn_2 , situado en las posiciones $(0,1/2, Z_{Mn})$ y $(1/2,0, Z_{Mn}^-)$ tienen momentos magnéticos de $3.9 \mu_B$. Los momentos magnéticos de los átomos Mn_1 y Mn_2 están orientados antiparalelamente entre sí, lo que origina un momento magnético neto promedio de $0.9 \mu_B$, (como se ha mencionado anteriormente). A temperaturas menores de 240 K , los momentos magnéticos están dirigidos perpendicularmente al eje c y para mayores valores de temperatura el eje de fácil magnetización es paralelo al eje c .

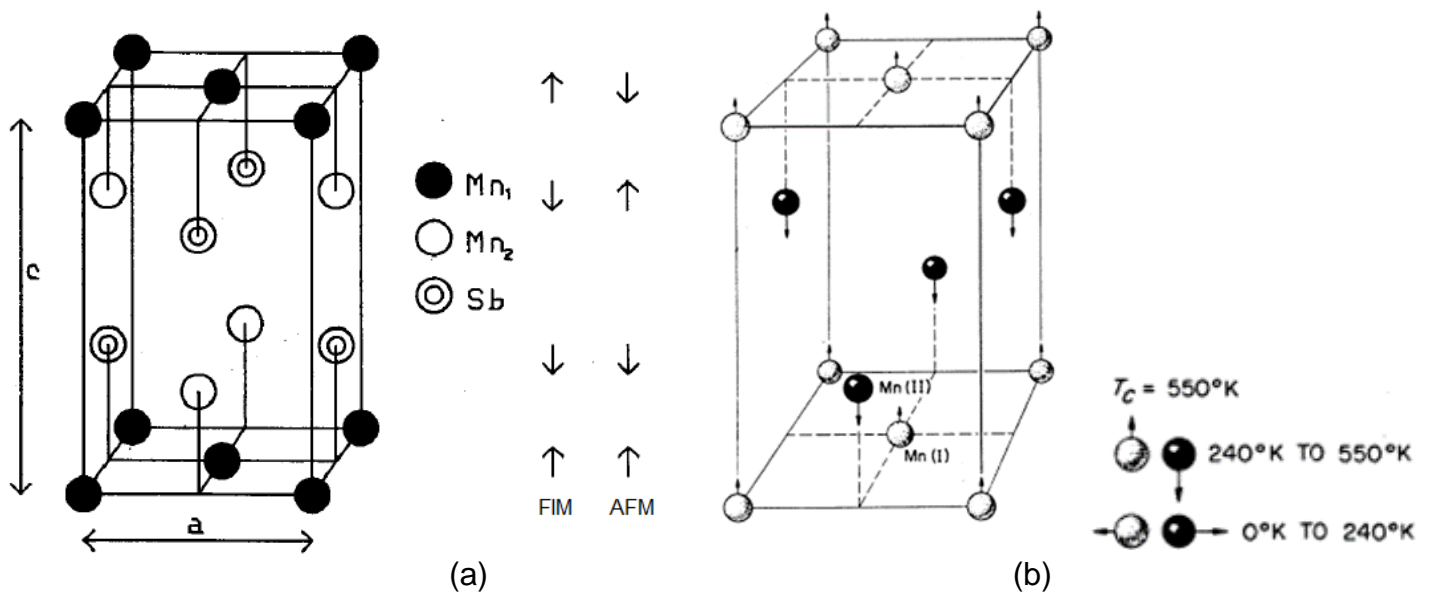


Figura 1.1.1 Estructura cristalina (a) y magnética (b) del compuesto Mn_2Sb . Las flechas verticales en (b) indican la orientación de los momentos magnéticos para las fases ferrimagnética (FIM) y antiferromagnética (AFM).

Cuando el compuesto Mn_2Sb es modificado mediante la sustitución de parte del Mn por Cr, la solución sólida $Mn_{2-x}Cr_xSb$ con $0.01 < x < 0.25$, muestra una transición de primer orden de un estado ferrimagnético a un estado antiferromagnético [3-7]. La temperatura de transición T_t^* , en este intervalo de concentración de Cr, se encuentra entre 100 y 400 K y depende de la concentración de Cr. Esta sustitución del Mn por el cromo no altera la estructura cristalina tetragonal ni el grupo espacial correspondiente al compuesto Mn_2Sb . Estudios por difracción de neutrones, revelan la estructura antiferromagnética como la fase a bajas temperaturas [5,6]. La estructura magnética, tanto de la fase antiferromagnética como de la ferrimagnética, consiste en una configuración de triple capa $M_{II}-M_I-M_{II}$, donde los momentos magnéticos de los átomos M_I están acoplados antiparalelamente a los momentos magnéticos de los átomos M_{II} [figura 1.1.1 (b)]. En la fase ferrimagnética, los momentos magnéticos de todas las triples capas están ordenados paralelamente. En la fase antiferromagnética, los momentos magnéticos de dos triples capas consecutivas están ordenados antiparalelos unos respecto a otros; resultando esto en el doble del eje c de la celda unitaria.

* T_t : valor de temperatura correspondiente al máximo en la derivada de la curva de magnetización en función de la temperatura $M(T)$.

Para concentraciones de cromo $x < 0.035$, aparece un estado intermedio, es decir, tienen lugar dos transiciones magneto-elásticas de primer orden, una del estado antiferromagnético al estado intermedio y la otra, del estado intermedio al estado ferrimagnético [7,8]. La transición ferrimagnética-antiferromagnética viene acompañada de una discontinuidad en los parámetros a y c . Esto es, durante la transición de la fase ferrimagnética a la fase antiferromagnética, hay un decremento del eje c y un incremento del eje a . El valor del eje c para el cual tiene lugar esta discontinuidad es alrededor de 6.53 \AA [8].

Un ejemplo del comportamiento del parámetro de red c y la magnetización en función de la temperatura para la serie $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ con diferentes concentraciones de Cr es el que se muestra en la figura 1.1.2, tomado del trabajo realizado por F.J. Darnell y colaboradores [8]. En las misma se aprecia la dependencia de la temperatura de la transición AFM - IFM con la concentración de cromo.

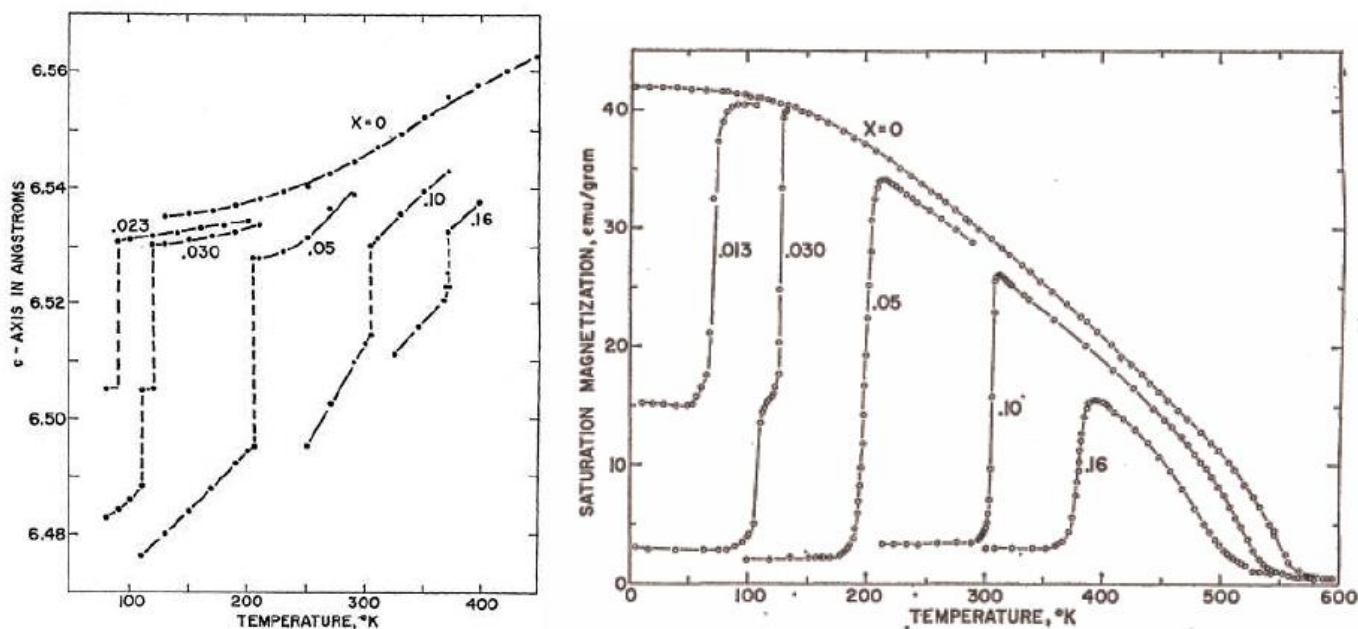


Figura 1.1.2 Comportamiento del parámetro c de la estructura tetragonal y la magnetización en función de la temperatura en régimen de enfriamiento, para el sistema $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ con $0 \leq x \leq 0.16$ [8].

1.2 Inversión en el signo de la interacción de intercambio (exchange inversion).

Una transición de fase magnética de primer orden puede tener lugar si la energía de intercambio entre los átomos con momento magnético propio es una función dependiente de las distancias interatómicas [9]. La distorsión en los parámetros de red introduce un término extra en la energía libre, asociado a la tensión elástica, que puede originar la transición magnética de primer orden. Al aumentar la temperatura la magnetización decrece, resultando en la disminución en la energía de intercambio. A cierto valor de temperatura del sistema en el cual la red se encuentra “distorsionada” no puede ser favorable un estado de equilibrio, lo que conduce a una transición de fase de primer orden. De acuerdo a lo descrito anteriormente, para el compuesto Mn_2Sb modificado con Cr lo que se modifica con la temperatura son los parámetros de la estructura cristalina tetragonal lo cual conduce a una transición entre dos estados magnéticos ordenados.

Según el trabajo realizado por H. Bethe [10], la energía de intercambio en los metales de transición 3d como el Mn, es una función con una fuerte dependencia de las distancias interatómicas. Esto puede ser visto como dos átomos acercándose uno al otro, donde los espines de los electrones no apareados toman orientaciones paralelas. Al acercarse más uno al otro, los espines continúan siendo paralelos al incrementarse las fuerzas de intercambio. Sin embargo, al disminuir aún más las distancias interatómicas, la interacción de intercambio disminuye acercándose a cero y cambiando de signo debido a lo cual, se produce una orientación antiparalela entre los espines [11]. Esta es la razón por la cual la interacción Mn-Mn es antiferromagnética para una distancia interatómica menor de 2.50 Å en muchos compuestos [11], mientras que a mayores distancias Mn-Mn, como el caso de las aleaciones de Heusler, estas devienen ferromagnéticas.

En el compuesto Mn_2Sb modificado con Cr, encontramos diferentes tipos de interacciones de intercambio entre los átomos Mn- Mn que influyen en el orden magnético. La distancia M_1-M_2 , que es de 2.80 Å, en la triple capa ($M_{II} - M_I - M_{II}$), permite un acoplamiento antiparalelo entre ellos; por su parte, la distancia entre dos átomos M_2 , pertenecientes a dos triples capas adyacentes es de 3.92 Å [11], suficiente para que los momentos magnéticos estén orientados paralelamente. Este también es el caso en la orientación, para los átomos M_2 ubicados en la

misma capa. Es interesante notar el hecho de que los momentos magnéticos de los átomos M_1-M_1 , pertenecientes a una misma capa, estén orientados paralelamente a pesar que su distancia entre ellos de 2.86 Å [11]. Este es probablemente el resultado de la competencia en la interacción entre los átomos M_1-M_1 y M_1-M_2 .

Al reducirse el parámetro de red c con la disminución de la temperatura, las distancias M_2-M_2 , entre las triples capas adyacentes se reducen, pasando a través de un valor crítico por debajo del cual el acoplamiento entre estas capas pasa de paralelo a antiparalelo. Por lo tanto, la transición magnética ferrimagnética-antiferromagnética en esta serie puede ser explicada en términos de la dependencia con la distancia interatómica de la interacción de intercambio Mn-Mn. El papel principal de la sustitución atómica es reducir la distancia entre las triples capas. De esta manera, el valor crítico del parámetro c se alcanza para temperaturas mayores al cero absoluto. Sustituciones atómicas en los sitios del Mn por diversos elementos, tales como V, Cr, Co, Cu y Zn, o del Sb por As, Ge y Sn [4, 12-15], han sido utilizados con el fin de lograr la transición magneto-elástica.

Una descripción teórica para este fenómeno de inversión de la interacción de intercambio fue dada por C. Kittel [16]. En esta se asumen dos subredes magnéticas idénticas, A y B, las cuales, en nuestro caso, corresponden a dos triples capas vecinas. La principal consideración en este modelo es que el acoplamiento de intercambio entre las dos subredes magnéticas, es una función lineal de cierta configuración de coordenadas o de los parámetros de red y pasa por cero para un valor crítico de los mismos. H.S Jarrett [17], ha descrito este mecanismo para la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$, como una extensión de la teoría desarrollada por C. Kittel.

Las siguientes figuras muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura, así como los patrones de difracción obtenidos por L. Caron y colaboradores, para la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ con $0 \leq x \leq 0.16$ en forma de bulto. También se muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura reportadas por Karla Segura en su trabajo para la misma serie en forma de cintas.

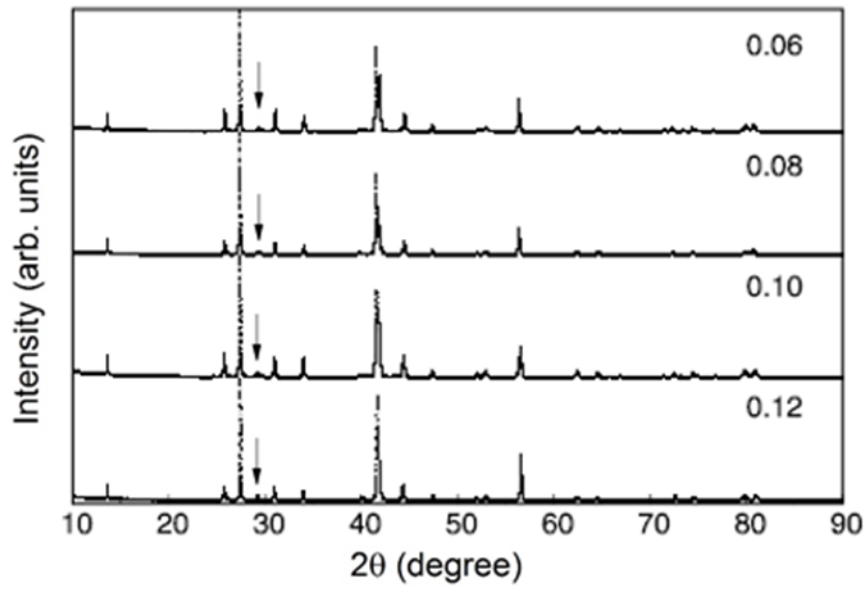


Figura 1.1.3. Patrones de difracción de rayos X determinados a temperatura ambiente para la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en forma de bulto tratadas térmicamente a 1073 K durante 120 h, obtenidos por L. Caron y colaboradores [1]. La flecha vertical identifica la reflexión que pertenece a la fase secundaria MnSb.

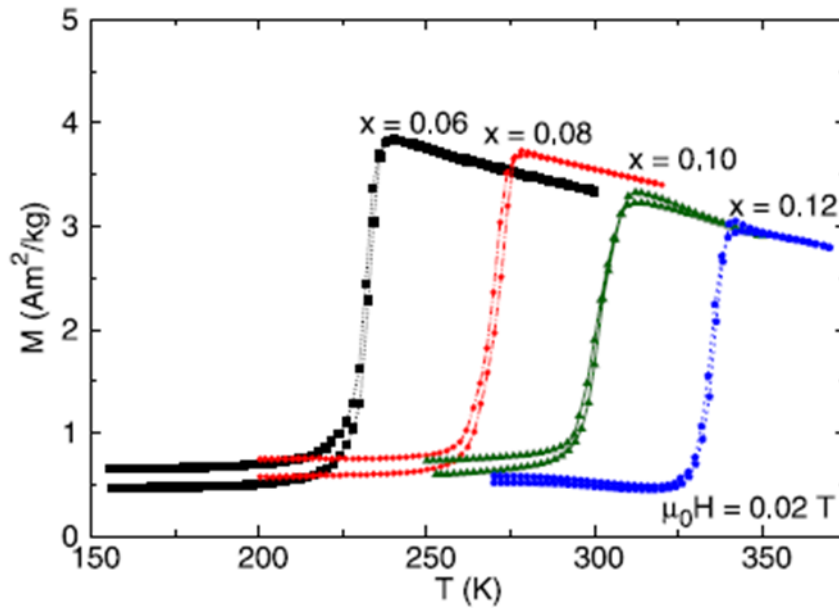


Figura 1.1.4. Curvas $M(T)$ en régimen de calentamiento y enfriamiento, para la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en bulto obtenida por L. Caron y colaboradores para un campo magnético de 0.02 T [12].

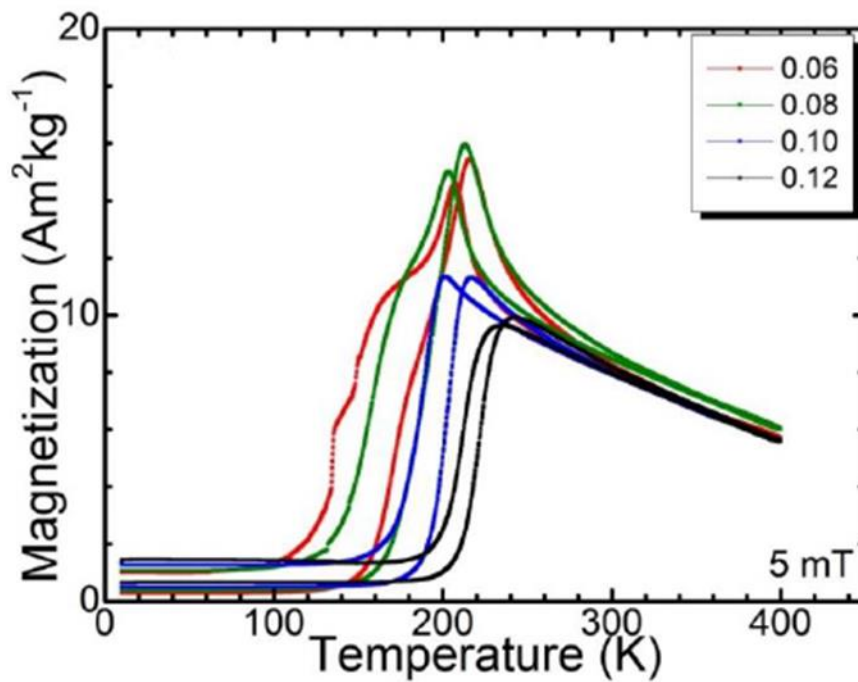


Figura 1.1.5. Curvas $M(T)$ a 5 mT en régimen de calentamiento y enfriamiento, para la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en cintas obtenida en su tesis de licenciatura por Karla Y. Segura Garza [18].

Bibliografía

- [1] L. Heaton and N. S. Gingrich, *Acta Cryst.* **8**, 207 (1955).
- [2] M. K. Wilkinson, N. S. Gingrich and C. G. Shull, *J. Phys. Chem. Solids*. Vol. **2**. 289 (1957).
- [3] T. J. Sowoboda, W. H. Cloud, T. A. Bither, M. S. Sadler and H. S. Jarret, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 509 (1960).
- [4] T. Kanomata and H. Ido. *J. Appl. Phys.* **55**, 2039 (1984).
- [5] W. H. Cloud, H. S. Jarret, A. E. Austin and E. Adelson., *Phys. Rev.* **120** (1960),(1969).
- [6] A. E. Austin, E. Adelson and W. H. Cloud, *Phys. Rev.* **131**, 1511 (1963).
- [7] P.E. Biersted, F.J. Darnell, W.H Cloud, R.B. Flippen and H.S. Jarrett, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 15 (1962).
- [8] F. J. Darnell, W. H. Cloud and H. S. Jarrett, *Phys. Rev.* **130**, 647 (1963).
- [9] C.P Bean and D.S Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104, (1962).
- [10] H. Bethe, *HandBubuch der Physik* **24**, pt.2, 595 – 598, (1933).

- [11] L.V Azaroff, introduction to solids, McGraw-Hill, New York, (1960).
- [12] L. Caron, X. Miao, F. Klaasse, J. C. P. Gama, S. and E. Brück, Appl. Phys. Lett. **103**, 112404 (2013).
- [13] T. A. Bither, P. H. L. Walter, W. H. Cloud, T. J. Swoboda, and P. E. Bierstedt, J. Appl. Phys. **33**, 1346 (1962).
- [14] R. B. Flippen and F. J. Darnell, J. Appl. Phys. **34**, 1094 (1963).
- [15] Y. Zhang and Z. Zhang, Phys. Rev. B **67**, 132405 (2003).
- [16] C. Kittel, Phys. Rev. **120**, 335 (1960).
- [17] H.S Jarrett, Phys. Rev. **134**, A942, (1964).
- [18] Karla Yaneth Segura Garza, Síntesis y caracterización estructural y magnética de aleaciones $Mn_{2-x}Cr_xSb$ obtenidas por solidificación rápida ($0.06 \leq x \leq 0.12$), tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Coahuila, México, junio 24, 2016. Tesis desarrollada en la DMAv y el LINAN, IPICyT, bajo la dirección del Dr. J.L. Sánchez Llamazares.

Capítulo 2. Técnicas experimentales.

2.1 Fabricación de aleaciones $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$), en forma de bulto y en forma de cinta.

Las muestras, tanto en forma de bulto como de cinta, correspondientes al sistema $Mn_{2-x}Cr_xSb$ con $0.06 \leq x \leq 0.12$, fueron obtenidas en el mismo equipo: un sistema de temple rotatorio. Las muestras en bulto fueron obtenidas mediante la fundición por inducción y las cintas mediante la técnica de temple rotatorio o “melt spinning” (por su nombre en inglés).

La técnica de temple rotatorio o “melt spinning”, consiste en la solidificación de un chorro de una aleación en estado líquido por enfriamiento ultrarrápido. La extracción rápida de la energía térmica durante la transición de un estado líquido a altas temperaturas a un estado sólido seguido de enfriamiento a temperatura ambiente, se obtiene mediante el contacto del chorro de metal con una rueda de cobre en rotación [1]. Esto permite obtener aleaciones con una estructura fuera del equilibrio termodinámico, como la formación de fases de no equilibrio o fases cristalinas o amorfas metaestables, fases en estado amorfo, fases cristalinas con una microestructura refinada (de granos pequeños) y desorden cristalológico, entre las más importantes [2].

La figura 2.1.1 muestra un esquema básico de la cámara de fundición. Sus elementos más importantes son los siguientes [3].

- **Rueda.**

Las ruedas pueden ser de diferentes materiales, pero, como regla, deben ser buenos conductores térmicos para conseguir una extracción rápida de calor durante la solidificación rápida y formación de la cinta. El cobre es el material más utilizado y del cual está fabricada la rueda en nuestro equipo.

- **Bobina de inducción.**

Ésta está hecha a partir de un tubo de cobre por el que se hace pasar una corriente alterna para generar un campo magnético variable; la misma se enfría mediante un flujo constante de agua. Las corrientes inducidas circulando en materiales conductores calienta por efecto Joule el material dentro de un crisol de cuarzo hasta licuarlo.

- **Atmósfera en la cámara.**

Aunque el procedimiento de fabricación de las cintas puede llevarse a cabo en vacío, lo más común es usar como atmósfera un gas inerte (argón o helio) de alta pureza (99.999 %), lo cual impide la oxidación de las cintas [4]. La atmósfera de la cámara influye en la calidad de las cintas, en particular sobre la uniformidad de su superficie y la definición de los bordes [5].

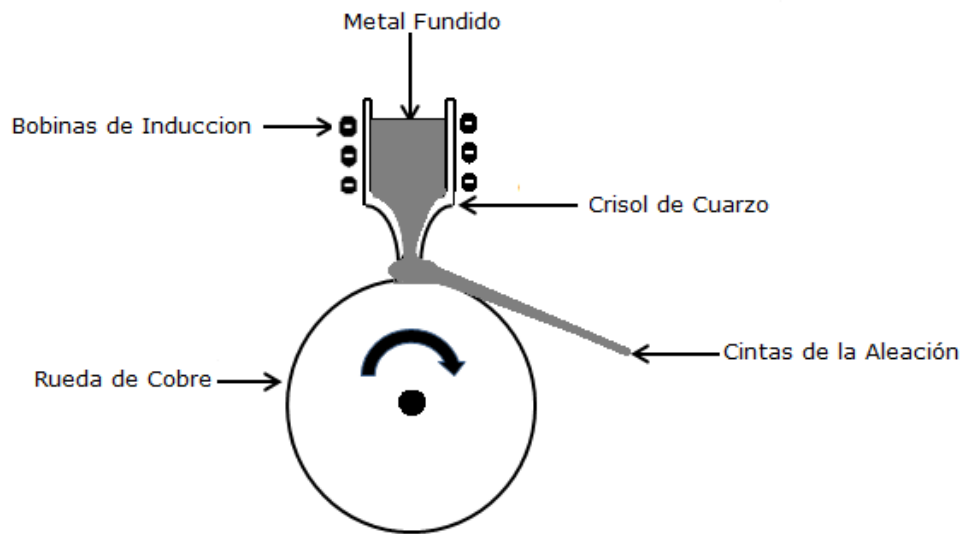


Figura 2.1.1. Esquema básico de la cámara de fundición de un sistema de temple rotatorio (o melt spinning)

Los elementos puros, son normalmente fundidos dentro de un crisol de cuarzo, por las corrientes inducidas generadas por la bobina de cobre por la cual circula una corriente eléctrica alterna de alta frecuencia. El chorro del material ya fundido dentro del crisol de cuarzo es expulsado por un agujero de pequeño diámetro en su extremo; para eso, se aplica una

sobrepresión de argón de alta pureza. Al contacto con la rueda, el chorro, ya solidificado en forma de cinta, sale despedido tangencialmente desde su superficie. Las dimensiones de las cintas producidas por este método dependen generalmente del diámetro del agujero y de la velocidad tangencial de la rueda (que suele determinar el espesor), aunque otros parámetros, tales como la distancia del extremo del crisol a la rueda, la sobrepresión aplicada, la temperatura a la que es expulsada la aleación, pueden también influir notablemente en las dimensiones y características estructurales y microestructurales de las cintas [5,6].

La figura 2.1.2 muestra la cámara del equipo empleado, en nuestro trabajo. Este es el modelo SC comercializado por la firma alemana Edmund Bülher GmbH.

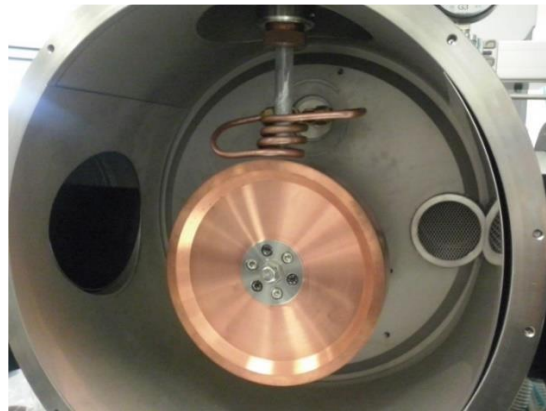


Figura 2.1.2. Cámara del sistema de temple rotatorio empleado en nuestro trabajo. Se trata del modelo SC fabricado por la firma alemana Edmund Bülher.

Se obtuvo la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en forma de bulto mediante la fundición por radio frecuencia. Los elementos Mn, Cr y Sb, de pureza 99.9998 %, 99.98 %, y 99.999 % respectivamente, fueron fundidos dentro de un crisol de cuarzo en atmosfera de argón a una presión de 800 mbar. La pérdida en peso en todas las muestras fue de aproximadamente 0.3 %. Cada muestra fue volteada y fundida tres veces, para garantizar una buena homogeneidad.

Las muestras en forma de bulto fueron tratadas térmicamente a 800 °C (1073 K) durante 120 horas y enfriadas con una rampa de 5 K/min. A partir de la serie en forma de bulto ya tratada térmicamente, se obtuvieron cintas por enfriamiento ultrarrápido en el sistema antes descrito. Las cintas se fabricaron en atmósfera de argón a una presión en la cámara de 800 mbar. La velocidad tangencial de la rueda de cobre, la sobrepresión utilizada y el diámetro del orificio en el crisol fueron, 15 ms^{-1} , 150 mbar y 0.6 mm, respectivamente. La figura 2.1.3 muestra el aspecto de las cintas obtenidas. En todos los casos, estas resultaron muy frágiles.



Figura 2.1.3. Cintas recién solidificadas perteneciente a la serie $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.08$), obtenidas mediante la técnica de temple rotatorio.

2.2 Difracción de rayos X

La información que proporciona la difracción de rayos X es útil para determinar la simetría de un sólido cristalino. Esta técnica es muy utilizada también para la identificación y cuantificación de fases cristalinas y amorfas que existen en un material; la misma ha sido utilizada desde los años treinta [7]. La intensidad de los rayos difractados, están relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, de manera que su medida nos brinda información tridimensional necesaria para conocer la estructura cristalina interna del cristal.

En la figura 2.2.1 se representa el esquema básico del funcionamiento de un difractómetro de rayos X.

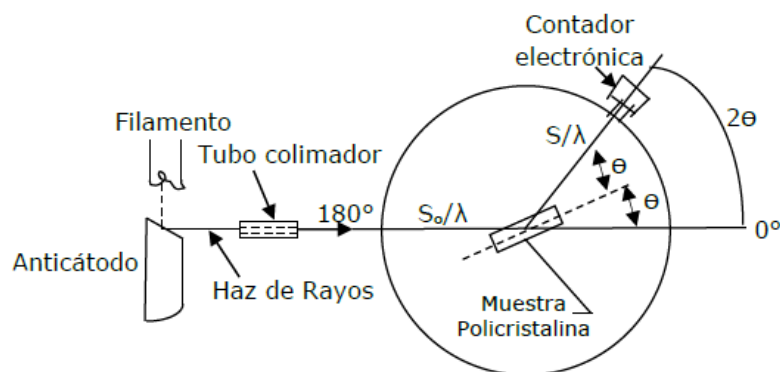


Figura 2.2.1. Representación esquemática de un difractómetro de rayos X.

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, se difracta de modo que para determinadas direcciones la superposición será destructiva o constructiva dando lugar a un patrón de líneas o picos de difracción [8].

Las posiciones angulares de las líneas de difracción correspondientes a un plano cristalino hkl dado, se obtiene mediante la ley de Bragg: $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$. 2θ es el ángulo de dispersión, formado por los vectores de onda \mathbf{k} y \mathbf{K}' del haz incidente y difractado respectivamente. La distancia entre de los planos reticulares (hkl) está representado con la letra d y λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada [9].

Las muestras estudiadas fueron pulverizadas manualmente mediante un mortero de ágata y su difractogramas se determinaron a temperatura ambiente. La radiación utilizada corresponde a la línea $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). El tiempo de escaneo por punto fue de 1 segundo, y el paso empleado para el ángulo (2θ), 0.01° . Estas mediciones se realizaron en un difractómetro modelo SmartLab R&D de la firma japonesa Rigaku.

2.3 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X

La microscopía electrónica de barrido, o por sus siglas en inglés SEM, se basa en un principio similar al de la microscopía óptica. Sin embargo, en este caso, en lugar de un haz de luz, se utiliza uno de electrones. Esta técnica es ampliamente utilizada para observar la microestructura de minerales y materiales en general [10], y genera imágenes y datos fisicoquímicos de la superficie de los materiales bajo estudio con una alta resolución y una apariencia tridimensional dentro de un amplio intervalo de aumentos [11]; esto permite el estudio morfológico y topográfico. Mediante esta técnica se puede realizar también microanálisis químico elemental para determinar la presencia cualitativa y/o semicuantitativa de elementos que forman las fases presentes en una muestra [12]. Con este fin se emplea la técnica de espectroscopia de dispersión de electrones, o por sus siglas en inglés (EDS). En la figura 2.3.1 se muestra una representación de los componentes de la óptica del SEM convencional.

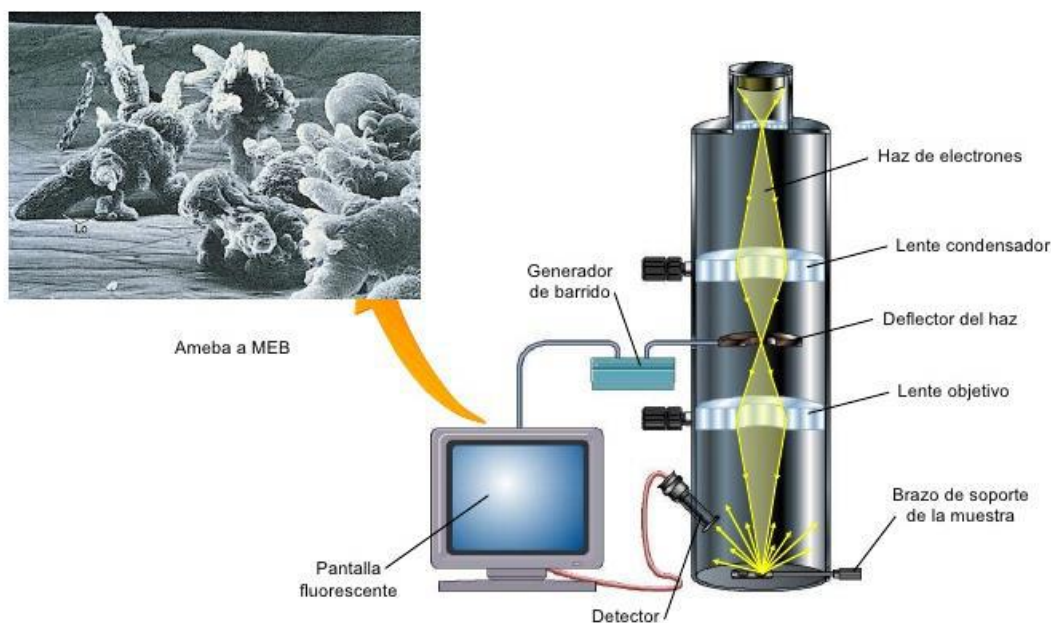


Figura 2.3.1. Componentes de la óptica de un microscopio electrónico de barrido convencional.

Los componentes básicos de un SEM son las siguientes:

- Cañón de electrones. Produce un haz con energía entre 5 keV y 30 keV con un diámetro efectivo entre 0.1 μm y 10 μm .
- Lentes condensadores. Disminuyen el diámetro del haz, de forma que en la superficie de la muestra se enfoque sobre diámetro adecuado al aumento de la imagen.
- Apertura final. Controla la desviación del haz incidente sobre la muestra.
- Lente objetivo. Enfoca el haz sobre la superficie de la muestra.
- Sistema de barrido. Permite obtener una imagen a partir del barrido del haz en la superficie de la muestra que se muestra en una pantalla.
- Detectores. Captan las señales emitidas por los electrones que emite la muestra.

El análisis químico por espectrometría por dispersión de energía (EDS), se basa en la captación de fotones de alta energía que emite un elemento sobre el que incide el haz de electrones. Cada elemento emite un tipo de señal específica, la cual es captada por un detector especial que posee la capacidad de transmitir cada señal en un punto específico, que es conducido a un sistema que compara la información con una base de datos que corresponde a los diferentes elementos de la tabla periódica [13].

Un espectro EDS se adquiere de manera rápida para cualquier muestra. Con esta técnica se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y semicuantitativa. La ventaja de EDS se basa en la rapidez, robustez y costo accesible de los equipamientos [14].

Las micrografías que se presentan en la tesis se tomaron en los microscopios electrónicos de barrido "QUANTA 250; este equipo es de la firma FEI y pertenece al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT. Las micrografías que se reportan corresponden a electrones secundarios. Se obtuvo imágenes correspondientes la serie $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en forma de cintas, para diferentes magnificaciones. Estas últimas para la cara de no contacto con la rueda de cobre.

2.4 Mediciones Magnéticas

Las mediciones magnéticas que se presentan fueron realizadas utilizando la opción de magnetometría vibracional (en inglés, “Vibrating Sample Magnetometry”, VSM) [15], de un sistema de medición de propiedades físicas (en inglés, “Physical Property Measurement System”, PPMS) de la firma Quantum Design Inc., modelo Dynacool. Este posee una bobina superconductora que permite generar un campo magnético máximo de 9 T y el sistema permite variar la temperatura entre 1.9 y 1000 K. La figura 2.3.1 muestra un esquema simplificado de un magnetómetro vibracional con sus componentes principales.

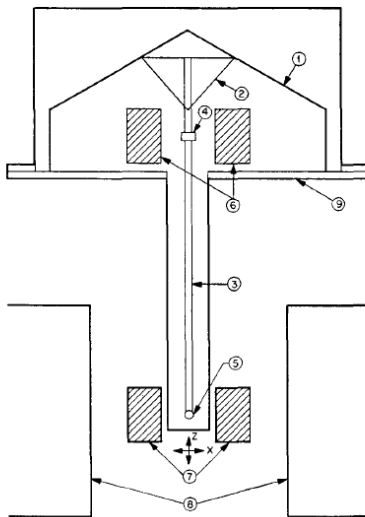


Figura 2.3.1. Esquema simplificado de un magnetómetro vibracional: (1) y (2) transductor electromecánico que hace vibrar sinusoidalmente la varilla portamuestras; (3) varilla porta-muestras; (4) muestra de referencia; (5) muestra que se va a caracterizar; (6) bobinas de referencia; (7) bobinas de detección en las que se induce un voltaje proporcional al momento magnético de la muestra; (8) polos del electroimán que genera el campo magnético; (9) base o soporte transductor electromecánico. Nota; en este caso, e campo magnético aplicado es perpendicular a la vibración de la muestra, mientras que en el PPMS el paralelo.

En esta técnica, la muestra oscila sinusoidalmente entre los polos de un electroimán o de una bobina superconductora (como en el caso del sistema PPMS utilizado). Esta oscilación induce un voltaje sinusoidal en las bobinas de detección. El sistema es calibrado previamente con

una muestra patrón de momento magnético conocido. De esta manera es posible determinar, a través del voltaje inducido en las bobinas de detección, el momento magnético que posee la muestra en cuestión.

Las mediciones de magnetización fueron realizadas tanto para la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en forma de cintas como en forma de bulto. En ambos casos, para las mediciones se tomaron muestras de masa mayor a 1.0 mg y longitudes no mayores a 3.5 mm de largo y 1 mm de ancho, las cuales se pegaron en porta-muestras de cuarzo con un barniz especial. Las curvas $M(T)$ o curvas termomagnéticas se hicieron para un campo magnético constante de 5 mT y 2 T, respectivamente, en régimen de calentamiento y enfriamiento a $1.0 Kmin^{-1}$. El rango de temperaturas fue entre 200 K y 400 K.

2.5 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido, en inglés “Differential Scanning Calorimetry” (DSC), es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un intervalo de temperaturas determinado. La calorimetría diferencial de barrido es una técnica importante en el campo de la Ciencia de Materiales debido a su elevado grado de sensibilidad y la rapidez con que se hacen los análisis.

En la calorimetría diferencial de barrido se dispone de dos cápsulas [16]. Una de ellas contiene la muestra a analizar (S) y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia (S y R en la figura 2.4.1). Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba. Si se detecta cualquier diferencia entre la muestra y la referencia, los calefactores individuales se calientan o se enfrían de tal manera que la temperatura se mantenga igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, estos suministran la energía necesaria para mantener la misma temperatura tanto en la muestra como en la referencia. Esto se consigue midiendo las temperaturas con sensores y ajustando las potencias de calentamiento. Se aplican velocidades de calentamiento (en grados/s) uniformes a la muestra y a la referencia para

realizar el barrido en temperatura. La representación de la potencia de calentamiento en función de la temperatura es lo que se denomina curva DSC. El equipo utilizado en el presente trabajo fue el modelo DSC Q200 de la firma TA Instruments.

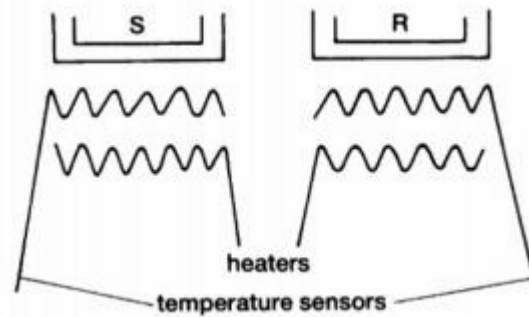


Figura 2.4.1. Esquema de la DSC. La muestra (S) y la referencia (R) se colocan en capsulas de aluminio y se calientan de manera controlada por los calefactores.

Se obtuvo los termogramas para la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) sintetizadas en forma de bulto. Los rangos de temperaturas de medición variaron para cada concentración de Cr entre 198 K hasta 388 K, con una rampa de temperaturas 5 Kmin^{-1} .

Bibliografía

- [1] E. J. Laverina, T. S. Srivatsan. *J. Mater. Sci.* **45**, 287- 325 (2010).
- [2] Duwez P, Willens RH, Klement W. *J Appl Phys* **31**,1136 (1960).
- [3] Karla Yaneth Segura Garza, Síntesis y caracterización estructural y magnética de aleaciones $Mn_{2-x}Cr_xSb$ obtenidas por solidificación rápida ($0.06 \leq x \leq 0.12$), tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Coahuila, México, junio 24, 2016. Tesis desarrollada en la DMAv y el LINAN, IPICyT, bajo la dirección del Dr. J.L. Sánchez Llamazares.
- [4] R. W. Jech, T. J. Moore, T. K. Glasgow, N. W. Orth. *J of Metals* **36**, 41 (1984).
- [5] J. P. Martínez Zedejas. Tesis de ingeniería "Estudio de la precipitación mediante Análisis Dinámico Mecánico (ADM) del sistema Al-Mn Sometido a Procesos Termomecánicos", México, D.F. (2010).

- [6] V. Kolomytsev, Y. Koval, A. Pasko. INCO-Copernicus Project IC15-CT96-0704 Final Report. (1999).
- [7] F. W. Billmeyer, Ciencia de los polímeros, Ed. Reverte, pág. 113, Barcelona (1975).
- [8] V. J. Esteve Cano, El método Rietveld, vol. 9, Ed. Pág. 172. Universitat Jaume (2006).
- [9] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, John Wiley and Sons (1978).
- [10] J. Parras Armenteros, Mineralogía y Propiedades Cerámicas de Pizarras Paleozoicas de ciudad real, Pág. 75, Madrid (1996).
- [11] G. Vázquez Nin, O. Echeverría. Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias Biológicas. Pág. 95. México D.F (2000).
- [12] H. Hernández, E. Espejo Mora. Mecánica de fractura y análisis de falla, Univ. Nacional de Colombia. Bogotá (2002).
- [13] J. D. Sepúlveda Sánchez, informe de actividades “Perfil morfológico y químico elemental de partículas respirables en fuentes de emisión puntual y muestreos ambientales”, Instituto Nacional de Ecología, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (2004).
- [14] A. Castro Dorado, Petrografía de Rocas Ígneas y Metamórficas, Ed. Paraninfo, S. A, Pág.17 y 18, Madrid España (2015).
- [15] B.D. Cullity, C.D. Graham, “Introduction to Magnetic Materials”, John Wiley and Sons, Inc. Hoboken, New jersey ISBN: 978-0-471- 47741-9 (2009).
- [16] NAUGHTON, J. L. Me y MORTIMER, C. T.: «1RS: Physical Chemistry», Serie 2, vol. 10, Butterwords, Londres, (1975).

Capítulo 3. Resultados Experimentales y discusión

3.1 Análisis por difracción de Rayos X

En las figuras 3.1.1 y 3.1.2 se muestran los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente para la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) obtenida en forma de bulto y cintas, respectivamente. Los patrones de difracción fueron medidos para las muestras finamente pulverizadas (en un mortero de ágata). En los mismos se grafica la Intensidad (en unidades arbitrarias) en función del ángulo 2θ . El número indicado en la esquina superior derecha de cada patrón de difracción indica el contenido atómico de Cr de la muestra. El objetivo de éste análisis fue identificar cualitativamente las fases presentes en las muestras obtenidas y comparar con lo reportado en la literatura.

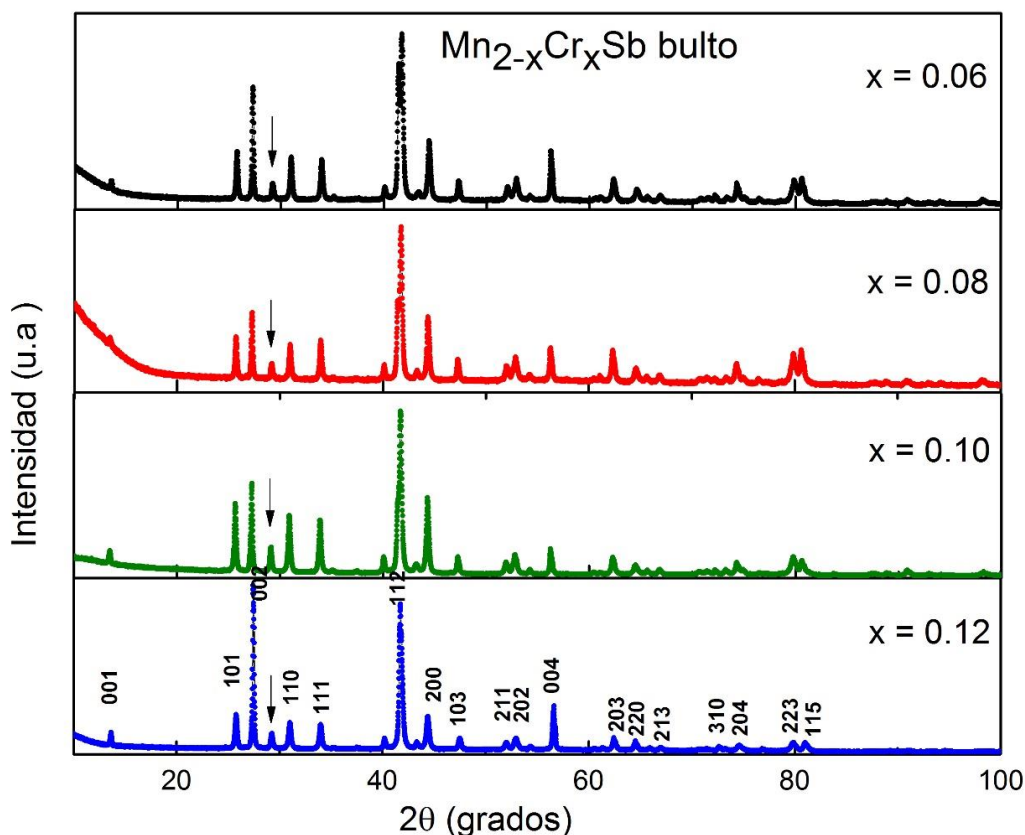


Figura 3.1.1 Patrones de difracción de rayos X determinados a temperatura ambiente para la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) obtenida en forma de bulto. La flecha vertical identifica la reflexión que pertenece a la fase secundaria ferromagnética MnSb.

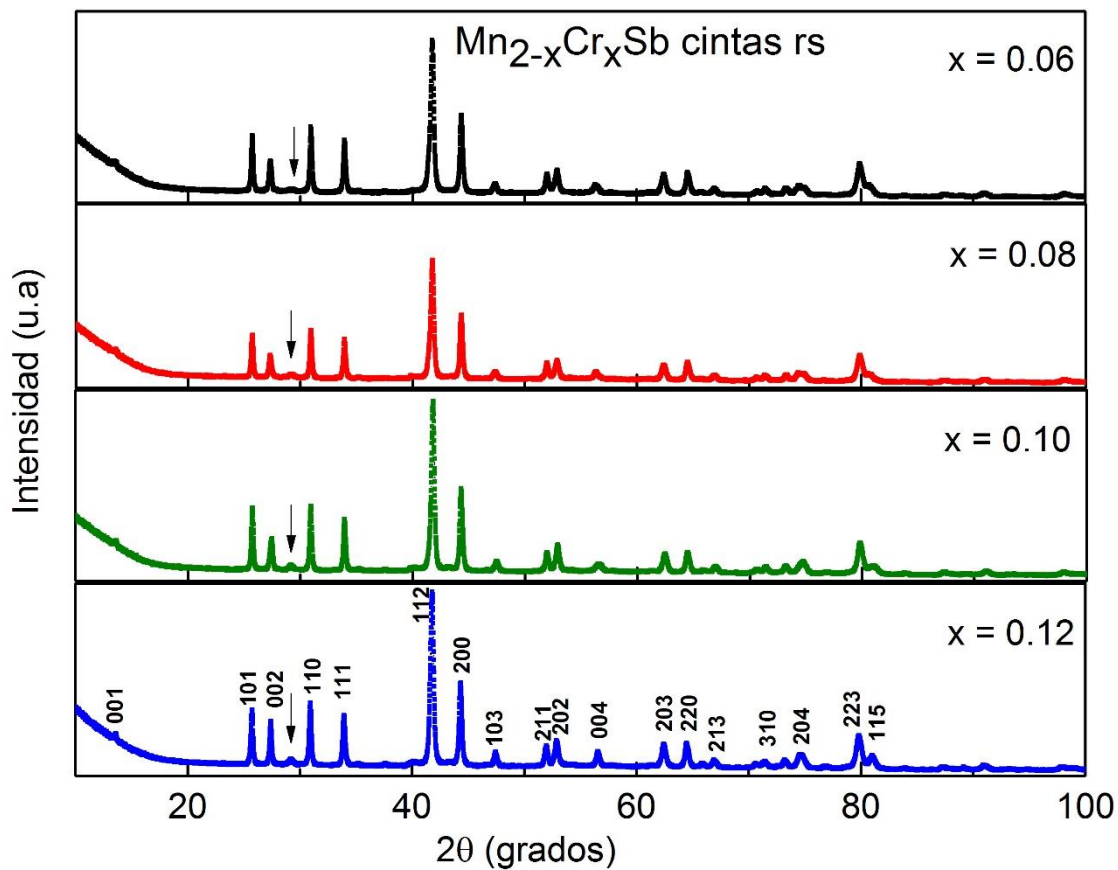


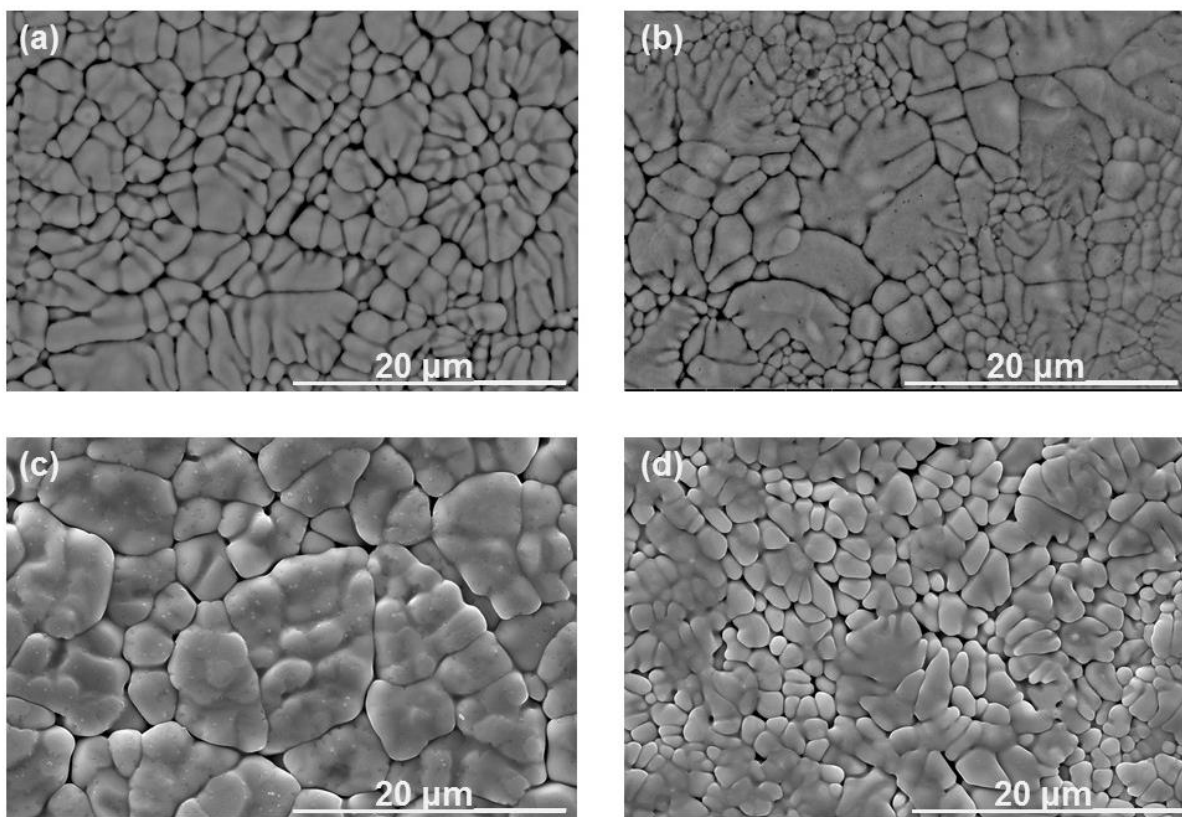
Figura 3.1.2 Patrones de difracción de rayos X determinados a temperatura ambiente para la serie $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) obtenida en forma de cintas recién solidificadas (rs). La flecha vertical identifica la reflexión que pertenece a la fase secundaria MnSb.

Todas las líneas de los patrones de difracción, que se indican en la figura para la muestra $x = 0.12$, fueron identificados y concuerdan con lo reportado en la literatura. Para la identificación de las líneas en los patrones de difracción se utilizó la tarjeta PDF-4 04-006-6290. Todas las muestras de la serie sintetizada cristalizan con una estructura tetragonal de tipo Cu_2Sb (con grupo espacial $P4/nmm$). El pico o la familia de planos marcada con flechas, pertenece a una pequeña cantidad de fase secundaria, que aparece en forma de precipitados (los cuales se pueden observar en las micrografías que se presentan a continuación), identificada en la literatura como el compuesto intermetálico MnSb. Por lo tanto, la composición de fases que se obtiene para ambas series concuerda con lo reportado previamente por L. Carón y colaboradores [1].

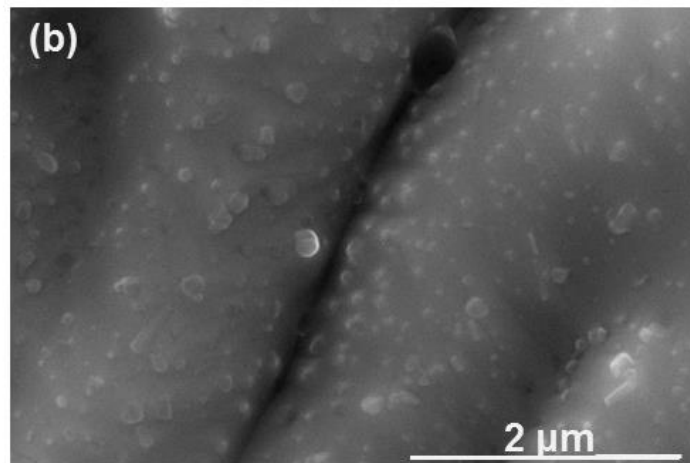
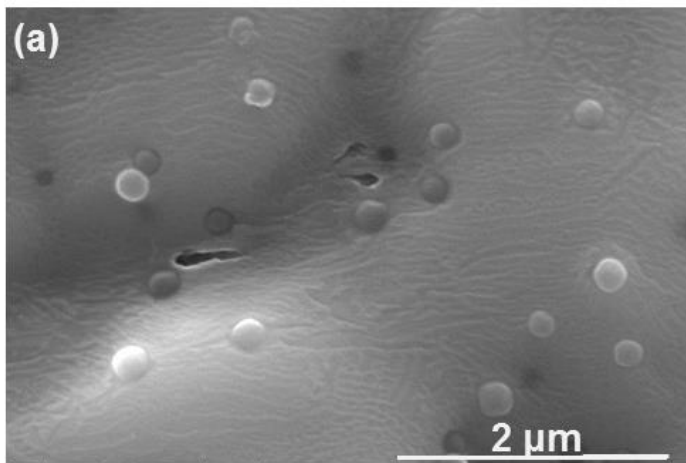
3.2 Análisis microestructural

Las figuras 3.2.1 (a-d) muestran las micrografías de las cintas recién solidificadas $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) usando el detector de electrones secundarios. En éstas se observa su microestructura granular, así como las fronteras de grano. Por otro lado, en las figuras 3.2.2 (a) y (b) se muestran imágenes a una mayor magnificación para la cinta recién solidificada de composición $x = 0.10$ y luego de un tratamiento térmico de 4 horas y enfriada con una rampa de 5 K/min. En la misma se aprecian mejor los precipitados, identificados en la literatura como la fase MnSb [1, 2].

En nuestro trabajo nos enfocamos en estudiar con más detalles las muestras en cintas que en bulto, ya que estas últimas han sido estudiadas por otros grupos de investigadores [1, 2]. En este sentido, es importante aclarar que sólo algunos estudios fueron realizados a la serie en bulto con el objetivo de realizar una comparación de los resultados obtenidos mediante ambas técnicas de síntesis.



Figuras 3.2.1 Micrografías SEM donde se muestran las características microestructurales de las caras de no contacto con la rueda de cobre para las cintas recién solidificadas de la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$: (a) $x = 0.06$; (b) $x = 0.08$; (c) $x = 0.10$, y; (d) $x = 0.12$.

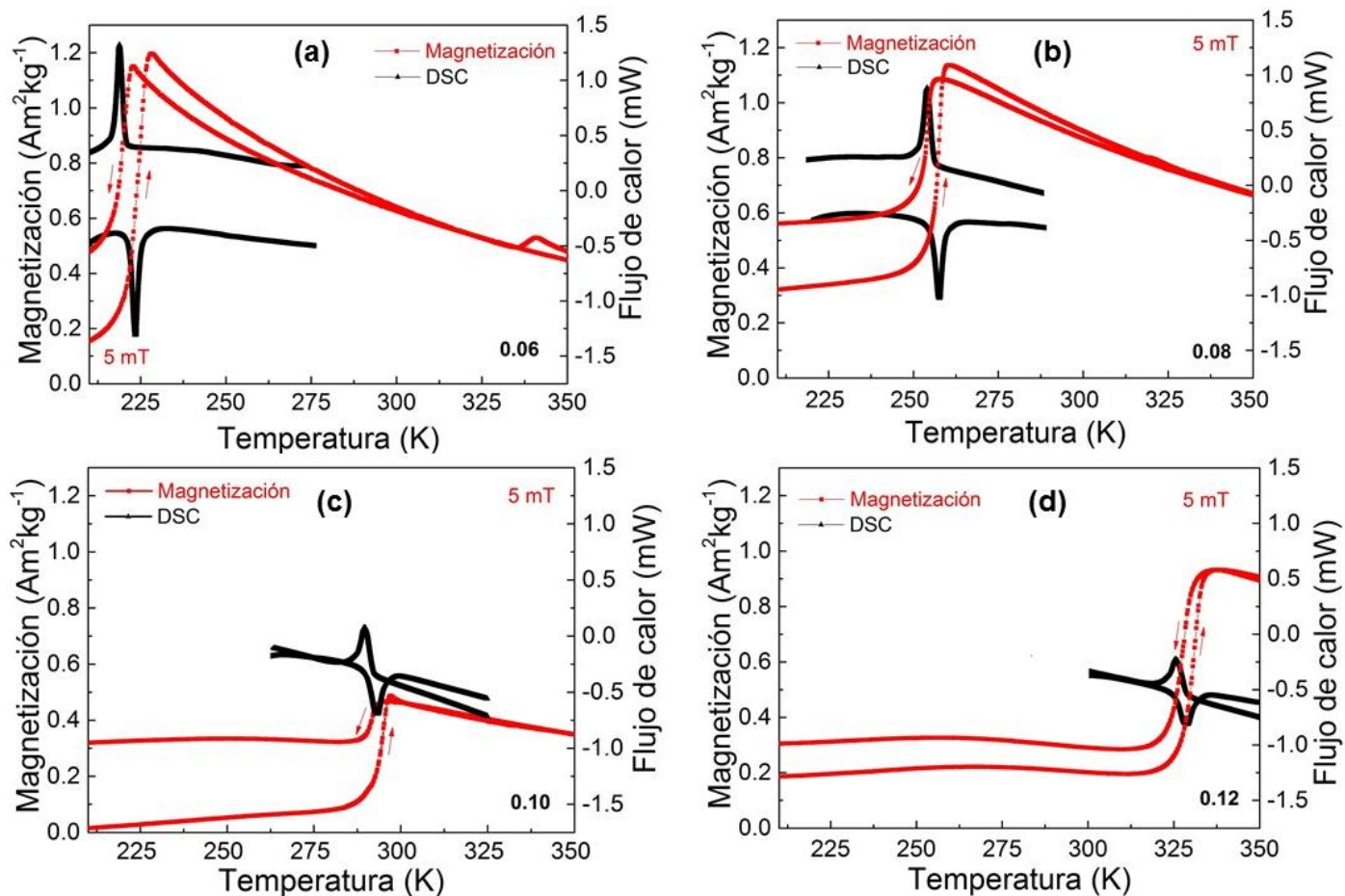


Figuras 3.2.2 Micrografías SEM para las cintas de $\text{Mn}_{1.90}\text{Cr}_{0.10}\text{Sb}$ tomadas en la cara de no contacto con la rueda de cobre: (a) cintas recién solidificadas; (b) cintas tratadas térmicamente durante 4 horas a 1073 K y enfriadas con una rampa de 5K/min.

En éstas micrografías puede observarse un aumento del precipitado en la superficie de las cintas, luego del tratamiento térmico realizado. Esto tuvo lugar en todas las cintas tratadas térmicamente correspondiente a la serie estudiada.

3.3 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y $M(T)$

Las figuras 3.3.1 (a-d) muestran las curvas de calentamiento/enfriamiento obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), junto a las curvas termomagnéticas para la serie en bulto medidas para un campo magnético de 5 mT. Esto se hizo con el objetivo de comparar las temperaturas de la transición AFM-FIM (T_t), obtenidas por ambas técnicas. En el análisis por DSC, las temperaturas de transición fueron tomadas en el punto mínimo (T_{tc}) y máximo (T_{te}) correspondiente a la curva en calentamiento y enfriamiento, respectivamente. En el caso de las mediciones termomagnéticas $M(T)^{5\text{mT}}$, las temperaturas de transición corresponden a los máximos en la derivada de la curva en calentamiento (T_{tc}) y enfriamiento (T_{te}), respectivamente. La figura 3.3.2 muestra el criterio que hemos tomado para la determinación de los valores de T_{tc} , T_{te} , así como para histéresis térmica ΔT_{hyst} de la transformación AFM-FIM. Importante señalar el criterio tomado para ΔT_{hyst} es aproximado.



Figuras 3.3.1(a-d). Curvas DSC y termomagnéticas para la serie en bulto $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$): (a) $x = 0.06$; (b) $x = 0.08$; (c) $x = 0.10$, y; (d) $x = 0.12$.

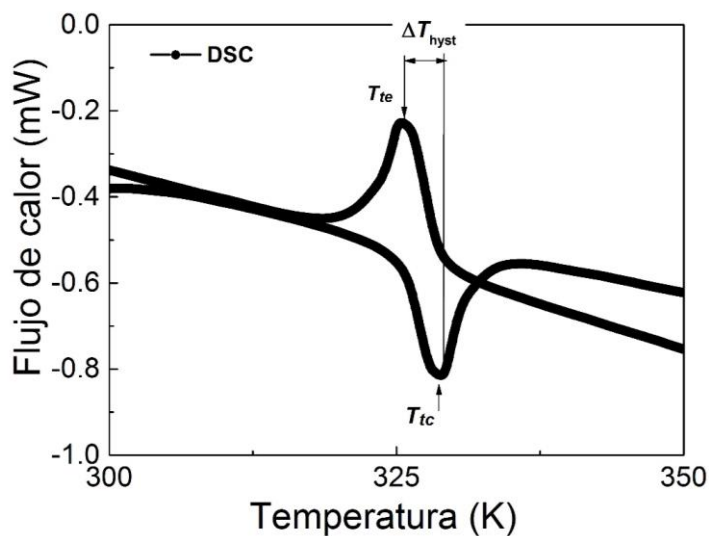


Figura 3.3.2. Criterio aproximado, empleado para la determinación de los valores de temperatura de transición en calentamiento (T_{tc}) y enfriamiento (T_{te}) y la histéresis térmica de la transformación magnetoelástica (ΔT_{hyst}), en el caso de los análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la tabla 3.3.1 se recogen los valores de la temperatura de la transición AFM-FIM en calentamiento (T_{tc}) y enfriamiento (T_{te}), obtenidas por ambas técnicas. De la misma se aprecia que los valores obtenidos por ambas mediciones son muy cercanos; la diferencia máxima observada fue de 3 K. Por lo tanto, las temperaturas de la transición magnética AFM-FIM para la serie en bulto $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$), obtenidas por técnicas diferentes, son muy similares entre sí. De igual manera nótese la similitud en los valores de la histéresis térmica ΔT_{hyst} la transformación, definida como la diferencia de las temperaturas de la transición en calentamiento y enfriamiento, obtenidas por ambas técnicas, esto es, $\Delta T_{hyst} = T_{tc} - T_{te}$.

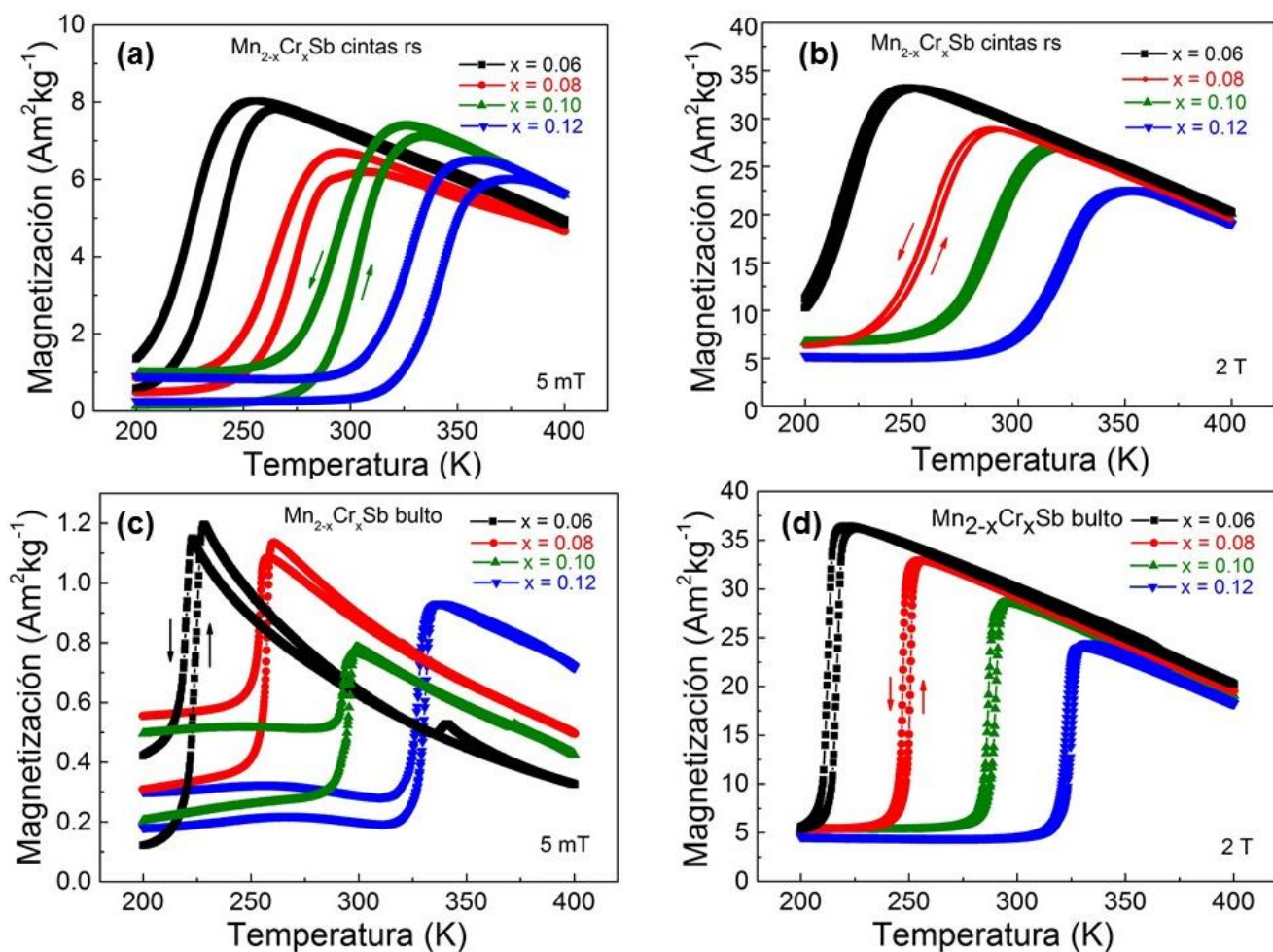
Contenido de Cr(x)	DSC			$M(T)^{5\text{ mT}}$		
	T_{tc} (K)	T_{te} (K)	ΔT_{Hyst} (K)	T_{tc} (K)	T_{te} (K)	ΔT_{Hyst} (K)
0.06	223	219	4	225	220	5
0.08	258	254	4	258	254	4
0.10	293	290	3	295	292	3
0.12	329	325	4	331	328	3

Tabla 3.3.1. Temperaturas de transición en calentamiento (T_{tc}) y enfriamiento (T_{te}) e histéresis térmica de la transformación magnetoelástica ΔT_{hyst} , obtenidas a partir de las curvas de DSC y $M(T)$ a 5 mT, para la serie en bulto $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$).

3.4 Análisis termomagnético

En esta sección presentamos las curvas de magnetización en función de la temperatura $M(T)$ para la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en bulto y para las cintas recién solidificadas (rs). Las mediciones se realizaron para un campo magnético constante de 5 mT y 2 T, respectivamente, en régimen de calentamiento y enfriamiento (1.0 Kmin^{-1}). El rango de temperatura fue entre 200 y 400 K.

Las figuras 3.4.1 (a) a la (d) muestran las curvas $M(T)$ medidas. A partir de las curvas se puede observar, que la temperatura de transición aumenta, según se incrementa la concentración de Cr, lo que coincide con lo reportado por otros autores [1, 2]. Como sabemos, en esta serie el Mn es el átomo con momento magnético no nulo, por consiguiente, al aumentar el contenido de contenido de Cr, sustituyendo al manganeso, la magnetización de saturación de la fase ferrimagnética va decreciendo. Esto se aprecia en las curvas $M(T)$ medidas a alto campo (2 T), en que la fase ferrimagnética alcanza la saturación. En las mediciones a bajo campo, las muestras no saturan por lo que se observan fluctuaciones en el máximo de la magnetización que se alcanza, así como la no coincidencia de las curvas en calentamiento y enfriamiento en la región AFM si se compara con las mediciones a 2 T. Esto se debe a que a bajo campo no se logra la orientación y/o la saturación de todos los momentos magnéticos del material según la dirección del campo aplicado. Nótese también que las curvas no parten del origen. Esto se debe a la presencia de fase MnSb que, al ser ferromagnética, aporta un valor de magnetización diferente de cero en presencia del campo aplicado.



Figuras 3.4.1. Curvas $M(T)$ en régimen de calentamiento y enfriamiento, para la serie $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en cintas recién solidificadas (rs) [(a) y (b)] y en bulto [(c) y (d)] medidas a campos magnéticos de 5 mT y 2 T, respectivamente.

La tabla 3.4.1 muestra los valores para la temperatura de transición (T_i) AFM-FIM, magnetización de saturación M_s y la variación de magnetización ΔM asociada a la transición AFM-FIM a 2 T para la serie $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) sintetizada en bulto y las cintas recién solidificadas, obtenidas en nuestro trabajo (M_s y ΔM se definen como el valor máximo de magnetización y la diferencia entre el valor máximo y mínimo de las curvas $M(T)$ en régimen de calentamiento, respectivamente). Además, se presentan los valores de temperatura de transición para las muestras en bulto reportadas por L. Caron y colaboradores [1] y para las cintas obtenidas en el trabajo realizado por Karla Y. Segura Garza [3]. La figura 3.4.2 ilustra

el criterio utilizado para obtener los valores de T_t , M_s , ΔM y ΔT_{hyst} . Por otro lado, en las figuras 3.4.3 (a) y (b), se muestran las gráficas de temperatura de transición y magnetización de saturación para las muestras en bulto y en cintas recién solidificadas obtenidas en nuestro trabajo.

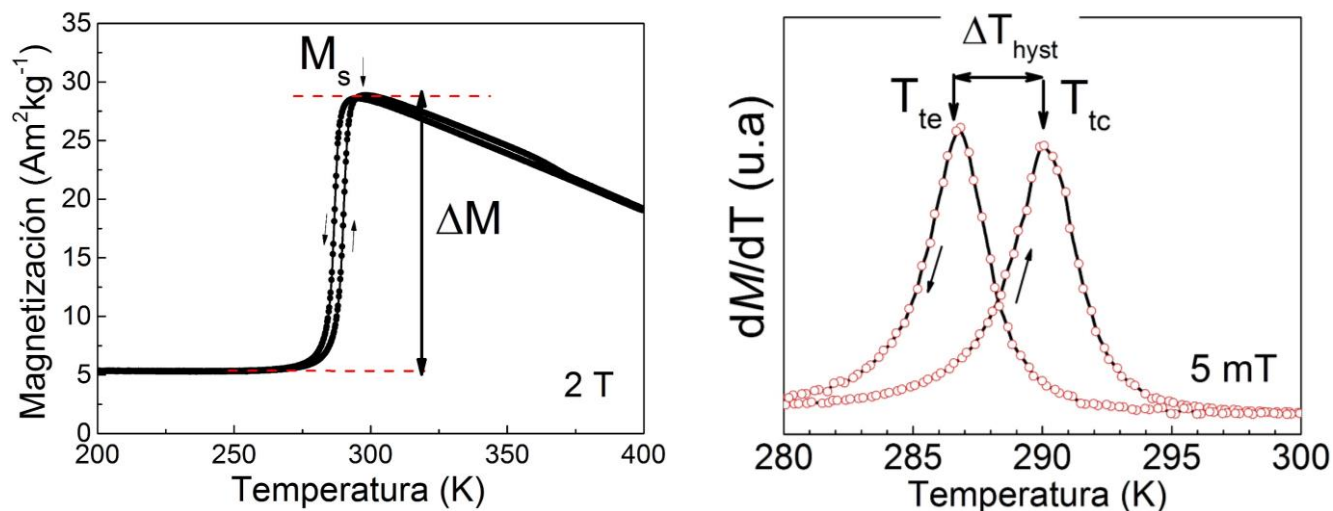
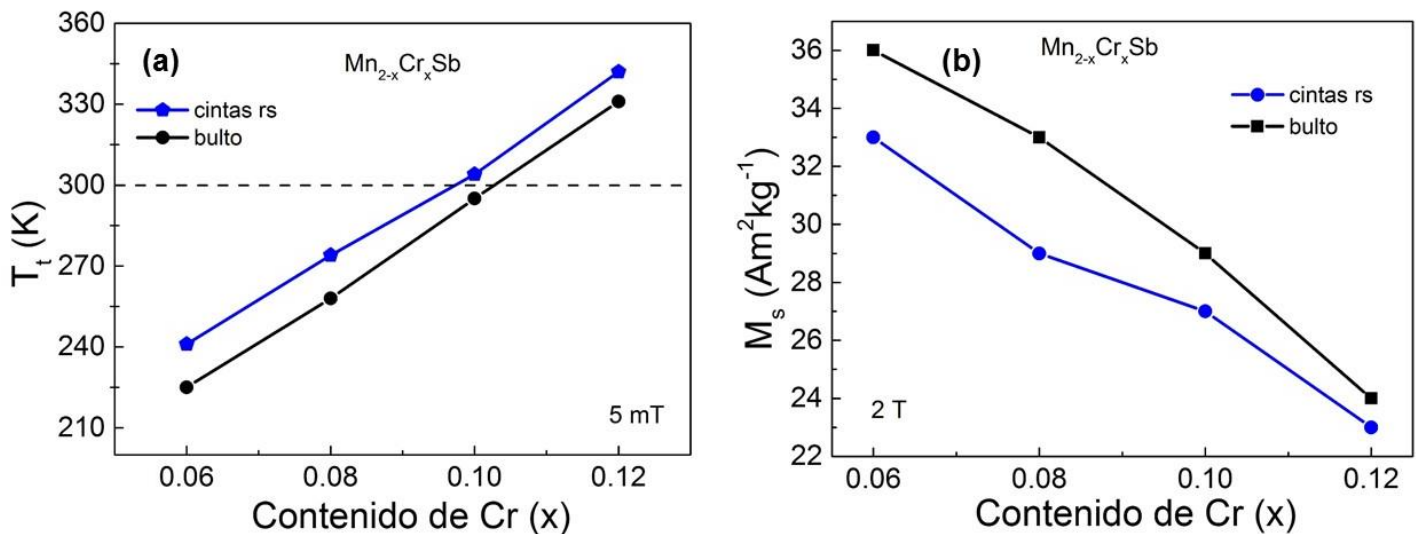


Figura 3.4.2. Criterio empleado para la obtención de los valores de temperatura de transición en calentamiento (T_{tc}) y enfriamiento (T_{te}), magnetización de saturación (M_s), variación de magnetización (ΔM) e histéresis térmica (ΔT_{hyst}), para el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Contenido de Cr (x)	Bulto			Cintas recién solidificadas			Bulto (L. Caron)	Cintas (K.Y. Segura Garza)
	T_t (K)	M_s ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)	ΔM ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)	T_t (K)	M_s ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)	ΔM ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)	T_t (K)	T_t (K)
	5 mT	2 T		5 mT	2 T		5mT	
0.06	225	36	31	241	33	27	232	181
0.08	258	33	27	274	29	23	272	193
0.10	295	29	23	304	27	20	300	203
0.12	331	24	19	342	23	18	333	222

Tabla 3.4.1. Temperaturas de transición AFM-FRI (T_t), magnetización de saturación (M_s) y variación de magnetización (ΔM) a 2 T, para aleaciones de la serie $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en bulto y en forma de cinta recién solidificada, obtenidas en nuestro trabajo. Se presentan además los valores de temperatura de transición para las muestras en bulto reportadas por L. Caron y colaboradores [1] y para las cintas obtenidas en el trabajo realizado por Karla Y. Segura Garza [3].

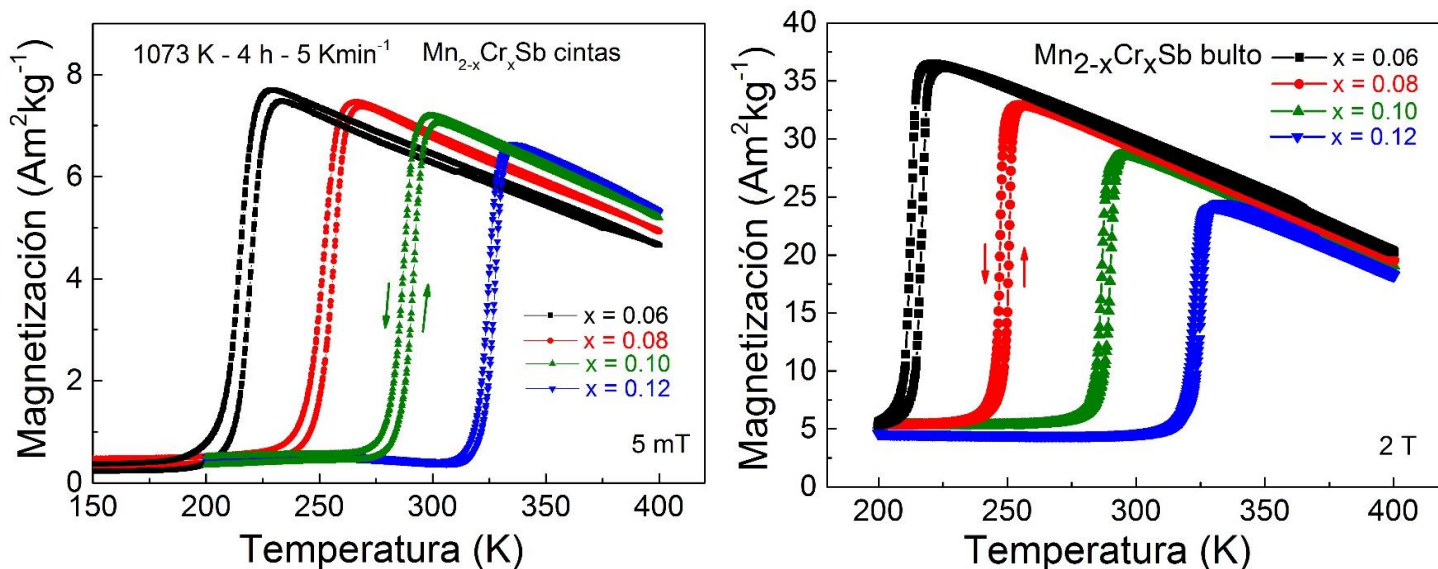


Figuras 3.4.3. Temperatura de la transición AFM – FRI (a) y magnetización de saturación M_s (b) para muestras de la serie $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en bulto y cintas recién solidificadas obtenidas en el presente trabajo.

Según los resultados presentados, las cintas recién solidificadas obtenidas por nosotros, presentan una temperatura de la transición magnética AFM-FIM algo superior que las muestras en forma de bulto. Sin embargo, en ambos casos se observa un incremento aproximadamente lineal de la temperatura de transición con el aumento de la concentración de cromo. Por otro lado, la magnetización de saturación, figura 3.4.5 (b), para la serie en forma de bulto es mayor que para las cintas recién solidificadas. Como es de esperar la misma disminuye con el aumento del contenido de Cr.

3.5 Efectos del tratamiento térmico en la transición AFM-FIM para cintas de la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$).

Las cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido correspondiente a la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$), fueron tratadas térmicamente durante 4 horas a una temperatura de 1073 K (800 °C) y enfriadas a una velocidad de 5 Kmin^{-1} . Las figuras 3.5.1 (a) y (b) muestran las curvas $M(T)$ medidas a campos magnéticos de 5 mT y 2 T, respectivamente, para las cintas tratadas térmicamente. Como puede observarse, después del tratamiento térmico la transición es más abrupta.



Figuras 3.5.1. Curvas $M(T)$ para la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) sintetizadas formas de cinta, luego de un tratamiento térmico de 4 horas a una temperatura de 1073 K (800 °C) y enfriadas a una velocidad de 5 Kmin^{-1} .

La tabla 3.5.1 muestra los valores de la temperatura de transición AFM-FIM, así como la magnetización de saturación para las cintas tratadas térmicamente. En la tabla 3.5.2 se comparan los valores referentes al salto de magnetización (ΔM) para la serie en forma de bulto, en cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente. Las gráficas de esto resultados se muestran en las figuras 3.5.2 (a) y (b) y 3.5.3. Según estos resultados, la temperatura de la transición presenta de igual manera una dependencia casi lineal con el aumento de la concentración de cromo como era de esperar. Por otro lado, las muestras en bulto, presentan un mayor salto de la magnetización y las muestras en cintas recién solidificadas los menores valores.

Contenido de Cr (x)	T_t (K) (5 mT)	M_s ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$) (2 T)
0.06	219	37
0.08	257	32
0.10	292	29
0.12	327	25

Tabla 3.5.1 Temperaturas de transición AFM-FRI y magnetización de saturación para cintas de la serie $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$), tratadas térmicamente durante 4 horas a una temperatura de 1073 K (800 °C) y enfriadas a una velocidad de 5 Kmin^{-1} .

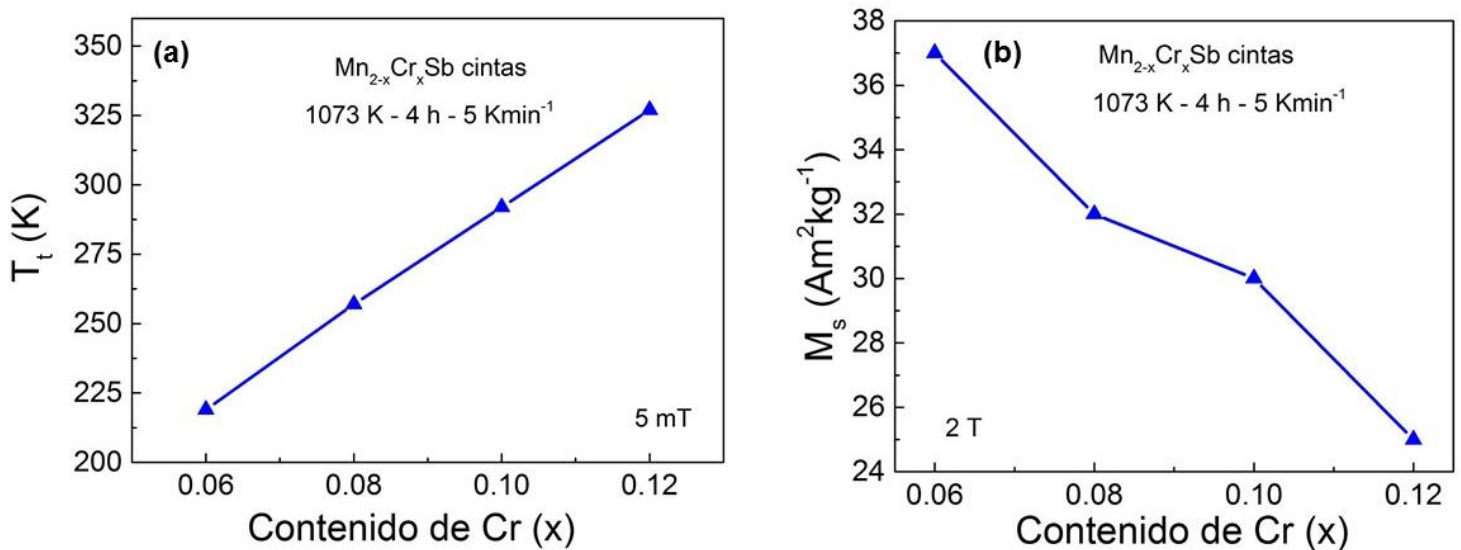


Figura 3.5.2. Temperaturas de la transición AFM-FIM (a) y magnetización de saturación (b) para cintas de la serie $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) tratadas térmicamente durante 4 horas a una temperatura de 1073 K (800 °C) y enfriadas a una velocidad de 5 Kmin^{-1} .

Contenido de Cr (x)	ΔM (Am ² kg ⁻¹)		
	Bulto	Cintas recién solidificadas	Cintas (1073 K - 4 h - 5 Kmin ⁻¹)
0.06	31	27	29
0.08	27	23	25
0.10	24	20	23
0.12	19	18	19

Tabla 3.5.2 Salto de magnetización ΔM correspondiente a la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en bulto y en cintas tratadas térmicamente por 4 horas a una temperatura de 1073 K (800 °C) y enfriadas a una velocidad de 5 Kmin⁻¹.

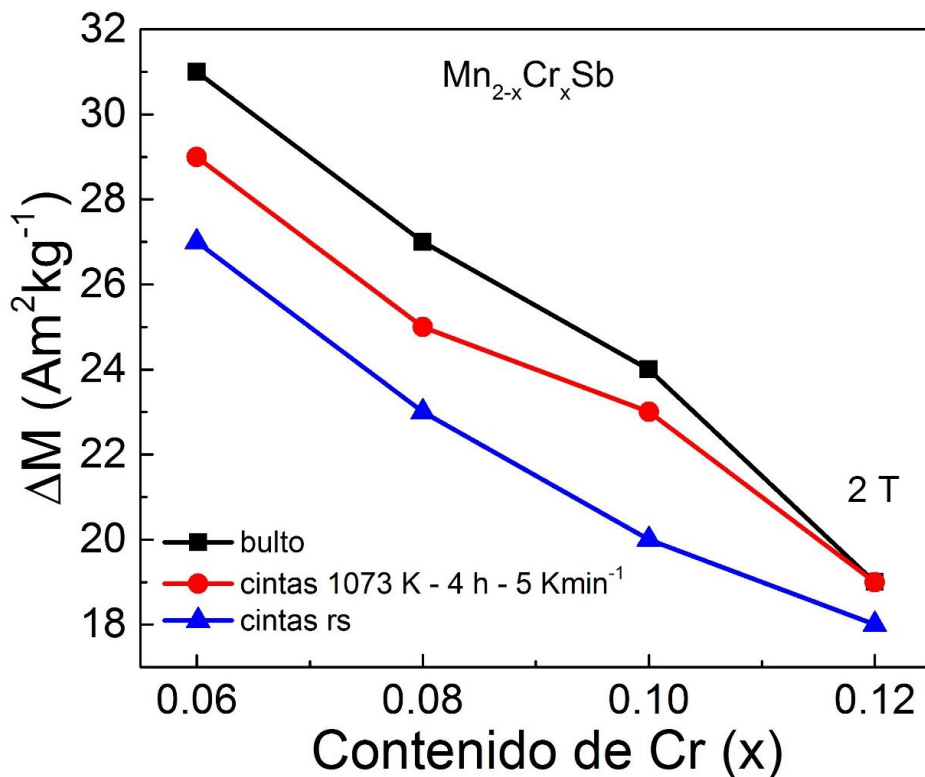


Figura 3.5.3. Salto de magnetización ΔM asociado a transición AFM-FIM para las muestras de la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en bulto, en forma de cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente durante 4 horas a una temperatura de 1073 K (800 °C) y enfriadas a una velocidad de 5 Kmin⁻¹.

En la gráfica 3.5.4 se resumen la dependencia de las temperaturas de transición con el contenido de Cr obtenidas en diferentes estudios previos y los obtenidos por nosotros para muestras de la serie $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en bulto y en cintas.

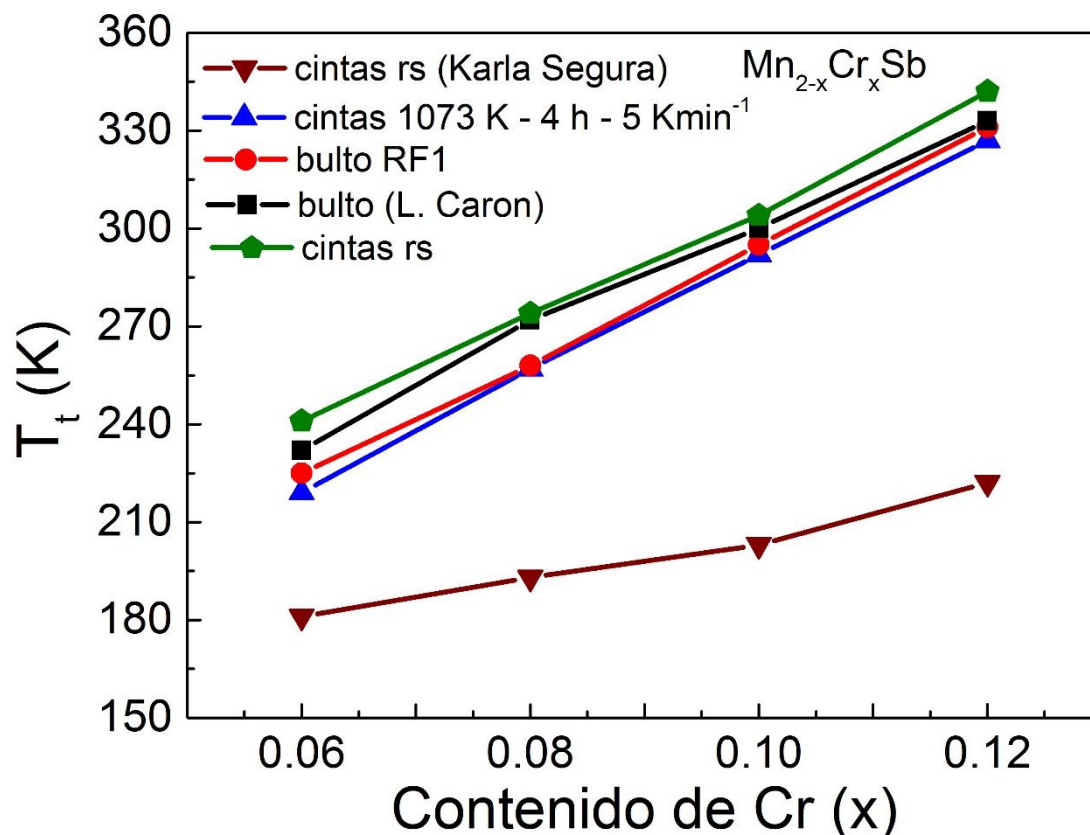


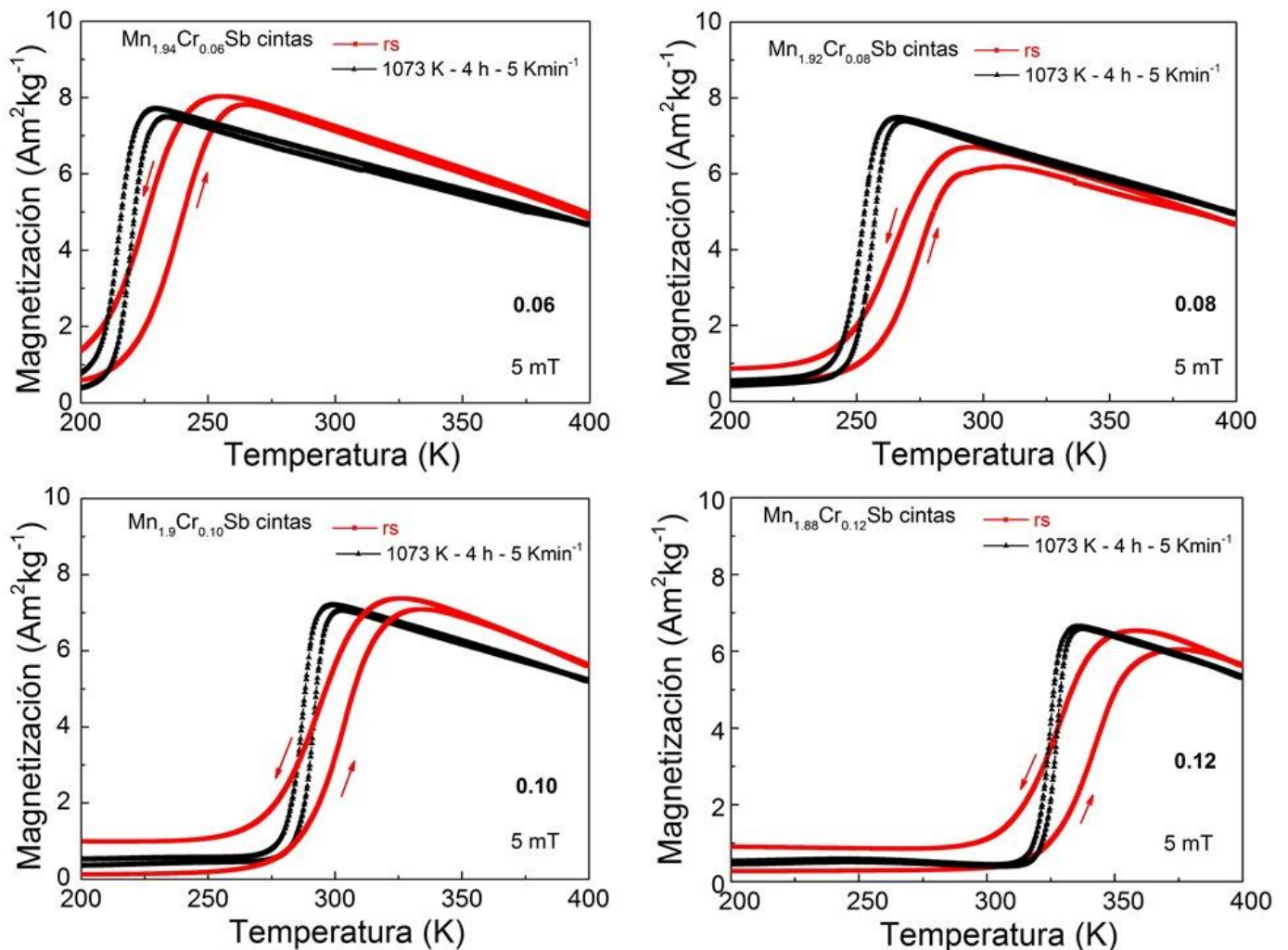
Figura 3.5.4. Comparación de la dependencia de la temperatura de la transición AFM-FIM para las muestras $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) en bulto y en forma de cinta estudiadas en el presente trabajo (RF1) con lo reportado por L. Caron y colaboradores para muestra en bulto [1], y por Karla Y. Segura Garza en forma de cintas [3].

Nuestro estudio muestra que en las cintas tratadas térmicamente la transición magnética AFM-FIM tiene lugar a una temperatura algo menor que para la serie en forma de bulto. Sin embargo, en ambos casos se observa que esta depende linealmente con el incremento de la concentración de cromo. También que los valores de temperaturas de transición para las cintas obtenidas por Karla Y. Segura Garza, están considerablemente alejados (esto es, son bien inferiores) tanto con respecto a los reportados por L. Caron y colaboradores como los encontrados en nuestro trabajo. Por otra parte, la serie en bulto presenta un salto de

magnetización ligeramente mayor que las citas tratadas térmicamente, para todas las concentraciones de cromo estudiadas.

Nótese que después del tratamiento térmico realizado la histéresis térmica se reduce. Por otro lado, la transición magnética AFM-FIM es más abrupta, en comparación a los resultados obtenidos para las cintas recién solidificadas. Esta resulta del mayor ordenamiento estructural que se consigue con el tratamiento.

La grafica 3.5.5 hace una comparación entre las curvas $M(T)$ para las cintas recién solidificadas y luego de un tratamiento térmico, durante 4 horas a una temperatura de 1073 K (800 °C) y enfriadas a una velocidad de 5 Kmin⁻¹.



Figuras 3.5.5. Curvas $M(T)$ a 5 mT para la serie Mn_{2-x}Cr_xSb (0.06 ≤ x ≤ 0.12) en forma de cintas recién solidificada y luego de un tratamiento térmico durante 4 horas a una temperatura de 1073 K (800 °C) y enfriadas a una velocidad de 5 Kmin⁻¹.

La siguiente tabla se comparan los valores de la histéresis térmica, para la serie obtenida en forma de cintas por enfriamiento ultrarrápido, recién solidificada y luego del tratamiento térmico realizado. Nótese la considerable reducción en ΔT_{hyst}

Contenido de Cr (x)	ΔT_{hyst} (K)	
	Cintas recién solidificadas	Cintas (1073 K - 4 h - 5 Kmin ⁻¹)
0.06	15	4
0.08	10	4
0.10	10	4
0.12	16	2

Tabla 3.5.2. Histéresis térmica de la transformación magnética AFM-FRI, para cintas de la serie $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$), recién solidificadas y luego de un tratamiento térmico durante 4 horas a una temperatura de 1073 K (800 °C) seguido de un enfriamiento a 5 Kmin⁻¹ hasta temperatura ambiente.

Bibliografía

- [1] L. Caron, X. Miao, F. Klaasse, J. C. P. Gama, S. and E. Brück, Appl. Phys. Lett. **103**, 112404 (2013).
- [2] T. J. Swoboda, W. H. Cloud, T. A. Bither, M. S. Sadler, and H. S. Jarrett, Phys. Rev. Lett. **4**, 509 (1960).
- [3] Karla Yaneth Segura Garza, Síntesis y caracterización estructural y magnética de aleaciones $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ obtenidas por solidificación rápida ($0.06 \leq x \leq 0.12$), tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Coahuila, México, junio 24, 2016. Tesis desarrollada en la DMAv y el LINAN, IPICyT, bajo la dirección del Dr. J.L. Sánchez Llamazares.

Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizaron aleaciones en el sistema $M_{2-x}Cr_xSb$ con $x=0.06, 0.08, 0.10$ y 0.12 , tanto en forma de bulto como de cinta obtenida por enfriamiento ultrarrápido empleando la técnica de temple rotatorio. La caracterización estructural, microestructural y magnética que se llevó a cabo nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

- La fase mayoritaria que cristaliza, ya sea en aleaciones en bulto después de un tratamiento térmico que en las cintas recién solidificadas, presenta una estructura tetragonal de tipo Cu_2Sb en concordancia con lo reportado en la literatura para estas aleaciones. Sin embargo, la difracción de rayos X mostró la existencia de precipitados de fase $MnSb$ de estructura tipo Ni_2In .
- Tanto en las muestras en bulto como en cintas, la temperatura de transición AFM-FIM se incrementó casi linealmente con el aumento de la sustitución de Mn por Cr, mientras que la magnetización de saturación de la fase ferrimagnética disminuyó, lo que se explica porque en estas aleaciones el Cr no posee momento magnético, en la medida que aumenta su contenido disminuye el de Mn.
- El tratamiento térmico realizado en las cintas fue efectivo para reducir la histéresis térmica de la transición de fase del estado antiferromagnético al ferrimagnético (AFM-FIM), para todas las concentraciones de Cr utilizadas.
- Las curvas de magnetización $M(T)$ obtenidas para todas las muestras analizadas, tanto en bulto como en forma de cintas, muestran que estas últimas presentan una mayor homogeneidad después del tratamiento térmico. Esto se aprecia en las curvas obtenidas a bajo campo (5 mT).

El presente trabajo, que se enfocó en la síntesis y estudio de la transición AFM-FIM en el sistema de aleaciones $M_{2-x}Cr_xSb$ con $0.06 \leq x \leq 0.12$, sienta las bases para el estudio de sus propiedades magnetocalóricas.

